

嵌段结构对两亲嵌段共聚物水溶液行为的影响*

张晓宏 吴世康**

黄鹏程

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101) (北京航空航天大学材料科学与工程系 北京 100083)

摘 要 在合成了二种具有相同组成不同嵌段结构排布的共聚物基础上对它们溶液的物理化学行为用荧光探针的方法进行了研究,结果表明:由于结构排布的不同其物理化学行为有着较大的差异,三嵌段结构的共聚物较二嵌段者更易于形成胶束体系,而二嵌段共聚物则易于发生凝胶化,对上述结果进行讨论和解释.

关键词 两亲嵌段共聚物,嵌段结构,荧光探针,溶液行为

两亲水溶性嵌段共聚物,由于其广泛的应用价值及在水溶液中存在一系列奇特的性质引起了人们广泛的兴趣^[1,2]. 其中一类典型的聚合物就是由 BASF 公司和美国 DOW 公司开发的环氧丙烷/环氧乙烷及环氧丁烷/环氧乙烷嵌段共聚物(PEO-PPO-PEO 和 PEO-PBO-PEO),它们在溶液中可呈现诸如胶束化,凝胶化及加溶等一系列有趣的行为,因此近年在理论、实验以及应用方面已有许多研究^[3-6]. 普遍认为这类嵌段共聚物水溶液的物理化学行为决定于其嵌段共聚物分子链长,疏水/亲水平衡及其嵌段结构形式(如是 PEO-PPO-PEO 三嵌段结构或 PPO-PEO 三嵌段及 PPO-PEO-PPO 三嵌段结构形式),近年来对于嵌段共聚物分子链长及疏水/亲水平衡对 PEO-PPO-PEO 共聚物溶液行为的研究已经比较广泛和深入了,作者最近也报道了嵌段共聚物分子链长及疏水/亲水平衡对 PPO-PEO 两嵌段共聚物水溶液行为的影响^[7],而对于嵌段结构与其溶液行为的关系研究却被大大的忽视了,尤其对于具有相同组成不同嵌段结构共聚物溶液行为比较研究鲜有报道. 其中可能的一个重要原因是该领域绝大部分研究者依靠商业样品进行研究,很难得到合适的样品组,因此要真正搞清这类共聚物结构与性能的关系,合成具有相同组成,不同嵌段结构的共聚物实属必要.

近年来发展起来的荧光探针技术已被证明是研究胶束体系微极性和微粘度的重要手段,对溶液体系中发生相变有着十分灵敏的检测能力, Winnik^[8]及 Fujimoto^[9]等都曾分别用芘和十八烷基罗丹明 B 作为探针来检测相变发生的温度、浓度及所形成胶束内核的粘度和极性. 最近由感光化学所发展起来的一种新型探针化合物具有对周围环境极性很灵敏的检测能力,本文合成了具有相近组成的 PPO-PEO 和 PEO-PPO-PEO 两种嵌段结构的共聚物,利用荧光探针技术对它们的稀溶液胶束行为及浓溶液凝胶行为进行了比较研究,希望能逐步对本类共聚物嵌段结构与其溶液行为的关系有更深入的了解.

* 1997-07-26 收稿, 1997-11-22 修稿; ** 通讯联系人

1 实验部分

1.1 样品与仪器

PPO-PEO(PE), PEO-PPO-PEO(EPE)嵌段共聚物的合成均采用新型配位聚合方法,起始剂分别为单官能度和双官能度含羟基化合物,引发剂为不同的四苯基卟啉铝衍生物,在氮气保护下,冰水冷却,分阶段注入环氧丙烷、环氧乙烷得不同的嵌段共聚物.详细聚合过程将另文报道^[10].第一阶段合成的 PPO 均聚物及进一步加入第二单体后的共聚产物均用凝胶渗透色谱分别测其分子量,测定中以四氢呋喃为淋洗剂,以标准的低分子量聚苯乙烯为标准试样进行校正.用于本文研究的样品结构及组成见表 1.

