

聚(辛二酸-四甘醇酯)的合成及其微相分离结构的研究*

陈树森¹ 范云鸽¹ 伍国琳¹ 王亦农¹ 马建标^{1,2**}

(¹ 南开大学功能高分子材料教育部重点实验室 天津 300071)

(² 天津理工大学化学化工学院 天津 300191)

摘 要 通过熔融缩聚合成了一种新型的两亲性聚酯——聚(辛二酸-四甘醇酯)(PTEGSub),利用 GPC, NMR, FTIR, TG, DSC 等手段对聚合物的结构进行了表征. 研究发现,在 25℃ 时, PTEGSub 在水中可以形成胶束,粒径主要集中在 20~120 nm 之间,其临界胶束浓度(CMC)随分子量的升高而降低. 通过 TEM 观察了在选择性溶剂中的胶束形态. 利用 AFM 研究了 PTEGSub 的微相分离,发现聚合物膜中存在有球状的分相分离结构.

关键词 聚(辛二酸-四甘醇酯), 胶束, 临界胶束浓度, 微相分离

两亲性聚酯材料中同时含有亲水和疏水组分,而且生物可降解,是一类应用前景十分广泛的两亲性新材料^[1]. 以前对两亲性聚酯研究主要集中在作为乳化剂、分散剂的使用上, Funke 等通过马来酸酐-己二醇共聚物与苯乙烯/二乙烯苯聚合得到了一系列的聚酯^[2]; Liu 等以 3,5-苯二甲酸二甲酯磺酸钠、聚酰胺和聚乙二醇合成了两亲性聚酯^[3]. 两亲性聚酯具有优良的综合性能,结构和性能易于通过改变配方调节,作为生物可降解材料可用于医用材料方面,近年来也受到了人们的关注,其中对聚乳酸和聚乙二醇共聚物的研究就很多^[4,5].

大多数两亲性聚酯是含有亲水链段,如聚乙烯醇^[6],聚氨基酸^[7]等的嵌段共聚物^[8]. 已报道的这些聚合物具有两亲性^[1~8],那么具有两亲性单体的均聚物也可能具有两亲性. 二元酸和二元醇反应制备具有功能性端基的聚酯是合成两亲性聚酯的重要方法和途径. 本文设计合成在一个长链上亲水部分链段和疏水部分链段交替出现的具有两亲性,同时又可生物降解的新型高分子. 由于聚乙二醇(PEG)具有良好的水溶性和潜在的生物应用价值,选择了短的聚乙二醇链段(三甘醇、四甘醇或五甘醇)作为聚合物的亲水部分. 选择辛二酸等作为聚合物的疏水部分,缩聚合成两亲性聚酯,即 $\text{HO}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CO}]_x\text{OH}$, 这里 $m = 3, 4, 5$; $n = 2, 4, 6$. 此聚合物也可以看作是两亲性单体的均聚物. 为了合成分子量较高的两亲性聚

酯^[9~11],本文采用了线型熔融缩聚的方法合成了较高分子量的聚(辛二酸-四甘醇酯).

聚合物的微相分离在生物、光学、微电子领域具有巨大的潜在应用价值,其对材料的加工也有重要的指导意义,因而得到了广泛的研究^[12~20]. 两亲性聚合物微相分离主要是通过聚合物的亲水疏水链段形成了长程有序具有规则周期的、交替排列分布的微区结构来实现的,而往往这亲水链段/疏水链段都比较长^[21,22]. 我们所合成的这种新型的两亲性聚合物亲水链段和疏水链段都比较短,其微相分离结构的研究值得期待.

本文研究了辛二酸和四甘醇通过线型熔融聚合得到两亲性的 PTEGSub,并且进行了详细的表征,制备了在不同溶剂中的胶束溶液,研究了在室温下胶束的形态,测算了水溶液中的 CMC. 通过溶剂挥发的方法在云母片上制备了 PTEGSub 薄膜,研究了其微相分离结构.

