

• 研究论文 •

三嵌段共聚物 PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 的合成及其自组装行为的研究

雷忠利* 刘亚兰

(大分子科学陕西省重点实验室 陕西师范大学化学与材料科学学院 西安 710062)

摘要 利用原子转移自由基聚合(ATRP)制得了分子量可控、分子量分布窄的聚丙烯腈-*b*-聚乙二醇-*b*-聚丙烯腈(PAN-*b*-PEG-*b*-PAN)嵌段共聚物. 通过 ^1H NMR, FTIR, 凝胶渗透色谱(GPC)对所得产物的结构和分子量进行了表征并通过 TG 和 DTA 考察了该嵌段共聚物的热稳定性; 运用透射电子显微镜(TEM)、荧光探针技术和动态光散射(DLS)研究了 $\text{P}(\text{AN})_{27}\text{-}b\text{-P}(\text{EG})_{45}\text{-}b\text{-P}(\text{AN})_{27}$ 在溶剂水中胶束的形成、结构、形貌和胶束粒径. 结果表明, 三嵌段共聚物 $\text{P}(\text{AN})_{27}\text{-}b\text{-P}(\text{EG})_{45}\text{-}b\text{-P}(\text{AN})_{27}$ 的热稳定性较纯聚乙二醇 P(EG)好, 且柔性链 PEG 的引入对嵌段共聚物的放热峰位置没有显著的影响. 当改变此嵌段共聚物溶液浓度时, 该嵌段共聚物会自组装成不同形状的胶束, DLS 测量的胶束粒径大于 TEM 观察的结果, 其临界胶束浓度(cmc)约为 $4.46 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词 原子转移自由基聚合; 嵌段共聚物; 自组装

Study on Synthesis of PAN-*b*-PEG-*b*-PAN Triblock Copolymer and the Self-assembly Behaviors

LEI, Zhong-Li* LIU, Ya-Lan

(Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract Atom transfer radical polymerization (ATRP) was used to synthesize the block copolymers of poly(acrylonitrile)-*b*-poly(ethylene-glycol)-*b*-poly(acrylonitrile) (PAN-*b*-PEG-*b*-PAN). The copolymers were characterized by using ^1H NMR, FTIR spectra and gel permeation chromatography (GPC). The thermostabilities of these copolymers were investigated by TG and DTA. Transmission electron microscope (TEM), fluorescence spectroscopy and dynamic light scattering (DLS) were used for the investigation of the self-assembly of the copolymers. Comparing the thermostabilities of PEG, the thermostabilities of $\text{P}(\text{AN})_{27}\text{-}b\text{-P}(\text{EG})_{45}\text{-}b\text{-P}(\text{AN})_{27}$ were improved and the exothermic peak position of the copolymers had no obvious changes when PEG blocks existed. The results of the TEM observations showed that polymeric micelles of $\text{P}(\text{AN})_{27}\text{-}b\text{-P}(\text{EG})_{45}\text{-}b\text{-P}(\text{AN})_{27}$ copolymers were almost different shaped, when $\text{P}(\text{AN})_{27}\text{-}b\text{-P}(\text{EG})_{45}\text{-}b\text{-P}(\text{AN})_{27}$ copolymer concentrations were altered and micelle size obtained from DLS was bigger than that from TEM and the critical micelle concentration (cmc) of the copolymers was $4.46 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Keywords atom transfer radical polymerization; block copolymer; self-assembly

两亲性嵌段共聚物自组装形成的纳米材料在分子识别、药物和其他物质的输送、纳米反应器及分子开关等方面得到广泛应用, 成为目前高分子科学领域研究的

热点^[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, 当控制嵌段共聚物链段的链段长度比时, 可形成星形胶束、囊泡型^[4]和板寸头型胶

* E-mail: zhillei@snnu.edu.cn

Received April 16, 2006; revised August 25, 2006; accepted October 10, 2006.

陕西省科技计划(No. 2004K07-G14)资助项目.

束^[5],这在生物医药和环境污染处理等方面展示着巨大的应用前景^[6,7].

自从 Matyjaszewski 教授和王锦山博士工作小组^[8-10]开发原子转移自由基聚合(ATRP)以来, ATRP 就一直得到广大化学工作者的极大重视. ATRP 具有无链转移、无链终止和引发速度远大于增长速率的特点,为合成具有预定分子量、预定端基功能团以及窄分子量分布的聚合物材料提供了一种有效的方法^[11,12].

