

疏水链段对两亲性三嵌段共聚物在水中聚集行为的影响^{*}

彭志平^{1,2} 刘新星¹ 童 真^{1**}

(华南理工大学¹ 材料科学研究所² 化学化工学院 广州 510640)

摘 要 以结构明确的两端为短的聚苯乙烯(PS)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)链段,中间为长的聚乙二醇(PEG)链段的 PS-*b*-PEG-*b*-PS 和 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 两亲性三嵌段共聚物为对象,研究了 PS 和 PMMA 链段对其在水中形成胶束和凝胶的影响.两种三嵌段共聚物在水中形成以 PS 或 PMMA 链段为核、PEG 链段为壳的球形胶束,流体力学半径 $R_{h,app}$ 为 15.3 ~ 24.3 nm,并随 PEG 链段长度增长而增大.临界胶束浓度 CMC 均小于 0.01 mg/mL,随着 PS 和 PMMA 链段长度的增加而减小. PS-*b*-PEG-*b*-PS 浓度高于 4.5 wt% 可形成较强的疏水缔合的物理凝胶,平衡模量 G_e 可达到 10^3 Pa; PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 浓度高于 7.5 wt% 可以形成弱的凝胶, $G_e < 10$ Pa. 凝胶的储存模量 G' 和损耗模量 G'' 均随着 PS 或 PMMA 链段的生长而增大.

关键词 两亲性三嵌段共聚物,疏水链段,胶束,凝胶

两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中可以聚集成形成胶束、囊泡和物理交联网络,在控制释放、生物分离、稳定分散剂和流变改性剂等方面具有应用价值^[1,2]. ABA 三嵌段共聚物在 B 嵌段的良溶剂中的相行为是复杂的,分子链可以形成环(两个 A 嵌段位于同一个胶束核)、“桥接”(两个 A 嵌段分属于两个不同的胶束核)和悬挂式(一端不溶嵌段在胶束核内,可溶性的嵌段和另一端不溶嵌段悬挂在胶束壳中)的拓扑结构^[3]. 其中“桥接”结构是 ABA 三嵌段共聚物不同于 AB 型两嵌段共聚物的一个聚集行为^[4]. 这导致了两个体系根本不同的胶束形态,ABA 型共聚物溶于 B 嵌段的良溶剂中,在低浓度时形成以 A 链段为核、以环绕的 B 链段为壳的“核-壳”结构的花瓣形胶束^[5-7]; 在高浓度时通过 B 链段在胶束之间的“桥接”作用形成网络结构^[8]. 研究水溶性 B 嵌段的 ABA 型三嵌段共聚物在水中的聚集行为对于深入理解三嵌段高分子的溶液行为等具有重要意义.

本工作以两亲性 ABA 型三嵌段共聚物聚苯乙烯(PS)-*b*-聚乙二醇(PEG)-*b*-PS 和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-*b*-PEG-*b*-PMMA 为对象,研究了疏水链段 PS 和 PMMA 对三嵌段共聚物在水中形成胶束和凝胶的影响.

1 实验部分

1.1 三嵌段共聚物的合成

用 PEG 大分子引发剂引发苯乙烯(St)(二甲苯为溶剂,130℃)^[9] 或甲基丙烯酸甲酯(MMA)(氯苯为溶剂,90℃)^[7] 的原子转移自由基聚合(ATRP),合成了结构明确的 PS-*b*-PEG-*b*-PS 和 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 三嵌段共聚物. 共聚物的数均分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n)用 GPC 测定.由各嵌段核磁特征峰的积分面积比计算得到共聚物的分子量($M_{n,NMR}$)、PS 和 PMMA 链段的聚合度(DP_{St} 和 DP_{MMA})^[7,9]. 不同结构的三嵌段共聚物的分子特性参数列于表 1.

