基于“透过表面接枝”方式制备低分散性和高接枝密度聚合物刷的研究

薛耀红¹, 黄元南¹, 贺敏伟¹, 鹿慧^{2*}, 刘鸿^{2*}

1. 广东财经大学信息学院, 广州 510320

2. 华南师范大学化学学院, 环境理论化学教育部重点实验室, 广州 510006

*通讯作者, E-mail: lu17852237057@163.com; hongliu@m.scnu.edu.cn

收稿日期: 2021-05-15; 接受日期: 2021-06-29; 网络版发表日期: 2021-10-28

国家自然科学基金(编号: 22022303, 21774051)资助项目

摘要 “透过表面接枝”(grafting-through)是一种聚合物表面改性的新方法, 可以显著改善传统grafting-from和grafting-to方法接枝工艺的缺陷, 获得兼具高接枝密度和低分散性的聚合物刷产物. 本文采用布朗动力学模拟方法, 模拟研究了grafting-through方法接枝聚合物刷过程中的主控因素, 从微观动力学角度阐明其特有的链增长趋同化效应是保持产物聚合物刷较低分散性的主因. 引发效率在grafting-through中可显著提高, 且产物聚合物刷的分子量呈现泊松分布. 此外, 反应中保持高的单体通量, 可以同时实现产物聚合物较长的平均链长和较低的分散性, 有利于制备性能优异的改性材料. 该研究对深入理解grafting-through接枝过程的动力学主控因素, 促进grafting-through技术的推广和工艺的改进具有一定的理论指导意义.

关键词 接枝, 透过表面接枝, 接枝密度, 分散性

1 引言

聚合物刷是一端受限并接枝于表面的聚合物链, 在接枝密度很高的情况下, 受到周围链挤压而被迫向垂直方向伸展的一种特殊状态^[1]. 接枝聚合物刷作为一种表面改性手段, 在低摩擦表面^[2]、生物电催化系统和有机电子设备^[3]以及润滑、蛋白吸附和表面润湿性调节^[4]等领域具有广泛的应用.

传统制备聚合物刷的技术分为“接枝到”(grafting-to)^[5]和“由表面接枝”(grafting-from)^[6,7]两种基本方式. 在grafting-to技术中, 采用预先合成的聚合物链接枝到

表面, 因此聚合物刷的性质和特征一般是可控的; 然而先接枝的链会对后扩散到表面的链形成空间位阻, 从而加大后者的接枝难度, 因此grafting-to方法制备的接枝聚合物链通常接枝密度较低. grafting-from方法可以很好地规避这一问题, 其首先将引发剂位点锚定在表面上, 通过从表面引发聚合物的链增长反应来制备聚合物刷. 由于所有的链均是同时引发的, 因此它可以生成高接枝密度的聚合物刷. 但另一方面, 在反应中后期, 表面附近短链周围的活性单体浓度很低, 而远离表面的长链附近活性单体浓度则很高, 从而导致“长链容易生长、短链停止生长”的不均匀链增长现象, 因

引用格式: Xue Y, Huang Y, He M, Lu H, Liu H. Preparation of polymer brushes with low dispersity and high grafting density via grafting-through method. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 108–116, doi: [10.1360/SSC-2021-0117](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0117)

此grafting-from制备的聚合物刷分散性较大, 不利于实际应用^[8,9]. 综上所述, grafting-to方法导致低分散性和低接枝密度, 而grafting-from方法则带来高接枝密度和高分散性. 实际应用中理想的表面改性材料要求兼具高接枝密度和低分散性. 因为过低的接枝密度和过高的分散性均会降低接枝链之间的相互作用, 从而导致聚合物刷薄膜的粗糙度增大或可压缩性增大, 对聚合物刷改性材料的黏合特性、润滑性和润湿性等造成较大的影响.

近年来, 康涅狄格大学Adamson团队^[10]发展出了一种特殊的“透过面接枝”(即grafting-through)的表面改性新技术, 有望改善传统grafting-from和grafting-to技术的缺陷, 即无法同时实现产物的高接枝密度和低分散性. 在他们的实验中使用透析膜作为接枝表面, 可实现聚丙烯酰胺表面接枝原子转移自由基聚合反应. 在反应中, 活性单体从透析膜一侧穿过接枝表面到达反应区域, 从而诱发链增长反应. 它的本质是grafting-from技术的一个改进, 但在垂直表面方向产生单体浓度的反向梯度, 这一点与grafting-from恰好相反. 最近, Adamson团队^[11]进一步采用带有气罩的渗透膜, 提出可制备低分散性两性离子聚合物刷的grafting-through方法. 该方法制备的聚合物刷在接枝密度、均一性、抗污损特性等方面均优于传统grafting-from方法的产物.

