

聚甲基丙烯酸甲酯接枝聚氧乙烯共聚物溶液性质的研究*

徐祖顺 易昌凤 程时远

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

封麟先

(浙江大学高分子系 杭州 310027)

吴奇

(香港中文大学化学系 香港)

摘 要 采用核磁共振(NMR)、动态激光光散射(DLS)、透射电子显微镜(TEM)等方法研究了规整性聚甲基丙烯酸甲酯接枝聚氧乙烯共聚物溶液性质,研究表明两亲接枝共聚物在选择性溶剂中可形成球状胶束,溶液的浓度、温度和聚合物结构等因素影响其胶束的大小、形态。

关键词 两亲共聚物, 聚合物溶液, 接枝共聚物, 大分子单体, 性质

两亲聚合物的组成、结构、性质特别是其溶液性质决定了它的特性和应用,研究具有明确结构的两亲接枝共聚物在选择性溶剂中微胶束的形成及其聚集态结构,对于两亲接枝共聚物作为表面活性剂、增容剂、生物医用材料,以及今后研究固体微胶束的结构与性能,均有重要的理论和实际意义^[1~3]。

近年来,人们对两亲聚合物溶液性质越来越感兴趣^[4],大量的文献报道了两亲嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化行为^[5,6],而对于结构明确的两亲接枝共聚物的溶液性质,特别是其微胶束形成的研究尚不多见^[7]。研究两亲聚合物溶液性质的方法有许多,有多种方法可以了解胶束的形成、胶束在溶液中的形态及大小、临界胶束化浓度(CMC)等^[4]。本工作主要采用核磁共振(¹H-NMR)、透射电子显微镜(TEM)、动态激光光散射(DLS)以及粘度法研究了结构明确的聚甲基丙烯酸甲酯接枝聚氧乙烯(PMMA-*g*-PEO)共聚物在选择性溶剂中微胶束的形成,胶束的形态结构和大小等,对影响胶束的形成、胶束的大小的因素进行了考察。

1 实验部分

1.1 聚氧乙烯(PEO)大分子单体的合成

PEO大分子单体的制备过程按文献[8]所述方法进行,其数均分子量用VPO法测定。

1.2 两亲接枝共聚物(PMMA-*g*-PEO)的制备

在N₂的保护下,将已纯化的PEO大单体、甲基丙烯酸甲酯、偶氮二异丁腈和已除水的甲苯按一定的比例加入四口反应烧瓶中,于64℃进行自由基聚合,粗产物先用乙醚/丙酮(5/2体积比)抽提3次以上除去少量PMMA均聚物;然后用水浸洗5次以除去少量未反应的大分子单体及其均聚物。纯净物以四氢呋喃为溶剂用Waters-208型GPC仪测其分子量和分离纯化情况(用标准聚苯乙烯作标样;当GPC谱图为单峰时,认为分离纯化完全)。用JNM-FX 90Q型核磁共振仪测其核磁共振谱,并由此确定两亲接枝共聚物中PEO含量,结果如表1所示。

Table 1 The characterization of PMMA-*g*-PEO amphiphilic graft copolymers

Sample	PEO $\bar{M}_n$	PMMA- <i>g</i> -PEO $\bar{M}_n$	PMMA- <i>g</i> -PEO $\bar{M}_w$	PMMA- <i>g</i> -PEO $\bar{M}_w/\bar{M}_n$
M-6	1020	6980	12640	1.81
M-9	3915	8470	19220	2.26

1.3 两亲接枝共聚物溶液性质的研究

1.3.1 核磁共振法(¹H-NMR) 将两亲接枝共聚物PMAM-*g*-PEO分别溶于CDCl₃、D₂O和氘代甲苯中,于32℃时在JNM-FX 90Q型核磁共振仪上测其核磁共振谱,由于两亲接枝共聚物主链和支链不同,在不同的溶剂中所呈现的状态不一样,从而产生峰强和峰形的变化,据此关联两亲接

枝共聚物在不同溶剂中的聚集态结构.

