

多嵌段共聚物(P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n 的胶束化行为研究*

杜滨阳** 梅爱雄 杨 雍 王 齐 徐君庭

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

摘 要 研究了一系列具有不同链段长度和组成的聚 4-乙基吡啶-聚苯乙烯-聚 4-乙基吡啶多嵌段共聚物(P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n 在其选择性溶剂甲苯和 pH < 3 的水中的胶束化过程, 主要研究了多嵌段共聚物链段长度、溶液浓度和溶剂对其胶束形态的影响. 透射电镜和原子力显微镜结果表明随着 P4VP 段链的相对增长, 多嵌段共聚物在甲苯中的胶束形态由蠕虫链状向短棒状到球状胶束变化, 而其在 pH < 3 的水溶液中均形成球形胶束. 由于特殊的链结构, 聚合物的浓度对(P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n 多嵌段共聚物的胶束行为和胶束形态有着重要的影响. 同时, (P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n 多嵌段共聚物分子量分布的多分散性对其在选择性溶剂中的胶束形态也有所影响.

关键词 多嵌段共聚物, 胶束, 形态

嵌段共聚物是由两种或两种以上不同均聚物链段通过共价键相连而成的特殊共聚物. 由于两相或多相组份间的不相容性和相互作用, 嵌段共聚物在本体中会出现微相分离. 在选择性溶剂中, 当嵌段共聚物的浓度大于其临界胶束浓度时, 嵌段共聚物就会聚集形成胶束. 嵌段共聚物有广泛的应用前景, 如其微相结构可用做纳米材料自组装的基体^[1-3], 其胶束可用做药物载体^[4-7]等, 因此对嵌段共聚物的结构与性能进行研究具有重要的科学与实际意义.

在嵌段共聚物胶束的研究方面, 近些年来科学家们进行了广泛、深入的研究^[8-18]. 经过大量的实验和理论模拟研究, 人们发现通过调节共聚物的组成、浓度和溶剂的选择等多方面因素可以调控嵌段共聚物的胶束形态, 能够得到具有特定形态结构的胶束^[19-23]. 到目前为止, 对于嵌段共聚物胶束的研究主要集中在两嵌段共聚物或者三嵌段共聚物, 观察到了丰富的胶束形态, 如球形、棒状、蠕虫状胶束和囊泡等, 并已基本掌握了对于两、三嵌段共聚物胶束形态进行有效调控的实验方法和条件.

关于多嵌段共聚物的胶束行为和胶束形态的研究目前报道较少. 由于合成方法和过程的复杂和困难, 当前对于多嵌段共聚物的研究主要停留在合成方法学上的研究^[24-27], 而对其微相结构与物理性能的研究较少^[28-32], 主要集中在对聚氧

化乙烯-聚氧化丙烯-聚氧化乙烯三嵌段共聚物为基础出发经过偶联法得到的多嵌段共聚物凝胶化过程的研究^[30-32]. 由于多嵌段共聚物各嵌段在形成胶束时均会受到空间的受限作用, 因此多嵌段共聚物胶束的形态结构可能更为丰富, 其影响因素可能更为复杂, 吸引科研人员对其进行探索和研究. 多嵌段共聚物的胶束行为研究能够进一步完善已有的胶束理论和实验知识.

在本文中, 我们对一组聚 4-乙基吡啶-聚苯乙烯-聚 4-乙基吡啶多嵌段共聚物(P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n 在不同选择性溶剂中的胶束形态进行了研究, 采用原子力显微镜(AFM)、透射电镜(TEM)研究了多嵌段共聚物的链段组成、溶液浓度以及溶剂对多嵌段共聚物胶束形态的影响.