作为一种新兴且极具应用前景的表面改性方法, 对其研究却仅限于少量的实验报道和简单的机理探索, 仍未得到广泛推广. 从微观动力学角度出发, grafting-through相比grafting-from/to方法有哪些明显的改进? 如何调节活性单体通过透析膜的通量, 才能实现聚合物的优化接枝? 采用计算机模拟对这些问题展开研究, 对于深入理解接枝过程的动力学主控因素, 更好地调控实验工艺并提出改进方案, 促进grafting-through技术的广泛应用具有重要的指导意义. 本工作采用布朗动力学方法, 模拟研究了grafting-through接枝聚合物链过程的主控因素, 从微观动力学角度阐明了grafting-through反应中特有的链增长趋同化效应, 是其保持产物聚合物刷较低分散性的主因. 相比grafting-from方法, 引发效率在grafting-through中显著提高, 且产物聚合物刷的分子量呈现泊松分布. 反应中保持透析膜一侧高的单体通量, 可以同时实现产物聚合物较长的平均链长和较低的分散性, 有利于制备性能优

异的改性材料. 该研究对深入理解grafting-through接枝过程的动力学主控因素, 促进grafting-through技术的推广和工艺的改进具有一定的理论指导意义.

2 研究方法 with 模型

本工作采用粗粒化布朗动力学方法进行模拟研究. 采用截断半径为 $r_c=2.5\sigma$ 的Lennard-Jones势函数来描述粒子间的非键相互作用, 该势能形式的数学表达式如下:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \alpha \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

其中 $\alpha=0.4$ 代表 Θ 溶剂环境^[12,13], r 为粒子对之间的距离; ϵ 为势阱深度; σ 为长度单位. 在本研究中, 为简化运算, 将体系中势能参数 ϵ 值、粒子质量 m 值以及长度单位 σ 值均设置为1.0; 简化温度 T^* 为 $k_B T/\epsilon=1.0$; 模拟的时间单位为 $\tau=\sigma(m/\epsilon)^{1/2}$, 积分步长取 $\Delta t=0.005\tau$.

grafting-through反应将从表面上发生, 并生成接枝聚合物链. 构成聚合物链的粒子之间, 以及接枝表面与聚合物第一个单体之间的连接均采用有限可扩展的非线性弹性(finitely extensible nonlinear elastic, FENE)势来进行连接:

$$U_{FENE} = -\frac{1}{2}kr_0^2 \ln \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) \quad (2)$$

其中, 根据文献^[14], k 和 r_0 的取值分别为 $k=30\epsilon/\sigma^2$ 且 $r_0=1.5\sigma$.

模拟箱尺寸设置为 $L_x=25\sigma$, $L_y=25\sigma$ 且 $L_z=200\sigma$, 在 x 和 y 方向存在周期性边界条件. 在 z 方向上($z=-100\sigma \sim 100\sigma$), 接枝平面处于 $z=0$, 虚拟的透析膜也处于该位置, 并将引发位点锚定在该平面上, 模拟箱上半部分空间(即 $z>0$ 的部分)初始设定为真空状态. 反应单体均生成在模拟箱下半部分的空间中(即 $z=-100\sigma \sim 0$). 在 $z=-100\sigma$ 处放置一个活塞, 在模拟中以恒定的速度 v 向上运动来压缩模拟箱下半部分的空间, 从而驱使单体向上运动. 活塞采用单层墙粒子模型进行构建, 即采用 W 类型粒子的规则堆砌来实现^[15]. W 粒子形成的活塞作为一个刚体在模拟箱中平动, 采用Quaternion方法使整个刚体的运动保持动量守恒^[16]. 在模拟中通过对每个 W 粒子均施加一个向上的速度, 从而使活塞整体以 $0.001\sigma/\tau$ 的速度向上推动. 活塞驱动单体通过透

析膜区域($z=0$)后, 引发传统意义上的grafting-from反应, 直到活塞到达 $z=0$ 的位置后, 单体的通量值降为0, 反应到达末期. 以上即为grafting-through动力学过程的描述.

