

基于 ARGET-ATRP 法的 TiO_2 -g-PDEAEM pH 敏感杂化材料的研究

李继承 李亚卉 刘玲玲 杨金罡 曹颖 刘越 王利平

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

摘要 以溴代的纳米二氧化钛为引发剂,采用电子转移活化再生催化剂原子自由基聚合(ARGET-ATRP)方法,在纳米二氧化钛表面接枝了聚甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯(PDEAEMA)pH 敏感聚合物(TiO_2 -g-PDEAEMA)。通过红外(FT-IR)、热重分析(TGA)、扫描电镜(SEM)、凝胶渗透色谱(GPC)和分散性测试对产物进行了表征与分析。结果表明, TiO_2 -g-PDEAEMA 杂化材料已成功合成,PDEAEMA 在二氧化钛表面的接枝率约为 2.04%,溶液中形成的 PDEAEMA 的数均分子量 M_n 为 9910,分子量分布(PDI)为 1.15,分子量分布较窄,对纳米 TiO_2 的表面改性改变了其在不同溶剂中的分散性, TiO_2 -g-PDEAEMA 杂化材料在酸性水溶液中具有良好分散性,而在中性和碱性水溶液中呈现聚集状态,该材料显示出良好的 pH 敏感性。

关键词 纳米 TiO_2 ; ARGET-ATRP; PDEAEMA; pH 敏感材料

中图分类号 O648.1

文献标识码 A

0 引言

高分子-无机杂化材料兼具高分子的柔性和无机材料的刚性,具有良好的热稳定性和力学性能,从而引起了人们的广泛关注^[1-5]。但有机高分子链与无机粒子间的相容性差,如果直接将纳米粒子简单的添加到聚合物基中,无机粒子不能够均匀分散,其高强度,高稳定性能很难在混合材料中显现出来,甚至起到降低聚合物的性能。而通过化学接枝法将有机高分子链与无机粒子实现复合,成为有机整体,能极大降低其相面间的不相容性问题。化学接枝法有两种:“接枝到”和“接枝于”^[6-8]。“接枝到”是指末端含有官能团的高分子链在基体表面和具有活性的基团发生化学反应,这种方法的缺点是接枝密度低。“接枝于”法克服了这种缺点,各种高分子可以很容易的从无机粒子表面接枝出来,接枝密度也很高。然而,传统的“接枝于”自由基聚合不能控制高聚物的分子量和分子量分布。

原子转移自由基聚合(ATRP)方法克服了这些缺点^[9-13],它以简单的有机卤化物为引发剂、过渡金属配合物为卤原子载体,通过氧化还原反应,在活性种和休眠种之间建立可逆的动态平衡,从而实现对聚合反应的控制。ATRP 的最大缺点是过渡金属在聚合过程中不被消耗,且难以分离,除此以外,残留的过渡金属也会导致聚合物的老化和其他副作用。电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP)是在传统 ATRP 基础上发展起来的新方法^[14-18],该法具有 ATRP 的所有优点且大大降低了催化剂用量(ppm 级)并允许微量氧的存在。此反应仅需微量金属络合物,反应条件温和,聚合产物中残留微量的金属催化剂,可避免后处理。其发现被视为活性可控聚合研究中的重大突破。本文通过 ARGET-ATRP 聚合方法,在纳米 TiO_2 表面制备了 pH 敏感的聚甲基丙烯酸-2-乙基氨基乙酯(PDEAEMA)膜,并对其进行了表征与分析。

收稿日期:2019-06-06

基金项目:国家自然科学基金项目(51503094);山东省高等学校科技计划项目(J16LA01);聊城大学大学生科技文化创新基金项目(26312171917, 26312171930);聊城大学大学生创新训练计划项目(CXCY2017154)资助

通讯作者:王利平,女,汉族,博士,教授,研究方向:新型功能高分子材料,E-mail:wangliping5@163.com.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