1 实验部分

1.1 主要试剂

辛二酸, AR, 北京化工厂. 四甘醇, 百灵威化学技术有限公司. 对甲苯磺酸, AR, 天津市凯通化学试剂有限公司. 乙醚, AR, 康科德科技有限公司. 氯仿, AR, 阿托兹精细化工有限公司. 以上试剂直接使用. 四氢呋喃, AR, 天津市凯通化学试剂有限公司, 加 Na 砂及少量二苯甲酮回流至液体变紫, 蒸馏后 N_2 鼓泡 30 min.

* 2007-11-26 收稿, 2008-02-16 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: jbm@nankai.edu.cn

1.2 聚合物的合成

高温下进行了不同条件下的熔融聚合反应. 实验过程是在 250 mL 的三口瓶装上搅拌器、氮气导管、油水分离器和冷凝管. 称取辛二酸 (0.05 mol) 和四甘醇 (0.05 mol) 加入到三口瓶中. 先通氮气 30 min, 用硅油浴加热至辛二酸逐步熔融, 开动机械搅拌. 继续升温并充氮气, 油浴温度在 120℃ 左右时开始有水汽凝结. 严格控制加热使反应均匀出水. 最后在适当温度下脱出大部分水. 在充大流量氮气下冷却后, 加入催化剂对甲苯磺酸, 维持氮气气氛下缓慢升高至适当温度后, 反应一定时间后结束反应. 将产物溶于少量的氯仿, 然后倒入 10 倍体积的乙醚中沉淀, 离心分离, 弃去上部清液, 此过程重复 1 次. 将产物置于 55℃ 的真空干燥箱中烘干. 改变反应条件制得了不同分子量的 PTEGSub 产物 I、II、III.

1.3 聚合物的表征

利用 Waters 2414 型凝胶渗透色谱仪 (色谱柱为 Styragel HT2 + Styragel HT3 + Styragel HT4, 监测器为 410 示差折光监测仪) 测定聚合物的分子量, 测试之前用孔径为 450 nm 的滤膜过滤事先溶于 THF 的样品溶液, 以 PS 为参比, THF 为流动相, 流速为 1.0 mL/min, 测试温度 (25 ± 1)℃, 数据用 Breeze 软件处理. 使用 Varian UNITY Plus-400 核磁共振谱仪, 以 CDCl₃ 为溶剂, 室温下测定 ¹H-NMR 谱. 样品与 KBr 粉末研磨制片, 采用 Bio-Rad FTS 6000 傅立叶红外光谱仪测定. 在 NETZSCH TG209 型热重分析仪上, 在 0 ~ 600℃ 温度范围中以 10 K/min 的升温速度, 测定聚合物的热重曲线; 在 NETZSCH DSC204 型示差扫描分析仪上, 在 -90 ~ 300℃ 区间内, 以 5 K/min 的升温 and 降温速度, 对聚合物进行热分析.

1.4 胶束的制备与粒径的测量

分别称取产物 I、II、III 0.005 g 在不断搅拌下溶解于 5 mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 超声 2 min 使其完全溶解. 将上述聚合物的 DMF 溶液, 以每 5 s 1 滴的滴加速度缓慢加入不断搅拌的 25 mL 去离子水中 (搅拌速度 800 r/min), 滴加完毕保持原来的搅拌速度搅拌 24 h. 然后将混合液转移到 MWCO3500 (截留分子量为 3500) 的透析袋中, 去离子水透析 48 h, 最初 12 h 每 2 h 换 1 次水. 透析后将聚合物溶液均配成 1.6 × 10⁻⁵ g/mL 的水溶液. 以上溶液在激光笔的照射下, 均具有丁达尔现象. 可以初步断定聚合物在水中形成了胶束.

束.

