

·研究简报·

规整链球型含 C_{60} 聚苯乙烯的亲水化修饰及其在水中的自组装*

张炜程 黎淳昭 魏柳荷 周 鹏 杜福胜 李子臣 李福绵**

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 链球型含 C_{60} 聚合物, 亲水化修饰, 自组装, 胶束, 透射电镜

C_{60} 作为碳的第三种同素异型体, 一经发现就为当今科学研究所关注. 其独特的光学、电学性能吸引了许多化学工作者的不懈努力, 以探索其在化学、材料科学等领域的应用. 精确的化学修饰不仅是改善其较差的溶解和加工性能的主要途径之一, 而且更能提供规整的结构, 以利于对其性能的深入研究.

最近, 我们探索出一种制备规整链球型含 C_{60} 聚合物的新方法, 即在原子转移自由基聚合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) 条件下将具有卤素末端基反应活性的具有设计分子量链状聚合物分子与大过量的 C_{60} 反应, 来合成一系列的链球型含 C_{60} 规整聚合物^[1-3], 如 C_{60} -PS, C_{60} -PMMA, 和 C_{60} -PHEA. 这一类链球形规整聚合物可以视为特殊形式的嵌段共聚物, 因为 C_{60} 可以视为具有 60 个碳原子的构象极端紧缩的链段. 它们在溶剂中由于 C_{60} 球的强疏溶剂性而发生聚集. 通过光散射研究发现其在 THF 中会像一般的两亲性大分子在水中一样, 呈现单个链球型分子与纳米级聚集体之间的动态平衡^[4]. 众所周知, C_{60} 球本身还可以进行化学修饰以引入各种功能基团. 本文利用 2-氨基乙磺酸中的伯胺基与 C_{60} 的双键进行加成反应得到亲水化修饰的规整含 C_{60} 链球型两亲大分子, 并且初步研究了其在水中的自组装行为.

C_{60} -PS 按照文献[1]方法合成, 根据 GPC 测量结果, 聚苯乙烯链数均分子量 $M_n = 4722$, 相当于约 45 个重复单元, 其多分散指数 $PDI = 1.41$. 2-氨基乙磺酸 (Taurine, 牛磺酸, $NH_2CH_2CH_2SO_3H$), 四丁基溴化铵 (TBAB) 均为 Aldrich 公司产品, 未经纯化直接使用. 其他溶剂与试剂按照常规方法纯

化.

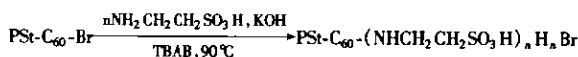
凝胶渗透色谱采用 Waters 401 型仪器测定分子量及其分布, 单分散线形聚苯乙烯为标准物, 用 Millenium 32 软件处理数据, THF 为淋出液, 流速设定为 1 mL/min; 使用示差检测器. 紫外-可见光谱 (UV-Vis spectrometer) 在 Cary-1E (Varian 公司生产) 上测定. 透射电子显微镜 (TEM) 为 JEM-100 CXII 型仪器, 加速电压为 100 kV. 将铜网用 Formavar 膜覆盖后真空喷碳处理, 然后浸入待测样品水溶液中, 5 min 后取出晾干用于电镜观察.

按照摩尔比 1:36 将 C_{60} -PS 和 TBAB 溶于 10 mL PhCl 后加至 Schlenk 管中. 另外按照摩尔比 1:1.05 将牛磺酸和 KOH 溶于 10 mL 去离子水中, 待 pH 为 10 时在 N_2 保护下迅速加至 Schlenk 管, 这时体系分为水层和氯苯两层. 以“液氮冷冻-真空抽气-再加热溶解”的方法循环三次以除尽体系中的痕量氧气. 封管, 在 90℃ 水浴中反应 72 h. 此后以旋转蒸发除去水和氯苯并以少量 THF 溶解. 离心后将上层清液滴入大量甲醇中沉淀, 经真空干燥后得浅黄色粉末产物. 用 THF 为溶剂, 无水甲醇为沉淀剂反复纯化产物. 最终产率 51%.

