

PI-*b*-P2VP 两嵌段共聚物环状形貌的影响因素研究

杨慧 彭娟* 邱枫

(聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘要 基于最近 Chang 等在嵌段共聚物聚异戊二烯-聚 2-乙烯基吡啶(PI-*b*-P2VP)的四氢呋喃-乙醇共混溶剂体系制备环状胶束的工作(*Angew. Chem.* **2009**, *48*, 4594), 我们在此基础上, 用原子力显微镜对该体系形成环状结构的影响因素包括嵌段共聚物浓度、混合溶剂配比、溶剂选择性、溶剂挥发速度、溶剂滴加顺序及选择性溶剂的滴加速度等进行了详细研究, 发现 P2VP 的选择性溶剂的引入是形成环状结构的关键因素. 利用 P2VP 与氯金酸的络合, 分析环状结构, 并进一步结合动、静态光散射及冷冻透射电镜对此形貌的形成机理进行探究.

关键词 两嵌段共聚物; 环状结构; 影响因素; 共混溶剂; 形貌演化

The Influencing Factors on the Ring-shaped Morphology in PI-*b*-P2VP Diblock Copolymer

Yang, Hui Peng, Juan* Qiu, Feng

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

Abstract Recently, Chang *et al.* reported ring-shaped micelles of highly uniform shape and size could be formed from polyisoprene-block-poly(2-vinylpyridine) (PI-*b*-P2VP) diblock copolymer in THF/ethanol solvent mixture (*Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4664). Based on their work, we prepared the ring-shaped morphology films by adding P2VP selective solvent (ethanol) dropwise into a mixture of PI-*b*-P2VP block copolymer in their co-solvent tetrahydrofuran with a certain volume ratio of THF/ethanol and spin-coating the solution onto the silica wafers. We systematically investigated the influencing factors on the ring-shaped morphology by tapping mode atomic force microscopy (AFM), including copolymer concentrations (0.01, 0.02, 0.2, 0.4 and 2 mg/mL), the ratios of THF to ethanol (from 100 : 0, to 10 : 200), solvent selectivity (ethanol, acetone, water selective for P2VP and toluene selective for PI), solvent evaporation rates (0.048, 0.15, 0.3 mL/h), solvent dropping sequence and the dropping rates of selective solvent (1.13 mL/h, 6.72 mL/h and injecting ethanol directly into the solution). The existence of solvent selective for P2VP and the ratio of THF to ethanol were essential for the formation of rings. In order to analyze the structure of the ring morphology, chloroauric acid (HAuCl₄) was selectively loaded into P2VP phase by complexation and detected by AFM. Combining these results with dynamic light scattering (DLS), static light scattering (SLS) and cryo-transmission electron microscopy (cryo-TEM), a possible formation mechanism of rings was proposed: with the addition of ethanol which is a selective solvent for P2VP, PI-*b*-P2VP gradually self-assembled into ring-shaped micelles with the outer corona composed of P2VP and the inner core constituted of PI block. On the basis of a series of research, it is possible to control the ring morphology by changing experimental conditions which is promising for patterning application.

Keywords diblock copolymer; ring-shaped structure; influencing factors; mixed solvents; morphology evolution

1 引言

嵌段共聚物是由化学性质不同的两个或多个聚合物链通过共价键相连形成的新的一类高分子^[1]. 由于组成嵌段共聚物不同链段的热力学不相容性, 嵌段共聚物会发生微相分离形成球状、层状、棒状、胶束、以及洋葱状等丰富的有序相结构^[2-10], 在生物、药物缓释、微电子、先进材料等纳米技术领域有着广阔的应用前景^[11-14]. 在诸多相结构中, 环状结构因弯曲损耗能量, 不易形成. 近年来, 一些课题组相继利用不同类型的嵌

段共聚物通过理论预测及实验手段探究了环状结构的制备方法及其形成机理. Jiang 等^[15]观察到三嵌段共聚物聚 4-乙烯基吡啶-聚苯乙烯-聚 4-乙烯基吡啶(P4VP-PS-P4VP)在二氧六环-水的共混溶液中可以形成环, 其成环机理主要取决于搅拌速度: 在低速搅拌下, 环状胶束主要通过柱状胶束的首尾相连形成; 而在高速搅拌下, 则经历了棒状胶束—球状胶束—囊泡—环状胶束的转变过程. Gong 等^[16]发现聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯(PS-*b*-PMMA)在溶剂 1,1,2,2-四氯乙烷(Tetra-CE)挥发速

* E-mail: juanpeng@fudan.edu.cn; Tel.: 021-65643498

Received March 6, 2013; published May 2, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21074026, 20990231) and National Basic Research Program of China (No. 2011CB605700).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21074026, 20990231)及国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No. 2011CB605700)的资助.

度较高的情况下,能够形成环状形貌.由于 Tetra-CE 是 PMMA 的亲性溶剂,PS-*b*-PMMA 在溶液中形成以 PMMA 为壳,以 PS 为核的聚集体.在合适的溶剂挥发速度下,这些聚集体彼此靠近融合成环. Lee 等^[17]通过改变哑铃状刚-柔两亲性聚合物烷基侧链的长度,可以在水溶液中实现从球形、环状、网状到囊泡状自组装结构的转变.在理论方面, Liang 等^[18]利用分子动力学模拟 (DPD) 的方法对成环的动态过程进行跟踪; He 等^[19]发现了一个“球状胶束转变为盘状,然后盘状胶束中心穿孔,进而逐渐演变成环”的动态形成过程.

最近, Chang 等^[20]研究了聚异戊二烯-聚 2-乙烯吡啶两亲性嵌段共聚物 (PI-*b*-P2VP) 在四氢呋喃/乙醇共混溶剂中的相行为.通过向 PI-*b*-P2VP 的 THF 溶液中逐渐滴加 P2VP 的选择性溶剂乙醇, P2VP 链段逐渐舒展而 PI 链段相互聚集,形成形状和尺寸都非常均一的,以 PI 为核、P2VP 为壳的环形胶束,并提出 PI-*b*-P2VP 经历了从球形胶束到环状胶束转变的机理.这是利用嵌段共聚物制备均一环状结构的一个突破性进展.