聚乙二醇(PEG)具有良好的亲水性和生物相容性,而聚丙烯腈(PAN)在硬度、化学稳定性、相容性和渗透性等方面具有独特的物化性质,它们都是重要的商业材料. Matyjaszewski's 小组^[13]采用可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)的方法合成了 PAN. 文献[14]通过基团转移聚合(GTP)合成了 PAN,但基团转移聚适用用的范围有限且采用了含氰基的毒性试剂为催化剂. Chen 等^[15]采用了反向原子转移自由基聚合(RATRP)合成了 PAN. Tang 小组^[16]通过 ATRP 合成了 PAN-*b*-PBA 两嵌段共聚物. 目前对含聚丙烯腈嵌段共聚物的研究较少,而采用 ATRP 来合成 PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 的文献更未见报道.

我们采用双溴端基的聚乙二醇(2000) (Br-PEG-Br)为大分子引发剂, CuBr/2,2'-联吡啶(bpy)为催化体系,利用 ATRP 法合成了 PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 嵌段共聚物,产物用 ¹H NMR, FTIR 和 GPC 进行表征,采用 TG 和 DTA 对嵌段共聚物 P(AN)₂₇-*b*-P(EG)₄₅-*b*-P(AN)₂₇ 进行了热稳定性研究. 并用荧光探针技术, DLS 和 TEM 研究了 P(AN)₂₇-*b*-P(EG)₄₅-*b*-P(AN)₂₇ 嵌段共聚物在水溶液中的自组装行为.

1 实验部分

1.1 原料

2-溴丙酰溴(BPB), 河南弘辰新乡有限公司, 分析纯; 三乙胺(TEA), 天津市博迪化工有限公司, 分析纯; CuBr 自制; bpy, 上海试剂一厂, 分析纯; 聚乙二醇 2000 (PEG2000), Aldrich 公司; 碳酸乙烯酯, 天津化学试剂研究所, 分析纯; 丙烯腈(AN), 北京福星化工厂, 分析纯; 其它试剂均为分析纯, 所用水为二次去离子水.

1.2 大分子引发剂(Br-PEG-Br)的制备

大分子引发剂的制备参考文献[17], 将 100 mL 三颈烧瓶置于冰水浴中, 依次加入 20 mL 含有 1.75 mL TEA 的 CH₂Cl₂ 溶液, 10 mL 含有 1.3 mL BPB 的 CH₂Cl₂ 溶液, 待形成淡黄色的溶液后, 将 40 mL 含有 5.00 g PEG2000 的 CH₂Cl₂ 溶液由恒压滴液漏斗滴到反应烧瓶中, 通入高纯氮气 1 h, 再将整个反应体系调至室温. 18 h 后, 蒸出一半溶剂, 再用冷却的乙醚沉淀, 过滤, 洗涤, 真空

干燥 24 h.

1.3 嵌段共聚物 PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 的合成

室温下, 向聚合管中依次加入大分子引发剂 Br-PEG-Br 0.500 g (0.25 mmol), 0.072 g (0.50 mmol) CuBr, 0.234 g (1.50 mmol) bpy, 抽、充氮气三次, 然后在氮气的保护下注入 5.2~10.4 mL AN 和 6.0 mL 碳酸乙烯酯, 70 °C 反应 12 h. 待反应体系冷却至室温, 用水作沉淀剂, 甲醇抽提 3 d, 真空干燥至恒重.

1.4 胶束的制备

将 9 mL 去离子水在超声下逐滴加到 1 mL 含有一定量 P(AN)₂₇-*b*-P(EG)₄₅-*b*-P(AN)₂₇ 的 *N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中, 得到的胶束溶液转移至透析袋中, 在去离子水中进行透析, 透析过程中多次更换去离子水, 2 d 后, 将所得的溶液用透射电镜观察胶束的形态. 在聚集体溶液中加入一定量芘的丙酮溶液, 使芘的浓度为 $6.0 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 放置 24 h 后, 进行荧光分析.