本研究是在搭载NVIDIA GTX 2080型号显卡的服务器上模拟的, 使用的是本课题组参与开发的GPU加速模拟软件包GALAMOST^[17]及SKIPS-GALAMOST反应模拟平台^[18]. 模拟采用NVT系综, 使用Nose-Hoover热浴来控制体系的温度^[19]. 链增长的反应过程采用本课题组前期开发的随机聚合反应模型^[15,18,20]进行描述, 即通过设置一个反应概率 P_0 来控制聚合反应的发生. 假设每一次反应的发生均是反应位点粒子的有效碰撞所导致, 则令每一次反应位点粒子的碰撞(在积分步内, 反应粒子间距离小于作用半径则视为碰撞可发生)都会产生一个随机数 ζ . 一旦 $\zeta < P_0$, 则认为碰撞导致反应, 否则视为无效碰撞. 我们将聚合反应分解为三个步骤进行: 活性中心在反应半径内随机寻找可反应自由单体的“捕获”过程, 判断所锁定的自由单体和活性中心是否会发生反应的“判定”过程, 两个可反应单体渐进地成键的“成键”过程. 在“判定”过程, 我们将上述初始的反应概率 P_0 与反应活化能建立关联, 并设定为依赖单体浓度值进行衰减, 从而可以推导出符合Arrhenius形式的反应速率常数表达式. 在反应中, 反应速率常数恒定不变, 可以正确地描绘真实的反应动力学过程. 对该模型中反应动力学的推导和反应速率常数的表述, 详见我们前期的论文^[18]. 在实际模拟中, 我们取 $P_0=0.05$, 反应周期 $t_r=\tau$, 该条件下单体和链的扩散快慢将不会对反应造成影响. 此外, 如我们过去的研究, 在活性聚合反应中通常忽略双基终止和歧化终止, 因此该模型中的成键过程不会发生成环反应.

在模型构建中将 $z=0$ 处的引发剂位点用 I^* 类型的粒子来表示, 并且它不参与动力学模拟的位置积分, 从而可描述其静止且锚定的特性; 初始生成在模拟箱下方的单体用 M 类型的粒子表示. 透析膜的功能通过如下的一系列操作来实现: 在 $z=0$ 处添加一个具有WCA纯排斥力的虚拟边界^[21], 当粒子触碰到该边界后可反弹回去, 并且将它施加在除 M 粒子外其他种类的粒子上. 此外, 在模拟箱的上下边界也添加这种虚拟边界来去除 z 方向的周期性边界条件(在 $z=-100\sigma$ 或 100σ 处). 当 M 粒子向上扩散越过 $z=0$ 的边界时, 我们对其施加一

个改变粒子类型的反应, 即

而作为引发剂位点的 I^* 粒子可以与 M' 粒子发生链引发反应, 进而继续发生链增长, 即

反应后的 P 粒子与未反应的 M' 粒子均受到 $z=0$ 处虚拟边界的排斥, 因此无法再通过扩散回到 $z<0$ 的区域, 该设定即实现了透析膜单向扩散的特征.

