

基于原子转移自由基聚合的无机纳米粒子表面接枝改性方法研究进展

王雅珍¹ 姜圣悦²

(1. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室, 齐齐哈尔 161006;

2. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘 要 综述了原子转移自由基聚合、反向原子转移自由基聚合、电子转移生成催化剂原子转移自由基聚合、电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合在无机纳米粒子表面接枝聚合物的研究进展, 介绍了聚合物接枝改性过程中不同催化体系的特点。采用上述方法在无机纳米粒子表面接枝改性, 均能有效控制纳米复合粒子的粒径及其分布, 提高纳米粒子的分散性、耐久性和相容性且反应条件简单、可控性强, 是前景广阔的聚合方法。

关键词 原子转移自由基聚合, 无机纳米粒子, 改性

Research progress on surface grafting modification of inorganic nanoparticles based on atom transfer radical polymerization

Wang Yazhen¹ Jiang Shengyue²

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Heilongjiang Provincial Key

Laboratory of Polymeric Composite Materials, Qiqihar 161006; 2. College of Chemistry and

Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

Abstract The modification methods of grafting polymer on the surface of inorganic nanoparticles via a series of living polymerization include atom transfer radical polymerization (ATRP), reverse ATRP, activators generated by electron transfer ATRP and activators regenerated by electron transfer ATRP were introduced. The characteristics of different catalytic systems of surface modification via ATRP were described. The particle size and distribution of nanocomposites could be effectively controlled and the dispersibility, durability and compatibility of nanoparticles were improved after modification. In addition, the method was simple to reactionary condition and easily controlled, which was promised.

Key words atom transfer radical polymerization, inorganic nanoparticle, modification

纳米粒子是指由极细晶粒组成、特征维度尺寸在纳米数量级(1~100nm)的粒子。与常规材料相比, 纳米材料具有特殊的效应, 如量子小尺寸效应、尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面效应等^[1], 这使得纳米材料具有独特的性能, 从而应用于滤光、催化、磁介质及新材料等领域, 因此有关纳米粒子与聚合物共混以延长聚合物的使用寿命、提高聚合物的强度和韧性等方面的研究具有重要的意义。目前, 聚合物/纳米复合材料, 如智能高分子^[2]、生物医用高分子^[3]、正温度系数(PTC)材料^[4]、橡胶^[5]等已成为材料学的研究热点。但由于纳米粒子比表面积

大、表面能高、粒子间极易团聚^[6], 而且一旦团聚一般的机械搅拌方式也很难再将其分散均匀, 使得纳米粒子原有的性能不仅得不到充分发挥, 还会影响复合材料的综合性能。要改变这一现象, 就必须对纳米粒子进行表面改性, 以改善纳米粒子的分散性、耐久性和相容性。

1995 年 Wang 等^[7-8]首次报道了原子转移自由基聚合(ATRP)法, 1997 年又报道了 ATRP 的反应机理^[9]。根据反应机理可知, 在引发阶段, 处于低价态的转移金属卤化物(盐) M^n 夺取有机卤化物 $R-X$ 中的卤素原子 X, 有机卤化物生成初级自由基 $R\cdot$ 以

基金项目: 国家自然科学基金项目(21376127, U1162123); 国家自然科学基金青年科学基金项目(51103076); 齐齐哈尔大学研究生创新项目(YJSCX2017-025X)

作者简介: 王雅珍(1961-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物高性能化高功能化。

及处于氧化态的金属卤化物 $M_n^{+1}-X$ 。自由基 $R\cdot$ 可以引发单体聚合,形成短链自由基 $R-M_n\cdot$ 。 $R-M_n\cdot$ 又可以夺取氧化态金属卤化物 $M_n^{+1}-X$ 中的卤素原子而发生钝化反应,形成 $R-M_{n+1}-X$ 并将氧化态的金属卤化物还原为还原态的 M_n^+ ,这说明在自由基聚合反应进行的同时,始终伴随着如此循环往复的过程而建立了自由基活性种与大分子有机卤化物之间的可逆的动态平衡,从而实现了对聚合反应的有效控制。

