

非共价键胶束——聚合物自组装的新途径

朱 蕙 袁晓凤 赵汉英 刘世勇 江 明*

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

祝贺黄葆同教授、冯之榴教授 80 寿辰论文

摘 要 自组装纳米结构是化学科学中的前沿课题。嵌段聚合物在选择性溶剂中可自组装形成不同形态的胶束。我们的研究表明,两组分间存在的特殊相互作用可导致高分子间的络合,但络合通常不能形成规则的结构。我们提出形成聚合物胶束新途径的原理是,在共混物的选择性溶剂中,若两组分间存在特殊相互作用,不溶组分会发生聚集,但并不沉淀出来,因为可溶组分的稳定作用而形成了纳米尺寸的类似于胶束结构的自组装聚集体。这种胶束不同于传统意义上由嵌段共聚物形成的胶束,后者核壳之间由共价键相连。我们近期通过这一新途径报道了对多种聚合物体系在有机及水介质中实现胶束化的研究成果。

关键词 纳米材料,非共价键,胶束,高分子自组装

中图分类号:O 648

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2001)05-0336-06

高分子自组装是近年来蓬勃发展的研究领域。通过自组装原理所获得的新型功能性纳米材料,在高技术领域的应用已显现出光明的前景^[1]。在自组装领域中,对嵌段共聚物的胶束化研究尤为广泛和深入^[2]。聚合物胶束是很好的药物运输、靶向载体^[3],用作“纳米反应器”可得到分散的金属粒子和半导体纳米粒子或纳米晶^[4],在水相中可以稳定存在的聚合物胶束因其对有机小分子有较强的吸附能力,可用于污水处理,环境净化及微量成分的富集等^[5]。

嵌段和接枝共聚物的胶束化大多是利用溶剂选择性实现的,它对一种嵌段为良溶剂,而对另一种嵌段为不良溶剂。嵌段共聚物所形成的胶束通常是球形的,含有一个由不溶性嵌段组成的核和由可溶性嵌段组成的外壳。对此文献中已有较系统和深入的报道,大量工作研究了共聚物在溶液中的临界胶束浓度、聚集数和核及壳的尺寸对共聚物组成、嵌段的相对长度、溶剂等的依赖关系。近年来,Eisenberg 等^[6]则通过改变嵌段研究了一类不溶性嵌段较长,可溶性嵌段很短的“平头形”胶束,观察到了诸如球形,柱状,层状,泡囊状以及二维胶束和蠕虫状胶束等等。此外,Webber 等^[6b,7]用光散射、透射电镜等方法证实了接枝共

聚物在选择性溶剂水中也形成球形胶束。

大分子组装研究的另一方面是高分子间的络合。通过氢键或离子相互作用,异种大分子可在溶液中形成链段间配对的大分子络合物。我们在原本没有特殊相互作用的体系中通过引入作用基团,在溶液中实现了独立分子线团和大分子聚集体间的转变,但是这种聚集体一般并不具有规则的结构^[8,9]。通过对离聚物溶液的研究还发现了一种高分子自组装为纳米分散粒子的新途径,它可使功能化的聚合物(例如磺化和羧化的聚苯乙烯)在水中形成稳定的纳米粒子。研究表明,这类粒子是由于其表面功能基团的相互排斥和水化作用而得到稳定的^[10]。

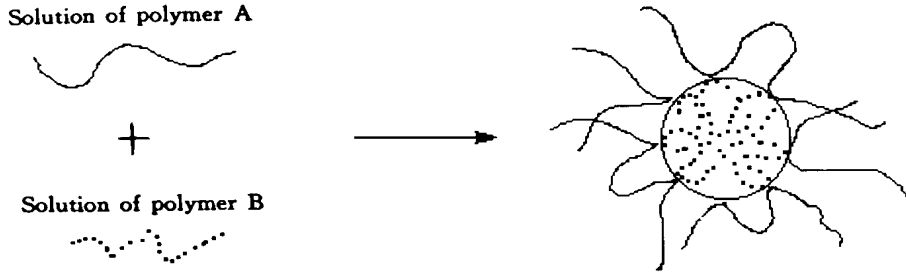
本文报道了我们基于大分子间氢键相互作用,促使多组分高分子在选择性溶剂中自组装形成胶束状结构的研究结果。这类胶束状粒子的形成过程如反应式 1。