Table 1 Molecular characteristics of the PS-*b*-PEG-*b*-PS and PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA triblock copolymers

Sample ^a	M_n^b	M_w/M_n^b	DP ^{c,d}	$M_{n,NMR}^c$
S ₁₆ E ₂₂₇ S ₁₆	10500	1.12	32	13600
S ₁₆ E ₄₅₄ S ₁₆	21000	1.26	32	23600
S ₂₈ E ₄₅₄ S ₂₈	22700	1.38	56	26100
M ₁₆ E ₂₂₇ M ₁₆	8930	1.28	32	13500
M ₁₅ E ₄₅₄ M ₁₅	15700	1.25	30	23300
M ₃₂ E ₄₅₄ M ₃₂	16100	1.28	64	26700

^a S, E 和 M 分别代表 PS, PEG 和 PMMA 嵌段, 相应的下标是 PS, PEG 和 PMMA 嵌段的聚合度;

^b 由 GPC 在 THF 中 1.0 mL/min 流速下用 PS 标准测定;

^c 由 ¹H-NMR 测定; ^d DP 是 PS 或 PMMA 嵌段的总聚合度.

* 2008-10-20 收稿, 2008-11-17 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20534020)、中国博士后科学基金(基金号 20080440748)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: mczong@scut.edu.cn

1.2 胶束和荧光测试试样的制备

将 0.2 g 三嵌段共聚物溶于 5 mL THF 中, 搅拌下缓慢滴加 40 mL 去离子水 (Milli-Q 纯化), 25℃ 减压旋转蒸发 2~3 h 除去 THF, 将溶液用去离子水稀释至 100 mL, 室温静置 24 h.

用微量进样器将 10 μL 芘的丙酮溶液 (浓度为 6×10^{-4} mol/L) 加入到 10 mL 的容量瓶中, 通氮气将丙酮吹干. 向容量瓶中加入一定体积的胶束溶液, 用去离子水稀释, 配制浓度为 $1 \sim 1 \times 10^{-5}$ g/L 的聚合物水溶液, 控制聚合物溶液中芘的浓度为 6×10^{-7} mol/L. 溶液于 65℃ 搅拌 3 h, 冷却至室温搅拌放置 48 h.

1.3 流变测试试样的制备

称取需要量的三嵌段共聚物试样溶于一定量的去离子水中, 称重后室温搅拌分散溶解 24 h, 再加热至 90℃ 溶解 24 h, 冷却至室温. 再称重得加热过程中挥发的水分, 计算得到共聚物溶液的实际浓度. 试样在 5℃ 平衡 48 h.

1.4 仪器及表征

荧光光谱用日立 F-4500 荧光分光光度计于 25℃ 测定, 发射波长为 394 nm, 发射狭缝为 2.5 nm. 光散射用德国 ALV-5000/EPP 型光散射仪和 ALV-60X0 型相关器测定, 测试温度为 25℃, 在 30°~150° 范围内测定, 间隔为 30°. 用日本精工 Seiko SPA 400 原子力显微镜和荷兰 Tecnai 透射电子显微镜 (加速电压 120 kV) 观测胶束的形貌. 采用 TA 的 AR-G2 应力控制型流变仪对试样进行黏弹性测试, 40 mm 直径园板, 测定温度为 (25 ± 0.1) ℃. 首先对试样进行动态应变扫描, 确定线性黏弹性响应的应变范围. 然后在线性范围内, 选取较大的应变对试样进行恒温动态频率扫描, 得到 G' , G'' - ω 谱图, ω 范围为 0.01~100 rad/s.

2 结果与讨论

2.1 胶束的形成和临界胶束浓度 (CMC)

以芘为荧光探针可以测定两亲性嵌段共聚物在水中胶束化的 CMC^[10,11]. 图 1 是芘在不同浓度 $S_{16}E_{227}S_{16}$ 和 $M_{16}E_{227}M_{16}$ 水溶液中的荧光激发光谱, 可以看出芘的激发光谱强度随着溶液中聚合物浓度 (c) 增大而增大, 表明芘的荧光量子产率随着聚合物浓度增大而增加. 且随着 c 的增大, 芘的 (0,0) 谱带从 334 nm 迁移到 339 nm ($S_{16}E_{227}S_{16}$) 或 337 nm ($M_{16}E_{227}M_{16}$). 这是由于芘分子从水环境中迁移到疏水的胶束核内造成的, 因此可以提供芘

在体系中所处位置的信息^[10]. 在 $S_{16}E_{227}S_{16}$ 溶液中芘的 (0,0) 谱带有更大的迁移 (5 nm), 说明 PS 胶束核比 PMMA 胶束核的疏水性更强, 因为 339 nm 是芘在疏水环境中的特征峰值^[11].

