

镍体系 ($\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$) 催化的表面引发反向原子转移自由基聚合制备有机/无机杂化材料

俞 梅¹, 俞 娥²

(1. 兰州城市学院 中专部, 甘肃 兰州 730070 2 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000)

[摘要] 考察了以过氧基团改性的纳米 SiO_2 为引发剂, $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$ 为催化体系的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的反向原子转移自由基聚合 (ATRP). 通过纳米 SiO_2 与氯化亚砷反应, 得到了表面由氯-硅基团改性的纳米 SiO_2 , 然后再将其与叔丁基过氧化氢 (TBHP) 反应, 在纳米二氧化硅表面成功引入过氧基团, 得到了过氧基团改性的纳米 SiO_2 粒子. 结果表明, 通过调控 Ni^{2+} 和 Ni^+ 之间的变价关系, 使得整个聚合反应具有活性自由基聚合的特征. 通过酯交换反应, 即将聚甲基丙烯酸甲酯接枝的纳米 SiO_2 杂化粒子与氢氟酸反应, 可将聚合物层从二氧化硅粒子表面成功解离. GPC 结果表明, 该纳米材料聚合物接枝层的分子量基本可控, 分子量与单体转化率呈线性关系, $\ln([M_0]/[M])$ 与反应时间成正比, 两者成线性关系. AFM 分析表明, 聚合后聚合物链均匀接枝到纳米 SiO_2 表面, 得到了分散稳定的以二氧化硅粒子为核, 聚甲基丙烯酸甲酯为壳的核壳杂化粒子.

[关键词] 纳米 SiO_2 , $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$, 反向 ATRP, 有机/无机杂化材料

[中图分类号] O657 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2007)01-0046-05

Surface Initiated Reverse ATRP to Prepare Organic/Inorganic Hybrid Composite Catalyzed by $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$ System

Yu Mei¹, Yu E²

(1. Specialized Middle School Department, Lanzhou City College, Lanzhou 730070, China)

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract In this work, reverse atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate was investigated by using the peroxide groups treated nano-silica as the initiator and $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$ as the nickel based catalyst. The introduction of peroxide groups onto the silica surface was achieved by the reaction of hydrogen peroxide with chlorosilyl groups which were introduced by the treatment of silica with thionyl chloride. The results indicate that through control the relationship of Ni^{2+} and Ni^+ , the polymerization was closely controlled and partly has the characteristic of “living”/controlled radical polymerization. Hydrolysis of silica cores by hydrofluoric acid treatment enabled characterization of cleaved polymer using GPC. The GPC analysis indicated that the $M_{w,RC}$ of MMA (grafted) increases linearly with the increase of conversion and the molecular weight distributions are relatively narrow. The kinetics of the polymerization showed one order, suggesting that the active species kept constant during the polymerization. AFM results indicate that well-defined polymer chains were grown from the nanoparticle surfaces to yield individual particles composed of a silica core and a well-defined outer polymer layer.

Key words nano-silica, nickel based catalyst ($\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$), reverse ATRP, organic/inorganic hybrid composite

0 引言

1995年, Matyjaszewski^[1,2]、Sawamoto^[3]、Percec^[4]等 3 个研究小组几乎同时报道了一种过渡金属催化的活性自由基聚合, 即原子转移自由基聚合 (ATRP). ATRP 是通过一个交替的“活化—钝化”可逆反应使得体系中游离基浓度处于较低状态, 使不可逆终止反应降低到最低程度, 从而实现“活性”可控聚合.

