

ATRP 技术用于热敏性高聚物在硅胶表面的接枝*

王文涛 倪才华**

(江南大学化学与材料工程学院 无锡 214122)

摘 要 在超细硅胶表面引入原子转移自由基聚合(ATRP)的引发基团,通过 ATRP 技术使 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)在硅胶表面接枝聚合,合成得到了具有温敏性的核-壳复合微粒.通过 FTIR, TG, EA, SEM, DSC 等分析方法对接枝前后的复合粒子进行了分析与表征,结果证明聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)接在了硅胶表面. TG 分析得出 PNIPAM 在硅胶表面的接枝率达到 25.2%; DSC 分析表明复合硅胶具有温度敏感性,在 34.1℃ 时发生相转变行为; GPC 分析得出从复合硅胶表面“劈下”的聚合物 PNIPAM 的数均分子量约为 8000,分子量分布为 1.06. 复合微粒表面均匀平坦,显示出活性聚合的优越性.

关键词 硅胶, *N*-异丙基丙烯酰胺, ATRP, 温敏性

热敏性聚合物是近几年来十分引人注目的功能性高分子材料,受到了人们广泛的关注.聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是一种典型的温敏性高聚物,近年来这种温敏性高聚物已在药物控制释放,生物分离纯化,固定化酶等领域显示出广阔的应用前景^[1~4].超细硅胶是目前应用最为广泛的高效液相色谱固定相,将这种硅胶表面引入温敏性高聚物(如 PNIPAM)改性后用做 HPLC 的固定相进行混合物的分离,具有温度控制分离效果好,不损害被分离物的生物活性,无污染,价廉等优点.

有关温敏性高聚物在超细硅胶表面接枝的方法,目前文献报道的有共聚法^[5],偶联法^[6],传统自由基引发法^[7].我们小组也曾经用自由基共聚法研究过 PNIPAM 在硅胶表面的接枝,但是存在接枝率低,单体利用率低,接枝层不均匀的问题.

原子转移自由基聚合(ATRP)技术自问世以来,由于其独特的优点,受到了广泛的关注,*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)的 ATRP 聚合已有很多报道^[8~12],ATRP 技术用在无机物的表面进行热敏性聚合物的接枝改性已经有了一些研究^[13,14].本文设计了一种新的合成路线,通过 ATRP 技术将 NIPAM 接枝聚合到硅胶表面,在合成路线中先通过硅烷偶联剂引入活泼的环氧基团,再使之与二乙醇胺反应,增加羟基数目,以便后续 ATRP 反应有更多的活性点,由于 NIPAM 在硅胶表面进行的是 ATRP 聚合,比起其他的硅胶表面接枝的方法^[15,16],本合成路线具有接枝率较高,单体利用率

高,以及硅胶表面覆盖层更加均匀平坦的优点.

1 实验部分

1.1 主要试剂

硅胶(silica),粒径 5 μm(青岛美高集团有限公司);硅烷偶联剂,γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-560)(湖北江汉精细化工有限公司);NIPAM(J&K Chemical Ltd.);溴异丁酰溴(New Jersey USA);五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)(东京化成工业株式会社);三[2-(二甲基氨基)乙基]胺(ME₆TREN)(南开大学高分子化学所提供);三乙胺,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),甲苯,无水乙醇,四氢呋喃(THF)(经钠和二苯甲酮的 THF 中蒸馏),丙酮,氯化亚铜,二乙醇胺,2,2'-联二吡啶(Bpy)均为分析纯(中国医药集团上海化学试剂有限公司).

1.2 硅胶表面的改性

1.2.1 KH-560 连接到硅胶表面 将 2 g 硅胶加入到 50 mL 的甲苯中,35℃ 温度下充分溶胀 3 h,搅拌下加入 2 mL 的硅烷偶联剂 KH-560,再加入几滴三乙胺,85~90℃ 下油浴加热, N₂ 保护下反应 24 h,反应结束后离心,反复用甲苯,丙酮洗涤,经离心后在 35℃ 温度下真空干燥 24 h 后称重,所得产物 2.291 g,备用,记为 silica-KH-560.

1.2.2 ATRP 引发基团的合成 称取 2 g 的 silica-KH-560 加入到 20 mL 的乙醇中,35℃ 温度下搅拌 1 h 后加入 1.5 mL 的二乙醇胺, N₂ 保护下,

升温回流反应 4 h, 反应结束后离心, 反复用乙醇, 丙酮洗涤, 经离心后 35℃ 温度下真空干燥 24 h 后称重, 所得产物 2.065 g, 备用. 记为 silica-OH.

