

静电组装法在 SiO₂ 表面构筑高分子刷的合成及表征*

史博^{1,2**} 黄军左¹ 张运生³ 梁亮¹

(¹ 茂名学院化工与环境工程学院 茂名 525000)

(² 华南理工大学材料学院 广州 510640)

(³ 中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘要 以对2-溴异丁酸-2'-(对磺苯基)乙酯为引发剂引发苯乙烯发生原子转移自由基聚合,得到的聚合物与NaOH反应转化为端基为磺酸钠的PS(PS-SO₃Na).然后采用静电组装方法将PS-SO₃Na与表面正离子化的SiO₂胶体(SiO₂-CBAFS)进行静电组装,得到表面构筑了高分子刷的SiO₂胶体/粉体.采用IR、¹H-NMR、TG、TEM、AFM、GPC和表面水接触角对组装体系进行结构表征、组装量和部分组装规律研究.结果表明,采用对2-溴异丁酸2'-(对磺苯基)乙酯为引发剂可以制备完全端磺酸基的PS-SO₃Na,并且采用静电组装法在SiO₂颗粒表面可构筑组装量高达34.4%的高分子刷,有效的提高了高分子刷的组装量;TEM观察下在SiO₂胶体颗粒外围可见白色晕圈,PS-SO₃Na刷的存在明显改善了SiO₂胶体颗粒的分散状态;当样品润洗溶剂由THF变换为H₂O时,自组装单层膜的表面水接触角下降幅度小于4°;综合TG、AFM和表面水接触的测试结果发现,用于组装的PS-SO₃Na分子量介于 $1.5 \times 10^4 \sim 3.6 \times 10^4$ 时,溶液浓度介于 $2.5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ mol/L时,SiO₂颗粒具有较好的表面修饰效果.

关键词 高分子刷, 静电组装法, 组装行为, SiO₂

采用高分子刷对无机纳米颗粒进行表面修饰可以提高颗粒的表面润湿性、吸附性及其在有机体系中的分散性^[1,2].关于高分子刷的研究始于1991年Milner^[3]的报道,而国内该方面的报道始于2003年^[4],直到2004年高超^[5]等才开始了单纯的超支化聚合物刷的研究,但目前国内从事该方面的研究依然较少,且大多为跟踪研究.目前已见报道的在无机纳米颗粒表面构筑高分子刷的方法通常采用共价键合法在粉体表面生长出高分子刷,但该方法在聚合体系中易形成均聚物和接枝率低的问题^[6],因此如用一种既能克服共价键合法存在的缺陷又简便易行的方法在无机纳米颗粒表面构筑高分子刷,将具有一定的理论意义和应用前景.

利用超分子自组装技术制备纳米材料是近几年才发展起来的新兴技术,该法制备得到的纳米材料具有强大的内聚力,因此结构稳定^[7].超分子自组装中正负离子间的静电力是一种强的识别原动力,采用这种相反电荷组分之间的静电吸引力为组装原动力得到的有机-无机层层自组装复

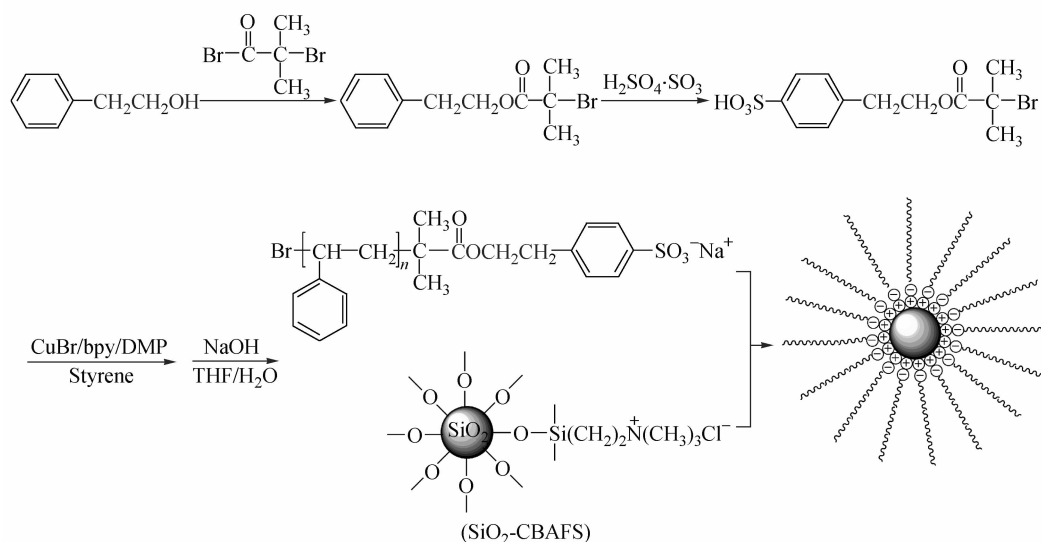
合膜为该法应用的代表性产品,以及采用聚电解质等多活性位点的化合物对带电或中性胶体颗粒进行稳定,但胶体溶液中加入聚电解质等多官能团化合物不能对颗粒起到很好的表面修饰及分散效果,并且通过相反电荷之间的相互作用形成的多层膜也不具有高分子刷单层膜的有序性.