为了充分理解该体系成环的影响因素,实现对该体系自组装结构的动态调控,在本文中,我们针对 PI-*b*-P2VP 体系,系统研究了各种因素包括嵌段共聚物浓度、混合溶剂配比、溶剂的选择性、溶剂挥发速度、混合溶剂滴加顺序及选择性溶剂的滴加速度等对成环的影响.我们通过实验研究发现: P2VP 的选择性溶剂的引入、四氢呋喃与乙醇的配比以及溶剂的挥发速度对环状结构的形成有很大影响.我们相信,只有充分理解该体系成环的影响因素,才有助于实现对该体系自组装形貌的进一步调控,并最终实现对成环过程的有效控制.

2 结果与讨论

在本节中,我们首先研究了 PI-*b*-P2VP 嵌段共聚物薄膜形貌的各种影响因素,发现选择性溶剂类别、混合溶剂配比及溶剂挥发速度对环状结构的形成有显著影响,而其他条件如嵌段共聚物浓度、溶剂滴加顺序及选择性溶剂的滴加速度对环结构的尺寸或均一性有所影响.然后,我们对 PI-*b*-P2VP 嵌段共聚物的成环机理进行了分析.我们将氯金酸 (HAuCl₄) 与 PI-*b*-P2VP 溶液共混,由于 HAuCl₄ 与 P2VP 嵌段的络合作用,可以获得环形有机/无机纳米复合材料.结合冷冻透射电镜测试、动静态光散射及 He 等^[19]的理论工作,我们认为环形成的一个可能机理:随着 PI 不良溶剂乙醇的引入,为降低 PI 的表面张力, PI-*b*-P2VP 形成了以 P2VP 为壳、PI 为核的环状胶束.

2.1 PI-*b*-P2VP 薄膜形貌的影响因素

2.1.1 PI-*b*-P2VP 浓度的影响

如图 1 所示,在共混溶剂四氢呋喃和乙醇体积比 (20 : 80) 一定的条件下,逐渐增加嵌段共聚物的浓度 (依

次为 0.01, 0.02, 0.2, 0.4, 2 mg/mL), 均可观察到环状胶束,其中包括 Chang 等^[20]所采用的 0.2 mg/mL 这个浓度.随着 PI-*b*-P2VP 浓度的增大,环的数量、密度也随之增大.此外,对图 1 同一样品不同区域的 20 个环尺寸进行测量统计 (图 1a~e), 可以得到从低浓度到高浓度的环状胶束外径 (*R*) 和胶束横截面直径 (*w*) 依次为: 125 ± 5, 45 ± 5 nm; 120 ± 5, 45 ± 5 nm; 85 ± 5, 29 ± 5 nm; 80 ± 5, 26 ± 5 nm; 85 ± 5, 32 ± 5 nm. 我们发现,随着浓度的增大,环状胶束的外径及短棒直径有所减小.通过 AFM 测量得到的平均胶束横截面直径 (约 35 nm) 与高度 (约 2 nm) 有较大的差别,主要原因是此嵌段共聚物的 PI 组分分子量较低,在扫描过程中容易产生变形而在横向上有尺寸加宽效应.此外,值得注意的是,在低浓度 (0.01, 0.02 mg/mL) 下,环状胶束内外存在较明显的高度差 (约 1.5 nm), 这说明在低浓度下,环状胶束并非完全中空;而随着浓度的进一步增大,环心高度逐渐降低,最后与外部高度相同.我们通过理论计算,发现在此一系列浓度下,嵌段共聚物均处于稀溶液区域,高分子链因互穿而产生的相互作用可以忽略.

2.1.2 混合溶剂配比的影响

Chang 等^[20]研究了四氢呋喃/乙醇混合溶剂配比在一定范围 (从 20 : 20 到 20 : 80) 对 PI-*b*-P2VP 薄膜形貌的影响,发现在这一范围内,只能观察到环形结构.为了捕捉到环形结构的出现过程,我们放大四氢呋喃/乙醇混合溶剂的配比,在更大范围研究溶剂配比对嵌段共聚物薄膜形貌的影响.在嵌段共聚物溶液浓度一定的情况下 (0.2 mg/mL), 逐渐提高 P2VP 的选择性溶剂乙醇的投入量,捕捉到嵌段共聚物逐渐成环的一系列变化过程 (图 2). 首先,在两嵌段的共溶剂四氢呋喃中,嵌段共聚物完全溶解,形成平滑的膜 (图 2a); 向其中逐渐滴加乙醇体积分数达 2% 时,由于不良溶剂的引入 PI 在溶剂中的溶解性变差,为减少与乙醇接触而发生聚集,形成了图 2b 所示的岛状结构.由于 AFM 相图的明暗一般与聚合物的模量有关,模量越小颜色越暗,从相应的相图中也可以看出,此岛状结构模量较小,也进一步验证了其 PI 相.进一步增加乙醇含量达 20% 时,环状结构开始出现,但不明显 (图 2c). 之后随着乙醇含量的继续增加,环状结构逐渐变得清晰、稠密 (图 2 f~h). 对图 2 的环状结构进行统计平均,可以发现所成环状胶束尺寸均一,内、外直径分别约为 30 和 85 nm, 胶束横截面宽度与环高度分别为 29 和 1.5 nm. 从图 2 的一系列变化可以发现,随着乙醇含量的增加,聚合物薄膜逐渐从无明显结构、岛状结构再到环状结构的转变过程.在乙醇含量达 20% 时,环状结构就已经出现在 PI-*b*-P2VP 薄膜中.

