

高分子刷表面修饰 SiO₂ 颗粒的研究进展及发展建议

史 博, 梁 亮

(广东石油化工学院化工与环境工程学院, 茂名 525000)

摘要:在基材表面或界面构筑高分子刷是目前材料表面修饰中一种具有广阔应用前景的方法。本文从高分子刷的定义及形成条件入手, 归纳了基材或界面表面构筑高分子刷的主要方法以及在 SiO₂ 颗粒表面构筑不同类型高分子刷的方法。在此基础上, 将 SiO₂ 颗粒表面构筑的高分子刷主要应用作了简单概括, 并根据现状提出发展建议。

关键词: 高分子刷; SiO₂; 表面改性

引言

材料的表面修饰在工业应用占据着非常重要的地位。已见报道的对材料表面修饰主要有聚合物涂层、聚电解质沉积、等离子体沉积^[1~3]等方法, 近年来出现的能够形成纳米厚度涂层的自组装方法和靶向组装方法对基材进行表面修饰也引起了人们的极大兴趣。而纳米结构的涂层或薄层方面, 又涌现出“高分子刷(polymer brushes)”这一研究方向。这种由分子链间斥力形成的高分子刷提高了无机纳米粒子与有机环境的相容性, 得到的修饰颗粒具有优异的吸附及分离效果; 并且在颗粒表面构筑高分子刷可以有效的解决无机纳米粉体在聚合物基体中易团聚的问题; 若形成的高分子刷具有嵌段结构, 则可作为化学阀门如药物缓释、靶向治疗等使用^[1,4]。目前该方法的优越性和重要性已日益被科研工作者所认识, 具有广阔的发展前景。本文就高分子刷的定义、无机纳米颗粒表面高分子刷构筑的研究进展及应用进行综述并提出若干发展建议。

1 高分子刷的定义

高分子刷一词是由表面引发聚合衍生而来, 主要是指分子链一端以物理或者化学键合固定在界面或固体基材表面的单层的聚合物层。当附着在界面或者固体基材表面的单层聚合物分子链密度足够高时, 这些个体重叠的无规线团呈现特殊的构象形式, 即附着在界面或者固体基材表面的分子链采取比较伸展的构象, 形成一种类似于刷子的结构。故人们把这种附着在界面或者固体基材表面的高度伸展的单层膜称为高分子刷^[1]。

2 颗粒表面高分子刷构筑方法

依据聚合物分子链与基材表面或界面键接方式的不同, 基材/颗粒表面构筑高分子刷可分为物理吸附和化学键合两种方式^[2]。

从基材表面构筑的高分子刷密度和分子链有序性考虑, 采用物理吸附法在基材表面或界面构筑的高分子刷与界面或基材表面的结合点对热和溶剂不稳定, 且形成的高分子刷密度低、分子链有序性差, 因此化学键合法在基材表面或界面构筑高分子刷得到了长足的发展^[1,2]。

化学键包括离子键、共价键、金属键三种极限类型, 以及极性键和配位键两种过渡类型。其中共价键

基金项目: 国家自然科学基金(10676009), 广东省自然科学基金(10452500002005997);

作者简介: 史博(1979—), 女, 博士, 主要从事有机-无机纳米复合材料, E-mail: shibosut@yahoo.cn.

合是化学键合法构筑高分子刷最为常用的方式。该法在基材表面或界面构筑高分子刷具有接枝密度高、分子链有序度可控以及热和溶剂稳定性强的优点。按照高分子刷在基材表面或界面的生长方式不同又可将这种共价键合法构筑的高分子刷分为接枝到基材表面(grafting to)和从基材表面接枝或生长出(grafting from)高分子刷^[3]两种方法。“Grafting from”法相对于“grafting to”法构筑的高分子刷密度高、表面性质均一,因此成为共价键合法在基材表面构筑高分子刷构筑的最主要方法。该法在颗粒表面构筑高分子刷的主要过程为将可用于引发单体聚合的引发剂化学键合在颗粒表面,然后再引发单体进行聚合。而该过程中单体的聚合可以采用多种方法,如原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成/断裂链转移聚合、阴阳离子聚合、自由基聚合、过渡金属催化聚合以及开环歧化聚合等^[4]。其中 ATRP 法相对其它的活性聚合法如阴阳离子聚合、可逆加成链转移聚合具有更简便、更成熟的优势;相对非活性聚合方法,其具有分子量及分布、结构可控性好的优点。因此 ATRP 法一直是“grafting from”法在颗粒表面构筑高分子刷主要采用的聚合方式。近年来光化学技术的迅猛发展为在颗粒表面构筑高分子刷提供了新的研究思路。即先将颗粒表面引入特殊基团,通常为 $-N_3$ 基团,然后将主链上带有多个能够与功能化颗粒表面官能团光化学反应的聚合物与功能化颗粒进行光反应,从而在颗粒表面构筑高分子刷。Brittain^[5]、Zhao 等^[6]在该方面取得了一定的研究进展。