1 实验部分

1.1 聚合物与胶束制备

3 个具有不同分子量和链段组成的聚 4-乙基吡啶-聚苯乙烯-聚 4-乙基吡啶多嵌段共聚物(P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n 通过可逆-加成-断裂可控自由基聚合(RAFT)合成得到. 首先采用了新型 RAFT 试剂环状三硫酯化合物作为链转移剂, 合成了多段聚苯乙烯(S106)₇, 分子量为 7.4×10^4 , 分子量分布为 2.49, 其中每一段聚苯乙烯链段的分子量为 1.1×10^4 , 分子量分布为 1.26, 可以看出每

* 庆祝杨士林先生 90 华诞专稿; 2009-01-22 收稿, 2009-03-02 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20604022, 20774079, 20874087)和浙江省自然科学基金(基金号 Y406029)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: duby@zju.edu.cn

段聚苯乙烯链段基本为单分散,但多段聚苯乙烯为多分散.然后以多段聚苯乙烯为大分子链转移剂合成得到 $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ 多嵌段共聚物,具体的合成方法、过程和聚合物表征已经报道,详见文献^[33].多嵌段共聚物 $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-}$

$\text{P4VP})_n$ 的结构示意图如图 1.表 1 列出了这 3 个多嵌段共聚物的分子量、分子量分布、链段组成和总链段数及其对应的三嵌段共聚物 $\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP}$ 的相关参数.

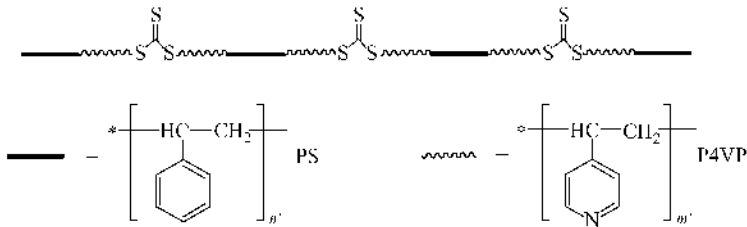


Fig. 1 Structure of $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ multiblock copolymer

Table 1 The number average molecular weight ($M_{n,o}$) and polydispersity index (PDI_o , $M_{w,o}/M_{n,o}$) of the original multiblock copolymers and the corresponding triblock copolymers after amine-treatment used in the present work

Multiblock polymer	$M_{n,o} \times 10^{-4}$	PDI_o	Corresponding triblock polymer	$M_{n,o} \times 10^{-4}$	PDI_o
$(4\text{VP}_{65}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{65})_3$	8.02	2.19	$4\text{VP}_{65}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{65}$	2.49	1.13
$(4\text{VP}_{84}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{84})_4$	11.0	1.89	$4\text{VP}_{84}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{84}$	2.88	1.19
$(4\text{VP}_{125}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{125})_3$	12.2	1.74	$4\text{VP}_{125}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{125}$	3.75	1.15

1.1.1 $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ 多嵌段共聚物在甲苯溶液中胶束的制备 取 40 mg 样品溶解在 10 mL DMF 中,配置成 4 mg/mL 的 DMF 溶液.每次取 0.05 mL,向其中加入甲苯至所需浓度(0.1 ~ 0.4 mg/mL),由于甲苯是聚苯乙烯的良溶剂,而聚 4-乙烯基吡啶不溶于甲苯中,因此多嵌段共聚物将在甲苯中形成以聚 4-乙烯基吡啶链段为核和聚苯乙烯链段为壳的胶束.

1.1.2 $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ 多嵌段共聚物在水溶液中胶束的制备 取 40 mg 样品溶解在 10 mL DMF 中,配置成 4 mg/mL 的 DMF 溶液.每次取 0.05 mL,向其中加入 DMF 稀释至所需浓度(0.1 ~ 0.4 mg/mL).然后将其装入透析袋,在 pH < 3 的去离子水中透析 3 天.与甲苯为溶剂的情况相反,pH < 3 的去离子水是聚 4-乙烯基吡啶的良溶剂,而聚苯乙烯不溶于水中,因此多嵌段共聚物将在 pH < 3 的去离子水中形成以聚苯乙烯链段为核和聚 4-乙烯基吡啶链段为壳的胶束.

