

交联苯乙烯/丙烯酰胺共聚微球的制备及其 C₆₀ 功能化初探*

陶征洪 杨武利 汪长春** 彭春杰 府寿宽

(复旦大学高分子科学系聚合物分子工程开放实验室 上海 200433)

摘 要 以二乙烯基苯(DVB)为交联剂,利用一次投料分散共聚合的方法合成了交联的苯乙烯(St)/丙烯酰胺(Am)共聚微球.实验发现,共聚单体 Am 的投料量和介质的极性对微球的形态有着显著的影响.在反应过程中交联 PS 链段和 PAm 链段发生相分离,使粒子产生异形.随后,通过微球上的酰胺基团与 C₆₀ 的反应,将 C₆₀ 引入微球表面.初步的光电导性能测试表明,带有 C₆₀ 的微球具有较好的光电导性能.

关键词 苯乙烯和丙烯酰胺的交联共聚微球,分散共聚合, C₆₀ 功能化,光电导性能

单分散微米级聚合物微球具有比表面大,吸附性强,凝聚作用大等性质,因而被广泛地应用到许多科学技术领域:(1)标准计量的基准物;(2)生物化学及临床应用;(3)高效液相色谱的填料;(4)液晶片之间间隙保持剂等^[1~3].但是由于普通的聚合物微球耐热性、抗溶剂性差,应用面受到很大的限制,因而制备交联聚合物微球的研究工作日益受到重视.微米级交联微球的制备通常可采用种子溶胀法^[4~6];但是种子溶胀法需多步反应,时间周期长.所以人们也尝试通过引入交联单体,采用一步分散共聚合的方法制备交联微球.研究发现,当交联剂(DVB 55%)含量超过单体 0.6% (重量比)时,粒子就会产生异形^[7~9].最近 Kim 等^[10]改用二丙烯酸酯类交联剂,当其含量为单体 5% 时仍能得到表面光滑的单分散球形微球.此外,Stover^[11]和 Hator^[12]研究表明,在高 DVB 含量下(超过 30%)和极性介质中,也可通过一步法获得单分散多孔微球.

本文以 DVB 为交联剂,制备了苯乙烯(St)/丙烯酰胺(Am)交联共聚微球,并通过改变共聚单体 Am 的投料量,获得了含有不同酰胺基团量的共聚微球.随后利用交联微球上的酰胺基团与 C₆₀ 进行加成反应^[13],将 C₆₀ 引入微球.同时,采用表面电位衰减法对制得的含 C₆₀ 的苯乙烯/丙烯酰胺交联共聚微球的光电导性能进行了探讨.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St):上海高桥化工厂,用 10% NaOH

洗涤,干燥后减压蒸馏;过氧化苯甲酰(BPO):上海化学试剂供应站,氯仿重结晶;丙烯酰胺(Am):上海化学试剂站分装厂,氯仿重结晶;二乙烯基苯(DVB):纯度为 45%,上海群力化工厂,减压蒸馏精制;聚乙烯基吡咯烷酮(PVP):K-90, M = 360,000, BASF 公司;富勒烯(C₆₀):纯度 99.5%,武汉大学.

1.2 交联 St/Am 共聚微球的制备

先称取 PVP、Am 溶于乙醇/水介质中,再称取 BPO、DVB 溶于苯乙烯中.然后将乙醇溶液和苯乙烯溶液转移至 250mL 装有温度计、机械搅拌器和冷凝管的四颈瓶中,通入 N₂ 在常温下搅拌 30min.然后升温至 70℃,开始反应.控制反应温度和 N₂ 流速,聚合 24h.反应结束后,自然冷却至室温,得到产物置于 250mL 具塞三角瓶中.

取分散聚合制得的胶乳 10mL 置于 40mL 离心管中,再加入 25mL 乙醇/水(重量比为 20:1)混合溶剂混合,在高速离心机中离心沉淀 15min,转速为 8000 转/min.弃去上层清液,再加入 35mL 乙醇/水混合溶剂洗涤,再次离心,如此重复三次,然后将固体物配成一定浓度的乙醇分散液待用.

