

PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub> 球形胶束温度效应的原位小角 X 射线散射技术研究

金鑫 杨春明 滑文强 李怡雯 王劼

Temperature dependence of spherical micelles of PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub> studied by *in-situ* small angle X-ray scattering

Jin Xin Yang Chun-Ming Hua Wen-Qiang Li Yi-Wen Wang Jie

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 048301 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172167

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172167>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I4>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[PS<sub>3000</sub>\*b\*-PAA<sub>5000</sub> 球形胶束温度效应的原位 X 射线小角散射技术研究](#)

Temperature dependence of spherical micelles of PS<sub>3000</sub>*b*-PAA<sub>5000</sub> studied by *in-situ* small angle X-ray scattering

物理学报.2018, 67(4): 048301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172167>

[小角 X 射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非均匀](#)

Characterization of nanoscale structural heterogeneity in an amorphous alloy by synchrotron small angle X-ray scattering

物理学报.2017, 66(17): 176109 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176109>

[基于固体腔扫描法布里-珀罗干涉仪的大气温度绝对探测方法研究](#)

Investigation of the absolute detection method of atmospheric temperature based on solid cavity scanning Fabry-Perot interferometer

物理学报.2017, 66(8): 089202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.089202>

[聚丙烯腈基碳纤维原丝在纺丝过程中纳米孔变化规律与机理研究](#)

Nanopore change law and mechanism of polyacrylonitrile based carbon fiber precursor in spinning process

物理学报.2015, 64(4): 046101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046101>

[长时间大气温度序列的外部变化趋势判别研究](#)

Detection of significant external trend in long-term air temperature records

物理学报.2015, 64(2): 029201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.029201>

# PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub> 球形胶束温度效应的原位小角 X 射线散射技术研究\*

金鑫<sup>1)2)</sup> 杨春明<sup>1)†</sup> 滑文强<sup>2)</sup> 李怡雯<sup>3)</sup> 王劫<sup>1)‡</sup>

1) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海光源, 上海 201204)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (中国科学院上海生命科学研究院, 国家蛋白质中心, 上海 200031)

(2017年10月3日收到; 2017年11月17日收到修改稿)

应用小角 X 射线散射技术 (SAXS) 对两亲嵌段共聚物聚苯乙烯聚丙烯酸 (PS-*b*-PAA) 胶束形貌的温度影响进行了原位表征. SAXS 结果表明: 随着水含量的增加, 粒子尺寸相应增加; 对于水含量 10% 的 PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub> 胶束溶液, 发现了明显的 SAXS 双峰现象; 双峰的位置不随着温度的变化而改变, 但是 peak 1 和 peak 2 的相对强度随着温度发生了减弱和增强的交错变化; 相邻的 SAXS 双峰说明在 PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub> 胶束溶液中最初形成的粒子尺寸并不是均匀的, 主要分为尺寸极其相近的两种球形粒子; 随着温度的升高, 粒径大小不同的两种粒子存在着一种消融和生长的过程, 并且保持着一个相同的归一化动态平衡速率.

**关键词:** 嵌段共聚物聚, 小角 X 射线散射, 温度效应, 同步辐射

**PACS:** 83.80.Uv, 61.05.cf, 92.60.hv, 29.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172167

## 1 引言

近年来, 嵌段共聚物由于其在药物输送<sup>[1-3]</sup>、激光光刻<sup>[4-6]</sup>、分离薄膜等<sup>[7,8]</sup> 方面的应用而受到了广泛重视. 人们通过改变嵌段高分子结构<sup>[9]</sup>、溶剂性质 (如 pH 值、溶解度参数等)<sup>[10-12]</sup>、体系的组成等<sup>[13]</sup> 已成功实现了对胶束形貌结构的调控, 并对其机理做了深入研究. 一般情况下, 嵌段共聚物具有较长疏水链段, 往往形成大核小壳胶束, 这种胶束又称为“平头”胶束<sup>[14]</sup>; 而具有较长的亲水链段往往形成小核大壳胶束的星形胶束<sup>[15]</sup>. 其中值得注意的是, 通过添加酸、碱改变体系的 pH 值, 进而改变体系电荷相互作用的方法可以方便、有效地调控胶束的形貌结构, 但是这种方法通常仅改变体系的电荷相互作用, 难以参与到胶束内部的构筑. 而使用不同成分的选择性溶剂不仅可以改变体系

的电荷相互作用, 实现对胶束结构的调控, 且可参与胶束内部的构筑, 进而使胶束形貌完全发生变化. 当合成具有确定比例成分的嵌段共聚物后, 采用不同选择性溶剂通过共聚物的自组装, 得到具有核壳结构不同形态的聚集体, 包括球状、棒状、层状及囊泡状<sup>[16]</sup>.

