

PS-*b*-PAA 两亲性嵌段聚电解质在水溶液中的 聚集行为及其流变特性*

王雯霏 郑 强**

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

摘 要 以两嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)为研究对象,采用动态光散射(DLS)及透射电镜(TEM)表征了胶束及聚集体的结构,采用应力控制型旋转流变仪 AR-G2 研究了体系的流变特性.着重考察了聚电解质浓度、pH 值以及外加盐(KBr)浓度对其在水中聚集行为的影响及对体系流变特性的影响.发现随着外加盐和聚电解质浓度的增高,体系中的胶束发生聚集,形成更大的聚集体.而 pH 值对胶束的聚集形态无明显的影响.胶束乳液均呈现明显的剪切变稀特征.然而,随着聚电解质浓度增加,低剪切速率下体系的表现粘度增高.高剪切速率时体系粘度趋于同一值(0.01 Pa·s).与纯胶束乳液相比,外加盐的存在导致体系粘度增加.当外加盐浓度增加至 4.31 g/L,在低剪切速率下,体系出现牛顿平台区.溶液 pH 值对体系粘度无显著影响.

关键词 嵌段共聚物, 聚电解质, 胶束, 聚集, 流变特性

嵌段聚电解质一般指嵌段共聚物中至少有一段为聚电解质^[1].除了在选择性溶剂中出现自组装行为^[2,3]外,与中性的即未离子化的嵌段共聚物相比较,由于其带电荷特性,通过调节环境介质的 pH 值和离子强度,可改变嵌段聚电解质溶液的相互作用及流动行为^[4-6].尽管在理论和实验上对嵌段聚电解质的自组装行为已有较多的研究,但涉及该类体系的流变学研究则刚刚开始^[7,8].此外,随着嵌段聚电解质在胶体悬浮液的稳定、具有生物活性的试剂中的包埋和释放、凝胶与润滑以及流动行为的调节和控制等方面的应用越来越广泛^[9,10],其流变学特性研究的重要性受到重视.本文以聚苯乙烯(PS)和聚丙烯酸(PAA)的两嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 为研究模型.由于 PS 段的憎水性,PS-*b*-PAA 在水溶液中及室温条件下形成球状胶束,PS 段形成玻璃态的核(core),亲水的 PAA 形成冠状物(corona).溶液的 pH 值及离子强度(外加盐)均可影响 PAA 弱电解质的电离程度,进而影响胶束的聚集形态和溶液的性质.采用动态光散射(DLS)和透射电镜(TEM)分别考察溶液 pH 值和外加盐浓度与其胶束聚集态形成的关系,讨论聚电解质浓度对胶束聚集状态及体系流变特性的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

N₂ (99.99%), 苯乙烯(St, Aldrich, 99%), 丙烯酸特丁酯(tBA, Aldrich, 99%) 四氢呋喃(THF, Aldrich, 99%), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯, 上海振兴化工一厂) 三氟乙酸(TFA, 上海振兴化工一厂), 二氯甲烷(CH₂Cl₂, 分析纯, 上海振兴化工一厂), 溴化亚铜(CuBr, Aldrich, 99.99%), 苄溴(Aldrich, 98%) 和五甲基二亚乙基三胺(PMDETA, Aldrich, 99%).

1.2 嵌段共聚物的合成

采用原子转移自由基聚合(ATRP)方法^[11,12]合成聚苯乙烯(PS)大分子引发剂.用大分子引发剂引发丙烯酸特丁酯聚合,合成 PS-*b*-PtBA 嵌段共聚物.用 WATERS-515GPC 仪测试分子量和多分散系数,PS, $M_n = 1.81 \times 10^4$, PDI = 1.14, 嵌段共聚物 PS-*b*-PAA, $M_n = 2.62 \times 10^4$, PDI = 1.32. 以 CDCl₃ 为溶剂,用 Bruker Advance DMX 500 进行 H-NMR 谱分析,共聚物主要基团及其化学位移为 1.30 ~ 1.50 ((CH₃)₃C), 6.84 ~ 7.22 (C₆H₆), 并计算得到共聚物组成(mol 百分含量). PS 为 67%,

* 2007-07-17 收稿, 2007-08-28 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50633030)重点资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

PtBA 为 33% . 在过量的酸存在下完全水解, 得到 PS-*b*-PAA 嵌段共聚物, 其中 PS 段和 PAA 段的聚合度分别为 167 和 68.

