参 考 文 献

- 1 Lux B, Haour G, Mollard F. Dynamic undercooling of superalloys. *Metall*, 1981, 35: 1235
- 2 Kiminami C S, Axmann W, Sahm P R. Solidification of a supercooled $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ bulk sample. *Journal of Materials Science Letters*, 1989, 8: 201~ 203
- 3 Stanescu J, Sahm P R, Schadlich-Stubenrauch J, et al. Autonomous directional solidification for single crystal turbine blade. 40th Annual Technical Meeting: Investment Casting Institute, Las Vegas: NV, 1992, 29: 4~ 13
- 4 Xie Faqin, Zhang Jun, Mao Xieming, et al. Rapid directional solidification excited from bulk supercooled melt. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 63: 776~ 778
- 5 Baker J C, Cahn J W. Solidification. Ohio: America Society for Metals, Metals Park, 1971. 23~ 58
- 6 Trivedi R, Kurz W. Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions. *Acta Metall*, 1986, 34: 1663
- 7 Ludwig A. Limit of absolute stability for crystal growth into undercooled alloy melts. *Acta Metall*, 1991, 39: 2795~ 2798
- 8 Herlach D M. Nonequilibrium solidification of undercooled metallic melts. *Key Engineering Materials*, 1993, 81~ 83: 89~ 94
- 9 Lipton J, Glicksman M E, Kurz W. Dendritic growth into undercooled alloy melts. *Mat Sci Eng*, 1984, 65: 57~ 63

(1998-12-22 收稿, 1999-06-20 收修稿稿)

含有环氧基的颗粒单分散大孔树脂及其结构与色谱性能研究

金 超 杨彦果 赵中璋 杨树明 田秀兰 苏天升*

(中国科学院化学研究所, 北京 100080. * 联系人)

摘要 用分散聚合与溶胀聚合相结合的方法和高分子溶液致孔技术, 制备了可控粒度单分散并具有大孔-超大孔结构的交联聚甲基丙烯酸环氧丙酯微球. 表征了这类树脂的结构, 研究树脂的凝胶渗透色谱特性. 树脂作为各种高效液相色谱填料的基质材料或反应性活性载体, 具有优异的使用性能.

关键词 交联聚甲基丙烯酸环氧丙酯 颗粒单分散大孔树脂 高效液相色谱填料

颗粒单分散大孔结构的高聚物微球作为特殊用途的功能材料, 一直是高分子科学以及相关应用领域中颇受重视的研究内容. 以这类树脂为基质的各种高效液相色谱(HPLC) 填料, 具有优异的分选性能, 尤其对于提高柱效和增强穿透性十分有利. 近年来随着合成技术的进步, 所制备的具有这类物理结构特征的交联聚苯乙烯^[1~ 3]、交联聚甲基丙烯酸酯^[4, 5]等树脂, 已相继应用到不同色谱技术中, 从而促进了新一代高分子类型高效分离填料的迅速发展. 本文采用一种新改进的以分散聚合与溶胀聚合相结合的合成方法和高分子溶液致孔技术, 制备出了具有大孔-超大孔结构和单分散粒度的交联聚甲基丙烯酸环氧丙酯微球, 并对树脂的结构和凝胶色谱性能进行了研究.

1 实验

(1) 树脂的合成. 合成原料: 单体为甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA), 交联剂为二甲基丙烯酸

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-18-1951>

乙二醇酯(EDMA), 引发剂为过氧化苯甲酰(BPO), 稀释剂为邻苯二甲酸二丁酯和环己醇, 稳定剂为聚乙烯醇, 表面活性剂为十二烷基磺酸钠. 所述原料均以常规方法予以纯化. 聚合方法: 以醇类作介质用分散聚合所制备的颗粒单分散的线性聚苯乙烯(PS)微球为种子, 在含有稳定剂和表面活性剂的水相介质中, 用被乳化了了的GMA, EDMA, BPO和稀释剂混合物, 于室温下对种子进行溶胀6 h, 然后在70℃搅拌聚合24 h. 聚合产物经充分洗涤并经甲苯等溶剂抽提30 h, 即可获得颗粒单分散大孔结构的交联聚甲基丙烯酸环氧丙酯微球(称 $P_{GMA/EDMA}$).

