

# 嵌段-接枝共聚物 SEPG 与 PS(OH) 之间的氢键络合导致胶束化的研究

潘全名 刘世勇 谢静薇 江明

(复旦大学高分子科学系, 教育部聚合物分子工程重点实验室, 上海 200433)

**摘要** 利用原子转移自由基聚合反应合成了以聚苯乙烯-*b*-聚(乙烯-*co*-丙烯) (SEP) 为主链、无规分布且数目可控的聚甲基丙烯酸酯 (PEMA) 为支链的嵌段接枝共聚物 SEPG。发现在甲苯中因支链 PEMA 与聚(苯乙烯-*co*-对六氟羟丙基- $\alpha$ -甲基苯乙烯) [简称 PS(OH)] 的氢键络合作用和 EP 嵌段的溶解作用导致了聚集体的胶束化。研究了胶束的尺寸及其分布对 PS(OH) 中羟基含量和共混物组成的依赖性。

**关键词** 氢键; 络合; 胶束化

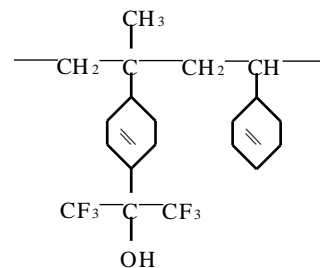
中图分类号 O 631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)11-1751-05

由于氢键等特殊相互作用的引入可使本来不相容的高分子共混体系变得相容, 并随着相互作用的增强进而导致络合, 本课题组对这一现象进行了广泛深入的研究<sup>[1]</sup>。对聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) / PS(OH) 和 PEMA / 聚(苯乙烯-*co*-4-乙烯基苯酚) (STVPh) 等体系的溶液研究发现, 通过增强氢键作用密度, 大分子孤立线团转变为络合聚集体<sup>[1-4]</sup>。在溶液中, 这种氢键大分子络合物因不溶而沉淀出来。我们近来的研究发现<sup>[5]</sup>, 在 AB 嵌段共聚物和聚合物 C 的溶液共混物中, 若 A 和 C 间可以形成氢键络合物, 它们并不会沉淀出来, 原因是可溶的 B 嵌段的存在形成了稳定的高分子胶束。我们将这一现象称之为络合诱导胶束化 (complexation-induced micellization)。

本文利用原子转移自由基聚合反应 (ATRP)<sup>[6,7]</sup>, 在两嵌段聚合物 SEP 中的 PS 嵌段上, 接枝链数可控且基本等长的 PEMA 支链, 形成一种具有特殊链构造的嵌段-接枝共聚物 SEPG。参考文献[8]合成不同羟基含量的 PS(OH) (结构式见 Scheme 1), 研究 SEPG 上的 PEMA 接枝链与 PS(OH) 的络合作用。结果表明, 当羟基含量大于一定数值时, 接枝在 SEP 主链上的 PEMA 支链



Scheme 1 The schematic illustration of PS(OH)

与均聚物 PEMA 一样, 同样能与含有强质子给体的聚合物 PS(OH) 产生络合作用, 在甲苯中形成聚集体。所不同的是形成的聚集体因 EP 链的存在, 能在甲苯中以胶束形式稳定存在而不产生沉淀。