1.3 聚电解质胶束溶液的制备

室温下将 PS-*b*-PAA 以一定的浓度 (3 wt%) 溶解在共同溶剂 DMF 中. 剧烈搅拌下加入 3 ~ 4 wt% 的去离子水, 溶液由透明逐渐变得混浊, 加入约为 25 wt% 的去离子水, 最后用透析的方法除去 DMF, 得到 PS-*b*-PAA 乳白色的胶束乳液. 以 0.01 mol/L NaOH 和 HCl 溶液调节该胶束乳液的 pH 值.

1.4 聚电解质胶束形态的观察

用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜 (TEM) 观察胶束的形态, 将不同聚合物浓度和外加盐 (KBr) 浓度的胶束乳液用磷酸钨染色, 观察胶束的形态.

1.5 聚电解质胶束的流体力学半径 (R_h) 及多分散系数

用 DXF1-802DLS 型动态光散射粒度分析仪测定 25℃ 下不同聚合物浓度、外加盐浓度及不同 pH 值下胶体乳液的流体力学半径及多分散系数, 光源为波长 658 nm He-Ne 激光, 散射角度 90°.

1.6 聚电解质溶液流变学测定

采用 AR-G2 型旋转流变仪考察 PS-*b*-PAA 胶束乳液的流变学特性. 锥板模式 (直径为 40 mm,

锥顶角为 2°), 温度 25℃, 采用稳态模式获得胶束乳液的流动曲线.

2 结果与讨论

通常, PS-*b*-PAA 在选择性溶剂水中自组装形成核-壳结构的球状胶束, PS 段为硬的核, 而 PAA 段形成冠状物. 图 1(a) 为用 TEM 观察到的嵌段共聚物浓度为 0.27 wt%、pH 值为 3.0 的胶束乳液中的粒子形态. 可见胶束呈现典型的球状, 平均粒径约 70 nm, 分散较为均匀, 粒子间无聚集现象. 从图 1(b) 中明亮的部分是由 PS 形成的核, 其周围被较为灰暗的部分所包围的则是由 PAA 形成的冠状物. 图 1(c) 和 (d) 为观察到的嵌段共聚物浓度分别为 0.36 wt% 和 0.54 wt%、溶液 pH 值为 3.0 的胶束形态. 可以看出, 随着聚合物浓度的增大, 胶束间发生融合聚集, 胶束的平均粒径增大至 250 ~ 300 nm. 而溶液 pH 值的对胶束形态的影响无法从普通 TEM 上获得. 图 1(e) 和 (f) 分别给出了共聚物浓度为 0.36 wt% 和 0.54 wt%、pH 为 3.0, KBr 浓度为 4.31 g/L 的胶束形态. 可见, 胶束间发生了明显的聚集, 若干平均粒径约为 250 nm 的胶束聚集在一起, 形成了更大的形状不规则的聚集体.

