

两亲性嵌段聚合物的同步辐射小角 x 射线散射研究*

荣利霞^{1)†} 魏柳荷²⁾ 董宝中¹⁾ 王 俊¹⁾ 李福绵²⁾ 李子臣²⁾

¹⁾中国科学院高能物理研究所,北京 100039)

²⁾北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系,北京 100871)

(2001 年 11 月 30 日收到)

应用同步辐射小角 x 射线散射(SAXS)方法研究了不同聚合条件下苯乙烯-对乙烯基苯甲酸两亲性嵌段聚合物的聚集行为. 结果发现该聚合物在选择性溶液中自组装形成胶束. 胶束的形态和结构取决于嵌段聚合物的组成、浓度以及溶剂的性质等因素.

关键词:小角 x 射线散射,两亲性嵌段聚合物,分形维数,粒径

PACC:6110,2920,8270

1. 引 言

两亲性嵌段聚合物是由化学性质不同的两嵌段或多嵌段组成,在只对一段为良溶剂的选择性溶剂中,两亲性嵌段聚合物自组装形成胶束. 胶束的形态与聚合物的组成、浓度以及溶剂的性质等有密切的关系^[1]. 这一性质使得嵌段聚合物在分子识别、药物和其他物质的运输、基因疗法、水系涂料、污染物的去除、催化剂以及传感器等方面有着潜在的应用前景. 另外,两亲性聚合物广泛的存在于自然界中,与生命现象有着非常密切的关系,研究两亲性物质对于了解生命的起源以及其他生理现象具有重要的意义. 已有大量文献研究了两亲性嵌段聚合物在溶液中的形态,如苯乙烯-丙烯酸(PS-*b*-PAA)、苯乙烯-聚氯乙炔(PS-*b*-PEO)等在水溶液中的聚集行为^[2,3]. 研究两亲性嵌段聚合物的方法有直接方法和间接方法. 直接方法如透射电子显微镜、扫描电子显微镜. 间接方法如激光光散射、小角散射等. 最近 Benjamin Chu 和 Benjamin S. Hsiao 以及 Hilfiker 等发表了关于小角散射方法在聚合物研究中的应用文章^[4,5]. 关于用同步辐射小角散射方法研究苯乙烯-对乙烯基苯甲酸(PS-*b*-PVBA)在溶液中的聚集行为,尚未见文献报道.

小角 x 射线散射(SAXS)方法可以探测样品内

部纳米尺寸(2—100nm)的微粒子的粒度变化,是研究高聚物分子形态变化的重要手段之一^[6-8]. SAXS 方法与其他方法(如电子显微镜法)相比具有统计性好、样品无需特殊制备、可保持原初形态等优点. 我们采用同步辐射作光源,强度高、准直性好、偏振性好,可克服常规 x 射线光源实验中小角散射信号弱的缺点,提高了实验分辨率,缩短了实验时间. 同时,很大程度上提高了小角散射实验的效率和应用范围. 本文主要讨论用同步辐射 SAXS 方法研究两亲性嵌段聚合物在水和醇中的聚集行为及胶束的分形维数、粒径随聚合物组成、溶剂性质、溶液的 pH 值等因素的变化对聚集形态的影响.

2. 基本原理

波长为 λ 的 x 射线在散射体中的散射矢量为^[9]

$$h = 4\pi\sin\theta/\lambda, \quad (1)$$

式中 2θ 为散射角.

对于 N 个具有相同形状、大小均一的稀薄体系的粒子,其散射强度满足 Guinier 近似律

$$I(h) = I_e N n^2 e^{-h^2 R_G^2/3}, \quad (2)$$

式中 I_e 为一个电子的散射强度, N 为被 x 射线照射的粒子的数目, n 为一个粒子中的电子数目, R_G 为体系的回转半径.

对 $I(h)-h$ 散射曲线进行处理可得到散射体结

* 国家自然科学基金(批准号 50003001)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ronglx@mail.ihep.ac.cn, Tel: (010)-68235993, Fax: 68186229

构的相关信息,如:散射体的粒径大小、形状、分形维数等.

分形是局部和整体以某种方式自相似的集合,大多数随机聚集过程均产生分形结构^[10-12].分形维数 D 是其不规则程度的定量表征参数. D 往往不仅与其他结构及性能参量有关,而且还在一定程度上反映分形的形成机理.用 SAXS 研究的无序固体或液体分形系统可分为两大类:质量分形和表面分形.具有质量分形的系统,在所选半径为 r 的球面内质量分布 $M(r)$ 有^[13]

$$M(r) = M_0 r^{D_m}, \quad (3)$$

式中 M_0 为常量, D_m 为质量分形维数, $M(r)$ 为半径为 r 的球面内的质量.由(3)式可知 D_m 为反映质量分布的参数, D_m 愈大,系统的结构愈致密,单位体积内所含的质量愈大.其取值范围为 $1 \leq D_m < 3$.

