

摘要

含氟聚合物（如聚偏氟乙烯）以其广泛的优良性能尤为受到人们的关注，它们的优良性质包括：化学稳定性、耐腐蚀性以及高温稳定性等。聚偏氟乙烯（PVDF）作为一种功能性膜材料已在生物技术及生物医疗领域引起极大兴趣。但是由于 PVDF 的低表面能及低的亲水性使其在使用过程中易吸附蛋白质或血小板，使仪器易受到污染。所以对 PVDF 进行表面功能化，提高表面亲水性成为现在的研究热点之一。

本文首先对 PVDF 表面进行化学处理，在表面获得羟基，通过 2-溴代异丁酰溴与表面羟基反应，获得原子转移自由基聚合 (ATRP) 所需要的表面引发基团。然后利用表面引发原子转移自由基聚合 (ATRP) 方法从表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 聚合物刷和聚甲基丙烯酸甲基醚聚(乙二醇)酯 (PEGMA) 聚合物刷。通过与苯乙烯的嵌段聚合表明表面末端基团能够重新激活。使用衰减全反射傅立叶红外光谱 (ATR-FTIR) 和 X-射线光电子能谱 (XPS) 表征修饰后 PVDF 薄膜表面的化学成分变化。利用凝胶渗透色谱 (GPC) 分析自由引发剂引发聚合的自由聚合物，结果表明聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的分子量分布较窄 (<1.35)。修饰后 PVDF 膜表面的接触角变化由静滴接触角测量仪 ($\pm 2^\circ$) 测得，表明接触角明显降低，膜表面亲水性提高。证实了化学处理获得表面引发基团，然后表面引发 ATRP 技术修饰 PVDF 膜的可行性和接枝动力学的可控性。

为了提高接枝密度，制备梳型聚合物刷，本文对 PVDF 薄膜表面进行化学处理获得表面羟基，然后羟基功能化的薄膜与 2-溴异丁酰溴反应获得表面引发剂。表面引发三甲基硅保护的甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA-TMS) 原子转移自由基聚合，在聚偏氟乙烯表面获得三甲基硅保护的聚甲基丙烯酸羟乙酯 (PHEMA-TMS) 聚合物刷。动力学研究揭示 PHEMA 的接枝浓度随反应时间呈线性关系，表明表面链增长是可控或活性过程。2-溴异丁酰溴与三甲基硅氧基反应，在 PHEMA 聚合物刷侧链引入 2-溴代酯组分。紧接着，表面引发甲基丙烯酸甲基醚聚(乙二醇)酯 (PEGMA) 原子转移自由基聚合制备梳型聚合物刷。使用 ATR-FTIR 和 XPS 表征修饰后 PVDF 表面，由原子力显微镜 (AFM) 观测修饰后 PVDF 薄膜表面形貌。结果显示，通过接枝梳型聚合物刷，聚偏氟乙烯薄膜表面由憎水变成高度亲水。

为了考查 PVDF 表面引发 ATRP 制备聚合物刷的可行性,采用仲氟原子直接引发亲水性功能单体聚甲基丙烯酸甲基醚聚(乙二醇)酯(PPEGMA)和聚甲基丙烯酸-2-(*N,N*-二甲基氨基)乙酯(PDMAEMA)分别制备聚合物刷。修饰后薄膜表面的化学组成及结构变化分别由 XPS 和 ATR-FTIR 表征,AFM 和椭圆偏振测量仪分别检测修饰后薄膜表面形貌及膜厚的变化。通过反应动力学研究证实,PVDF 薄膜直接引发表面原子转移自由基聚合是“可控/活性”过程,表面聚合物接枝浓度随反应时间延长呈线性增长趋势。为了验证末端基活性,我们分别以表面 PPEGMA 和 PDMAEMA 聚合物刷作为大分子引发剂,分别引发苯乙烯(St)原子转移自由基聚合制备嵌段聚合物刷。表面接枝 PPEGMA 和 PDMAEMA 聚合物刷后,薄膜表面接触角明显降低。蛋白质吸附表明,接枝聚合物刷的 PVDF 薄膜表面抗污染能力得到提高。

关键词: 聚偏氟乙烯; 原子转移自由基聚合; 表面修饰; 聚合物刷; 亲水性; 抗污染性能

ABSTRACT

In recent years, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) has received much attention because of its well-known physical and chemical properties, such as high-temperature stability, excellent chemical resistance, low water sorption and low dielectric constant, and so on. PVDF has been widely used for biomedical and other advanced technological applications. Just like the other dielectric polymers, its characteristic low surface energy and resulting strong adsorption of proteins and low biocompatibility have created numerous technical challenges. In this connection, amount of researches have been devoted to the surface modification of PVDF.

Firstly, in my thesis, controlled grafting of well-defined polymer brushes on the poly(vinylidene fluoride) (PVDF) films was carried out by the combination of chemical treatment and surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP). Surface-initiators were immobilized on the PVDF surfaces by surface hydroxyl functionalization and esterification of the hydroxyl groups covalently linked to the surface with 2-bromoisobutyrate bromide. Homopolymer brushes of methyl methacrylate (MMA) and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA) were prepared by surface-initiated ATRP from the α -bromoester functionalized PVDF surface. The chemical composition of the graft-functionalized PVDF surfaces was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and attenuated total reflectance (ATR) FT-IR spectroscopy. Kinetics study revealed a linear increase in the graft concentration of poly(methyl methacrylate)(PMMA) and poly(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate)(PPEGMA) with the reaction time, indicating that the chain growth from the surface was consistent with a "controlled" or "living" process. The "living" chain ends were used as the macroinitiator for the synthesis of diblock copolymer brushes. Water contact angles on PVDF films were reduced by surface grafting of PPEGMA and PMMA.

Well-defined comb copolymer brushes from PVDF surface was also carried out. Surface initiators were generated on the PVDF surface by hydroxyl functionalization via chemical treatment, followed by 2-bromoisobutyration of hydroxyl groups.


Poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) brushes were first prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization of trimethylsilyl-protected hydroxyethyl methacrylated (HEMA-TMS) from the PVDF surface. Kinetics study revealed a linear increase in the graft concentration of PHEMA with the reaction time, indicating that the chain growth from the surface was consistent with a “controlled” or “living” process. 2-Bromoester moieties were attached to the side chain of grafted PHEMA by reaction of the trimethylsiloxyl groups with 2-bromoisobutyrate bromide. The comb copolymer brushes were subsequently prepared via surface-initiated atom transfer radical polymerization of poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA). The chemical composition and topography of the modified PVDF surfaces were characterized by (ATR) FT-IR spectroscopy, XPS and atomic force microscopy (AFM), respectively. Highly hydrophilic surface of densely grafted copolymers was indicated by measurement of water contact angles.

And then the direct preparation of grafting polymerization from commercial PVDF films using surface-initiated atom transfer radical polymerization was demonstrated. The secondary fluorinated sites were used for surface-initiated ATRP of hydrophilic monomers. Homopolymers brushes of poly [2-(*N,N*-dimethylamino) ethyl methacrylate (PDMAEMA) and poly(poly(ethylene glycol) monomethacrylate) (PPEGMA) were directly prepared by ATRP from PVDF surface. The microstructure and chemical composition of grafted PVDF films were characterized by ATR-FTIR and XPS. The topography of grafted PVDF films was measured by AFM. Kinetics study revealed a linear increase in the graft concentration of polymer brushes with the reaction time, indicating that the chain growth from the surface was consistent with a “controlled” or “living” process. The “living” chain ends were used as the macroinitiator for the synthesis of diblock copolymer brushes. Water contact angles on PVDF films were reduced by surface grafting polymerization of PPEGMA and PDMAEMA. Protein adsorption experiments revealed improved antifouling property of polymer brushes-grafted PVDF surfaces.

Key Words: Poly(vinylidene fluoride); ATRP; surface modification; polymer brushes; hydrophilicity; antifouling property

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 南昌大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。


学位论文作者签名： 


签字日期： 2006年5月28日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解 南昌大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 南昌大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名： 

导师签名： 

签字日期： 2006年5月28日

签字日期： 2006年5月 日

学位论文作者毕业后去向： 山东

工作单位： 山东省济宁师范专科学校

电话：

通讯地址：

邮编：

第一章 绪论

1.1 引言

含氟聚合物已经受到广泛的研究，它包括聚四氟乙烯（PTFE），聚偏氟乙烯（PVDF），聚氟乙烯（PVF）以及含氟聚酰亚胺等。它们有广泛的优良性质，例如高温稳定性，优良的抗化学腐蚀性，低吸水性 and 低介电常数^[1]。含氟聚合物广泛的被应用于空间材料，保护涂层^[2]，微电子封装^[3]和生物技术^[4]。对于大多数含氟聚合物，在低表面能和与其它材料的低粘结性方面，已经出现了明显的技术不足。例如，含氟聚合物与金属以及半导体的粘附能力已经在电子和微电子封装工业上显现的不足^[5,6]。现在许多的医用材料是含氟聚合物制备的，含氟聚合物的低亲水性能及其低的抗蛋白质吸附性能使得许多医疗器件易被污染，使其在使用上出现很大局限。在这些方面已经投入了大量的研究对含氟聚合物表面改性，改变其表面亲水性能^[7-14]。大量研究证实含氟聚合物表面改性能够导致或引入不同的功能团，而不改变本体性质。已经证明通过分子功能性和接枝链的空间结构的智能选择，能够对含氟聚合物表面分子重新设计，赋予含氟聚合物表面新的和特殊的功能性。这些新的表面功能性包括亲水性，无金属导电性，生物反应性和生物相容性，以及与金属的粘结性。这些剪裁的表面性质将对含氟聚合物在微电子上的应用和作为生物医用材料有着重要意义。

聚偏氟乙烯（PVDF）作为一种功能性膜材料已在生物技术^[15-18]及生物医疗领域（如血管缝合，血小板再生等）^[19-21]引起极大兴趣。但是由于 PVDF 的低表面能及低的亲水性使其在使用过程中易被蛋白质吸附，使仪器受到污染。血液相容性是衡量生物材料性能的一个重要标准，血液蛋白质吸附极易导致血小板凝聚和血栓。因此，抗蛋白质性或抗污染性的表面对于与血接触的器件（如：导管，渗析器，血管，盛血器等）是至关重要的。所以对 PVDF 进行功能化，提高表面亲水性成为现在的研究热点之一。

1.2 传统处理方法

对含氟聚合物表面改性的传统方法包括化学处理，等离子体处理，放射处理，电晕放电处理，火焰处理以及臭氧处理。

1.2.1 化学处理

采用化学试剂对 PVDF 进行化学处理以提高膜表面的亲水性也是一种有效的方法。钠氨盐^[22]和蔡钠盐^[23,24]做为提高含氟聚合物与金属表面粘结力的浸蚀剂已被广泛应用。此外氢氧化钠^[25], 碱金属贡齐^[26], 碱金属蒸汽^[27], 碱土金属^[28], 碱金属氢氧化物^[29], 硅的四卤化物^[30]及混合浸蚀剂^[31]等均已被用于含氟聚合物表面修饰提高表面粘结力。采用不同的化学试剂将引入不同的亲水基团, 如羧基^[9], 羟基^[7,8,32,33], 磺酸基^[10]及含硅功能团^[30]。这些基团便可作为表面接点共价连接其它功能单体, 对含氟聚合物进一步修饰。Hideokise 等人报道了在相转移催化剂的条件下, PVDF 经 NaOH 处理表面脱 HF 形成表面双键和叁键¹。龙新文^[32]等又在前人基础上采用 KOH 做为处理试剂后分别用氧化产生表面羟基及涂甘油层的方法提高表面亲水性。此外 Molly^[9]通过两步化学改性在 PVDF 膜表面引入羧基; Duputell^[10]采用非均相反应, 采用 SO₃/磷酸三丁酯络合物作为磺化剂得到表面磺酸基。由于 PVDF 化学性质稳定, 通常采用的化学试剂一般包括强酸跟强碱, LiOH 的碱性较 NaOH、KOH 要强, 所以用 LiOH 作为浸蚀剂脱表面 HF 效果应该更好。Jacqueline^[33]等人采用 LiOH 作浸蚀剂采用三步法在 PVDF 表面引入羟基, 使得其接触角降低了约有 15 度, 表面亲水性得到明显改善。

1.2.2 等离子体处理

利用等离子体修饰含氟聚合物表面在工业上应用较多, 利用此方法提高表面粘接力已见报道。此外该方法主要应用于^[12] 溶液中或暴露于空气中的表面脱离或浸蚀, 表面交联, 表面化学结构修饰和表面清洗。等离子体处理可以影响表面几百到几千埃的化学组成, 所以不会影响本体性质。等离子体常用的辐射光源包括 Ar, O₂, SO₂ 和 NH₃ 等, 不同光源的等离子体处理过的氟聚物表面暴露于空气中将会产生不同的表面基团, 如过氧键, 氧化氢和过氧化氢^[34]。由于等离子体方法修饰表面分子的有效性, 已被用于提高氟聚物表面润湿性, 可涂饰性, 生物相容性和表面粘结性。Duca M D^[35]等人采用 Ar 等离子体修饰 PVDF 表面, 表面润湿性随等离子体能量的高低和辐射时间的长短及其在空气中暴露时间的长短而变化, 接触角降低了 40 度之多。但等离子体预处理的表面在空气中容易老化; 缺少分子设计能力并且不能使得基底表面的功能团进行空间分配; 原始单体上的功能团得不到保护、不能得到有完好的化学和物理结构的沉积聚合物薄膜。

1.2.3 放射处理

含氟聚合物对放射处理是很敏感的，常用的放射源^[34]包括 X-ray, γ -ray, UV, 激光, 电子束和离子束。大多数的放射处理均可提高表面烷基和 C=C 的含量，不同的放射源可在含氟聚合物表面引如不同的新的功能团，如表面脱氟和脱氢^[36]，—COOH^[37]，—OH^[38]，—NH₂^[39]等。该处理方法已经成功应用于提高含氟聚合物表面的润湿能力，结晶能力、润滑功能以及表面粘合力。最近 Clochard, M-CL^[40]等人用电子束做为辐射源在 PVDF 表面成功接枝了亲水性单体丙烯酸，表面亲水性得到明显改善。

1.2.4 电晕放电处理和火焰处理

电晕放电处理是利用等离子极化氟聚物表面并诱导产生压电效应，使得表面脱氟，从而在氟聚物表面产生含氧基团，提高氟聚物的表面润湿能力^[41]。火焰处理仅对部分氟化的氟聚物有功效^[31]，对全氟聚合物的处理效果则很差。该方法主要用于提高氟聚物的粘合力。

1.2.5 臭氧处理

氟聚物经过臭氧化作用可以产生过氧烷基和过氧化氢基团，Bromdino^[42]等通过实验已在 PVDF 表面引入过氧基团，且过氧基团的浓度随臭氧化的时间的延长和温度的升高而增加。此方法只适用于偏氟聚合物，且在苛刻的臭氧条件下会发生聚合物的降解。

1.2.6 传统处理方法存在的问题

利用等离子体，紫外线和放射方法制备的聚合物存在以下问题：

- (一) 聚合物刷分子量不可控制，不能随时间线性增长
- (二) 分子量分布较宽
- (三) 聚合物刷结构不清晰，聚合物刷往往是交联结构
- (四) 聚合物刷端基没有活性，不能进一步接枝聚合获得嵌段共聚物刷
- (五) 形成的聚合物刷表面形貌不够平整

此外，利用等离子体，紫外线或放射方法对材料表面改性，制备成本高，对不同规格的材料（如体积大，结构复杂的成型材料）有很大的局限性

1.3 “可控/活性”自由基聚合制备聚合物刷

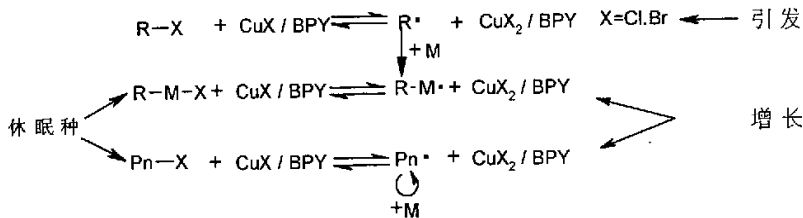
1.3.1 基本原理

近年来已经发展了多种活性自由基可控聚合,典型的活性自由基聚合方法包括:氮氧自由基聚合,^[43]原子转移自由基聚合^[44, 45](ATRP)和可逆加成-碎片链转移(RAFT)^[46]。ATRP 方法是最近发展起来的可控/“活性”自由基聚合技术,该技术能够容忍多种功能团,特别适用于各种乙烯单体聚合和嵌段共聚,如:苯乙烯,甲基丙烯酸酯,丙烯酸酯和丙烯酰胺。ATRP 方法有着优于其他路线的许多优点,包括:

- (1)反应条件温和
- (2)分子量可控,并随反应时间的加长线性增加
- (3)分子量分布宽度较窄
- (4)末端基具有活性,可与其他功能团进一步接枝聚合
- (5)在第一单体的转化率达到 100%时,再加入其他单体,可形成预定结构的嵌段共聚物刷,且表面平整性强

ATRP 方法较之于阴离子聚合和阳离子聚合的优点在于它的反应条件温和。近年来,通过表面原子转移自由基聚合制备形貌平整的聚合物刷已受到大量学者的关注。

ATRP 基本原理如下:



在引发阶段,处于低氧化态的转移金属卤化物(盐)Cu(I)从有机卤化物 R-X 中吸取卤原子 X,生成引发自由基 R·及处于高氧化态的金属卤化物 Cu(II)。自由基 R·可引发单体聚合,形成链自由基 R-M·。R-M·可从高氧化态的金属配位化合物 Cu(II)X₂中重新夺取卤原子而发生钝化反应,形成 R-M-X 休眠种,并将高氧化态的 Cu(II)X₂还原为低氧化态 Cu(I)X。如果 R-M-X 和 R-X 一样(不总是一样)可与 Cu(I)发生促活反应生成相应的 R-M·和 Cu(II)X₂,同时若 R-M·和 Cu(II)X₂又可反过来发生钝化反应生成 R-M-X 和 Cu(I)X,则在自由基聚合反应进行的同时,始终伴随着一个自由基活性种与有机大分子卤化物休眠种的可逆转

换平衡反应。

由于这种聚合反应中的可逆转移包含卤原子从有机卤化物到金属卤化物、再从金属卤化物转移至自由基这样一个反复循环的原子转移过程，所以是一种原子转移聚合。同时由于其反应活性种为自由基，因此被称为原子转移自由基聚合。原子转移自由基聚合是一个催化过程，催化剂 Cu(I)-X 及 Pn-X 的可逆转移控制着 $[\text{Pn} \cdot]$ ，即聚合过程的可控性，同时快速的卤原子转移控制着分子量和分子量分布（聚合物结构的可控性），这就为人为的控制聚合反应提供了极大的方便。

1.3.2 原子转移自由基聚合的引发剂

Matyjaszewski^[47]等人对 ATRP 聚合反应引发体系的研究表明，所有 α 位上含有诱导共聚基团的卤代烷都能引发 ATRP 反应。不久，Percec^[48]等人有成功开发了芳基磺酰氯类引发剂。

目前已报道的比较典型的 ATRP 引发剂主要有 α -卤代苯基化合物，如 α -氯代苯乙烷、 α -溴代苯乙烷、苄基氯、苄基溴等； α -卤代羰基化合物，如 α -氯代丙酸乙酯、 α -溴代丙酸乙酯、 α -溴代异丁酸乙酯等； α -卤代腈基化合物，如 α -氯乙腈、 α -氯丙腈等；多卤化物，如四氯化碳、氯仿等。此外，含有弱的 S-Cl 键的取代芳基磺酰氯是苯乙烯和（甲基）丙烯酸酯类单体的有效引发剂。近年的研究发现，分子结构中并没有共轭或诱导基团的卤代烷（如二氯甲烷、1, 2-二氯甲烷）在 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{PPh}_3$ 的催化作用下，也可以引发甲基丙烯酸丁酯的可控聚合，从而拓宽了 ATRP 的引发剂选择范围。

1.3.3 原子转移自由基聚合的催化剂和配位剂

第一代 ATRP 技术引发体系的催化剂为 CuX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)。以后 Sawamoto^[49]和 Teyssie^[50]等人分别采用 Ru 和 Ni 的配位化合物为催化剂进行了 MMA 的 ATRP 反应，获得成功。后来又发现了以卤化亚铁为催化剂的 ATRP 反应。这些催化剂的研究成功，为开发高效、无公害的引发体系奠定了基础。

