

文章编号: 1007-2780(2010)05-0649-07

4-乙烯基吡啶对电子纸用电泳粒子形貌的影响

冯宇光, 滕 枫*, 黄世华

(北京交通大学 理学院 光电子所, 北京 100044)

摘 要: 基于双官能团单体 4-乙烯基吡啶的特性, 以甲醇为介质利用沉淀聚合法合成出二乙烯基苯-苯乙烯-4-乙烯基吡啶三元共聚圆球形产物。通过 DSC 检测, 未发现玻璃化温度。TG 的一阶微分曲线随着反应物用量的变化呈现规律性变化, 并检测到吡啶基覆盖在微球表面。FT-IR 测试到属于二乙烯基苯和苯乙烯的吸收峰 $770\sim 875\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,450\sim 1\,725\text{ cm}^{-1}$, 属于吡啶基的吸收峰 $1\,600\text{ cm}^{-1}$, 进一步证实了产物的结构。利用 SEM 图片对微球粒径和形貌变化规律进行分析, 证实了三元共聚圆形微球的存在, 并初步判断了微球形貌形成的机理, 进而断定影响本聚合反应产物形貌的主要原因是 4-乙烯基吡啶与甲醇之间的分子间作用力。据以上研究为基础, 实现了产物微球在适当介质中的电泳性能, 并发现 zeta 电位随微球半径的变化呈现一定的规律。

关 键 词: 自由基沉淀聚合; 氢键; 4-乙烯基吡啶; 电泳

中图分类号: TN27

文献标识码: A

Influence of 4-Vinylpyridine upon Appearance of Electrophoretic Element Applied for Image Displays

FENG Yu-guang, TENG Feng*, HUANG Shi-hua

(Institute of Optoelectronic Technology, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: On the basis of property of 4-vinylpyridine, a spherical microsphere of poly (DVB-co-St-co-4-VP) was prepared in methanol and by precipitation polymerization. After characterizations, no glass transition temperature was observed by DSC. Thermal stabilization of poly (DVB-co-St-co-4-VP) was changed with varying ratios of comonomers, and pyridyl on the surface of the spherical microsphere was detected by TG. The structure unit of poly (DVB-co-St-co-4-VP) was confirmed by FT-IR, and two absorption bands of $770\sim 875\text{ cm}^{-1}$ and $1\,450\sim 1\,725\text{ cm}^{-1}$ were assigned to divinylbenzene and styrene, and absorption peak at $1\,600\text{ cm}^{-1}$ was belonged to pyridyl. As a result, after analyzing appearances and diameters, the synthesizing mechanism different from existing theories was obtained and it was confirmed that appearance of product was dominated by hydrogen bond between pyridyl and hydroxyl.

Key words: radical precipitation polymerization; hydrogen bond; 4-vinylpyridine; electrophoresis

1 引 言

电泳影像显示的机理是在可变电场的作用

下, 电泳粒子在极板之间或微胶囊中发生反复的来回移动。这种运动不仅主要取决于电泳粒子表面的电荷, 同时电泳粒子的形貌对运动速度也存

收稿日期: 2010-05-12; 修订日期: 2010-06-17

作者简介: 冯宇光(1967—), 男, 辽宁大连人, 博士研究生, 工程师, 从事高分子材料研发工作。

* 通讯联系人, E-mail: fteng@bjtu.edu.cn

在一定的影响力。显然,电泳粒子的最佳形貌是圆球形,这样在运动中相应的阻力最小。为此,4-乙烯基吡啶被引入电泳粒子的制备中,使之在为介质中的电泳粒子表面产生电荷的同时,也使得电泳粒子的形貌呈现球形。4-乙烯基吡啶的引入决定了制备电泳粒子的方法将采用自由基聚合法。