采用静电组装法在胶体或颗粒表面构筑高分子刷的研究方向上,Berret^[8]将表面带有负离子的CeO₂与丙烯酸三甲胺乙酯-丙烯酰胺嵌段共聚物进行静电组装,并称在纳米团簇外部形成了高分子刷层.但这种组装方法在团簇体外围形成的聚丙烯酸三甲胺乙酯高分子刷层密度很低,因此仍不能够达到对CeO₂颗粒表面良好修饰的目的.

受以上研究思路启发,本课题组采用静电组装法在表面正离子化SiO₂颗粒表面(SiO₂-CBAFS)构筑了末端单磺酸基高分子刷^[9],而本文亦在原有实验方法上改进,获得了具有较高组装密度及良好分散的SiO₂高分子刷(示意图1),通过研究聚合物分子量、溶液浓度对组装量及外界环境对自组装单层膜表面水接触角的影响揭示

* 2009-09-10 收稿,2009-11-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 10676009)和茂名学院基金(基金号 2009b3)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: shibosut@yahoo. cn

doi:10. 3724/SP. J. 1105. 2010. 09312

Scheme 1 Synthesis route of polymer brushes constructed on SiO_2

组装规律.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本实验采用的试剂均为分析纯. 采用德国 Bruker 公司的 Advance-400 核磁共振谱仪和 Magna-IR760 红外光谱仪表征化合物的结构; 采用美国 Waters 公司的 GPC-2410 测定聚合物分子量; 采用德国 Netzsch 公司的 TGA-209F₁ 研究粉体的组装量; 采用荷兰 Philip 公司的 TEM-400 进行颗粒分散情况观察; 采用美国 Veeco 公司的 AFM-3100 研究硅片的表面拓扑形貌, 扫描速度 3 Hz; 采用日本 Kyoco 公司的接触角测定仪研究硅片表面的亲水性变化情况 (以 10 次测量结果平均值为准).

1.2 实验过程

1.2.1 2-溴异丁酸 2'-(对磺苯基)乙酯的合成及表征 由恒压滴液漏斗向三乙胺 (2.238 g, 0.022 mol)、苯乙醇 (2.493 g, 0.02 mol) 的 THF 溶液中滴入 2-溴异丁酰溴 (5.628 g, 0.024 mol), 滴加完毕后室温密闭反应 24 h. 反应结束后滤出反应液中的白色沉淀并用 THF 洗涤沉淀 (30 mL $\times$ 3), 合并有机相, 减压蒸除溶剂, 得到的黄色油状物为 2-溴异丁酸 2'-苯乙酯. 产物经硅胶提纯, 产率为 72%, 用 TLC 检测 (正己烷: 乙酸乙酯 = 5: 1, R_f = 0.4).

由恒压滴液漏斗向 2-溴异丁酸 2'-苯乙酯 (8.1 g, 0.03 mol) 中缓慢滴入发烟硫酸 (10.08 g,

0.033 mol), 并用冰水对反应液进行冷却. 滴加完毕后缓缓升温至 50℃, 反应 3 h; 再升温至 80℃, 反应 9 h. 反应完毕后, 将冷至室温的反应液倒入 0℃ 的饱和 NaCl 的水溶液中剧烈搅拌 10 min, 将其进行过滤得到黑褐色晶体. 将晶体用 CH_2Cl_2 洗涤 3 次后于 60℃ 条件下真空干燥 12 h, 得到的黑色晶体为 2-溴异丁酸 2'-(对磺苯基)乙酯, 产率为 35%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, δ): 10.8 (1H, $-\text{SO}_3\text{H}$), 7.50 (2H, HSO_3CCHCH), 7.20 (2H, CHCHCCH_2), 4.31 (2H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.92 (2H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.83 [6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$].