配位剂是 ATRP 引发体系中的一个重要组成部分，具有稳定过度金属和增加催化剂溶解性能的作用。Matyjaszewski 等人最早使用的配位剂是联二吡啶，由它与卤代烷、卤化铜组成的引发体系是非均相体系，用量较大，引发效率不高，产物的分子量分布也较宽。后来 Matyjaszewski^[51]等人采用油性长链烷基取代的联二吡啶代替第一代 ATRP 技术中的联二吡啶，Haddleton^[52]等人采用 2-吡啶

醛缩亚胺为配位剂，都实现了 ATRP 的均相反应。程广楼^[53]等人则将邻菲咯啉用于苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯等单体的 ATRP 聚合，大大提高了催化剂卤化铜的催化活性和选择性。

均相体系的取代联二吡啶价格比较昂贵，且聚合速率比非均相体系慢得多。现已有采用廉价的多的胺（如 N, N, N', N'', N''-五甲基二亚乙基三胺）、亚胺（如 2-吡啶甲醛缩正丙胺）、氨基醚类化合物[如双（二甲基氨基乙基）醚]等替代昂贵的联二吡啶的报道，加成效果与取代联二吡啶相当。

1.3.4 原子转移自由基聚合的单体

与其他活性聚合相比，ATRP 具有最宽的单体选择范围，这也许是 ATRP 最大的魅力所在。目前已经报道的可通过 ATRP 聚合的单体有三大类。

(1) 苯乙烯及取代苯乙烯 如对氟苯乙烯、对氯苯乙烯、对溴苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯、间氯甲基苯乙烯、对三氟甲基苯乙烯、间三氟甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等；

(2) (甲基) 丙烯酸酯 如(甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸二甲氨基乙酯等；

(3) 带有功能团的(甲基) 丙烯酸酯 如(甲基) 丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸羟丙酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基丙烯酸酯；特种(甲基) 丙烯酸酯，如(甲基) 丙烯酸-1, 1-二氢全氟辛酯、(甲基) 丙烯酸酯十五氟辛基乙二醇酯、(甲基) 丙烯酸- β -(N-乙基-全氟辛基磺酰基) 氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸-2-全氟壬烯氧基乙酯等；(甲基) 丙烯腈；4-乙基吡啶等。

至今为止，采用 ATRP 技术尚不能使烯烃类单体、二烯烃类单体、氯乙烯和醋酸乙烯等单体聚合。

1.3.5 ATRP 技术的应用

1.3.5.1 制备窄分子分布聚合物

作为一种活性可控聚合，原子转移自由基聚合可得到分子量分布很窄的聚合物。例如采用有机卤化物/CuX(X 为 Cl, Br)/2, 2'-联吡啶（即 2, 2'-bpy）引发体系引发苯乙烯聚合可得到分子量分布指数为 1.1-1.2 的均聚物。但这类引发体系即使在高温下（100-200℃）仍是非均相体系，因此聚合物的分子量分布不可

能接近于经典的阴、阳离子活性聚合物的水平（阴、阳离子活性聚合物的 $M_w/M_n < 1.1$ 但是如果在 2, 2'-bpy 杂环上带上某些油溶性取代基团, 如正丁基、叔丁基等, 则上述引发体系可变为均相体系。因此得到的聚合物的分子量分布可低至 $M_w/M_n \approx 1.04$ 。这是至今用自由基聚合方法得到的最低的分子量分布。

1.3.5.2 制备末端官能团聚合物

根据原子转移自由基聚合的原理, 用有机卤化物 RX (X 为 Cl, Br) 作为引发剂时, 产物的末端基带有卤素原子, 而卤素原子本身就是一种官能团。聚合物分子链末端的卤素原子还可以进一步演变成为其他官能团, 如氨基、羧基、叠氮基、烯丙基等。例如, 在 $TiCl_4$ 催化下, 聚苯乙烯末端的卤素原子与烯丙基三甲基硅烷反应, 端基就可以转化为烯丙基。

如果用带有另一种官能团 Z (如 $-OH, -COOH, -CH=CH_2$) 的有机卤化物作为引发剂, 则 100% 的聚合物末端带上官能团 Z 。文献报道带有官能团的引发剂主要有: 4-腈基溴化苄、4-溴代溴化苄、氯甲基萘、烯丙基氯 (溴)、2-溴丙酸叔丁酯、2-溴丙酸羟乙酯、2-溴丁内酯、氯代乙酰胺等。

如果 Z 是标记基团的话, 可很方便的制备出各种标记聚合物, 供物理化学研究使用。

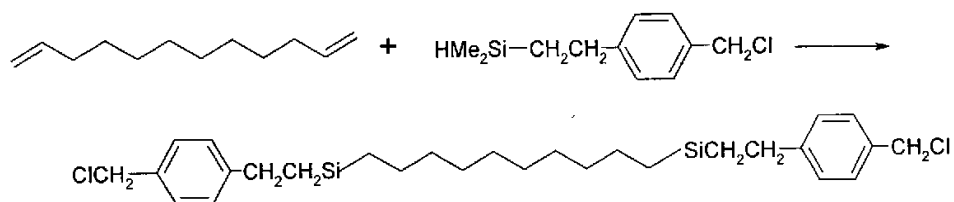
1.3.5.3 制备嵌段共聚物

嵌段共聚物是分子结构规整聚合物中研究最多、应用最广泛的一类聚合物。至今为止只有活性聚合反应才能合成出不含均聚物、分子量及组成均可控制的嵌段共聚物。

用 ATRP 方法可以直接制得二嵌段和三嵌段共聚物。实践上有两种方法可以使用。第一种方法是用 ATRP 法制备第一种单体的均聚物, 待第一种单体反应完以后, 直接加入第二种单体, 即可得到二嵌段共聚物。第二种方法是用 ATRP 法制得含有卤原子的大分子, 然后用这种大分子再作为引发剂, 引发第二种单体聚合, 得到二嵌段共聚物。如果引发剂是二官能团度的, 则用上述两种方法均可以得到三嵌段共聚物。

某些单体不能进行原子转移自由基聚合, 但由于将 ATRP 引发末端引入聚合物链并不是一件十分困难的事, 因此可先通过一定方法制备可引发 ATRP 的大分子引发剂, 再用 ATRP 法合成嵌段共聚物, 从而制得了一系列特殊的嵌段共聚物。

如：先用端乙烯基聚二甲基硅氧烷与对二甲基氢亚乙基苄基氯反应，得到两端为苄基氯的聚二甲基硅氧烷，用它做大分子引发剂，CuCl/bpy 作催化剂，分别与苯乙烯和丙烯酸丁酯等单体进行原子转移自由基聚合，可得到以聚二甲基硅氧烷为中间嵌段的 ABA 型嵌段共聚物：



也可以通过 ATRP 向其他活性聚合转换制备嵌段共聚物。例如先用 ATRP 得到含有卤素末端基的聚苯乙烯作引发剂，然后引发四氢呋喃的阳离子开环聚合，可得到 PSt-PTHF 嵌段共聚物。

1.3.5.4 制备星状聚合物

用 ATRP 方法制备星状聚合物最简单的是采用多官能团化合物作为引发剂。此方法称为“先核后臂”法，制得的星状聚合物是一个末端多官能团聚合物，应该会有很多应用。例如图 1.1 所示多官能团引发剂引发苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯聚合，就可得到星状 PSt 和星状 PMMA。

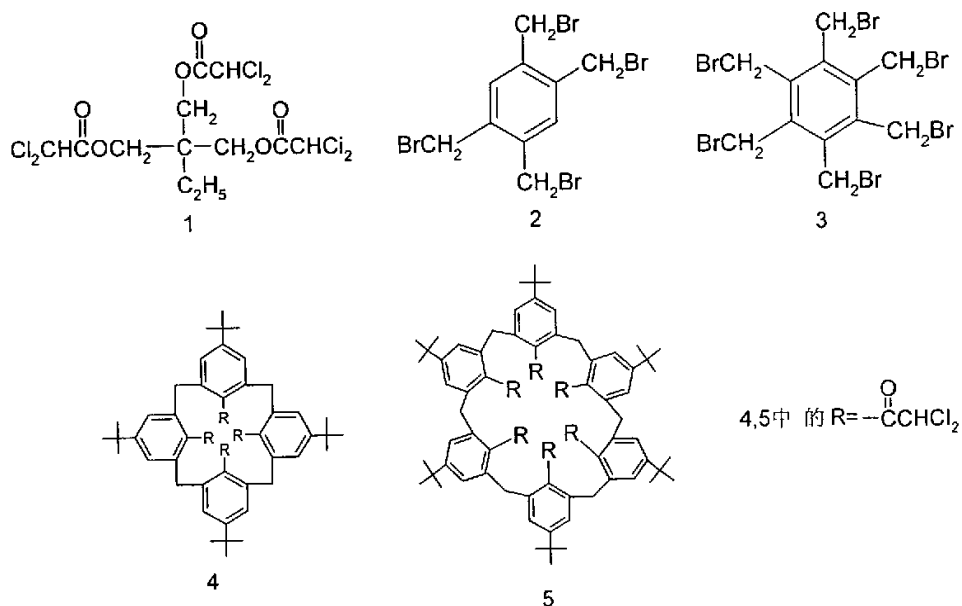


图 1.1 用于制备星状聚合物的多官能团引发剂

Fig. 1.1 Initiators with multi-functional groups using for making star polymers

目前人们也在研究用 ATRP“先臂后核”法制备多臂星状聚合物。即先用 ATRP 法制备带末端基的均聚物，然后与多官能团化合物反应，得到多臂星状聚合物。

1.3.5.5 制备接枝和梳状聚合物

ATRP 技术可提供两种极为方便的途径有效的合成梳状聚合物。

第一种途径是大分子单体技术。采用 ATRP 技术可制得带乙酸乙烯基的苯乙烯大分子单体，用这种单体进行自由基聚合，即可得到相应的梳状聚合物。

第二种途径是大分子引发剂技术。含有多个 ATRP 引发侧基的均聚物可作为 ATRP 引发剂，按正常的 ATRP 即可得到侧基长度基本均一的梳状聚合物。而且这种梳状聚合物含有许多末端官能团，可进一步制备特殊的聚合物。例如用对氯甲基苯乙烯为单体进行自由基聚合，所得产物的每一个单元上均带有一个苄氯基团，而苄氯基团是 ATRP 的极有效的活性点。用这种聚合物作为大分子引发剂，加入第二种单体再次进行原子转移自由基聚合，即可得到接枝共聚物或梳状共聚物。

1.3.5.6 制备梯度共聚物和超支化聚合物

采用 ATRP 合成梯度共聚物有两种方法。一种是用竞聚率差别较大的两种单体一次加料直接进行聚合，另一种是将其中一种单体连续加料。

近年来，超支化聚合物的合成与表征研究十分活跃，早期的超支化聚合物主要采用缩聚技术和离子型聚合技术获得。ATRP 技术的出现为超支化聚合物的合成开辟了一条新的途径。采用 ATRP 技术进行自缩合乙烯基聚合(Self Condensing Vinyl Polymerization, SCVP)，可方便的合成超支化聚合物。

1.4 制备聚合物刷

许多研究组已相继报道了利用可控/活性聚合技术^[54-62]在硅片，镀金金属板^[63]，多孔玻璃过滤器和陶瓷等许多基底上获得聚合物刷。近年来，Wang Peng 等人^[64]通过 ATRP 技术表面接枝聚(乙烯乙二醇)的衍生物对低密度聚乙烯薄膜表面功能化。Yu W H 等人^[65]采用 ATRP 技术在硅表面成功制备了形貌规整的亲水性均聚物刷和嵌段共聚物刷。Desai S M 等人^[66]采用 ATRP 技术在全同异构聚丙烯薄膜表面引入聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)聚合物刷。Xu F J 等人^[67]在玻璃和单晶硅表面，通过表面引发剂 SiO₂-Cl 引发表面 ATRP 反应成功制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚甲基丙烯酸-2-(*N,N*-二甲基胺基)乙酯(PDMAEMA)均

聚物刷及聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚甲基丙烯酸乙二醇酯 (PMMA-*b*-PGMA) 和聚甲基丙烯酸-2- (*N*, *N'*-二甲基胺基) 乙酯 (PDMAEMA) 嵌段聚甲基丙烯酸乙二醇酯 (PDMAEMA-*b*-PGMA) 共聚物刷。最近, Yu W H 等人^[68]通过表面引发活性自由基聚合技术从聚全氟乙烯 (PTFE) 薄膜表面进行了聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯) 聚合物刷的可控接枝聚合。

1.5 课题提出的意义

含氟聚合物(如偏氟乙烯)以其广泛的优良性能尤为受到人们的关注,它们的优良性质包括:化学稳定性,耐腐蚀性以及高温稳定性^[34, 69, 70]等。偏氟乙烯(PVDF)作为一种功能性膜材料已在生物技术及生物医疗领域(如血管缝合,血小板再生等)引起极大兴趣。但是由于PVDF的低表面能及低的亲水性使其在使用过程中易被蛋白质吸附,使仪器受到污染。所以对PVDF进行功能化,提高表面亲水性成为现在研究热点之一。近年来,通过表面接枝共聚反应或表面引发聚合反应制备聚合物刷修饰含氟聚合物已越来越引起研究者的兴趣。

聚合方法及技术的进步已使得在某一基底表面形成长度和结构可控的聚合物刷成为可能。通过分子重新设计对含氟聚合物进行表面修饰是一种切实可行的方法,对表面分子重新设计可以在聚合物表面引入新的功能性,如:提高表面亲水性,生物相容性,润滑性,与金属的粘结性^[71, 72, 73],而不改变本体性质。

聚合物共价的连接在有机或无机基底上已经发展了两种方法:“接枝到”和“接枝从”。“接枝到”容易导致有限的接枝密度。“接枝从”包含表面引发和紧接着聚合物在表面生长,因为小分子单体有更高的扩散速率,所以“接枝从”通常导致高的接枝密度。近年来,通过表面接枝共聚反应或表面引发聚合反应制备聚合物刷修饰含氟聚合物已越来越引起研究者的兴趣。聚合方法及技术的进步已使得在某一基底表面形成长度和结构可控的聚合物刷成为可能。

ATRP方法较之于阴离子聚合和阳离子聚合的优点在于它的反应条件温和,制备的聚合物刷形貌平整,且不需要经过复杂的合成路线,因此具有十分广阔的应用前景。近年来,通过表面原子转移自由基聚合制备形貌平整的聚合物刷已受到大量学者的关注。同时结合“接枝从”和ATRP可控/“活性”自由基聚合技术对含氟聚合物进行表面修饰将是一个理想的方案。

通过化学方法修饰 PVDF 薄膜表面是一种有效的途径,较之传统的处理方法,湿化学处理法不需要大型实验仪器,适用于体积较大的器件进行表面处理,且成本低。本论文第二、三章首次采用湿化学处理与“接枝从”和 ATRP 相结合的方法修饰 PVDF 薄膜表面。

本文首先报道了 PVDF 薄膜经表面引发 ATRP 技术修饰,在羟基功能化的 PVDF 薄膜表面制备形貌平整的聚合物刷。首先通过化学方法处理 PVDF 薄膜产生表面羟基,后经 2-溴异丁基酰溴与表面羟基反应产生表面引发剂。经上述方法修饰后的 PVDF 薄膜(PVDF-Br)作为基底引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸甲基醚聚(乙二醇)酯(PEGMA)从表面进行 ATRP 接枝聚合,并由生成的共聚物刷作为大分子引发剂分别引发第二种单体苯乙烯(St)的 ATRP 聚合获得表面嵌段共聚物刷。

为了提高接枝密度,制备梳型聚合物刷,本文对 PVDF 薄膜表面进行化学处理获得表面羟基,然后羟基功能化的薄膜与 2-溴异丁基酰溴反应获得表面引发剂。表面引发三甲基硅保护的甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA-TMS)原子转移自由基聚合,在聚偏氟乙烯表面获得三甲基硅保护的聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA-TMS)聚合物刷。紧接着,表面引发甲基丙烯酸甲基醚聚(乙二醇)酯(PEGMA)原子转移自由基聚合制备梳型聚合物刷。

为了考查 PVDF 直接表面引发 ATRP 制备聚合物刷的可行性,本文首次采用仲氟原子直接引发亲水性功能单体 PEGMA 和甲基丙烯酸-2-(*N,N*-二甲基氨基)乙酯(DMAEMA)从 PVDF 膜表面接枝聚合,分别制备聚合物刷,修饰后获得抗污性能较好的 PVDF 薄膜。

参考文献

1. J.Scheirs,in.Modern.Fluoropolymers:High.Performance.Polymers.for.Diverse.Ap plications(Ed:J.Scheirs),Wiley,Chichester,UK1997,Ch.1.
2. Deflorian F, Fedrizzi L, Lenti D, Bonora P L., Prog.Org.Coat.1993,22,39
3. Sacher E, Prog,Surf.Sci,1994,47,273
4. Tanowski D J, Bekos E J, Kprzeniewski C ,Anal.Chem.1995,67,1546
5. Matieenzo L J, Egitto F D, Solid State Technol,1995,July,99
6. Liu Y X, Kang E T , Neoh K G, Zhang J F, Cui C Q, Lim T B, IEEETrans.Compon,Packag,Manuf.Technol.B:Adv.Package.1999,22,214
7. 邵平海, 孙国庆, [J].水处理技术, 1995, 21 (1): 26~29
8. Brose, Daniel J, Friesen, et al. Manufacture of Hydrophilic Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF)Membranes[P].US5476590,1995
9. Molly S, Shoichet , Thomas J, et al.[J].Macromolecules,1991,24;982~986
10. Duputel D, Staude E.[J].Journal of Membrane science,1993,78:45~51
11. Wang P, Tan KL, Kang E.T, et al.[J].Journal of Membrane Science, 2002, 195:103~114
12. 陆晓峰, 汪庚华等, 膜科学与技术, 1998, 18: 54~57
13. Bottion A, Capannelli G, Monticelli O, et al.[J]Journal of Membrane Science,2000,166:23~29
14. Ying L, Wang P, Kang E.T, et al.[J].Macromolecules,2002,35:673~679
15. Pereira Nunes S, Peinemann K V, J. Membr. Sci. 1992, 73, 25.
16. Flösch D, Lehmann H.-D, Reichl R, Inacker O , Göpel W, J. Membr. Sci. 1992, 70, 53.
17. Vestling M M, Fenselau C, Biochem. Soc. Trans. 1994, 22, 547.
18. Speicher D W, Methods Enzymol. 1994, 6, 262.
19. Urban E, King M W, Guidon R, Laroche G, Marois Y, Martin L, Cardou A, Douville Y, ASAIO J. 1994, 40, 145.
20. Laroche G, Marois Y, Guidon R, King M W, Martin L, How T, Douville Y, J. Biomed. Mater. Res. 1995, 29, 1525.

