

聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸/聚苯乙烯在水中的自组装及胶束尺寸的研究*

赵晨敬 安英丽 尹芬芳 张望清 史林启**

(吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 利用动态光散射、透射电镜研究了嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)与均聚物聚苯乙烯(PS)在选择性溶剂水中的自组装行为.由于均聚物 PS 与 PS 嵌段具有相同的结构单元,均聚物 PS 参与胶束的形成,和嵌段共聚物的 PS 链段一同组成胶束的核;在适当的均聚物分子量和含量条件下,PS-*b*-PAA/PS 可以自组装形成单分散的纳米胶束;通过改变体系中均聚物 PS 的分子量和含量可在较大范围内调变胶束的尺寸.

关键词 嵌段共聚物, 均聚物, 聚苯乙烯, 自组装, 胶束

高分子自组装胶束在材料、生物、医药等领域具有重要的潜在应用价值. Eisenberg 小组研究了嵌段共聚物在嵌段选择性介质中自组装制备高分子胶束的方法,得到多种形态(球状、棒状、层状、泡状等)的胶束^[1-4],江明等则总结了高分子胶束化的新途径^[5],包括聚合物之间的特殊相互作用(如氢键^[6],聚电解质的离子相互作用^[7],嵌段间空间排斥作用^[8,9]、环境诱导(如 pH 值^[10],温度^[11])、核壳之间的次价键作用等;本实验组研究发现在小分子添加剂和蒸发诱导的共同作用下聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)形成立方体粒子^[12].另外,在对多种形态的嵌段共聚物胶束的研究中,控制胶束的粒径也是一个重要内容,已报道影响粒径的因素有组成胶束核的不溶嵌段和组成胶束壳的可溶嵌段的长度^[13,14],溶液中存在的不同抗衡金属离子^[15],以及溶剂的性质和结构上的微小变化^[16]等.

目前,寻找新的自组装方式和方法依然是该领域的热门课题.对于均聚物与嵌段共聚物的混合体系,均聚物与共聚物共混的研究已进行得比较广泛和彻底^[17,18],其聚集态结构可以和嵌段共聚物一样形成微相分离的多种形态结构,但就嵌段聚合物与对应均聚物在选择性溶剂中的自组装行为的研究迄今还比较少,Zdeněk Tuzar 报道了三嵌段共聚物 PS-PB-PS 和两嵌段共聚物 PS-*b*-PB 的胶束溶液对均聚物 PB 起到增溶作用^[19,20]; Eisenberg 报道了嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 与均聚物 PS 在水中形成球形和囊泡形“Crew-Cut”胶束^[21];

Jiang 报道了聚环己内酯(PCL)与带有 PCL 支链的嵌段共聚物 MAF 通过壳交联形成稳定的球形胶束,进而通过酶降解形成空心球^[22];本组报道过聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物/聚甲基丙烯酸甲酯(PS-*b*-PMMA/PMMA)在有机混合溶剂四氢呋喃/环己烷(THF/CYH)中的自组装^[23],发现均聚物 PMMA 可以部分参与嵌段共聚物 PS-*b*-PMMA 的自组装.聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)是一种典型的两亲性嵌段共聚物,在水中可以形成以聚苯乙烯(PS)嵌段为核、以聚丙烯酸(PAA)嵌段为壳的核壳型胶束. Eisenberg 发现嵌段长高度不对称的 PS-*b*-PAA 在水中可形成球状、棒状、层状、泡状以及由球状反胶束聚集而成的胶束聚集体^[24],并且研究了不同形态聚集体的形成条件和机理^[25].与 PS-*b*-PMMA/PMMA 在有机溶剂 THF/CYH 中自组装不同,PS-*b*-PAA 在水中自组装形成胶束是一个快速相分离的过程^[25],本文就均聚物聚苯乙烯(PS)对聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸嵌段共聚物(PS-*b*-PAA)在选择性溶剂水中的自组装行为进行了较为细致的研究.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

