

· 专 论 ·

由嵌段共聚物制备有形状的核壳结构聚合物纳米颗粒*

秦江雷 陈永明**

(中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘 要 嵌段共聚物可自发组装形成形貌丰富的纳米粒子和有序纳米结构的材料,为纳米材料和纳米技术领域提供了很重要的新材料和新手段.该领域的进一步发展提出了对嵌段共聚物的自组装体赋予功能性的要求,即需要通过可控聚合反应合成反应性嵌段共聚物,并且对其自组装的纳米粒子进行结构、形状及功能性的调控.本文针对以上研究目标,结合本课题组在该领域的研究,先对反应性单体的可控自由基聚合及其嵌段共聚物的合成进行论述;进一步阐述了通过反应性嵌段共聚物的溶液及本体自组装体的化学或物理交联,实现了聚合物纳米粒子的简单制备和结构形貌调控;得到了结构和形貌丰富的核壳结构聚合物纳米粒子;获得了可设计和简便制备不同形貌聚合物纳米粒子的方法.

关键词 嵌段共聚物,核壳纳米粒子,自组装, ATRP, RAFT, 功能性纳米颗粒

嵌段共聚物是由两段或多段性质不同的聚合物链由共价键连接而成的聚合物分子.由于热力学上的不相容性及嵌段间的共价键连接作用,嵌段共聚物可以在溶液和本体条件下发生自组装形成极其丰富的有序结构和形貌,这些有序结构的典型尺寸正好处于当前材料研究的热点尺度范围,因此近年来嵌段共聚物自组装领域的研究受到越来越多的重视.在溶液中,嵌段共聚物可以自组装形成球形胶束、蠕虫状胶束、复合胶束和囊泡等形貌,以及各种类型的动力学控制的纳米粒子;而在本体条件下,两嵌段共聚物可以自组装形成片层、柱状、球状和双连续等形貌;复杂结构的嵌段共聚物还可以形成形貌更为丰富的本体自组装体.通过改变嵌段共聚物的分子结构、嵌段比和组装条件,还可以很方便地调控自组装结构的形貌和功能^[1].

对于溶液自组装形成的聚集体,一般处于热力学稳定状态,只要外界条件不变聚集体形貌不会破坏,但是要想用于负载、催化等场合则必须先将其形貌固定;而本体微相分离得到的形貌,要想转移到分散状态并保持其微相分离的基本结构也必须首先将非连续相交联固定.想要固定嵌段共聚物聚集体的形貌,一般可以采用低温下玻璃态聚合物固定和功能性基团交联的方法. Eisenberg 等

利用 PS 的嵌段共聚物在水溶液中制备了大量形貌新颖的,由玻璃态 PS 固定形貌的胶束^[2,3]; Brinke 等还将 PS-*b*-P4VP 本体微相分离得到的柱状形貌的材料在乙醇中分散得到由 PS 固定形貌的纳米棒^[4].这些利用聚合物玻璃态的强物理作用固定组装体的形貌在改变条件如升高温度和加入有机溶剂时会被破坏,要想使这些组装体在复杂条件下保持稳定,则需要化学交联的方法.

化学交联固定组装体形貌最简单、最直接的方法是共聚物链段上带有反应性基团,形成聚集体形貌后再利用化学反应将该形貌交联固定,这样经过化学交联的聚集体形貌即使在外界条件变化时也能保持稳定.已经研究的交联方法包括外加交联剂交联、光交联和聚合方法交联等.利用可交联嵌段共聚物制备的稳定形貌的组装体和分散纳米颗粒有交联的球形胶束、囊泡、纳米片、纳米线以及 Janus 颗粒等.

最早用来制备交联纳米组装体的方法是利用双溴代烃季铵化聚(2-乙烯基吡啶)(P2VP).在1988年, Ishizu 等首先用负离子聚合的 PS-*b*-P2VP 嵌段共聚物进行微相分离,然后利用1,4-二溴丁烷的气氛对分散的 P2VP 微相进行交联,最后在溶剂中分散得到可分散的球形聚合物纳米颗粒^[5].进一步他们利用以上交联方法,用 PS-

* 2011-04-22 收稿, 2011-04-29 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973119 和 21090353)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

ymchen@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11132

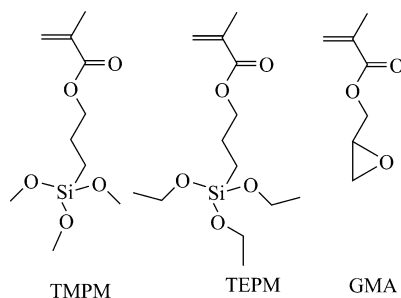
P2VP-PBMA 三嵌段共聚物微相分离制备了交联的 Janus 纳米微球^[6]. 在 1996 年,刘国军等采用可以发生 2+2 环加成反应的肉桂酸酯侧基的聚甲基丙烯酸(肉桂酰基)乙酯(PCEMA)的嵌段共聚物制备形貌固定的聚集体. 利用多种类型的光交联嵌段共聚物在溶液和本体中自组装形成丰富的形貌后采用紫外光照射交联固定,他们分别制备了形貌固定的纳米球^[7]、纳米纤维^[8-11]、空心纳米管^[12]以及纳米微孔材料等^[13]. 另外, Müller 课题组在利用聚丁二烯(PB)的交联固定本体微相分离形貌来制备可分散纳米颗粒的体系进行了系统的研究. 利用 PB 的嵌段共聚物,他们不但制备了功能性的简单结构纳米颗粒^[14],更利用三嵌段共聚物和三杂臂星形共聚物的微相分离制备了许多结构复杂的如 Janus 颗粒^[15, 16],镶嵌柱状形貌^[17]以及多组分相间的柱状纳米颗粒^[18]等,大大丰富了可分散纳米颗粒的形貌.

前述的固定纳米聚集体的方法所采用的嵌段共聚物都是由负离子聚合制备的,由于负离子聚合对单体的限制,得到的嵌段共聚物及最终纳米颗粒的功能性受到很大的限制,制备的纳米颗粒的结构和形貌也比较单一,不利于嵌段共聚物纳米粒子的应用. 本课题组近年来在反应性嵌段共聚物的合成及其调控纳米颗粒结构和形貌方面进行了系统的研究. 针对新的嵌段共聚物体系,开展了由可控自由基聚合进行反应性嵌段共聚物的可控合成,将这些嵌段共聚物在不同条件下的自组装和选择性交联,调控了聚合物纳米粒子的结构和形貌,并开展了对其赋予功能性的研究.

1 反应性单体的可控自由基聚合及其嵌段共聚物的合成

活性负离子聚合的发展使嵌段共聚物的合成成为可能,如早期的嵌段共聚物主要采用负离子聚合的方法来合成. 但是负离子聚合条件比较苛刻,使其应用范围受到严重限制. 近年来发展起来的可控自由基聚合(ATRP 和 RAFT 调控的自由基聚合)使嵌段聚合物的合成变得简便,更重要的是 ATRP 和 RAFT 聚合还可以对反应性和功能性侧基的单体进行可控聚合,为反应性和功能性嵌段共聚物的合成及其性质的研究提供了新的化学方法. 反应性或功能性单体的种类繁多,许多科研工作者对它们的可控自由基聚合开展了研究. 我们对一类重要的反应性单体—— γ -甲基丙烯酰

氧基丙基三甲(乙)氧基硅烷(TMPM 和 TEPM, 结构见示意图 1)——的可控自由基聚合开展了系统研究, TMPM 含有可以发生聚合反应的双键和高活性的三甲氧基硅烷的结构,是工业上常用的硅烷偶联剂之一,但是由于其分子结构中的硅氧烷高反应活性,有关其嵌段聚合物的研究一直很少报道. 在 2004 年,我们报道了小分子引发剂和 大分子(PEO-Br)引发剂引发 TMPM 的 ATRP 动力学,并合成了一系列 PEO-*b*-PTMPM 嵌段共聚物^[19],这一成果被许多科研工作者参考和借鉴^[20, 21].



Scheme 1 Molecular structures of TMPM, TEPM and GMA

图 1(a)是小分子引发剂溴代异丁酸乙酯在 70℃下引发 TMPM 不同聚合时间的 SEC 曲线,由图中可以看出聚合物分子量随时间延长而逐渐增加,在较长时间范围内 SEC 曲线为单峰,分子量随时间的关系符合一级反应动力学方程,分子量的分布较窄(PDI < 1.2),证明该单体的聚合可以用 ATRP 方法很好的调控. 但在聚合后期出现自由基偶合终止. 图 1(b)是大分子引发剂 PEO₄₅-Br 在 50℃下引发 TMPM 制备嵌段共聚物时不同聚合时间的 SEC 曲线,除分子量随时间延长而增加外,我们还可以看出即使在较高转化率下,高分子子也没有偶合终止. 由此可见,聚合过程中控制适当的转化率可以得到窄分布的单分散 PTMPM 及其嵌段共聚物. 随后, Mellon 等又对 TMPM 的 RAFT 聚合动力学及 PMMA-*b*-PTMPM 嵌段共聚物的合成进行了研究,证实 TEPM 及其嵌段共聚物的 RAFT 聚合都有较好的调控性和较低的多分散系数^[22]. 而在高转化率条件下也会发生偶合终止,与 ATRP 的现象类似.