一般而言, 平头胶束聚集体系溶液自组装更容易发生多种形态变化而星形胶束倾向于稳定, 使平头胶束更容易产生形态变化<sup>[17]</sup>. 目前许多研究对平头溶液自组装极为关注, 并观察到许多不同形态的平头聚集体. 而当亲水端链段增加时, 胶束更易形成且更加稳定, 更适用于药物传输<sup>[18,19]</sup>. 同时对于胶束形貌研究主要集中在常温环境中, 而温度变化对嵌段共聚物形貌亦有较大影响. 研究嵌段共聚物聚合物胶束的温度感应, 对于制备具有定向靶向作用的药物载体具有重大意义<sup>[20]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11405259) 和国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0403000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangchunming@sinap.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: wangjie@sinap.ac.cn

自1996年Adieisenberg小组<sup>[17]</sup>首次发现短亲水链段平头胶束以来,从球状、棒状、层状及囊泡状形貌和其他特殊形貌均被合成及表征. Shen等<sup>[21,22]</sup>通过透射电镜(TEM)研究了两亲嵌段共聚物聚苯乙烯-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)胶束在不同配比下的N, N-二甲基甲酰胺/水(DMF/H<sub>2</sub>O)混合溶剂中胶束的形貌. 岳玲等<sup>[23]</sup>通过原子转移自由基的方法合成了PS-*b*-PAA,并通过TEM离线地研究了不同放置时间下PS-*b*-PAA的形貌特征. 虽然通过TEM成像可以清楚观察到胶束形貌,但只能对局部区域的特性进行表征,缺乏统计性,同时只能对于胶束形貌变化进行离线表征. 陆冬云等<sup>[24]</sup>基于标度理论建立了嵌段共聚物溶剂体系的胶束模型,讨论了温度对嵌段共聚物胶束形貌的影响,结果显示溶液中胶束的聚集数目和内核半径随温度明显升高,但胶束的整体半径变化较小.

本研究应用同步辐射小角X射线散射(SAXS)技术与变温设备相结合,原位、实时研究了两亲嵌段共聚物PS-*b*-PAA,在不同配比的DMF/H<sub>2</sub>O混合溶剂中,PS-*b*-PAA的结构与温度的关联.

## 2 实验

### 2.1 嵌段共聚物胶束制备

嵌段共聚物聚苯乙烯聚丙烯酸(Polystyrene-block-poly(acrylic acid), DDMAT terminated, 产品编号: 776351, PS : PAA = 3000 : 5000)购于Sigma-Aldrich试剂公司, DMF购于上海国药集团化学试剂有限公司(产品编号: 81007718). 实验中所用水均为密立根超纯水(18 MΩ·cm). 具体操作步骤如下: 取PS-*b*-PAA样品10 mg,在室温下将其溶解于共同溶剂DMF中(依照待配置样品的浓度要求,分别使用0.9, 0.8和0.7 mL),缓慢搅拌60 min左右,至嵌段共聚物完全溶解,然后逐滴加入去离子水,滴入量为50 μL/次,每5 s滴一次,配制成指定水含量嵌段共聚物溶液并放入冰箱保存. 嵌段共聚物胶束浓度均为10 mg/mL.

### 2.2 原位SAXS测量

SAXS实验在上海光源BL19U线站上完成. 实验时选择的入射X射线的能量为12 keV,能量分辨率大约为 $3 \times 10^{-4}$ ,在样品处的光斑尺寸大约为 $320 \times 43 \mu\text{m}^2$ ,光通量 $2 \times 10^{12}$  phs/s. 实

验站的X射线探测器为Pilatus 1 M,有效面积为 $169 \times 179 \text{ mm}^2$ ,像素尺寸 $172 \times 172 \mu\text{m}^2$ ,每帧读取速度最快20 ms. 根据胶原蛋白样品的标定,样品到探测器的距离为5340 mm,实验能够获得的 $q$ 值范围为 $0.11\text{--}0.89 \text{ nm}^{-1}$ .

SAXS实验采用透射模式,实验时将样品注入液体样品池中. 样品池的有效厚度大约为1 mm,根据液体散射强度与吸收强度的计算,在该厚度下可以获得较大的SAXS信号. 样品池的窗口材料为Kapton膜,为减少膜本身的吸收和散射,取膜厚为20 μm. 原位样品变温装置为TS1500(Linkam公司,英国),样品池紧贴于加热片处,但由于样品池窗口和加热片之间难以完全消除间隙,为保证样品的均匀受热,升温速度控制为5 °C/min,并在测定温度处停留3 min,确保在X射线光束覆盖的范围内,样品的温度有较好的一致性. 液体升温范围为30—70 °C,单帧曝光时间100 s. 为防止实验测量过程中液体由于蒸发、挥发等效应影响样品的一致性,样品池的开口一律封堵.

尽管入射X射线的通量和亮度较高,但我们在实验中没有发现明显的样品损伤,因此在整个实验过程中没有采用防损伤的措施. 为消除散射本底的影响,在测试样品前,先测试了同样样品池中的缓冲液,得到的SAXS图像作为样品测量数据的本底,扣除方法仿照蛋白质溶液样品扣除本底的方法<sup>[25]</sup>. 一维SAXS曲线使用Fit2D处理数据获得,为消除Pilatus探测器的模块间隔,对二维图像积分采用了“间隔填充”方法处理,保证不影响一维SAXS曲线.

