

表面活性(可控)接枝聚合研究进展^{*}

田 静, 杨 谦, 徐志康^{*}

(浙江大学材料化工学院高分子系, 高分子科学研究所, 杭州 310027)

摘要: 表面是材料与外界接触的窗口, 材料的众多性质, 如耐磨性、耐腐蚀性、生物相容性等均在很大程度上取决于表面的构成。可通过在材料表面接枝不同的聚合物链使之满足不同的需要。表面引发的活性(可控)聚合可得到分布均匀、厚度可控的接枝层, 因而成为表面改性中的重要方法。本文介绍了一系列表面引发的活性(可控)聚合技术及其应用举例, 对这一领域所取得的研究进展及现状作一综述。

关键词: 表面; 活性(可控)聚合; 接枝

表面是材料本体与外界环境的分界面, 是材料最先被接触的部分。众所周知, 在许多情况下材料的表面性能起着比本体更加重要的作用, 特别是在生物医用领域, 材料往往直接接触人体组织和血液, 这就要求其表面应具有必需的生物相容性^[1]。但是由于合成材料本身的局限, 其表面在接触生物体时易发生蛋白质等的吸附和聚集, 引起炎症反应以及凝血等现象。同时, 通用材料表面往往在涂敷、着色以及润湿等方面存在着许多的缺陷。这就要求我们对材料表面进行改性, 根据材料不同的用途和使用环境对材料表面进行处理, 以达到实际使用的要求。

在材料表面接枝聚合物链可以较好地解决这些问题。通过各种方法在材料表面形成一层共价连接的聚合物, 并改变接枝聚合物的种类, 能够得到所需要的表面性能^[2]。传统的表面接枝聚合方法有等离子体法、紫外光法以及伽马射线与电子辐射法等。事实证明这些方法能够有效地在材料表面引入聚合物链, 适用的单体非常广泛, 相关的报道也非常多。但传统的接枝方法存在以下弊端:

(1) 接枝层分布不均匀。接枝链自由生长, 材料表面不同位置的接枝链长短不一(聚合度差距), 这将导致材料表面性质的不均一性, 进而影响实际应用;

(2) 接枝层厚度不可控。接枝链随机生长, 链长难以控制, 无法得到固定厚度的接枝层;

(3) 接枝率较低。传统接枝方法引发效率较低, 接枝位点相对较少, 同时由于自由基比较容易被~~氧化~~灭, 接枝链链长往往比较短, 导致接枝率低下;

(4) 一种单体接枝完成后活性中心即失活, 无法继续引发其它单体聚合, 不能得到嵌段的接枝聚合物;

为了克服这些传统方法的缺点, 活性聚合方法被逐渐引入了接枝聚合。一般而言, 活性接枝聚合需要两个步骤, 先是活性引发基团的固定, 然后是单体的活性聚合。由于这样的过程发生在材料表面, 因此常常被称为表面引发的活性聚合。

适合于本体的活性聚合方法, 如阴/阳离子聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成断裂链转移(RAFT)自由基聚合等几乎都可以用于表面接枝。自从 1995 年 ATRP 被首次发现以来, 活性接枝聚合更是得到极大的关注, 表 1 给出了已有文献报道的表面引发活性接枝聚合体系, 本文旨在对这一领域所取得的研究进展及其现状作一回顾和总结。

1 表面引发的离子聚合

基金项目: 国家自然科学基金资助(20474054);

作者简介: 田静, 女, 浙江大学高分子科学研究所硕士研究生, 现从事膜材料的表面修饰;

^{*} 通讯联系人: xuzk@zju.edu.cn.

1.1 表面引发的阳离子聚合

关于表面引发的阳离子聚合的研究较少。Zhao 等^[3]发现,使用末端含有异丙苯基甲基醚基团的引发剂固定在硅表面,在 TiCl₄ 和质子捕捉剂二特丁基吡啶存在下,在硅表面可引发苯乙烯的活性聚合。但即使加了质子捕捉剂,还是会有少量聚苯乙烯在溶液中聚合反应还要求低温以防止链转移。

