

文章编号: 1006-3080(2020)02-0197-11

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20190220001

## 三亲性二嵌段共聚物共混体系的自组装行为

刘静, 丁艳玲, 刘小云, 谭正, 庄启昕

(华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 选用聚乙二醇(PEG)、聚苯乙烯(PS)和聚甲基丙烯酸八氟戊酯(POFPMA)分别作为亲水、亲油和亲氟段, 通过原子转移自由基聚合(ATRP)和单电子转移自由基聚合(SET-LRP)分别制备 PEG-PS 和 PEG-POFPMA 共聚物, 并构建三亲性二嵌段共聚物共混体系 PEG-PS/PEG-POFPMA, 同时探讨了嵌段聚合度和浓度对组装体形貌的影响。结果表明: 改变疏水段聚合度, 可以得到球形、多孔球形、囊泡形、纺锤状和蠕虫状胶束等多种形貌的自组装体, 形貌在低浓度时较易调控, 相图可用于指导聚合前靶向预定的纳米组装体。

**关键词:** 含氟共聚物; 三亲; 共混; 自组装

**中图分类号:** O631

**文献标志码:** A

嵌段聚合物(BCP)的自组装过程会形成丰富多样的纳米结构, 是开发具备新颖性和功能性的纳米材料的重要途径之一<sup>[1-3]</sup>。目前, 纳米组装体方面的研究已经从两亲性二嵌段聚合物向复杂的三亲性多嵌段聚合物发展, 如线形多元共聚物、星形多元共聚物、二嵌段共混等<sup>[4-11]</sup>, 由亲水段 A 和疏水段 B、C 组装的 ABC 型嵌段共聚物是制备多样化纳米结构的良好方案, 但 ABC 型三嵌段共聚物的合成过程复杂且耗时, 因此很多研究者通过使用二嵌段共聚物共混来得到三亲性体系。如 Zhu 等<sup>[12]</sup>通过将两亲性 AB 二嵌段和疏水性 BC 二嵌段共聚物进行共混, 制备得到具有微相分离的蠕虫状胶束。嵌段共聚物之间通过氢键和其他相互作用力连接在一起, 与微相分离程度一起决定了自组装的形貌。因此, 二嵌段共混不仅能提供多种具备不同亲溶剂能力的嵌段, 还可简化合成步骤, 是调节聚合物形态的实用方法之一<sup>[13]</sup>。

两亲性嵌段共聚物主要依靠亲、疏水相互作用在水溶液中实现自组装, 其中疏水部分是影响组装形貌的关键因素<sup>[14-16]</sup>。含氟嵌段由于其独特的疏水、

疏油性质常被引入三元嵌段共聚物中<sup>[17-18]</sup>, 这主要是因为氟化链能进一步促进互不相容的微区的形成, 能与水溶性的电晕形成明显的差别对比。嵌段共聚物的组装形态除了受嵌段的选择的影响, 还与聚合物的结构、各嵌段比例、温度、溶剂和浓度等参数相关<sup>[19-25]</sup>, 但是浓度对二嵌段共混组装体的影响鲜有研究。

为了进一步探究疏水部分对嵌段共混体系自组装的影响, 本文选取聚乙二醇(PEG)作为亲水段, 聚苯乙烯(PS)作为疏水段, 聚甲基丙烯酸八氟戊酯(POFPMA)作为超疏水亲氟段, 采用原子转移自由基聚合(ATRP)和单电子转移自由基聚合(SET-LRP)这两类聚合方法分别成功合成两种两亲性二嵌段共聚物 PEG<sub>x</sub>-PS<sub>y</sub>、PEG<sub>x</sub>-POFPMA<sub>z</sub>(分别简称 E<sub>x</sub>-S<sub>y</sub>、E<sub>x</sub>-F<sub>z</sub>, 其中 x, y, z 分别代表各嵌段的聚合度), 并通过共混的方法构建了一系列三亲性共混体系 PEG<sub>x</sub>-PS<sub>y</sub>/PEG<sub>x</sub>-POFPMA<sub>z</sub>(E<sub>x</sub>-S<sub>y</sub>/E<sub>x</sub>-F<sub>z</sub>)。通过调节两亲性嵌段共聚物中疏水部分 PS 和 POFPMA 的长度来研究嵌段聚合度对三亲性二嵌段共混体系组装形态的影响, 并选取其中合适的系列进一步研究。

收稿日期: 2019-02-20

基金项目: 国家自然科学基金(51573045, 51773060); 上海市自然科学基金(16ZR1407700)

作者简介: 刘静(1994—), 女, 湖南湘潭人, 硕士生, 主要研究方向为嵌段共聚物的合成和性能研究。E-mail: liujing1071262916@163.com

通信联系人: 刘小云, E-mail: liuxiaoyun@ecust.edu.cn

引用本文: 刘静, 丁艳玲, 刘小云, 等. 三亲性二嵌段共聚物共混体系的自组装行为[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2020, 46(2): 197-207.

Citation: LIU Jing, DING Yanling, LIU Xiaoyun, et al. Self-Assembly Behavior of Triphilic Diblock Copolymer Blends[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2020, 46(2): 197-207.

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

聚乙二醇(PEG, 相对分子量约为 2 000, 纯度 98%), 购于上海泰坦科技股份有限公司, 使用前在 80 °C 真空烘箱中干燥 24 h; 苯乙烯(St, 纯度 99%), 购于 Aladdin 公司; 甲基丙烯酸八氟戊酯(OPFMA, 纯度 99%), 购于上海国药集团化学试剂有限公司, 单体在聚合之前需要过碱性氧化铝柱子以除去稳定剂; 四氢呋喃(THF, 分析纯)和甲苯(分析纯), 购于上海泰坦科技股份有限公司, 使用前均在室温下用氯化钙(CaH<sub>2</sub>)干燥 24 h 并加入分子筛密封干燥储存; 溴化铜(CuBr<sub>2</sub>, 纯度 99%)和溴化亚铜(CuBr, 纯度 99%), 购于上海迈瑞尔化学技术有限公司; 根据文献[26]提供的方法活化铜丝。其他化学试剂均购于上海泰坦科技股份有限公司, 使用前无需进一步处理。

### 1.2 测试与表征

核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司, AVANCE III 400 MHz 型): 氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)为溶剂; 凝胶渗透色谱(美国 Waters 公司, 1515 型): 线性聚苯乙烯标准物进行校准, 四氢呋喃作为洗脱剂, 流速为 1 mL/min, 温度为 35 °C; 动态光散射仪(英国 Malvern 公司, Zeta sizer NanoZS 型): 室温下获取多分散度(PDI)和平均流体动力学直径(粒径); 透射电子显微镜(日本日立公司, JEM-1400 型); 扫描电子显微镜(德国蔡司公司, SEM 500 型): 10~30 kV 的加速电压下工作。