α -氯代苯乙烷(AR)(97%)ACROS 公司进口; α, α' -联吡啶(AR)上海试剂一厂;苯乙烯(AR)天津市化学试剂二厂,用前干燥,减压蒸馏;丙烯酸甲酯(AR)天津市化学试剂二厂,用前干燥,减压蒸馏;二甲基甲酰胺(AR)天津科密欧科技有限公

* 2004-02-23 收稿, 2004-04-26 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50273015)及教育部高等学校博士点基金资助项目(基金号 20030055025); ** 通讯联系人

司;其它试剂均为分析纯。

聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)嵌段共聚物和聚苯乙烯(PS)均聚物由原子转移自由基聚合方法(ATRP)按照文献[26]制备,用 GPC 测定分子量及其多分散系数,PS 段 $\overline{M}_n = 7000$,PAA 段 $\overline{M}_n = 7000$,PDI=1.28.各种 PS 的分子量及分子量分布见表 1.

Table 1 Molecular weight and polydispersity of PS prepared by ATRP

PS	$\overline{M}_{n,th}$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	2000	3200	1.21
2	20000	14000	1.42
3	40000	31000	1.30
4	100000	107000	1.68

1.2 胶束样品的制备

将一定量的嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 溶于二甲基甲酰胺(DMF)中,配成浓度为 6.0×10^{-2} g/mL 的溶液,再把一定量的均聚物 PS 溶于该 PS-*b*-PAA 的 DMF 溶液中,配成一系列不同分子量、不同组成的 PS-*b*-PAA/PS 的 DMF 溶液.然后,在摇晃下,将该 PS-*b*-PAA/PS 的 DMF 溶液逐滴加入到 100 倍体积的水中,静置过夜后,将该溶液用二次去离子水透析除去 DMF 后即得到胶束溶液.

1.3 测试仪器及测试条件

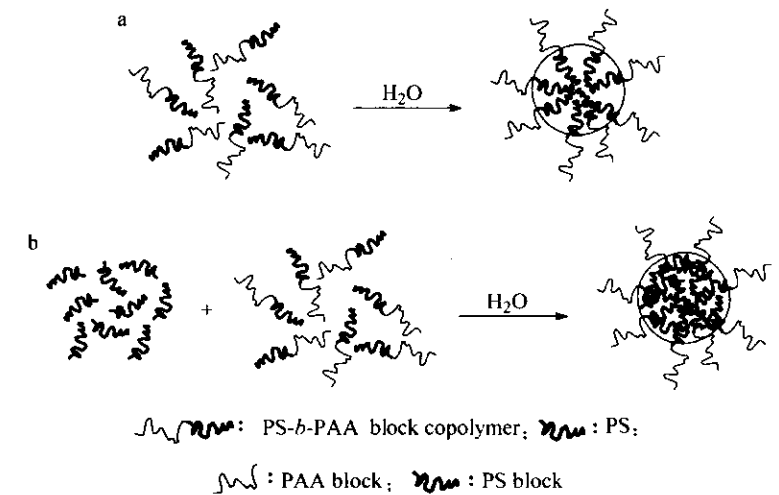
光子相关谱仪(PCS 美国 Brookhaven)、BI-9000AT 相关器、BI-200SM 光度计(美国 Coherent

公司),激光波长为 514.5 nm,散射角 90°,测试温度为 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.将 1 mL 上述胶束溶液用 Millipore 膜除尘过滤到除尘后的散射池中,直接用动态光散射测量胶束的流体力学直径及其分布,其原理参见文献[27].

透射电镜(EM 400ST,加速电压 80 kV,荷兰 Philips 公司).取一滴胶束溶液滴在未喷碳的铜网上,室温下待水挥发后,在透射电镜下观察其形态.