由于 TMPM 中三甲氧基的活性太高,在其聚合物的合成、提纯和保存过程中容易因水解而发生交联. 将 TMPM 的甲氧基置换为活性较低的乙氧基后, TEPM 单体稳定性可以明显提高. Xiong 等研究了 TEPM 的 ATRP 的动力学过程,证实

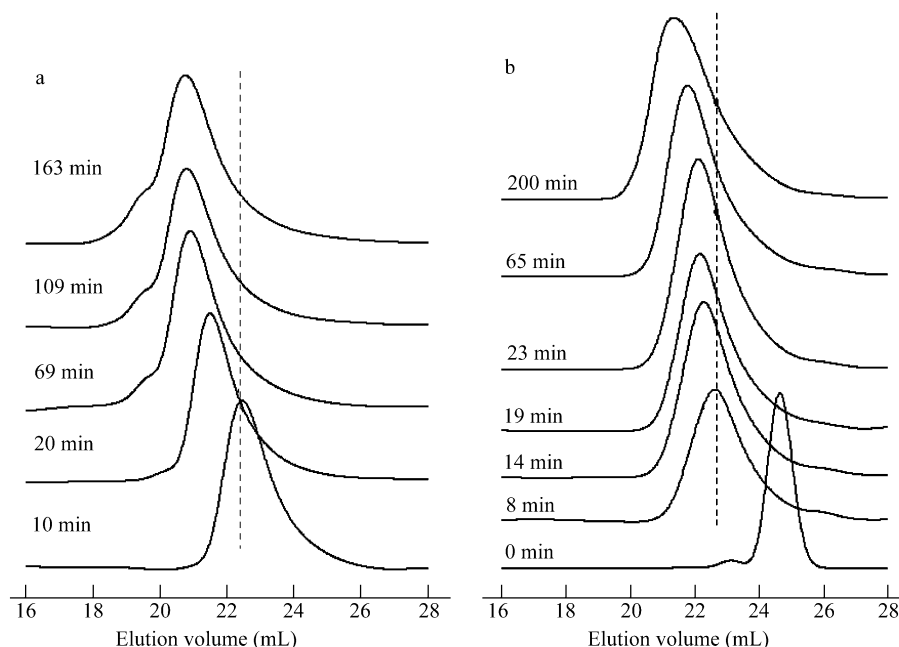


Fig. 1 SEC traces for the ATRP of TPM in anisole (anisole/monomer 1.3/1.0, V/V): (a) using ethyl 2-bromoisobutyrate (2-EBiB) as a initiator at 70°C and (b) using PEO₄₅-Br as macro-initiator at 90°C: [R-Br]/[CuBr]/[PMDTA]/[TMSPMA] = 1/1/1/50^[19] (Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission.)

TEPM 不但具有较高的稳定性,而且 ATRP 过程中有更好的调控性,其聚合过程符合一级动力学方程^[23].以 PEO₄₅-Br 为大分子引发剂在 90°C 引发 TEPM 时,当转化率较高时高分子量部分会因偶合而出现肩峰,但是在 50°C 聚合时直到较高转化率时 SEC 峰形依旧保持高度对称,高分子量部分没有发生偶合,说明 TEPM 的 ATRP 更适合在较低温度下进行.之后,我们又用 RAFT 调控的自由基聚合研究了 TEPM 的聚合动力学,并用 PTEPM 大分子链转移及引发合成了 PTEPM-*b*-PS, PTEPM-*b*-P2VP 以及 PTEPM-PS-P2VP 等嵌段共聚物^[24-26], PTEPM-PS-P2VP 合成过程中各阶段的 SEC 曲线及其在 CDCl₃ 中的 ¹H-NMR 图如图 2 和图 3 所示,从 SEC 曲线可以看出 PTEPM-PS-P2VP 在合成过程中各步骤都可以高效引发,而从 ¹H-NMR 图中不同嵌段对应的峰面积可以计算出嵌段比和分子量.但实验发现,无论 PS 还是 P2VP 都不能有效引发 TEPM 的 RAFT 聚合,因此要以 PS 或 P2VP 作为大分子链转移剂合成嵌段共聚物,或合成 PTEPM 作为中间段的 P2VP-PTEPM-PS 三嵌段共聚物,必须采用新的策略.我们利用带有叠氮基团和炔基的 RAFT 试剂分别引发合成 P2VP 和 PTEPM-*b*-PS,再将两段聚合物利

用“click”反应连接起来可以得到与设计结构相符的嵌段聚合物^[27].由此可见,利用合适的活性自由基聚合方法和偶合方法可以得到含有硅氧烷侧基的单分散聚合物及多种结构的嵌段共聚物.

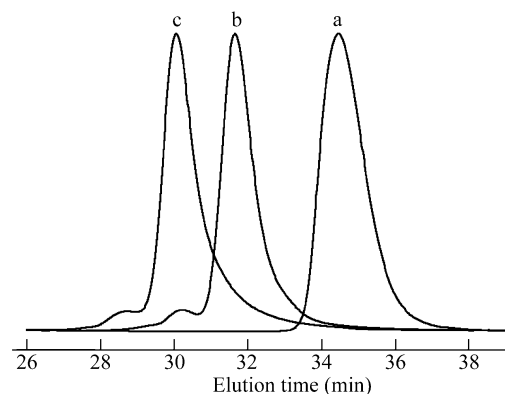


Fig. 2 SEC curves of (a) a PTEPM macro-CTA, (b) the PTEPM-*b*-PS macro-CTA and (c) the corresponding PTEPM₃₈-PS₂₆₅-P2VP₃₃₁ triblock with DMF as eluent^[26] (Copyright Royal Society of Chemistry. Reproduced with permission)

GMA(其分子结构见示意图 1) 单体同样具有双反应性:双键可以进行自由基聚合,而环氧基团可进行各种开环反应,为反应嵌段共聚物提供了更多的反应性调控. Fuente 等研究了 GMA 的

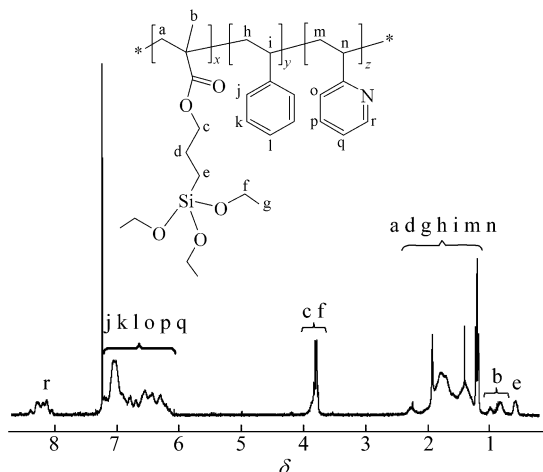
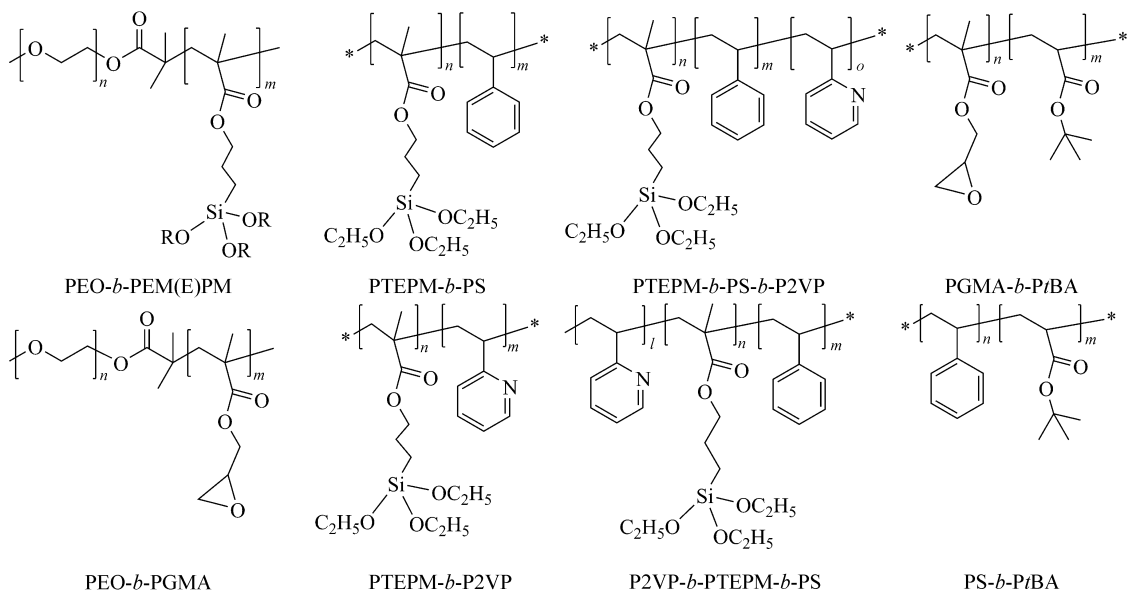


Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of PTEPM₅₈-PS₂₆₅-P2VP₃₃₁ triblock copolymer in CDCl_3 [26] (Copyright Royal Society of Chemistry. Reproduced with permission.)