表 1 常见的表面引发活性(可控)聚合体系

Table 1 Typical surface initiated living (control) polymerization systems				
分 类	表 面	引发及催化体系	单 体	文 献
阳离子聚合	硅	末端含有异丙苯基甲基醚基团的引发剂, TiCl ₄ 和质子捕捉剂二特丁基吡啶	苯乙烯	[3]
	金	11-羟基-十一烷基硫醇盐	系列 2-唑啉	[4]
	金	含有联苯基锂基团的单分子层	苯乙烯	[5]
阴离子聚合	硅	1, 1-二苯乙烯, <i>n</i> -丁基锂	异戊二烯	[6]
	粘土纳米微球	含季胺的 1, 1-二苯乙烯衍生物, <i>n</i> -丁基锂	苯乙烯	[7]
	聚苯乙烯纳米微球	<i>N, N, N', N'</i> -四甲基乙二胺, 丁基锂	丁二烯	[8]
		1-三氯硅基-2-邻/对氯甲基苯基乙烷, CuCl/ <i>h</i> py	丙烯酸胺	[10]
		10-(2-溴-2-甲基丙酸三氯代癸硅烷基酯), CuBr/ <i>h</i> py/CuBr ₂	MPC	[11]
	硅	一系列卤代烷烃以及卤素过渡金属化合物	NIPAAm, GMA, PFS, PEGMA, DMAEMA	[12 ~ 18]
ATRP	金	巯基十一醇, 三乙胺, 2-溴丙酰溴, CuBr 和 3-[2-(二甲氨基)-乙基胍])	甲基丙烯酸甲酯	[19]
		CuBr/CuBr ₂ / <i>h</i> py	甲基丙烯酸羟乙酯	[20]
		二甲基溴丙酰溴, CuBr/PMDETA	NIPAAm	[21]
	聚丙烯膜	卤素基团引发, CuBr/CuBr ₂ / <i>h</i> py	NIPAAm	[22]
	碳纳米管	二甲基溴丙酰溴, CuBr/PMDETA	MMA 和 HEMA	[25]
	硅	特丁基过氧化物, CuCl ₂ / <i>h</i> py	MMA	[28]
反向 ATRP	聚乙烯膜	二苯甲酮, FeCl ₃ / <i>h</i> Ph ₃ , 四苯基-1, 2-乙二醇	MMA	[29]
	硅	AIBN(偶氮二异丁腈), 二硫代苯甲酯	MMA, DMA 及苯乙烯	[30]
	硅	偶氮化合物	三甲胺乙内酯	[31]
RAFT	聚丙烯膜	γ -射线引发, 二硫代苯甲酸枯酯	苯乙烯	[32]
	聚四氟乙烯膜	氩等离子体预处理后暴露在空气中产生过氧基团, 二硫代苯甲酸枯酯	GMA	[33]
表面引发的开环聚合	金	铝醇盐	己内酯	[36]
	金和硅	锡辛酸	丙交酯	[37]
	硅	表面氨基基团	<i>L</i> -谷氨酸酯	[38]
易位开环聚合	金纳米微球	降冰片烯基的长链硫醇, 卡宾型钌催化剂	降冰片烯类	[39]
	硅	含降冰片烯基团的单分子层, 钌催化剂	降冰片烯类	[40]
硝氧介导聚合	硅, 纳米硅粒	烷氧基胺, 2, 2, 6, 6-四甲基氧化哌啶	苯乙烯	[41 ~ 42]

MPC: 2-甲基丙烯酸酯基磷酸胆碱; NIPAAm: 异丙基丙烯酸胺; GMA: 甲基丙烯酸缩水甘油酯; PFS: 五氟苯乙烯; PEGMA: 甲基丙烯酸聚乙二醇酯; DMAEMA: 甲基丙烯酸 *N, N*-二甲氨基乙酯; HEMA: 甲基丙烯酸羟乙酯; MMA: 甲基丙烯酸甲酯; DMA: *N, N*-二甲基丙烯酸胺。

Jordan 和 Ulman 等^[4]利用自组装在金表面的 11-羟基-十一烷基硫醇盐, 引发 2-乙基-2-唑啉在表面聚合合成线性聚 *N*-丙酰乙烯亚胺。这种表面毒性低, 且可减少蛋白质吸附, 不易使蛋白质变性。类似方法还

可用于一系列 2-噻啉单体的接枝聚合, 以及 2-乙基-2-噻啉与其它单体的接枝共聚合, 得到具有两亲性的嵌段共聚物。同样, 也可利用 11-羟基十一烷-1-硫醇在金纳米颗粒表面自组装成单分子层引发 2-噻啉类单体聚合。