自由基聚合法制备微球的方法有乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合和沉淀聚合。其中,沉淀聚合和其他聚合方式有很大的区别。一般静电稳定剂或静电稳定基团在乳液聚合中是必须使用的^[1],悬浮聚合和分散聚合中颗粒稳定剂是必须使用的^[2-4],其产物的形貌与稳定剂的性质是息息相关的。沉淀聚合中没有任何稳定剂,只有反应介质和反应物,产物的形貌将依赖于产物分子与介质分子之间的作用力。

本文介绍的沉淀聚合是以甲醇为反应介质,4-乙烯基吡啶单体参与聚合的反应体系。4-乙烯基吡啶是结构中含有吡啶基和乙烯基的双官能团单体,不仅可以发生自由基聚合,还可以提供吡啶基与甲醇分子产生氢键形成一定的“表面张力”,同时控制产物的形貌并赋予产物表面一定的化学活性^[5-7],进而使之进一步离子化生成自带电荷的电泳微球。因此,通过控制 4-乙烯基吡啶的用量不仅得到了圆形微球产物,而且可以控制微球在介质中的 zeta 电位。

4-乙烯基吡啶单体参与了沉淀聚合,于是相应沉淀聚合产物形貌的形成机理与已有的沉淀聚合机理有差异。依靠核齐聚物的有效沉淀或者在初始微粒表面的有效沉淀是已有沉淀聚合机理的主要内容^[8-11]。本文中 4-乙烯基吡啶在沉淀聚合反应中起到了稳定和使产物成型的作用。

2 实 验

2.1 原材料

4-乙烯基吡啶、二乙烯基苯、苯乙烯(均购于 Alfa Aesar Chemical Co., USA)提纯后置于-5℃待用。偶氮二异丁腈(购于北京化学试剂公司)用作引发剂。分析纯甲醇(购于北京化学试剂公司)用作聚合反应介质。正烷基溴(购于北京化学试剂公司)作为吡啶基的成盐试剂。

2.2 反应步骤

在装有搅拌机、冷凝管、温度计及通气管的四

口烧瓶中,依次加入偶氮二异丁腈、甲醇、反应单体,并通入氩气保护。充分溶解后水浴升温,使体系在回流温度下反应 12 h。产物过滤,并反复用无水乙醇洗涤,最后置于真空干燥箱中 40℃干燥 3 d。

为了证实产物表面是吡啶基,在产物过滤之前加入适量的正烷基溴,回流 6 h,再进行产物过滤,反复用无水乙醇洗涤,最后置于真空干燥箱中 40℃干燥 3 d。

2.3 产物表征

使用 S-4800 扫描电镜(SEM, HITACHI 公司,日本),200PC 示差量热分析仪(DSC, NETZSCH 公司,德国),209C 热失重分析仪(TG, NETZSCH 公司,德国),VECTOR22 红外光谱仪(FTIR, Bruker 公司,德国)对材料进行物理表征。

用 DSC 和 TG 表征单体在反应介质中的聚合效果;用红外光谱表征微球结构单元的构造特征;用 SEM 表征微球的形貌。

电泳参数使用 zeta 电位仪(ZEN3690, Malvern 公司,英国)进行测量。

3 实验结果

3.1 离子化前粒子的 DSC 鉴定

用 DSC 表征聚合效果时,为了更好地反映单体的聚合效果,聚合时改变了二乙烯基苯在反应单体中的浓度,从 12.51%提高到 88.98%,相应曲线的变化如图 1 所示。

由文献可知,聚苯乙烯的玻璃化温度是 95℃^[12],聚(4-乙烯基吡啶)的为 150℃^[13]。但

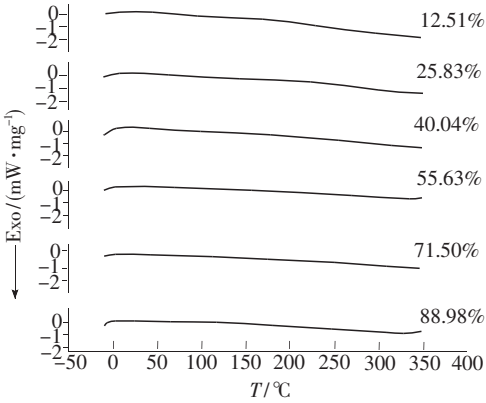


图 1 不同二乙烯基苯浓度相应产物的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves with varying concentrations of divinylbenzene