1.2 仪器与表征

多嵌段聚合物胶束形貌采用透射电镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)进行观察.TEM 实验在 JEOL JEM-1200 电子显微镜上进行,其加速电压为 60 kV.TEM 样品制备采用直接将镀有碳膜的铜网蘸入胶束的甲苯溶液中,或将 Formvar 涂敷的铜网蘸入胶束的水溶液中,多余的溶剂用滤纸吸走,铜

网样品在空气中室温下干燥.AFM 实验在 Seiko SPM3800N 原子力显微镜上进行,工作模式采用共振模式,探针采用硅探针(NSG10, NT-MDT),其共振频率大约为 300 kHz.AFM 实验样品制备采用将胶束溶液滴在新剥离的云母片上,在室温下真空干燥.

2 结果与讨论

2.1 P4VP 链段长度的影响

固定 $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ 多嵌段共聚物中 PS 链段的长度(每个 PS 嵌段由 106 个苯乙烯的重复结构单元组成),逐渐改变 P4VP 链段的长度(每个 P4VP 段的重复单元数为 65 ~ 125),考察了 P4VP 链段长度对共聚物形成胶束的影响.与通常的两嵌段或三嵌段聚合物不同,在多嵌段聚合物中每两个 P4VP 链段由一个三硫酯基团连接在一起,因此两个 PS 链段间 P4VP 段的重复单元数增加了 1 倍,即 130 ~ 250.

图 2 为 $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ 多嵌段共聚物在甲苯中形成的胶束透射电镜形貌图.由图 2 可以看出, $(4\text{VP}_{65}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{65})_3$ 所形成的胶束主要为蠕虫链状胶束(图 2a), $(4\text{VP}_{84}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{84})_4$ 主要形成短棒状胶束(图 2b), $(4\text{VP}_{125}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{125})_3$ 则主要观察到球形的胶束(图 2c).在选择性溶剂甲苯中,P4VP 链段是不溶解的,将形成胶束的核;而

PS 链段是溶解的,包围在核 P4VP 的周围形成胶束的壳,使得胶束能在甲苯中稳定存在.这里所研究的这 3 个(P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n 多嵌段共聚物,从结构组成看其 PS 链段长度相同,而 P4VP 链段每段的聚合度从 65 到 125 逐渐增大.以往对两或三嵌段共聚物在选择性溶剂中的研究表明,随着不溶链段长度的增加,胶束形态易从分散的球状向棒状、蠕虫状到囊泡结构变化,胶束的尺寸也呈向增大的趋势^[20-23].但从图 2 可以看出,随着 P4VP 段链的相对增长,多嵌段共聚物在甲苯中的胶束形态由蠕虫状链向短棒状到球状胶束变化.这从胶束形态上来说,似乎与以往对两或三嵌段共聚物的研究结果不同.通常对于两或三嵌段共聚物,随着不溶链段链段长度的增长,嵌段共聚物在该选择性溶剂中的胶束形貌一般有球状胶束向

短棒状到蠕虫状链,最后到囊泡胶束转变.图 2 的实验结果表面,对于这里所研究的(P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n 多嵌段共聚物,其在选择性溶剂中胶束形貌随不溶链段长度的变化恰好与两或三嵌段共聚物的情况相反.但从尺寸上来说,(4VP₆₅-S₁₀₆-4VP₆₅)₃ 虽然形成了蠕虫状胶束,其直径并不大.而(4VP₁₂₅-S₁₀₆-4VP₁₂₅)₃ 形成的球状胶束,其从整体上来看并不是分散的球状胶束,相反,这些球形胶束都聚集在了一起,直径也比蠕虫状胶束要大.因此,随着不溶 P4VP 链段的相对增加,胶束聚集的倾向并没有改变,这与两、三嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束行为是一致的^[20-23].为了能够深入地探讨这一问题,需要合成更多的多嵌段共聚物体系和进行更多的实验研究,这有待于我们进一步继续努力.