选取聚合物 A 和 B,两者间有特殊相互作用。制备 A 和 B 的溶液,其中 B 溶液的溶剂对 A 是沉淀剂,这样当 A 的溶液滴加到 B 的溶液中去时,A 分子链将塌缩、聚集。然而在 B 分子链的稳定作用下,A 并不沉淀出来而形成稳定分散的胶束状纳米粒子,其中 A 为核,B 为壳。如将 B 溶液

2001-01-20 收稿,2001-03-12 修回

国家自然科学基金重大项目(29992590)基金资助

部分工作与香港中文大学吴奇教授合作完成



Scheme 1

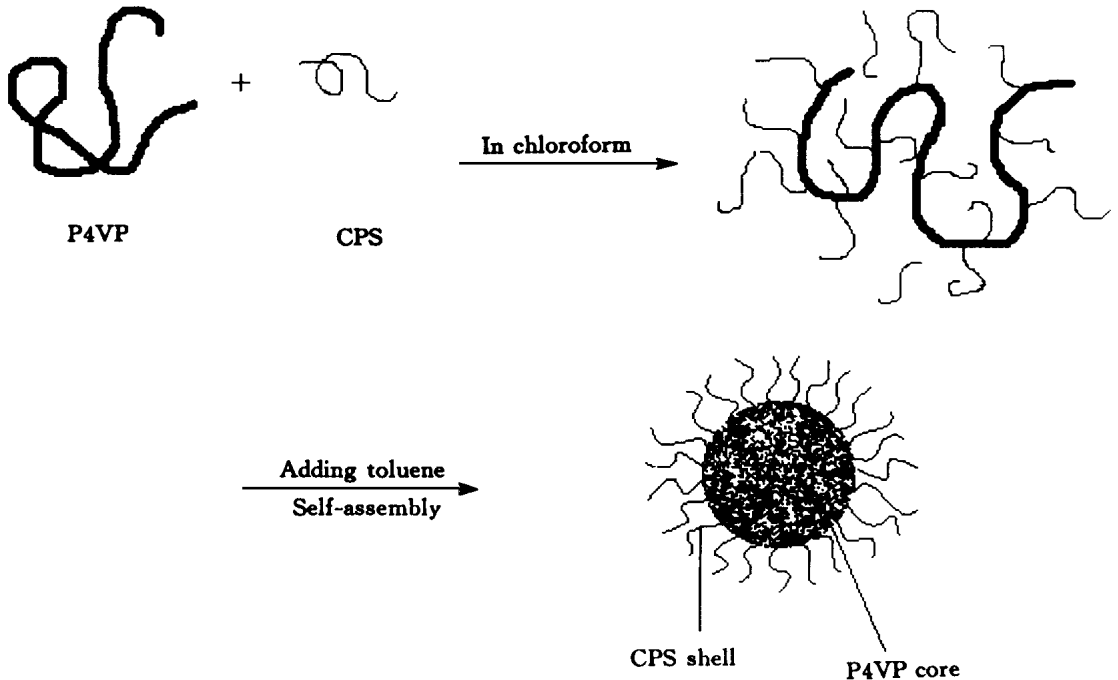
加入到 A 溶液也能得到胶束粒子。类似地,也可以首先在 A、B 的共同溶剂中将它们通过氢键作用形成“接枝络合物”,然后再使之与一种选择性溶剂混合,同样可形成 A-B 胶束和嵌段共聚物形成的胶束相比,这里 A、B 间只有特殊相互作用而无化学键连接,故核和壳可进一步分离。通过这一方法,可以直接采用无规共聚物或改性的聚合物进行分子组装,避开了复杂的制备嵌段共聚物或接枝共聚物的过程。这一实施多组分聚合物胶束化的新途径已在多种聚合物体系和有机及水介质中实现。

