

玻璃表面铜-胺氧化还原引发自由基接枝聚合*

陈肖博¹ 翟光群^{1,2**}

(¹常州大学材料科学与工程系 常州 213164) (²常州一品堂化学有限公司 常州 213164)

摘 要 将 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550)固定于玻璃片表面,利用铜-胺氧化还原反应在水溶液中引发缺电子乙烯基单体,如 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAAm)进行自由基接枝聚合.通过衰减全反射红外分析(ATR-FTIR)、接触角、原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等方法进行表征,证明玻璃表面已接枝上功能性聚合物链,且不会产生游离均聚物.当原料配比为 $m(\text{CuSO}_4):m(\text{DMAAm}):m(\text{H}_2\text{O})=5:1000:1000$,反应温度为 80℃,反应时间为 4 h 时,所得样品 Glass_{KH-550}-g-PDMAAm 的接枝率与单位面积接枝量分别达到了 0.342% 和 0.47 mg/cm².接枝后玻璃表面化学组成和形貌都发生了显著变化.本方法操作简单、效果明显,具有一定普适性.

关键词 水溶性单体,玻璃,铜-胺氧化还原引发,表面接枝聚合,杂化材料

对无机材料表面进行接枝聚合改性,可产生许多新特性,如两亲性、生物活性、化学活性、可分散性、吸附性及相容性等^[1-3].硅基材料,如单晶硅、玻璃、纳米 SiO₂等,由于优良的性能及相对低廉的价格,成为制备聚合物/无机杂化复合材料的首选基体^[4,5].

目前,人们普遍采用引入特定基团后引发接枝聚合(grafting from)制备聚合物/无机杂化复合材料的方法.Vidal 等^[6-10]利用硅烷偶联剂在硅基材料表面固定含有活泼基团(如偶氮基、过氧基)的单分子层,通过热裂解形成自由基,引发单体的常规自由基聚合.但是此偶联剂往往需专门合成,制备过程中往往也会导致活泼基团分解.汪长春等^[11-15]曾尝试在无机粒子表面固定硅烷偶联剂 KH-570 引入双键,随后以过硫酸钾或偶氮二异丁腈引发接枝聚合.此法操作简便,但部分初级自由基并未加成至粒子表面双键形成接枝聚合物链,而只是在反应溶液中加入,因此在反应体系内产生大量游离均聚物.近年来,原子转移自由基聚合(ATRP)等活性自由基聚合方法也被广泛应用于该领域的研究. Buttcher 等^[16-18]在硅基材料表面引入 C-X(X 为卤素)等,在 CuX 催化下引发相应单体的 ATRP.该方法所用引发剂在加热下不易分解,且可得到较均匀聚合物层,但其所用带有引发基团的硅烷偶联剂仍需事先单独合成,且

聚合需在无氧等苛刻条件下进行. Pavan 等^[19,20]采用可逆加成-断裂链转移活性自由基聚合(RAFT)在硅基材料表面接枝聚合物. RAFT 法具有单体适用范围广、分子设计能力强等优点.但双硫酯衍生物的制备过程比较复杂、可能使聚合物带有一定的颜色和气味等. Hawker 等^[21]将带有 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氮氧自由基的偶联剂固定于硅片表面,引发苯乙烯的可控聚合.该方法需在 125℃下反应 16 h,且所用偶联剂仍需专门合成.

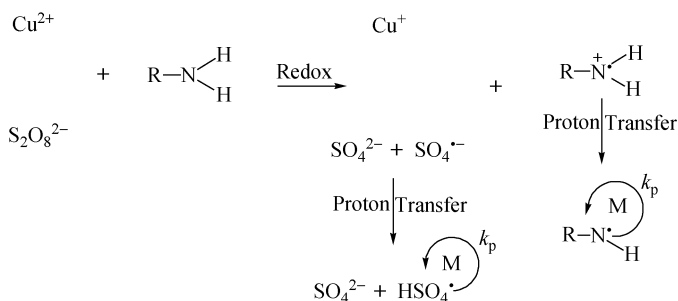
胺是最常见的一类有机化合物,胺类偶联剂,如 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550),也已有市售品.有机胺类可以与氧化剂(过氧化物^[22-24]、二芳酮^[25,26]和高氧化态过渡金属^[27,28]等)构成热诱导或光诱导氧化还原自由基引发体系,通过内层电子转移(ISET)形成活性中心,引发缺电子类乙烯基单体的自由基聚合.以伯胺为例,伯胺与氧化剂(如 Cu^{2+} ^[29,30]、过硫酸盐^[31,32]等)先形成电荷转移复合物,通过 ISET 形成阳离子自由基,后者通过质子转移形成胺自由基,引发单体聚合^[33-35],如示意图 1 所示. Yagci 等^[36]在纳米 Au 粒子表面固定了二甲氨基单分子层,利用二苯酮-叔胺紫外光诱导氧化还原反应引发苯乙烯自由基接枝聚合,制得表面接枝聚苯乙烯的纳米 Au.高保娇等^[37,38]先通过 KH-550 的溶胶-凝胶反应在 SiO₂粒子表面固定胺基分子层,后者与过硫酸铵

* 2012-02-24 收稿,2012-05-21 修稿;常州市应用基础研究计划(项目号 CJ20115008)资助项目.

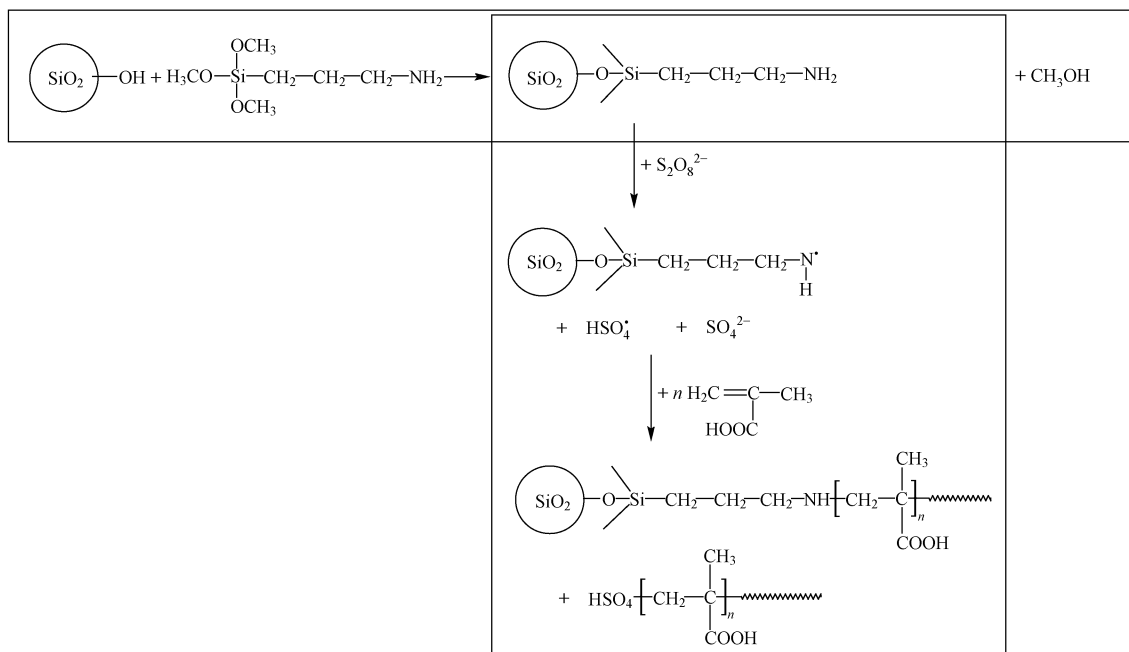
** 通讯联系人, E-mail:zhai_gq@em.jpu.edu.cn

构成氧化还原体系引发甲基丙烯酸 (MAA) 自由基接枝聚合, 如示意图 2 所示. 但是由于过硫酸盐-胺为双活性中心引发体系, 不仅在 SiO_2 表面产

生由胺自由基引发的接枝聚合物, 而且在溶液中也积累由 $\text{HSO}_4^\bullet$ 引发的游离均聚物^[39], 需要抽提才能除去.