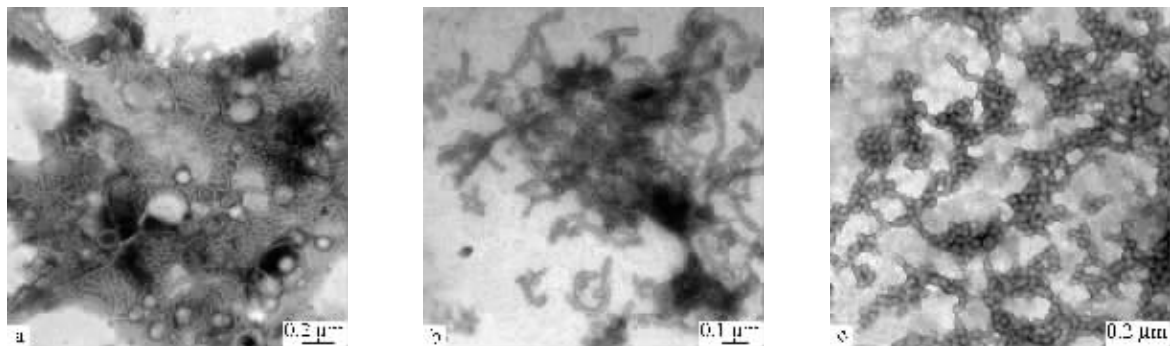


Fig. 2 TEM images of (P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n micelles formed in toluene

The concentrations of polymer in toluene solutions were 0.4 mg/mL: a) (4VP₆₅-S₁₀₆-4VP₆₅)₃; b) (4VP₈₄-S₁₀₆-4VP₈₄)₄; c) (4VP₁₂₅-S₁₀₆-4VP₁₂₅)₃

2.2 (P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n 多嵌段共聚物的多分散性的影响

以往的实验和理论研究显示,嵌段共聚物的分子量多分散性对其微相结构和相区尺寸均有影响^[34].这里所研究的 3 个(P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n 多嵌段共聚物,其分子量分布指数都在 2 左右,这表明样品是具有多分散性的.由于多嵌段共聚物的分子量分布并不均一,不同分子量的共聚物分子可能会在选择性溶剂中形成不同形态结构的胶束.在实验中,对于同一个样品在同样的条件下,我们用 TEM 和 AFM 分别观察到了一些不同的胶束形态,这证明了样品的多分散性对溶液胶束形态具有很大的影响.例如,由于多嵌段共聚物的多分散性,对于(4VP₈₄-S₁₀₆-4VP₈₄)₃ 而言,虽然其在甲苯中主要形成短棒状的胶束,但是也有少量的长链状胶束共存,如图 3(a)所示.而(4VP₁₂₅-S₁₀₆-

4VP₁₂₅)₃,在甲苯中大部分表现为聚集在一起的球状胶束,但是也有少量短棒状的胶束共存,如图 3(b)所示.

2.3 聚合物溶液浓度的影响

两嵌段共聚物在选择性溶剂中,由于形成的胶束中无论是形成壳的聚合物链段还是形成核的聚合物链段都不会形成环状回路,所以在壳、核中的聚合物链段均不受到限制.对三嵌段共聚物而言,中间聚合物链段将在胶束中形成环状回路,该聚合物链段的空间自由度受到回路的限制.而对于环形嵌段共聚物来说,在其选择性溶剂中所形成的胶束中两聚合物链段均形成环状回路,两聚合物链段均受到了回路的限制,这就使得环状嵌段共聚物产生的胶束形态与两嵌段、三嵌段共聚物的胶束不一样,将自组装形成“向日葵”形的胶束结构^[35].对于普通的两嵌段或者三嵌段共聚

物,影响其溶液胶束形态的因素很多,但是通常共聚物溶液浓度并不改变聚合物溶液胶束的形态.但环状嵌段共聚物的胶束形态受到聚合物溶液的浓度的重要影响,在浓度较小时一般会形成球状胶束,当浓度继续增大时,会形成棒状甚至蠕虫链状的胶束.