称取 2 g 的 silica-OH 加入到 10 mL 的无水 THF 中, 搅拌 1 h 后, 冰浴条件下 0℃ 时加入 1.5 mL 的三乙胺, 逐滴滴加 1 mL 的溴异丁酰溴, 滴加完后, 室温下反应 24 h, 反应结束后离心, 反复用 THF, 水, 丙酮洗涤, 经离心后 35℃ 温度下真空干燥 48 h 后称重, 所得产物 2.263 g, 备用, 记为 silica-Br.

1.2.3 硅胶表面的 ATRP 聚合 将 0.5 g 的 silica-Br, 21 mg 的 CuCl, 48 mg 的 ME₆TREN, 2.36 g NIPAM, 加入到 5 mL DMF/H₂O (V/V) (50:50) 的混合溶剂中, 通 N₂ 除 O₂ 30 min 后, N₂ 保护下常温反应 8 h, 反应结束后离心, 反复用水, 甲醇, 丙酮洗涤, 经离心后 35℃ 温度下真空干燥 48 h, 备用后称重, 所得产物 0.618 g, 记为 silica-g-PNIPAM. 整个合成路线如图 1 所示.

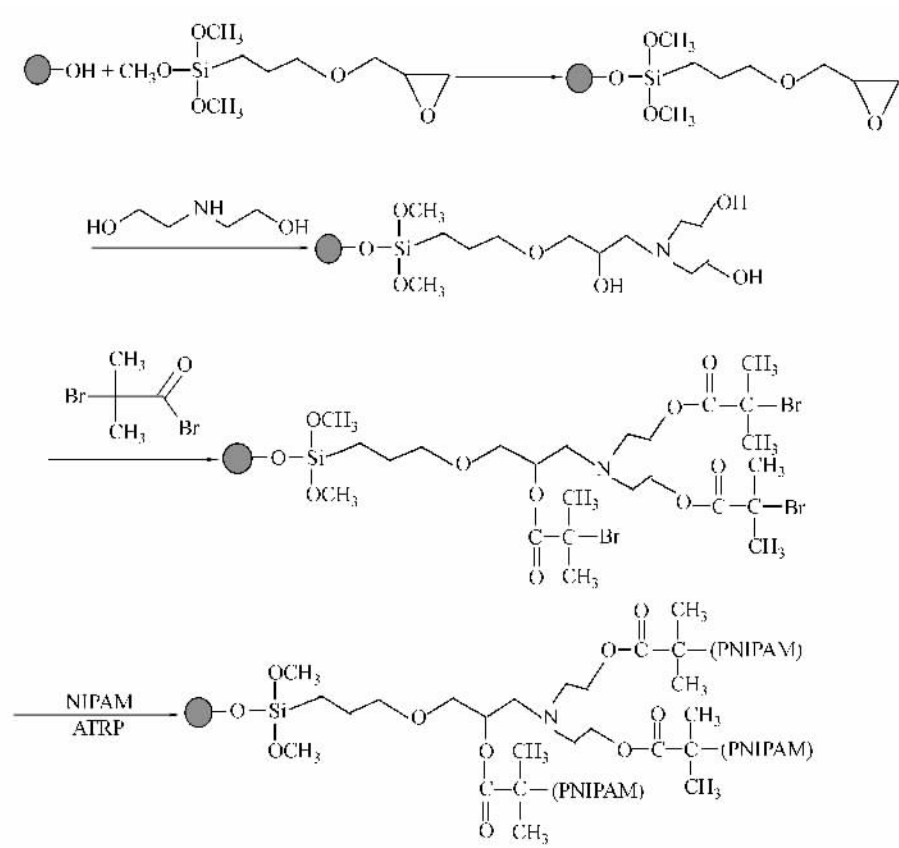


Fig. 1 The preparation of silica-g-PNIPAM composite particles

1.3 经水解从复合物表面‘劈下’接枝的聚合物

将 0.4 g 的 silica-g-PNIPAM, 50 mg 的对甲苯磺酸加入到 50 mL H₂O 中, 升温回流 24 h, 离心分离, 上层清液经旋转蒸发后真空干燥 24 h 称重, 所得产物 0.114 g, 备用, 记为样品 A.