在图 1 以上两个均聚物的玻璃化温度范围内均未发现玻璃化温度。说明合成的三元共聚物具有非共混的高度交联结构。

3.2 离子化前粒子的 DTG 鉴定

单体中二乙烯基苯的浓度,从 12.51% 提高到 88.98%,相应 TG 一阶微分曲线的变化如图 2 所示。

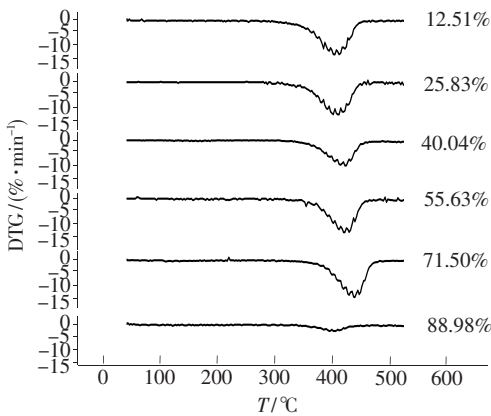


图 2 不同二乙烯基苯浓度相应产物的 DTG 曲线
Fig.2 DTG curves with varying concentrations of divinylbenzene

图 2 提供了 4 个信息:

- (1)二乙烯基苯浓度变化时相应产物的 TG 一阶微分曲线峰的位置随着二乙烯基苯浓度的升高而向高温移动;
- (2)产物的初始分解温度亦随着二乙烯基苯浓度的升高而向高温移动;
- (3)产物的终止分解温度亦随着二乙烯基苯浓度的升高而向高温移动;
- (4)产物分解的温度范围随着二乙烯基苯浓度的升高而减小。

这些均说明产物的热稳定性也随着二乙烯基苯浓度的升高而提高。

3.3 离子化前粒子的 FTIR 鉴定

在对聚合反应效果表征的基础上,对聚合物结构单元的特征也将从两个方面进行,一个是 4-乙烯基吡啶结构的表征,另一个是二乙烯基苯和苯乙烯结构的表征。反应单体中改变 4-乙烯基吡啶的浓度,从 2.67% 提高到 19.47%,相应红外光谱图的变化如图 3 所示。

图 3 中,1 520~1 725 cm⁻¹ 和 650~880 cm⁻¹ 的吸收带归属于不饱和环和 N—C 键的伸缩振动。这两个吸收带随着 4-乙烯基吡啶浓度

的增大而增强。

反应单体中改变二乙烯基苯的浓度,从 12.51% 提高到 88.98%,相应红外光谱图的变化如图 4 所示。

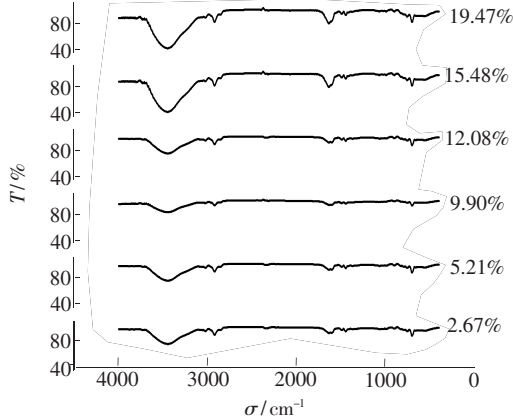


图 3 不同 4-乙烯基吡啶浓度相应产物的 FTIR 曲线
Fig.3 FTIR spectra with varying concentrations of 4-vinylpyridine