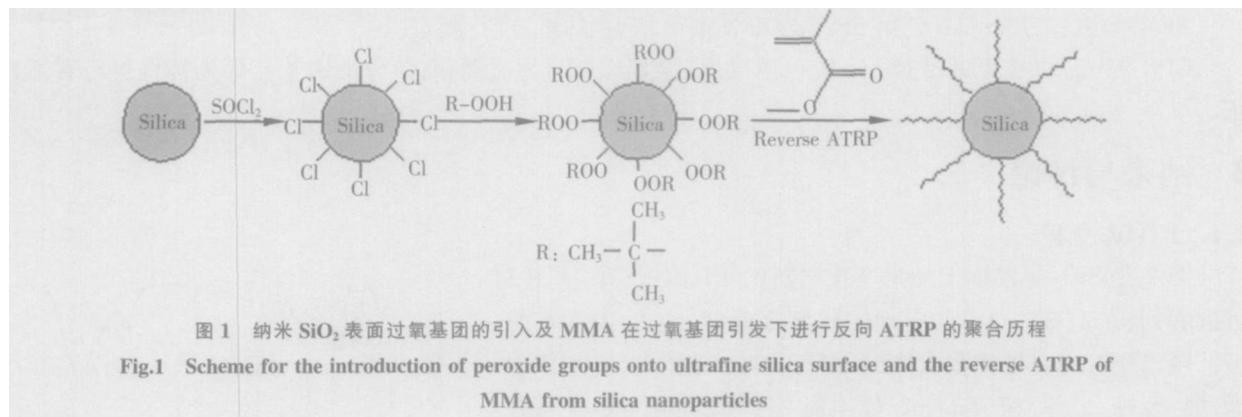
收稿日期: 2006-09-10

基金项目: 甘肃省自然科学基金 (3ZS042-B25-049) 资助项目.

作者简介: 俞 梅 (1979-), 女, 助教, 主要从事纳米材料的教学与研究. E-mail: yumei0931@126.com

ATRP分为正向 ATRP、反向 ATRP和原位 ATRP^[5]. 多种过渡金属化合物被应用于 ATRP催化体系, 如铜、铁、镍、钨和铑等^[6-10]. 文献对于铜、铁催化体系的报道比较多, 而镍体系的报道较少^[11-14]. 其中镍催化的反向 ATRP, 即用 Ni^{2+} 和 Ni^+ 之间的变价, 目前鲜见报道.

近年来, 表面引发聚合受到越来越多的关注^[15-17]. 聚合物接枝到无机物表面能够有效提高可湿性及在溶剂或聚合物基体中的可分散性^[18]. 在制备含无机粒子及有机聚合物的有机/无机杂化材料方法上, 人们一直在追求一种能够将大分子与无机物的优点融为一体的途径. “活性”可控聚合技术的应用, 完全将有机聚合物精确的分子量、组成与无机粒子的功能合为一体. 考虑镍体系催化的反向 ATRP制备结构可控、有序的有机/无机纳米粒子还未见报道, 本文旨在报道通过引入过氧基团改性纳米 SiO_2 表面, 来进行甲基丙烯酸甲酯的反向 ATRP, 制备结构可控、设计有序的有机/无机纳米杂化材料. 图 1 介绍了纳米 SiO_2 表面过氧基团的引入, 及甲基丙烯酸甲酯在过氧基团引发下进行反向 ATRP的聚合历程.



1 实验部分

1.1 试剂与原料

甲基丙烯酸甲酯 (MMA) (上海化学试剂公司, 分析纯), 用前以 10% 的 NaOH 溶液洗涤 3 次, 再用水硫酸钠干燥, 氯化钙浸泡, 减压蒸馏精制. 纳米 SiO_2 (舟山明日纳米材料有限公司), 比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$ 平均粒径为 16nm , 用前于 120°C 下真空干燥 36 h. 四氢呋喃 (THF)、苯、1,4-二氧杂六环 (上海试剂一厂, 分析纯), 用前蒸馏纯化 2 次. 其他试剂未经纯化, 直接使用.

1.2 纳米 SiO_2 表面羟基的氯化

将 6.0g 纳米 SiO_2 加入一干燥的 250mL 圆底烧瓶, 再依次加入 50mL 氯化亚砷、 50mL 苯, 该混合物在搅拌下回流 50 h 反应毕, 蒸馏除去未反应的氯化亚砷和苯, 产物于 90°C 下真空干燥 24 h 后于真空中储存备用.