## 3 实验结果

通常情况下,嵌段共聚物PS-*b*-PAA在常温DMF溶液中可完全溶解,在逐步加入纯水过程中形成核-壳结构的球状胶束,PS段为硬的核,而PAA段形成冠状物. 为观察不同水含量对PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub>胶束结构的作用,我们制备了水含量为10%, 20%和30%的胶束溶液样品(表1),分别开展了SAXS实验研究.

表1 实验研究制备的样品

Table 1. Samples used for experiments.

样品名称	#1	#2	#3
溶液中水含量/%	10	20	30

图1给出了室温时不同样品的一维SAXS曲线. 对于#1样品, 在 $0.418 \text{ nm}^{-1}$ 附近出现散射峰. 室温下TEM图像(图2(a))中球形粒子清晰可见, 根据球形粒子散射的基本公式( $qr = 5.76$ , 第一峰值点), 估算出此时散射体的名义“粒径”约为28 nm, 与图2TEM图像中的红色标记的粒子尺寸一致. TEM测试为场发射电镜(Tecnai G2 F20 S-TWIN, FEI公司, 美国). 制样步骤为先将铜网放在滤纸上, 然后将溶液滴在铜网上, 滤纸吸收大量多余溶剂的同时自然风干30 min以上, 最后得到了TEM图像(图2(a)). 粒径分布如图2(b)所示, 其中粒径27 nm ( $\pm 2$  nm)的胶束23个, 粒径53 nm ( $\pm 2$  nm)左右的胶束17个, 粒径73 nm左右的胶束8个, 粒径100 nm左右的胶束5个. 53 nm, 73 nm和100 nm球形粒子的一级散射峰的峰位分别是0.22, 0.16和0.11  $\text{nm}^{-1}$ , 但在本实验中均未看到明显的峰. 一种可能是由于这些胶束的个数相对较少, 没有形成足够明显的散射峰. 在#2样品的小角散射信号上没有观察到明显的散射峰, 根据文献报道[17], 在PS-*b*-PAA的结构中, 可以出现层状结构. 如果我们的样品也是层结构, 则应符合薄片体的散射理论, 即散射强度不会出现明显的结构特征峰. 当水含量为30%以上时, 散射强度曲线的低 $q$ 区又出现散射峰, 对应的胶束结构的“粒径”约为60 nm, 应该是具有更大直径的颗粒物或小颗粒物聚集而形成大的颗粒聚集体, 基本符合文献[17]的TEM结果.

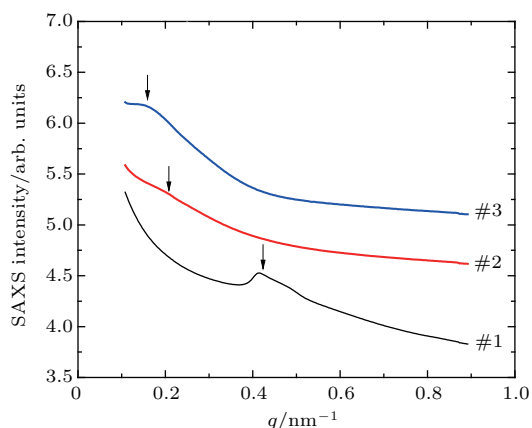


图1 常温(30 °C)下不同溶剂配比的PS-*b*-PAA溶液X射线小角散射曲线  
Fig. 1. SAXS profiles of the PS-*b*-PAA solutions with different concentrations at room temperature.

为进一步了解嵌段共聚物的温度-结构效应, 选择体系相对简单的#1样品开展了原位变温SAXS研究. 图3是#1样品原位变温的一维SAXS

曲线, 可以看出, 30 °C时 $q$ 值在 $0.41 \text{ nm}^{-1}$ 附近有一个弱散射峰, 主峰的右侧隐约有散射峰的存在,

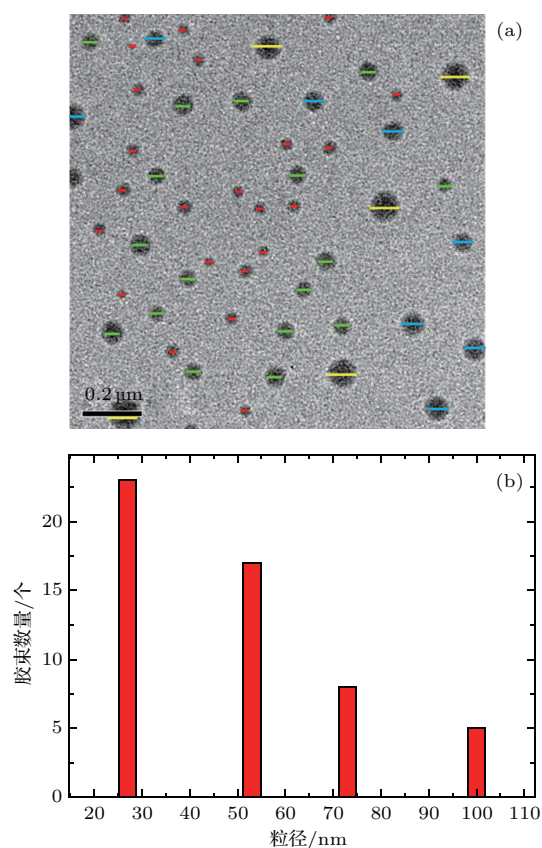


图2 室温下#1的TEM图(a), 球形粒子清晰可见; 从TEM图像得到的粒径分布的统计结果(b); 其中粒径27 nm ( $\pm 2$  nm)的胶束(红色)23个, 粒径53 nm ( $\pm 2$  nm)左右胶束(绿色)17个, 粒径73 nm左右胶束(蓝色)8个, 粒径100 nm左右的胶束(黄色)5个

