

PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 三嵌段共聚物分子聚集体性质的研究*

袁建军^{1,2} 李英顺² 朱惠光³ 程时远^{1**} 江 雷^{2**} 封麟先³ 范志强³

(¹湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062) (²中国科学院化学研究所 北京 100080)

(³浙江大学高分子科学研究所 杭州 230026)

摘 要 采用开环聚合的方法,合成了组成不同的 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 三嵌段共聚物.滴加选择性溶剂水于共聚物的良溶剂溶液中,制备了共聚物以水为介质的“平头”聚集体胶束溶液.把聚集体胶束溶液浇铸在云母片上,采用扫描探针显微镜(SPM)表征了其形貌和表面微粘弹性.发现脱离了极性介质水的聚集体的表面性质发生了不均一化,聚集体的顶部比相连接的部分具有较高的储能模量.聚集体环境的改变使聚集体中不同嵌段的迁移导致了这种表面粘弹性的不均一.另外,采用动态光散射的方法测量了体系溶液中聚集体胶束的尺寸.实验发现光散射所得到的聚集体的尺寸远远大于 SPM 所得尺寸.增加聚合物的起始浓度使聚集体胶束的尺寸以及多分散性都在不同程度上增大.然而聚合物的不同,这种增加的程度会有比较大的差别.

关键词 嵌段共聚物, 自组装, 表面粘弹性, 分子聚集体

PLA/PEO 是一类可生物降解、而且生物相容性好的两亲性嵌段共聚物.它不仅能应用于组织工程材料的构建^[1-2],而且可有效用于药物释放体系^[1-9].最近, Kataoka 小组^[10]设计了基于 PLA-*b*-PEO 嵌段共聚物胶束三维有序凝胶来修饰材料的表面,以期在生物医药及生物技术领域内取得应用.对于用 PLA-*b*-PEO 嵌段共聚物胶束修饰材料表面,胶束脱离水环境后本身表面的粘弹性,对于材料表面的修饰以及经修饰后材料的表面性质都非常重要.

1986 年, Binning^[11] 成功开发原子力显微镜.它的基本工作原理是使用一个尖锐的探针扫描样品表面,通过检测及控制探针与样品表面之间的相互作用力,来使样品的表面形貌成像^[12].与扫描隧道显微镜不同的是, AFM 可以观察不导电的样品.这使得它在聚合物及生物分子等领域有了广泛的应用.经过 10 多年的仪器方面的不断开发与改进,原子力显微镜已经有了很多变形^[12],统称为扫描探针显微镜(SPM).扫描粘弹性显微镜(SVM)是其中的一种,它尤其是实用于聚合物、生物分子及单分子膜表面微粘弹性的研究^[13-16].

在本文中,我们首先采用端羟基聚氧乙烯作为大分子引发剂,开环聚合丙交酯,合成了组成不同的 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 三嵌段共聚物.采用滴加

选择性溶剂水于共聚物的良溶剂溶液中,制备了 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 共聚物以水为介质的“平头”聚集体胶束溶液.采用扫描探针显微镜表征了聚集体的形貌和表面粘弹性、以及动态光散射表征了聚集体流体力学尺寸.

1 实验部分

1.1 丙交酯的合成

丙交酯的合成采用在 ZnO 存在下,乳酸脱水合成.典型的过程如下:加热分散有 5 g 的 ZnO 的 250 mL 的乳酸,至体系沸腾,减压蒸出体系反应生成的水.到体系无水生成,继续减压、升温,蒸出浅黄色馏分,用乙酸乙酯重结晶 2~3 次,无水乙醚洗涤,干燥,得到白色结晶丙交酯.

1.2 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 共聚物的合成

把精制过的 PEG 和丙交酯按一定比例置于经充分洗涤和干燥过的聚合管中,加入 0.03% (W/W) 的辛酸亚锡的甲苯溶液,经脱溶剂,充分去气后,封管.聚合反应在 160℃ 下,进行 36 h.产物经丙酮溶解,水沉淀,得到白色固体聚合物.采用 ¹H-NMR 确定共聚物中嵌段的组成,测试采用 varian XL-300 NMR 仪器, 25℃ 下,用 CDCl₃ 作溶剂.