### 1.3 实验步骤

通过 ATRP 和 SET-LRP 方法分别合成二元嵌段共聚物 PEG-PS 和 PEG-POFPMA, 并将二者在水溶

液中共混得到三亲性二嵌段共混体系, 具体合成路线如图 1 所示。

1.3.1 PEG-PS 的合成 根据参考文献[27]制备大分子引发剂 PEG-N<sub>3</sub>(-Br), 按照以下物质的量比分别称取试剂:  $n(\text{PEG-N}_3(-\text{Br})):n(\text{St}):n(\text{PMDETA}):n(\text{CuBr})=1:A:1:1$  ( $A$  代表 St 的理论设计聚合度, PMDETA 为  $N, N, N', N', N''$ -五甲基二亚乙基三胺), 在 Schlenk 管中加入 PEG-N<sub>3</sub>(-Br), St, PMDETA 和适量溶剂 THF, 室温下搅拌溶解, 3 次冷冻-抽真空-解冻循环脱气, 回填氮气, 在充满氮气的环境下加入 CuBr, 继续 3 次循环脱气, 回填氮气, 置于 50 °C 的恒温油浴中反应 8 h 且溶剂变黏稠, 用 THF 稀释, 过氧化铝柱子, 甲醇中沉淀、过滤, 水中透析 3 d, 干燥过夜得到嵌段共聚物 PEG-PS, 并通过 <sup>1</sup>H-NMR 证明其成功合成, 核磁图谱如图 2(a)所示。

1.3.2 PEG-POFPMA 的合成 按照  $n(\text{PEG-N}_3(-\text{Br})):n(\text{OPFMA}):n(\text{PMDETA}):n(\text{CuBr}_2)=1:B:0.5:0.2$  ( $B$  代表 POFPMA 的理论设计聚合度)的物质的量之比, 将 PEG-N<sub>3</sub>(-Br), OPFMA, PMDETA 和适量甲苯加入 Schlenk 管中, 溶解后进行 3 次冷冻-抽真空-解冻循环脱气操作, 充满氮气的环境下加入 12.5 cm 的活化铜丝, 继续 3 次循环脱气, 回填氮气, 置于 90 °C 的恒温油浴中反应 12 h 且溶剂变黏稠。后续采用与 1.3.1 节中相同的处理方法, 制备得到嵌段共聚物 PEG-POFPMA, 核磁图谱见图 2(b)所示。

1.3.3 三亲性二嵌段共混体系的自组装 为研究疏水段对组装体的影响, 亲水段 PEG 的聚合度为 50, PEG<sub>50</sub>-PS<sub>*y*</sub> 和 PEG<sub>50</sub>-POFPMA<sub>*z*</sub>(即 E<sub>50</sub>-S<sub>*y*</sub> 和 E<sub>50</sub>-F<sub>*z*</sub>) 的分子量如表 1 所示, 所有共聚物的分子量分布都较

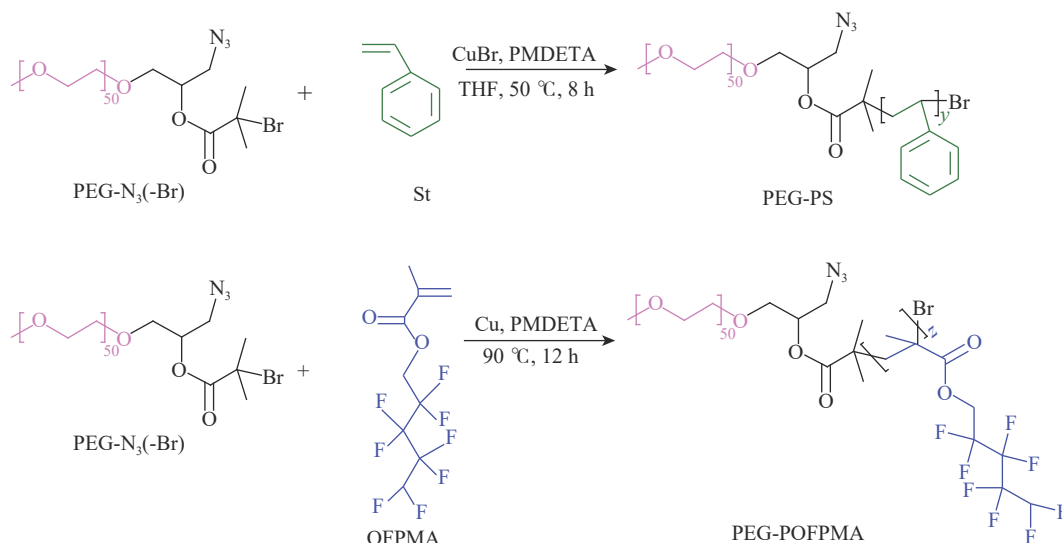


图 1 PEG-PS 和 PEG-POFPMA 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of PEG-PS and PEG-POFPMA

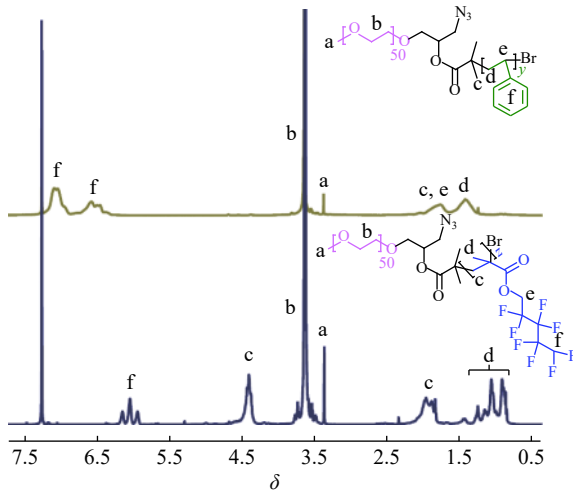


图2 PEG-PS(上)和PEG-POFPMA(下)的<sup>1</sup>H-NMR图谱

Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of PEG-PS (up) and PEG-POFPMA (down)

窄,且通过<sup>1</sup>H-NMR计算得到的分子量与GPC(凝胶渗透色谱)实测分子量接近,其差异基本在误差范围内,但对E<sub>50</sub>-F<sub>z</sub>来说随着氟段增加,差值明显增大,这可能是由氟段的疏水、疏油性质引起的。

称取质量比为1:1的PEG-PS和PEG-POFPMA,并将其溶于THF中充分搅拌3h,以每10s1滴的速度滴加去离子水,直至高分子溶液开始变半透明,此时用激光照射出现丁达尔效应,停止加水。将其转移至透析袋中透析72h,每隔8h更换去离子水。透析完毕之后将高分子溶液转移至合适的容量瓶中得到一系列三亲性二嵌段共混高分子溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 三亲性二嵌段共混高分子溶液的制备

自组装过程通常依靠亲疏水的相互作用、氢键和金属-配体的相互作用等非共价键形式来驱动,尤其是两亲性嵌段共聚物组装容易得到亲水电晕和疏水核心,其中疏水部分对聚合物组装成不同形态起关键作用。共聚物中包含两种甚至两种以上的疏水嵌段有利于微相分离进而产生多室胶束。本文设计的分子结构中,水是PS和POFPMA嵌段的不良溶剂,可利用两个疏水段核心来驱动聚合物的自组装,水溶性PEG段用来稳定自组装得到的纳米结构。因此固定两种嵌段共聚物中亲水段PEG的长度(聚合度),研究疏水段PS和超疏水段POFPMA的长度和比例对三亲性二嵌段共混体系PEG<sub>50</sub>-PS<sub>y</sub>/PEG<sub>50</sub>-POFPMA<sub>z</sub>(E<sub>50</sub>-S<sub>y</sub>/E<sub>50</sub>-F<sub>z</sub>)的组装体的影响。

