

甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯在硅片表面的 RAFT 接枝聚合*

李德玲^{1,2} 罗英武^{1**} 张冰姿¹ 李伯耿^{1**} 朱世平³

(¹ 浙江大学化学工程与生物化工系 聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027)

(² 唐山师范学院化学系 唐山 063600)

(³ Department of Chemical Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada L8S 4L7)

摘 要 将 3-(2-二硫代苯甲酸基丙酰氧基)丙基二甲甲基甲氧基硅烷化学键合于硅片表面,以甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯为单体,在硅片表面进行可逆加成-断裂链转移(RAFT)接枝聚合.X-射线光电子能谱仪证实聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯的共聚物(poly(MMA-co-St))都接枝到硅片表面.但 3 个体系表现出不同的性质,甲基丙烯酸甲酯的 RAFT 聚合可控性差,分子量比设计分子量大得多,分子量分布指数宽,接枝密度仅为 0.03 chains/nm²;苯乙烯均聚合的活性/可控性好,分子量分布窄,接枝密度提高到 0.21 chains/nm².共聚体系综合了两个均聚体系的优点,分子量分布较窄,接枝密度最高为 0.31 chains/nm²,聚合物膜厚随转化率、数均分子量基本呈线性增长.

关键词 表面改性,接枝聚合,RAFT 聚合,接枝密度

聚合物表面改性由于在吸附、粘附、润滑以及润湿方面的显著特点,广泛应用在微电子工业、润滑及生物材料等领域^[1~4].聚合物表面改性可通过物理吸附和化学吸附两种方法来实现.物理吸附是大分子通过氢键或范德华力吸附到基体表面^[5,6],是一可逆过程,聚合物膜在溶剂或外力作用下易于剥落.化学吸附是大分子以共价键的方式连接在基体表面^[7,8],分为“接枝到(grafting to)”和“由表面接枝(grafting from)两种”.前者是通过具有反应性基团的聚合物与功能化表面的化学反应接枝到基体表面,由于已接枝大分子链的空间阻碍,新的大分子很难再扩散到基体表面,接枝密度低;后者采用表面引发聚合反应,单体体积小、容易扩散到基体表面,发生链增长反应,接枝密度高.Pruker 和 Rühle^[9]把偶氮引发剂负载到硅胶表面,利用传统自由基聚合方法,引发苯乙烯聚合.但这种接枝聚合是不可控的,接枝聚合物的分子量分布宽.近期发展起来的可控自由基聚合(controlled radical polymerization,CRP),如原子转移自由基聚合(ATRP),氮氧自由基调控聚合(NMP),弥补了传统自由基聚合的缺陷,已成功应用于表面引发聚合.文献[10~12]报道了通过 ATRP,NMP 的方法,在硅片、纳米硅胶、纳米碳管

等表面上的苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的接枝.

RAFT 聚合是新发展起来的可控自由基聚合,与 ATRP、NMP 相比,单体选择范围广,因而引起人们广泛重视.RAFT 聚合已经应用在本体、溶液、乳液和细乳液聚合体系^[13~16].最近,Li 等^[17]报道了通过 RAFT 聚合对 SiO₂ 纳米粒子表面进行接枝改性的方法.首先将 RAFT 试剂偶联到硅球表面,由于所用的 SiO₂ 纳米粒子比表面很大,表面接枝的 RAFT-silane agent 的量足够大,以至于溶液中产生的自由基可以迅速转移到 SiO₂ 纳米粒子表面,进行 grafting from 接枝聚合.