纳米 TiO_2 (上海麦克林生化科技有限公司), 硅烷偶联剂 (KH550) (上海阿拉丁生化科技有限公司), 2-溴异丁酸乙酯 (上海麦克林生化科技有限公司), 2-溴代异丁酰溴 (BIBB) (阿拉丁试剂), 2-溴异丁酸乙酯 (EBiB) (阿拉丁试剂), 五甲基二乙烯三胺 (PMDETA) (阿拉丁试剂), 甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯 (DEAEMA), 以上试剂均为分析纯。

1.2 测试分析

采用美国 Nicolet IR-100 红外光谱仪测定产物的特征吸收峰; 核磁共振 (NMR) ^1H NMR 在 Varian 公司的 Mercury 型 400 MHz 核磁仪上测定, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标测定; 用美国 Waters 公司的 GPC1515 型凝胶色谱仪测定产物的分子量及分子量分布; 用 MERLIN Compact 场发射扫描电镜对样品形貌进行观测. 用德国耐驰 STA449C 同步热分析仪测定产物的随着温度的增加其失重变化。

1.3 实验过程

1.3.1 TiO_2 -KH550 的制备. 将纳米 TiO_2 (1 g) 分散在 10 mL 无水甲苯中, 然后用移液管移取 3-氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂 (KH550) (2 ml), 氮气氛围下 90 $^\circ\text{C}$ 磁力搅拌 12 h, 反应结束后离心分离, 下层沉淀在 35 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥后用四氢呋喃抽提 24 h, 以除去物理吸附的 KH550, 40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥, 得氨基化的纳米 TiO_2 (TiO_2 -KH550)。

1.3.2 TiO_2 -KH550 的酰溴化. 将 TiO_2 -KH550 (1 g) 和四氢呋喃 (6 mL) 加入到 100 mL 的圆底烧瓶中, 室温磁力搅拌 30 min, 然后滴加 2.5 mL 三乙胺. 将四氢呋喃 (4 mL) 和 BIBB (4 mL, 36.36 mmol) 在恒压漏斗中混合均匀, 然后缓慢滴加入圆底烧瓶中, 冰水浴反应 24 h. 反应结束后, 用水和乙醇反复冲洗至中性, 产物 40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥, 得溴代的纳米 TiO_2 (TiO_2 -Br)。

1.3.3 TiO_2 -g-PDEAEMA 的制备. 将 TiO_2 -Br 和 4 mL ($V_{\text{乙醇}} : V_{\text{水}} = 4 : 1$) 混合溶液依次加入到 50 mL 的圆底烧瓶中, 室温搅拌均匀后再依次加入 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0024 g, 0.01376 mmol), 五甲基二乙烯三胺 (PMDETA) (0.0292 mL, 0.140×10^{-3} mmol), 甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯 (DEAEMA) (4 mL, 19.87 mmol), 2-溴代异丙酸乙酯 (0.02 mL, 0.14 mmol), 氮气氛围下 60 $^\circ\text{C}$ 反应, 溶液由蓝色变为红棕色. 反应完成后用 12 mL ($V_{\text{乙醇}} : V_{\text{水}} = 4 : 1$) 混合溶液稀释产物后离心分离, 分别得到下层沉淀和上层均聚物清液. 将上层均聚物清液用水沉淀, 40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥, 得室温下粘稠状的固体 PDEAEMA; 下层沉淀用二氯甲烷浸泡 12 h 后, 离心分离, 40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥, 然后用乙醇抽提以除去物理吸附的 PDEAEMA 均聚物, 反应过程如图 1 所示。

