

引用:王子岸,李鸿业,潘娜,等.无金属 ATRP 调控的聚合物分子刷及其润湿性研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2026,39(3):415-424.

Citation:WANG Zi'an, LI Hongye, PAN Na, MA Guozhao, WANG Liping, LI Guang. Study on polymer brushes controlled by metal-free ATRP and their wettability[J]. Journal of Liaocheng University (National Science Edition), 2026, 39(3): 415-424.

文章编号 1672-6634(2026)03-0415-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025110004

无金属 ATRP 调控的聚合物分子刷及其润湿性研究

王子岸,李鸿业,潘娜,马国招,王利平,李光

(聊城大学 材料科学与工程学院,山东 聊城 252059)

摘要 针对传统表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)中存在的金属催化剂残留及基底适用性受限的问题,提出了一种基于聚多巴胺辅助的表面引发无金属 ATRP(metal-free ATRP)新策略,旨在实现基体表面的可控功能化改性。首先以玻璃片为基底,通过多巴胺的自聚反应形成聚多巴胺(PDA)涂层,再用 2-溴异丁酰溴对玻璃片表面进行酰溴化处理,得到溴代的玻璃片(Glass@PDA-Br),以 Glass@PDA-Br 为引发剂,甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,在 365 nm 紫外光照射下进行表面引发的 metal-free ATRP 聚合。通过 X-射线光电子能谱、扫描电子显微镜和凝胶渗透色谱等测试方法对产物进行了表征和分析。结果表明,玻璃片表面成功接枝了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),接枝 PMMA 后的玻璃片表面接触角达到 136.9° ,呈现明显的疏水状态;MMA 在玻璃表面进行的 metal-free ATRP 聚合反应具有“活性”/可控自由基聚合的特征。该方法实现了对玻璃表面的可控疏水化改性,将进一步拓宽固体表面功能化改性的途径和无金属 ATRP 的应用前景。

关键词 无金属原子转移自由基聚合;表面引发聚合;聚多巴胺;酰溴化;疏水改性

中图分类号 O631.5

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on polymer brushes controlled by metal-free ATRP and their wettability

WANG Zi'an, LI Hongye, PAN Na, MA Guozhao, WANG Liping, LI Guang

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

Abstract Aiming at the problems of residual metal catalysts and limited substrate applicability in traditional surface-initiated atomic transfer radical polymerization (SI-ATRP), this work proposes a new strategy of surface-initiated metal-free ATRP (metal-free ATRP) based on polydopamine-assisted. Firstly, the polydopamine (PDA) coating was formed on the glass substrates through the self-polymerization of dopamine. Subsequently, the surface was functionalized with 2-bromoisobutyryl bromide to obtain the bromi-

收稿日期:2025-11-10

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2021ME126, ZR2022ME139, ZR2021ME149);聊城大学校级理工科研项目(318012012);山东省重点研发计划(科技型中小企业创新能力提升工程)项目(2024TSGC0957);国家自然科学基金项目(52403094)资助

通信作者:王利平,女,汉族,博士,教授,研究方向:高分子化学与物理,E-mail: wangliping5@163.com;李光,男,汉族,博士,教授,研究方向:高分子化学与物理,E-mail: liguang@lcu.edu.cn.

nated initiator layer (Glass@PDA-Br). Using Glass@PDA-Br as the initiator and methyl methacrylate (MMA) as the monomer, the surface-initiated metal-free ATRP was conducted under 365 nm UV irradiation. The resulting products were characterized and analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, and gel permeation chromatography. The results indicated that poly(methyl methacrylate) (PMMA) was successfully grafted from the glass surface. The water contact angle of the PMMA-grafted glass slide reached 136.9° , exhibiting a markedly hydrophobic state. Furthermore, the metal-free ATRP of MMA from the glass surface possessed the characteristics of a “living”/controlled radical polymerization. This method achieves the controlled hydrophobic modification of glass surfaces and is expected to broaden the pathways for functionalizing solid substrates and the application prospects of metal-free ATRP.

Keywords metal-free ATRP; surface-initiated polymerization; polydopamine; bromoisobutyryl functionalization; hydrophobic modification

0 引言

表面引发聚合(SIP)是一种在固体表面原位引发聚合反应的方法,因其可实现聚合物刷的可控生长,从而精准调控材料表面的化学组成^[1]、润湿性^[2]、电荷状态^[3]及生物相容性^[4]等性能,近年来在材料表面功能化改性领域受到广泛关注。与传统物理吸附或化学接枝方法相比,SIP具有引发位点分布均匀、聚合层可控性强和适应材料种类广泛等优势^[3]。通过选择不同的单体及聚合方式,SIP可赋予材料表面多种新功能,如抗污^[5]、防腐^[6]、抗蛋白吸附^[7]、细胞黏附调控^[8]和响应性界面构建^[1]等。在具体应用中,SIP已被成功用于纳米颗粒^[9]、生物医用器械^[10]和膜材料^[11]等多种基底的表面改性。近年来,结合可控自由基聚合〔如原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆加成-断裂链转移自由基聚合〕的SIP策略进一步提升了聚合物刷的结构可控性与界面稳定性,特别是在实现功能性高分子层的精准构建方面显示出显著优势。

ATRP是一种重要的“活性”可控自由基聚合技术,因其对聚合速率、分子量和分子量分布的良好控制,在功能高分子合成^[12]和表面改性^[13]等领域获得了广泛应用。ATRP的最大缺点是需要过渡金属络合物(主要是铜、铁等的卤化物)参与,在聚合过程中过渡金属络合物的总浓度基本不变,难以分离而残留在聚合物中容易导致聚合物老化,且铜盐具有一定的生物毒性,从而限制了其在生物医用材料、微电子和环境敏感体系中的应用^[14]。近年来,研究者通过引入光诱导等新手段,实现了无需金属催化剂参与的无金属 ATRP (metal-free ATRP)体系^[15],成为“活性”可控聚合领域的重要发展方向之一。其中,以有机光敏剂(如吩噻嗪类化合物)为核心的无金属 ATRP 体系,能够在紫外或可见光作用下有效生成活性自由基,与传统 ATRP 相比,无金属 ATRP 在保留 ATRP 可控特性的同时,实现了无金属参与、低能耗及环境友好的特性,成为实现无金属“活性”聚合的重要突破口^[16]。