表2示出了一系列共混纳米组装体的粒径(D<sub>h</sub>)及其分布(PDI)的动态光散射测量数据,其中溶剂为

水,被测样品的质量浓度均为0.1 mg/mL。部分组装体系在水中尺寸较大,主要是因为组装得到的类似

表1 二嵌段共聚物E<sub>50</sub>-S<sub>y</sub>和E<sub>50</sub>-F<sub>z</sub>的分子特征数据

Table 1 Molecular characteristics data of diblock copolymers E<sub>50</sub>-S<sub>y</sub> and E<sub>50</sub>-F<sub>z</sub>

Sample	Feed ratio	R/% <sup>1)</sup>	M <sub>n,NMR</sub> <sup>2)</sup>	M <sub>n,GPC</sub> <sup>3)</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>3)</sup>
E <sub>50</sub> -S <sub>35</sub>	40	88	5 888	5 047	1.78
E <sub>50</sub> -S <sub>70</sub>	90	78	9 528	8 815	1.30
E <sub>50</sub> -S <sub>110</sub>	140	79	13 688	14 247	1.16
E <sub>50</sub> -S <sub>136</sub>	190	72	16 392	17 837	1.50
E <sub>50</sub> -F <sub>7</sub>	10	70	4 348	3 934	1.06
E <sub>50</sub> -F <sub>13</sub>	20	65	6 148	6 710	1.32
E <sub>50</sub> -F <sub>35</sub>	40	88	12 748	11 674	1.22
E <sub>50</sub> -F <sub>72</sub>	90	80	23 848	26 037	1.24
E <sub>50</sub> -F <sub>110</sub>	130	85	35 248	41 888	1.45

1) Monomer conversion rate; 2) Determined by <sup>1</sup>H-NMR; 3) Determined by GPC

表2 E<sub>50</sub>-S<sub>y</sub>/E<sub>50</sub>-F<sub>z</sub>共混自组装体的粒径、分散度以及质量分数

Table 2 Size, dispersion and mass fraction of E<sub>50</sub>-S<sub>y</sub>/E<sub>50</sub>-F<sub>z</sub> blend self-assembly

Sample	D <sub>h</sub> /nm <sup>1)</sup>	PDI <sup>1)</sup>	w(PEG) <sup>2)</sup>	w(PS) <sup>2)</sup>	w(POFPMA) <sup>2)</sup>
E <sub>50</sub> -S <sub>35</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>7</sub>	252.4	0.45	0.41	0.37	0.22
E <sub>50</sub> -S <sub>35</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>13</sub>	122.3	0.18	0.35	0.32	0.34
E <sub>50</sub> -S <sub>35</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>35</sub>	1 719.0	0.84	0.22	0.20	0.58
E <sub>50</sub> -S <sub>35</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>72</sub>	791.2	0.67	0.14	0.12	0.74
E <sub>50</sub> -S <sub>35</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>110</sub>	1 157.5	0.78	0.10	0.09	0.81
E <sub>50</sub> -S <sub>70</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>7</sub>	163.3	0.30	0.30	0.54	0.16
E <sub>50</sub> -S <sub>70</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>13</sub>	1 069.5	0.79	0.26	0.48	0.26
E <sub>50</sub> -S <sub>70</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>35</sub>	963.5	0.67	0.18	0.33	0.48
E <sub>50</sub> -S <sub>70</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>72</sub>	934.6	0.75	0.12	0.22	0.66
E <sub>50</sub> -S <sub>70</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>110</sub>	983.1	0.85	0.09	0.16	0.75
E <sub>50</sub> -S <sub>110</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>7</sub>	166.1	0.31	0.23	0.65	0.12
E <sub>50</sub> -S <sub>110</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>13</sub>	258.2	0.47	0.21	0.59	0.20
E <sub>50</sub> -S <sub>110</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>35</sub>	217.8	0.49	0.15	0.44	0.40
E <sub>50</sub> -S <sub>110</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>72</sub>	412.1	0.58	0.11	0.31	0.58
E <sub>50</sub> -S <sub>110</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>110</sub>	474.2	0.35	0.08	0.24	0.68
E <sub>50</sub> -S <sub>136</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>7</sub>	646.7	0.28	0.20	0.70	0.10
E <sub>50</sub> -S <sub>136</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>13</sub>	368.9	0.54	0.18	0.64	0.18
E <sub>50</sub> -S <sub>136</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>35</sub>	426.5	0.42	0.14	0.49	0.37
E <sub>50</sub> -S <sub>136</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>72</sub>	349.7	0.42	0.10	0.36	0.54
E <sub>50</sub> -S <sub>136</sub> /E <sub>50</sub> -F <sub>110</sub>	124.5	0.18	0.08	0.28	0.65

1) Determined by DLS; 2) Measured by <sup>1</sup>H-NMR

条状胶束或条状胶束与小尺寸球形胶束混合体使得粒径分布较宽,但可以看到大部分体系在水中都形成尺寸较小且分布较窄的纳米颗粒。

## 2.2 不同疏水长度下共混体系的自组装

为了研究疏水段 PS 和超疏水段 POFPMA 的长度对共混体系自组装体的影响,首先固定二嵌段 PEG-PS 的聚合度,研究 PS 聚合度较低(50)时 POFPMA 长度对该系列共混物在水溶液中的组装形态的影响。 $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_z$  共混物在水溶液中自组装体的 TEM 和 SEM 形貌分别如图 3 和图 4 所示。

随着  $E_{50}\text{-}F_z$  中 POFPMA 聚合度的增加,共混物组装体的形貌大致从球形胶束向蠕虫状转变,直至观察到短条状。当 POFPMA 聚合度较低时,  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_7$  在水溶液中形成直径约为 200 nm 的球形胶束(图 3(a)),这与表 2 中 DLS 测得的  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_7$  粒径基本一致。图 3(a)中可观察到 POFPMA 段形成的黑色区域和 PS 段形成的灰色区域,亲水的 PEG 嵌段很难在 TEM 图中捕捉到,POFPMA 在水溶液中的疏水能力明显强于 PS 段,因此疏水的 PS 灰色区域包覆超疏水的 POFPMA 黑色区域并共同构成球形胶束的疏水核心。当 POFPMA 聚合度由 7 增加至 13 时,  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{13}$  共混物仍组装成球形胶束(图 3(b)),但由原来的松散构象发展为紧凑的球形胶束,由该形貌的 SEM 图(图 4(a))可知直径约为 50 nm。随着 POFPMA 长度的继续增加,  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{35}$  体系组装形貌发生较大变化,得到缠结较为密集