Scheme 1 Redox initiation mechanism of $\text{Cu}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -amine systems



Scheme 2 Preparation of SiO_2 -g-PMMA nanoparticles

为了克服双活性中心引发体系的缺点, 本文采用自身不产生自由基的过渡金属离子, 如 Cu^{2+} 等, 为氧化剂. Cu^{2+} 可与胺分子层构成单活性中心氧化还原引发体系, 仅在表面引发自由基接枝聚合, 不产生游离均聚物. 同时, Cu^{2+} 的还原产物 Cu^+ 可被 O_2 原位氧化成 Cu^{2+} , 实现循环引发. 本文首先以 N,N -二甲基丙烯酰胺 (DMAAm) 为模型研究了反应条件的影响, PDMAAm 是温敏性聚合物^[40], 观察了接枝有 PDMAAm 链的玻璃表面性质对环境温度的响应. 随后验证了该方法对缺电子乙烯基单体的适用性, 包括丙烯酰胺类单体 (如 N,N -二甲氨基丙基-甲基丙烯酰胺

DMAPMA) 和丙烯酸酯类单体 (如丙烯酸钠 NaAAc 和 MMA).

1 实验部分

1.1 原料与试剂

载玻片, 上海精轮工业玻璃有限公司, $25.4 \text{ mm} \times 76.2 \text{ mm}$, 使用去离子水反复清洗; 硅烷偶联剂, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH-550), 工业级, 南京联硅化工有限公司, 直接使用; 乙二醇, 上海凌峰化学试剂有限公司, 分析级, 直接使用; DMAAm, 工业级, 南通沃兰化工有限公司, 直接使用; DMAPMA, 工业级, 张家港飞翔化工有限公司,

直接使用;*N,N*-二甲基-*N*-甲基丙烯酰胺基丙基-*N*-丙烷磺酸内盐(DMMPPS),化学级,常州一品堂化学有限公司;NaAAc,由丙烯酸与 NaOH 水溶液中中和而成;甲基丙烯酸甲脂(MMA),分析级,上海凌峰化学试剂有限公司,经减压蒸馏后备用;*N,N*-二甲基-*N*-甲基丙烯酰氧乙基-*N*-丙烷磺酸内盐(DMAPS),化学级,常州一品堂化学有限公司;硫酸铜晶体($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),化学级,上海振欣试剂厂,直接使用.

1.2 玻璃表面固定伯胺分子层

使用质量分数为 0.5% 的聚丙烯酰胺(PAM)

Table 1 Experimental details of CuSO_4 -amine redox-initiated radical polymerization from glass surfaces

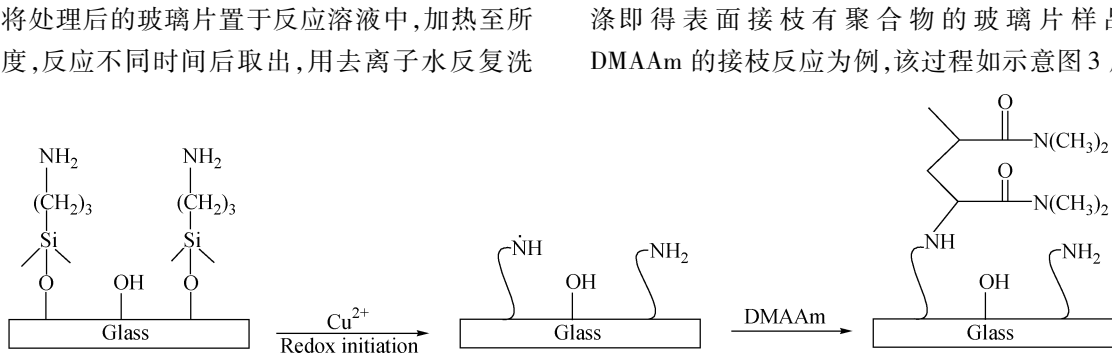
Expt.	Monomer	$m(\text{CuSO}_4):m(\text{Monomer}):m(\text{H}_2\text{O})$	Temperature (°C)	Reaction time (h)	Glass substrates
1	DMAAm	5:1000:1000	80	4	Glass _{KH-550} -g-PDMAAm
2	DMAPMA	5:1000:1000	80	4	Glass _{KH-550} -g-PDMAPMA
3	DMMPPS	5:1000:1000	60	2	Glass _{KH-550} -g-PDMMPPS
4	NaAAc	5:1000:1000	80	4	Glass _{KH-550} -g-PNaAAc
5	MMA	5:10:1000	80	4	Glass _{KH-550} -g-PMMA
6	DMAPS	5:1000:1000	60	2	Glass _{KH-550} -g-PDMAPS

将处理后的玻璃片置于反应溶液中,加热至所需温度,反应不同时间后取出,用去离子水反复洗

水溶液作为分散介质^[41],称取 0.4 g KH-550 溶于 20 g 上述溶液中,搅匀后滴入 2~3 滴无水乙醇,制成处理液.将载玻片切成 25 mm×7 mm 左右的玻璃片,置于处理液中,浸泡 0.5 h 后取出,置于 80℃ 烘箱中,2 h 后将烘箱温度升至 130℃,0.5 h 后取出,冷却至室温后在蒸馏水中浸泡 2 h,取出烘干备用,记为 Glass_{KH-550}.

1.3 玻璃表面铜-胺氧化还原引发自由基聚合

将 CuSO_4 及单体溶解于蒸馏水中,制得反应溶液.不同单体的具体实验条件见表 1.



Scheme 3 Preparation of Glass_{KH-550}-g-PDMAAm

1.4 铜-胺氧化还原引发 DMAAm 聚合

将 CuSO_4 、DMAAm、蒸馏水和乙二胺按照 $m(\text{CuSO}_4):m(\text{DMAAm}):m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{乙二胺})=5:1000:1000:2.5$ 的配比精确称量后加入 50 mL 圆底烧瓶中,以少量二甲亚砷作为内标,加入磁力搅拌子后密闭反应体系,将烧瓶放入 80℃ 油浴中恒温搅拌加热,在不同时刻取样,用去离子水稀释后利用气相色谱(GC)测定单体转化率.在反应 4 h 时取样,在 70℃ 以上的 NaOH 水溶液中沉淀出聚合物,将聚合物干燥后用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)稀释,利用凝胶渗透色谱(GPC)测定聚合物相对分子量.

1.5 测试方法及表征

衰减全反射红外分析(ATR-FTIR)测试采用

涤即得表面接枝有聚合物的玻璃片样品.以 DMAAm 的接枝反应为例,该过程如示意图 3 所示.