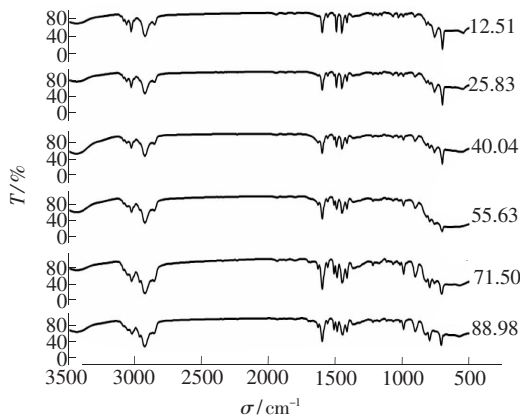


图 4 不同二乙烯基苯浓度相应产物的 FTIR 曲线
Fig.4 FTIR spectra with varying concentrations of divinylbenzene

图 4 中,1 370~1 800 cm⁻¹ 和 670~1 000 cm⁻¹ 归属于不饱和环和苯环上二取代基团;位于 2 300~2 400 cm⁻¹ 吸收峰归属于不饱和的 C=C 双键。这些峰随着二乙烯基苯浓度的增加而增强。

以上两组图说明单体的结构已经通过聚合反应转移到聚合物的结构单元中。

3.4 离子化后粒子的 DTG

利用离子化前的粒子分别与溴乙烷、1-溴正丙烷、1-溴正丁烷发生反应,反应后产物的 DTG 曲线对比如图 5 所示。

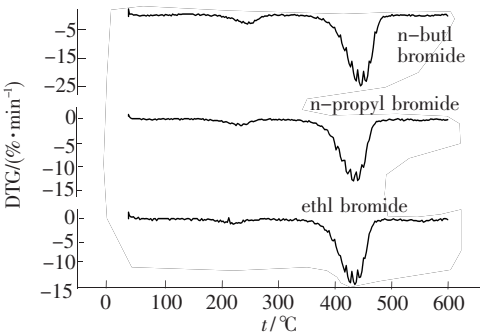


图 5 3 种微球 TG 曲线的一阶微分曲线的对比

Fig. 5 Difference of first-order differential curves of TG thermograms among three kinds of microspheres

图 5 显示,产物改性后的 DTG 曲线在 170 ℃附近出现第一个热失重,350 ℃附近出现第二个热失重;产物离子化前的 DTG 曲线(如图 2 所示)在 170 ℃附近依然保持平稳状态,350 ℃附近才出现第一个热失重。离子化前后产物的 DTG 曲线存在差异的原因是沉淀聚合制备的离子化前的交联产物微球在甲醇和正烷基溴的混合体系中不发生溶胀和溶解,正烷基溴只能在微球的表面进行反应,反应的结果是反应物和生成物的 DTG 曲线发生上述明显变化,尤其是在 170 ℃附近出现由季铵盐分解造成的热失重现象。于是可以认为离子化后微球表面被正烷基溴化吡啶所覆盖,离子化前微球表面则被吡啶基所覆盖。

通过以上综合分析,本文介绍的自由基沉淀聚合反应机理表述如下:

沉淀聚合中活性较高的二乙烯基苯、苯乙烯首先发生反应成核;部分 4-乙烯基吡啶由于其与甲醇分子形成的氢键,在核的表面参与聚合反应,使得吡啶基在氢键的作用下依然覆盖在产物的表面,为表面离子化反应做好了准备。而部分发生均聚反应的 4-乙烯基吡啶在参与离子化反应之后,其产物也将被无水乙醇和水所洗掉,进而摆脱了 4-乙烯吡啶均聚物对下一步实验的干扰。