在动态光散射自拍模式中的扩散松弛过程:

$$\Gamma/q^2 = D_0^1 (1 + K_d C) (1 + f \langle R_g^2 \rangle_2 q^2)$$

D_0^0 是 $C \rightarrow 0$ 和 $q \rightarrow 0$ 时的扩散系数. K_d 、 f 、 R_g 和 q 分别为扩散的第二维利系数、依赖于多分散性等的常数、均方旋转半径和散射矢量. 由 D_0^0 求出流体力学半径 $R_h = [K_B/T(3\pi\eta)] D_0^{0-1}$, K_B 、 T 及 η 分别是波尔兹曼常数、绝对温度及溶剂黏度, 当不进行浓度外推时, R_h 一般是指 $\theta = 90^\circ$ 时的表观值. 对多分散性体系, $g^1(t, q)$ 与特征线宽分布函数 $G(\Gamma)$ 的关系为:

$$g^1(t, q) = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma$$

对 $g^1(t, q)$ 作拉式变换得到 $G(\Gamma)$, 进而得到粒径等分布信息^[23]. 分别取上述溶液在 0.45 μm 的水溶性微孔滤膜过滤 (除尘) 后在装有制冷和加热循环器的动态光散射仪上进行粒径分析, 工作波长 532 nm, 测试温度为 25℃.

1.5 临界胶束浓度的测定

用移液管分别移取一定量的不同分子量 PTEGSub 的溶液于 10 mL 容量瓶中, 每个容量瓶中事先加入浓度为 10⁻⁵ mol/L 的芘的乙醇溶液 100 μL, 二次蒸馏水调至容量瓶刻度. 使芘在溶液中的浓度均为 10⁻⁷ mol/L. 将配制好的溶液放置一定的时间使芘能够均匀分布到胶束的核中, 然后在荧光光谱仪 (F-4500, Hitachi) 上进行稳态荧光测定. 激发波波长为 334 nm, 狭缝宽 10 nm, 扫描速度 1200 nm/min, 扫描范围 320 ~ 500 nm.

1.6 不同溶剂中胶束形态的研究

对于产物 I, 分别选择了氯仿、乙醚和水作为胶束形态研究的溶剂. 事先将聚合物直接溶于选择性溶剂, 聚合物的氯仿溶液浓度为 2.18 × 10⁻³ g/mL, 聚合物胶束的乙醚溶液浓度为 1.2 × 10⁻⁴ g/mL, 聚合物胶束的水溶液浓度为 1.59 × 10⁻⁵ g/mL, 在室温下分别滴在铜网上, 然后快速干燥并用浓度为 2.0% 的磷钨酸染色^[24], 在 Tecnai G220 Stwin 透射电子显微镜 (TEM) 上观测胶束的形态结构, 加速电压为 200 kV.

1.7 聚合物微相分离的研究

将聚合物产物 III 溶于事先处理过的 THF 中, 然后将聚合物/THF 溶液滴加到打磨光滑的云母片上, 置于真空干燥箱中 70℃ 恒温 72 h 使溶剂挥发, 成膜. 将成膜均匀的云母片在 Multimode/Veeco 公司的 Nacoscope III 原子力显微镜上对其表面形

态进行分析^[25]. 为了验证相分离的成因, 上述聚合物/THF 溶液滴加在室温下分别滴在铜网上, 干燥后在 Tecnai G220 Stwin 透射电子显微镜(TEM)上观测胶束的形态结构, 加速电压为 200 kV.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成

利用有机催化剂对甲苯磺酸, 得到了较高的分子量的聚合物, 并且此催化剂在后处理过程中能够完全除去. 为了同以前的工作进行对比, 聚合物的表征主要以产物 I 进行的. 研究聚合物的相分离过程中, 为了使聚合物产物分子量分布尽量窄, 采取了提高反应温度和延长反应时间的方法, 得到了分布更窄的产物 II、III (表 1).

2.2 聚(辛二酸-四甘醇酯)的表征

由 GPC 测得的分子量及其分散系数如表 1. 通过核磁共振氢谱可以看到目标产物的基本特征峰(如图 1), 它们的积分比 $a:b:c:d:e:f = 1:1:2:1:1:1$. 通过谱图判断催化剂在后处理过程中基本能够除去. 在红外谱图上也明显出现了目标产物的主要特征峰. FTIR(cm^{-1}): 3460($-\text{COOH}$), 2864(CH_2), 1728($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1124($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). 所得聚合物在常温下是非常黏稠的褐色胶状体. 从 DTG 曲线中可以清晰地看到聚合物在温度 424 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现很窄的分解峰. 而从 DSC 曲线中只看到清晰的玻璃化转变温度(-57°C 左右), 可见产物在常温下为非晶态聚合物. 然而, 在较低分子量产物的 DSC 曲线中出现了冷结晶的放热峰(图 2).

