



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102603362 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210019131. 5

C08L 67/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 01. 20

C08G 81/00 (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 杨木泉 毛骏 董志鑫 王大鹏
姬相玲

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C04B 41/52 (2006. 01)

C03C 17/28 (2006. 01)

C08J 7/12 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种嵌段聚合物刷的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种嵌段聚合物刷的制备方法,包括:a) 将表面羟基修饰的基底浸入 γ - 巯丙基三甲氧基硅烷溶液中,得到接枝有 γ - 巯丙基硅烷基底;b) 在所述接枝有 γ - 巯丙基硅烷基底表面涂覆乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷与光引发剂的混合溶液,进行第一次紫外光辐照,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应,得到接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷的聚合物刷;c) 在所述接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷表面涂覆单巯基封端的聚乙二醇溶液,进行第二次紫外光辐照,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应,得到聚二甲基硅氧烷-b- 聚乙二醇嵌段聚合物刷。本发明提供的刺激响应性嵌段聚合物刷的制备方法条件温和,不用重金属盐催化剂保护环境。

1. 一种嵌段聚合物刷的制备方法,其特征在于,包括:
 - a) 将表面羟基修饰的基底在巯基改性溶液中浸泡,在基底上引入巯基;
 - b) 在表面含有巯基的基底上涂覆乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷与光引发剂的混合溶液,进行第一次紫外光辐照,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应,得到接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷的聚合物刷;
 - c) 在所述接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷表面涂覆单巯基封端的聚乙二醇溶液,进行第二次紫外光辐照,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应,得到聚二甲基硅氧烷-b-聚乙二醇嵌段聚合物刷。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述光引发剂为安息香双甲醚。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤a)中的基底为硅片、玻片或聚酯片。
4. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述 γ -巯丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液浓度为5mM-20mM。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述聚合物刷上聚二甲基硅氧烷-b-聚乙二醇嵌段的接枝率为0.16chains/nm²。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤a)具体为:
 - a1) 将基底浸入浓硫酸和双氧水的混合溶液中,得到表面羟基修饰的基底;
 - a2) 将所述表面羟基修饰的基底浸入 γ -巯丙基二甲氧基硅烷的甲苯溶液中30-60min,得到表面含有巯基的基底。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤b)具体为:
 - b1) 将乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷及安息香双甲醚溶于甲苯中形成溶液;其中聚二甲基硅氧烷和安息香双甲醚的重量分数分别为10%和0.1%;
 - b2) 将步骤b1)制备的溶液旋涂于步骤a)中制备的基底上形成薄膜,并进行第一次紫外光辐照1~20min,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应;得到表面接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷的基底;
 - b3) 用甲苯和丙酮冲洗步骤b2)制备的基底,氮气吹干,得到乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述第一次紫外光辐照的时间为15min。
9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤c)具体为:
 - c1) 将单巯基封端的聚乙二醇及安息香双甲醚溶于二氯甲烷形成溶液;其中聚乙二醇和安息香双甲醚的重量分数分别为10%和0.1%;
 - c2) 将步骤c1)制备的溶液旋涂于步骤b)中制备聚合物刷上,形成一层薄膜;进行第二次紫外光辐照10-100min;引发巯基与乙烯基进行点击化学反应;得到表面接枝有聚二甲基硅氧烷-b-聚乙二醇的基底;
 - c3) 用二氯甲烷和丙酮冲洗步骤c2)得到的基底,氮气吹干,得到聚二甲基硅氧烷-b-聚乙二醇嵌段聚合物刷。
10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述第二次紫外光辐照的时间为50~90min。

一种嵌段聚合物刷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物合成领域,具体涉及一种嵌段聚合物刷的制备方法。

背景技术

[0002] 聚合物刷是指聚合物分子链的一端连接于基底表面或界面而形成的一种特殊的高分子结构,它是研究许多实际高分子体系的典型模型,如:聚合物胶束,吸附或接枝在液液、液气、固液界面的嵌段共聚物,接枝到基底表面的聚合物等。而具有刺激响应性聚合物刷是指聚合物刷在一定的外界条件(如光、温度、溶剂、电场、磁场、应力等)刺激下能够做出响应变化,聚合物链的构象发生改变从而使表面性质如表面润湿性、摩擦性、粘接性、吸附性等发生变化。刺激响应性聚合物刷有着非常广泛的用途,在胶体粒子的稳定、药物输送、蛋白的识别和可逆吸附、微流芯片、化学传感器等领域有重要的应用。

