

窄分布两亲性嵌段共聚物的合成 及其胶束化行为研究

朱 蕙 刘世勇 潘全名 段宏伟 江 明

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

摘要 利用原子转移自由基聚合合成了具有两亲性的嵌段聚合物聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA), 用 FTIR, ¹H NMR, SEC 对其进行了表征, 并利用荧光探针技术研究了其在水溶液中的胶束化行为。进一步的研究表明, PS-*b*-PAA 胶束可对水中存在的多环芳香化合物芘有效地吸收并进而分离和回收

关键词 原子转移自由基聚合; 两亲性嵌段共聚物; 胶束化

中图分类号 O631.2 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2002)01-0138-05

两亲性聚合物由于具有特殊的性质以及广泛的用途而成为当前高分子学科领域研究的热点之一^[1-3]。此类聚合物在水中形成以亲水段为壳, 疏水段为核的胶束结构。在有机溶剂中则形成结构相反的“反胶束”。研究表明, 胶束还可能通过进一步的组装形成结构规整的聚集体^[4,5]。

活性自由基聚合是近年来高分子合成化学中的重大进展之一^[6-8]。它在一般的自由基聚合基础上, 引入一个快速的自由基可逆平衡过程, 以此控制反应过程中自由基的浓度, 从而使整个反应可控, 最终在较为简便的条件下得到分子量可控、分子量分布窄和结构规整的聚合物。其中原子转移自由基聚合(ATRP)由于其反应速度相对较快、反应条件简便等独特的优点而得到了快速的发展。本课题组在这方面已取得进展^[9]。

本文利用 ATRP 合成出具有两亲性的嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)。首先利用溴苄作为小分子引发剂, 以溴化亚铜和联二吡啶组成的催化体系作为催化剂, 引发苯乙烯单体聚合, 得到端基为溴原子的单分散的 PS 预聚体。并以此为大分子引发剂, 引发聚合丙烯酸叔丁酯, 得到分子量可控、分子量分布狭窄的 PS-*b*-P(*t*BA)嵌段共聚物, 最后将其水解, 从而得到两亲性的嵌段共聚物 PS-*b*-PAA。产物用 FTIR, ¹H NMR 和 SEC 进行表征。我们还利用荧光探针技术研究了 PS-*b*-PAA 在水溶液中形成的胶束化行为, 并一步研究了 PS-*b*-PAA 在水中的胶束对多环芳香化合物芘(Pyrene)的负载。吸附了芘的胶束可以由加入一定量的 NaCl 沉淀分离, 并回收芘。这一过程可应用于水中痕量多环芳香化合物的富集以及水污染的处理。

1 实验部分

1.1 两亲性嵌段共聚物的制备

1.1.1 预聚体 PS-Br 的合成 在三颈瓶中加入联吡啶 0.781 1 g (0.005 mol), CuBr 0.239 0 g (0.001 7 mol), 溴苄 0.20 mL (0.001 7 mol), 苯乙烯 22 mL (0.192 3 mol), 搅拌溶解后, 经液氮冷冻脱气, 反复 3 次。于 130 °C 油浴中反应 9 h。反应结束后, 液氮淬冷, 加入少量 THF 溶解, 用体积比为 1 : 1 (本文所用甲醇和水混合溶剂均为此比例) 甲醇和水的混合沉淀剂沉淀。所得产品为 C—Br 键端基的聚苯乙烯(PS-Br)。产物经 2 次重新溶解和沉淀, 真空干燥至恒重。

1.1.2 共聚物 PS-*b*-P(*t*BA) 的合成 在三颈瓶中加入预聚体 PS-Br 2 g (0.000 8 mol), CuBr 0.12 g

收稿日期: 2001-02-06

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29992590)资助

联系人简介: 江 明(1938 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子物理化学研究 E-mail: mjjiang@fudan.edu.cn