1.2 表面引发的阴离子聚合

阴离子聚合本身具有的高活性使其成为表面引发活性聚合中重要的一种方法。阴离子聚合可以非常好的控制聚合物链的微观结构, 得到分子量分布很窄的聚合物链, 而且特别适合二烯类单体的聚合。然而它对杂质极为敏感, 因此对反应环境及溶剂纯度都有非常苛刻的要求, 再加上对单体种类的限制, 需要较长的反应时间, 以及很难得到接枝长链等缺点, 限制了此方法在表面活性聚合中的应用。

Jordan 等^[9] 在金表面通过自组装含有联苯基锂基团的单分子层, 引发苯乙烯接枝聚合。通过先后加入不同的单体, 可以制得聚苯乙烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物以及聚丁二烯和聚苯乙烯的嵌段共聚物, 由于其活性特点, 两嵌段的链长可控。

Quirk 等^[6] 在硅表面利用烷基锂引发了异戊二烯的聚合。1, 1-二苯乙烯因其本身的空间位阻使其很难均聚, 是一种很好的助引发剂。先在硅表面固定 1, 1-二苯乙烯单分子层, 然后连接作为主引发剂的 n -丁基锂, 形成 1, 1-二苯己基锂来引发异戊二烯的聚合, 最后加入环氧乙烷在活性链端形成羟基来终止链增长。

粘土本身比较潮湿, 吸附的水易使活性中心失活, 因此在粘土表面实现活性阴离子聚合比较困难。但 Fan 等^[7] 研究发现用 1, 1-二苯乙烯衍生物作引发剂, 控制聚合条件, 可以实现粘土纳米微球表面引发的阴离子聚合。选用含季铵的 1, 1-二苯乙烯衍生物作引发剂, 利用季铵和粘土本身所带负电荷的静电吸引, 将引发剂固定在表面, 连接 n -丁基锂, 即可引发苯乙烯在表面进行聚合。

Zheng 等^[8] 在交联的聚苯乙烯纳米微球表面用丁基锂和 N, N, N', N' -四甲基乙二胺作引发剂接枝了聚丁二烯, 通过控制接枝链的聚合度和接枝密度使纳米微球在基质中有很好的分散性。

2 表面引发的活性自由基聚合

2.1 ATRP 方法

ATRP 方法操作简单, 适用单体广泛, 对聚合条件要求较低, 实现了真正意义上的活性自由基聚合。因此它一出现便引起了极大的关注, 基于 ATRP 的引发体系和聚合方法也被系统地进行了研究。ATRP 的机理如图 1 所示^[9], $R-X$ 是引发剂(卤代化合物), M_t^n-Y 则是过渡金属卤化物, M_t^n-Y 与 X 结合形成高一价的氧化态, 同时 $R^\bullet$ 引发聚合。由于 k_{act} 比 k_{deact} 小得多, 因此 $R^\bullet$ 引发的聚合物链很容易夺回 X 形成休眠种, 使得体系中的自由基浓度保持在一个很低的水平, 实现聚合的“活性”。同时, ATRP 中也存在链终止, 但极其微量。在 ATRP 被发现后不久, 它就被引入了接枝聚合过程, 近几年对 ATRP 引发的活性接枝聚合的研究更是引起了世界各国科学家的兴趣。

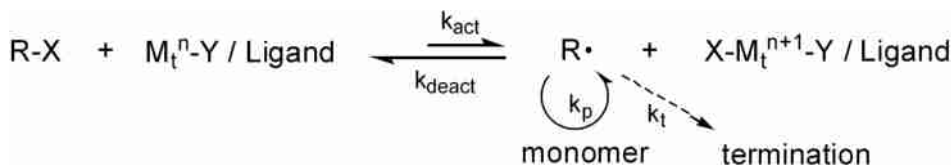


图 1 ATRP 机理示意图

Figure 1 Schematic mechanism of ATRP

ATRP 引发的活性接枝聚合的一个优点就是很容易利用已商品化的 α -卤代酯、苯甲基卤代物将目标基功能化, 避免了要得到功能化的烷氧基胺和二硫代酯所必需的多步合成过程。ATRP 的引发基团已被成功地固定在了多种有机、无机的平面及曲面材料表面。ATRP 在平面上可控接枝聚合物有一个问题: 固定在表面的引发剂其卤原子转移到过渡金属催化剂上后, 在表面形成自由基, 而表面的去活化剂浓度太低使链增长不可控。解决这个问题目前有两种方法: 一是在体系中另外加入去活化剂, 如 Cu 和 Fe 的