1 ATRP 法在无机纳米粒子表面接枝聚合物中的应用

1.1 在无机纳米粒子表面接枝均聚物

在无机纳米粒子表面接枝均聚物时,聚合物的相对分子质量以及相对分子质量分布的可控性很强,聚合物链段的规整程度高,改性后的纳米粒子能够充分发挥纳米粒子及聚合物的性能。

范保林^[10]通过发散法在纳米 SiO_2 表面接入 2-溴异丁酰溴(BiBB),并以此作为 ATRP 引发剂,以溴化亚铜($CuBr$)为催化剂、五甲基二乙烯三胺(PMDETA)为配体,在纳米 SiO_2 表面接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)。将所得产物分散在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中,加入过量 $AgNO_3$ 制备出纳米 Ag /聚合物复合粒子。红外光谱分析表明,引发剂 BiBB 以及聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)成功接枝到 SiO_2 表面。透射电子显微镜(TEM)分析表明,纳米 Ag 粒子分散性较好,几乎没有团聚。热失重(TGA)分析表明复合粒子的热稳定性得到明显提高。通过凝胶渗透色谱仪(GPC)测得 PGMA 的相对分子质量达到 24100g/mol,相对分子质量分布为 1.27。

Huang 等^[11]将不饱和醇偶联到 BiBB 上形成溴化前驱体来合成烷氧基硅烷引发剂。使用 $CuBr/CuCl$ 为催化剂,2,2'-联吡啶基(Bpy)为配体,在纳米 SiO_2 表面接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA)。通过 GPC 测得接枝物数均分子量(M_n)约为 5000g/mol。结果表明:使用 $CuBr$ 作催化剂,聚合反应受控程度不高;用 $CuCl$ 作催化剂时能够较好地控制聚合反应;溴化引发剂比氯化引发剂能更快地引发聚合。

张娟^[12]以三甲氧基硅烷为引发剂、MMA 为单体,在 SiO_2 表面接枝 MMA。研究表明,聚合体系以 $CuCl$ 为催化剂、DMF 为溶剂、Bpy 为配体或以二甲苯为溶剂、PMDETA 为配体时,聚合反应具有良好的可控性。通过差示扫描量热仪(DSC)、TGA 对

反应产物进行分析表征,结果表明聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/ SiO_2 的热性能大幅度提高。TEM、动态光散射(DLS)分析结果表明,复合粒子在有机溶剂中的分散性提高。

Wei 等^[13]先用溴端基修饰硅烷化 SiO_2 纳米颗粒,然后通过共价偶联将叠氮基接枝到其表面,合成了 3-溴丙基丙酸酯;再通过铜介导的点击化学和溴表面引发的 ATRP,使合成的材料与叠氮改性的 SiO_2 纳米粒子反应。通过 TEM、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X 射线光电子能谱仪(XPS)和 TGA 对官能化 SiO_2 纳米颗粒进行分析和表征。

Peng 等^[14]通过纳米 ZnO 颗粒表面的羟基将 BiBB 固定在 ZnO 颗粒表面作 ATRP 引发剂,引发甲基丙烯酸聚乙二醇酯(PEGMA),得到含有多功能端基的聚甲基丙烯酸聚乙二醇酯(PPEGMA)聚合物壳的改性纳米粒子。

1.2 在无机纳米粒子表面接枝共聚物

用 ATRP 法改性的纳米粒子,其聚合物的末端都是用卤素原子封端,这使得改性纳米粒子可以用末端卤素原子为引发点接枝其他单体,从而使改性纳米粒子具有多种性能。

He 等^[15]通过两步铜介导的 ATRP 法成功制备了超顺磁性氧化铁纳米粒子(SPION)。聚(甲基丙烯酸 2-(二甲基氨基)-乙酯)(PDMAEMA)和 PPEGMA 使用“主链接枝”法^[16]从纳米颗粒表面逐渐生长并形成链段将纳米粒子包裹。通过 FT-IR、DLS、TGA 对产物进行表征,并对复合粒子进行了磁性能细胞毒性体外 pH 敏感药物释放行为分析。结果表明,改性 Fe_3O_4 纳米颗粒具有良好的水溶性、生物相容性以及较低的细胞毒性。