3 颗粒表面构筑高分子刷研究进展

无机纳米胶体颗粒具有较高的比表面积,而 SiO_2 和 Au 等纳米粒子表面带有大量的易于反应的羟基,容易实现表面改性而成为球形有机-无机高分子刷基材的主要选择。

国际上关于高分子刷的研究始于 1991 年 Milner^[1]的报道,而 1995 年王锦山首次报道的 ATRP 法使高分子刷的合成、制备、应用进入了飞跃发展阶段。国内关于高分子刷的跟踪报道始于 2003 年^[7],2004 年高超等^[8]开始了单纯的超支化聚合物刷的研究。但无论采用何种结构聚合物及聚合方法得到的表面高分子刷修饰的颗粒均可用单层和多层壳-核结构形态表示。

3.1 单层壳-核结构的高分子刷

在颗粒表面构筑单一结构的高分子刷时,形成的高分子刷修饰颗粒具有单层壳-核结构。Savin^[9]在 SiO_2 表面构筑高分子刷时先将 $-Br$ 引发剂官能团固定于 SiO_2 颗粒表面,然后采用 ATRP 法在 SiO_2 表面构筑了不同分子量的 PS 刷。研究发现,表面构筑了高分子刷的颗粒之间距离随聚合物分子量的增加而增加,且 SiO_2 颗粒随 PS 的分子量的增加其分散情况得到明显改善。Yin 等^[10]将超支化可聚合的噻吨酮光引发剂(HPTX)与表面环氧基偶联剂处理的 SiO_2 反应,再利用紫外光将甲基丙烯酸甲酯引入到颗粒表面构筑了超支化聚合物修饰的 SiO_2 颗粒。得到的 SiO_2 颗粒表面的聚合物层厚度达到 25nm,具有明显的单层壳-核结构,颗粒间的距离也随聚合层厚度增加。

采用“grafting to/from”法在颗粒表面构筑单层高分子刷密度研究方面,也有人做过对比。如 Liu 等^[11]采用 ATRP 法分别经由“grafting to”和“grafting from”法制备了表面构筑了聚丙烯酸丁酯的改性碳黑粒子。原子力显微镜分析表明用“grafting from”方法改性的碳黑粒子表面覆有浓密的冠状物,表面聚合物接枝密度高;而采用“grafting to”方法改性的碳黑粒子表面无冠状物,表面聚合物接枝密度低,因此“grafting from”法改性的碳黑粒子在有机溶剂里具有良好的分散性。

3.2 多层壳-核结构高分子刷

在颗粒表面构筑多嵌段类型的高分子刷时,在一定外界条件下即可得到多层壳-核结构。大量的研究者正是被嵌段型高分子刷的环境响应性所吸引,他们将不同嵌段类型的线形聚合物链通过共聚、分段聚合等方式结合在一起,制备一系列的多嵌段类型的高分子刷,利用不同嵌段对环境响应性不同来制备环境响应材料,如近年来复旦大学、吉林大学在该方面取得了一些重要的研究成果^[12]。Pyrun 等^[13]用 AFM 观察到 $SiO_2-g-(PBA-b-PS)$ 多层壳-核结构的 SiO_2 外围被 PS 硬段包围,且均一分散在 PBA(聚甲基丙烯酸丁酯)相中;当加大探针作用力时,被 PS 硬段包围的 SiO_2 陷入到 PBA 相中,表明 $SiO_2-g-(PBA-b-PS)$ 为多层壳-核颗粒结构。而 Zhao 等^[14]研究了 $SiO_2-g-(PBA-b-PS)$ 体系在聚合物分子量、温