1.5 表征

用 Waters-Breeze 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测 Br-PEG-Br, PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 的重均分子量(M_w), 数均分子量(M_n)和分子量分布, 以聚苯乙烯为标样, DMF 为流动相, 柱温和检测器的温度为 45 °C, 流速为 1 mL·min⁻¹. 用 Bruker AVANCF-300 MHz 核磁共振(¹H NMR), 以 DMSO-*d*₆ 为溶剂, 测 Br-PEG-Br, P(AN)₂₇-*b*-P(EG)₄₅-*b*-P(AN)₂₇ 的组成. 经 KBr 压片, 由 EQUINX55 型红外光谱仪(FTIR)测定 Br-PEG-Br, P(AN)₂₇-*b*-P(EG)₄₅-*b*-P(AN)₂₇ 的结构. 用美国 TA 公司的 SDT Q600 V8Build95 型热分析系统对制备的嵌段共聚物进行热性能测试, 气氛为 N₂, 测试温度范围为室温至 850 °C, 升温速率为 10 °C·min⁻¹. 在 PELS-50B 型荧光光谱仪上测定荧光光谱, 激发波长为 340 nm. 该共聚物的胶束形态由日本 H-600SCIENCE 型透射电镜在室温下测定, 其制样方法为: 将一滴胶束溶液置于铜网上, 室温干燥后直接观察, 电流加速电压 100 kV. 动态光散射测量胶束在 Nano ZS 激光粒度分析仪上进行, 所用激光波长为 633 nm, 散射角为 173°, 测试温度 25 °C, 样品用 0.2 μm Millipore 膜除尘, 散射池用丙酮蒸气冲洗除尘.

2 结果与讨论

2.1 GPC 表征

图 1 和表 1 为 GPC 测得的大分子引发剂 Br-PEG-Br 和 PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 的分子量和分子量分布. 从图 1 和表 1 可知, 随着单体量的增加, 聚合物的分子量依次增加, 而 PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 共聚物分子量分布均小于

1.15, 且 GPC 流出曲线均为一个单峰, 说明聚合物中没有均聚物且分布较窄。

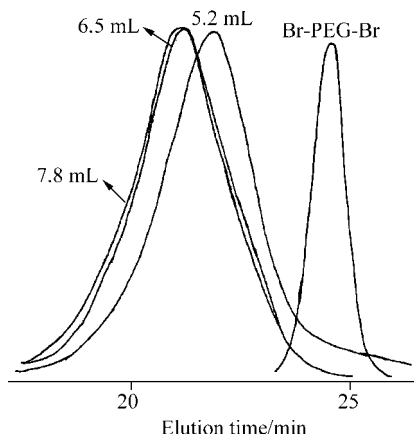


图1 不同单体量所得 PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 和 Br-PEG-Br 嵌段共聚物的 GPC 曲线

Figure 1 GPC traces of PAN-*b*-PEG-*b*-PAN triblock copolymers obtained at different amount of monomer and Br-PEG-Br macroinitiator

表 1 不同单体量的三嵌段共聚物 PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 和 Br-PEG-Br 的分子量和分子量分布

Table 1 Molecular weight and distribution of PAN-*b*-PEG-*b*-PAN triblock copolymers obtained at different amount of monomer, and Br-PEG-Br macroinitiator

V(AN)/mL	M_n	M_w	M_w/M_n	P(AN) $_n$ - <i>b</i> -P(EG) $_m$ - <i>b</i> -P(AN) $_n$
5.2	4349	4798	1.10	P(AN) $_{22}$ - <i>b</i> -P(EG) $_{45}$ - <i>b</i> -P(AN) $_{22}$
6.5	4888	5473	1.12	P(AN) $_{27}$ - <i>b</i> -P(EG) $_{45}$ - <i>b</i> -P(AN) $_{27}$
7.8	5149	5841	1.13	P(AN) $_{30}$ - <i>b</i> -P(EG) $_{45}$ - <i>b</i> -P(AN) $_{30}$
0	1979	2018	1.02	Br-P(EG) $_{45}$ -Br

2.2 ^1H NMR 和 FTIR 表征

图 2 为 Br-PEG-Br, P(AN) $_{27}$ -*b*-P(EG) $_{45}$ -*b*-P(AN) $_{27}$ 的 ^1H NMR 谱. 在图 2A 中, PEG 结构单元 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 的质子峰在 3.64 左右未发生变化, 且相对于文献[18,19]报道 PEG2000 在 δ 4.56 的羟基峰完全消失, 在 δ 4.24 和 4.73 处各出现了一个新峰, 说明生成了所需的 Br-PEG-Br. 在图 2B 中, 聚丙烯腈结构单元的质子峰在 δ 2.0~2.11 和 3.0~3.3 之间. 图 3 为 PEG2000, Br-PEG-Br 和 P(AN) $_{27}$ -*b*-P(EG) $_{45}$ -*b*-P(AN) $_{27}$ 红外光谱图, 在 1750 出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动所引起的特征吸收峰, 在 1100 处出现的 PEG 骨架结构单元 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 的吸收峰相对于谱线 a 没有发生变化, 说明酯化反应已发生, 且 PEG2000 的基本骨架在酯化反应过程中没有改变, 表明大分子引发剂 Br-PEG-Br 已经生成. 在 2240 cm^{-1} 出现的峰是 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的特征吸收峰, 且 $1750, 1100\text{ cm}^{-1}$ 处的羰基和乙氧基的吸收峰依然存在, 结合 ^1H NMR 和 FTIR 分析, 可知该聚