本文尝试把 RAFT-硅烷偶联剂(3-(2-二硫代苯甲酸基丙酰氧基)丙基二甲甲基甲氧基硅烷)负载到硅片表面,分别以甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯为单体,在表面进行可逆加成-断裂链转移接枝聚合,旨在获得高接枝密度的聚合物改性硅片.在本体系中,硅片表面积近于零,表面接枝的 RAFT-silane agent 的量几近于零,如果溶液中不加入 RAFT 试剂,溶液中生成的自由基由于无法及时转移到硅片表面而迅速长大,其情景将类似于 grafting to,将会由于位阻而无法达到较高的接枝密度,这是我们所不希望的.因此,本文在溶液中

* 2006-08-09 收稿,2006-11-03 修稿 国家自然科学基金(基金号 20125617、20428605)资助项目;** 通讯联系人,

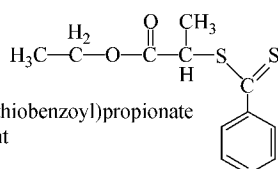
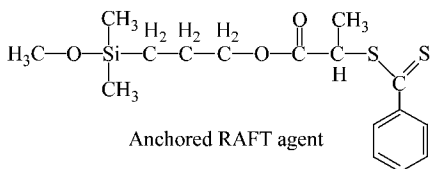
E-mail: yingwu_luo@zju.edu.cn; bgl@zju.edu.cn

加入 RAFT 试剂,旨在控制溶液中自由基链的链长,使其缓慢增长,以提高接枝密度.聚合反应在硅片表面(表相)和溶液中(体相)同时进行,硅片负载的 RAFT 试剂控制表相聚合反应,同时在溶液中采用与硅片负载的 RAFT 试剂活性相近的(2-二硫代苯甲酰基)丙酸乙酯控制体相的聚合反应.

1 实验部分

1.1 主要原料

2-溴丙酰溴(aldrich);二甲基氯硅烷(aldrich);氯铂酸(IV)(99.9%);甲基丙烯酸甲酯,苯乙烯经氯化钙干燥 12 h,减压蒸出;甲苯在钠和二苯甲酮



Scheme 1 The structures of RAFT agents

用于接枝聚合的所有硅片放入平底烧瓶,冲排氮气 5 次.100 mL 15 mmol/L 的 RAFT 硅烷偶联剂甲苯溶液加入平底烧瓶.之后放入 60℃ 油浴中反应 18 h.取出硅片用甲苯冲洗,氮气气氛中干燥.

1.3 硅片表面 RAFT 接枝聚合

负载 RAFT 试剂的硅片分别放入小试管,冲排氮气 5 次,密封.20 g 苯乙烯、0.0508 g (2-二硫代苯甲酰基)丙酸乙酯、0.0084 g 偶氮二异丁腈和 10 g 甲苯加入 Schlenk 烧瓶,通过冷冻-熔融法除去溶液中氧气.然后,把溶液转移到放有硅片的试管.试管放入 70℃ 恒温水浴中.反应一定时间后,取出,解封,部分溶液转移到称量瓶中,滴入 0.05% 对苯二酚.样品放入 110℃ 真空烘箱,除去溶剂和未反应的单体.称重法测定转化率.取出的硅片用甲苯冲洗,索氏抽提 24 h 后,在氮气气氛中干燥.

甲基丙烯酸甲酯的接枝聚合和后处理与苯乙烯的接枝聚合相同,其配料为 20 g 甲基丙烯酸甲酯、0.0508 g (2-二硫代苯甲酰基)丙酸乙酯,0.0084 g 偶氮二异丁腈和 10 g 甲苯.

甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的接枝共聚和后处理与苯乙烯的接枝聚合相同,其配料为 8 g 甲基丙烯酸甲酯、2 g 苯乙烯,0.0508 g (2-二硫代苯

存在下回流 24 h 后蒸出;3-(2-二硫代苯甲酰基丙酰氧基)丙基二甲基甲氧基硅烷(RAFT-硅烷偶联剂)、(2-二硫代苯甲酰基)丙酸乙酯(结构见示意图 1)根据文献[17,18]合成;单面抛光硅片(P-doped,100-oriented,10~20 Ω·cm,厚度 0.6 mm,1.0 cm×1.2 cm)去离子水(<4 μs/cm)高纯氮.

1.2 硅片负载 RAFT 试剂

硅片依次用皂液超声清洗,“piranha”溶液(浓硫酸与双氧水的体积比为 70:30)处理,彻底清除表面有机物;HF 酸漂洗,除去表面二氧化硅层.之后,硅片浸入 100℃ “piranha”溶液 30 min,取出后用大量去离子水冲洗.洗净后的硅片立即负载 RAFT-硅烷偶联剂.