* 2002-12-25 收稿, 2003-05-06 修稿;湖北省自然科学基金(基金号 2000J043)和中国科学院有机固体开放实验室基金资助课题;

** 通讯联系人

1.3 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 共聚物胶体溶液的制备

溶解共聚物于共溶剂 6 V% water-dioxane 中, 室温下搅拌过夜. 然后滴加二次蒸馏水于一定浓度的共聚物溶液中, 同时进行搅拌. 控制滴加速度在大约 10~15 滴/秒, 直到体系中水的含量达到 ~90 V%. 最后, 把制得的胶体溶液置于透析袋中, 以除去体系中的共溶剂. 透析需要 3 天, 其中每天换水两次.

1.4 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 共聚物聚集体的表征

取一滴所制得的胶体溶液, 置于干净的云母片上, 空气中自然晾干, 进行 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 三嵌段共聚物聚集体胶束的表面形貌和粘弹性表征. 所用仪器为 SII AFM, 在 Taping 模式下扫描.

胶体溶液的动态光散射表征, 在 MALVERN 公司的 PCS 上进行. 测试时, 把胶体溶液稀释到适当浓度, 在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 共聚物的结构和组成的光谱确认

图 1 是一个典型的 PEG(a) 和 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA(b) 共聚物的 FT-IR 光谱图. 从图中可以看到, 相对于 PEG(a), PLA-*b*-PEO-*b*-PLA(b) 共聚物的谱图中在 1756 cm^{-1} 处出现了 C=O 基团的强吸收峰, 以及 3000 cm^{-1} 和 2945 cm^{-1} 处甲基的 C-H 吸收. 同时, (a) 和 (b) 中, 在 3510 cm^{-1} 、 2880 cm^{-1} 以及 1200 cm^{-1} 附近的吸收分别对应于聚合物中末端羟基、亚甲基、以及醚键的吸收.

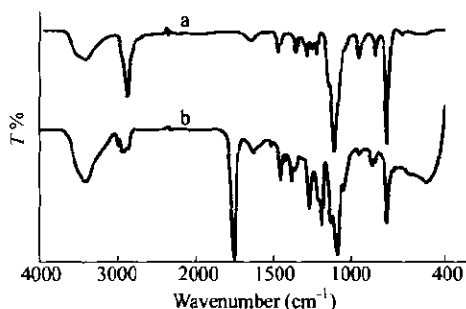


Fig. 1 The FT-IR spectra of PEG(a) and PLA-*b*-PEO-*b*-PAL block copolymer(b)

图 2 是 PEG(a) 和 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA(b) 共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图. $\delta = 3.57$ 处的吸收峰为 PEO (PEG) 中亚甲基的质子吸收; $\delta = 5.10$ 和 $\delta = 1.52$ 分别为 PLA 的次甲基和甲基的质子吸收. 嵌段共聚物中的 PLA 和 PEO 的含量根据 $^1\text{H-NMR}$ 中 $\delta =$

3.57 附近 PEO 亚甲基积分值和 $\delta = 5.10$ 附近 PLA 的次甲基积分值计算所得. 本文中, 采用分子量为 2000 g/mol 和 4000 g/mol 的 PEG 作为大分子引发剂, 分别合成两个嵌段共聚物, 一个标记为 LE₂L90, 一个标记为 LE₄L90. 这里, E 代表中间嵌段 PEL, L 代表 PLA 嵌段, 下标 2 和 4 分别表示中间嵌段 PEO 的分子量为 2000 g/mol 和 4000 g/mol , 后面的两位数字表示共聚物中 PLA 嵌段的质量百分含量, 是从 $^1\text{H-NMR}$ 数据中计算得出的.