Table 1 Condensation polymerizations in different conditions

Product	Time (h)	Temperature($^{\circ}\text{C}$)	Catalyzer dose (mg)	Yield	Molecular weight and polydispersity index		
					M_n	M_w	M_w/M_n
I	44	200	50.7	77.4%	18700	30300	1.62
II	48	220	65.0	75.0%	33300	44000	1.32
III	72	220	50.1	72.6%	50800	62700	1.23

Suberic acid = tetraethylene glycol = 0.05 mol

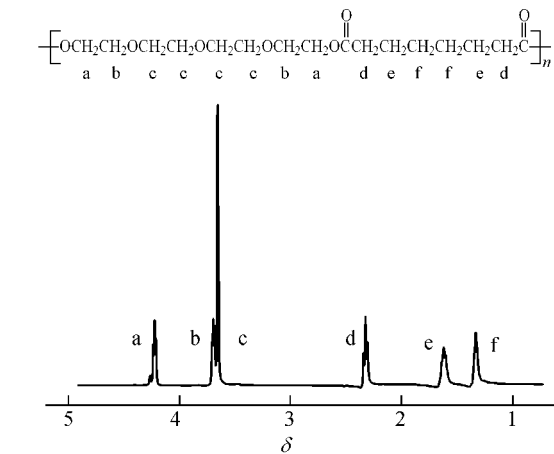


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of PTEGSub (product I) in CDCl_3

在超声条件下, 产物 I、II、III 在 100 mL 去离子水分别溶解 40 mg、15 mg、7.5 mg, 说明该聚合物在水中具有一定的溶解性. 并且聚合物在四氢呋喃(THF)、氯仿、丙酮、DMF、二甲亚砜(DMSO)、乙酸乙酯、乙二醇甲醚中都有较好的溶解性. 以此判断聚合物具有一定的两亲性.

2.3 胶束的形成和临界胶束浓度

PTEGSub 是一种两亲性聚合物, 预期其在水中能够形成核-壳结构的胶束, 通过激光笔照射,

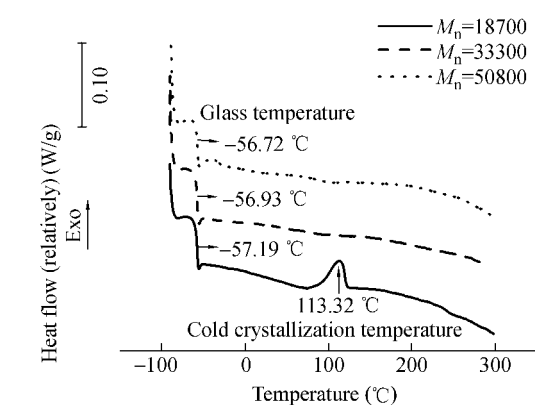


Fig. 2 DSC curve of PTEGSub with different molecular weights (M_n)

发现有明显的丁达尔现象, 初步断定 PTEGSub 在水中形成了胶束. 亲水性的四甘醇链段(短的聚乙二醇)的密集区域形成了壳, 而聚合物的疏水性烷基链段的密集区域构成了核. 聚合物溶于水自组装成胶束的过程是熵驱动的过程, 也是疏水作用的结果^[26,27].

用荧光探针技术测定 CMC 是根据探针在极性环境中仅有微弱的荧光, 而在非极性环境中荧光增强的机理下进行的. 芘是目前应用较多的一种憎水性探针化合物^[28]. 当芘以探针的形式加入