具有表面分形特征的系统,分形表面面积 $A(r)$ 为^[13]

$$A(r) = A_0 r^{2-D_s}, \quad (4)$$

式中 A_0 为常量, r 为用于测量面积的球的半径; D_s 为表面分形维数,其取值范围为 $2 \leq D_s < 3$.

当系统具有分形特征时,其散射强度可表示为^[14]

$$I(h) = I_0 h^{-\alpha}, \quad (5)$$

式中 I_0 为常量, α 为介于 0—4 之间的值,当 $0 < \alpha < 3$ 时,散射体为质量分形,其维数 $D_m = \alpha$; 当 $3 < \alpha < 4$ 时,散射体为表面分形,其维数 $D_s = 6 - \alpha$.所以,如果 $\ln I(h) - \ln h$ 存在线性区域,则表明分形现象的存在进而可求出其分形维数.

3. 实 验

3.1. 两亲性嵌段聚合物的合成

用 ATRP 方法^[15]以苯乙烯和对乙烯基苯甲酸(以叔丁基保护羧基)为单体,溴化亚铜/联吡啶为催化体系,于 110℃,先进行对乙烯基苯甲酸叔丁酯的聚合,再以此为引发剂引发苯乙烯聚合,得到的嵌段聚合物经水解而转化为苯乙烯-对乙烯基苯甲酸两亲性嵌段聚合物.实验所用样品的 m 为 56, n 为 48 (m, n 分别为苯乙烯和对乙烯基苯甲酸的单元数),选择性溶剂为水和乙醇,均为对环境有利的溶剂.

3.2. SAXS 实验

实验在北京同步辐射装置 4B9A 束线上小角散

射实验站进行^[16],束线采用固定出口的双晶单色器,工作波长为 0.154nm,在样品处的入射光斑为 2mm × 3mm, 200mm × 400mm 的 Fuji 成像板为探测器,记录的散射角度 2θ 范围为 0°—3°.在扣除本底和溶剂的散射信息后,对实验数据进行了处理.

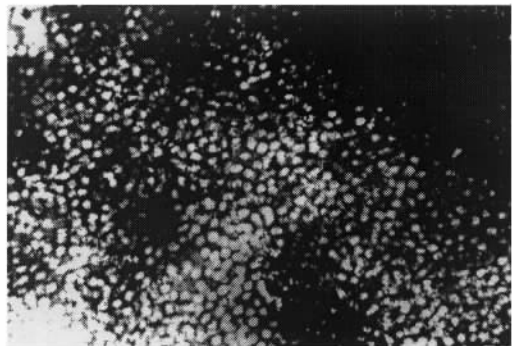


图 1 聚合物胶束的 TEM 照片

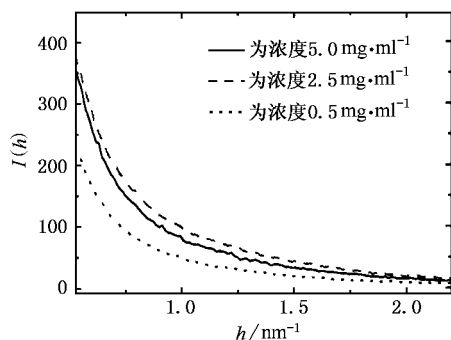


图 2 不同浓度聚合物散射强度曲线

4. 结果与讨论

4.1. 聚合物胶束的粒径及特征

在我们的研究中,为保证样品是稀疏颗粒状体系,即不存在胶束之间干涉作用影响,并同时得到足够强的散射信号的前提下,我们选择适当的溶液浓度.另外,我们假定样品中的胶束形状是相似的.

用透射电子显微镜(TEM)对浓度为 0.5mg/ml,溶剂为乙醇的该两亲性嵌段聚合物进行了测试分析,图 1 为呈颗粒状分布的聚合物胶束,平均粒径约为 19.75nm.(TEM 的放大倍数为 8.1×10^4 倍).而由 SAXS 法得到的平均粒径为 22.86nm. TEM 的结果稍小于 SAXS 的结果,这可能是因为在 TEM 实验中,所测样品为干态下的形态,体积已收缩减小.用 SAXS

测试的样品为湿态,胶束较 TEM 用的干态样品伸展.这种现象在其他样品中也可观察到. TEM 方法与 SAXS 方法相比较,其不足之处在于缺乏统计性.由于电子显微镜观察到的样品是极少的,这就有可能导致观察到的胶束粒子分布范围并不代表整体胶束的粒径范围.