## 1 实验部分

### 1.1 嵌段接枝共聚物 SEPG 的合成

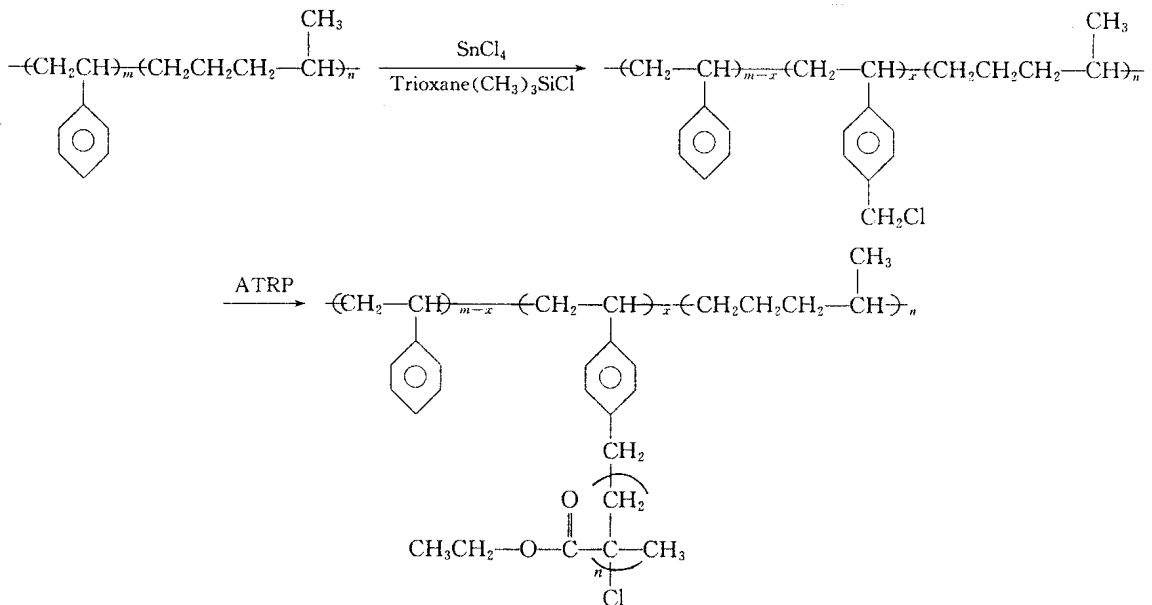
SEPG 参照文献[7, 9]方法合成。SEP (Shell 公司产品, Kraton147),  $M_w = 1.3 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.09$ , PS 嵌段质量分数为 29.0%。由于商业 SEP 中 EP 嵌段含有少量残留双键, 为了避免氯甲基化时 SEP 发生交联或降解反应, 首先对其进行饱和氢化。然后在 PS 嵌段上引入含量可控的氯甲基。氯甲基含量从核磁共振氢谱计算得到, 约占 PS 嵌段的 6.4%。将氯甲基化的 SEP 作为大分子引发剂, 采用 CuCl/联二吡啶 (2,2'-bipy) 催化体系, 引发原子转移自由基聚合反应, 在 110 °C 下反应, 得到长度可控、分子量分布狭窄的嵌段接枝共聚物。产物用甲醇/水 (体积比为 1:1) 混合溶剂沉淀出来后, 经四

收稿日期: 2000-02-24

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 59773023) 和攀登计划“高分子凝聚态物理基本问题”项目资助

联系人简介: 谢静薇 (1940 年出生), 女, 教授, 主要从事多组分聚合物的相容性的研究

氢味喃/甲醇体系纯化, 再用乙腈抽提 24 h, 真空干燥 分子量用 GPC 测定, 以单分散的聚苯乙烯作



为标样 链结构用  $^1\text{H NMR}$ , FTIR, DSC 表征 合成路线如下: 1.2 PS(OH) 的合成

含羟基单体对-六氟羟丙基- $\alpha$ -甲基苯乙烯(HFMS)由对氯苯乙烯与六氟丙酮经格氏反应后水解得到 再与苯乙烯在 60 时由 A/BN 引发, 经自由基聚合得到无规共聚物 PS(OH). 产物用石油醚沉淀, 经  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /石油醚体系纯化后真空干燥 通过改变共聚配比, 可得到不同羟基含量的 PS(OH)-Z, 其中 Z 系含羟基单元的摩尔分数 由氟元素分析测定 PS(OH) 的羟基含量非常接近于共聚的原料配比 其分子量通过 GPC 测定, 使用单分散的聚苯乙烯作为标样

### 1.3 共混物的制备

将一定量的 SEPG 和 PS(OH) 分别溶解在甲苯中, 经过  $0.5\ \mu\text{m}$  滤膜过滤除尘后, 在室温下按不同的比率混合即得

### 1.4 表 征

1.4.1 粘度测试 共混物的粘度测试在乌氏粘度计中进行, 温度恒定在  $(25.00 \pm 0.05)$  . 共混物的总浓度为  $2.0 \times 10^{-3}\ \text{g/mL}$ .