甲酰基)丙酸乙酯,0.0084 g 偶氮二异丁腈和 10 g 甲苯.

1.4 硅片表面分析和聚合物的表征

X-射线光电子能谱仪(ESCALAB 250)测定接枝后硅片表面元素.真空度为 2×10^{-7} Pa,激发光源为单色 Al K α (光子能量 1486.6 eV),全谱 CAE(能量分析器固定透过能)=70 eV,区域谱 CAE=20 eV.

椭圆偏振仪(UVISEL/460-VIS-AGAS)测定硅片负载 RAFT-硅烷偶联剂,聚合物的膜厚,入射角 70°.硅折光指数 $n = 3.865$,二氧化硅折光指数 $n = 1.465$,RAFT-硅烷偶联剂折光指数 $n = 1.6882$,聚苯乙烯折光指数 $n = 1.5894$,聚甲基丙烯酸甲酯 $n = 1.4894$,甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯接枝共聚物的折光指数 $n = 1.49$.

视频光学接触角测量仪(OCA 20)悬滴法测定接枝后硅片的表面接触角.

高效凝胶渗透色谱仪(Waters 1525/2414)测定溶液中形成的聚合物的分子量和多分散性指数.PSt 样品以 PSt($980 \sim 7.1 \times 10^5$)为标样,聚甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚物以 PMMA($980 \sim 7.1 \times 10^5$)为标样.淋洗液为四氢呋喃,流速 1 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 硅片负载 RAFT-硅烷偶联剂

通过 RAFT-硅烷偶联剂的甲氧基与硅片表面羟基反应,在硅片表面负载 RAFT-硅烷偶联剂. X-射线光电子能谱仪对硅片表面元素进行表征,图 1 是硅片表面负载 RAFT-硅烷偶联剂的 XPS 图.在 285 eV 处是碳元素的信号峰,硫元素信号峰很弱,其百分含量为 1.43,说明 RAFT-硅烷偶联剂已负载在硅片上.接触角测定仪测定其表面接触角为 74° ,远大于氧化后硅片的表面接触角 ($< 10^\circ$) 椭圆偏振仪测定接枝 RAFT-硅烷偶联剂的厚度为 1.3 nm.

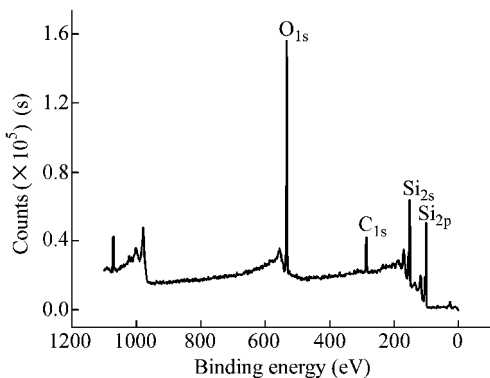


Fig. 1 XPS spectrum of Si-RAFT

2.2 RAFT 接枝聚合

聚合反应在硅片表面(表相)和溶液相(体相)同时进行.硅片表面接枝聚合物的量极小,大约为 $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ mol/m}^2$,难以对硅片接枝聚合物进行表征,(2-二硫代苯甲酸基)丙酸乙酯与硅片负载的 RAFT 试剂结构相似,活性相近,表相和体相具有相近的聚合环境,可以假定溶液中形成的聚合物与硅片表面接枝聚合物的分子量相近.所以接枝密度的计算及硅片接枝聚合物的膜厚随分子量的变化关系,取溶液中聚合物的数均分子量.

图 2 为溶液中形成的聚合物的分子量与分子量分布随转化率的变化曲线.由图可见,(2-二硫代苯甲酸基)丙酸乙酯可以有效控制苯乙烯聚合,数均分子量随转化率线性增长,多分散性指数在 1.3 左右(图 2a).但缓聚现象严重,反应 24 h,引发剂消耗殆尽,转化率仅为 35%.另一方面,(2-二硫代苯甲酸基)丙酸乙酯不能控制甲基丙烯酸甲酯的聚合,数均分子量远大于理论分子量,多分散性指数为 2.0 左右(图 2b).可能的原因为季碳自由基(A)比叔碳自由基(B)(见示意图 2)稳定,因

此,形成的稳态自由基易于从 MMA 链段断裂,因此 RAFT 转移常数太小.