[0003] 目前,制备嵌段聚合物刷主要有“接枝到表面”和“从表面接枝”两种方法。“接枝到表面”方法是指在适当的条件下,带有功能端基的聚合物链与基底表面的功能基团发生反应,从而将聚合物链接枝到基底表面。该方法较为简便,但是最终由于空间位阻和端基的反应活性的影响使接枝的聚合物链的密度较低(一般小于 $0.1\text{chains}/\text{nm}^2$)。

[0004] “从表面接枝”方法是指聚合物单体通过共价键和在表面的引发剂引发聚合,形成接枝到表面的聚合物链。该方法主要有几种聚合手段:活性开环聚合、活性阴离子聚合、活性阳离子聚合、开环歧化聚合、氮氧调控聚合、可逆加成-断裂链转移自由基聚合、原子转移自由基聚合。因该方法通过单体聚合反应,有效克服了空间位阻,所以,通常能达到较高的接枝密度。但该方法的反应过程较繁琐,且反应条件比较苛刻,如:用得较多的原子转移自由基聚合方法要在无氧及重金属铜盐存在条件下引发聚合(Langmuir, 2007, 23, 8957; Langmuir, 2007, 23, 1443)。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题在于提供一种条件温和,不需要重金属盐的具有刺激响应性的嵌段聚合物刷的制备方法。

[0006] 为了解决以上技术问题,本发明提供了一种嵌段聚合物刷的制备方法,包括:

[0007] a) 将表面羟基修饰的基底在巯基改性溶液中浸泡,在基底上引入巯基;

[0008] b) 在表面含有巯基的基底上涂覆乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷与光引发剂的混合溶液,进行第一次紫外光辐照,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应,得到接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷的聚合物刷;

[0009] c) 在所述接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷表面涂覆单巯基封端的聚乙二醇溶液,进行第二次紫外光辐照,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应,得到聚二甲基硅氧烷-b-聚乙二醇嵌段聚合物刷。

[0010] 优选的,所述光引发剂为安息香双甲醚。

[0011] 优选的,步骤 a) 中的基底为硅片、玻片或聚酯片。

[0012] 优选的,所述 γ - 硫丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液浓度为 5mM-20mM。

[0013] 优选的,所述聚合物刷上聚二甲基硅氧烷 -b- 聚乙二醇嵌段的接枝率为 0.16chains/nm²。

[0014] 优选的,步骤 a) 具体为:

[0015] a1) 将基底浸入浓硫酸和双氧水的混合溶液中,得到表面羟基修饰的基底;

[0016] a2) 将所述表面羟基修饰的基底浸入 γ - 硫丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液中 30-60min,得到表面含有巯基的基底。

[0017] 优选的,步骤 b) 具体为:

[0018] b1) 将乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷及安息香双甲醚溶于甲苯中形成溶液;其中聚二甲基硅氧烷和安息香双甲醚的重量分数分别为 10%和 0.1%;

[0019] b2) 将步骤 b1) 制备的溶液旋涂于步骤 a) 中制备的基底上形成薄膜,并进行第一次紫外光辐照 1 ~ 20min,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应;得到表面接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷的基底;

[0020] b3) 用甲苯和丙酮冲洗步骤 b2) 制备的基底,氮气吹干,得到乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷。

[0021] 优选的,所述第一次紫外光辐照的时间为 15min。

[0022] 优选的,步骤 c) 具体为:

[0023] c1) 将单巯基封端的聚乙二醇及安息香双甲醚溶于二氯甲烷形成溶液;其中聚乙二醇和安息香双甲醚的重量分数分别为 10%和 0.1%;

[0024] c2) 将步骤 c1) 制备的溶液旋涂于步骤 b) 中制备聚合物刷上,形成一层薄膜;进行第二次紫外光辐照 10-100min;引发巯基与乙烯基进行点击化学反应;得到表面接枝有聚二甲基硅氧烷 -b- 聚乙二醇的基底;