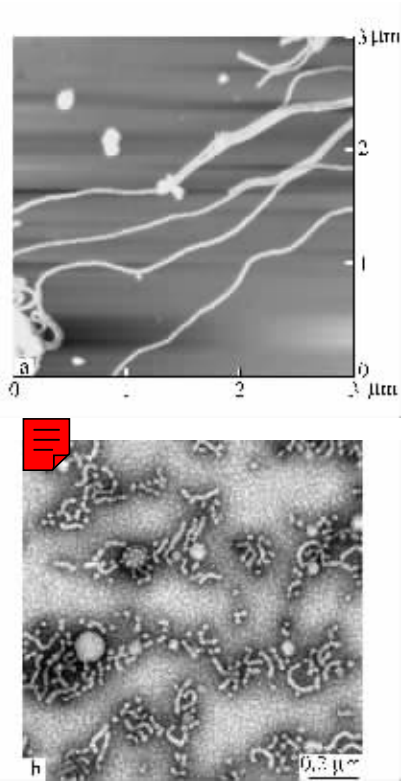


图 3 (a) AFM image of multiblock copolymer $(4VP_{84}-S_{106}-4VP_{84})_3$ micelles in toluene; (b) TEM image of multiblock copolymer $(4VP_{125}-S_{106}-4VP_{125})_3$ micelles in toluene
The concentrations of polymer in toluene solutions were 0.4 mg/mL.

多嵌段共聚物由于其特殊的链段结构,除了链两端的链段,其余链段均可视为中间链段,因此多嵌段共聚物在选择性溶剂中所形成的胶束,其形成壳、核的链段均将形成环状回路,使得壳、核中的聚合物链段均为受限结构,各嵌段在形成胶束时均会受到回路空间的受限作用,形成“向日葵”形的胶束结构,如图 4 所示.因此多嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束形态应该表现为与环形

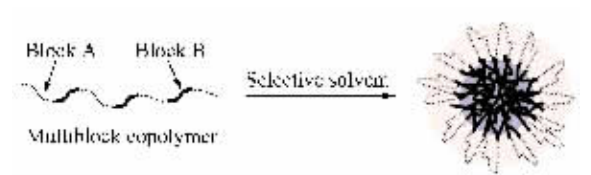


Fig. 4 Schematic of topological constraints on the micelle of multiblock copolymer formed in selective solvent

嵌段共聚物类似,即溶液浓度对多嵌段共聚物的胶束形态将产生影响.

为了证明这一设想,我们进一步研究了溶液浓度对多嵌段共聚物胶束形态的影响,考察了样品 $(4VP_{84}-S_{106}-4VP_{84})_4$ 在不同浓度下在甲苯中的胶束形态.我们将样品 $(4VP_{84}-S_{106}-4VP_{84})_4$ 分别配制成浓度为 0.1 mg/mL 和 0.4 mg/mL 的甲苯溶液,用 TEM 和 AFM 观察不同溶液浓度下胶束形态的变化.在浓度较低(0.1 mg/mL)时,形成了分散的球状胶束(如图 5);而当浓度升高时(0.4 mg/mL),主要形成了棒状(如图 2b)甚至是长链状的胶束(如图 3a).这些结构初步体现了多嵌段共聚物不同于两嵌段、三嵌段共聚物的一种独特溶液行为.