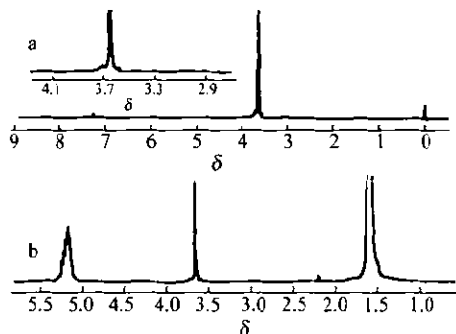


Fig. 2 The $^1\text{H-NMR}$ spectra of PEG(a) and PLA-*b*-PEO-*b*-PAL block copolymer(b)

2.2 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 共聚物胶体的制备

通常情况下, 嵌段共聚物胶体溶液的制备有以下 3 种方法: (1) 直接将共聚物溶解于选择性溶剂中^[17]; (2) 把共聚物先溶解于共溶剂中, 然后再把选择性溶剂在搅拌的条件下慢慢的滴加到共聚物溶液中, 最后透析除去体系中的共溶剂^[18]; (3) 把共聚物溶解于共溶剂中, 在强烈搅拌下, 把共聚物溶液慢慢滴加到选择性溶剂中, 最后蒸发或透析除去共溶剂^[19]. 对于可溶性嵌段较长的、形成“星形”胶束的共聚物, 通常采用第一种方法. 后两种方法适用于不溶性嵌段较长的共聚物. 其中, 第二种方法常常适用于体系共聚物玻璃化转变温度 (尤其是不溶性嵌段的玻璃化温度) 较高的体系, 而且该方法已经被证明能发生更多的形态种类^[20~22]; 第三种方法则常常用于玻璃化转变温度不是太高的体系. 对于不同的体系, 制备方法的不同, 常常会产生不一样的结果. 尤其是对那些具有较长不溶性嵌段和较高玻璃化转变温度的嵌段共聚物体系. 对于 PLA/PEO 嵌段共聚物体系, Tanodekaw^[17] 和 Liu^[18] 分别采用第一种制备方法和第三种制备方法, 研究了体系的胶束化行为. 这里, 基于我们前期对 PS-*b*-PEO-*b*-PS^[23] 和 PS-*b*-P4VP-*b*-PS^[24] 嵌段共聚物体系“平头”聚集体的研

究,采用第二种方法制备了 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 共聚物分子聚集体胶束溶液,着重研究了聚集体的性质.

2.3 共聚物聚集体的 AFM 形貌

图 3 是浓度为 1 wt% 的 LE₂L90, 以 6 V% 的

water-dioxane 的混合为起始溶剂时,体系自组装聚集体的 AFM 图像.其中 a 是体系的大面积扫描图,c 是 b 的局部放大后的相位图.从图中可以看到,自组装聚集体在云母表面形成了具有一定均一性的单层组装.聚集体的直径约为 45 nm 大小.