以浊度法研究了加水过程中经亲水化修饰所得规整链球形大分子的聚集过程. 取 2 mL 10 mg/mL 样品的 THF 溶液加至石英池中. 在搅拌下用微量注射器逐次滴加去离子水, 搅拌 2 min 后立即测定其在 550 nm 处的透射率. 重复以上过程, 直至所加水量达到约 1 mL 为止. 将制得的溶液经透析后用于 TEM 实验以观察其在水中的最终聚集形态. 通常的样品需要用重金属化合物进行负性染色以增强对比和观察效果, 但是本样品中 C_{60} 自身较高的电子密度足以形成清晰的反差,

故不经染色也可以直接作 TEM 观察^[5]。

牛磺酸为水溶性,其 $pK_{a1} = 1.5$, $pK_{a2} = 8.74$ 。在碱性条件下可以游离出脂肪伯胺基而很容易与 C₆₀ 发生加成反应^[6]。但由于牛磺酸只能溶于水和低分子量的醇类如甲醇和乙醇,而这些有限的溶剂又都是 C₆₀-PS 的不良溶剂,因此在通常条件下反应难以进行。故藉用类似“相转移催化”的方法,即将这两种反应物分别溶于互不相溶的水和氯苯中,通过相转移催化剂 TBAB 两亲性作用使牛磺酸从水相进入其不溶的有机相中与 C₆₀-PS 反应。反应式 1 给出了该反应的方程式。



Scheme 1 Hydrophilic modification of C₆₀-PS with taurine

图 1 比较了亲水修饰前后聚合物样品的 GPC 谱图。可以看到,平均分子量有一定程度的增加,而分子量分布基本保持不变。这说明在 C₆₀ 球表面引进的亲水基团并未显著增大链球型大分子在 THF 中的表观流体力学体积。

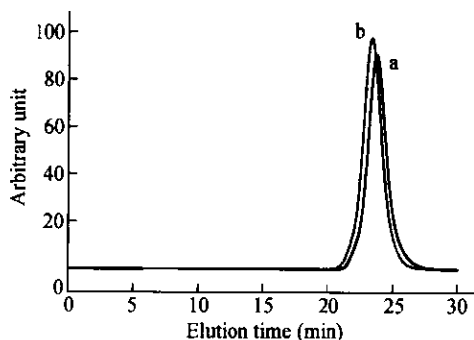


Fig. 1 GPC profiles of C₆₀-PS (a) and taurine-modified C₆₀-PS(b)

采用端基滴定分析方法,我们求得平均每个链球型分子的 C₆₀ 上接入了约 11 个 2-氨基乙磺酸。图 2 给出了用 2-氨基乙磺酸亲水化修饰前后 C₆₀-PS 在 THF 溶液中的紫外光谱图。在 C₆₀-PS 的紫外光谱中,强度最大的 253 nm 峰为聚苯乙烯链上苯环的特征吸收峰,293 nm 和 330 nm 处的两个峰为 C₆₀ 的特征吸收峰。值得注意的是,在 405 nm 处存在一个肩峰,而这与文献报道的 415~430 nm C₆₀ 单取代的特征紫外吸收峰颇为接近^[7];此外,对比两条曲线可以发现以 550 nm 为中心有一个弱宽峰,而这正是单取代 C₆₀ 区别于纯 C₆₀ 和多取代 C₆₀ 衍生物的重要特征。当 C₆₀-PS 用牛磺酸亲水

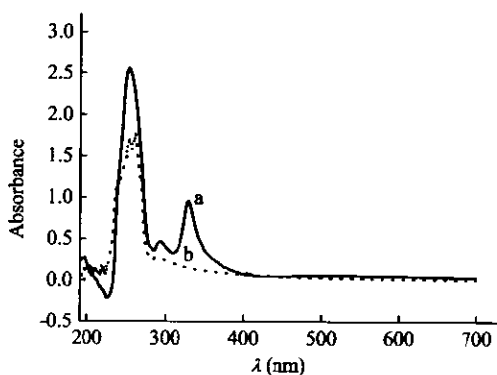


Fig. 2 UV-Vis spectra of C₆₀-PS(a) and taurine-modified C₆₀-PS(b)

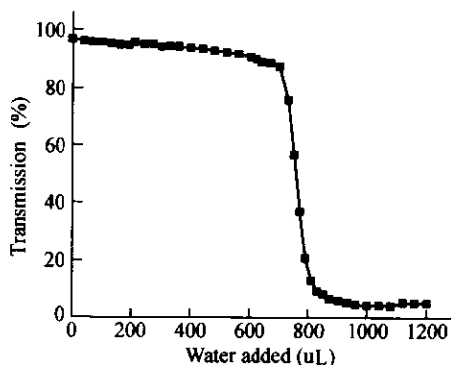


Fig. 3 Aggregation of taurine-modified C₆₀-PS monitored by UV-Vis spectrum (working wavelength was set at 550 nm)

化修饰后,其紫外谱图上除了聚苯乙烯主链上苯环的特征峰得以保留外,所有 C₆₀ 的峰,不论是 C₆₀ 本身还是其单加成衍生物的峰,几乎完全消失。这就证明了在链球形分子上的确已经加上了相当多的氨基磺酸。