卤化物,这种方法可保证在表面可控接枝而溶液中不会形成聚合物;另一种方法是在体系中加入“自由”引发剂,通过溶液中的终止反应产生去活化剂,来控制聚合反应,表面接枝聚合物链的聚合度可通过加入“自由”引发剂的浓度来控制。使用这种方法,在溶液中也会发生活性聚合,可通过对“自由”聚合物的分析,得到表面接枝聚合物的聚合度及分子量分布等信息。

1997年, Huang 和 Wirth^[19] 首次将 ATRP 方法带入接枝聚合领域。他们在硅材料表面自组装 1-三氯硅基-2-邻叔氯甲基苯基乙烷,利用 CuCl/bpy (2, 2'-Bipyridine, 联吡啶) 作为催化体系,引发丙烯酰胺的活性接枝聚合。

Wei 等^[11] 在硅表面自组装了 10-(2-溴-2-甲基丙酸三氯代癸硅烷基酯) [10-(2-bromo-2-methyl) propionyloxy decyltrichlorosilane], 用 CuBr/bpy 作催化剂,引发了一种仿生单体 2-甲基丙烯酰基磷酸胆碱的活性聚合,接枝密度可达每平方纳米 0.3 根链。通过在体系中添加“自由”引发剂或加入过量的去活化剂 CuBr_2 , 可更好地控制接枝链长。前一种方法,单体与引发剂的浓度比是决定链长的主要因素;而后一种方法中, $\text{CuBr}_2/\text{CuBr}$ 单体与催化剂的浓度比和单体浓度都会影响链长。

Kang 等^[12~18] 在表面引发的活性聚合,特别是表面 ATRP 方面做了极为广泛和重要的工作。他们使用不同的催化体系,在硅表面实现了众多单体如异丙基丙烯酰胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯、五氟苯乙烯、甲基丙烯酸羟乙酯以及甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯等的活性接枝聚合。通过椭圆偏振法 (ellipsometry) 检测发现接枝层厚度随时间呈线性增加趋势,证明了接枝过程的活性机理。Kim 等^[9] 在金表面自组装巯基十一醇,在三乙基胺存在的条件下与 2-溴丙酰溴反应,从而将引发基团固定在金表面,以 CuBr 和 Me_6TREN [tris-2-(dimethylamino)ethyl amine, 三(2-(二甲氨基)-乙基胺)] 为催化剂,在室温下,实现了 MMA 在金表面的活性聚合。

以水为介质的 ATRP 使室温下的可控聚合成为可能,在体系中加入少量的水可在较短的时间内得到聚合度很高的接枝链。Huang 等^[20] 以 $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2/\text{bpy}$ 为催化体系,加入水(单体:水=1:1, $v:v$), 室温下在金表面引发了甲基丙烯酸羟乙酯的活性聚合,经过 12h 反应,得到了链长为 700nm 的接枝链。Huck 等^[21] 用水为介质的 ATRP 在金表面可控接枝了聚异丙基丙烯酰胺,此类表面的亲水性对温度有依赖性,使其具有成为智能材料的可能。

高分子材料表面的 ATRP 研究较少。Desai 等^[21] 在聚丙烯薄膜表面,直接利用卤素基团引发异丙基丙烯酰胺活性接枝聚合,得到密度超过 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 的接枝层。首先将聚丙烯薄膜在溴蒸汽中进行紫外光照,在其表面引入溴基团。然后在 $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2/\text{bpy}$ 的体系中引发异丙基丙烯酰胺接枝聚合,得到致密的接枝层。

表面引发的 ATRP 也被用于碳纳米管的改性^[23, 24]。Yan 等^[25] 将甲基丙烯酸甲酯接枝到多壁碳纳米管上,然后利用其活性特点接入第二嵌段甲基丙烯酸羟乙酯,得到了表面修饰层 3.8~14nm 规整的碳纳米管。

2.2 反向 ATRP 方法

常规的 ATRP 方法存在两个缺陷^[26]: (1) 引发剂为卤化物,毒性很大; (2) 催化剂中的过渡金属离子不稳定,易被空气中的氧气氧化,不易保存和操作。1995 年,王锦山等采用偶氮二异丁腈作为引发剂,氧化态过渡金属卤化物与 bpy 的络合物作为催化剂,实现了苯乙烯的反向 ATRP^[27]。机理如图 2 示。与 ATRP 的区别主要在引发阶段,活性自由基 $\text{I}^\bullet$ 或 $\text{I-P}^\bullet$ 从氧化态的过渡金属卤化物 XM_t^{n+1} 夺取卤原子,形成还原态过渡金属离子 M_t^n 和休眠种 I-X 或 I-P-X 。