21. Valentini R F, Vargo T G, Gardella J A, Aebischer Jr P, J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 1993, 5, 13.
22. Boittiaux V, Boucetta F, Combellas C, Bertrand P, Polymer 1999, 40, 2011
23. Huang C Y, Chiang W Y, Angew. Makromol. Chem. 1993, 9, 209
24. Rye R R, Howard A J, Ricco A J, Thin Solid Films 1995, 262, 73
25. Noh I, Goodman S L, Hubbell J A, J. Biomater. Sci., Polym. Ed. 1998, 9, 407
26. Kavan L, Carbon 1998, 36, 801
27. Tasker S, Chambers R. D, Badual J P S, J. Phys. Chem. 1994, 98, 12442
28. Bezung B, Brace K, Combellas C, et al, Polymer 1998, 39, 4867
29. Marchand-Brynaert J, Jongen N, Dewez J L, J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem. 1997, 35, 1227
30. Mohammed A. M, Rossbach V, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 50, 929
31. Mathieson I, Brewis D M, Sutherland I, et al, J. Adhes 1994, 46, 49
32. 龙新文, 张德震等《聚偏氟乙烯微滤膜表面化学改性研究》, 2004
33. Jacqueline. M-B, Nathalie J, Jean-Luc. Dewez, J. Polym Chem 35:1227~1235, 1997
34. Kang E T, Zhang Y, Adv. Mater. 2000, 12, 1481.
35. Duca M D, Plosceanu. Carminal et, al. J. Polymer Degradation and Stability. V. 61. Issue 1. July, 1998, 65~72
36. Torrisi L, Ciavola G, Percolla R, Benyaich F, J. Nuclear instruments and Method Physics Research. Section. B: Beam. Interactions with Materials. and Atoms. V: 116. Issue 1-4, August. 1996, 473~477
37. Burger W, Lunkwitz K, Pompe G, et, al. J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, 1973
38. Tian J, Xue Q J, J. Appl. Polym. Sci. 1998, 69, 435
39. Niino H, Yabe A., Appl. Surf. Sci. 1996, 96-8, 550
40. Clochanrd. M-Cl, Begue J, Lafon A, et al. J. Polymer. V. 45, Issue 26, December 2004, 8683~8694
41. Vasilets V N, Hirata I, Iwata H, et. al. J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem. 1998, 36, 2215

42. Brondino C, Boutevin B, Parisi J P, Schrynemackers J, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999,72,611
43. Hawker C J, Bosman A W, Harth E, *Chem. Rev.* 2001, 101, 3661.
44. Matyjaszewski K, Xia J, *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921.
45. Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M, *Chem. Rev.* 2001, 101, 3689.
46. Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H, *Macromolecules* 1998, 31, 5559.
47. Greszta D, Mardare D, Matyjaszewski K. *J. Macromolecules*, 1994, (27):638
48. Percec V, Barboiu B, *Macromolecules*, 1995, (28): 7970
49. Ando T, Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M. *J. Macromolecules*, 1996, (29):1070
50. Granel C, Dubois P, Jerome R, Teyssie P. *J. Macromolecules*, 1996, (29): 8576
51. Patten T E, Xia J, Abemathy T, Matyjaszewski K. *J. Science*, 1996, (272): 866
52. Haddleton D M, Jasieczek C B, Hannon M J, et al. *Macromolecules*, 1997, (30); 2190
53. 程广楼, 胡春圃, 应圣康。合成橡胶工业, 1997, 20 (2); 116
54. Jordan R, Ulman A. *J Am Chem Soc* 1998,120,243-247
55. Ingall M D K, Honeyman C H, Mercure J V, Bianconi P A, Kunz R R. *J Am Chem Soc* 1999,121,3607-3613
56. Weck M, Jackiw J J, Rossi R R, Weiss P S, Grubbs R H. *J Am Chem Soc* 1999,121,4088-4089
57. Boer B, Simon H K, Werts M P L, Van der Vegte E W, Hadziioannou G. *Macromolecules* 2000, 33, 349-356
58. Ramakrishnan A, Dhamodharan R, Ruhe J. *Macromol Rapid Commun* 2002, 23, 612-616
59. Yamamoto K, Miwa Y, Tanaka H, Sakaguchi M, Shimada S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2002,40,3350-3359
60. Xianyi C, Christian P, Steven P A. *Polym Prepr(American Chemical Society.*

- Division of Polymer Chemistry) 2002, 43, 265-266
61. Jeyaprakash J D, Samuel S, Dhamodharan R, Jurgen R. *Macromol Rapid Commun* 2002, 23, 277-281
 62. Kim J, Huang W, Miller M D, Baker G L, Bruening M L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2003, 41, 386-394
 63. Brantley E L, Jenings G K, J. *Macromolecules*, 2004, 34(4), 1476-1483
 64. Wang Peng, Tan K L, Kang E T, Neoh K G. *J Mater. Chem.* 2001, 11, 2951-2957
 65. Yu W H, Kang E T, Neoh K G, Zhu S, *J Phys Chem B* 2003, 107, 10198
 66. Desai S M., Solanky S S, Mandale AB, Rathore K, Singh R P, *J. Polymer* 2003, 44, 7645-7649
 67. Xu F J, Cai Q J, Kang E T, Neoh K G. *Macromolecules* 2005, 38, 1051-1054
 68. Yu W H, Kang E T, Neoh K G. *Langmuir* 2005, 21, 450-456
 69. Souzy R, Ameduri B, Boutevin B. *Prog. Polym. Sci.* 2004, 29, 75.
 70. Sacher E, *Prog. Surf. Sci.* 1994, 47, 273.
 71. Zhao B, Brittain W J. *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 667
 72. Kato K, Uchida E, Kang E T, Uyama Y, Ikada Y, *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 209.
 73. Uyama Y, Kato K, Ikada Y, *Adv. Polym. Sci.* 1998, 137, 1.

参考文献

1. J.Scheirs,in.Modern.Fluoropolymers:High.Performance.Polymers.for.Diverse.Ap plications(Ed:J.Scheirs),Wiley,Chichester,UK1997,Ch.1.
2. Deflorian F, Fedrizzi L, Lenti D, Bonora P L., Prog.Org.Coat.1993,22,39
3. Sacher E, Prog,Surf.Sci,1994,47,273
4. Tanowski D J, Bekos E J, Kprzeniewski C ,Anal.Chem.1995,67,1546
5. Matieenzo L J, Egitto F D, Solid State Technol,1995,July,99
6. Liu Y X, Kang E T , Neoh K G, Zhang J F, Cui C Q, Lim T B, IEEETrans.Compon,Packag,Manuf.Technol.B:Adv.Package.1999,22,214
7. 邵平海, 孙国庆, [J].水处理技术, 1995, 21 (1): 26~29
8. Brose, Daniel J, Friesen, et al. Manufacture of Hydrophilic Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF)Membranes[P].US5476590,1995
9. Molly S, Shoichet , Thomas J, et al.[J].Macromolecules,1991,24;982~986
10. Duputel D, Staude E.[J].Journal of Membrane science,1993,78:45~51
11. Wang P, Tan KL, Kang E.T, et al.[J].Journal of Membrane Science, 2002, 195:103~114
12. 陆晓峰, 汪庚华等, 膜科学与技术, 1998, 18: 54~57
13. Bottion A, Capannelli G, Monticelli O, et al.[J]Journal of Membrane Science,2000,166:23~29
14. Ying L, Wang P, Kang E.T, et al.[J].Macromolecules,2002,35:673~679
15. Pereira Nunes S, Peinemann K V, J. Membr. Sci. 1992, 73, 25.
16. Flösch D, Lehmann H.-D, Reichl R, Inacker O , Göpel W, J. Membr. Sci. 1992, 70, 53.
17. Vestling M M, Fenselau C, Biochem. Soc. Trans. 1994, 22, 547.
18. Speicher D W, Methods Enzymol. 1994, 6, 262.
19. Urban E, King M W, Guidon R, Laroche G, Marois Y, Martin L, Cardou A, Douville Y, ASAIO J. 1994, 40, 145.
20. Laroche G, Marois Y, Guidon R, King M W, Martin L, How T, Douville Y, J. Biomed. Mater. Res. 1995, 29, 1525.

第二章 化学处理和表面引发 ATRP 从 PVDF 薄膜表面制备聚合物刷及表面物理化学性质

2.1 实验部分

2.1.1 实验原料

1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三亚乙基四胺 (液体, 99%, $C_{12}H_{30}N_4$)	百灵威公司提供
^a PVDF薄膜 (厚0.5mm)	英国 Goodfellow 公司提供
^b 甲基丙烯酸甲酯 (液体, 分析纯, $C_5H_8O_2$)	湖北大学化工厂提供
^c 甲基丙烯酸甲基醚聚(乙二醇)酯 (Mn 约为 300)	上海百灵威公司提供
^d 甲基丙烯酸-2-(<i>N,N</i> -二甲基氨基)乙酯	上海百灵威公司提供
^e 氯化亚铜 (固体, 分析纯)	国药集团化学试剂有限公司
^f 乙醚 (分析纯)	上海焱晨化工实业有限公司
LiOH·H ₂ O (固体, 56% LiOH)	上海百灵威公司提供
NaBH ₄ (粉末, 99%)	上海百灵威公司提供
DIBAL-H (1.0 M 甲苯溶液, 20wt%)	上海百灵威公司提供
2-溴异丁基酰溴 (液体, BriBuBr)	上海百灵威公司提供
2, 2-联吡啶 (固体, 99+%, $C_{10}H_8N_2$)	上海百灵威公司提供
溴化亚铜 (固体, ≥98.0%)	上海百灵威公司提供
溴代异丁酸乙酯 (液体, 98.0%, $C_6H_{11}BrO_2$)	日本东京化成工业公司提供
甲醇	分析纯 中国上海试剂总厂
乙醇	分析纯 上海焱晨化工实业有限公司
丙酮	分析纯 上海豪申化学试剂有限公司
甲苯	分析纯 上海凌峰化学试剂有限公司
吡啶	分析纯 上海亭新化工试剂厂
异丙醇	分析纯 上海焱晨化工实业有限公司

药品处理方法:

^a实验所用PVDF薄膜大小为1cm×2cm, 使用前要经过丙酮、甲醇和二次水分别超声清洗15分钟, 以除去表面有机物。洗净后的PVDF薄膜在室温下真空干燥24h, 保存在干燥洁净的仪器中。

^b经钠减压蒸馏，氩气保护下-10°C保存。

^c先后流经色谱柱以除去 MEHQ 和 HBT 阻聚剂，氩气保护下-10°C 保存

^d流经色谱柱以除去阻聚剂 MEHQ，氩气保护下-10°C 保存

^e用冰醋酸搅拌过夜，抽滤，60°C下真空干燥 12 小时^[1]，干燥容器中低温保存

^f经 Na 干燥后蒸馏

2.1.2 实验仪器及分析手段

X-射线光电子能谱 (XPS) 功能化薄膜表面的化学组成用 X-射线光电子能谱 (XPS) 表征，XPS 测量采用 Kratos AXIS Ultra 光谱计，单色铝靶 X-射线源 (Al K α , $h\nu=1486.71$ eV)，功率 225W (工作电压 15 kV，发射电流 15 mA)。污染碳 (内标) 284.8 eV。最小能量分辨率 0.48 eV (Ag 3d_{5/2})，最小 XPS 分析面积 15 μm 。数据处理使用 Kratos Vision 2 和 CasaXPS2.2.99。

原子力显微镜 (AFM) 表征表面接枝聚合后的薄膜表面形貌用，采用上海卓伦微纳设备有限公司 MicroNano-III AFM，轻敲模式。表面接枝聚合物刷厚度采用椭圆偏振仪测量，工作在可变角度 Woollam M-2000 椭圆偏振仪上，入射角度 60 和 65°，工作波长 370-1000 nm。对于每个样品，采用至少三个不同区域测量结果平均值，数据采用 WVASE32 软件包分析处理。

衰减全反射傅立叶红外光谱 (ATR FTIR) 反映 PVDF 薄膜表面化学组成的变化，ATR FTIR 光谱在 Nicolet 5700 FT-IR 红外光谱仪上完成，使用 ZnSe 棱镜和 60°入射角，扫描次数 160 次，分辨率 4 cm^{-1} ；

静滴接触角测量仪 型号 JC2000A，测量温度 25°C，相对湿度 60%，每片膜片至少测量不同位置的五个点，每个点测量 5 次，然后求平均值作为最终结果；

凝胶渗透色谱 (GPC) 用来测定聚合物分子量和分子量分布，采用 Waters 1515 高压液相输出泵、Styragel MIXED-C 色谱柱和 Waters 2414 示差检测器，THF 作为流动相，单分散苯乙烯建立标准曲线。

Woollam M-2000 椭圆偏振仪 测薄膜厚度，入射角度 60 和 65°，工作波长 370-1000 nm。

2.1.3 PVDF 薄膜表面羟基化

PVDF 薄膜经 LiOH·H₂O 处理，表面脱氟，水解产生表面羰基和环氧基团，后分别经 NaBH₄ 和 DIBAL-H 还原产生表面羟基^[2]。首先将 PVDF 薄膜浸入 1.8 mol/L

LiOH·H₂O 水溶液中, 搅拌, 在 80°C 油浴中反应 24 小时。反应完毕后, 将 PVDF 薄膜从反应溶液中取出, 用大量二次水和 2-丙醇冲洗。室温下置于真空干燥箱中干燥 24h。然后, 将经过 LiOH·H₂O 处理过的 PVDF 薄膜浸入 0.078 mol/L NaBH₄ 的 2-丙醇溶液中, 氩气保护下密闭反应体系, 搅拌, 20°C 下反应 17h。反应完成后将 PVDF 薄膜从反应溶液中取出, 先后用大量 2-丙醇、1 N 盐酸/乙醇的混合溶液 (1:1, v/v)、丙酮/水的混合溶液 (1:1, v/v) 冲洗。之后放入真空干燥箱中干燥。接下来, 将经上述两步处理后的 PVDF 薄膜浸入 DIBAL-H 浓度为 0.104 mol/L 的甲苯溶液中, 氩气保护下密闭反应体系, 搅拌, 20°C 下反应 65h, 反应完成后将 PVDF 薄膜从反应溶液中取出, 先后用大量甲苯、1 N 盐酸/乙醇的混合溶液 (1:1, v/v) 和丙酮/水的混合溶液 (1:1, v/v) 冲洗。放入真空干燥箱中干燥。

2.1.4 引发剂在羟基化 PVDF 薄膜表面的固定

将 9 片 1cm×2cm 的 PVDF 膜片放入 3mL 吡啶和 100mL 干燥的乙醚的混合溶液中, 然后在 10min 中滴加 4mL BriBuBr 和 60mL 干燥乙醚的混和溶液于上述溶液中, 0°C 下缓慢搅拌 2 h, 再于室温下反应 10h。反应后的 PVD 膜片 (PVDF-Br) 经乙醇和二次水分别超声清洗 15min。后置于真空干燥箱中室温下干燥 24h, 称重。

2.1.5 表面引发原子转移自由基聚合 (ATRP)

在 PVDF-Br 膜表面引发 PMMA 接枝聚合。MMA (2 mL, 18.6 mmol), CuBr (9 mg, 0.062 mmol), HMTETA (51 μL, 0.186 mmol), 2 mL (乙腈: 苯甲醚, 1:1, v/v) 的混合溶剂。室温下氩气鼓泡 30min, 以除去溶液中的氧气, 后在氩气保护下加入 1 片 1cm×2cm PVDF-Br 膜片和自由引发剂 EBiB 9 μL (0.062 mmol)。密闭反应体系, 70°C 下反应预定时间。反应后的膜片 (PVDF-g-PMMA) 在丙酮溶液中浸泡 48h, 每隔 8h 更换一次新鲜丙酮, 后分别用新鲜丙酮和二次水超声清洗 10min。置于真空干燥箱中室温下干燥 24h, 称重。溶液中生成的自由的 PMMA 经大量甲醇沉淀。单体转化率由称重法测定, 由单体转化率可计算反应溶液中不同反应时间的单体浓度。

在 PVDF-Br 膜表面引发 PEGMA 接枝聚合。PEGMA (2.5 mL, 7.5 mmol), CuCl (7.5 mg, 0.075 mmol), CuCl₂ (2 mg, 0.015 mmol), Bpy (28 mg, 0.18 mmol), 二次水 2 mL。该混合溶液经氩气鼓泡 30min 后, 氩气保护下加入 1 片 1cm×

2cm PVDF-Br 膜片，封闭反应体系。25℃下反应预定时间。反应结束后，将膜片 (PVDF-g-PPEGMA) 从反应溶液中取出，用大量二次水冲洗 10h，后用乙醇、二次水分别超声清洗 10min，置于真空干燥箱中室温下干燥 24h，称重。

在 PVDF-Br 膜表面引发 PMMA-*b*-PDMAEMA (或者 PPEGMA-*b*-PDMAEMA) 嵌段共聚合。在 3 mL 混合溶剂 (苯甲醚: 乙腈, 1:1, v/v) 中加入 DMAEMA (3.3 mL, 20 mmol), CuBr (14.4 mg, 0.1 mmol), HMTETA (81.6 μ L, 0.3 mmol)。该混合溶液经氩气鼓泡 30min 后，氩气保护下加入 PVDF-g-PMMA (或 PVDF-g-PPEGMA) 膜片和自由引发剂 EBiB (14.4 μ L, 0.1 mmol)，封闭反应体系。置于 60℃ 油浴中反应 12h。反应完成后，表面接枝 PMMA-*b*-PDMAEMA (或 PPEGMA-*b*-PDMAEMA) 共聚物刷的 PVDF 膜 (PVDF-g-PMMA-*b*-PDMAEMA 或 PVDF-g-PPEGMA-*b*-PDMAEMA) 从反应溶液中取出，并用大量丙酮、乙醇和二次水冲洗，以除去黏附在薄膜表面的单体和均聚物。

实验路线如图 2.1:

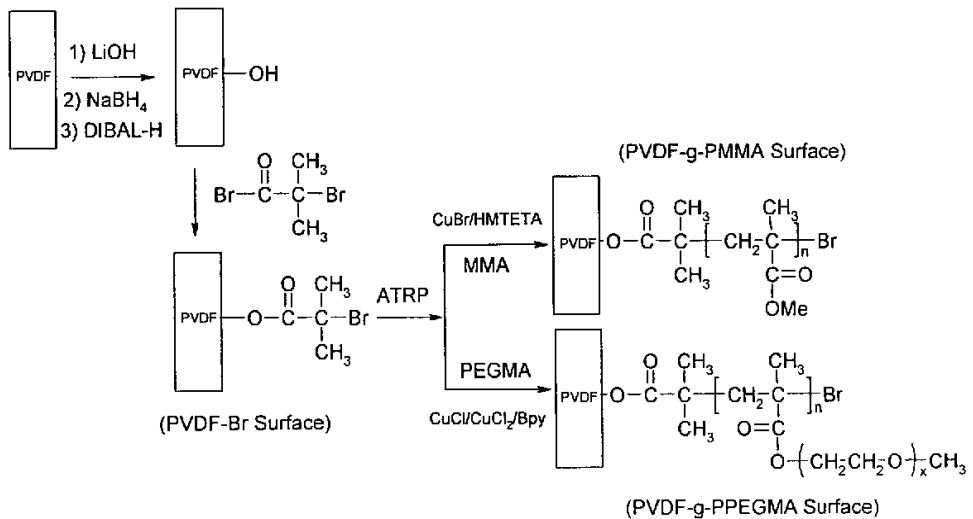


图 2.1 PVDF 薄膜表面羟基化、表面引发剂的固定及从被酰溴酯化的 PVDF 膜表面 ATRP 接枝聚合过程示意图

Fig. 2.1 Schematic diagram illustrating the processes of hydroxylation of PVDF surface, formation of the 2-bromoisobutyrate-functionalized PVDF surface, and surface graft polymerization via ATRP from the bromoester-functionalized PVDF surface.