为了单纯研究grafting-through接枝过程动力学, 这里将体系中任意类型粒子之间的相互作用都设为相同, 即 $\epsilon_{ij}=\epsilon_{ii}=1.0$ ($i, j \in [I^*, M, M', P, W]$), 从而去除溶剂选择性和组分相容性等因素的影响. 模拟中的粒子总数为初始的引发剂位点(具有确定的引发密度 σ_i , 即引发剂总数除以接枝表面面积)、处于模拟箱下方的 M 粒子(具有确定的初始浓度 $[M]_0$, 即 M 粒子总数除以模拟箱下方 $z<0$ 部分的空间体积)以及构成活塞平面的 W 粒子总数之和. 在基准体系中, 设定 $\sigma_i=0.46$ 且 $[M]_0=0.8$. 基于初始构象, 在反应开始前, 先进行 $1 \times 10^6 \Delta t$ 时间步的模拟, 以此来消除初始位置的人为设置所造成的影响. 进而将活塞的向上运动、改变粒子类型的反应以及链增长反应三个操作同时开启, 进行 $2 \times 10^7 \Delta t$ 的模拟来收集grafting-through过程的实验数据. 图1a直观地展示了透析膜作为接枝表面的grafting-through反应示意图. 透析膜处于模拟箱中心 $z=0$ 的位置, 引发剂 I^* 同样锚定在该平面. 此处同时设定有WCA排斥边界. 处于模拟箱下方的蓝色 M 粒子在活塞(绿色)驱动的作用下向上方扩散. 在通过 $z=0$ 的边界后转变为 M' 类型单体(砖红色), 并被 I^* 引发剂(紫色)引发而开始链增长反应(生成砖红色接枝链). 由于靠近表面附近刚扩散过来的 M' 粒子浓度较高, 因此未参加反应的引发剂和短链有机会继续反应. 图1b展示了模拟中所得到的构象图和各粒子类型, 由于反应生成的接枝链和未反应的 M' 单体均为砖红色, 因此在构象图中无法对其进行区分. 接下来的讨论中将通过数据分析对接枝链进行深入研究. 需要注意的是, 在本模型中, 通过给每一个组成活塞的 W 粒子施加向上的速度 v 来实现活塞的向上运动. 这种操作不仅有能量输入, 且造成体系的体积发生变化, 与传统意义的NVT系综有差别. 但由于我们研究的核心是聚合物链的生长, 更关注模拟箱上半部分,

即透析膜以上的空间. 而这个空间的体积并不发生变化, 可以看作是一个标准的NVT系统.

3 结果与讨论

单体越过透析膜而进入模拟箱上半部分, 即反应区域, 并与接枝表面上的锚定引发剂靠近而引发链增长反应, 这是grafting-through可以提高接枝密度的根本原因. 因此反应单体通过透析膜的通量就成为关键因素. 这里将通量(flux)定义为: M 单体在5000个模拟时间单位(即5000 τ)内, 通过单位面积的透析膜而到达反应区域的数量. 为了监测单体的初始浓度与通过透析膜的通量的关系, 绘制了图2. 从图中可以看出, 对于任一浓度值, 其变化的总体趋势均是在初始阶段通量值最大; 而随着反应的进行, 通量值逐渐减弱并最终达到平衡. 这是由于在反应开始前, 处于透析膜下方区域的单体浓度值是最大的. 一方面, 相比于上方的真空状态, 其化学势也处于最大, 即使在外力作用的情况下, 它仍会自动向上扩散, 并通过透析膜而到达反应区域. 另一方面, 活塞的运动通过挤压模拟箱下方的空间, 进一步增大了单体的浓度, 从而驱动反应单体主动向上运动并通过透析膜. 但值得注意的是, 单体在透析膜处的瞬时通量是上述两方面作用的综合结果. 例如, 在反应中后期, 即使活塞仍然向上运动, 但由于单体的浓度已经相比初始状态大大降低, 导致化学势作为驱动力的作用明显减弱, 因此在后期其通量只能维持在一个较低的平台.

单体通过透析膜的通量是决定反应物浓度的重要指标. 基于上述对单体通量的分析, 进一步研究grafting-through过程中接枝聚合物刷平均链长的增长情况. 如图3a所示, 聚合物刷平均链长的增长并未显示出如grafting-from反应前期明显的线性特征^[15], 而是一个逐渐趋缓的增长曲线. 这是图2中单体通量变化所导致的结果. grafting-from是一次性投料的反应, 反应前期单体是充足的, 因此聚合物链可以持续的线性增长. 而在grafting-through中, 在反应前期, 较高的单体通量为反应提供了相对足量的反应物, 因此前期的链增长呈现出较大的斜率; 而随着中后期单体通量的减小, 反应物变得不足量, 因此链增长的斜率也明显趋于缓和. 而横向对比不同单体初始浓度的结果, 可以发现浓度越大的体系, 在前期和后期的斜率对比也越明显.

图1 (a) Grafting-through模型及反应过程示意图; (b) 计算机模拟的反应构象图及粒子类型说明(网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic of the grafting-through reaction model and the reaction process; (b) a snapshot from the computer simulation of grafting-through process and the bead types in the system (color online).