多巴胺是一种来源广泛且结构简单的小分子,其在碱性条件下可自发发生氧化自聚反应,形成具有良好附着性能的聚多巴胺(PDA)涂层。该过程灵感来源于贻贝足丝中粘附蛋白的分泌机制,PDA表现出几乎对所有材料表面(包括金属、玻璃、陶瓷和高分子等)的优异附着能力,成为近年来功能表面构建中最具通用性的界面改性方法之一^[17-18]。PDA涂层中含有丰富的儿茶酚羟基、胺基等活性官能团,可进一步与多种官能分子(如酰卤、醛、异氰酸酯等)反应,实现表面功能的多样化调控。此外,PDA本身具备良好的生物相容性、化学稳定性和金属螯合能力,使其在生物医用、组织修复、电子生物粘附界面、复杂界面工程等领域展现出巨大的应用潜力^[19-22]。近年来,PDA涂层逐渐被应用于SIP反应中,实现固体表面可控高分子刷的构建。这种“通用粘附+活性接枝”的策略大大简化了材料改性过程,具有绿色、简便和可扩展等优点,成为表面工程技术发展的重要方向之一。

针对传统SIP中金属催化剂残留难以去除,以及惰性基底表面官能化预处理繁琐这两个难点问题,本研究以玻璃片为模型基底,构建了一种以PDA为桥梁、结合光诱导无金属ATRP的表面改性新策略。该策略首先利用多巴胺的普适性黏附和自聚合特性,在玻璃表面构建富含活性羟基位点的PDA涂层,进而通过与

2-溴异丁酰溴(BIBB)反应,在其表面引入 ATRP 引发基团,然后以 10-苯基吩噻嗪(PTH)为有机光催化剂,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,在 365 nm 紫外光照射下进行室温无金属条件下的光诱导活性自由基聚合过程。本研究旨在通过 PDA 黏附以及表面引发无金属原子转移自由基聚合体系,在彻底消除金属残留的同时,实现对固体表面的可控疏水化改性,为惰性固体表面的功能化改性提供新的思路。

1 实验部分

1.1 实验材料

盐酸多巴胺(HCl·DA)(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),Tris-HCl(Sterile,DNase free,上海碧云天生物技术股份有限公司),三乙胺(TEA)(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),2-溴异丁酰溴(BIBB)(98%,上海麦克林生化科技有限公司),10-苯基-10H 吩噻嗪(PTH)(97%,上海麦克林生化科技有限公司),甲基丙烯酸甲酯(MMA)(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),其他试剂均为分析纯,未经进一步提纯直接使用。

1.2 材料制备

(1) 玻璃片表面 ATRP 引发剂的锚固。将载玻片裁成 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 的小片,在蒸馏水超声清洗 15 min,再用丙酮清洗干净,氮气保护下干燥后备用。取 40 mL Tris-HCl(pH=8.5)溶液置于圆底烧瓶中,加入洁净的玻璃片,在室温下搅拌 30 min 后加入 0.4 g HCl·DA。在室温条件下反应 24 h 后,将玻璃片取出,依次用乙醇和去离子水清洗三遍,氮气吹干后得到具有 PDA 涂层的玻璃片(Glass@PDA)。将 20 mL THF、2 mL TEA 和 Glass@PDA 置于 100 mL 圆底烧瓶中,冰水浴环境下利用分液漏斗缓慢滴加 1.8 mL BIBB 和 10 mL THF 的混合溶液,反应 24 h 后将玻璃片取出,依次用乙醇和蒸馏水清洗三遍,氮气吹干后得到表面锚固 ATRP 引发剂的玻璃片(Glass@PDA-Br)。

(2) 表面引发的 ATRP(SI-ATRP)接枝聚合。以 Glass@PDA-Br 为引发剂,以 MMA 为单体,PTH 为光催化剂,EBIB 为牺牲引发剂,在 THF 中进行 SI-ATRP 聚合反应,具体过程如下:取 7.6 mmol MMA(1 mL)、0.076 mmol EBIB(8 μL)、0.014 mmol PTH(4 mg)、1 mL THF 和 Glass@PDA-Br 加入石英管中。室温氮气保护下,在 365 nm 紫外灯照射下反应一定时间,为跟踪反应的动力学行为,用脱气注射器每间隔一段时间提取一次反应混合物,用核磁共振测试计算单体转化率,用凝胶渗透色谱仪(GPC)跟踪溶液中形成的 PMMA 均聚物的数均分子量(M_n)和分子量分布(MWD),动力学设计的聚合时间为 4、6、8、10 和 12 h,未经说明的测试样品聚合时间均为 6 h。反应结束后,使用 THF 洗去表面吸附的 PMMA 均聚物及其他残留物质,氮气吹干后得到表面接枝 PMMA 的玻璃片(Glass@PDA-g-PMMA)。具体实验流程如图 1 所示。

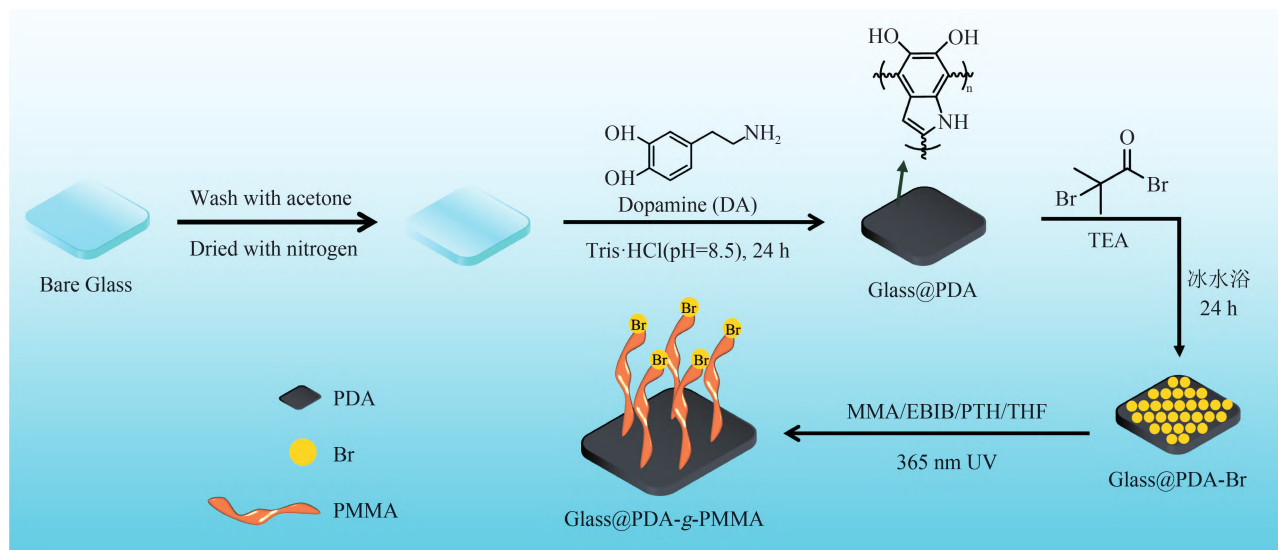


图 1 玻璃表面引发的 ATRP(SI-ATRP)接枝 PMMA 流程图

Fig. 1 Schematic illustration of SI-ATRP grafting of PMMA induced by glass surface

