

光敏性无规-类接枝双亲聚合物的合成与自组装行为的研究*

施冬健 刘晓亚** 陈明清 杨 成 顾正彪 相 飞

(江南大学化学与材料工程学院 无锡 214036)

摘 要 通过 ϵ -己内酯改性丙烯酸酯(FA_n , $n = 1 \sim 4$)与肉桂酰氯反应合成了一系列光敏性大单体(FA_nC , $n = 1 \sim 4$),以 FA_nC 与甲基丙烯酸(MAA)进行自由基聚合,制备具有光敏性的双亲无规-类接枝共聚物(PMFA_nC)。用红外光谱、凝胶渗透色谱、核磁共振和差示扫描量热仪等对共聚产物进行了表征。双亲性 PMFA_nC 可以在选择性溶剂中进行自组装,形成以 PMFA_nC 中 PFA_nC 疏水链段为核, PMAA 亲水链段为壳的高分子胶束。核内的肉桂酰基由紫外光引发发生光交联反应,得到具有稳定壳-核结构的胶束。动态激光光散射、透射电子显微镜结果表明, PMFA_nC 在水溶液中形成了一定结构的光敏性纳米胶束,在紫外光照射下 PMFA_nC 胶束内核发生光聚合反应使胶束粒径减小。

关键词 光敏性, 双亲聚合物, 自组装, 胶束, 紫外光交联

根据 Flory 的平均场理论, Stockmayer 指出,以不良溶剂替换良溶剂,柔性高分子链会从伸展的无规线团卷曲成密度均匀的微球^[1]。实验证实了这一理论,并广泛的应用于双亲性聚合物在选择性溶剂中的自组装行为研究,特别是对嵌段聚合物的研究尤为深入和广泛,成为当前高分子领域研究的热点之一^[2,3]。利用嵌段聚合物进行各种自组装,可以得到功能、形貌各异的高级有序纳米结构体系,具有极其广泛的应用前景^[4-6]。但由于制备嵌段共聚物过程复杂,限制了进一步的应用。本小组利用普通的自由基共聚制备双亲性无规-类接枝共聚物,并在水中进行自组装得到了理想的纳米胶束^[7]。

为得到稳定的纳米微球,科学家们尝试用交联的方法来固定自组装纳米胶束,尤其是 UV 光交联,可以避免外加交联剂而导致的胶束间交联。本文通过在 FA_n 单体(ϵ -己内酯改性丙烯酸酯)的末端上引入光敏性肉桂酰基,合成了一系列光敏性大单体 FA_nC 。以光敏性大单体 FA_nC 与甲基丙烯酸(MAA)在 DMF 中进行自由基共聚,制备了具有光敏性的双亲无规-类接枝共聚物 PMFA_nC , 改变 n 值,可以改变侧链的长度。用红外光谱、凝胶渗透色谱、核磁共振和差示扫描量热仪等对共聚产物进行了表征,并研究了双亲性聚合物 PMFA_nC 在水溶液中自组装胶束化行为,进一步

用 UV 光引发胶束内核发生光交联反应,使胶束结构固定化,以制备稳定的纳米胶束。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

动态激光光散射仪(DLS), ALV-5000/E(德国);透射电子显微镜(TEM), Hitachi 7000A(日本);核磁共振波谱仪($^1\text{H-NMR}$), Bruker DMX500;凝胶渗透色谱(GPC), Agilent-1100(美国);差示扫描量热仪(DSC), Mettler(瑞士);紫外可见分光光度计(UV), UV-1100(北京);红外光谱仪(IR), TJ270-30(天津)。

ϵ -己内酯改性丙烯酸酯(FA_n), Dai. Chem. Ind. Ltd.;肉桂酰氯, Acros Organics New Jersey;甲基丙烯酸(MAA), 化学纯, 中国五联化工厂生产, 减压蒸馏后使用;偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 日本和光纯化学公司, 经乙醇重结晶后使用; N , N -二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 宜兴市化学试剂厂, 减压蒸馏后使用;四氢呋喃(THF), 分析纯, 中国医药集团上海试剂公司。

