

·研究简报·

苯乙烯-*p*-乙烯基苯甲酸两亲性嵌段共聚物 在乙醇中自组装行为的电镜观察*

魏柳荷 张炜程 陈 宇 朱明强 杜福胜 李子臣 李福绵**

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

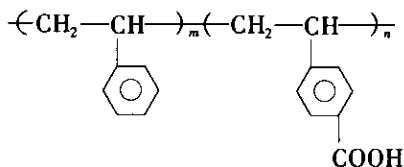
关键词 两亲性嵌段共聚物, 苯乙烯-*p*-乙烯基苯甲酸嵌段共聚物, 胶束, 自组装

两亲性嵌段共聚物在只对其中一链段为良溶剂的选择性溶剂中,能够自组装形成胶束.胶束的形态和尺寸大小依赖于两链段的性质,共聚物的组成、浓度、溶剂的性质等^[1].这一性质使得嵌段共聚物在分子识别、药物和其他物质的输送、基因疗法、水系涂料、污染物的除去、纳米复合材料的制备、催化剂以及传感器等方面展示着潜在的应用前景.因此,两亲性嵌段共聚物的合成及其在选择性溶剂中的自组装行为的研究近年来颇受关注^[2].

依据两链段的比例不同,嵌段共聚物可形成星状胶束和“板寸头”(Crew-cut)型胶束^[3].当可溶段远比不溶段长时,形成星状胶束;而当可溶段远比不溶段短时,形成“板寸头”型胶束.文献报道较多的是星状胶束.如聚苯乙烯-聚丙烯酸嵌段共聚物(PS-*b*-PAA),聚苯乙烯-聚氧乙烯(PS-*b*-PEO)等嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装.Khan的研究表明 PS-*b*-PEO 在水中自组装形成两种不同尺寸的球形粒子^[4].小尺寸的是通常的胶束,大尺寸的是胶束的聚集体.“板寸头”胶束的研究只是在近几年来才受重视.“板寸头”胶束的概念是由 Halperin 提出的^[5].Eisenberg 小组在此方面做了开创性的工作^[1,6],他们用透射电镜观察到了不对称的 PS-*b*-PAA 系列在水中自组装形成六种不同的形态,有球状、棒状、囊泡及反相胶束聚集体及由反相胶束聚集体组成的具有亲水表面的微米级球形粒子等.还有许多其它嵌段共聚物的报道,如苯乙烯-甲基丙烯酸十八烷酯在聚苯乙烯链段的选择性溶剂乙酸甲酯和乙酸乙酯中^[7],苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯在

单一溶剂(如对二甲苯,丙酮)或混合溶剂(如甲苯/异丙苯,甲苯/糠醇)^[8-11]苯乙烯-(4-乙烯基吡啶)在稀溶液中.胶束的制备有单溶剂直接溶解法和共溶剂透析法.星状胶束多采用单溶剂直接溶解法,“板寸头”胶束多采用共溶剂透析法.前者使用的多为有毒的有机溶剂,后者操作繁琐.Desbaumes 和 Eisenberg 等用单溶剂的方法制得了 PS-*b*-PAA 在醇类溶剂中的聚集体^[12],其制备过程涉及到高温高压.据我们所知,两链段比例在星状胶束和“板寸头”胶束之间的嵌段共聚物在无毒的单溶剂中的自组装行为的研究,鲜见文献报道.本文报道一新的两亲性嵌段共聚物苯乙烯-*p*-乙烯基苯甲酸嵌段共聚物在乙醇中在常温常压下的自组装行为,主要以透射电镜(TEM),观察了该嵌段共聚物在乙醇中的聚集形态.初步探讨了嵌段共聚物的组成,盐效应等因素对聚集形态的影响.

本文以原子转移自由基聚合(ATRP)合成了分子量规制的苯乙烯-*p*-乙烯基苯甲酸叔丁酯嵌段共聚物(PS-*b*-PBVB),经水解除去叔丁酯保护基团后得到两亲性的苯乙烯-*p*-乙烯基苯甲酸嵌段共聚物(PS-*b*-PVBA).详细步骤已在前文报道^[13].所得嵌段共聚物的结构如下:



式中 m 代表苯乙烯的单元数, n 代表乙烯基苯甲酸的单元数.嵌段共聚物的组成用 m - b - n 来表示.