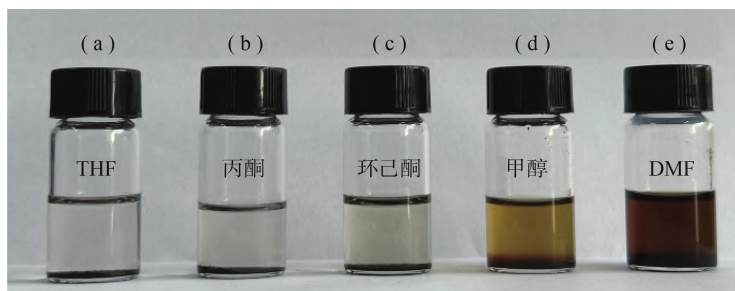
1.3 材料微结构及性能表征

采用 X-射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250xi, 美国)测试产物的元素组成。使用场发射扫描电子显微镜(SEM, Merlin Compact, Zeiss, 德国)在 3.0 kV 下观察材料的表面形貌。聚合物的分子量及 MWD 通过 GPC(Waters 1515, 美国)测定, 流动相为 THF(流速 1 mL/min), 使用 Waters Styragel 5 μm , 7.8 mm $\times$ 300 mm(HR4 和 HR3)色谱柱。水滴接触角(WAC)采用接触角测定仪(DSA25S, Kruss 公司, 德国)通过滴液法测量。核磁共振(^1H NMR)在 Bruker 400 MHz 核磁共振波谱仪上测定, 溶剂为氘代氯仿。膜厚度采用椭圆偏光仪(M-2000VI, J. A. WOOLLAM 公司, 美国)测定。采用纳米粒度电位分析仪(Zetasizer Nano ZS, Malvern, 英国)通过动态光散射法(DLS)对产物的纳米粒度进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PDA 粒子在不同溶剂中的溶解性及粒径分布

在基于 PDA 涂层的表面改性过程中, PDA 涂层在反应介质中的物理化学稳定性是决定表面结构完整性及后续接枝效率的关键。为保证玻璃表面涂覆的 PDA 粒子在后续的反应过程中不被破坏, 探究了 PDA 粒子在不同溶剂中的溶解性能, 将溶液中形成的 PDA(5 mg)分别加入 2 mL 四氢呋喃(THF)、丙酮、环己酮、甲醇及 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 静置 24 h 后观察其溶解性, 结果如图 2 所示, PDA 粒子在 DMF 中的溶解性最佳, 其次为甲醇和环己酮; 在 THF 和丙酮中溶解性最差, 表现出明显的沉淀现象。为避免在后续的反应过程中因 PDA 涂层溶解而影响表面结构和性能, 本研究最终选用溶解性最差的 THF 作为反应体系的溶剂, 以保证 PDA 涂层的完整性和稳定性。



注: (a) THF; (b) 丙酮; (c) 环己酮; (d) 甲醇; (e) DMF。

图 2 PDA 粒子在不同溶剂中的溶解性

Fig. 2 Solubility of PDA particles in different solvents

为了进一步探究 PDA 粒子在不同溶剂中的分散状态及其稳定性, 测定了其粒径分布, 结果如图 3 所示。从图中可以看出, 在 THF 中, PDA 粒径约为 190 nm, 分散性较好, 说明其在 THF 中以小颗粒状态稳定存在; 而在丙酮和环己酮中, 粒径分别增大至 295 nm 和 341 nm, 说明存在一定程度的聚集; 而在甲醇中, 粒径进一步增大至 396 nm, 表明粒子间聚集更为显著, 但粒径分布很窄; 在极性更强的 DMF 中, PDA 粒径达到约 960 nm, 聚集现象最为严重, 说明 PDA 在该溶剂中发生了明显的团聚。

综合上述宏观溶解性与微观粒径分布的分析结果可知, PDA 粒子的溶解程度和粒径随溶剂极性的增强呈增大趋势, 这种现象可归因于 PDA 独特的化学结构与溶剂分子的相互作用机制: PDA 表面富含儿茶酚羟基、胺基及亚胺等极性官能团, 这些基团能够作为氢键供体或受体与高极性溶剂(如 DMF)发生强烈的溶剂化作用。高极性溶剂分子易于渗透进入 PDA 内部的寡聚物网络, 破坏 PDA 分子链间原本紧密的 π - π 堆积和分子内氢键, 导致 PDA 聚集体发生显著的舒展和溶胀, 从而表现为宏观粒径的剧增。相反, 在极性较低的非质子溶剂 THF 中, PDA 与溶剂间的相互作用较弱, 分子链倾向于采取卷曲、塌缩的构象以降低体系能量, 因此能够保持紧凑、稳定的颗粒形态。基于对溶解性和粒径的综合考量可知, THF 能够有效避免 PDA 的溶解, 保持涂层的稳定性, 故被选为后续的反应溶剂。