Table 1 Compositions and structures of the block copolymers

Samples	M. W. (M_n) of copolymers	M. W. (M_n) of PPO segment	M_w/M_n
PPO-PEO (PE)	5260	3100	1.15
PEO-PPO-PEO (EPE)	5520	3000	1.18

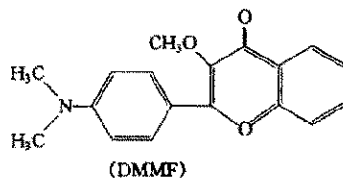
研究 PPO-PEO, PEO-PPO-PEO 共聚物分子链长与溶液行为关系表明在共聚物分子链长相差不是很大时,分子链长对溶液性能的影响主要决定于 PPO 段分子量的大小.因此有理由相信以上两样品因组成差异对其溶液行为的影响是非常小的.即可认为该两样品具有类似的组成,不同的嵌段结构.

荧光光谱在 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上测定.

1.2 荧光探针化合物

所用荧光探针化合物为 2-(4'-N,N-二甲氨基)-3-甲氧基黄酮(DMMF),其合成方法参见文献[11],结构如下:

探针化合物在不同极性溶剂中的荧光光谱如图 1 所示,可以看出随溶剂极性增大,光谱强度降低,当处于水中时发光强度几乎为零,结果表明根据测得光谱强度能正确地分辨出探针分子所处环境的极性.



1.3 荧光偏振度(P)的测定

在配以荧光偏振附件的条件下,通过测定起偏与检偏镜片在 $0^\circ-0^\circ$ 位置及 $0^\circ-90^\circ$ 位置时激发光谱的发光强度 $I_{\parallel}$ 及 $I_{\perp}$ 按 $P = I_{\parallel} - I_{\perp} / I_{\parallel} + I_{\perp}$ 算出 P 值.

1.4 凝胶转变测定

将不同浓度的聚合物溶液置于冰箱中平衡至少 24h.测定时将溶液封入小试管内放入冰水浴,从 0°C 升温,并不断倾斜试管,观察是否继续流动,直到 70°C .记录溶液从流动到不流动时的温度为凝胶转变温度,溶液从不流动到开始流动时的温度为凝胶溶解温度.所测转变温度误差为 $\pm 1^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 溶解性质

在溶液浓度为 $1\sim 10\text{g/dL}$ 区间, $0\sim 70^\circ\text{C}$ 温度范围内所有 EPE 和 PE 样品均不出现

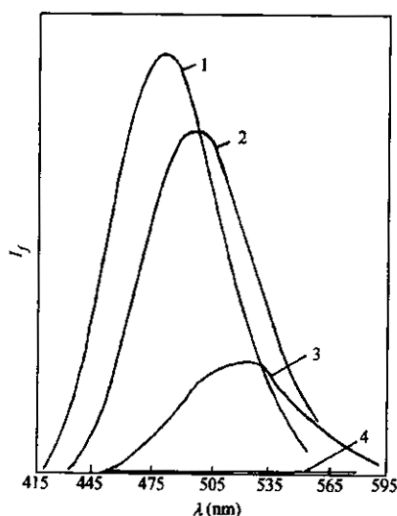


Fig. 1 The fluorescence spectra of compound DMMF in different solvents

1. THF; 2. Acetonitrile; 3. Methanol; 4. Water

雾点,具有良好的溶解性。

2.2 稀溶液区性质

荧光强度(I_f)和荧光偏振度(P)的测定是荧光探针法研究高分子稀溶液中微环境特征的两种重要手段。前者是利用探针分子荧光发射强度对其周围微极性的依赖性(见图1),而后者是利用探针分子偏振度对微粘度的依赖性。对于探针分子偏振度对微粘度的依赖性有着较强的理论背景。由于荧光分子被激发后,在激发态寿命(τ)的范围内,分子可因旋转而去偏振,而分子的旋转则和介质粘度(η)存在一定关系。介质的粘度愈大愈不易旋转,使所测探针分子偏振度较大,而粘度愈小则愈易旋转,去偏振度愈强。

图2列出了探针荧光强度(I_f)和偏振度(P)在30℃和45℃时对EPE和PE结构高分子溶液浓度的依赖关系。从中可以看出,无论对于EPE结构还是PE结构的聚合物溶液,随着浓度的升高,在达到