(0.000 8 mol), 联吡啶 0.391 2 g (0.002 4 mol), 丙烯酸特丁酯 (*t*BA) 6 mL, 搅拌溶解后, 经液氮冷冻脱气, 反复 3 次于 130 °C 油浴中反应。反应混合物分别经不同反应时间取出, 液氮淬冷。加入少量 THF 溶解, 用含少量冰乙酸的甲醇和水混合沉淀剂沉淀。将所得产品重新溶解并沉淀 2 次, 真空干燥至恒重。

1.1.3 PS-*b*-P(*t*BA) 水解制备 PS-*b*-PAA 取 1.5 g PS-*b*-P(*t*BA), 加入二氧六环 30 mL, 浓盐酸 6 mL, 于 90 °C 油浴中回流反应 24 h。用石油醚将产物沉淀出来, 真空干燥至恒重。

1.2 胶束的制备

根据文献[1]方法制备胶束。将一定量的 PS-*b*-PAA 共聚物溶于 DMF 中, 制成浓度为 5 g/L 的溶液。在剧烈搅拌的条件下逐滴加入去离子水, 直至溶液轻度变浑且出现蓝色乳光, 得到稳定的胶束溶液。将其转移至透析袋中, 置于去离子水中透析, 透析过程中多次更换去离子水。3 d 后, 配成一定浓度的水溶液。

1.3 荧光测试

在 FZ-1 型静态荧光光谱仪上进行荧光测试, 激发波长为 333 nm。激发与发射狭缝分别为 7.5 和 2.5 nm。

1.4 胶束化研究

将 1.0 g/L 的共聚物溶液逐步稀释到所需浓度。用微量进样器将一定量苾的丙酮溶液注入到聚合物溶液中, 使探针的最终浓度为 6.0×10^{-7} mol/L。所有的样品在测试前超声 20 min 后静置 24 h。

1.5 从水中富集苾及分离

为研究两亲性胶束在水中苾的富集和分离, 我们设计和比较了下面两种实验路线。

(1) 胶束的制备如前所述。将经过透析基本除去 DMF 的胶束溶液 (透析结束后取出, 定容至浓度为 5 g/L) 再对 1 000 mL 苾的饱和水溶液进行透析^[10]。随透析的进行, 袋外水溶液中的苾含量逐渐减小。透析 4 d 后, 取一定量透析袋外苾的水溶液, 配成溶剂为体积比为 1:1 的丙酮/水溶液。对此用 Hitachi U-3000 紫外分光光度仪作紫外吸收 (λ 312 nm) 测试, 由预先测定的苾的 $V(\text{丙酮})/V(\text{水}) = 1:1$ 溶液的紫外吸收工作曲线推算出经透析后, 透析袋外溶液剩余苾的浓度。

转移透析袋内的胶束溶液, 在剧烈搅拌下加入一定量的 NaCl 固体, 此时胶束沉淀出来。离心分离后将沉淀重新溶解于 THF, 胶束解离, 苾全部释放出来。由不同浓度苾的 THF 溶液的荧光强度工作曲线, 推算出胶束负载的苾的量, 即苾的回收量。

(2) 本路线可用于研究苾负载的动力学过程及饱和负载。

胶束的制备如前所述, 将经过透析基本除去 DMF 的胶束溶液 20 mL 转移至 1 000 mL 苾的饱和水溶液中透析, 固定透析袋体积, 故透析前后袋内溶液浓度保持不变。透析过程中, 始终保持透析袋外为苾的饱和水溶液。

每隔一定时间从透析袋中取 10 μ L 胶束溶液, 用 10~100 mL THF 稀释后 (随透析时间的增大, 稀释所用 THF 的体积增大), 用荧光光谱仪测定苾在 373 nm 波长下的荧光发射强度。由预先测定的苾的 THF 溶液的工作曲线推算出胶束溶液中苾的浓度。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征

