

在选择性溶剂中进行 RAFT 聚合一步合成核交联的纳米胶束*

郑根华 潘才元**

(中国科技大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘要 在选择性溶剂中,大分子 RAFT 试剂 PS-SC(S)Ph 和 AIBN 引发剂存在下,进行 4-乙烯基吡啶(4VP)和二乙烯基苯(DVB)的 RAFT 聚合,一步合成了稳定的平头型胶束.大分子 RAFT 试剂是通过以二硫代苯甲酸 2-(乙氧甲酰基)-2-丙酯为链转移剂,AIBN 为引发剂进行苯乙烯的 RAFT 聚合反应获得的.嵌段共聚,胶束化和交联反应一锅完成.¹H-NMR, DLLS, SLLS, TEM 和 AFM 等验证了产品的组成与结构.

关键词 胶束, RAFT 聚合, 自组装, 4-乙烯基吡啶, 大分子 RAFT 试剂

通常纳米/亚微米胶束是通过嵌段或接枝共聚物在选择性溶剂中进行自组装获得的^[1-8].一般自组装溶液极稀(浓度小于1%),制备效率较低.形成的胶束不稳定,容易受 pH、溶剂、温度等因素而改变形态,甚至破坏.近年来,大量的研究集中在通过核或壳交联制备稳定的胶束^[9-14].尽管这方面作了很大的努力,交联反应仍在稀溶液中进行,反应时间也较长.例如,在 10% 的溶液中反应 72 h^[8],或在 0.2 g/mL 溶液中反应 5 天^[15].因此,寻找新的制备稳定胶束的方法仍是挑战性课题.

制备星形聚合物的一个重要方法是在大分子引发剂或链转移剂存在下,使二烯类单体进行可控/活性聚合反应^[16-23].单体和二乙烯基单体的比例是影响聚合反应的一个重要参数,当后者的含量较低时,容易交联形成凝胶^[16].胶束与星形聚合物的一个重要差别是,胶束的核/壳比远大于星形聚合物^[9].如果能制备交联度低和相对大的聚合物的核,就可以用聚合反应直接制备胶束.关键问题是要防止聚合反应交联,形成凝胶.本文就是报道这方面的研究工作.

1 实验部分

1.1 主要原料

四氢呋喃在钠和二苯甲酮存在下回流 24 h,蒸馏后保存.苯乙烯(S)和 4-乙烯基吡啶(4VP)在 CaH₂ 存在下蒸馏.二乙烯基苯(DVB)过硅胶柱除

阻聚剂.偶氮二异丁腈(AIBN)用乙醇重结晶.其余试剂均为分析纯,直接使用.二硫代苯甲酸 2-(乙氧甲酰基)-2-丙酯(ECPDB)按文献^[24]所述的方法合成,收率为 49%;¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ), (TMS), 1.24 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.76 (s, 6H, 2CH₃), 4.17 (q, 2H, OCH₂CH₃), 7.35 (dd, 2H, *m*-ArH), 7.52 (dd, 1H, *p*-ArH), 7.95 (d, 2H, *o*-ArH).二硫代苯甲酸酯封端线性聚苯乙烯 PS-SC(S)Ph 按文献^[23]所述的方法合成,得到的产物 Sam 1,产率为 50%; *M_n*(GPC) = 3550, *PDI* = 1.04. Sam 2,产率为 50%; *M_n*(GPC) = 11700, *PDI* = 1.03.

1.2 制备核交联的乳胶粒子

PS-SC(S)Ph (Sam 1, 1.5 g, 0.42 mmol), 4VP (3 g, 25.6 mmol), 0.3 g DVB (含量为 50%, 0.15 g, 1.5 mmol) 和 AIBN (10 mg) 加入到 20 mL 装有磁子的封管中.加入 6 mL 环己烷后,混合物经过 3 次冷冻-抽真空-溶解循环.真空下封管,然后将其置入 90℃ 的油浴中聚合 10 h.聚合管放入冰水中冷却,终止聚合反应,破管,聚合物溶液滴入过量的石油醚中沉淀.沉淀物通过抽滤收集,在室温下真空干燥过夜.单体的转化率为 48.5%.