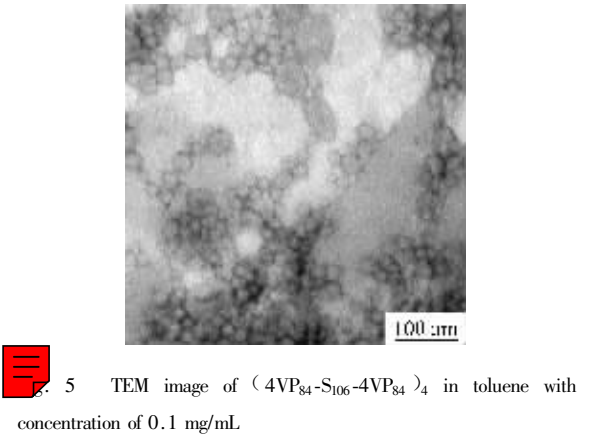


图 5 TEM image of $(4VP_{84}-S_{106}-4VP_{84})_4$ in toluene with concentration of 0.1 mg/mL

2.4 不同选择性溶剂的影响

不同的选择性溶剂对溶液胶束形态也能产生较大影响^[22,23].在甲苯中,由于甲苯是 PS 链段的良溶剂,而是 P4VP 链段的不良溶剂,因此在甲苯溶液中 $(P4VP-b-PS-b-P4VP)_n$ 多嵌段共聚物将会形成胶束,其中不溶性 P4VP 链段形成胶束的核,而可溶性 PS 链段形成胶束的壳.反过来,在 pH < 3 的水溶液中,不溶性 PS 链段将形成胶束的核,而可溶性 P4VP 链段则形成胶束的壳.因此,对于 $(P4VP-b-PS-b-P4VP)_n$ 多嵌段共聚物,其在不同的选择性溶剂甲苯和 pH < 3 的水中将可能形成不同形态的胶束.图 2,3 和 5 的结果表明 $(P4VP-b-PS-b-P4VP)_n$ 多嵌段共聚物在甲苯中根据 P4VP 链段的长度不同,将形成球性、短棒状或蠕虫状的胶束.而在 pH < 3 的水溶液中,3 个 $(P4VP-b-PS-b-P4VP)_n$ 多嵌段共聚物均形成球形胶束,如图 6 所示.

嵌段共聚物在选择性溶剂中所形成的胶束形状跟不溶链段与可溶链段的相对长度有密切的联

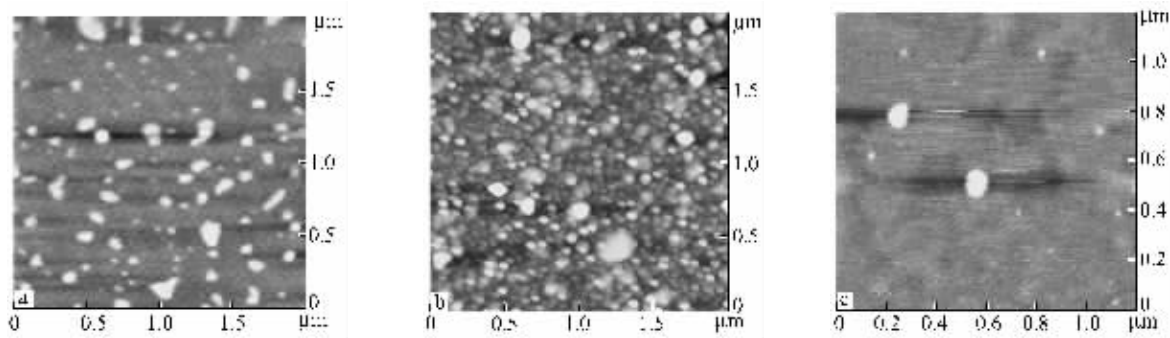


Fig. 6 Typical AFM images of multiblock copolymer micelles formed in water with $\text{pH} < 3$

The polymer concentrations were 0.1 mg/mL: a) $(4\text{VP}_{65}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{65})_3$; b) $(4\text{VP}_{84}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{84})_4$; c) $(4\text{VP}_{125}\text{-S}_{106}\text{-}4\text{VP}_{125})_3$

系.一般情况下,当可溶链段长于不溶链段时将形成球形胶束,而当不溶链段长于可溶链段时,嵌段共聚物在该选择性溶剂中形成形态丰富的胶束,如球形、棒状、蠕虫状甚至囊泡和巨型胶束^[20~23].对于本文所研究的 3 个 $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ 多嵌段共聚物,其总的 P4VP 链段均要大于 PS 链段,因此其在 $\text{pH} < 3$ 的水溶液中均倾向于形成球形胶束,而在甲苯溶液中则形成丰富形态的胶束.