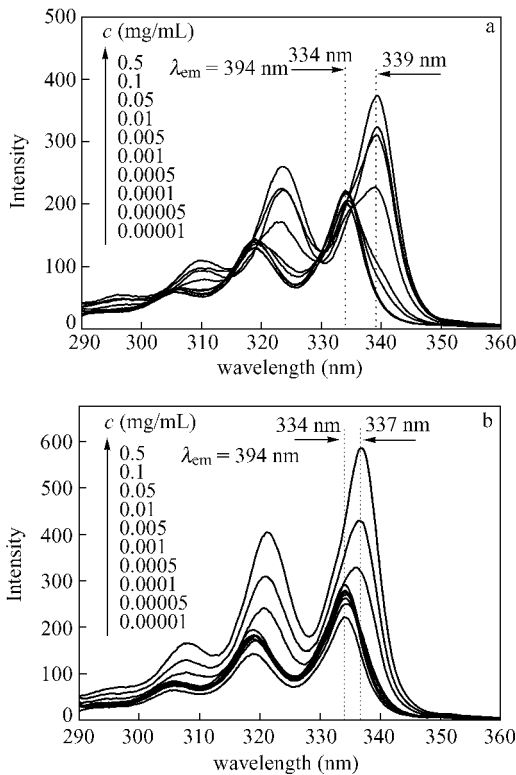


图 1 $S_{16}E_{227}S_{16}$ (a) 和 $M_{16}E_{227}M_{16}$ (b) 水溶液中的芘荧光激发光谱

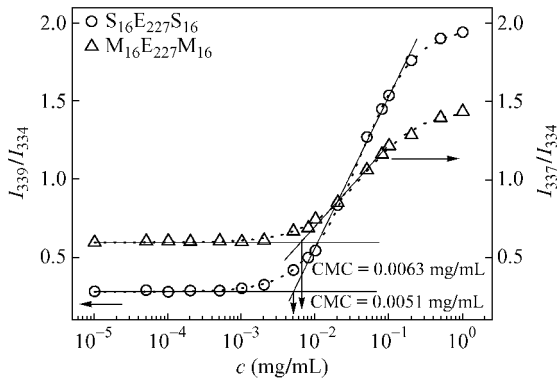


图 2 芘激发光谱的荧光强度比 I_{339}/I_{334} ($S_{16}E_{227}S_{16}$) 或 I_{337}/I_{334} ($M_{16}E_{227}M_{16}$) 随三嵌段共聚物浓度 c 变化的曲线. 当 c 从 10^{-5} mg/mL 增加至 0.5 mg/mL 时, I_{339}/I_{334} 值从 0.25 增大至约 2.0, I_{337}/I_{334}

图 2 为芘激发光谱的荧光强度比 I_{339}/I_{334} ($S_{16}E_{227}S_{16}$) 或 I_{337}/I_{334} ($M_{16}E_{227}M_{16}$) 随三嵌段共聚物浓度 c 变化的曲线. 当 c 从 10^{-5} mg/mL 增加至 0.5 mg/mL 时, I_{339}/I_{334} 值从 0.25 增大至约 2.0, I_{337}/I_{334}

值从 0.6 增大至 1.40 左右.这些变化表明芘分子被增溶到了疏水的胶束内^[11], $S_{16}E_{227}S_{16}$ 溶液中更大的变化表明由 PS 链段形成的胶束核更加疏水.如图 2 所示,从 I_{339}/I_{334} 、 I_{337}/I_{334} 对 c 曲线的两条切线的交点可得形成胶束的 CMC,结果列于表 2.这两种三嵌段共聚物的 CMC < 0.01 mg/mL,表明具有强的形成胶束的趋势.当中间 PEG 链段的长度不变而增加两端疏水的 PS 或 PMMA 链段的长度时,CMC 减小.表明疏水链段越长,三嵌段共聚物在水中越容易形成胶束.而当两端的 PS 或 PMMA 链段长度不变,增加中间 PEG 链段的长度

时,CMC 稍有增大.表明随着 PEG 链段的生长,三嵌段共聚物亲水性略有增加,但影响不大.对于中间 PEG 链段相同的两类三嵌段共聚物而言,当 PS 与 PMMA 链段聚合度相同时 PS-*b*-PEG-*b*-PS 三嵌段共聚物形成胶束的 CMC 更低,说明 PS-*b*-PEG-*b*-PS 在水中比 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 更容易形成胶束.表 2 说明了疏水链段的长度和疏水性对三嵌段共聚物在水溶液中的胶束化能力具有决定性的影响,而亲水的 PEG 链段长度对三嵌段共聚物在水溶液中的胶束化能力的影响不大.