ATRP 动力学,考察了聚合温度、时间及催化体系



Scheme 2 Structure of block copolymers synthesized and applied in self-assembly

2 功能性嵌段聚合物的溶液自组装

两亲嵌段共聚物可以在选择性溶剂中形成球形胶束、蠕虫状胶束和双分子膜组成的囊泡等丰富的形貌,这些形貌的聚集体在负载和可控释放领域存在巨大的潜在应用价值. 我们所合成的 PEO-b-PTMPM、PEO-b-PTEPM 以及 PEO-b-PGMA 都是两亲性嵌段聚合物,其中 PEO 是亲水性嵌段而另一段为反应性疏水段. 这些嵌段聚合物可以在水基混合溶剂中自组装形成一系列纳米尺度的

对聚合速率及聚合物分散性的影响. 结果发现与 $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ 催化体系相比, $\text{CuCl}/\text{PMDETA}$ 催化体系对 GMA 的 ATRP 有更好的调控性,可以明显改善聚合物分散性,与此同时在聚合过程中环氧基团保持稳定^[28]. Zhu 等利用 PEO-Br 大分子引发剂引发合成了 PEO-*b*-PGMA 的嵌段聚合物,证实 PEO-Br 大分子引发剂可以高效引发 GMA 的 ATRP^[29]. 我们最近的研究结果显示, PtBA-Br 为大分子引发剂、 $\text{CuCl}/\text{PMDETA}$ 为催化剂可以得到高引发效率的 $\text{PtBA-}b\text{-PGMA}$ 嵌段共聚物^[30]. 另外,其他科研工作者也对 RAFT 方法调控 GMA 的聚合进行了系统的研究,证实 GMA 可以用活性自由基聚合的方法合成单分散的聚合物和嵌段共聚物^[31].

由可控自由基聚合,可以获得多种反应性嵌段共聚物. 示意图 2 为我们研究中合成及在自组装研究中用到的几种主要嵌段共聚物的结构.

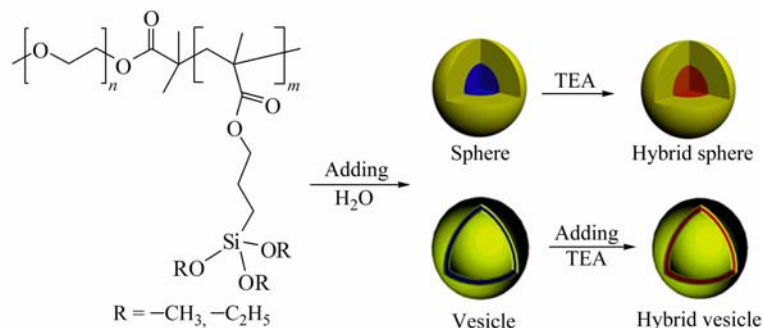
聚集体,将形成的聚集体利用合适的方法交联后,便可以将这些形貌固定下来,即使溶剂环境发生变化聚集体的形貌也不会再发生改变.

2.1 由可凝胶化嵌段共聚物制备有机/无机复合胶束和囊泡

将两亲性嵌段共聚物 PEO-*b*-PTMPM 和 PEO-*b*-PTEPM 先溶于两个嵌段共溶剂中,然后在搅拌下向溶液中逐滴加入水,嵌段共聚物便自发组装出形貌丰富的聚集体,再利用简单的碱性环境催化硅氧烷的水解交联便可以得到固定形貌的有

机/无机杂化纳米粒子. 由 PEO-*b*-PTMPM 和 PEO-*b*-PTEPM 嵌段共聚物制备杂化纳米微球和囊泡的原理如示意图 3 所示.

对于具有长的亲水链的聚合物 PEO₁₁₃-*b*-PTMPM₂₀₉, 其在甲醇/水中自组装形成的球状胶束, 通过加入三乙胺 (TEA) 以调节溶液为弱碱性,



Scheme 3 Preparation of hybrid polymer spheres^[33] and vesicles^[34] with gelable block copolymers in methanol/water (Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA and American Chemical Society. Reproduced with permission.)

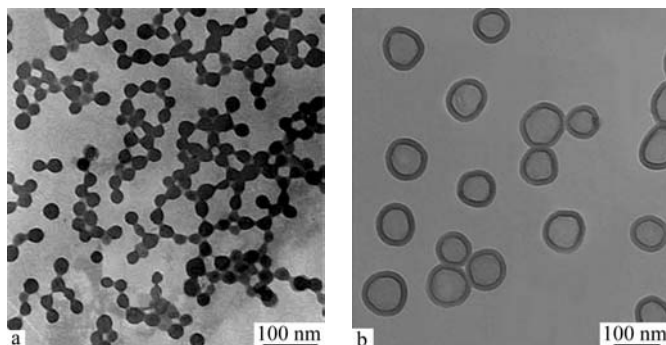


Fig. 4 TEM images of the (a) nanospheres prepared from PEO₁₁₃-*b*-PTMPM₂₀₉^[32] and (b) vesicles prepared from PEO₄₅-*b*-PTMPM₅₉^[33] after crosslinking in methanol/water (Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA and American Chemical Society. Reproduced with permission.)

通过调节分子量和嵌段比还可以得到空心囊泡等丰富的聚集体形貌. PEO₄₅-*b*-PTMPM₅₉ 在甲醇/水的混合溶剂中自组装交联制备有机/无机杂化囊泡的 TEM 照片如图 4(b) 所示^[33,34]. 可以看出囊泡壁由于富含原子序数较高的硅而具有明显较高的衬度, 从照片中我们还可以测量出囊泡壁的厚度, 并进而确认其是由 PTMPM 双分子层组成. 由于失水造成塌陷, 囊泡的 SEM 照片呈现类似环状的形貌.

改变聚合物的组成和组装条件可以获得多种复杂结构的聚合物纳米粒子. 如果将溶剂换为 DMF/水, PEO₄₅-*b*-PTMPM₅₉ 可以组装出复合囊泡, 图 5 所示为凝胶化稳定后的杂化纳米颗粒的

PTMPM 的疏水核就可发生硅氧烷的溶胶凝胶反应, 从而把聚集体形貌固定下来, 得到尺寸均匀的核壳纳米粒子^[32]. 图 4(a) 是由该嵌段共聚物制备的核壳复合纳米颗粒的 TEM 照片, 可以想象, 这些杂化纳米球状胶束在高温烧结后可以得到多孔 SiO₂ 纳米微球.

TEM 照片^[35], 其内部为彼此隔离的多空腔结构, 空腔之间为双分子膜. 另一种复杂结构囊泡是由 PEO₄₅-*b*-PTMPM₁₈₀ 的嵌段共聚物在甲醇/水混合溶剂中自组装形成的, 其交联稳定后的 TEM 照片如图 6(a) 所示^[36]. 虽然看上去有些类似前面的复杂囊泡 (如图 5(a)), 但通过比较它们的 SEM 照片 (图 5(c) 和图 6(b)) 发现它们的表面特征有明显区别, 后者表面具有几十纳米的孔洞. 借助三维透射电镜断面图 (图 6(c)), 可以看到后者颗粒内部为弯折折叠的双分子膜及其隔离开的连续空腔, 并且可以看到空腔是通过表面的孔洞与外界联通的, 这些特征都不同于前面的复杂囊泡. 这两类复杂囊泡被认为是简单囊泡在互相融合过程

中的不同路径形成的介稳结构,化学交联把这种复杂结构中间态冻结下来,从而可以清楚的表征其内部结构.这些发现可望为研究囊泡交联过程

中形貌的演变机理提供帮助,并且也是获得具有多空腔结构纳米颗粒的简单制备方法.