1.3 纳米 SiO_2 表面过氧基团的引入

将 3.0g 氯化的纳米 SiO_2 加入到干燥的 100mL 圆底烧瓶中, 同时加入 45mL 1,4-二氧杂六环, 6mL 叔丁基过氧化氢 (TBHP), 再投入 0.15g NaHCO_3 . 混合物于 20°C 氮气保护下避光反应 12 h 反应毕, 将产物用甲醇洗涤 3 次, 在 20°C 下真空干燥 24 h.

1.4 纳米 SiO_2 表面过氧基团含量的测定

将 0.2g 含有过氧基团的纳米 SiO_2 及 10mL 乙酸酐加入到干燥的 50mL 烧瓶中, 再加入 0.5g 碘化钾, 将此混合物搅拌 20 min 然后以淀粉作指示剂, 用 0.1mol/L 的硫代硫酸钠来滴定游离的碘离子. 经检测, 纳米 SiO_2 表面过氧基团含量为 0.08mmol/g .

1.5 MMA 的反向原子转移自由基聚合和 SiO_2 -g-PMMA 杂化材料的制备

将一定量含过氧基团的纳米 SiO_2 和环己酮加入到干燥的 50mL 烧瓶中, 搅拌一定时间后, 超声分散 30 min 再加入一定量的 NiCl_2 和 PPh_3 , 将此烧瓶依次抽真空一通氮气连续 3 次. 然后注入脱气单体 MMA, 混合液继续抽真空一通氮气循环 3 次, 最后在氮气的保护下, 匀速搅拌, 70°C 恒温反应一定时间. 反应毕, 用 THF 稀释粘稠的反应物. 通过离心, 将聚合物接枝的纳米 SiO_2 杂化材料分离出来, 并用 THF 洗涤数次,

以除去未接枝的聚甲基丙烯酸甲酯. 然后加入大量甲醇-水 (2: 1) 混合溶液, 将产物沉淀出来, 于 50℃ 真空干燥一定时间后, 以 THF 作溶剂将此杂化材料索氏提取 12 h 彻底除去未接枝的均聚物, 最后在 50℃ 下真空干燥 24 h 即得最终产物.

1. 6 杂化材料中聚合物的解离

对于 $\text{SiO}_2\text{-g-PMMA}$ 纳米杂化材料中的接枝物, 可通过酯交换反应从硅表面解离, 其步骤如下:
将 100.0 mg $\text{SiO}_2\text{-g-PMMA}$ 纳米杂化材料和 10.0 mg Aliquat 336 (相转移催化剂) 溶于 1 mL 甲苯, 再加入 1 mL 49% 的 HF 溶液, 于室温下搅拌反应 12 h 反应毕, 将混合液投入 10 mL 甲醇溶液, PMMA 接枝物将被沉淀出来, 用甲醇洗涤沉淀物数次后, 真空抽滤, 得白色粉末物, 50℃ 下真空干燥 24 h 即可.

1. 7 分析与表征

IR 测试: 采用 Nicolet AVATAR 360 FT-R 红外分光光度计进行测定.
AFM 测试: 采用 Seiko 公司 SPI 38001 X 型原子力显微镜进行测定.
GPC 测试: 采用 Waters 150 凝胶色谱仪进行测定, THF 为流动相, 单分散聚苯乙烯为标样进行普适校正.

2 结果与讨论

2. 1 FT-IR 分析

图 2 是 $\text{SiO}_2\text{-g-PMMA}$ 纳米杂化材料的 FT-IR 分析. 从图 2 可以看到, 在 1732 cm^{-1} 处出现的羰基吸收峰, 它是 PMMA 的特征峰. 1091 cm^{-1} 处的吸收峰属于 SiO_2 纳米粒子的 Si-O 伸缩振动特征峰. 另外, 在 753 cm^{-1} 处出现一个微弱的 C-Cl 伸缩振动吸收峰, 表明聚合物链末端存在活性烷基氯, 它能继续引发不同类型的单体进行原子转移自由基聚合, 合成多嵌段接枝共聚物. 以上结果表明, PMMA 已经接枝到 SiO_2 纳米粒子表面.