Table 2 Micelles formed by PS-*b*-PEO-*b*-PS and PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA triblock copolymers in aqueous solution

Samples	CMC ^a (mg/mL)	CMC ^a × 10 ⁻⁷ (mol/L)	$D_{app}^b \times 10^{-11}$ (m ² /S)	$R_{h,app}^b$ (nm)	μ_2/Γ^2
$S_{16}E_{227}S_{16}$	0.0051	3.75	1.60	15.3 ± 3.7	0.23
$S_{16}E_{454}S_{16}$	0.0077	3.26	1.11	22.1 ± 5.1	0.21
$S_{28}E_{454}S_{28}$	0.0051	1.95	1.00	24.3 ± 8.0	0.43
$M_{16}E_{227}M_{16}$	0.0063	4.67	1.42	17.3 ± 4.7	0.30
$M_{15}E_{454}M_{15}$	0.0090	3.86	1.12	21.9 ± 5.5	0.25
$M_{32}E_{454}M_{32}^c$	0.0043	1.61	1.04	23.5 ± 5.2	0.20

^a Determined from I_{339}/I_{334} (for $S_xE_yS_x$) or I_{337}/I_{334} (for $M_xE_yM_x$) of excitation spectrum of pyrene probes ; ^b Determined by dynamic light scattering ;
^c Data from Ref [7]

2.2 胶束的尺寸与形貌

PS-*b*-PEG-*b*-PS 和 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 三嵌段共聚物在水溶液中形成的胶束的表现流体力学半径 $R_{h,app}$ 通过动态光散射测定^[7,12].测定浓度为 1.0 mg/mL 的三嵌段共聚物胶束溶液在不同散射角的光强-光强自相关函数 $g^{(2)}(\tau) - 1$,求得衰减时间 τ 的特征线宽 Γ ($\Gamma = 1/\tau$).对于纯扩散松弛模式, Γ 与平动扩散常数 D ($D = \Gamma/q^2$) 有关,胶束的 $R_{h,app}$ 可以由 Stokes-Einstein 公式求得:

$$R_{h,app} = kT/6\pi\eta D_{app} \tag{1}$$

q 是光散射矢量 ($q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$), n 和 η 、 θ 、 λ 、 k 和 T 分别是溶液的折光指数、黏度、散射角、入射波长、Boltzmann 常数和绝对温度.

图 3 是 $M_{16}E_{227}M_{16}$ 胶束在 25℃ 水溶液中不同散射角的 $g^{(2)}(\tau) - 1$,只观察到一种衰减模式,表明胶束的流体力学半径是单峰分布的.插图是 $M_{16}E_{227}M_{16}$ 胶束在 25℃ 水溶液中 Γ - q^2 关系. Γ 与 q^2 良好的线性关系且通过原点,表明胶束是平动扩散的,由此可以得到胶束的 $R_{h,app}$.其他 5 种 PS-*b*-PEG-*b*-PS 和 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 三嵌段共聚物试样形成的胶束也可观察到类似规律.多分散指数 μ/Γ^2 是用 Cumulant 方法测定的衰减时间分布宽度 $G(\Gamma)$ ^[12],表示胶束的尺寸分布,越大表

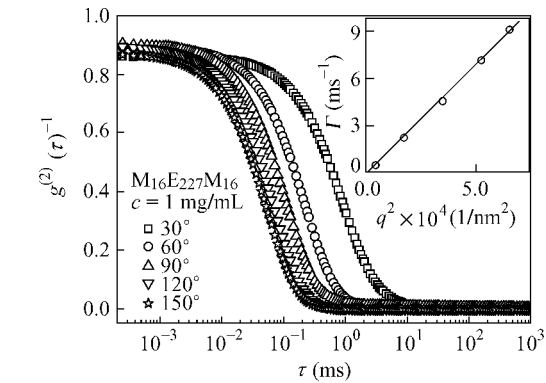


图 3 Intensity-intensity correlation function $g^{(2)}(\tau) - 1$ and characteristic line width Γ plotted against q^2 (the insert) for the triblock copolymer $M_{16}E_{227}M_{16}$ in water at 25℃