4 讨论与分析

4.1 沉淀聚合粒子形貌的变化

沉淀聚合中粒子形貌的形成包含两个方面的过程,即粒子的形状和粒子的大小。本节的内容从这两个方面展开讨论与分析。

4.1.1 圆形微球的成因

圆形微球形貌的成因在于 4-乙烯基吡啶浓度的大小。不同浓度 4-乙烯基吡啶参与聚合后相应产物的 SEM 照片如图 6 所示。

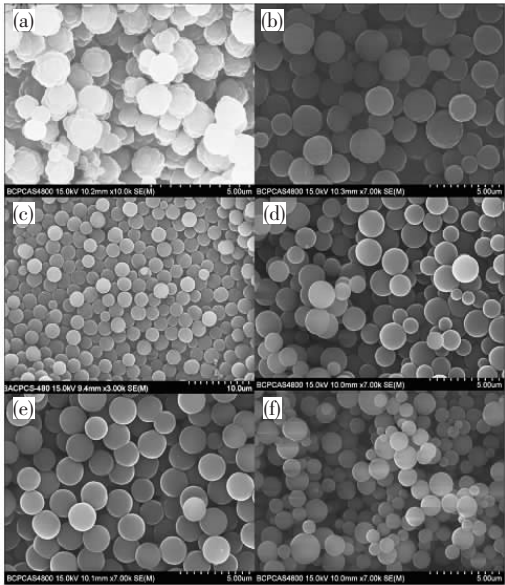


图 6 不同浓度 4-乙烯基吡啶 SEM 照片. (a) 2. 67%; (b) 5. 21%; (c) 9. 90%; (d) 12. 08%; (e) 15. 48%; (f) 19. 47%.

Fig. 6 SEM photographs with varying concentrations of 4-vinylpyridine. (a) 2. 67%; (b) 5. 21%; (c) 9. 90%; (d) 12. 08%; (e) 15. 48%; (f) 19. 47%.

图 6 中的(a)和(b)反映的是无定形颗粒堆积的结果,(c)、(d)、(e)和(f)展示的是圆球状的分散性较好的微球。这一点说明 4-乙烯基吡啶的用量能够控制以甲醇为介质自由基沉淀聚合产物的形貌。正如图 6(a)、(b)所反映的,由于 4-乙烯基吡啶的浓度较低,在产物形成微球的过程中,4-乙烯基吡啶不能将聚合的微球完全覆盖,导致颗粒在最初的颗粒表面产生了有效沉淀,生成类似“蘑菇”状的微粒。随着 4-乙烯基吡啶浓度的进一步增加,吡啶基在和反应介质甲醇产生氢键的同时,开始覆盖了整个微粒,最终使产物的形貌成为圆球状,并且阻碍了有效沉淀堆积的进一步发生。因此,保证产物的形貌呈现圆球状,4-乙烯基吡啶的浓度有一个最小值。为了补充对这一结果的说明,现将 4-乙烯基吡啶浓度更低甚至为零时聚合产物的形貌图片整理于图 7。图 7 显示出产物的形貌更是杂乱无章的效果。

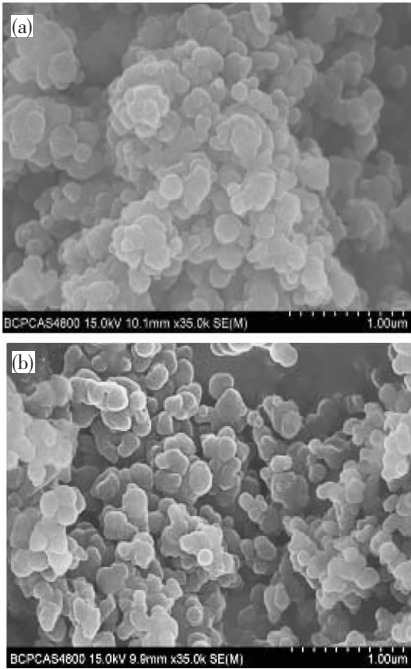


图 7 不同 4-乙烯基吡啶浓度相应无定形产物的扫描电镜图片。(a) 0.00%；(b) 1.46%。

Fig. 7 SEM photographs of amorphous particle with varying concentrations of 4-vinylpyridine. (a) 0.00%；(b) 1.46%。