1.4 分析和表征

用傅立叶红外光谱仪 (FTIR, FTLA 2000-104) 对改性前后的硅胶进行红外图谱分析; 用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta-200) 观察硅胶在改性前后的表面形貌; 用元素分析仪 (EA, Rario EL III) 分析硅胶表面改性前后的 C, H, N 的百分含量; 用差示

扫描量热仪 (DSC822°, Mettler Toledo 公司) 分析复合硅胶的温敏性; 用凝胶渗透色谱 (GPC, Agilent 1100) 测量接在硅胶表面的 PNIPAM 的分子量及分子量分布; 用热重分析仪 (TG, URT-3P) 对每一步改性的硅胶作热重分析, 分别测得复合硅胶在 200 ~ 750℃ 温度范围内的失重, 按下式计算硅胶表面的接枝率 (GR).

$$GR(\%) = 100 \times (W_2 - W_1) / W_g \quad (1)$$

W_1, W_2 分别为相邻两步反应所得到的硅胶失重的物质的重量, W_g 为剩余硅胶的质量, 用该公式可以计算每一步反应后硅胶表面的接枝率^[17].

2 结果与讨论

2.1 ATRP 聚合条件的选择

有关 NIPAM 的 ATRP 聚合已经有许多文献报道,催化体系的选择是 ATRP 聚合的重要因素,其中配体对反应结果影响明显,本文研究了用 3 种不同配体时所得到的 PNIPAM 的接枝率,从而说明配体对最终反应的影响.

Table 1 The grafting ratio of PNIPAM using different ligands ^a			
Ligand	Bpy	PMDETA	Me ₆ TREN
Grafting ratio (%)	5.3	12.6	25.2

^a The reaction was carried out under the following conditions : Charged molar ratio, [NIPAM] : [CuCl] : [Ligand] = 100 : 1 : 1 ; solvent, DMF/H₂O (V/V) = 50:50 ; reaction time, 8 h and room temperature

通过表 1 可以看出,用 Bpy, PMDETA 做配体时,硅胶表面的接枝率比较低,8 h 后才分别达到 5.3%, 12.6% 而用 Me₆TREN 做配体时,8 h 后接枝率达到 25.2%,说明 Me₆TREN 与 CuCl 组成的催化体系对硅胶表面的 ATRP 更为有效. Bpy 与 CuCl 组成的催化体系是非均相体系,催化效果不好. PMDETA 与 CuCl 组成的催化体系虽然是均相体系,但是随着反应的进行,催化体系容易被钝化,使引发剂失去活性. 而 Me₆TREN 与 CuCl 组成的催化体系不仅是均相体系,并且在反应的过程中比较稳定,对硅胶表面的 ATRP 反应有很好的催化作用. 通过对比表明随着配体中 N 原子的增加,配体和催化剂的络合能力增强,对稳定过渡金属和增加催化剂溶解性能有所提高, ATRP 的聚合程度有所提高,硅胶表面的接枝率有所增加^[11].

2.2 红外光谱分析与表征

图 2 样品 (b) 中 2878, 2940 cm⁻¹ 处的吸收峰为 -CH₃ 和 -CH₂ 中 C-H 的伸缩振动吸收峰,说明硅烷偶联剂已经有效地接到了硅胶表面. 样品 (c) 中 1735 cm⁻¹ 处 C=O 吸收峰的出现说明溴异丁酰溴通过化学反应接到了硅胶表面. 样品 (d) 中出现了较强的酰胺键上羰基伸缩振动峰 (1655 cm⁻¹), N-H 的弯曲振动峰 (1548 cm⁻¹), 以及 1370, 1387 cm⁻¹ 两个同等强度的异丙基的峰,这几个峰的出现,证明了 NIAPM 通过化学反应已经有效的聚合到了硅胶表面.

2.3 热重分析

对于合成过程中所得到的各个中间产物进行了热重分析,结果见图 3.

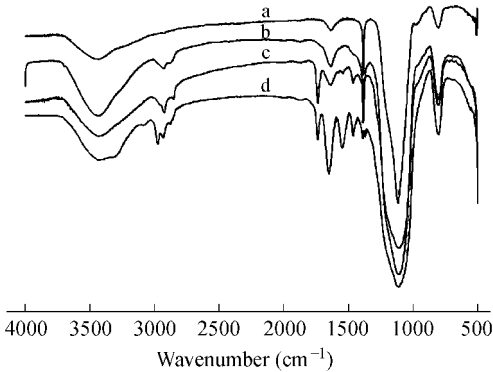


Fig. 2 FTIR spectra of (a) origina silica, (b) silica-KH-560, (c) silica-Br and (d) silica-g-PNIPAM