明分布越宽.胶束的 D_{app} 、 $R_{h,app}$ 和 μ/Γ^2 列于表 2,胶束的 $R_{h,app}$ 为 15.3 ~ 24.3 nm,明显大于三嵌段共聚物单分子链在水中的尺寸,表明形成了胶束^[7]; μ/Γ^2 为 0.2 ~ 0.4,说明胶束粒径分布较宽.胶束的 $R_{h,app}$ 随着 PEG 链段的生长而增大,随 PS 或 PMMA 链段的生长稍有增大.由于三嵌段共聚物在水中形成以 PS 或 PMMA 链段为核、溶胀的 PEG 链段为壳的“核-壳”结构胶束^[5,7],更长的 PEG 链段会形成更大的壳,导致胶束的 $R_{h,app}$ 增

大,而位于胶束核内的 PS 或 PMMA 链段长度的稍微变化不会对胶束的 $R_{h,app}$ 产生大的影响.

胶束的形貌采用 TEM 和 AFM 观察,图 4 是三嵌段共聚物 $S_{16}E_{227}S_{16}$ 形成胶束的 TEM 和 AFM 照

片.从图可以观察到明确的球形胶束,干胶束的平均粒径在 20 ~ 40 nm 左右,粒径分布较宽.TEM 和 AFM 观察发现另外 5 种三嵌段共聚物均形成与 $S_{16}E_{227}S_{16}$ 类似的球形、宽分布的胶束.

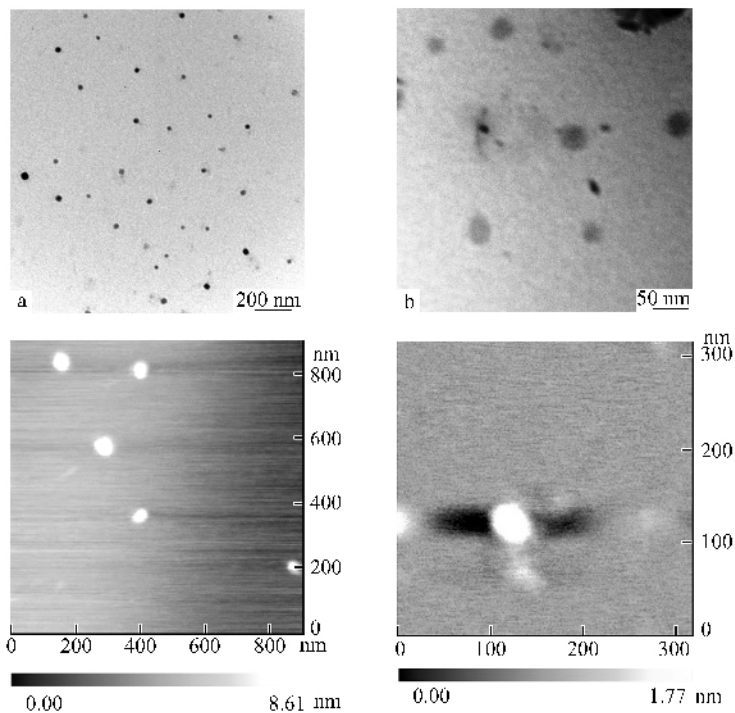


Fig. 4 TEM (a and b) and AFM (c and d) images of the micelles of $S_{16}E_{227}S_{16}$
The scan areas for AFM are 950 nm × 950 nm (c) and 320 nm × 320 nm (d).

2.3 两亲性三嵌段共聚物在水中凝胶化

ABA 型嵌段共聚物在 B 嵌段的良溶剂中可以通过高浓度时的缠结作用和胶束之间的“桥接”作用形成网络结构而发生凝胶化^[8].我们用流变方法跟踪了两亲性三嵌段共聚物 PS-*b*-PEG-*b*-PS 和 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 随浓度增加发生凝胶化的过程.实验发现 $S_{16}E_{227}S_{16}$ 和 $M_{16}E_{227}M_{16}$ 由于中间水溶性的 PEG 链段较短,在高浓度时不能完全溶于水.