2.2 结果与讨论

2.2.1 PVDF膜表面羟基化后亲水性变化和表面羟基浓度测定 本文参照前文献对PVDF膜表面进行羟基化^[1], LiOH作为侵蚀剂, 反应在80℃下进行, 使得PVDF薄膜表面脱氟并产生含氧功能基团。反应过程中无颜色变化, 经光学电镜检测薄膜表面无缺陷, 这一发现说明表面羰基、醚键(环氧键)和羟基基团的生成。上述基团的生成使PVDF膜表面亲水性提高, 接触角由93°降为63°。经NaBH₄和DIBAL-H还原表面羰基及环氧键, 可使表面羟基(PVDF-OH)的含量大大增加。经LiOH处理后的膜片相继被NaBH₄的异丙醇溶液和DIBAL-H的甲苯溶液还原, 反应后的膜片经清洗、干燥后测接触角。发现亲水性有所降低, 接触角分别升至80°和83°, 但仍然低于原始PVDF膜接触角。前文献[1]同样反映了这种变化趋势。

图2.2a-d显示原始PVDF薄膜表面和表面羟基化PVDF薄膜表面的XPS宽扫描和C 1s谱。对于原始PVDF薄膜表面的宽扫描谱主要由286 eV 和688 eV 处两个峰组成, 分别归属于C 1s 和 F 1s 结合能。而表面羟基化的PVDF薄膜表面的宽扫描谱不仅包括C 1s 和F 1s 峰, 而且出现了O 1s信号。原始PVDF薄膜表面的C 1s谱由在286.4 eV和290.9 eV 处两个等面积的峰组成, 分别归属于CH₂和CF₂组份。表面羟基化处理引起C-F键断裂, 使表面产生羟基基团。羟基化后PVDF薄膜表面的C 1s谱也证实了这一点, 其C 1s谱出现了286.6 eV和288.1 eV 两个新峰, 分别归属于C-O和C=O的结合能。痕量C=O可能来源于未完全还原的结果。

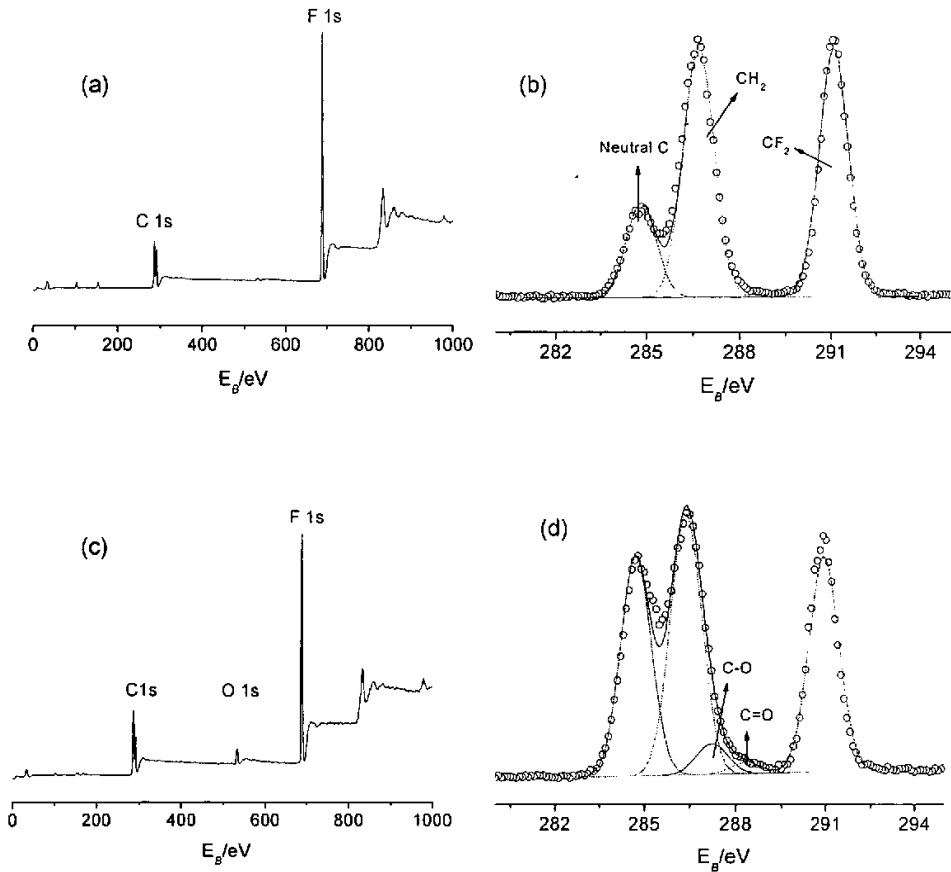


图 2.2 羟基化处理前后 PVDF 膜表面元素分析 XPS 能谱

(a) 原始 PVDF 膜和 (c) 羟基化处理后的 PVDF 膜为 XPS 宽扫描谱图

(b) 原始 PVDF 膜 和 (d) 羟基化处理后的 PVDF 膜为 C 1s 峰谱图

Fig.2.2. XPS wide-scan spectra of (a) the non-treated PVDF surface and (c) the hydroxylated PVDF surface, and C 1s core -level spectra of (b) the non-treated PVDF surface and (d) the hydroxylated PVDF surface

经处理后的PVDF膜表面羟基浓度由放射性跟踪实验测定。将表面羟基化的PVDF膜片浸入 $[^3\text{H}]$ -醋酸酐和吡啶的甲苯混合溶液中(1 h, 20°C)，羟基有选择性的被衍生为醋酸盐，同时，其他的含氧基团如羰基和环氧基不会参与反应。反应完成后，用大量甲苯和二次水冲洗以除去未反应的 $[^3\text{H}]$ -醋酸酐，干燥后进行放射实验，由液体闪烁计数器(LCS)测得反应后PVDF膜表面 $[^3\text{H}]$ -醋酸酐的放射量，PVDF膜表面 $[^3\text{H}]$ -醋酸酐的放射量与PVDF膜表面-OH数量呈对应关系。然而，实验中聚合物表面一定量放射性标记的吸附是不可避免的，所以相同实验条件下，我们以原始PVDF膜代替PVDF-OH膜进行空白放射实验，估计 $[^3\text{H}]$ -醋酸酐固有的放射损耗和其它因素引起的放射损耗。从实验记数值可以看出与羟基化的PVDF膜反应后的溶液 $[^3\text{H}]$ -醋酸酐放射量减少，扣除 $[^3\text{H}]$ -醋酸酐固有的放射损耗和其它放射损耗后，便可以精确得出共价的结合在PVDF膜表面的活性羟基的浓度。实验中的放射活性可以被转换为单位面积(nm^2)上羟基的数量。经实验测定，处理后PVDF膜表面羟基覆盖度大约为 0.4 个/ nm^2 。

2.2.2 表面引发剂在羟基化 PVDF 膜表面的固定 (PVDF-Br) 为在 PVDF 薄膜表面制备聚合物刷，首先要将引发剂固定在 PVDF 薄膜表面^[3]，本实验采用2-溴代异丁酰溴与羟基化 PVDF 表面的羟基偶联，使 PVDF 薄膜表面产生单分子层 α -溴代酯。 α -溴代酯化后的 PVDF 薄膜经 ATR FTIR 检测，发现在 1729 cm^{-1} 存在酯羰基特征吸收峰，这表明溴代酯基团已被成功固定在 PVDF 薄膜表面。由于卤素原子的存在，PVDF-Br 表面接触角上升为 90° 。表面引发剂固定的成功还通过 XPS 能谱分析得到证实。如图2.3a 为 PVDF-Br 膜表面 XPS C 1s 能谱图， 70.5 eV 左右 Br 3d 结合能的出现和 O-C=O 谱峰的出现，均证实2-溴异丁基在 PVDF 膜表面固定成功，并且由 XPS 分析得出的[C-O]:[O-C=O]比值很好的与理论值相吻合。表面引发剂的浓度可以简单定义为[Br]/[F]比值，通过比较 Br 3d 和 F 1s 的峰面积推出 PVDF-Br 表面引发剂的浓度大约为0.09。在 PVDF-Br 表面宽扫描 XPS 谱图中强的 F 1s 能谱峰充分说明单层的厚度远比 XPS 取样深度要小的多（对有机基底 XPS 的测量深度大约为 7.5 nm ）。由于 XPS 探测深度的局限，由[Br]/[F]比值定义的表面引发剂浓度大约为0.09，此值应该比实际值小得多。放射跟踪实验显示所有的表面羟基均已参与引发基团固定的反应，所以 PVDF-Br 表面引发剂的覆盖率应为 0.4 个/ nm^2 。

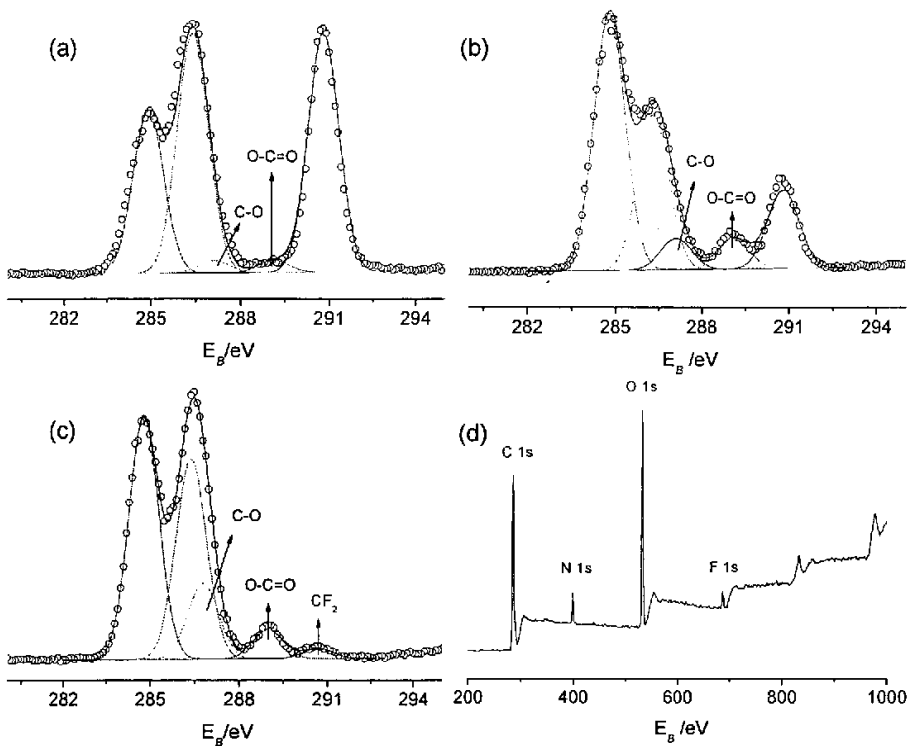


图2.3 接枝修饰前后PVDF膜表面元素分析XPS谱图

(a) PVDF-Br膜、(b) 表面引发ATRP反应1h后的PVDF-g-PMMA膜和(c) 表面引发ATRP反应5h后的PVDF-g-PPEGMA膜为C 1s峰XPS谱图；(d) PVDF-g-PPEGMA-b-PDMAEMA 膜为宽扫描XPS谱图

Fig. 2.3 XPS C 1s core-level spectra of (a) the PVDF-Br surface, (b) the PVDF-g-PMMA surface from 1 h of surface-initiated ATRP, (c) the PVDF-g-PPEGMA surface from 5 h of surface-initiated ATRP, and (d) wide-scan spectrum of PVDF-g-PPEGMA-b-PDMAEMA surface

2.2.3 在PVDF-Br膜表面引发原子转移自由基聚合 (ATRP)

2.2.3.1 表面化学成分及 θ_w 变化 ATRP优于其它活性聚合(如阴离子聚合和阳离子聚合)的主要特点在于它可以容忍多种功能团,因此,表面接枝不同的乙烯单体将会使PVDF膜具有不同的功能性。本实验除选用ATRP最具代表性的单体MMA外,还选择了亲水性较好的单体PEGMA,在基底表面接枝PEGMA后可以提高表面亲水性能,抗蛋白质吸附性能和血小板吸附性能。PVDF膜表面接枝PEGMA,制备具有生物相容性的PVDF膜材料,可服务于生物医疗及其微电子封装领域。

为了快速建立主链与活性链之间的平衡，表面引发 ATRP 聚合之前，在反应溶液中加入一定量的去活性剂 Cu (II) 是必要的。缺乏控制平衡，聚合反应就象传统的氧化还原-引发自由基聚合^[4]。ATRP 反应溶液中 Cu (II) 可以通过两种方法获得：一种是 Cu (I) X 夺取引发剂中的 X 原子，使得 Cu (I) 氧化为 Cu (II)；另一种方法是在反应开始前直接加入一定量的 Cu (II)。表面引发 ATRP 聚合与本体或溶液聚合的本质区别在于表面引发剂的浓度相对较低，而低浓度的表面引发剂将会导致低浓度 Cu (II) 的产生，而无法快速建立主链与活性链间的平衡，为了解决这一问题，采用的方法主要有两种：一种是反应开始前加入自由剂，一种是人为加入 Cu (II)。由于表面 ATRP 反应后我们很难表面接枝聚合物的分子量，所以我们选用第一种方法控制 ATRP 反应的进行。溶液中自由引发剂引发自由单体的聚合，溶液中自由引发剂形成的自由聚合物可以用来监控表面接枝聚合。因此，在表面引发 ATRP 反应中，自由引发剂不仅起到中介体的作用，而且可以作为单体聚合的指示剂。

在 PVDF-g-PMMA 实验中，最初我们采用苯甲醚作为反应溶剂，但没有收到较好的效果，溶液中会出现大量不溶的铜的络合物^[4]。相关的研究已经表明，在 ATRP 聚合中选用极性溶剂可以提高聚合速度，但会有不溶的铜的络合物产生^[52]。因此，我们选用 (乙腈：苯甲醚，1:1,v/v) 的混合溶剂作为 ATRP 的反应溶剂，整个聚合反应过程中溶液保持均相。

我们通过 ATR-FTIR 红外检测对 PVDF 膜表面接枝后化学成分的改变做初步鉴定。通过对 PVDF-g-PMMA 膜和 PVDF-g-PEGMA 膜 ATR-FTIR 红外检测结果显示，在 1730cm^{-1} 左右出现羰基特征吸收峰，且随反应时间的加长，峰的强度增加 (如图 2.4 和图 2.5)。由于 MMA 酯键中 -C-O-C- 的不对称伸缩振动和 -OCH₃ 的面内弯曲振动使 PVDF-g-PMMA 膜的红外谱图中 1181cm^{-1} 和 1402cm^{-1} 两峰的强度明显强于原始 PVDF 膜在该波数的吸收峰。此外，PVDF-g-PEGMA 膜片的红外谱图由于 PEGMA 中 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ 弯曲振动使得在 1401cm^{-1} 附近的吸收峰比原始 PVDF 膜和 PVDF-g-PMMA 膜中相应波数的吸收峰均要强。饱和甲基伸缩振动使图 2.4 和图 2.5 中在 2962cm^{-1} 均有弱吸收峰出现。

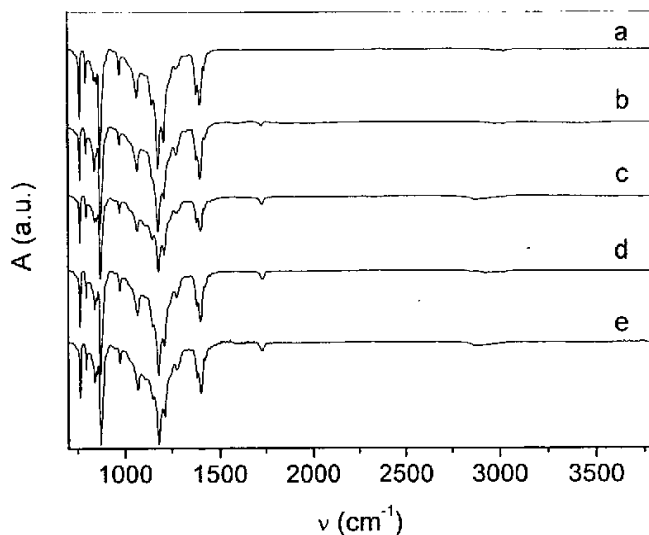


图 2.4 不同 PVDF-g-PMMA 薄膜表面 ATR-FTIR 谱图

Fig. 2. 4 ATR FT-IR spectra of PVDF-g-PMMA surfaces

Reaction conditions: [MMA]:[EBiB]:[CuBr]:[HMTETA] = 300:1:1:3, [MMA] = 4.7 M, solvent anisole/acetonitrile = 1/1 (v/v), temp 70°C, reaction time (a) 0 h (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 10 h, and (e) 17 h.

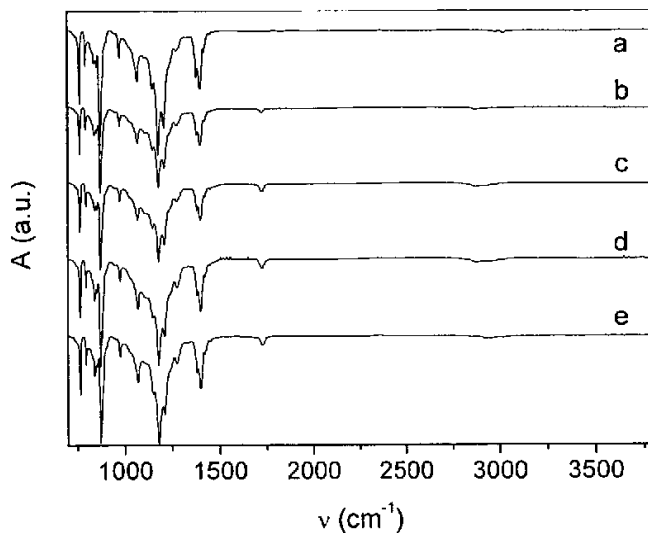


图 2.5 不同反应时间的 PVDF-g-PEGMA 薄膜表面 ATR-FTIR 谱图

Fig. 2.5 ATR FT-IR spectra of PVDF-g-PEGMA surfaces

Reaction conditions: [PEGMA]:[CuCl]:[CuCl₂]:[Bpy] = 100:1:0.2:2.4, [PEGMA] = 1.8 M, solvent water, temp 25°C, reaction time (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 5 h, (d) 17 h, and (e) 22 h.

聚合物从 PVDF 膜表面的接枝聚合通过 XPS 表面元素分析得到进一步验证 (如图 2.3)。PVDF-g-PMMA (图 2.3 b) 和 PVDF-g-PPEGMA(图 2.3 c)膜表面 C 1s 峰可以被拟合为五种峰, 分别为 C-H, CH₂, C-O, O-C=O 和 CF₂ 峰, 结合能分别在 284.8, 286.2, 286.6, 288.9 和 290.9 eV 左右。依据 XPS 分析结果, PVDF-g-PMMA 和 PVDF-g-PPEGMA 膜表面 [C-O]:[O-C=O]比值均可以很好的与理论比值相吻合。此外, 经拟合后的 C 1s 谱峰中可以看出, PVDF-g-PMMA 和 PVDF-g-PPEGMA 膜表面 CF₂ 基团的能谱峰面积相对于 CH₂ 能谱峰明显减小。从 PVDF 膜表面接枝聚合的 PMMA 和 PPEGMA 的接枝浓度可由 O-C=O 基团峰面积与 CF₂ 基团峰面积比较得出。经两种单体分别修饰后的 PVDF 膜, 随接枝聚合时间的增长, 表面[O-C=O]:[CF₂]比值增大, 直至 XPS 能谱仪无法探测到 CF₂ 能谱峰。此结果说明接枝聚合物层的厚度是逐渐增长的, 直至接枝层的厚度超过 XPS 技术的探测深度。

通过接枝不同聚合物刷, PVDF 薄膜表面的亲水性可以调节。如表 2.1 所示, 原始 PVDF 薄膜表面接触角为 93°, 表面接枝 PMMA 后接触角下降为 84°。图 2.6 表明, 随接枝反应时间的加长 (相当于接枝浓度增加), 表面接枝 PPEGMA 层的表面接触角逐渐降低, 表面亲水性提高。

表 2.1 功能化后 PVDF 薄膜表面接触角

Table 2. 1 Water contact angle of the functionalized PVDF surfaces.

