

·研究简报·

末端含 C_{60} 单链窄分子量分布高分子在溶液中的自组装行为*

黎淳昭 张炜程 周鹏 杜福胜 李子臣 李福绵**

(北京大学化学学院 高分子材料和工程系 北京 100871)

关键词 原子转移自由基聚合, 链球型含 C_{60} 聚合物, 胶束, 光散射, 透射电镜

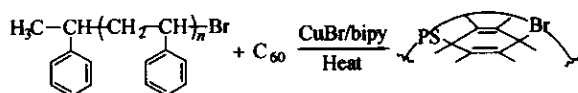
C_{60} 做为碳笼烯家族的代表, 由于它独特的物理化学性能而引起人们广泛的兴趣^[1]. 然而, 它较差的溶解性和加工性能限制了其实际应用. 将 C_{60} 引入高分子可将 C_{60} 不同寻常的物理化学性能与高分子良好的力学、溶解及加工性能结合起来的一种有效方法. 自从大规模制备 C_{60} 的方法出现后, 已有大量关于合成各种高分子化 C_{60} 的报道^[2-6]. 通过化学修饰的方法将 C_{60} 结合到高分子中的主要研究目的是改进 C_{60} 的溶解性及加工性能.

另一方面, 当二嵌段共聚物溶解在一选择性溶剂, 即对一嵌段为良溶剂而对另一嵌段为非溶剂中时, 由于不溶段的聚集而形成聚集体. 这个聚集体为有特征性的核壳结构, 也就是, 可溶段组成的外壳包围着由不溶段组成的内核. 当两亲性二嵌段共聚物溶于水时, 由于亲油段的聚集要形成胶束或其他各种类型的分子自聚集体^[7,8]. 然而对含 C_{60} 高分子在溶液中的形态的研究的报道却不多见.

Jenekhe 等^[9]用电镜研究了聚苯并噻啉聚苯乙烯刚柔二嵌段共聚物在三氟乙酸/二氯甲烷混合溶剂中的自组装行为, 发现在 C_{60} 存在下, 聚合物能形成聚集数超过 10^9 的胶束, 并且每个聚集体能增溶和包覆超过 10^{10} 的 C_{60} 分子. Fukuda^[10]等曾用静态光散射法观测了用离子聚合方法所得 1,4 双取代的 C_{60} -(PSt)₂, C_{60} -(PVP)₂ 和 C_{60} -(PS-PVP)₂ 在一些有机溶剂中的溶解行为, 发现这些聚合物在 THF 溶液中能分别形成聚集数为 1 (无聚集), 6 和 20 的聚集体. Wu 等^[11]用静态与动态激光光散射研究了 C_{60} 作为侧基的聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸丁酯在 THF 中单个聚合物链与胶束间的平衡. 很明显含有一个 C_{60} 分子及一

条窄分子量分布高分子, 即 C_{60} 链球型精致高分子将为含 C_{60} 高分子在溶液的自组装行为的研究可提供一个确切而理想的模型. 本文用激光光散射、凝胶渗透色谱和透射电镜研究了以 C_{60} 封端的窄分子量分布聚苯乙烯在 THF 中的聚集形态.

最近, 我们成功地用两种方法合成了末端含 C_{60} 的窄分子量分布聚合物, 即一个 C_{60} 分子连接一个精致高分子的链球型聚合物. 我们的第一个方法^[12,13]是先通过原子转移自由基聚合合成含溴端基的窄分布聚合物, 然后再使其作为引发剂在 ATRP 条件下与过量 C_{60} 反应以得到末端含 C_{60} 的窄分布 PSt(PSt- C_{60} -Br), 如反应式(1)所示. 最终产物是拥有可控分子量及窄分布的 C_{60} 单加成聚合物. 我们所采用的另一条路线, 先合成含 C_{60} 的单加成衍生物 1^[14], 然后将其作为 ATRP 反应的引发剂以引发苯乙烯的聚合可以获得具有指定分子量和窄分子量分布末端为 C_{60} 的链球型精致高分子, 如反应式(2)所示. 以这种方法所得结构确切的聚合物不含有苯乙烯均聚物. 这种以 C_{60} 作为链端的非对称链球型高分子在选择性溶剂中可以自组装成为有序的超分子结构, 其所表现的独特光电性能有可能用来制作新型碳笼烯器件.