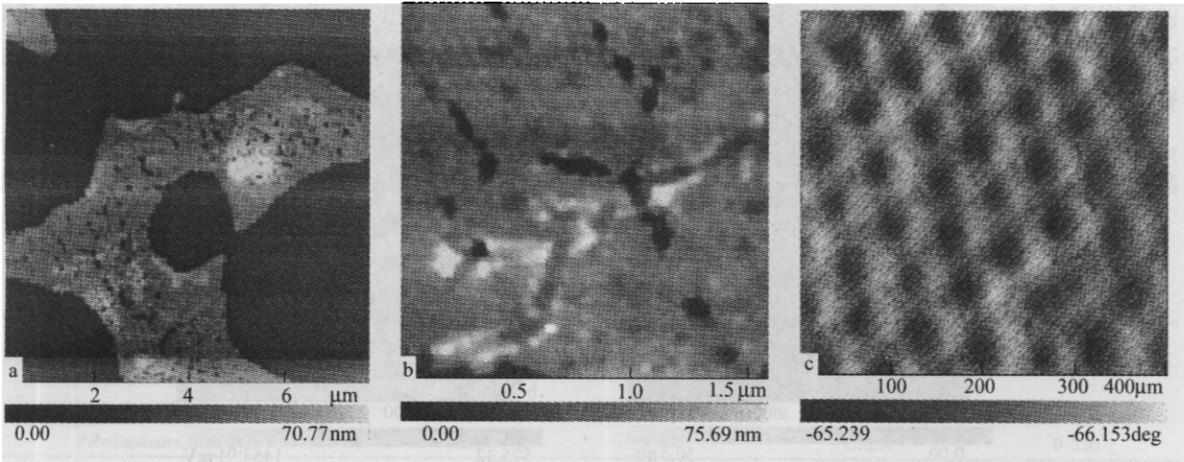
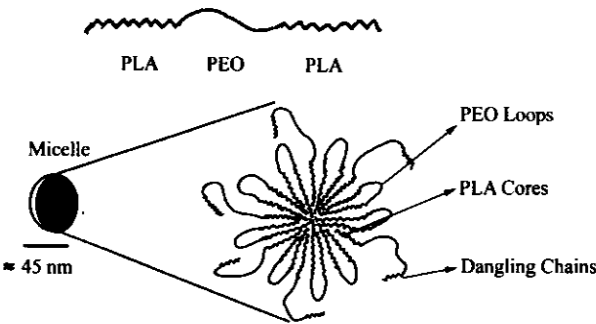


Fig. 3 The AFM images of aggregates made from 1 wt% LE₂L90 in mixture of 6 V% water-dioxane(a) (b) is the partial amplification of (a), and (c) is phase image of partial amplification of (b).

值得注意的是,胶体粒子随着体系中的蒸发,在云母基底上并不是形成一个无规则的、大面积分散的图样,而是采取在部分区域相互聚集形成单层组织.嵌段共聚物在聚集体胶体中的链构象可能对这样的组装有一定的贡献作用.在体系聚集体溶液的制备过程中,当共聚物溶解在共溶剂中时,它不表现出两性性质,在溶液中采取无规线团构象;当滴加水到溶液中时,体系中溶剂对共聚物开始慢慢改变的具有选择性.当水的含量达到一定量的时候,体系中分子聚集事件开始发生.在这里,分子聚集伴随着中间嵌段 PEO 的环化和

两端嵌段 PLA 的“尾巴化”以伸入到分子聚集体的核内.然而,并不是所有的嵌段共聚物都能达到这样的构象,有的嵌段大分子的 PEO 不能形成环,一端 PLA 伸进聚集体的核,而另一端的 PLA 就漂游在聚集体的壳外,在聚集体的外壳形成一些具有疏水性质的遥爪,其聚集体分子链构象示意图如结构式 1 所示.因此当云母基底上胶束溶液的水蒸发时,聚集体粒子会随着体系中水的减少而逐渐依赖于表面的疏水遥爪而相互靠近,从而形成具有一定均一性的单层组装.



Scheme 1 The proposed schematic diagram of conformations of PLA-*b*-PEO-*b*-PLA triblock copolymers in micelle

2.4 共聚物分子聚集体的表面粘弹性

Kajiyama 等^[13]使用 SVM 技术研究了 OTS(正

十八烷三氯硅烷)和 FOETS((2-全氟辛烷)乙基三氯硅烷)混合单分子膜和 Si/FOETS 表面的动态粘

弹性. 随后, 他们报道了聚合物及其共混体系薄膜的表面分子运动及聚集行为^[14-16]. 图 4 和图 5 分别是 LE_2L90 和 LE_4L90 共聚物聚集体的 SVM 成像图, 其中 (a) 为形貌图, (b) 为粘弹性成像. 粘弹性测量所采用的频率为 5 Hz. 胶体溶液的制备与

图 3 样品的制备相同. 从两个样品的粘弹性图中可以看到, 胶束聚集集体表面的顶部较亮, 而聚集集体相连接的部分较暗. 这说明聚集集体顶部的储能模量比相互连接的部分的储能模量高, 或者说, 顶部较之相连接部分“硬”.