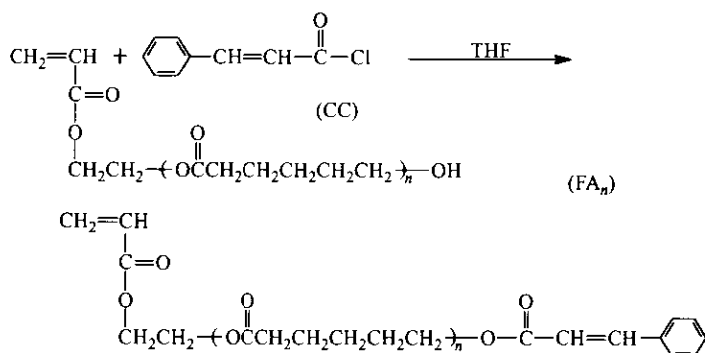
1.2 光敏性大单体(FA_nC)的合成^[8]

将 25 mmol 的 FA_n ($n = 1 \sim 4$) 系列单体溶于 5 mL 的 THF 中, 加入 2~3 mL 的三乙胺, 在冰水混合物浴缓慢加入 30 mmol 的肉桂酰氯的 THF(约 5 mL)溶液, 然后在室温下反应 12 h。产物先过滤, 将

* 2003-07-23 收稿, 2003-09-25 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20276027); ** 通讯联系人

滤液用无水乙醚稀释,先用 5 wt% 的盐酸,再用 5 wt% 的碳酸氢钠溶液,最后用去离子水反复洗

涤二次,室温真空干燥后得目标产物 FA_nC (反应式 1). 产率在 70% 以上.

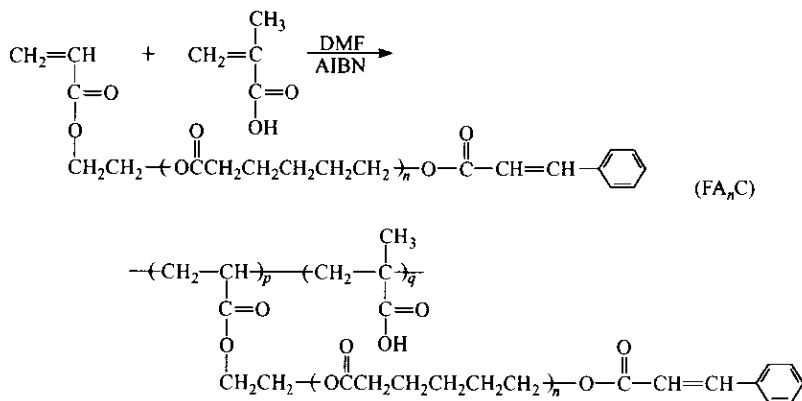


Scheme 1 Synthesis of FA_nC ($n = 1 \sim 4$)

1.3 PMFA_nC 的合成

将所得 FA_nC (约 50 mmol) 单体与不同摩尔比 (见表 1) 的亲水性单体 MAA 溶于约 6 mL 的 DMF 中, 加入引发剂 AIBN (单体摩尔总量的 1.5%), 移到安培瓶中, 充氮气 10 min, 封口后置于振荡床

内, 60℃ 下反应 12 h. 反应结束后用去离子水作沉淀剂, 丙酮作溶剂, 反复溶解、沉析 3 次, 最后真空干燥, 得 PMFA_nC , 收率在 90% 左右. 反应示意图如反应 2 所示.



Scheme 2 Synthesis of PMFA_nC ($n = 1 \sim 4$)

1.4 胶束的制备与光交联

将 PMFA_nC 溶于 DMF 中, 配成 10^{-2} g/mL 浓度的溶液. 在搅拌下缓慢滴加到超纯水中, 形成带有蓝色乳光的透明溶液, 继续搅拌反应 24 h 后, 将胶束溶液移入纤维素透析袋, 用超纯水透析 3 天, 8 h 更换超纯水 1 次, 去除胶束溶液中的小分子物质. 取一半的胶束液置于紫外灯 (1000 W, 波长为 365 nm) 下光照约 15 min, 使核内 PFA_nC 链上光敏性肉桂酰基发生光二聚反应, 实现胶束的固定化.