到胶束的水溶液中时,通常将其荧光发射谱的第一和第三峰强度的比值 I_3/I_1 作为衡量芘所处环境极性的表征指标. 其比值越小,表明芘所处环境的极性越大^[29]. 根据荧光光谱,可以得到不同浓度下芘的 I_1 和 I_3 值,并由此计算出 I_3/I_1 值. 当水溶液中聚合物的浓度较低时,芘在一定浓度范围内, I_3/I_1 值较小且几乎保持不变,芘所处的环境极性大,分散于水溶液中,此时聚合物未形成胶束. 当聚合物的浓度达到一定数值后, I_3/I_1 值急剧增加,芘所处环境极性减小,聚合物水溶液在该浓度时形成胶束,芘集中在胶束核内部,这个浓度即为聚合物的 CMC. 由实验可以求出产物 I、II、III 在水溶液中形成胶束的 CMC 分别为 6.3×10^{-7} 、 3.9×10^{-7} 、 1.3×10^{-7} g/mL. 可见随着

PTEGSub 分子量的增加,其 CMC 值有所降低. 同时也证明了聚合物自组装成的纳米粒子具有核-壳结构.

2.4 胶束粒径的测量和聚合物在不同溶剂中的胶束形态

将不同分子量的 PTEGSub 产物 I、II、III 配制成相同浓度的溶液,对聚合物溶液中胶束粒(直)径通过动态激光光散射进行直观的测量(如图 3),测试温度为 25℃. 发现其胶束的有效粒径在 60 nm 左右,而根据统计数据大部分粒子主要集中在 20 ~ 120 nm 之间. 可见聚合物 PTEGSub 胶束的粒径大小及其分布并不随聚合物的分子量的变化而改变,这与聚合物的自身结构有关.

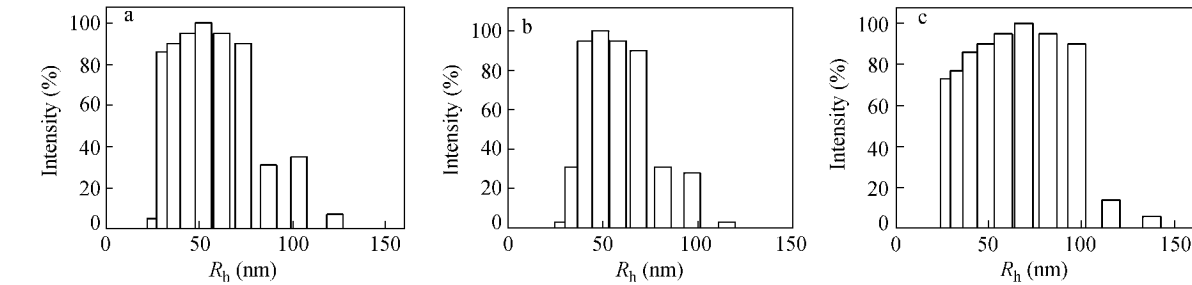


Fig. 3 The histogram of dynamic light scattering of PTEGSub micelles in water
a) Product I, effective diameter, 56.6 nm; b) Product II, effective diameter, 64.7 nm; c) Product III, effective diameter, 57.9 nm

在聚合物产物 I 的氯仿溶液中,看不到胶束的清晰的轮廓. 可见 PTEGSub 在氯仿中的溶解性很好,不易形成较规整形态的胶束. 在聚合物的乙醚溶液中,以规整球体存在,粒径在 10 ~ 40 nm 之间,每个胶束粒子都很紧凑(如图 4a);在透射电镜照片上也能看到粒径在 100 ~ 300 nm 之间、较大的规整球状粒子. Khokhlov 理论推导出了两亲性聚合物胶束在选择性溶剂中具有不同的形态结构^[30,31],我们所观察到的聚合物胶束形态得到了其理论的支持. 在水溶液中,绝大部分胶束是以规整的球形存在,粒径主要集中在 130 ~ 250 nm 之间(如图 4b). 每个胶束粒子都很紧凑,具有非常规整的几何形状.