1.4.2 激光光散射测试 光散射测试在 ALV-5000 型激光光散射仪上进行的 光源为 ADLAS DPY425 II 型固态激光器, 入射波长为 532 nm, 功率为 400 mW. 测量在散射角为  $15^\circ$  室温为  $(25 \pm 0.1)$  下进行

用稀释法配制  $1.0 \times 10^{-3}\ \text{g/mL}$  的 PS(OH) 与 SEPG 的甲苯溶液, 先将一定量经  $0.5\ \mu\text{m}$  微孔膜过滤除尘的某一溶液加入到散射池中, 在振摇下, 逐滴加入除尘的另一溶液 滴完后再振摇约 1 min, 保持体系中高分子总浓度为  $1.0 \times 10^{-3}\ \text{g/mL}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 嵌段接枝共聚物 SEPG 和 PS(OH) 的表征

聚合物的表征结果见表 1

Table 1 The characterization data of SEPG and PS(OH)

Samples	SEPG1	SEPG2	PS(OH)-3	PS(OH)-8	PS(OH)-20	PS(OH)-32
$M_n$	$4.37 \times 10^5$	$6.55 \times 10^5$	$3.81 \times 10^4$	$3.34 \times 10^4$	$2.18 \times 10^4$	$1.33 \times 10^4$
$M_w/M_n$	1.15	1.19	1.52	1.40	1.44	1.52

根据 SEP 的分子量 ( $1.7 \times 10^5$ ) 和 PS 嵌段在 SEP 的质量分数 (29%) 计算出接枝共聚产物 SEPG1 和 SEPG2 中 PS 嵌段的质量分数分别为 8.6% 和 5.8%. 由于氯甲基基团是通过化学改性引入的, 它在 PS 嵌段上呈无规分布 氯甲基化程度经  $^1\text{H NMR}$  谱测定, 它在 PS 嵌段中占的物质的量的分数是

6.4%。若氯甲基全部引发反应, 接枝链数目应约为 23。由此可以计算出 SEPG1 和 SEPG2 中的 PEMA 接枝链的分子量分别为  $1.05 \times 10^4$  和  $2.11 \times 10^4$ , 前者是后者的二分之一。同时 PS(OH) 中羟基也是无规分布的

## 2.2 粘度及动态激光散射测试结果

本研究组过去对 PS(OH)/PMMA, STV Ph/PEMA 等络合行为的研究表明, 高分子链间氢键作用达到一定程度后, 高分子链从孤立的无规链团转变到链间配对的状态。此时, 在激光光散射实验中表现为高分子链团流体力学半径增大, 聚集数增加及分布变窄等, 同时伴随着体系比浓粘度的急剧降低。因而共混物比浓粘度随组成的变化常用来检测组成聚合物之间的络合作用。

图 1 及图 2 分别是 SEPG1 和 SEPG2 与不同羟基含量的 PS(OH) 共混物在甲苯中的比浓粘度随组成变化曲线, 共混时保持总浓度不变。可以看到, SEPG2 与 PS(OH)-3 共混后其比浓粘度在全组成范围内符合加和规则。

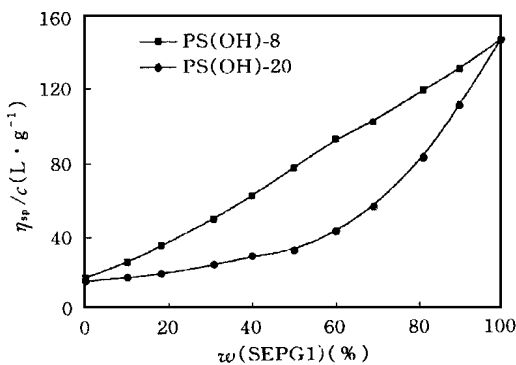


Fig 1 Reduced viscosity of SEPG1/PS(OH) blends in toluene as a function of the weight fraction of SEPG1

The concentration of polymers is  $2.0 \times 10^{-3}$  g/mL.

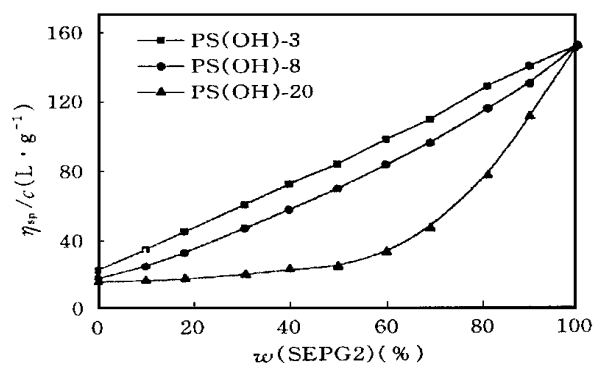


Fig 2 Reduced viscosity of SEPG2/PS(OH) blends in toluene as a function of the weight fraction of SEPG2

The concentration of polymers is  $2.0 \times 10^{-3}$  g/mL.

