

PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物的合成与胶束化

张佳文^a, 易玲敏^{a,b}, 徐凯^{a,b}, 李静^{a,b}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要: 为了探究两亲性含氟硅嵌段共聚物的溶液胶束化行为及其在纳米粒子分散中的应用,通过采用氟硅单体 1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷(简称 F₃)的阴离子开环聚合(ROP)、甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA)的原子转移自由基聚合(ATRP),合成了 PMTFPS-*b*-*t*BMA 嵌段共聚物,该嵌段共聚物水解得到两亲性 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物。研究表明, PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物在丙酮/水混合溶剂中,可形成球形、支化短棒或珍珠链状等聚集体;而在二氧六环/水溶剂体系中,可得到不同于丙酮/水体系中的囊泡或复合囊泡结构。最后,利用两亲性 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物胶束,成功分散、稳定了预先还原的金纳米粒子。

关键词: 氟硅;聚甲基丙烯酸;两亲性嵌段共聚物;胶束化;金纳米粒子

中图分类号: O634.4

文献标志码: A

0 引言

由于不同链段具有不同的亲和性,两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中,可以自组装形成不同形状的胶束,例如球状、棒状、囊泡等胶束结构^[1-2]。然而,胶束的形态受很多因素的影响,例如聚合物组成、溶液温度、溶剂种类、添加剂、制备方法等条件的改变都会使得胶束的形态发生变化^[3]。其中,两亲性嵌段共聚物能在水/油体系中形成正向或反向胶束。反胶束内核的水增溶特性,使其在分离提纯、分子催化、纳米粒子的制备与分散、生物活性物质或药物的控制释放等领域有着广阔的应用前景^[4-5]。

含有有机硅链段的两亲性共聚物,无论在水溶液、还是在非水溶液中都具有很高的表面活性(其表面张力可达 20mN/m),在水溶液或有机溶剂中能形成不同形状的聚集体^[6-7]。由于聚合物胶束的形态是由聚集体核与壳之间的界面能,核链段的伸展及壳链段之间的斥力这三种力决定的^[1],所以,含强疏水 PDMS 链段和亲水链段的两亲性共聚物可以在选择

性溶剂中组装形成不同的形态^[8-9]。但是,若在含有有机硅的两亲性嵌段共聚物中引入低表面能的含氟基团,将影响链段之间的相互作用力,从而可能影响含氟硅共聚物的在溶液中的聚集态结构与自组装行为^[10]。然而,目前对两亲性含氟硅嵌段共聚物的胶束化了解非常有限^[11-12]。为了探究两亲性含氟硅嵌段共聚物的溶液胶束化行为及其在纳米粒子分散中的应用,本文将合成结构可控的聚[甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷]-*block*-聚甲基丙烯酸(PMTFPS-*b*-PMAA)嵌段共聚物,随之考察该两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化行为并用于金纳米粒子的分散与稳定。

1 试验

1.1 实验材料与仪器

实验材料:1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3',3',3'-三氟丙基)环三硅氧烷(F₃)(99.0%,上海 3F 新材料股份公司),正丁基锂(99.0%,2.4M (Hexane),Sigma-Aldrich 公司),甲基丙烯酸叔丁酯(99.0%,百灵威科技有限公司),溴化亚铜(分析纯,华东医药

收稿日期: 2015-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276243)

作者简介: 张佳文(1990-),女,浙江嘉善人,硕士研究生,主要从事两亲性高分子的研究。

通信作者: 易玲敏, E-mail: lmyi@zstu.edu.cn

股份有限公司),六甲基三亚乙基四胺(HMTETA)(分析纯, Sigma-Aldrich 公司),四氢呋喃、环己酮(分析纯,浙江杭州双林化工试剂厂),对苯二酚(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),丙酮、二氧六环(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),氯金酸(99.9%,上海迈瑞尔化学技术有限公司),柠檬酸钠(分析纯,阿拉丁试剂公司)。

实验仪器: Waters1525/2414 凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司),FTNMR Digital(400M)核磁共振仪(Bruker 公司),Vertex 70 傅立叶变换红外光谱仪(Bruker 公司),JEM-1230 透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物的合成