1.3 交联微球上 C₆₀ 的引入

取一定量的微球分散液,用甲苯洗涤离心两次.称取 15mg C₆₀ 溶于 20mL 甲苯中,此时溶液颜色为紫红色,再加入含 100mg 交联微球(微球为白色)的 10mL 甲苯溶液,在室温下搅拌一个星期.反应产物在高速离心机中离心沉淀 15min,转速为 8000 转/min.弃去上层清液,加入 35mL 乙

* 1999-07-02 收稿,1999-10-03 修稿;国家自然科学基金青年基金(基金号 59703004); ** 通讯联系人

醇洗涤,再次离心,如此重复三次,然后将固体物分散在乙醇中,呈浅奶黄色。

1.4 测试仪器和方法

使用 Coulter LS230 粒径仪测量粒径;试样形态由 S-520 SEM 测试,试样 FTIR 谱图采用 Magna-550 红外仪,以 KBr 压片制样;*T_g* 测量在 Setaram DSC-92 仪器上进行,升温速率为 10℃/min;光电导性能的测量使用 GDT-II 型光电导测试仪(浙江大学高分子科学与工程研究所提供),

测试方法参见文献[14,15]。

2 结果与讨论

2.1 分散介质对微球形态的影响

在分散聚合中介质极性的变化对微球的形态有着至关重要的影响,因而我们主要通过调节乙醇/水比改变介质极性,考察其对微球形态的影响。从表 1 可知,随着介质极性增加,临界链段变短,成核期短,微球的粒径变小。

Table 1 Effect of medium polarity on morphology of particle^a

Sample code	EtOH/H ₂ O(g/g)	$\bar{D}(\mu\text{m})^b$	Remark
A1	82/3	1.90	Severe coagulum
A2	80/5	1.87	Coagulum
A3	75/10	1.06	Well dispersed, cone-shaped
A4	70/15	0.90	Well dispersed, cone-shaped

^a In all above reactions, St:13.35g; DVB:0.15g; Am:1.5g; BPO:0.6g; PVP:0.6g;

^b Equivalent spherical volume average diameter measured by Coulter LS230

同时,体系中交联剂的用量常常对微球的形态有着至关重要的影响。据报道^[10],当交联剂(DVB-55 DVB 含量 55%)超过 0.6%时(苯乙烯单体的重量百分比),粒子变得不稳定,在乙醇介质中将产生大量凝聚;交联剂用量越多,凝聚就越严重。这是因为在末含交联剂的分散聚合过程中,稳定核在吸收单体,引发剂以及聚合物寡聚链段同时,能不断地进行链段调整,使接枝和吸附的 PVP 始终处于粒子的表面。但是在交联分散聚合过程中,由于最初形成的核为高度交联的硬核,不能被单体充分溶胀,因而在微球生长过程中,不能及时进行链段调整,导致有许多最初接枝和吸附的 PVP 被包埋,最终造成微球表面的分散稳定剂量缺少,粒子不稳定而导致凝结。在本实验中,为

了使微球有足够的抗溶剂的能力,我们固定交联剂 DVB-45(DVB 含量 45%)的含量占整个单体的重量百分比为 1%。在纯乙醇介质中,所制得的产物严重凝聚。但当我们提高介质中水的用量,介质的极性增强,产物的分散性变好,最终可获得分散性好的三角锥状的异形微球,如图 1(a)、(b)。这是因为提高介质极性,介质溶解 PS 链段的能力变差,沉析的临界链段变短,成核期变短,这样核的交联程度降低,有利于单体、引发剂溶胀;另外,成核期短,也降低了最初接枝 PVP 的程度,减少 PVP 被包埋的可能性,同时聚丙烯酰胺链段具有亲水性,在强极性介质中可看作是助稳定剂,有助于微球的分散。