PS(OH) 中羟基摩尔分数增加到 8% 时, 共混物的比浓粘度略偏离加和值有所下降。当羟基摩尔分数增加到 20% 时, 共混物的比浓粘度明显偏离加和值, 表明 SEPG2 中的 PEMA 与 PS(OH) 之间由于氢键密度的增加而导致了络合。SEPG1 与 PS(OH) 之间显示了相同的规律。SEPG1/PS(OH)-8 的比浓粘度随组成加和规律只有很小的负偏差, 而 SEPG1/PS(OH)-20 呈现了很明显的负偏差, 表明对于前者, 粘度尚不能明确的探测到络合作用, 而后者则明显形成了络合物。

动态激光光散射是研究高分子络合的有效手段之一。图 3 是 SEPG1 与 PS(OH) 的共混物(质量比为 50/50)在甲苯溶液中的流体力学半径分布图。聚合物总质量浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  g/mL, 散射角为  $15^\circ$ 。需要说明的是, 由于 PEMA 在甲苯中的折光系数增量 ( $dn/dc$ ) 非常微弱(约为  $0.006$  mL/g), 仅为在 SEPG 的  $dn/dc$  中占主导地位的 PS 组分( $dn/dc$  值约为  $0.1$  mL/g)<sup>[10]</sup> 的 6%, 而 PS 嵌段在整个共聚物中含量在 10% 以下, 故 SEPG 的光散射信号非常弱, 因而在图 3 中没有标出。从图 3 中可以看到, SEPG1 分别与 PS(OH)-8, PS(OH)-20, PS(OH)-32 所形成的共混物的流体力学半径都较它们各自的纯组分增加了一个数量级以上。这表明, 由于 SEPG 中的 PEMA 接枝链和 PS(OH) 发生络合作用, 高分子链间发生了聚集。同时随着 PS(OH) 中羟基含量的增加, 聚集体流体力学半径的分布向小尺寸方向移动,

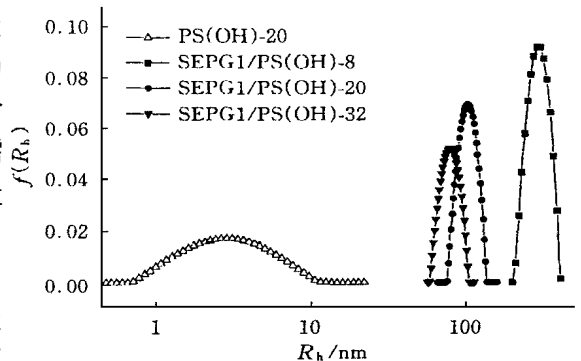


Fig 3 Hydrodynamic radius distribution  $f(R_h)$  of PS(OH) and the blends of PS(OH)/SEPG1 (50/50 in mass ratio) in toluene

The total concentration of polymer is  $1.0 \times 10^{-3}$  g/mL. The scattering angle is  $15^\circ$ .