* 2001-12-27 收稿, 2002-30-03 修稿; 国家自然科学基金项目(基金号 50003001)及教育部博士点研究基金项目(项目号 99000131);

** 通讯联系人

如50-*b*-37表示苯乙烯的重复单元数是50,乙烯基苯甲酸的重复单元数是37.共聚物的组成及其分子量分布见表1,两嵌段共聚物的分子量分布较窄,在1.10和1.27之间.表中所列分子量及分子量分布是在*p*-乙烯基苯甲酸的保护形式(*p*-乙烯基苯甲酸叔丁酯)下,由凝胶渗透色谱(GPC)以THF为溶剂来测定的.

Table 1 Molecular weight, molecular weight distribution and composition of St-BVB diblock copolymers synthesized via ATRP

Run	$M_n^a \times 10^{-3}$	Conversion (%) ^b	$M_n^c \times 10^{-3}$	M_w/M_n^d	m/n^e
1	5.00	43.0	9.00	1.22	50:37
2	7.80	30.1	13.0	1.18	68:38
3	7.80	50.6	18.6	1.27	101:38
4	9.70	25.4	17.0	1.10	56:48

Conditions: [St]₀: [CuBr]: [bpy]: [PBVB-Br] = 150: 1.2: 2.4: 1 in molar ratio, [St]₀ = 4.42 mol/L in anisole, 110°C. PSt macroinitiator was used for Run 1, and PBVB macroinitiator was used for the others.

^a M_n of PBVB macroinitiator determined by GPC
^b Conversion of the second monomer calculated from the ratio of the increase in weight of the diblock copolymer to the amount of the second monomer feeded
^c Molecular weight of the diblock copolymer estimated by GPC in THF with polystyrene as a standard
^d Molecular weight distribution of the diblock copolymer estimated by GPC in THF with polystyrene as a standard
^e Composition of the diblock copolymer was obtained by ¹H-NMR spectra.

胶束的制备分为单溶剂法和共溶剂法.将高度

不对称的嵌段共聚物直接溶解在长链段的良溶剂中以形成星状胶束.在溶解过程中,不溶的短链段聚集形成胶束的核,而可溶的长链段形成胶束的壳.但是,高度不对称的嵌段共聚物溶解在短链段的良溶剂中,则难以得到稳定的胶束.为得到稳定的胶束,先将嵌段共聚物溶解在两段共同溶剂中,再逐渐加入对短链段的选择性溶剂,以诱导胶束的形成,然后透析除去共溶剂,得到“板寸头”胶束.

乙醇是对环境友好的溶剂.对聚苯乙烯链段它是非溶剂,而对聚*p*-乙烯基苯甲酸链段却是良溶剂.本文研究的苯乙烯-*p*-乙烯基苯甲酸两嵌段共聚物的链段比例介于文献报道的星状胶束和“板寸头”胶束之间,分子量小于文献报道的分子量.如Eisenberg研究的嵌段共聚物中苯乙烯的重复单元数一般为170~1400.本文将所合成的嵌段共聚物直接溶于乙醇中,用TEM直接观察了该嵌段共聚物在乙醇中自组装形成的纳米尺寸形态.

TEM观察是在JEOL1210透射电镜上进行的.该仪器的加速电压为100 kV.在室温下将一滴嵌段聚合物溶液置于200目的铜网(镀有Formvar膜,并真空喷碳)上,5 min后,用滤纸将铜网上的溶液吸掉,在铜网上滴一滴醋酸双氧铀的乙醇溶液进行染色2 min,多余的溶液用滤纸吸去,将铜网于室温下凉干,以进行TEM观察.