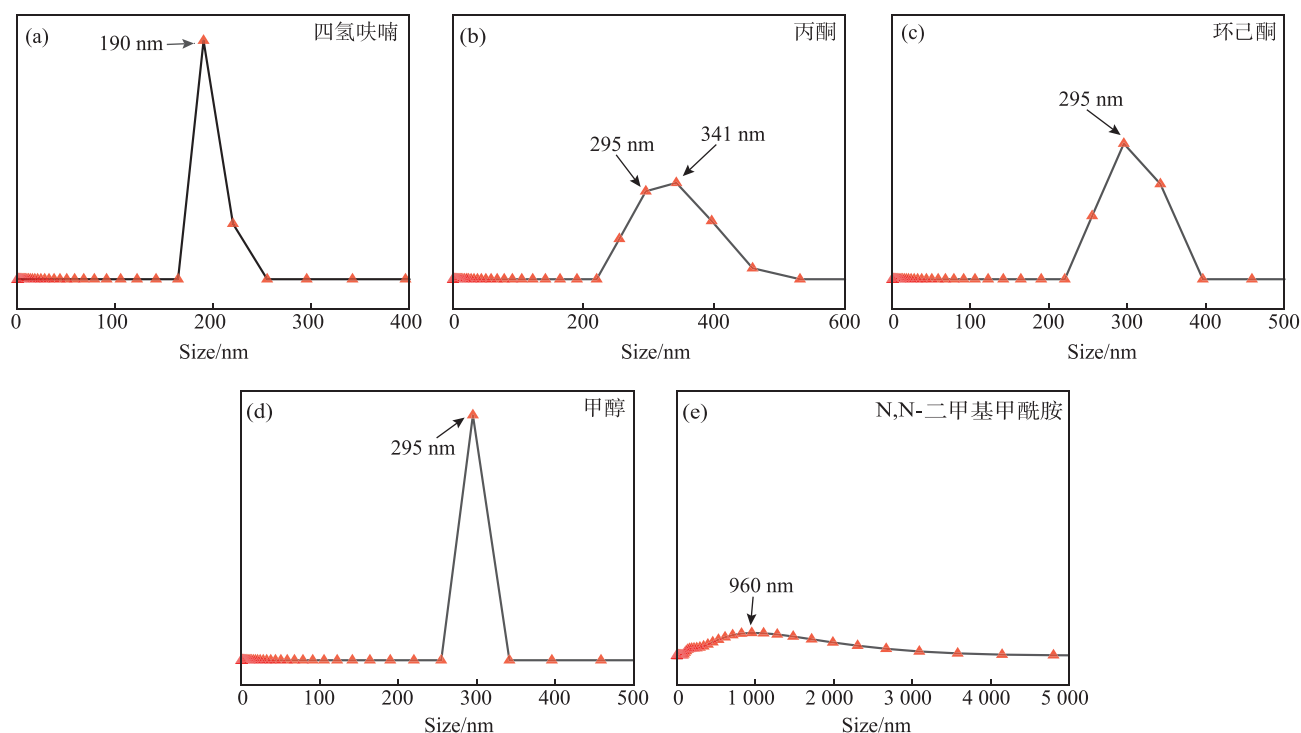


图3 PDA 粒子在不同溶剂中的粒径大小分布图

Fig. 3 Particle size distribution of PDA particles in different solvents

2.2 玻璃片表面分析

(1) 玻璃片表面的化学组成分析。表面化学组分的逐步演变是验证“PDA 涂覆-引发剂固定-聚合物接枝”这一多步反应策略成功与否的直接证据,为监测玻璃片表面功能化改性前后化学组成的变化,采用 XPS 监测了玻璃片表面的元素组成,结果如图 4 和表 1 所示。对于 Glass@PDA 表面[图 4(a)],检测到了 C、N、O 和 Si 元素的信号,其相对原子百分比分别为 47.39%、3.13%、9.10%和 1.60%。玻璃表面固定引发剂后[Glass@PDA-Br,图 4(b)],谱图中出现了 Br 3d 信号,原子百分比为 0.38%,证实了溴的存在,这为后续表面引发的原子转移自由基聚合提供了引发位点。在玻璃片表面进行 metal-free ATRP 反应之后[Glass@PDA-g-PMMA,图 4(c),表 2],C 元素的相对原子百分比从 69.79%增加至 74.90%。对 C 1s 峰进行分峰拟合后可以看到,Glass@PDA-g-PMMA 表面的 C 1s 谱图[图 4(d)]可以拟合为三个主峰,分别位于 284.8 eV (C—C)、286.0 eV (C—O—C)和 288.5 eV (O—C=O),其中 288.5 eV 处的信号峰可以归属于 PMMA 中的酯基 O—C=O,而 N 1s 和 Br 3d 的信号峰降低[图 4(e)和图 4(f)],从表 1 中也可以看到 Glass@PDA-g-PMMA 中 N 和 Br 元素的原子百分比浓度也均出现了下降,其中 N 元素相对原子百分比降至 1.31%,Br 元素相对原子百分比降至 0.01%,这是由于 PMMA 聚合物刷覆盖在玻璃片表面所导致的,这也证实了 PMMA 在玻璃片表面的成功接枝。

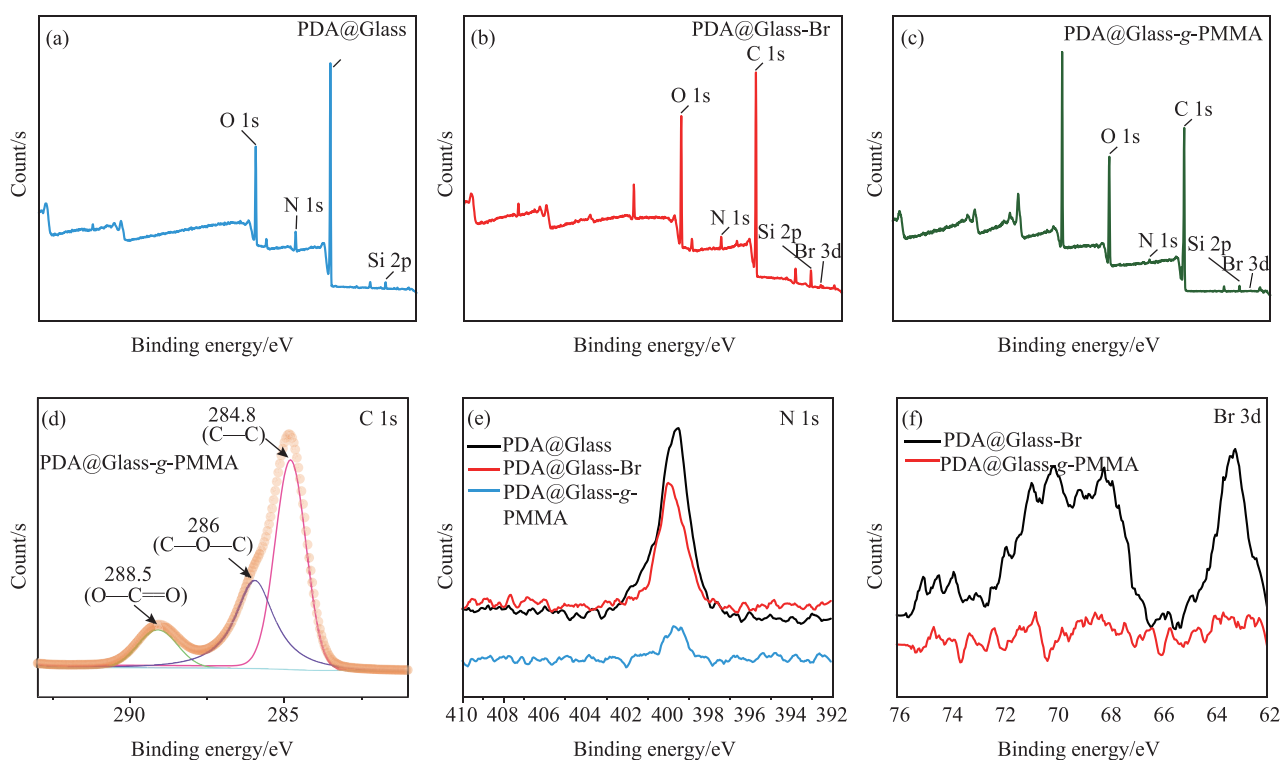
表 1 由 XPS 测得的 Glass@PDA、Glass@PDA-Br 和 Glass@PDA-g-PMMA 的相对原子百分比