1.3.2 透射电子显微镜法(TEM) 将两亲接枝共聚物 PMMA-*g*-PEO 溶于选择性溶剂中配成溶液,在室温下分别滴在铜网上,然后快速干燥并用磷钨酸染色,再用 JEM-100SX 型透射电子显微镜直接观察其聚集态结构.

1.3.3 动态激光光散射法 仪器为 Brookhaven 仪器公司的 BI-9000 型动态激光光散射仪,氩离子激光光源,波长为 514nm,数据经 Contin 方法分析处理.

1.3.4 粘度测定法 在带有搅拌和加热装置的恒温水槽中,用内径为 0.3mm 的毛细管粘度计测定两亲接枝共聚物稀溶液的粘度,测定时浓度变化范围为 0.04g/mL~0.0025g/mL,采用先配置 0.04g/mL 的甲苯溶液,然后直接在毛细管粘度计中逐步稀释的方法进行, η_{sp}/c 按下式计算:

$$\eta_{sp}/c = (t_2 - t_1)/(t_1 \times c)$$

其中 t_2 为溶液流出的时间; t_1 为溶剂流出的时间; c 为溶液的浓度(g/mL); η_{sp}/c 为比浓粘度(mL/g).

2 结果与讨论

2.1 核磁共振($^1\text{H-NMR}$)行为

图 1 中(a)、(b)、(c)分别为 PMMA-*g*-PEO 接枝共聚物样品 M-6 在 CDCl_3 、氘代甲苯和 D_2O 中的核磁共振谱图,基于 PMMA-*g*-PEO 分子的

结构中具有亲油链段 $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-)$ 和亲水链段

$-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$, 我们认为在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, $\delta = 3.60$ 的峰是 $-\text{OCH}_3$

中质子峰, $\delta = 3.63$ 的峰是 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 中质子峰,而 $\delta = 0.8 \sim 1$ 的峰是 $-\text{CH}_3$ 质子峰, $\delta = 1.9$ 附近的峰是共聚物主链上亚甲基的质子峰,则前两者的峰强之和反映的是亲水链上质子峰强,而后两者峰强之和则反映了疏水链上质子峰强.对于 PMMA-*g*-PEO 样品 M-6 而言,在 CDCl_3 、 D_2O 和氘代甲苯中亲水性链上质子峰强和疏水性链上质子峰强之比分别为 $8.9/7.9 = 1.13$; $13/0.4 = 32.50$ 和 $10.9/11.1 = 0.98$.

有趣的是在 CDCl_3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中,存在着亲油性链段的质子峰和亲水性链段的质子峰,但在 D_2O 中主要是亲水链段的质子峰,亲油性链段

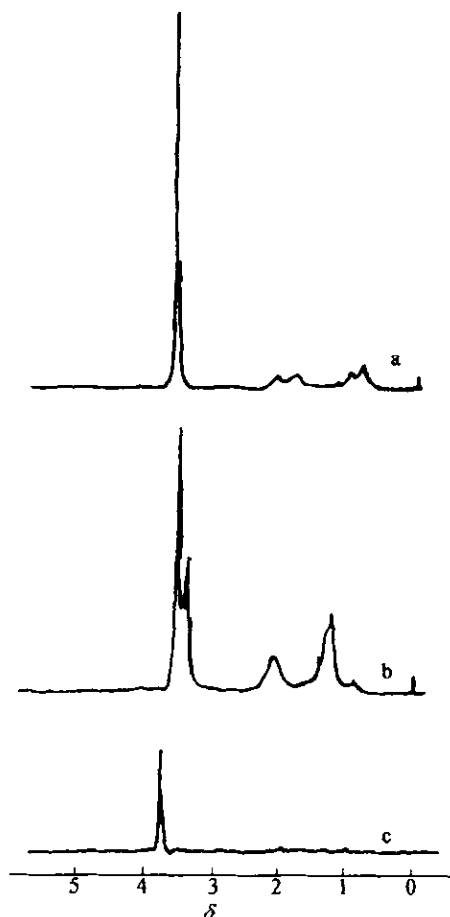


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PMMA-*g*-PEO copolymer in (a) CDCl_3 , (b) C_7D_8 , and (c) D_2O

的质子峰几乎不见,而在氘代甲苯中,亲水性链段的质子峰强相对减弱,但峰形变宽,亲油性链段质子峰相对增强,这种现象可能是两亲接枝共聚物 PMMA-*g*-PEO 具有表面活性,在水中形成胶束,在氘代甲苯中形成反相胶束,而在 CDCl_3 中以伸展的聚合物分子状态溶解^[9].