图 5 为不同浓度的 $S_{16}E_{454}S_{16}$ (a), $S_{28}E_{454}S_{28}$ (b), $M_{15}E_{454}M_{15}$ (c) and $M_{32}E_{454}M_{32}$ (d) 水溶液动态频率扫描结果.图 5 (a) 中浓度为 4.5 wt% 的 $S_{16}E_{454}S_{16}$ 试样在整个测试频率范围内 $G' \approx G''$,且在低频区 $G' \approx G'' \sim \omega^{0.43}$,表明此时体系处于从溶液到凝胶的转变状态,接近临界凝胶化点^[13,14].当浓度增加至 5.0 wt%,在整个测试频率范围内 $G' > G''$,且在低频区域 G' 出现明显的平台,说明三嵌段共聚物水溶液已发生疏水聚集的凝胶化,形成了三维交联网络^[15].随着浓度从 5.0 wt% 增加至

7.5 wt%, G' 从小于 10 Pa 增大至约 500 Pa, $G' - \omega^0$,且 G' 和 G'' 间的差距也增大.这是由于三嵌段共聚物浓度增大,发生“桥接”的大分子链增多,交联点密度增加,三维网络结构越来越完善.图 5 (b) 中 $S_{28}E_{454}S_{28}$ 在 4.5 wt% 就已经形成了凝胶,随着浓度从 5.0 wt% 增加至 7.5 wt%, G' 从小于 10 Pa 增大至约 1200 Pa,且 G' 和 G'' 明显高于相同浓度的 $S_{16}E_{454}S_{16}$ 试样.图 5 (c) 中浓度 7.5 wt% 的 $M_{15}E_{454}M_{15}$ 试样在 $\omega = 1 \sim 100$ rad/s 范围内始终有 $G' < G''$,无平台区出现, G' 的数值很小,表现出黏弹性液体的行为^[16].在 $\omega < 1$ rad/s 低频区,由于试样的动态模量接近仪器的检测极限,难以准确测定 G' 和 G'' .图 5 (d) 表明 7.5 wt% 的 $M_{32}E_{454}M_{32}$ 试样已经形成凝胶. $M_{15}E_{454}M_{15}$ 和 $M_{32}E_{454}M_{32}$ 浓度大于 10.0 wt% 时,在整个测试频率范围内 $G' > G''$,且低频区出现平台.直至浓度 15 wt% 时 G' 仍小于 10 Pa,说明 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 三嵌段共聚物形成的凝胶很弱.