1.2.2 PS- SO_3Na 的合成及表征 50 mL 反应瓶中依次加入 CuBr、bpy、2-溴异丁酸 2'-(对磺苯基)乙酯 (CuBr: bpy: 2-溴异丁酸 2'-(对磺苯基)乙酯 = 1: 3: 1)、配方比的苯乙烯及少量 DMF, 然后抽真空一充氮气循环 5 次, 排出体系中残留的氧, 密闭反应体系并于 110℃ 下反应 38 h. 将得到的反应液溶于少量的氯仿中, 过 Al_2O_3 柱, 甲苯为淋洗剂. 收集淋洗液并向其中加入大量的甲醇, 收集得到的淡黄色沉淀 (PS- SO_3H) 于真空干燥箱中干燥. 将干燥的 PS- SO_3H (1 g) 溶于 THF (20 mL) 与水 (3 mL) 的混合溶液中, 加入适量 NaOH 后于 60℃ 反应 5 h, 然后反应液经甲醇沉淀, 收集产物 (PS- SO_3Na), 干燥并保存备用.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.63 ~ 7.33 (4H, $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 7.27 ~ 6.29 (7.15H, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 4.12 (H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}$), 2.03 ~

1.67(143H, CH₂CHC₆H₅CH₂), 1.67 ~ 1.00(286H, CHCH₂CH), 0.95 ~ 0.72(6H, C(CH₃)₂).

1.2.3 自组装粉体(SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na)的制备 单口烧瓶中加入 TEOS (2.08 g, 0.01 mol), 无水乙醇 (18.7 g, 0.39 mol) 后于 (50 ± 2) °C 条件下磁力搅拌 30 min, 然后向烧瓶中缓慢滴入含氨水 (0.0585 g, 0.0017 mol) 的水溶液 (9.648 g, 0.536 mol). 滴加完毕后将反应液于 (70 ± 2) °C 条件下水解 3 h, 密封待用^[10]. 单口烧瓶中加入 CBAFS (6.974 g, 0.01 mol) 并加热至 (50 ± 2) °C, 此时将制备好的 SiO₂ 溶胶滴入, 滴加完毕后于 (70 ± 2) °C 条件下反应 3 h, 冷却至室温, 置于冰箱中保存备用. 将 SiO₂-CBAFS 溶胶 (2 g) 滴加到不同浓度及分子量的 PS-SO₃Na 的 THF (40 mL) 溶液中, 滴加完毕后继续磁力搅拌 1 h, 然后静置 24 h. SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 粉体的纯化参见文献[9].

1.2.4 自组装单层膜的制备 将 2 cm × 3 cm 硅片于 piranha 溶液 (90 °C) 中煮 30 min 后取出, 用去离子水反复冲洗硅片并用 N₂ 吹干. 然后将清洁的干燥硅片浸入 SiO₂-CBAFS 溶胶中, 静置 24 h. 将硅片取出后, 用无水乙醇对其进行表面清洗并用 N₂ 吹干, 得到 Si/SiO₂-CBAFS. 再将 Si/SiO₂-CBAFS 浸入预先配制好的不同浓度的 PS-SO₃Na 的 THF 溶液中静置 24 h, 将其取出后按照需求对其处理并用 N₂ 吹干, 得到 Si/SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 自组装单层膜.

2 结果与讨论

2.1 SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 的结构及组装量研究

本文对抽提纯化后的 SiO₂, SiO₂-CBAFS, SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 3 种粉体进行了红外表征, 对比了在不同浓度的 PS-SO₃Na (分子量为 47000) 的 THF 溶液中组装得到的 SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 粉体的 IR 谱图, 如图 1 所示. SiO₂-CBAFS 红外谱图于 3447 cm⁻¹ 处 Si—OH 的特征吸收峰强度较 SiO₂ 对应位置明显减弱, 而 2928、1490 cm⁻¹ 处烷基吸收峰强度相对增强, 表明 CBAFS 与 SiO₂ 表面 Si—OH 反应, 从而减少了 Si—OH 总量, 相应的 Si—OH 吸收峰强度减弱, 烷基峰增强. 曲线 (a)、(b)、(c) 于 2928 和 1457 cm⁻¹ 处甲基和亚甲基伸缩振动和弯曲振动峰强度比未组装之前的 SiO₂-CBAFS 增强, 并且于 755