1.5 聚合物的表征

共聚物 PMFA_nC 的分子量及其分布由 GPC 测定, 流动相为色谱纯 DMF, 标样为聚苯乙烯; 玻璃化转变温度 (T_g) 用 DSC 测定, 氮气流量 200 mL/

min, 升温速率 10 K/min, 扫描温度范围为 $-65 \sim 140^\circ\text{C}$. 用红外光谱、 $^1\text{H-NMR}$ (氘代二甲亚砜为溶剂) 测定 PMFA_nC 的结构.

1.6 聚合物胶束的表征

聚合物胶束的临界缔合浓度 (CAC) 与粒径在 ALV-5000/E 型激光光散射仪上进行测试, 激光波长为 632.8 nm, 测定角为 20° , 测定温度为 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, 样品用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤; 聚合物胶束的形态由 TEM 观察; 用 UV-1100 紫外可见分光光度计跟踪聚合物胶束的光聚合过程.

2 结果与讨论

2.1 PMFA_nC 的表征

图 1(a) 与 (b) 分别为 FA_2 和 FA_2C 红外谱图.

图 1(a)中,波数在 3424 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基的伸缩振动峰,波数为 2914 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处吸收峰为饱和 C—H 的伸缩振动,波数为 1698 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C=O 伸缩振动,图中显示峰形较宽,包含了端基 C=C 双键的吸收峰.将图 1(b)与 1(a)比较发现, 3424 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱, 1700 cm^{-1} 左右的 C=O 吸收峰增强,这是由于反应后分子中 C=O 键增多所致,而在 1638 cm^{-1} 处又出现一尖峰,可归属于肉桂酰基中 C=C 双键的伸缩振动,以此可以确认成功制得带有光敏性的单体 FA_nC .图 2(a)、2(b)分别为 FA_2C 和 PMFA_2C 红外谱图,对比(a)与(b)发现(b)中 3400 cm^{-1} 左右有个很宽的峰存在,可归属为甲基丙烯酸中羧羟基;在 1638 cm^{-1} 处由原来较强的尖峰变成较弱的峰,说明端基双键已基本反应,肉桂酰基上的双键因对热引发不敏感而得以保留.

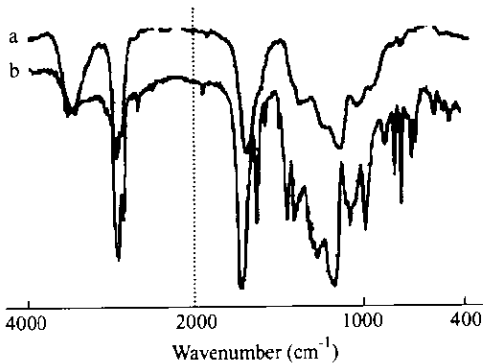


Fig. 1 IR spectra of FA_2 (a), FA_2C (b)

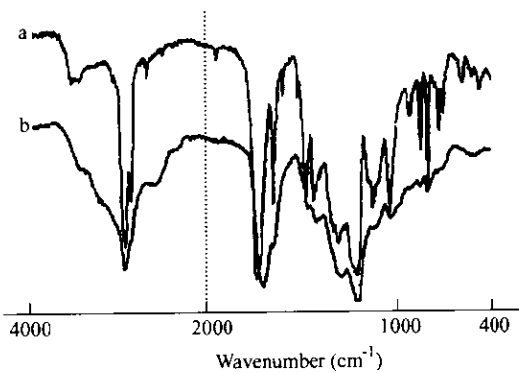


Fig. 2 IR spectra of FA_2C (a), PMFA_2C (b)

图 3 为 PMFA_2C 的 $^1\text{H-NMR}$ 图,对照聚合物分子式可以确定每个质子的化学位移,比较 PFA_2C 中的质子峰 $\delta = 7.66$ (d, 1H, h 处)或 $\delta = 7.43$ (d, 5H, k 处)和 PMAA 中的质子峰 $\delta = 12.28$ (d, 1H, m 处),根据这些特征峰的峰面积 $m:k = 1:0.8726$,

可以计算得到 p/q 为 $2/8.3$ (mol/mol),与实际投料比 $2/8$ (mol/mol)基本相近(如表 1),表明所得产物为目标产物无规-类接枝共聚物 PMFA_nC .

表 1 为不同 FA_2C 含量的 PMFA_2C 的分子量、分子量分布和玻璃化温度.

