

两亲两嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 合成及其在溶液中的形态和纳米聚集结构形成*

岳 玲 张晓宏** 吴世康**

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘 要 采用了 ATRP 方法合成了由苯乙烯及丙烯酸组成的两亲两嵌段共聚物 PS-*b*-PAA, 对它们的结构组成进行了详细表征. 用荧光探针方法以二甲基氨基黄酮类化合物为探针测定了这类两亲高分子化合物的类胶束形成时的临界浓度, 并对它们所形成的特殊胶束形态通过电镜观察, 清楚的看到在纳米线条形成过程中由纳米小球向纳米线的转变.

关键词 ATRP, 两亲两嵌段共聚物, 荧光探针, 胶束形成临界浓度, 纳米线

近年来纳米材料的制备和研究^[1], 由于其潜在的应用价值, 引起了人们的广泛重视. 通过各种不同方法——物理的和化学的, 用以制备不同纳米材料的研究报道累见不鲜^[2,3]. 在利用化学过程的诸多方法中, 通过两亲化合物在不同溶剂内形成不同聚集形态核壳结构的特性, 可以使之成为一种软模板, 用于制备纳米材料^[4,5]. 在有关利用两亲化合物作模板的工作中, 特别值得提到的是 Eisenberg^[6,7] 等近年来利用阴离子聚合合成两亲两嵌段共聚高分子的工作. 在合成了具有确定链长的两嵌段共聚物基础上, 他们采用不同的选择性溶剂通过共聚物的自组装, 得到具有核-壳结构不同形态的聚集体, 包括有球状, 纤维状以及管状等. 1995 年由 Matyjaszewski^[8] 等发现的原子转移自由基聚合(ATRP)为合成具有预定分子量大小; 预定端基功能团以及狭窄分子量分布的高分子材料提供了一种新的便利的方法. 这一方法的出现为合成具有确定结构的两亲、两嵌段高分子材料提供了一种有力的手段^[9,10]. 在有关这类共聚物的形态学研究中, 高分子和溶剂间的相互作用在决定无论是聚集体的核, 或是其星型状的外壳都是十分重要的. 而其中有关共聚物浓度与胶束形成的(或类似胶束 Micell-like 的聚集体形成的)临界浓度的测定, 对于聚集体形态学研究中工作浓度的选择具有重要意义. 本工作利用 ATRP 合成了系列具明确结构和分子量的两亲、两嵌段共聚物对它们在一定条件下形成不同形态的聚集体问

题进行了研究.

1 实验部分

1.1 聚苯乙烯-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)两亲两嵌段共聚物的合成

采用文献[11]的方法进行 ATRP 合成, 具体的步骤如下. 在干燥的聚合管中依次加入 12.2 mg 2,2-联吡啶(bpy), 3.8 mg CuBr, 0.5 mL 苯乙烯, 0.5 mL 苯甲醚以及作为引发剂的 1-溴乙基苯(PEBr)3.5 μ L. 在上述溶液中通氮 5 min, 然后在液氮温度下冷冻-溶解真空除气 3 个循环后, 封管, 在 110℃油浴中进行聚合. 反应结束后打开聚合管, 加适量四氢呋喃(THF)稀释, 得反应混合液. 将混合溶液经中性 Al₂O₃ 短柱过滤, 以除去催化剂如 Cu 离子等. 在滤液中加过量甲醇使聚合物沉淀, 重复溶解(用 THF)-沉淀步骤 3 次, 对样品进行纯化. 沉淀物于真空烘箱内干燥过夜, 得白色粉状末端带有 Br 原子的聚苯乙烯中间产物(PS-Br). 嵌段聚合物的合成按下列步骤进行, 在干燥的聚合管中加入 0.2 g PS-Br, 0.0012 g CuBr, 2 mL 丙烯酸叔丁酯, 以及另一种配位体——五甲基二亚乙基三胺^[12](PMDETA). 按上述同样步骤除气, 然后在 90℃水浴中聚合, 产物处理同上述, 得两嵌段的共聚物(PS-*b*-PTBA). 将得到的两嵌段共聚物以二氧六环溶解, 加入浓盐酸于 90℃温度下回流 24 h, 水解脱去叔丁基, 得到目标产物——聚苯乙烯-聚丙烯酸两嵌段共聚物(PS-*b*-PAA). 转

化率为 67%。

1.2 聚合物的表征结果

用 GPC 测得聚苯乙烯/聚丙烯酸叔丁酯的分子量及分子量分布如表 1 及图 1 所示。

Table 1 Molecular weight and distribution of PS-*b*-PTBA by GPC measurement

	M_n	M_w	M_z	Polydispersity
PS ₃₇₃ - <i>b</i> -PTBA ₁₀₅	36800	47400	56000	1.23
PS ₃₇₃ - <i>b</i> -PTBA ₁₆₄	48300	72700	94600	1.29
PS ₃₇₃ - <i>b</i> -PTBA ₂₉₆	74400	85600	98100	1.36

