

Synthesis and Properties of Silica Nanoparticles Grafted With Well-Defined V-Shaped Copolymers

Teng-teng Hou, Cheng-bo Zhang, Pei-pei Zhang, You-liang Zhao*

Key Lab of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science,
Soochow University, Suzhou, China
E-mail: ylzhaol@suda.edu.cn

Abstract: A trifunctional initiator 3-hydroxymethyl-5-prop-2-ynoxybenzyl-2-bromo-2-methylpropionate (HPB) was synthesized and used for synthesis of alkyne-mid-functionalized diblock copolymers by sequential ring-opening polymerization (ROP) and atom transfer radical polymerization (ATRP). Diblock copolymers were comprised of polycaprolactone (PCL) and other segments such as poly (methyl methacrylate), poly (*tert*-butyl acrylate), poly (butyl acrylate) and polystyrene (PSt). Click reaction between alkyne-functionalized block copolymers and azide-modified silica particles was performed to obtain silica particles grafted with V-shaped copolymers. Diblock copolymers were characterized by GPC and ^1H NMR, and silica-polymer hybrids were characterized by FT-IR, TGA, DSC, SEM and TEM. The hybrid materials comprising amphiphilic PCL-PAA block copolymers could be efficiently dispersed in water and organic solvents. As compared with their linear precursors, diblock copolymers grafted onto silica particles exhibited significantly decreased melting point and glass transition temperature, which could be ascribed to relatively weak interactions between polymeric chains and thin film thickness (less than 20 nm) of grafted polymers at the surface of solid supports originating from a mezzo grafting density (0.05-0.08 chains/nm²).

Keywords: silica nanoparticle; V-Shaped copolymer; hybrid material; click reaction

纳米 SiO₂ 接枝 V 型聚合物杂化材料的合成及性能研究

侯腾腾, 张呈波, 张培培, 赵优良*

苏州大学材料与化学化工学部, 江苏省有机合成重点实验室, 苏州, 中国, 215123
E-mail: ylzhaol@suda.edu.cn

摘要: 合成了一种三官能团引发剂 HPB, 分别进行 ATRP 和 ROP 聚合反应, 得到了结构精致的链中炔基化两嵌段共聚物。通过炔基-叠氮类点击反应, 制备了纳米 SiO₂ 表面接枝 V 型聚合物的杂化材料。采用 GPC 和 ^1H NMR 对嵌段共聚物的分子量和化学结构等进行了表征, 采用 FT-IR、TGA、DSC、SEM 和 TEM 等对杂化材料的化学组成、接枝密度、表面形貌及其热性能进行了表征。研究表明, 对二氧化硅进行表面修饰后, 表面接枝聚己内酯-聚丙烯酸两亲性嵌段共聚物的杂化材料能很好地分散在水和有机溶剂中。同时, 由于接枝密度适中, 接枝聚合物链段之间的相互作用较弱, 接枝层厚度较薄 (一般低于 20nm), 在进行表面接枝后嵌段共聚物的熔点和玻璃化转变温度都有显著的降低。

关键词: 纳米二氧化硅; V 型接枝聚合物; 杂化材料; 点击反应

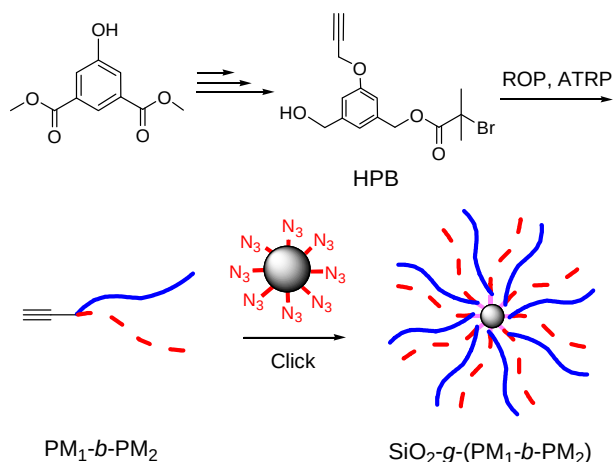
1 引言

纳米杂化材料是继单组分纳米材料、纳米复合材料和纳米梯度功能材料之后的第四代纳米材料。聚合物纳米杂化材料与聚合物纳米复合材料的主要区别在于前者各组分之间是化学键接的, 而后者是简单的物理混合, 因此二者在结构和性能上存在显