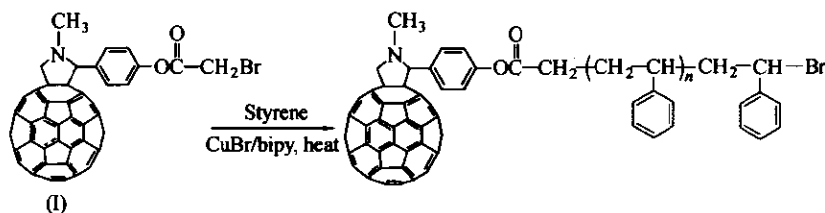


Scheme 1

首先以标准的原子转移自由基聚合(ATRP)的方法合成含溴端基的聚苯乙烯, 再将不同分子量的 PSt-Br、CuBr、联吡啶、 C_{60} , 以 PSt-Br/CuBr/bipy/ C_{60} = 1/1/2/2 摩尔比例溶于氯苯, 加至聚合管

中,用液氮冷冻-脱气-融解重复 3 次,在真空下封管.将聚合体系在 110℃ 下反应 12 h 后,减压蒸馏除去氯苯,残余物用氯仿溶解后,弃去沉淀,将上

层清液用四氢呋喃/甲醇体系反复溶解-沉淀以纯化聚合物 PSt-C₆₀-Br.所得聚合物的分子量及其分布如表 1 所示.



Scheme 2

Table 1 The molecular weight and polydispersity of styrene homopolymer and hammer-like C₆₀ conjugated polystyrene

Run	PSt-Br			PSt-C ₆₀ -Br		
	$M_n (\times 10^3)^a$	$M_w (\times 10^3)^a$	M_w/M_n	$M_n (\times 10^3)^a$	$M_w (\times 10^3)^a$	M_w/M_n
1	4.80	5.72	1.19	5.46	6.66	1.22
2	8.01	9.02	1.12	8.29	9.62	1.16

^a Determined by GPC analysis in THF, monodisperse polystyrene standards were used as the molecular weight reference.

由于 THF 是链球 PSt-C₆₀-Br 中 PSt 链段的溶剂,而对 C₆₀ 则为非溶剂,因而能形成聚集体.以浓度为 5 mg/mL 的 PSt-C₆₀-Br-2 在 THF 中形成的聚集体的流体动力学半径及分布如图 1 所示,它有两个峰,峰值分别位于 1.29 nm 和 29.5 nm.半径在 1~2 nm 左右的可以认为是单个的链球型高分子链,而半径在 20~40 nm 为链球型高分子的胶束聚集体.图 2 示意了确定分子量 PSt-C₆₀-Br 链球型高分子在 THF 溶液所形成的多分子胶束和单个高分子链的平衡.很明显,胶束的芯部是由 C₆₀

构成而外表面层是由 PSt 段构成.从两个峰的强度还可以看出,PSt-C₆₀-Br 以单分子链存在的形式是比较少的,大部分是以聚集体的形式存在,且聚集体呈现很窄的直径分布,其分布宽度为 0.11.然而,值得注意的是, $f(R_h)$ 是强度-重量分布,而散射光强与 M_w^2 成正比,即每个聚集体中的链比孤立的单链能散射更多的光,因此,位于 29.5 nm 处的峰尽管其峰面积看起来很大,实际上只代表了一部分的聚集体.

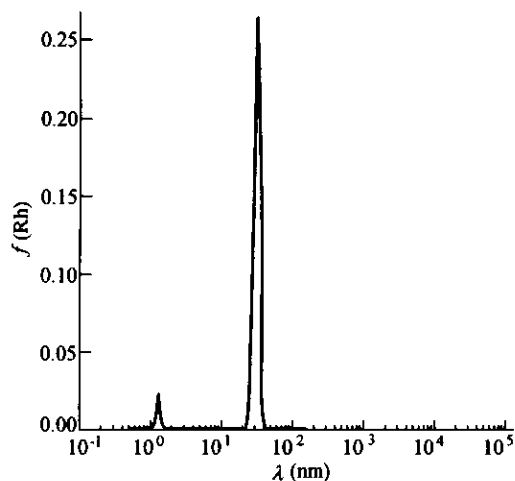


Fig. 1 Hydrodynamic radius distribution of PSt-C₆₀-Br-2 in THF

as measured by DLS

[PSt-C₆₀-Br-2] = 5.0 mg/mL

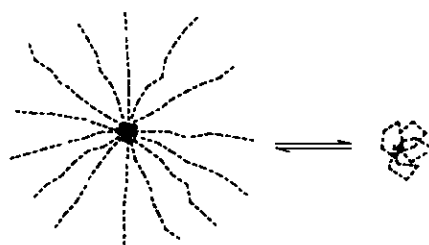


Fig. 2 Schematic representation of multimolecular micells formed by PSt-C₆₀-Br in THF