预聚体 PS-Br 采用 FTIR 和 SEC 进行表征。由 SEC 测得的分子量 $\overline{M}_n = 1.56 \times 10^4$, 分子量分布指数 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.18$ 。

共聚物 PS-*b*-P(*t*BA) 也利用 FTIR 和 SEC 进行表征。图 1 是 PS-Br 及 PS-*b*-P(*t*BA) 的 SEC 曲线图。表 1 是由 SEC 测得不同的反应时间的共聚物分子量和分子量分布。图 2 是 P(*t*BA) 嵌段分子量随反应时间变化关系图。从表 1 及图 1 和图 2 中可以看出, 随反应时间的增加, 共聚物的分子量成线性增加, 而分子量分布保持在 1.3 左右。由此可见, 此共聚反应为一活性聚合过程, 其机理遵循 ATRP 机理。

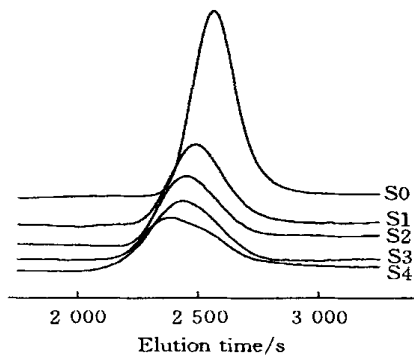


Fig 1 SEC curves of PS-Br (Sample 0) and samples of PS-b-PAA (from samples 1 to 4)

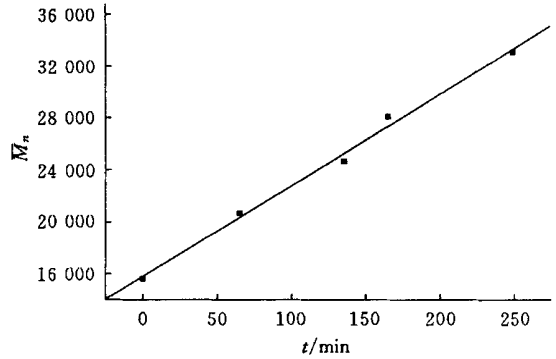


Fig 2 Molecular weights of the copolymers as a function of reaction time in the ATRP

Table 1 Characterization data of polystyrene and PS-b-PAA produced by ATRP

Sample	Reaction time/min	\bar{M}_n	$W_{P(tBA)}/W_{PS}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
S0	0	15 600	0	1.18
S1	65	20 700	0.33	1.29
S2	135	24 700	0.58	1.33
S3	165	28 100	0.80	1.38
S4	250	33 100	1.21	1.31

图 3 为其红外光谱图, 谱线 a 为共聚物 PS-b-P(tBA) 的 FTIR 谱图, 可以看到谱线 a 在 $1\ 390\ \text{cm}^{-1}$ 出现分裂的双峰, 为叔丁基的特征吸收峰, 表明存在 P(tBA) 嵌段。谱线 b 为共聚物水解后的 FTIR 谱图。可以看到, 在 $3\ 100\sim\ 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 间出现很宽的强吸收带。此吸收带是由羧酸基中自由羟基和缔合羟基导致的, 表明聚合物中存在 PAA 嵌段。在其 $^1\text{H NMR}$ 谱图(图 4)中亦观察到 $\delta\ 10.8$ 处活泼氢质子的共振吸收峰。同时, 在 FTIR 谱图中, 叔丁基的特征吸收峰消失, 表明叔丁基已完全水解。

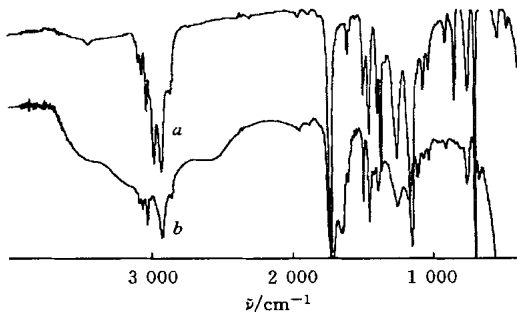


Fig 3 FTIR spectra of PS-b-P(tBA) (a) and PS-b-PAA (b)