3 结论

研究了一系列具有不同链段长度和组成的多嵌段共聚物 $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ 在其选择性溶剂中的胶束化过程,发现了链段组成影响胶束形成的一些规律,同时我们也研究了共聚物溶液浓

度、溶剂对其胶束形态的影响.研究结果表明不同的选择性溶剂对 $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ 多嵌段共聚物的胶束形态以及尺寸都是有影响.随着 P4VP 段链的相对增长,多嵌段共聚物在甲苯中的胶束形态由蠕虫状链向短棒状到球状胶束变化,而其在 $\text{pH} < 3$ 的水溶液中均形成球形胶束.由于特殊的链段结构,多嵌段共聚物胶束中形成壳、核的链段均形成环状回路,各嵌段在形成胶束时均会受到回路空间的受限作用,因此聚合物的浓度对 $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ 多嵌段共聚物的胶束行为和胶束形态有着重要的影响.同时, $(\text{P4VP-}b\text{-PS-}b\text{-P4VP})_n$ 多嵌段共聚物分子量分布的多分散性对其在选择性溶剂中的胶束形态也有所影响.

REFERENCES

- Yin D H, Horiuchi S, Masuoka T. Chem Mater, 2005, 17: 463 ~ 469
- He J B, Wang J Y, Xu J, Tangirala R, Shin D, Russell T P, Li X F, Wang J. Adv Mater, 2007, 19: 381 ~ 385
- Lin Y, Boker A, He J B, Sill K, Xiang H Q, Abetz C, Li X F, Wang J, Emrick T, Long S, Wang Q, Balazs A, Russell T P. Nature, 2005, 434: 55 ~ 59
- Torchilin V P. J Controll Release, 2001, 73: 137 ~ 172
- Li Z B, Kesselman E, Talmon Y, Hillmyer M A, Lodge T P. Science, 2004, 306: 98 ~ 101
- Kubowicz S, Baussard J F, Lutz J F, Thunemann A F, Berlepsch H, Laschewsky A. Chem Int Ed, 2005, 44: 5262 ~ 5265
- Zhou Z L, Li Z B, Ren Y, Hillmyer M A, Lodge T P. J Am Chem Soc, 2003, 125: 10182 ~ 10183
- Tuzar Z, Kratochvil P. Adv Colloid Interface Sci, 1985, 105: 2372 ~ 2377
- Hanley I W. The Physics of Block Copolymers. England: Oxford University Press, 1998. 25 ~ 29
- Chocair A, Eisenberg A. Eur Phys J E, 2003, 10: 37 ~ 44
- Zhulina E B, Adam M, LaRue I, Sheiko S S, Rubinstein M. Macromolecules, 2005, 38: 5330 ~ 5351
- Gao Z S, Varshney S K, Wong S, Eisenberg A. Macromolecules, 1994, 27: 7923 ~ 7927
- LaRue I, Adam M, Pittsikalis M, Hadjichristidis N, Rubinstein M, Sheiko S S. Macromolecules, 2006, 39: 309 ~ 314
- Won Y Y, Davis H T, Bates F S. Science, 1999, 283: 960 ~ 963
- Zhu J T, Yu H Z, Jiang W. Macromolecules, 2005, 38: 7492 ~ 7501
- Massey J A, Temple K, Cao L, Rharbi Y, Racz J, Winnik M A, Manners I. J Am Chem Soc, 2000, 122: 11577 ~ 11584
- Du Z X, Xu J T, Fan Z Q. Macromolecules, 2007, 40: 7633 ~ 7637
- Du Z X, Xu J T, Fan Z Q. Macromol Rapid Commun, 2008, 29: 467 ~ 471