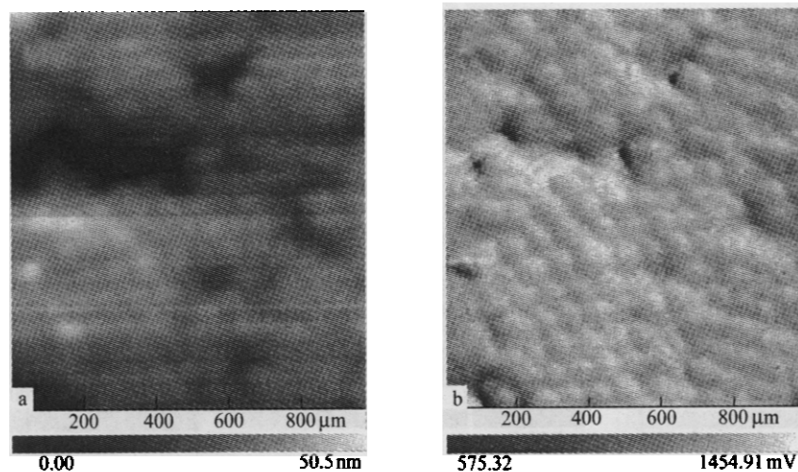


Fig. 4 The AFM topographic image (a) and image of the real part of the modulus (b) of the aggregates made from 1 wt% LE_2L90 in mixture of 6 V% water-dioxane with a modulation frequency of 5 Hz

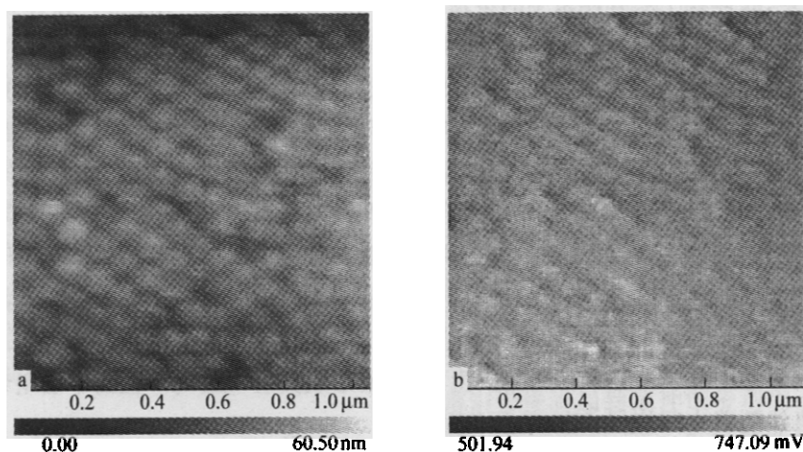


Fig. 5 The AFM topographic image (a) and image of the real part of the modulus (b) of the aggregates made from 1 wt% LE_4L90 in mixture of 6 V% water-dioxane with a modulation frequency of 5 Hz

通常的理解, 嵌段共聚物在溶液中的聚集集体, 其表面应该是性质上均一的. 这里, 粘弹性实验告诉我们, 在离开水环境以后, 聚集集体的表面性质发生了不均一化. 聚集集体所处环境的改变, 直接贡献了聚集集体表面性质的这种不均一化改变. 在水介质中, 聚集集体被其表面所覆盖的 PEO 亲水性环所稳定, 漂浮在介质中, PEO 环均匀分布在聚集集体球的全部表面. 当把胶体溶液浇铸在极性的云母片上, 同时极性的水介质慢慢蒸发走, 取而代之的是非极性的空气环境. 这个过程中, PEO 环从在水环境中的舒展变到在空气环境中的塌陷. 重要的是,