此外,除研究嵌段共聚物的薄膜态外,我们也利用动态光散射对不同溶剂配比下的 PI-*b*-P2VP 溶液态 (四氢呋喃/乙醇 = 90 : 10, 50 : 50, 20 : 80) 进行跟踪.在两溶剂配比为 90 : 10 的情况下,检测不出粒子存在,此结

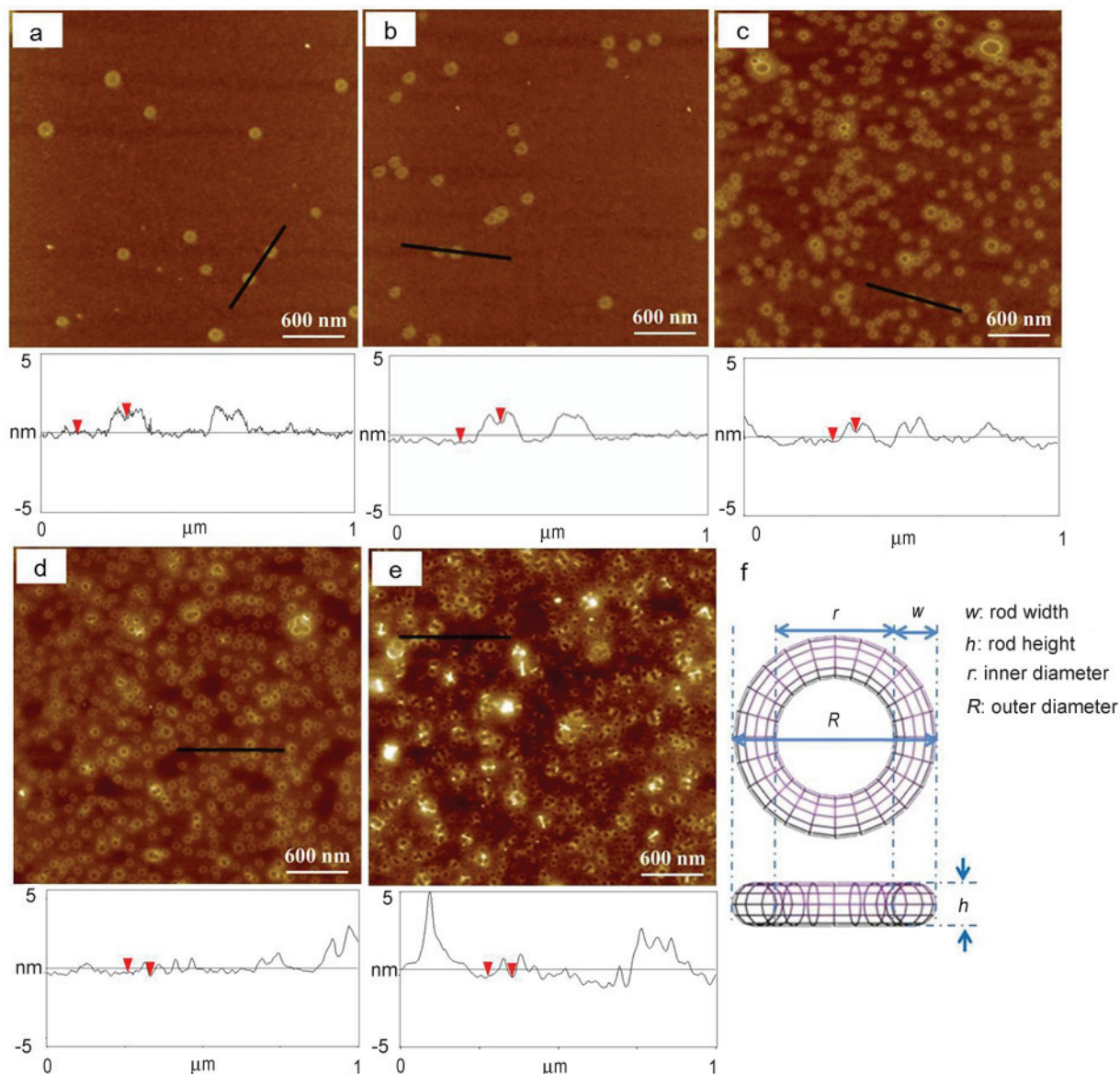


图 1 不同浓度的 PI-*b*-P2VP 的四氢呋喃/乙醇(体积比 20 : 80)混合溶液旋涂成膜后的原子力高度图。(a) 0.01 mg/mL, (b) 0.02 mg/mL, (c) 0.2 mg/mL, (d) 0.4 mg/mL, (e) 2 mg/mL, (f) 环状结构测量参数示意图

Figure 1 AFM height images along with the cross-sectional line scan profiles of PI-*b*-P2VP thin films spin coated from different solution concentrations with THF/ethanol volume ratio fixed at 20 : 80: (a) 0.01 mg/mL, (b) 0.02 mg/mL, (c) 0.2 mg/mL^[20], (d) 0.4 mg/mL, and (e) 2 mg/mL. (f) Illustration of measurement parameters of the ring structure

果与 AFM 数据一致。当四氢呋喃/乙醇比例达 50 : 50 及 20 : 80 时, 可以检测出溶液中粒子的流体力学半径分别为 55 和 63 nm (见图 3)。

2.1.3 选择性溶剂的影响

从之前的实验结果可以知道, P2VP 的选择性溶剂乙醇在 PI-*b*-P2VP 成环过程中起到了关键作用。那么, 如果在共溶剂四氢呋喃不变的情况下, 将乙醇替换为其它 P2VP 的选择性溶剂, 环状结构是否仍然可以形成呢? 如果 PI-*b*-P2VP 溶解在由四氢呋喃及 PI 的选择性溶剂组成的混合溶剂中, 又会出现什么变化呢?

为了研究选择性溶剂的影响, 我们首先利用如下公

式对溶剂与聚合物的相互作用参数进行计算:

$$\chi_{p-s} = V_s(\delta_s - \delta_p)^2 / RT + 0.34$$

其中, V_s 是溶剂的摩尔体积, R 是气体常数, T 是绝对温度, δ_s 与 δ_p 分别是溶剂与聚合物的溶解度参数^[21]。在此嵌段共聚物体系中, PI 的溶解度参数为 16.65 (MPa)^{1/2}, P2VP 的溶解度参数为 22 (MPa)^{1/2}^[22], 经计算后的溶剂与聚合物相互作用参数可见表 1。根据 Flory-Huggins 理论, 当 $\chi_{p-s} < 0.5$ 时, 聚合物完全溶于溶剂, 即该溶剂为此嵌段的良溶剂。从计算结果可以看出, 甲苯是 PI 的选择性溶剂, 丙酮是 P2VP 的选择性溶剂。这里需要注意