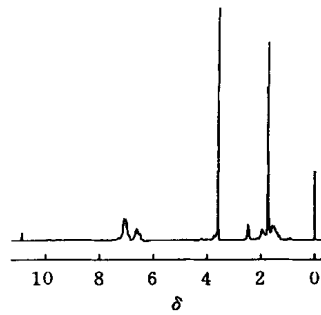


Fig 4 NMR spectrum of PS-b-PAA

2.2 胶束化行为研究

水作为选择性溶剂可使两亲性共聚物形成亲水段为壳, 疏水段为核的稳定的胶束结构。如果在溶液中存在疏水小分子, 它就会向疏水核中迁移。芘作为一种具有特征荧光发射谱的典型的疏水化合物, 常用作探针来研究胶束的形成。我们利用芘作为荧光探针研究了 PS-b-PAA 在水溶液中的胶束化^[11], 并用于测定其临界胶束浓度(CMC)。测定的依据是芘的荧光谱中的第一和第三峰的比值 I_1/I_3 。对于环境极性敏感的特性, 即在水相中比值为 1.7~ 1.8, 而在非极性体系中为 0.6~ 1.0。

图 5 是芘的 I_1/I_3 随着 3 个聚合物在水中的浓

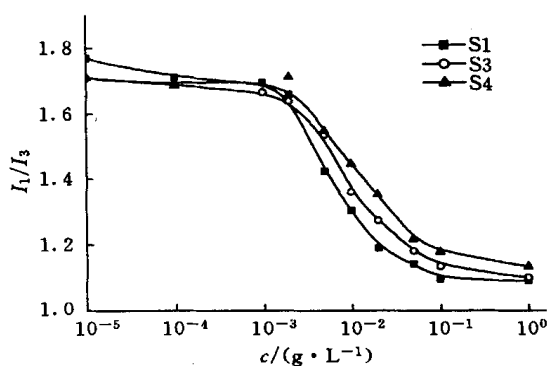


Fig 5 I_1/I_3 of pyrene as a function of PS-b-PAA concentration in water

度变化 由图 5 可见, 低浓度时 I_1/I_3 近似于探针芘在水相的值, 并近似保持恒定, 表明 PS-b-PAA 分子以分散状态存在于水中. 随着浓度的增加, 到约 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 处, I_1/I_3 随之出现下降, 表明胶束开始形成, 芘向低极性微区发生迁移, 曲线转折处所对应的浓度为临界胶束浓度 (CMC). I_1/I_3 陡降后, 随浓度进一步增加, 变化趋势逐渐趋缓并走平. 比较图 5 的曲线可见, 不同 PAA 嵌段长度的聚合物的 CMC 虽差别不大, 但仍可看出, CMC 值随 PAA 嵌段长度增加而略有增大, 这是因为 PAA 链愈长, 阻碍疏水 PS 嵌段在水中的聚集的能力也愈大.

2.3 芘的富集及分离和饱和负载

由于芘在水中的溶解度极低 ($3.8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$), 而胶束中疏水性的核可负载大量的芘. 因此可以认为胶束溶液中所溶解的芘全部集中在胶束的疏水性核中.

选取 PAA 含量较低的试样 S_1 和 S_2 进行路线 (1) 的实验, 实验结果见表 2. 由表 2 可见, 20 mL 浓度为 2 g/L 的 S_1 和 S_2 胶束溶液已将透析袋外原芘的 1 L 饱和水溶液中 84% 的芘吸收富集在胶束核内. 在已吸收了芘的胶束溶液中加入一定量的 NaCl, 由于溶液的离子强度的增加, 胶束不能再稳定存在, 芘将伴随着胶束一起沉淀出来. 从利用荧光测得的沉淀分离所回收到的芘的含量 (表 2) 可见, 对试样 S_1 和 S_2 分别有 68% 和 88% 的负载于胶束中的芘都被一同沉淀出来. 这一结果表明, 双亲聚合物在水中的胶束体系在富集、回收水中痕量多环芳香化合物方面具有很好的前景.