Wang^[28] 通过反向 ATRP 在硅表面可控接枝了聚甲基丙烯酸甲酯。首先用 SOCl_2 (亚硫酰氯) 处理硅表面,形成 Si-Cl 键,与引发剂特丁基过氧化物反应,将引发剂固定在硅表面, CuCl/bpy 作催化剂,实现了 MMA 在硅表面的反向 ATRP。

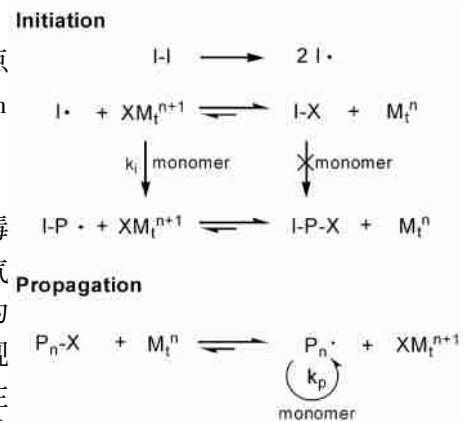


图 2 反向 ATRP 机理

Figure 2 Mechanism of reverse ATRP

Yamamoto 等^[29]在聚乙烯膜表面实现了甲基丙烯酸甲酯的反向 ATRP。在密度聚乙烯膜表面通过紫外光辐射将二苯甲酮固定在膜表面,以 $\text{FeCl}_3/\text{PPh}_3$ (三苯基膦) 为催化剂并在溶液中加入四苯基-1,2-乙二醇作自由引发剂控制聚合,在膜表面和溶液中均得到了链长可控的聚甲基丙烯酸甲酯。

2.3 RAFT 方法

RAFT 即可逆加成-裂解链转移自由基聚合。它用传统的自由基引发剂[如 AIBN (偶氮二异丁腈)] 引发,靠链转移剂二硫代酯来调控以实现活性聚合。

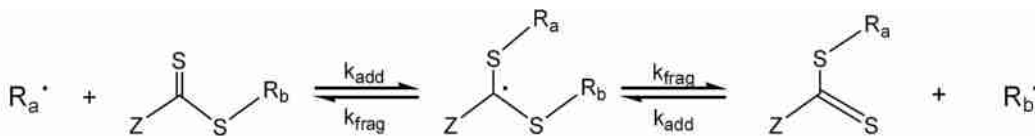


图 3 RAFT 机理示意图

Figure 3 Mechanism of RAFT

如图 3 所示自由基可与硫原子结合,形成一个中间体,此中间体的两臂均有可能发生裂解,再次释放出二硫代酯和一个自由基,且该过程可逆。RAFT 的关键步骤是自由基向链转移剂分子中 $C=S$ 双键的可逆加成,断裂 $S-R$ 键形成新的活性种 $R^\cdot$ 。RAFT 与 ATRP、NMP (硝基氧介导的聚合 (Nitroxide-mediated polymerization)) 相比,聚合速度较慢,自由基的形成主要取决于链转移剂的结构,对单体要求较低,所以适用的单体种类很多,分子可设计能力强,对聚合条件的要求也比较低。

Baum 和 Brittain^[30]用含氮的引发剂 (AIBN) 自组装在硅表面,用二硫代苯甲酯作为链转移剂,引发甲基丙烯酸甲酯、*N,N*-二甲基丙烯酰胺及苯乙烯在硅表面聚合。研究发现,要使链增长顺利进行,需要在溶液中加入少量的 AIBN 用来清除杂质,但这样溶液中会有少量的均聚物生成,可用二氯甲烷洗净去除。

Zhai 等^[31]在硅表面 (表面为 Si-H) 用 RAFT 的方法可控接枝了聚三甲胺乙内酯。将含氮引发剂固定在 Si-H 表面需要经过三个步骤: (1) 在紫外辐射下将 ω -不饱和烷酯接在 Si-H 表面; (2) 用 LiAlH_4 将酯还原为羟基; (3) 将含氮引发剂固定在硅表面。然后加入链转移剂和三甲胺乙内酯,即在硅表面接枝上了聚三甲胺乙内酯。

值得注意的是,RAFT 可以被方便地引入辐射引发的接枝聚合过程。Barner 等^[32]用 γ 射线使聚丙烯膜表面产生自由基,用二硫代苯甲酸酯作链转移剂,可在较低温度下引发苯乙烯在表面的活性聚合,接枝率与初始加入的链转移剂浓度有关。