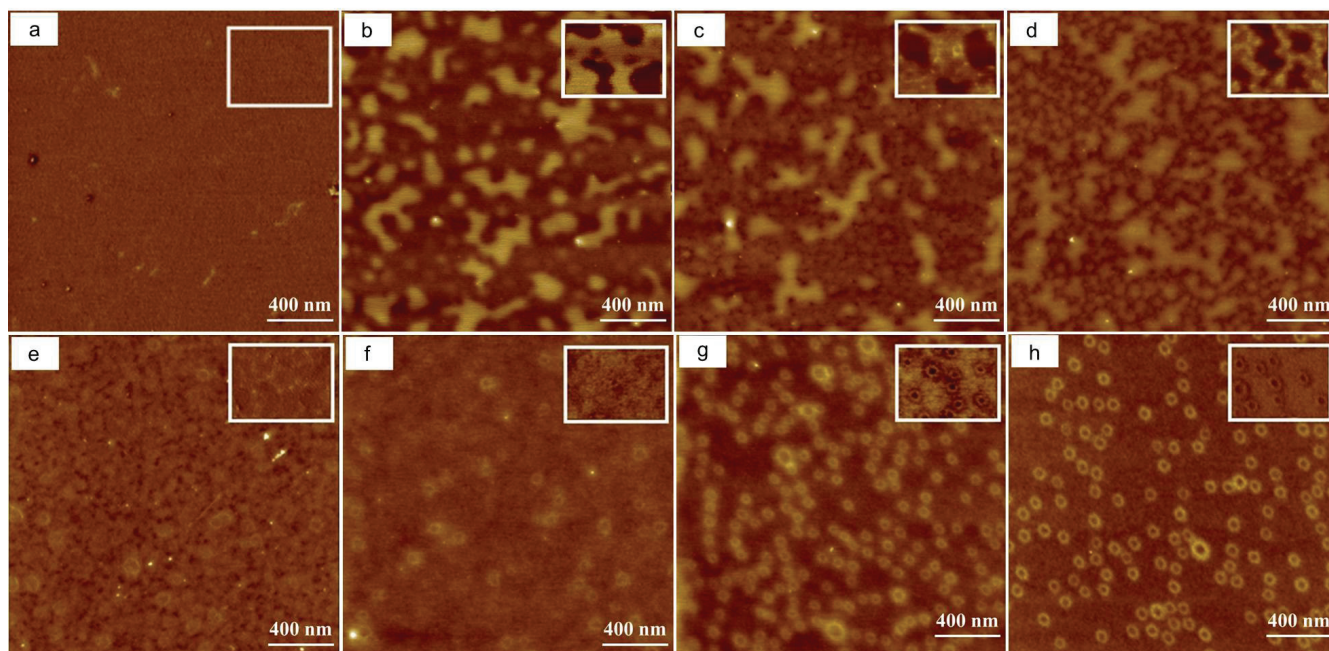


图2 PI-*b*-P2VP 的四氢呋喃/乙醇溶液在浓度一定(0.2 mg/mL), 不同混合溶剂比例下经旋涂成膜后的原子力高度图及相图(插图). 四氢呋喃/乙醇体积比依次为: (a) 100 : 0, (b) 98 : 2, (c) 93 : 7, (d) 85 : 15, (e) 80 : 20, (f) 60 : 40, (g) 10 : 90, (h) 10 : 200

Figure 2 AFM height and phase contrast images (inset) of PI-*b*-P2VP thin films spin-coated from different THF/ethanol mixed solutions (0.2 mg/mL). The ratio of THF/ethanol is (a) 100 : 0, (b) 98 : 2, (c) 93 : 7, (d) 85 : 15, (e) 80 : 20, (f) 60 : 40, (g) 10 : 90, and (h) 10 : 200

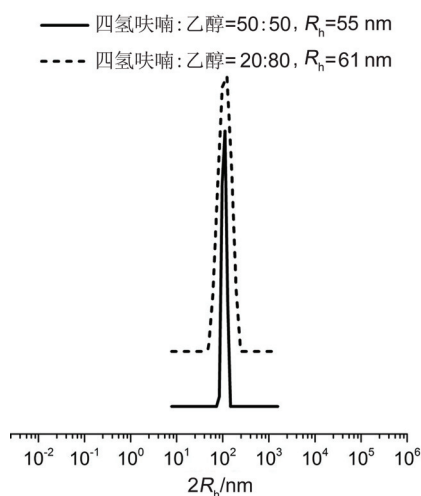


图3 0.2 mg/mL 的 PI-*b*-P2VP 溶液在不同四氢呋喃/乙醇配比下的动态光散射数据: (a) 50 : 50, (b) 20 : 80

Figure 3 DLS analysis of PI-*b*-P2VP solutions (0.2 mg/mL) with various THF/ethanol ratios. (a) 50 : 50 and (b) 20 : 80

的是, 尽管 $\chi_{\text{P2VP-THF}}$ 与 $\chi_{\text{P2VP-ethanol}}$ 均大于 0.5, 但四氢呋喃仍是两个嵌段的共溶剂, 而乙醇是 P2VP 的选择性溶剂^[8]. 尽管水对两个嵌段来说均属不良溶剂, 但由于水分子与 P2VP 之间的氢键相互作用, 因而使 P2VP 嵌段能发生溶胀.

我们就 PI-*b*-P2VP 溶于共溶剂 THF 后分别加入 P2VP 或 PI 嵌段的选择性溶剂后进行分类讨论: 在加入 P2VP 的选择性溶剂水及丙酮后, 仍能观察到环状形貌

表1 不同溶剂的溶解度参数(δ_s)以及计算得到的聚合物-溶剂的相互作用参数($\chi_{\text{P-S}}$)

Table 1 The solubility parameters of different solvents (δ_s) and polymer-solvent interaction parameters ($\chi_{\text{P-S}}$) calculated from different polymer-solvent pairs

溶剂	摩尔体积 V_s^a	溶解度参数 $\delta_{\text{solvent}}^b$	相互作用参数 $\chi_{\text{PI-solvent}}^c$	相互作用参数 $\chi_{\text{P2VP-solvent}}^d$
四氢呋喃	81.7	18.6	0.47	0.72
乙醇	58.5	26	2.4	0.72
水	18	47.9	7.43	5.21
丙酮	74	20.3	0.74	0.43
甲苯	106.8	18.2	0.44	0.96

^aThe molar volume (V_s) and ^bthe solubility parameter of the solvent (δ_s) were found in Polymer Handbook (4th ed.), which were in (cm^3/mol) and (MPa)^{0.5} respectively; ^cPI-solvent and ^dP2VP-solvent interaction parameters were calculated from $\chi_{\text{P-S}} = V_s (\delta_s - \delta_p)^2 / RT + 0.34$.