同时还可可见, 无需很长的亲水嵌段, 胶束即可稳定存在于水溶液中, 并负载多环芳香化合物.

Table 2 The result of absorption and recovery of pyrene by PS-b-PAA micelle in water

Sample	Micelle conc / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	10^7 Pyrene absorbed ^a /mol	10^7 Pyrene recovered ^b / mol	Recovery (%)
S_1	2.00	3.188	2.198	68
S_2	2.00	3.196	2.813	88

^a Determined from the concentration change of pyrene in water before and after dialysis; ^b determined from the solutions of the recovered micelle precipitate containing pyrene.

为了研究胶束对芘的最大饱和负载量, 我们选取试样 S_1 和 S_4 进行路线 (2) 实验. 由此测定胶束对芘的透析负载量随时间的变化. 透析过程中, 始终保持透析袋外为芘的饱和水溶液. 结果见图 6. 图 6 所示的负载量为相对每克聚合物的核所负载的芘的量. 起始阶段胶束溶液内芘的含量随时间急剧增大, 是因为芘在胶束疏水性核中良好的溶解性. 经过一定长时间后, 胶束溶液中芘的含量不再增加, 而逐渐趋向一个定值, 可见存在某个饱和负载量. 一旦达到饱和, 就不能再吸收更多的芘. 尽管透析袋外仍为芘的饱和水溶液, 即仍可以向胶束溶液提供芘.

由图 6 可见, 胶束浓度为 0.5 g/L 的 S_1 体系, 与浓度同为 0.5 g/L 的 S_4 体系相比, 较快达到负载饱和, 这是因为 S_4 的 PAA 嵌段为 S_1 的 4 倍, 形成的较大的壳层, 成为芘从水溶液进入 PS 核的屏障. 由于 S_4 中 PAA 含量较高, 所形成的胶束尺寸较小, 核较致密, 因此不论在低浓度还是高浓度条件下, S_4 对芘的负载量均低于 S_1 . 此外, 无论是 S_1 或 S_4 , 在高浓度胶束溶液中, 吸收芘的总量均高于低浓度胶束体系的. 但就单位质量聚合物的核对芘的负载量来说, 高浓度体系的低于低浓度体系. 这可能是由于浓度过高的胶束溶液中, 胶束的核将更加致密, 不利于芘的载入.

Teng 等^[10] 也研究过聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸 (PS-b-PMA) 胶束溶液对芘负载, 浓度为 5 g/L 的溶液中芘的含量为 $3.69 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. S_4 的两嵌段比例与 Webber 所研究的样品相近, 相同浓度的胶束体系对芘负载饱和后, 含量为 $3.67 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 两者十分接近.

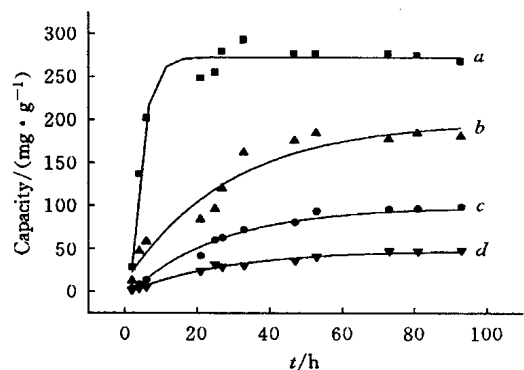


Fig. 6 The capacity of the micelles of PS-b-PAA for loading pyrene as a function of the time of dialysis

a S_1 0.5 g/L ; b S_4 0.5 g/L ; c S_1 5 g/L ; d. S_4 5 g/L .