合物为目标产物 P(AN) $_{27}$ -*b*-P(EG) $_{45}$ -*b*-P(AN) $_{27}$.

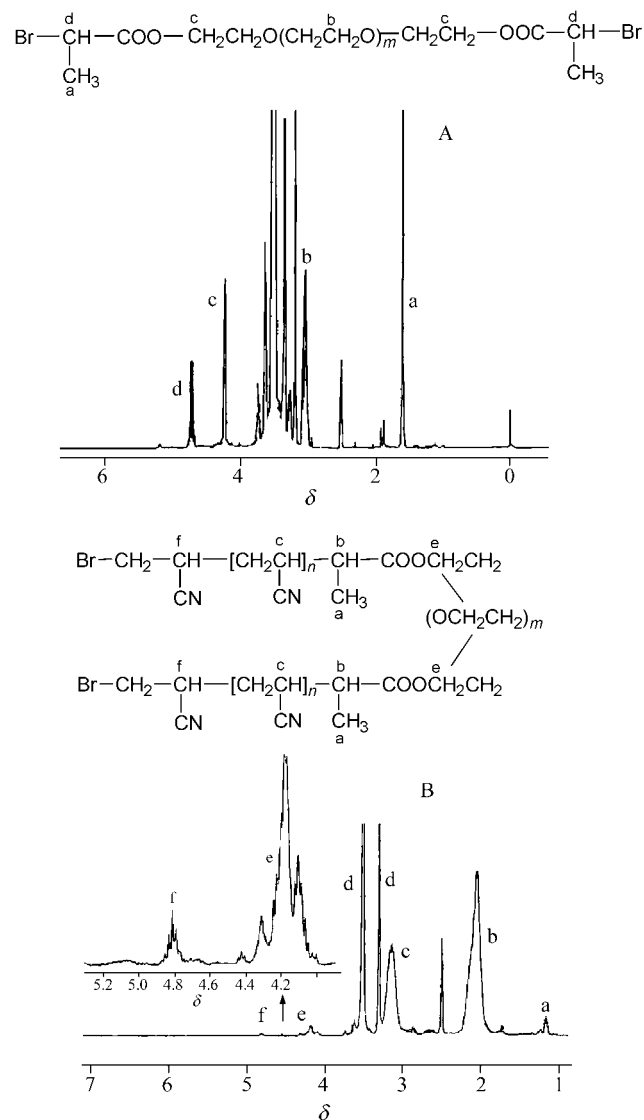


图 2 Br-PEG-Br (A) 和 P(AN) $_{27}$ -*b*-P(EG) $_{45}$ -*b*-P(AN) $_{27}$ (B) 的 ^1H NMR 谱图

Figure 2 ^1H NMR spectra of Br-PEG-Br (A) and P(AN) $_{27}$ -*b*-P(EG) $_{45}$ -*b*-P(AN) $_{27}$ (B)

2.3 嵌段共聚物的热稳定性的研究

在氮气保护下, 对 P(AN) $_{27}$ -*b*-P(EG) $_{45}$ -*b*-P(AN) $_{27}$ 嵌段共聚物进行了热重分析(TG)和差热分析(DTA), 结果如图 4. 从图 4 中的 DTA 曲线可知, 在 281.33 和 403.85 $^{\circ}\text{C}$ 处各有一个强的放热峰, 其中, 在 281.33 $^{\circ}\text{C}$ 处的热重损失主要为嵌段共聚物中聚乙二醇链段的部分分解^[20,21]所致, 此时引起聚合物的质量损失为 13.32%. 同时由于聚丙烯腈中侧基($\text{C}\equiv\text{N}$)在 281.33 $^{\circ}\text{C}$ 温度下进行了热聚合, 无规立构聚丙烯腈棒状螺旋结构 $\text{C}\equiv\text{N}$ 转化为以 $\text{C}=\text{N}$ 为特征的环状结构或大分子之间的交联结构所产生的热量释放出现的放热峰. 而在 403.85 $^{\circ}\text{C}$ 处的放热