和 700 cm⁻¹ 处出现苯环的特征吸收峰, 表明 PS-SO₃Na 已经组装到 SiO₂-CBAFS 上. 并且当 PS-SO₃Na 溶液浓度依次增加时, 曲线 (a)、(b)、(c) 于 3421 cm⁻¹ 处 Si—OH 吸收峰强度与 2928 cm⁻¹ 处甲基和亚甲基的吸收峰高之比依次减小, 由此推测出 (a) 样品表面的高分子刷组装量最大, 而 (c) 最小. 观察对应的粉体组装前后 TG 曲线 (图 2), 当 PS-SO₃Na 的 THF 溶液浓度为 2.5 × 10⁻⁵ mol/L (a) 时, 聚合物组装量为 34.4%, 高于目前常见的采用共价键合法在 SiO₂ 表面构筑的高密度高分子刷的总量 ($M_n = 2.4 \times 10^4$, 构筑量约 16%)^[11,12], 因此以静电组装的方法可以在无机纳米颗粒表面构筑高密度的高分子刷. 当聚合物溶液浓度为 5 × 10⁻⁵ mol/L (b) 和 10 × 10⁻⁵ mol/L (c) 时, 其组装量分别为 27.4%, 22.1%, 与红外光谱得到的规律相一致. 红外和热失重研究结果表明, 当聚合物分子量一定时, 溶液浓度增加不利于 SiO₂-CBAFS 表面高分子刷的构筑.

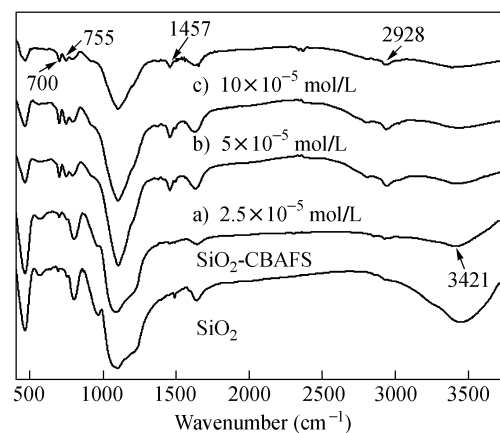


Fig. 1 IR spectra of SiO₂, SiO₂-CBAFS and SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na

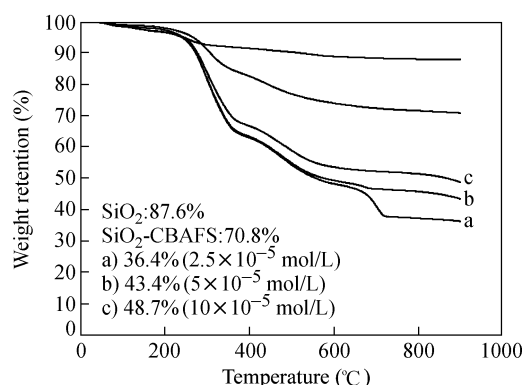


Fig. 2 TG curves of SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na

2.2 SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 的微观形貌分析

高分子刷用途之一为对颗粒进行表面修饰,防止颗粒之间的粘连团聚.由图 3(a)中可见, SiO₂ 胶体颗粒粒径较小且均一^[10](约 10 nm),但局部放大图中颗粒与颗粒之间粘连严重,因此须对其进行表面修饰以提高分散性;图 3(b)图中经过偶联剂表面改性得到的 SiO₂-CBAFS 胶体颗粒虽然粘连情况有所降低,但 TEM 中仍可见未分散的团聚结构,这与 Piers^[13]的关于氨基硅烷偶联剂改性 SiO₂ 存在修饰效果——即分散性不够理想的研究结果相一致;而图 3(c)中组装了 PS-SO₃Na ($M_n = 2.9 \times 10^4$, 2.5×10^{-5} mol/L)的 SiO₂-CBAFS 胶体颗粒具有非常好的分散性,颗粒以单分散的形式存在(约 34 nm).并且由局部放大图可见单分散的 SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 颗粒表面均包裹了一层白色的晕圈(约 12 nm),即为高分子刷层,厚度均匀,并且相邻的颗粒由高分子刷阻隔而呈分散状态.但本文中用于 TEM 测试的样品