PSt-C₆₀-Br 的自组装行为也可以用 THF 为淋洗液通过 GPC 来表征.样品在进行前用 0.2 μm 的滤头过滤.图 3 为 PSt-C₆₀-Br-2 的 GPC 图,可以观察到两个峰,淋出体积为 15~18 mL 处的小峰为 PSt-C₆₀-Br 聚集体的峰,淋出体积为 22~25 mL 处的峰是单个 PSt-C₆₀-Br 分子的峰.显然,大约有 1/3 的 PSt-C₆₀-Br 链球型高分子链以聚集体的形式存

在. 这个结果进一步证实, PSt-C₆₀-Br 链球型高分子在 THF 中有聚集现象呈现, 而且聚集体大小的分布较窄. 这些结果与前面 DLS 所得结果一致.

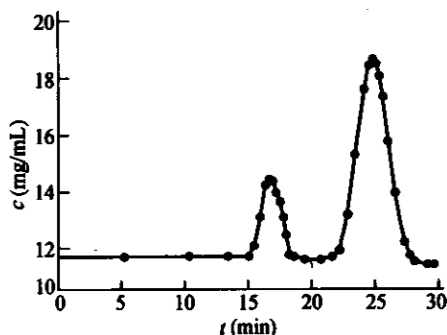


Fig. 3 GPC eluograph of PSt-C₆₀-Br-2 in THF as detected by UV detector

[PSt-C₆₀-Br] = 5.0 mg/mL, λ = 350 nm

通过电泳也可以观察到 PSt-C₆₀-Br 的自组装胶束聚集体的形态和大小. 230 目的铜网用 Formar 膜复盖并喷碳处理后, 将铜网置于一滴 PSt-C₆₀ 溶液中, 20 min 后取出, 于温室下晾干, 用醋酸双氧

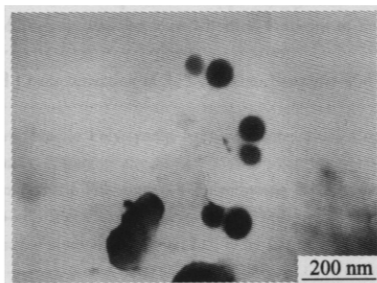


Fig. 4 Negative-stained TEM Photographs of micelle of PSt-C₆₀-Br formed in THF

[PSt-C₆₀-Br-1] = 10.0 mg/mL

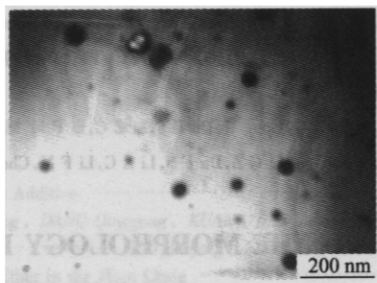


Fig. 5 Negative-stained TEM photographs of micelle of PSt-C₆₀-Br formed in THF

[PSt-C₆₀-Br-2] = 10.0 mg/mL

铀水溶液负染色, 在 JEM-100CXII 透射电子显微镜下观测. TEM 的加速电压为 100 kV. 图 4 和图 5 分别是用 TEM 观察到的 PSt-C₆₀-Br-1 和 PSt-C₆₀-Br-2 在 THF 中聚集体形态. 可以看到 PSt-C₆₀-Br 链球型高分子链的球形胶束聚集体尺寸较为均一. PSt-C₆₀-Br-1 胶束的外部平均半径约为 60 nm. 而对分子量为 9000 的 PSt-C₆₀-Br-2 胶束的外部平均半径约为 32.5 nm. 分子量较小的 PSt-C₆₀-Br-1 所形成的聚集体之所以有较大的半径, 可能是因为 C₆₀ 的强憎溶剂性及其在胶束中作为核层大的裸露面积, 使得较短分子链的 PSt-C₆₀-Br-1 倾向于形成聚集数更多的聚集体以减少 C₆₀ 和溶剂的接触面积, 因而聚集体的尺寸更大.