[0025] c3) 用二氯甲烷和丙酮冲洗步骤 c2) 得到的基底,氮气吹干,得到聚二甲基硅氧烷 -b- 聚乙二醇嵌段聚合物刷。

[0026] 优选的,所述第二次紫外光辐照的时间为 50 ~ 90min。

[0027] 本发明提供了一种嵌段聚合物刷的制备方法,包括:a) 将表面羟基修饰的基底在巯基改性溶液中浸泡,在基底上引入巯基;b) 在表面含有巯基的基底上涂覆乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷与光引发剂的混合溶液,进行第一次紫外光辐照,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应,得到接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷的聚合物刷;c) 在所述接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷表面涂覆单巯基封端的聚乙二醇溶液,进行第二次紫外光辐照,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应,得到聚二甲基硅氧烷 -b- 聚乙二醇嵌段聚合物刷。本发明提供的制备方法,是以“表面接枝”方法制备聚合物刷,在有羟基修饰的基底上通过乙烯基与巯基之间的点击化学反应,接枝聚二甲基硅氧烷以及聚乙二醇。使用紫外光引发聚合,不需要使用重金属盐引发剂,减少了反应对环境的污染;而且本发明提供的制备方法的反应机理是乙烯基和巯基的点击化学反应,乙烯基与巯基能够迅速的结合,不需要高温高压等条件,常温下就可聚合,条件较温和;另外,本发明提供的制备方法选用的是聚二甲基硅氧烷 -b- 聚乙二醇嵌段聚合物,分子链中的两个嵌段中均具有对外界刺激如温度、pH 值等敏感的官能团,所以本发明制备的聚合物刷具有刺激响应性。

具体实施方式

[0028] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点而不是对本发明专利要求的限制。

[0029] 本发明提供了一种嵌段聚合物刷的制备方法,包括:

[0030] a) 将表面羟基修饰的基底在巯基改性溶液中浸泡,在基底上引入巯基;

[0031] b) 在表面含有巯基的基底上涂覆乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷与光引发剂的混合溶液,进行第一次紫外光辐照,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应,得到接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷的聚合物刷;

[0032] c) 在所述接枝有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷表面涂覆单巯基封端的聚乙二醇溶液,进行第二次紫外光辐照,引发巯基与乙烯基进行点击化学反应,得到聚二甲基硅氧烷-b-聚乙二醇嵌段聚合物刷。

[0033] 本发明为了得到接枝密度较高的,刺激响应性好的聚合物刷,所以使用了“从表面接枝”这种方法,通过单体聚合反应,有效克服了空间位阻。在此基础上使用点击化学反应的原理,将聚二甲基硅氧烷与聚乙二醇在基底上反应,形成嵌段聚合物刷。

[0034] 点击化学反应是指选用易得原料,通过可靠、高效而又具选择性的化学反应来实现碳杂原子连接(C-X-C),低成本、快速合成大量新化合物的合成方法。其核心是利用一系列可靠的、模块化的反应生成含杂原子化合物。这些反应通常具有如下特征:(1) 所用原料易得;(2) 反应操作简单,条件温和,对氧、水不敏感;(3) 产物收率高、选择性好;(4) 产物易纯化、后处理简单。在此基础上,本发明人通过研究发现,巯基和乙烯基具有很好的反应活性,转化率较高在紫外光辐照引发下,能够快速的聚合,条件温和。而相比较巯基和乙烯基分别与其他化合物反应则不能满足聚合速度快,反应条件温和的要求。所以本发明人以此认为巯基与乙烯基的反应液属于点击化学反应范畴,具有点击化学反应的特点。

[0035] 按照本发明,制备聚合物刷必须要先进行基底的制备。首先将基底进行羟基修饰。本发明使用的基底优选为硅片、玻片或聚酯片;更优选为硅片。将硅片在硫酸和双氧水的混合溶液中浸泡,使双氧水分解后得到的羟基接枝在硅片上,得到羟基修饰的基底。按照本发明,所述硫酸与所述双氧水按体积比为5~7:3~5混合制备混合溶液。

[0036] 在所述制备好的羟基修饰的基底上引入巯基,方法具体为,将所述制备好的羟基修饰的基底在 γ -巯丙基三甲氧基硅烷溶液中浸泡30~60min,更有选为30-50min,最优选为35~45min。浸入 γ -巯丙基三甲氧基硅烷溶液的目的是为了在羟基修饰的基底上引入巯基;而 γ -巯丙基三甲氧基硅烷中的甲氧基与羟基反应,羟基失去氢原子,甲氧基与硅原子键能减弱断开并与氢原子结合生成甲醇,而硅原子与失去氢原子的氧原子结合,牢固的将 γ -巯丙基通过硅原子连接在所述羟基修饰的基底上。按照本发明,所述 γ -巯丙基三甲氧基硅烷溶液优选为 γ -巯丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液,所述 γ -巯丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液的浓度优选为5mM-20mM,更有选为5mM-10mM,最优选为5mM~6mM。按照本发明,还包括将所述表面接枝有 γ -巯丙基硅烷的基底用氮气在25℃下吹干。