1 端羧基聚苯乙烯 (CPS)/聚 4-乙烯基吡啶 (P4VP) 体系^[11]

P4VP 的氯仿溶液和 CPS 的氯仿溶液按一定比例混合后, CPS 的羧基和 P4VP 中吡啶基的相

互作用可使 CPS 以氢键连接到 P4VP 分子链上。因 CPS 仅仅在链端含有给质子基团-羧基,故形成的是一种 P4VP 为主链, CPS 为侧链的“接枝络合物”的结构,见反应式 2。这种氢键“接枝络合物”的形成已被粘度、光散射和荧光光谱法所证实。甲苯是 P4VP 的沉淀剂,然而当在上述 P4VP/CPS 的共混物氯仿溶液中逐滴加入甲苯,甲苯的体积分数在很宽的范围之间时,溶液始终保持清澈透明,并没有 P4VP 沉淀出来。甲苯的体积分数达 30% 时,溶液出现浅蓝色,这表示胶束的形成。显然胶束是由 P4VP 构成核,而 CPS 构成壳,不溶解的 P4VP 核被接枝的 CPS 壳所稳定。光散射的结果证实了这一胶束模型(反应式 2),胶束尺寸在 27~ 31 nm。

制备方法对胶束化行为有很大的影响。用另一种相反的混合方式即将 P4VP/CPS 的氯仿溶

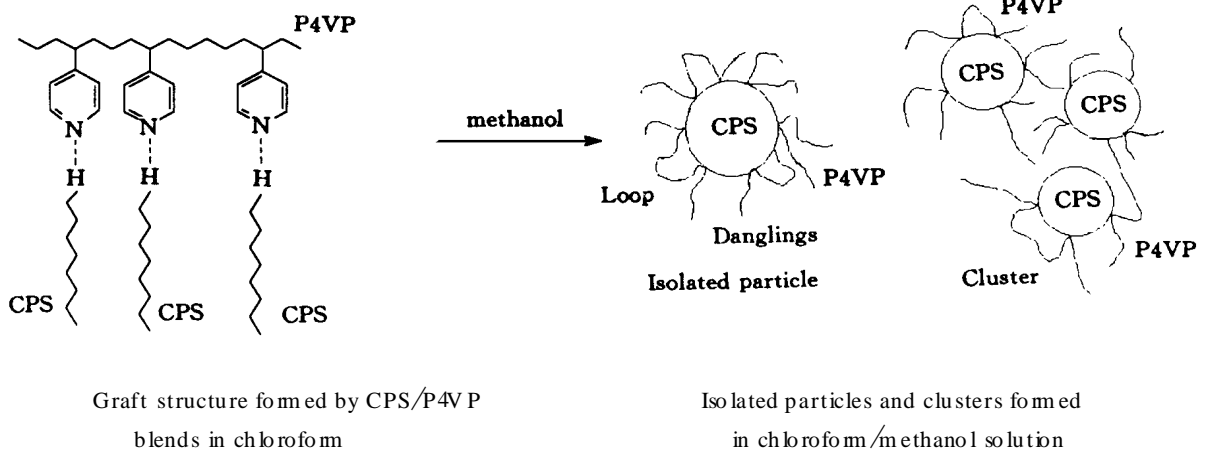


Scheme 2

液逐滴滴入甲苯溶剂中所得到的胶束的尺寸(在 18~ 27 nm 范围)明显低于上述将甲苯加入氯仿共混溶液所制备的胶束。这种区别的本质原因可通过非辐射能量转移荧光光谱法的研究得到阐明。荧光能量转移效率决定于含荧光能量给体和受体的分子链之间相互接近的程度。在我们研究的体系中,采用分别含有能量给体和受体的 P4VP, 当它们相互聚集时, 荧光能量转移效率会上升。将氯仿共混物溶液逐滴滴入甲苯溶剂中, 所得到的胶束的能量转移效率明显低于将甲苯溶剂加入到氯仿共混溶液所制得的胶束溶液。这说明在前者的情况下, 较少的 P4VP 分子链参与了胶束核的形成。氯仿溶剂向甲苯扩散的速度非常快, 由于链内坍塌的速率超过了链间聚集, 因而一部分荧光生色团被包埋在 P4VP 分子链里面, 而