美国 Thermo Scientific 公司的 Nicolet Avatar 370 傅立叶变换红外光谱仪进行,内反射晶体为 ZnSe,入射角为 30°,扫描次数为 16 次;接触角测试采用北京哈科试验仪器厂的 HARKE-SPCA 接触角测定仪测定玻璃表面与去离子水的接触角,测试水滴体积为 25 μL ;原子力显微镜(AFM)测试采用美国 Veeco 公司的 Nanoman VS 原子力显微镜进行,选用原子力显微镜的接触模式进行成像,扫描范围是 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$;X 射线光电子能谱(XPS)测试采用美国 ThermoFisher Scientific 公司的 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪进行,选用 $\text{MgK}\alpha$ X 射线激发源,功率为 18 mA×14 kV,分析室真空度为 5×10^{-7} Pa,以 C1s 电子结合能 284.6 eV 对荷电效应引起的结合能位移进行校

正,对 XPS 峰进行拟合分析时遵循半峰宽相等原则;采用杭州科晓公司 GC-1690 型 GC 测定单体转化率,毛细管柱子长度 30 m,内径 0.32 mm,载气为高纯氮气,流速 30 mL/min,柱温从 80℃ 升至 180℃,升温速率 10 K/min;采用 GPC 测定聚合物的相对分子量($M_{n, GPC}$),GPC 装置包括 Waters 515 型高压液相色谱泵、2414 RI 检测器、Shodex KD-806M 色谱柱,柱温 50℃,流动相为 DMF,流速 0.8 mL/min,以单分散 PMMA 为标样进行校准。

采用接枝率(weight gain ratio)、单位面积接枝量(specific graft yield)以及红外吸收比值(A_{1620}/A_{760})表征样品接枝率,分别按下列方法计算:

$$\text{接枝率} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

$$\text{单位面积接枝量} = \frac{m_1 - m_0}{s}$$

式中, m_0 为接枝聚合前表面固定伯胺分子层的玻璃片质量(mg); m_1 为接枝聚合后玻璃片的质量(mg); s 为玻璃片的表面积(cm^2)。红外吸收比值即波数在 1620 cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰吸光度与波数在 760 cm^{-1} 附近的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动峰吸光度之比。

2 结果与讨论

2.1 玻璃表面固定伯胺分子层

伯胺分子层固定于玻璃表面后,将其与未处理的洁净玻璃片进行表征。图 1 对比了固定伯胺分子层前后玻璃表面 ATR-FTIR 光谱。固定伯胺

分子层之后,在 1580 和 2930 cm^{-1} 附近分别出现 $-\text{NH}_2$ 变角振动以及 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动特征峰,说明胺类分子层已经成功固定于玻璃片表面。图 2 比较了 KH-550 处理前后玻璃表面的接触角,未处理过的玻璃片表面接触角为 34.99° ,表现出良好的亲水性,而 $\text{Glass}_{\text{KH-550}}$ 的接触角变为 71.95° ,亲水性明显下降。图 3 显示了玻璃以及 $\text{Glass}_{\text{KH-550}}$ 表面的 AFM 图像,玻璃片表面平整、粗糙度很小,而 $\text{Glass}_{\text{KH-550}}$ 表面粗糙度有所增大,在表面零星分布着一些小的突起,可能是 KH-550 分子之间水解缩合形成的低聚物^[42]。由于 KH-550 大部分由化学键固定于玻璃片表面,因此样品表面平整度较高。

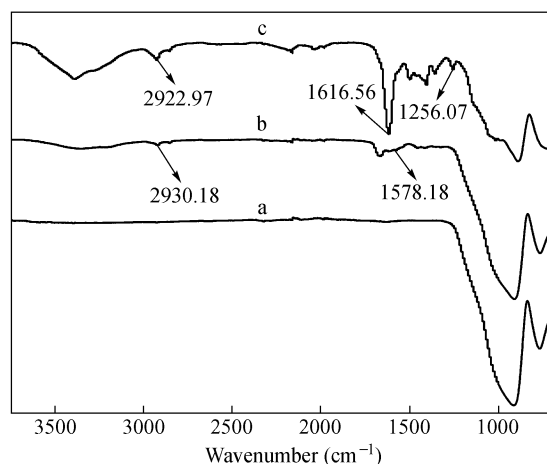


Fig. 1 ATR-FTIR spectra of (a) glass, (b) $\text{Glass}_{\text{KH-550}}$ and (c) $\text{Glass}_{\text{KH-550}}-\text{g-PDMAAm}$

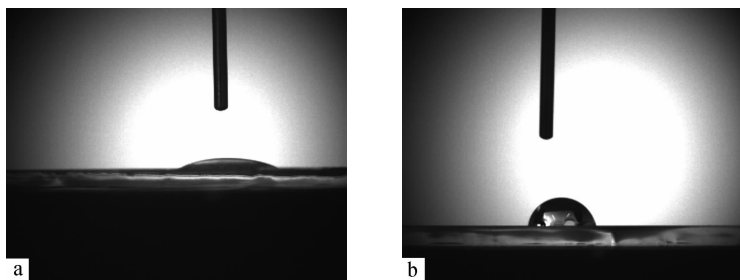


Fig. 2 Goniometric images of (a) glass surface and (b) $\text{Glass}_{\text{KH-550}}$ surface

图 4 为 $\text{Glass}_{\text{KH-550}}$ 样品表面 XPS 全扫描测量谱及 $\text{C}1\text{s}$, $\text{N}1\text{s}$, $\text{Si}2\text{p}$ 的 XPS 谱分峰拟合曲线。 $\text{Glass}_{\text{KH-550}}$ 样品表面含有 Si, C, N, O 4 种元素,含量分别为 7.93%, 65.62%, 5.99% 和 20.46%,见表 2。C 元素存在 4 种形态,分别为 $\text{O}-\text{Si}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 以及未完全水解的 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 结构,分

别位于 284.6, 285.3, 286.0 和 286.8 eV^[43,44]。N 元素呈现 2 种形态,分别为胺分子层上游离态 $-\text{NH}_2$ 和缔合态 NH_2 , 分别位于 399.6 和 400.7 eV^[45]。Si 元素则存在 2 种状态,分别为 $\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ 和 SiO_2 , 分别位于 101.3 eV ($2\text{p}_{1/2}$), 101.7 eV ($2\text{p}_{3/2}$) 和 102.1 eV ($2\text{p}_{1/2}$), 102.5 eV

