

• 研究论文 •

## Comb-coil 型聚(苯乙烯-异戊二烯)共聚物在正烷烃中的自组装

鲍稔 李莉 邱枫\* 杨玉良

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

**摘要** 借助动态光散射(DLS)和原子力显微镜(AFM)研究了具有复杂结构的 comb-coil 型聚苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(S-graft-I)-block-S 在聚异戊二烯(PI)选择性溶剂正烷烃中的自组装行为. 结果表明 comb-coil 型分子在庚烷中形成球形胶束. 同时, 这些胶束的尺寸显示出独特的双分布现象. 除常见的 PS-PI 相分离机理外, 我们还提出一种 comb-coil 相分离机理. 这些双分布胶束的形成可能正是两种相分离机理共存的结果. 此外, 借助透射电镜(TEM)进一步研究了选择性、接枝度和接枝链长度对自组装行为的影响. 研究发现增加溶剂选择性或增加接枝链链长以及接枝度, 有利于两种尺寸的胶束的形成以及对应分布峰的完全分离.

**关键词** comb-coil 型共聚物; 自组装; 双分布; 选择性; 接枝度; 接枝链长度

## Self-assembly Behaviors of Comb-Coil Poly(styrene-isoprene) Copolymers in Alkanes

Bao, Ren Li, Li Qiu, Feng\* Yang, Yuliang

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

**Abstract** The self-assembly of the comb-coil poly(styrene-isoprene) block copolymers (S-graft-I)-block-S in polyisoprene (PI) selective solvents was investigated using dynamic light scattering (DLS) and atomic force microscopy (AFM). The copolymers of this architecture can only micellize into spherical morphology in heptanes. And these spherical micelles exhibit an unexpected bimodal size distribution. Besides the traditional polystyrene(PS)-PI phase separation mechanism, a comb-coil phase separation mechanism is proposed. And the formation of these bimodal micelles is suggested originating from the coexistence of these two mechanisms. Furthermore, the effects of selectivity, branch number and branch length on the self-assembly behaviors were studied using DLS and transmission electron microscope (TEM).

**Keywords** comb-coil copolymer; self-assembly; bimodal distribution; selectivity; branch number; branch length

近二十年来, 嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装, 由于其巨大的潜在应用前景而成为了高分子研究领域的热点之一<sup>[1~3]</sup>. 由线型两嵌段共聚物形成的球形胶束、短棒状胶束和囊泡以及它们的共存都有报道, 相关机理也得到了很好的解释. 在对线型嵌段共聚物的自组装行为的大量研究中, 人们发现制样过程、温度、溶剂

选择性、不同链段间的组分比等因素<sup>[4~8]</sup>都会对自组装行为产生影响.

近年来, 随着新的聚合方法的发展, 分子结构和分子量精确可控的复杂嵌段聚合物的合成已成为可能, 这也使得人们能够研究复杂结构嵌段共聚物的自组装, 如三嵌段线型和星型、两嵌段及三嵌段环型, 两嵌段交替

\* E-mail: fengqiu@fudan.edu.cn

Received May 26, 2011; revised June 14, 2011; accepted June 20, 2011.

国家自然科学基金(No. 20990230)资助项目.

共聚物<sup>[9~13]</sup>, 以及接枝和超接枝梳型共聚物<sup>[14~18]</sup>等, 并比较分子结构对非线性嵌段共聚物自组装行为的影响. 但这些研究中提出的成核成壳机制仍然是与溶剂相溶的链段成壳, 不相容链段成核, 即组分间的分离. 这是因为虽然分子结构变得相对复杂, 但是这些结构本体的相分离只有一个特征长度.

对具有复杂结构的嵌段共聚物而言, 如果改变某一个亚结构的构成, 使之变为两组分, 相分离机制相应地发生变化. Nap 等<sup>[19]</sup>通过理论计算研究了 comb-coil 型 A-B 两组分嵌段共聚物本体(A-graft-B)-block-A 的相分离行为. 结果显示在接枝链链数及接枝链段长度合适时, 会出现两种尺度的相分离共存的现象, 一种是 coil 与 comb 之间发生相分离, 一种是 A-B 两组分之间发生相分离. 我们<sup>[20]</sup>合成了一系列 comb-coil 型的聚苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(S-g-I)-b-S, 分子结构如图 1. 对其本体相的研究以及通过聚苯乙烯的选择性溶剂的溶胀, 发现不同组分的分子能发生不同的相分离现象, 但很难观测到两种机制的共存<sup>[20]</sup>. 另一方面, 在稀溶液中链段的自由度更高, 同时选择性溶剂的存在又能改变链段间的相互作用. 因此, 在本文中, 我们选择在聚异戊二烯(PI)选择性溶剂——正烷烃中研究了这类结构分子的自组装行为, 期望能在实验上观测到不同相分离的共存, 拓展现有的自组装机理.