在这个过程中, 极性的 PEO 稳定存在于空气这个非极性表面在能量上是不利的, 而非极性的 PLA 则倾向于向空气表达迁移. 考虑到共聚物中, PEO 中的重量百分含量只有约 10%, PLA 具有大的迁移倾向是可以理解的. 同时, 在聚集集体相互连接的部分, 来自不同聚集集体中的 PEO 环会相互聚集, 这阻碍了 PLA 向这个区域迁移. 所以在聚集集体相连接的部分聚集了较丰富的 PEO 链. 总之, 由于聚集集体环境的改变, 以及共聚物特定的组成, 使空气环境中的球形胶束的顶部聚集了较多的“硬” PLA 链; 而相连接的部分则聚集了较多的“软”的

PEO 链。

2.5 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 共聚物胶体的动态光散射研究

表 1 列出了不同组成的 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 共聚物在不同条件下分子聚集体的 AFM 和动态光散射(PCS)的表征结果。首先我们不难发现,光散射所得到的聚集体的尺寸是 AFM 所得到尺寸的大约 2 倍。起始浓度为 1 wt% 的 LE₂L90 聚集体胶束;AFM 观察的尺寸为约 45 nm,而 PCS 所测到的尺寸为 93.5 nm;类似地,对于起始浓度为 1 wt% 的 LE₄L90 聚集体胶束,AFM 观察的尺寸和 PCS 所

测到的尺寸分别为 60 nm 和 112.4 nm。这是因为溶液中胶束的 PCS 尺寸为流体力学尺寸,而 AFM 所观察到的是体系中水蒸发之后的、在空气中的塌陷状态,尺寸自然会小。有意思的是这一过程使聚集体的尺寸降低了大约一半。其原因主要来自于胶束中嵌段大分子的链构象,PEO 中间嵌段的环化是熵不利的^[25],而且有些 PEO 嵌段不采取环化构象(如结构 1 所示),相对于传统的 AB 二嵌段共聚物,体系更加倾向于形成比较松散的结构,这就导致了体系中水离开后,胶束聚集体的塌陷率增大。

Table 1 Self-assembled aggregates of PLA-*b*-PEO-*b*-PLA triblock copolymers characterized by AFM and PCS^a

Samples	LE ₂ L90-1 ^b	LE ₂ L90-2 ^c	LE ₄ L90-1 ^b	LE ₄ L90-2 ^c
Size from AFM(nm)	45	—	60	70
Size from PCS(nm)	93.5	280.1	112.4	148.0
Polydispersity from PCS	0.182	0.342	0.134	0.210

^a The initial common solvent for all samples is mixture of 6 V% water-dioxane
^b The initial concentration of copolymer solution is 1 wt%
^c The initial concentration of copolymer solution is 2 wt%

另外,对于同一样品,保持其它条件不变,增加聚合物的起始浓度,聚集体的尺寸以及多分散性都在不同程度上增大。如对于 LE₂L90 共聚物,当体系中共聚物的起始浓度从 1 wt% 增加到 2 wt% 时,PCS 测到的粒径从 93.5 nm 增加到 280.1 nm,多分散系数也从 0.182 增加到 0.342;类似地,对于 LE₂L90 共聚物也有类似的规律,只是增加的幅度没有前者那样大。这主要是因为起始浓度的增大会导致初级聚集体之间的二次聚集或更高层次聚集的发生,从而使体系所形成的聚集体的粒径及粒径分布都增大。同时,聚集体系中的嵌段共聚物链构象特征可能对体系的再次聚集有直接的贡献作用。如结构式 1 所示,不能环化进初级聚集体核内的漂游在聚集体外的 PLA,可以伸进相邻的聚集体的核,也可以同其它聚集体外漂游的 PLA 通过疏水相互作用“手牵手”,从而使体系发生再次聚集。