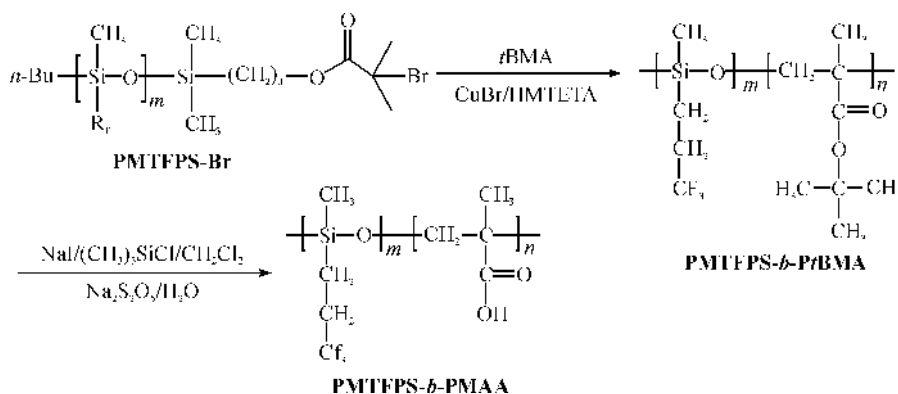


图 1 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物的合成

1.2.2 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物的胶束化

将不同质量的 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物加入到溶剂丙酮或二氧六环中,然后在搅拌下以 0.2 mL/h 的速度向丙酮(或二氧六环)溶液滴加超纯水至所需水含量。放置一段时间后,形成稳定的胶束溶液。通过调节聚合物含量和水含量,考察聚合物在特定溶剂体系中的胶束化行为。

1.2.3 金纳米粒子的胶束分散与稳定

将 100 mL 质量分数为 0.01% 的氯金酸水溶液、3.0 mL 质量分数为 1.0% 的柠檬酸钠加入三口烧瓶中,回流一定时间后溶液颜色由浅变深酒红色,此时氯金酸被还原成金纳米粒子^[15]。取 1.0 mL 金纳米粒子的水溶液,高速离心后取出上层液,将底部的沉淀物(金纳米粒子)重新溶于丙酮中。最后,将所得金纳米粒子的丙酮溶液与 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物溶液混合,然后以 0.2 mL/h 滴加蒸馏水,直至所需水含量。

1.3 测试及表征

a) 凝胶渗透色谱(GPC)测试: 仪器为

大分子 ATRP 引发剂 PMTFPS-Br(如图 1 所示)的合成参考课题组已有的工作^[13]进行。首先,在氮气保护下,通过正丁基锂引发 F₃ 阴离子进行开环聚合,用二甲基氯硅烷封端,随之通过硅氢加成反应在 PMTFPS 链上引入羟基,然后通过酯化反应得到大分子 ATRP 引发剂 PMTFPS-Br。其次,以 CuBr/HMTETA 为催化体系,加入甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA),通过 ATRP 反应得到分子结构可控的 PMTFPS-*b*-PtBMA 嵌段共聚物。所得共聚物通过 NaI/((TMS)Cl)法^[14]水解,得到窄分布的两亲性 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物。其中, PMTFPS-Br 引发 *t*BMA 进行 ATRP 反应及产物的水解过程如图 1 所示。

Waters1525/2414 凝胶渗透色谱仪,以 THF 作为流动相,流量为 1.0 mL/min,测试温度为 30℃,以聚苯乙烯为标样(Waters 公司)作校正曲线。

b) 核磁共振氢谱(¹H NMR)测试: 仪器为 Bruker 公司 FTNMR Digital(400M)核磁共振仪,配成质量浓度为 5% 的 CDCl₃ 溶液,在室温下测定共聚物组成。

c) 傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试: 仪器为 Bruker 公司 Vertex 70 傅立叶变换红外光谱仪,样品用溶剂溶解后在 KBr 晶体表面涂膜测试。

d) 透射电子显微镜(TEM)测试: 采用 JEOL 公司 JEM-1230 透射电镜,加速电压 80kV,低电子束流小于 10mA。样品制备: 将样品滴到镀有碳膜的铜网上,自然晾干,然后考察嵌段共聚物胶束的形态结构。

2 结果与讨论

2.1 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物的合成与表征
本文通过氟硅单体 F₃ 的阴离子开环聚合、