度、溶剂处理下的颗粒表面 PBA 和 PS 嵌段的相分离情况。研究表明,在温度、溶剂变化时, SiO_2 表面接枝的 PBA 和 PS 嵌段分子量分别在 10000 左右时,颗粒表面嵌段基本上未发生相分离;当聚合物分子量在 20000 左右时,颗粒表面嵌段的相分离较明显。类似的关于颗粒表面构筑嵌段类型高分子刷的研究报道数量众多,其最终目的大多为制备环境响应材料,在此不做详细报道。

4 高分子刷表面修饰 SiO_2 颗粒的应用

高分子刷在调节材料的表面性质(特别是环境响应性及相容性)方面具有独特的优势,而大多在 SiO_2 颗粒表面构筑的高分子刷正是利用环境响应性和相容性实现其功能。

4.1 吸附分离

混合物的分离涉及到化学领域的每个方面,而微生物学中纯物质的分离对人类医学的发展更是至关重要。如传统的色谱固定相 90% 是以硅胶作为载体,但硅胶填料存在化学稳定性差、耐酸性差等缺点,因此人们通过引入离子、憎水、亲水、热敏型等有机基团对色谱固定相进行修饰来分离和纯化蛋白质^[15]。鉴于高分子刷在材料表面修饰方面的出色表现,可以通过在色谱固定相表面构筑嵌段类型高分子刷,利用其环境响应性增加色谱固定相的分离功能、重复使用性、可再生性等。

Sulitzky 等^[16]采用光引发聚合,在 SiO_2 粒子表面光引发 MMA、乙二醇二甲基丙烯酸、*L*-苯并氨酸的共聚在 SiO_2 表面制备了分子印刷聚合物(MIPs),简称为 SiO_2 -MIP。研究了 SiO_2 -MIP 固定相高分子刷高度、溶剂、固定相直径、交联密度和移动相组成对其分离效率的影响。研究表明,采用“grafting from”法制备的 SiO_2 -MIP 可以多次重复使用。当孔径为 10nm 的 SiO_2 粒子表面形成 0.8nm 厚的 MIP 刷时具有最高柱效。Sun 等^[17]在多孔颗粒表面构筑了聚甲基丙烯酸 2-羟乙酯,得到了对蛋白质具有强烈吸附特性的多孔色谱固定相。当使用乙二胺四乙酸为流动相时,该多孔色谱固定相可以对蛋白质实现 100% 吸附,并且在 9 次循环使用以后其分离能力没有任何降低。该研究成果为色谱固定相的表面改性做出了极大的贡献。

4.2 无机纳米粒子的稳定

纳米 SiO_2 在工业上通常称为“超微细白炭黑”,以往是以普通填料的身份广泛应用于橡胶工业。近年来,人们逐渐从微观粒子角度对其进行研究与开发,并制备出各种聚合物/ SiO_2 纳米复合材料,从而赋予纳米 SiO_2 粒子较好的功能性。但如何对纳米 SiO_2 粒子进行有效的表面修饰解决团聚问题达到上述功能仍是一个具有挑战性的课题。在无机粒子或胶体粒子表面包裹与有机环境相容性好的层状高分子刷形成壳-核结构,利用壳层的表面性质的不同提高可无机纳米粒子的稳定和相容性。

Kumer 等^[18]在 SiO_2 纳米粒子表面构筑了密度从 0.05~0.55 链/ nm^2 的不同链长的高分子刷。改性后的 SiO_2 纳米粒子比未改性的纳米粒子相比具有良好的分散性,有效地解决了团聚问题。而 Kim 等^[19]的研究结果也表明两个表面构筑了高分子刷的粉体颗粒之间具有强烈的排斥性。

5 展望及建议

5.1 新方法的提出

目前国际上高分子刷的制备方法大多采用“grafting from”方法以共价键结合方式在 SiO_2 颗粒表面构筑高分子刷。但如前所述,“grafting from”方法虽然是一种公认的高分子刷构筑的有效方法,但也存在一定缺陷,而在基材表面构筑更高接枝密度的高分子刷的合成和制备一直是人们努力追求的目标。目前“grafting from”法为高分子刷构筑的主要方法。在保证高分子刷均一(即窄分子量分布)有序的前提下,目前采用“grafting from”法在 SiO_2 纳米颗粒表面构筑的高分子刷构筑量的最大值在接枝的聚合物分子量为 6000 时达到~16^[20]。而研究者们主要通过提高颗粒表面引发剂官能团的密度来实现颗粒表面接枝高密度高分子刷的目的。但对于现有的主要聚合方法——ATRP 法来说,颗粒表面过低或过高密度的引发剂官能团将会使聚合过程难以控制,聚合物分子链呈不可控性增长,因此往往不能达到预期效果。如果能够提出既能良好控制高分子刷分子量及分布可控性又能确保高分子刷的高密度的方法将对固体