综上所述, 对于以 ATRP 所得 PSt-C₆₀-Br 链球型高分子在 THF 溶液中的聚集态通过动态光散射, 凝胶渗透色谱, 透射电泳等方法进行了研究, 发现其在溶液中有两种形态存在, 一种是单分子的 PSt-C₆₀-Br 链球型高分子, 尺寸约为 1 nm, 另一种为 PSt-C₆₀-Br 链球型高分子的聚集体, 半径约为 30 nm.

REFERENCES

- 1 Hirsch A. The Chemistry of Fullerenes. New York: Georgy Thieme Verlag. 1994
- 2 Samuski E T, DeSimone J M, Hunt M O, Mencecloglu Y Z, Jarnagin R C, Labat K B, Wang H. Chem Mater, 1992, 4: 1153 ~ 1156
- 3 a) Bunker C E, Lawson G E, Sun Y-P. Macromolecules, 1995, 28: 3744 ~ 3747; b) Cao T, Webber S E, Macromolecules, 1996, 29: 3826 ~ 3830
- 4 a) Wang C, He J, Fu S, Jiang K, Chang H, Wang M. Polym Bull (Berlin), 1996, 37: 305 ~ 308; b) Okamura H, Terauchi T, Minoda M, Fukuda T, Macromolecules, 1997, 30: 5279 ~ 5284
- 5 a) Weis C, Friedrich C, Mulhaupt R, Frey H. Macromolecules, 1995, 28: 403 ~ 405; b) Taton D, Angot S, Gnanou Y, Wolert E, Setz S, Duran R, Macromolecules, 1998, 31: 6030 ~ 6033; c) Wang Z Y, Kunag L, Meng X S, Gao J P, Macromolecules, 1998, 31: 5556 ~ 5558
- 6 Clouet E, Gnanou Y, Fillaut J-L, Astruc D. J Chem Soc Chem Com, 1996, 1565 ~ 1566
- 7 Ding J, Liu G. Macromolecules, 1997, 30: 655 ~ 657
- 8 Ding J, Liu G. Polymer, 1997, 38: 5497 ~ 5501
- 9 a) Jenekhe S A, Cheng X L. Science, 1998, 279: 1903 ~ 1907; b) Jenekhe S A, Cheng X L. Science, 1999, 283: 372 ~ 375
- 10 Okamura H, Ide N, Minoda M, Komatsu K, Fukuda T. Macromolecules, 1998, 31: 1859 ~ 1865

- 11 Wang X H, Goh S H, Lu Z H, Lee S Y, Wu C. *Macromolecules*, 1999, 32: 2786 ~ 2788
- 12 Zhou P(周鹏), Chen G Q(陈广强), Du F S(杜福胜), Li Z C(李子臣), Li F M(李福绵). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1999, (6): 757 ~ 760
- 13 Zhou P, Chen G Q, Hong H, Du F S, Li Z C, Li F M. *Macromolecules*, 2000, 33: 1948 ~ 1954
- 14 Zhou P, Chen G Q, Li C Z, Du F S, Li Z C, Li F M. *Chem Commun*, 2000, 797 ~ 798

THE MORPHOLOGY INVESTIGATION OF HAMMER-LIKE C₆₀ CONJUGATED POLYSTYRENE IN SOLUTION

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

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

Abstract A hammer-like C₆₀ conjugated polystyrene was synthesized via atom transfer radical polymerization using bromine-ended polystyrene as an initiator. The self-assembly aggregating behavior of the hammer-like polymer was investigated by DLS, GPC and TEM. Two narrow distributions with hydrodynamic radius 29.5 nm and 1.3 nm were observed in DLS, attributed respectively to the aggregates and single hammer-like polymer molecules. In the eluograph of GPC, two distributions were also observed, attributed respectively to the aggregates and single hammer-like polymer. In TEM, micelle particles with average diameter 65 nm were observed, agreed well with the results obtained by DLS. The diameter of aggregates of two hammer-like C₆₀ conjugated polystyrene samples was compared and possible explanations were proposed.

Key words Atom transfer radical polymerization, Hammer-like C₆₀ conjugated polymer, Micelle, Light scattering, Transmission electron microscopy