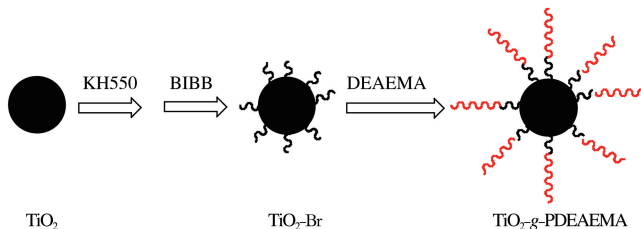


图 1 TiO_2 -g-PDEAEMA 的合成过程图

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 2 为纳米 TiO_2 , TiO_2 -KH550, TiO_2 -Br, TiO_2 -g-PDEAEMA 的红外光谱图. 从图中可以看出, 在 500-800 cm^{-1} 处的峰为 Ti-O 键的吸收峰. 纳米二氧化钛接枝 KH550 后, 在 2926 cm^{-1} 处出现了微弱的 C-H 的吸收峰, 说明纳米二氧化钛已成功接枝了 KH550. TiO_2 -KH550 酰溴化后, 在 2921 和 2847 cm^{-1} 处出现了增强的 C-H 的吸收峰, 经过 ARGET-ATRP 聚合以后, 在 1729 处出现了酯羰基的特征吸收峰-C=O 的伸缩振动峰, 证明纳米 TiO_2 表面已成功接枝了 PDEAEMA。

2.2 核磁共振分析(^1H NMR)

图 3 是 PDEAEMA 的 ^1H NMR 谱图, 1.808 ppm 是 PDEAEMA 主链上 CH_2 的质子峰, 0.881 ppm 处

的峰为 PDEAEMA 主链上 CH₃ 的质子峰,3.991 ppm 是 OCH₂ 的质子峰,2.692 ppm 是与 OCH₂ 相连的 CH₂ 质子峰,2.568 ppm 是支链上 NCH₂ 质子峰,1.038 ppm 是与 NCH₂ 相连的 CH₃ 质子峰,说明 ARGET-ATRP 反应成功,得到了 PDEAEMA.

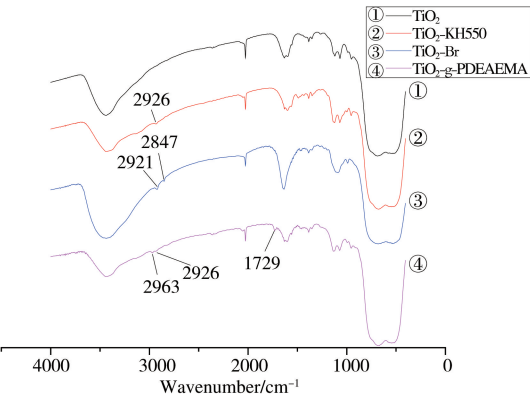


图 2 纳米 TiO₂, TiO₂-KH550, TiO₂-Br, TiO₂-g-PDEAEMA 的红外光谱图

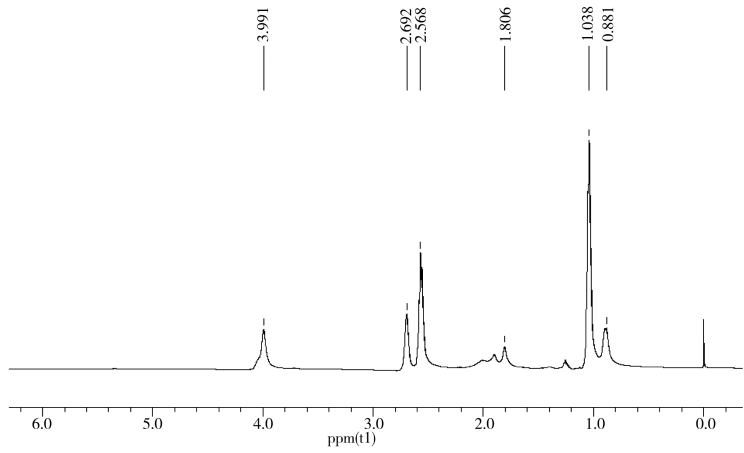


图 3 PDEAEMA 的 H¹ NMR 谱图

2.3 热重分析(TGA)