未经染色,所以 TEM 下 SiO₂ 表面的刷状结构不是很明显.本课题组在前期的研究工作中^[9]采用两步法合成了端磺酸基聚苯乙烯(PS-NH-SO₃Na)并利用静电组装法在颗粒表面构筑了高分子刷,但其对粉体的分散效果不如本文合成的 PS-SO₃Na 的分散和防团聚效果明显.这主要是经由原子转移自由基聚合和亲核取代两步法合成的 PS-NH-SO₃Na 中有部分非端磺酸基 PS 存在(由于采用溴化苄为引发剂,得到的聚合物为非 100% 溴端基聚合物,即有部分死聚物存在,因此经亲核取代得到的聚合物也非 100% 端磺酸基聚合物),而组装液中存在的部分非端磺酸基 PS 影响了 SiO₂-CBAFS 与 PS-NH-SO₃Na 的组装效果,因此得到的高分子刷密度和分散效果相对较差.在此研究基础上,本文合成的 100% 端磺酸基的 PS-SO₃Na 组装效率高,对颗粒的防团聚效果明显.

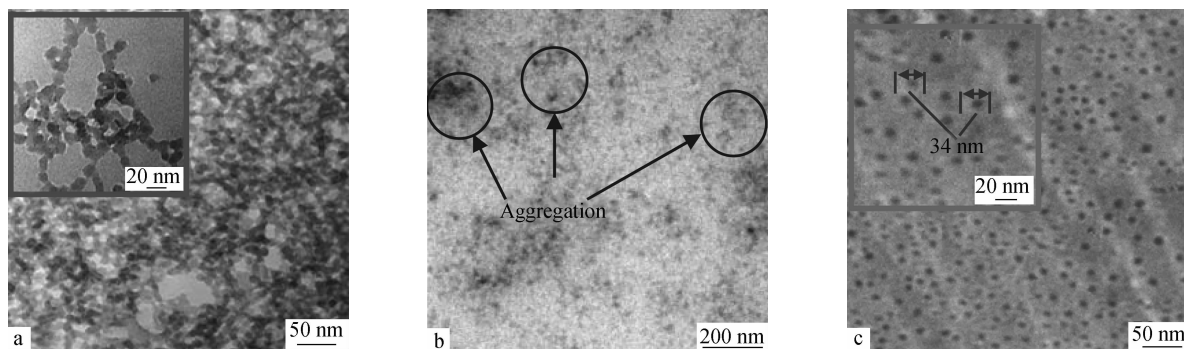


Fig. 3 TEM images of SiO₂ (a), SiO₂-CBAFS (b) and SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na (c)

The solution concentrations and M_n of PS-SO₃Na is 2.5×10^{-5} mol/L and 2.9×10^4

2.3 SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 自组装单层膜的环境刺激响应性研究

表面接触角在研究物质表面性质及修饰效果方面具有非常重要的意义,已见报道的研究中大多用接触角测定对基材表面形成的高分子刷的表面性能进行评价^[14].由表 1 可见,洁净的硅片(No.0)表面水接触角为 15°;当沉积上 SiO₂-CBAFS 以后(No.1),Si 片的表面形貌有所起伏,并在 SiO₂ 粒子表面憎水烷基的共同作用下使其表面的水接触角增大至 45.7°.在 Si/SiO₂-CBAFS 上组装了 PS-SO₃Na 以后, Si/SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na (No.2、3、4、5)的表面水接触角均大于 45.7°,但小于纯 PS 膜的水接触角(82°)^[15].这是由于基材表面组装的聚合物分子链存在伸展度及

覆盖率的限制,即 Si/SiO₂-CBAFS 上的 PS-SO₃Na 刷的数量和有序度将制约 Si/SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 的亲水性,因而本研究得到的实验数据小于纯 PS 膜的水接触角. Si/SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 用 THF 浸泡后,未组装的 PS-SO₃Na 已经除去,并且如果只是聚合物简单堆积在颗粒表面,则表面水接触角会随浓度的增加最终增加到 82°.