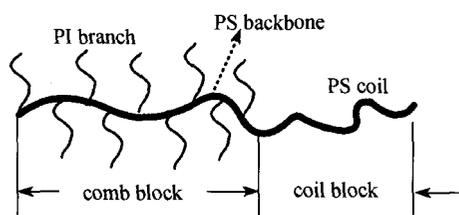


图 1 (S-g-I)-b-S 分子结构示意图. 粗线是 PS 链, 细线是 PI 链, 接枝部分定义为梳型(comb)部分

Figure 1 (S-g-I)-b-S molecular structure. The bolder line is the PS chain, the slimmer line is the PI chain, and the whole branched part is the comb part

首先选择了分子量中等的(S<sub>20-g-I<sub>4.3x9</sub></sub>)-b-S<sub>27</sub> 溶解于庚烷(heptane)中, 并配制了聚合物浓度从 0.1 mg/mL 到 10.0 mg/mL 的溶液. 动态光散射(DLS)和原子力显微镜(AFM)的结果都显示体系中只存在球形胶束, 但是这些胶束的尺寸分布呈现出特殊的双峰分布现象. 从测试结果中提取出的核和壳的分布范围显示体系中存在两种核壳分离机制, 即聚苯乙烯-聚异戊二烯两组分间的分离以及亚结构梳型部分和未接枝的 PS 柔性链段之间的分离. 在此基础上我们进一步考察了分子量不同的 comb-coil 型(S-g-I)-b-S 嵌段共聚物在不同 PI 选择性溶

剂——正庚烷(heptane)、正癸烷(decane)、正十二烷(duodecane)和正十四烷(tetradecane)中的自组装行为, 探讨了 comb-coil 嵌段共聚物中 PI 接枝链的数目及接枝链的长度对该聚合物自组装行为的影响. DLS 和透射电镜(TEM)的结果显示具有 comb-coil 分子结构的嵌段共聚物在一定条件下均能形成尺寸为双分布的球形胶束; 增加溶剂选择性或者增加接枝链链长和接枝链链数都有利于胶束的尺寸双峰完全分离.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器测试

(1)动态光散射(DLS): 型号 Autosizer 4700s, 购自英国 Malvin 公司. 激光波长为 532.0 nm, 散射角设定为 90°, 测试温度保持在 25 °C. 数据采集使用 PCS 软件, 用 CONTIN 方法分析数据.

(2)原子力显微镜(AFM): 型号 Multimode Nanoscope IV, 购自美国 Veeco 公司. 所有测试使用轻敲模式(tapping mode). 选用的探针为商用的硅探针, 购自 Veeco, 型号 TESP. 所有扫描参数的设定都以不对样品产生破损为前提.(3)透射电镜(TEM): 型号 H-600, 购自日本日立(HITACH)公司. 加速电压为 75 kV.

### 1.2 主要化学试剂

试剂: 正庚烷(纯度>99.0%), 由美国 Tedia 公司提供; 正癸烷(纯度>99.0%), 由英国 Alfa Aesar 公司提供; 正十二烷、正十四烷(纯度>99.0%), 由美国 Acons 公司提供; 氯仿(纯度>99.0%), 由上海菲达化工厂提供. 以上试剂使用前均未经进一步纯化.

聚合物: (S-g-I)-b-S 聚合物采用阴离子聚合与活性自由基聚合结合的方法制备, 由本实验室自制<sup>[19]</sup>. 本文中使用的三种共聚物为 (S<sub>20-g-I<sub>2.6x13</sub></sub>)-b-S<sub>27</sub>, (S<sub>20-g-I<sub>4.3x9</sub></sub>)-b-S<sub>27</sub> 和 (S<sub>20-g-I<sub>4.6x18</sub></sub>)-b-S<sub>27</sub>, 分别以 GA, GB 和 GC 表示. 以 (S<sub>20-g-I<sub>2.6x13</sub></sub>)-b-S<sub>27</sub> 为例, 线型嵌段(coil)为 PS, 分子量为 27000, 梳型嵌段(PS-g-PI comb)有 13 个 PI 接枝链, 每个接枝链的分子量为 2600, 这些接枝链接枝在分子量为 20000 的 PS 主链上. 三种共聚物的分子量分布窄, 由凝胶色谱法和 <sup>1</sup>H NMR 测得的分散指数在 1.15~1.20 之间.

### 1.3 胶束溶液的制备

称取适量样品溶解于 PS 和 PI 两嵌段的共溶剂氯仿(CCl<sub>4</sub>)中, 得到 1.0 mg/mL 的聚合物氯仿溶液. 依据设定浓度, 将不同体积的聚合物氯仿溶液转移到各个样品瓶中. 待瓶中溶剂挥发后, 将样品瓶敞口置于室温真空箱内过夜, 最终在各样品瓶中得到不同质量的聚合物. 然后向各样品瓶中加入设定的选择性溶剂, 密封, 在 50

℃恒温水浴中连续搅拌 5 d, 得到均匀、微浊、稳定的乳液. DLS 实验结果证实, 升高水浴温度能加速高分子链形成自组装体. 但在实验过程中, 我们发现当水浴温度大于 50 ℃时, 样品瓶中的溶剂易于挥发, 使得聚合物浓度不精准. 因此, 我们选择了 50 ℃作为水浴温度. 这些乳液在室温下稳定存放一周后, 其中胶束的分布不发生明显变化.