2 结果与讨论

示意图 1 表示嵌段共聚物、嵌段共聚物与对应于某一嵌段的均聚物在选择性溶剂中形成胶束.其中的(a)为 PS-*b*-PAA 在水中形成纳米胶束的过程,不溶于水的 PS 嵌段聚集在一起,在溶于水的 PAA 嵌段的协同作用下形成胶束;而(b)为含有均聚物 PS 的 PS-*b*-PAA 溶液在水中形成胶束的过程,由于均聚物 PS 与 PS 嵌段具有相同的结构单元,二者具有亲合力,这种相亲超分子作用使 PS 在胶束的快速形成过程中被包裹在胶束的核中,形成尺寸增大的胶束.这一过程是建立在快速相分离基础上的胶束形成过程,在这一过程中 PS 嵌段迅速与均聚物 PS 缠结在一起,因此加入的均聚物的含量与分子量应该对胶束的尺寸有着显著的影响.



Scheme 1 Schematic illustration of the micellization of PS-*b*-PAA and PS-*b*-PAA/PS in water
a) PS-*b*-PAA; b) PS-*b*-PAA/PS

2.1 动态光散射(DLS)结果

图 1 为 PS-*b*-PAA 及含有不同分子量 PS 的 PS-*b*-PAA/PS 体系在水中形成胶束的流体力学直

径分布图,可以看出加入均聚物的体系胶束的流体力学直径均明显增大(图 1b~e).当均聚物 PS 与 PS 嵌段分子量比为 1:2(图 1b)时,平均流体力

学直径由纯嵌段共聚物胶束的 30 nm(图 1a)增大到 60 nm,并且为很窄的单峰分布;当均聚物 PS 与 PS 嵌段分子量比为 2:1(图 1c)时,平均流体力学直径增大至 117 nm,分布较宽,但仍为单峰;当均聚物 PS 与 PS 嵌段分子量比继续增大至 4:1(图 1d)时,出现了个别 600 nm 左右的大粒子,但总体分布较窄;当均聚物 PS 与 PS 嵌段分子量比增大到 15:1(图 1e)时,流体力学直径分布图出现双峰,在 500 ~ 700 nm 的粒子增多的同时,出现了 1000 nm 左右的大粒子。

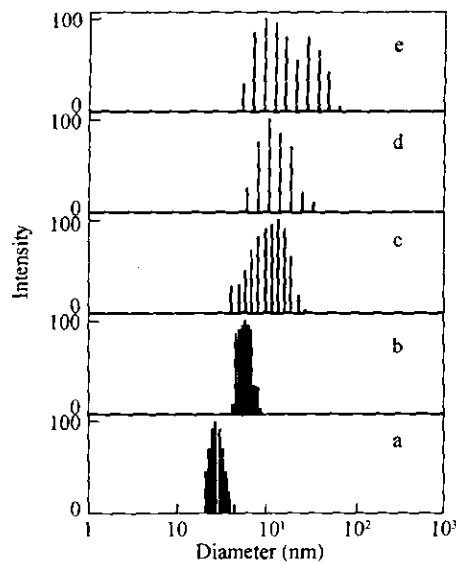
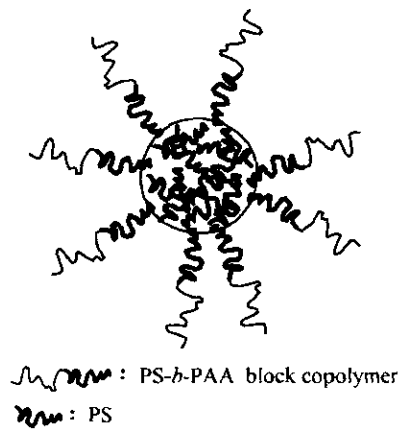