2. 2 动力学分析

通过将 PMMA 接枝物从硅核表面解离, 来测定它们的分子量及分子量分布. 经测定所有接枝物的 GPC 谱图中出现的都是较为对称的单峰 (图 3 中插入图片所示为反应 24 h 接枝物的 GPC 谱图), 狭窄的 GPC 曲线表明接枝物的分子量分布较窄 ($M_w/M_n < 1.5$), 说明该聚合反应的可控性很好.

图 3 是 MMA 在 SiO_2 纳米粒子表面进行反向 ATRP 时的聚合动力学曲线, 某一时刻的 $\ln([M_0]/[M])$ 可由此时的转化率求出 ($[M_0]$ 和 $[M]$ 分别为起始和某时刻单体的浓度). 可以看出接枝物的 $\ln([M_0]/[M])$ 与反应时间成正比, 两者成线性关系, 说明此反应在动力学上对单体浓度是一级反应, 同时也说明链增长自由基浓度在整个聚合过程中保持不变.

活性自由基聚合与传统自由基聚合有明显不同的特征. 在后两者中由于链引发速率较慢, 使链增长反应不同步, 从而导致产物的分子量分布很宽, 而且自由基的浓度也很大, 很容易发生链转移和链终止反应. 而活性聚合中链引发速率大于链增长速率, 自由基的浓度也较低, 使得自由基的浓度很快达到平衡并不再变化, 因此活性聚合中分子量与转化率、时间之间存在线性关系. 图 4 是 $\text{SiO}_2\text{-g-PMMA}$ 纳米杂化材料中接枝物 PMMA 分子量与分子量分布随单体转化率的关系, 可以看到接枝物的分子量随转化率增大而线性增大, 说明体系处于稳态, 自由基浓度基本保持不变, 聚合反应具有一定活性聚合特征. 同时, 分子量分布与单体转化率间也存在一定的线性关系, 接枝物的分子量分布相对较窄

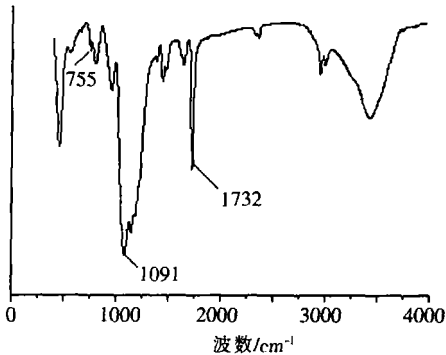


图 2 $\text{SiO}_2\text{-g-PMMA}$ 纳米杂化材料的 FT-IR 谱图
Fig.2 FT-IR spectrum of PMMA-grafted hybrid nanocomposite

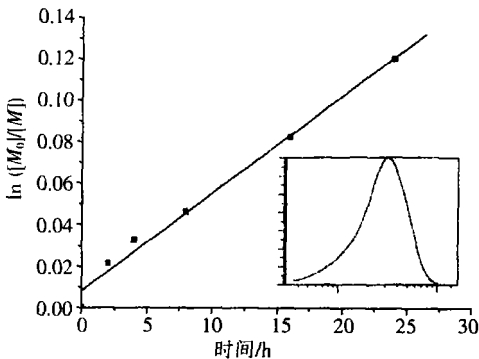


图 3 MMA 在 SiO_2 纳米粒子表面进行反向 ATRP 时的聚合动力学曲线
Fig.3 First order kinetic plot for the reverse ATRP of MMA from silica nanoparticles

(< 1. 32). 以上结果表明, MMA 在 S iO₂ 纳米粒子表面进行的反向 ATRP 是一个“活性” 可控聚合.