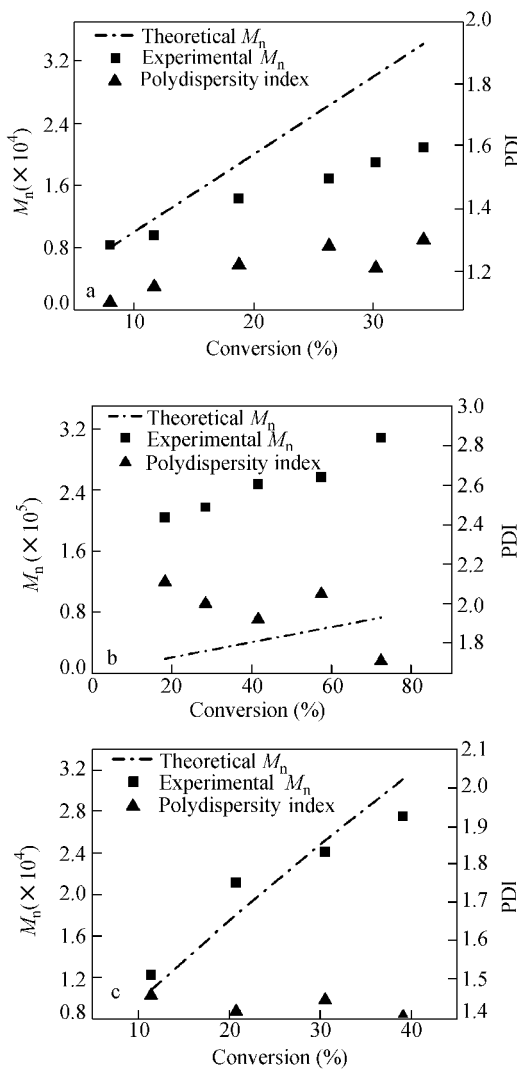
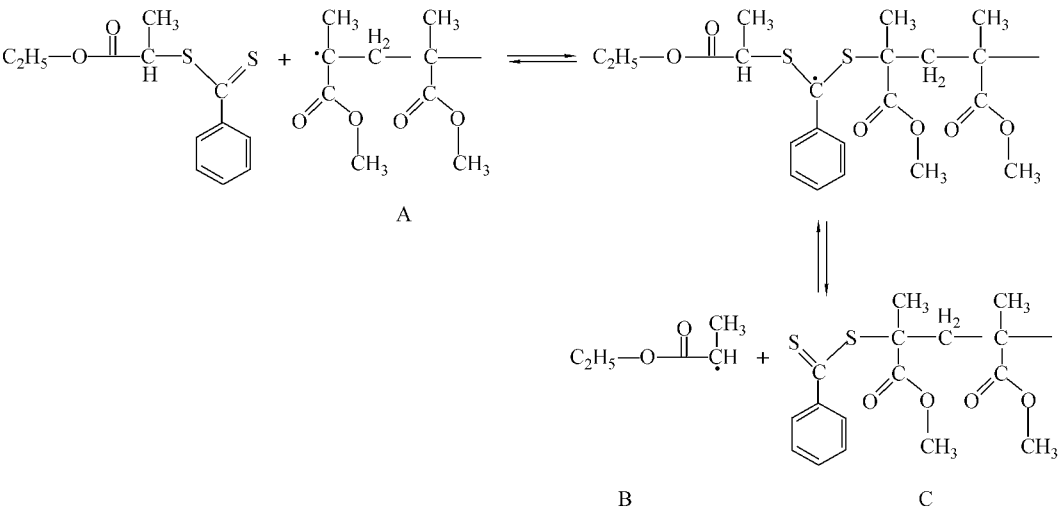