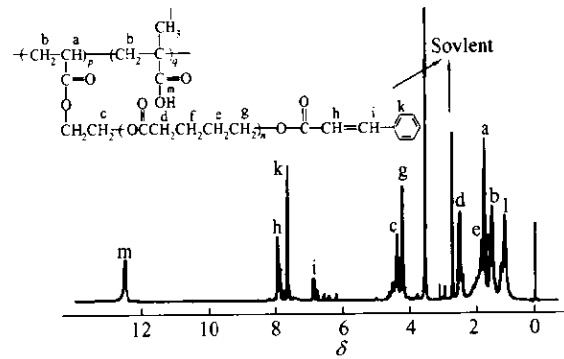


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PMFA_2C

Table 1 The molecular weight, distribution and T_g of PMFA_2C					
Samples	MAA/ FA_2C	$M_n (\times 10^{-4})$	$M_w (\times 10^{-4})$	M_w/M_n	T_g
PMFA_2C	(mol/mol)	(g/mol)	(g/mol)	M_n	($^{\circ}\text{C}$)
P ₂ -1	9:1 ^a	9.6:1 ^b	1.35	1.63	1.21 23.39
P ₂ -2	8:2	8.3:2	3.84	5.22	1.77 -8.61
P ₂ -3	7:3	6.7:3	4.29	6.59	1.36 -18.25
P ₂ -4	6:4	7.5:4	4.32	7.59	1.55 -49.55

^a The feed ratio; ^b Calculate by $^1\text{H-NMR}$

从表 1 所示 PMFA_2C 分子量变化看,随 FA_2C 投料比的增加,分子量呈增大趋势,且分子量分布比较窄; T_g 则随 FA_2C 含量的增加而减少,这是由于 FA_nC 中己内酯单元有柔性,可起内增塑作用,从而随着 FA_2C 含量的增加,可显著降低共聚物的玻璃化转变温度.

2.2 聚合物胶束化行为的研究

PMFA_nC 在水溶液中可自发地进行自组装,水对 PMAA 链段是良溶剂,对 PFA_nC 链段是不良溶剂. PFA_nC 部分在水中倾向于发生聚集而形成沉淀, PMAA 部分则趋于伸展,在 PFA_nC 周围形成保护层阻止其析出.要使聚集体稳定,其自由表面能应减小($\Delta G < 0$),当聚集体呈球形结构时自由表面能最小,因而体系最稳定.根据胶束形成的原理,可以认为 PMFA_nC 在水溶液中形成核壳结构的超分子胶束,胶束的壳由 PMAA 链段构成,核则由 PFA_nC 链段组成.

动态激光光散射是研究溶液中散射粒子动态行为的有力工具,可以通过考虑外界条件(如浓

度)对 R_h 、平移扩散系数等参数的影响,得到高分子链的构象、缔合等溶液行为信息.本文制备一系列不同浓度($0.01 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ g/mL)的聚合物胶束溶液,用激光光散射研究聚合物 PMFA_nC 形成胶束时的临界缔合浓度(CAC_n)^[9].得到 CAC₁ = 3.9×10^{-3} g/mL, CAC₂ = 5.0×10^{-6} g/mL, CAC₃ = 3.8×10^{-6} g/mL, CAC₄ = 2.5×10^{-6} g/mL,随着聚合物支链中己内酯单元数 n 值的增大,CMC_n 略有减小.这是因为疏水链段 PFA_nC 愈长,在水中的聚集能力也愈大.

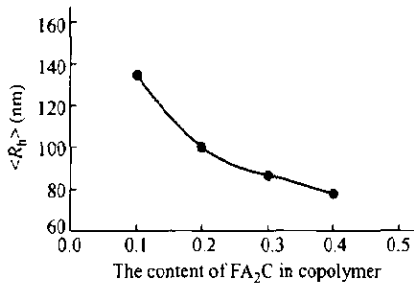


Fig. 4 Effect of hydrodynamic radius of micelles on the content of FA₂C in copolymer in aqueous solution ($c = 2 \times 10^{-4}$ g/mL.)

由图 4 可见随 PMFA₂C 中 PFA₂C 含量的增加,胶束粒径渐渐减小.这是由于随着主链 PFA₂C 含量的增加,疏水性侧链数(多聚己内酯支链)增加,使共聚物的疏水作用增加,核内的己内酯侧链更紧密地纠缠在一起,表现为胶束的粒径变小.