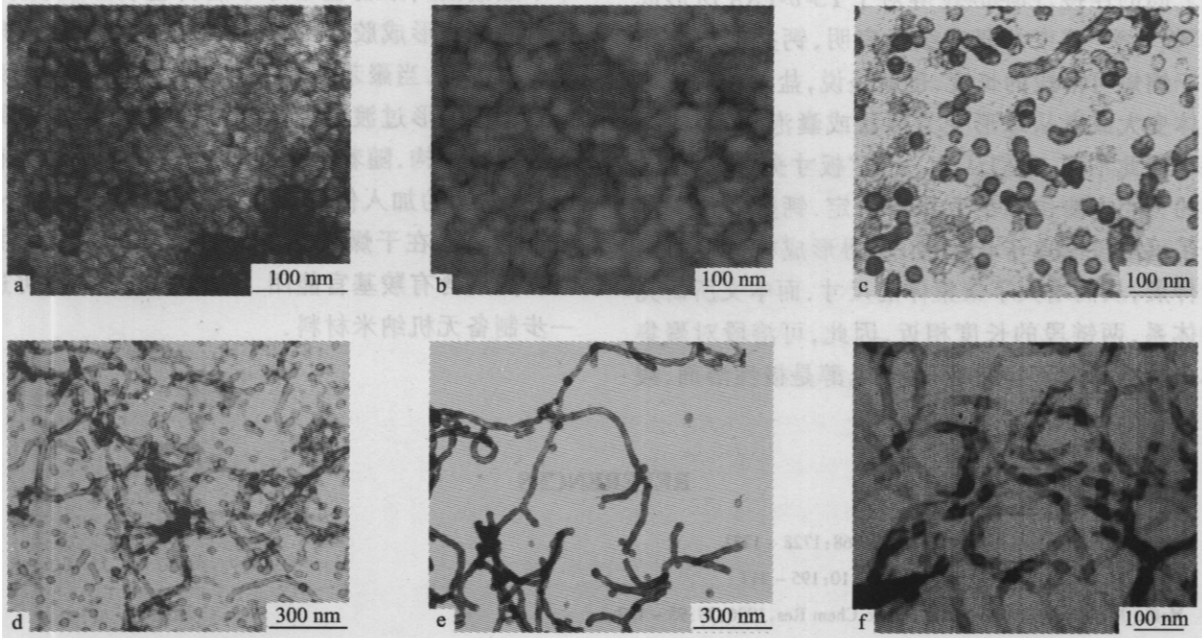


Fig. 1 TEM images of PS-*b*-PVBA with different segment ratio in ethanol, at a concentration of 0.5 mg/mL
a)50-*b*-37;b)56-*b*-48; c)68-*b*-38;d)101-*b*-38 observed after being prepared one week;e)101-*b*-38 observed after being prepared one month;
f)101-*b*-38 observed after being prepared three months

图 1 为不同链段比例的嵌段共聚物在乙醇中的 TEM 照片. 由图可见, 随着不溶链段聚苯乙烯含量的增加, 嵌段共聚物在乙醇中的形态由球形变为球形和棒状结构的混合形态. 当聚苯乙烯链段的含量继续增加时, 形成了棒状的结构. 球的尺寸在 20 ~ 30 nm 之间. 当形态为棒状结构时, 多为弯曲的结构, 其长度分布较宽, 但棒的直径分布较窄, 在 23 ~ 25 nm 之间.

嵌段共聚物在溶液中的形态由三种因素的平衡来控制, 不溶段在胶束的核中的伸展, 胶束的核与溶剂之间的表面张力以及可溶链之间的相互作用.

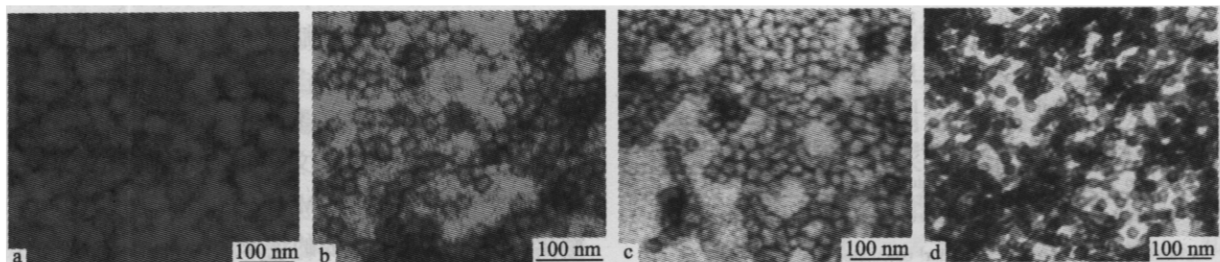


Fig. 2 TEM images of different concentrations of 56-b-48 in ethanol
a) 0.5 mg/mL; b) 2.5 mg/mL; c) 5.0 mg/mL; d) 0.5 mg/mL in the presence of CoCl_2

图 2 是苯乙烯-乙烯基苯甲酸嵌段共聚物(56-b-48)在不同浓度下和在 CoCl_2 存在下的 TEM 照片. 由图可见, 球形胶束为主要的形态, 伴随有少量连接的胶束. 随着浓度的增加, 胶束的直径略有增加. CoCl_2 盐的加入使胶束收缩, 并且减少了胶束之间的连接. Eisenberg 等对于 PS-*b*-PAA 所形成的“板寸头”胶束的研究结果表明, 钙盐的加入相当于缩短可溶段的长度. 也就是说, 盐的加入使聚集体变大或者从球形变为棒状或囊泡. 本文的结果却与此不同. 我们认为, 一般“板寸头”胶束聚集体的大小主要由核的大小所决定. 钙盐的加入减少了可溶段的离子化程度, 使得形成核的链段更为伸展, 从而增大了聚集体的尺寸. 而本文所研究的体系, 两链段的长度相近, 因此, 可溶段对聚集体尺寸的贡献不容忽视. 由于乙醇是极性溶剂, 羧