近年来,嵌段共聚物在水中的自组装已经成为一个非常活跃的研究领域^[8]。通常这样的大分子为两亲性。如果亲水段远大于疏水段,那么其可以直接溶于水中自发形成星形胶束;相反地,如果疏水段远大于亲水段,则为了能溶于水中而形成稳定的聚集体结构,首先要将其溶于一种能够同时溶解嵌段共聚物两段的共溶剂。然后向该溶液中缓慢滴加对其中某一嵌段的选择性溶剂。最终,在外加非良溶剂的缓慢诱导下,由于不溶嵌段的聚集而形成稳定有序的高分子聚集体。图 3 给出了用浊度法跟踪的亲水性链球型含 C₆₀ 高分子在 THF 中随溶剂性质的改变而聚集的过程。体系随加水量的增加只出现了一个突降,表明只出现了一种有序聚集体。我们又进一步用 TEM 初步研究

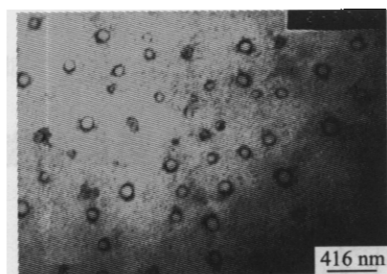


Fig. 4 "Crew-cut" micelles formed from taurine-modified C_{60} -PS in water

了该聚集体的结构.由图 4 可见,采用以上方法得到的是“板寸头”(Crew-cut)型胶束聚集体:其内部是由不溶于水的 PS 链构成,颜色很浅;而外部较深的一圈为经亲水化修饰的 C_{60} 球.

综上,本文实现了规整链球型大分子 C_{60} -PS 的碳笼烯 C_{60} 的亲水化修饰,从而制备了一种特殊类型的两亲性嵌段共聚物.利用逐渐加水的方法诱导这种高度不对称的双亲大分子形成了“板寸头”(Crew-cut)球型胶束聚集体.对具有不同分子量规整链球型含 C_{60} 高分子的亲水化修饰及其聚集行为的研究正在进行中.

REFERENCES

- 1 Zhou P, Chen G Q, Hong H, Du F S, Li Z C, Li F M. *Macromolecules*, 2000, 33: 1948 ~ 1954
- 2 Zhou P, Chen G Q, Chun Z L, Du F S, Li Z C, Li F M. *Chem Commun*, 2000, 797 ~ 798
- 3 Li C Z, Zhang W C, Zhou P, Du F S, Li Z C, Li F M. *Acta Polymerica Sinica*, 2002, (1): 120 ~ 122
- 4 Li C Z, Zhang W C, Zhou P, Du F S, Li Z C, Li F M. *Acta Polymerica Sinica*, 2001, (4): 557 ~ 560
- 5 Cassell A, Scrivens W, Tour J M. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 1528 ~ 1531
- 6 Shedari R, Govindaraj A, Nagarajan R. *Tetrahedron Letters*, 1992, 23: 2069 ~ 2071
- 7 Weis C, Friedrich C, Mulhaupt R, Frey H. *Macromolecules*, 1995, 28: 403 ~ 405
- 8 Zhang L F, Eisenberg A. *J Amer Chem Soc*, 1996, 118: 3168 ~ 3181

HYDROPHILIC MODIFICATION OF WELL-DEFINED HAMMER-SHAPED C_{60} -PS AND THE SELF-ASSEMBLY BEHAVIOR THEREFROM

ZHANG Weicheng, LI Chunzhao, WEI Liuhe, ZHOU Peng, DU Fusheng, LI Zichen, LI Fumian

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract To achieve well-defined amphiphilic C_{60} -containing macromolecules, C_{60} -conjugated polystyrene (C_{60} -PS) was first synthesized via tandem atom transfer radical polymerization (ATRP). With the help of tetrabutylammonium bromide (TBAB), taurine (2-aminoethanesulfonic acid) can be carried from water phase into the phenyl chloride phase and then react with C_{60} -PS. The final product——taurine-modified C_{60} -conjugated polystyrene—is a novel type of highly asymmetric amphiphilic diblock copolymers, which can form spherical crew-cut type micelles by adding water in small amounts into its tetrahydrofuran solution. UV-vis spectroscopy and transmission electronic microscopy have been employed to monitor the aggregating process of these spherical micelles and observe their final morphology respectively.

Key words Hammer-shaped C_{60} conjugated polymer, Hydrophilic modification, Self-assembly, Micelle, Transmission electronic microscope