某一临界浓度时,荧光强度就开始显著升高,我们称这一浓度为临界胶束浓度(CMC)。其中在30℃时,EPE结构的CMC为0.04g/dL,PE结构的CMC为0.1g/dL;45℃时EPE结构的CMC为0.005g/dL,PE结构的CMC为0.08g/dL。显然,无论在30℃还是45℃时,比起PE结构,EPE结构聚合物在较低浓度就可形成胶束。并且比较图(a)和(c)及这两种结构高分子溶液在不同温度下的CMC值发现,似乎EPE结构聚合物溶液CMC值对温度更为敏感,即随着温度升高EPE结构高分子溶液CMC值显著降低,而PE结构高分子溶液CMC值降低不太明显。另外,从图(b)和图(d)中可看出在30℃和45℃,当EPE结构和PE结构聚合物溶液浓度远高于其CMC,即胶束已完全形成时,偏振度 P 值非常相近,说明这两种结构聚合物在水溶液中形成胶束的紧密程度是相近似的。

通过比较偏振度与浓度关系图(b)和荧光强度与浓度关系图(a)及图(d)和图(c)还可以发现,在EPE和PE结构的高分子溶液中,探针分子的偏振度在低于CMC时均开始明显增大。这似乎预示在不足以形成胶束的较低浓度,高分子链与探针分子就已发生作用,从而影响探针分子的旋转运动,使其偏振度升高;而此时由于单个高分子链与探针分子的作用还不足以改变探针周围微环境的极性,因而其荧光强度并未发生变化。

为了研究高分子溶液体系对温度的依赖关系,首先研究了探针化合物DMMF的乙醇溶液在不同温度下荧光发射峰值的相对强度,见图3。可以看到,随体系温度升高发光强度略有降低,在约0~50℃范围内,变化约为起始强度的15%。由于用荧光探针法研究水溶性高分子聚集行为是根据探针在水相中仅有很微弱的荧光,而在有机相中荧光则有较大幅度增强,形成胶束可使有机相聚集,促使亲油的探针易于进入,从而发出较强的荧光,因此探针分子DMMF的发光随温度升高略有降低应不影响对高分子聚集行为的研究。