著差异。目前已经发现聚合物有机-无机纳米杂化材料在生物医学、光电学、能源储备和工程材料等领域有着广泛的应用前景, 因此该类材料的合成与性能研究已引起了化学界和材料学界的广泛关注^[1-4]。

最近, 学者们将点击反应和控制自由基聚合有机结合起来, 成功制备了多种线型高聚物-无机杂化材料, 但目前将控制自由基聚合和点击反应结合起来制备含 V 型接枝聚合物杂化材料的报道甚少^[5-7]。本研究中, 我们将原子转移自由基聚合 (ATRP)、开环聚

资助信息: 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20844001; 20874067)

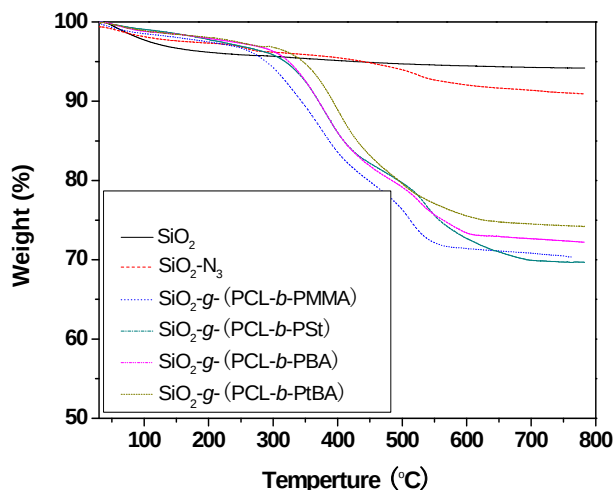
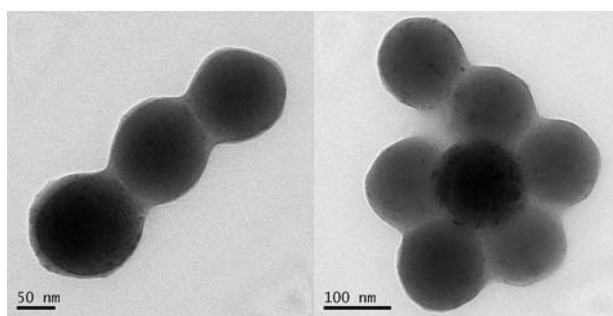
示意图 1. SiO₂ 接枝 V 型聚合物杂化材料的合成途径

合 (ROP) 和点击反应结合起来, 制备了纳米二氧化硅表面接枝 V 型聚合物的杂化材料, 并对其物理化学性能进行了初步研究。

2 结果与讨论

设计合成了三官能团引发剂溴代异丁酸(3-羟甲基-5-炔丙氧基)苯甲醇酯 (HPB), 采用开环聚合, 得到聚合度为 35、PDI 为 1.08 的聚己内酯 (PCL) 大分子引发剂。然后通过甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯等单体的 ATRP, 合成了 PCL-*b*-PMMA、PCL-*b*-PtBA、PCL-*b*-PBA 和 PCL-*b*-PSt 等两嵌段共聚物。最后利用点击反应制备得到二氧化硅表面接枝 V 型聚合物的杂化材料 (图 1)。

红外测试结果表明, 反应后 2100cm^{-1} 附近的叠氮吸收峰显著变弱, 同时在 1736cm^{-1} 附近出现 C=O 特征吸收峰, 说明聚合物成功接枝到 SiO₂ 表面。对比 SiO₂、SiO₂-N₃ 和目标杂化材料的 TGA 曲线 (图 2), 可计算得到杂化材料中 V 型聚合物的接枝密度为 $0.05\text{--}0.08\text{chains/nm}^2$, 点击反应的接枝效率约 5% (表 1)。TEM 测试结果表明, 在叠氮化反应过程中, 二氧化硅发生了聚集现象。当采用点击反应在二氧化硅表面接枝聚合物后, 其粒径由最初的 20nm 增加至约 100nm (图 2)。在二氧化硅表面接枝聚合物后, 二氧化硅表面有一层聚合物, 证实了得到的杂化材料呈核-壳结构。在 DSC 曲线上, 能明显观测到 PCL 链段的熔点和 PMMA、PtBA、PSt 等链段的玻璃化转变温度。

Figure 1. TGA curves of bare silica, SiO₂-N₃ and silica-V-shaped copolymer hybrids图 1. SiO₂、SiO₂-N₃ 和 SiO₂ 接枝 V 型聚合物杂化材料热失重曲线Figure 2. TEM pictures of SiO₂-g-(PCL-*b*-PtBA)图 2. SiO₂-g-(PCL-*b*-PtBA) 的 TEM 图