[0037] 为了得到具有高效刺激响应性的嵌段聚合物刷,本发明使用具有对环境变化敏感的聚硅氧烷化合物以及聚二醇类化合物作为接枝单体。所述聚硅氧烷化合物优选为聚二甲基硅氧烷,而为了与巯基发生点击化学反应,用乙烯基将聚二甲基硅氧烷封端,且两段均具

有乙烯基。而由于本发明使用的是紫外光辐照,所以需要在反应体系中添加少量的光引发剂。按照本发明,所述光引发剂优选为安息香双甲醚。

[0038] 按照本发明,将所述安息香双甲醚与乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷溶解在有机溶剂中,优选溶解在甲苯中。所述安息香双甲醚在溶液中的质量百分比优选为 0.05%~0.2%,所述乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷的质量百分比优选为 5%~15%,更优选为 8%~12%。配置好安息香双甲醚与乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷的甲苯溶液后,将所述甲苯溶液涂覆在所述基底的具有 γ -巯丙基硅烷的一侧,形成涂膜后,将形成涂膜的基底进行第一次紫外光辐照。在安息香双甲醚的作用下,乙烯基与巯基开始发生点击化学反应,将所述乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷通过 Si-S-C 键连接在所述基底上,得到聚二甲基硅氧烷聚合物刷。按照本发明,所述第一次紫外光辐照的波长优选为 350nm~370nm,辐照时间优选为 1~20min,更有选为 1~15min,最优选为。按照本发明,还包括将所述聚二甲基硅氧烷聚合物刷用甲苯或丙酮冲洗。

[0039] 通过上述步骤制备的聚合物刷已经具有了 6~7nm 的厚度,接枝率达到 0.1~0.16chains/nm²。且所述聚合物刷上具有乙烯基封端。

[0040] 按照本发明,所述聚二醇类化合物优选为聚乙二醇,为了使聚乙二醇与聚二甲基硅氧烷反应,所以使用巯基封端的聚乙二醇与所述未反应的聚二甲基硅氧烷上的乙烯基发生点击化学反应。按照本发明,所述巯基封端的聚乙二醇可以是单巯基封端,还可以是双巯基封端。本发明优选为单巯基封端。将所述单巯基封端的聚乙二醇与光引发剂混合在有机溶剂中制备成混合溶液,所述有机溶剂优选为甲苯,所述光引发剂优选为安息香双甲醚。所述安息香双甲醚在甲苯溶液中的质量百分比优选为 0.05%~0.2%,所述单巯基封端的聚乙二醇在甲苯溶液中的质量百分比优选为 5%~15%,更优选为 8%~12%。

[0041] 按照本发明,配置好安息香双甲醚与单巯基封端的聚乙二醇的甲苯溶液后,将该甲苯溶液涂覆在所述聚二甲基硅氧烷聚合物刷具有乙烯基封端的一侧,形成涂膜,并对所述涂膜进行第二次紫外光辐照。在安息香双甲醚的作用下,乙烯基与巯基开始发生点击化学反应,将单巯基封端的聚乙二醇通过 C-S-C 键接枝到所述聚合物刷上,形成聚二甲基硅氧烷-b-聚乙二醇嵌段聚合物刷。按照本发明,所述第二次紫外光辐照的波长优选为 350nm~370nm,辐照时间优选为 10~100min,更有选为 10~90min,最优选为 60~90min。按照本发明,还包括将所述聚二甲基硅氧烷-b-聚乙二醇嵌段聚合物刷用甲苯或丙酮冲洗。

[0042] 通过上述步骤制备的嵌段聚合物刷已经具有了 10~12nm 的厚度,接枝率达到 0.1~0.16chains/nm²。

[0043] 本发明利用巯基和乙烯基点击化学反应优势,将含有乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷和安息香双甲醚的甲苯溶液,先与经过 γ -巯丙基三甲氧基硅烷改性的硅片反应(在 365nm 紫外光下辐照一段时间)。然后,将上述制得的硅片与含有单巯基封端的聚乙二醇和安息香双甲醚的二氯甲烷溶液反应(在 365nm 紫外光下辐照一段时间)。第一步在硅片上接枝聚二甲基硅氧烷,乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷与巯基封端的硅片在 365nm 紫外光辐照下发生巯基乙烯基点击化学反应;第二步接枝反应是上述聚二甲基硅氧烷修饰的硅片与巯基封端的聚乙二醇在 365nm 紫外光辐照下发生巯基乙烯基点击化学反应。反应效率较高,能够达到接枝率 0.16chains/nm²,并且该反应在空气气氛下操作简单,没有金属盐存在,对