Liu 等^[12, 13]研究了聚(甲基丙烯酸-2-肉桂酸酯乙基酯)-*b*-聚丙烯酸(PCEMA-*b*-PAA)对另一多环芳香化合物芘(Perylene)的负载吸收, 得到了类似的负载量对时间曲线。Liu^[12]和Webber^[14]等在实验中均直接将过量的固体芘或芘的酮溶液加入胶束溶液中, 使之充分溶解。在负载过程中取样后, 离心分离或过滤除去过量的芘, 再作光谱分析。我们所采用的通过透析达到饱和负载的方法, 避免了分离胶束体系中过量芘的存在, 消除了未溶解的芘以微晶形式存在于胶束中而影响测定结果的可能性, 因而, 方法更为简便和可信。

参 考 文 献

- 1 Zhang L. F., Eisenberg A. . J. Am. Chem. Soc [J], 1996, **118**: 3 168—3 181
- 2 Antonietti M. , Forster S , Hartman J. *et al.* . Macromolecules[J], 1996, **29**: 3 800—3 806
- 3 Webber S. E. . J. Phys. Chem. B. [J], 1998, **102**: 2 618—2 626
- 4 Liu Shi-Yong(刘世勇), Jiang Ming(江明). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(6): 1 066—1 072
- 5 Huang H. Y. , Kowalewski T. , Remsen E. E. *et al.* . J. Am. Chem. Soc [J], 1997, **119**: 11 653—11 659
- 6 Georges M. K. , Veregin R. P. N. , Kazamaier P. M. *et al.* . Macromolecules[J], 1993, **26**: 2 987—2 988
- 7 Wang J. S. , Matyjaszewski K. . J. Am. Chem. Sci [J], 1995, **117**: 5 614—5 615
- 8 Kato M. , Kamigaito M. , Sawamoto M. *et al.* . Macromolecules[J], 1995, **28**: 1 721—1 723
- 9 Pan Q. , Liu S. , Xie J. *et al.* . J. Poly. Sci : Polym. Chem. [J], 1999, **37**: 2 699—2 702
- 10 Teng Y. , Morrison M. E. , Munk P. *et al.* . Macromolecules[J], 1998, **31**: 3 578—3 587
- 11 Astafieva I. , Khougaz K. , Eisenberg A. . Macromolecules[J], 1995, **28**: 7 127—7 352
- 12 Henselwood F. , Wang G. C. , Liu G. J. . J. Appl. Polym. Sci [J], 1998, **70**: 397—408
- 13 Wang G. C. , Henselwood F. , Liu G. J. . Langmuir[J], 1998, **14**: 1 554—1 559
- 14 Ma Y. H. , Cao T. , Webber S. E. . Macromolecules[J], 1998, **31**: 1 773—1 778

Synthesis of Amphiphilic Block Copolymer Poly(styrene-*b*-acrylic acid) by Atom Transfer Radical Polymerization and Its Micellization

ZHU Hui, LIU Shi-Yong, PAN Quan-Ming, DUAN Hong-Wei, JIANG Ming*

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

Abstract Amphiphilic block copolymers of PS-*b*-PAA with a low polydispersity have been synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) and characterized by FTIR, ¹H NMR and SEC. The micellization of PS-*b*-PAA in water have been monitored by fluorescent probe technique. It was found that pyrene as a fused-ring aromatic hydrocarbon (PAH) can be absorbed and further separated and recovered from water by using the PS-*b*-PAA micelles. The results showed that the equilibrium loading of pyrene apparently depends on the length of the hydrophilic block and the concentration of the micelles. This work, therefore, displays a potential use of the micelles in the purification of wastewater contaminated by aromatic compounds.

Keywords Atom transfer radical polymerization; Amphiphilic block copolymer; Micellization

(Ed : W, H, X, L)