Fig. 1 Distribution of hydrodynamic diameter of PS-*b*-PAA/PS with different molecular weight of PS
a) PS-*b*-PAA ($c_{\text{PS-}b\text{-PAA}} = 6.0 \times 10^{-4}$ g/mL, $\overline{M}_{n,\text{PS}} = 7000$, $W_{\text{PS}} : W_{b,\text{PS}} = 1:1$); b ~ e) PS-*b*-PAA/PS, $\overline{M}_{n,\text{PS}} : \overline{M}_{n,b,\text{PS}} = 1:2$ (b); $2:1$ (c); $4:1$ (d); $15:1$ (e)

此外,我们还注意到,将一定量均聚物 PS 的 DMF 溶液滴入水中(PS 浓度与 PS-*b*-PAA/PS 体系中 PS 浓度相同)时,可以明显看到白色沉淀的生成;在 PS-*b*-PAA/PS 体系中,均聚物 PS 与 PS 嵌段分子量比小于 4:1 时 PS-*b*-PAA/PS 胶束溶液为透明的淡蓝色;而当均聚物 PS 与 PS 嵌段分子量比增大到 15:1 时,溶液变为白色乳状.白色乳状液的出现从宏观证明了大粒子的存在,这种现象的机理我们推测为过长的 PS 分子链使均聚物间的亲和力大于均聚物与对应嵌段的亲和力,导致大量 PS 自身聚集,同时均聚物与对应嵌段的相亲使得在 PS 聚集体边缘均聚物 PS 与 PS 嵌段缠结,从而形成了一种嵌段共聚物包裹均聚物聚集体的尺寸较大且不均的粒子(示意图 2)。

综合分析含有不同分子量 PS 的 PS-*b*-PAA/PS 胶束溶液状态和 DLS 数据,可以肯定在 PS-*b*-PAA/PS 体系中 PS 充分参与了胶束的形成过程,并且增大了胶束的尺寸;随 PS 分子量的增大,胶束尺寸增大.均聚物 PS 与 PS 嵌段分子量比小于 4:1 时,得到单分散性胶束;当 PS 的分子量过大时,大粒子出现,破坏了胶束尺寸的均一性.因此,含有适当分子量 PS 的 PS-*b*-PAA/PS 溶液中可以通过自组装得到单分散性的尺寸可调的高分子胶束。



Scheme 2 Aggregates of homo-PS chains with the surface decorated by the PS-*b*-PAA block copolymers

图 2 为不同 PS ($\overline{M}_{n,\text{PS}} = 3200$) 含量的 PS-*b*-PAA/PS 在水中形成胶束的平均流体力学直径变化趋势.从曲线可知,均聚物 PS 与 PS 嵌段的重量比从 0 增加到 4,胶束的平均流体力学直径从 30 nm 逐渐增大到 95 nm.这表明,改变体系中均聚物的含量是调节胶束尺寸的一个简便而有效的方法。

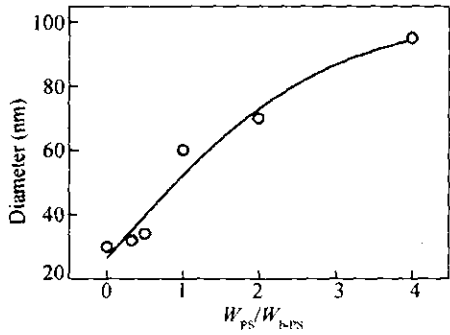


Fig. 2 Average hydrodynamic diameter of PS-*b*-PAA/PS with different content of PS in the micelles
 $c_{\text{PS-}b\text{-PAA}} = 6 \times 10^{-4}$ g/mL, $\overline{M}_{n,\text{PS}} = 3200$

图 3 为不同 PS ($\overline{M}_{n,\text{PS}} = 3200$) 含量的 PS-*b*-PAA/PS 在水中形成胶束的流体力学直径分布图. PS-*b*-PAA 在水中形成单分散性胶束(图 3a),平均