Sample	Contact angle (°)	Film thickness (nm)
PVDF-g-PMMA	84	7.9
PVDF-g-PPEGMA	58	8.6
PVDF-g-PMMA- <i>b</i> -PDMAEMA	56	14.5
PVDF-g-PPEGMA- <i>b</i> -PDMAEMA	61	17.0

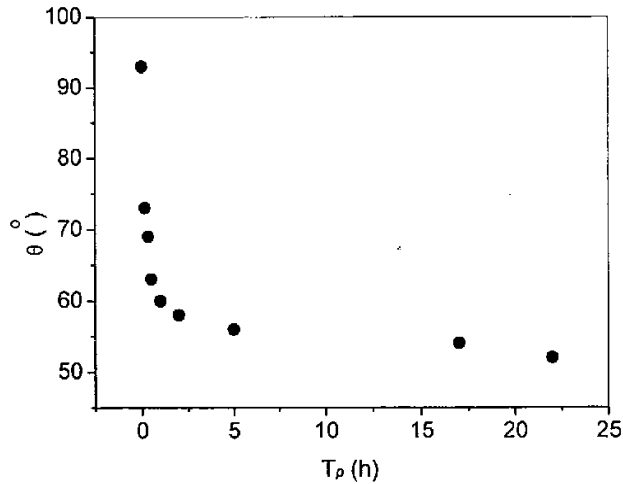


图2.6 PVDF-g-PPEGMA膜表面接触角随接枝时间变化图

Fig.2.6 The water contact angles of the PVDF-g-PPEGMA surface from different graft polymerization time of surface-initiated ATRP

2.2.3.2 自由聚合物分子量变化动力学研究

在溶液中自由引发剂引发聚合的PMMA的数均分子量及分子量分布也很好的说明了反应的可控性。表面引发聚合链增长与溶液中自由引发剂引发聚合链增长能够相互交替进行,因此表面接枝聚合物刷的分子量与溶液中产生的自由聚合物分子量成正比关系。表面聚合物刷的厚度与溶液中自由聚合物的分子量成线性关系证实了这一点(图2.8a插图)。由于难以测定表面聚合物刷的分子量,研究溶液中自由引发剂引发聚合的自由PMMA的分子量及分子量分布能说明接枝聚合反应的可控性。图2.7a显示 $\ln([M_0]/[M])$ 与反应时间线性关系,这儿 $[M_0]$ 表示起始单体浓度, $[M]$ 表示某一时间下单体浓度。结果表明活性增长链浓度保持常数,反应呈一级反应动力学过程。图2.7b显示自由PMMA分子量 M_n 与单体MMA转化率关系,表明自由PMMA的数均分子量随单体转化率线性增加,自由PMMA的分子量分布 M_w/M_n 在1.2左右,这一事实表明表面引发ATRP接枝PMMA和PPEGMA过程是可控过程。

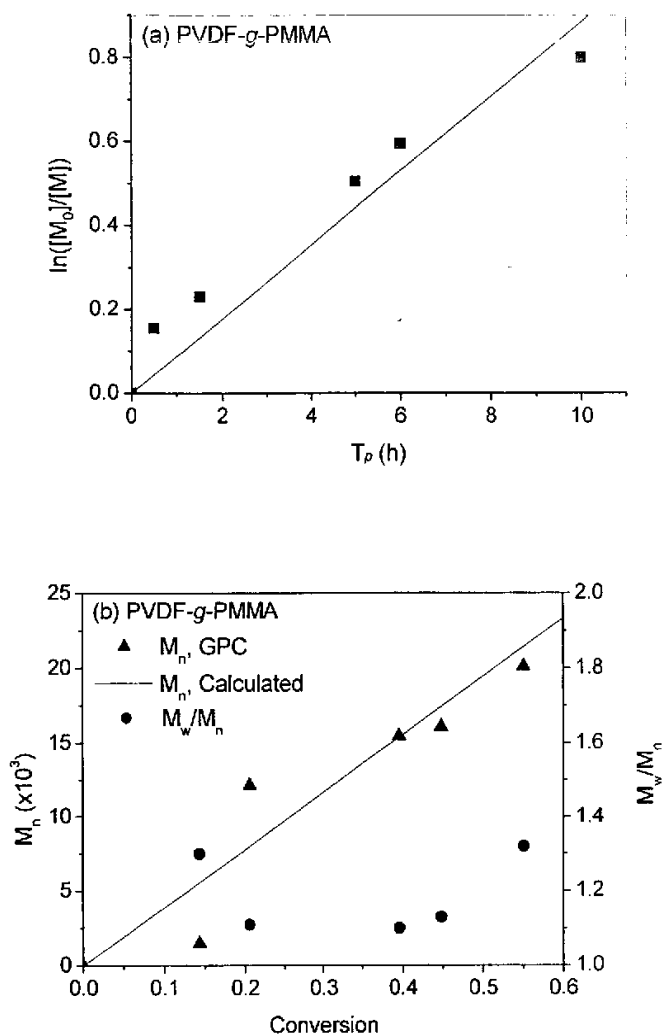
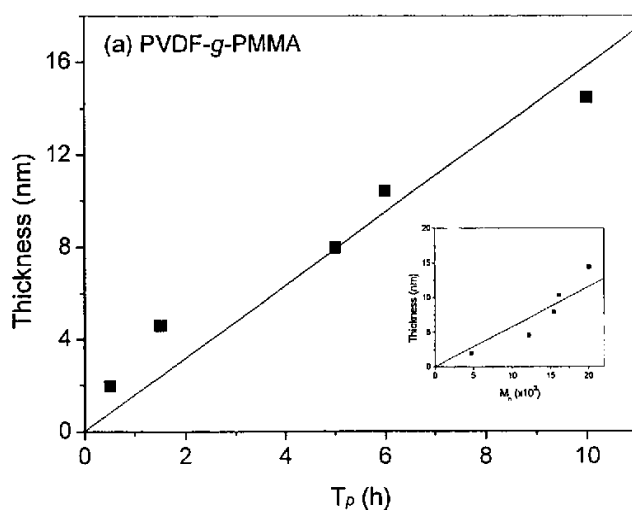


图2.7 (a) $\ln([M_0]/[M])$ 与聚合时间关系图 (b) MMA数均分子量 M_n 与转化率关系图

Fig. 2.7 The relationship (a) between $\ln([M_0]/[M])$ and polymerization time and (b) between M_n and monomer conversion.

Reaction conditions: $[MMA]:[EBiB]:[CuBr]:[HMTETA] = 300:1:1:3$, $[MMA] = 4.7$ M, solvent anisole/acetonitrile = 1/1 (v/v), temp 70°C.

此外，椭圆偏振测量仪测量结果显示，PVDF膜表面分别接枝聚合PMMA和PPEGMA后膜厚度显著增加。为了证实确实由表面固定的2-溴异丁基引发PVDF膜表面ATRP接枝反应，我们进行了空白对比实验：控制与PVDF-Br膜进行ATRP表面接枝PPEGMA相同的反应条件，实验中用PVDF-OH膜代替PVDF-Br膜，反应后膜片清洗、干燥后表征分析。反应后的PVDF-OH膜表面静滴接触角没有明显变化，经ATR FT-IR红外并没有检测到羰基特征吸收峰，且膜片厚度没有变化。此结果证实膜表面厚度的增长是PVDF膜表面固定的2-溴异丁基引发表面ATRP接枝聚合的结果。此外，由于ATRP是“活性”聚合过程，表面接枝聚合物刷的厚度应该随聚合时间的加长和聚合物分子量的增加而线性增长。如图2.8所示，从PVDF-Br表面接枝聚合的PMMA和PPEGMA接枝层的厚度随聚合时间的增加基本上是呈线性增长的。PMMA接枝层厚度与溶液中“自由”聚合的PMMA的分子量之间也符合线性关系（如2.8a插图）。此结果表明表面引发MMA和PEGMA在PVDF膜表面ATRP聚合过程是可控的。



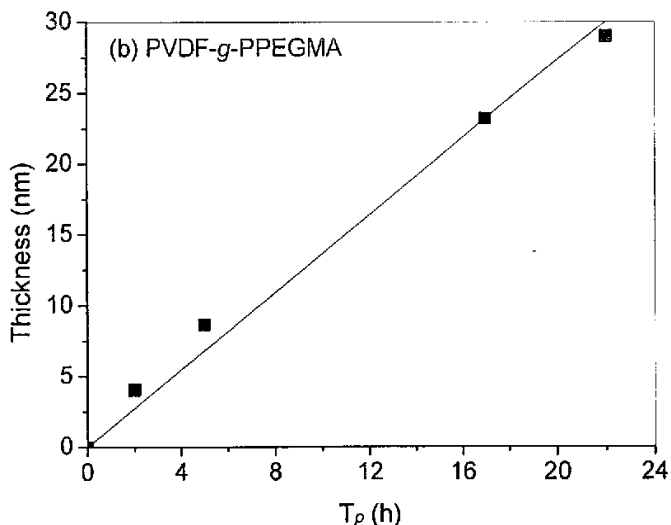


图 2.8 (a)PMMA 接枝层厚度与聚合时间关系图 (b)PPEGMA 接枝层厚度与聚合时间关系图

插图: PMMA 接枝层厚度与“自由”聚合 PMMA 分子量关系图

Fig. 2.8 Dependence of the thickness of (a) the PMMA layer and (b) the PPEGMA layer, grown from the PVDF-Br surface via ATRP, on polymerization time; Insert: Dependence of the thickness of the PMMA layer on molecular weight (M_n) of the “free” PMMA formed in the solution.

2.2.4 表面嵌段接枝聚合物刷后膜片的亲水性变化与XPS分析

较之传统的自由基聚合, ATRP聚合的另一优点是可以嵌段聚合其它功能聚合物刷。本实验中我们通过 ATRP 技术从 PVDF-Br 表面接枝合成了 PMMA-*b*-PDMAEMA 和 PPEGMA-*b*-PDMAEMA 二嵌段共聚物刷。嵌段共聚物刷的生成分别通过椭圆偏振测量仪、静滴接触角测量仪和 XPS 分析仪进行鉴定。椭圆偏振测量仪测量结果显示 60°C 下, DMAEMA 在 PVDF-*g*-PPEGMA 膜 (PPEGMA 厚度 8.6 nm) 表面接枝聚合 12 h 后, 膜厚度增加 8.4 nm; 同时, 60°C 下, DMAEMA 在 PVDF-*g*-PMMA 膜 (PMMA 厚度 7.9 nm) 表面接枝聚合 12 h 后, 膜厚度增加 6.6 nm。嵌段接枝 DMAEMA 后 PVDF-*g*-PMMA 和 PVDF-*g*-PPEGMA 膜表面接枝聚合物刷的覆盖度明显增加。并且, PVDF-*g*-PPEGMA 和 PVDF-*g*-PMMA 嵌段 PDMAEMA 聚合物刷后的接触角分别由 58° 升为 61°, 84 降为 56° (如表 2.1)。此外,

在PVDF-*g*-PPEGMA-*b*-PDMAEMA表面XPS宽峰扫描分析谱图中398.5 eV附近出现 N 1s峰, 如图2.3 d。此结果表明PVDF表面接枝的PPEGMA和PMMA末端的休眠种可以被激活, 并作为大分子引发剂引发嵌段共聚物刷的形成。

2.3 本章小结

本实验通过表面引发ATRP技术对PVDF膜表面进行修饰, LiOH处理使表面脱HF, 再分别经NaBH₄及DIBAL-H还原使PVDF表面羟基化, 表面羟基与2-溴异丁酰溴反应将引发剂固定在PVDF薄膜表面。表面引发MMA和PEGMA聚合, XPS分析表面接枝聚合物刷化学组成, 结果表明通过表面引发ATRP技术, 成功实现对PVDF薄膜表面修饰。动力学研究表明表面接枝聚合链增长是可控/“活性”过程, 表面接枝PMMA和PPEGMA聚合物刷能引发DMAEMA聚合制备二元嵌段聚合物刷。PVDF薄膜表面接枝均聚物或共聚物能赋予含氟聚合物表面新的功能性。

参考文献

1. Matyjaszewski K, Miller P J, Shukla N, Immaraporn B, Gelman A, Luokala B B, Siclovan T M, Kickelbick G, Vallant T, Hoffman H, Pakula T, *Macromolecules* 1999, 32, 8716.
2. Marchand-Brynaert J, Jongen N, Dewez J-L, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1997, 35, 1227-1235.
3. Yu W H, Kang E T, Neoh K G, Zhu S, *J Phys Chem B* 2003, 107, 10198
4. Matyjaszewski K, Xia J, *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921

第三章 表面引发原子转移自由基聚合制备梳型共聚物刷及表面物理化学性质

3.1 实验部分

3.1.1 原料及试剂

1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三亚乙基四胺 (液体, 99%, $C_{12}H_{30}N_4$)	百灵威公司提供
^a PVDF薄膜 (厚0.5mm)	英国Goodfellow公司提供
^b 甲基丙烯酸甲基醚聚(乙二醇)酯 (Mn 约为 300)	上海百灵威公司提供
^c 甲基丙烯酸羟乙酯 (液体, 98%, $C_6H_{10}O_3$)	上海百灵威公司提供
^d 乙醚 (分析纯)	上海焱晨化工实业有限公司
^e 三乙胺 ($C_6H_{15}N$, 分析纯)	上海化学试剂采购供应五联化工厂
LiOH·H ₂ O (固体, 56% LiOH)	上海百灵威公司提供
NaBH ₄ (粉末, 99%)	上海百灵威公司提供
2-溴异丁基酰溴 (液体, BriBuBr)	上海百灵威公司提供
2, 2-联吡啶 (固体, 99+%, $C_{10}H_8N_2$)	上海百灵威公司提供
DIBAL-H (1.0 M 甲苯溶液, 20wt%)	上海百灵威公司提供
溴化亚铜 (固体, ≥98.0%)	上海百灵威公司提供
溴代异丁酸乙酯 (液体, 98.0%, $C_6H_{11}BrO_2$)	日本东京化成工业公司提供
三水四丁基氟化铵 (TBAF)	比利时 Acros 试剂公司提供
KF·2H ₂ O	分析纯 上海精华科技研究所通试试剂有限公司
甲醇	分析纯 中国上海试剂总厂
乙醇	分析纯 上海焱晨化工实业有限公司
丙酮	分析纯 上海豪申化学试剂有限公司
甲苯	分析纯 上海凌峰化学试剂有限公司
吡啶	分析纯 上海亨新化工试剂厂
异丙醇	分析纯 上海焱晨化工实业有限公司

药品处理方法:

^a实验所用PVDF薄膜大小为1cm×2cm, 使用前要经过丙酮、甲醇和二次水分别超声清洗15分钟, 以除去表面有机物。洗净后的PVDF薄膜在室温下真空干燥24h, 保存在干燥洁净的仪器中

- ^b分别流经不同填料色谱柱以除去阻聚剂MEHQ和HBT，氩气保护-10°C保存
- ^c流经色谱柱以除去阻聚剂MEHQ，氩气保护下-10°C保存
- ^d经Na干燥蒸馏以后使用
- ^e经Na干燥蒸馏以后使用

反应路线如图 3.1:

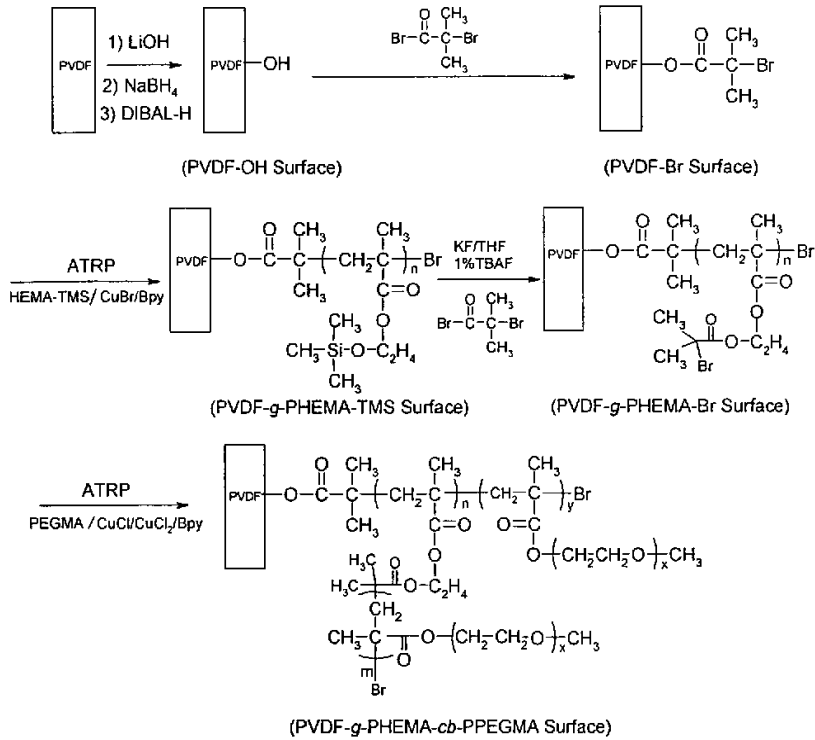


图3.1 制备梳型聚合物刷的合成路线

Fig. 3.1 The synthesis progress of preparing polymer comb brushes

3.1.2 主要仪器

衰减全反射傅立叶红外光谱 (ATR FTIR) 反映 PVDF 薄膜表面化学组成的变化，ATR FTIR 光谱在 Nicolet 5700 FT-IR 红外光谱仪上完成，使用 ZnSe 棱镜和 60°入射角，扫描次数 160 次，分辨率 4cm⁻¹；JC2000A 静态接触角测量仪，测量温度 25°C 和湿度 60%，测量结果为不同区域测量点的平均值；

X-射线光电子能谱 (XPS) 功能化薄膜表面的化学组成用 X-射线光电子

能谱 (XPS) 表征, XPS 测量采用 Kratos AXIS Ultra 光谱计, 单色铝靶 X-射线源 ($\text{Al K}\alpha$, $h\nu=1486.71\text{ eV}$), 功率 225W (工作电压 15 kV, 发射电流 15 mA)。污染碳 (内标) 284.8 eV。最小能量分辨率 0.48 eV ($\text{Ag } 3d_{5/2}$), 最小 XPS 分析面积 $15\ \mu\text{m}$ 。数据处理使用 Kratos Vision 2 和 CasaXPS2.2.99。

原子力显微镜 (AFM) 表征表面接枝聚合后的薄膜表面形貌用, 采用上海卓伦微纳设备有限公司 MicroNano-III AFM, 轻敲模式。表面接枝聚合物刷厚度采用椭圆偏振仪测量, 工作在可变角度 Woollam M-2000 椭圆偏振仪上, 入射角度 60 和 65°, 工作波长 370-1000 nm。对于每个样品, 采用至少三个不同区域测量结果平均值, 数据采用 WVASE32 软件包分析处理。

Woollam M-2000 椭圆偏振仪 测薄膜厚度, 入射角度 60 和 65°, 工作波长 370-1000 nm。

3.1.3 PVDF 薄膜表面羟基化

参考第二章 PVDF 薄膜表面处理方法 (参照 2.1.3), PVDF 薄膜经 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 处理, 表面脱氟, 产生表面羰基和环氧基团, 然后分别经 NaBH_4 和 DIBAL-H 还原产生表面羟基。

3.1.4 引发剂在 PVDF 薄膜表面固定

将 9 片 $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的 PVDF 膜片放入 1.5mL 吡啶和 50mL 干燥乙醚的混合溶液中, 然后在 10min 内滴加 2mL BiBB 和 30 mL 干燥乙醚的混合液于上述溶液中, 0°C 下缓慢搅拌 2h, 再于室温下反应 10h。反应后的 PVDF 膜片 (PVDF-Br) 经乙醇和二次蒸馏水分别超声清洗 15min, 置于真空干燥箱中室温干燥 24h, 称重。

3.1.5 烷基硅保护 HEMA (HEMA-TMS) 的制备

参考文献^[1], 将 HEMA 20mL (152mmol), 三乙胺 (NEt_3) 21.2mL (152mmol) 加入到 500mL 已除水的乙醚中, 置于 0°C 冰浴中, 搅拌, 后加入三甲基氯硅烷 19.6mL (152mmol), 密闭反应容器, 搅拌, 0°C 冰浴中反应 2h。反应完成后, 过滤反应溶液, 反应滤渣用乙醚冲洗三次, 所得滤液用二次水清洗三次, 滤液经无水 MgSO_4 干燥过夜, 真空除去乙醚, 减压蒸馏, 取 60°C 馏分, 置于冰箱中 -10°C 保存。

3.1.6 表面引发 ATRP 接枝 HEMA-TMS

烷基硅保护后的 HEMA (HEMA-TMS) 2.5mL, CuBr 0.0144g (0.1mmol),

Bpy 0.039g (0.25mmol) 及甲醇 2.5mL 加入反应瓶中, 反应前于室温下氩气鼓泡 30min, 除去溶液中的氧气, 在氩气保护下加入 PVDF-Br 膜片和 14.4 μ L EBiB (0.1mmol), 密闭反应体系, 在预定时间内 24 $^{\circ}$ C 下反应。反应后的膜片 (PVDF-g-PHEMA-TMS) 在丙酮溶液中浸泡, 每隔 8h 更换一次新鲜丙酮, 再分别用新鲜丙酮和二次蒸馏水超声清洗 10min, 置于真空干燥箱中室温干燥 24h, 称重。

3.1.7 HEMA-TMS 聚合物刷侧链的 2-溴异丁酸酯化

在 30 mL 干燥的 THF 中加入 KF \cdot 2H₂O (0.755g)、78wt% 的 TBAF 水溶液 21 μ L、三乙胺 (230 μ L) 和 BiBB 1mL, 再加入 PVDF-g-PHEMA-TMS 膜片, 室温下缓慢搅拌 12h。反应后的膜片 (PVDF-g-PHEMA-Br) 经乙醇, 丙酮和二次蒸馏水分别超声清洗 15min, 置于真空干燥箱中室温干燥 24h, 称重。

3.1.8 接枝 PEGMA 制备梳型聚合物刷

在 5mL 二次蒸馏水中加入 PEGMA 7.5mL、Bpy 0.0851g、CuCl 0.0225g 和 CuCl₂ 0.0063g, 室温下氩气鼓泡 30min, 除去溶液中的氧气, 然后在氩气保护下加入 PVDF-g-PHEMA-Br 膜片, 密闭反应体系, 25 $^{\circ}$ C 下反应 5h。反应后的膜片 (PVDF-g-PHEMA-*cb*-PPEGMA) 用大量二次蒸馏水清洗, 再分别经二次蒸馏水、乙醇、二次蒸馏水超声清洗 10min。置于真空干燥箱中室温干燥 24h, 称重。