Tab. 1 Relative atomic percentages of Glass@PDA, Glass@PDA-Br, and Glass@PDA-g-PMMA obtained from XPS measurements

Sample	$x(\text{C})/\%$	$x(\text{N})/\%$	$x(\text{O})/\%$	$x(\text{Si})/\%$	$x(\text{Br})/\%$
Glass@PDA	47.39	3.13	9.10	1.60	0
Glass@PDA-Br	69.79	3.62	20.12	6.08	0.38
Glass@PDA-g-PMMA	74.90	1.31	21.71	2.10	0.01

(2) 玻璃片表面的形貌分析及膜厚度测试。为进一步探究玻璃片表面功能化改性前后的形貌及膜厚度变化,采用 SEM 观察了玻璃片表面的形貌(图 5),用能量色散 X 射线光谱(EDS)检测了 Glass@PDA-Br 表面的元素信号(图 6),并用椭圆偏光仪测定了玻璃片表面的膜厚度。从图 5(a)可以看出在 Glass@PDA 中

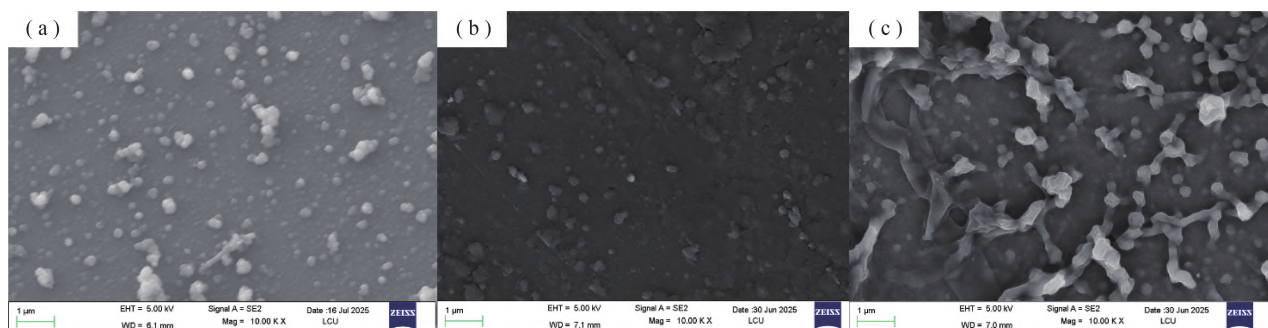
玻璃表面覆盖了细小的颗粒,该结构为 PDA 在碱性环境中自聚合形成的纳米粒子,其均匀分布有助于后续功能基团的引入,椭圆偏光仪测定玻璃片表面 PDA 涂层厚度为 (116.74 ± 0.954) nm,进一步证实了 PDA 在玻璃片表面的成功包覆。图 5(b)为 Glass@PDA-Br,相较于 PDA 涂覆阶段,表面颗粒略有增大,规整性有所下降,表明 BIBB 溴化反应后的玻璃表面发生了轻微的形貌变化。图 5(c)为 Glass@PDA-g-PMMA 的 SEM 照片,从图中可以看出,玻璃表面形成了一层更加致密且均匀的膜状结构,表面颗粒明显增大,并且有絮状物出现,椭圆偏光仪测定玻璃片表面涂层厚度为 (137.01 ± 1.667) nm,较 Glass@PDA 的表面涂层厚度增长了大约 20.27 nm,证实了 PMMA 在玻璃片表面的成功接枝。BIBB 在玻璃片表面的锚固对下一步表面引发的 ATRP 反应起到至关重要的作用,因此利用 EDS 检测了 Glass@PDA-Br 的元素信号(图 6),除了检测到玻璃表面的 C、O、N、Si 元素的信号之外,还检测到了 Br 元素的信号,说明 BIBB 溴化反应在玻璃片表面成功引入了 C—Br 基团,为后续的 ATRP 反应提供了有效的活性引发位点。



注:(a) Glass@PDA、(b) Glass@PDA-Br 和 (c) Glass@PDA-g-PMMA 的 XPS 全谱;(d) Glass@PDA-g-PMMA 的 C 1s;(e) Glass@PDA, Glass@PDA-Br 和 Glass@PDA-g-PMMA 的 N 1s;(f) Glass@PDA-Br 和 Glass@PDA-g-PMMA 的 Br 3d。

图 4 样品的 XPS 光谱

Fig. 4 XPS spectra of samples



注:(a) Glass@PDA;(b) Glass@PDA-Br;(c) Glass@PDA-g-PMMA。

图 5 样品表面的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of surface of samples