1.3 产物的表征

以 CDCl₃ 为溶剂,四甲基硅烷为内标,在 Bruker DMX300 核磁共振谱仪上测试聚合物氢谱.用溴化钾压片法,在 Vector-22 红外光谱仪上测定聚合物的红外光谱.用 Philips CM30 透射电镜观

* 2005-06-14 收稿, 2005-06-23 修稿;高等学校博士点基金(基金号 20020358055)资助项目;为纪念中国化学会高分子学科委员会成立 50 周年约稿; ** 通讯联系人, E-mail: pcy@ustc.edu.cn

察碳膜铜网上胶束的形貌. DI Nanoscopy IIIa 原子力显微镜用来观察云母片上胶束的形貌. 以 PS 为基准, THF 为流动相, 在 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪上测定聚合物的分子量及其分布. 静态和动态激光光散射是在由 ALV5000 数字时间发生器和 22 mW Uniphase He-Ne ($\lambda_0 = 632 \text{ nm}$) 激光光源和改进的快速光电倍增管 (ALV/DLS/SLS-5022F) 等部件组成的光散射仪上测定的.

2 结果与讨论

2.1 PS-SC(S)Ph 大分子链转移剂的合成

以 P(4VP-co-DVB) 为核, PS 为壳的平头胶束

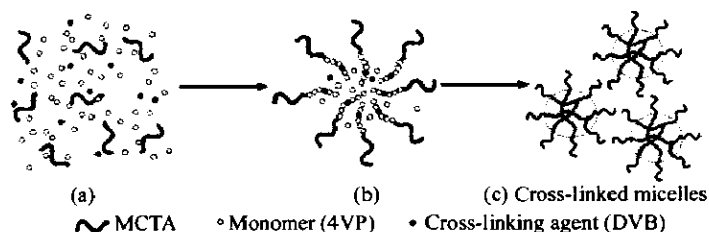


Fig. 1 Principle of one-pot synthesis of micelles via RAFT polymerization in selective solvent

Table 1 The preparation conditions and results of PS-SC(S)Ph

No. Sample	T ($^{\circ}\text{C}$)	Time (h)	Conv (%) ^c	$M_{n,\text{NMR}}^d$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{n,\text{GPC}}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w/M_n^e
1 ^a Sam 1	110	8	50.4	3950	3550	1.04
2 ^b Sam 2	110	9	50	12980	11700	1.03

^a Feed ratio: S:ECPDB:AIBN = 400:7:1 (molar ratio); ^b Feed ratio: S:ECPDB:AIBN = 2000:10:1 (molar ratio); ^c Conversions were calculated based on the gravimetric method; ^d $M_{n,\text{PS}}$ (NMR) was calculated according to $M_{n,\text{PS}}(\text{NMR}) = (2I_{7.32-6.30}/5I_{7.85}) \times 104 + 268$, where $I_{7.32-6.30}$ and $I_{7.85}$ are integral values of the signals at $\delta = 7.32 \sim 6.30$ and 7.85, 104 and 268 are molecular weights of S and ECPDB; ^e Measured on GPC

2.2 核交联的乳胶粒子的合成

在大分子 RAFT 试剂 Sam 1 和 Sam 2 存在下, 4VP 和 DVB 在环己烷中进行 RAFT 聚合反应. 起始状态如图 1(a) 所示. 随聚合反应进行, 嵌段共聚物中 P(4VP-co-DVB) 链段增长到一临界值, 它们将聚集, 形成以 P(4VP-co-DVB) 为核, PS 为壳的平头胶束 (图 1b). 在胶束核中进一步聚合和交联, 形成了稳定的核交联的平头胶束 (图 1c). 表 2 中的 Sam 10 和 Sam 20 是分别由 Sam 1 和 Sam 2 制备的. 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 聚合 10 h 后, 得到了浅蓝色透明溶液, 表明生成了纳米粒子. 未聚合单体可以在石油醚中沉淀除去. 得到的粒子可在 THF 中重新溶解, 证明所得粒子是稳定的. 与嵌段共聚物在稀溶

液通过 RAFT 聚合直接制备的, 形成的过程如图 1 所示. 大分子 RAFT 试剂 PS-SC(S)Ph (MCTA) 是通过以 ECPDB 和 AIBN 分别作为链转移剂和引发剂聚合苯乙烯来合成的. 聚合条件和结果列在表 1 中. GPC 测得 Sam 1 和 Sam 2 的 M_n (GPC) 和 PDI 分别为 3550 和 1.04, 11700 和 1.03. 图 2 是它们的 $^1\text{H-NMR}$ 谱. 可以看到除了 PS 的特征峰外, 在 $\delta = 7.85$ 处的峰为 ECPDB 基团中苯环上的氢. 假定每条聚苯乙烯链含有一个 ECPDB 基团, 就可以通过 $\delta = 6.30 \sim 7.32$ 和 7.85 处峰的积分值计算出 PS 的 M_n (NMR), 计算结果列在表 1 中.