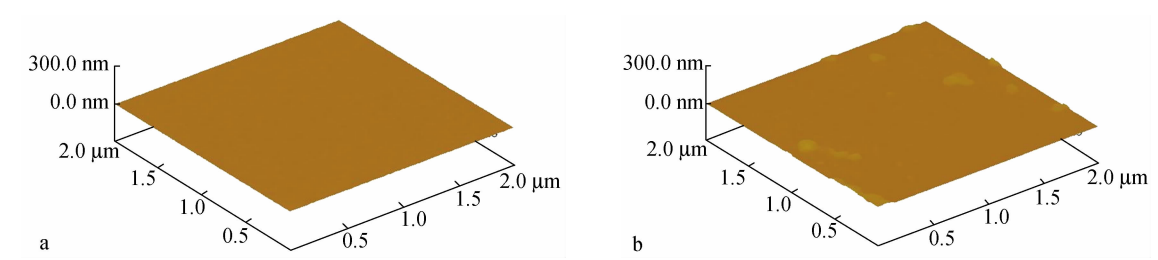


Fig. 3 AFM image of (a) glass surface and (b) Glass_{KH-550} surface

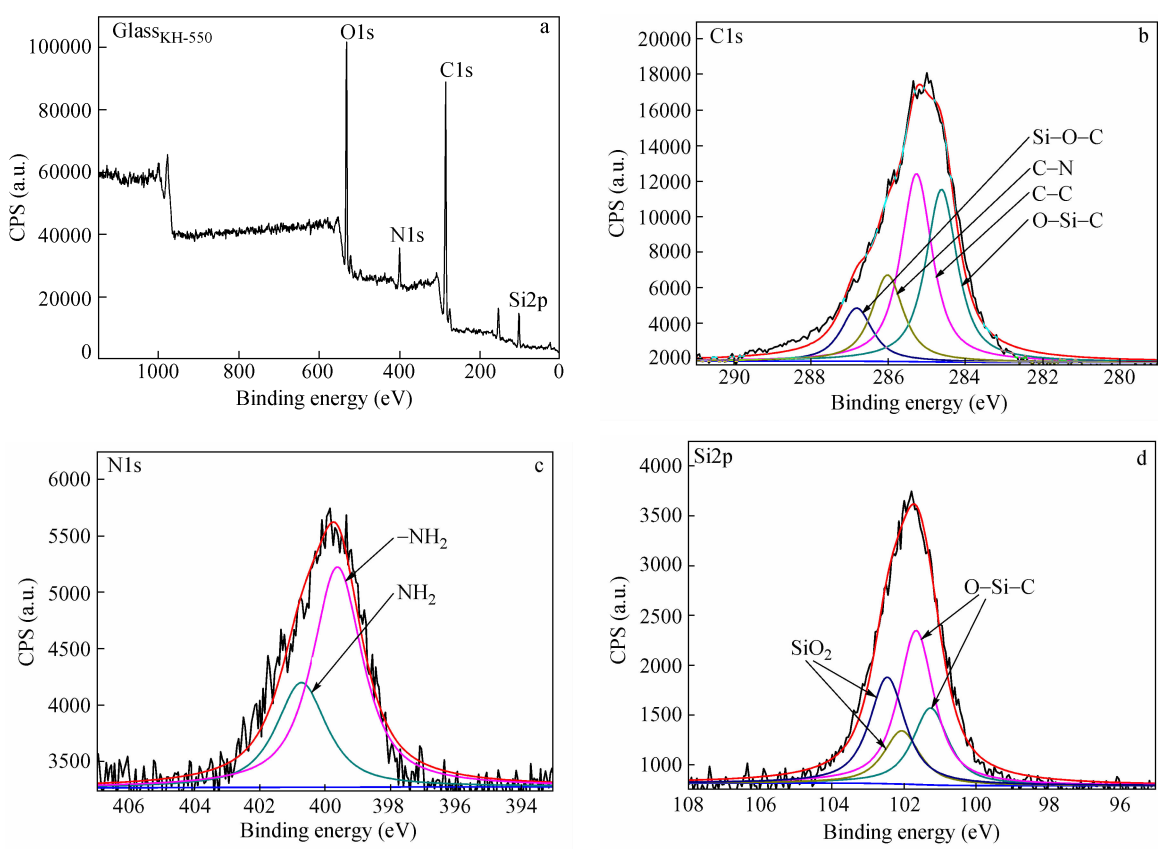


Fig. 4 (a) XPS wide-scan spectrum, (b) C1s core-level spectra, (c) N1s core-level spectra and (d) Si2p core-level spectra on the surface of Glass KH-550

($2p_{3/2}$)^[46,47]. 可见, Glass_{KH-550} 样品表面 O—Si—C 和 —NH₂ 的含量分别达到了 8.33% 和 4.06%, 可见 KH-550 已有效固定于玻璃表面.

2.2 玻璃表面引发 DMAAm 自由基接枝聚合

图 1 中, c 是在 80℃ 下反应 4 h 所得 Glass_{H-550}-g-PDMAAm 样品的 ATR-FTIR 谱图, 在 1256, 1616 以及 2923 cm^{-1} 处分别出现 C—N 键伸缩振动、C=O 伸缩振动以及 —CH₃ 对称伸缩振动特征峰. 同时, 玻璃片的接枝率为 0.342%, 单位面积接枝量为 0.47 mg/cm^2 . Vidal^[6] 在硅片表面固定亲电性基团后, 引发异丁烯阳离子聚合, 在 -50℃ 下反应 30 min, 接枝率达到了 2%. 可见,

Cu^{2+} -胺氧化还原反应的引发速率较低. 图 5 显示, 在 25℃, 40℃, 50℃ 及 60℃ 下, Glass_{KH-550}-g-PDMAAm 样品对去离子水的接触角分别为 80.91°, 86.26°, 90.74° 和 98.06°, 接触角随着温度升高而增大. 这是由于 PDMAAm 为温敏性聚合物, 随着温度的升高疏水性逐渐增大, 接触角亦随之增大. 图 6 对比了在 80℃ 下分别反应 2 h 和 4 h 的 Glass_{KH-550}-g-PDMAAm 表面 AFM 图像. 反应 2 h 后, PDMAAm 突起已十分明显、表面粗糙度较高, 但部分表面仍未接枝上聚合物. 4 h 后, 样品表面聚合物分布更为均匀.

Table 2 Surface elemental composition of various glass substrates (%)

Elements		Glass _{KH-550}		Glass _{KH-550} -g-PDMAAm		Glass _{KH-550} -g-PNaAAc	
C1s	O—Si—C	65.62	8.33	71.37	28.69	56.85	26.86
	C—C		32.86		20.65		8.47
	C—N		15.11		8.47		17.98
	Si—O—C		9.32		—		—
	C=O		—		13.56		—
N1s	COO ⁻	5.99	—	1.60	—	—	3.54
	—NH ₂		4.06		0.59		—
	NH ₂		1.93		—		—
	C—N		—		1.01		—
	SiO ₂		9.41		—		—
O1s	O—Si—C	20.46	11.05	17.89	8.47	25.26	11.44
	C=O		—		9.42		—
	COO ⁻		—		—		13.82
Si2p	O—Si—C	7.93	4.69	9.15	9.15	13.35	13.35
	SiO ₂		3.24		—		—
Na1s	Na ⁺	—	—	—	—	4.53	4.53

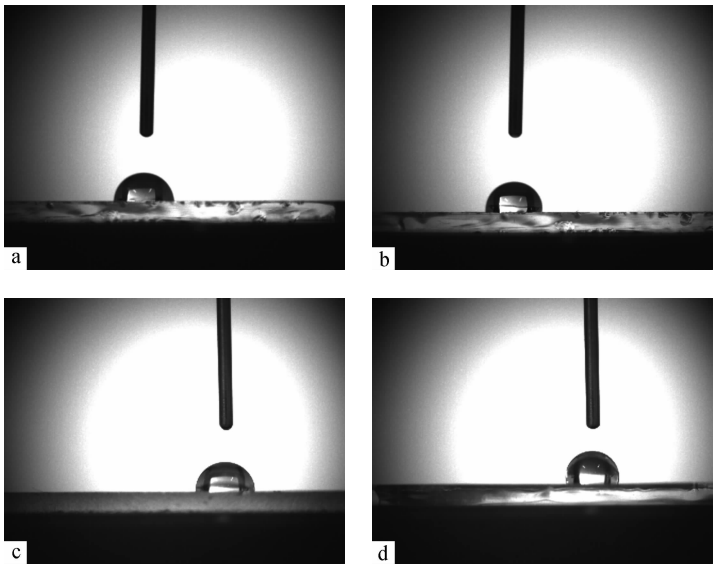


Fig. 5 Goniometric images of Glass_{KH-550}-g-PDMAAm surfaces at (a) 25℃, (b) 40℃, (c) 50℃ and (d) 60℃

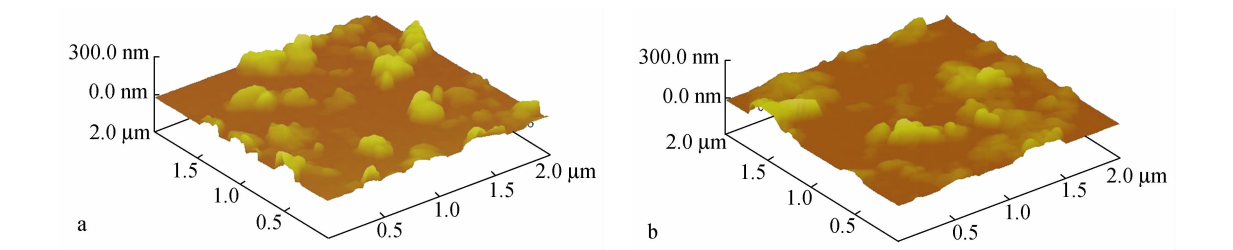


Fig. 6 AFM images of (a) Glass_{KH-550}-g-PDMAAm surface (reaction time: 2 h), and (b) Glass_{KH-550}-g-PDMAAm surface (reaction time: 4 h)

图 7 为 Glass_{KH-550}-g-PDMAAm 样品表面 XPS 全扫描测量谱及 C1s, N1, O1s 的 XPS 谱分峰拟合曲线. Si、C、N、O 4 种元素含量分别为 9.15%, 71.37%, 1.60% 和 17.89%, 见表 2. 其中, C 元素存在 4 种形态, 分别为 O—Si—C、C=O、聚合物

链上的 C—C 和 DMAAm 上的 C—N、C=O 特征峰出现于 285.8 eV 处^[42]. N 元素呈现 2 种形态, 分别为 NH₂ 分子层上的—NH₂ 和 DMAAm 上的 C—N、C—N 特征峰位于 400.2 eV 处^[45]. 而 O 元素则表现出 C=O 和 O—Si—C 2 种形态, 分别位

于 531.9 eV 和 532.7 eV 处^[48]. Glass_{KH-550}-g-PDMAAm 样品表面C—N 和C=O 的含量分别为 8.47% 和 13.56%, 而—NH₂ 的含量降至 0.59%, O—Si—C 含量降至 8.47%. 这些均表明 PDMAAm 已接枝于玻璃表面.