Shanmugharaj 等^[17]以 $CuCl$ 、PMDETA 为催化体系,苯甲醚为溶剂,在纳米 SiO_2 表面接枝苯乙烯和丙烯腈,制备聚合物分子刷。TGA 与核磁共振氢谱(1H -NMR)分析表明,纳米颗粒与 ATRP 引发剂形成共价键。TEM 与 DLS 分析表明,接枝后的纳米 SiO_2 粒子在有机溶剂中分散相对均匀,且接枝到纳米 SiO_2 颗粒上的共聚物表现出比游离共聚物更高的玻璃化转变温度。

为提高纳米 TiO_2 在聚偏氟乙烯(PVDF)铸膜中的分散性,陈会萍^[18]用硅烷偶联剂 KH550 将引发剂固定在纳米 TiO_2 表面,以 $CuBr$ 为催化体系、Bpy 为配体,通过 ATRP 法将 MMA 和磺基甜菜碱甲基丙烯酸甲酯(SBMA)接枝在 TiO_2 表面制备出 TiO_2 -(PMMA-co-PSBMA)。接枝改性后的纳米

TiO₂ 在铸膜液中有良好的分散性,提高了 PVDF 复合膜的亲水性,使改性 TiO₂ 可以稳定地分散在 PVDF 膜基体中,提高了 PVDF 膜的渗透通量和抗污染性能。

Xiong 等^[19]使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷将 BiBB 锚定在纳米 TiO₂ 表面,然后通过 ATRP 法将 MMA 和甲基丙烯酸 2-羟乙酯接枝到纳米 TiO₂ 表面,制备 TiO₂-聚合物纳米复合材料。通过 XPS、FT-IR、¹H-NMR、GPC 和 TGA 对产物进行分析和表征。结果表明,共聚物链成功接枝到 TiO₂ 表面。表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)法为制备 TiO₂-聚合物纳米复合材料开辟了新的途径。

2 反向原子转移自由基聚合法在无机纳米粒子表面接枝聚合物中的应用

传统 ATRP 体系中的卤素引发剂通常有毒,且反应体系中的催化剂,如 CuCl 价格昂贵,在空气中极易被氧化而失去活性^[20]。针对这些缺点,Xia 等^[21]提出了新的引发体系。反向原子转移自由基聚合(RATRP)法用传统引发剂,如偶氮二异丁腈(AIBN)代替卤化物,用稳定的氧化态催化剂代替原来的还原态催化剂。

郭爽等^[22]先用硅烷偶联剂硅烷化纳米 SiO₂,通过 RATRP 法制备出 SiO₂/PMMA 复合粒子并确定了硅烷偶联剂的最佳用量为 10%(质量分数)。FT-IR 和 TGA 分析表明,PMMA 成功接枝到纳米 SiO₂ 粒子表面。通过 TEM 观察了纳米 SiO₂ 和 SiO₂/PMMA 复合粒子在乙醇中的分散情况,结果表明接枝后的纳米 SiO₂ 粒子分散性提高。

赵淑芳^[23]用硅烷偶联剂 KH570 偶联纳米 SiC 粒子后,以 FeCl₃ 与三苯基膦(PPh₃)、CuCl₂ 与邻菲罗啉(O-phen)为催化体系,用 RATRP 法在 SiC 表面接枝丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)。结果表明:以 CuCl₂/O-phen 为催化体系、AM 为单体时,改性的纳米 SiC 悬浊液较好;当 AM 添加量为 4%(质量分数)时悬浊液稳定性最佳。