Fig. 2. TEM image of #1 was obtained at room temperature, in which particles of spherical profile were clearly shown (a). The distribution of particles diameter (b) was obtained from TEM image, 23 particles with diameter of  $(27 \pm 2)$  nm (red), 17 particles with diameter of  $(53 \pm 2)$  nm (green), 8 particles with diameter of  $\sim 73$  nm (blue), and 5 particles with diameter of  $\sim 100$  nm (yellow).

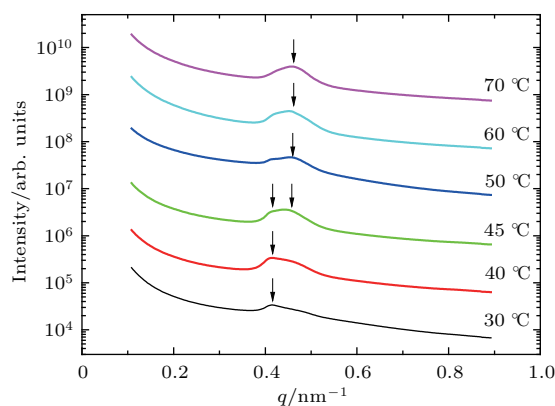


图3 #1样品在不同温度下的SAXS曲线  
Fig. 3. SAXS profiles of sample #1 at various temperatures.

但是不很明显; 40 °C时, 除了  $q = 0.41 \text{ nm}^{-1}$  的峰, 右侧  $q = 0.45 \text{ nm}^{-1}$  附近出现了一个相对较弱的峰; 45 °C时, 明显的双峰出现; 随着继续升温,  $q = 0.41 \text{ nm}^{-1}$  附近的峰逐渐变弱, 而  $q = 0.45 \text{ nm}^{-1}$  附近的峰逐渐增强. 70 °C时, 左侧的峰变得不明显了, 右侧的峰成为明显的主峰.

### 4 讨论

随着温度的升高, 双峰现象的出现预示着体系中存在至少两种粒径非常接近的颗粒物. 拟合发现, 双峰拟合可以很好地符合散射强度曲线(图4),

不同温度下各拟合峰的参数见表2.

从拟合的结果可以看出, 在拟合过程中没有对峰的位置加以限制, 但拟合峰的峰位相对稳定, 没有明显的偏移, 说明溶液中确实存在两种不同直径的粒子, 而且它们的直径可以认为是不随着温度的改变而改变的, 峰位的微小差异应该是来源于测量误差和后续数据处理引入的误差. 为计算出粒子的直径, 取  $q$  的平均值作为实际的  $q$  值是合理的, 则  $q_{\text{peak 1}} = 0.418 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_{\text{peak 2}} = 0.456 \text{ nm}^{-1}$ , 根据球形粒子散射强度的第一峰值点  $qr = 5.76$ , 对应的粒子直径分别为 27.6 nm 和 25.3 nm.