在 CDCl_3 中,由于溶剂对两亲接枝共聚物的亲油性主链和亲水性支链都能较好地溶解(相对而言).即认为 CDCl_3 对 PMMA-*g*-PEO 不是选择性溶剂,则两亲聚合物 PMMA-*g*-PEO 在 CDCl_3 中以单分子的状态存在.在 D_2O 中,亲水性支链易溶于 D_2O ,而亲油性主链难溶于 D_2O 中,则 D_2O 对 PMMA-*g*-PEO 来说是选择性溶剂,难溶的 PMMA 主链相互聚结在一起而形成胶束的核,而易溶的 PEO 支链包围在外层形成胶束的壳;以致从峰强上看亲水性链上质子峰强与亲油性链上质子峰强之比(32.50)远远地大于 CDCl_3 中的 1.13,从峰形来看,几乎显示不出亲油性主

链上质子的峰。

当样品溶于氘代甲苯中时,由于亲油性主链 $\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)-)}$ 组分易溶于氘代甲苯中,而亲水性支链 $\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{-)}$ 组分难溶于氘代甲苯中,则 PMMA-g-PEO 在氘代甲苯中聚集形成以 PEO 支

链为核,以主链 $\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)-)}$ 为壳的反相胶束。比较 PMMA-g-PEO 在氘代甲苯和 CDCl_3 中亲水

性链上质子峰强与亲油性链上质子峰强之比,显然 $0.98 < 1.13$,进一步说明由于亲水性链较难溶于甲苯中,形成以支链 PEO 为核的胶束,而使亲水性链上质子峰强相对减弱;形成反相胶束核的 PEO 部分相互作用增强,导致亲水性链上质子峰形变宽。

根据 PMMA-g-PEO 在不同溶剂中的 $^1\text{H-NMR}$ 行为和上述分析,我们认为两亲接枝共聚物在不同溶剂中存在不同的形态结构,可能的结构模型,如图 2 所示。

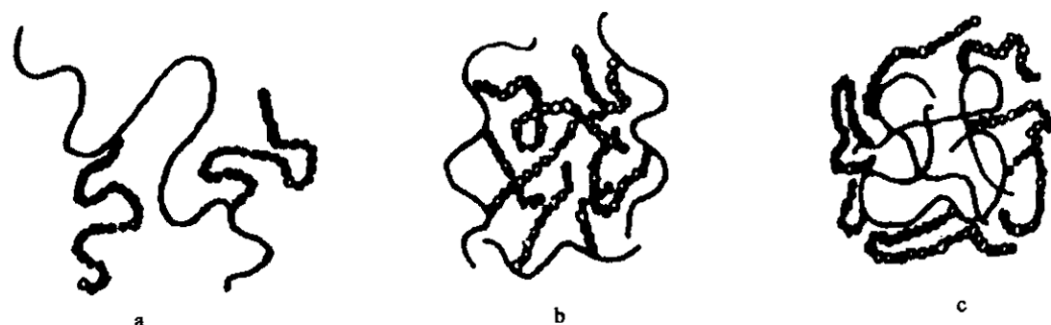


Fig. 2 Models of amphiphilic graft copolymer PMMA-g-PEO

(a) A stretched conformation in CDCl_3

(b) A reversed-micelle in C_7D_8

(c) A micelle in D_2O

○: Ethylene oxide unit; —: MMA unit

2.2 透射电子显微镜(TEM)法研究

通过电子显微镜技术可以直接地观察聚合物溶液中的聚集态结构形态^[10],为此我们将不同浓度的 PMMA-g-PEO 接枝共聚物的甲苯溶液分别取极少量滴入铜网上并快速干燥,然后通过 TEM 技术直接观察并拍照,如图 3 即为 PMMA-g-PEO 接枝共聚物样品 M-6 在不同浓度的甲苯溶液时的 TEM 照片。