#### 1.4 胶束干膜的制备

将溶液旋涂到处理过的云母基底上制备用于 AFM 扫描用的干膜样品. 云母基底表面事先喷涂有一层碳粒子膜. 所有的样品都在溶剂挥发后的 4 h 内扫描完成. 同时, 为了能获得高聚合物浓度下自组装体的形貌, 将这些溶液在室温条件下稀释, 没有给予额外的搅拌或加热. 整个稀释过程在数十秒内完成, 随后立刻将溶液旋涂到基底上. 通过 DLS 检测, 结果表明在短时间内将溶液稀释对我们实验体系的粒径及其分布不会产生明显影响.

用于 TEM 检测的干膜样品是由溶液直接滴涂在碳网上制备而得. 在 TEM 测试之前, 这些样品需经过四氧化锇(OsO<sub>4</sub>)蒸汽熏染数小时. 高浓度的溶液同样进行了相应的快速稀释.

## 2 结果与讨论

### 2.1 GB 在庚烷中的自组装行为

(S<sub>20-g-I<sub>4,3x9</sub></sub>)-b-S<sub>27</sub>(GB)分子量和接枝度适中. 根据 Nap 理论研究, 最利于两种相分离机制的出现和共存. 庚烷对于 PI 选择性最小, 同时对 PS 有一定的溶胀作用. 因此我们首先将 GB 溶解在庚烷中形成不同浓度的聚合物溶液, 并将其置于动态光散射(DLS)下测试. 结果显示这些溶液中存在自组装体, 其流体力学直径不随浓度单一变化, 同时多分散性指数较大(>0.1). 进一步分析溶液中自组装体具体的粒径分布, 如图 2. 这一系列的图谱清楚地表明: 除了 1.0 mg/mL, 在大部分聚合物浓度下, 溶液中的自组装体的粒径分布呈现双峰分布. 在低浓度(<1.0 mg/mL)和高浓度(>2.0 mg/mL)范围, 粒径的分布峰完全分离, 且峰形窄. 这些峰的数值随着浓度的增加有所改变, 且这些双峰随着浓度的增加表现出不同的移动趋势. 小尺寸峰在低浓度和高浓度时都分布在 27.5 nm 附近, 而大尺寸峰则随着浓度的增加迅速左移了大约 20 nm.

尽管这种双尺度的峰形常对应着体系中存在非对称结构, 如棒状胶束. 但这一猜测被原子力显微镜(AFM)和透射电镜(TEM)观测结果否定.

借助原子力显微镜检测溶液中自组装体的具体形

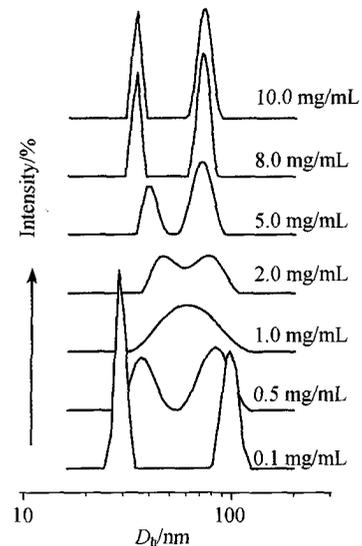


图2 不同浓度的GB庚烷溶液的动态光散射粒径CONTIN分析结果

Figure 2 CONTIN analyses from the DLS correlation functions of comb-coil GB heptane solutions at various concentrations

貌. 图 3 显示了不同浓度下 GB 在庚烷中形成的自组装体的形貌, 其中(a) 0.1 mg/mL, (c) 1.0 mg/mL, (d) 2.0 mg/mL 和(e) 10.0 mg/mL. 图 3a 中许多球形胶束彼此相连, 从形貌图上不易分辨. 此时, AFM 相图(图 3b)中核与壳的差异可以帮助我们分辨出不同尺寸的胶束颗粒. 由于壳层的塌缩, 核壳边界变得清晰, 其中明亮的区域对应核区, 黑色的区域为壳区. 这里没有给出其它浓度的溶液中的胶束的相图, 因为在图 3c~3e 的 AFM 形貌图中, 可以依据尺寸和高度辨识出大小两种尺寸的球形胶束. 胶束尺寸上的差异随着浓度的增加而愈发明显. 图 3f 是图 3e 对应的剖面图, 从高度看当聚合物浓度为 10.0 mg/mL 时, 溶液中自组装体的高度分别集中分布在 13 和 26 nm 两个范围. 统计 10×10 μm<sup>2</sup> 内所有球形胶束(个数>1000)的高度值, 发现这些胶束的高度也形成双分布, 如图 4 所示. 高浓度和低浓度的高度可以分为两组, 而在中等浓度, 高度分布峰则趋于融合. 这些高度分布图和图 2 DLS 数据分析中观测得到的结果一致.