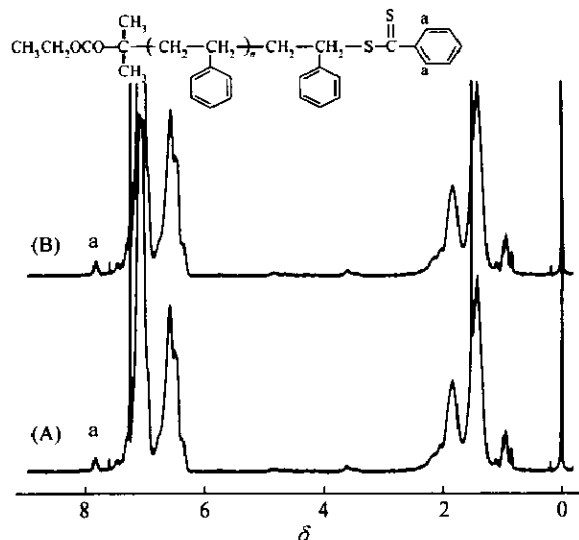


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PS-SC(S)Ph

A) Sam 1, $M_n(\text{NMR}) = 3950$; B) Sam 2, $M_n(\text{NMR}) = 12980$;
Solvent: CDCl_3

液中自组装成胶束, 进一步核或壳交联生成稳定胶束的方法相比, 可在制备嵌段共聚物过程中一步合成稳定胶束, 且胶束溶液质量百分浓度高达 30%.

为证明 4VP 核, 测试了两产物 Sam 10 和 Sam 20 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (图 3). $\delta = 7.1, 6.6$ 为 PS 的苯环特征峰; $\delta = 8.32$ 及 6.44 是 P4VP 的吡啶环

特征峰. 根据这两组峰的积分值, 可以算出 Sam 10 和 Sam 20 的组成分别为 $P(S_{36}/4VP_{33})$ 和 $P(S_{117}/4VP_{37})$. 这个结果与根据投料比和产率计算的结果相符, 说明在 $CDCl_3$ 中, $P(4VP-co-DVB)$ 核得到了充分溶胀, 因为核的塌缩将导致 4VP 特征峰的减弱.

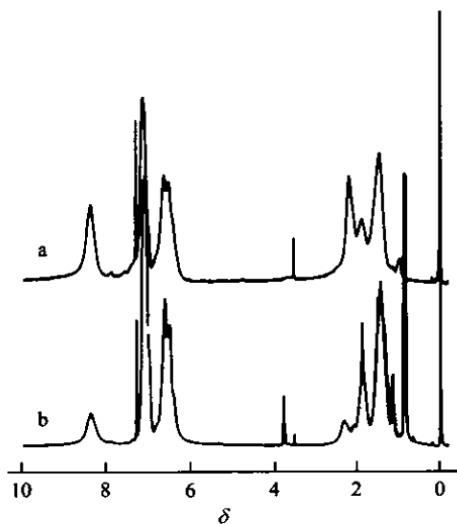


Fig. 3 1H -NMR spectra of the core cross-linked micelles
a) $P(S_{36}/4VP_{33})$; b) $P(S_{117}/4VP_{37})$; Solvent: $CDCl_3$

2.3 核交联的乳胶粒子的结构

Sam 10 和 Sam 20 在 THF 中动态和静态光散射的测试结果(表 2 和图 4)表明, 纳米粒子的平均流体力学半径 $\langle R_h \rangle$ 分别为 16.4 和 22.0 nm. 多分散系数 μ_2/Γ^2 分别为 0.08 和 0.09, 说明所得的两种纳米粒子的尺寸分布比较窄. 平均特征线宽 (Γ/q^2) 不随角度变化而变化(图 4 中插图)证明了粒子为球形. 由于 PS 和 PVP 均可溶于 THF 中, 却仍能观察到窄分布的球形纳米粒子, 说明了粒子的稳定性. Sam 10 和 Sam 20 的 $\langle R_g \rangle/\langle R_h \rangle$ 比率分别是 1.29 和 1.22, 对于均一稳定的球, 其理论值应该是 0.774, 这两种纳米粒子的值远远高于理论值, 说明它们的核在 THF 溶液中是疏松的. 为了验证这个结果的可靠性, 我们在 $45^\circ C$ 测量了 Sam 10 在环己烷中的光散射, $\langle R_g \rangle/\langle R_h \rangle$ 比率只有 0.64. 在 $45^\circ C$, 环己烷是 PS 的良溶剂, 是核 P4VP 的不良溶剂, 导致了核在环己烷中的塌缩, 具有比壳更高的密度, $\langle R_h \rangle$ 也只有 11.2 nm. 静态 Zimm 图测出 Sam 10 的重均摩尔质量为 $1.80 \times 10^6 g \cdot mol^{-1}$, 而 Sam 20 为 $2.97 \times 10^6 g \cdot mol^{-1}$, 从而可以推算出这两个样品的平均臂数分别为 226 和 193.