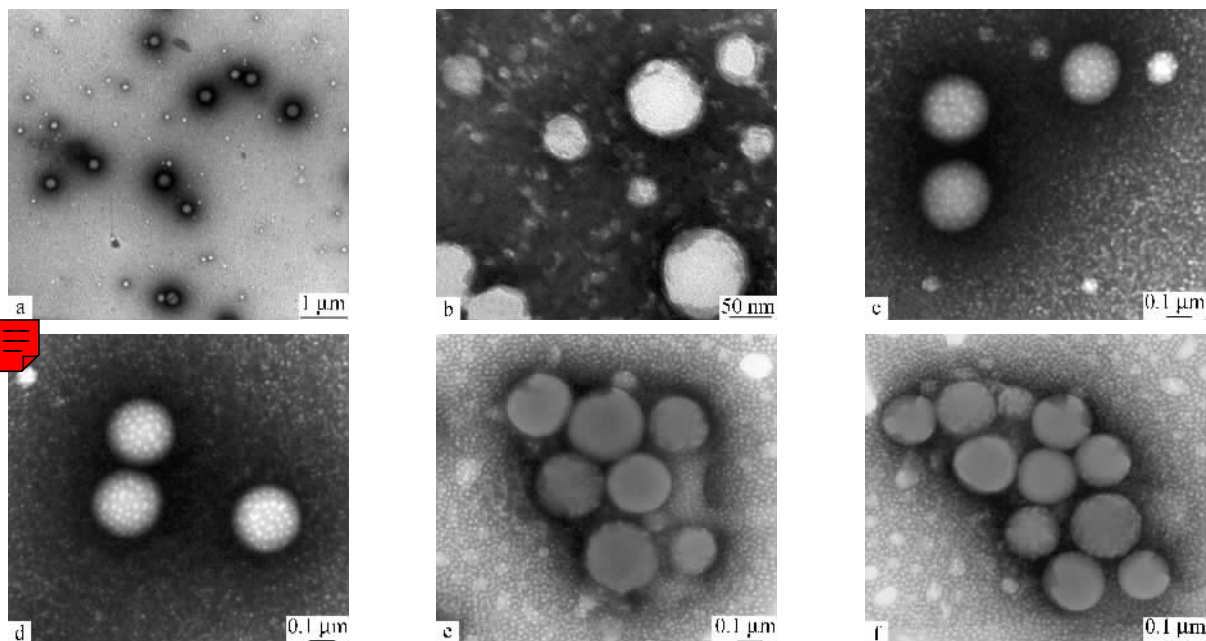


图 1 TEM images of PS-*b*-PAA spherical micelles in water at (a), (b), $c_p = 0.27\%$, pH = 3.0, (c) $c_p = 0.36\%$, pH = 3.0, (d) $c_p = 0.54\%$, pH = 3.0, (e) $c_p = 0.36\%$, pH = 3.0, $c_s = 4.31$ g/L, (f) $c_p = 0.54\%$, pH = 3.0, $c_s = 4.31$ g/L
 c_p is concentration of the polyelectrolyte block copolymer; c_s is the concentration of the added salt.

采用动态光散射的方法考察了共聚物浓度、溶液 pH 值及 KBr 浓度对胶束流体力学半径的影

响.图 2 为溶液 pH 为 3.0 时胶束流体力学半径随共聚物浓度的变化.可见,随着共聚物浓度从 0.27 wt% 增加至 1.07 wt%,胶束的流体力学半径从 152.4 nm 增大为 286.3 nm,多分散系数从 0.005 增大至 0.03,这与图 1(c)和(d)是相互对应的.图 3 给出了聚合物浓度为 0.54 wt% 的胶束流体力学半径随溶液 pH 值的变化趋势.可以看出,当溶液 pH 从 3.0 增至 6.0 时,胶束的流体力学半径无明显变化(仅从 252.0 nm 增大至 259.9 nm),多分散性也未有明显变化.这是由于 pH 值较高的体系,更有利于作为冠状物的 PAA 弱聚电解质的电离,PAA 链段之间的相互排斥作用更强,导致胶束流体力学半径的增大.然而由于亲水的 PAA 段的聚合度与憎水的 PS 段相比较低,使得 PAA 链段的伸展相对整个胶束而言并不明显,对其流体力学半径的影响也不显著.图 4 给出了聚合物浓度为 0.54 wt%、溶液 pH 值为 3.0 体系胶束流体力学半径随 KBr 浓度的变化.可见,随着 KBr 浓度的升高,胶束的流体力学半径增大.图 1(e)和(f)呈现的是胶束间发生明显的聚集导致形成的不规则的大的聚集体.而从图 4 的变化趋势同样可以看出,当 KBr 的浓度达到 4.31 g/L 时,不仅胶束的流体力学半径增大,其多分散性也发生了显著的变化,多分散系数由 0.005 至 0.17.我们认为,这是由于外加盐离子屏蔽了 PAA 链段上的电荷,弱化了胶束之间的静电相互作用,导致胶束之间的融合聚集.

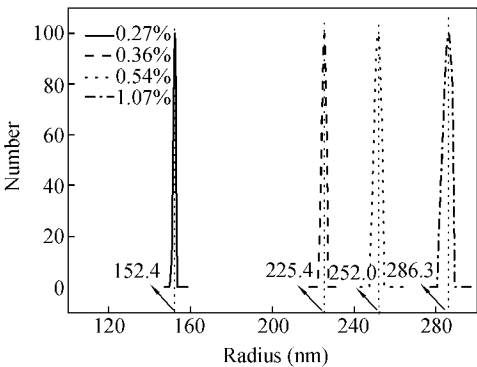


Fig. 2 The dependence of hydrodynamic radius of the micelles on the concentration of PS-*b*-PAA at pH = 3.0, $T = 298\text{ K}$

图 5 为 pH 值为 3.0,温度为 25℃ 的不同浓度的 PS-*b*-PAA 共聚物胶束乳液的流动曲线.可以看出,在 0.27 wt% ~ 1.07 wt% 内,胶束乳液均呈现剪切变稀行为,但不同浓度的 4 条曲线并非平行,