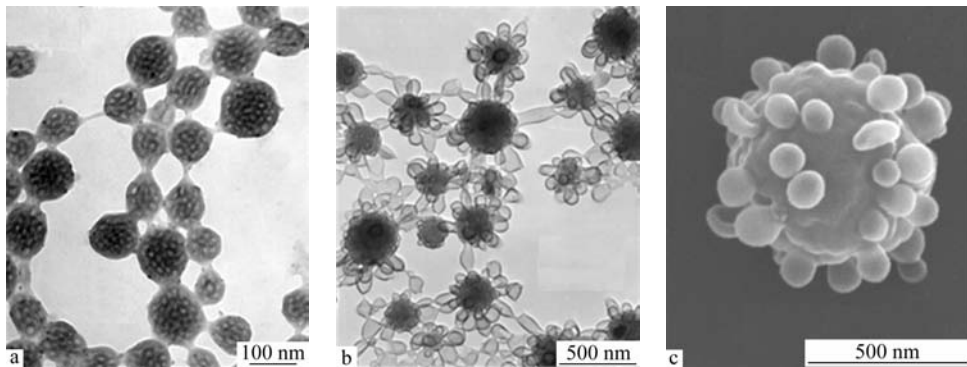


Fig. 5 Typical TEM (a, b) and (c) SEM images of complex hollow particles prepared from $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-PTMPM}_{39}$ in DMF/water^[35] (Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.)

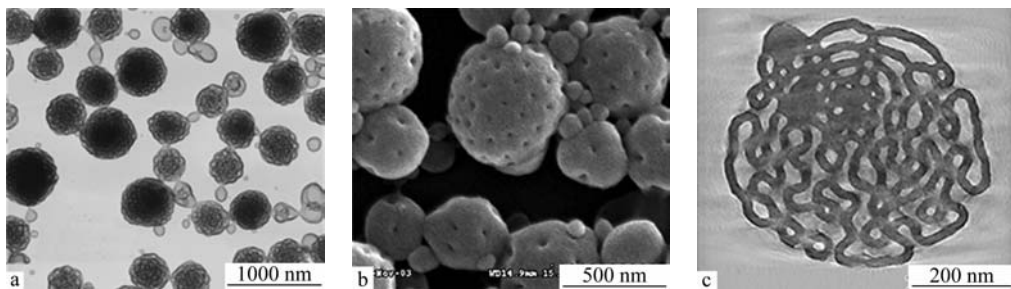


Fig. 6 TEM (a), SEM (b) and 3D SEM (c) images of perforated complex hollow vesicles prepared from $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-PTMPM}_{180}$ in methanol/water^[36] (Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission.)

2.2 由两亲性嵌段共聚物制备功能性交联囊泡

赋予聚合物纳米粒子以丰富的功能基团对其应用具有重要意义.我们研究了用反应性嵌段共聚物与功能性分子共组装方法对聚合物纳米颗粒进行了功能化.共组装中引入功能性分子很容易破坏囊泡的形貌,因此用于共组装的功能性小分子的分子结构以及与嵌段共聚物间的作用都需要认真设计和探索. Xiong 等将含有硅氧烷和巯基的小分子 3-巯基丙基三乙氧基硅烷 (MMS) 与 $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-PTEPM}_{90}$ 在甲醇/水混合溶剂中共组装,研究了 MMS 含量对囊泡形貌的影响,发现在 $\text{MMS}:\text{TEPM} < 2$ 的情况下共组装形貌依旧是囊泡,但是当 $\text{MMS}:\text{TEPM} = 5$ 时共组装体的形貌变为复合胶束.通过共组装得到壁上载有巯基的囊泡后,利用凝胶化反应将形貌固定和小分子锚定便可以得到负载有巯基功能基团的囊泡.巯基可以用来负载过渡金属纳米粒子,在溶液中利用巯基与 Au^{3+} 的作用负载 Au^{3+} ,然后原位用 NaBH_4 还原后可以得到载有金纳米颗粒的囊泡^[37],图 7 是利

用 MMS 与 $\text{PEO}_{45}\text{-}b\text{-PTEPM}_{90}$ 共组装制备交联囊泡的示意图及其负载金纳米粒子的 TEM 照片.而在体系中加入预先形成的金纳米粒子也可以被巯基捕捉到囊泡上来(图 7(b)).由此可以看出,利用溶液共组装引入功能性基团的方法可以在保持组装体形貌的同时赋予其特定的功能基团,为交联纳米聚集体的应用奠定了基础.

PGMA 携带的环氧基团具有易于交联和功能化的特点,因此如果 PGMA 的嵌段共聚物能够在溶液中自组装形成纳米聚集体,这些聚集体的形貌固定和功能化将变得容易.在 2007 年,我们报道了 $\text{PEO}\text{-}b\text{-PGMA}$ 在 THF/水混合溶剂中自组装形成囊泡的研究,系统研究了聚合物组成、其起始浓度、水含量等因素对自组装体形貌的影响.用一系列胺对囊泡进行了交联并对交联过程进行了研究,发现己二胺和十二烷胺等多种胺都可以在不破坏形貌的前提下有效交联 $\text{PEO}\text{-}b\text{-PGMA}$ 形成的囊泡^[29].其机制是脂肪胺被富集到囊泡壁中,胺基和环氧基团反应而将囊泡形貌固定,由

PEO-*b*-PGMA制备胺交联囊泡的原理和 TEM 照片
如图 8 所示. 如用载有荧光基团的胺交联可得到

荧光标记的囊泡, 为囊泡的生物应用提供了化学基础.

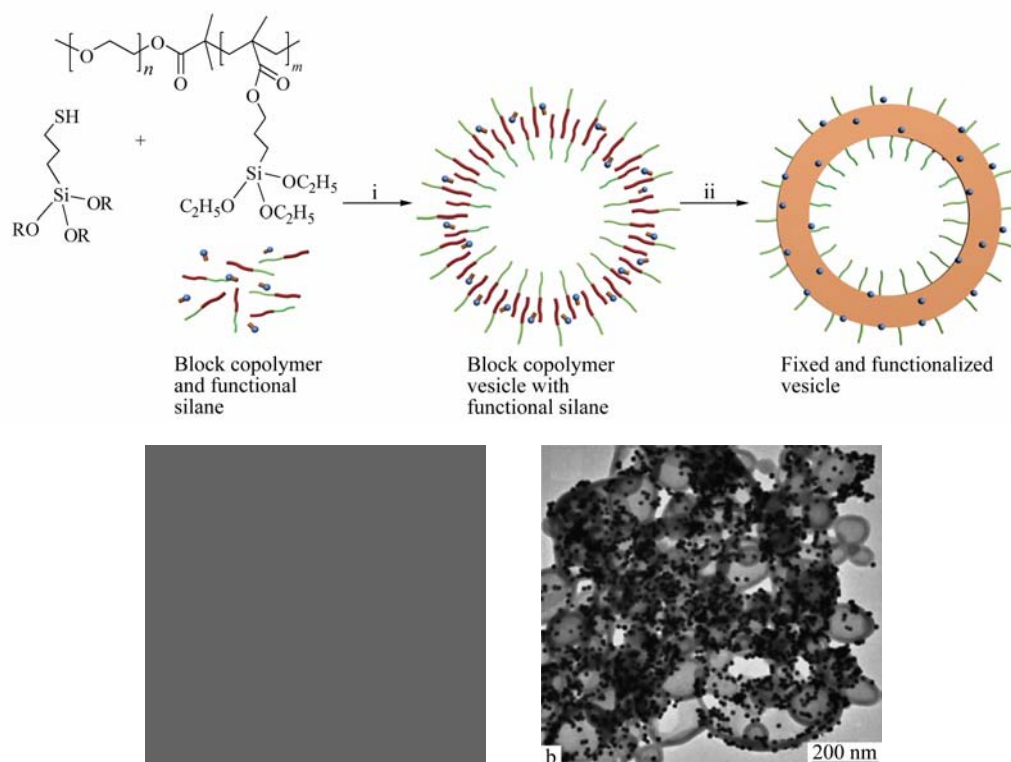


Fig. 7 Simultaneous fixation and functionalization of a block copolymer vesicle (top) and TEM images of vesicles from PEO₄₅-*b*-PTEPM₉₀ and MMS decorated with Au NPs by (a) reducing the Au³⁺ ions on vesicles and by (b) absorbing the preformed Au NPs^[37] (Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.)