比较 DLS 和 AFM 的结果, 我们发现由 AFM 检测到的颗粒物的高度远小于 DLS 测的的粒径. 原因是, 对于 DLS 测试, 胶束处于溶液中, 核壳结构完整, 成壳的部分充分伸展, 相应的流体力学粒径较大; 而当这些胶束转移到空气中, 壳会随着溶剂的挥发而塌缩到基底上, 此时原本含溶剂少的核则能在短时间内保持其结构. 这种差别一方面来自于核-壳中链段聚集的差异, 一方面也是由于成核成壳链段之间的玻璃化温度不同.

此外, 采用的基底表面是一层无定形的碳膜, 这种

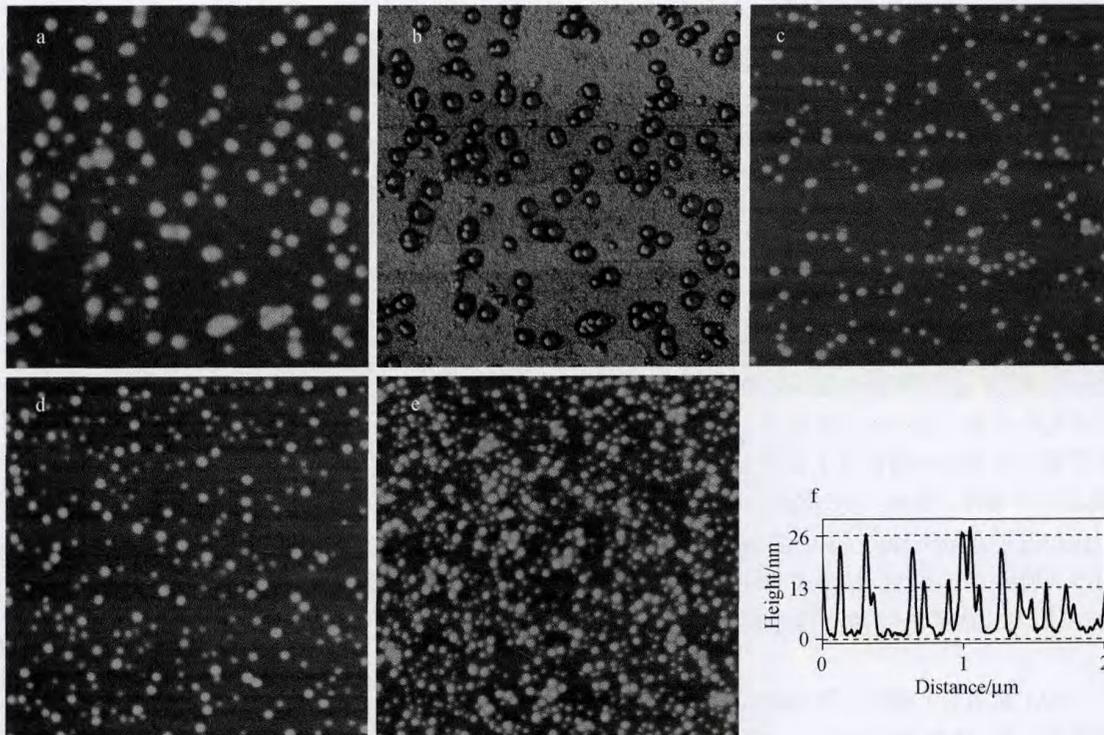


图3 不同浓度 GB 庚烷溶液中胶束的 AFM 形貌图: (a) 0.1 mg/mL, (c) 1.0 mg/mL, (d) 2.0 mg/mL 和 (e) 10.0 mg/mL. 其中 AFM 图的尺寸为  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , 高度范围 0~50 nm. 另外 (b) 为 (a) 相应的相图; (f) 为 (e) 的剖面图

Figure 3 AFM morphologies of micelles from  $(S_{20}\text{-}g\text{-}I_{4.3 \times 9})\text{-}b\text{-}S_{27}$  heptane solutions at concentration of (a) 0.1 mg/mL, (c) 1.0 mg/mL, (d) 2.0 mg/mL, and (e) 10.0 mg/mL. The image size is  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  and the height scale is 50 nm. Phase image of 0.1 mg/mL is provided in (b) and the phase scale is  $50^\circ$ . The section result of 10.0 mg/mL is listed in (f)