图2 不同的单体初始浓度 $[M]_0$ 下, 单体通过透析膜的通量随反应时间的变化曲线(网络版彩图)

Figure 2 The time evolution of the monomer flux that crossing the dialysis membrane with different monomer feeding concentration $[M]_0$ (color online).

这个现象也可以通过图2中通量的分析来得到: 在图2中浓度越大的体系, 反应前期和中后期的通量差别越明显, 按照反应动力学方程 $r_p = k[I^*][M^*]$ (k 为聚合反应速率常数; $[I^*]$ 和 $[M^*]$ 分别为引发剂位点和反应单体的浓度)来分析, 反应中后期 $[M^*]$ 的减弱更为明显, 因此导致反应速率 r_p 也明显减弱, 从而造成显著的斜率不同的增长区间.

在图3b中, 我们进一步分析了grafting-through反应中聚合物刷分散性随反应时间的变化. 分散性 D 定义为聚合物链重均分子量与数均分子量的比值, 即

图3 不同单体初始浓度 $[M]_0$ 下的grafting-through反应过程中, 聚合物刷的平均链长(a)与链分散性(b)随聚合反应时间的变化情况. (b)中的子图对应 $[M]_0 < 0.24\sigma^{-3}$ 的体系进行更长时间模拟的结果, 其横纵坐标量与(b)图相同(网络版彩图)

Figure 3 The time evolution of the mean chain length (a) and the chain dispersity (b) of the product during the grafting-through reaction with different monomer feeding concentration $[M]_0$. The inset figure of (b) denotes the same relationship with even longer polymerization time for the systems of $[M]_0 < 0.24\sigma^{-3}$. Both x-axis and y-axis of this inset figure represent the same quantities as those in subfigure of (b) (color online).

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{\sum_i N_i M_i^2 / \sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i M_i / \sum_i N_i} \quad (6)$$

如图所示, 链分散性的变化对单体的初始浓度表现出明显的依赖性, 并呈现出两种完全相反的变化趋势. 当 $[M]_0 \geq 0.24$ 时, 随着 $[M]_0$ 的增大, D 随时间变化的曲线向左移动, 曲线更早地到达峰值, 并且峰值逐渐减小; 当 $[M]_0 < 0.24$ 时, 随着 $[M]_0$ 的增大, 同一时刻 D 值单调增大. 这个结果与我们的预期有明显差别. 在

$[M]_0 \geq 0.24$ 的条件下, 曲线呈现先上升的趋势, 这体现了在反应初期聚合物链的生长过程存在对单体的争夺, 从而导致不同聚合物链之间生长的差异, 因此分散性增大; 而在反应后期, 该曲线又趋于下降. 这是由于在反应中后期, 单体的通量只能维持在较低的水平, 并且单体通过透析膜后, 更靠近表面附近较短的聚合物链. 因此这部分短链得以有机会继续增长; 而与此对比的是, 长链活性端基在上方的空间中由于消耗掉所有的单体, 已经基本停止生长. 这两方面的结果共同导致了在grafting-through中存在一种“长链等待短链生长”的链增长趋同化效应. 因此在反应后期, 所有的聚合物链均保持在相对较长并近乎相等的链长区间, 并导致分散性 D 的显著下降. 与此对比的是, 当 $[M]_0 < 0.24$ 时, 由于单体通量值水平过低, 我们只能观察到上述讨论中聚合物链争夺单体的前期过程, 而无法看到后期状态, 因此 D 随时间变化是单调上升的. 对于 $[M]_0 < 0.24$ 的体系, 通过延长模拟时间可以得到如 $[M]_0 \geq 0.24$ 时相同的变化规律, 如图3b中的子图所示. 其变化机制也与 $[M]_0 \geq 0.24$ 时的体系相同.