Yu 等^[33]利用 RAFT 和 ATRP 方法在聚四氟乙烯膜表面可控接枝了共聚物链。首先将聚四氟乙烯膜表面通过氩等离子体预处理后暴露在空气中产生过氧基团,用二硫代苯甲酸酯为链转移剂,引发缩水甘油基甲基丙烯酸酯 (GMA) 在表面的活性聚合,然后利用 2-溴-2-甲基丙酸与上述接枝的聚缩水甘油基甲基丙烯酸酯 (PGMA) 中的缩水甘油基的开环反应将溴基团连接在了链末端,可再通过 ATRP 的方法接枝两种亲水性的乙烯基单体——甲基丙烯酸聚乙二醇酯 (PEGMA) 和对磺酸钠苯乙烯,得到两亲性的嵌段接枝链。

Chen 等^[34]同样在聚四氟乙烯 (PVDF) 上进行了活性接枝,但他们采用了先接枝后成膜的方法。首先通过臭氧氧化处理在 PVDF 分子链上产生过氧基团,用 1-苯乙基二硫代苯甲酸酯做链转移剂,加入甲基丙烯酸聚乙二醇酯,得到了 PVDF 为主链、PEGMA 为侧链的梳形共聚物。然后以水为介质相转移法成膜,亲水的 PEGMA 趋向于表面,即制成了 PVDF-*g*-PEGMA 的微滤膜。由于接枝链有较好的亲水性,而且链长均一,分布较为均匀,所得到的膜孔隙率高,孔径均一。同时,可通过控制接枝率来调控膜孔的大小。Ying 等^[35]用相类似的方法得到了 PVDF-*g*-PAAc (聚丙烯酸) 微滤膜,不同的是,他们利用 PAAc 链的活性 (二硫代酯基团还连接在链的末端),通过 AIBN 引发,加入 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAAm),得到了 PVDF-*g*-PAAc-*b*-PNIPAAm 微滤膜,此膜对溶于磷酸盐缓冲剂 ($\text{pH}=7.4$) 的钙黄绿素和 FITC 右旋糖苷在 $27\sim 32^\circ\text{C}$ 温度范围内的渗透性有非常大的变化。由于这种膜的渗透性对 pH 和温度同时具有依赖性,使其具有良好的应用潜力,如可用于药物控制释放以及环境响应性“智能阀”等。

3 表面引发的开环聚合

许多商品化了的重要高分子,如聚己内酯、聚交酯,都是用开环聚合的方法生产的。因此,用表面引发的开环聚合方法在材料表面接枝此类聚合物链,同样引起了人们很大的关注。

Jordan 和 Ulman^[2] 用活性阳离子开环聚合的方法,将单体 2-乙基-2-唑啉聚合成线性聚 *N*-丙酰乙基亚胺。用氮,氮-二辛胺终止反应,得到链长度可控的聚合物。Husseman 等^[39] 用铝醇盐(aluminium alkoxide)催化开环聚合在金表面接枝聚己内酯(PCL)。与 Jordan 等的工作不同,自组装单分子层中的 3,4-二甘醇[di(ethylene glycol)] 基团提供了羟基用以引发。这类自组装单分子层比长链醇单分子层更易使链生长,而且可保持链更长时间的活性。

Choi 和 Langer^[37] 也做了类似的工作,他们在金和硅表面用锡辛酸[tin(II) octoate] 催化剂接枝手性聚乳酸,从而得到了可控且具有很好的生物相容性的表面。关于用开环聚合的方法在表面接枝具有不同侧基的多肽的报道有很多,如 Schouten 等^[38] 在胺化了的硅表面接枝了聚 *L*-谷氨酸盐。利用环状氨基酸 *L*-谷氨酸盐中 *N*-羧酸酐的活性开环聚合进行可控接枝。这种聚合方法通用性好,可以将很多种侧基连入接枝聚合物,而且多肽链在表面仍呈现 α 螺旋构型,在铝电极表面接枝这种聚合物链可使材料具有压电性质。

4 表面引发的其它活性聚合

4.1 表面引发易位开环聚合[Ring opening metathesis polymerization (ROMP)]

易位开环聚合不同于普通的开环聚合,它是一个双键不断易位,分子链增长的过程。近些年来,具有特殊官能团的降冰片烯类环状单体,因其在电学方面的独特性质引起了人们极大的兴趣(见图 4)。在导电基体上可控接枝此类聚合物是得到高分子电子产品很好的途径之一。