Table 2 Characterization data of the core cross-linked micelles from PS/P4VP measured by both dynamic and static light scattering

No.	M_w ($g \cdot mol^{-1}$)	$\langle R_h \rangle$ (nm)	$\langle R_g \rangle/\langle R_h \rangle$	ρ^a (g/cm^3)	μ_2/Γ^2	N_{agg}^b
Sam 10	1.80×10^6	16.4	1.29	0.162	0.08	226
Sam 20	2.97×10^6	22.0	1.22	0.141	0.09	193

^a ρ was calculated according to: $\rho = (M_w/N_A)/(4\pi\langle R_h \rangle^3/3)$;

^b N_{agg} was calculated according to: $N_{agg} = M_w/M_{w,Single\ arm} = M_w/(M_{w,PS} + M_{w,P4VP})$

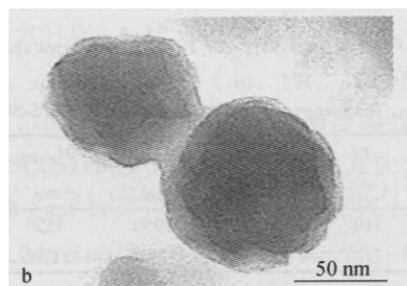
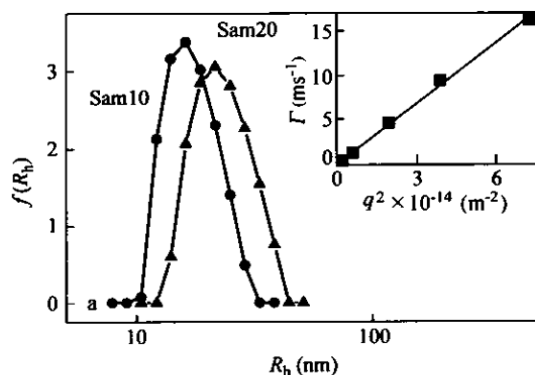


Fig. 4 (a) Hydrodynamic radius distributions of the micelles with cross-linked cores in THF measured by DLLS

The inset shows that Γ/q^2 is independent of the angle of detection.

(b) Typical TEM of the core cross-linked micelles (Sam 10)

Sam 10 粒子的 TEM 如图 4(b) 所示. 可以清楚地看到球形颗粒具有深色的核和浅色的壳, 粒子和核的半径分别为 78 和 62 nm. TEM 观察的结果远大于在 THF 溶液中动态光散射测得的结果 $2\langle R_h \rangle$ (32 nm). 原因可能是溶胀的胶束在制备 TEM 样品时塌缩, 形成了圆盘状结构. 这可以通过原子力显微镜观察得到的图 5 来证实. 通过对粒子的切面高度分析, 可知这种圆盘结构中心最高, 约为 3.2 nm, 而边缘较薄, 高度远小于其直径 (61 nm), 由此可证明乳胶粒子具有疏松的结构, 在溶剂挥发后, 形成了薄的圆盘结构.

综上所述, 在 THF 中, PS-C(S)Ph 存在下, 4VP 和 DVB 进行 RAFT 嵌段共聚反应, 直接制备核交联的胶束. 当嵌段共聚物的 $P(4VP-co-DVB)$ 链段

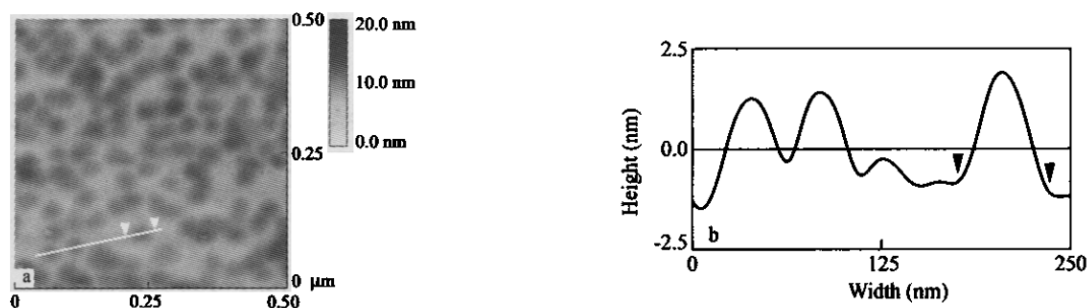


Fig. 5 AFM images and section analysis of micelles from Sam 10

增长到一临界链长, 聚合物分子聚集, 形成交联的纳米胶束. 进一步的交联和聚合反应发生在核中, 避免了粒子间的交联形成凝胶. 该方法的优点是利用大分子引发剂, 通过活性聚合反应, 一步合成

平头型胶束, 即嵌段共聚反应、胶束化和核交联在一聚合过程中完成; 胶束的质量百分浓度可以高达 30%, 无疑提高了制备窄分布的稳定胶束的效率.