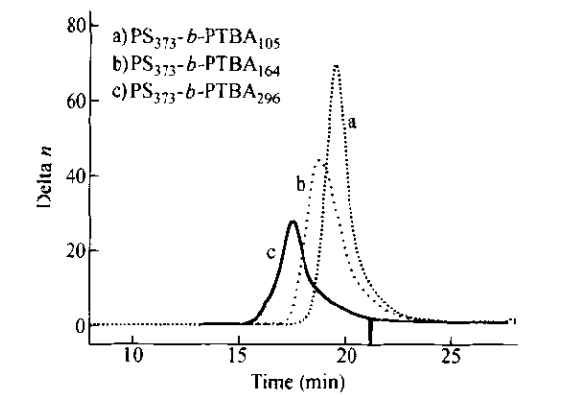


Fig. 1 The elution time spectra of three kinds of amphiphilic di-block copolymers
The compositions of PS/PTBA in copolymers (a), (b), (c) are 373/105, 373/164 and 373/296, respectively.

共聚物中两种不同组分的含量系通过 ¹H-NMR 谱中芳基和烷基在不同化学位移处的质子数积分值计算得到。

合成的两亲共聚物——聚苯乙烯/聚丙烯酸叔丁酯在水解前后的红外光谱图如图 2 所示。

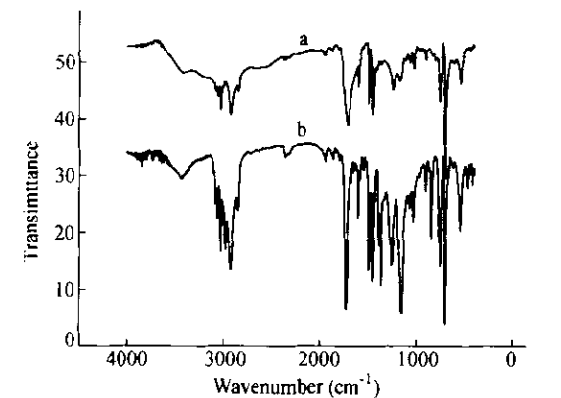


Fig. 2 The IR spectra of amphiphilic copolymer (PS₃₇₃/PTBA₁₀₅) after (a) and before (b) hydrolysis

在水解后的红外光谱中可明显的看出原来在 1390 cm⁻¹ 处聚丙烯酸叔丁酯特征吸收的消失。以

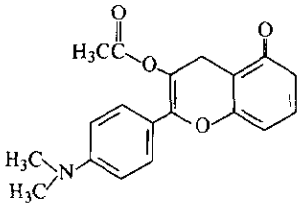
及在 3100 ~ 3700 cm⁻¹ 处羟基吸收的增大。

1.3 两亲两嵌段共聚物溶液中类-胶束聚集体的形成

将两嵌段共聚物(PS-*b*-PAA)加入 DMF 中,放置 24 h,制成浓度为 5 g/L 的共聚物溶液,在剧烈搅拌下逐滴加入去离子水,直至溶液出现混浊和观察到出现轻度蓝光时为止。将混浊液移至渗透膜内,外部用去离子水进行渗析,约 8 h 将外部水更换一次,经 4 天渗析,得约 1 mg/mL 浓度的水溶液。

1.4 胶束化过程及其临界浓度的测定

对两亲高分子体系的类胶束形成临界浓度的测定采用荧光探针的方法。工作中所用的探针化合物为黄酮衍生物,由本实验室合成^[13],结构式如下:



将黄酮化合物配置成四氢呋喃溶液。将探针化合物溶液用微量注射器分别定量的加入到不同浓度上述两亲共聚物的溶液内,使探针化合物在溶液中的最终浓度为 5 × 10⁻⁶ mol/L。然后放置 48 h,分别测定它们的荧光光谱(Hitachi F-4500 荧光光谱仪)。测试前样品用超声处理 60 min。

1.5 类胶束体系形成后电镜的观察

将浓度大于胶束形成临界浓度体系的悬浮液滴于涂有聚乙烯醇缩甲醛的铜网上,经干燥后,放置不同时间,以醋酸铀酰溶液染色,然后用透射电镜观察(JEOL, TEM 100 CX)。

2 结果和讨论

通过分段 ATRP 方法合成两亲两嵌段共聚物的表征数据列于实验部分。从表 1 可以看出在第一步合成的含 Br-聚苯乙烯基础上进一步聚合得到的两亲共聚物分子量,随聚丙烯酸叔丁酯含量的增大而逐步增大。GPC 测定中采用的样品是聚苯乙烯和聚丙烯酸叔丁酯共聚物,原因是该共聚物能较好的溶解于 THF 中,以利于保证测量的可靠。共聚物水解前后的红外光谱列于图 2,图中可清楚的看到,当样品在发生水解后,因叔丁基的脱去而使原有叔丁基于 1390 cm⁻¹ 处的特征吸收消

失.此外也可看到样品在水解前后于 3100 cm^{-1} 处羟基吸收的变化,所有这些都表明结果是合理的.