2.5 聚合物微相分离的研究

通过原子力显微镜对云母片上所形成的聚合物膜进行了形貌的观察,发现在云母片上有规整的球形结构出现(图 5a),通过相图和高度轮廓的分析(图 5b, c)可以看出大部分的球半径在 200 nm 左右. 为了弄清楚这种球形的结构是在聚合物/THF 溶液就已经存在的,还是在溶剂挥发的过程

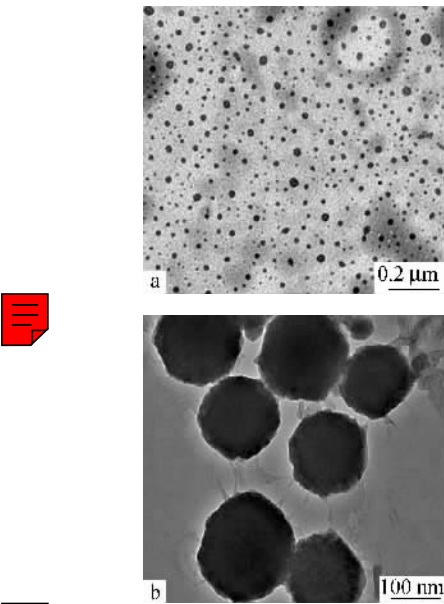


Fig. 4 TEM photographs of PTEGSub (product I) micelles in different solvents
a) Ether; b) Water

中形成的,我们将聚合物/THF 溶液直接滴加到铜

网的碳膜上,对其干态进行 TEM 的形态研究.在透射电镜的照片上(图 5d)几乎看不到像原子力照片上那样分布比较密集的球形结构.可以确定,在 AFM 照片上所观察到的球形结构是在溶剂挥发的过程中形成的.随溶剂的快速挥发聚合物薄膜的形态主要由两个参数控制,(1)高分子在溶剂中的溶解度,即溶度参数;(2)聚合物与基底的相互作用.聚合物薄膜的形态是由两个参数共同作用的结果.对由四氢呋喃溶液制得的聚合物薄膜,一方面,随着溶剂的挥发,由于聚合物 PTEGSub 中亲水链段和疏水链段与溶剂四氢呋喃间的溶度

参数不同,相分离更容易按照两种大分子链由于热力学不相容性而导致的排斥作用完成;另一方面,PTEGSub 中酯基与亲水性的云母表面的硅醇羟基具有较强的吸引作用,其他的链段(基团)与云母表面的作用很弱,易于与基底分离,也促进了相分离.溶剂继续蒸发,体系相分离继续进行,直到粘度很大时,相结构冻结^[32].新型的两亲性聚合物 PTEGSub 亲水链段和疏水链段都比较短,这种球形的微相分离结构必将为未来的理论研究提供依据.

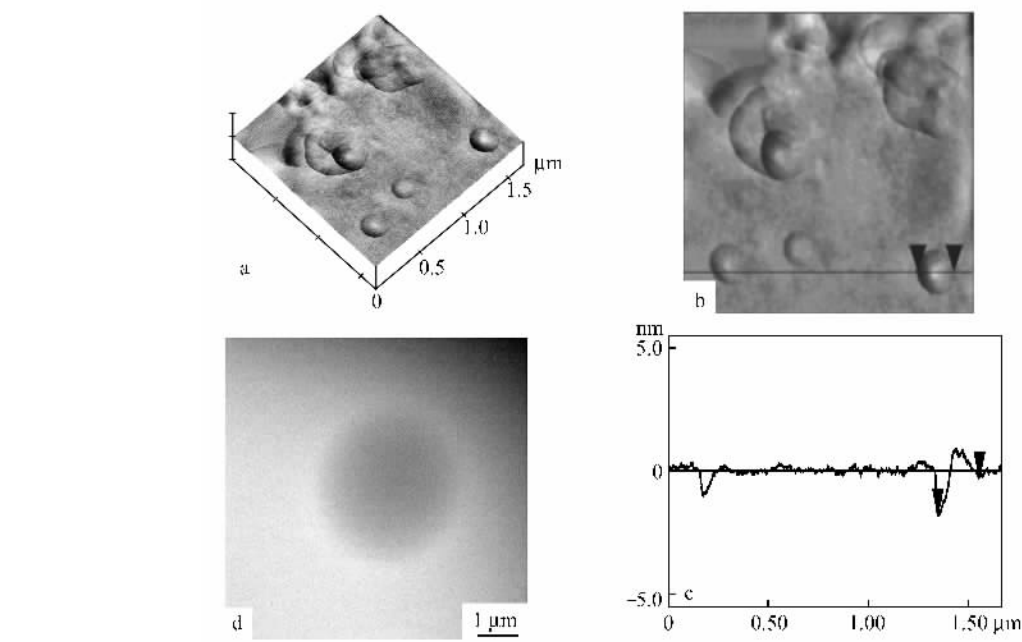


图 5 AFM 和 TEM 图像 of PTEGSub (Product III) films
a) AFM stereograph ;b) AFM phase contrast image ;c) AFM height profile associated with the line drawn on (b) and between the two black triangle symbol, the horizontal distance is 208.04 nm, the vertical distance is 1.548 nm, respectively ;d) TEM image of PTEGSub film