流体力学直径为 30 nm. 当均聚物 PS 与 PS 嵌段的重量比在 1:3 ~ 1:2 时, 胶束的流体力学分布较宽但仍呈现单峰(图 3b, c); 当均聚物 PS 与 PS 嵌段的重量比为 1:1 时, 属于 30 nm 左右的峰消失, 得到 60 ~ 70 nm 单分散性的胶束(图 3d), 当均聚物 PS 与 PS 嵌段的重量比为 2:1 时, 有少量大粒子出现(图 3e); 当 PS 嵌段与均聚物 PS 的重量比为 4:1 时, 胶束的流体力学直径单分散性变差, 出现了几百纳米的大粒子(图 2f), 这可能是均聚物 PS 在胶束核中分布不均匀所致.

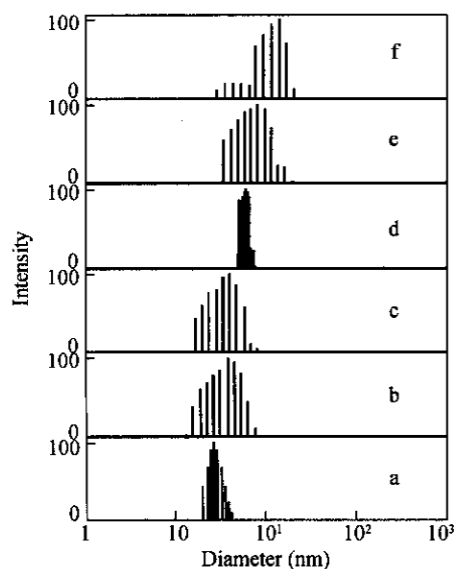


Fig. 3 Distribution of hydrodynamic diameter of PS-*b*-PAA and PS-*b*-PAA/PS with different content of PS in water

a) PS-*b*-PAA ($c_{\text{PS-}b\text{-PAA}} = 6 \times 10^{-4}$ g/mL); b ~ f) PS-*b*-PAA/PS
 $W_{\text{PS}} : W_{b\text{-PS}} = 1:3$ (b); 1:2(c); 1:1(d); 2:1(e); 4:1(f); PS: $\overline{M}_n = 3200$

结合图 2 曲线, 进一步说明在形成胶束的过

程中, 均聚物 PS 与 PS 嵌段发生相亲超分子作用聚集成胶束的核; PS 的含量不同使其在胶束核中所占的体积分数不同, 体积分数过小不会使胶束粒径明显增大, 只有达到一定程度时, 其对调变胶束的尺寸才起作用; 随 PS 含量增加, 其在胶束核中所占体积分数增加, 胶束尺寸随之增大. 但是, PS 的含量过大使 PS 分子链在核中占主要部分, 致使均聚物 PS 不能均匀地分散在胶束的核中, 形成了 PS-*b*-PAA 包裹 PS 聚集体的较大粒子^[21]. 因此得到结论, 均聚物 PS 含量在一定范围内, 其分子链可以均匀地分散在胶束的核中, PS-*b*-PAA/PS 形成单分散性胶束; 并且通过调节 PS 的含量, PS-*b*-PAA/PS 自组装可以得到不同尺寸的纳米胶束.

2.2 透射电镜(TEM)观察结果

图 4 为均聚物 PS 含量不同的 PS-*b*-PAA/PS 自组装形态的透射电镜照片. 从 TEM 照片可以清楚地看出, 嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 在水中自组装为平均直径在 30 nm 左右的球形胶束(图 4a), 而含有均聚物 PS ($\overline{M}_n, \text{PS} = 3200$) 的体系球形粒子尺寸明显增大(图 4b, c). 当均聚物 PS 与嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 中 PS 嵌段的重量比由 2:1(图 4b)增大至 4:1 时(图 4c), 球形粒子直径也随之增大, 但尺寸不是很均一, 这与动态光散射测试结果基本一致, 证明均聚物均匀分散在核中的球形胶束和嵌段共聚物包裹均聚物聚集体的大粒子并存. 由此说明, 一定含量的均聚物 PS 可与 PS 嵌段很好的缠结共同形成胶束的核, 并且胶束的尺寸随 PS 含量的增加而增大. 需要指出的是, 动态光散射测量的是胶束的流体力学直径, 而透射电镜观察的是干态胶束, 故其尺寸小于动态光散射的测量结果.