4.1.2 4-乙烯基吡啶对微球粒径的影响

利用 ImageJ 软件^[14]对 SEM 照片微球的粒径进行测试,并用公式(1)计算粒径的平均方差:

$$\sigma = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$$

其中,σ 代表平均方差, $\bar{X}$ 为 n 个微球的平均直径, X_i 为第 i 个微球的直径。经测量和计算,4-乙烯基吡啶与产物粒径及其平均方差的关系示于图 8。

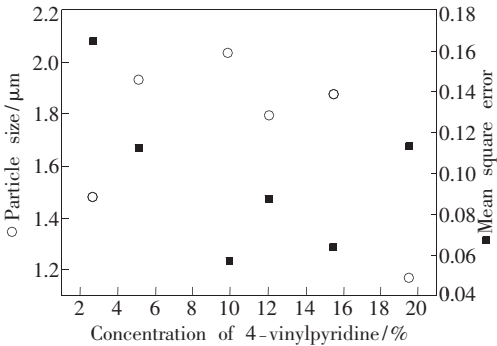


图 8 不同 4-乙烯基吡啶浓度对产物微球粒径及其平均方差的影响

Fig. 8 Influence of 4-vinylpyridine upon particle size and its mean square error of microsphere

图 8 中显示,当 4-乙烯基吡啶在单体中的浓度(摩尔分数)为 9.90% 时,粒径及其平方差均出现一个最值,即 4-乙烯基吡啶在该浓度下,粒径及其平方差的变化存在一个临界点。当 4-乙烯基吡啶在单体中的浓度低于 9.90% 时,4-乙烯基吡啶不足以包覆在整个微球的表面,微球之间不断产生有效沉淀堆积,粒径逐渐增大;随之,有效沉淀堆积使粒径的分散度减小,即粒径的平均方差减小。当 4-乙烯基吡啶在单体中的浓度等于 9.90% 时,4-乙烯基吡啶足以包覆在整个微球的表面,微球之间有效沉淀堆积的能力达到最大,粒径达到最大值;随之,有效沉淀堆积使粒径的分散度最小,粒径的平均方差最小。当 4-乙烯基吡啶在单体中的浓度高于 9.90% 时,4-乙烯基吡啶不仅足以包覆在整个微球的表面,而且阻碍微球之间产生有效沉淀堆积,粒径逐渐减小;随之,有效沉淀堆积使粒径的分散度增大,粒径的平均方差增大。所以当 4-乙烯基吡啶在单体中的浓度不低于 9.90% 时,4-乙烯基吡啶在自由基沉淀聚合反应中的作用与表面活性剂在自由基乳液聚合中的作用相近。

4.2 4-乙烯吡啶和微球电泳性能的关系

根据上述内容可知,4-乙烯基吡啶参与聚合的目的就是为了产物表面覆盖吡啶基,进而使之离子化生成吡啶盐。吡啶盐在电泳介质中发生电离,电离分解出吡啶阳离子,于是产物微球的表面在电泳介质中就带上了电荷。衡量这种带电效果的最佳物理量是 zeta 电位。于是分析微球表面不同吡啶盐在同一种介质中 zeta 电位的差异,以及由 4-乙烯基吡啶参与作用下的不同产物粒径对 zeta 电位和单位电场强度电泳响应时间的影响。

4.2.1 不同吡啶盐 zeta 电位的差异

覆盖于沉淀聚合产物表面的吡啶基分别与溴乙烷、1-溴正丙烷、1-溴正丁烷发生反应,生成 3 种不同的季铵盐。将不同季铵盐的微球分别分散于四氯乙烯制备出不同的悬浊液,再用 zeta 电位仪逐个测量,结果如表 1 所示。