的蠕虫状胶束(图 3(c)),胶束的直径为 50~100 nm,与图 3(b)中球形胶束的直径相近。该形貌的形成主要归因于 POFPMA 的明显增加使得成核链段所占比例越来越大,亲水电晕 PEG 的比例不足以稳定比表面积较大的球形胶束,于是球形胶束逐渐连接得到蠕虫状胶束。当 POFPMA 的聚合度增加至 72 时,  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{72}$  共混物体系仍组装为蠕虫胶束(图 3(d)),但更为分散。当 POFPMA 聚合度继续增加时,  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{110}$  共混体系进一步组装成纺锤状胶束(图 3(e)),长度在 1  $\mu\text{m}$  左右,宽度约为 200 nm,其 SEM 图见图 4(b),这可能是由于 POFPMA 质量分数达到 0.81,而氟化部分具有结晶性,POFPMA 含量较大的结晶区中的分子链发生倾斜滑移,晶片被拉伸并沿着外力方向取向。

当 PS 段聚合度为 70 时,POFPMA 对三亲性嵌段共混组装体 TEM 和 SEM 形貌的影响分别如图 5、图 6 所示。与  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_z$  共混物体系类似,当 POFPMA 含量较低时,亲水段 PEG 有足够的长度以确保满足较低的填充参数,共混体系通常形成直径约为 250 nm 的球形胶束(图 5(a)和图 6(a)),其中 PEG 段形成电晕包封疏水段 PS 和超疏水段 POFPMA 链段,并可观察到部分球形胶束之间有连接。在  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_{13}$  共混物中直接观察到多个球形胶束连接成长条状胶束(图 5(b)和图 6(b)),这是共混物沿着某个方向有组织地堆叠产生的结果。值得注意的是,构成该胶束的球状单元内部有明显的黑色核,表明

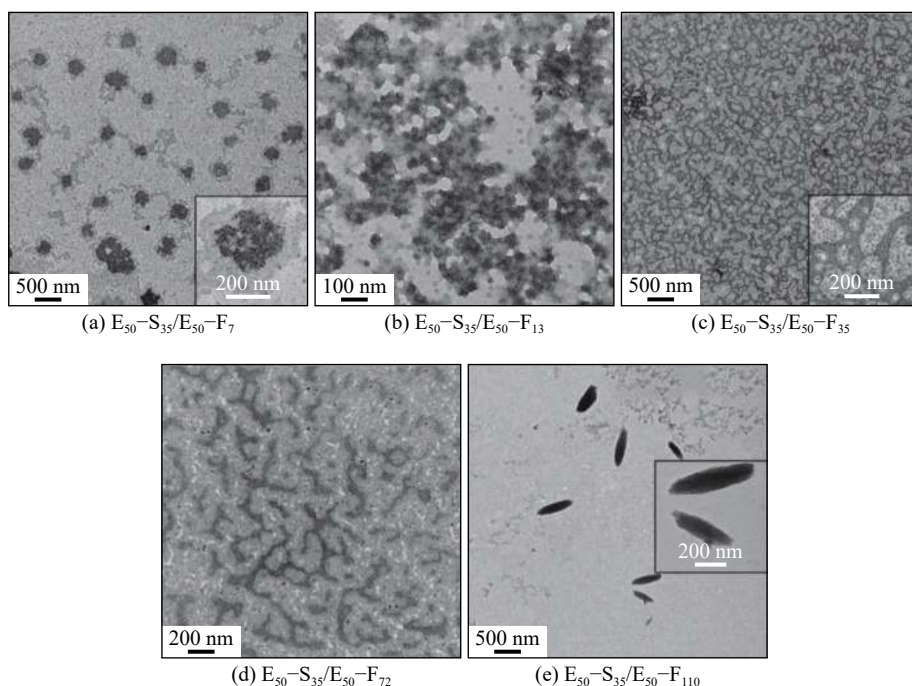
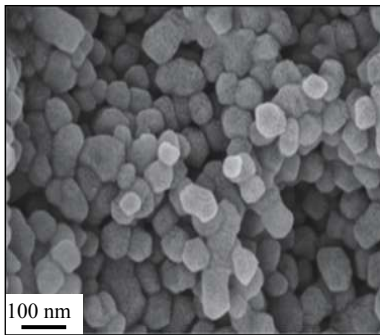


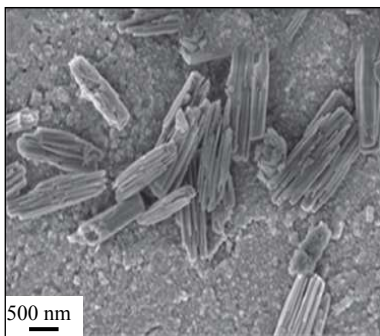
图 3  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_z$  共混自组装体的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_z$  blend self-assembly

PEG-PS 构筑成球形胶束疏水外壳, 使得较多的氟化链在球内部聚集, 通过在球外壳的内侧分散以扩大占有面积, 得到图 5(c) 中的组装体。



(a)  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{13}$



(b)  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{110}$

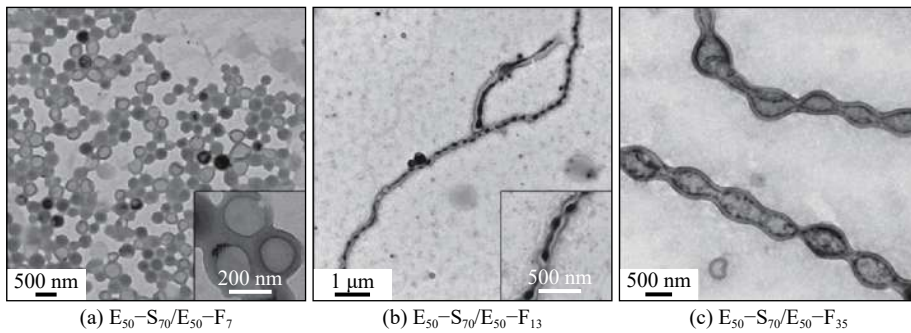
图 4 (a)  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{13}$  和 (b)  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{110}$  共混自组装体的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of blend self-assembly of (a)  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{13}$  and (b)  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{110}$

当 POFPMMA 的聚合度增加至 72(图 5(d))和 110(图 5(e))时, 组装体形态已从条状胶束转变成树枝状胶束, 图 6(c) 中的 SEM 图进一步证实了这一点。总之, 随着 POFPMMA 聚合物的增加,  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_z$  共混组装体先形成球形胶束, 然后球形胶束发生连接得到长条状胶束, 最后得到树枝状胶束。

继续增加 PS 段至 110,  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  组装体的 TEM 见图 7。  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_7$  体系形成球形胶束(图 7(a)), 而图 7(b) 中由  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{13}$  共混物组装得到的直径约为 250 nm 的有核球形胶束与  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_{13}$  共混物的长条状组装体的构成单元类似。结合表 2 中各嵌段的质量分数, 可总结出当  $w(\text{PEG}) : w(\text{PS}) : w(\text{POFPMA}) \approx 1 : 2 : 1$  时, 体系倾向于形成有核的球形胶束。图 7(c) 中观察到长度约为 150 nm, 宽度约为 50 nm 的纺锤状胶束, 这与  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_{110}$  共混物在水中发生取向的组装体形貌相近, 其形成原因同前文所述。结合表 2 发现这两种形貌的亲水与疏水比例均约为 1 : 9。随着 POFPMMA 聚合度继续增加, 组装体形貌明显出现向囊泡转变的趋势。图 7(d) 中  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{72}$  共混组装体的囊泡尺寸分布较宽; 图 7(e) 中共混组装体为尺寸均一的囊泡, 这与 DLS 测试得到的粒径分布数据一致, 表明当疏水部分远大于亲水部分时, 体系倾向于组装形成囊泡。