(图 4). 相反的, 当在共溶剂中逐步加入 PI 的选择性溶剂甲苯后, 只能得到平滑的膜. 综合以上结果, 我们可以推断 P2VP 选择性溶剂的存在对 PI-*b*-P2VP 的成环起到了关键作用.

2.1.4 溶剂挥发速度的影响

在溶剂挥发过程中, 溶液浓度逐渐增加, 因而经历了从稀溶液到浓溶液最后形成固体薄膜的转变过程. 之前的实验均是在旋涂速度一定(6000 r/min)的情况下进行的. 当降低旋涂速度到 300 r/min 时, PI-*b*-P2VP(0.2 mg/mL, 四氢呋喃/乙醇=20 : 80)薄膜仍然可观察到环状形貌, 只是环形胶束的尺寸均一性有所下降, 粒

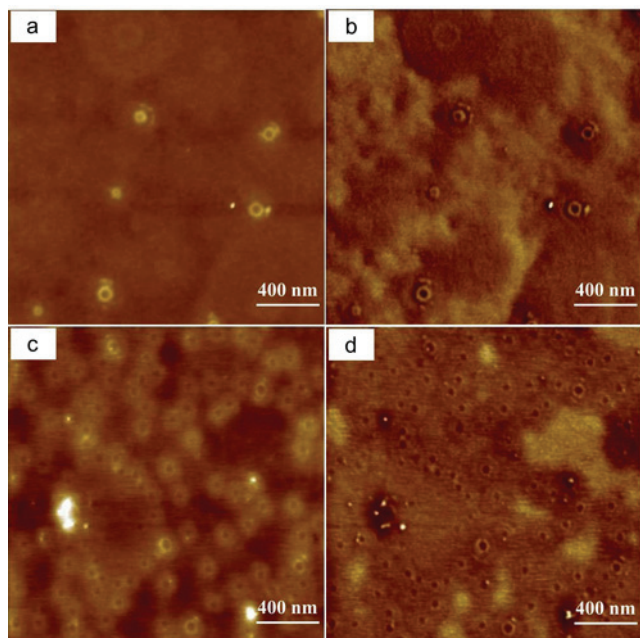


图4 PI-b-P2VP在浓度一定(0.2 mg/mL), 四氢呋喃与P2VP选择性溶剂比例一定(20 : 80)下经旋涂成膜后的原子力高度图(a, c)及相图(b, d). 其中P2VP选择性溶剂分别是(a, b)水和(c, d)丙酮

Figure 4 AFM height (a, c) and phase contrast images (b, d) of PI-b-P2VP thin films spin-coated from different THF/P2VP-selective solvent mixture. The diblock copolymer concentration was 0.2 mg/mL and THF/P2VP-selective solvent ratio was 20 : 80. P2VP-selective solvents are (a, b) water and (c, d) acetone, respectively

子密度有所增加(图 5a). 这说明溶剂挥发速度快有利于环状结构的均一性. 接下来我们通过溶液滴膜的方式来

进一步降低溶剂的挥发速度, 同时通过滴膜可以避免旋涂剪切的影响. 首先, 通过滴膜的方式制备低浓度下的嵌段共聚物薄膜(0.02 mg/mL, 四氢呋喃/乙醇=20 : 80). 在此条件下, 旋涂剪切的影响与较高浓度下粒子间的融合作用都可以有效的排除, 我们仍能观察到环状胶束的形成(图 5b), 说明旋涂剪切不影响环状胶束的形成. 为了进一步研究挥发速度的影响, 我们调控 PI-b-P2VP 溶液(0.2 mg/mL, 四氢呋喃/乙醇=20 : 80)以不同速度挥发, 其对应的薄膜态形貌如图 5(c~e)所示. 当溶剂的挥发速度较低时(0.048 mL/h), 环状胶束并未形成, 薄膜呈现多孔洞结构; 当挥发速度提高到 0.15 mL/h 时, 纳米孔洞则无规分布于整张薄膜上, 孔洞直径为 29 ± 5 nm, 与环状胶束的内径相符; 进一步增加挥发速度达 0.3 mL/h 时, 可以观测到密集环状结构. 这是因为在较低溶剂挥发速度下, P2VP 链段因在残余溶剂中自由运动而更易相互融合, 因而更容易得到孔状结构. 综上所述, 溶剂的挥发速度在聚合物成环过程中也起到了重要作用.

2.1.5 混合溶剂滴加顺序的影响

在实验中, 我们是将乙醇缓慢滴入 PI-b-P2VP 的四氢呋喃溶液中. 如果反过来, 将 PI-b-P2VP 的四氢呋喃溶液缓慢滴入乙醇中, 结果又会是怎么样的呢? 图 6 为逆向滴加后的薄膜形态, 我们可以发现, 环状胶束的尺寸均一性得到进一步提高. 这是由于溶液中的主环境变为乙醇, 聚合物中的 PI 在加入的瞬间便发生聚集, 自组装结构形成速度极快, 尺寸均一性因此得以提高.