表 1 中的数据 displays, zeta 电位值是比较可观的,其从大到小相对应的季铵盐的顺序是正丙基溴化吡啶盐、正丁基溴化吡啶盐、乙基溴化吡啶盐;电泳速度从大到小和相对应的季铵盐 zeta 电位的顺序依然相同。这种差异是因为离子化反应

中反应物和生成物分别存在不同的极性。

反应物中乙基溴、正丙基溴、正丁基溴的极性是依次下降的顺序,成盐时的空间位阻是依次上升的顺序。因此当相等物质量的烷基溴分别与相同量的沉淀聚合产物反应后,所得产物分散在四氯乙烯中的 zeta 电位由大到小的顺序理应为乙

基溴化吡啶盐、正丙基溴化吡啶盐、正丁基溴化吡啶盐。事实上,在同一个工艺条件下合成出来的季铵盐在四氯乙烯中的 zeta 电位由大到小的顺序并非如此。原因在于乙基溴的沸点很低,挥发性很强,尽管采取了一定的措施防止挥发,但收效不佳,最终导致 zeta 电位的排列顺序如测试结果

表 1 不同吡啶盐微球在四氯乙烯中电泳参数的差异

Table 1 Influence of microspheres modified with different pyridinium upon electrophoresis parameters						
吡啶盐种类	Zeta 电位(mV)		单位电场强度电泳速度($\mu\text{mcm}/\text{V}\cdot\text{s}$)		电导率(mS/cm)	
乙基溴化吡啶盐	9.04	9.83	0.023 86	0.025 93	2.94E-4	3.26E-4
正丙基溴化吡啶盐	37.50	41.20	0.098 89	0.108 09	3.65E-4	3.74E-4
正丁基溴化吡啶盐	27.60	34.60	0.072 71	0.091 32	2.07E-4	1.22E-4

所示。这一现象说明了 3 点:

(1)在四氯乙烯中,正丙基溴化吡啶盐的 zeta 电位大于正丁基溴化吡啶盐的 zeta 电位的事实,证实了理论设计的准确性。

(2)乙基溴的物理性质导致产物在四氯乙烯中的 zeta 电位的突变和另外两种盐在四氯乙烯中 zeta 电位的差异,说明最终产物表面的电量和 zeta 电位是可以控制的,也再次说明沉淀聚合产

物表面由吡啶基覆盖。

(3)zeta 电位的大小和单位电场强度电泳速度的大小是相互对应的。单位电场强度电泳速度随着 zeta 电位的增大而升高;随着 zeta 电位的减小而降低。

4.2.2 不同粒径微球的电泳差异

以 4-乙烯基吡啶为主,在其他条件的配合下得到了不同粒径的表面是正丙基溴化吡啶盐的微

表 2 不同粒径吡啶盐微球的电泳效果

Table 2 Influence of diameter of pyridinium microsphere upon electrophoresis parameters			
粒径(nm)	Zeta 电位(mV)	单位电场强度电泳速度($\mu\text{mcm}/\text{V}\cdot\text{s}$)	电导率(mS/cm)
1 030	−16.5	−0.043	2.43E-4
954	−11.1	−0.029	2.58E-4
850	−10.2	−0.023	2.68E-4
473	−3.33	−0.009	3.71E-4
427	−5.07	−0.013	3.98E-4
347	−8.36	−0.022	5.55E-4
291	−18.9	−0.050	3.68E-4
264	−19.86	−0.052	3.72E-4

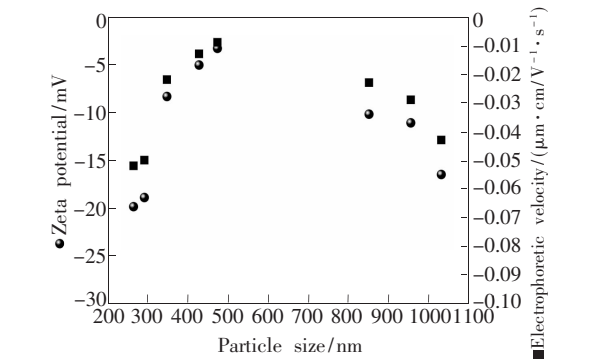


图 9 吡啶盐微球粒径与产物微球电泳参数的关系
Fig. 9 Influence of diameter of n-propyl bromide microsphere upon electrophoresis parameters