4.2. 两亲性嵌段聚合物浓度对其结构的影响

我们选择 3 种不同浓度的聚合物溶液进行 SAXS 测试研究,样品的溶剂均为乙醇.图 2 为对入射光强归一化后的浓度分别为 0.5、2.5 和 5.0 mg·ml⁻¹ 的聚合物的 SAXS 散射曲线.图 2 中可看出散射强度随聚合物浓度的增加而增加.这是由于随聚合物浓度的增加,溶液中散射体数量增大,导致散射强度增加.

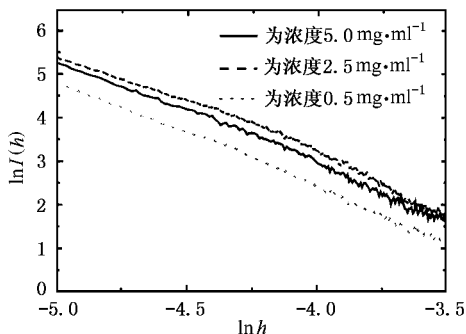


图 3 不同浓度聚合物 ln I(h) - ln h 曲线

对图 2 的实验曲线进行数据处理后,得到这 3 种不同浓度聚合物的分形维数及颗粒尺度,见表 1.

表 1 聚合物胶束的结构随浓度的变化

浓度 (mg·ml ⁻¹)	SAXS 法测 平均粒径 d/nm	TEM 法测 平均粒径 d/nm	D _m
0.5	24.05	23.49	2.81
2.5	25.81	25.08	2.91
5.0	31.97	27.77	2.96

分析表明,不同聚合物溶液的 ln I(h) - ln h 曲线在中间波矢区域均具有线形关系且 0 < α < 3,见图 3.这说明聚合物胶束具有质量分形的特征,即质量分布具有标度不变性.随聚合物浓度的增加,胶束的分形维数不断增大,其粒径也有所增大.这说明增加聚合物浓度时,会使胶束在单位体积内所含质量增加,结构逐渐致密并且伸展长大.溶液中的聚集数增

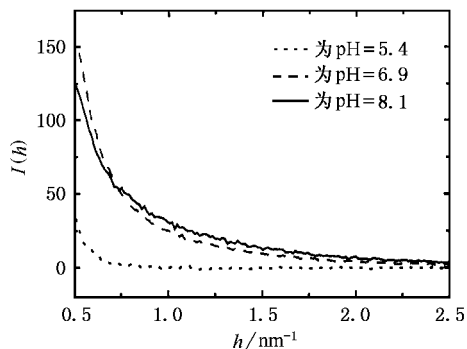


图 4 溶液 pH 值不同时,聚合物溶液散射强度曲线

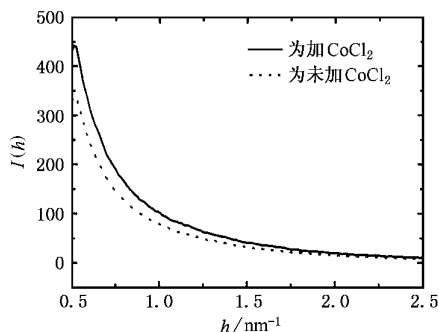


图 5 加 CoCl₂ 前后聚合物溶液的散射强度曲线

大是产生这种变化的根本原因.

4.3. 两亲性嵌段聚合物溶剂 pH 值对其结构的影响

当聚合物采用不同 pH 值的水做溶剂时,我们用 SAXS 测试了其形态变化.图 4 为入射光强归一化后不同 pH 值聚合物水溶液的 SAXS 散射曲线.其水溶液的 pH 值分别为 5.4、6.9 和 8.1.可以看到散射强度在低角区随溶剂 pH 值由 5.4 增加到 6.9 和 8.1 时会显著增加.

表 2 水溶液中聚合物胶束的结构随 pH 值的变化

PH 值	SAXS 法测 平均粒径 d/nm	TEM 法测 平均粒径 d/nm	D _m
5.4	27.68	17.58	2.62
6.9	29.22	22.95	2.40
8.1	30.95	25.59	2.08

对于这三种样品,我们进行了同样的分析,所获得的分形维数、粒径大小及由 TEM 得到的粒径结果列在表 2 中.同样的分析表明 α 的取值范围为 0 < α < 3,说明聚合物胶束具有质量分形特征,随溶剂 pH

值的增加,胶束的分形维数变小,同时粒径逐渐长大.这说明当该聚合物体系的 pH 值增加时,胶束会伸展长大,单位体积内的质量减小,结构变的稀疏.这是由于 pH 值的增加使胶束外层羧基的负离子发生电离,彼此之间互相排斥造成的影响.