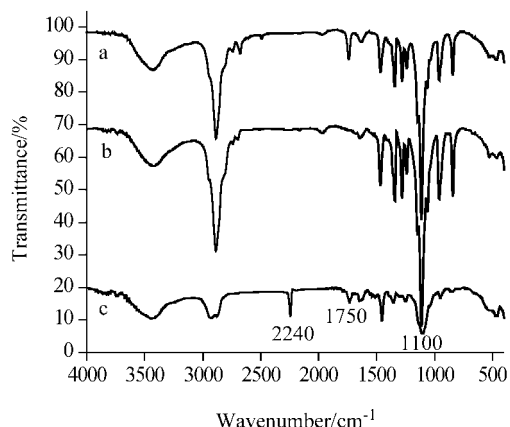


图3 PEG2000 (a), Br-PEG-Br (b)和 P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇ (c)的红外谱图

Figure 3 FTIR spectra of PEG2000 (a), Br-PEG-Br (b) and P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇ (c)

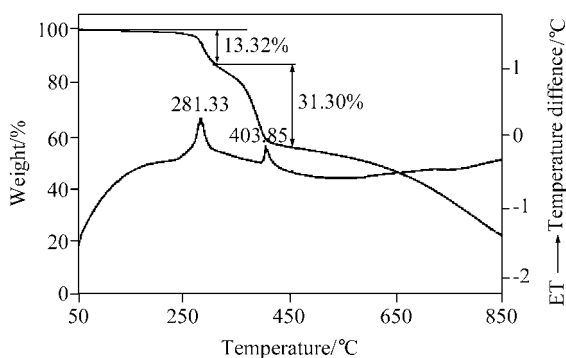


图4 P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇ 嵌段共聚物的 TG 和 DTA 曲线

Figure 4 The TG and DTA curves of P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇ copolymers

峰,为聚丙烯腈更进一步的环化或交联聚合所释放出来的热量,此时的质量损失为31.30%,说明嵌段共聚物中PEG链段已经完全分解.由此可见嵌段共聚物P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇相对于纯PEG^[20]的热稳定性明显提高而嵌段共聚物的放热峰位置较纯PAN的放热峰位置^[22]变化不大,说明柔性链PEG的引入对嵌段共聚物的放热峰的位置没有显著的影响.

2.4 自组装行为的研究

2.4.1 荧光分析

图5是芘在不同浓度三嵌段共聚物P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇水溶液中的荧光光谱.在芘的荧光光谱图中,波长从低到高依次出现了3个荧光光谱峰,探针芘微环境的极性明显影响第一个和第三个峰强度的比值^[23],即1/3比值,其值随芘所在微环境极性的增大而增大.从图5可知,随P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇浓度的增大,1/3的比值变小.因为芘是芳香烃类化合

物,具有很强的疏水性,在聚合物水溶液中,优先溶于聚合物形成的疏水微区中,从而引起芘周围环境极性的变化.图6为P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇嵌段共聚物在去离子水中芘的1/3与 $\log\{c[\text{P(AN)}_{27}\text{-b-P(EG)}_{45}\text{-b-P(AN)}_{27}]/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})\}$ 的关系图.从图6可知当聚合物浓度较小时,芘的1/3比值为1.65,接近芘在水中的1/3值1.85^[24];当聚合物浓度增加时,1/3值随之减小,但浓度大于cmc时,1/3值就不再随聚合物浓度的增加而明显变化,因为此时芘已经被包裹在聚合物形成的疏水微区中,微区的极性为一定值,所以1/3比值就基本不再变化.由图6可知在聚合物水溶液中形成胶束的临界胶束浓度(cmc)约为 $4.46\times 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

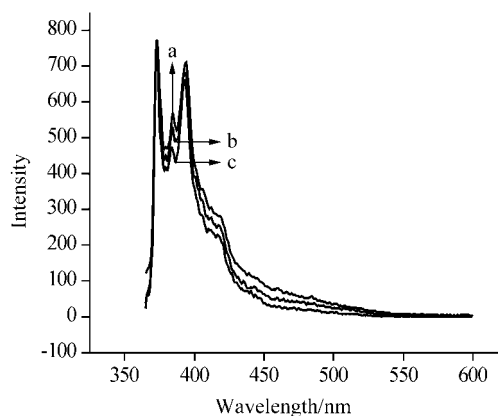


图5 芘在 1.5×10^{-1} (a), 1.0×10^{-5} (b)和 $7.5\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (c)聚合物P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇水溶液中的荧光光谱图