3.2 结果与讨论

3.2.1 表面引发剂的固定

通过化学方法修饰 PVDF 薄膜表面是一种有效的途径, 较之传统的处理方法, 湿化学处理法更适用于体积较大的器件进行表面处理, 且成本低。由于 PVDF 的化学稳定性, 所选用的化学浸蚀剂一般包括强碱, 如 NaOH, LiOH 等。本实验选择 LiOH 作为浸蚀剂使得 PVDF 薄膜表面脱氟, 后分别经 NaBH₄ 及二异丁基氢化铝 (DIBAL-H) 还原表面羰基及环氧基团, 获得表面羟基 (PVDF-OH), 接触角明显降低。由于在反应条件下还原试剂对 PVDF 薄膜表面的化学腐蚀, 使得经 NaBH₄ 及 DIBAL-H 还原后的薄膜表面接触角有所升高, 文献^[1]也报道了同样变化趋势。PVDF 表面羟基经与 2-溴异丁基酰溴酯化后, 实现了引发剂在薄膜表面的固定, 由于表面卤素原子的存在, 接触角升至 89 $^{\circ}$ 。PVDF-Br 的 ATR-FTIR 表明, 除 PVDF 的特征吸收之外 (1400、1180 及 1070cm⁻¹), 1730cm⁻¹ 处存在溴代酯的羰基特征吸收。

图 3.1 显示原始 PVDF 薄膜表面和表面羟基化 PVDF 薄膜表面的 XPS 宽扫描和 C 1s 谱。对于原始 PVDF 薄膜表面的宽扫描谱主要由 286 eV 和 688 eV 处两个峰组成，分别归属于 C 1s 和 F 1s 结合能。而表面羟基化的 PVDF 薄膜表面的宽扫描谱不仅包括 C 1s 和 F 1s 峰，而且出现了 O 1s 信号。原始 PVDF 薄膜表面的 C 1s 谱由在 286.4 eV 和 290.9 eV 处两个等面积的峰组成，分别归属于 CH₂ 和 CF₂ 组份。表面羟基化处理引起 C-F 键断裂，使表面产生羟基基团。羟基化后 PVDF 薄膜表面的 C 1s 谱也证实了这一点，其 C 1s 谱出现了 286.6 eV 和 288.1 eV 两个新峰，分别归属于 C-O 和 C=O 的结合能。痕量 C=O 可能是反应不完全造成的。

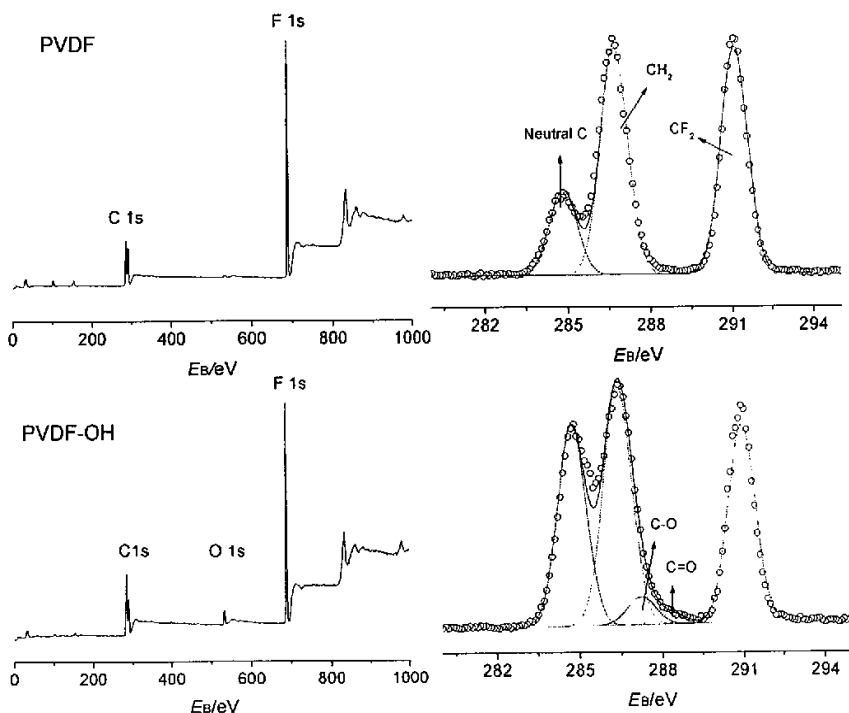


图 3.1 原始 PVDF 和 PVDF-OH 表面 XPS 谱图

Fig. 3.1 XPS spectroscopy of purify PVDF surface and PVDF-OH surface

3.2.2 采用表面引发 ATRP 方法接枝 HEMA-TMS 及其动力学研究

甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 是亲水性非常好的单体, HEMA 的聚合物及其嵌段共聚物可被用作生物医用材料, 隐形眼镜和水凝胶。本实验采用甲醇作为反应溶剂, 实现 HEMA 在 PVDF-Br 薄膜表面的表面引发原子转移自由基聚合。由于 HEMA 聚合物的末端基为 -OH, 易发生氢键交联, 因此事先对 HEMA 单体用三甲基氯硅烷进行 -OH 保护, 硅烷基保护后的 HEMA (HEMA-TMS) 经 ^1H NMR 检测 (如图 3.2), 结果显示: ^1H NMR(CDCl₃, ppm) δ : 6.1 (s, 1H, $\dot{\text{C}}\text{H}_2=$), 5.6 (s, 1H, $\text{CH}_2=$), 4.2 (t, 2H, -OCH₂-), 3.8 (t, 2H, -CH₂OSi), 2.0 (s, 3H, -CH₃), 0.1 (s, 9H, -Si(CH₃)₃).

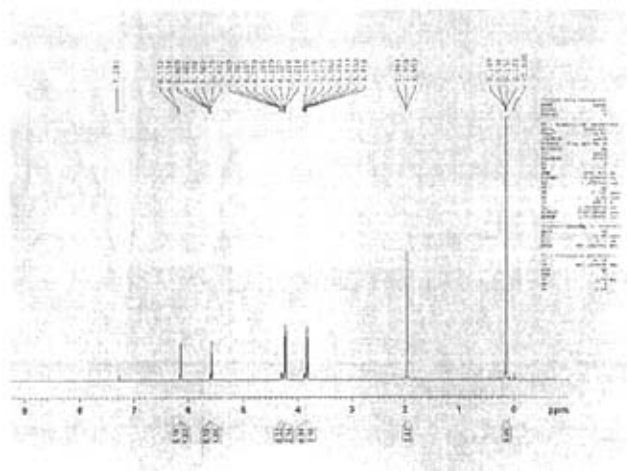


图 3.2 烷基保护后的 HEMA-TMS 的核磁共振氢谱图

Fig. 3.2 The ^1H NMR spectrum of trimethylsilyl-protected hydroxyethyl methacrylated

通过 ATRP 方法在 PVDF-Br 薄膜表面引发 HEMA-TMS 的接枝聚合^[2-6], 随着反应时间的延长, 表面接触角降低 (如图 3.3), 表明修饰后的 PVDF 表面由憎水变成亲水性。通过 ATR-FTIR 检测结果显示, 在 1730cm^{-1} 处出现酯羰基特征吸收峰, 且不同处理过程, 吸收峰的强度不同 (如图 3.4)。未经修饰的 PVDF 薄膜 ATR-FTIR 仅观察到在 1400 、 1180 和 1070cm^{-1} 等处特征吸收。

由于 ATRP 是“活性”聚合机理, 接枝聚合物刷的厚度应该与聚合时间呈线性关系。如图 3.5(a) 所示, HEMA-TMS 接枝聚合物刷的厚度随聚合时间几乎呈线性变化。接枝反应中加入自由引发剂 2-溴异丁酸乙酯 (EBiB), 由此获得自由聚合物 (PHEMA-TMS)。不考虑表面引发剂的位阻和表面效应, 自由聚合物与接枝聚合物刷应具有相似的反应动力学。直接分析接枝聚合物刷难度较大, 因此采用分

析自由聚合物的方法研究接枝反应动力学。图 3.5(b) 显示 $\ln([M_0]/[M])$ 与反应时间呈很好线性关系, $[M_0]$ 表示起始单体浓度, $[M]$ 表示不同时间下的单体浓度。结果表明链增长末端基浓度为常数, 聚合物链增长符合一级反应动力学。

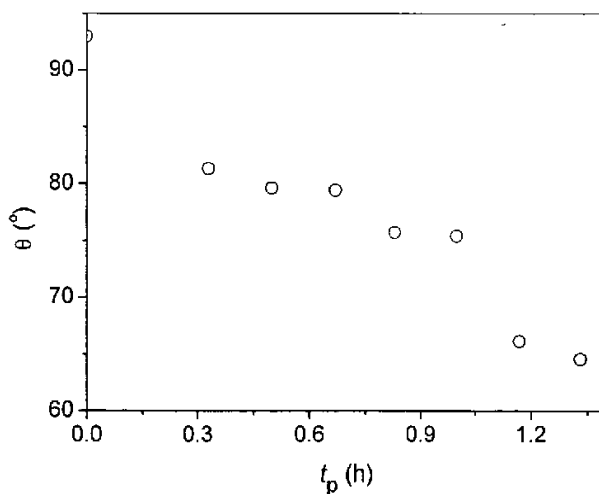


图 3.3 PVDF-g-PHEMA-TMS 表面接触角变化

Fig 3.3 The change of water contact angle about PVDF-g-PHEMA-TMS film surfaces

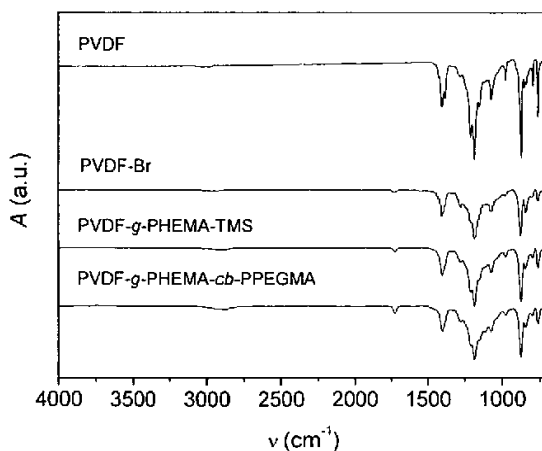


图 3.4 不同修饰过程 PVDF 表面的 ATR-FTIR 谱图

Fig 3.4 The ATR-FTIR spectroscopy of different modified PVDF film surfaces

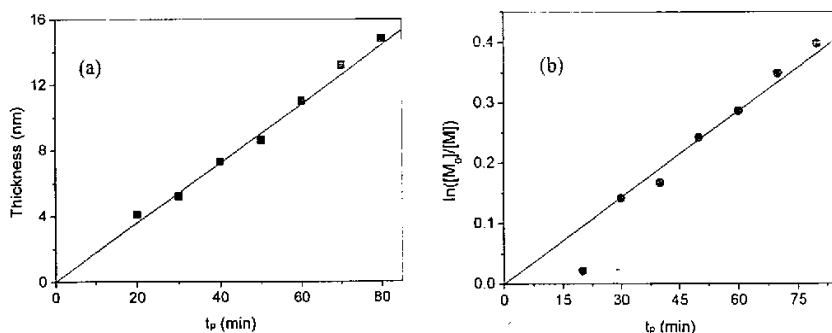


图 3.5 (a)PVDF 表面 PHEMA-TMS 聚合物刷厚度随反应时间变化图

(b) $\ln([M_0]/[M])$ 与反应时间关系图

Fig 3.5 The relationship between (a) the thickness of PHEMA-TMS brushes grafting from PVDF film surfaces and the reaction time (b) $\ln([M_0]/[M])$ and the reaction time

3. 2. 3 以 PVDF-*g*-PHEMA-TMS 为基底接枝 PEGMA 制备梳型聚合物刷及物理化学性能

PEGMA 是也一种很好的亲水性和生物相容性单体，表面接枝 PEGMA 聚合物刷后可以有效的提高抗蛋白质和血小板吸附能力。利用 HEMA-TMS 聚合物刷的侧链基团与 2-溴异丁基酰溴反应，在 HEMA 聚合物刷的侧链引入引发剂。以 $\text{CuCl}/\text{CuCl}_2/\text{Bpy}$ 为催化体系，实现 PEGMA 的原子转移自由基聚合，由此制备梳型聚合物刷。合成梳型聚合物刷的动机是为了提高接枝聚合物密度，进一步提高薄膜表面亲水性；此外揭示接枝聚合物刷结构与形态的关系。图 3.4 所示，相对于接枝 HEMA-TMS 聚合物刷，接枝 PEGMA 后的 ATR-FTIR 显示 1730cm^{-1} 处酯羰基吸收峰明显加强。接枝梳型聚合物刷后，表面接触角大幅下降。如表 3.1，相对于原始 PVDF 膜片的接触角为 93° ，表面接枝聚合 HEMA-TMS 0.83h 的 PVDF 膜片接触角下降至 75° （聚合物刷厚度 8.6nm），进一步接枝梳型聚合物刷的表面接触角下降为 53° （聚合物刷厚度 12.5nm）；同样，与 HEMA-TMS 反应 1.17h 的 PVDF 膜片接触角下降至 66° （聚合物刷厚度 13.2nm），进一步接枝梳型聚合物刷的表面接触角下降为 51° （聚合物刷厚度 16.5nm）。

表 3.1 PVDF 表面接枝聚合物刷的表面接触角及厚度

Table 3.1 Water contact angle and thickness of grafting polymers brushes from PVDF film surfaces

Sample	contact angle (°)	Thickness (nm)	
Native PVDF film	93		
PVDF-g-PHEMA-TMS (reaction time for 0.83 h)	PVDF-g-PHEMA-TMS	75	8.6
	PVDF-g-PHEMA-Br	79	8.7
	PVDF-g-PHEMA-cb-PPEGMA	53	12.5
PVDF-g-PHEMA-TMS (reaction time for 1.17 h)	PVDF-g-PHEMA-TMS	66	13.2
	PVDF-g-PHEMA-Br	69	13.2
	PVDF-g-PHEMA-cb-PPEGMA	51	16.5

PVDF-g-PHEMA-TMS 表面的 XPS 分析表明表面包含 C 1s, O 1s, F 1s, Si 2p, Si 2s 结合能。侧链 2-溴异丁酰酯化后, PVDF-g-PHEMS-Br 表面出现 Br 3d, Br 3p 结合能, 且 Si 2p, Si 2s 结合能消失, 表明三甲基硅保护基团几乎完全转化为 2-溴异丁酰酯基团。第二次表面接枝, 表面接枝聚合物刷厚度增加, 由于 XPS 探测深度所限, PVDF-g-PHEMA-cb-PPEGMA 表面 F 1s 浓度大幅降低 (图 3.6)。

使用原子力显微镜 (AFM) 研究接枝修饰 PVDF 薄膜表面形貌, 图 3.7 显示了代表性的原始 PVDF、PVDF-g-PHEMA-TMS 表面及 PVDF-g-PHEMA-cb-PPEGMA 表面形貌图。结果揭示 ATRP 接枝聚合物刷在 PVDF 薄膜表面形成均匀、致密覆盖层, 然而, 经过接枝梳型聚合物刷表面更加致密、有序。接枝梳型聚合物刷的表面形貌呈现纳米尺度有序排列, 可能是由于梳型聚合物刷在表面自组装结果。

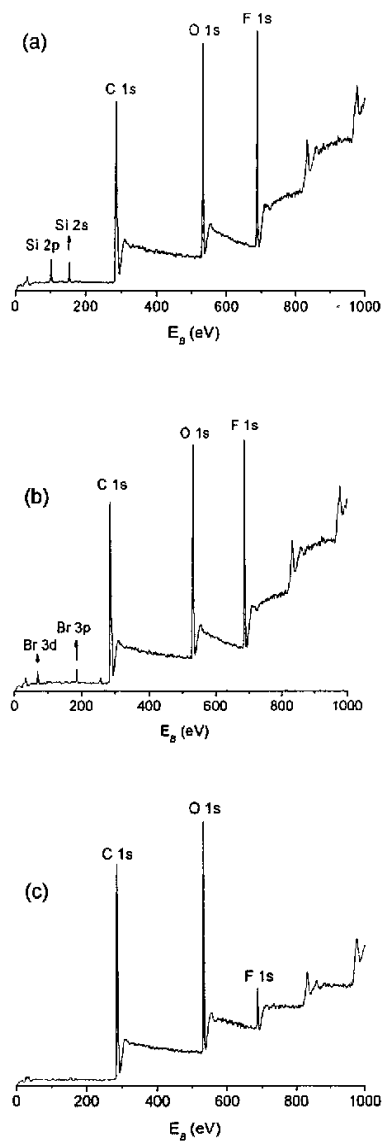


图 3.6 修饰后 PVDF 膜表面化学成分 XPS 图谱

(a) PVDF-*g*-PHEMA-TMS 表面, (b) PVDF-*g*-PHEMA-Br 表面, (c) PVDF-*g*-PHEMA-*cb*-PPEGMA 表面
XPS 谱图

Fig 3.6 The XPS spectroscopy of different modified PVDF surfaces

(a) PVDF-*g*-PHEMA-TMS surface, (b) PVDF-*g*-PHEMA-Br surface, (c) PVDF-*g*-PHEMA-*cb*-PPEGMA surface

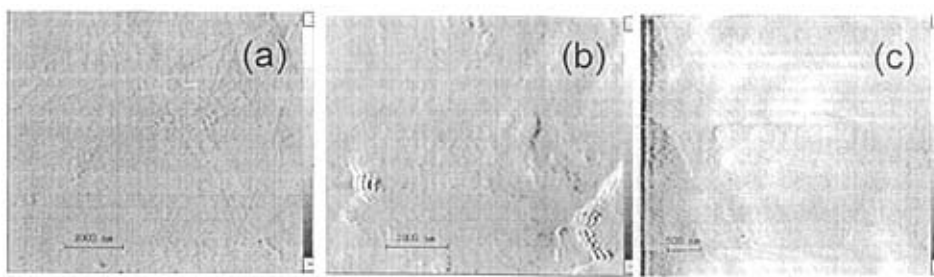


图 3.7 修饰前后 PVDF 膜表面形貌图

(a) 原始 PVDF 表面, (b) PVDF-*g*-PHEMA-TMS 表面, (c) PVDF-*g*-PHEMA-*cb*-PPEGMA 表面 AFM 图象

Fig 3.7The AFM images of pure PVDF film and modified PVDF surfaces

(a) pure PVDF film surface, (b) PVDF-*g*-PHEMA-TMS surface and (c) PVDF-*g*-PHEMA-*cb*-PPEGMA surface

3.3 本章小结

本章中实验首次采用湿化学方法和连续表面引发 ATRP 技术相结合的方法在 PVDF 薄膜表面成功制备了形貌规整的亲水性梳形聚合物刷。接枝 HEMA-TMS 的反应动力学显示, 接枝聚合为“活性”聚合, 并符合原子转移自由基聚合的“可控”特征。接枝梳型聚合物刷的亲水性大幅提高, 能明显改变 PVDF 薄膜的表面性质。通过连续表面引发可控自由基聚合, 可以在聚合物薄膜表面引入新的功能基团, 改变薄膜表面物理化学性质。

参考文献

- 1 Valentini R F, Vargo T G, Gardella J A, Aebischer Jr P, J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 1993, 5, 13.
- 2 Zhao B, Brittain W J. Polymer Brushes: Surface-Immobilized Macromolecules [J]. Prog Polym Sci, 2000, 25: 677-710
- 3 Kato K, Uchida E , Kang E T, et al. Polymer Surface with Graft Chains [J]. Prog Polym Sci, 2003, 28: 209-259
- 4 Uyama Y, Kato K, Ikada Y. Surface Modification of Polymers by Grafting [J]. Adv Polym Sci, 1998, 137: 1-39
- 5 Beers K L, Gaynor S G, Matyjaszewski K, et al. The Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization [J]. Macromolecules, 1998, 31(26): 9413-9415
- 6 Laroche G., Marois Y, Guidon R, King M W, Martin L, How T, Douville Y, J. Biomed. Mater. Res. 1995, 29, 1525.