本文以 DMAAm 为模型详细研究了单体浓度、引发剂浓度以及温度对反应的影响. 当反应时间小于 2 h 时, 接枝率较低. 而反应时间大于 2 h 后, 接枝率明显上升, 在 4 h 时, 接枝率、红外吸收比值以及单位面积接枝量分别达到了 0.342%、0.86 和 0.47 mg/cm². 图 8 中, (a) 图是 80℃ 时反应不同时间之后玻璃片表面接枝 PDMAAm 的 ATR-FTIR 谱图, (b) 图是反应不同时间之后玻璃接枝后的接枝率、红外吸收比值以及单位面积接

枝量的变化图. 可以看出, 随着反应时间的延长, C=O 吸收峰不断增强, 接枝率也随着反应时间的增加而增大, 在反应时间为 4 h 时达到最大.

表 3 所示为不同反应条件对 Glass_{KH-550}-g-PDMAAm 样品接枝率的影响. Expt. 7 ~ Expt. 11 反映了单体浓度对样品接枝率的影响. 在 $m(\text{DMAAm}):m(\text{H}_2\text{O})$ 小于 1:1 时, 接枝率、红外吸收比值以及单位面积接枝量随着单体浓度的增加而上升, 在 $m(\text{DMAAm}):m(\text{H}_2\text{O}) = 1:1$ 时分别达到最大值 0.342%, 0.87 和 0.47; 而在 $m(\text{DMAAm}):m(\text{H}_2\text{O})$ 大于 1:1 时, 接枝率明显下降. 这可能是由于随着单体浓度的增大, 导致短时间内在玻璃表面形成了聚合物阻隔层.

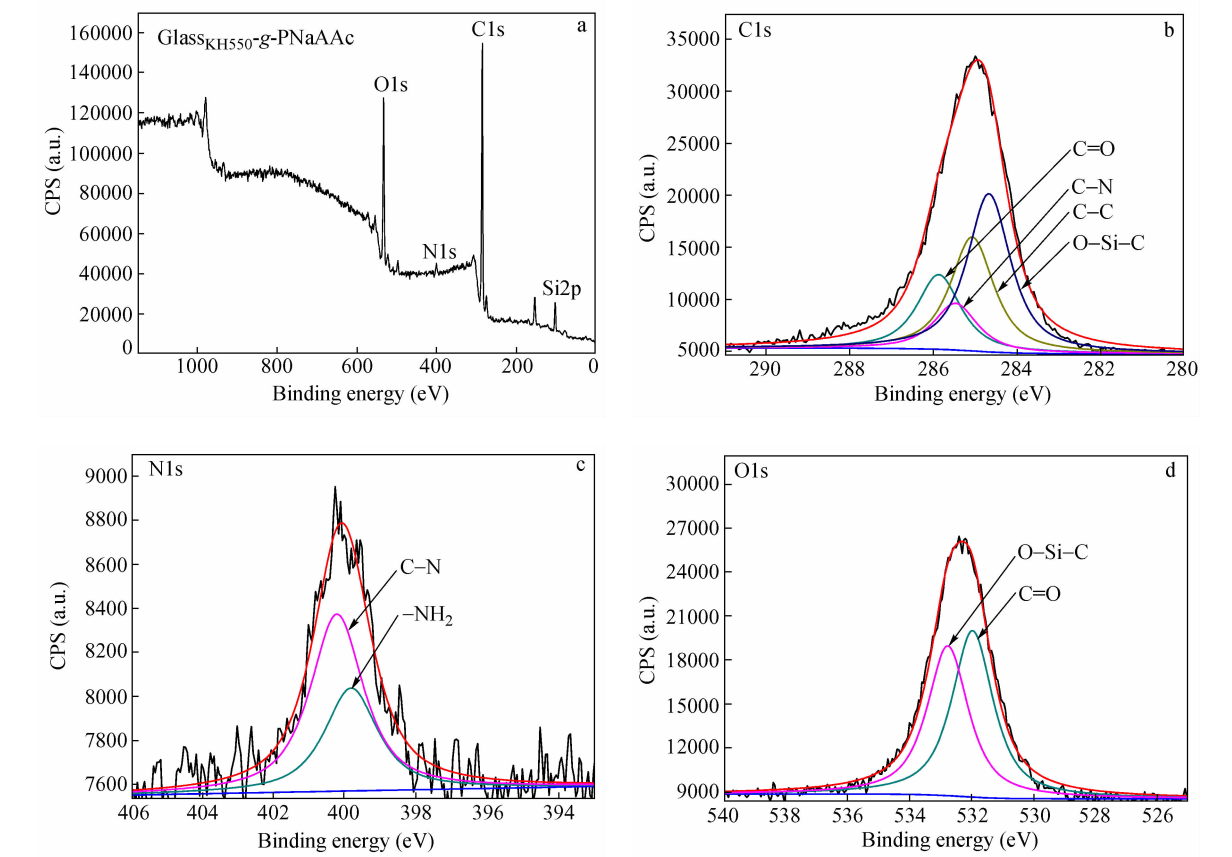


Fig. 7 (a) XPS wide-scan spectrum, (b) C1s core-level spectra, (c) N1s core-level spectra and (d) O1s core-level spectra on the surface of Glass_{KH-550}-g-PDMAAm

Expt. 12 ~ Expt. 16 则反映了 Cu²⁺ 浓度对接枝率的影响. 随着催化剂用量的增加, 接枝率逐渐增高. 在 $m(\text{CuSO}_4):m(\text{DMAAm})$ 低于 5:1000 时, 接枝率普遍较低; 而 $m(\text{CuSO}_4):m(\text{DMAAm})$ 达到 5:1000 时, 接枝率明显增高. 这可能是由于 Cu²⁺ 在中性及碱性水溶液中易水解生成

Cu(OH)₂, 在 CuSO₄ 含量较低时, 反应初期部分 CuSO₄ 水解生成 Cu(OH)₂, 使参与反应的 Cu²⁺ 离子浓度降低, 影响了聚合反应的进行; 而当 $m(\text{CuSO}_4):m(\text{DMAAm}) = 5:1000$ 时, 反应初期转化为 Cu(OH)₂ 的 Cu²⁺ 离子占 CuSO₄ 比例相对降低, 反应体系中 Cu²⁺ 离子浓度已能充分引发接

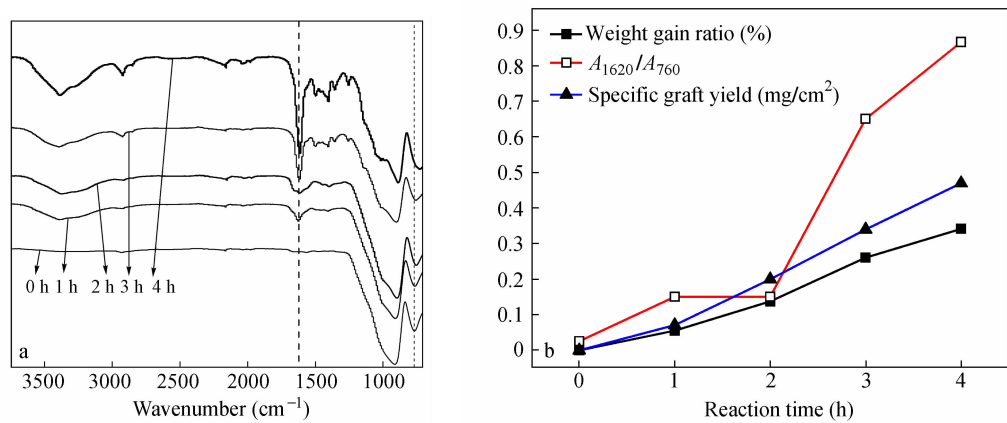


Fig. 8 (a) ATR-FTIR spectra of Glass_{KH-550}-g-PDMAAm after different reaction time, and (b) variation of weight gain ratio, A_{1620}/A_{760} ratio and specific graft yield with reaction time (mg/cm^2)