(2) 树脂的结构与性能表征. 所合成树脂的颗粒大小与表观形态用扫描电子显微镜予以观测, 比表面积用BET方法测定; 孔径分布用压汞法测定, 同时也用凝胶色谱法和扫描电子显微镜予以表征; 树脂表面(包括内孔表面)的环氧值以高氯酸滴定方法予以测定. 将合成树脂在乙醇溶剂体系中, 用湿法填充技术装填在不锈钢色谱柱管中. 填充柱在HPLC仪器(Waters 6000A 色谱泵, 岛津 SPD-10A UV-VIS 检测器)上, 以四氢呋喃(THF)为洗脱液, 以标准分子量聚苯乙烯为样品, UV-254 nm 检测, 于室温和不同流速条件下进行凝胶色谱性能测试.

2 结果与讨论

2.1 树脂的合成方法

在竞相发展的颗粒单分散树脂的各种合成技术中, 普遍认为所谓种子溶胀聚合是更为有效的. 该方法一般都是以无乳聚合的颗粒单分散的线性PS胶乳为种子, 先用小分子化合物溶胀, 再用单体和交联剂进行第二步溶胀并聚合.

本项实验改进并发展了前人的合成方法, 建立了一条从分散聚合到种子溶胀聚合并以高分子溶液致孔的技术路线. 首先在有机介质中用分散聚合并经链转移剂调聚而制得较低分子量(其分子量小于 10^4 的组分占90%以上)、微米级粒度单分散的PS微球; 然后以PS微球为种子, 在水相介质中直接用单体、交联剂和稀释剂进行溶胀并聚合, 制得可控粒度单分散的交联度为20%~60%的共聚物微球; 最后将产物充分洗涤, 并对包含在聚合物中的线性PS和稀释剂所形成的高分子溶液一并作为致孔剂而被抽提掉, 得到相应大孔结构的树脂. 本项合成简便而有效, 实验重复性好, 同文献[4, 5]所报道的同类工作相比较, 从合成方法到合成产品的结构参数指标, 均有新的发展和提高.

2.2 树脂的粒度及其控制与表征

欲合成单分散树脂的粒径(D)大小, 决定于所使用种子的粒径(d)以及种子被有机相原料(包括GMA, EDMA, BPO和稀释剂)所溶胀的倍数. 由于有机相在水中的溶解度很低, 在有效溶胀范围内基本上都被种子所吸收, 所以溶胀聚合产品的 D 值可近似地用下式估算:

$$D \approx [(V + v)/v]^{1/3} d, \quad (1)$$

式中 V 和 v 分别表示所用有机相和种子的体积. $(V + v)/v$ 即为溶胀倍数. 种子粒度宜在2~7 μm 范围内选择, 其溶胀倍数一般在40倍以内调节就可制备出适于色谱使用的5~20 μm 的一系列颗粒单分散树脂.

树脂的粒径及其分布可用扫描电子显微镜来测定, 并按下式计算其颗粒的分散系数 ε :

$$\varepsilon = \left| \sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 / (n - 1) \right|^{1/2} / \bar{D}, \quad (2)$$

式中 D_i 和 n 分别代表被测树脂的粒径和个数, $\bar{D}$ 为 n 个颗粒的平均粒径. 实验测定表明, 在本项合成的有效调控范围内, 该系列产品的粒径分布基本上已达到单分散, 其分散系数为