用. 一些参数如溶剂的性质, 聚合物的组成等对形态的影响正是通过改变这三种力的平衡来实现的. 当不溶段变长时, 其链段在聚集体中更为伸展, 引起熵的减小. 为了保持能量最低, 胶束改变形态, 增加聚集数, 形成了棒状结构. 在胶束形成后的不同时间进行透射电镜观察时, 球状胶束无明显变化, 而棒状胶束随着时间的延长, 其棒状结构逐渐完善. 这一现象说明对于不溶段较长的苯乙烯-*p*-乙烯基苯甲酸两嵌段共聚物来说, 棒状结构为其热力学平衡态, 但其动力学过程较慢.

酸在其中有部分电离, 电荷之间的排斥使得可溶段呈现较为伸展的构象. 所加入的钴正离子可与壳层中的羧酸负离子作用而使壳层收缩, 从而导致整个聚集体尺寸的减小.

综上所述, 链段比例不同的苯乙烯-*p*-乙烯基苯甲酸嵌段共聚物在乙醇中能自组装形成胶束. 聚苯乙烯段形成胶束的核, 聚乙烯基苯甲酸段形成胶束的壳. 当聚苯乙烯链段的含量增加时, 胶束的形态由球形过渡为球形和部分棒状共存, 最终成为棒状结构. 随着浓度的增加, 胶束的尺寸略有增加. 钴盐的加入使壳层收缩, 胶束的直径减小. 胶束的直径在干燥状态下为 20 ~ 30 nm 之间, 并且在壳层含有羧基官能团. 因此, 这些聚集体可进一步制备无机纳米材料.

REFERENCES

- 1 Zhang L F, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728 ~ 1731
- 2 Forster S, Antonietti M. *Adv Mater*, 1998, 10: 195 ~ 217
- 3 Moffitt M, Khougaz K, Eisenberg A. *Acc Chem Res*, 1996, 29: 95 ~ 102
- 4 Khan T N, Mobbs R H, Price C, Quintana J R, Stubbsfield R B. *Eur Polym J*, 1987, 23: 191 ~ 194
- 5 Halperin A, Tirrell M, Lodge T P. *Adv Polym Sci*, 1992, 100: 31 ~ 71
- 6 Zhang L F, Eisenberg A. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 3168 ~ 3181

- 7 Pitsikalis M, Siakali-Kioulafa E, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2000, 33: 5460 ~ 5469
- 8 Edwards C J C, Richards R W, Stepto R F T. *Polymer*, 1986, 27: 643 ~ 650
- 9 Kotaka T, Tanaka T, Hattori M, Inagaki H. *Macromolecules*, 1978, 11: 138 ~ 145
- 10 Utiyama H, Takenaka K, Mizumori M, Fukuda M, Tsunashima Y, Kurata M. *Macromolecules*, 1974, 7: 515
- 11 Duval M, Picot C. *Polymer*, 1987, 28: 793 ~ 797
- 12 Desbaumes L, Eisenberg A. *Langmuir*, 1999, 15(1): 36 ~ 38
- 13 Wei Liuhe(魏柳荷), Zhu Mingqiang(朱明强), Zhang Xin(张昕), Du Fusheng(杜福胜), Li Zichen(李子臣), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2002, (1): 123 ~ 126

STUDY ON SELF-ASSEMBLY OF POLYSTYRENE-*b*-POLYVINYLBenzoic ACID IN ETHANOL

WEI Liuhe, ZHANG Weicheng, CHEN Yu, ZHU Mingqiang, DU Fusheng, LI Zichen, LI Fumian

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

Abstract Self-assembly of an amphiphilic diblock copolymer polystyrene-*b*-polyvinylbenzoic acid in ethanol, which is a selective solvent for the polybenzoic acid segment was studied by means of transmission electron microscopy. The diblock copolymers can self-assemble into nano scale aggregates with polystyrene segment as the core and polyvinylbenzoic acid segment as the corona. The morphology of the aggregates is mainly controlled by the ratio of the two segment of the diblock copolymer. As the content of the ethanol-insoluble polystyrene segment increased, the morphology can be changed from spheres to rods. The diameter of the aggregates increases slightly with concentration and decreases with the addition of CoCl_2 salt.

Key words Amphiphilic diblock copolymers, Polystyrene-*b*-polyvinylbenzoic acid, Self-assembly, Aggregates, Morphology