通过 S iO₂ 纳米粒子表面过氧基团的含量、单体转化率以及接枝物的分子量 (M_n), 可以很容易计算出引发效率. 对于 MMA 在 S iO₂ 纳米粒子表面进行的反向 ATRP, 其引发效率在反应初始阶段较低, 随着反应的进行, 接枝物 PMMA 的实际分子量逐渐接近理论分子量, 表明引发效率随着反应的进行也在增加. 同时引发效率的逐渐增大表明随着反应的进行, 新的聚合物链在不断形成. 表 1 总结了不同实验条件下的聚合结果.

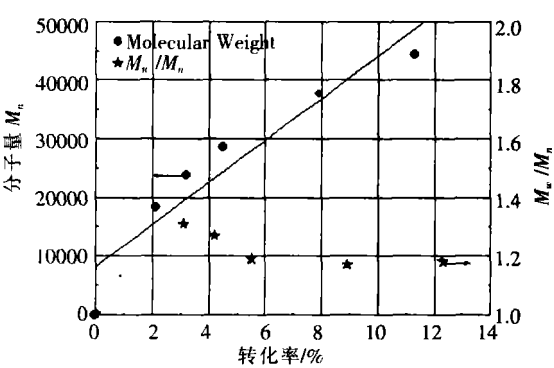


图 4 MMA 在 S iO₂ 纳米粒子表面进行反向 ATRP 时接枝物 PMMA 分子量与分子量分布随单体转化率的关系

Fig.4 Molecular weight versus conversion plot for the reverse ATRP of MMA from silica nanoparticles

表 1 不同实验条件下的聚合结果

Table 1 Experimentenditions and results for the reverse ATRP ofMMA from silica nanoparticles

实验	反应时间 /h	转化率 /%	M _n GPC	M _n th	M _w	分子量分布	引发效率
1	2	2. 1	18 283	4205	23 951	1. 31	0. 23
2	4	3. 2	23 732	6408	30 140	1. 27	0. 27
3	8	4. 5	28 548	9011	33 949	1. 19	0. 32
4	16	7. 9	37 664	15 819	44 067	1. 17	0. 42
5	24	11. 3	44 367	22 627	52 353	1. 18	0. 51

注: 转化率通过重量法测定; 分子量分布通过 M_w /M_n 计算得到; 引发效率通过 M_n th /M_n GPC 计算得到;

实验条件: [S iO₂] / [N iCl₂] / [PPh₃] / [MMA] = 1 : 10 : 30 : 2 000 环己酮为溶剂, T = 70℃.

2. 3 AFM 分析

以 THF 为溶剂, 杂化粒子经索氏提取 24 h 后, 通过原子力显微镜的 Tapping 模式来观察其表面形貌和立体形貌. 图 5 给出了引发前纳米 S iO₂ 粒子和引发后 S iO₂-g-PMMA 纳米杂化材料的原子力形貌图. 功能化的纳米 S iO₂ (如图 5 (a) 所示) 在未引发聚合前没有检测出表面有伸出物. 引发后, 从图 5 (b) 中可以到