链间聚集未能得到充分发展, 形成的胶束尺寸小, 荧光转移效率增加较小。相反, 当甲苯逐滴滴入氯仿共混溶液时, 对 P4VP 分子链来说溶剂劣化很慢, 故 P4VP 有足够的时间来调整其自身构象, 这样使链间聚集有足够多的时间来实现, 荧光转移效率增加更明显, 胶束尺寸较大。这一结果同时表明自组装过程被 P4VP 分子的链内坍塌和链间聚集这两种相互过程的竞争所控制。

我们还研究了具有相反结构的 P4VP/CPS 胶束。即向 P4VP/CPS“接枝”共聚物的氯仿溶液中逐滴加入甲醇^[12], 由于甲醇对 CPS 的沉淀作用, 将形成由可溶的 P4VP 为壳, 难溶的 CPS 为核的胶束。胶束的形成由光散射及透射电镜的结果证实。此时体系中有“单个粒子”和“粒子簇”组成。结构式见反应式 3。



Scheme 3

2 磺化聚苯乙烯 (SPS)/聚 4-乙烯基吡啶 (P4VP) 体系^[13]

我们由轻度磺化的聚苯乙烯 (SPS 磺酸摩尔分数为 1%) 和聚 4-乙烯基吡啶 (P4VP) 制得了稳定的胶束粒子, 二者通过磺酸基团和吡啶基团之间的相互作用而连接。一个典型的制备条件是, 在剧烈搅拌下, 将 1 mL 的 SPS/THF 溶液 (10 g/L) 逐滴加入到 10 mL 不同浓度的 P4VP/甲醇溶液中去。由于甲醇与 THF (体积比 10 : 1) 混合溶剂是 SPS 的沉淀剂, 故随着 SPS/THF 溶液的加入, 无色的 P4VP/甲醇溶液颜色逐渐变为淡蓝色直至乳白色。由于可溶的 P4VP 的稳定作用, 溶液中形成由可溶性 P4VP 分子稳定了的“粒子”和“粒子簇”。

我们用光散射法研究了 P4VP/甲醇溶液浓度对所形成粒子尺寸的影响, 发现随 P4VP/甲醇溶液初始浓度由 0.005 g/L 增加到 0.045 5 g/L, 质点的平均流体力学直径从 55 nm 增加到 165 nm。这主要是因为当 P4VP/甲醇溶液初始浓度较大时, 有较多的粒子被 P4VP 分子链连接, 即生成“簇”的几率较大。当 P4VP/甲醇溶液的初始浓度高达 1 g/L 时, 有聚合物凝胶产生。这表明此时“簇”的流体力学体积过大, 溶剂化的 P4VP 分子已不足以使之稳定。

由于吡啶基对金属离子可产生配位体-离子配位作用, 我们考察了铜盐对 SPS 在 P4VP/甲醇溶液中缔合的影响。Cu²⁺ 通过与不同的 SPS/P4VP 的“粒子”和“簇”上的 4VP 基的络合而把它们进一步连接起来, 在光散射结果中清晰的表现是粒子尺寸的明显增加, 峰值由无铜盐时的 44

和 146 nm 分别增至 90 和 277 nm. 我们还发现, 聚合物的比浓粘度也随着 Cu^{2+} 的加入而增大, 当 Cu^{2+} 浓度为 8 mg/L 时比浓粘度是无铜盐时的 6 倍, 这是运动质点流体力学体积增大的结果

3 磺化聚苯乙烯钠盐 (NaSPS) / 聚 4-乙烯基吡啶 (P4VP) 体系^[13b]