Figure 5 Fluorescence spectra of pyrene in P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇ copolymer solutions with concentration of 1.5×10^{-1} (a), 1.0×10^{-5} (b) and $7.5\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (c)

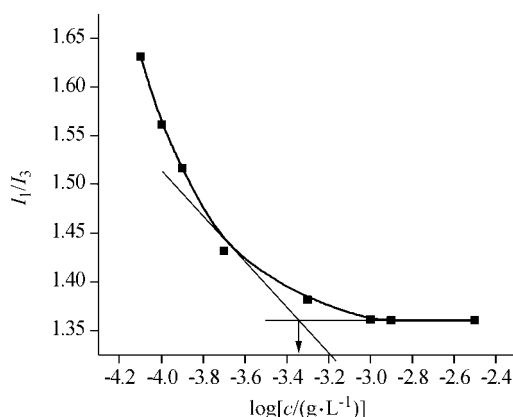


图6 P(AN)₂₇-b-P(EG)₄₅-b-P(AN)₂₇ 嵌段共聚物在去离子水中芘的1/3比值与 $\log\{c[\text{P(AN)}_{27}\text{-b-P(EG)}_{45}\text{-b-P(AN)}_{27}]/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})\}$ 的关系图

Figure 6 1/3 value of pyrene as a function of $\log\{c[\text{P(AN)}_{27}\text{-b-P(EG)}_{45}\text{-b-P(AN)}_{27}]/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})\}$ in deionized water

2.4.2 胶束形态

图 7 为嵌段共聚物 $P(AN)_{27}\text{-}b\text{-}P(EG)_{45}\text{-}b\text{-}P(AN)_{27}$ 在水中形成胶束后的 TEM 照片, 从图 7 可以看出, 当嵌段共聚物的浓度接近 cmc 时胶束呈现出球状(图 7A), 其粒径在 50 nm 左右且分散较均匀, 具有明显的核壳结构. 当嵌段共聚物的浓度超过 cmc 时, 随着浓度的变化, 胶束的形貌发生了明显变化, 见图 7B, 7C. 图 7B 中胶束的粒径相对于图 7A 胶束的粒径没有大的变化, 粒径分布较图 7A 均匀, 数量大幅度增加, 但聚集在一起. 当浓度增大到 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 形成了 400~500 nm 花生状的聚集体. 从图 7C 可以明显看出, 大的聚集体是由大量的小胶束缔合而成. 增大 $P(AN)_{27}\text{-}b\text{-}P(EG)_{45}\text{-}b\text{-}P(AN)_{27}$ 的浓度, 进入单个胶束的高分子链增多, 胶束的聚集数增大, 从而引起胶束粒径的增大. 两亲性嵌段共聚物胶束在水中的形态是受到三种因素共同影响的: 疏水段在胶束核中的伸展、胶束核与水之间的表面张力以及亲水段间的相互作用^[1]. 嵌段共聚物在选择性溶剂中形成胶束的标准自由能 $\Delta G^\ominus = RT \ln X_{cmc}$, X_{cmc} 是以 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为单位的 cmc 值, ΔG^\ominus 无论在非极性或是极性选择性溶剂中都是负值, 所以胶束的形成从热力学角度上说是稳定