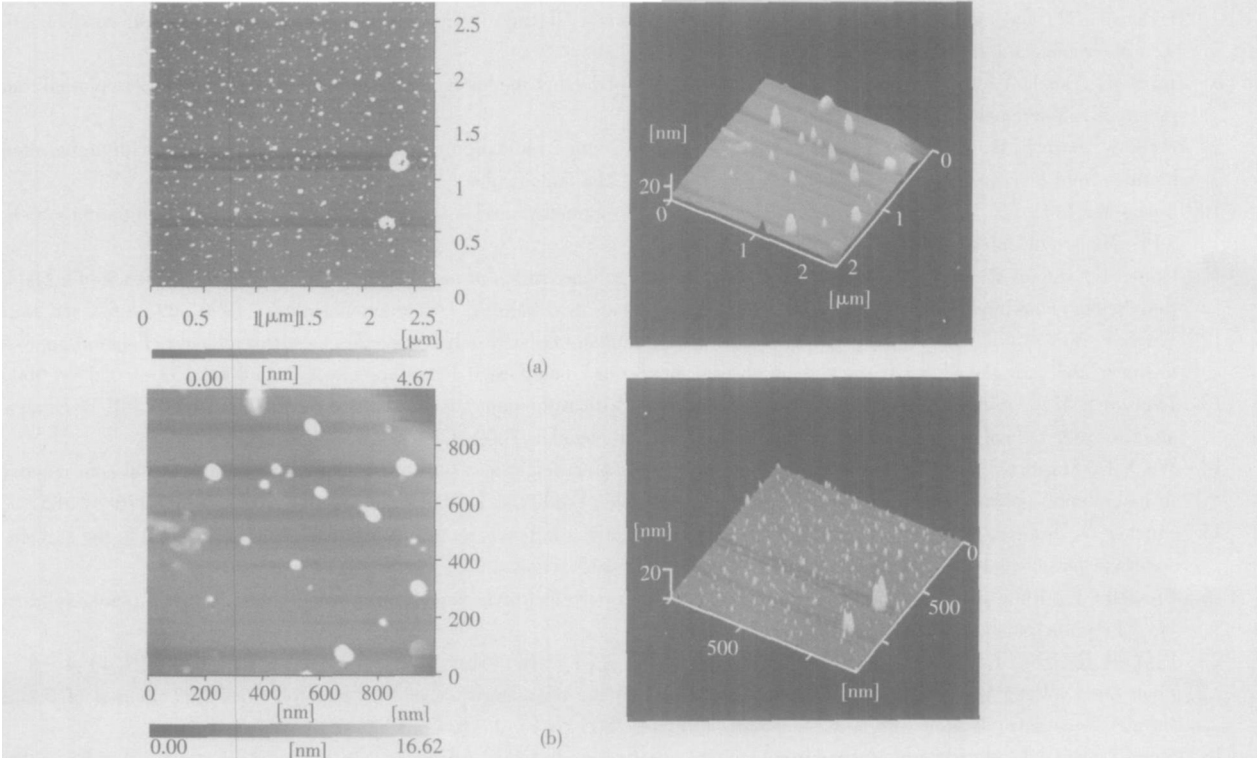


图 5 引发前纳米 S iO₂ 粒子(a)和引发后 S iO₂-g-PMMA 纳米杂化材料(b)的原子力形貌图

Fig.5 Tapping mode AFM images and three-dimensional height images of the PMMA-grafted hybrid nanocomposite

许多清晰可见的纳米粒子,同时从立体形貌图中可以看到无机粒子表面有许多伸出物.通过 AFM 形貌分析可知, SD_2 -g-PMMA 杂化粒子的平均粒径大约为 40.0 nm, PMMA 接枝物层的厚度约为 10.0 ± 1.0 nm.长时间的索氏提取对杂化粒子的表面形貌和 PMMA 接枝物层的厚度没有影响,表明 PMMA 已完全接枝到纳米 SD_2 表面,吸附在表面的聚合物链已经被清除.同时,也能观察到许多表面较为光滑未曾接枝的硅纳米粒子,这可以解释为硅纳米粒子在引发聚合前排列较为紧密,空间位阻的影响促使许多聚合物链不能接枝到硅纳米粒子表面.

3 结论

综上所述,通过在纳米 SD_2 表面引入过氧基团,以其为引发剂对甲基丙烯酸甲酯进行了反向 ATRP,制备了一种新型的聚合物链结构、链段、分子量及分子量分布均可控的有机/无机杂化材料纳米材料.结果表明,以功能化硅纳米粒子为引发剂进行的反向 ATRP,经表征是一个“活性”可控自由基聚合历程.通过 GPC 分析,该纳米材料聚合物接枝层的分子量基本可控,分子量与单体转化率呈线性关系, $\ln([M_0]/[M])$ 与反应时间成正比,两者成线性关系.