改变共聚物 PMFA_nC 中 PFA_nC 侧链的己内酯单元数(n 值),在相同浓度下形成的胶束粒径发生明显的变化,其结果如图 5 所示.随 n 值的增加,胶束粒径呈明显的下降趋势.共聚物中亲水与疏水链段的摩尔数之比(PMAA/PFA_nC)不变,仅增加 PFA_nC 疏水侧链的长度,会使共聚物的疏水作用增加,同样使胶束内核的 PFA_nC 己内酯侧链纠缠得更紧密,因而胶束的粒径更小.

2.3 聚合物胶束的光交联行为研究

将聚合物胶束在 UV 紫外光照下进行光交联,胶束核内 PFA_nC 链上的光敏性肉桂酰基在紫外光照下发生光二聚反应导致核交联,由 DLS 测得的交联前后胶束的粒径如图 6 所示.所用共聚物 PMFA₄C 的组成为 PMAA : PFA₄C = 7 : 3 (mol/mol).从图中可以看出,胶束的粒径在纳米级,且分布较窄,交联后胶束的 R_h 明显比交联前的小,其数值从 54.7 nm 减至 39.6 nm,减小了 72%.这

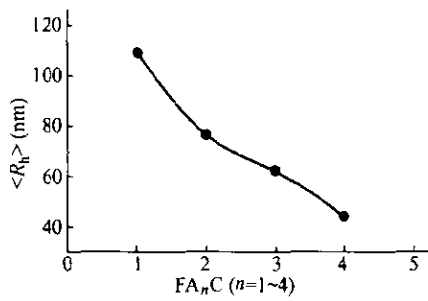


Fig. 5 Hydrodynamic radius of micelles dependence of the length of hydrophobic chain of PMFA_nC P_n=4, $c = 2 \times 10^{-4}$ g/mL, $n = 1, 2, 3, 4$

是由于交联后,胶束内核发生光聚合从而使胶束的核紧缩,因此粒径变小.同时可以从图中看出交联后胶束的粒径分布也比交联前的要小,这是由于交联后的胶束更稳定,其形态也更规整,致使粒径分布更小.

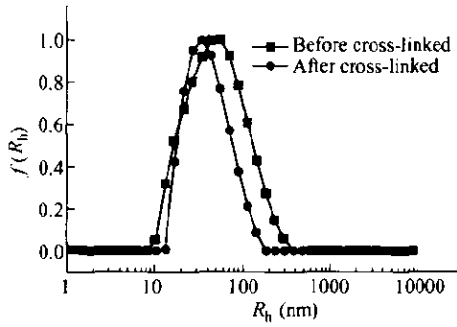


Fig. 6 R_h of the micelle of PMFA₄C before and after photo-cross-linked in aqueous solution

PFA_nC 链上的光敏性肉桂酰基在 274 nm 处有特征吸收峰,由图 7 可见聚合物胶束交联后特征吸收峰的强度明显减弱,这说明交联后肉桂酰基中的 C=C 双键由于发生光二聚反应,使聚合物胶束聚合.