有趣的是,这样的再次聚集将可能在自组装纳米材料的分级有序结构的构建方面,具有方法学上的意义。可以把功能化的无机或生物的组分组装到类似上面的 ABA 三嵌段共聚物的初级聚

集体的核内,然后基于类似的再聚集思路,就可以将这些纳米级的功能化的初级组装体分级有序组装起来。这样的体系设计,相比目前基于有机小分子体系的无机纳米粒子分级有序组装^[26-28],具有一定的优越性。选择大分子可以使体系具有良好的机械加工性^[29],而且嵌段共聚物体系丰富的物理和化学性质可以赋予体系更加丰富的结构和功能的获得性^[30-31]。

综上所述,本文采用沉淀剂水加入法,制备了具有高 PLA 含量的 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA 共聚物的分子聚集体胶体溶液,发现体系能自组装形成球形胶束。对球形胶束在云母片上的浇铸成膜的 SVM 研究发现,脱离了极性介质水的聚集体的表面性质发生了不均一化,聚集体的顶部林引连接的部分具有较高的储能模量。聚集体环境的改变使聚集体中不同嵌段的迁移导致了这种表面粘弹性的不均一。实验发现光散射所得到的聚集体的尺寸远远大于 SPM 所得到尺寸。增加聚合物的起始浓度使聚集体胶束的尺寸以及多分散性都在不同程度上增大。

REFERENCES

- 1 Zhu H G(朱惠光), Ji J(计剑), Gao C Y(高长有), Feng L X(封麟先), Shen J C(沈家骢). *J Func Polym(功能高分子学报)*, 2001, (4): 488 ~ 492
- 2 Ostuka H, Nagasaki Y, Kataoka K. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2001, 6: 3 ~ 10
- 3 Jeong B, Bae Y H, Lee D S, Kim S W. *Nature*, 1997, 388: 860 ~ 862
- 4 Nagasaki Y, Okada T, Scholz C, Iijima M, Kato M, Kataoka K. *Macromolecules*, 1998, 31: 1437 ~ 1479
- 5 Iijima, M, Nagasaki Y, Okada T, Kato M, Kataoka K. *Macromolecules*, 1999, 32: 1140 ~ 1146
- 6 Hagan S A, Davis S S, Illum L, Davies M C, Garnett M C, Taylor D C, Irving M P, Tadros Th F. *Langmuir*, 1995, 11: 1482 ~ 1485
- 7 Liu L, Li C, Yuan Z, An Y, He B. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80: 1976 ~ 1982
- 8 Li X W(李雄伟), Xiao J(肖锦), Deng X M(邓先模), Jia W X(贾文祥). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1997, (5): 543 ~ 547
- 9 Jiang H L(蒋宏亮), Zhu K J(朱康杰). *J Biomed Eng(生物医学工程学杂志)*, 2000, 17: 5 ~ 9
- 10 Emoto K, Iijima M T, Nagasaki M, Kataoka K. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 2653 ~ 2654
- 11 Binnig G, Quate C F, Gerber Ch. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 930 ~ 932
- 12 Ge S R(戈守仁). In: He T B, Hu H J, eds(何天白, 胡汉杰编). *New Progress of Abroad Polymer Science(海外高分子科学的新进展)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001. 121 ~ 139
- 13 Kajiyama T, Tanaka K, Ohki I, Ge S-R, Yoon J-S, Takahara A. *Macromolecules*, 1994, 27: 7932 ~ 7934
- 14 Kajiyama T, Tanaka K, Takahara A. *Macromolecules*, 1997, 30: 280 ~ 285
- 15 Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T. *Macromolecules*, 1997, 30: 6626 ~ 6632
- 16 Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T. *Macromolecules*, 1998, 31: 863 ~ 869
- 17 Tanodekaew S, Pannu R, Heatley F, Attwood D, Booth C. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 927 ~ 944
- 18 Zhang L, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728 ~ 1731
- 19 Liu L, Li C, Liu X, He B. *Polym J*, 1999, 10: 845 ~ 850
- 20 Cameron N S, Corbierre M K, Eisenberg A. *Can J Chem*, 1999, 77: 1311 ~ 1326
- 21 Liang Y, Li Z, Li F. *Chem Lett*, 2000: 320 ~ 320
- 22 Gao L C(高立超), Shi L Q(史林启), Gao J G(高俊刚), An Y L(安英丽), Pan G L(潘桂玲), Shen X D(沈旭东), Zhang W Q(张望清), Guo Y Y(郭运勇). In: Zhou Q F, eds(周其凤主编). *Progress in Liquid Crystalline State of Polymer and Ordered State of Supramolecules*. Wuhan(武汉): Huazhong University of Science and Technology Press(华中科技大学出版社), 2002. 183 ~ 187
- 23 Yuan J J, Li Y S, Li X Q, Zhuang X H, Cheng S Y, Jiang L, Feng L X, Fan Z Q. *Eur Polym J*, 2003, 39: 767 ~ 776
- 24 Yuan J J, Ma R, Li X Q, Zhuang K, Cheng S Y, Jiang L, Feng L X, Fan Z Q. *Chin J Polym Sci*, 2004, 22(1): 17 ~ 23
- 25 ten Brinke G, Hadzioannou G. *Macromolecules*, 1987, 20: 486 ~ 489
- 26 Jin J, Iyoda T, Cao C, Song Y, Jiang L, Li T J, Zhu D B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2135 ~ 2138
- 27 Tripp S L, Pusztay S V, Ribbl A E, Wei A. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7914 ~ 7815
- 28 Maye M M, Chun S C, Han L, Rabinovich D, Zhong C J. *Am Chem Soc*, 2002, 124: 4958 ~ 4959
- 29 Boal A K, Ilhan F, DeRouchey J E, Thurn-Albrecht T, Russell T P, Rotello V M. *Nature*, 2000, 404: 746 ~ 748
- 30 Frankamp B L, Uzun O, Ilhan F, Boal A K, Rotello V M. *Am Chem Soc*, 2002, 124: 892 ~ 893
- 31 Wong M S, Cha J N, Choi K S, Deming T J, Stucky G D. *Nano Lett*, 2002, 2: 583 ~ 587