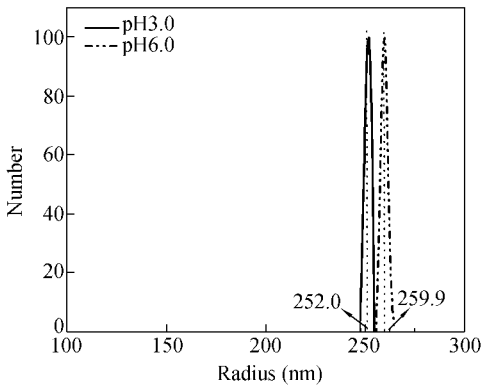


Fig. 3 The dependence of hydrodynamic radius of the micelles on the pH values at $c_p = 0.54\%$, $T = 298\text{ K}$

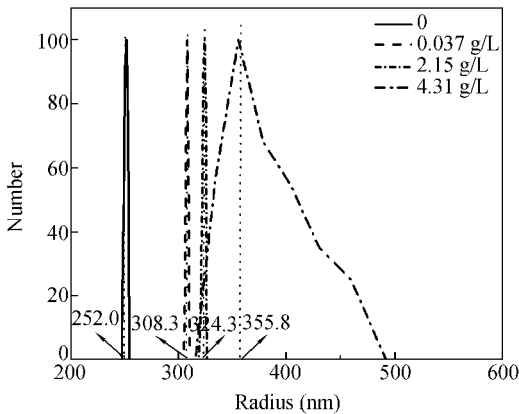


Fig. 4 The dependence of hydrodynamic radius of the micelles on concentration of the added salt at $c_p = 0.54\%$, pH = 3.0, $T = 298\text{ K}$

且共聚物浓度越低,斜率越小,表明不同体系对剪切应力的敏感程度不同.浓度较低的共聚物体系,胶束间无明显的聚集,胶束相对比较稳定.随着共聚物浓度的升高,胶束间发生聚集,但这种聚集体并不稳定.在剪切应力的作用下,聚集体将被解离甚至破坏.图 6 为共聚物浓度为 0.54 wt%、不同 pH 值的胶束乳液的流动曲线.可以看出,两种不同 pH 值条件下的曲线几乎重合,且均呈现出剪切变稀.我们认为,这是由于亲水的 PAA 链段较低的聚合度导致胶束溶液体系对 pH 值的变化并不敏感所致.此时,胶束的流体力学直径未发生明显的变化(图 3).图 7 给出的是共聚物浓度为 0.54 wt%、pH 值为 3.0 的不同 KBr 浓度的胶束溶液的流动曲线.可以看出,随着 KBr 浓度的升高,低剪切速率下的粘度也随之升高,曲线的斜率也随之增大.当 KBr 浓度达到 4.31 g/L 时,流动曲线上出现牛顿第一平台区.表明在低剪切速率下所

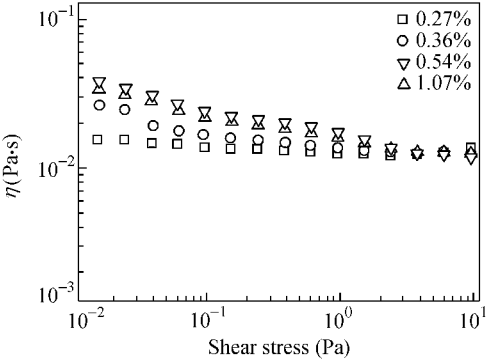


Fig. 5 Flow curve of micellar solution with different PS-*b*-PAA concentrations at pH = 3.0

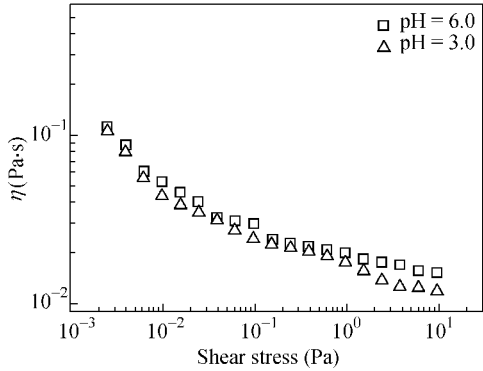


Fig. 6 Flow curve of 0.54 wt% PS-*b*-PAA micellar solution at different pH values