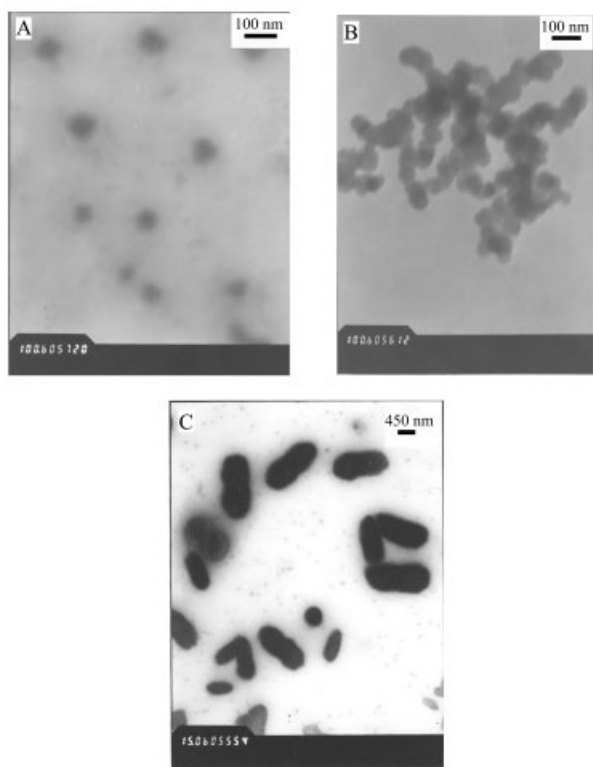


图 7 浓度为 0.0005 (A), 0.005 (B) 和 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (C) $P(AN)_{27}\text{-}b\text{-}P(EG)_{45}\text{-}b\text{-}P(AN)_{27}$ 胶束水溶液的 TEM 照片

Figure 7 TEM images of $P(AN)_{27}\text{-}b\text{-}P(EG)_{45}\text{-}b\text{-}P(AN)_{27}$ micelles solution at concentration of 0.0005 (A), 0.005 (B) and $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (C)

的、自发的. 在极性选择性溶剂水中, $P(AN)_{27}\text{-}b\text{-}P(EG)_{45}\text{-}b\text{-}P(AN)_{27}$ 中 PAN 疏水段较 PEG 亲水段短, 致使 PAN 段向胶束核中伸展, 引起熵的减少; 为了保持能量最低, 胶束需要增加聚集数来达到平衡, 因而胶束呈现出实心的结构.

2.4.3 动态光散射结果

图 8 是不同浓度 $P(AN)_{27}\text{-}b\text{-}P(EG)_{45}\text{-}b\text{-}P(AN)_{27}$ 胶束的流体力学直径分布图, 可以看出当聚合物的浓度在 cmc 附近时, 胶束的流体力学直径为 70 nm 左右, 并且为较窄的单峰分布, 说明在 cmc 时形成了单分散的纳米级胶束, 而聚合物的浓度增大后, 胶束的流体力学直径明显增大, 直径由 70 nm(图 8A)增大到 500 nm(图 8B), 在 70 nm 处的粒子数明显减少, 出现了大量 500 nm 左右的大粒子, 且流体力学直径分布图由图 8A 的单峰变成双峰, 与 TEM 测得在聚合物浓度为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 胶束的直径增大到 450 nm 左右的结果相符. 综合 TEM 和 DLS 的结果, TEM 得到的胶束粒径略小于 DLS 的结果, 这是

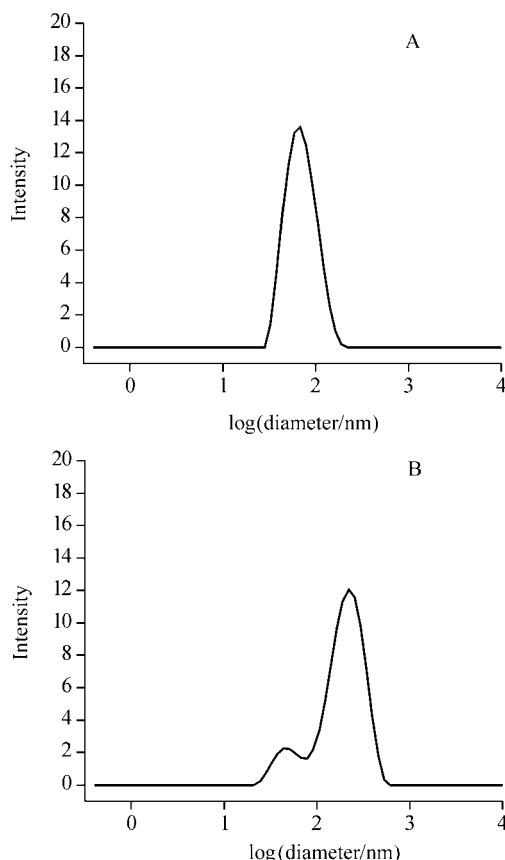


图 8 浓度为 0.005 (A) 和 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (B) $P(AN)_{27}\text{-}b\text{-}P(EG)_{45}\text{-}b\text{-}P(AN)_{27}$ 胶束的流体力学直径分布图

Figure 8 Distribution of hydrodynamic diameter of $P(AN)_{27}\text{-}b\text{-}P(EG)_{45}\text{-}b\text{-}P(AN)_{27}$ micelle with concentration of 0.005 (A) and $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (B)