图 4 为纳米 TiO₂, TiO₂-KH550, TiO₂-Br, TiO₂-g-PDEAEMA 的热失重曲线图,从图中可以看出,材料的热失重可以分为三个阶段(I, II, III),第 I 阶段主要为水分损失区(室温-100 °C),第 II 阶段主要为有机物的热分解区(100-450 °C),第 III 阶段主要为无机物盐类损失区(450-800 °C),可以通过计算第 II 阶段的热失重计算出材料的有机物含量.通过计算可知:纯的纳米 TiO₂, TiO₂-KH550, TiO₂-Br, TiO₂-g-PDEAEMA 在第 II 阶段的热失重分别为 0.54%, 1.27%, 2.87% 和 4.91%,因此通过相减的方法可以计算出 KH550, BIBB 和 PDEAEMA 在纳米 TiO₂ 表面的接枝率为 0.73%, 1.60% 和 2.04%,充分说明 TiO₂-KH550, TiO₂-Br 和 TiO₂-g-PDEAEMA 已成功合成.

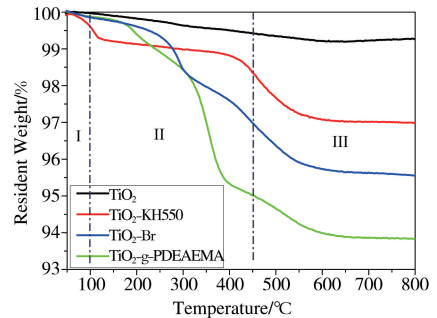


图 4 纳米 TiO₂, TiO₂-KH550, TiO₂-Br, TiO₂-g-PDEAEMA 的 TGA 曲线

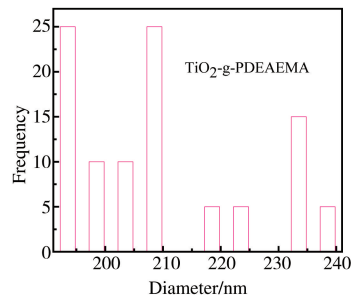
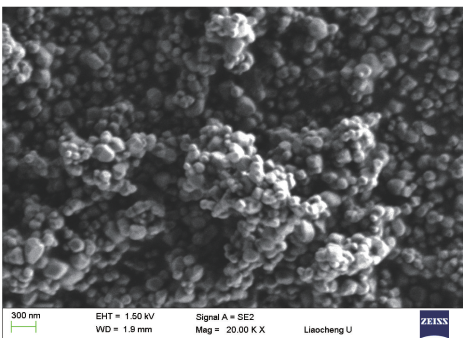
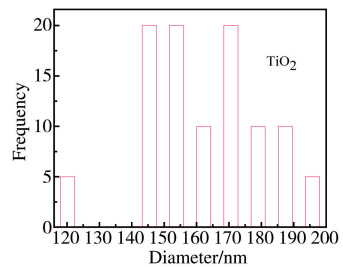
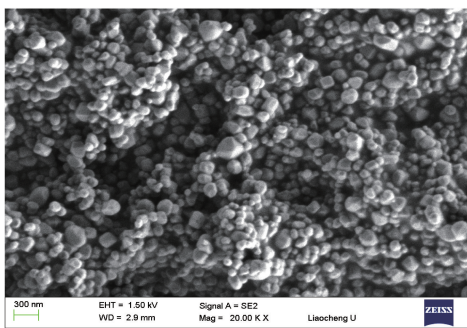


图 5 纳米 TiO₂(上)和 TiO₂-g-PDEAEMA(下)的扫描电镜图及其粒径分析图

2.4 扫描电镜分析

纳米 TiO_2 (左) 和 TiO_2 -g-PDEAEMA (右) 的扫描电镜图如图 5 所示, 通过对比纳米二氧化钛和 TiO_2 -g-PDEAEMA 的表面形貌, 可见接枝前后样品的表面形貌基本上没有发生变化, 也没有发现絮状的聚合物. 在本研究中, SEM 中的絮状物一般是由均聚物 PDEAEMA 产生的, 如果有絮状物存在, 说明材料抽提的不干净, 有物理吸附的均聚物 PDEAEMA; 而本研究中 SEM 结果发现没有絮状的聚合物, 表明杂化材料提纯的较干净, TiO_2 -g-PDEAEMA 材料表面没有物理吸附的 PDEAEMA 均聚物. 粒径分析结果表明, 纳米 TiO_2 的平均粒径为 161.8 nm, 接枝 PDEAEMA 后, 平均粒径增长为 209.6 nm, 粒径略有增加, 结合红外光谱和热分析数据结果, 说明纳米 TiO_2 的表面成功接枝了 PDEAEMA.