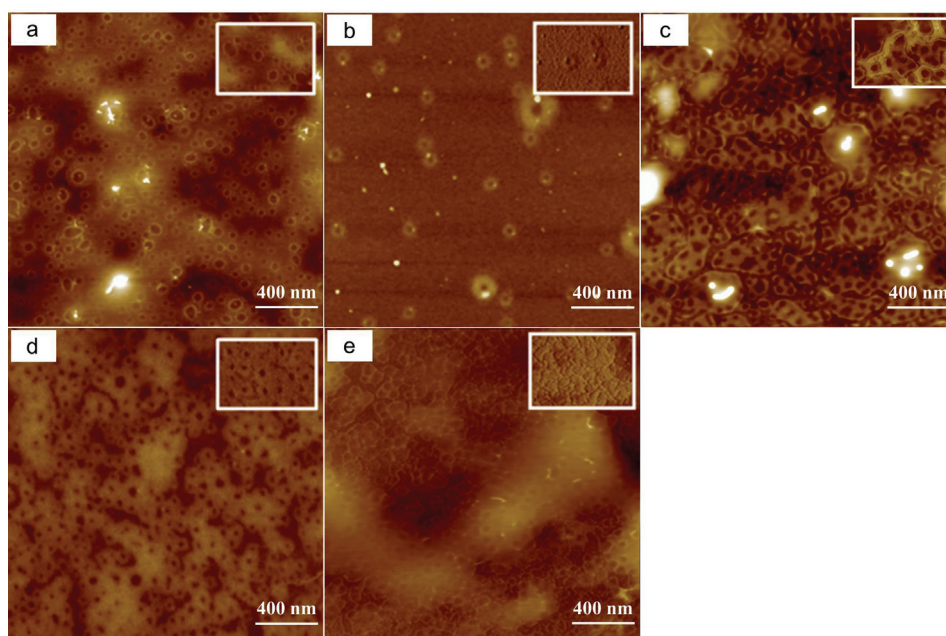


图5 四氢呋喃/乙醇混合溶剂比例一定(20 : 80), PI-b-P2VP 薄膜在不同制样条件下的原子力高度图和相图(插图): (a)浓度 0.2 mg/mL, 旋涂速度 300 r/min; (b)浓度 0.02 mg/mL, 溶液滴膜. (c~e)浓度 0.2 mg/mL, 溶液滴膜, 挥发速度依次为(c) 0.048, (d) 0.15, (e) 0.3 mL/h

Figure 5 AFM height and phase images (inset) of PI-b-P2VP thin films prepared by different conditions. (a) 0.2 mg/mL, spin-coated at 300 r/min; (b) 0.02 mg/mL, drop-casted. (c~e) 0.2 mg/mL, drop-casted with the evaporation rate at solution-cast from the solution with the copolymer concentration at (c) 0.048, (d) 0.15, (e) 0.3 mL/h, respectively. The THF/ethanol volume ratio was fixed at 20 : 80

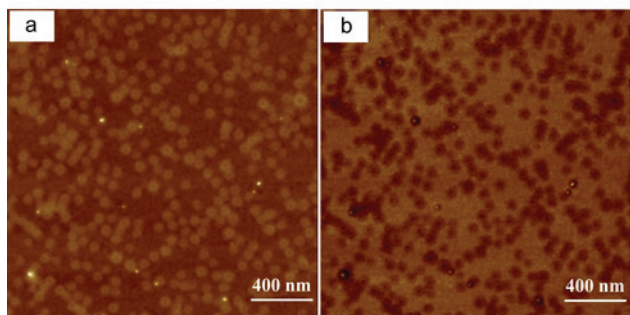


图 6 四氢呋喃/乙醇混合溶剂比例一定(20 : 80)的 0.2 mg/mL PI-*b*-P2VP 溶液在反序滴加(即将 PI-*b*-P2VP 四氢呋喃溶液逐滴加入乙醇溶液)后薄膜态原子力高度图(a)及相图(b)

Figure 6 AFM height (a) and phase contrast images (b) of PI-*b*-P2VP thin films spin-coated from THF/ethanol mixed solution (0.2 mg/mL). The ratio of THF/ethanol is 20 : 80. The solution was prepared in different dropping sequence: dropping PI-*b*-P2VP/THF into ethanol

2.1.6 乙醇滴加速度的影响

在 PI-*b*-P2VP 的四氢呋喃溶液中逐渐加入 P2VP 的选择性溶剂乙醇, PI 在溶剂中的溶解性逐渐变差, 嵌段共聚物的相结构随之发生变化. 那么调整乙醇的滴加速度, 相当于控制嵌段共聚物的退火速度, 也会对溶液的自组装行为产生一定的影响. 为了研究乙醇滴加速度的影响, 我们选用三种滴加速度, 即 1.13, 6.72 mL/h 及迅速将乙醇注入 PI-*b*-P2VP 的四氢呋喃溶液, 如图 7 所示, 发现乙醇的滴加速度对环尺寸的均一性有显著的影响,

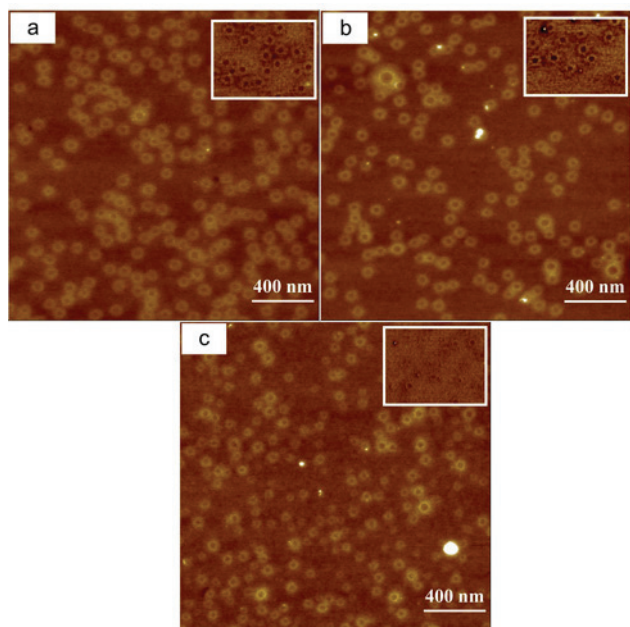


图 7 四氢呋喃/乙醇混合溶剂比例一定(20 : 80)的 0.2 mg/mL PI-*b*-P2VP 溶液在不同乙醇滴加速度下的 AFM 高度图及相图(插图): (a) 1.13 mL/h, (b) 6.72 mL/h 及(c)乙醇直接迅速注入

Figure 7 AFM height and phase contrast images (inset) of PI-*b*-P2VP thin films spin-coated from THF/ethanol mixed solution (0.2 mg/mL) with different ethanol dropping rates: (a) 1.13 mL/h, (b) 6.72 mL/h and (c) injecting ethanol directly into the solution

滴加速度越慢, 环的均一性越好. 在较慢的乙醇滴加速度下, 嵌段共聚物在溶液中溶解性降低得也较慢, 嵌段共聚物受到共混溶剂环境的扰动较低, 聚合物分子链可以有更充分的时间进行自组装形成规整性较高的结构. 反之, 在较快的乙醇滴加速度下, 嵌段共聚物的溶解性迅速降低, 导致其分子链运动受阻, 自组装时间缩短, 进而聚集体的规整性降低, 得到的环尺寸不均一.