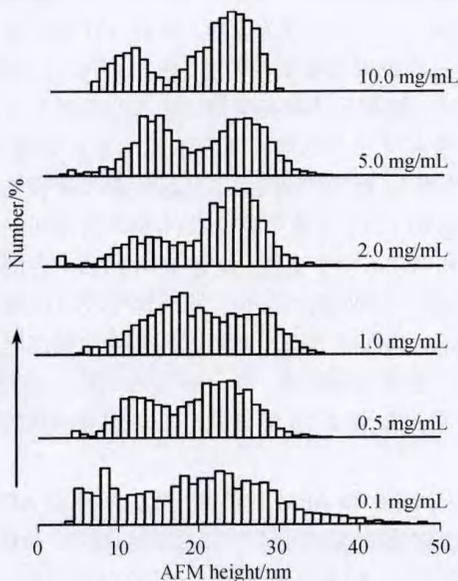


图4 原子力显微镜测定的  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  范围内 GB 在庚烷中形成的自组装体的高度分布图

Figure 4 Height statistics of micelles in a  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  AFM height image for each concentration of  $(S_{20}\text{-}g\text{-}I_{4.3 \times 9})\text{-}b\text{-}S_{27}$  heptane solutions. Data were collected and automatically analyzed by AFM software *Nanoscope 5.30r1*

碳膜对于 C—C 链段有较高的吸引作用. 这些结果综合起来使得胶束的侧向剖面是一个钟形曲线, 而非一个完整的球形. 因此, 除了高度以外, 颗粒物的底部宽度也被测量. 随着浓度的增加, 对于大尺寸的胶束而言, 它们的平均的底部宽从 117 减小到 85 nm; 而对于小尺寸的胶束, 平均的底部宽也从 88 下降到 51 nm. 对于大小胶束而言, 其底部宽也相应地落入了两个尺寸范围.

壳的这种塌缩能通过将图 2 中的流体力学直径和图 4 中的高度的二分之一的差值来估算. 来自不同溶液的数据表明这种由于胶束从溶液中转移到空气中壳的收缩范围分别是  $(11.0 \pm 1.9)$  nm 和  $(30.1 \pm 7.7)$  nm. 小尺度尺寸收缩相对合理, 但对于大尺度的胶束而言, 收缩的值是远超出 PI 链段伸展上限的——即使当假设 PI 链段是理想链, 分子量为 4300 g/mol 的 PI 链段, 其链长最多为 17.7 nm. 对于大尺寸胶束的这种大的壳收缩而言, 不能简单地用 PS 成核, PI 成壳这种相分离形式来解释, 推测可能是由于结构中存在的两个亚结构 comb-coil 之间的分离起到的重要作用.

Comb-coil 型的嵌段共聚物能被看作是 PI 链段接枝与 PS 长链上, 同样也可以视为 PS-PI 梳型链段与 PS-coil 链段的共聚, 即把梳型看作是链结构的一个亚结构. 显

然, 这个亚结构的热力学性质不同于单纯 PS 或 PI 的热力学性质, 从而与 coil-PS 链段之间产生热力学性质的差异. 理论工作证实这种特殊结构的分子能通过两种机理进行相分离, 即通过组分相分离以及通过亚结构间相分离, 且在一定条件下这两种机制能共存. 我们前期的实验证实这两种相分离能发生, 但没有观测到共存的现象. 在这里, 我们通过选用对于 PS 链段不相溶的溶剂, 很容易观测到 PS-PI 之间的(核-壳)分离, 如图 5a 所示. 这种结构中, PI 链段构成壳, PS 长链构成核, 由于结构作用, 核内 comb 部分的 PS 链段会靠近核-壳界面. 另一方面, 由于 PI 链段能屏蔽梳型部分的 PS 链段, 因此整个 comb 部分对于溶剂显示出高于 PS 链段的相溶性. 这种溶剂作用下的差异使得梳型和 coil-PS 在胶束结构中分离, 形成一种特殊的 comb-coil 核壳结构, 如图 5b 所示. 这种结构能有一个较厚的壳, PS 主链的分子量大, 在 PI 的保护下, 具有较大的伸展能力, 其伸展上限为 51.4 nm(理想链). 因此, 我们推测这两种自组装/相分离机制在选择性溶剂中共存, 呈现出尺寸上的差异. 受到我们实验结果的启发, Wang 等<sup>[21]</sup>对(A-g-B)-b-A 这种结构在 B 的选择性溶剂中的行为用自洽场方法进行了计算机模拟, 得到了相类似的结构, 即有两种结构和尺寸

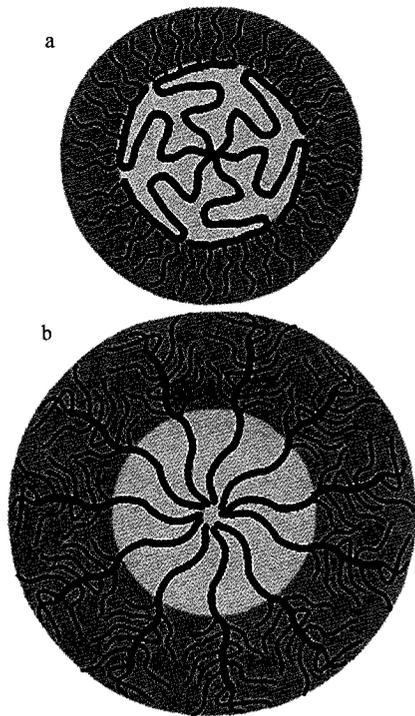


图 5 两种核-壳结构示意图

**Figure 5** Models of two core-corona structures for comb-coil copolymer

String line stand for PI branch, while thick line stand for the PS chain; the dark grey region is the corona, and the light grey region resembles the core area

的胶束存在于体系中, 与我们的实验和假设相一致.