由表 1 中可见,当聚合物溶液浓度高于 2.5×10^{-5} mol/L 时, Si/SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 的表面水接触角除 B 列中 No.2 样品外均随浓度增加依次减小.聚合物稀溶液理论结合 No.2 样品在不同浓度 PS-SO₃Na 中的 AFM 图片(图 4)能够较好的解释上述规律. Si/SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na 处于聚合物稀溶液中,当 PS-SO₃Na 溶液浓度小于一

定值时,分子链以相对伸展的无规线团形式存在,彼此之间互不干扰,聚合物溶液浓度增加将不影响无规线团尺寸.此时溶液浓度越高,基材表面组装上的无规线团越多,形成的高分子刷密度越高越伸展,相应样品的平均粗糙度越大,如图4中(b)、(c)所示,A样品($\text{Si}/\text{SiO}_2\text{-CBAFS}$)平均粗糙度为2.1 nm,B样品的平均粗糙度为3.8 nm,C样品平均粗糙度为4.4 nm.据报道,采用共价键合法在平面基材上构筑高分子刷,膜厚为9 nm,聚合物分子量为 1.2×10^4 时,其表面粗糙度增加约为1.3 nm^[16],而本文AFM的测量数据优于该报道;当 $\text{PS-SO}_3\text{Na}$ 溶液浓度超过一定数值时,无规线团卷曲程度随溶液浓度增加,较多的聚合物末端磺酸基被包埋,因此基材表面组装的无规线团数量减少且呈收缩状态,组装在基材表面的聚

合物分子链呈现一种铺展状态,如图4中(d)所示,其平均粗糙度仅为1.2 nm,表明该浓度的聚合物溶液已经不适合颗粒/基材表面高分子刷的构筑.随着分子量增加,表中No.3、4、5样品表面水接触角在各列中依次下降,其原因与溶液浓度对表面水接触角影响近似.此外,在图4(a)、(b)、(c)、(d)中可见部分区域存在团聚现象.一方面是由于平面基材表面的高分子刷伸展程度不同将导致一定程度的微观聚集形态^[17].另一方面,本实验直接将 $\text{SiO}_2\text{-CBAFS}$ 沉积在Si片上,由图3(b)中可见 $\text{SiO}_2\text{-CBAFS}$ 颗粒存在一定程度的团聚,而 $\text{PS-SO}_3\text{Na}$ 组装在 $\text{Si}/\text{SiO}_2\text{-CBAFS}$ 的表层上(既有团聚颗粒也有非团聚颗粒),两方面的因素叠加使得部分区域的尺寸偏大.但这种尺寸的增大在溶液组装体系则不存在,如图3(c)所示.

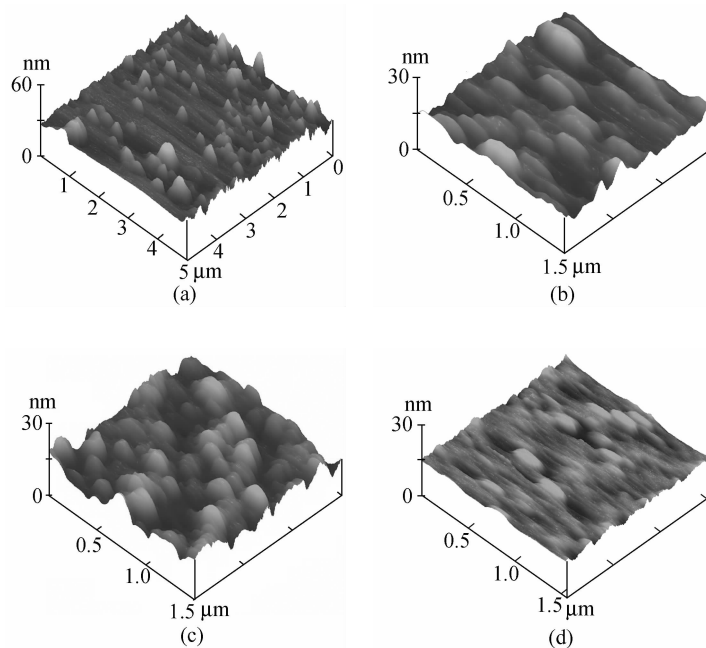


Fig. 4 AFM images of $\text{Si}/\text{SiO}_2\text{-CBAFS}/\text{PS-SO}_3\text{Na}$ at the concentrations of 0 mol/L (a), 2.5×10^{-5} mol/L (b), 5×10^{-5} mol/L (c) and 10×10^{-5} mol/L (d)