3 结论

以对甲苯磺酸为催化剂,通过高温熔融聚合合成了两亲性的聚(辛二酸-四甘醇酯),制备了其在水中的胶束,并测得了不同分子量聚合物在室温下的 CMC.利用透射电子显微镜研究了该聚合

物在不同溶剂中的胶束的形态结构.该两亲性聚合物合成工艺简便,纳米胶束制备容易,常温下粒径主要集中在 20 ~ 120 nm 之间.研究了 PTEGSub 膜的微相分离,发现聚合物在成膜过程中由于溶剂的挥发聚合物与基底的相互作用而产生了球状相分离形态.

REFERENCES

1 Erdodi G,Kennedy J P. Prog Polym Sci,2006,31(1) 1 ~ 18

2 Baumann H,Joos B,Funke W. Makromol Chem,1989,190(1) 83 ~ 92

3 Chen K M,Liu H J. J Appl Polym Sci,1987,34(5) 1879 ~ 1888

4 Li F,Li S M,El Ghzaoui A,Nouailhas H,Zhuo R X. Langmuir,2007,23(5) 2778 ~ 2783

5 Metters A T,Anseth K S,Bowman C N. Polymer,2000,41(11) 3993 ~ 4004

6 Acunzo F,Kohn J. Macromolecules,2002,35(25) 9360 ~ 9365

7 Adams M L,Andes D R,Kwon G S. Biomacromolecules,2003,4(3) 750 ~ 757

8 Shuai X,Merdan T,Unger F,Wittmar M,Kissel T. Macromolecules,2003,36(15) 5751 ~ 5759

9 Anna E,Alain F,Ernest M. Polym Bull,1987,17(6) 499 ~ 506

10 Wood B R,Semlyen J A. Polymer,1997,38(9) 2287 ~ 2290

11 Colomines G,Robin J J,Tersac G. Polymer,2005,46(10) 3230 ~ 3247

12 Morikawa Y,Kondo T,Nagano S,Seki T. Chem Mater,2007,19(7) 1540 ~ 1542

13 Sheiko S S,Möller M. Chem Rev,2001,101(12) 4099 ~ 4123

14 Kadota S,Aoki K,Nagano S,Seki T. J Am Chem Soc,2005,127(23) 8266 ~ 8267

15 Yamada K,Nonomura M,Ohta T. J Phys Condens Matter,2006,18(32) 1421 ~ 1427

16 Xu H,Liu H,Hu Y. Macromol Theory Simul,2007,16(3) 262 ~ 268

17 Matsen M W,Bates F S. Macromolecules,1996,29(23) 7641 ~ 7644

18 Xu Z,Zheng S. Macromolecules,2007,40(7) 2548 ~ 2558

19 Karbarz M,Stojek Z,Georgiou T K,Patrickios C S. Polymer,2006,47(14) 5182 ~ 5186

20 Jain S,Bates F S. Science,2003,300(5618) 460 ~ 464

21 Kumaki J,Hashimoto T. J Am Chem Soc,1998,120(2) 423 ~ 424

22 Mahajan S,Renker S,Simon P F W,Gutmann J S,Jain A,Gruner S M,Fetters L J,Coates G W,Wiesner U. Macromol Chem Phys,2003,204(8) 1047 ~ 1055

23 Zhang W,Shi L,Gao L,An Y,Wu K. Macromol Rapid Commun,2005,26(16) 1341 ~ 1345

24 Xu Zushun(徐祖顺),Yi Changfeng(易昌凤),Cheng Shiyuan(程时远),Feng Linxian(封麟先),Wu Qi(吴奇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(6) 701 ~ 706