## 2.2 分子结构和溶剂的影响

文献报道<sup>[8,16]</sup>和我们的研究指出, 溶液中嵌段共聚物的浓度可以对胶束的自组装过程及最终产物的形态产生显著影响. 为了去除浓度带来的复杂影响, 在以下研究体系中, 我们将嵌段聚合物浓度固定在 0.1 mg/mL, 比较溶剂选择性、PI 接枝链链长及接枝度对自组装的影响.

### 2.2.1 溶剂选择性的影响

正烷烃(碳数  $n \geq 7$ )是聚异戊二烯的选择性溶剂, 其选择性随着烷烃链的碳数增加而增加. 选择性的增强改变了嵌段-溶剂、嵌段-嵌段间的相互作用, 进而能改变自组装体的形貌. 我们选择了选择性差异大的四种正烷烃: 正庚烷、正癸烷、正十二烷以及正十四烷, 分别制备了 GA, GB 和 GC 相应的溶液, 浓度为 0.1 mg/mL.

DLS 数据的 CONTIN 分析(图 6)显示在同体系中的自组装体的尺寸分布差异较大. 结合 TEM 结果(图 7)分析: 接枝度中等、接枝链段链长较短的 GA 在选择性较弱的正庚烷和正癸烷溶剂中不容易自组装. DLS 在 100 nm 附近检测到明显的分布峰(图 6a), 在 2000 nm(正庚烷)和 500 nm(正癸烷)分别检测到微量信号(前者未在图中给出); 但电镜下都没有观测到相应的结构, 仅观测到无结构的分子膜, 体系中的胶束化不完全, 而且胶束的数量少, 结构也不紧实, 在从溶液中转移到干膜过程中, 这些结构不能稳定保持. 在强选择性的正十二烷中, 自组装体的粒径分布范围宽(30~300 nm), 并呈现双峰分布. 依据对胶束尺寸分布范围的计算值, 完善的胶束直径不大于 165 nm; 同时, TEM 图像中观测到的球形胶束尺寸不一, 边界模糊(图 7a). 这些现象表明十二烷中的胶束结构仍比较松散. 由于正十四烷的粘度未知, 未能进行相应的 DLS 测量, 但在相应的 TEM 图中(图 7b), 胶束的边界清晰, 大小胶束尺寸差异明显, 且大尺寸的胶束数量较多, 染色效果好. 电镜图像表明, 在强选择性溶剂的作用下, GA 分子自组装形成了胶束, 尤其是形成了以 comb 成壳的大尺寸胶束.

对于接枝度较低, 但接枝链段链长较长的 GB, 动态光散射数据显示, GB 在不同选择性溶剂中能形成完善的胶束, 但尺寸分布随选择性增强的变化较复杂. GB 在庚烷中形成松散的大小胶束; 在正癸烷中, GB 形成的自组装体的 DLS 数据分布很宽, 而从 TEM 结果可以明显看出, 大小胶束的尺寸差异不明显(图 7c). 正十二烷中, GB 的 DLS 数据的双分布较癸烷中窄一些. TEM 观察可见胶束结构完整, 同时小尺寸的胶束数量较少(图

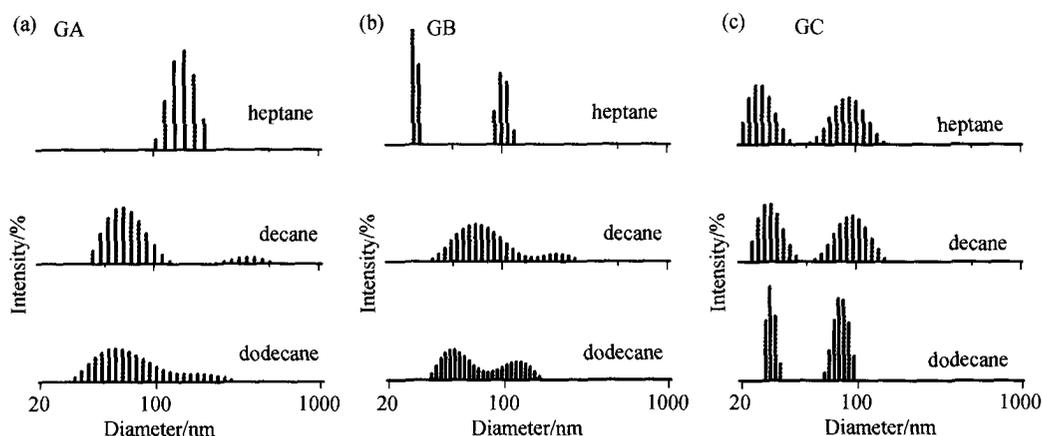


图6 GA, GB 和 GC 在不同选择性溶剂中的动态光散射粒径分析结果(聚合物浓度为 0.1 mg/mL)