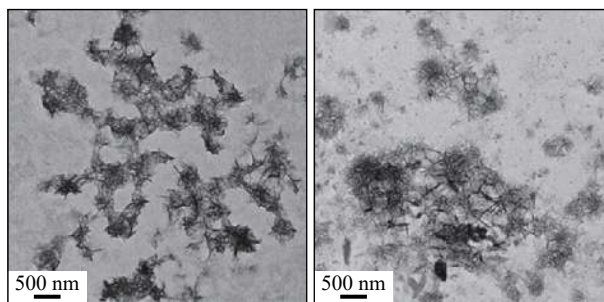
继续增加 PS 段长度, 当 PS 聚合度为 136 时, 一系列  $E_{50}\text{-}S_{136}/E_{50}\text{-}F_z$  共混组装体的 TEM 和 SEM 图分别如图 8 和图 9 所示。可以看出无论 POFPMMA 长度



(a)  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_7$

(b)  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_{13}$

(c)  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_{35}$



(d)  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_{72}$

(e)  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_{110}$

图 5  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_z$  共混自组装体的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_z$  blend self-assembly

如何, 该系列组装形貌均为球形。图 8(a) 中的球形胶束发生局部凹陷得到图 8(b) 中的  $E_{50}\text{-}S_{136}/E_{50}\text{-}F_{13}$  共混组装体, 该转变的原因类似于  $E_{50}\text{-}S_{35}/E_{50}\text{-}F_y$  体系中 POFPMMA 聚合度从 7 增加到 13。从图 9(a) 和 9(b) 中的 SEM 图明显可以观察到组装体构象紧凑, 表面由凹凸不平转变为光滑。

图 8(c)~8(e) 中 3 种共混物均组装成多孔纳米球, 这与 Zhang 等<sup>[6]</sup> 的发现是类似的: 三臂嵌段聚合物  $(P4VP\text{-}b\text{-}PS)_3$  的组装形貌随着 PS 的增加最后出现多孔纳米球, 这可能是由于体系中亲水段连接两种疏水能力不同的疏溶剂段, PS 和 POFPMMA 的长度增加使得其与溶剂水之间的排斥力也逐渐增大, 并因此增加 PEG-PS 和 PEG-POFPMA 中 PEG 链段之间的空间排斥, 从而出现小孔形貌。结合图 9(c) 中  $E_{50}\text{-}S_{136}/E_{50}\text{-}F_{72}$  的 SEM 图可见表面上的小孔是穿透整个

球, 所以才能在图 8(c)~8(e) 中观察到呈长条状的小孔, 这是 TEM 的透射原理造成的。

由于疏水部分是影响组装形貌的最重要因素, 因此结合上述结果, 利用表 2 中各个嵌段的质量分数 ( $w(\text{PEG}), w(\text{PS})$ ) 绘制了二元相图 (图 10), 该相图反映了共混体系中组分比例与其组装形态之间的相关性。由于实验目的主要是为了研究疏水段对组装形貌的影响, 亲水段 PEG 的聚合度均固定在 50, 因此相图主要区间是  $[0 < w(\text{PEG}) < 0.5, 0 < w(\text{PS}) < 0.8]$ , 图 10 数据中已将不同组装形貌用不同图例进行标识, 根据这些形态相图被分为 4 个区域。橘色区域是球形胶束的聚集区, 该区域中 PEG 和 PS 的质量分数都比较高,  $w(\text{POFPMA})$  较小, 超疏水氟段的比例太低, 难以和疏水段 PS 形成显著的微相分离, 组装体的形成主要依靠亲水段 PEG 和疏水段 PS 之间的亲疏水相

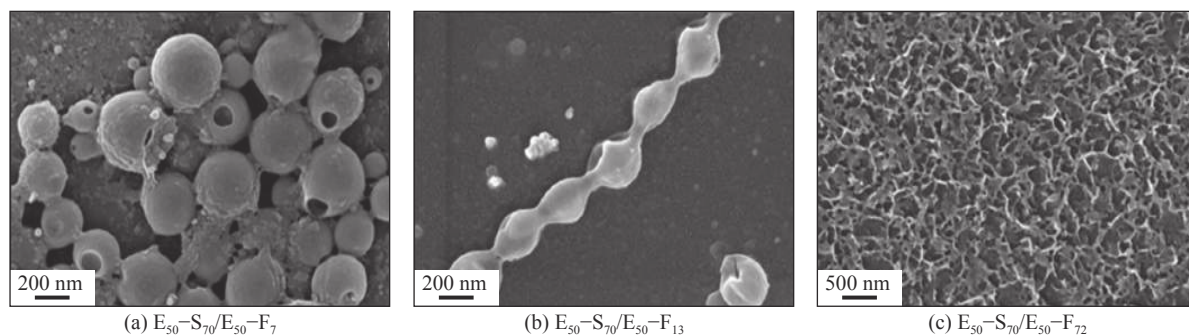


图 6  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_z$  共混自组装体的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of  $E_{50}\text{-}S_{70}/E_{50}\text{-}F_z$  blend self-assembly

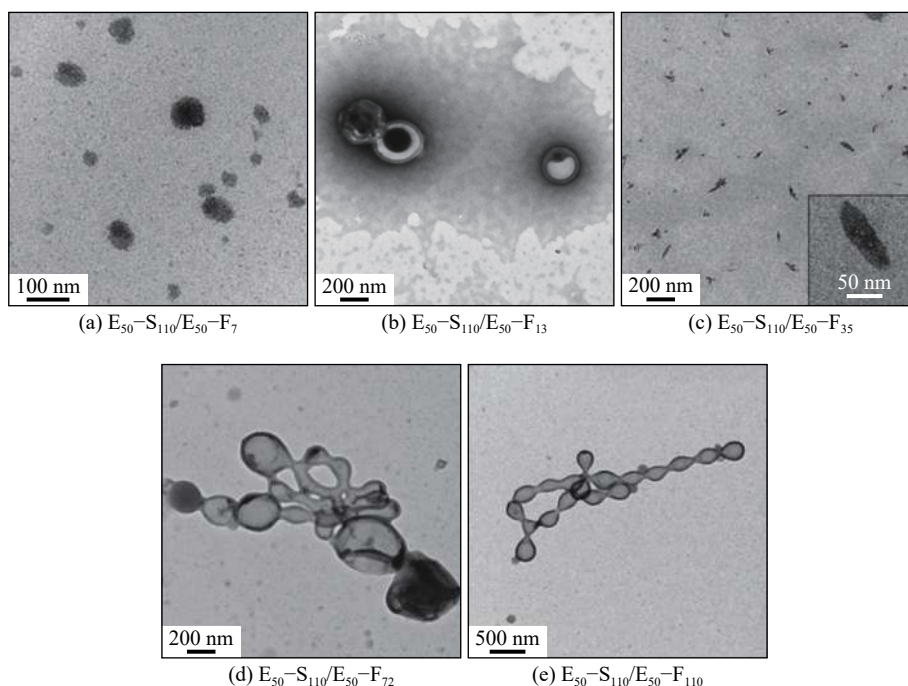


图 7  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  共混自组装体的 TEM 图

Fig. 7 TEM images of  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  blend self-assembly