第四章 PVDF 表面直接引发 ATRP 接枝聚合及表面蛋白质吸附性能

4.1 实验部分

4.1.1 原料及试剂

1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三亚乙基四胺 (液体, 99%, $C_{12}H_{30}N_4$)	百灵威公司提供
^a PVDF 薄膜 (厚 0.5mm)	英国 Goodfellow 公司提供
^b 聚乙烯 (PE) 膜片, 厚 1mm	自制
^c 甲基丙烯酸甲基醚聚 (乙二醇) 酯 (\overline{M}_n 约为 300)	上海百灵威公司提供
^d 甲基丙烯酸-2-(<i>N,N</i> -二甲基氨基)乙酯	上海百灵威公司提供
^e 苯乙烯 (分析纯)	上海焱晨化工实业有限公司提供
^f 氯化亚铜 (固体, 分析纯)	国药集团化学试剂有限公司提供
溴化亚铜 (固体, $\geq 98.0\%$)	上海百灵威公司提供
2, 2-联吡啶 (固体, 99+%, $C_{10}H_8N_2$)	上海百灵威公司提供
溴代异丁酸乙酯 (液体, 98.0%, $C_6H_{11}BrO_2$)	日本东京化成工业公司提供
磷酸盐缓冲溶液 (PBS, PH 7.4)	上海百灵威公司提供
牛血清蛋白 (manufactured from 100% Australian origin bovine material)	澳大利亚生产

药品处理方法:

^a 将 PVDF 薄膜切为 1cm×1cm 大小, 经过丙酮、甲醇和二次水分别超声清洗 15min, 除去表面有机物。洗净后的 PVDF 薄膜在室温下真空干燥 24h, 保存在干燥洁净器皿中

^b 将 PEE 膜片切成 1cm×1cm 大小, 使用与 PVDF 薄膜相同的处理方法清洗, 保存在干燥洁净器皿中

^c 流经色谱柱以除去阻聚剂 MEHQ 和 HBT, Ar 气保护下 -10℃ 保存

^d 流经色谱柱以除去阻聚剂 MEHQ, Ar 气保护下 -10℃ 保存

^e 经 CaH_2 回流 2h, 减压蒸馏后在 Ar 气保护下 -10℃ 保存

^f 冰醋酸搅拌过夜, 抽滤, 60℃ 下真空干燥 12 小时^[1], 干燥容器中低温保存

4.1.2 主要仪器

衰减全反射傅立叶红外光谱 (ATR FTIR) 反映 PVDF 薄膜表面化学组成的变化, ATR FTIR 光谱在 Nicolet 5700 FT-IR 红外光谱仪上完成, 使用 ZnSe 棱镜和 60° 入射角, 扫描次数 160 次, 分辨率 4cm^{-1} ;

静滴接触角测量仪 型号 JC2000A, 测量温度 25°C , 相对湿度 60%, 每片膜片至少测量不同位置的五个点, 每个点测量 5 次, 然后求平均值作为最终结果。

X-射线光电子能谱 (XPS) 功能化薄膜表面的化学组成用 X-射线光电子能谱 (XPS) 表征, XPS 测量采用 Kratos AXIS Ultra 光谱计, 单色铝靶 X-射线源 ($\text{Al K}\alpha$, $h\nu=1486.71\text{ eV}$), 功率 225W (工作电压 15 kV, 发射电流 15 mA)。污染碳 (内标) 284.8 eV 。最小能量分辨率 0.48 eV ($\text{Ag } 3d_{5/2}$), 最小 XPS 分析面积 $15\ \mu\text{m}$ 。数据处理使用 Kratos Vision 2 和 CasaXPS2.2.99。

凝胶渗透色谱 (GPC) 用来测定聚合物分子量和分子量分布, 采用 Waters 1515 高压液相输出泵、Styragel MIXED-C 色谱柱和 Waters 2414 示差检测器, THF 作为流动相, 单分散苯乙烯建立标准曲线。

原子力显微镜 (AFM) 表征表面接枝聚合后的薄膜表面形貌用, 采用上海卓伦微纳设备有限公司 MicroNano-III AFM, 轻敲模式。表面接枝聚合物刷厚度采用椭圆偏振仪测量, 工作在可变角度 Woollam M-2000 椭圆偏振仪上, 入射角度 60 和 65° , 工作波长 $370\text{-}1000\text{ nm}$ 。对于每个样品, 采用至少三个不同区域测量结果平均值, 数据采用 WVASE32 软件包分析处理。

Woollam M-2000 椭圆偏振仪 测薄膜厚度, 入射角度 60 和 65° , 工作波长 $370\text{-}1000\text{ nm}$ 。

4.1.3 ATRP 直接引发 PEGMA 在 PVDF 薄膜表面接枝聚合

在 1 mL 二次蒸馏水中加入 PEGMA (1.5 mL , 4.5 mmol)、Bpy (17 mg , 1.108 mmol)、CuCl (4.5 mg , 0.045 mmol) 和 CuCl₂ (1.26 mg , 0.009 mmol), 室温下氩气鼓泡 30 min , 除去溶液中的氧气, 然后在氩气保护下加入 PVDF 膜片, 密闭反应体系, 31°C 下反应预定时间。反应完成后, 膜片 (PVDF-g-PPEGMA) 用大量二次蒸馏水和乙醇分别清洗 10 h , 后置于真空干燥箱中室温干燥 24 h 。

4.1.4 ATRP 直接引发 DMAEMA 在 PVDF 薄膜表面接枝聚合

在 3 mL THF 中加入 DMAEMA (3.25 mL , 19.5 mmol)、CuBr (13.2 mg , 0.09 mmol)、HMTETA ($24.6\ \mu\text{L}$, 0.09 mmol), 室温下氩气鼓泡 20 min , 除去溶液中的氧

气, 然后在氩气保护下加入PVDF膜片和自由引发剂EBiB (13.2 μ L, 0.09mmol), 封闭反应体系, 置于65 $^{\circ}$ C油浴中反应预定时间。反应后的膜片 (PVDF-*g*-PDMAEMA) 用大量乙醇锁氏抽提24h, 置于真空干燥箱中室温干燥24h。反应后的溶液在乙醇淋洗下过硅胶柱以除去溶液中的Cu²⁺, 溶液中由“自由”引发剂引发聚合的PDMAEMA经石油醚沉淀, 室温下于真空干燥箱中干燥72h, 直至恒重。单体转化率由称量法获得。

4.1.5 末端基“活性”验证实验—从修饰后的PVDF膜表面嵌段接枝苯乙烯 (St) 在2ml苯甲醚和乙腈 (1:1, v/v) 的混合溶剂中加入St (3.46 mL, 30.0 mmol)、CuBr (14.4mg, 0.1 mmol)、HMTETA (27.2 μ L, 0.1 mmol), 室温下氩气鼓泡30min, 除去溶液中的氧气, 然后在氩气保护下加入修饰后的膜片 (PVDF-*g*-PPEGMA或PVDF-*g*-PDMAEMA) 和“自由”引发剂EBiB (14.4 μ L, 0.1mmol), 封闭反应体系, 置于110 $^{\circ}$ C油浴中反应24时间。反应后的膜片 (PVDF-*g*-PPEGMA-*b*-PSt或PVDF-*g*-PDMAEMA-*b*-PSt) 经大量甲苯锁氏抽提24h, 室温下于真空干燥箱中干燥24h。反应余液中“自由”聚合的聚苯乙烯 (PSt) 可在大量甲醇中沉淀获得, 室温下在真空干燥箱中干燥至恒重。

4.1.6 蛋白质吸附实验

牛血清蛋白以2mg/ml的浓度溶解在磷酸盐缓冲溶液 (PBS, PH 7.4) 中, 备用。未经修饰的PVDF膜首先用乙醇浸湿, 后相继用二次蒸馏水和PBS溶液淋洗; 相同情况下, 修饰后的表面亲水性膜片 (PVDF-*g*-PPEGMA膜或PVDF-*g*-PDMAEMA膜) 经PBS淋洗以使薄膜表面再水合, 分别置于上述已配好的BSA溶液中。所有的蛋白质吸附实验均在25 $^{\circ}$ C下进行24h。反应结束后, 吸附了蛋白质的膜片用PBS缓慢的清洗三次, 再用大量二次蒸馏水洗一次以除去表面PBS盐。吸附后的膜片于室温下真空干燥24h。

反应原理如下:

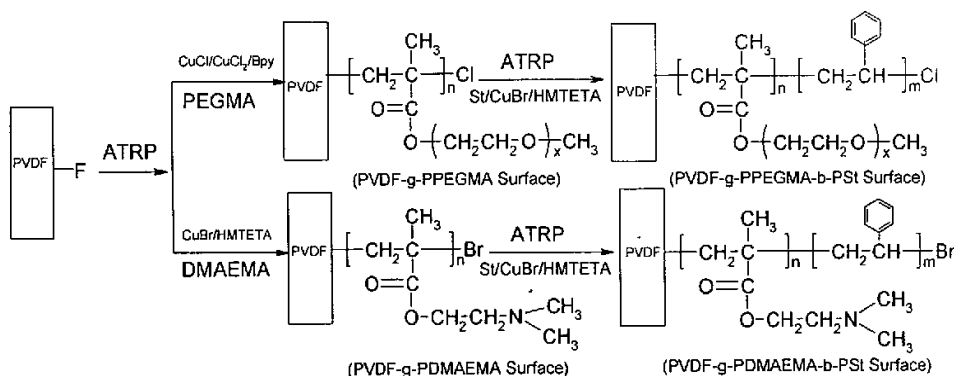


图 4.1 通过 ATRP 技术在纯净的 PVDF 膜表面接枝聚合反应过程和从修饰后 PVDF 膜表面嵌段聚合反应过程原理图

Scheme 4.1. Schematic diagram illustrating the processes of surface graft polymerization via ATRP from the purity PVDF surface, and block polymerization via ATRP from the functionalized PVDF surface.

4.2 结果与讨论

4.2.1 PVDF膜直接引发表面原子转移自由基聚合

2002年, Hester等人已报道了通过ATRP技术, 由PVDF本体2-位上的-F做引发剂直接引发两亲性共聚物与PVDF本体接枝聚合并获得成功^[2], 依据此聚合技术的可行性, 本实验首次尝试由PVDF自身仲氟原子作为引发基点, 在PVDF膜表面直接进行ATRP接枝聚合功能性聚合物刷PDMAEMA^[3,4]和PPEGMA, 并获得成功。首先通过ATR FT-IR 红外光谱对PVDF膜表面的接枝聚合物进行初步确定。从PVDF-g-PPEGMA 膜和 PVDF-g-PDMAEMA膜表面ATR FT-IR分析谱图中可以清楚的看到在1732cm⁻¹左右出现羰基特征吸收峰(如图4.2和4.3)。表面功能单体接枝浓度的不同导致在1732cm⁻¹附近羰基峰相对于1400cm⁻¹(PVDF特征吸收峰)的吸收峰强度变化。为了证明确实是由PVDF膜表面仲氟取代基团引发表面 ATRP接枝聚合, 我们首先采用聚乙烯(PE)基底代替PVDF作为实验基底进行了对比实验, 并且在保持其他反应条件均相同的条件下进行, 包括相同的催化体系CuCl/CuCl₂/Bpy 和相同的功能单体PEGMA。此外我们还做了另外一组对比实验, 实验中仅仅加入PVDF膜和功能单体PEGMA, 没有任何催化体系, 在其

他反应条件相同的情况下进行实验。实验后，对两组膜片PE和对比实验中的PVDF膜分别进行ATR-FTIR红外检测，在 1732cm^{-1} 附近没有发现任何吸收峰。

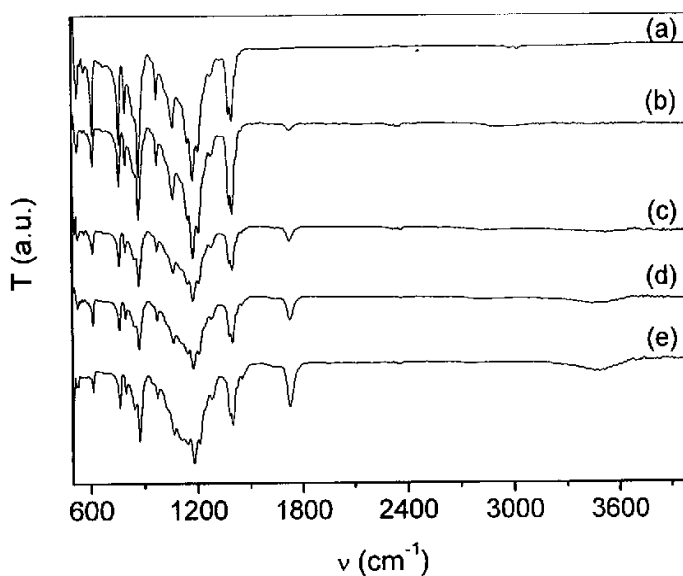


图4.2 接枝PPEGMA前后PVDF膜红外分析谱图

(a)纯净PVDF, 接枝聚合PPEGMA(b) 5h (c)8h (d)11h (e)14h

Fig. 4.2. ATR FT-IR spectra of (a) the pristine PVDF surface, and the PPEGMA grafted PVDF surface for (b) 5 h, (c) 8 h, (d) 11 h, and (e) 14 h.

Reaction conditions: [PEGMA]:[CuCl]:[CuCl₂]:[Bpy] = 100:1:0.2:2.4, [PEGMA] = 1.8 M, solvent water, temp 31°C.

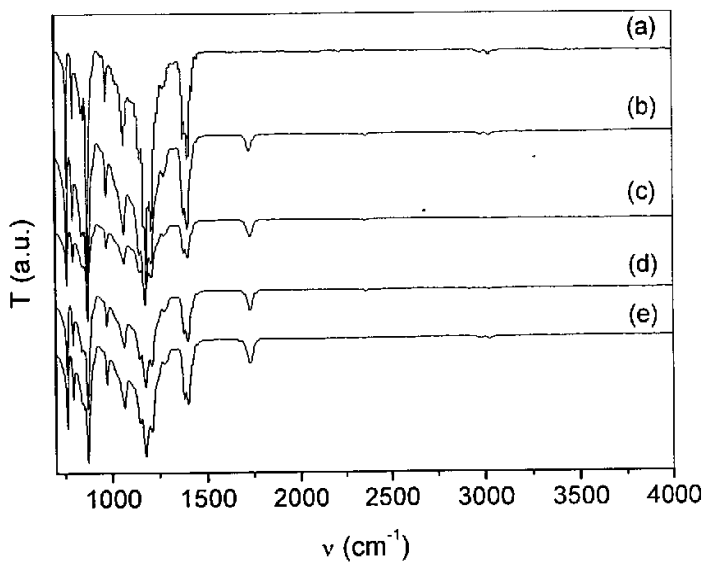


图4.3 接枝PDMAEMA前后PVDF膜表面红外分析谱图

(a)纯净PVDF和接枝PDMAEMA (b)2.5h ,(c)3h ,(d)4h, (e)5h

Fig. 4.3 . ATR FT-IR spectra of (a) the pristine PVDF surface, and the PDMAEMA grafted PVDF surface for (b) 2.5 h, (c) 3 h, (d) 4 h, and (e) 5 h.

Reaction conditions: [DMAEMA]:[EBiB]:[CuBr]:[HMTETA] = 210:1:1:1, [DMAEMA] = 3.21 M, solvent anisole/acetonitrile = 1/1

(v/v), temp 65°C.

接枝聚合不同聚合物刷后的PVDF膜表面接触角明显降低。原始PVDF膜表面接触角为 93° （如图4.4），但接枝了不同的亲水性单体PEGMA和DMAEMA后，PVDF膜表面亲水性明显提高，表面接触角随表面接枝浓度（与反应时间有关）的增加而降低。

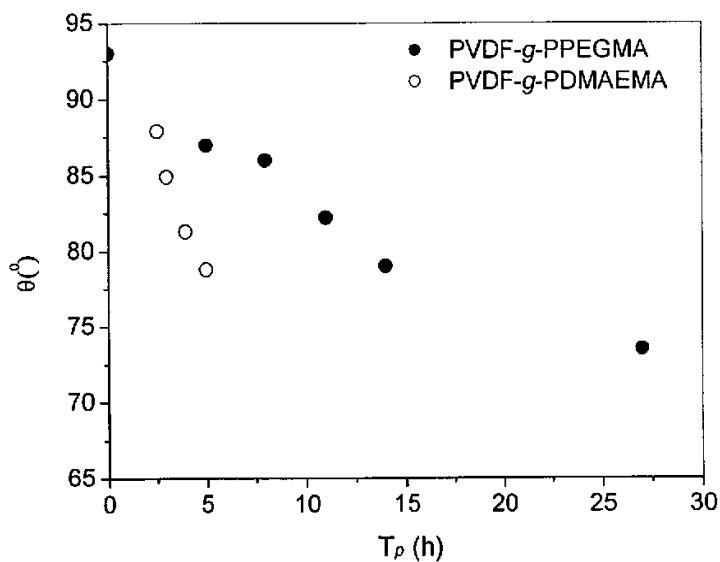


图4.4 功能化后PVDF膜表面接触角随表面接枝聚合时间变化图

Fig. 4.4 The variation of water contact angle of the PVDF-g-PPEGMA and PVDF-g-PDMAEMA surface on graft polymerization time of surface-initiated ATRP.

修饰前后的PVDF膜表面化学成分的变化还通过XPS元素分析进行了进一步确定(如图4.5)。原始PVDF膜的C 1s 谱峰由CH₂基团(结合能E_B为286.2eV)和CF₂基团(E_B在290.9eV左右)两部分组成(图a)。284.6eV处为C-H峰来自于XPS扫描的内标。对PVDF-g-PDMAEMA 膜表面进行的XPS表面成分分析谱图中(图b), C 1s 峰可以拟合为六种峰, 结合能E_B分别为284.6, 286.2, 286.8, 287.1, 288.9和 290.9eV, 分别归属为接枝聚合物PDMAEMA的C-H基团, 与CF₂相连的CH₂基团, C-N, C-O, O-C=O 和 CF₂ 基团。在PVDF-g-PPEGMA 膜表面的化学成分分析XPS图谱中, C 1s 峰可以拟合为五种峰, E_B分别为h 284.6, 286.2, 287.1, 288.9和290.9eV, 分别归属为接枝聚合物PPEGMA的C-H基团, 与CF₂相连的CH₂基团, C-O, O-C=O,和CF₂基团。由XPS分析可以得出PVDF-g-PDMAEMA膜表面的 [C-N]:[C-O]:[O-C=O] 比率和PVDF-g-PPEGMA膜表面的 [C-O]:[O-C=O] 比率可以很好的与理论值相符合。此外, PVDF-g-PDMAEMA 和 PVDF-g-PPEGMA膜表面元素分析XPS图经分别拟合后, 与PVDF基底相连的CF₂的C 1s峰面积与CH₂相比均明显减小。由O-C=O 基团峰和CF₂组分峰的比率我们可以得出从PVDF膜表面分别接枝聚合的PDMAEMA和PPEGMA聚合物刷的接枝浓度。经两种不同单体修饰后的膜片, 随接枝聚合时间延长, 表面 [O-C=O]:[CF₂]的比值增加, 直至XPS无法探测到表面CF₂基团。此结果表明表面接枝聚合物的增长是一个渐进的过程, 直至接枝聚合物的厚度超出XPS的探测范围。

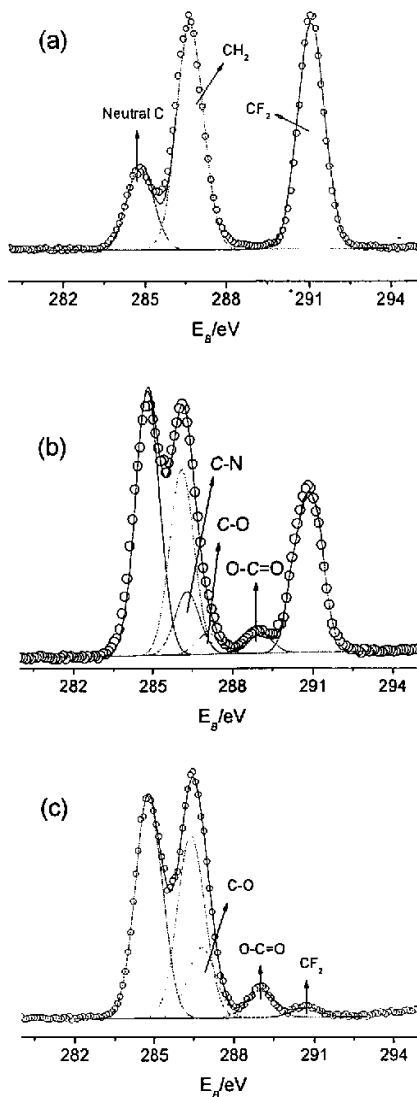


图 4.5 修饰前后 PVDF 膜表面 XPS 元素分析 C1s 峰谱图

(a)原始 PVDF (b)接枝层厚度为 3.9nm 的 PVDF-g-PDMAEMA 膜 (c) 接枝层厚度为 6.4nm 的 PVDF-g-PPEGMA 膜

Fig. 4.5 XPS C1s core-level spectra of (a) the pristine PVDF surface, (b) the PVDF surface with graft PDMAEMA brushes in thickness of 3.9 nm, and (c) the PVDF surface with graft PPEGMA brushes in thickness of 6.4 nm.