对这个现象, 我们结合下面报道的静态激光光散射的现象可得到很好的理解

上述粘度和动态光散射实验的结果表明, 位于 SEPG 中的接枝链 PEMA 同样能够和 PS(OH) 由氢键相互作用而发生络合

应该指出, 与我们以前报道的 PMMA/PS(OH) 和 PEMA/STV Ph 等体系不同, SEPG 中 PEMA 与 PS(OH) 在甲苯中的络合作用并没有产生沉淀, 溶液甚至能长时间内保持澄清透明 这说明 SEPG/PS(OH) 络合物聚集体是可以稳定存在于甲苯中 这是由于在 SEPG 中, 虽然支链上的 PEMA 与 PS(OH) 因络合作用进行链间贯穿或配对, 而变得不溶于甲苯, 而主链 SEP 在甲苯中是可溶的 因此甲苯实际上成为 SEPG/PS(OH) 所形成络合物的选择性溶剂 正如嵌段共聚物在选择性溶剂中能够产生胶束化现象<sup>[11]</sup>, 在这里, 络合聚集体也发生胶束化 发生胶束化的主要原因是甲苯对于络合聚集体的不同部分的溶解性不同, 即具有选择性: 可溶性的主链 SEP 在络合聚集体的外围形成稳定的结构层, 从而使不溶的 PEMA 嵌段和 PS(OH) 的聚集体在甲苯中能够稳定存在, 而没有沉淀出来 我们称这个过程为“络合诱导胶束化” 同样, 由于这样的一个稳定层的存在也使整个体系的比浓粘度减小的程度有限, 而是始终介于两纯组分的比浓粘度之间, 这与一般的共混络合物如 PMMA/PS(OH) 体系不同 在 SEPG1/PS(OH)-8 的情况, 其比浓粘度虽只有很小的负偏差(图 1), 但动态光散射的结果明确显示了其络合体的存在(图 3).

### 2.3 静态光散射测试结果

图 4 显示了由 SEPG1/PS(OH)-20(质量比为 1 系 在整个观察的散射角范围内, 所得到的流体力学半径几乎相同 这表明其胶束有着近似球形的形态 表 2 中列出了由动态光散射所得胶束的流体力学半径  $R_h$ , 由静态光散射得到的表观分子量  $M_w$ , 分布宽度指数  $\mu_2/\Gamma^2$  及由此计算得到的聚集数 (aggregation number) 和胶束的密度 ( $d$ ).

随着 PS(OH) 中羟基含量的增加, 即 PEMA 和 PS(OH) 嵌段间作用的增强, 每个胶束中包含的 SEPG 和 PS(OH) 的链的数目明显增加, 即表观分子量和聚集数增加 但胶束的体积则明显减少 这是由于随着氢键密度的增加, PS(OH) 和 PEMA 结合得更为紧密, 形成致密的胶束核, 即密度增加的缘故 这一变化规律和我们报道的 PS-b-PMMA/PS(OH) 体系的胶束化行为<sup>[15]</sup>的结果完全一致

1) 所得到的胶束的流体力学半径对散射角的关系

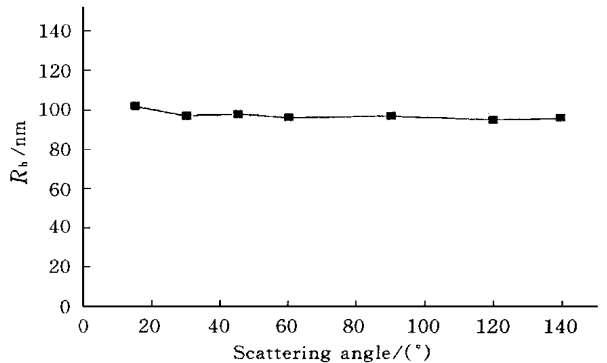


Fig 4 Dependence of hydrodynamic radius distribution on detection angle of SEPG1/PS(OH)-20 (1:1, mass ratio) complex micelles

The total concentration is  $1.0 \times 10^{-3}$  g/mL.

Table 2 Summary of dynamic and static LLS results of the complexation induced micelles SEPG/PS(OH) (1:1 in mass ratio) in solutions with total polymer mass concentration of  $1.0 \times 10^{-3}$  g/mL

PS(OH)	$R_h$ /nm	$M_w^{*}$ SEPG	Aggregation number		$\mu_2/\Gamma^2$	$d/(g \cdot cm^3)$
			PS(OH)	SEPG1		
PS(OH)-8	295	$3.62 \times 10^7$	390	36	0.13	$5.59 \times 10^{-4}$
PS(OH)-20	103	$4.72 \times 10^7$	750	47	0.06	0.017
PS(OH)-32	80	$5.9 \times 10^7$	1460	60	0.07	0.046

\*  $M_w^{*}$  SEPG is obtained from  $M_w^{*}$  PS, see reference[5] for details

总之, 本文通过粘度和动态及静态光散射的研究证实, 对于具有复杂链结构的嵌段接枝共聚物 SEPG 和 PS(OH), 通过 PEMA 和 PS(OH) 间的络合作用和 EP 嵌段的溶解作用, 可以实现络合诱导胶束化, 在甲苯中形成稳定的尺寸 ( $10^1 \sim 10^2$  nm) 的胶束