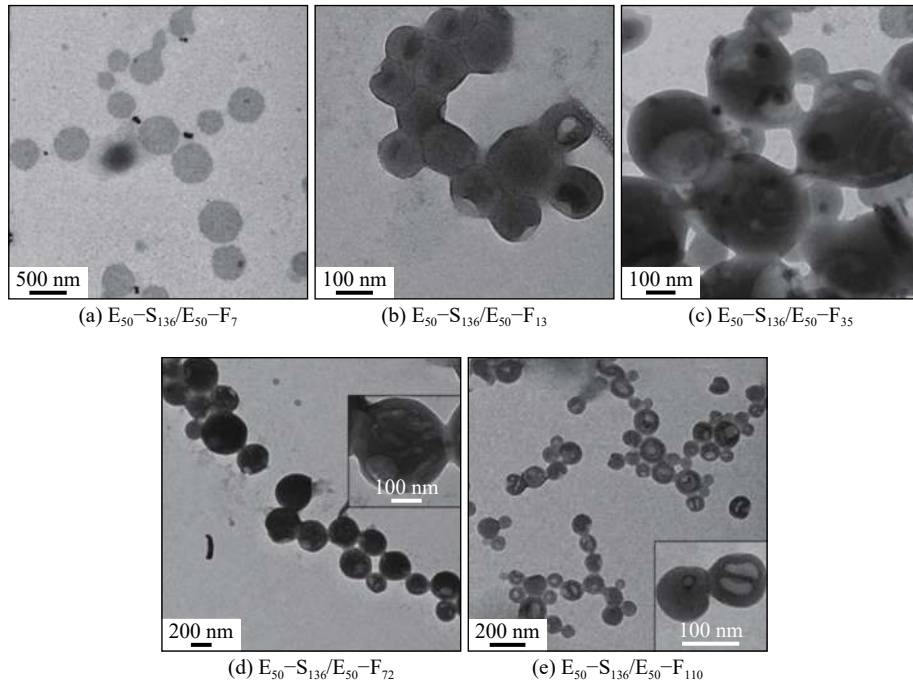


图 8  $E_{50}\text{-}S_{136}/E_{50}\text{-}F_z$  共混组装体的 TEM 图

Fig. 8 TEM images of  $E_{50}\text{-}S_{136}/E_{50}\text{-}F_z$  blend self-assembly

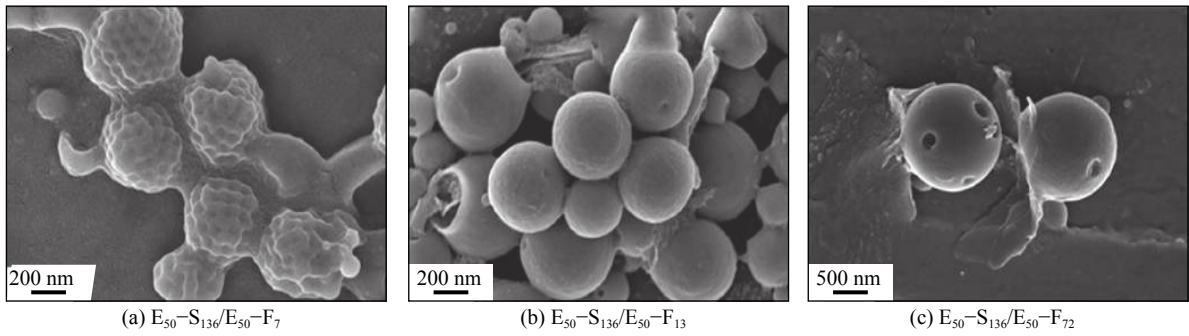


图 9  $E_{50}\text{-}S_{136}/E_{50}\text{-}F_z$  共混自组装体的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of  $E_{50}\text{-}S_{136}/E_{50}\text{-}F_z$  blend self-assembly

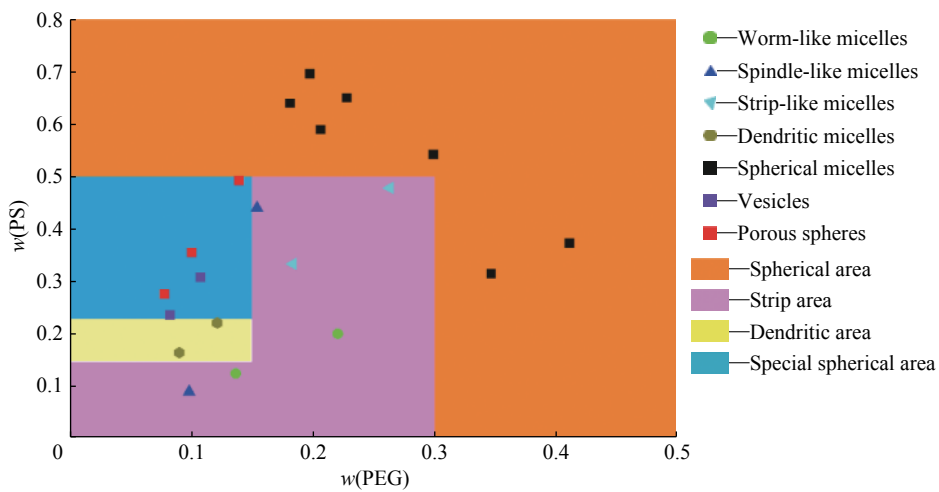


图 10  $E_{50}\text{-}S_y/E_{50}\text{-}F_z$  共混自组装体的二元相图

Fig. 10 Binary phase diagram of blend self-assembly of  $E_{50}\text{-}S_y/E_{50}\text{-}F_z$

互作用,因此该区间主要形成的是球形胶束。其他较特殊的形貌主要聚集在区间  $[0 < w(\text{PEG}) < 0.3, 0 < w(\text{PS}) < 0.5]$  内,紫色区域主要是形成条状胶束,而黄色区域和蓝色区域分别是树枝状胶束和特殊球状组装体的聚集区。在区间  $[0.15 < w(\text{PEG}) < 0.3, 0 < w(\text{PS}) < 0.5]$  内,整个区域均倾向于组装成条状胶束;而区间  $[0 < w(\text{PEG}) < 0.15, 0 < w(\text{PS}) < 0.5]$  内具有丰富的自组装形态,从图中的色块可以看出:共混物的组装形貌随着 PS 的长度的增加从条状胶束向树枝状胶束、囊泡形和多孔球形转变,PS 的继续增大最终会导致球形胶束的形成。因此可以总结出亲水段 PEG 和疏水段 PS 的质量分数较低时,具体表现在区间  $[0 < w(\text{PEG}) < 0.3, 0 < w(\text{PS}) < 0.5]$  内,3 种具有不同亲溶剂能力的嵌段才能更好地发挥其作用,进而组装得到丰富的纳米结构。