[参考文献] (References)

- [1] Wang Jinshan, Matyjaszewski K. Controlled/“living” radical polymerization atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614-5615.
- [2] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylalumium bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization[J]. Macromolecules, 1995, 28: 1721-1723.
- [3] Matyjaszewski K, Jo M S, Park H, et al. An investigation into the $\text{CuX}/2,2'$ -bipyridine ($\text{X} = \text{Br}$ or Cl) mediated atom transfer radical polymerization of acrylonitrile[J]. Macromolecules, 1999, 32: 6431-6438.
- [4] Chong Y K, Ercole F, Moad G, et al. Imidazolilidone nitroxide mediated polymerization[J]. Macromolecules, 1999, 32: 6895-6903.
- [5] Xia JH, Matyjaszewski K. Controlled/“living” radical polymerization. Homogeneous reverse atom transfer radical polymerization using AIBN as the initiator[J]. Macromolecules, 1997, 30: 7692-7696.
- [6] Woodworth B E, Metzner Z, Matyjaszewski K. Copper triflate as a catalyst in atom transfer radical polymerization of styrene and methyl acrylate[J]. Macromolecules, 1998, 31: 7999-8004.
- [7] Teodorescu M, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Halide anions as ligands in iron-mediated atom transfer radical polymerization[J]. Macromolecules, 2000, 33: 2335-2339.
- [8] Zhu S M, Yan D Y. Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate catalyzed by iron^{III} chloride/isophthalic acid system[J]. Macromolecules, 2000, 33: 8233-8238.
- [9] Percec V, Barboiu B, Neumann A, et al. Metal-catalyzed “living” radical polymerization of styrene initiated with arenesulfonyl chlorides from heterogeneous to homogeneous catalysis[J]. Macromolecules, 1996, 29: 3665-3668.
- [10] Senoo M, Kotani Y. Living radical polymerization of N,N -diethylacrylamide with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -based initiating system¹[J]. Macromolecules, 1999, 32: 8005-8009.
- [11] Granel C, Dubois P, Jerome R, et al. Controlled radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of a bis(ortho-chelated) aryl nickel (II) complex and different activated alkyl halides[J]. Macromolecules, 1996, 29: 8576-8582.
- [12] Wu X F, Fraser C L. Architectural diversity via metal template-assisted polymer synthesis: a macroligand chelation approach to linear and star-shaped polymeric ruthenium tris(bipyridine) complexes[J]. Macromolecules, 2000, 33: 4053-4060.
- [13] Johnson R M, Corbin P S. Poly(methyl methacrylates) with ruthenium tris(bipyridine) cores via $\text{NBu}_2(\text{PR}_3)_2$ -catalyzed atom transfer radical polymerization (ATRP)[J]. Macromolecules, 2000, 33: 7404-7412.
- [14] Wu X F, Fraser C L. The importance of macroligand molecular weight and solvent polarity in modulating metal core reactivity in heteroleptic polymeric ruthenium tris(bipyridine) complex synthesis[J]. Macromolecules, 2000, 33: 7776-7785.
- [15] Prucker O, Ruhe J. Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles[J]. Macromolecules, 1998, 31: 602-613.
- [16] Biesak M, Ruhe J. Preparation and characterization of a polyelectrolyte monolayer covalently attached to a planar solid surface[J]. Macromolecules, 1999, 32: 2309-2316.
- [17] 周朕,王巍,殷鹏飞,等. BSI 棒状纳米晶薄膜的物性研究[J]. 南京师范大学学报:工程技术版, 2005, 5(4): 4-6.
Zhou Zhen, Wang Wei, Yin Pengfei, et al. The study on the characteristics of BSI nanorod films[J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2005, 5(4): 4-6 (in Chinese).
- [18] Stohr T, Ruhe J. Monolayers of amphiphilic block copolymers via physisorbed macroinitiators[J]. Macromolecules, 2000, 33: 4501-4511.

[责任编辑: 严海琳]