2.2 PI-*b*-P2VP 成环结构与形成机理

2.2.1 环结构分析

Chang 等^[20]研究认为在四氢呋喃/乙醇混合溶剂中, PI-*b*-P2VP 形成了以 P2VP 为壳、PI 为核的环形胶束. 为验证这种结构, 我们将此环状胶束溶液与氯金酸进行共混. 由于氯金酸可以选择性地与 P2VP 嵌段络合, 我们可以借此来进一步分析 P2VP 的分布情况. 从图 8b~c 可知, 络合氯金酸后, 胶束直径明显变大, 金颗粒主要集中在环状胶束上, 说明 P2VP 分布于环状胶束外部. 据此, 我们认为 Chang 等^[20]分析 PI-*b*-P2VP 形成了以 P2VP 为壳、PI 为核的环形胶束是合理的(图 8d). 在将乙醇逐渐滴入 PI-*b*-P2VP 的 THF 溶液过程中, 乙醇是 P2VP 的选择性溶剂, 为减少 PI 与不良溶剂乙醇的接触, 嵌段共聚物倾向于自组装形成以 P2VP 为壳包裹 PI 的环形胶束.

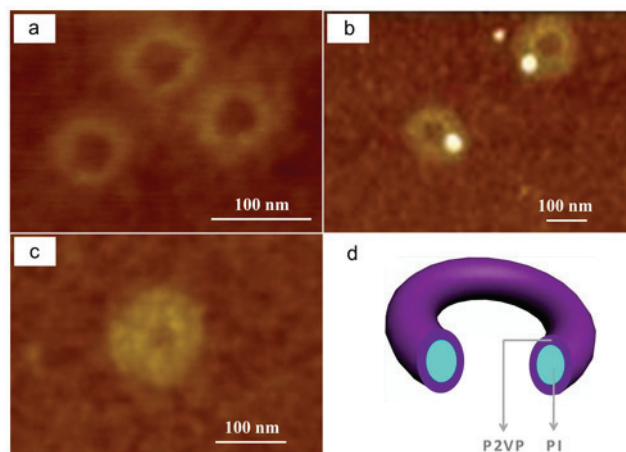


图 8 (a) PI-*b*-P2VP (0.2 mg/mL, 四氢呋喃/乙醇 = 20 : 80)薄膜的原子力高度图; (b, c)嵌段共聚物溶液络合不同比例氯金酸的原子力高度图, 其中氯金酸与乙烯基吡啶的物质的量比分别为(b) 0.2和(c) 0.5; (d) 环状结构示意图

Figure 8 (a) AFM height image of a ring in PI-*b*-P2VP thin films. (b) and (c) AFM height image of a ring in PI-*b*-P2VP thin films loaded with HAuCl₄ of various molar ratios. The molar ratio of HAuCl₄/2VP is 0.2 in (b) and 0.5 in (c). (d) Schematic illustration of the ring structure

2.2.2 成环机理分析

由于原子力显微镜的检测都是基于嵌段共聚物薄膜态, 那么我们看到的环状结构究竟是在溶液中形成的还是在薄膜制备过程中形成的呢?

为了研究这一问题, 我们分别用动、静态光散射法测出 PI-*b*-P2VP 溶液(0.2 mg/mL, 四氢呋喃/乙醇 = 20 :

80)的流体力学半径 R_h 及均方回转半径 R_g 分别为 62.7 和 63.4 nm. 由于 R_g/R_h 与溶液中纳米结构的形貌有一定的对应关系, 可以由 $R_g/R_h \approx 1$ 推测此溶液体系下该嵌段共聚物以囊泡或环状的形式存在^[20]. 为进一步区分溶液中纳米结构的存在形式, 我们对样品进行了冷冻透射电镜表征, 从图中可以看到环状结构及少量的球形结构存在(图 9). 由于冷冻电镜制样保留了溶液中样品的形貌, 这说明环状胶束是在溶液中形成的, 我们给出了环状结构是在溶液中形成的直接证据. 结合 He 等^[19]的理论工作, 我们认为环形成的一个可能机理: 随着 PI 不良溶剂乙醇的引入, 为降低 PI 的表面张力, PI-*b*-P2VP 逐渐形成了以 P2VP 为壳、PI 为核的环状胶束, 这和 Chang 等^[20]推测的机理是基本一致的.

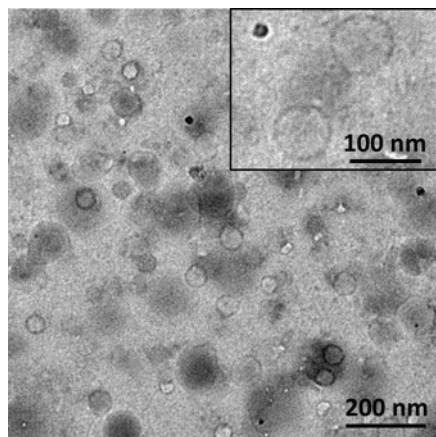


图 9 PI-*b*-P2VP (0.2 mg/mL, THF/ethanol=20:80)溶液的冷冻 TEM 图

Figure 9 Cryo-TEM images of PI-*b*-P2VP (0.2 mg/mL, THF/ethanol=20:80)

3 结论

综上所述, 我们用 PI-*b*-P2VP 的四氢呋喃/乙醇共混溶剂体系制备得到了尺寸均一的环状胶束, 系统地研究了溶液浓度、混合溶剂配比、溶剂选择性、溶剂挥发速度、溶剂滴加顺序及选择性溶剂滴加速度等因素对环状结构的影响. 并进一步对环状胶束的结构进行分析, 根据冷冻透射电镜的实验结果推测出环状胶束的形成机理: 随着 PI 不良溶剂乙醇的加入, PI-*b*-P2VP 逐渐形成了以 P2VP 为壳、PI 为核的环状胶束. 根据以上一系列工作, 我们对该体系成环的影响因素有了更加深入的了解, 实现了对该体系自组装形貌的进一步调控和对成环过程的有效控制.