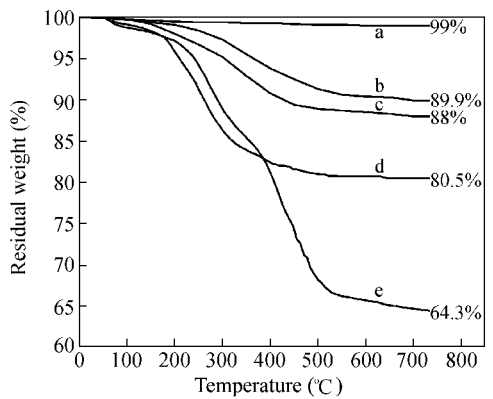


Fig. 3 The thermogravimetry curves of (a) original silica, (b) silica-KH-560, (c) silica-OH, (d) silica-Br and (e) silica-g-PNIPAM

复合粒子的合成是分步进行的,从图 3 上可以看出在 200 ~ 750℃ 温度范围内,不同的中间产物均有程度不同的失重,这说明整个过程是按设计的路线在进行预期的反应 ;并且 (e) silica-g-PNIPAM 的失重远远高于其他中间产物的失重量,说明硅胶表面是以 PNIPAM 为主. 从 TG 图中根据每一步中间产物的失重量可以求出硅胶表面每一步中间产物的量 ;从 TG 图中还可以看出,每一步出现明显失重的温度都在 200℃ 以后,这也表明了该复合粒子具有较高的热稳定性. 根据硅胶的失重量,由公式(1)可以计算出 PNIPAM 在硅胶表面的接枝率为 25.2% .

2.4 元素分析

表 2 通过元素分析测出了硅胶表面 C, H, N 的百分含量,这和 TG 的测试结果基本上一致.

2.5 电镜分析

用扫描电镜对改性接枝前后硅胶的表面形态进行了观察(图 4). 图 4(a)是起始硅胶,由于它的

Table 2 Comparison of the weight losses (Elemental analysis and TG)

Sample	Elemental analysis (%)			Weight loss (TG)
	H	C	N	(%)
Original silica	0.8	0	0	1
Silica-Br	1.470	7.388	0.543	19.5
Silica- <i>g</i> -PNIPAM	2.674	15.78	2.099	35.7

多孔性,表面并不光滑;图 4 (b) 是 silica-*g*-KH-560,由于 KH-560 是小分子,它只能在硅胶表面形成一层像刷子一样薄薄的阴影,硅胶表面显得比较粗糙;图 4 (c) 是 silica-*g*-PNIPAM,表面显得比较

平坦光滑.此外,从电镜图上还可以看出,silica-*g*-PNIPAM 的轮廓比 silica 接枝前清晰.我们曾经用传统自由基共聚合方法研究过相同体系,得到的复合粒子的表面是粗糙的,那是由于传统自由基聚合方法所限,表面形成了长短不一的聚合物.而活性聚合中,链的增长是同步进行的,形成的链段长度基本一致,因此可观察到厚度均匀,表面光滑的覆盖层.

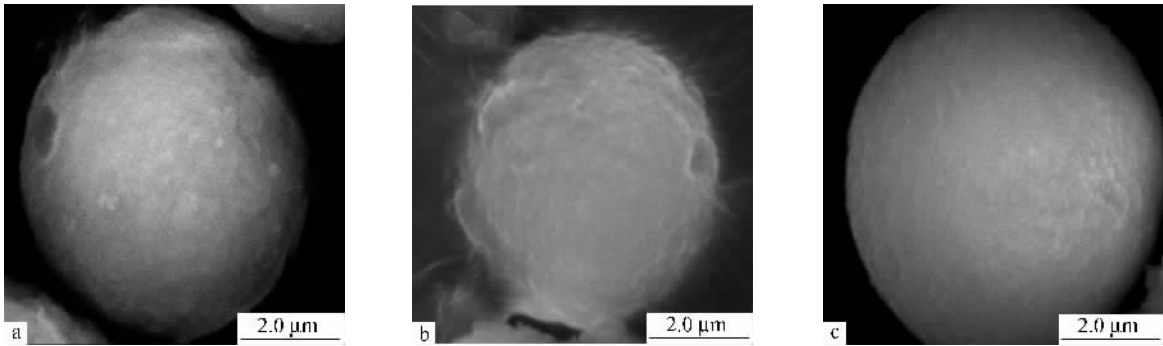


Fig. 4 SEM images of (a) original silica, (b) silica-*g*-KH-560 and (c) silica-*g*-PNIPAM