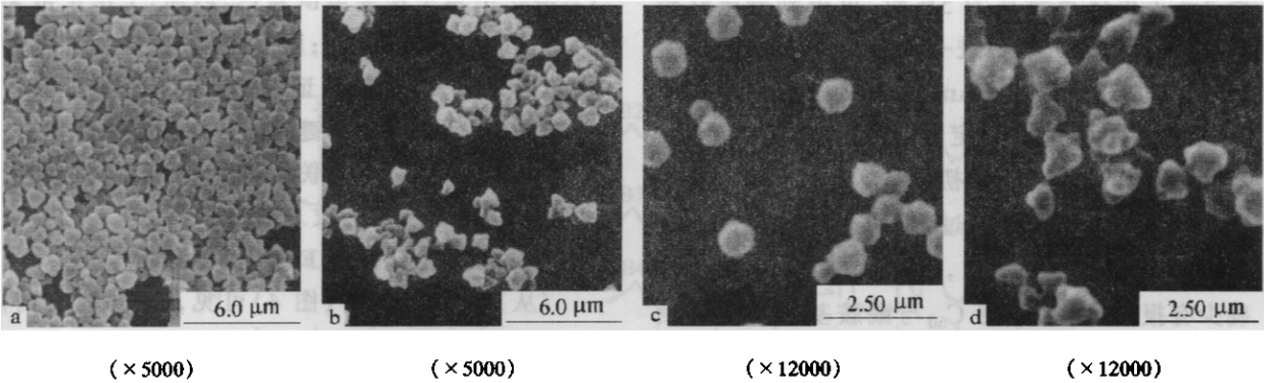


Fig. 1 Effect of medium polarity and reaction time on morphology of particle
a) A3; b) A4; c) A4 at 8h of reaction; d) A4 at 24h of reaction

此外,由图 1(c)、(d)可见,A4 在反应初微球基本上为球状,表面略有小的凸起.但当反应后期,原本微球上的凸起生长,最终为三角锥状.这是由于 St 和 Am 两种单体的竞聚率分别为 1.44 和 0.30^[16],因而在球生长的前一阶段主要是交联的 PS 链段增长,而后阶段主要为 PAm 链段增长.由于交联 PS 链段亲油性和 PAm 链段亲水性,导致在微球和介质界面上产生相分离,加之交联的核较难使微球链段进行内部调整,所以,在微球表面产生 PAm 链段富集的凸起,导致粒子异形形态.

2.2 丙烯酰胺用量对微球形态的影响

我们通过改变单体中苯乙烯/丙烯酰胺的用

量比,制备含不同酰胺基团量的交联共聚微球.同时考察了用量比对微球形态的影响,见表 2 和图 2.

Table 2 Effect of Am fraction in monomer feed^a

Sample	St/Am(g/g)	$\bar{D}(\mu\text{m})^b$	Remark
B1	7.9/2.0	1.22	Odd shape
B2	8.9/1.0	0.88	Odd shape
B3	9.4/0.5	0.79	Almost sphere
B4	9.7/0.2	0.86	Sphere with slight coagulation

^a In all above reactions, EtOH: 74g; DVB: 0.1g; H₂O: 16g; BPO: 0.6g; PVP: 0.6g;