基材表面构筑高分子刷的研究起到较大的推动作用。

5.2 新功能的开发

如前所述,高分子刷的重要特点之一——环境响应性吸引力广大科研工作者从事该方面的研究。但对于一些复杂多变的工作环境来说,如何使器件既具有良好的相容性又能保持高分子刷微观形貌不随外界环境发生变化是一个技术难题。特别是近年来出现的用于分析、检测或植入体内的微电子器件要求表面具有稳定且相容性好的单分子修饰层来避免器件由于环境变化显著导致的失效及不能正常运作的问题^[21];又如色谱固定相在分离不同物质及在不同条件下工作时,其表面性质的均一稳定(包括微观形貌)对于吸附或分离效果的发挥至关重要;而在临床医学上,病人由于疾病、创伤、感染、大手术等侵袭或不正确的治疗措施引起机体内环境失衡及代谢改变。如果机体无能力进行调节或超过了机体可能代偿的程度,便会影响组织、器官的结构和功能衰竭,此时注入的药物或移入的器官等的环境稳定性显为必要^[22]。因此如若在基体表面,如SiO₂颗粒表面构筑一种环境稳定且具有良好相容性或修饰效果的高分子刷将具有很好的发展前景。

参考文献:

- [1] Milner S T. Science, 1991, 251, 905~914.
- [2] Zhao B, Brittain W J. Pro Polym Sci, 2000, 25, 677~710.
- [3] Patten T E. Polym Prepr, 2003, 44, 425~426.
- [4] Harada A, Kataoka K. Prog Polym Sci, 2006, 31, 949~982.
- [5] Rajesh Ranjan and Brittain W J. Macromolecules, 2007, 40, 6217~6223.
- [6] Zhang J, Wang X J, Wu D, Liu L, et al. Chem Mater, 2009, 21, 4012~4018.
- [7] 顾国芳, 安普杰. 高分子材料科学与工程, 2003, 03, 1~5.
- [8] 高超, 钱卉, 王寿柏, 等. 高分子学报, 2004, 06, 877~883.
- [9] Savin D A, Pyun J. J Polym Sci. Part B: Polym Physics, 2002, 40, 2667~2676.
- [10] Chen F, Jiang X, Liu R, et al. Appl Mater Interfaces, 2010, 2, 1031~1037.
- [11] Liu T, Jia S, Tomasz K, et al. Langmuir, 2003, 19, 6342~6345.
- [12] 江明, A. 艾森伯格, 刘国军, 张希等. 大分子自组装, 科学出版社, 2006, 200~390.
- [13] Pyun J, Jia S, Tomasz K, et al. Macromolecules, 2003, 36, 5094~5104.
- [14] Zhao B, and Zhu L. Macromolecules, 2009, 42, 9369~9383.
- [15] Barbey R, Lavanant, Paripovic D, et al. Chem Rev, 2009, 109, 5437~5527.
- [16] Sulitzky C, Ruckert B. Macromolecules, 2002, 35, 79~84.
- [17] Sun L, Dai J, Baker G L. Chem Mater, 2006, 18(17), 4033~4039.
- [18] Dukes D, Yu L, Sarah L, et al. Macromolecules, 2010, 43, 1564~1570.
- [19] Kim J U, Matsen M W. Macromol, 2008, 41(12), 4435~4443.
- [20] Ranjan R, Brittain W. J Macromol Rapid Commun, 2008, 29, 1104~1110.
- [21] Fruth A, Klapper M, Müllen K. Macromolecules, 2010, 43, 467~472.
- [22] 吴国豪. 中国使用外科杂志, 2007, 27, 98~100.

Research Progress and Advice in Polymer Brushes Constructed on Silica Particles

SHI Bo, LIANG Liang

(*Institute of Chemical and Environmental Technology, Guangdong University of Petrochemical Technology,
Maoming 525000, China*)

Abstract: Polymer brushes constructed on substrates or interface are a kind of material surface modification approaches with a great application potential. The main methods of polymer brushes constructed on substrates, interfaces, and especially on the surfaced of silica were introduced from that of the concept and formation conditions. On the basis above, the application of silica particles and the defects are indicated, with further development suggestions.

Key words: Polymer brushes; Silica; Surface modification