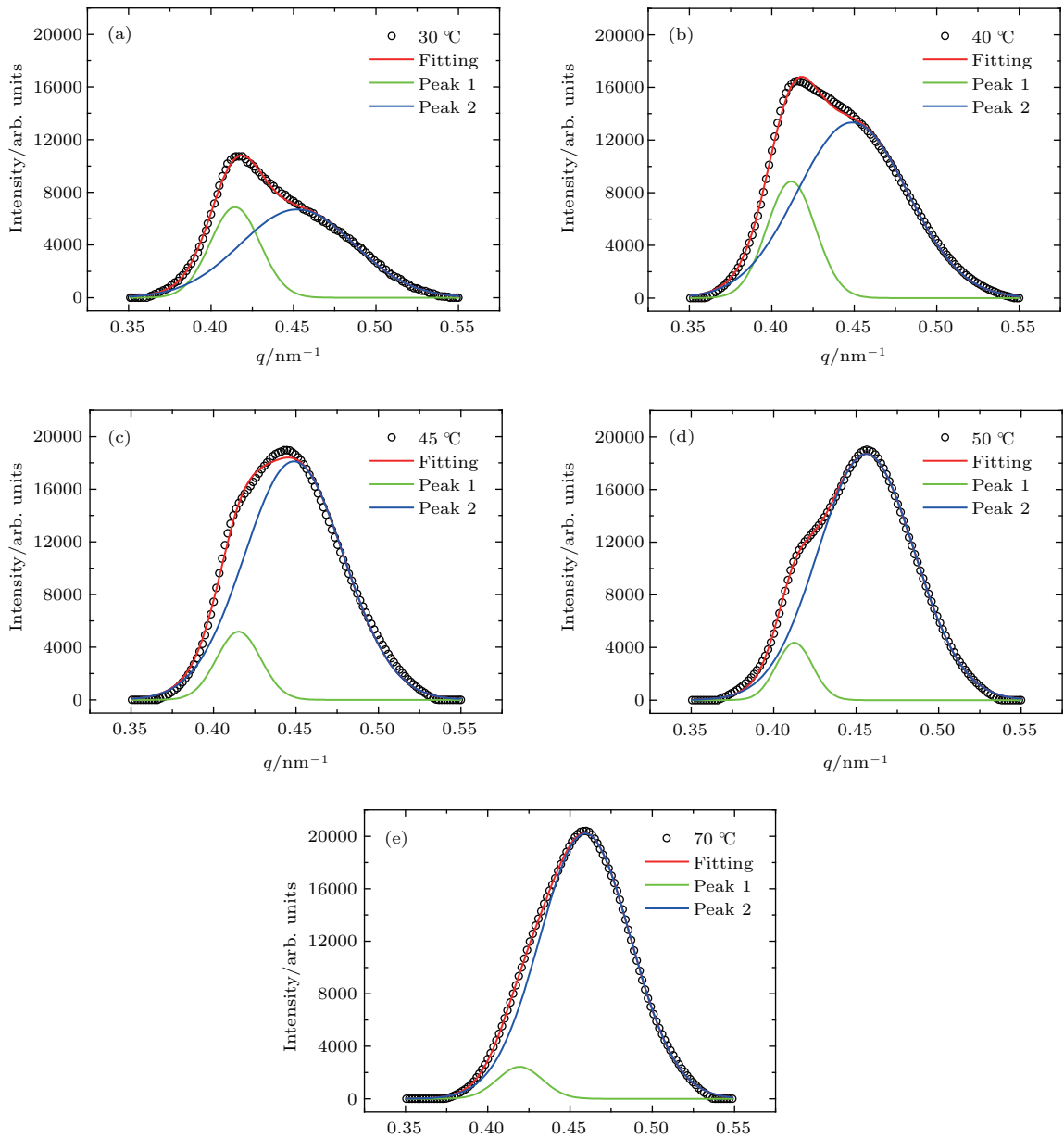


图4 #1 不同温度下的 SAXS 曲线的双峰拟合

Fig. 4. Double-peak fitting for SAXS intensities at various temperatures.

表2 不同温度下 #1 样品散射峰的拟合参数  
Table 2. Fitting parameters for the sample #1 scattering peaks at various temperatures.

温度/°C	散射峰拟合参数				散射峰面积占比	
	$q/\text{nm}^{-1}$		峰面积/ $\text{nm}^{-1}$		Peak 1	Peak 2
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
30	0.41	0.45	260	580	0.309	0.690
35	0.42	0.46	270	678	0.285	0.715
40	0.41	0.45	326	1116	0.226	0.774
45	0.42	0.45	173	1362	0.113	0.887
50	0.41	0.46	120	1367	0.080	0.919
60	0.42	0.45	127	1727	0.068	0.931
70	0.42	0.46	84	1399	0.057	0.943

由散射理论, 对于稀疏溶液体系, 当散射体的形状相同时, 体系的总散射强度为<sup>[26]</sup>

$$I(q) = \int \rho(r)I(r, q)dr, \quad (1)$$

式中  $r$  为散射体的粒径,  $\rho(r)$  是距离分布函数 (distance distribution function),  $I(r, q)$  是粒径为  $r$  的散射体的散射强度.

对于本文中的样品体系, 可以认为是只有两种球形粒子的稀疏散射体系, 且粒子形状不随温度变化而变化, 温度为  $T$  时的散射峰的总散射强度可以近似为:

$$\begin{aligned} I_{\text{peak}}(T) &\triangleq \int_{\text{peak}} I(q, T) dq \\ &= \int_{\text{peak 1}} I(r_1, q, T) dq \\ &\quad + \int_{\text{peak 2}} I(r_2, q, T) dq \\ &= N(r_1, T) \int I_0(r_1, q) dq \\ &\quad + N(r_2, T) \int I_0(r_2, q) dq, \quad (2) \end{aligned}$$

$N(r_i, T)$  是半径为  $r_i$  的球形颗粒在温度  $T$  时的粒子数,

$$I_0(r_i, q) = \frac{9\pi}{2} (\Delta\rho)^2 V_i^2 \frac{J_{3/2}^2(qr_i)}{(qr_i)^3} \quad (i = 1, 2)$$

是单个球形粒子的散射强度,  $\Delta\rho$  是散射体和溶剂的电子密度差,  $V$  是球形颗粒的体积,  $J$  是贝塞尔函数. 根据对峰位的判断, 在整个变温过程中, 球形粒子的直径是不变的, 也即单颗粒的散射强度是不变的. 可以推断, 散射强度随温度的变化主要是由于散射体系中散射颗粒的数量发生了变化.