- 19 Yu Y S, Eisenberg A. J Am Chem Soc, 1997, 119: 8383 ~ 8384
- 20 Shen H W, Eisenberg A. J Phys Chem B, 1999, 103: 9473 ~ 9487
- 21 Shen H W, Zhang L F, Eisenberg A. J Am Chem Soc, 1999, 121: 2728 ~ 2740
- 22 Du H B, Zhu J T, Jiang W. J Phys Chem B, 2007, 111: 1938 ~ 1945
- 23 Yu Y S, Zhang L F, Eisenberg A. Macromolecules, 1998, 31: 1144 ~ 1154
- 24 Motokucho S, Sudo A, Sanda F, Endo T. Chem Commun, 2002, 1946 ~ 1947
- 25 You Y Z, Hong C Y, Pan C Y. Chem Commun, 2002, 2800 ~ 2801
- 26 Hong J, Wang Q, Lin Y Z, Fan Z Q. Macromolecules, 2005, 38: 2691 ~ 2695
- 27 Hong J, Wang Q, Fan Z Q. Macromol Rapid Commun, 2006, 27: 57 ~ 62
- 28 Zhou Y M, Jiang K Q, Song Q L, Liu S Y. Langmuir, 2007, 23: 13076 ~ 13084
- 29 Gindy M E, Prudhomme R K, Panagiotopoulos A Z. J Chem Phys, 2008, 128: 164906-1 ~ 13
- 30 Joo M K, Sohn Y S, Jeong B. Macromolecules, 2007, 40: 5111 ~ 5115
- 31 Deternan M D, Guo L, Thiagarajan P, Mallapragada S K. Langmuir, 2006, 22: 1469 ~ 1473
- 32 Sun K H, Sohn Y S, Jeong B. Biomacromolecules, 2006, 7: 2871 ~ 2877
- 33 Zhang L S, Wang Q, Lei P, Wang X, Wang C Y, Cai L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45: 2617 ~ 2623
- 34 Lynd N A, Hillmyer M A. Macromolecules, 2005, 38: 8803 ~ 8810
- 35 Minatti E, Viville P, Borsali R, Schappacher M, Deffieux A, Lazzaroni R. Macromolecules, 2003, 36: 4125 ~ 4133

MICELLIZATION BEHAVIOR OF MULTIBLOCK COPOLYMER (P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n

DU Binyang, MEI Aixiong, YANG Yong, WANG Qi, XU Junting

(Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization (Ministry of Education),

Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The micellization behavior of a series of multiblock copolymers [poly(4-vinylpyridine)-*b*-polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine)]_n (P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n in selective solvents, namely toluene and acidic water with pH < 3, was investigated by using transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). Three multiblock copolymers (P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n were synthesized *via* reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization with a cyclictri-thiocarbonate as chain transfer agent. The multiblock copolymers were relatively polydisperse with polydispersity indexes of *ca.* 1.74 ~ 2.19. The effects of block length, polymer concentration and selective solvent on the morphology of the multiblock copolymer micelle were discussed. Because P4VP blocks have longer length than that of PS blocks and can not dissolved in toluene, the (P4VP-*b*-PS-*b*-P4VP)_n multiblock copolymers showed rich micellar morphologies in toluene. The experimental results indicated that the morphology of multiblock copolymer micelle in toluene changed from worm-like shape to short-rod and finally to spherical micelle as the length of P4VP block increased. The polymer concentration was found to have strong effects on the micelle morphology due to the special sequence structure of the multiblock copolymer. At low concentration, the multiblock copolymer tended to form spherical micelle in toluene. The polydispersity of molecular weight also affected the micelle morphology of the multiblock copolymer. For acidic water with pH < 3, a selective solvent for the P4VP blocks, all of the multiblock copolymers studied here formed spherical micelles in it due to the longer block length of P4VP blocks.

Keywords Multiblock copolymer, Micelle, Morphology