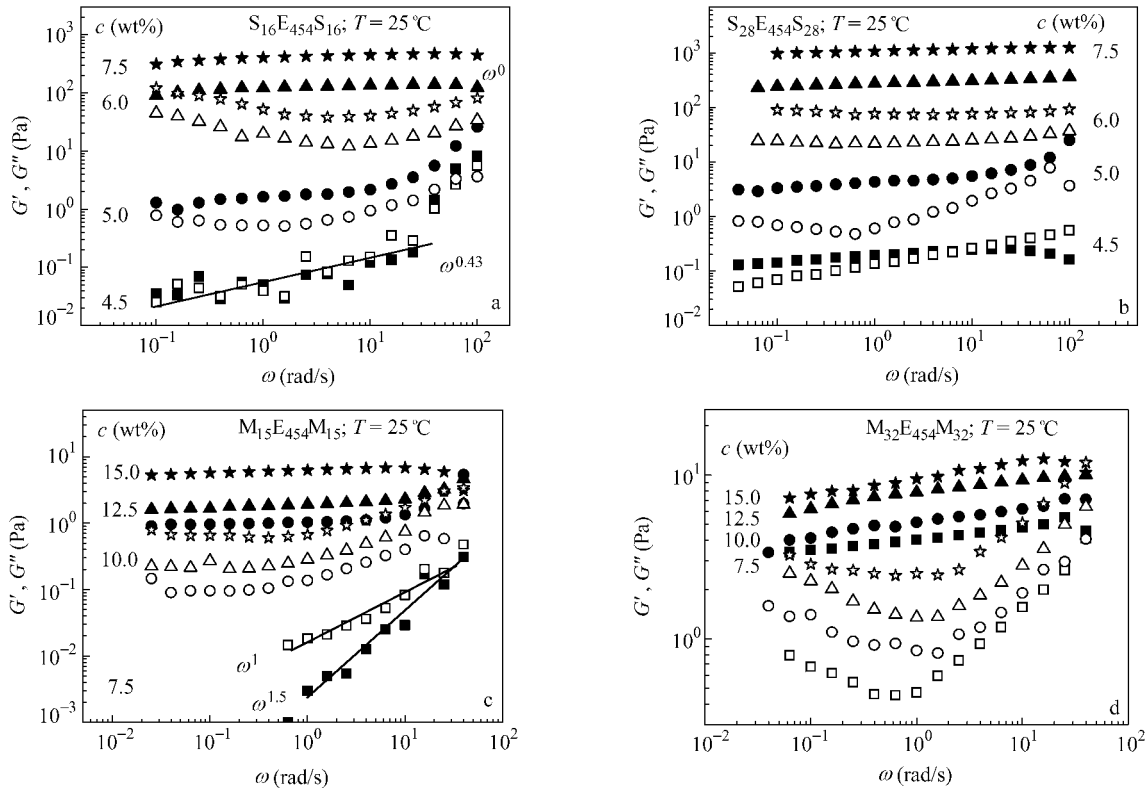


Fig. 5 Angular frequency ω dependence of storage modulus G' (filled symbols) and loss modulus G'' (unfilled symbols) for $S_{16}E_{454}S_{16}$ (a), $S_{28}E_{454}S_{28}$ (b), $M_{15}E_{454}M_{15}$ (c) and $M_{32}E_{454}M_{32}$ (d) aqueous solution at indicated concentration

凝胶试样平衡模量 G_e 与聚合物浓度 c 关系如图 6 所示, G_e 取图 5 中 $\omega = 1 \text{ rad/s}$ 的 G' 值. 从图可以看出 G_e 均随着聚合物浓度增加而增大, PS-*b*-PEG-*b*-PS 三嵌段共聚物形成的凝胶的 G_e 可达到 10^3 Pa , 而 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 形成的凝胶的 G_e 小于 10 Pa , 说明由 PS-*b*-PEG-*b*-PS 形成的凝胶的强度远远高于 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 形成的凝胶, 这是由于 PS 链段比 PMMA 链段更加疏水, 使得大分子链间的疏水缔合作用更强, 形成

凝胶的交联点强度更高. 对于具有相同链段结构的三嵌段共聚物而言, 在相同浓度时疏水链段 (PS 或 PMMA) 增长则 G_e 增大.

3 结论

两亲性三嵌段共聚物 PS-*b*-PEG-*b*-PS 和 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 在水中因疏水聚集可以形成胶束和凝胶, 疏水链段的长度和疏水性对胶束和凝胶的形成具有决定性的影响. 两种三嵌段共聚物在水中形成胶束的 CMC 均小于 0.01 mg/mL , CMC 随着 PS 或 PMMA 链段的生长而减小. 球形胶束的 R_h 为 $15.3 \sim 24.3 \text{ nm}$, 随 PEG 链段的增加而增大, 位于胶束核内的 PS 和 PMMA 链段对其影响不大. PS-*b*-PEG-*b*-PS 三嵌段共聚物浓度高于 $4.5 \text{ wt\%}$ 可以形成较强的凝胶, 其平衡模量可达到 10^3 Pa ; PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 浓度高于 $7.5 \text{ wt\%}$ 可以形成弱的凝胶, 其平衡模量小于 10 Pa . 凝胶的 G' 和 G'' 均随着 PS 或 PMMA 链段的生长而增大. PS 链段的强疏水性使得 PS-*b*-PEG-*b*-PS 可以在比 PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA 更低的浓度下形成胶束和强的凝胶.