4.4. 两亲性嵌段聚合物溶液中添加盐对其结构的影响

在样品溶液中添加少量的 CoCl_2 盐,其摩尔数与样品数 n 的比值为 0.2.图 5 为添加 CoCl_2 盐前后聚合物溶液的散射曲线.可以看到,在体系中加入少量的 CoCl_2 盐会使聚合物的散射强度有所增加.体系中散射体数目的增多,可以引起这种变化.在体系中加入 CoCl_2 盐后的胶束的质量分布也具有分形特征且 D_m 增大,结构变致密,同时尺度收缩减小.加入的 CoCl_2 盐和胶束外层的羧基发生的络合反应导致了这一现象的出现.其相关参量列于表 3 中.

表 3 加 CoCl_2 盐前后胶束结构的变化

溶剂	SAXS 法测 平均粒径 d/nm	TEM 法测 平均粒径 d/nm	D_m
乙醇	24.05	23.49	2.56
乙醇 + CoCl_2	22.86	19.75	2.88

5. 结 论

通过对同步辐射 SAXS 方法得到的实验数据的分析,我们发现颗粒状聚合物胶束的质量分布具有分形特征.随聚合物溶液浓度的增加,散射强度有所增加,聚合物胶束的结构逐渐致密,颗粒伸展长大;聚合物溶液 pH 值的变化也会影响样品的散射强度和胶束的结构.随 pH 值的增加,聚合物胶束也会伸展长大但其结构逐渐稀疏;加入 CoCl_2 盐会使样品的散射强度增加,聚合物胶束结构愈加致密,颗粒变小.利用分形理论研究两亲性聚合物,不仅可以得到聚合物内部结构的相关信息,还可以了解其聚集行为的动力学原因.

- [1] Zhang L and Eisenberg A 1995 *Science* **268** 1728
 [2] Zhang L F and Eisenberg A 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 3168
 [3] Khan T N, Mobbs R H, Price C, Quintana J R and Stubbersfield R B 1987 *Eur. Polym. J.* **23** 191
 [4] Chu B and Hsiao B S 2001 *Chem. Rev.* **101** 1727
 [5] Hilfiker R, Wu D Q and Chu B 1990 *J. Colloid Interface Sci.* **135** (2) 573
 [6] Dingenouts N and Ballauff M 1993 *Acta Polymer* **44** 178
 [7] Dingenouts N and Ballauff M 1998 *Macromolecules* **31** 7423
 [8] Pederson J S 1999 *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **4** 190
 [9] Guinier A and Fournet G 1955 *Small-Angle Scattering of x-rays* (New York :Wiley) p3

- [10] Koberstein J T, Morra B and Stein R S 1980 *J. Appl. Cryst.* **13** 34
 [11] Hashimoto T, Fujimura M and Kawai H 1980 *Macromolecules* **13** 1660
 [12] Li Z H, Sun J H, Zhao J P *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 775 (in Chinese) 李志宏、孙继红、赵军平等 2000 物理学报 **49** 775]
 [13] 1995 *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* ed H Brumberger (Dordrecht :Kluwer Academic Publishers) p36
 [14] Schaefer D W, Martin J E, Wiltzius P and Cannell D S 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 2371
 [15] Matyjaszewski K 1996 *Curr. Opin. Solid State Interface Sci.* **1** 769
 [16] Dong B Z, Sheng W J and Yang H J 1997 *J. Appl. Cryst.* **30** 877

Analysis of the aggregation structure from amphiphilic block copolymers in solutions by small-angle x-ray scattering *

Rong Li-Xia¹⁾ Wei Liu-He²⁾ Dong Bao-Zhong¹⁾ Wang Jun¹⁾ Li Fu-Mian²⁾ Li Zi-Chen²⁾

¹⁾(*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

²⁾(*Department Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

(Received 30 November 2001)

Abstract

The aggregation structure of polystyrene-*p* vinyl benzoic amphiphilic block copolymers which were prepared in different conditions was investigated by synchrotron radiation small-angle x-ray scattering (SAXS). The micelle was self-assembled in selective solvents of the block copolymers. Our results demonstrate that the structure of the micelle depends on the factors, such as the composition of the copolymers, the nature of the solvent and the concentration of the solution.

Keywords : small-angle x-ray scattering, amphiphilic block copolymers, fractal dimension particle size

PACC : 6110, 2920, 8270

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50003001).