尽管在我们的原位实验过程中, 实验条件保持了基本不变, 特别是 X 射线入射光的强度、样品有效质量和总质量、样品-探测器距离等与散射强度有关的条件, 但为更准确地考察粒子数随温度的变动, 引入散射峰面积占比参数为拟合峰面积除以总散射峰面积, 以消除不同温度下总散射强度的变化导致的粒子数的变动, 因此散射峰面积比表示了一种归一化的粒子数. 图 5 给出了拟合峰的归一化面积与温度的关系.

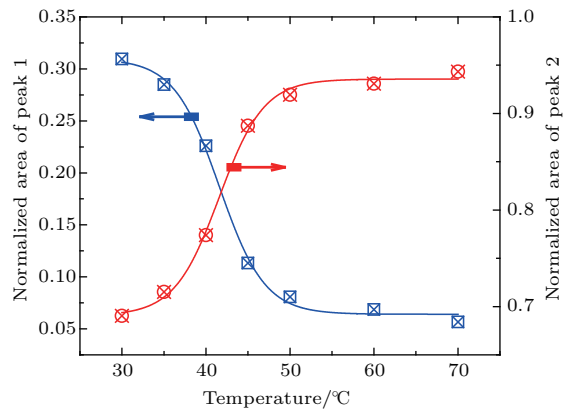


图5 #1 样品散射强度的拟合峰的面积比与温度的关系, 图中实线是量效函数拟合结果

Fig. 5. Temperature dependence of the normalized area ratio between two fitting peaks of SAXS profiles for sample #1. The solid lines indicate the fitting curves of dose-response relations. More details can be seen in the text.

从图 5 中可见, 拟合峰 1 (粒径为 27.6 nm) 的数量随着温度的增加而减少, 在 40—50 °C 间存在一个突变. 相应地, 拟合峰 2 (粒径 25.3 nm) 的数量随温度的上升而增加, 突变也发生在相同的温度区域内. 我们发现, 选择量效函数 (dose-response

relation):

$$\mathfrak{S}(r, T) = \mathfrak{S}_{\min} + \frac{\mathfrak{S}_{\max} - \mathfrak{S}_{\min}}{1 + e^{p(T-T_0)}}, \quad (3)$$

可以得到与实验数据符合得非常好的拟合.  $\mathfrak{S}_{\max}$  和  $\mathfrak{S}_{\min}$  分别代表转变前后达到稳态时的最大值和最小值. 拟合得到的参数见表 3.

表 3 归一化粒子数随温度变化的函数关系  
Table 3. Relationship between normalized number of particles and temperatures.

	$\mathfrak{S}_{\min}$	$\mathfrak{S}_{\max}$	$p/^\circ\text{C}^{-1}$	$T_0/^\circ\text{C}$
Peak 1	0.064	0.31	0.37	41.6
Peak 2	0.69	0.94	-0.37	41.6

SAXS 双峰的存在说明在室温下, #1 样品中形成的粒子尺寸并不是均匀的, 特别是对于尺寸极其相近的两种球形粒子 (粒径相差 2.3 nm), 这种基于大量粒子的统计上的差别结果 TEM 是难以给出的. 实验结果表明大粒径粒子和小粒径粒子的散射强度随着温度的升高存在明显的依存关系, 当温度上升时, 大粒径粒子的散射强度降低, 小粒径粒子散射强度升高, 而且尽管二者的初始和最终强度值并不一致, 但散射强度的变化速率在实验误差范围内是一致的, 即

$$\left| \frac{d\mathfrak{S}}{dT} \right| = \frac{0.09 e^{0.37(T-41.6)}}{[1 + e^{0.37(T-41.6)}]^2}, \quad (4)$$

这也从实验数据上验证了 (2) 式.

假设两种粒子的与溶剂的电子密度差值  $\Delta\rho$  是相同的, 根据 (2) 式可以很简单地计算出两种粒子的粒子数之比:

$$\frac{N(r_1, T)}{N(r_2, T)} = \frac{S_{\text{peak 1}}}{S_{\text{peak 2}}} \cdot \frac{\int I_0(r_2, q) dq}{\int I_0(r_1, q) dq}, \quad (5)$$

式中的积分就是单个球形粒子的散射强度的积分, 其中  $S_{\text{peak 1}}$  和  $S_{\text{peak 2}}$  为 SAXS 曲线分峰处理得到的 peak1 和 peak2 的峰面积值 (表 2), 代入球形粒子的散射强度公式有:

$$\frac{N(r_1, T)}{N(r_2, T)} = \frac{S_{\text{peak 1}}}{S_{\text{peak 2}}} \cdot \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^2. \quad (6)$$

图 6 是根据表 2 中的拟合数据以及  $r_1 = 27.6 \text{ nm}$ ,  $r_2 = 25.3 \text{ nm}$  计算得到在不同温度下粒子数之比 ( $N_{\text{large}}/N_{\text{small}}$ ). 图中实线是应用 (3) 式对数据进行拟合的结果. 对于粒子数比 (和总

的散射强度) 的拟合得到的参数为:  $T_0 = 40.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 0.25$  (以及  $T_0 = 38 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = -0.37$ ), 也基本和表 3 中的拟合结果一致.