为了证明PVDF膜表面直接接枝聚合是一个可控过程，反应中我们加入“自由”引发剂获得“自由”聚合物PDMAEMA，由称重法测量不同反应时间的聚合物转化率。如图4.6所示， $[M_0]$ 为初始单体浓度， $[M]$ 为反应t时间后的单体浓度，反应时间(t)与 $\ln([M_0]/[M])$ 之间符合线性关系。此结果表明PVDF膜直接引发表面ATRP聚合是一级反应过程。由图可以看出经拟合后的直线不经过原点，可能是由于C-F键能较强，在反应开始时需要一段诱导期造成的。由第二章提到引入表面引发剂表面引发原子转移自由基接枝聚合，反应开始时不存在诱导期， $\ln([M_0]/[M])$ 与反应时间呈线性关系且线性通过原点。而直接表面引发原子转移自由基接枝聚合存在诱导期，所以 $\ln([M_0]/[M])$ 与反应时间线性关系不通过原点。图4.6(b)为自由聚合物PDMAEMA的数均分子量 M_n 和单体DMAEMA随时间的不同转化率之间的关系。由图我们可以看出随单体转化率的增加， M_n 呈线性增加趋势。自由聚合物PDMAEMA获得较窄分散度 M_w/M_n ，大约为1.1。尽管我们无法精确测量PVDF膜表面接枝聚合物的分子量 M' ，但 M' 与溶液中自由聚合的PDMAEMA的分子量是成比例的^[5]。此结果表明由PVDF自身仲氟取代的C-F作为引发剂，直接引发PVDF膜表面ATRP聚合是一个可控过程。

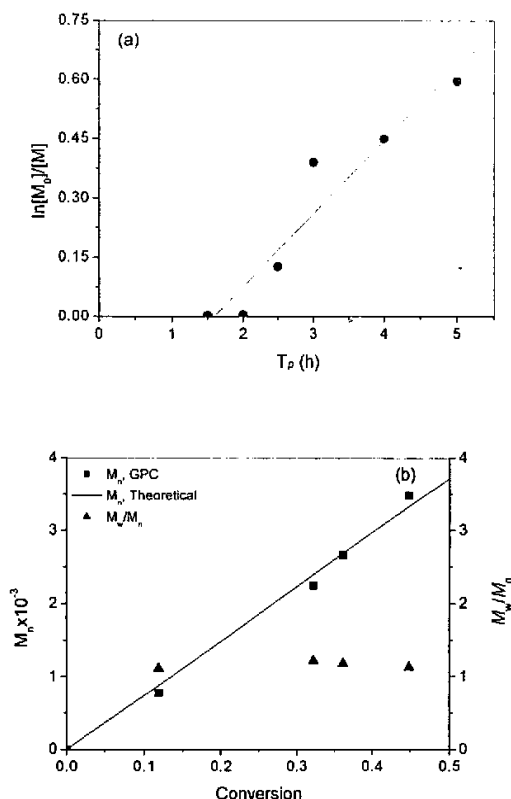


图4.6 (a) $\ln([M_0]/[M])$ 与聚合时间关系图 (b) M_n 与单体转化率关系图

Fig. 4.6 The relationship (a) between $\ln([M_0]/[M])$ and polymerization time and (b) between M_n and monomer conversion.

Reaction conditions: [DMAEMA]:[EBiB]:[CuBr]:[HMTETA] = 210:1:1:1, [DMAEMA] = 3.21 M, solvent anisole/acetonitrile = 1/1 (v/v), temp 65°C.

椭圆偏振测量仪对PVDF-g-PDMAEMA膜厚度测量的结果显示,相对于原始PVDF膜,修饰后的膜片厚度明显增加。此外,由于ATRP是“活性”聚合过程,表面聚合物刷的厚度随聚合时间延长和接枝聚合物分子量的增加,分别呈线性增长趋势。如图4.7所示, PVDF膜表面接枝聚合物PDMAEMA层的厚度随反应时间的延长基本呈线性增长趋势,由于反应开始时需要一定时间的诱导反应时间,所以拟合的直线不过原点。此外,我们同样考察了表面PDMAEMA层的厚度随自由聚合物PDMAEMA分子量之间的关系,结果显示随 M_n 增加,表面PDMAEMA厚度线性增长。此结果同样表明由PVDF表面的C-F直接引发PVDF膜表面ATRP聚合是可控反应过程。

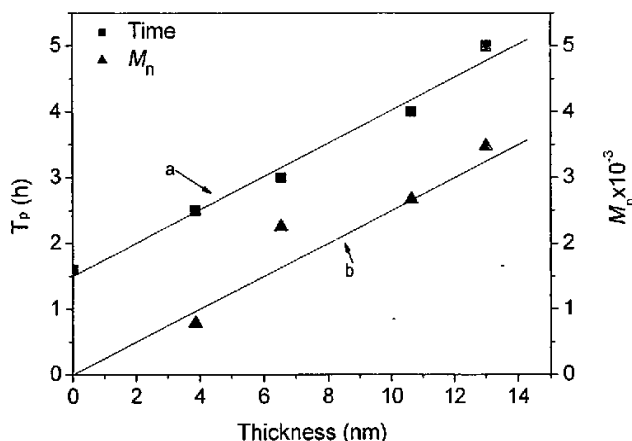


图 4.7 (a)PVDF 膜表面 PDMAEMA 接枝层厚度与聚合时间关系图 (b)PDMAEMA 接枝层厚度与自由聚合物 PDMAEMA 数均分子量(M_n)关系图

Fig. 4.7 Dependence of the thickness of (a) the PDMAEMA layer grown from the PVDF surface by ATRP on polymerization time, and (b) dependence of the thickness of the PDMAEMA layer on molecular weight (M_n) of the “free” PDMAEMA formed in the solution.

我们还通过原子力显微镜 (AFM) 观察了修饰后 PVDF 膜表面形貌的变化。如图 4.8 所示, 分别为原始 PVDF, PVDF-g-PPEGMA (PPEGMA 厚度为 6.4 nm), PVDF-g-PDMAEMA (PDMAEMA 厚度为 3.9 nm) 的形貌图。原始 PVDF 的表面粗糙度 (R_a) 的均方根只约为 16.8nm。经表面 ATRP 聚合后 R_a 分别降至 11.0nm (聚合物刷厚度为 6.4 nm 的 PVDF-g-PPEGMA 膜) 和 9.0nm (聚合物刷厚度为 3.9 nm 的 PVDF-g-PDMAEMA 膜)。结果表明通过表面 ATRP 聚合已在 PVDF 膜表面形成分子量分布均一且致密的聚合物刷。图中纳米级“小岛”的形成可能是由于膜干燥后纳米范围内相聚积造成的。

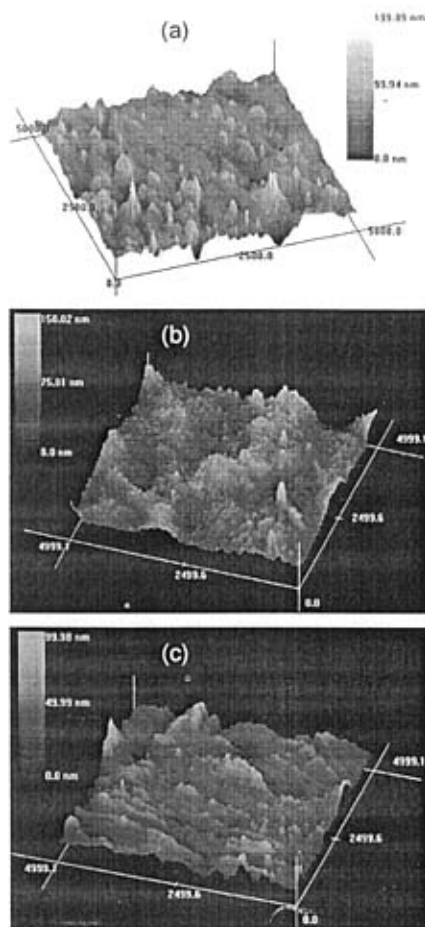


图4.8 修饰前后PVDF膜表面形貌图

(a) 原始PVDF膜 (b) PVDF-g-PPEGMA膜 (PPEGMA厚度为6.4nm) (c) PVDF-g-PDMAEMA膜 (PDMAEMA厚度为3.9nm)

Fig. 4.8 AFM images of (a) the pristine PVDF surface, (b) PVDF-g-PPEGMA surface (PPEGMA thickness of 6.4 nm), and (c) PVDF-g-PDMAEMA surface (PDMAEMA thickness of 3.9 nm)

4.2.2 PVDF表面嵌段聚合物刷

相对于传统自由基聚合技术, ATRP技术的另一优点是可以合成嵌段共聚物。本实验中我们选择苯乙烯作为第三种单体^[6,7], 采用ATRP技术成功在PVDF膜表面合成了两种二嵌段聚合物刷, 分别为PPEGMA-*b*-PS_t 和PDMAEMA-*b*-PS_t。嵌段共聚物刷的构成均由ATR FT-IR和椭圆偏振测量仪测定。110℃下, 通过ATRP技术分别嵌段聚合 St 24h后PVDF-*g*-PPEGMA·膜 (PPEGMA厚度为 6.4 nm)厚度增加了4.2nm, PVDF-*g*-PDMAEMA 膜 (PDMAEMA厚度为3.9 nm)厚度增加了3.6nm. PVDF-*g*-PPEGMA-*b*-PS_t 膜和PVDF-*g*-PDMAEMA-*b*-PS_t的ATR FT-IR检测结果显示, 除1732cm⁻¹附近羰基特征吸收峰外, 在1600 和1500 cm⁻¹附近均出现新的苯环的特征吸收峰 (如图4.9)。此结果证实表面接枝的PPEGMA和PDMAEMA链末端的休眠种具有活性, 可以被再次激活进行二次接枝聚合反应, 从而在PVDF膜表面形成二嵌段共聚物刷。

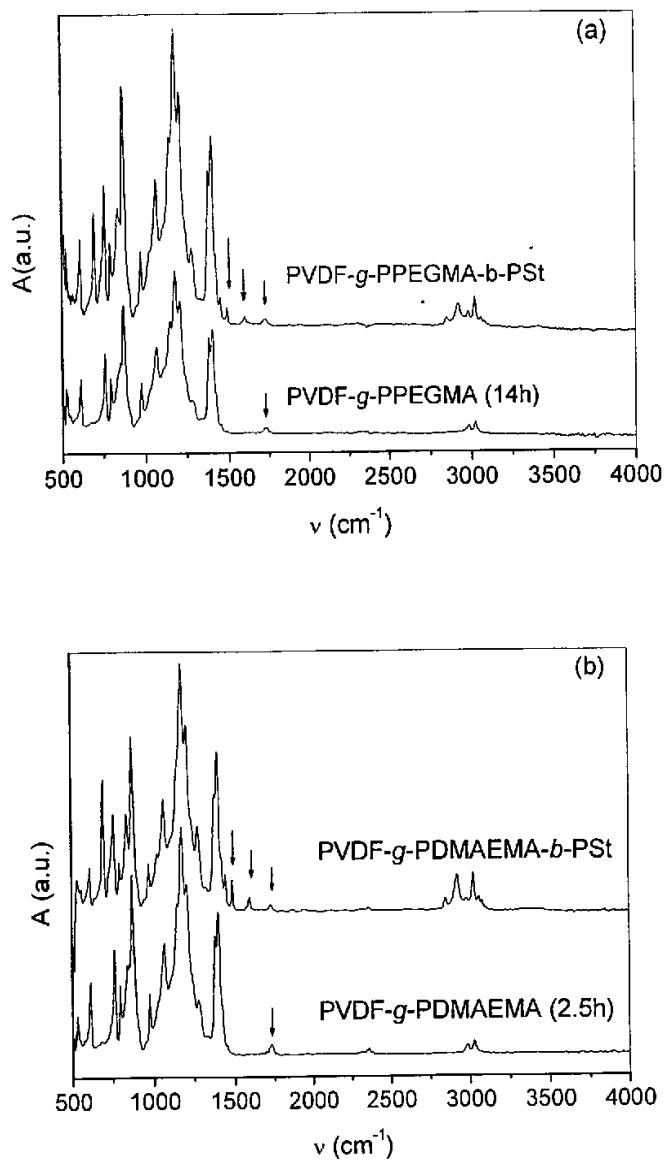


图 4.9 功能化的 PVDF 膜嵌段 PSt 后表面红外分析谱图

(a) PPEGMA-*b*-PSt (b) PDMAEMA-*b*-PSt

Fig. 4.9 The ATR FT-IR spectra of the PVDF surfaces with graft (a) PPEGMA-*b*-PSt and (b) PDMAEMA-*b*-PSt diblock brushes.

4.2.3 PVDF-g-PPEGM膜抗蛋白质吸附性能测试

通过对XPS谱图中C 1s (285 eV), N 1s (399 eV), O 1s (531 eV), and F 1s (685 eV)峰的综合分析, 我们可以得知修饰前后各膜片近表面的含氮量。由于接枝聚合物刷PPEGMA的PVDF薄膜表面不存在N原子, 而吸附蛋白质BSA后PVDF-g-PPEGMA膜表面将会引入N原子, 所以表面BSA的相对吸附量可以通过[N]/[F]比值来表示^[8]。图4.10为[N]/[F]比值与PVDF-g-PPEGMA膜表面PPEGMA接枝浓度关系图。由图可以看出较纯净的PVDF膜而言, PVDF-g-PPEGMA膜抗BSA吸附性能显著增强。接枝聚合PPEGMA5h的PVDF膜吸附BSA的量小于纯净PVDF吸附BSA量的60%, 而接枝聚合PPEGMA27h后PVDF薄膜BSA吸附量仅为未经修饰的PVDF薄膜的10%左右。表面接枝的亲水性单体PPEGMA使得修饰后的PVDF膜的蛋白质吸附性能明显下降。

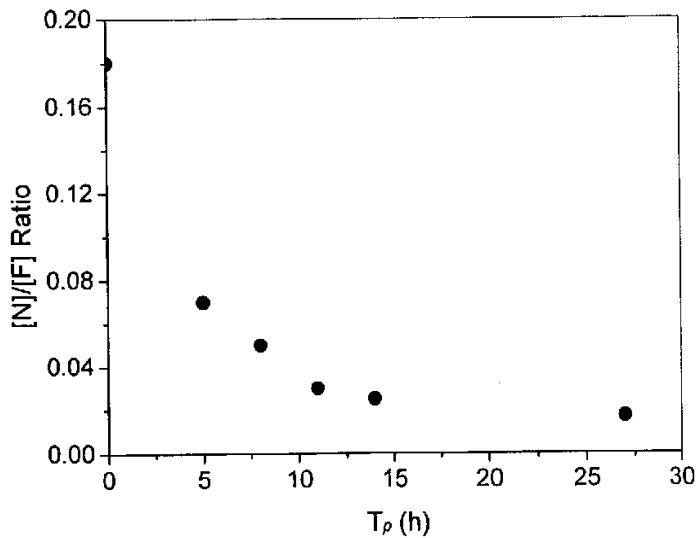


图4.10 BSA吸附情况(用[N]/[F]比值表示)随PVDF膜表面PPEGMA接枝聚合反应时间变化图

Fig. 4.10 Dependence of the extent of BSA adsorption (expressed as the [N]/[F] ratio) on the polymerization time in preparation of PPEGMA brushes grafted PVDF surface.

4.3 本章小结

由PVDF仲氟取代的C-F为引发点，直接引发PVDF膜表面ATRP接枝聚合甲基丙烯酸单体获得成功。此项技术为PVDF膜表面功能聚合物刷的制备提供了更简单有效的方法，且大面积聚合物的接枝聚合可以省去专门的膜片预处理和试剂纯化过程。

通过此种方法，在PVDF膜表面我们成功制备了PPEGMA和PDMAEMA聚合物刷。经ATR FT-IR 和 XPS技术分析PVDF膜表面聚合物刷的组成。动力学研究表明表面接枝聚合物刷的表面覆盖度与反应时间符合线性增长关系，说明表面聚合物的增长为“可控/活性”过程。由于直接表面引发原子转移自由基接枝聚合存在诱导期，所以 $\ln([M_0]/[M])$ 与反应时间线性关系不通过原点。而第二章中引入表面引发剂，表面引发原子转移自由基接枝聚合，反应开始时不需要诱导期，所以 $\ln([M_0]/[M])$ 与反应时间呈线性关系且线性通过原点。用接枝任意一种功能单体的PVDF膜表面均聚物刷作为大分子引发剂引发第二种单体的ATRP聚合，成功制备了二嵌段共聚物刷PPEGMA-*b*-PSt 和 PDMAEMA-*b*-PSt。共价的结合在PVDF膜表面的均聚物和共聚物刷直接赋予PVDF膜新的和易于设计的功能性。蛋白质吸附实验结果显示接枝亲水性单体PEGMA的PVDF膜具有很好的抗污染性能。

参考文献

1. Matyjaszewski K, Miller P J, Shukla N, Immaraporn B, Gelman A, Luokala B B, Siclovan T M, Kickelbick G, Vallant T, Hoffman H, Pakula T, *Macromolecules* 1999, 32, 8716.
2. Hester J F, Banerjee P, Won YY, Akthakul A, Acar M H, Mayes A M, *Macromolecules* 2002, 35, 7652-7661
3. Yildiz B, Isik B, Kis M, Birgili Ö. *J. Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88, 2028-2031
4. Muehlebach A, Rime F, *J. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2003, 41, 3425-3439
5. Ejaz M, Yamamoto S, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T, *Macromolecules* 1998, 31, 5934.
6. Börner H G, Beers K, Matyjaszewski K, *J. Macromolecules* 2001, 34, 4375-4383.
7. Zhang Z B, Ying S K, Shi Z. *J. Polymer*, 1999, 40, 1341-1345
8. Wang P, Tan K L, Kang E T, Neoh K G, *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002, Vol 16, No. 2, 111-127

研究生期间论文发表情况

1. «*Surface Modification of Poly(vinylidene fluoride) Films by Controlled Grafting Polymer Brushes*», YIWANG CHEN*, DONGMEI LIU, NING ZHANG, *Surface Review and Letters*, Vol. 12, Nos. 5&6 (2005) 709-712. 影响因子 1.0
2. «*Atom Transfer Radical Polymerization Directly from Poly(vinylidene fluoride): Surface and Antifouling Properties* », YIWANGCHEN^{1,2}, DONGMEI LIU¹, QILAN DENG²,XIAOHUI HE², XIAOFENG WANG², *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, 3434-3443(2006). 影响因子, 2.7
3. «*Controlled Grafting of Polymer Brushes on Poly(vinylidene fluoride) Films by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization*», DONGMEI LIU ^b, YIWANG CHEN * ^{a, b}, NING ZHANG ^b, XIAOHUI HE ^a, *Journal of Applied Polymer Science* 接收. 影响因子 1.1
4. «*表面引发原子转移自由基聚合制备梳型共聚物刷*», 刘冬梅 ¹, 陈义旺 ^{1,2}, 张宁 ¹, *南昌大学学报理科版* 接收.

致 谢

本文所有工作是在导师张宁教授和陈义旺教授的悉心指导下完成的。

三年来，张老师和陈老师对我的研究，学习和生活给予了无微不至的关怀，对研究方案的设计，制定和实施倾注了大量的心血，为工作的开展提供了强有力的资金支持和保障。两位老师严谨的治学态度，实事求是的学风，诚挚朴实的为人，博大宽阔的胸襟，精益求精的敬业精神，对我将是受益终生。老师孜孜不倦的教诲，亦永远铭记在心。是他们的热情指导和引导，使我进一步学会了在科学研究中如何去思考，如何去实施及如何去创新，促进了我独立科研能力和分析解决问题能力的提高，也使我的创新精神以及自由开放、兼容并包的学术研究、交流和思维方式得到形成和发展，这是求索的三年，也是不寻常的三年，它使我的人生和事业走上了新的台阶。在本文就要完成之际，我再次向两位导师表示我崇高的敬意和深深的感谢！

在完成本论文期间，感谢中国国家自然科学基金（50403016），教育部留学回国基金，江西省自然科学基金和霍莫尔教育基金会青年教育基金会资助！同时，感谢南昌大学分析测试中心提供的检测及分析设备！

此外，本人还得到了师兄弟、姐妹们的关心和帮助，我向他们表示深深的谢意！

最后，感谢我的家人和朋友对我的帮助和支持！