为进一步明确grafting-through反应对传统grafting-from方法中缺陷的改善, 接下来的讨论中着重对二者进行对比研究. 图4a对比了以平均链长 $\langle N \rangle$ 为衡量标准的不同反应时期接枝链分散性的变化情况. 图中分别给出了高、中、低三个典型引发密度 σ_i 下的对比. 可以看出, 对于grafting-from反应来说, D 的变化对不同的 σ_i 均呈现单调上升的趋势, 并且引发密度 σ_i 越大的体系上升的路径越陡峭. 我们在前期的研究工作中发现其原因就在于高引发密度的体系中, 接枝链的链增长反应对单体和空间的争夺异常激烈^[15,22]. 具体来讲, 伴随着聚合反应链长的增加, 接枝链在表面附近形成了一层聚合物层. 该聚合物层将短链的活性端基埋在表面附近, 同时阻碍上层的自由单体向下扩散去接近这些短链. 因此表面附近的短链处于近乎停止生长的状态; 而另一方面, 已经生长为较长的链, 其活性端基往往在聚合物层的上方. 这个区域内自由单体的量很充足, 而与其争夺单体的其他链则很少, 导致它们可以很容易地生长为更长的链. 上述两方面的效应, 共同导致“grafting-from”方式中接枝链分散性的增大, 且该效应随链长的增加愈发显著, 因此“grafting-from”方式下接枝链分散性随平均链长是单调递增的. 而在grafting-through体系中, 接枝链之间的竞争被明显减

图4 Grafting-through与grafting-from的对比。(a)不同引发密度(σ_i)的两种反应方式下接枝链分散性 D 随平均链长 $\langle N \rangle$ 的变化情况;(b)两种反应方式下,产物接枝密度 σ_g 与接枝表面引发密度 σ_i 之间的关系。蓝色直线为 $\sigma_g = \sigma_i$ 的基准线(网络版彩图)

Figure 4 The comparison between grafting-through and grafting-from. (a) The dependence of grafted chain dispersity D on the mean chain length $\langle N \rangle$ with different initiator densities (σ_i); (b) the relationship between the polymer grafting density σ_g and the initiator density of the substrate σ_i . The blue straight line represents the benchmark line of $\sigma_g = \sigma_i$ for comparison (color online).

缓。如图4a所示, grafting-through中高、中、低三个引发剂密度下,均可以明显观察到分散性先上升后下降的趋势。即使对引发密度最高的 $\sigma_i = 0.64$ 的体系,其 D 值在上升到1.7附近时开始减小,并最终维持在大约1.1的较低水平。因此可以得出结论, grafting-through中链增长的趋同化效应的特点有效地降低了接枝链的分散性。

图4b展示了反应初始设置的接枝表面引发密度 σ_i 和反应结束后生成的聚合物刷的接枝密度 σ_g 的对比。

其中蓝色直线代表 $\sigma_g = \sigma_i$ 的基准线,即引发位点100%被完全引发的参考线。可以看出,在grafting-from反应中,低引发密度的情况下 σ_g 值基本靠近基准曲线。这代表在引发密度较低条件下,引发效率可以接近100%。而在引发密度较高时,则逐渐偏离基准曲线,并且 σ_i 值越高偏离越明显,这与我们前期的研究结果是一致的^[22],即引发密度越高,在grafting-from中就有越大比例的引发剂无法反应,这是链增长自然竞争所导致的,我们过去的工作中已做过详细的讨论。与此对比,在grafting-through中, σ_g 值几乎一直靠近基准线,这表明即使在高引发密度下,也可以保证所有的引发位点均生长成为聚合物链。这正是活性单体粒子通过透析膜,提高接枝基底表面附近单体浓度所导致的有利结果。在grafting-from中,未反应的引发剂或短链容易被长链形成的接枝层埋在下方,从而阻隔了与活性单体再次接触。而在grafting-through中,活性单体通过透析膜后是从表面向上扩散的,这就使得未反应的引发剂和短链在反应后期重新被引发或继续生长成为可能,因此可以有效地提高产物聚合物刷的接枝密度。

我们进一步对grafting-through和grafting-from两种接枝方式所生成的接枝链的链长分布 $P(N)$ 进行对比,如图5所示。可以看到,对于高、中、低三个引发密度下的grafting-from体系,接枝链的链长分布均明显偏离自由链的聚合反应中泊松分布的形状^[23]。其中,较低引发密度 $\sigma_i = 0.23$ 的条件下可以看到在 $N < 60$ 的区域基

图5 不同引发密度下grafting-through与grafting-from反应中产物聚合物刷链长分布 $P(N)$ 的对比(网络版彩图)

Figure 5 Comparison of the chain length distribution $P(N)$ between the grafting-through and grafting-from reactions with different initiator densities σ_i (color online).