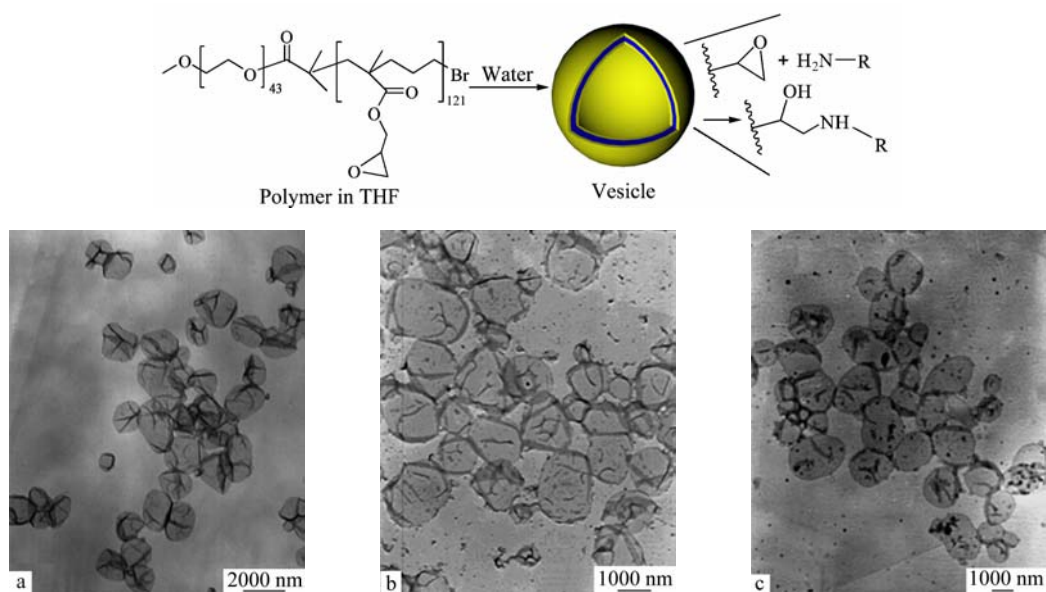
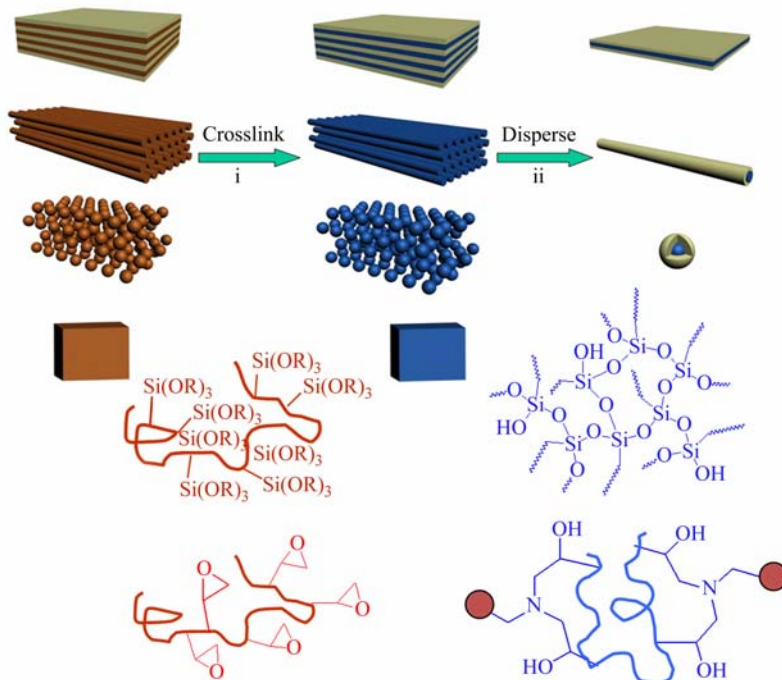


Fig. 8 PEO-*b*-PGMA block copolymer structure and reactive vesicles (top); TEM images of PEO₄₅-*b*-PGMA₁₂₁ vesicles in the presence of (a) HDA, (b) DA, and (c) the vesicles in (b) were treated with a large amount of THF^[29] (Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission.)

3 嵌段共聚物本体微相分离制备可分散纳米颗粒

嵌段共聚物在本体条件下发生微相分离可以形成一系列尺度在 10 ~ 100 nm 范围内热力学稳定的周期性结构. 本体微相分离材料除了形貌与溶液自组装形貌互补外,还具有成本低廉、重复性

好、有利于纳米材料的大规模工业化生产等特点. 自 2007 年以来,本课题组在通过本体微相分离制备可分散纳米颗粒方面进行了系统的研究,制备了多种形貌及功能的分散纳米颗粒. 利用嵌段共聚物本体微相分离和交联制备可分散纳米颗粒的原理如示意图 4 所示. 通过调节聚合物组成,可以方便控制分散聚合物纳米粒子的形貌.



Scheme 4 Preparation of dispersed nanoobjects from microphase separation of crosslinkable block copolymers

3.1 由 PTEPM 嵌段共聚物制备不同形貌的有机/无机杂化纳米颗粒

Zhang 等将 PTEPM 由溶液自组装体系引入本体微相分离体系,首先合成了 PTEPM-*b*-PS 的两嵌段共聚物并对其进行了本体微相分离行为的研究,不同组成的可凝胶化嵌段共聚物分别得到了片层、柱状和球状形貌的本体结构. TEPM 微相的交联非常方便,只需将微相分离后的聚合物固体样品置于盐酸的气氛中一段时间即可. 图 9 是 PTEPM-*b*-PS 在本体微相分离材料及其交联后在 THF 中分散的聚合物纳米颗粒的 TEM 照片,由于 THF 对 PTEPM 和 PS 都是良溶剂,因此分散纳米颗粒的稳定存在说明 PTEPM 段已经成功发生了凝胶化反应. 而 FTIR 谱图也显示原来 PTEPM 中的 Si—O—C 的振动吸收因为发生凝胶化反应而转变为 Si—O—Si 的振动吸收,充分证明凝胶化反应的发生和倍半硅氧烷结构的形成^[24].

将嵌段共聚物中的 PS 嵌段换成具有多功能

性的 P2VP,我们还可以得到不同形貌的功能性聚合物纳米颗粒. 利用 RAFT 聚合方法得到一系列 PTEPM-*b*-P2VP 后,经过溶液挥膜和高温退火,便可以得到片层、柱状及球状形貌的本体自组装材料^[25]. PTEPM-*b*-P2VP 本体微相分离材料在凝胶化交联以后,不但可以分散在众多有机溶剂如 THF 中,还可以分散在酸性的水中,得到具有 pH 响应性的纳米颗粒. 在水分散液中按照一定比例加入氯金酸,经过原位还原便可以进一步得到负载有金纳米粒子的分散纳米颗粒. 图 10 是在 pH = 3 的水中分散并负载了金纳米粒子的有机/无机杂化纳米片、纳米线和纳米球. 从图中可以清楚看出,负载了大量金纳米粒子的杂化颗粒依旧可以在酸性水中分散. 但是如果将溶液的 pH 值调节至 10,由于 P2VP 的去质子化,原本分散的纳米颗粒便从分散液中析出并沉淀到溶剂底部. 将 pH 重新调节为酸性,搅拌后纳米颗粒还可以重新分散. 而且对 pH 循环后的纳米颗粒进行 TEM 表征

可以发现 pH 循环对纳米颗粒的形貌没有任何破坏,说明分散纳米颗粒的强度较大,能够承受一定程度

程度的外力作用.

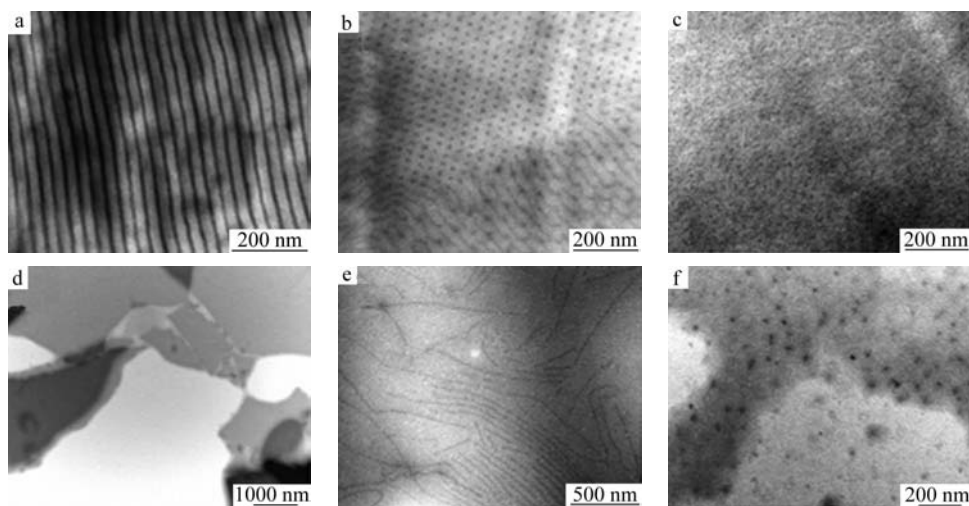


Fig. 9 TEM images of gelated bulk materials from (a) PTEPM₈₈-b-PS₄₀₈, (b) PTEPM₆₆-b-PS₇₅₈, (c) PTEPM₄₆-b-PS₁₀₀₉ (Scale bar: 200 nm and dispersed in THF after gelation accordingly). Scale bar: (d) 1000, (e) 500, and (f) 200 nm^[24] (Copyright American Chemical Society . Reproduced with permission.)