^b Equivalent spherical volume average diameter measured by Coulter LS230

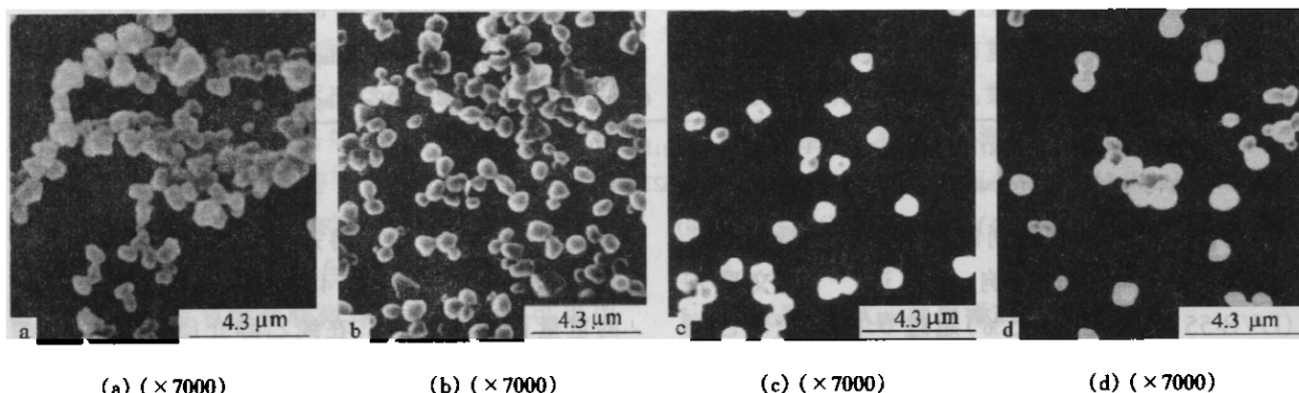


Fig. 2 Effect of Am fraction in monomer mixture

a) B1; b) B2; c) B3; d) B4

由表 2 可见,随着 Am 量的减少(B1-B3),微球的粒径变小,这是由于聚合 PAm 量减少,聚合物的极性减弱,在介质中的溶解性变差,临界链长变短,故而粒径变小;B4 的粒径增大,可能是由于粒子粘连,使等效平均球径增大.另外,随着 Am 量减小,微球形状趋于球形,这也进一步证明了 Am 存在对微球异形形态的影响.从图 2c 中可见,当 Am 占单体重量比为 5% 时,可得到分散性较好的近似球形粒子,但进一步降低 Am 时,又产生粘连,这也许和部分 PAm 作为助稳定剂的作用有关,Am 量太小,使稳定性下降,产生凝结.

2.3 微球的 C₆₀ 功能化初探

大量的文献已报道过 C₆₀ 可以和脂肪族胺基在很温和的条件下反应,但酰胺基与 C₆₀ 的反应确少有报道.为了获得 C₆₀ 与酰胺基团反应的信息,我们曾作了一系列 St/Am 的线性聚合物与 C₆₀ 的反应^[13],结果发现酰胺基团与 C₆₀ 的反应活性虽然较低,但仍可成比例地与酰胺基反应,达到在聚合物长链上引入 C₆₀ 基团的目的.基于以上

实验结果,我们将该反应引到微球的功能化上来.实验发现,未功能化时,聚合物微球为白色,在甲苯中充分分散呈乳白色浑浊;与 C₆₀ 反应后,微球经洗涤后分散在甲苯中呈显浅黄色至棕黄色.为防止 C₆₀ 被吸附在微球中,我们将甲苯分散液超声振荡 20min 并静置分层,一个星期后发现,上层为无色透明清液,下层为棕黄色沉淀.由于微量 C₆₀ 溶于甲苯中便会呈淡紫色,因而,上层清液无色透明表明未含有 C₆₀;同时,交联微球由原来的白色变为棕黄色,从而证明 C₆₀ 并不是物理吸附于微球中,而是以化学键的形式加成在微球上.

从图 3 中可见,交联共聚微球经 C₆₀ 功能化后形态基本与反应前一致.