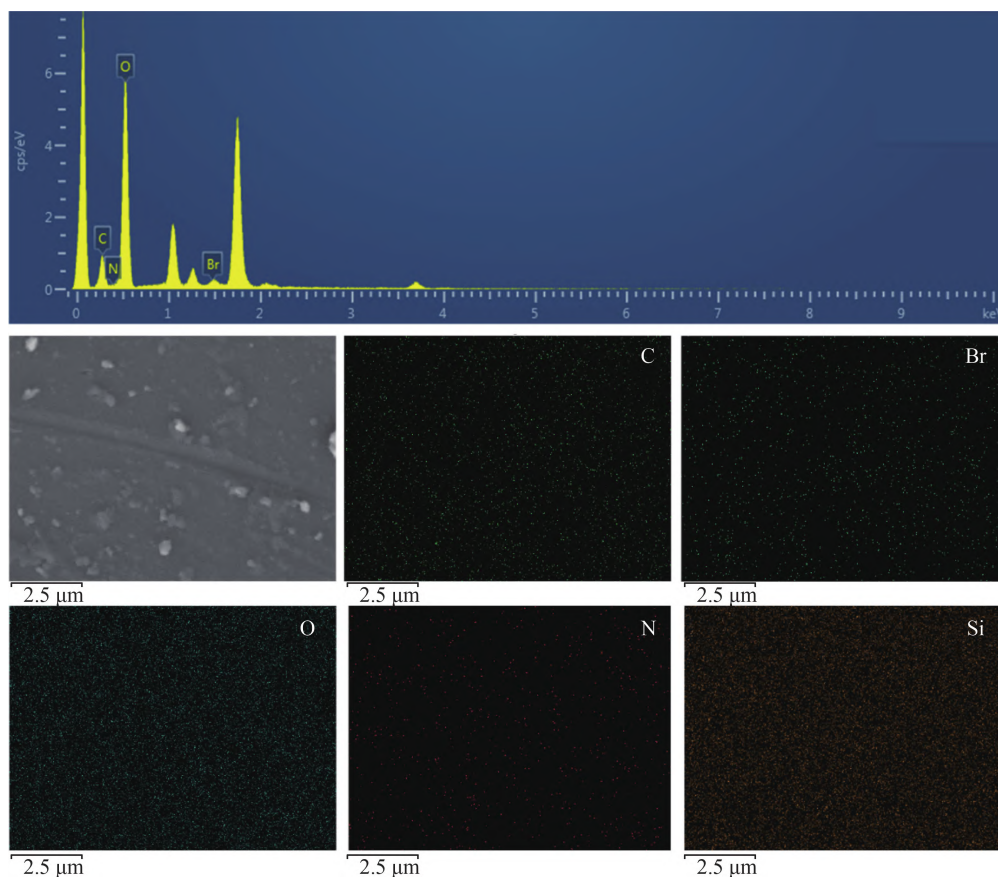
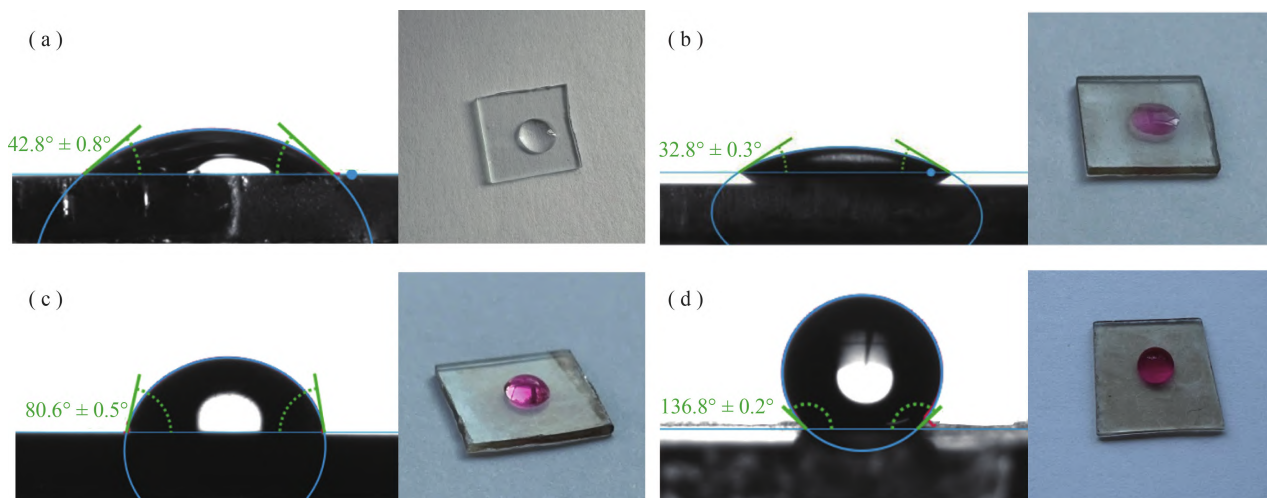


图6 Glass@PDA-Br 的 EDS 结果

Fig. 6 EDS results of Glass@PDA-Br

(3) 玻璃片表面的润湿性测试。玻璃片表面化学组成与微观结构的变化,将对其表面的物理性质产生重要影响。为评估表面润湿性随改性过程的变化趋势,对不同处理阶段的玻璃片表面进行了静态水接触角测试,为确保数据的可靠性与统计学意义,每个样品均在表面的不同区域选取3个点进行测量,并记录平均值与标准差,结果如图7所示。从图中可以看出,原始玻璃片的水接触角为 $(42.8 \pm 0.8)^\circ$ 〔图7(a)〕,Glass@PDA 的接触角为 $(32.8 \pm 0.3)^\circ$ 〔图7(b)〕,接触角减小表明玻璃表面的亲水性增强,这是因为 PDA 中含有一定量的酚羟基和胺基,使得其具备一定亲水性;Glass@PDA-Br 的接触角显著升高至 $(80.6 \pm 0.5)^\circ$ 〔图7(c)〕,



注:(a) 原始玻璃片;(b) Glass@PDA;(c) Glass@PDA-Br;(d) Glass@PDA-g-PMMA。

图7 样品的水接触角

Fig. 7 Water contact angles of samples

说明玻璃片表面具有了一定的疏水性,该变化归因于 PDA 表面的羟基基团和 BIBB 中的酰溴基团反应,在玻璃片表面引入了低极性的酯基和溴代烷基结构,降低了表面自由能,从而抑制了水滴在表面的铺展;Glass@PDA-g-PMMA 表面的接触角升高至 $(136.8 \pm 0.2)^\circ$ [图 7(d)],玻璃表面已转变为疏水状态,这是由于玻璃片表面 PMMA 链段中的疏水性烷基结构及较高的分子链排布密度形成了致密的聚合物刷层结构,从而有效降低了表面能,因此玻璃片表面呈现明显的疏水状态。