由于 TEM 是在干态下测得胶束的粒径, 而 DLS 是在溶液中测定胶束的流体力学直径。

3 结论

采用 ATRP 法制得了分子量分布窄的 PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 嵌段共聚物, 实现了对 AN 的可控聚合。研究了 P(AN)₂₇-*b*-P(EG)₄₅-*b*-P(AN)₂₇ 在水中的自组装行为, 结果表明 P(AN)₂₇-*b*-P(EG)₄₅-*b*-P(AN)₂₇ 嵌段共聚物的热稳定性较纯 PEG 有明显提高而嵌段共聚物的放热峰位置较纯 PAN 的放热峰位置变化不大, 说明柔性链 PEG 的引入对嵌段共聚物的放热峰的位置没有显著的影响。

当改变嵌段共聚物的浓度时可以得到不同形态的胶束, 嵌段共聚物的浓度在 cmc 附近时, 胶束的尺寸大小在 50 nm 左右, 呈现出具有核壳结构的球形胶束; 当嵌段共聚物的浓度变为 cmc 的 1000 倍时, 胶束的直径增大到 400~500 nm, 胶束为花生状的聚集体, DLS 数据证实了 TEM 的结果, 并通过荧光光谱法得到了该嵌段共聚物的临界胶束浓度为 $4.46 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

References

- Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168.
- Antonietti, M.; Forster, S.; Hartman, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3800.
- Webber, S. E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2618.
- Yuan, J. J.; Li, Y. S.; Li, S. Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, *24*, 371 (in Chinese).
(袁建军, 李英顺, 李小琴, 高等学校化学学报, **2003**, *24*, 371.)
- Moffitt, M.; Khougaz, K.; Eisenberg, A. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 95.
- Zhu, H.; Liu, S. Y.; Pan, Q. M.; Duan, H. W.; Jiang, M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 138 (in Chinese).
(朱蕙, 刘世勇, 潘全名, 段宏伟, 江明, 高等学校化学学报, **2002**, *23*, 138.)
- Shen, H. W.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2561.
- Cheng, S. Y.; Xu, Z. S.; Yuan, J.-J. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 368 (in Chinese).
(程时远, 徐祖顺, 袁建军, 化学学报, **2000**, *58*, 368.)
- Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *114*, 5614.
- Kami, K. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- Hua, M.; Yang, W.; Xue, Q.; Chen, M. Q.; Liu, X. Y.; Yang, C. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 631 (in Chinese).
(华慢, 杨伟, 薛乔, 陈明清, 刘晓亚, 杨成, 化学学报, **2005**, *63*, 631.)
- Wei, L. H.; Zhang, W. C.; Chen, Y. *Acta Polym. Sin.* **2002**, (4), 548 (in Chinese).
(魏柳荷, 张炜程, 陈宇, 高分子学报, **2002**, (4), 548.)
- Tang, C. B.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8587.
- Sogah, D. Y. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1473.
- Chen, H.; Qu, R. J.; Liu, J. S.; Guo, Z. L.; Wang, C. H.; Ji, C. N.; Sun, C. M.; Wang, C. G. *Polymer* **2006**, *47*, 1505.
- Tang, C. B.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1465.
- Jankova, K.; Chen, X. Y.; Kops, J.; Batsberg, W. *Macromolecules* **1998**, *31*, 538.
- Dust, J. M.; Fang, Z. H.; Harris, J. M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3742.
- Jankova, K.; Kops, J. *Appl. Polym. Sci.* **1994**, *54*, 1027.
- Long, Y. F.; Xie, K.; Xu, J.; Zhang, X. A.; Xiao, J. Y. *J. Nat. Univ. Defense Technol.* **2005**, *27*, 1 (in Chinese).
(龙永福, 谢凯, 许静, 张学鹭, 肖加余, 国防科技大学学报, **2005**, *27*, 1.)
- Li, X. Q.; Han, J. L. *Modern Sci. Instrum.* **2001**, (1), 60 (in Chinese).
(黎晓琼, 韩京雷, 现代科学仪器, **2001**, (1), 60.)
- Zhang, W. X.; Sun, C. F.; Wang, C. G. *Hi-Tech. Fiber Appl.* **2003**, *28*, 44 (in Chinese).
(张旺玺, 孙春峰, 王成国, 高科技纤维与应用, **2003**, *28*, 44.)
- Dai, S.; Ravi, P.; Leong, C. Y.; Tam, K. C.; Gan, L. H. *Langmuir* **2004**, *20*, 1597.
- Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039.

(A0604161 ZHAO, C. H.; LING, J.)