2.4 微球功能化前后 FTIR 谱图分析

从 FTIR 谱图中(图 4)可见,C₆₀ 功能化前,FTIR 谱图上存在 3515cm⁻¹ 和 3400cm⁻¹ 两个峰,对应于伯酰胺的两个氢的振动,以 1600cm⁻¹ 苯环峰为内标,可见 1690cm⁻¹ 处酰胺羰基峰随 Am 投料量的减少成比例减少(B2-B4),这说明,微球中

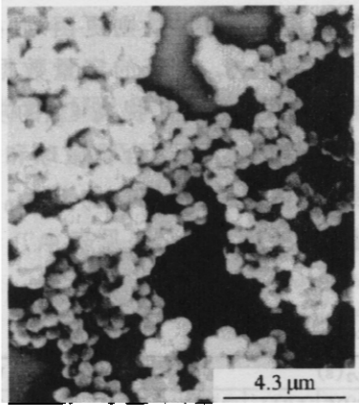


Fig. 3 SEM photograph of fullerenated B3 (×5000)

的酰胺基团与投料量成正比. C₆₀ 功能化后, 3400cm⁻¹峰减弱, 3515cm⁻¹基本被 3440cm⁻¹的

一个宽峰所掩盖, 这说明有部分伯酰胺转化为仲酰胺, 另外, 1690cm⁻¹处的峰也减弱, 并出现分裂, 这证明 C₆₀ 的确以化学键的形式与微球上的酰胺基团反应.

2.5 微球功能化前后的 T_g 的变化

表 3 是微球功能化前后的 T_g 变化.

Table 3 T_g s of particles before and after grafting of fullerene*

	B1	B2	B3	B4
T _{g1} (℃)				
Before fullerenation	106.7	106.4	104.2	103.6
T _{g2} (℃)				
After fullerenation	113.7	111.6	112.6	111.4
ΔT _g (℃)				
(T _{g2} - T _{g1})	7.0	5.1	8.4	7.8