通过对比接枝前后嵌段聚合物的 T_g 和 T_m , 发现在接枝到 SiO₂ 表面后聚合物的 T_g 和 T_m 有明显下降。

同时, 采用三氟乙酸对表面接枝 PCL-*b*-PtBA 的杂化材料进行水解, 得到了表面接枝 PCL 和 PAA (聚丙烯酸) 两亲性嵌段共聚物的杂化材料。该杂化材料在水和有机溶剂中都能很好地分散, 并呈现出 pH 敏感性。随着 pH 值的改变, 杂化材料在水溶液中的粒径大小、透光率、流变性能都发生显著变化。SEM 测试结果表明, 在强酸性环境下, 由于氢键相互作用, 杂化材料倾向于形成微米尺度的聚集体; 在强碱性条件下, 随着浓度的增加, 杂化材料的形貌逐渐由纳米颗粒向条带状转变, 可能是由于电荷排斥作用显著增强所致。

Table 1. Synthesis of silica nanoparticles grafted with V-shaped copolymers

表 1. 纳米二氧化硅接枝 V 型聚合物杂化材料的合成

run	graft polymer ^b	$M_n(\text{GPC})^c$	PDI ^c	$G_r(\%)^d$	$G_d(\text{chains}/\text{nm}^2)^e$	$G_e(\%)^f$
1	PCL ₃₅ - <i>b</i> -PSt ₆₀	11300	1.16	22.5	0.0709	4.18
2	PCL ₃₅ - <i>b</i> -PMMA ₁₂₀	15600	1.11	27.9	0.0569	5.18
3	PCL ₃₅ - <i>b</i> -PBA ₇₀	14100	1.09	28.3	0.0712	5.25
4	PCL ₃₅ - <i>b</i> -PtBA ₈₀	15100	1.12	25.7	0.0589	4.77

^a Reaction conditions: $[\text{SiO}_2\text{-N}_3]_0:[\text{CuSO}_4]_0:[\text{NaAsco}]_0 = 10:1:2$, $W_{\text{polymer-alkyne}}:W_{\text{SiO}_2\text{-N}_3} = 5:1$, in toluene at 80 °C for 20 h. ^b Diblock copolymers where the subscript means DP_{NMR}. ^c Molecular weight and polydispersity. ^d Weight grafting ratio. ^e Grafting density. ^f Grafting efficiency.

3 结论

设计合成了三官能团引发剂溴代异丁酸(3-羟甲基-5-炔丙氧基)苯甲醇酯,采用开环聚合和原子转移自由基聚合法合成了一系列结构精致的两嵌段共聚物。通过点击反应制备得到纳米二氧化硅接枝 V 型聚合物的杂化材料,聚合物接枝密度为 0.05-0.08 chains/nm²。水解后得到的二氧化硅表面接枝两亲性 PCL-*b*-PAA 杂化材料具有 pH 响应性,并能在水和有机溶剂中很好地分散。DSC 测试结果表明,与接枝前的嵌段共聚物相比,二氧化硅表面化学键接的 V 型聚合物中 PCL 链段的熔点和另一种链段的玻璃化转变温度通常呈明显的下降趋势。这种现象可能是由于接枝密度适中、接枝聚合物链段之间的相互作用较弱、接枝层厚度较薄等因素造成的。

4 致谢

感谢国家自然科学基金委和苏州大学的资助。

References (参考文献)

- [1] Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. [J]. Chem. Rev. 2009, 109, 5437-5527.
- [2] Zhao, Y. L.; Perrier, S. [J]. Macromolecules 2006, 39, 8603-8608.
- [3] Zhao, Y. L.; Perrier, S. [J]. Macromolecules 2007, 40, 9116-9124.
- [4] Huang, Y. K.; Liu, Q.; Zhou, X. D.; Perrier, S.; Zhao, Y. L. [J]. Macromolecules, 2009, 42, 5509-5517.
- [5] Cheng, J. L.; He, J. P.; Li, C. X.; Yang, Y. L. [J]. Chem. Mater. 2008, 20, 4224-4230.
- [6] Li, D.; Sheng, X.; Zhao, B. [J]. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 6248-6256.
- [7] Zubarev, E. R.; Xu, J.; Sayyad, A.; Gibson, J. D. [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 4958-4959; 15098-15099.