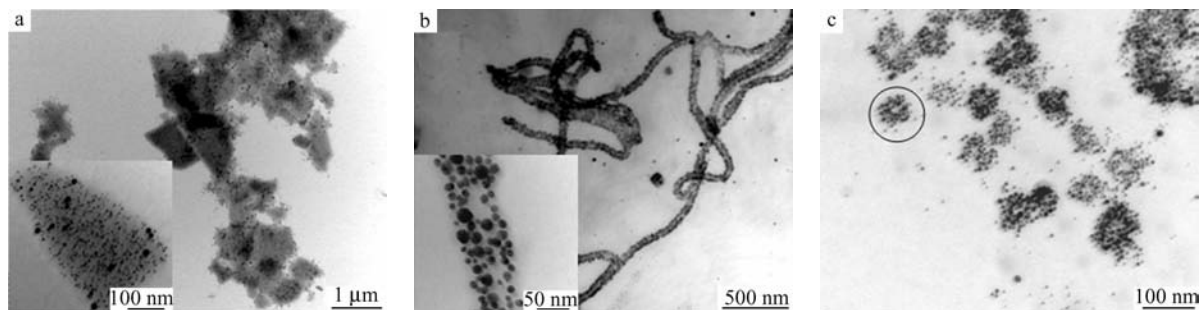


Fig. 10 TEM micrographs of the hybrid nanoobjects loaded with gold nanoparticles dispersed in water (pH = 3): (a) PTEPM₅₈-b-P2VP₄₇₄, (b) PTEPM₃₇-b-P2VP₅₄₀ and (c) PTEPM₃₅-b-P2VP₁₃₆₀^[25] (Copyright American Chemical Society . Reproduced with permission.)

如果将两嵌段共聚物扩展为三嵌段共聚物,本体微相分离的参数增加,将可能形成更为丰富的自组装形貌. 首先将 PTEPM₅₈-PS₂₆₅-P2VP₃₃₁ 在本体条件下进行了微相分离的研究,得到了三相四层的形貌,并且交联分散后得到在溶剂中分散的纳米片. 与前面介绍的两嵌段共聚物所形成的片层形貌不同的是, PTEPM₅₈-PS₂₆₅-P2VP₃₃₁ 本体微相分离得到的可以在有机溶剂和酸性水中分散. 在酸性水中分散的纳米片的核是两层塌陷 PS 中间夹层交联 PTEPM 的“三明治”结构,而在有机溶剂中分散时 PS 和 P2VP 都充分溶剂化,纳米片的核只是倍半硅氧烷交联结构的 PTEPM. 因此用 AFM 扫描会发现纳米片在酸性水中与有机溶剂中的厚度有差别,其原因是 PS 在酸性水和有机

溶剂中溶剂化状态不同造成的^[26]. 由于纳米片表面含有亲水的 P2VP 链段和易溶于甲苯的 PS 链段,因此当向纳米片的水分散液中加入甲苯并超声震荡后,纳米片会出现类似表面活性剂的性质而在酸性水和甲苯的两相界面聚集.

进一步改变三嵌段共聚物的序列结构、嵌段比以及挥膜溶剂,理论上可以组装出更为丰富的本体微相分离形貌. 我们将 PTEPM 嵌段变为三嵌段共聚物的中间链段后, P2VP₃₁₀-PTEPM₅₈-PS₃₂₂ 三嵌段共聚物在 THF、苯中挥发形成同心柱状形貌,其中 P2VP 为芯, PS 为连续相;而在 CHCl₃ 挥膜则会形成片层形貌,由此可见挥膜溶剂的类型确实可以影响到本体微相分离的形貌. 将处于 P2VP 和 PS 界面的 PTEPM 微相凝胶化交联以后,在良

溶剂如 THF 中分散分别得到核壳结构的纳米线和 Janus 片^[27]. 由 $P2VP_{310}$ - $PTEPM_{58}$ - PS_{322} 本体微相分离的材料交联后在 THF 中分散的纳米线和 Janus 纳米片的 TEM 照片如图 11 所示. 同时利用

$P2VP$ 的络合特性还可以将金纳米粒子载入到纳米线的芯中. 另外, 通过加入有机酸和 BCP 共组装, 还可以将前面的柱状相反转过来, 得到 PS 微相为核、 $P2VP$ 为连续相的柱状形貌.

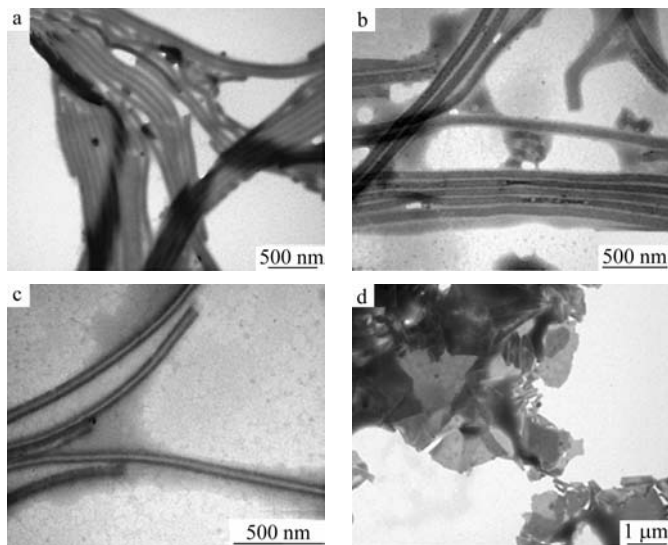


Fig. 11 TEM images of the dispersed nanoobjects in THF from $P2VP_{310}$ - $PTEPM_{58}$ - PS_{322} annealed by different solvents: (a) nanofibers annealed from THF, stained by I_2 , (b) nanofibers annealed from benzene, stained by I_2 , (c) unstained nanofibers annealed from THF and (d) "Janus" nanoplates annealed from chloroform^[27] (Reproduced with permission from Elsevier.)

3.2 由 PGMA 嵌段共聚物制备功能性可分散纳米颗粒

PGMA 富含环氧基团的特征赋予其方便的交联性及丰富的功能性, 我们研究了 $PtBA$ - b -PGMA 的本体微相分离的行为, 用 TEM 和 SAXS 表征发现, 不同嵌段比和分子量的 $PtBA_{86}$ - b -PGMA₈₂, $PtBA_{86}$ - b -PGMA₄₀ 和 $PtBA_{127}$ - b -PGMA₅₃ 分别在本体中微相分离形成片层、柱状和球状形貌. 我们采用不同胺的气氛对 PGMA 微相进行交联后, 在 $PtBA$ 的良溶剂中分散可以得到不同形貌的聚合物纳米

颗粒^[30]. 实验结果显示除了含有两个氨基的乙二醇, 载有炔基的一元胺, 反应性的丙炔胺 (PA) 也可以有效交联 PGMA 微相. 乙二醇交联后在 DCM 中分散的纳米片、纳米线和纳米球的 TEM 照片如图 12 所示, 用 PA 交联的纳米颗粒的形貌也与乙二醇交联的没有区别, 说明 PA 成功交联了 PGMA 微相. 通过控制交联时间还可以调节交联的程度, 可以为下一步的调节这些聚合物纳米颗粒的物理性质和功能化提供空间.

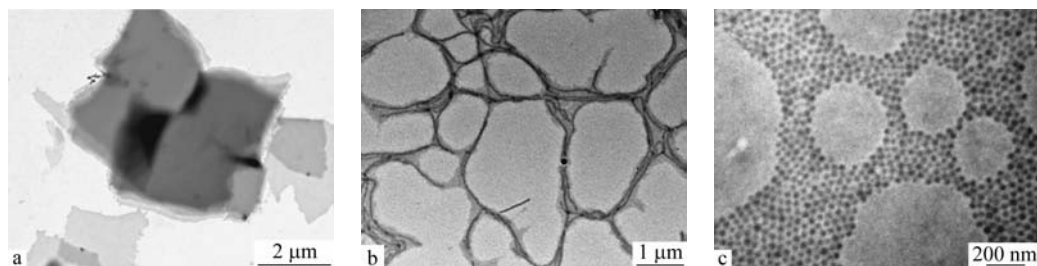


Fig. 12 Dispersed nanoobjects prepared from ethylenediamine crosslinker (a) $PtBA_{86}$ - b -PGMA₈₂, (b) $PtBA_{86}$ - b -PGMA₄₀ and (c) $PtBA_{127}$ - b -PGMA₅₃ in DCM^[30] (Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission.)

连接在纳米颗粒表面并起到稳定作用的 $PtBA$ 链段可以用三氟乙酸选择性水解成 PAA 而

不会破坏组装体形貌, 这就赋予了纳米颗粒 pH 响应性. 另外采用 PA 交联的纳米颗粒的核中存

在大量的炔基, 可以用“click”反应来引入更丰富的功能性基团. 我们用 9-叠氮甲基苄进行了模型反应, 用 UV 表征发现苄已经高效地接到纳米颗粒上, 充分证明纳米颗粒进一步功能化的可能, 为其丰富的功能性提供了基础. 这种可以设计和反应灵活调节的特性为不同形貌纳米颗粒的性质和应用研究打下了基础.