2.3 metal-free ATRP 体系“活性”特征的确认

活性聚合具有 MWD 指数窄(<1.5),聚合呈现一级动力学特征,聚合物分子量随转化率的增加线性增加等特点^[23]。为验证在 Glass@PDA-Br 表面进行 SI-ATRP 聚合过程的活性特征,采用 GPC 检测了溶液中形成的 PMMA 均聚物的 M_n 和 MWD,对反应液进行了 ^1H NMR 测试(图 8),并根据 ^1H NMR 测试结果计算了不同聚合时间的单体转化率(R),结果见表 2;计算公式为 $R = A_{c'}/(A_{c'} + A_c)$,其中 $A_{c'}$ 为 3.59 处(图 8 中 c' 处)PMMA 中 $-\text{OCH}_3$ 上 H 质子峰的积分面积, A_c 为 3.73 处(图 8 中 c 处)单体 MMA 中 $-\text{OCH}_3$ 上 H 质子峰的积分面积。从表 2 中可以看出,聚合物的分子量和单体转化率随着聚合时间的延长而增大,聚合物的 MWD 较窄,在 1.32~1.46 之间。根据表 2 进一步绘制了分子量和 MWD 与单体转化率的关系曲线(图 9)以及 $\ln([M_0]/[M])$ (其中 $[M_0]$ 表示单体的初始浓度, $[M]$ 表示反应一定时间后的单体浓度)与聚合时间的动力学关系曲线(图 10)。溶液中形成的 PMMA 的分子量与单体转化率之间的线性关系说明了聚合过程具有良好的可控性, $\ln([M_0]/[M])$ 与聚合时间的动力学曲线呈线性关系则说明体系中自由基浓度基本保持恒定,聚合符合一级动力学特征^[24]。以上结果表明,MMA 在玻璃表面进行的 metal-free ATRP 聚合反应符合“活性”/可控自由基聚合的特点。

表 2 不同反应时间的溶液中生成的 PMMA 的 M_n 、重均分子量(M_w)、MWD、单体转化率以及 $\ln([M_0]/[M])$ 值

Tab. 2 The M_n , weight-average molecular weight (M_w), MWD, monomer conversion ratio, and $\ln([M_0]/[M])$ of the PMMA synthesized in solution at different reaction times

Entry	Reaction time/h	$M_n/(\times 10^4)$	$M_w/(\times 10^4)$	MWD	Conversion ratio/%	$\ln([M_0]/[M])$
1	4	1.29	1.88	1.46	37.5	0.47
2	6	1.54	1.98	1.43	43.8	0.57
3	8	1.58	2.25	1.41	44.5	0.59
4	10	1.62	2.33	1.37	45.0	0.60
5	12	1.93	2.70	1.32	53.7	0.77

3 结论

本研究通过 metal-free ATRP 对玻璃片表面进行了疏水化改性。首先在玻璃片表面引入 PDA 涂层以获得丰富的羟基和胺基等活性官能团,进一步进行酰溴化处理以引入溴代引发位点,然后通过无金属原子转移自由基聚合在玻璃片表面引发甲基丙烯酸甲酯聚合,成功在玻璃片表面构建了具有良好疏水性的聚合物刷结构。PDA 的自聚合行为及其在玻璃表面的附着效果通过粒径分析与 SEM 表征得到了有效确认,通过 XPS 测试中 Br 3d 峰的出现证明了 ATRP 引发剂的成功固定,C 1s 峰相对强度的显著增加也证实了 PMMA 成功的从 Glass@PDA-Br 表面接枝。接触角测试结果表明,玻璃片表面酰溴化处理接触角从 32.8° 上升至 80.6° ,而在接枝 PMMA 后接触角达到 136.9° ,表明聚合物刷的引入显著提升了玻璃片表面的疏水

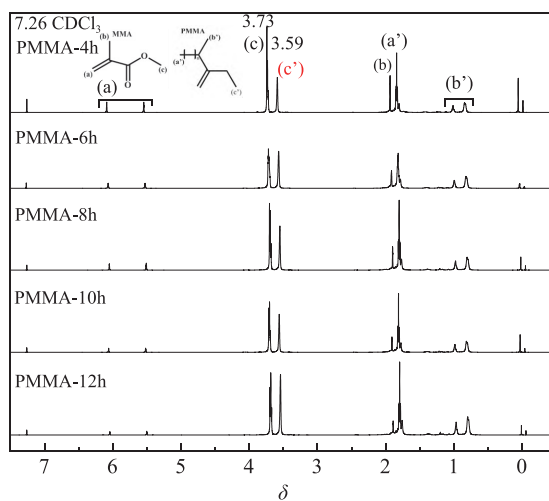


图 8 不同聚合时间下溶液的 ^1H NMR 谱图

Fig. 8 ^1H NMR spectra of solution with different polymerization times

性。GPC 和 ^1H NMR 结果表明聚合物的 MWD 较窄,聚合过程具有“活性”自由基聚合的特征。本研究构建的 Glass@PDA-Br 引发平台结合 SI-ATRP 方法,实现了对玻璃表面的高效、可控的疏水改性,该方法具有操作简便、适应性强和功能可调的特点,在表面功能化改性等领域具有一定的应用前景。

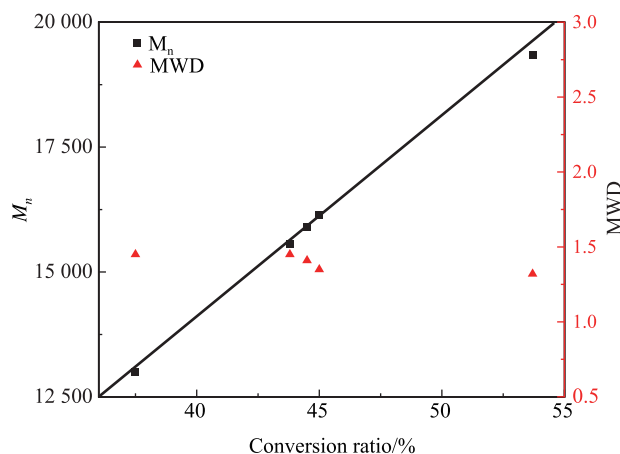


图9 Metal-free ATRP 过程中 M_n 与单体转化率的关系曲线及 MWD 值

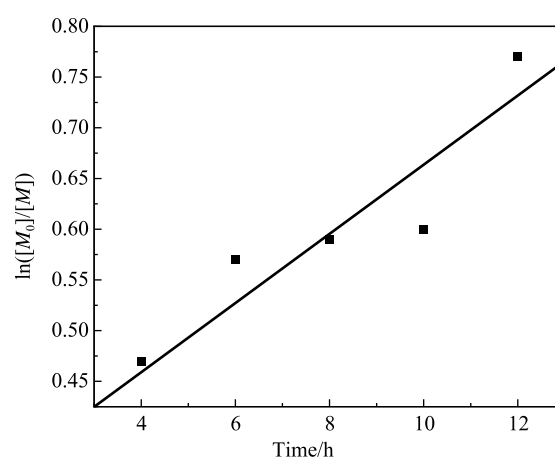


图10 Metal-free ATRP 过程中的动力学曲线
Fig. 10 Kinetic plot of metal-free ATRP

Fig. 9 The relationship curve between M_n and monomer conversion ratio and the MWD during the metal-free ATRP