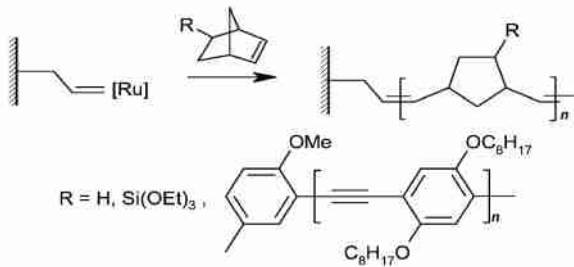


图 4 表面引发易位开环聚合

Figure 4 Surface-initiated ROMP

Keith 等^[39] 用开环易位聚合的方法在表面功能化过的金纳米微球表面接枝嵌段共聚物从而形成具有“多层壳”的核壳结构。他们将一端为降冰片烯基的长链硫醇固定在金纳米微粒表面做引发剂,用卡宾型钌催化剂[例如 $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{CHPh}$, $\text{Cy} = \text{环己基}$] 催化,先后加入两种不同的降冰片烯基二茂铁基衍生物,从而得到了“多层壳”的核壳结构的纳米微粒。

Kim 等^[40] 在硅表面进行可控接枝。首先在硅表面自组装一层含降冰片烯基团的单分子层,然后利用降冰片烯基来连接钌催化剂[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$],再加入降冰片烯类衍生物单体,即实现了在硅表面的降冰片烯类单体的活性聚合。

4.2 硝基氧介导的聚合[Nitroxide-mediated polymerization (NMP)]

NMP 是利用硝基氧基团对链端活性自由基可逆的结合而实现的一种活性聚合的方法。

Husseman 等^[41] 在硅表面用烷氧基胺引发接枝了链长超过 100nm 的聚苯乙烯链(见图 5)。2,2,6,6-四甲基氧化哌啶(TEMPO)可逆的封端控制着链增长,就像在 ATRP 中卤素原子调节着链增长一样。但只用固定在表面的引发基团引发并不能实现可控聚合,与单体浓度相比,可生长的聚合物链的数量很少,因此

产生的 TEMPO 自由基也就很少, 不能有效封端, 造成聚合不是活性聚合。在溶液中加入含烷氧基胺的引发剂可以解决这个问题, 但导致溶液中也有聚合物生成, 所以在检测表面接枝情况前, 要将这些“自由”的聚合物洗净。

Hawker 等^[42] 利用表面引发的 NMP 技术得到了交联的空心纳米微球, 可能在药物缓释方面有所应用。在纳米硅粒上固定含烷氧基胺的引发基团, 引发苯乙烯在表面聚合, 得到具有核壳结构的纳米微球, 同上, 溶液中需加入引发剂来使链增长可控, 还需加入一种可交联的单体, 与苯乙烯形成无规共聚物, 通过它的交联, 从而形成交联的“外壳”, 最后用氢氟酸溶解硅粒, 就得到了空心的交联纳米微球。

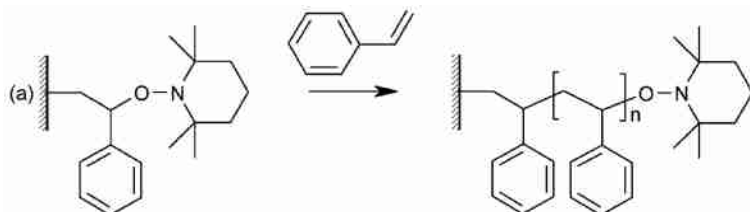


图 5 TEMPO 封端的接枝聚苯乙烯链

Figure 5 TEMPO ended polystyrene brushes

随着对材料性能要求的不断提高, 材料结构在纳米尺度上的可控已成为必需, 而表面引发的活性聚合恰是设计和合成新式表面的重要方法。现在, 利用表面引发的活性聚合方法几乎已经可以在所有基体表面接枝我们需要的组成及链长的接枝链, 以满足不同的要求, 也为智能材料的研究开拓了新的途径。随着对聚合物接枝表面应用的拓展, 表面引发的活性聚合必将成为解决材料表面问题不可或缺的方法。

参考文献:

- [1] Kato K, Uchida E, Kang E T, et al. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 209~259.
- [2] Zhao B, Brittain W J. *Prog Polym Sci*, 2000, 25: 677~710.
- [3] Zhao B, Brittain W J. *Macromolecules*, 2000, 33: 342~348.
- [4] Jordan R, Ullman A. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 243~247.
- [5] Jordan R, Ullman A, Kang J F, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 1016~1022.
- [6] Quirk R P, Mathers R T, Cregger T, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 9964~9974.
- [7] Fan X W, Zhou Q Y, Xia C J, et al. *Langmuir*, 2002, 18: 4511~4518.
- [8] Zheng L, Xie A F, Lean J T. *Macromolecules*, 2004, 37: 9954~9962.
- [9] Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921~2990.
- [10] Huang X Y, With M J. *Anal Chem*, 1997, 69: 4577~4580.
- [11] Feng W, Brash J, Zhu S. *J Polym Sci Polym Chem*, 2004, 42: 2931~2942.
- [12] Xu F J, Yuan Z L, Kang E T, et al. *Langmuir*, 2004, 20: 8200~8208.
- [13] Yu W H, Kang E T, Neoh K G. *Langmuir*, 2004, 20: 8294~8300.
- [14] Xu F J, Cai Q J, Kang E T, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 3221~3225.
- [15] Xu F J, Cai Q J, Kang E T, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 1051~1054.
- [16] Xu F J, Kang E T, Neoh K G. *Macromolecules*, 2005, 38: 1573~1580.
- [17] Xu F J, Zhong S P, Yung L Y L, et al. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 2392~2403.
- [18] Xu F J, Cai Q J, Li Y L, et al. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1012~1020.
- [19] Kim J B, Bruening M L, Baker G L. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7616~7617.
- [20] Huang W X, Kim J B, Bruening M L, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 1175~1179.
- [21] Jones D M, Smith J R, Huck W T S, et al. *Adv Mater*, 2002, 14: 1130~1134.
- [22] Desai S M, Solanky S S, Mandale A B, et al. *Polymer*, 2003, 44: 7645~7649.
- [23] Baskaran D, Mays J W, Bratcher M S. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2138~2142.
- [24] Qin S H, Qin D Q, Ford W T, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 170~176.
- [25] Kong H, Gao C, Yan D Y. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 412~413.
- [26] 汤志忠, 高保娇. *华北工学院学报*, 2004, 25: 271~276.
- [27] Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7572~7575.

- [28] Wang Y P, Pei X W, He X Y, et al. Eur Polym J, 2005, 41: 737~741.
- [29] Yamamoto K, Miwa Y, Tanaka H, et al. J Polym Sci Polym Chem, 2002, 40: 3350~3359.
- [30] Baum M, Brittain W J. Macromolecules, 2002, 35: 610~615.
- [31] Zhai J Q, Yu W H, Kang E T, et al. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 1673~1680.
- [32] Barner L, Zwaneveld N, Perera S, et al. J Polym Sci Polym Chem, 2002, 40: 4180~4192.
- [33] Yu W H, Kang E T, Neoh K G. Langmuir, 2005, 21: 450~456.
- [34] Chen Y W, Ying L, Yu W H, et al. Macromolecules, 2003, 36: 9451~9457.
- [35] Ying L, Yu W H, Kang E T, et al. Langmuir, 2004, 20: 6032~6040.
- [36] Husseman M, Mecerreyes D, Hawker C J, et al. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 647~649.
- [37] Choi I S, Langer R. Macromolecules, 2001, 34: 5361~5363.
- [38] Wieringa R H, Siesling E A, Geurts P F M, et al. Langmuir, 2001, 17: 6477~6484.
- [39] Watson K J, Zhu J, Nguyen S T, et al. J Am Chem Soc, 1999, 121: 462~463.
- [40] Kim N Y, Jeon N L, Choi I S, et al. Macromolecules, 2000, 33: 2793~2795.
- [41] Husseman M, Malmström E E, McNamara M, et al. Macromolecules, 1999, 32: 1424~1431.
- [42] Blomberg S, Ostberg S, Harth E, et al. J Polym Sci Polym Chem, 2002, 40: 1309~1320.

Surface-initiated Living (Controlled) Graft Polymerization: An Overview

TIAN Jing, YANG Qian, XU Zhi-kang

(*Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: Surfaces are the phase boundaries that reside between the materials and the outer environment. Application performance for a material relies largely upon the surface properties in many cases. Grafting different polymer chains onto the material surface can satisfy a wide variety of requirements. Being a very promising method, surface-initiated living (controlled) polymerization offers the advantages of uniform grafting chains, well defined chain structure, and controlled chain length. This review covers the recent studies on the living (controlled) polymerization from different surfaces by various mechanisms.

Key words: Surface; Living (Controlled) polymerization; Grafting