Wang 等^[24]将过氧化基团引入羟基磷石灰(HAP)制备具有过氧化物基团的 HAP(ROO-HAP),然后在环己酮中加入 ROO-HAP,在氮气气氛下加入 CuCl₂、MMA 和 PMDETA,用 RATRP 法制备 HAP-g-PMMA 复合粒子。结果表明:接枝的 PMMA 使 HAP 纳米颗粒在 MMA 单体中具有优异的分散性;随着 PMMA 含量的增加,HAP-g-PMMA 复合粒子在 MMA 中的分散性和 HAP-g-

PMMA/PMMA 复合材料的抗压强度得到显著改善。

3 电子转移生成催化剂原子转移自由基聚合法在无机纳米粒子表面接枝聚合物中的应用

Jakubowski 等^[25]采用还原剂与体系中的氧化态过渡金属,代替了原有的传统自由基引发剂。由于还原剂只会与氧化态过渡金属反应且不产生自由基,这样不与单体或卤代烷反应,就不会影响到有机卤化物和氧化态金属的可逆反应。更为重要的是,还原剂有耗氧的作用,因此整个体系不必进行除氧操作。

Tang 等^[26]通过铁(Ⅲ)介导的原子转移开发了固体表面改性的新方法,以六水合氯化铁(FeCl₃·6H₂O)为催化剂、PPh₃ 为配体、抗坏血酸(VC)为还原剂,在 DMF 中通过电子转移生成催化剂原子转移自由基聚合(AGET ATRP)法在直径为 80nm 的纳米球(CTSNS)上接枝 MMA。GPC 分析结果表明,随着时间的延长,游离聚合物单体转化率提高,最高达 84.8%,制备的游离聚合物的相对分子质量分布在 1.30~1.38。因此,铁(Ⅲ)介导的 AGET ATRP 不仅可以在氧存在下进行,且不损害受控“活”自由基的聚合特性。

Zhang 等^[27]通过 AGET ATRP 法在 SiO₂ 表面接枝 MMA,并探究了配体和单体含量对 PMMA 核壳厚度的影响。TEM 和场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析表明:合成的产物具有核-壳结构,通过简单地调节单体或配体的量可以容易地调节 PMMA 核壳的平均厚度;通过改变核壳厚度,能将 PMMA 相对分子质量从 37800g/mol 调至 62400g/mol,聚合物分散性指数为 1.213~1.473。

4 电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合法在无机纳米粒子表面接枝聚合物中的应用

在 AGET ATRP 的基础上只需要加微量的 Cu(Ⅱ)和一定量的还原剂,反应过程中生成的 Cu(Ⅱ)被不断还原为有活性的 Cu(Ⅰ)。该方法明显降低了 Cu(Ⅱ)的用量,且能使用环境友好型还原剂。这一体系称为电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET ATRP)^[28]。

Zhao 等^[29]通过 ARGET ATRP 法在 SiO₂ 表面接枝 MMA 和低聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸

酯[PO(EO)_nMA]单体,并成功制备了SiO₂-PMMA-b-PO(EO)_nMA微球。一系列表征分析表明,两亲性嵌段共聚物接枝到SiO₂颗粒表面,且制备的SiO₂具有分层的纳米多孔结构。PMMA-b-PO(EO)_nMA共聚物模板的梯度亲水性促进钛酸四丁酯(TBT)分子沿着PO(EO)_nMA到PMMA链段的水解,从而调节芯和壳之间的空间距离。

Cheesman等^[30]通过ARGET ATRP法在直径120nm的SiO₂颗粒上接枝聚[2-(二乙基氨基)乙基甲基丙烯酸酯],制备了聚[2-(二乙基氨基)乙基甲基丙烯酸酯]刷改性SiO₂杂化物。改性SiO₂杂化物颗粒的流体动力学直径取决于溶液pH,这与聚[2-(二乙基氨基)乙基甲基丙烯酸酯]刷子多元性质薄弱有关。当低于聚[2-(二乙基氨基)乙基甲基丙烯酸酯]的解离常数时,改性SiO₂杂化物颗粒的流体动力学直径随着pH降低而增加,这是聚[2-(二乙基氨基)乙基甲基丙烯酸酯]刷子质子化、重排和溶剂吸收的结果。