水溶性的聚合物胶束具有更加广泛的应用前景, 因此我们尝试了用水溶性的磺化聚苯乙烯钠盐 (Poly (Sodium 4-styrenesulfonate) 以下简称 NaSPS) 与 P4VP 在水溶液中进行组装, 得到了稳定的胶束粒子. 在这里, 水是 P4VP 的沉淀剂, 但是将 P4VP 滴入溶有 NaSPS 的水中并没有宏观沉淀产生而得到稳定的胶束粒子, 这是由于 P4VP 与水溶性 NaSPS 间因建立起偶极-离子相互作用而得到稳定分散

由动态光散射和透射电镜均得到了和前一体系类似的结果, 即溶液中大致存在这两种尺度上的粒子——“单个粒子”和“簇”, 当起稳定作用的 NaSPS 分子链连接不同的粒子时, 就产生了所谓的“簇”. 在本体系中, P4VP 在水中是难溶性组分, 形成的是粒子的核, 因而当加入少量 Cu^{2+} 时, 体系的流体力学尺寸没有明显的变化, 这与前述的以 P4VP 为壳的 SPS/P4VP 体系不同. 对本体系而言, 只有当 Cu^{2+} 浓度达 0.020 mol/L 时, 才看到流体力学直径有显著提高, 当 Cu^{2+} 浓度超过 0.030 mol/L 时, 将导致沉淀的产生. 这表明在胶束中 P4VP 分子链并非完全被 NaSPS 分子链包裹, 而是会有少量伸展在水相中, 因而当 Cu^{2+} 浓度较高时, 同样会因离子与吡啶基配位, 使“粒子”和“簇”连接起来, 其结果是流体力学尺寸的增加, 直至产生沉淀. P4VP/NaSPS 自组装粒子的这一特性可用于吸收水中的有机小分子物质和重

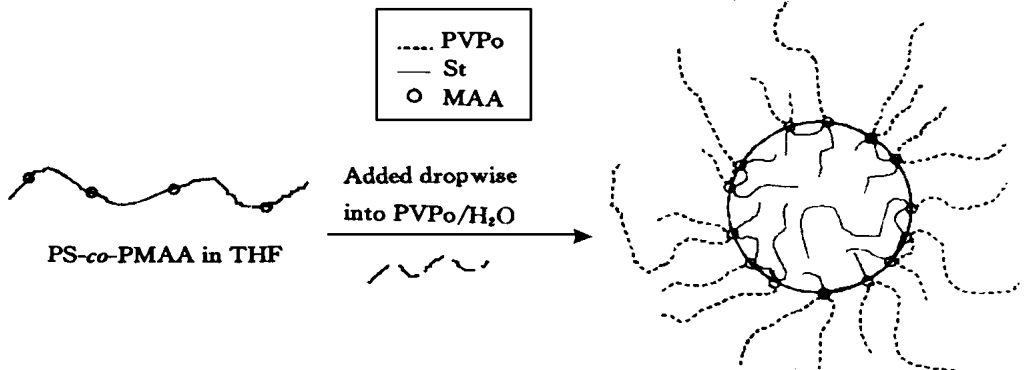
金属离子并凝结沉淀, 从而净化水源

4 苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物 (PS-co-PMMA) / 聚 N-乙烯基吡咯烷酮 (PVPO) 体系^[13b]

这是另一个水相胶束体系. 为了引入特定的相互作用基团, 我们合成了苯乙烯和甲基丙烯酸的无规共聚物 (PS-co-PMMA), 并用类似的方法使之与聚 N-乙烯基吡咯烷酮 (PVPO) 在选择性溶剂中进行自组装. 由于 PS-co-PMMA 分子链上羧基 (摩尔分数为 3.55%) 能够和 PVPO 分子链上的羰基产生相互作用, 当 PS-co-PMMA / THF 溶液滴入溶有 PVPO 的水溶液中, 难溶性的 PS-co-PMMA 分子链将塌陷并被溶解在水中的 PVPO 分子链包裹而稳定住, 形成如前所述的, 具有核壳结构的胶束粒子.