* Reaction was carried out at room temperature for one week

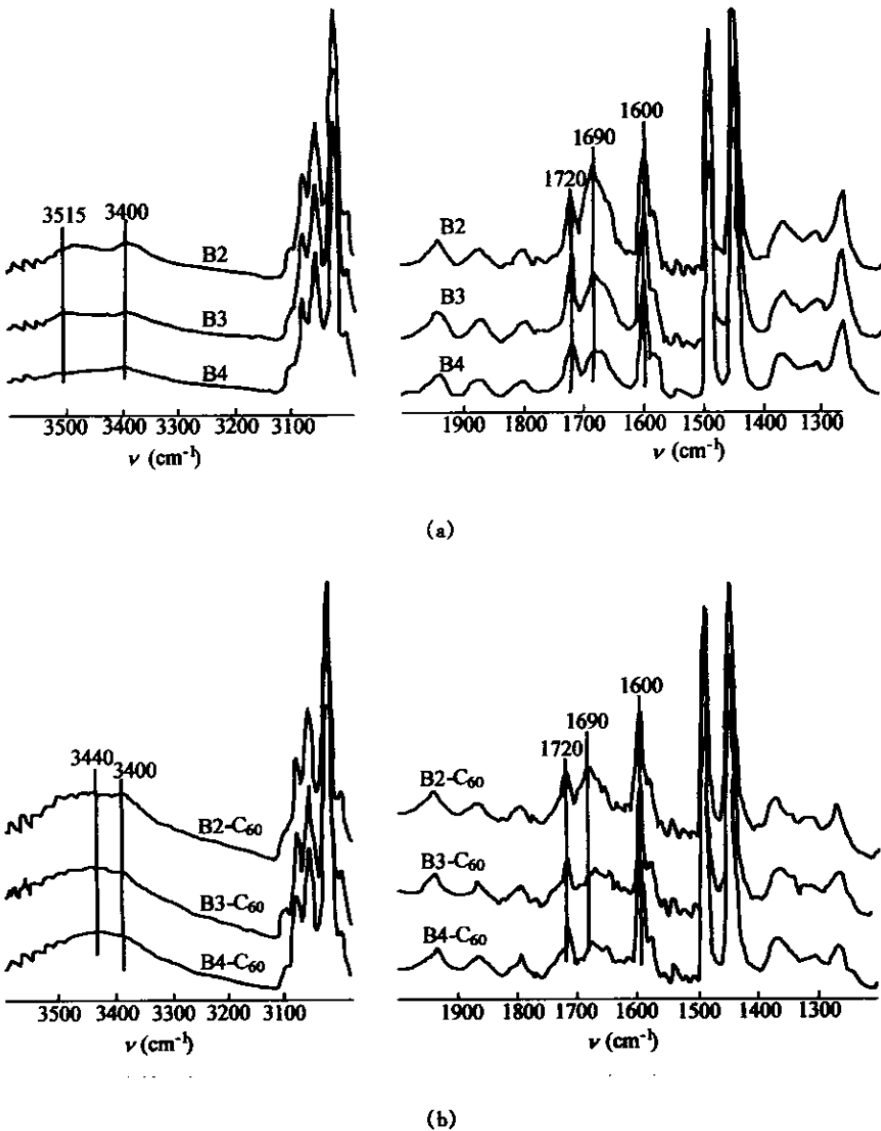


Fig. 4 FTIR spectra of (a) unfullerenated particles (b) fullerenated particles

从表中可见, C_{60} 加成反应后的共聚微球的 T_g 较其前体都有明显的提高, 从而证明 C_{60} 以共价键链入微球上.

2.6 含 C_{60} 的线性聚合物和聚合物微球的光电导性能比较

由于现有实验条件的限制, 在线性聚合物上定量测量 C_{60} 的含量已需要进行较多的假定, 在

交联体系中测定 C_{60} 的含量则更困难, 所以我们还无法给出微球上 C_{60} 含量的定量数据. 但我们在微球表面引入 C_{60} 是为了提高 C_{60} 的功能效应, 所以在此进行了含 C_{60} 的聚合物微球和线性聚合物的对比实验(在此, 线性聚合物上 C_{60} 的含量应高于微球上 C_{60} 的含量), 结果见表 4.

Table 4 Photoconductivity of fullerenated crosslinked microspheres^a

Sample	V_0 (V)	R_R (V)	$E_{1/2}$ (Lux·s)	$t_{1/2}$ (s)	R_d (V/s)	$\Delta V\%$
B2-C ^b	765	132	125	1.25	34.8	43.6
B10 ^c	1007	226	319	3.19	16.8	22.8

^a $I = 100 \text{ Lux}$, $\lambda = 570 \text{ nm}$; interface layer (IFL) thickness: $1.0 \mu\text{m}$; charge generation layer (CGL) thickness: $1.0 \mu\text{m}$; charge transportation layer (CTL) is α -naphthalic hydrazone (α -NP) with thickness of $25 \mu\text{m}$.

^b Fullerenated crosslinked sample B2

^c Compared with B2, B10 was first synthesized via free radical solution copolymerization of St/Am with the same Am molar fraction in monomer feed as B2, then fullerenated with the same conditons.

表中 V_0 是充电电位, V_R 为残余电位, R_d 是暗衰速率, $\Delta V\%$ 为光衰减百分比, $t_{1/2}$ 和 $E_{1/2}$ 分别为和半衰时间半衰曝光量. 其中, 光衰减百分率 $\Delta V\%$ 指曝光 1sec 后电位衰减百分比, 可用来衡量感光度的大小, 准确反映光电导性能的好坏; 半衰时间 $t_{1/2}$ 指曝光开始后, 电位衰减到 V_p 一半时所用的时间, 其倒数 $t_{1/2}^{-1}$ 可当作光电导体灵敏度的指标; 而半衰曝光量 $E_{1/2}$ 定义为 $E_{1/2} = I \cdot t_{1/2}$, 式中 I 为光电导体表面的照度, $t_{1/2}$ 为半衰曝光时间, $E_{1/2}$ 的单位量为 $\text{Lux} \cdot \text{s}$, 是衡量光电导体性能优劣的重要参数.