激光光散射试验在中国科学技术大学化学物理系吴奇教授实验室完成, 谨此向吴奇教授表示衷心的感谢

## 参 考 文 献

- 1 Jiang M. , Xiang M. L. , Zhou H. . Adv. Poly. Sci [J], 1999, **146**: 121—196
- 2 Jiang M. , Qiu X. , Liu W. *et al* . Macromolecules[J], 1995, **28**: 730—738
- 3 Xiang M. L. , Jiang M. , Zhang Y. B. *et al* . Macromolecules[J], 1997, **30**: 5 339—5 344
- 4 QIU Xing-Ping (邱星屏), JIANG Ming (江 明). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1993, **14** (11): 1 625—1 626
- 5 Liu S. Y. , Zhu H. , Zhao H. Y. *et al* . Langmuir[J], 2000, **16**: 3 712—3 717
- 6 Wang J. S. , Matysjaszewski K. . J. Am. Chem. Sci [J], 1995, **117**: 5 614—5 615
- 7 Pan Q. M. , Liu S. Y. , Xie J. W. *et al* . J. Polym. Sci : Polym. Chemistry[J], 1999, **37**: 2 699—2 702
- 8 Jiang M. , Cao X. Y. , Chen W. J. *et al* . Macromol Chem. : Macromol Symp. [J], 1990, **38**: 161—172
- 9 SHEN Zhong (沈 重), ZHANG Yan (张 炎), XIE Jing-Wei (谢静薇) *et al* . Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1999, **20** (5): 827—829
- 10 Brandrup J. , Immergut E. H. . Polymer Handbook[M], Third Edition, VII424, London: Wiley Interscience Publication, 1989
- 11 Zhang L. , Eisenberg. J. Am. Chem. Soc [J], 1996, **118**: 3 168—3 181

## Studies on Complexation-induced Micellization of Block-graft Copolymer SEPG and PS(OH)

PAN Quan-Ming, LU Shi-Yong, XIE Jing-Wei\*, JIANG Ming

(Department of Macromolecular Science and Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** The complexation in toluene between SEPG, which was prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) with a block-graft architecture, and PS(OH) via hydrogen-bonding was investigated by viscometry and laser light scattering (LLS). In the process of complexation the soluble complex micelles were formed. The viscosity measurements confirm the stable micellization based on hydrogen-bonding. The LLS results revealed the dependence of the size and its distribution of the complex micelles on both hydroxyl content in PS(OH) and blend composition.

**Keywords** Hydrogen-bonding; Complexation; Micellization

(Ed : H, L)

### 《Chemical Research in Chinese Universities》征稿启事

《Chemical Research in Chinese Universities》(高等学校化学研究, 英文版)是中华人民共和国教育部主办的化学学科综合性学术刊物,以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请 70 位学术造诣精深的化学家组成学术阵容强大的编委会,其中两院院士占 47%,由国内外著名的理论化学家唐敖庆教授任主编。

本刊以“新、快、高”为办刊特色,刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”等项目成果文章达 65% 以上。刊文已被美国科技情报所 (ISI) 的数据库和《SCI Expanded》《SCI Search》《Research Alert》《CC 1》和《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录,还被《中国化工文摘》、美国《化学文摘》(C.A.)、美国《E.I. Page 1》、俄罗斯《P. .》和《日本科技文献速报》等国内外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。本刊 1999 年荣获国家教育部优秀科技期刊一等奖。

多年来,《Chemical Research in Chinese Universities》办刊水平不断提高,这是广大作者、审稿专家和读者大力支持和热情扶植的结果,在此编辑部向热心支持本刊成长与发展的广大科研工作者表示衷心的感谢,并热切欢迎将您在科研工作中取得的最新成果以论文、快报、简报和综述等形式投到本刊,通过审查后我们将以最快速度发表。

通讯地址: 长春市解放大路 125 号吉林大学北区《高等学校化学学报》编辑部; 邮政编码: 130023。

E-mail: cjc@mail.jlu.edu.cn; 电话: 0431-8923189 转 2264; 传真: 0431-8925344。