REFERENCES

- Zhang L F, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728 ~ 1731
- Wei Liuhe(魏柳荷), Zhang Weicheng(张炜程), Chen Yu(陈宇), Zhu Mingqiang(朱明强), Du Fusheng(杜福胜), Li Zichen(李子臣), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (4): 548 ~ 551
- Yang Runmiao(杨润苗), Wang Yanmei(王延梅). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (3): 401 ~ 405
- Zhang Xiaohong(张晓宏), Wu Shikang(吴世康). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (2): 183 ~ 188
- Tu Y F, Wan X H, Zhang D, Zhou Q F, Wu C. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 10201 ~ 10205
- Liu S Y, Armes S P. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9910 ~ 9911
- Checot F, Lecommandoux S, Gnanou Y, Klok H A. *Angew Chem, Int Ed*, 2002, 41: 1339 ~ 1343
- Meric P, Yu K M K, Tsang S C. *Catal Lett*, 2004, 95: 39 ~ 43
- Guo A, Liu G J, Tao J. *Macromolecules*, 1996, 29: 2487 ~ 2493
- Kakizawa Y, Harada A, Kataoka K. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11247 ~ 11248
- Tao J, Liu G J, Ding J F, Yang M L. *Macromolecules*, 1997, 30: 4084 ~ 4089
- Butun V, Billingham N C, Armes S P. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 12135 ~ 12136
- Zhang Q, Remsen E E, Wooley K L. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 3642 ~ 3651
- Weaver J V M, Tang Y Q, Liu S Y, Iddon P D, Grigg R, Billingham N C, Armes S P, Hunter R, Rannard S P. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, 43: 1389 ~ 1392
- Chen D Y, Peng H S, Jiang M. *Macromolecules*, 2003, 36: 2576 ~ 2578
- Bosman A, Heumann A, Klaerner G, Benoit D, Frechet J, Hawker C. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6461 ~ 6462
- Tsoukatos T, Pispas S, Hadjichristidis N. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 320 ~ 325
- Abrol S, Caulfield M, Qiao G, Solomon D. *Polymer*, 2001, 42: 5987 ~ 5991
- Harada A, Kataoka K. *Science*, 1999, 283: 65 ~ 67
- Xia J, Zhang X, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32: 3531 ~ 3533
- Baek K, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2001, 34: 215 ~ 221
- Lord H, Quinn J, Angus S, Whittaker M, Stenzel M, Davis T. *J Mater Chem*, 2003, 13: 2819 ~ 2824
- Zheng G H, Pan C Y. *Polymer*, 2005, 46: 2802 ~ 2810
- Hu Y C, Liu Y, Pan C Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 4862 ~ 4872

FACILE ONE-POT SYNTHESIS OF NANO SIZED CORE CROSS-LINKED MICELLES VIA RAFT POLYMERIZATION IN SELECTIVE SOLVENT

ZHENG Genhua, PAN Caiyuan

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science & Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract Crew-cut micelles with polystyrene (PS) as shell and cross-linked poly(4-vinyl pyridine)-*co*-(divinyl benzene)[P(4VP-*co*-DVB)] as core have been successively prepared by reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization of 4VP and DVB with macro transfer agent, dithiobenzoate-terminated PS, PS-C(S)Ph in selective solvent. The linear macro RAFT agent PS-SC(S)Ph was prepared by RAFT polymerization of S using 2-(ethoxycarbonyl)-2-propyl dithiobenzoate (ECPDB) and AIBN as RAFT agent and initiator. The advantages of this method are the block copolymerization, micellization and crosslinking reactions occur in one pot, and higher concentration of the micelles up to 30% can be obtained. The stable nano-sized micelles with functional cores were characterized by dynamic and static laser light scattering (DLS, SLS), transmission electron micrograph (TEM), atomic force microscopy (AFM) and NMR *etc.*

Key words Micelles, RAFT polymerization, Self-assembly, 4-Vinylpyridine, Macro RAFT agent