Fig. 2 Number-average molecular weight and its distribution evolution with monomer conversion of PSt (a), PMMA (b) and poly(MMA-co-St) (c)

Theoretical M_n was calculated by $M_n = M_{\text{RAFT}} + \frac{x[M]_0 M_M}{[RAFT]_0 + af[I]_0(1 - e^{-k_d t})}$, where $[I]_0$, $[RAFT]_0$, k_d and f are the initial molar concentration of initiator and RAFT agent, the dissociation rate constant of initiator, and the initiation efficiency, respectively; M_{RAFT} , M_M , $[M]_0$, x and t are the molecular weight of RAFT agent, the molecular weight of monomer, the initial monomer concentration, monomer conversion, and the polymerization time, respectively; $f = 0.8$. $a = 1$ for St, $a = 2$ for MMA

甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯在溶液中的 RAFT 共聚体系是可控的,数均分子量随转化率线性增长,分子量分布指数在 1.4 左右(图 2c).关于甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的 RAFT(苯基二硫代乙酸(1-苯乙酯))共聚机理已有详细讨论^[16].



Scheme 2 Reversible addition-fragmentation transfer reaction of MMA in the presence of RAFT agent

接枝后硅片索氏抽提 24 h, 除去表面物理吸附的聚合物. 硅片接枝苯乙烯聚合反应 24 h, 由于负载 RAFT 的缓聚作用, 接枝聚苯乙烯的厚度仅为 7.3 nm. 图 3(a) 为硅片接枝聚苯乙烯的表面电子能谱图. 碳元素信号峰增强, 说明聚苯乙烯已接枝到硅片, 但硅元素信号峰依然存在, 说明接枝聚苯乙烯的厚度低于 XPS 的元素扫描深度 (8 ~ 9 nm), 这与椭偏仪的测试是一致的.

图 3(b), 3(c) 分别为聚甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物的表面电子能谱图. 仅见碳、氧元素的信号峰, 证实聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物接枝到硅片, 且具有一定厚度. 椭偏仪测定的厚度分别为 14.8 和 12.5 nm.

表 1 对比了硅片接枝聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚物的接枝密度. 接枝密度 δ 根据下面公式计算^[19]:

$$\delta = \frac{L \rho N_A}{M_n}$$

其中, L 是硅片接枝聚合物的膜厚, ρ 是干态聚合物的密度 (PSt 的密度为 1.02 g/cm³, PMMA 的密度为 1.18 g/cm³, poly (MMA-co-St) 的密度为 1.18 g/cm³), N_A 是阿弗加德罗常数, M_n 应为接枝聚合物的数均分子量, 但由于其难以直接测量, 以溶液

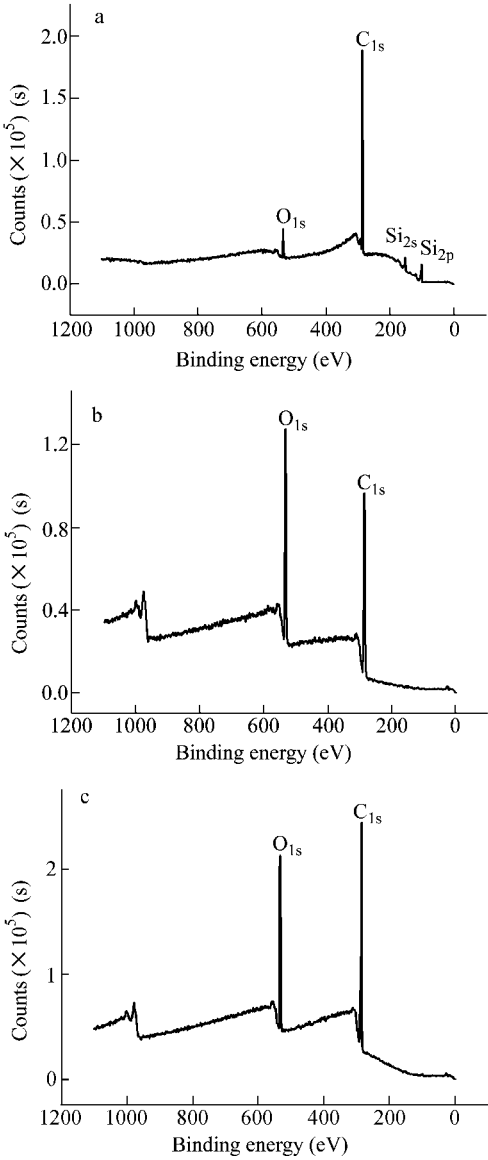


Fig. 3 XPS spectra of Si-PSt (a), Si-PMMA (b), and Si-poly (MMA-co-St) (c)