图 3 中列出了在加有荧光探针不同浓度两亲共聚物溶液荧光光谱的峰值波长与共聚物浓度的关系.工作中所用探针化合物为在 2 位苯基对位处,联有 *N,N*-二甲氨基的黄酮类衍生物^[13].该化合物具有强烈的电荷转移特性,因此有明显的溶致变色效应^[14].它在两亲共聚物溶液于胶束尚未形成的低浓度区间,因处于极性较大的含水溶剂中,荧光峰值波长在长波处出现,而当共聚物浓度增大至临界浓度时,因体系内胶束开始形成,出现了大量的疏水区域,此时具疏水特征的探针分子就乐于进入到胶束之中,使探针的荧光发射因环境的变化而从原来的长波区移向短波.这样就可明显的指示出体系内相变发生的浓度区间.

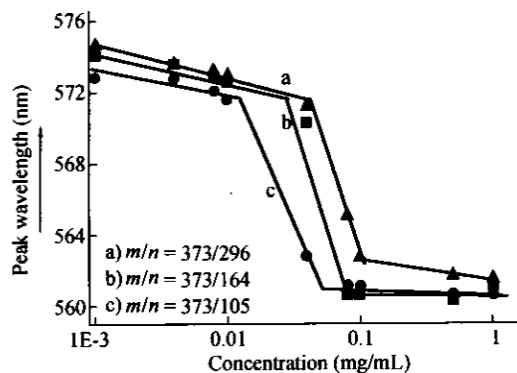


Fig. 3 The relationship between the peak wavelength in fluorescence spectra of probe and the concentration of amphiphilic copolymer in solution

从图 3 可清楚的看到当共聚物溶液的浓度逐步增大时,峰值波长不断移向短波,而当浓度大于 10^{-2} mg/mL 后,峰值波长出现突跃性的变化,从原来的 572 nm 移至 562 nm,表明该浓度应为体系中胶束形成的临界浓度阈值.

两亲共聚物类胶束聚集体的形态观察.在 Eisenberg 的报道中曾经指出,对两亲两嵌段共聚高分子在水溶液中的胶束形成虽仍遵循热力学原则能自发的生成胶束,但由于大分子两亲化合物的分子量较高,分子扩散或分子运动比较困难因此在此在胶束形成过程中动力学因素占有重要位置^[15].为此在进行形貌的研究中注意到观察和测定经一定时间老化后形态变化的情况如图 4 的结果.

在图 4 中可以看到,由样品 $\text{PS}_{373}\text{-PAA}_{164}$ 制得的两亲高分子的胶束形貌,在其形成的初始阶段,

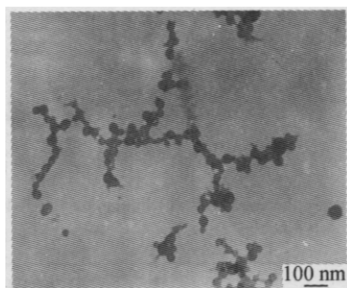


Fig. 4 TEM picture of micell-like aggregator of amphiphilic copolymer $\text{PS}_{373}\text{-PAA}_{164}$ just after preparation

虽已呈现出支化状的线形结构图形,但仍可明显的看到这些支化线是由许多球状粒子所组成,球状颗粒历历在目.当同一样品经 20 天的放置后再进行电镜观察(见图 5)发现原来由小球组成的纳米线已变得相对的光洁和均匀,但仔细的观察时仍可看到有少量的球形物依稀存在,表明在经一个阶段的陈化放置后胶束小球发生相互融合,使原有的小球消失,形成了更接近于平衡状态的纳米线(放置 40 天后得到相同的图象结果).得到的纳米线的直径约为 38 nm. 一个值得注意的结果是在上述老化过程中所发生的图像变化——即由球状粒子向线状的转变,在 3 种不同分子量的样品中,仅能在样品 1,2 所形成的胶束中观察到,而对于高分子量的样品 3,则未能发现这种转变.