环境友好。

[0044] 以下为本发明提供的具体实施例,详细阐述本发明方案:

[0045] 实施例 1:

[0046] (1) 硅片表面的巯基改性。

[0047] 将体积比为 7 : 3 的硫酸和双氧水处理后的硅片置于 Shlenk 瓶中,并加入 30mL 摩尔浓度为 5mM 的 γ -巯丙基三甲氧基硅烷,40min 后取出硅片,用甲苯和乙醇或丙酮反复冲洗,氮气吹干。

[0048] (2) 将双乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷及安息香双甲醚溶于甲苯中形成溶液,其中聚二甲基硅氧烷和安息香双甲醚的重量分数分别为 10% 和 0.1%。将上述溶液旋涂于步骤 (1) 中制备的基底上,形成一层薄膜。将其置于 365nm 紫外光辐照下反应 5min。最后,用甲苯和丙酮反复冲洗聚二甲基硅氧烷聚合物刷,氮气吹干,得到乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷。

[0049] (3) 将单巯基封端的聚乙二醇及安息香双甲醚溶于二氯甲烷形成溶液,其中聚乙二醇和安息香双甲醚的重量分数分别为 10% 和 0.1%。将上述溶液旋涂于步骤 (2) 中制备的聚二甲基硅氧烷聚合物基底,形成一层薄膜。将其置于 365nm 紫外光辐照下反应 60min。最后,用二氯甲烷和丙酮反复冲洗该基底,氮气吹干,得到聚二甲基硅氧烷 -b- 聚乙二醇嵌段聚合物刷,厚度为 9.8nm。

[0050] 通过椭偏仪原位观察测得聚合物刷厚度,所用拟合软件为椭偏仪内置软件。接枝率的计算是根据公式 $\sigma = h \rho N_A / M_n$ 计算;其中 h 为聚合物刷的厚度, ρ 为聚合物本体的密度, N_A 为阿伏伽德罗常数, M_n 为聚合物的数均分子量。

[0051] 实施例 2:

[0052] (1) 硅片表面的巯基改性。

[0053] 将体积比为 7 : 3 的硫酸和双氧水处理后的硅片置于 Shlenk 瓶中,并加入 30ml 摩尔浓度为 10mM 的 γ -巯丙基三甲氧基硅烷,40min 后取出硅片,用甲苯和乙醇反复冲洗,再用氮气吹干。

[0054] (2) 将乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷及安息香双甲醚溶于甲苯中形成溶液,其中聚二甲基硅氧烷和安息香双甲醚的重量分数分别为 10% 和 0.1%。将上述溶液旋涂于步骤 (1) 中制备的硅片上,形成一层薄膜。将其置于 365nm 紫外光辐照下反应 10min。最后,用甲苯和丙酮反复冲洗聚二甲基硅氧烷基底,氮气吹干,得到乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷。

[0055] (3) 将单巯基封端的聚乙二醇及安息香双甲醚溶于二氯甲烷形成溶液,其中聚乙二醇和安息香双甲醚的重量分数分别为 10% 和 0.1%。将上述溶液旋涂于步骤 (2) 中制备的聚二甲基硅氧烷聚合物基底,形成一层薄膜。将其置于 365nm 紫外光辐照下反应 70min。最后,用二氯甲烷和丙酮反复冲洗该基底,氮气吹干,得到聚二甲基硅氧烷 -b- 聚乙二醇嵌段聚合物刷,使用实施例 1 的方法检测制得的聚合物刷厚度为 10.2nm。

[0056] 实施例 3:

[0057] (1) 硅片表面的巯基改性。

[0058] 将体积比为 7 : 3 的硫酸和双氧水处理后的硅片置于 Shlenk 瓶中,并加入 30ml 摩尔浓度为 20mM 的 γ -巯丙基三甲氧基硅烷,50min 后取出硅片,用甲苯和乙醇反复冲洗,