Table 1 Comparison of grafting densities of PSt, PMMA and poly(MMA-co-St)

	M_n of polymer	PDI	L (nm)	δ (chains/nm ²)
Si-PSt	20700	1.35	7.3	0.21
Si-PMMA	308410	1.71	14.8	0.03
Si-poly (MMA-co-St)	28500	1.40	12.5	0.31

中聚合物的分子量近似代替。

因负载的 RAFT 和 (2-二硫代苯甲酸基) 丙酸乙酯结构相似,故也不能控制 MMA 接枝聚合,硅片表面产生的自由基瞬间发展为大分子链,对以后的接枝聚合产生空间位阻,所以接枝密度很低,仅为 0.03 chains/nm²。所用 RAFT 试剂可很好地控

制苯乙烯过程,因此接枝聚合过程中小分子单体不断加成到 RAFT 链端的接枝聚合物链上,接枝链由硅片表面逐渐长大,接枝机理为 grafting from^[8],表 1 的数据表明,聚苯乙烯的接枝密度比聚甲基丙烯酸甲酯的高出近一个量级。有趣的是,硅片接枝苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物 (poly(MMA-co-St)) 的厚度是最高的,达到 0.31 chains/nm²。

图 4 为硅片接枝甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚物膜厚与单体转化率、数均分子量的关系曲线。膜厚随转化率、数均分子量基本呈线性增长,说明硅片表面 RAFT 接枝 poly(MMA-co-St) 是可控的。可见,共聚反应综合了两个均聚体系的优点。

综上所述,本文以 (3-(2-二硫代苯甲酸丙酰基)丙基)二甲基甲氧基硅烷为负载 RAFT 试剂,以甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯为单体,在硅片表面进行 RAFT 接枝聚合。研究发现 PMMA、PSt、poly(MMA-co-St) 都接枝到硅片表面。但 3 个体系表现出不同的性质。甲基丙烯酸甲酯的 RAFT 聚合可控性差,分子量比设计分子量大得多,多分散性指数宽,接枝密度仅为 0.03 chains/nm²。苯乙烯均聚合的活性/可控性好、分子量分布窄,接枝密度提高到 0.21 chains/nm²。共聚体系综合了两个均聚体系的优点。分子量分布较窄,接枝密度最高为 0.31 chains/nm²,聚合物膜厚随转化率、数均分子量基本呈线性增长。

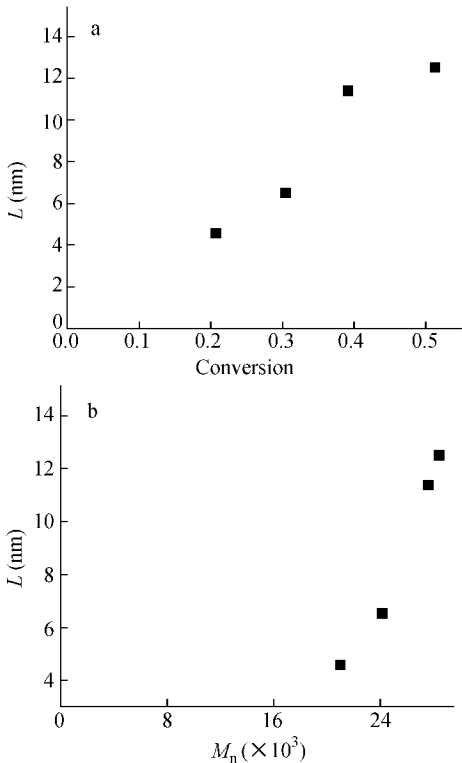


Fig. 4 Thickness of poly (MMA-co-St) versus monomer conversion (a) and M_n (b)