2.5 聚合物分子量及分子量分布

图 6 为溶液中形成的 PDEAEMA 的分子量及分子量分布曲线. 从图中可以看出, 由 GPC 测得的 PDEAEMA 的数均分子量 M_n 为 9910, 分子量分布为 1.15, 分子量分布较窄, 说明该聚合过程可控, 符合 ARGET-ATRP 活性自由基聚合的特征.

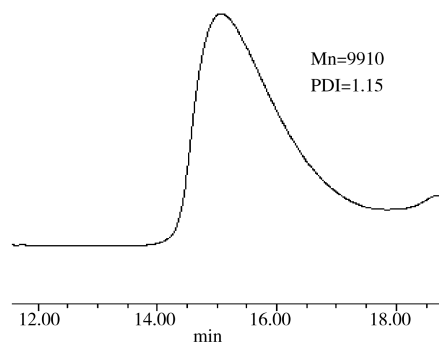


图 6 溶液中形成的 PDEAEMA 的分子量及分子量分布曲线

2.6 分散性及 pH 敏感性分析

图 7 是纳米 TiO_2 , TiO_2 -KH550, TiO_2 -Br 和 TiO_2 -g-PDEAEMA 在不同溶剂中的分散性及 TiO_2 -g-PDEAEMA 在不同 pH 值水溶液中的分散性照片. 如图 7 所示, 纳米 TiO_2 在乙醇, THF 和水中均有一定的分散性, 在水中的分散性明显优于在乙醇和 THF 中的分散性, 这是由于纳米 TiO_2 表面大量的羟基基团所致; 用 KH550 对纳米 TiO_2 表面修饰以后 (TiO_2 -KH550), 除在 THF 中存在轻微分散外, 在乙醇和水中均为聚集状态, 这是由于纳米 TiO_2 的表面有机化所致; 进一步溴代以后 (TiO_2 -Br), 在乙醇和 THF 均有一定的分散性, 在水中轻微分散; 对于 TiO_2 -g-PDEAEMA, 在 THF 和水中轻微分散, 在乙醇中聚集; 由上可见, 纳米 TiO_2 的表面改性改变了其在不同溶剂中的溶解性. 图 7d 为 TiO_2 -g-PDEAEMA 在不同 pH 值水溶液中的分散性照片, 从图中可以看出, TiO_2 -g-PDEAEMA 在酸性水溶液中有良好的分散性, 在中性和碱性水溶液中聚集, 显示出了良好的 pH 敏感性, 这是因为 PDEAEMA 中含有叔胺基团, 是一种弱碱, 在酸性条件下, 叔胺基团质子化, 聚合物链因为电荷间的互相排斥而舒展, 在水中呈伸展状态. 在中性和碱性条件下, 基团质子化作用减弱或者消失, 聚合物链段上的电荷间的互相排斥力减弱而使聚合物之间的吸引力增强, 聚合物链卷曲, 从而在水中呈收缩状态.