5 结语

采用ATRP、RATRP、AGET ATRP、ARGET ATRP等方法在无机纳米粒子表面接枝改性,均能有效地控制纳米复合粒子的粒径及其分布,改善了纳米粒子易团聚的现象。由于接枝聚合物的相对分子质量分布窄,链段的规整度高使得纳米粒子改性后能较好地发挥聚合物的性能,而且还提高了无机纳米粒子在复合材料中的分散性以及相容性,使纳米粒子的优点在材料中得到充分的发挥,拓宽了无机纳米粒子的应用领域。ATRP法能有效地控制产物的相对分子质量及其分布,且反应条件简单易控,是一种极具前景的聚合方法。

参考文献

- [1] 张立德.纳米材料[M].北京:化学工业出版社,2000:39-50.
- [2] 戴立威.高分子/纳米金彩虹薄膜的制备及其智能调控变色的研究[D].北京:中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所),2017.
- [3] 邓先模,李孝红.生物医用高分子在癌症药物治疗中的应用[J].高分子通报,1999(3):94.
- [4] 卢桂霞.碳纳米管/聚合物复合材料的热敏电阻特性研究[D].沈阳:沈阳建筑大学,2011.
- [5] 陈耀燃,林勇,陈义中,等.静电自组装制备交联聚苯乙烯纳米微球/石墨烯杂化填料(PS@rGO)及其在丁苯橡胶中的应用研究[J].高分子学报,2016(12):1724-1734.
- [6] 贾巧英,马晓燕.纳米材料及其在聚合物中的应用[J].塑料科技,2001(2):6-10.
- [7] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(20): 5614-5615.
- [8] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process[J]. Macromolecules, 1995, 28(23): 7901-7910.
- [9] Matyjaszewski K, Patten T E, Xia J. Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene[J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(4): 674-680.
- [10] 范保林. ATRP法在纳米SiO₂表面接枝聚合物及其应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010.
- [11] Huang C, Tassone T, Woodberry K, et al. Impact of ATRP initiator spacer length on grafting poly(methyl methacrylate) from silica nanoparticles[J]. Langmuir, 2009, 25(23): 13351-13360.
- [12] 张娟. 通过原子转移自由基聚合方法制备结构可控的PMMA/SiO₂复合粒子[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [13] Wei L, Xu Y, Yang Z, et al. Silica nanoparticles functionalized via click chemistry and ATRP for enrichment of Pb(II) ion[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 485.
- [14] Peng X, Chen Y, Li F, et al. Preparation and optical properties of ZnO@PPEGMA nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(16): 7158-7163.
- [15] He X, Wu X, Cai X, et al. Functionalization of magnetic nanoparticles with dendritic-linear-brush-like triblock copolymers and their drug release properties[J]. Langmuir, 2012, 28(32): 11929-11938.
- [16] Berger S, Synytska A, Ionov L, et al. Stimuli-responsive bi-component polymer janus particles by "grafting from"/"grafting to" approaches[J]. Macromolecules, 2008, 41(24): 9669-9676.
- [17] Shanmugaraj A M, Bae J H, Nayak R R, et al. Preparation of poly(styrene-co-acrylonitrile)-grafted multiwalled carbon nanotubes via surface-initiated atom transfer radical polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45(3): 460-470.
- [18] 陈会萍. ATRP接枝TiO₂对PVDF微滤膜性能影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- [19] Xiong L, Liang H, Wang R, et al. A novel route for the synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) grafted titania nanoparticles via ATRP[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(5): 1017-1021.
- [20] Wang G, Zhu X, Cheng Z, et al. Reverse atom transfer radical polymerizations of methyl methacrylate with FeCl₃/pyromellitic acid[J]. European Polymer Journal, 2003, 39(11): 2161-2165.