可见, 接入 C_{60} 后 St/Am 交联微球表现出较好的光电导性能, $t_{1/2}$ 达到 1.25s, 远比线性聚合物的光电性能要好. 这可能是由于 C_{60} 被键合在交联微球的表面, 使 C_{60} 的光电导性能可以更充分地发挥, 同时可能会出现量子效应. 由于不能定量测定微球中 C_{60} 的含量, 很多讨论难于进行, 有关工作将在今后深入探讨.

致谢 在光电导性能的测试中得到了浙江大学高分子科学与工程系汪范教授、陈红征教授和徐瑞松同学的大力支持和帮助, 在此表示感谢.

REFERENCES

- Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, Schmid R, Nilsen T N, Mork P C, Stenstad P, Hornes E, Olosvik O. Prog Polym Sci, 1992, 17: 87~161
- Pichot C, Delair T, Elaissari A. Polymeric dispersions. In: Principles and Applications. Neterlands: Kluwer Academic Publishers. 1997. 515~539
- Arnold S, Liu C T, Whitten W B. Opt Lett. 1991, 16: 420~422
- Ugelstad J, Mork P C, Kaggerud K H, Ellingsen T, Berge A. Adv Colloid Interface Sci, 1980, 13: 101~106
- Kobayashi K, Senna M. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 27~40
- Okubo M, Minami H. Colloid Polym Sci, 1996, 274: 433~438
- Tseng C M, Lu Y Y, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci: Polym Chem, 1986, 24: 2995~3007
- Ober C K, Lok K P. U. S. Patent, 4 617 249. 1986-10-14
- Thomson B, Rudin A, Lajoie G. J Polym Sci: Polym Chem, 1995, 33: 345~357
- Kim J W, Suh K D. Colloid Polym Sci, 1998, 276: 870~878
- Li K, Stover H D. J Polym Sci: Polym Chem, 1993, 31: 3257~3263
- Hator M, Sudoi D, El-Aasser M S. Appl Poly Sci, 1993, 50: 2027~2038
- Tao Zhenghong(陶征洪), Wang Changchun(汪长春), Yang Wuli(杨武利), Fu Shoukuan(府寿宽). Chem J Chinese University(高等学校化学学报), 1999, 20: 1808~1810
- Wang C, He J, Fu S, Jiang K, Chen H, Wang M. Polym Bull, 1996, 37: 305~311
- Wang C, Pan B, Fu S, Jiang K, Chen H, Wang M. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 3783~3790

16 Saini G, Leoni A, Franco S. *Makromol Chem*, 1971, 144: 235~240

STUDIES ON PREPARATION AND FULLERENATION OF CROSSLINKED STYRENE AND ACRYLAMIDE COPOLYMERIC PARTICLES

TAO Zhengong, YANG Wuli, WANG Changchun, PENG Chunjie, FU Shoukuan

(Department of Macromolecular Science, the Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract St/Am crosslinked copolymeric particles were prepared by dispersion copolymerization using DVB (45% of purity) as crosslinking agent. The effects of the styrene/acrylamide ratio, ethanol/water ratio on the particle size were studied. It was found that initial solubility parameter (medium polarity) of the system was the key factor to influence the particle size and system stability. The comonomer Am also played an important role on the particle size and system stability. The Am fraction in monomer feed and the polarity of medium have dramatic effects on the particle morphology. During the polymerization, the crosslinked PS fragments and the PAm fragments in the particles were immiscible and phase separation occurred. As a result, the spherical particles turned heteromorphic and the particles became odd. Through the reaction of amide groups with fullerenes (C₆₀), fullerenes (C₆₀) were successfully incorporated onto polymer particles. FTIR and DSC experiments further support the above results. Photoconductivity experiment indicated that fullerenated crosslinked copolymeric particles have good photoconductivity due to the incorporation of C₆₀ onto the polymer particles.

Key words Crosslinked styrene/acrylamide copolymeric particles, Dispersion copolymerization, Fullerenation, Photoconductivity