球。将这些不同粒径的微球分别分散在由四氯乙烯和丙二醇甲醚醋酸酯组成的混合溶剂中进行电泳测试,结果如表 2 所示,并将表 2 的数据绘制成图 9。图 9 显示随着粒径的增加,zeta 电位和单位电场强度电泳速度先是降低,然后再增加。

5 结 论

在自由基沉淀聚合中,充分利用 4-乙烯基吡啶的双官能团,使反应在遵循一般机理的同时,使微球的形成受到吡啶基与甲醇分子形成氢键的制约,进而决定产物的形貌及其表面被吡啶基覆盖

的结果。覆盖在微球表面的吡啶基,可以被阳离子化为微球电泳提供可控性电荷,进而提高微球

在介质中的 zeta 电位和单位电场强度的电泳速度。

参 考 文 献:

- [1] Lovell P A, El-Aasser M S. *Emulsion polymerization and emulsion polymers* [M]. England: John Wiley & Sons Ltd, 1997: 150-186.
- [2] Guha S, Mandal B M. Dispersion polymerization of acrylamide: III. Partial isopropyl ester of poly(vinyl methyl ether-alt-maleic anhydride) as a stabilizer [J]. *Colloid Interface Science*, 2004, 271(1):55-59.
- [3] Dawkins J W, Neep D J, Shaw P L. Non-aqueous polystyrene dispersions: steric stabilization by partially hydrolysed poly(vinyl alcohol) in methanolic media [J]. *Polymer*, 1994, 35(24):5366-5368.
- [4] Ye Q, Zhang X F, Xu X Q, *et al.* Uniform poly(vinyl acetate) particles by radiation-induced dispersion polymerization in polar media [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 226(2): 69-76.
- [5] Cordrey P W, Mikucki W. Hydrophilic copolymers:US, 4,032,599 [P]. 1977-06-18.
- [6] Yamamoto R I, Cusano C M. 4-Vinylpyridine polymethacrylate containing lube oil compositions:US,4,081,385 [P]. 1978-03-28.
- [7] Lambert S P, Wang X J. Process for the polymerization of 4-vinyl pyridine monomers:US,5861230 [P]. 1999-01-19.
- [8] Kondoa A, Fukudab H. Preparation of thermo-sensitive magnetic microspheres and their application to bioprocesses [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 153(3):435-438.
- [9] Zaitsev V S, Filimonov D S, Presnyakov I A, *et al.* Physical and chemical properties of magnetite and magnetite-polymer nanoparticles and their colloidal dispersions [J]. *Colloid and Interface Science*, 1999, 212(1):49-57.
- [10] Li W H, Li K, Stöver H D H. Monodisperse poly(chloromethylstyrene-co-divinylbenzene) microspheres by precipitation polymerization [J]. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37(14):2295-2303.
- [11] Kennedy J P, Pernecker T. Method, dispersing agent and initiator for the dispersion polymerization of isobutylene:US,5733998 [P]. 1998-03-31.
- [12] Bliznyuk V, Assender H, Briggs A, *et al.* Surface glass transition temperature of amorphous polystyrene measured by SFM [J]. *Macromolecule*, 2002, 35(17):6613-6622.
- [13] van Ekenstein G A, Polushkin E, Nijland H, *et al.* Shear alignment at two length scales: comb-shaped supramolecules self-organized as cylinders-within-lamellar hierarchy [J]. *Macromolecule*, 2003, 36(10):3684-3688.
- [14] Rasband W. ImageJ[R]. Revision 1.41. USA: National Institutes of Health, 2008.