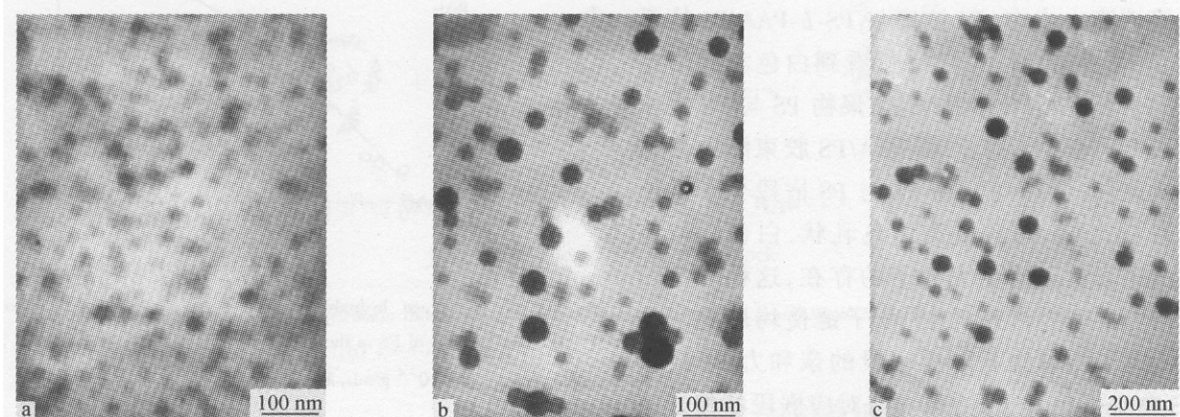


Fig. 4 TEM images of PS-*b*-PAA/PS with different content of PS ($\overline{M}_n, \text{PS} = 3200$)

$W_{\text{PS}} : W_{b\text{-PS}} = 0$ (a); 2:1(b); 4:1(c)

综上所述,适当重量和分子量的均聚物 PS 可以参与嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 在水中的自组装,均聚物 PS 和嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 的 PS 嵌段共同形成胶束的核. PS-*b*-PAA/PS 可在水中自组装形成的胶束比单纯的 PS-*b*-PAA 胶束尺寸明显增大. 调节均聚物的含量和分子量可以方便地调节 PS-

b-PAA/PS 胶束的尺寸:当均聚物 PS 与嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 中的 PS 嵌段分子量比为 1:2 ~ 4:1 时,PS-*b*-PAA/PS 胶束的尺寸由 60 nm 增加到 120 nm(DLS 数据);当均聚物 PS 与 PS-*b*-PAA 中的 PS 嵌段的重量比在 1:1 ~ 4:1 时,PS-*b*-PAA/PS 胶束的尺寸由 60 nm 增加到 95 nm(DLS 数据).