由光散射实验测得了一系列不同组分的 PS-co-PMMA / PVPO 自组装粒子的流体力学半径, 与前面的体系结果相符, 即固定一个组分的初始浓度不变, 粒子的流体力学半径随着另一组分的初始浓度变大而变大, 当浓度过高时, 粒子将不能在溶液中稳定存在, 而是很快地沉淀出来. 粒子的尺寸是 PS-co-PMMA 分子内聚集和分子间聚集以及 PVPO 链的稳定能力等多项因素相互平衡的结果.

我们应用透射电子显微镜对 PS-co-PMMA / PVPO 形成稳定的胶束结构进行了仔细研究. 由于共聚物中丙烯酸单元提供了与 PVPO 分子链形成氢键相互作用的功能基团, 故应在核-壳界面层富集. 选择性染色的电镜观察证实了我们对胶束粒子结构的推断. 经用 RuO_4 染色后胶束粒子显示清晰的核-壳结构. PS-co-PMMA / PVPO 体系胶束粒子结构如下, 其中难溶的 PS-co-PMMA



Scheme 4

分子链形成胶束的核, 其中的甲基丙烯酸单元则在界面层上富集, 而水溶性的 PV Po 分子链形成胶束的壳

我们进一步运用荧光光谱研究了 PS-co-PMMA/PV Po 胶束粒子对有机小分子物质的吸收释放行为。作为芳香多环化合物的代表的芘被选为研究对象, 因其具有特征的荧光发射谱。研究表明, PS-co-PMMA/PV Po 在水相介质中所形成的胶束粒子具有疏水内核, 芘可以选择性地溶解在其中。而且在水相中加入淬灭剂后, 芘在胶束中和水相中的溶解平衡被打破, 就不断地由胶束的核内向核外扩散, 并有一个稳定的释放过程。我们发现, 在非共价键连接的 PS-co-PMMA/PV Po 胶束中, 芘的这个释放过程与“经典”胶束(核-壳之间有化学键连接)是很类似的。

近年来分子自组装越来越受到科学家们的关注, 其中嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化行为研究的较为广泛和深入。本文介绍了本课题组研究的一种新的实现大分子自组装的途径。即在共混物的选择性溶剂中, 不溶组分会发生聚集, 但籍助于与可溶组分间的特殊相互作用, 并不产生宏观沉淀。可溶性组分的稳定作用导致了纳米尺寸的类似于胶束结构的自组装聚集体。与“经典”的胶束结构不同的是, 这里核-壳之间无共价键连接。这一成果开拓了一个很有趣且富有潜在应用价值的研究方面, 即在避免接枝或嵌段共聚物的合成的情况下, 方便制得多种类型的高分子胶束。对此类胶束, 我们还可以通过进一步的核交联和核壳之间的分离, 从而得到新的分子自组装形态, 例如空心的聚合物纳米球等。