Figure 6 CONTIN analyses of DLS results of micelles formed from GA, GB and GC in selective solvents (the concentrations are all at 0.1 mg/mL)

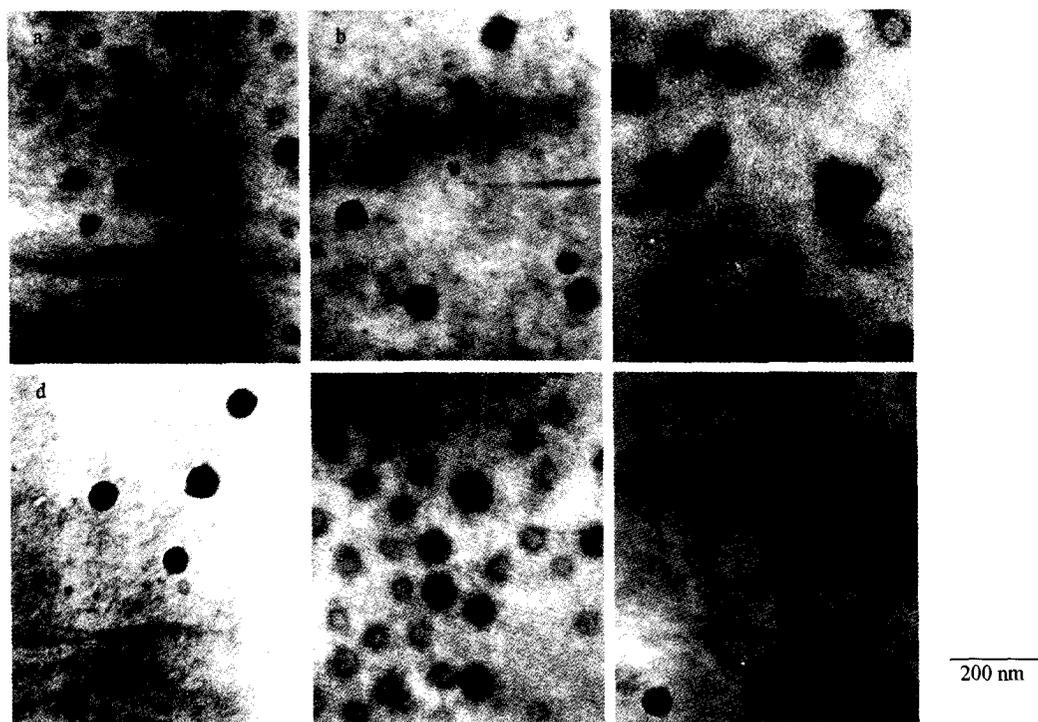


图7 各溶液中自组装体的透射电镜图: (a) GA 十二烷溶液; (b) GA 十四烷溶液; (c) GB 癸烷溶液; (d) GB 十二烷溶液; (e) GC 癸烷溶液; (f) GC 十二烷溶液; 其中聚合物浓度为 0.1 mg/mL

Figure 7 TEM images of micelles in (a) GA-dodecane, (b) GA-tetradecane, (c) GB-decane, (d) GB-dodecane, (e) GC-decane, (f) GB-tetradecane and (g) GC-dodecane and the concentrations are all at 0.1 mg/mL

7d), 总的胶束数量也较少. 而在十四烷中, TEM 下很难观察到胶束, 偶尔观测到的结构具有尺寸大分布不均一的特性.

接枝度最高, 接枝链段链长最长的 GC, 在不同的选择性溶剂中的自组装行为随选择性增加变化趋势明确(图 6b): 胶束尺寸的分布峰完全分离; 随溶剂的选择性增强, 分布峰变窄, 即形成了有两种尺寸的结构完善的胶束. 虽然大胶束的峰位数值略有减小, 而且整个峰

的面积明显较小胶束的大. 说明溶剂选择性较弱, 大胶束 comb 嵌段中的 PS 主链在壳层中伸展, 整个胶束直径可以达到计算值的上限; 而当溶剂选择性增加时, 为了使 PI 更好地隔离 PS 主链和溶剂的接触, PS 主链收缩, 聚集数减小; 而核-壳之间界面能的增加又使体系趋于形成较多的大尺寸胶束来降低总的自由能. TEM 图(图 7e~7f)证实庚烷溶液中胶束数量多, 但随着溶剂选择性的增加, 胶束数量减少, 且多为尺寸大的胶束.