本符合泊松分布形状, 说明该密度下链增长的竞争仍然处于较为温和的状态. 然而在大链长区域有较长的拖尾且在 $N=80$ 处出现了一个小的峰, 说明链增长较快的长链在反应后期会在上层区域自由生长, 形成一个新的分布; 而对于 $\sigma_1=0.46$ 和 0.64 , 链长均呈现单调下降的趋势, 且在 N 极小的位置分布最高, 这与我们过去研究中所观察到的现象一致, 即过于激烈的竞争所导致的普遍短链的出现^[15,22]. 而相同引发密度下grafting-through的情况则完全不同. 如图5中空图标对应的曲线所示, 对于高、中、低三个引发密度下的grafting-through反应, 均可以观察到链长类似泊松分布的形状, 这暗示绝大多数的引发剂均可以被成功引发, 同时接枝聚合物链增长的“步调”也相对保持一致, 这进一步证实了图4b中所体现的引发效率在grafting-through中的提升, 以及上述反应中特有的链增长趋同化效应的特征. 此外, 引发密度越小的体系, 其泊松分布中峰的位置所对应的 N 值越大, 这是由于该体系中链增长的竞争最缓和, 链数量最少, 因此聚合物平均链长可以达到更大. 而对比相同引发密度下grafting-through和grafting-from的曲线, 则可以明显地看到前者的分布更接近我们所预期的理想结果, 即grafting-through反应更可控, 其泊松形状的链长分布也与产物低分散性的结果相符合.

最后结合图2, 分析接枝链的分散性和平均链长与单体通过透析膜的通量之间的依赖关系. 这里的通量对应的是图2中反应中后期, 通量趋于稳定后的平均值 $\langle \text{flux} \rangle$. 如图6所示, 可以明显观察到, D 随着平均通量的增大, 有一个先上升后下降, 最后趋于稳定的变化趋势. 结合插图可以发现, 通量较小时链长普遍较短, 这是由活性单体数目过少所导致. 平均通量增大到一定值后, 继续增加平均通量, 对 D 的影响不再明显, 但平均链长 $\langle N \rangle$ 则仍可以持续增大, 即插图中 $\langle N \rangle$ 随着平均通量的变化近似单调地线性递增. 该结果可提供实验操作一定的指导: 即反应中保持高的单体通量, 可以同时实现产物聚合物较长的平均链长和较低的分散性, 有利于制备性能优异的改性材料.

图6 接枝链的分散性 D 与单体通过透析膜的平均通量 $\langle \text{flux} \rangle$ 之间的依赖关系. 插图: 接枝链的平均链长 $\langle N \rangle$ 与单体平均通量之间的依赖关系(网络版彩图)

Figure 6 The dependence of the grafted chain dispersity D on the averaged monomer flux that crossing the dialysis membrane $\langle \text{flux} \rangle$. Inset: the dependence of the mean chain length $\langle N \rangle$ on the averaged monomer flux that crossing the dialysis membrane (color online).

4 结论

本文采用布朗动力学方法模拟研究了grafting-through技术接枝聚合物刷过程中的主控因素. 模拟研究从微观动力学角度阐明了在grafting-through反应中, 单体粒子通过透析膜可以提高接枝基底附近的单体浓度, 从而导致grafting-through中特有的链增长趋同化效应, 进而得到较低分散性的产物聚合物刷. 引发效率在grafting-through反应中可以显著提高, 因此产物接枝密度相比grafting-from有明显增大. 聚合物刷产物的分子量分布呈现泊松分布形状, 是上述链增长趋同化效应的结果. 模拟研究还表明, 反应中保持高的单体通量, 可以同时实现产物聚合物较长的平均链长和较低的分散性, 有利于制备性能优异的改性材料. 该研究对深入理解grafting-through接枝过程的动力学主控因素, 更好地调控实验工艺并发展改进方案, 促进grafting-through技术推广应用具有一定的理论指导意义.