*t*BMA 的 ATRP 反应,首次合成得到分子组成可控的 PMTFPS-*b*-*Pt*BMA 嵌段共聚物,具体实验结果如表 1 所示。

表 1 PMTFPS-*b*-*Pt*BMA 嵌段共聚物的组成

样品	$M_{n, \text{PMTFPS}}$ (kg/mol) ^a	$M_{n, \text{PtBMA}}$ (kg/mol) ^a	$M_{n, \text{copolymer}}$ (kg/mol) ^a	M_w/M_n ^b
PMTFPS ₂₃ - <i>b</i> - <i>Pt</i> BMA ₁₀	3.91	1.42	5.33	1.37
PMTFPS ₂₃ - <i>b</i> - <i>Pt</i> BMA ₂₀	3.91	2.84	6.75	1.38

注:a 表示 $M_{n, \text{PMTFPS}}$, $M_{n, \text{PtBMA}}$, $M_{n, \text{copolymer}}$ 分别为通过 ¹H NMR 计算所得的 PMTFPS 链段, *Pt*BMA 链段, 共聚物 PMTFPS-*b*-*Pt*BMA 的分子量;b 表示以 THF 为流动相,通过 GPC 所测的聚合物分子量分布。

表 1 中, PMTFPS-*b*-*Pt*BMA 嵌段共聚物的分子量分布为 GPC 测试得到,典型的 GPC 分子量分布曲线如图 2 所示。由图 2 可知,嵌段共聚物的峰为单峰,且所得嵌段共聚物具有较窄的分子量分布,这表明 PMTFPS-Br 引发 *t*BMA 进行 ATRP 反应的过程具有较好的可控性。此外,嵌段共聚物中 PMTFPS 链段、*Pt*BMA 嵌段的分子量为利用 ¹H NMR 谱图(图 3)中的特征吸收峰面积计算所得。其中,化学位移在 0.68 ~ 0.85 ppm 为三氟丙基中与 Si 相连亚甲基的质子特征峰,化学位移在 1.44 ppm 左右的峰为 *Pt*BMA 链段中叔丁基(C-(CH₃)₃)的甲基质子峰,可以通过三氟丙基中与 Si 相连的两个亚甲基的质子峰以及叔丁基(C-(CH₃)₃)的甲基质子峰,计算嵌段共聚物的组成。

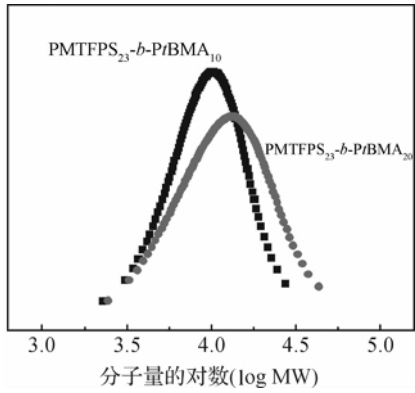


图 2 PMTFPS-*b*-*Pt*BMA 嵌段共聚物的 GPC 色谱图

本文使用 NaI/(TMS)Cl 法^[14]将嵌段共聚物 PMTFPS₂₃-*b*-*Pt*BMA₂₀ 水解,所得产物的 ¹H NMR 及 FTIR 表征结果如图 3(b)、图 4 所示。由图 3(b)可知,水解后,化学位移 1.4 ppm 左右的对应于

*Pt*BMA 链段中叔丁基(C-(CH₃)₃)质子的吸收峰明显减少。为了确保嵌段共聚物主链中的酯基不会水解破坏,本文选择部分水解 *Pt*BMA 链段中的叔丁基,通过计算特征吸收峰面积得到嵌段共聚物 PMTFPS₂₃-*b*-*Pt*BMA₂₀ 的水解率为 35.0%,所得水解产物的分子式简写为 PMTFPS₂₃-*b*-PMAA₈。另外,通过红外图谱(图 4)可以看到,波数在 1730 cm⁻¹附近存在酯基或羧基中羰基的吸收峰,但波数从 2800 cm⁻¹到 3600 cm⁻¹存在羧基中羟基的吸收峰。这说明 *Pt*BMA 链段的酯基被水解成了羧基,成功得到了两亲性嵌段共聚物 PMTFPS-*b*-PMAA。