REFERENCES

- 1 Yu G, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31: 5546 ~ 5549
- 2 Yu Y, Zhang L, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31: 1144 ~ 1154
- 3 Yu K, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31: 3509 ~ 3518
- 4 Wei Liuhe(魏柳荷), Zhang Weicheng(张炜程), Chen Yu(陈宇), Zhu Mingqiang(朱明强), Du Fusheng(杜福胜), Li Zichen(李子臣), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (4): 548 ~ 551
- 5 Liu Shiyong(刘世勇), Jiang Ming(江明). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22 (6): 1066 ~ 1072
- 6 Zhao J Q, Pearce E M, Kwei T K, Jeon H S, Kesani P K, Balsara N P. *Macromolecules*, 1995, 28: 1972 ~ 1978
- 7 Kataoka K, Togawa H, Harada A, Yasugi K, Matsumoto T, Katayose S. *Macromolecules*, 1996, 29: 8556 ~ 8557
- 8 Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1998, 279: 1903 ~ 1907
- 9 Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1999, 283: 372 ~ 375
- 10 Liu S Y, Armes S P. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1413 ~ 1416
- 11 Virtanen J, Baron C, Tenhu H. *Macromolecules*, 2000, 33: 336 ~ 341
- 12 Zhang W, Shi L, An Y, Shen X, Guo Y, Gao L, Liu Z, He B. *Langmuir*, 2003, 19: 6026 ~ 6031
- 13 Zhang L, Barlow R J, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1995, 28: 6055 ~ 6066
- 14 Gao Z, Varshney S K, Wong S, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1994, 27: 7923 ~ 7927
- 15 Moffitt M, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1997, 30: 4363 ~ 4373
- 16 Ducharme Y, Wuest J D. *J Org Chem*, 1998, 53: 5787 ~ 5789
- 17 Noolandi J, Hong K M. *Macromolecules*, 1982, 15: 482 ~ 492
- 18 Whitmore M D, Smith T W. *Macromolecules*, 1994, 27: 4673 ~ 4683
- 19 Zdeněk Tuzar, Pavel Kratochvíl. *Die Makromolekulare Chemie*, 1973, 170: 177 ~ 183
- 20 Zdeněk Tuzar, Pratap Bahadur, Pavel Kratochvíl. *Makromol Chem*, 1981, 182: 1761 ~ 1774
- 21 Zhang L, Eisenberg A. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 3168 ~ 3181
- 22 Liu X, Jiang M, Yang S, Chen M, Chen D, Yang C, Wu K. *Angew Chem*, 2002, 114: 3074 ~ 3077
- 23 Yin fenfang(尹芬芳), Shi Linqi(史林启), An Yingli(安英丽), Zhang Wangqing(张望清), He Binglin(何炳林), Guo Shiyi(郭世宜). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24 (1): 160 ~ 164
- 24 Zhang L, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728 ~ 1731
- 25 Zhang L, Eisenberg A. *Polym Adv Technol*, 1998, 9: 677 ~ 699
- 26 Gao Lichao(高立超), Shi Linqi(史林启), Zhang Wangqing(张望清), Gao Jungang(高俊刚), He Binglin(何炳林). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22 (10): 232 ~ 235
- 27 Zhang W, Shi L, An Y, Gao L, Wu K, He B. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6: 109 ~ 115

THE SELF-ASSEMBLY OF POLYSTYRENE-*b*-POLY(ACRYLIC ACID)/POLYSTYRENE IN WATER

ZHAO Chenjing, AN Yingli, YIN Fenfang, ZHANG Wangqing, SHI Linqi

(State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The effect of polystyrene (PS) homopolymer on the diameter of micelles self-assembled by polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) in water was studied by dynamic laser light scattering and transmission electron microscopy. The results show that polystyrene can take part in the self-assembly of block copolymer PS-*b*-PAA in water and forms part of the core of the resulting core-shell micelles due to the affinity between the PS homopolymer and the PS block, because their structures are the same. The micelles are generally monodisperse when the content of the PS homopolymer is in a given region, as well as its molecular weight. Besides, it is also found that the size of the micelles can be controlled conveniently by adjusting the content and the molecular weight of the PS homopolymer. The hydrodynamic diameter of the micelles increases from 60 nm to 95 nm as the weight ratio of the PS homopolymer to the PS block is increased from 1/1 to 4/1, and increases from 60 nm to 120 nm as the molecular weight ratio of the PS homopolymer to the PS block increases from 1/2 to 4/1.

Key words Block copolymer, Homopolymer, Polystyrene, Self-assembly, Micelles