2.6 DSC 分析

图 5 为测定复合粒子的 DSC 图.DSC 测试前先把硅胶 silica-*g*-PNIPAM 放在去离子水中溶胀平衡,然后用差示扫描量热仪测得 DSC 图(图 5).图 5 (a) 为反应到 silica-Br 的硅胶,因为没有温敏性组分引入,所以无吸热峰.而图 5 (b) 为 ATRP 聚合后产物的吸热峰,最大吸热点的温度为 34.1℃,显示了复合粒子的 LCST,这说明 PNIPAM 已经接在硅胶表面.纯 PNIPAM 水溶液的 LCST 一般在 32.5℃ 左右,本实验接枝后的复合粒子的 LCST 比纯的 PNIPAM 水溶液的 LCST 稍高;这是因为相转变是 PNIPAM 链段的构象发生的变化,当 PNIPAM 接枝在硅胶表面,位置被硅胶颗粒所固定,发生链段构象变化时受阻,因此相转变温度略为滞后.

2.7 硅胶表面接枝的聚合物的表征与分析

为了对硅胶表面接枝的聚合物进行表征与分析,采用酸催化水解的方法将 PNIPAM 从改性硅胶表面‘劈’下来,标记为样品 A.收集起来后用 GPC 测试其分子量及其分子量分布,如图 6 所示;用 UV 表征其水溶液的温敏性行为,如图 7 所示.

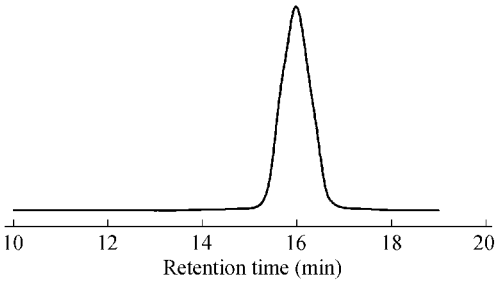


Fig. 6 The GPC curve of the polymer obtained from the hydrolysis of composite particles

将样品 A 配成 1 mg/mL 的 DMF 溶液,经 GPC 测得样品的分子量和分子量分布, $M_n = 8000$, $M_w = 8500$, $PDI = 1.06$,可见分子量分布很窄,说明聚合物在硅胶表面形成的是支链均匀的长链聚合物,这和电镜的分析结果是一致的.

将样品 A 配成 0.5 mg/mL 的水溶液,用 UV 测定聚合物水溶液的透光率,设定波长 $\lambda = 500$ nm,控制温度从 20℃ 逐渐升到 60℃,测定温度与

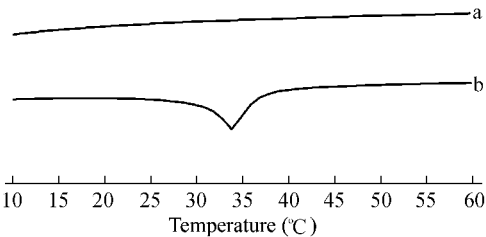


Fig. 5 DSC thermograms of (a) silica-Br and (b) silica-*g*-PNIPAM
Heating rate :5 K/min

透光率的关系.从图 7 可以看出,聚合物水溶液在 32.5℃左右透光率发生突然的降低,水溶液从透明变浑浊,确证连接在硅胶表面的主要成份是聚合物 PNIPAM.

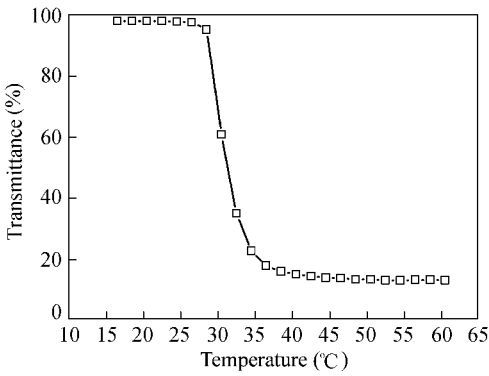


Fig. 7 The UV curve of the polymer obtained from the hydrolysis of composite particles

3 结论

用 ATRP 技术将 PNIPAM 接枝到了硅胶表面,通过 FTIR,TG,EA 和 SEM 等分析方法进行了证明,用 TG 分析得出 PNIPAM 在硅胶表面的接枝率达到了 25.2% ;用 DSC 分析证明了复合粒子具有温敏性功能,相转变温度为 34.1℃.用 GPC 测试出了经水解从改性硅胶粒子表面‘劈’下来的聚合物的分子量及其分子量分布, $M_n = 8000$, $M_w = 8500$, $PDI = 1.06$.电镜分析显示复合微粒表面均匀平坦,接枝层均一,显示出活性聚合的优越性.实验结果证明本方法所得接枝率较其他方法高,单体利用率也有所提高,聚合物在硅胶表面形成均匀平坦的覆盖层,这为改性硅胶粒子获取更好的性能提供了基础.