### 2.3 不同浓度下三亲性二嵌段共混体系的自组装

嵌段共聚物在溶剂中组装得到的多样化形态在许多领域都具有潜在应用。在溶剂中进行的自组装通常可以通过控制聚合后的条件(如不同溶剂或混合溶剂、pH、温度、聚合物浓度等)来实现控制组装形貌的目的,其中有关浓度对嵌段聚合物的组装形态的研究较少,尤其是针对嵌段共聚物共混体系的研究更是寥寥无几。以 2.2 节中的研究结果为参考,考察  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  在不同质量浓度下的组装形貌,结果如表 3 所示,可知该系列纳米组装体的粒径及分布较为均一。

图 11 示出了  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  分别在质量浓度 0.10、0.08、0.06、0.04、0.02 mg/mL 下的自组装形貌,从图中可以得知:与调整嵌段比例相比,该共混体系在水溶液中的组装形貌随质量浓度的变化不是特别明显,整体形貌主要是球状,没有观察到蠕虫状胶束,仅在  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{35}$  中出现长度约为 200 nm 的纺锤结构,且组装的形貌基本可通过调节嵌段聚合度来实现。但值得注意的是当氟链的占比较高且质量浓度为 0.06 或 0.08 mg/mL 时(图 11(b2)、(b3)、(c5)、(d2)、(d3)),均观察到之前未发现的线团状结构,图 11(c4)是  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{35}$  在质量浓度 0.04 mg/mL 的条件下组装得到的不规则的多孔结构,随着质量浓度降低到 0.02 mg/mL,体系为结构较为松散的线团状图 11(c5)。由此可以猜测多孔球倾向形成线团状结构。随着质量浓度的升高,  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{72}$  共混体系组装分别得到多孔球形、线团结构和囊泡状。图 11(d2)和 11(d3)中是囊泡和线团两种结构的共混体,其中囊泡壁厚约为 20 nm,这与构成线团结构的线的尺寸是一样的,因此可以推测出囊泡是由线团

结构进一步融合得到。

图 12 所示为结合表 2 和图 11 结果绘制得到的  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  二元相图(其中  $w(\text{PS}+\text{POFPMA})$  是表 2 中  $w(\text{PS})$  和  $w(\text{POFPMA})$  之和),研究具有不同疏水比例的嵌段组装体在不同质量浓度下的变化,主要适用于疏水段所占比例较高的情况。图中深橘色区域主要是多孔球的形成区域,主要在质量浓度低于 0.05 mg/mL 的条件下组装得到,在这个浓度区间形貌基本不受亲疏水比例的影响;而浅橘色是其他组装形貌的形成区,组装体的形成受多种因素控制,在高质量浓度下,质量浓度对组装体的影响较小。因此,从相图中的两个色块得出质量浓度对该嵌段共混体系组装体的整体影响较小,尤其是当质量浓度较高时,溶液中共聚物含量也较高,组装结构主要受各嵌段与嵌段和溶剂之间的相互作用的影响;但当质量浓度足够低时,质量浓度对组装体的构建有一定的作用。虽然图 12 示出的结果是由  $E_{50}\text{-}S_{110}/$

表 3  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  在不同质量浓度下的粒径、分散度  
Table 3 Size and dispersion of  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  at different mass concentrations

Sample	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	$D_w/\text{nm}$	PDI
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_7$	0.10	166.1	0.31
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_7$	0.08	238.9	0.17
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_7$	0.06	1373.5	0.75
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_7$	0.04	411.1	0.43
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_7$	0.02	307.3	0.32
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{13}$	0.10	258.2	0.47
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{13}$	0.08	1157.5	0.78
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{13}$	0.06	1069.5	0.79
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{13}$	0.04	226.8	0.20
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{13}$	0.02	154.4	0.145
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{35}$	0.10	217.8	0.49
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{35}$	0.08	229.1	0.16
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{35}$	0.06	93.38	0.21
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{35}$	0.04	1099.2	0.72
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{35}$	0.02	368.9	0.36
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{72}$	0.10	412.1	0.58
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{72}$	0.08	955.9	0.68
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{72}$	0.06	318.6	0.25
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{72}$	0.04	288.4	0.22
$E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_{72}$	0.02	314.3	0.37

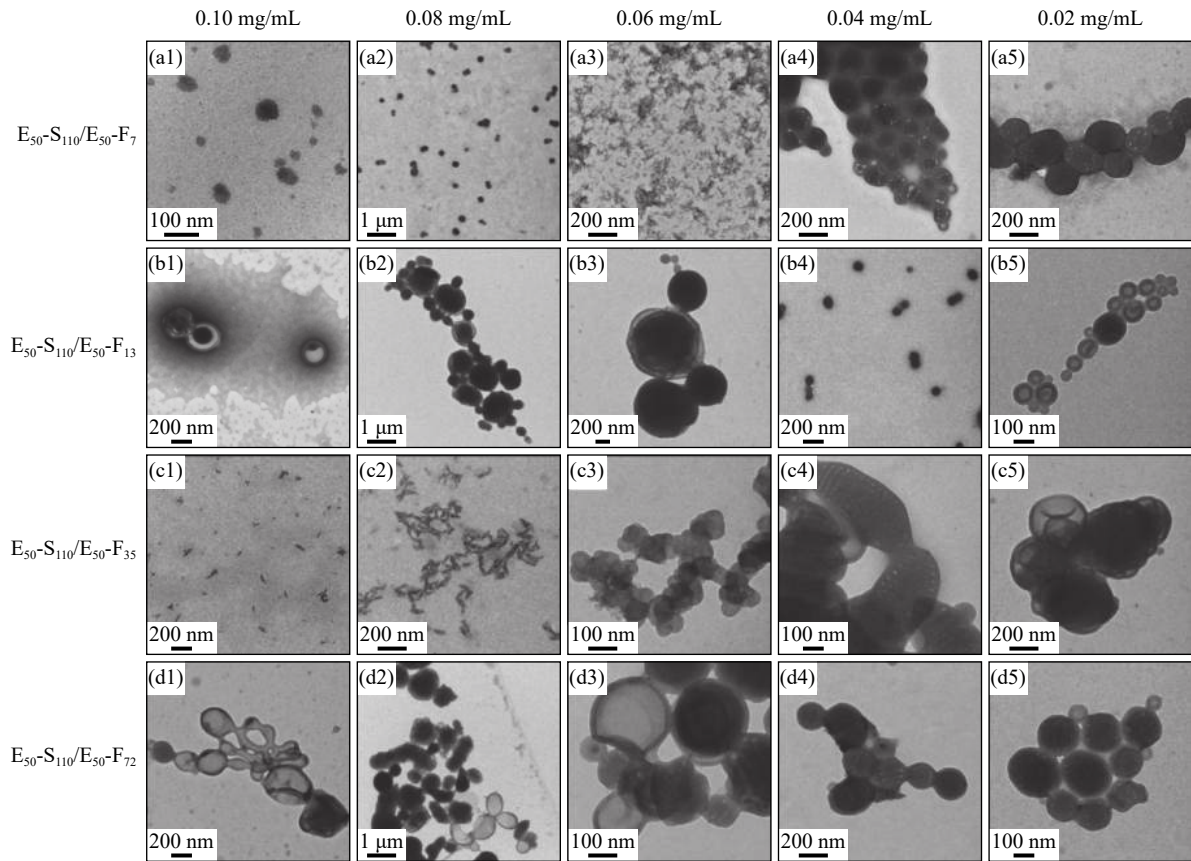


图 11  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  在不同质量浓度下自组装体的 TEM 图

Fig. 11 TEM images of  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  blend self-assembly at different mass concentrations