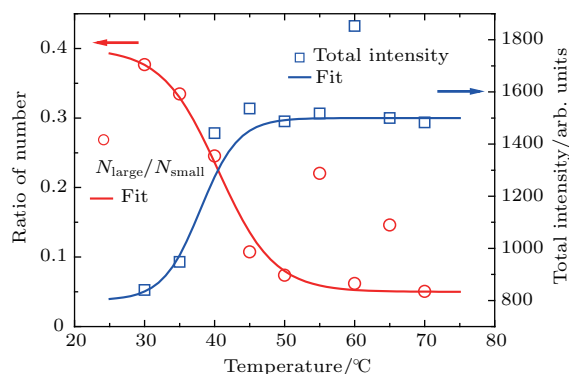


图 6 两种粒径的粒子数之比 ( $N_{\text{large}}/N_{\text{small}}$ ) 与温度的关系 (圆) 以及总体散射强度的温度依赖性 (方), 图中实线是 (3) 式拟合的结果

Fig. 6. Temperature dependence of the number ratio ( $N_{\text{large}}/N_{\text{small}}$ ) of large one to small one (cycles), and total scattering intensity (squares) changed with the temperature. The solid lines are obtained using a fit of the data.

从图 6 中可以看出, 随着温度的升高, 总的散射强度逐渐增加并于一个临界温度后趋于恒定. 总的散射强度增加意味着溶液中总的粒子数在增加, 但大粒径的粒子数却在相对减少, 也就是说, 随着温度升高, 溶液中的大粒径颗粒相对减少. 在低温区域, 大粒径颗粒占比值随温度上升下降迅速, 大约  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  后, 二者的比例变化趋缓. 从实验结果的分析可以大致推测 PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub> 胶束溶液中胶束随温度的变化过程, 随着样品温度的升高, 小粒径的胶束迅速合成生长, 其所占比例大幅增加; 同时, 大粒径胶束的数量最终减少, 由于增加的粒子数要远大于减少的粒子数, 使得溶液的总散射强度随温度的增加而加强. 在  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  前的温度明显适宜于小粒径胶束的合成, 而当温度进一步升高时, 溶液中的总胶束数变化不大.

## 5 结 论

本研究应用 SAXS 技术原位研究了水含量 10% 的 PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub> 胶束溶液中粒子的尺寸随温度的变化特性. 随着温度的升高, 发现了明显的双峰现象. 双峰对应的  $q$  值分别为  $q_{\text{peak 1}} = 0.418 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_{\text{peak 2}} = 0.456 \text{ nm}^{-1}$ ; 对应的粒子的尺寸分别为  $27.6 \text{ nm}$  和  $25.3 \text{ nm}$ . 双峰

的位置不随着温度的变化而改变,但是peak 1和peak 2的相对强度随着温度发生了减弱和增强的交错变化. 它们的变化过程中存在着一个强度突变的临界温度,通过拟合计算发现,共同的临界温度为40 °C左右,并且有着相同的变化速率. SAXS双峰的存在说明在室温下PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub>胶束溶液中形成的粒子尺寸并不是均匀的,主要分为尺寸相近的两种球形粒子. 随着温度的升高,粒径大小不同的两种粒子存在着消融和生长的过程,并且保持着一个速率的动态平衡.

感谢中国科学院上海生命科学研究院国家蛋白质中心刘广峰博士以及吴洪金的设备调试帮助.

### 参考文献

- [1] Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y 2001 *Adv. Drug Deliv. Rev.* **47** 113
- [2] Gaucher G, Dufresne M H, Sant V P, et al. 2005 *J. Control. Release* **109** 169
- [3] Allen C, Maysinger D, Eisenberg A 1999 *Colloid. Surface. B* **16** 3
- [4] Bates C M, Maher M J, Janes D W, et al. 2014 *Macromolecules* **47** 2
- [5] Park M, Harrison C, Chaikin P M, et al. 1997 *Science* **276** 1401
- [6] Peng Q, Tseng Y C, Darling S B, et al. 2010 *Adv. Mater.* **22** 5129
- [7] Phillip W A, O'neill B, Rodwogin M, et al. 2010 *ACS Appl. Mater. Inter.* **2** 847
- [8] Yang S Y, Park J, Yoon J, et al. 2008 *Adv. Fun. Mater.* **18** 1371
- [9] Cameron N S, Corbierre M K, Eisenberg A 1999 *Can. J. Chem.* **77** 1311
- [10] Lee A S, Gast A P, Bütün V, et al. 1999 *Macromolecules* **32** 4302
- [11] Shim W S, Yoo J S, Bae Y H, et al. 2005 *Biomacromolecules* **6** 2930
- [12] Zhang L, Yu K, Eisenberg A 1996 *Science* **272** 1777
- [13] Alexandridis P, Olsson U, Lindman B 1998 *Langmuir* **14** 2627
- [14] Gao Z, Varshney S K, Wong S, et al. 1994 *Macromolecules* **27** 7923
- [15] Pang X, Zhao L, Akinc M, et al. 2011 *Macromolecules* **44** 3746
- [16] Choucair A, Eisenberg A 2003 *Eur. Phys. J. E* **10** 37
- [17] Zhang L, Eisenberg A 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 3168
- [18] Ivanova R, Lindman B, Alexandridis P 2000 *Langmuir* **16** 9058
- [19] Wang F, Bronich T K, Kabanov A V, et al. 2005 *Bioconjugate Chem.* **16** 397
- [20] He C, Kim S W, Lee D S 2008 *J. Control. Release* **127** 189
- [21] Shen H, Zhang L, Eisenberg A 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 4697
- [22] Shen H, Eisenberg A 2000 *Macromolecules* **33** 2561
- [23] Yue L, Zhang X H, Wu S K 2004 *Acta Poly. Sin.* **1** 236 (in Chinese) [岳玲, 张晓宏, 吴世康 2004 高分子学报 **1** 236]
- [24] Lu D Y, Wen H, Liu H Z, Xu Z H 2004 *Acta Phys. Chim. Sin.* **20** 38 (in Chinese) [陆冬云, 温浩, 刘会洲, 许志宏 2004 物理化学学报 **20** 38]
- [25] Li Y W, Bian F G, Hong C X, et al. 2015 *Atom. Energ. Sci. Technol.* **49** 1914 (in Chinese) [李怡雯, 边风刚, 洪春霞, 等 2015 原子能科学技术 **49** 1914]
- [26] Fedorova I S, Schmidt P W 1978 *J. Appl. Crystallogr.* **11** 405