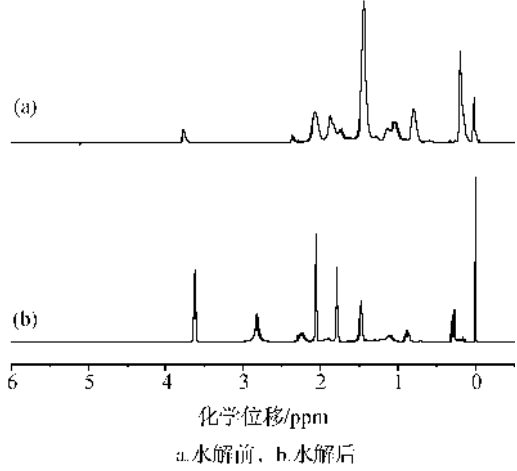


图 3 PMTFPS-*b*-*Pt*BMA 嵌段共聚物水解前后的 ¹H NMR

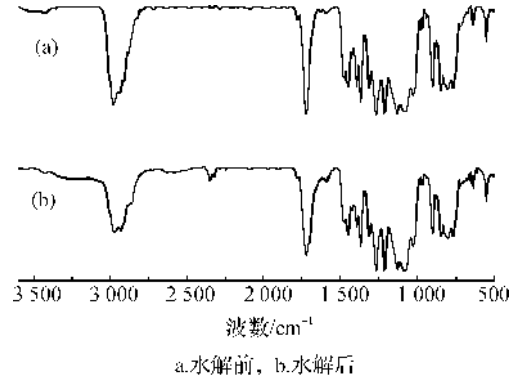


图 4 PMTFPS-*b*-*Pt*BMA 嵌段共聚物水解前后的 FTIR 谱图

2.2 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物的胶束化

a) 聚合物浓度的影响

将不同质量的 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物溶于丙酮中,然后缓慢滴加超纯水至所需水含量($V_{\text{丙酮}}:V_{\text{水}}=9:1$),所得聚集体的透射电镜图如图 5 所示。由图 5 可以看出,当嵌段共聚物 PMTFPS₂₃-*b*-PMAA₈ 的质量浓度为 0.1%时,聚合物形成了支化的短棒。当质量浓度为 0.2%时,胶束之间发生融合,胶束形态与前者相似,但支化短棒变长。

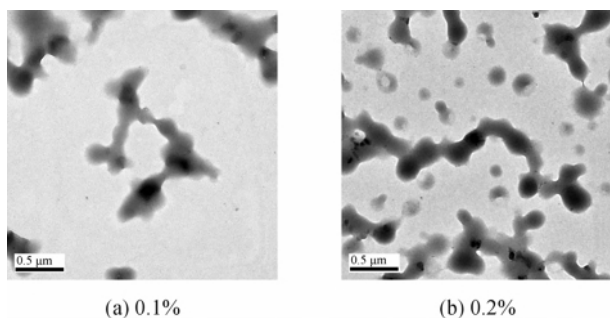


图 5 不同浓度 PMTFPS₂₃-*b*-PMAA₈ 在溶液中所形成胶束的 TEM 图

b) 水含量的影响

对于两亲性嵌段共聚物,溶剂体系的变化可能对其溶液胶束化结构产生显著影响。本文在 PMTFPS₂₃-*b*-PMAA₈ 嵌段共聚物质量浓度为 0.4% 时,往聚合物丙酮溶液中缓慢滴加超纯水,并在不同的时间进行取样,考察不同含水量对其溶液聚集体形态的影响。图 6 为所得胶束的透射电镜图。

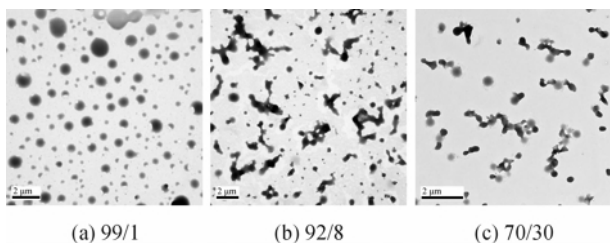


图 6 丙酮/水溶剂体系所得 PMTFPS₂₃-*b*-PMAA₈ 嵌段共聚物胶束的 TEM 照片

由图 6 可知,缓慢增加体系中水的含量,两亲性共聚物开始聚集。当丙酮和水的体积比为 99 : 1 时,聚合物形成了球状胶束;随着水含量的增加,球状胶束之间发生了碰撞、融合;当丙酮和水的体积比为 92 : 8 时,出现了短的珍珠链;当体积比为 7 : 3 时,聚合物呈长珍珠链状,且粒径在 300 nm 左右。