Table 3 Graft yield after graft polymerization at different reaction conditions

Expt.	Reaction time (h)	$m(\text{CuSO}_4):$ $m(\text{Monomer}):m(\text{H}_2\text{O})$	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Graft yield		
				Weight gain	$A_{1620}/$	Specific graft yield
				ratio (%)	A_{760} ratio	(mg/cm^2)
7	4	5:1000:250	80	0.208	0.21	0.27
8	4	5:1000:500	80	0.271	0.17	0.36
9	4	5:1000:1000	80	0.342	0.87	0.47
10	4	5:1000:1500	80	0.115	0.65	0.16
11	4	5:1000:2000	80	0.190	0.60	0.24
12	4	1:1000:1000	80	0.141	0.10	0.17
13	4	2:1000;1000	80	0.152	0.18	0.20
14	4	3:1000:1000	80	0.160	0.15	0.21
15	4	4:1000:1000	80	0.144	0.19	0.20
16	4	5:1000:1000	80	0.342	0.87	0.47
17	4	5:1000:1000	70	0.155	0.36	0.16

枝聚合反应. Expt. 16 和 Expt. 17 反映了不同反应温度对接枝率的影响. 反应温度为 80℃ 时, 接枝率较 70℃ 时高, 说明 80℃ 时引发速率更高.

由于无法直接测定玻璃表面接枝聚合物的分子量, 本文以 DMAAm 的溶液聚合为模型, 研究了

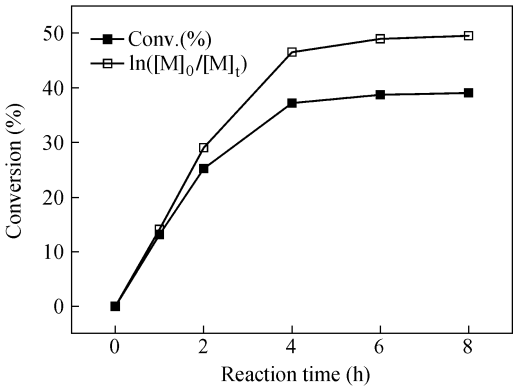


Fig. 9 Kinetic curve and semi-logarithmic curve of CuSO_4 -amine redox-initiated DMAAm polymerization

玻璃表面接枝 PDMAAm 的过程. 图 9 为铜-胺氧化还原引发 DMAAm 自由基聚合的反应时间-单体转化率动力学曲线及半对数曲线. 可以看出, 单体转化率随着反应时间的延长而增高, 在反应 4 h 后, 转化率达到 40% 左右, 反应时间继续延长, 转化率几乎不再发生变化. GPC 测试结果显示, 反应 4 h 后所得 PDMAAm 的相对分子量 ($M_{n,\text{GPC}}$) 为 1.161×10^5 . 可见, 玻璃表面接枝的聚合物链具有较高的分子量.

2.3 玻璃表面引发其它单体的自由基接枝聚合

为了验证该方法对缺电子乙烯基单体的适用性, 本文选择了其它 5 种水溶性单体进行研究, 主要为丙烯酸酯与丙烯酰胺类. 图 10(A) 是表 1 所示反应条件下丙烯酰胺类单体接枝样品的 ATR-FTIR 谱图, 其中, 谱线 a 是 Glass_{KH-550} 样品表面 ATR-FTIR 谱图. 谱线 b 是在 80℃ 下反应 4 h 后玻璃片表面接枝 PDMAAm 样品 (Glass_{KH-550}-g-

PDMAPMA) 的 ATR-FTIR 谱图, 在 1534, 1655 与 2946 cm^{-1} 处分别出现 N—H 键面内弯曲振动、C=O 伸缩振动以及—CH₃ 对称伸缩振动特征峰. 测得玻璃片的接枝率为 0.376%, 单位面积接枝量为 0.50 mg/cm^2 . 谱线 c 是在 60℃ 下反应 2 h 后玻璃片表面接枝 PDMPPS 样品 (Glass_{KH-550}-g-PDMPPS) 的 ATR-FTIR 谱图, 测得玻璃片的接枝率为 0.201%, 单位面积接枝量为 0.26 mg/cm^2 . 图 10(B) 是表 1 所示反应条件下丙烯酸酯类单体接枝样品的 ATR-FTIR 谱图, 其中, 谱线 a 是在 80℃ 下反应 4 h 后玻璃片表面接枝 PNaAAc 样品 (Glass_{KH-550}-g-PNaAAc) 的 ATR-FTIR 谱图, 测得玻璃片的接枝率为 0.201%, 单位面积接枝量为 0.62 mg/cm^2 . 谱线 b 是在 80℃ 下反应 4 h 后玻璃片表面接枝 PMMA 样品 (Glass_{KH-550}-g-PMMA) 的 ATR-FTIR 谱图, 测得玻璃片的接枝率为 0.207%, 单位面积接枝量为 0.24 mg/cm^2 . 谱线 c

是在 60℃ 下反应 2 h 后玻璃片表面接枝 PDMAPS 样品 (Glass_{KH-550}-g-PDMAPS) 的 ATR-FTIR 谱图, 测得玻璃片的接枝率为 0.212%, 单位面积接枝量为 0.27 mg/cm^2 .

图 11 比较了 Glass_{KH-550}-g-PMMA 样品和 Glass_{KH-550}-g-PDMAPS 样品表面与去离子水的接触角. 可以看出, 二者表面接触角分别为 126.61° 和 4.69°. 这是由于 PMMA 为疏水性聚合物, 而 PDMAPS 为亲水性聚合物, 分别接枝有这两种聚合物的玻璃片表面对水会表现出截然不同的浸润性. 图 12 为 Glass_{KH-550}-g-PNaAAc 样品表面的 AFM 图像. 对比 Glass_{KH-550}-g-PDMAAm 样品可以发现, Glass_{KH-550}-g-PNaAAc 样品表面更加平整, 粗糙度很小, 且表面聚合物的分布非常均匀. 在 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 范围内, 样品表面的接枝率很高, 未接枝上的部位也很少, 整个平面没有明显突起, 但其聚合物层的厚度相对较薄.