3.3 由 PtBA-*b*-PS 嵌段共聚物制备物理交联的可分散纳米颗粒

如前所述, 如果本体微相分离材料的不连续相是高 T_g 的聚合物, 而且在另一微相的良溶剂中不溶解、不溶胀塑化, 那么也可以在选择性溶剂中制备物理交联的分散纳米颗粒. 为进一步验证这一思路并对物理交联的分散纳米颗粒的物理化学性质进行研究, 我们合成了一系列 PtBA-*b*-PS 的嵌段共聚物, 并在本体条件下进行微相分离得到以 PS 为不连续微相的材料, 其中 PS 质量含量为 46% 的 PtBA₁₄₁-*b*-PS₁₄₇ 形成了片层形貌, 而 PS 质量含量为 33% 的 PtBA₃₁₀-*b*-PS₁₈₉ 和 19% 的 PtBA₃₁₀-*b*-PS₉₀ 分别形成柱状和球状形貌^[38]. 在 PtBA 的选择性溶剂甲醇中室温下进行分散后, 得到了玻璃态 PS 物理交联的纳米片、纳米线和纳米球. 这些分散的纳米颗粒的形貌是在本体条件下形成的, 在甲醇分散条件下溶剂化的 PtBA 使得这些纳米颗粒处于热力学不稳定状态, 但是在室温下长期存放并没有任何形貌的变化. 与之形成反差的是, 这些不同组成嵌段聚合物在甲醇中直接进行自组装时都形成的是核壳结构的球状胶束. 以上不同的路径获得的不同形貌的聚合物纳

米颗粒, 说明在常温下和甲醇中, PS 物理交联可以稳定热力学不稳定的非球形纳米颗粒, 因此强的物理作用也可以进行柱形和片形聚合物的制备.

PS 在本体中的 T_g 大约为 100℃ 并在纳米尺度上随颗粒尺寸的减小而下降. 甲醇中分散的纳米颗粒中固定形貌的 PS 核的尺度大约在 10 ~ 30 nm 范围, 因此它们的 T_g 会明显降低, 如果温度升高到 PS 核的 T_g , 这些纳米颗粒的形貌会发生怎样的变化? 将纳米颗粒在甲醇中回流发现原本整齐的纳米片和纳米线都逐渐转化为粒径均匀的纳米球, 说明它们都转化到了热力学平衡态. 纳米片在转化为纳米球的过程中经历了一个纳米棒的中间态, 其在不同回流时间的 TEM 照片如图 13 所示. 随着回流时间的延长纳米片的边缘生成大量的纳米棒; 纳米棒的顶端呈半球状并逐渐脱落成为纳米球, 直到全部成为粒径均一的壳核胶束. 这一结果表明, 在纳米片和纳米线的尺度范围内, PS 的 T_g 已经降低到甲醇的沸点附近 (约 65℃); 而纳米片转化为纳米球经过纳米棒的中间态说明在甲醇回流温度下 PS 链段的活动能力还较低, 因此采取两步转变以降低过程的活化能. 如果在更高的温度下 (100℃) 回流, 由于链段活动能力的提高, 纳米片和纳米线会迅速转化为粒径不规则的纳米球. 这个形貌转化的过程将可能为研究纳米尺度下聚合物的玻璃化行为提供借鉴作用.

同时在 PS 固态的条件下, PtBA 可以水解为 PAA 而得到可以在水中分散并具有 pH 响应性的纳米颗粒.

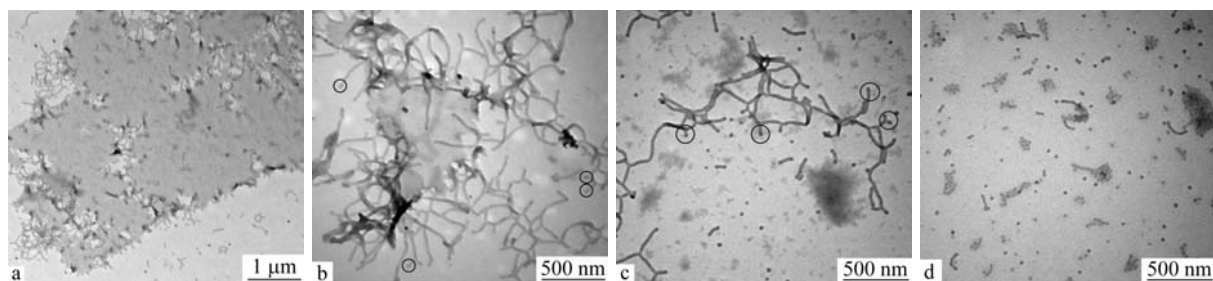


Fig. 13 Morphology evolution of the nanoplates prepared from PtBA₁₄₁-*b*-PS₁₄₇ to their equilibrium in methanol reflux for various time: (a) 2 h, (b) 5 h, (c) 10 h and (d) 24 h^[38] (Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission.)

4 嵌段共聚物在球状受限条件下的微相分离形貌

在本体条件下进行微相分离得到的是处于热

力学平衡的形貌, 如果将嵌段共聚物在受限的环境下进行微相分离, 得到的形貌必然与受限的环境有密切关系. 将在本体中形成片层形貌的 PTEPM₈₈-*b*-PS₄₀₈ 和形成柱状形貌的 PTEPM₆₆-*b*-

PS₇₅₈ 的溶液通过喷雾获得它们的微液滴, 聚合物在微液滴中进行微相分离形成洋葱形的结构, 再凝胶化交联后在溶剂中分散, 同心层破裂后得到弧形片层及纳米短棒^[39], 由嵌段共聚物在球状受限环境中微相分离成纳米洋葱的示意图其 TEM 照片如图 14 所示, 从图中可以看出形成片层形貌的 PTEPM₈₈-*b*-PS₄₀₈ 在球状受限环境下形成了纳米洋葱结构的同心球状结构(图 14(a)), 并在交联后分散成具有一定弧度的纳米片(图 14(b)). 将在本体中微相分离成片层形貌的 PTEPM₅₈-*b*-

P2VP₄₇₄ 在球状受限条件自组装便可以得到功能性纳米洋葱的结构, 可以在纳米洋葱的各个 P2VP 层中负载金纳米粒子^[40]. 将本体中形成三相四层片状形貌的 PTEPM₅₈-PS₂₆₅-P2VP₃₃ 在球状受限条件下进行微相分离, 可以得到三相四层结构的纳米洋葱并可以在 P2VP 层负载金纳米粒子. TG 结果显示交联后的纳米洋葱因为形成了倍半硅氧烷的结构, 失重率比交联前有所降低, 而负载金纳米粒子的纳米洋葱的失重率大幅降低说明金纳米粒子在纳米洋葱中的高效负载^[41].

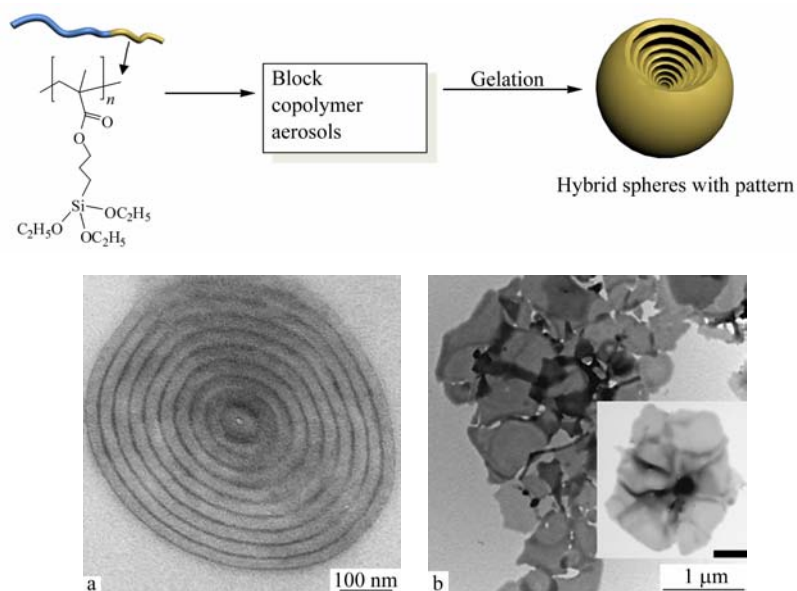


Fig. 14 Scheme for preparation of onion-like spheres from PTEPM₈₈-*b*-PS₄₀₈ (top) and TEM of (a) onion-like spheres and (b) which disintegrated in THF^[39] (Copyright American Chemical Society . Reproduced with permission.)

5 结论和展望

通过活性自由基聚合可合成具有反应性和功能性基团的新型嵌段共聚物, 这些嵌段聚合物不仅可以在溶液中, 也可以在本体中自组装形成形貌丰富、功能多样的纳米聚集体, 为功能性嵌段共聚物的在纳米材料的应用奠定了基础.

首先对三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷侧基的甲基丙烯酸酯的活性自由基聚合进行了动力学研究, 合成了含有可凝胶化反应侧基的两嵌段和三嵌段共聚物、含有环氧基团的嵌段共聚物等多种功能性嵌段共聚物, 丰富了功能性聚合物的种类. 这些功能性聚合物已经在相关研究领域得到应用并可望在更多领域发挥其丰富的功能.