参 考 文 献

- [1] NERI-CRUZ C E, TEIXEIRA F M E, GAUTROT J E. A guide to functionalisation and bioconjugation strategies to surface-initiated polymer brushes[J]. Chemical Communications, 2023, 59(49): 7534-7558.
- [2] GONG L, YANG W S, SUN Y X, et al. Fabricating tunable superhydrophobic surfaces enabled by surface-initiated emulsion polymerization in water[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(18): 2214947.
- [3] ZHANG Y, LI M Y, LI B, et al. Surface functionalization with polymer brushes *via* surface-initiated atom transfer radical polymerization: synthesis, applications, and current challenges[J]. Langmuir, 2024, 40(11): 5571-5589.
- [4] CHEN Y D, GUO Y R, LI X Y, et al. Comparison study of surface-initiated hydrogel coatings with distinct side-chains for improving biocompatibility of polymeric heart valves[J]. Biomaterials Science, 2024, 12(10): 2717-2729.
- [5] 王英杰, 曹培占, 赵伟伟, 等. 环保型海洋防污涂料研究进展[J]. 中国表面工程, 2024, 37(6): 100-118.
- [6] LIU M, LIU X, WANG S, et al. A review on high-performance conductive anti-corrosion coatings: from material innovations to practical implementation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 143: e58153.
- [7] FENG J, WANG J H, WANG H H, et al. Multistage anticoagulant surfaces: a synergistic combination of protein resistance, fibrinolysis, and endothelialization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(30): 35860-35871.
- [8] KUZMYN A R, YPMA T G, ZUILHOF H. Tunable cell-adhesive surfaces by surface-initiated photoinduced electron-transfer-reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization[J]. Langmuir, 2024, 40(7): 3354-3359.
- [9] LIU Y X, WANG J D, CUI F C, et al. Surface-initiated atom transfer radical polymerization for the preparation and applications of brush-modified inorganic nanoparticles[J]. Advanced Nanocomposites, 2024, 1(1): 318-343.
- [10] SROKA M, ZABORNIK I, CHMIELARZ P, et al. Grafting of multifunctional polymer brushes from a glass surface: surface-initiated atom transfer radical polymerization as a versatile tool for biomedical materials engineering[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2024, 225(1): 2300284.
- [11] JABIYEV E, POUR M H M, PORTER C J. Greener TEAMs: tethered electrolyte active-layer membranes produced by surface-initiated free radical polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 726: 124049.
- [12] 李邦森, 石建军, 孙天一, 等. 无金属有机光催化原子转移自由基聚合的研究现状[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 182-190.
- [13] 杨美美, 苏慧玲, 高敬蕾, 等. 荧光素催化的 SBA-15-g-PDEAEMA-co-Eu 配合物杂化材料的制备及性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2023, 36(2): 59-67.
- [14] 杨金罡, 郭广国, 姚淑娟, 等. 无金属 ATRP 法制备 SBA-15-g-PNIPAM 温敏性复合材料及其药物控释性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(5): 81-87.

- [15] MUELLER M, BANDL C, KERN W, et al. Surface-immobilized photoinitiators for light induced polymerization and coupling reactions[J]. *Polymers*, 2022, 14(3): 608.
- [16] YANG M M, WANG Y H, LI H Y, et al. Preparation and properties of UiO-66 based hybrid materials via surface initiated metal-free ATRP[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 202: 112612.
- [17] ZHANG X, LV D, LIU Z, et al. Engineering a chitosan-encapsulated PDA/Fe₃O₄@cenosphere composite for dual adsorption of microplastics and organic dyes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 333: 148966.
- [18] NOTHLING M D, BAILEY C G, FILLBROOK L L, et al. Polymer grafting to polydopamine free radicals for universal surface functionalization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(15): 6992-7000.
- [19] GUO K, WANG Y, FENG Z X, et al. Recent development and applications of polydopamine in tissue repair and regeneration biomaterials[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2024: 859-881.
- [20] WAN R T, YU J W, QUAN Z Y, et al. A reusable, healable, and biocompatible PEDOT: PSS hydrogel-based electrical bioadhesive interface for high-resolution electromyography monitoring and time-frequency analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490: 151454.
- [21] LI H, CAO J, WAN R T, et al. PEDOTs-based conductive hydrogels: design, fabrications, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(7): e2415151.
- [22] 俞青芬, 吴永林, 李一凡, 等. 基于多巴胺的杂化膜界面优化及其气体分离性能强化[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2020, 47(5), 30-37.
- [23] MAYADUNNE R T A, JEFFERY J, MOAD G, et al. Living free radical polymerization with reversible Addition-Fragmentation chain transfer (RAFT polymerization): approaches to star polymers[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(5): 1505-1513.
- [24] KÜTAHYA C, WANG P, LI S J, et al. Carbon dots as a promising green photocatalyst for free radical and ATRP-based radical photopolymerization with blue LEDs[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(8): 3166-3171.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 403 页)

- [51] ZHOU C K, GUO Y, SU C Q, et al. Quantitative analysis on chemical influence of modified activated carbon in TSA/PSA for methanol via alterable phosphorus functional groups and stable structure[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 657: 159721.
- [52] YANG X, ZHONG H T, ZHANG W G, et al. Progress in adsorptive removal of volatile organic compounds by zeolites[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2023, 23(5): 220442.
- [53] LI X Q, ZHANG L, YANG Z Q, et al. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: a review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116213.
- [54] LI J J, CHENG T Y, WU H, et al. CO₂-assisted synthesis of graphitic resin-based activated carbon for ultrahigh selective adsorption of VOCs under humid conditions[J]. *Fuel*, 2023, 353: 129157.
- [55] ZHANG X Y, XIANG W, MIAO X D, et al. Microwave biochars produced with activated carbon catalyst: characterization and sorption of volatile organic compounds (VOCs)[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 827: 153996.
- [56] WANG S, XU J Y, ZHANG J J, et al. Facile synthesis of natural stearic acid modified carbon adsorbent for toluene adsorption under high humidity conditions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 344: 127269.

(责任编辑:蒲锡鹏)