25 Kumaz M L,Schwartz D K. J Phys Chem,1996,100(26) 11113 ~ 11119

26 Nilsson M,Rasmussen S. Discrete Math Theor Comput Sci,2003,31 ~ 42

27 Riess G. Prog Polym Sci,2003,28 1107 ~ 117028

28 Jeong B,Kibbey M R,Bimbaum J C. Macromolecules,2000,33(22) 8317 ~ 8322

29 Tian M,Qin A,Ramireddy C,Webber S E,Munk P,Tuzar Z,Prochhka K. Langmuir,1993,9(7) 1741 ~ 1748

30 Khokhlov A R,khalatur P G. Physica A,1998,249(1-4) 253 ~ 261

31 Ushakova A S,Govorun E N,Khokhlov A R. J Phys Condens Matter,2006,18(3) 915 ~ 930

32 Kong Xiangming(孔祥明),Xie Xuming(谢续明). Acta Polymerica Sinina(高分子学报),2003,(1) 124 ~ 128

SYNTHESIS AND MICROPHASE SEPARATION OF
POLY(TETRAETHYLENE GLYCOL SUBERATE)

CHEN Shusen¹, FAN Yunge¹, WU Guolin¹, WANG Yinong¹, MA Jianbiao^{1,2}
(¹ Key Laboratory of Functional Polymer Materials (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin 300071)
(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191)

Abstract A novel amphiphilic biodegradable polyester, poly(tetraethylene glycol suberate) (PTEGSub), was synthesized *via* melt polycondensation. The resulting polymers were characterized by GPC, NMR, FTIR, DTG and DSC measurements. These amphiphilic polymers are composed of short hydrophilic segments and short hydrophobic segments alternately along their main chains. These homopolymers with the amphiphilic monomers are just like the alternative copolymers of diacids and diols. The fact shows that 40 mg PTEGSub ($M_n = 18700$) could be dissolved

in 100 mL deionized water. While it could be dissolved in the following solvents too :THF, chloroform, acetone, *N,N*-dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO), ethyl acetate, ethylene glycol monomethyl ethyl, etc . These results support the conclusion that the polymer is amphiphilic, which could be dissolved in both hydrophilic and hydrophobic solvents. The polymers could self-assemble into polymeric micelles in water. A core-shell structure could be expected. The domains of enriched hydrophilic ethylene glycol oligomers might form a shell and the domains of enriched hydrophobic hydrocarbon ethylene chains would form a core. The diameters of the polymer micelles are mostly in the range of 20 ~ 120 nm from statistic data by DLS, although their molecular weights are different in water. This related with structure of PTEGSub whose hydrophilic segments and hydrophobic segments are short. At room temperature, the critical micelle concentrations (CMC) are 6.3×10^{-7} , 3.9×10^{-7} , and 1.3×10^{-7} g/mL when their molecular weights (M_n) are 18700, 33300 and 50800, respectively. CMC diminished in accordance with the increasing molecular weights of polymers. Moreover, the success of CMC determination indicates that micelles in water are core-shell structure. Micellar morphologies in different solvents were observed by TEM. The micellar morphology is different depending on solvent. In aqueous solution, most micelles are regular spherical globules. Micelles are compact and beautiful geometrical shapes could be observed. Microphase separation of PTEGSub was studied. Spheres were found on polymeric film by AFM. This profile was proved to form during solvent volatilized on the base of TEM photographs. The result is related with two factors. On one hand, phase separation is prone to take place because solubility parameters are different between hydrophilic segments and hydrophobic segments in the solvent (THF). On the other hand, there is a strong attractive interaction between ester groups of PTEGSub and silanol hydroxyls of hydrophilic mica. However, the interaction of other segments (groups) with the mica surface is weak. Thereby, phase separation is promoted. The process is going on until viscosity of solution is so great when the segments of polymers could not move. The study of microphase separation will be the foundation for the theoretical investigation in near future.

Keywords Poly(tetraethylene glycol suberate), Micelles, Critical micelle concentration, Microphase separation