4 实验部分

4.1 样品制备

嵌段共聚物 PI-*b*-P2VP ($M_{PI}=76000$, $M_{P2VP}=23500$, $M_w/M_n=1.04$) 购买于 Polymer Source 公司; 氯金酸 ($HAuCl_4 \cdot xH_2O$, $M_w=333.79$) 购买于 Aldrich 公司; 其它

化学试剂均购买于国药集团化学试剂有限公司.

嵌段共聚物溶液的制备过程是先将 PI-*b*-P2VP 溶解在两嵌段的共溶剂四氢呋喃中, 然后向其中逐滴加入 P2VP 的选择性溶剂乙醇. 嵌段共聚物薄膜主要利用旋涂仪制备, 将配好的溶液旋涂在硅片上, 速度 6000 r/min, 时间 60 s. 在旋涂前, 先将硅片放置在体积比为 70/30 的 98%浓硫酸/30%双氧水洗液中静置过夜, 然后用大量的去离子水清洗并烘干. 具体实验方案分为 5 组:

第一组, 共混溶剂四氢呋喃/乙醇的体积比一定 (20:80), 改变嵌段共聚物的浓度 (0.01, 0.02, 0.2, 0.4, 2 mg/mL). 第二组, 嵌段共聚物浓度一定 (0.2 mg/mL), 改变四氢呋喃/乙醇比例 (从 100:0 逐渐改变至 10:200). 第三组, 嵌段共聚物浓度一定 (0.2 mg/mL), 四氢呋喃/选择性溶剂比例一定 (20:80), 依次更换 P2VP 选择性溶剂 (丙酮、水) 及 PI 的选择性溶剂 (甲苯). 第四组, 为了研究溶剂挥发速度的影响, 保持嵌段共聚物的浓度 (0.2 mg/mL) 及混合溶剂的配比 (四氢呋喃/乙醇=20:80) 一定, 将 50 μ L 样品滴在 1 cm \times 1 cm 硅片上并在室温下分别将样品置于 (1) 加盖培养皿、(2) 无盖培养皿及 (3) 抽真空系统中进行溶剂挥发处理, 并测得相应的溶剂挥发速度依次为 0.048, 0.15 及 0.3 mL/h. 第五组, 嵌段共聚物的浓度 (0.2 mg/mL) 及四氢呋喃/乙醇体积比 (20:80) 一定, 逐渐提高 P2VP 选择性溶剂乙醇的滴加速度, 依次为 1.13, 6.72 mL/h 及迅速将乙醇注入 PI-*b*-P2VP 的四氢呋喃溶液.

在制备有机/无机纳米复合材料时, 为保证氯金酸与 P2VP 充分络合, 溶液需搅拌 24 h. 氯金酸与 P2VP 的物质的量比为 0.2 和 0.5.

4.2 样品表征

嵌段共聚物的薄膜形貌用美国 Veeco 公司生产的 Multi mode Nanoscope IV 型原子力显微镜进行表征, 表征过程中使用轻敲模式 (tapping mode), 扫描参数设定以不对样品产生破坏为准, 探针选用商用硅探针, 型号 TESP.

嵌段共聚物在溶液中的形貌采用冷冻电镜 (型号 G²20, FEI, 工作电压 220 kV, 探头 Gantan 894 CCD) 进行检测. 在 VitrobotTM (Vitrification Robot) 制样器中将 2 μ L PI-*b*-P2VP 溶液 (0.2 mg/mL, 四氢呋喃/乙醇=20:80) 滴于冷冻铜网上并迅速浸入液氮, 并利用冷冻转移器将样品转移进样品台 Gantan 626. 整个制样及检测过程中样品均处于 -170 $^{\circ}$ C 的环境, 确保了样品在溶液中的初始形貌在检测过程中得以保存.

溶液中纳米环的尺寸用动态光散射 (型号 Autosizer 4700, 检测角 90 $^{\circ}$) 及静态光散射 (ALV/LSE-5004) 进行检测.

References

- [1] Bates, F. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- [2] Zhu, J.; Liao, Y.; Jiang, W. *Langmuir* **2004**, *20*, 3809.

- [3] Talingting, M.; Munk, P.; Webber, S.; Tuzar, Z. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1593.
- [4] Riegel, I.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2002**, *18*, 3358.
- [5] Raez, J.; Manners, I.; Winnik, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10381.
- [6] Li, Z.; Chen, Z.; Cui, H.; Hales, K.; Qi, K.; Wooley, K.; Pochan, D. *Langmuir* **2005**, *21*, 7533.
- [7] Cornelissen, J.; Fischer, M.; Sommerdijk, N.; Nolte, R. *Science* **1998**, *280*, 1427.
- [8] Voets, I. K.; de Keizer, A.; de Waard, P.; Frederik, P. M.; Bomans, P. H. H.; Schmalz, H.; Walther, A.; King, S. M.; Leermakers, F. A. M.; Cohen Stuart, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6733.
- [9] Zhang, L.; Eisenberg, A. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 677.
- [10] Zhu, J.; Jiang, W. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9315.
- [11] Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, *268*, 1728.
- [12] Walther, A.; Goldmann, A.; Yelamanchili, R.; Drechsler, M.; Schmalz, H.; Eisenberg, A.; Müller, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3254.
- [13] Bai, Z.; He, Y.; Lodge, T. *Langmuir* **2008**, *24*, 5284.
- [14] Kim, B.; Park, S.; McCarthy, T.; Russell, T. *Small* **2007**, *3*, 1869.
- [15] Zhu, J.; Jiang, W. *Macromolecules* **2009**, *42*, 399.
- [16] Gong, Y.; Hu, Z.; Chen, Y.; Huang, H.; He, T. *Langmuir* **2005**, *21*, 11870.
- [17] Lee, E.; Jeong, Y. H.; Kim, J. K.; Lee, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8355.
- [18] Li, X.; Deng, M.; Liu, Y.; Liang, H. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14762.
- [19] He, X.; Schmid, F. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 137802.
- [20] Huang, H.; Chung, B.; Jung, J.; Park, H. W.; Chang, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4594.
- [21] Wei, Y. H.; Li, B. Y.; Han, Y. C.; Pan, C. Y. *Soft Matter* **2008**, *4*, 2507.
- [22] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, **1999**.

(Cheng, F.)