# Temperature dependence of spherical micelles of PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub> studied by *in-situ* small angle X-ray scattering\*

Jin Xin<sup>1)2)</sup> Yang Chun-Ming<sup>1)†</sup> Hua Wen-Qiang<sup>2)</sup> Li Yi-Wen<sup>3)</sup> Wang Jie<sup>1)‡</sup>

1) (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Nation Center for Protein Science Shanghai, Shanghai Institutes for Biological Sciences, Shanghai 200031, China)

( Received 3 October 2017; revised manuscript received 17 November 2017 )

## Abstract

Amphiphilic block copolymer has a character that it spontaneously self-assembles into various micellar morphologies when dissolved in selective solvents with different proportions. Amphiphilic block copolymer has wide potential applications in drug delivery such as the targeting delivery, controlled release, molecular recognition, etc. Poly (styrene)-block-poly (acrylic acid) (PS-*b*-PAA) is a representative amphiphilic block copolymer whose self-assembly in the selective solvents has been widely studied during the past years. Micellar morphology of PS-*b*-PAA sensitive to temperature, and temperature effect of PS-*b*-PAA are of great importance for the drug delivery. However, the micellar morphologies of PS-*b*-PAA have been investigated mainly at the room temperature so far. The understanding is still limited to micellar morphology of PS-*b*-PAA in the varying temperature processes. In the present work, an investigation of the relationship between micellar morphology of PS-*b*-PAA and the temperature is conducted by using *in-situ* small-angle X-ray scattering (*in-situ* SAXS). The SAXS experiments are performed on the BL19U2 beamline of Shanghai Synchrotron Radiation Facility. The energy is selected to be 10 keV and the wave length is 0.1033 nm. The two-dimensional (2D) SAXS patterns are recorded by Pilatus 1 M with a pixel size of 172  $\mu\text{m}$   $\times$  172  $\mu\text{m}$ . A sample-to-detector distance of 5340 mm is chosen, giving access to a range of scattering vectors  $q$  of 0.11–0.89  $\text{nm}^{-1}$ . The temperatures of the specimens are monitored by using a Linkam thermal stage THMS600 (Linkam Scientific Instruments). One-dimensional (1D) integrated intensity curves are obtained from the 2D SAXS patterns by employing the Fit2D software. The PS-*b*-PAA (PS : PAA = 3000 : 5000) is purchased from Sigma-Aldrich Inc and used directly (without any treatment prior to experiment). The PS-*b*-PAA is dissolved in solvents of N, N-Dimethylformamide and H<sub>2</sub>O with various proportions. The concentration of solution of PS-*b*-PAA is 10 mg/mL. The experiments show that the sizes of micelle particles in PS<sub>3000</sub>-*b*-PAA<sub>5000</sub> solution are grown with water content increasing, and double scattering peaks ( $q_{\text{peak 1}} = 0.418 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_{\text{peak 2}} = 0.456 \text{ nm}^{-1}$ ) appear for the solution with 10% water. A temperature-dependent change of SAXS intensity is demonstrated by *in-situ* SAXS. The intensities of peak 1 and peak 2 vary in a contrary way with the sample's warming up, but the positions of the peaks are independent of temperature. The double peaks in SAXS profiles suggest that the size of micelle particles in the solution is not homogeneous but the micelles with two close sizes coexist. It is interesting that the number of two-sized particles changes at the same rate in the heating process although there is a significant difference between the initial number and the final number of micelles.

**Keywords:** block copolymer, small angle X-ray scattering, temperature effect, synchrotron

**PACS:** 83.80.Uv, 61.05.cf, 92.60.hy, 29.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172167

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11405259) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0403000).

† Corresponding author. E-mail: [yangchunming@sinap.ac.cn](mailto:yangchunming@sinap.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [wangjie@sinap.ac.cn](mailto:wangjie@sinap.ac.cn)