1.5%~3.0%。从 $P_{GMA}/EDMA$ 树脂的电子显微镜图片中(图1(a)),也可以直接观察到颗粒的均匀性。

图1 $P_{GMA}/EDMA$ 树脂颗粒的扫描电子显微镜图象

(a) 树脂的粒度与其分布状态, (b) 大孔树脂的表面结构形态

2.3 树脂的孔径及其控制与表征

本项合成是借助于在聚合过程中用作种子的线性PS进行致孔的。被包含在聚合物中PS的分子量以及PS与稀释剂所形成的高分子溶液浓度是影响致孔作用的主要因素。实验证明,用于致孔的PS分子量拟控制在 10^4 以下,聚合物中所形成的PS溶液浓度应控制在30%以下,才能达到预期致孔目的。在此范围内调节所用原料配比,将可得到不同孔径和孔度的成系列产品。

合成树脂的孔径及其分布曾以几种不同方法进行了表征,包括用压汞法测定干态树脂的孔分布,用扫描电子显微镜观测树脂表面的孔结构形态,以及用凝胶色谱法对湿态树脂孔的研究等。图2给出了一种 $P_{GMA}/EDMA$ 树脂用压汞法所测定的孔半径分布。显然这类树脂的大孔($> 30\text{ nm}$)和超大孔($> 100\text{ nm}$)结构已占据主导地位。从不同树脂表面形态的电子显微镜照片中(图1(b)),也可明显观察到分布在微球表面呈现不同洞穴状的大孔和超大孔结构。多孔形态是决定树脂比表面积的主要因素,尤其是微孔结构对后者的影响更为显著。一般来讲,相同孔体积的树脂,其比表面积随孔径的增加而降低。用BET法测定本系列合成树脂的比表面积约在 $5\sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ 范围内。

2.4 树脂的凝胶色谱行为

未经化学改性处理的 $P_{GMA}/EDMA$ 树脂,呈现疏水性特征,所以可在THF淋洗体系中,使用与环氧基不起反应的高分子溶质进行凝胶渗透色谱(GPC)性能表征。图3表明一种颗粒为 $13\text{ }\mu\text{m}$ 树脂的填充柱对几种不同分子量聚苯乙烯标样混合物的分离。用GPC方法能以较短的

图2 用压汞法测定的一种 $P_{GMA}/EDMA$ 树脂的孔半径分布

柱子和较高的流速获得如此结果,说明该树脂的分离性能是甚为良好的. 图4给出该填充柱理论塔板高度(H)和柱压降(ΔP)对流速(F_c)的依赖性. 可以看出,在最佳流速范围内,用两种溶质(即甲苯和分子量为 9×10^3 的聚苯乙烯)所测得的 H 值分别约为40和80 μm . 如果按折合板高($h = H/D$,即以填料颗粒数所表示的塔板高度)来计算,则分别约为3和6. 对于多孔性的高分子类型填料来说,达到这一柱效指标已经是比较高的了. 此外从图中还可以看出,即使在较高的流速条件下,柱子的操作压力仍然相当低,而且线性关系很好,显然由于均匀的粒度和良好的刚性,使得树脂具有很强的穿透性,这对色谱使用将十分有利.

图3 $\text{P}_{\text{GMA/EDMA}}$ 树脂填充柱对聚苯乙烯标样混合物的GPC分离

柱尺寸: 8 mm (ID) $\times$ 300 mm; 淋洗液: THF; 流速: 1.2 mL/min; 检测: UV-254 nm; 样品: 1—— 1.8×10^6 PS, 2—— 2.33×10^5 PS, 3—— 5×10^4 PS, 4—— 8×10^2 PS, 5——甲苯

图4 $\text{P}_{\text{GMA/EDMA}}$ 树脂填充柱的理论塔板高度(H)和柱压降(ΔP)对流速(F_c)的依赖性

色谱条件同图3, 样品: 1——甲苯, 2—— 9×10^3 PS

此外根据高分子溶液理论,在GPC方法中标准聚苯乙烯分子量 M_w 与填料的孔直径 ϕ ($\text{\AA}$)符合如下经验关系式^[6]:

$$M_w = 2.25 \phi^{1.7}. \quad (3)$$

因此也可利用GPC的分子量-排除体积校正曲线求得填料的孔径及其分布. 实验测得本项合成产品的GPC排除极限大都超过了 1.8×10^6 PS分子量,所以也充分证明该类树脂已有300 nm以上的超大孔存在.