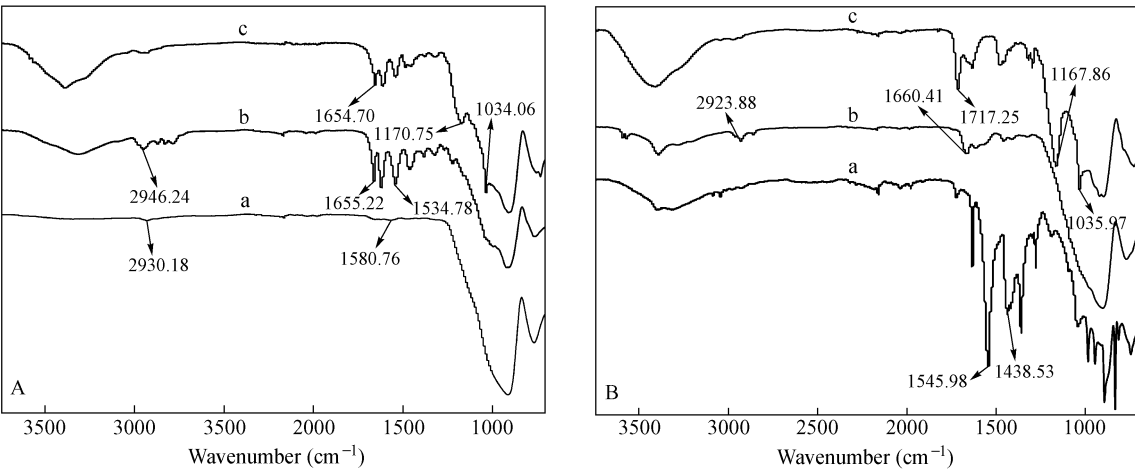


Fig. 10 (A) ATR-FTIR spectra of (a) Glass_{KH-550}, (b) Glass_{KH-550}-g-PDMPMA and (c) Glass_{KH-550}-g-PDMPPS; (B) ATR-FTIR spectra of (a) Glass_{KH-550}-g-PNaAAc, (b) Glass_{KH-550}-g-PMMA and (c) Glass_{KH-550}-g-PDMAPS

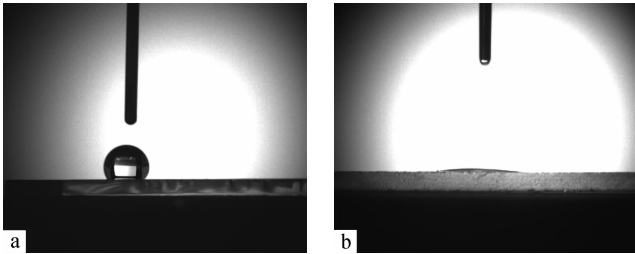


Fig. 11 Goniometric images of (a) Glass_{KH-550}-g-PMMA surface and (b) Glass_{KH-550}-g-PDMAPS surface

图 13 为 Glass_{KH-550}-g-PNaAAc 样品表面 XPS 全扫描测量谱及 C1s, O1s 和 Na1s 的 XPS 谱分峰

拟合曲线. Glass_{KH-550}-g-PNaAAc 样品表面含有 Si, C, O 和 Na 4 种元素, 含量分别为 13.35%,

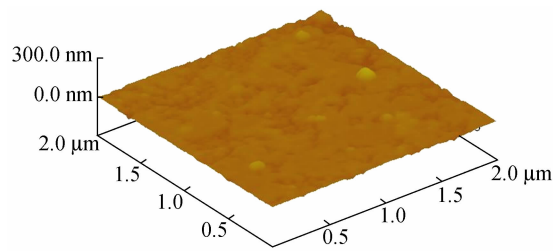


Fig. 12 AFM image of Glass_{KH-550}-g-PNaAAc surface (reaction time: 4 h)

56.85%, 25.26% 和 4.53%, 见表 2. C 元素存在 4 种形态, 分别为 Si—C、聚合物链上的 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 和 COO^- , COO^- 特征峰位于 285.8 eV 处^[49]. O 元素的 2 种形态分别为有机钠盐中的 COO^- 和 $\text{O}-\text{Si}-\text{C}$, COO^- 特征峰位于 531.5 eV 处^[50]. 有机钠盐中的 Na^+ 特征峰位于 1071 eV 处^[51]. Glass_{KH-550}-g-PNaAAc 样品表面 COO^- 和 Na^+ 的含量分别达到了 3.54% 和 4.53%, 说明 PNaAAc 已接枝于玻璃表面.

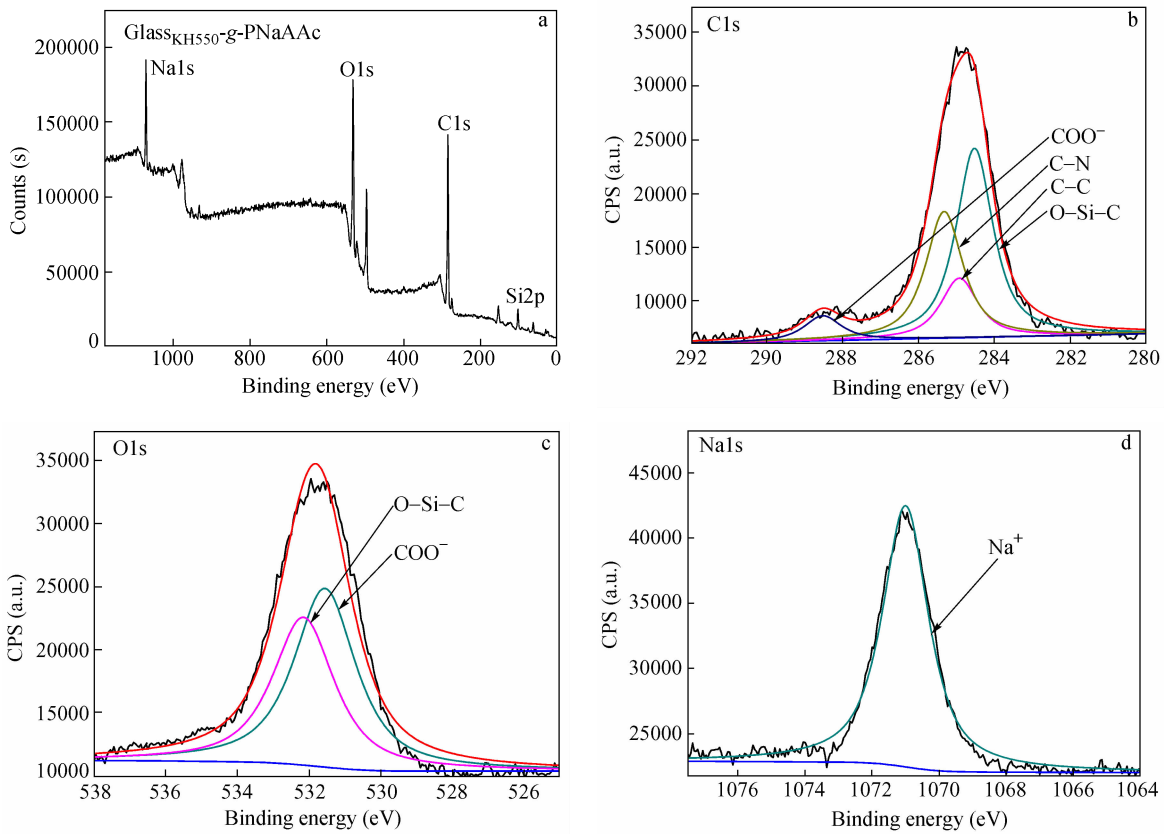


Fig. 13 (a) XPS wide-scan spectrum, (b) C1s core-level spectra, (c) O1s core-level spectra and (d) Na1s core-level spectra on the surface of Glass_{KH-550}-g-PNaAAc

3 结论

铜-胺氧化还原体系可在玻璃表面引发缺电子类乙烯基单体(如 DMAAm)的自由基接枝聚合. ATR-FTIR、接触角、AFM 和 XPS 的测试结果表明,接枝后的玻璃表面物质组成和形貌等表面

性质都发生了显著变化,接枝效果十分明显. 而使用不同单体接枝后,对水的浸润性也表现出明显差异. 本实验采用的方法不会产生游离均聚物,具有原料易得、操作简便、反应条件温和、环境污染小、后处理简便等优点,具有较高的适用性和实用性.