REFERENCES

1 Schild H G. Polym Sci,1992,17 :163 ~ 249
2 Lu Diannan(卢滇楠),Liu Zheng(刘铮). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(4) :573 ~ 579
3 Liu Feng(刘锋),Zhuo Renxi(卓仁禧). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),1998,14(2) :54 ~ 62
4 Li S K,Takeshi Y,A D Emanuele A. J Control Release,2001,75 :55 ~ 67
5 Kizhakkedathu J N,Kumar K R. Polymer,2004,45 :7471 ~ 7489
6 Tu H L,Carla E H. Langmuir,2004,20 :8313 ~ 8320
7 Lakhari H,Okano T,Nurdin N,Luthi C. Biochimica et Biophysica Acta,1998,1379 :303 ~ 313
8 Kim D J,Heo J Y,Kim K S. Macromol Rapid Commun,2003,24 :517 ~ 521
9 Xia Y,Yin X C,Burke N A. Macromolecules,2005,38 :5937 ~ 5943
10 Xia Y,Burke N A. Macromolecules,2006,39 :2275 ~ 2283
11 Masci G,Giacomelli L,Crescenzi V. Macromol Rapid Commun,2004,25 :559 ~ 564
12 Bontempo D,Masci G,Leonardis P D. Biomacromolecules,2006,7 :2154 ~ 2161
13 Kim D J,Kang S M,Kong B. Macromol Chem Phys,2005,206 :1941 ~ 1946
14 Kong H,Li W W,Gao C. Macromolecules,2004,37 :6683 ~ 6686
15 Zhu Yi(朱毅),Ni Caihua(倪才华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(8) :765 ~ 769
16 Seino M,Yokomachi K,Hayak T. Polymer,2006,47 :1946 ~ 1952
17 Tsubokawa N,Ichioka H,Satoh T. Reactive & Functional Polymers,1998,7 :75 ~ 82

THE GRAFTING OF THERMOSENSITIVE POLYMER ONTO SUPERFINE SILICA SURFACE BY ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

WANG Wentao, NI Caihua

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract In order to obtain homogeneous, smooth and size controllable layers of thermosensitive polymer on superfine silica particles, a novel synthetic route was developed. The thermosensitive polymer, poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM), has successfully been grafted onto the surface of superfine silica particles. The synthetic procedure includes the connection of silane coupling agent γ -glycidylpropyltrimethoxysilane (KH-560) with the superfine silica particles, reaction of diethanolamine with glycidyl group of KH-560, and reaction of 2-bromoisobutyryl bromide with resulting hydroxy groups respectively, and finally the ATRP reaction of *N*-isopropylacrylamide grafting on the superfine silica particle surface. The ATRP was carried out at room temperature in the present of CuCl as a catalyst, ME₆TREN as a Ligand, and (50:50, V/V) DMF/H₂O as a reaction medium. The resultant composite particles afforded a core-shell structure. The composites particles were characterized by FTIR, TG, EA, SEM, DSC. The weight losses in TG analysis showed that γ -glycidylpropyltrimethoxysilane, diethanolamine, 2-bromoisobutyryl bromide and PNIPAM attached to the silica particles step by step according to the designed route. The grafting ratio of PNIPAM on the surface of silica particles reached to 25.2% based on the superfine silica. The diagram of DSC indicated the composite silica particle was thermosensitive with LCST of 34.1°C. The GPC measurements for the PNIPAM cleaved from the composite silica particles gave an average molecular weight of 8000, and the molecular weight distribution of 1.06. The SEM images revealed that the modified composite particles had smooth surface, displaying the superiority of active polymerization of ATRP. The results showed that the grafting ratio in this method was higher than that of other methods, the thermosensitive polymer on the surface of superfine silica particles formed a homogeneous, smooth and flat layer film, and the modified superfine silica particles will potentially have applications in HPLC.

Keywords Silica, *N*-isopropylacrylamide, ATRP, Thermosensitive