随着溶剂的选择性增强,相溶嵌段与溶剂的相互作用增强,胶束核与壳之间的界面张力增加,有利于结构完善和尺寸较大的自组装胶束形态在体系中稳定存在。

### 2.2.2 PI 接枝链段长度及接枝度的影响

聚合物的结构参数——接枝链段链长和接枝度同样对溶液中的自组装行为有决定性的作用。

GA 样品的接枝度介于 GB 和 GC 之间,但由于接枝链的链长较 GB、GC 短得多,在同样浓度下的胶束化能力较差,接枝链长对于 comb-coil 型嵌段共聚物形成胶束十分重要。比较 GB 和 GC 样品,GB 的接枝链段链长与 GC 相近,但 GC 的接枝度是 GB 的两倍。DLS 的结果中,稀溶液中 GC 始终形成两种胶束。这是因为由于 GC 接枝度高,相应的壳间链段的排斥作用大,限制了聚集数的增加,胶束尺寸变化范围小,大小两种尺寸完全分离。当接枝度减少,壳间排斥作用下降,聚集数增加,尺寸的变化范围变宽,两种尺寸的分布有可能重叠。因此 GB 在癸烷和十二烷溶液中形成的大小胶束,在 DLS 下粒径分布重合。比较特殊的是 GB 在弱选择性的庚烷中形成的胶束尺寸分布峰也完全分离,可能是由于庚烷对 PS 也有一定的溶胀能力,大胶束壳中的 PS 可以比较伸展,直径就略大一些;小胶束界面上的 PS 主链也可以更伸展一些,而使得小胶束的聚集数减小,直径变小,所以两者尺寸能完全分离。

因此,接枝链段长对于是否形成胶束十分重要;当接枝链段足够长时,接枝度的增加有利于两种尺寸的胶束对应的分布峰完全分离。

## 3 结论

具有复杂分子结构的 comb-coil 型聚(苯乙烯-异戊二烯)共聚物在异戊二烯(PI)选择性溶剂正烷烃中的自组装行为很特殊。在较宽的实验条件和分子结构参数范围内,这类结构的聚合物在正烷烃中自组装成球形胶束,获得的胶束直径范围也不同,球形胶束的粒径呈现为双分布。这两种球形胶束的形成机制不同,分别以 PI 链段为壳和以 comb 嵌段(S-g-I 部分)为壳,对应于这类结构的两种微相分离机制。由于分子结构的复杂性,不仅是接枝链段链长及接枝度会影响自组装的胶束尺寸分布,其他因素,如溶剂的选择性,溶液浓度等对胶束化的影响也很复杂。总体而言,增加溶剂的选择性,或者增加接枝链段链长和接枝度,有利于两种尺寸的胶束对应的分布峰完全分离。

## References

- 1 Kataoka, K.; Harada, A.; Nagasaki, Y. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2001**, *47*, 113.
- 2 Ciebien, J. F.; Cohen, R. E.; Duran, A. *Supramol. Sci.* **1998**, *5*, 31.
- 3 Stoykovich, M. P.; Müller, M.; Kim, S. O.; Solak, H. H.; Edwards, E. W.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Science* **2005**, *308*, 1442.
- 4 Balsara, N. P.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1975.
- 5 Lodge, T. P.; Pudil, B.; Hanley, K. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4707.
- 6 Bang, J.; Jain, S.; Li, Z. B.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1199.
- 7 Fernyhough, C. M.; Pantazis, D.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 237.
- 8 Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168.
- 9 Bougard, F.; Giacomelli, C.; Mespouille, L.; Dubois, P.; Lazzaroni, R. *Langmuir* **2007**, *23*, 2339.
- 10 Lanson, D.; Schappacher, M.; Borsali, R.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9503.
- 11 Ouarti, N.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Minatti, E.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Putaux, J.; Borsali, R. *Langmuir* **2005**, *21*, 9085.
- 12 Liu, X.-Y.; Wang, Y.-H.; Yi, C.-L.; Feng, Y.; Jiang, J.-Q.; Cui, Z.-G.; Chen, M.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 447 (in Chinese).  
(刘晓亚, 王益华, 易成林, 冯艳, 江金强, 崔正刚, 陈明清, 化学学报, **2009**, *67*, 447.)
- 13 Lanson, D.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Borsali, R. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7107.
- 14 Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Potemkin, I.; Khokhlov, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1741.
- 15 Fernyhough, C. M.; Pantazis, D.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 237.
- 16 Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168.
- 17 Riegela, I. C.; Samiosa, D.; Petzholda, C. L.; Eisenberg, A. *Polymer* **2003**, *44*, 2117.
- 18 Lanson, D.; Schappacher, M.; Deffieux, A.; Borsali, R. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7107.
- 19 Nap, R. J.; Kok, C.; Brinke, G.; Kuchanov, S. I. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *4*, 515.
- 20 Xu, F.; Li, T. C.; Xia, J. F.; Qiu, F.; Yang, Y. *Polymer* **2007**, *48*, 1428.
- 21 Wang, J.; Guo, K.; An, L.; Müller, M.; Wang, Z. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2037.