REFERENCES

1 Tsubokawa N. Polymer,1992,17:809 ~ 816
2 Gangopadhyay R,De A. Chem Mater,2000,12(3):608 ~ 622

- 3 Matyjaszewski K. *Adv Polym Technol*,2002,159:107 ~ 152
- 4 Davis S A,Breulmann M,Rhodes K H,Zhang B,Mann S. *Chem Mater*,2001,13(10):3218 ~ 3226
- 5 Kroker R,Schneider M. *Prog Org Coat*,1972,1:23 ~ 44
- 6 Vidal A,Guyot A,Kennedy J P. *Polym Bull*,1980,2(5):315 ~ 320
- 7 Ribbe A,Prucker O,Rühe J. *Polymer*,1996,37(7):1087 ~ 1093
- 8 Murata H,Prucker O,Rühe J. *Macromolecules*,2007,40(15):5497 ~ 5503
- 9 Schuh C,Rühe J. *Macromolecules*,2011,44(9):3502 ~ 3510
- 10 Qi Dongming(戚栋明),Bao Yongzhong(包永忠),Huang Zhiming(黄志明),Weng Zhixue(翁志学). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2004,(3):415 ~ 418
- 11 Wang Weiyong(王伟勇),Gong Tao(龚涛),Wang Lixin(王李欣),Wang Changchun(汪长春),Yang Wuli(杨武利). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*,2009,67(7):651 ~ 656
- 12 Guo J,Yang W L,Wang C C,Fu S K. *Small*,2005,1:737 ~ 743
- 13 Guo J,Yang W L,Wang C C,Fu S K,Deng Y H. *Chem Mater*,2006,18:5554 ~ 5562
- 14 Huang Zhongbing(黄忠兵),Tang Qiongfang(唐芳琼). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2004,(6):835 ~ 838
- 15 Qi Changsheng(戚昌盛),Gao Baojiao(高保娇),Liu Qing(刘青). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2008,(3):209 ~ 215
- 16 Butcher H,Hallensleben M L. *Polym Bull*,2000,44(2):223 ~ 229
- 17 Liu Y,Klep V,Zdyrko B,Luzinov I. *Langmuir*,2004,20(16):6710 ~ 6718
- 18 Wang Wentao(王文涛),Ni Caihua(倪才华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2008,(9):899 ~ 904
- 19 Pavan S C,Shuji K,Hiromichi N,Devon A S. *Polymer*,2008,49(26):5636 ~ 5642
- 20 Tsujii Y,Ejaz M,Sato K,Goto A,Fukuda T. *Macromolecules*,2001,34(26):8872 ~ 8878
- 21 Husseman M,Hedrick J L,Hawker C J. *Macromolecules*,1999,32(5):1424 ~ 1431
- 22 Qiu Kunyuan(丘坤元),Zhao Ting(赵听). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1988,(1):72 ~ 75
- 23 Fu Jie(傅杰),Guo Xinqiu(郭新秋),Qiu Kunyuan(丘坤元),Feng Xinde(冯新德). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1990,(1):67 ~ 75
- 24 Zhang Yanyan(张妍妍),Gao Baojiao(高保娇),Gu Lairuan(顾来沅),Zhao Xinglong(赵兴龙). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2012,(3):264 ~ 271
- 25 Sondner M R,Osborn C L,Trecker D J. *J Polym Sci A:Polym Chem*,1972,10(11):3173 ~ 3181
- 26 Wang Erjian(王尔鉴),Li Miaozhen(李妙贞),Kang Hong(康红),Feng Xinde(冯新德). *Polymer Communications(高分子通讯)*,1981,(5):379 ~ 384
- 27 Qiu Kunyuan(丘坤元),Wang Wei(王伟). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1989,(3):355 ~ 362
- 28 Wang Xiaohua(王晓华),Gao Baojiao(高保娇),Wang Mingjuan(王明娟),Fang Xiaolin(房晓琳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2012,(3):256 ~ 263
- 29 Sato T,Takada M,Otsu T. *Makromol Chem*,1971,148(1):239 ~ 249
- 30 Menon C C,Kapur S L. *J Polym Sci*,1961,54(159):45 ~ 51
- 31 Feng Xinde(冯新德),Guo Xinqiu(郭新秋),Qiu Kunyuan(丘坤元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1987,(5):327 ~ 331
- 32 Qiu Kunyuan(丘坤元),Guo Xinqiu(郭新秋),Ma Jing(马静),Feng Xinde(冯新德). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1988,(2):95 ~ 100
- 33 Inaki Y,Kimura K,Takemoto K. *Makromol Chem*,1973,171(1):19 ~ 25
- 34 Azuma K,Inaki Y,Takemoto K. *Makromol Chem*,1973,166(1):189 ~ 198
- 35 Kimura K,Inaki Y,Takemoto K. *Makromol Chem*,1974,175(1):83 ~ 93
- 36 Dyer D J,Feng J X,Yagci Y,Schmidt R,Wong V N,Zhao T F. *Macromolecules*,2004,37(19):7072 ~ 7074
- 37 Li Ding(李丁),Gao Baojiao(高保娇),Wei Xiaopeng(位霄鹏). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*,2011,28(2):154 ~ 158
- 38 Chen Yingxin(陈迎鑫),Gao Baojiao(高保娇). *Chemistry(化学通报)*,2010,(11):1001 ~ 1006
- 39 Guo Xinqiu(郭新秋),Qiu Kunyuan(丘坤元),Feng Xinde(冯新德). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1988,(2):152 ~ 156
- 40 Zhu Guangming(朱光明). *Shape Memory Polymers and Their Applications(形状记忆聚合物及其应用)*. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2002. 288 ~ 295
- 41 Yan Ruixuan(严瑞瑄). *Water-soluble Polymers(水溶性高分子)*. 2nd ed(第二版). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2003. 113 ~ 115
- 42 Zhou Ninglin(周宁琳). *Organic Silicon Polymers Introduction(有机硅聚合物导论)*. Beijing(北京):Science Press(科学出版社),2000. 176 ~ 177
- 43 Beamson G. *High Resolution XPS of Organic Polymers;the Scienta ESCA300 Database*. New York:John Wiley & Sons Inc.,1992. 279 ~ 281

- 44 Barth G, Linder R, Bryson C. *Surf Interface Anal*, 1988, 11: 307 ~ 311
- 45 Thornburg D M, Madix R J. *Surf Sci*, 1990, 226: 61 ~ 76
- 46 Laoharajanaphand P, Lin T J, Stoffer J O. *J Appl Polym Sci*, 1990, 40: 369 ~ 384
- 47 Finster J. *Surf Interface Anal*, 1988, 12: 309 ~ 314
- 48 Gardella J A, Chin R L, Ferguson S A. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1976, 8: 343 ~ 347
- 49 Hammond J S, Holubka J W, Devries J E, Duckie R A. *Corros Sci*, 1981, 21: 239 ~ 253
- 50 Patel N M, Dwight D W, Hedrick J L, Webster D C. *Macromolecules*, 1988, 21: 2689 ~ 2696
- 51 Wagner C D. *Discuss Faraday Soc*, 1975, 60: 291 ~ 300

CuSO₄-AMINE REDOX-INITIATED GRAFT POLYMERIZATION FROM GLASS SUBSTRATE SURFACES

Xiao-bo Chen¹, Guang-qun Zhai^{1,2}

(¹ *Department of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164*)

(² *Yipintang Chemistry Co., Ltd, Changzhou 213164*)

Abstract Amino-terminated glass surface was prepared by coupling 3-aminopropyltriethoxysilane, and the Cu²⁺-amino redox system was designed to initiate the radical polymerization of the electron-deficient monomers, such as *N,N*-dimethylacrylamide) in aqueous solutions. The results from attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy, contact angle measurements, atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy confirmed the formation of the glass substrate grafted with functional polymer chains. As there was no free polymer chains formed in the reaction mixtures, our approach provided a facile strategy for the preparation of organic/inorganic hybrid materials. The amount of materials $m(\text{CuSO}_4) : m(\text{DMAAm}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 5 : 1000 : 1000$ should be selected, 80°C should be selected as the suitable temperature, and 4 h should be selected as the suitable reaction time. The weight gain ratio and specific graft yield of Glass_{KH-550}-*g*-PDMAAm were 0.342% and 0.47 mg/cm². The results showed that chemical composition and microstructure on the glass surface changed obviously, and the effect of graft polymerization was very distinct.

Keywords Water-soluble monomer, Glass, CuSO₄-amine redox initiation system, Graft polymerization on the glass surface, Hybrid materials