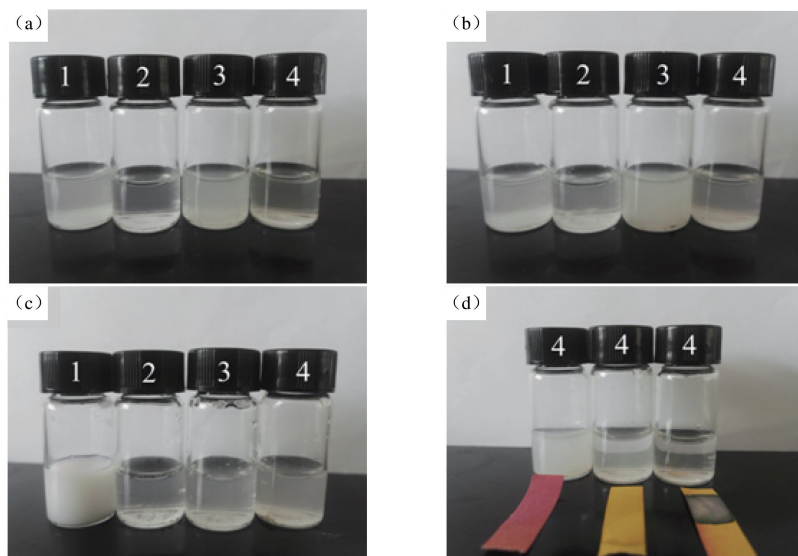


图 7 纳米 TiO_2 (1), TiO_2 -KH550 (2), TiO_2 -Br (3) 和 TiO_2 -g-PDEAEMA (4) 在乙醇 (a), 四氢呋喃 (THF) (b), 水 (c) 中的分散性及 TiO_2 -g-PDEAEMA 在不同 pH 值水溶液中的分散性 (d)

3 结论

本文采用电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP)法,以纳米二氧化钛为基底,在二氧化钛表面接枝了 PDEAEMA 聚合物刷.红外光谱和热重分析结果表明,PDEAEMA 已成功接枝到二氧化钛表面,接枝率约为 2.04%;扫描电镜观察没有发现絮状的聚合物,表明杂化材料提纯的比较干净,虽然纳米 TiO_2 的表面接枝了 PDEAEMA,但表面接枝对纳米 TiO_2 的表面形貌基本不产生影响,纳米 TiO_2 的原有结构并没有受到破坏;在不同溶剂中的分散性分析证明纳米 TiO_2 的表面改性改变了其在不同溶剂中的分散性, TiO_2 -*g*-PDEAEMA 在酸性水溶液中有良好的分散性,在中性和碱性水溶液中聚集,显示出了良好的 pH 敏感性.

参 考 文 献

- [1] Nagel K, Spange S. Polyamide/silica hybrid materials by anionic melt polymerization of lactam-substituted silane monomers with ϵ -caprolactam [J]. *Eur Polym J*, 2019, 113:385-394.
- [2] Gund G S, Park J H, Harpalsinh R. MXene/polymer hybrid materials for flexible AC-filtering electrochemical capacitors[J]. *Joule*, 2019, 3(1):164-176.
- [3] Hering W, Birkner M, Seifert A. Inorganic-organic hybrid material coatings by using multifunctional epoxides and twin polymerization [J]. *Thin Solid Films*, 2019, 669:281-287.
- [4] 王文平,方广,苏亚林,等.利用原子转移自由基聚合法制备 SiO_2 /PAM 纳米复合材料[J]. *弹性体*, 2019, 29(2):7-12.
- [5] Mallakpour S, Naghdi M. Polymer/ SiO_2 nanocomposites: production and applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2018, 97:409-447.
- [6] Lu C, Yu J, Wang C, et al. Fabrication of UV-absorbent cellulose-rosin based thermoplastic elastomer via "graft from" ATRP[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 188:128-135.
- [7] Polanowski P, Hałagan K, Pietrasik J, et al. Growth of polymer brushes by "grafting from" via ATRP -monte carlo simulations[J]. *Polymer*, 2017, 130(9):267-279.
- [8] Shavandi A, Ali M A. Graft polymerization onto wool fibre for improved functionality[J]. *Prog Org Coat*, 2019, 130:182-199.
- [9] Pan X, Fantin M, Yuan F, et al. Externally controlled atom transfer radical polymerization[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47:5457-5490.
- [10] Kopec M, Spanjers J, Scavo E, et al. Surface-initiated ATRP from polydopamine-modified TiO_2 nanoparticles[J]. *Eur Polym J*, 2018, 106:291-296.
- [11] Liu Y, Gu H, Jia Y, et al. Design and preparation of biomimetic polydimethylsiloxane (PDMS) films with superhydrophobic, self-healing and drag reduction properties via replication of shark skin and SI-ATRP[J]. *Chem Eng J*, 2019, 356:318-328.
- [12] Yan C N, Liu Q, Xu L, et al. Photoinduced metal-free surface initiated ATRP from hollow spheres surface[J]. *Polymers*, 2019, 11(4): 599.
- [13] Fan D, Wang W, Chen H, et al. Self-healing and tough GO-supported hydrogels prepared via surface-initiated ATRP and photocatalytic modification[J]. *New J Chem*, 2019, 43(7):3099-3110.
- [14] Chen M, Zhou H, Zhou L, et al. Confined polymerization: ARGET ATRP of MMA in the nanopores of modified SBA-15[J]. *Polymer*, 2017, 114:180-188.
- [15] Wang S, Song J, Li Y, et al. Grafting antibacterial polymer brushes from titanium surface via polydopamine chemistry and activators regenerated by electron transfer ATRP[J]. *React Funct Polym*, 2019, 140:48-55.
- [16] Guo M, Wu Y, Xue S, et al. Surface modification of boron nitride nanosheets with polycationic electrolytes through ARGET ATRP for enhancing mechanical properties of cellulose film[J]. *Mater Lett*, 2019, 242:127-130.
- [17] Dong H, Matyjaszewski K. ARGET ATRP of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate as an intrinsic reducing agent[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(19):6868-6870.
- [18] 闫春娜,刘倩,李继承,等.基于 ARGET-ATRP 法的硅表面接枝两性嵌段聚合物刷的研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2018, 31(2):97-101.