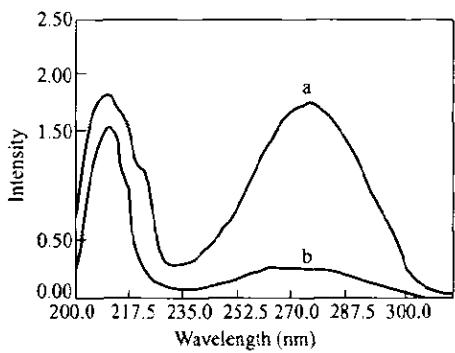


Fig. 7 UV spectra of PMFA₄C before (a) and after (b) photo-cross-linked

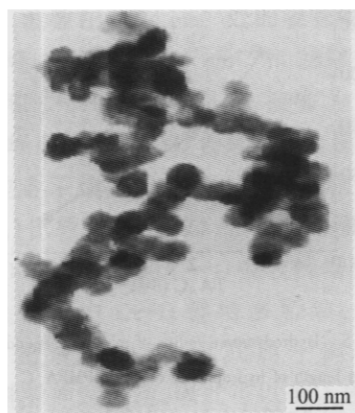


Fig. 8 TEM image of the PMFA₃C

2.4 聚合物胶束的形态观察

聚合物 PMFA₃C 胶束的 TEM 照片如图 8 所示. 从图中可明显看出所制得的胶束为球形结构,

根据 TEM 照片计算得到胶束的半径为 61.3 nm, 胶束的颗粒呈均一分布, 该数值与激光光散射测定的结果 (~63 nm) 相近. 图中显示的粒子有一定的聚并, 这可能是由于我们所选择的 PFA_nC 系列其侧段较柔顺, 因而制得的球形胶束也相对的较软. 同时, 本实验中胶束的亲水链段比例较高, 在制备 TEM 样品时可能由于溶剂的快速挥发, 这些较软的球形胶束靠的比较紧, 表现为胶束间的聚并和重叠, 这从 TEM 照片上就显示出上层的球较黑亮, 而处于下层的颜色较淡. Liu 等^[9,10] 在他们的实验中利用聚苯乙烯制备嵌段共聚物, 聚苯乙烯链段较刚性, 因而形成的胶束较为刚性, 表现在 TEM 照片为颗粒与颗粒之间有很明显的边界.

REFERENCES

- 1 He T B (何天白), Hu H J (胡汉杰). The New Development 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), 1997. 111
- 2 Yu Y, Zhang L, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31: 1144 ~ 1154
- 3 a) Malmsten M, Lindman B. *Macromolecules*, 1992, 25: 5440 ~ 5445; b) Liu T, Nace V M, Chu B. *Langmuir*, 1999, 15: 3109 ~ 3117
- 4 Liu F, Liu G J. *Macromolecules*, 2001, 34: 1302 ~ 1307
- 5 Zhou J, Li Z, Liu G J. *Macromolecules*, 2002, 35: 3690 ~ 3696
- 6 Henselwood F, Liu G J. *Macromolecules*, 1997, 30: 488 ~ 493
- 7 Liu X Y, Jiang M, Yang S L, Chen M Q, Yang C. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2950 ~ 2953
- 8 Muller H, Muller I, Nuyken O, Strohriegel P. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1992, 13: 289 ~ 298
- 9 Zhang Zhenkun (张珍坤), Zuo Ju (左渠), Liu Jing (刘静), An Yingli (安英丽), Niu Aizhen (牛爱珍), Zhang Zhiguang (张志光), He Binglin (何炳林), Dan Yi (淡宜), Wang Qi (王琪). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2002, (5): 572 ~ 576
- 10 Tao J, Stewart S, Liu G J, Yang M L. *Macromolecules*, 1997, 30: 2738 ~ 2745
- 11 Ding J F, Liu G J. *Macromolecules*, 1998, 31: 6554 ~ 6558

SYNTHESIS AND STUDIES ON SELF-ASSEMBLY OF PHOTO-SENSITIVE AMPHIPHILIC RANDOM COPOLYMERS

SHI Dongjian, LIU Xiaoya, CHEN Mingqing, YANG Cheng, GU Zhengbiao, XIANG Fei

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036)

Abstract A Series of photo-sensitive macromonomers FA_nC ($n = 1 \sim 4$) were synthesized by using caprolactone-modified acrylates, FA_n and cinnamyl chloride, and copolymers PMFA_nC were synthesized by free radical copolymerization of FA_nC with MAA in DMF using 2, 2'-azobisisobutyronitrile as initiator. The structures of copolymers were characterized by using GPC, DSC, IR and ¹H-MNR techniques. The copolymers form spherical micelles in aqueous solutions with PFA_nC chains as the core, and PMAA chains as the corona. The stable nanospheres were prepared by photo-crosslinking of the cores of the micelles. These micelles were characterized by DLS and TEM. The results showed that PMFA_nC could self-assemble into nanometer micelles with narrow size distribution, and the hydrodynamic radius R_h of the crosslinked micelles was smaller than that of the uncrosslinked ones. The critical aggregation concentration of micelle formation and the R_h value both decreased with increase of the n value of the copolymers.

Key words Photo-sensitive, Amphiphilic, Self-assembly, Micelle, Photo-crosslinking