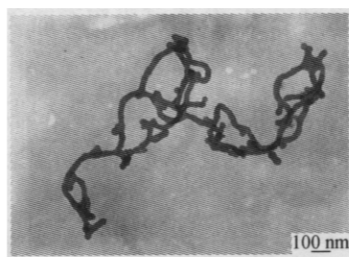


Fig. 5 TEM picture of micell-like aggregator of amphiphilic $\text{PS}_{373}\text{-PAA}_{164}$ copolymer aged for 40 days after preparation

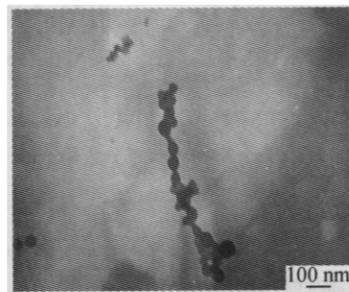


Fig. 6 TEM picture of micell-like aggregator of amphiphilic copolymer ($\text{PS}_{373}\text{-PAA}_{296}$) aged for 40 days after preparation

表明上述的这种形态逐步转变现象仅限于较低分子量的共聚物体系. 对于这一有趣的结果同样可从胶束形成的动力学控制机制加以解释. 即对于高分子量的体系, 分子间的扩散移动难度甚大, 因此虽经 40 天的放置, 其形貌变化仍不明显(见图 6). 这些结果表明, 在高分子两亲化合物的胶束形成过程中, 动力学过程的研究值得加以注意.

综上所述, 本工作采用 ATRP 方法合成了由苯乙烯及丙烯酸组成的两亲两嵌段共聚物 PS-*b*-PAA. 对这类两亲共聚物所形成的特殊胶束形态, 通过电镜观察研究可清晰的看到在纳米线条形成

过程中由纳米小球向纳米线条的转变. 从胶束生成的环境可以推断所生成的小球应具有外壳为亲水的 PAA 而内核为疏水的 PS, 因此可以估计由小球转变而成的纳米线也应具有类似的核壳结构, 即外部存在着大量的能反应的羧基基团, 通过它有可能进一步制备出其他形态的纳米材料. 说明这类化合物可起到制备纳米材料的模板作用.

致谢 北京大学化学系魏柳荷博士给本工作以热情帮助, 作者等深表谢忱.

REFERENCES

- 1 Mann S, Ozin G A. *Nature*, 1996, 382: 313 ~ 315
- 2 Philipse A P, Vrij A. *J Colloid and Interface Science*, 1989, 128: 121 ~ 136
- 3 Zhang D B, Qi L M, Cheng H M. *Chem Mater*, 2001, 13: 2753 ~ 2755
- 4 Beccrof L L, Ober C K. *Chem Mater*, 1997, 9: 1302 ~ 1310
- 5 Chu B. *Langmuir*, 1995, 11: 414 ~ 417
- 6 Zhang L F, Eisenberg A. *Polym Adv Tech*, 1998, 9: 677 ~ 682
- 7 Zhang L F, Eisenberg A. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 3168 ~ 3181
- 8 Kelly A D, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33: 4039 ~ 4047
- 9 Wei L H(魏柳荷), Zhu M Q(朱明强), Zhang X(张昕), Du F S(杜福胜), Li Z C(李子臣), Li F M(李福绵). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2002, (1): 123 ~ 126
- 10 Wei L H(魏柳荷), Zhang W C(张伟程), Chen Y(陈宇), Zhu M Q(朱明强), Du F S(杜福胜), Li Z C(李子臣), Li F M(李福绵). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2002, (4): 548 ~ 551
- 11 Zhu H, Liu S H, Pan Q M, Duan H W, Jiang M. *Chem J Chinese Univ*, 2002, 23: 138 ~ 142
- 12 Xia J H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 7697 ~ 7700
- 13 Wang P F, Wu S K. *J Photoch Photobiol. A: Chem*, 1995, 86: 109 ~ 113
- 14 Wang P F, Wu S K. *J Lum*, 1994, 62: 33 ~ 39
- 15 Yu Y S, Zhang L F, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31: 1144 ~ 1154

THE SYNTHESIS OF AMPHIPHILIC DIBLOCK COPOLYMER PS-*b*-PAA AND ITS MORPHOLOGY, NANO-SIZE AGGREGATE FORMATION IN SOLUTIONS

YUE Ling, ZHANG Xiaohong, WU Shikang

(*Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

Abstract Atomic transfer radical polymerization (ATRP) was used for the preparation of an amphiphilic di-block copolymer — polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA). The structure and composition of the copolymer have been characterized carefully by ¹H-NMR, IR and GPC. In order to determine the critical concentration of polymeric micell formation (CMC) a dimethyl amino flavone derivative was used as a fluorescence probe for detection of the critical concentration of the copolymer in solutions. The morphology of polymeric micell formed was studied by electronic microscope. A clear transformation from nano-spherical to nano-wire has been observed.

Key words ATRP, Amphiphilic di-block copolymer, Fluorescence probe, Critical concentration of micell formation, Nano-wire