THE STUDY ON THE PROPERTIES OF AGGREGATES OF PLA-*b*-PEO-*b*-PLA TRIBLOCK COPOLYMERS IN AQUEOUS MEDIA

YUAN Jianjun^{1,2}, LI Yingshun², ZHU Huiguang³, CHENG Shiyuan¹,
JIANG Lei², FENG Linxian³, FAN Zhi-Qiang³

(¹ College of Chemistry and Materials Sciences, Hubei University, Wuhan 430062)

(² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(³ Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract PLA-*b*-PEO-*b*-PLA triblock copolymers with different compositions were prepared by ring-open polymerization using OH-capped PEO as macroinitiators. The “crew-cut” aggregates of PLA-*b*-PEO-*b*-PLA triblock copolymers in aqueous media were fabricated by dropping water into block copolymer solutions in common solvents. The surface morphology and micro-viscoelasticity of aggregates cast on mica sheets from colloids were investigated by scanning probe microscopy (SPM). It was observed that the micelles with a diameter of about 45 nm were formed and organized into relatively single layer on mica surface. Interestingly, inhomogeneity of surface modulus appeared as the water of colloids evaporated. The top of aggregates had relatively higher modulus than that of the peripheral parts of aggregates. The changes of environments of aggregates from polar water to unpolar air on mica sheets were suggested to be responsible for the surface modulus inhomogeneity. In addition, the experimental data showed that the sizes of aggregates measured from dynamic light scattering were greatly larger than those from SPM observations. At the same time, increasing the initial concentration of copolymers in common solvents resulted in the increase of aggregate sizes and higher polydispersities.

Key words Block copolymer, Self-assembly, Surface viscoelasticity, Aggregates