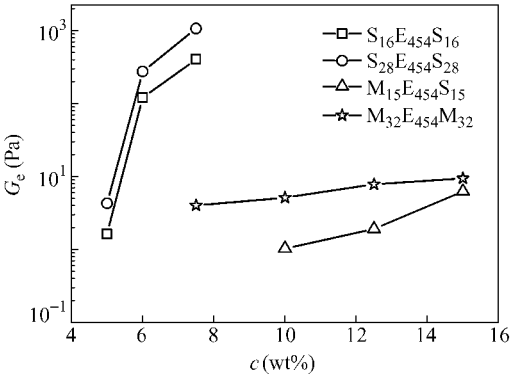


Fig. 6 Equilibrium modulus G_e plotted against copolymer concentration c for four triblock copolymer aqueous solution

REFERENCES

1 Hadjichristidis N. Block Copolymer: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2003. 1 ~ 172

2 Riess G. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1107 ~ 1170

3 Balsara N P, Tirrell M, Lodge T P. Macromolecules, 1991, 24: 1975 ~ 1986

4 Zhulina E B, Halperin A. Macromolecules, 1992, 25: 5730 ~ 5741

5 Dai S, Ravi P, Leong C Y, Tam K C, Gan L H. Langmuir, 2004, 20: 1597 ~ 1604

6 Yuan J J, Li Y S, Li X Q, Chen S Y. Eur Polym J, 2003, 39: 767 ~ 776

7 Wang D D, Peng Z P, Liu X X, Tong Z. Eur Polym J, 2007, 43: 2799 ~ 2808

8 Nguyen-Misra M, Mattice W L. Macromolecules, 1995, 28: 1444 ~ 1457

9 Jankova K, Chen X, Kops J, Batsberg W. Macromolecules, 1998, 31: 538 ~ 541

10 Wilhelm M, Zhao C L, Wang Y, Xu R, Winnik M A. Macromolecules, 1991, 24: 1033 ~ 1040

11 Astafieva I, Zhong X F, Eisenberg A. Macromolecules, 1993, 26: 7339 ~ 7352

12 Chu B. Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice. New York: Academic Press, 1991. 1 ~ 120

13 Winter H H, Chambon F. J Rheol, 1986, 30: 367 ~ 382

14 Chambon F, Petrovic Z S, Macknight W J, Winter H H. Macromolecules, 1986, 19: 2146 ~ 2149

15 Lu L, Liu X X, Dai L, Tong Z. Biomacromolecules, 2005, 6: 2150 ~ 2156

16 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1980. 43 ~ 65

EFFECT OF HYDROPHOBIC BLOCKS ON THE AGGREGATE BEHAVIOR
OF AMPHIPHILIC TRIBLOCK COPOLYMERS IN AQUEOUS SOLUTION

PENG Zhiping^{1,2}, LIU Xinxing¹, TONG Zhen¹

(¹ Research Institute of Materials Science, ² School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The effect of hydrophobic blocks on the formation of micelle and gel for amphiphilic triblock copolymers of poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(ethylene glycol)-*b*-poly(methyl methacrylate) (PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA) and polystyrene-*b*-poly(ethylene glycol)-*b*-polystyrene (PS-*b*-PEG-*b*-PS) was examined by fluorescence excitation spectra of pyrene probe, dynamic light scattering (DSL), atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) and rheology measurements. The core-shell micelle with hydrophobic PS or PMMA core and hydrophilic PEG loop chain corona formed in aqueous solution. The critical micelle concentration (CMC) was less than 0.01 mg/mL for all samples and decreased with increasing PS and PMMA block length, while the PEG block length had less effect on the CMC. The hydrodynamic radius $R_{h,app}$ ranged from 15.3 to 24.3 nm and increased with increasing PEG block length. Increasing hydrophobic PS and PMMA block length effectively promoted the micelle formation in aqueous solution. The spherical shape of the micelle of the triblock copolymers was observed by AFM and TEM. The physical gel of PS-*b*-PEG-*b*-PS formed when the concentration was higher than 4.5 wt%. The gel formed by PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA when its concentration was higher than 7.5 wt%. The storage modulus G' and loss modulus G'' increased with increasing of triblock copolymer concentration and the length of PS or PMMA blocks. The equilibrium modulus G_e was 10^3 Pa for PS-*b*-PEG-*b*-PS at 7.5 wt%, while less than 10 Pa for PMMA-*b*-PEG-*b*-PMMA at 15.0 wt%. The stronger hydrophobicity of PS blocks comparison with PMMA block resulted in the stronger hydrophobic interaction and formation of stronger gels.

Keywords Amphiphilic triblock copolymer, Hydrophobic blocks, Micelle, Gel