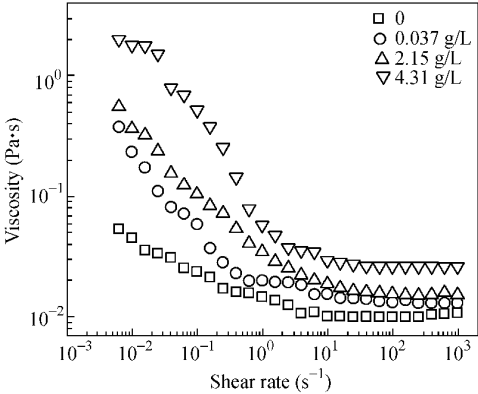


Fig. 7 Flow curve of 0.54 wt% PS-*b*-PAA micellar solution at different added salt concentration at pH = 3.0

意味着由于外加盐而导致的胶束之间的聚集在高剪切速率下已被完全破坏。

综上所述,憎水段较大的两亲性聚电解质嵌段共聚物在水溶液中能够形成球状胶束,且随着聚合物浓度和外加盐浓度的增加,胶束出现融合聚集,形成更大的不规则聚集体.流变学测试结果表明,胶束乳液体系呈现明显的剪切变稀行为,胶束所形成的聚集体结构对体系的流动有显著的影响.与聚合物浓度和溶液 pH 值相比较,外加盐浓度的影响更为显著.外加盐浓度较高时,在低剪切速率时出现牛顿平台的现象表明聚集体结构具有一定的稳定性。

REFERENCES

1 Forster S,Schmidt M. Adv Polym Sci,1995,120 51 ~ 133
2 Martin A Cohen S,Bas H. Curr Opin Colloid Interface Sci,2005,10 30 ~ 36
3 Matejcek P,Podhajecka K,Humpolickova J,Uhlik F,Jelinek K,Limpouchova Z,Prochaka K,Spirkova M. Macromolecules,2004,37 10141 ~ 10154
4 Yusa S,Shimada Y,Mitsukami Y,Yamamoto T,Morishima Y. Macromolecules,2004,37 7507 ~ 7513
5 Katsampas I,Tsittsilianis C. Macromolecules,2005,38 1307 ~ 1314
6 Zhang L F,Eisenberg A. Science,1995,268 1728 ~ 1735
7 Ballauff M. Macromol Chem Phys,2003,204 220 ~ 229
8 Marra A,Peuvrel-Disdier E,Witte mann A,Guo X,Ballauff M. Colloid Polym Sci,2003,281 491 ~ 497
9 Jaturanpinyo M,Harada A,Yuan X F,Kataoka K. Bioconjugate Chemistry,2004,15 344 ~ 348
10 Dufresne M H,Leroux J C. Pharmaceutical Research,2004,21 160 ~ 169
11 Matyjaszewski K,Xia J. Chem Rev,2001,101 2921 ~ 2990
12 Destarac M,Charmot D,Franck X,Zard S Z. Macromol Rapid Comm,2000,21 1035 ~ 1040

形成的胶束之间的聚集体具有一定的稳定性.而在高剪切速率下,体系的粘度趋近于同一数值,这

THE ASSOCIATION BEHAVIOR AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PS-*b*-PAA
AMPHIPHILIC DIBLOCK COPOLYMER POLYELEKTROLYTE MICELLES IN WATER

WANG Wenfei, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University,

Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Hangzhou 310027)

Abstract Relationships between solution parameters including concentration of polyelectrolyte and potassium bromide (KBr), pH value of solution and the aggregation behavior for the micelles formed by the amphiphilic diblock polyelectrolyte, poly(styrene-*b*-acrylate acid) (PS-*b*-PAA) were studied. The effect of the micellar aggregation behavior on the rheological properties of the micellar latex was examined. Results revealed that increasing the copolymer concentration and salt concentration led to formation of greater irregular structure in polyelectrolyte micelles due to the aggregation of them, while the effect of pH value can be negligible due to the higher composition of PS block in the copolymer composed of a long hydrophobic block (PS) and a comparable short amphiphilic block (PAA). The aggregation structures were characterized through dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM), and rheological properties of the micellar latex were tested using the stress-control rheometer AR-G2. All of the micellar latex exhibit shear thinning behavior, while the apparent viscosity increases with increasing copolymer concentration at lower shear rates, and approaches a constant value (0.01 Pa·s) of ten times of magnitude greater than that of water. Furthermore, the presence of potassium bromide remarkably increases the latex viscosity, comparable with that without added salt, and newtonian plateaus at lower shear rates appeared when the salt concentration reached 4.31 g/L. It is suggested this phenomenon is resulted from the effect of corona expansion involving in the charges-shielding by the added ions. The obvious effect of pH value on the latex viscosity could hardly be observed due to the comparable short amhpihpilic block.

Keywords Diblock copolymer, Polyelectrolyte, Micelle, Aggregation, Rheology