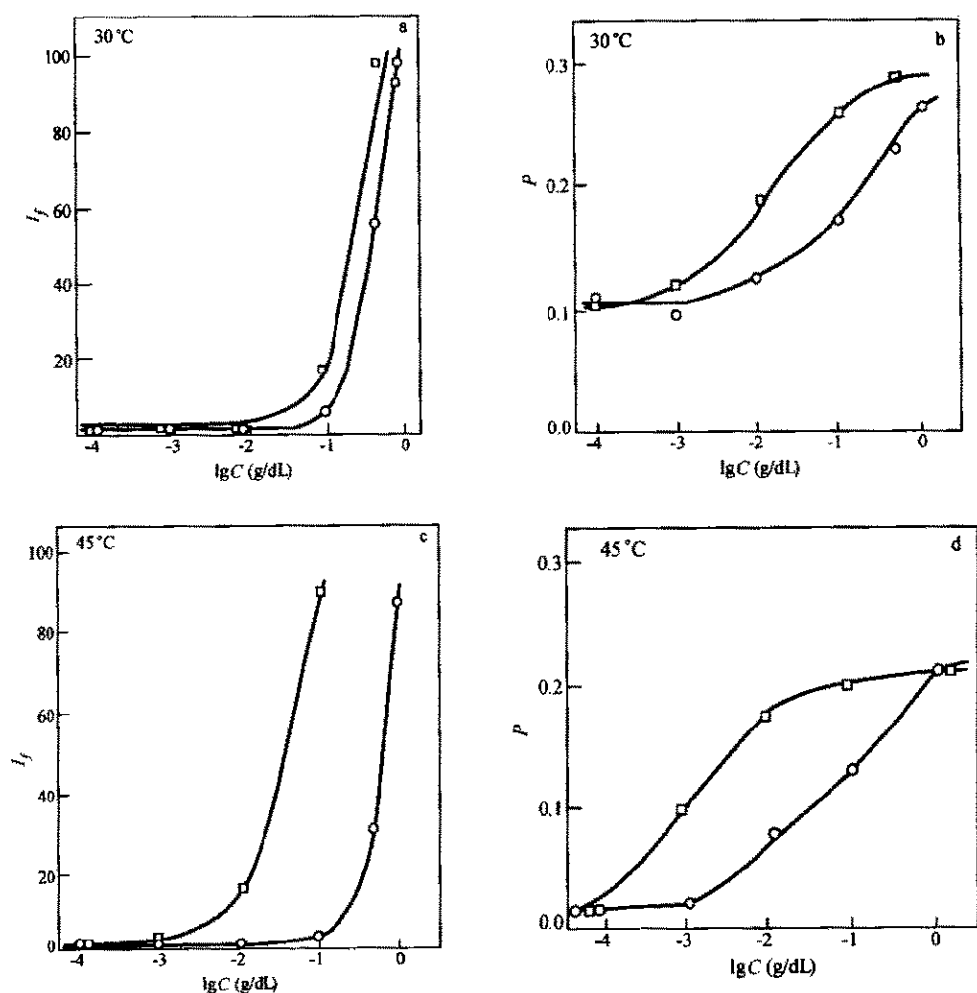


Fig. 2 Dependence of I_f and P on EPE ($\square$) and PE ($\circ$) copolymers concentration

图 4 为探针荧光强度 (I_f) 和偏振度 (P) 对某一确定浓度 EPE 结构聚合物溶液的温度依赖关系。从中可以发现, 随着温度的升高, 无论是 EPE 结构或 PE 结构的聚合物溶液均在某一临界温度出现荧光强度显著升高, 我们称这一温度为临界胶束温度 (CMT), 其中在浓度为 1g/dL 时, EPE 结构的 CMT 值为 22°C, PE 结构的 CMT 值为 25°C, 即比起 PE 结构, EPE 结构的聚合物溶液在较低温度时即可形成胶束。比较图 4(a) 和 (b), 依然是当温度低于 CMT 时偏振度就开始明显升高。从

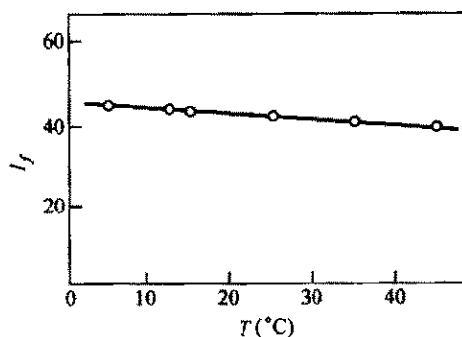


Fig. 3 Temperature dependence of relative intensities, I_f , of DMF in ethanol

P-T 关系中可看出,当温度远远大于 CMT,即胶束完全形成以后(温度为 40℃ 以后),EPE 结构同 PE 结构的偏振度非常相近,表明这两种结构的共聚物因温度升高所形成的胶束其紧密程度相接近。

关于图 4(b)中 CMT 后, P 值随温度进一步提高而降低的现象,则可以从温度升高影响胶束内部的微粘度以及温度升高导致胶束粒子运动加剧加以解释。

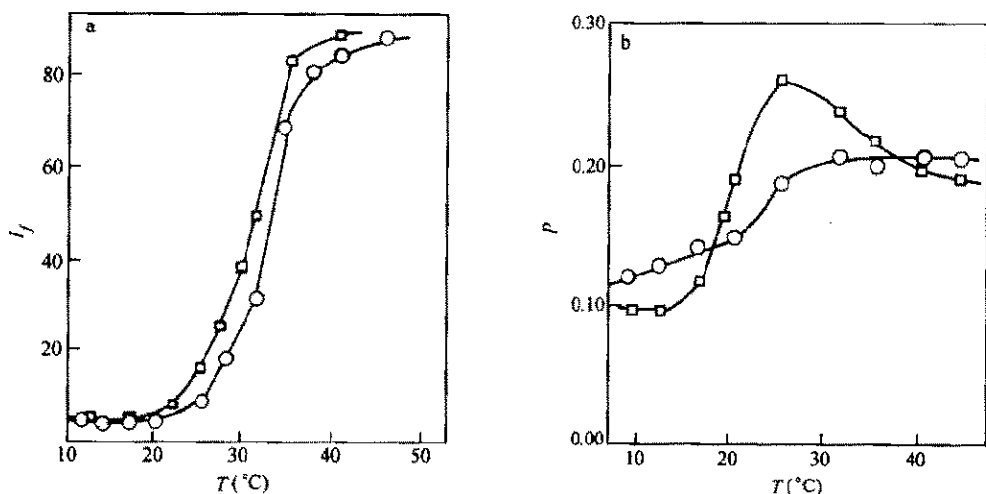


Fig. 4 Temperature effect on $I_{\parallel}$ and P in solution of EPE ($\square$) and PE ($\circ$) copolymers