参考文献

- 1 Milner ST. *Science*, 1991, 251: 905–914
- 2 Klein J, Kumacheva E, Mahaiu D, Perahia D, Fetters LJ. *Nature*, 1994, 370: 634–636

- 3 Barbey R, Lavanant L, Paripovic D, Schüwer N, Sugnaux C, Tugulu S, Klok HA. *Chem Rev*, 2009, 109: 5437–5527
- 4 Sui X, Zapotoczny S, Benetti EM, Schön P, Vancso GJ. *J Mater Chem*, 2010, 20: 4981–4993
- 5 Zdyrko B, Luzinov I. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 859–869
- 6 Kim JB, Bruening ML, Baker GL. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7616–7617
- 7 Zoppe JO, Ataman NC, Mocny P, Wang J, Moraes J, Klok HA. *Chem Rev*, 2017, 117: 1105–1318
- 8 Milchev A, Wittmer JP, Landau DP. *J Chem Phys*, 2000, 112: 1606–1615
- 9 Matyjaszewski K, Miller PJ, Shukla N, Immaraporn B, Gelman A, Luokala BB, Siclován TM, Kickelbick G, Vallant T, Hoffmann H, Pakula T. *Macromolecules*, 1999, 32: 8716–8724
- 10 Mohammadi Sejoubsari R, Martinez AP, Kutes Y, Wang Z, Dobrynin AV, Adamson DH. *Macromolecules*, 2016, 49: 2477–2483
- 11 Vy NCH, Liyanage CD, Williams RML, Fang JM, Kerns PM, Schniepp HC, Adamson DH. *Macromolecules*, 2020, 53: 10278–10288
- 12 Flory PJ. *J Chem Phys*, 1942, 10: 51–61
- 13 Anderson JA, Travesset A. *Macromolecules*, 2006, 39: 5143–5151
- 14 Pastorino C, Binder K, Kreer T, Müller M. *J Chem Phys*, 2006, 124: 064902
- 15 Liu H, Li M, Lu ZY, Zhang ZG, Sun CC. *Macromolecules*, 2009, 42: 2863–2872
- 16 Allen MP, Tildesley DJ. *Computer Simulation of Liquids*. New York: Oxford University Press, 1987
- 17 Zhu YL, Liu H, Li ZW, Qian HJ, Milano G, Lu ZY. *J Comput Chem*, 2013, 34: 2197–2211
- 18 Liu H, Zhu YL, Lu ZY, Müller-Plathe F. *J Comput Chem*, 2016, 37: 2634–2646
- 19 Swope WC, Andersen HC, Berens PH, Wilson KR. *J Chem Phys*, 1982, 76: 637–649
- 20 Liu H, Li M, Lu ZY, Zhang ZG, Sun CC, Cui T. *Macromolecules*, 2011, 44: 8650–8660
- 21 Magda JJ, Tirrell M, Davis HT. *J Chem Phys*, 1985, 83: 1888–1901
- 22 Xue YH, Quan W, Liu XL, Han C, Li H, Liu H. *Macromolecules*, 2017, 50: 6482–6488
- 23 Liu H, Xue YH, Zhu YL, Gu FL, Lu ZY. *Macromolecules*, 2020, 53: 6409–6419

Preparation of polymer brushes with low dispersity and high grafting density *via* grafting-through method

Yaohong Xue¹, Yuannan Huang¹, Minwei He¹, Hui Lu^{2*}, Hong Liu^{2*}

¹ Information Science School, Guangdong University of Finance and Economics, Guangzhou 510320, China

² Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China

*Corresponding authors (email: lu17852237057@163.com; hongliu@m.scnu.edu.cn)

Abstract: Grafting-through is a new surface modification technique. This technique can avoid the disadvantages of the conventional grafting-from and grafting-to method, and prepare the polymer brushes with simultaneously high grafting density and low dispersity. In this study we use Brownian dynamics simulation method to investigate the controlling factors in the preparation of polymer brushes *via* grafting-through method. Based on a microscopic reaction kinetics analysis, we discover a special synchronized effect of the chain growth during the grafting-through process. This effect may be the main reason that the polymer brushes can maintain low dispersity. We also find that the grafting efficiency can be greatly promoted and the molar mass distributions show Poisson-form shape. The study also indicates that it is possible to obtain the polymer brushes with quite long chain length and low dispersity only if the monomer flux is maintained with a high level, which is beneficial to prepare the surface grafted materials with ideal performance. This work is helpful for in-depth understanding the controlling factors in the grafting-through process, and further extending its potential application in relevant fields in the future.

Keywords: graft, grafting-through, grafting density, dispersity

doi: [10.1360/SSC-2021-0117](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0117)