由上述分析及表1可见,聚合物溶液浓度及分子量不同,组装于 $\text{Si}/\text{SiO}_2\text{-CBAFS}$ 上的分子链聚集态也不同,因此表观形貌也会有所不同,相应的形成的高分子刷的高度亦不同,接触角也不同(接触角的高低反映了高分子刷的覆盖及伸展程度).若要在颗粒表面构筑较高密度及伸展形貌的高分子刷,应保证样品的接触角数值应尽可能接近 82° ,因此表1中聚合物的分子量应介于 $1.5 \times 10^4 \sim 3.6 \times 10^4$ 之间,聚合物溶液浓度应介于 $2.5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ mol/L之间为宜.

关于高分子刷的外界环境刺激响应特性的相关研究报道较多,并且利用嵌段高分子刷的刺激响应特性可作为“化学大门”使用^[15].但线型高分子刷的刺激响应特性主要由于高分子刷的密度不高,导致高分子刷在外界环境变化时有较强的收缩空间所致.本文研究的主要目的为获得高组装量即高密度的高分子刷,因此采用表面水接触角测试考察了静电组装法构筑的高分子刷的密度.表1中No.2、3、4、5所示的b处理方法均较a处理方法的表面水接触角出现不同程度的下降.这

主要是由于样品经 PS 的不良溶剂——水浸泡后,表面的线形高分子刷收缩使得刷层变薄,所以各样品的表面水接触角均有不同程度的下降,但下降的幅度不大,均在 4° 范围内变化,远远低于已见文献报道数值,也远低于前期研究中在 THF 及水、乙醇交替刺激下样品表面水接触角 16° 左右

的下降^[9]. 本文高分子刷耐环境能力的提高由于采用改进方法合成的 PS-SO₃Na 为 100% 端磺酸基聚合物,其与 SiO₂ 颗粒组装效率高,形成的高分子刷密度高. 当外界环境变化时,高分子刷可供调整的空间少,表面水接触角数值下降小. 该结果验证了本文得到的高分子刷具有高组装密度.

Table 1 Water contact angles of Si/SiO₂-CBAFS/PS-SO₃Na at different M_n and molar concentrations of polymer solution and environments

No.	$M_{n, GPC}$ (1×10^3)	M_w/M_n	Water contact angles ^a ($^\circ$) / Water contact angles ^b ($^\circ$)				
			Si	Si/SiO ₂ -CBAFS	Si/SiO ₂ -CBAFS/PS-SO ₃ Na		
					A (2.5×10^{-5} mol/L)	B (5×10^{-5} mol/L)	C (10×10^{-5} mol/L)
0	—	—	15	—	—	—	—
1	—	—	—	45.7	—	—	—
2 ^a /2 ^b	15	1.42	—	—	66.2/62.4	68.1/65.4	65.9/63.1
3 ^a /3 ^b	29	1.45	—	—	79.2/76.5	75.5/72.0	74.5/70.9
4 ^a /4 ^b	36	1.39	—	—	74.0/70.7	69.9/68.1	68.7/68.2
5 ^a /5 ^b	47	1.36	—	—	71.4/69.5	68.9/—	68.0/—

^a Samples were immersed in THF for 24 h and rinsed with THF for three times; ^b The samples of * a were immersed in H₂O for 10 min

3 结论

本文通过改进的实验方法制备了 PS-SO₃Na, 提高了静电组装法在颗粒表面构筑高分子刷的组装效率,得到的自组装粉体组装量高达 34.4%, 得到组装粉体分散效果好. 自组装样品的表面水接触角数值 (79.2°) 与纯 PS 膜 (82°) 近似相等.

在外界环境刺激下,表面水接触角数值波动范围在 4° 以内,具有较好的环境耐受能力. 研究中发现,聚合物分子量或溶液浓度过高或过低均不利于基材表面高分子刷的构筑,当用于组装的聚合物分子量为 $1.5 \times 10^4 \sim 3.6 \times 10^4$ 时,溶液浓度介于 $2.5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ mol/L 时可获得具有较高组装密度及伸展程度的高分子刷.