氮气吹干。

[0059] (2) 将乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷及安息香双甲醚溶于甲苯中形成溶液,其中聚二甲基硅氧烷和安息香双甲醚的重量分数分别为 10%和 0.1%。将上述溶液旋涂于步骤(1)中制备的硅片上,形成一层薄膜。将其置于 365nm 紫外光辐照下反应 13min。最后,用甲苯和丙酮反复冲洗聚二甲基硅氧烷基底,氮气吹干,得到乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷。

[0060] (3) 将单巯基封端的聚乙二醇及安息香双甲醚溶于二氯甲烷形成溶液,其中聚乙二醇和安息香双甲醚的重量分数分别为 10%和 0.1%。将上述溶液旋涂于步骤(2)中制备的聚二甲基硅氧烷聚合物基底,形成一层薄膜。将其置于 365nm 紫外光辐照下反应 80min。最后用二氯甲烷和丙酮反复冲洗该基底,再用氮气吹干,得到聚二甲基硅氧烷 -b- 聚乙二醇嵌段聚合物刷,使用实施例 1 的方法检测制得的聚合物刷厚度为 9.2nm。

[0061] 实施例 4:

[0062] (1) 硅片表面的巯基改性。

[0063] 将体积比为 7 : 3 的硫酸和双氧水处理后的硅片置于 Shlenk 瓶中,并加入 30ml 摩尔浓度为 20mM 的 γ -巯丙基三甲氧基硅烷,60min 后取出硅片,用甲苯和乙醇反复冲洗,氮气吹干。

[0064] (2) 将乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷及安息香双甲醚溶于甲苯中形成反应液,其中聚二甲基硅氧烷和安息香双甲醚的重量分数分别为 10%和 0.1%。将该反应液旋涂于步骤(1)中制备的硅片上,形成一层薄膜。将其置于 365nm 紫外光辐照下反应 15min。最后,用甲苯和丙酮反复冲洗聚二甲基硅氧烷基底,氮气吹干,得到乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷。

[0065] (3) 将单巯基封端的聚乙二醇及安息香双甲醚溶于二氯甲烷形成溶液,其中聚乙二醇和安息香双甲醚的重量分数分别为 10%和 0.1%。将上述溶液旋涂于步骤(2)中制备的聚二甲基硅氧烷聚合物基底,形成一层薄膜。将其置于 365nm 紫外光辐照下反应 90min。最后,用二氯甲烷和丙酮反复冲洗该基底,氮气吹干,得到聚二甲基硅氧烷 -b- 聚乙二醇嵌段聚合物刷,使用实施例 1 的方法检测制得的聚合物刷厚度为 9.8nm。

[0066] 实施例 5:

[0067] (1) 硅片表面的巯基改性。

[0068] 将体积比为 7 : 3 的硫酸和双氧水处理后的硅片置于 Shlenk 瓶中,并加入 30ml 摩尔浓度为 5mM 的 γ -巯丙基三甲氧基硅烷,40min 后取出硅片,用甲苯和乙醇反复冲洗,氮气吹干。

[0069] (2) 将乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷及安息香双甲醚溶于甲苯中形成反应液,其中聚二甲基硅氧烷和安息香双甲醚的重量分数分别为 10%和 0.1%。将该反应液旋涂于步骤(1)中制备的硅片上,形成一层薄膜。将其置于 365nm 紫外光辐照下反应 15min。最后,用甲苯和丙酮反复冲洗聚二甲基硅氧烷基底,氮气吹干,得到乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物刷。

[0070] (3) 将单巯基封端的聚乙二醇及安息香双甲醚溶于二氯甲烷形成溶液,其中聚乙二醇和安息香双甲醚的重量分数分别为 10%和 0.1%。将上述溶液旋涂于步骤(2)中制备的聚二甲基硅氧烷聚合物基底,形成一层薄膜。将其置于 365nm 紫外光辐照下反应 90min。

最后,用二氯甲烷和丙酮反复冲洗该基底,氮气吹干,得到聚二甲基硅氧烷-b-聚乙二醇嵌段聚合物刷,使用实施例 1 的方法检测制得的聚合物刷厚度为 11.2nm。

[0071] 由以上实施例可以得知,本发明以双乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷和单巯基封端的聚乙二醇为原料,在光引发剂安息香双甲醚存在下,通过紫外光辐照,与羟基修饰的硅片表面发生巯基乙烯基点击化学反应,从而得到具有较高接枝密度的聚二甲基硅氧烷-b-聚乙二醇嵌段聚合物刷。

[0072] 以上对本发明提供的一种嵌段聚合物刷的制备方法进行了详细的介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。