c) 溶剂体系的影响

改变溶剂的组分和性质也会引起嵌段共聚物胶束形态的改变。本文保持制样条件与之前相同,聚合物浓度(0.2%)相同的情况下,将丙酮/水替换为二氧六环/水的混合溶剂,通过 TEM 观察到的胶束形态如图 7 所示。

由图 7 可知,在二氧六环/水体系中, PMTFPS₂₃-*b*-PMAA₈ 嵌段共聚物形成了球状(图 7(a))、囊泡或者复合囊泡(图 7(b))结构。然而,在丙酮/水体系中,如图 5(b) 所示,嵌段共聚物 PMTFPS₂₃-*b*-PMAA₈ 形成的主要是支化的短棒,这是因为胶束聚集数和形态跟溶剂的极性有关,溶剂极性与亲水嵌段的极性越相近,胶束的聚集数越大。

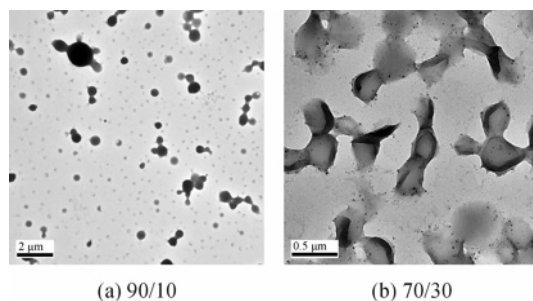


图 7 二氧六环/水为混合溶剂所得 PMTFPS₂₃-*b*-PMAA₈ 嵌段共聚物胶束的 TEM 照片

2.3 金纳米粒子的胶束分散与稳定

研究表明,含有 PMAA 链段的两亲性嵌段共聚物,在有机溶剂/水体系中可形成以 PMAA 为核的胶束^[3]。因此,本文尝试利用 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物胶束,将预先还原的金纳米粒子分散稳定在胶束内,形成胶束稳定的金纳米粒子。其中,利用氯金酸与柠檬酸钠混合煮沸回流的方法预先制备纳米金,所得金纳米粒子再分散到聚合物胶束中,所得纳米金溶胶体系的 TEM 图如图 8 所示。

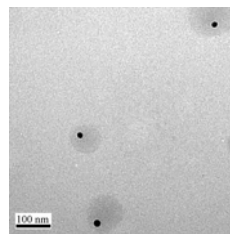


图 8 PMTFPS₂₃-*b*-PMAA₈ 嵌段共聚物胶束分散金纳米粒子的 TEM 照片

由图 8 可知,金纳米粒子已被 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物所包围,表明金纳米粒子已顺利进入到聚合物胶束内部。进一步考察该分散体系的储存稳定性发现,所得金纳米粒子溶胶体系在一个星期内无粒子析出。因此,利用 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物胶束,可将预先还原的金纳米粒子分散,且在较长时间内能有效阻止金纳米粒子的团聚,获得稳定的金纳米粒子溶胶分散体系。

3 结 论

a) 通过以 PMTFPS-Br 为大分子 ATRP 引发剂引发 *t*BMA 的 ATRP 反应,得到结构可控的 PMTFPS-*b*-*Pt*BMA 嵌段共聚物,并通过叔丁基的水解得到两亲性 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物。

b) 两亲性 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物在溶液中可形成球形、珍珠链状、囊泡等聚集体,但聚合物浓度、水含量、溶剂体系等因素对其溶液胶束化行为产生显著影响。

c) 利用两亲性 PMTFPS-*b*-PMAA 嵌段共聚物胶束, 成功将预先还原的金纳米粒子分散在胶束中, 且所得金纳米粒子溶胶体系在较长时间内无粒子析出。

参考文献:

- [1] 江 明, 艾森伯格 A, 刘国军, 等. 大分子自组装[M]. 北京: 科学出版社, 2006:3.
- [2] Holder S J, Sommerdijk N A J M. New micellar morphologies from amphiphilic block copolymers: disks, toroids and bicontinuous micelles[J]. Polym Chem, 2011, 2(5): 1018-1028.
- [3] Gohy J F. Block copolymer micelles[J]. Adv Polym Sci, 2005, 190: 65-136.
- [4] Alexandridis P, Lindman B. Amphiphilic block copolymers: self-assembly and applications [M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 2000:13.
- [5] Riess G. Micellization of block copolymers[J]. Prog Polym Sci, 2003, 28(7): 1107-1170.
- [6] Stone M T, Smith P G, da Rocha S R P, et al. Low interfacial free volume of stubby surfactants stabilizes water-in-carbon dioxide microemulsions [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(6): 1962-1966.
- [7] Lin Z, Hill R M, Davis H T, et al. Cryo transmission electron microscopy study of vesicles and micelles in siloxane surfactant aqueous solutions [J]. Langmuir, 1994, 10(4): 1008-1011.
- [8] Kickelbick G, Bauer J, Hüsing N, et al. Spontaneous vesicle formation of short-chain amphiphilic polysiloxane-*b*-poly (ethylene oxide) block copolymers[J]. Langmuir, 2003, 19(8): 3198-3201.
- [9] Pinteala M, Epure V, Harabagiu V, et al. Concentration- and pH-dependent conformational changes and aggregation of block copolymers of poly (methacrylic acid) and poly (dimethylsiloxane) in aqueous media, based on fluorescence spectra of pyrene and potentiometry[J]. Macromolecules, 2004, 37(12): 4623-4634.
- [10] Yi L, Zhan X, Chen B, et al. Lamellar morphology in block copolymers of polystyrene and poly [methyl (3, 3, 3-trifluoropropyl)siloxane][J]. Soft Mater, 2014, 12(1): 12-18.
- [11] Hou R G, Yi L M, Lin H M, et al. Formation of polymer vesicles by amphiphilic fluorosiloxane graft copolymers in solution[J]. Chin Chem Lett, 2011, 22(9): 1119-1122.
- [12] Zhan X, Chen B, Zhang Q, et al. Synthesis and characterization of amphiphilic PMTFPS-*b*-PEO diblock copolymers[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 123(6): 3620-3626.
- [13] Tian X P, Yi L M, Meng X M, et al. Superhydrophobic surfaces of electrospun block copolymer fibers with low content of fluorosilicones [J]. Appl Surf Sci, 2014, 307: 566-575.
- [14] Lim K T, Webber S E, Johnston K P. Synthesis and characterization of poly (dimethyl siloxane)-poly [alkyl (meth) acrylic acid] block copolymers [J]. Macromolecules, 1999, 32(9): 2811-2815.
- [15] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology[J]. Chem Rev, 2004, 104(1): 293-346.

Synthesis and Micellization of PMTFPS-*b*-PMAA Block Copolymers

Zhang Jia-wen^a, Yi Ling-min^{a,b}, Xu Kai^{a,b}, Li Jing^{a,b}

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to investigate the micellization behaviour of amphiphilic fluorosilicone-contained block copolymers and their application in dispersing nanoparticles, PMTFPS-*b*-PtBMA block copolymer was synthesized by anionic ring-opening polymerization (ROP) of 1,3,5-trimethyl-1,3,5- tris (3',3',3'-trifluoropropyl) cyclotrisiloxane (F₃), and atom transfer radical polymerization (ATRP) of tert-butyl methacrylate (*t*BMA). Amphiphilic PMTFPS-*b*-PMAA block copolymer was gained through hydrolyzation of the block copolymer. The results show that PMTFPS-*b*-PMAA block copolymers can form aggregates such as spheres, branched rods or pearl-necklace in acetone/water mixed solvent; in dioxane / aqueous solution system, vesicles or compound vesicles different in acetone / water system can be gained. Finally, gold nanoparticles reduced in advance were successfully dispersed and stabilized by the micelles of amphiphilic PMTFPS-*b*-PMAA block copolymers.

Key words: fluorosilicone; polymethylacrylic acid; amphiphilic block copolymers; micellization; gold nano-particles (AuNPs)

(责任编辑: 许惠儿)