所合成的 $\text{P}_{\text{GMA/EDMA}}$ 树脂,既具备了如上所述的物理结构特征,又由于富含环氧基而具有良好的化学反应活性,因此以其作为性能优异的基质材料,经过化学改性可以方便地制备出适合于各种HPLC技术使用的高柱效、高穿透性、高选择性的新型分离填料,例如利用树脂的环氧基,与含有胺基、羧基、磺酸基等化合物反应,可制得各种强、弱阴阳离子交换填料;与带有烷基链、苯基等化合物反应,可制得反相和疏水作用填料;与含有多羟基的化合物反应,可制得凝

胶过滤填料;与不同亲和配基反应,可制得不同生物亲和填料等.多项实验证明,这些由P_{GMA}/EDMA树脂发展起来的新型填料大都具有良好的色谱性能,特别在精细分离纯化生化物质方面将有广阔的应用前景.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号29575217和29635010)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Kulin L I, Flodin P, Ellingsen T, et al. Monosized polymer particles in size-exclusion chromatography. J Chromatogr, 1990, 514: 1~ 9
- 2 Ellingsen T, Aune O, Ugelstad J, et al. Monosized stationary phase for chromatography. J Chromatogr, 1990, 535: 147~ 161
- 3 Wang Q C, Hosoya K, Svec F, et al. Polymeric porogens used in the preparation of novel monodispersed macroporous polymeric separation media for high performance liquid chromatography. Anal Chem, 1992, 64(11): 1232~ 1238
- 4 Smigol V, Svec F. Synthesis and properties of uniform beads based on macroporous copolymer glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate: a way to improve separation media for HPLC. J Appl Polym Sci, 1992, 46(8): 1439~ 1448
- 5 Smigol V, Svec F, Frechet J M J. Novel uniformly sized polymeric stationary phase with hydrophilized large pores for direct injection HPLC determination of drugs in biological fluids. J Liquid Chromatogr, 1994, 17(4): 891~ 911
- 6 Halasz I, Martin K. Pore sizes of solids. Angew Chem Int Ed Engl, 1978, 17: 901~ 908

(1998-10-12 收稿, 1999-06-09 收修稿稿)

Ag / TiO₂复合纳米粒子的表面 增强 Raman 散射效应

王传义 刘春艳* 刘 云 张志颖

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101. * 联系人)

摘要 用光化学的方法合成得到 Ag/TiO₂ 复合纳米粒子,其尺寸约为 40 nm. 表面沉积的银簇表现出典型的等离子体共振吸收,但由于 TiO₂ 的影响使得吸收峰宽化和红移. Ag/TiO₂ 复合纳米粒子体系有表面增强 Raman 散射(SERS)效应,这一方面拓展了 SERS 的范围,另一方面也为金属、半导体相互间作用的研究提供了依据.

关键词 复合纳米粒子 表面等离子体共振吸收 表面增强 Raman 散射(SERS)

在以前的工作中,我们^[1]报道了纳米 Au/TiO₂ 复合粒子的合成、性质及其微结构的表征.在此基础上,我们进行了 Ag/TiO₂ 复合纳米粒子的研究.银胶的表面等离子体共振峰已经被证明对环境的变化很敏感,如表面沉积 Cd 时吸收峰蓝移,而表面化学吸附阴离子如为 I⁻, SH⁻ 和 C₆H₅S⁻ 时则发生红移^[2,3].那么,当 Ag 沉积在 TiO₂ 表面时吸收峰如何变化呢?自从 1974 年 Fleischmann 等人发现表面增强 Raman 散射(SERS)现象后,在银胶体系中进行了大量的 SERS 研究,其中大都集中在对吸附在银胶表面的分子或离子的研究上. Ag/TiO₂ 体系中有无 SERS 效应呢?如果有,其产生的机制又是什么?表面支持的银簇对金属氧化物基底的微结构和化学性质又有什么影响?为了弄清这些问题,我们开展了本工作的研究.

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-18-1951>