参 考 文 献

- (a) Philp D, Stoddart J F. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, **35**: 1154
(b) Soten I, Ozin G A. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1999, **4**: 325
(c) Tomalia D A, Wang Z, Tirrell M. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1999, **4**: 3
(d) West L J, Halas N J. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000, **11**: 215
(e) Fendler J H. *Chem Mater*, 1996, **8**: 1616
(f) Booth C, Attwood D. *Macromol Rapid Commun*, 2000, **21**: 501
- (a) Mahsten M, Lindman B. *Macromolecules*, 1992, **25**: 5440
(b) Alexandridis P, Olsson U. *Macromolecules*, 1995, **28**: 7700
(c) Liu T, Nace V M, Chu B. *Langmuir*, 1999, **15**: 3109
(d) Webber S E. *J Phys Chem B*, 1998, **102**: 2618
- (a) Harada A, Kataoka K. *Macromolecules*, 1995, **28**: 5294
(b) Jones M C, Leroux J C. *Eur J Pharm Biopharm*, 1999, **48**: 101
(c) Allen C, Maysinger D, Eisenberg A. *Colloids and Surfaces B*, 1999, **16**: 3
- (a) Antonietti M, Forster S, Hartmann J, et al. *Macromolecules*, 1996, **29**: 3800
(b) Moffitt M, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1997, **30**: 4363
- (a) Liu Guo-Jun (刘国军), Wang Guo-Chang (王国昌). In (见): He Tian-Bai (何天白), Hu Han-Jie (胡汉杰) Chief-Ed (主编). *Recent Advances in Overseas Polymer Science (海外高分子科学的新进展)*, Chapt 4 (第 4 章). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1997
(b) Hensewood F, Wang G C, Liu G J. *J Appl Polym Sci*, 1998, **70**: 397
- (a) Zhang L, Eisenberg A. *Science*, 1995, **268**: 1728
(b) Yu Y, Zhang L, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, **31**: 1144
(c) Zhang L, Eisenberg A. *J Am Chem Soc*, 1996, **118**: 3168
(d) Zhang L, Yu K, Eisenberg A. *Science*, 1996, **272**: 1777
- Eckert A R, Webber S E. *Macromolecules*, 1996, **29**: 560
- (a) Jiang M, Li M, Xiang M L, et al. *Adv Polym Sci*, 1999, **146**: 121
(b) Jiang M (江明), Xiang M L (项茂良). In (见): Jiang M (江明), Fu Shou-Kuan (傅寿宽) Chief-Ed (主编). *Modern Research Topics in Polymer Science (高分子科学的近代论题)*. Shanghai (上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 1998: 148
- Ma Y, Cao T, Webber S E. *Macromolecules*, 1998, **31**: 1773
- (a) Li M, Jiang M, Wu C. *Macromolecules*, 1997, **30**: 2201
(b) Li M, Jiang M, Wu C. *Macromolecules*, 1998, **31**: 6841
- (a) Liu S Y, Zhang G Z, Jiang M. *Polymer*, 1999, **40**: 5449

- (b) Liu S Y, Jiang M, Liang H J, *et al* *Polymer*, 2000, **41**: 8697
- 12 Zhao H Y, Liu S Y, Jiang M, *et al* *Polymer*, 2000, **41**: 2705
- 13 (a) Zhao H Y, Gong J, Jiang M, *et al* *Polymer*, 1999, **40**: 4521
- (b) YUAN Xiao-Feng (袁晓凤), ZHAO Han-Ying (赵汉英), JIANG Ming (江明), *et al* *Huaxue Xuebao*(化学学报), 2000, **1**: 118
- (c) YUAN Xiao-Feng (袁晓凤). Master Thesis ([硕士学位论文]). Shanghai (上海): Fudan University (复旦大学), 2000

Non-Covalent Bond Micellization —— A New Approach to Macromolecular Self-Assembly

ZHU Hui, YUAN Xiao-Feng, ZHAO Han-Ying, LIU Shi-Yong, JIANG Ming*
(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract “Self-assembled nanostructure” is a prevalent phrase in chemistry in recent years. Block copolymers in a selective solvent can be self-assembled to micelles. Polymer micelles may eventually prove to have important technological applications. We have studied interpolymer complexation through specific interactions for years. However, the complexation usually does not lead to well-defined structures. Our new approach is: when polymer A is dissolved in a good solvent and added to a solution containing polymer B in a nonsolvent for A, the precipitation of A can be prevented due to the specific interaction between A and B, and instead, micelles with A core and B corona are formed. Similarly, it is also possible to prepare “graft copolymer” between A and B in a common solvent via hydrogen bonding first, then mix it with a selective solvent to form A-B micelles. This kind of micelle differs from the conventional block copolymer micelles, in which the corona and the core are chemically bonded. This paper summarizes our major recent results on this new approach to several different kinds of systems, either in organic or in aqueous media.

Keywords nanomaterial, non-covalent bond, micellization, macromolecular self-assembly