其次对含有可凝胶化侧基和含有环氧基团侧基的两亲性嵌段共聚物进行了溶液自组装的研

究. 利用可凝胶化反应的两亲嵌段共聚物在混合溶剂中自组装并交联后得到了有机/无机杂化的球形胶束、囊泡及复合大囊泡等形貌的聚集体. 同时还利用共混的方法在保持自组装形貌的同时引入巯基, 从而实现负载过渡金属纳米粒子的功能. 进而研究了含环氧侧基嵌段共聚物的溶液自组装, 得到可以用多种功能性胺交联的囊泡. 这些具有功能性的溶液自组装体将可能在催化、负载等领域有潜在应用价值.

最后对多种功能性嵌段共聚物进行了本体和受限环境下微相分离的研究. 用含有凝胶化嵌段共聚物本体微相分离得到可以在有机溶剂中分散的有机/无机杂化纳米颗粒, 并在受限条件下微相分离得到新颖的洋葱型微球. 而 P2VP 的嵌段共聚物本体微相分离可以得到负载金纳米粒子的分散纳米颗粒, 具有在纳米颗粒上实现过渡金属催

化有机反应的巨大潜力. 而 PGMA 嵌段共聚物本体微相分离得到的形貌选用不同的胺交联可以赋予纳米颗粒响应的功能, 如 PA 交联的纳米颗粒表面载有炔基, 非常便于用“click”反应引入其他功能性基团, 从而实现其在催化、标记等领域的应用. 而用玻璃态 PS 物理交联的纳米颗粒的研究为制备分散纳米颗粒提供了新的方法, 也为纳米受限环境下聚合物 T_g 的研究提供了一个重要的思路.

虽然由嵌段共聚物自组装制备核壳结构纳米粒子的研究已经取得了重要进展, 但是依然需要对这个领域进行更为深入和系统的研究, 进一步提高对核壳结构聚合物纳米粒子的结构控制; 另外, 有关这些纳米粒子应用性能的研究还比较匮乏, 亟待针对应用功能开展结构设计和制备, 并研究这些聚合物纳米颗粒的结构特征和功能性质的关系, 发现它们可能的广阔应用领域.

REFERENCES

- 1 Förster S, Plantenberg T. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(5): 688 ~ 714
- 2 Zhang L F, Bartels C, Yu Y S, Shen H W, Eisenberg A. *Phys Rev Lett*, 1997, 79(25): 5034 ~ 5037
- 3 Choucair A, Eisenberg A. *Eur Phys J E*, 2003, 10(8): 37 ~ 44
- 4 van Zoelen W, van Ekenstein G A, Polushkin E, Ikkala O, ten Brinke G. *Soft Matter*, 2005, 1(4): 280 ~ 283
- 5 Ishizu K, Fukutomi T. *J Polym Sci, Part C: Polym Lett*, 1988, 26(7): 281 ~ 286
- 6 Saito R, Fujita A, Ichimura A, Ishizu K. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38(11): 2091 ~ 2097
- 7 Guo A, Liu G J, Tao J. *Macromolecules*, 1996, 29(7): 2487 ~ 2493
- 8 Liu G J. *Organic Thin Films*, 1998, 695: 178 ~ 191
- 9 Liu G J, Ding J F, Gleeson J T, Hashimoto T. *Abstr Am Chem Soc*, 1999, 218: U521 ~ U22
- 10 Liu G J, Ding J F, Qiao L J, Guo A, Dymov B P, Gleeson J T, Hashimoto T, Saijo K. *Chem Eur J*, 1999, 5(9): 2740 ~ 2749
- 11 Liu G J, Qiao L J, Guo A. *Macromolecules*, 1996, 29(16): 5508 ~ 5510
- 12 Yan X H, Liu F T, Li Z, Liu G J. *Macromolecules*, 2001, 34(26): 9112 ~ 9116
- 13 Liu G J, Ding J F, Hashimoto T, Kimishima K, Winnik F M, Nigam S. *Chem Mater*, 1999, 11(8): 2233 ~ 2240
- 14 Yelamanchili R S, Walther A, Muller A H E, Breu J. *Chem Commun*, 2008, (4): 489 ~ 491
- 15 Walther A, André X, Drechsler M, Abetz V, Müller A H E. *J Amer Chem Soc*, 2007, 129(19): 6187 ~ 6198
- 16 Erhardt R, Zhang M F, Böker A, Zettl H, Abetz C, Frederik P, Krausch G, Abetz V, Müller A H E. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(11): 3260 ~ 3267
- 17 Schacher F, Yuan J, Schobert H G, Müller A H E. *Polymer*, 2010, 51(9): 2021 ~ 2032
- 18 Walther A, Yuan J, Abetz V, Muller A H E. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 2026 ~ 2030
- 19 Du J Z, Chen Y M. *Macromolecules*, 2004, 37(17): 6322 ~ 6328
- 20 Tung Y C, Chen W C. *React Funct Polym*, 2009, 69(7): 507 ~ 518
- 21 Zou P, Pan C Y. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29(9): 763 ~ 771
- 22 Mellon V, Rinaldi D, Bourgeat-Lami E, D'Agosto F. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1591 ~ 1598
- 23 Xiong M, Zhang K, Chen Y M. *Eur Polym J*, 2008, 44(11): 3835 ~ 3841
- 24 Zhang K, Gao L, Chen Y M. *Macromolecules*, 2007, 40(16): 5916 ~ 5922
- 25 Zhang K, Gao L, Chen Y M. *Macromolecules*, 2008, 41(5): 1800 ~ 1807
- 26 Zhang K, Gao L, Zhang C, Chen Y M. *J Mater Chem*, 2009, 19(21): 3482 ~ 3489
- 27 Zhang K, Gao L, Chen Y M. *Polymer*, 2010, 51(13): 2809 ~ 2817
- 28 Cañamero P F, de la Fuente, J L, Madruga E L, Fernández-García M. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 2221 ~ 2228
- 29 Zhu H, Liu Q C, Chen Y M. *Langmuir*, 2007, 23(2): 790 ~ 794
- 30 Qin J L, Jiang X B, Gao L, Chen Y M, Xi F. *Macromolecules*, 2010, 43(19): 8094 ~ 8100
- 31 Yin H W, Zheng H M, Lu LC, Liu P S, Cai Y L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(22): 5091 ~ 5102
- 32 Du J Z, Chen Y M. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26(6): 491 ~ 494
- 33 Du J Z, Chen Y M, Zhang Y H, Han C C, Fischer K, Schmidt M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(48): 14710 ~ 14711
- 34 Du J Z, Chen Y M. *Macromolecules*, 2004, 37(15): 5710 ~ 5716
- 35 Du J Z, Chen Y M. *Angew. Chem Int Ed*, 2004, 43(38): 5084 ~ 5087
- 36 Chen Y M, Du J Z, Xiong M, Guo H X, Jinnai H, Kaneko T. *Macromolecules*, 2007, 40, (13): 4389 ~ 4392
- 37 Miong X, Chen Y M, Michael M. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 4 ~ 7

- 38 Qin J L, Chen Y M, Yan D D, Xi F. *Macromolecules*, 2010, 43 (24) : 10652 ~ 10658
- 39 Zhang K, Yu X L, Gao L, Chen Y M, Yang Z Z. *Langmuir*, 2008, 24 (13) : 6542 ~ 6548
- 40 Zhang K, Gao L, Chen Y M, Yang Z Z. *Chem Mater*, 2008, 20 (1) : 23 ~ 25
- 41 Zhang K, Gao L, Chen Y M, Yang Z Z. *J. Colloid Interface Sci*, 2010, 346 (1) : 48 ~ 53

SHAPED CORE-SHELL NANOPARTICLES PREPARED FROM SELF-ASSEMBLY OF BLOCK COPOLYMERS

QIN Jianglei, CHEN Yongming

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

Abstract Block copolymers can self-assemble into a variety of shaped nanoparticles and ordered nanomaterials either in solution or in bulk, which has great potential applications in areas of nanomaterial and nanotechnology. For further development of these areas, functionalization of the self-assembled nanoparticles was eagerly wanted. To mediate the structures, shapes and functions of these nanoparticles, well-defined functional block copolymers for self-assembly need to be synthesized with controlled polymerization. In this review, development on self-assembly of block copolymers is summarized based on related research progress in this group. Reactive block copolymers were synthesized by controlled radical polymerization first, then shaped core-shell polymer nanoparticles were prepared by self-assembly of reactive block copolymers either in solution or in bulk. After chemical or physical crosslinking, the morphologies of the nanoparticles can be fixed and then novel methods for preparation of core-shell polymer nanoparticles were obtained.

Keywords Block copolymer, Core-shell nanoparticles, Self-assembly, ATRP, RAFT, Functional nanoobjects