从图 3 中可知,PMMA-g-PEO 在甲苯溶液中,可形成反相胶束,随着两亲接枝共聚物浓度的增大,胶束粒径逐渐增大。在浓度较稀(图 3a)时,几乎观察不到胶束,浓度增大到 0.002g/mL (图 3b)时,则可观察到较为规则的球形胶束,此现象比较直观地说明了两亲接枝共聚物 PMMA-g-PEO 在选择性溶剂甲苯中,随着浓度的增大,分子之间相互聚集形成胶束,且胶束的形态发生变化。两亲接枝共聚物 PMMA-g-PEO 除了在甲苯中可以形成胶束外,在水中也可以形成胶束,如图 4 为 PMMA-g-PEO 水溶液时的 TEM 照片。

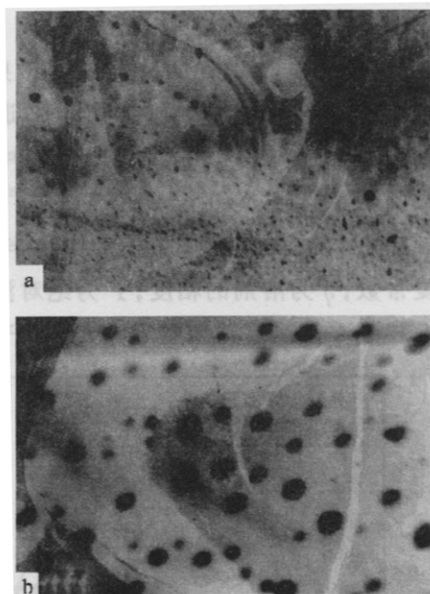


Fig. 3 TEM photographs of the reversed-micelles prepared from PMMA-g-PEO (sample M-6) with different concentration solution

Solvent: toluene; Magnifying object 2×10^4

a) $2 \times 10^{-4}\text{g/mL}$; b) $2 \times 10^{-3}\text{g/mL}$

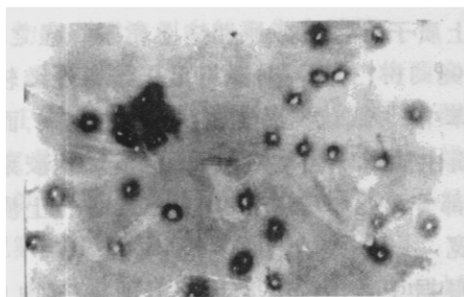


Fig. 4 TEM photograph of the micelles prepared from PMMA-g-PEO (sample M-6) aqueous solution (magnifying object 2×10^4)

从图 4 可见,在水中形成胶束的形态与结构不同于在甲苯的胶束,形成的胶束似有中空状结构,说明两亲接枝共聚物在水中形成以 PPMA 为核,以 PEO 为壳的胶束。

2.3 激光光散射研究

动态激光光散射(DLS)是研究聚合物胶束溶液的有效方法之一^[11],对符合高斯分布的光场,归一化的一级和二级相关函数 $g^{(1)}(\tau)$ 和 $g^{(2)}(\tau)$ 有下列关系^[12]:

$$g^{(2)}(\tau) = A(1 + b |g^{(1)}(\tau)|^2) \quad (1)$$

式中 A 是基线, b 是仪器常数,也称空间相干因子,对一个较小分散的粒子稀溶液而言,存在:

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-q^2 D \tau) \quad (2)$$

$$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (3)$$

式中 D 是扩散系数, λ 是光的波长, θ 是散射角。

根据 Stokes-Einstein 方程(4)可以知道流体力学半径(R_h)。

$$D = KT/6\pi\eta R_h \quad (4)$$

式中 R_h 为流体力学半径,等效于胶束的半径; K 为波兹曼常数; η 为溶剂的粘度; T 为绝对温度。

图 5 和图 6 是接枝共聚物 PMMA-g-PEO 甲

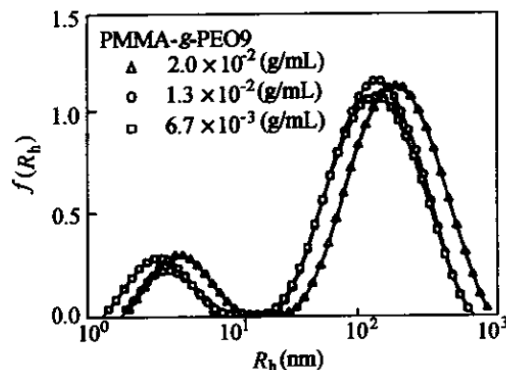


Fig. 5 Concentration dependence of the hydrodynamic radius distribution of PMMA-g-PEO (sample M-9) in toluene

苯溶液在不同浓度和不同温度条件下的动态激光光散射研究结果。从图中可知, PMMA-g-PEO 在甲苯中确实存在微胶束的结构。图中小峰(R_h 4~5nm)代表单分子胶束的存在,大峰(R_h 100~120nm)代表多分子胶束的存在。图 5 表明随着溶液浓度的增加,胶束的峰变高、增大,说明胶束的数目增加,胶束半径增大。图 6 表明随着温度的升高,胶束的半径变小,分散度变小,说明胶束发生部分解离,且胶束大小趋于均一化。

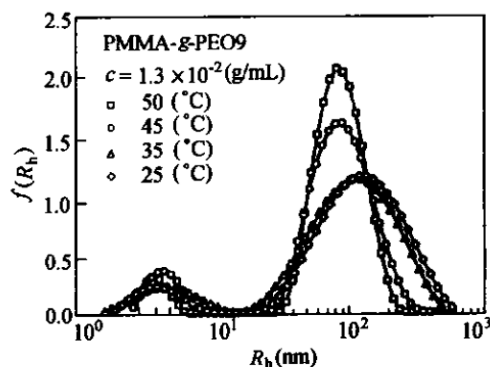


Fig. 6 Temperature dependence of the hydrodynamic radius distribution of PMMA-g-PEO (sample M-9) in toluene

2.4 粘度测定法研究

图 7 所示的是 PMMA-g-PEO 高分子稀溶液典型 η_{sp}/c 与浓度的关系曲线。从图中可见 PMMA-g-PEO 高分子稀溶液的比浓粘度随着浓度的增大有一个增大、减小、再增大、稍微减小后又增大的过程。显然,这种比浓粘度随浓度的变化类似于低分子表面活性剂^[13],反映出两亲接枝共聚物 PMMA-g-PEO 在不同的浓度时存在着不同的聚集态结构。

我们知道,比浓粘度表示了每个粒子的粘度贡献。在浓度较稀时, PMMA-g-PEO 共聚物以分

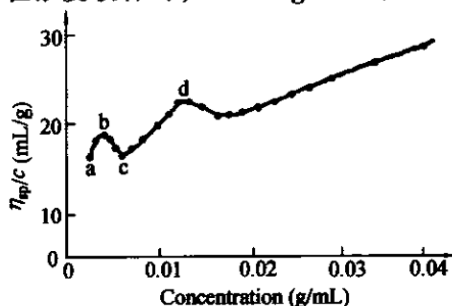
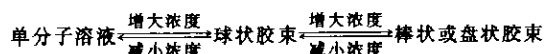


Fig. 7 The η_{sp}/c versus concentration for PMMA-g-PEO graft copolymer
Sample: M-9; Solvent: toluene; $T = 20^\circ\text{C}$

子的状态存在,分子中 PMMA 部分被甲苯所溶剂化.随着浓度的增大,分子之间粘滞阻力也随之增大.因而当浓度由 $a \rightarrow b$ 时,比浓粘度也随之增大,至 b 点达最大值. b 点后继续增大浓度,比浓粘度反而减小,类似于低分子表面活性剂^[13],可认为是形成了胶束之故.此时不同分子间 PEO 组分相互聚集成胶束的核,而 PMMA 部分形成胶束的壳.由于比浓粘度与胶束的流体力学体积成正比,与它的重量成反比,当 η_{sp}/c 随浓度的增大而减小时,表明随着接枝共聚物浓度的增大,胶束重量的增大超过了其流体力学体积的增大,为形成多分子胶束的典型特征^[14],所以当溶液的浓度由 b 向 c 增大时,随着分子中胶束化的比例增加,