REFERENCES

1 Bowden M J, Turner S R. Electronic and Photonic Applications of Polymers, Advances in Chemistry Series, 218. Washington, DC :American Chemical Society, 1998. 1 ~ 44

2 Yu H Y, Gu J S, Du J, Guan M Y. Chinese J Polym Sci, 2005, 23 (3) 243 ~ 247

3 Wang B, Yu J, Guo Z X. Chinese J Polym Sci, 2005, 23 (4) 379 ~ 385

4 Liu Z M, Xu Z K, Ulbricht M. Chinese J Polym Sci, 2006, 4 (5) 529 ~ 538

5 Bridger K, Vincent B. Eur Polym J, 1980, 16 1017 ~ 1021

6 Howard J, McConnell P J. Physical Chemistry, 1967, 71 2981 ~ 2900

7 Mansky P, Liu Y, Huang E, Russell T P, Hawker C. Science, 1997, 275 1458 ~ 1460

8 Zhao B, Brittain W J. Prog Polym Sci, 2000, 25 677 ~ 710

9 Prucker O, R  he J. Macromolecules, 1998, 31 592 ~ 601

10 Feng W, Brash J, Zhu S P. J Polym Sci Part A :Polym Chem, 2004, 42 2931 ~ 2942

11 El Harrak A, Carrot G, Oberdisse J, Eychenne-Baron C, Boue F. Macromolecules, 37 6376-6384

12 Baskaran D, Mays J W, Bratcher M S. Angew Chem Int Edit, 2004, 43 2138 ~ 2142

13 Goto A, Sato K, Tsujii Y, Fukuda T, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 2001, 34 402 ~ 408

14 Chong Y K, Krstina J, Le T P T, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 2003, 36 2256 ~ 2272

15 Luo Y W, Cui X F. J Polym Sci Part A :Polym Chem, 2006, 44 2837 ~ 2847

16 Luo Y W, Liu X Z. J Polym Sci Part A :Polym Chem, 2004, 42 6248 ~ 6258

17 Li C Z, Benicewicz B C. Macromolecules, 2005, 38 5929 ~ 5936

18 Farmer S C, Patten T E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 555 ~ 563

19 R  he J, Knoll W J. *Macromol Sci Polym Rev*, 2002, 42: 91 ~ 138

RAFT GRAFTING POLYMERIZATION OF MMA/St FROM SURFACE OF SILICON WAFER

LI Deling^{1,2}, LUO Yingwu¹, ZHANG Bingzi¹, LI Bogeng¹, ZHU Shiping³

(¹ *The State Key Laboratory of Chemical Engineering, Polymer Reaction Engineering Division,
Department of Chemical and Bio-chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

(² *Department of Chemistry, Tangshan Normal College, Tangshan 063600*)

(³ *Department of Chemical Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada L8S 4L7*)

Abstract Polystyrene (PSt), polymethylmethacrylate (PMMA) and copolymers (poly(MMA-*co*-St)) were grafted from silicon wafer *via* RAFT agent that was anchored to the surface. X-ray photoelectron spectroscopy showed that while the polymers were successfully grafted, the control of polymer molecular weight (MW) behaved very differently. The Si-PMMA system yielded MW much higher than the theoretically targeted, broad molecular weight distribution and low grafting density (*ca.* 0.03 chains/nm²). In contrast, the Si-PSt system gave MW close to the theoretical value with polydispersities around 1.3. The grafting density increased to 0.21 chains/nm². In Si-poly(MMA-*co*-St) system, the polymer layer thickness increased linearly with monomer conversion and molecular weight of free polymer in solution, suggesting that the RAFT copolymerization grafting of MMA and St from silicon wafer was well controlled. The MW was close to the theoretical value. The grafting density reached 0.31 chains/nm², which was higher than those obtained in their homo-polymerizations.

Key words Reversible addition-fragmentation chain transfer radical polymerization (RAFT), Grafting, Surface modification, Grafting density