2.3 浓溶液区性质

在浓溶液区本文重点比较这两种嵌段共聚物的凝胶行为。PE 结构的两嵌段共聚物在较高浓度时是否形成凝胶,鲜见文献报道。本文实验结果表明,该类嵌段共聚物在较高浓度,适当温度时可以形成凝胶,它同 EPE 结构的共聚物浓度-温度凝胶相行为比较见图 5。

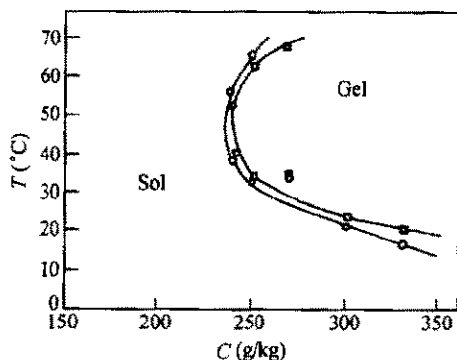


Fig. 5 Sol-gel diagram for EPE ($\square$) and PE ($\circ$) block copolymers

从图中可看出,这两种结构的共聚物水溶液,在浓度高于某临界浓度(称临界凝胶浓度 CGC)时,随着温度升高,在某一温度下形成凝胶,继续升温,在某一较高温度时凝胶溶解。比较两种结构共聚物凝胶相图发现,PE 结构共聚物有较大的凝胶相区,即比起 EPE 结构,PE 结构共聚物水溶液在较低浓度,较低温度就可形成凝胶,而在较高温度下凝胶才发生溶解,似乎 PE 结构更有利于形成凝胶。

出现这种相行为差异的原因是当 EPE 结构和 PE 结构在水溶液中形成胶束时,疏水的 PPO 段组成胶束内核层,亲水的 PEO 段组成胶束外壳层,由于 PE 结构中的 PEO 段较 EPE 结构中的每段为长,在相同条件下,使得 PE 结构聚合物所形成的胶束有较大的流体

力学半径. 根据该类共聚物浓溶液形成凝胶的机制: 当随着浓度的增加或温度的升高, 胶束质点足够的多, 足够的大, 因胶束堆砌而形成凝胶. 因此有较大流体力学半径者将有利于凝胶的形成.

REFERENCES

- 1 Schmolka I R. J Am Oil Chem Soc, 1991, 68: 206 ~ 211
- 2 Chu B. Langmuir, 1995, 11: 414 ~ 421
- 3 Zhou Z, Chu B. Macromolecules, 1994, 27: 2025 ~ 2033
- 4 Linse P. Macromolecules, 1994, 27: 2685 ~ 2693
- 5 Alexandridis P, Zhou D. Langmuir, 1996, 12: 2690 ~ 2700
- 6 Noolandi J, Linse P. Macromolecules, 1996, 29: 5970 ~ 5919
- 7 Zhang Xiaohong(张晓宏), Wu Shikang(吴世康), et al. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 18: 303 ~ 308
- 8 Nivaggioli T, Alexandridis P, Winnik M A. Langmuir, 1995, 11: 730 ~ 737
- 9 Nakashina K, Anzai T, Fujimoto Y. Langmuir, 1994, 10: 658 ~ 661
- 10 Zhang Xiaohong(张晓宏). Doctoral Dissertation in Beijing Institute of Technology. 1996
- 11 Wang Pengfei(汪鹏飞), Doctoral Dissertation in the Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences. 1993

THE BLOCK ARCHITECTURE EFFECT ON THE ASSOCIATION PROPERTIES OF AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS IN AQUEOUS SOLUTION

ZHANG Xiaohong, WU Shikang

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101)

HUANG Pengcheng

(Department of Material Science and Engineering,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract Two kinds of poly (ethylene oxide) and poly (propylene oxide) diblock and triblock copolymers which have the same compositions but different block architecture have been synthesized in this work. The association properties of them were studied by fluorescence methods in aqueous solution. It was found that the copolymers with different block architecture have different properties. The triblock copolymer is easier to form micelles than the diblock copolymer in aqueous solution. But gelation is easier for the diblock copolymer than for the triblock copolymer. The results were explained and discussed preliminarily. .

Key words Amphiphilic block copolymer, Block architecture, Fluorescence probe, Solution properties