比浓粘度也越来越小.浓度继续增大,形成胶束数目增多,胶束半径增大,则胶束之间的距离减小,导致胶束之间作用增强,内粘滞力增大,因而比浓粘度也随之增大,至 d 点后由于球状胶束之间更强烈的相互作用而导致胶束的形态发生了变化,可能转变成棒状或盘状胶束,表现在比浓粘度随浓度的增大有一小的减小后又继续增大.相似的变化趋势 Kodama^[15]在研究低分子表面活性剂的溶液性质时也曾观察到.

综上所述,我们可以用以下一个简单的式子来表示浓度对 PMMA- g -PEO 接枝共聚物溶液性质的影响:



REFERENCES

- 1 Baines F L, Dionsio S, Billingham N C. *Macromolecules*, 1996, 29: 3096 ~ 3112
- 2 Rempp P F. *Adv Polym Sci*, 1984, 58: 1 ~ 53
- 3 Wesslen B. *Biomaterials*, 1994, 15: 278 ~ 284
- 4 Xu Zushun(徐祖顺), Feng Linxian(封麟先), Cheng Shiyuan(程时远). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1998, 14(4): 1 ~ 4
- 5 Zhou Z, Chu B, Peiffer D G. *Macromolecules*, 1993, 26: 1876 ~ 1883
- 6 Nguyen D, Williams C E, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1994, 27: 5090 ~ 5093
- 7 Yanhui M, Ti C, Webber S E. *Macromolecules*, 1998, 31: 1773 ~ 1778
- 8 Qiu Yongxing(邱永兴), Yu Xiaojie(俞小洁), Feng Linxin(封麟先). *Chinese Journal of Polymer Science(高分子科学)*, 1993, 11(1): 67 ~ 75
- 9 Kobayashi S. *J of Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1992, 30: 1489 ~ 1494
- 10 Eckert A R, Webber S E. *Macromolecules*, 1996, 29: 560 ~ 567
- 11 Cogan A, Gast A P. *Macromolecules*, 1990, 23: 745 ~ 753
- 12 Zuo Ju. *Laser Light Scattering Basic Principles and Application in Polymer Science*. Henan: Science and Technology Press, 1994. 212 ~ 242
- 13 Zana R. *Surfactant Solutions New Methods of Investigation*. New York and Basel: Marcel Dekker Inc, 1987. 193 ~ 220
- 14 Papanagopoulos D, Dondos A. *Eur Polym J*, 1995, 31(10): 977 ~ 980
- 15 Kodama M, Mima M. *Bull Chem Soc Jap*, 1972, 45: 2265 ~ 2269

STUDY ON SOLUTION PROPERTIES OF AMPHIPHILIC GRAFT COPOLYMER PMMA-g-PEO

XU Zushun, YI Changfeng, CHENG Shiyuan

(*College of Chemistry and Materials, Hubei University, Wuhan 430062*)

FENG Linxian

(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

WU Chi

(*Department of Chemistry, The Chinese University of Hongkong, Hongkong*)

Abstract The micellization of amphiphilic graft copolymer PMMA-g-PEO in selective solvents has been examined by means of NMR, TEM, DLS and viscometry. It has been found that the amphiphilic graft copolymer has a strong surfactant activity; in chloroform, the copolymer is dissolved in a stretched polymer conformation; however, the graft copolymer forms a reversed-micelle in selective solvent toluene and a micelle in water. Micelle formation of PMMA-g-PEO in selective solvents is strongly dependent on concentration, temperature, polymer structure etc. . Moreover, it has been found that the reversed-micelles are of a spherical structure in shape, the diameter of the reversed-micelles is increased with increasing the concentration of amphiphilic graft copolymer PMMA-g-PEO in selective solvent toluene, the hydrophilic graft chains PEO can form a dense coil through hydrophilic interactions, with the hydrophobic backbone facing outwards forming a hydrophobic shell.

Key words Amphiphilic copolymer, Solution of polymer, Graft copolymer, Macromonomer, Property