REFERENCES

- Zhao H, Kang X, Liu L. *Macromolecules*, 2006, 38: 10619 ~ 10622
- Li Hongtu (李宏途), Zhang Hongwen (张宏文), Xu Yaxin (徐亚新), Zhang Kai (张开), Jin Xu (金旭), Zhou Xin (周鑫), Wang Jingyuan (王静媛). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2005, (7): 1381 ~ 1383
- Milner S T. *Science*, 1991, 251: 905 ~ 914
- Gu Guofang (顾国芳), An Pujie (安普杰). *High Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2003, 3: 1 ~ 5
- Gao Chao (高超), Qian Hui (钱卉), Wang Shoubai (王寿柏), Kong Hao (孔浩), Wang Shujun (王蜀珺), Yan Deyue (颜德岳). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (6): 884 ~ 888
- Li D, Lütt M, Fitzsimmons M R, Synowicki R, Hawley M E, Brown G W. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 8797 ~ 8804
- Harada A, Kataoka K. *Prog Polym Sci*, 2006, 31: 949 ~ 982
- Berret J F, Sehgal A, Morvan M, Sander O, Vancher A, Arian M. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 303: 315 ~ 318
- Shi Bo (史博), Zhang Yonghua (章永化), Shi Yaogang (石耀刚), Wang Jianhua (王建华). *Chem. J. Chinese Universities (高等学化学学报)*, 2008, (4): 862 ~ 864
- Lee D W, Ihm S K, Lee K H. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 83: 262 ~ 268
- Seino M, Yolomachi K, Hayakawa T, Kikuchi R, Kakimoto M K, Horiuchi S. *Polymer*, 2006, 47: 1946 ~ 1952
- Li D, Sheng X, Zhao B. *J Am Soc*, 2005, 127: 6248 ~ 6256
- Piers A S, Rochester C H. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 174: 97 ~ 103
- Wang Y, Hu S, Brittain W J. *Macromolecules*, 2006, 39: 5675 ~ 5678
- Yu W H, Kang E T, Neoh K G. *Langmuir*, 2004, 20: 8294 ~ 8300
- Hou S, Li Z, Li Q, Liu Z F. *Appl Surf Sci*, 2004, 222: 338 ~ 345
- Xu C, Wu T, Mei Y, Drain C M, Batteas J D, Beers K L. *Langmuir*, 2005, 21: 11136 ~ 11140

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER BRUSHES CONSTRUCTED ON SiO₂ SURFACES BY ELECTROSTATIC-ASSEMBLY

SHI Bo^{1,2}, HUANG Junzuo¹, ZHANG Yunsheng³, LIANG Liang¹

(¹ Institute of Chemical and Environmental Technology, Maoming University, Maoming 525000)

(² Institute of Materials Science and Engineering, South of China University and Technology, Guangzhou 510640)

(³ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Sodium sulfonate terminated polystyrene (PS-SO₃Na) was synthesized by atom transfer radical polymerization of styrene with 2'-(*p*-sulfohenyl)ethyl 2-bromoisobutyrate as initiator, and the resulting polymer reacted with NaOH. The initiator was synthesized from 2-phenylethanol and 2-bromoisobutyryl bromide. Polymer brushes constructed on the surface of cationically functionalized SiO₂ (SiO₂-CBAFS) were prepared via electrostatic-assembly between PS-SO₃Na and SiO₂-CBAFS. IR, ¹H-NMR, TG, TEM, AFM, GPC and water contact angle were used to characterize the structure, the assembly amount and the regularity of the assembly system. The results show that PS-SO₃Na can be synthesized with 2'-(*p*-sulfohenyl)ethyl 2-bromoisobutyrate successfully, the assembly efficiency is increased in some extent with the polymer terminated 100% sodium sulfonate, and the amount of polymer brushes assembled on the surface of SiO₂ is as high as 34.4%; white layers can be observed at the surface of SiO₂ colloid particles with TEM, and the dispersion of SiO₂ is modified obviously; the descent of water contact angles of the samples below 4° when the rinsed solvents altered from THF to H₂O; the decorate effect of SiO₂ is preferable when the molecular weight of PS-SO₃Na range from 1.5×10^4 to 3.6×10^4 and the molar concentration of polymer solutions range from 2.5×10^{-5} mol/L to 5×10^{-5} mol/L with the analysis of the results of TG, AFM and water contact angles.

Keywords Polymer brushes, Electrostatic-assembly, Assembly behavior, Silica particles