Study of pH Sensitive Hybrid Material TiO₂-g-PDEAEMA based on ARGET-ATRP

LI Ji-cheng Li Ya-hui LIU Ling-ling YANG Jin-gang
CAO Ying LIU Yue WANG Li-ping

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract pH sensitive hybrid material TiO₂-g-PDEAEMA was synthesized via electron transfer activated regeneration catalyst atom transfer radical polymerization (ARGET-ATRP) using brominated nano-titanium dioxide (TiO₂-Br) as initiator. The product was characterized by infrared (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM), gel permeation chromatography (GPC) and dispersion testing respectively. The results show that TiO₂-g-PDEAEMA hybrid material has been synthesized successfully, and the grafting ratio of PDEAEMA on titanium dioxide surface is about 2.04 %. The Mn of PDEAEMA formed in solution is 9910, and the PDI value is 1.15 which is narrow. The surface modification of nano-TiO₂ changes its dispersion in different solvents. TiO₂-g-PDEAEMA hybrid material has good dispersion in acidic aqueous solution, but aggregates in neutral and alkaline aqueous solution, which illustrated TiO₂-g-PDEAEMA has excellent pH sensitivity.

Key words TiO₂ hybrid material; ARGET-ATRP; PDEAEMA; pH sensitive.

(上接第 52 页)

One Cd-MOFs based on the Multi-carboxylate Rigid Ligand: Synthesis, Structure and Proton Transfer Property

CHU Zhi-tong HE Zhan-yu LIU Hou-ting LU Jing WANG Su-na

(Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Coordination polymer $\{[Cd_3(L)_2]_n\}$ (1) has been synthesized by the hydrothermal reaction of the aromatic multi-carboxylate ligand and $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, which was characterized by the element analysis, IR spectrum, powder X-ray diffraction. The single crystal X-ray diffraction studies reveal that three Cd(II) cations are connected by the carboxylate groups of L ligand to form trinuclear $[Cd_3(CO_2)_6]$ sub-structure unit, which are further linked to form 3-D coordination network. The alternating current impedance spectroscopies studies reveal that doping compound 1 with Nafion can promote its proton conductivity in neutral and acidic solution, and the proton conductivity of this composite membrane improves along with the temperature and acidity. The study of proton conduction mechanism shows that the proton conduction of the composite obeys the Grotthuss mechanism.

Key words MOFs; hydrothermal synthesis technique; crystal structure; proton conducting.