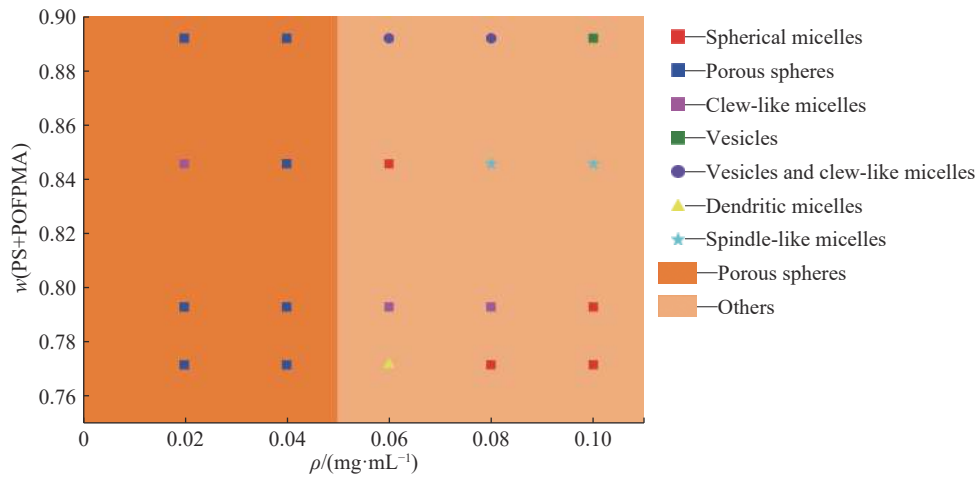


图 12  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  组装体不同质量浓度下的二元相图

Fig. 12 Binary phase diagram of  $E_{50}\text{-}S_{110}/E_{50}\text{-}F_z$  assemblies at different mass concentrations

$E_{50}\text{-}F_z$  体系得到的, 但对其他体系也会有一定的参考价值。

### 3 结 论

(1) 采用 ATRP 和 SET-LRP 两种聚合方法成功制备两种两亲性嵌段共聚物 PEG-PS 和 PEG-

POFPMA, 并以此构建了一系列三亲性二嵌段共聚物共混体系 PEG-PS/PEG-POFPMA, 通过 DLS 测定共混高分子组装体的粒径及其分布, 结合 TEM 和 SEM 研究疏水段 PS 和超疏水段 POFPMA 对共混组装体的影响。

(2) 不同比例的疏水嵌段对三亲性二嵌段共聚物共混体系的组装形貌产生重要的影响。当疏水段

和亲水段所占比例较高时,共混物倾向形成球形胶束;反之氟化链能更好地发挥其超疏水作用并促进组装体的形貌变化,得到囊泡状、多孔纳米球形、纺锤状、树枝状和长条状结构等。

(3)与嵌段比例相比,质量浓度对共混组装体的影响较小,质量浓度低时较易通过浓度控制组装体形态。由此总结得到的相图可用于指导聚合之前靶向预定合适的纳米组装体。

#### 参考文献:

- [1] LIN Z, LU P, HSU C H, *et al.* Hydrogen-bonding-induced nanophase separation in giant surfactants consisting of hydrophilic 60 fullerene tethered to block copolymers at different locations[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(16): 5496-5503.
- [2] DI MAURO A E, STRICCOLI M, DEPALO N, *et al.* Selective confinement of oleylamine capped Au nanoparticles in self-assembled PS-*b*-PEO diblock copolymer templates[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(11): 1676-1684.
- [3] 刘本昕, 何昌玉, 谭连江, 等. 还原响应型嵌段共聚物自组装纳米胶束作为siRNA运输载体的研究[J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(3): 216-224.
- [4] LI X X, HUO X, HAN H J, *et al.* Synthesis, self-assembly and pH sensitivity of a novel fluorinated triphilic block copolymer[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35(11): 1363-1372.
- [5] GOSEKI R, ITO S, HIRAO A. Synthesis of multicomponent asymmetric star-branched polymers by iterative methodology with new diblock copolymer in-chain anions as building blocks[J]. *Polymer*, 2017, 124: 284-292.
- [6] ZHANG Y, CAO M, HAN G, *et al.* Topology affecting block copolymer nanoassemblies: Linear block copolymers versus star block copolymers under pisa conditions[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(14): 5440-5449.
- [7] SHENG Y, YANG X, YAN N, *et al.* Janus-like spheres, disks, rings, cylinders, and vesicles from the self-assembly of mixture of AB and BC diblock copolymers in A- and C-selective solvents[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(27): 6254-6262.
- [8] 韩慧娇, 宋雅萍, 金玲, 等. ABC型pH响应含氟三亲性嵌段共聚物的合成与自组装[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(1): 50-57.
- [9] YAN N, LIU X, ZHANG Y, *et al.* Confined co-assembly of AB/BC diblock copolymer blends under 3D soft confinement[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(23): 4679-4686.
- [10] LIU H B, GUO Z R, HE S, *et al.* Synthesis and self-assembly of ABC linear triblock copolymers to target CO<sub>2</sub>-responsive multicompartment micelles[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(89): 86728-86735.
- [11] CONG Y, ZHOU Q, XU Y, *et al.* Morphology transformation of multicompartment self-assemblies of ABC triblock copolymers[J]. *Polymer*, 2017, 116: 173-177.
- [12] ZHU J T, HAYWARD R C. Wormlike micelles with microphase-separated cores from blends of amphiphilic AB and hydrophobic BC diblock copolymers[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(21): 7794-7797.
- [13] HAN Y Y, CUI J, JIANG W. Vesicle structure and formation of AB/BC amphiphile mixture based on hydrogen bonding in a selective solvent: a monte carlo study[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(30): 9208-9214.
- [14] 刘柱, 杲云, 曹红亮. 两亲性嵌段共聚物合成及亲疏水链段质量比对自组装形貌的影响[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 44(2): 189-194.
- [15] LIU C, HILLMYER M A, LODGE T P. Multicompartment micelles from pH-responsive miktoarm star block terpolymers[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2009, 25(24): 13718-13725.
- [16] GROSCHEL A H, MULLER A H E. Self-assembly concepts for multicompartment nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(28): 11841-11876.
- [17] MARSAT J N, HEYDENREICH M, KLEINPETER E, *et al.* Self-assembly into multicompartment micelles and selective solubilization by hydrophilic-lipophilic-fluorophilic block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(7): 2092-2105.
- [18] 刘雅琨, 李欣欣, 霍晓, 等. pH敏感含氟三亲性嵌段共聚物的合成及自组装[J]. *上海理工大学学报*, 2016, 38(5): 504-510.
- [19] BOBRIN V A, MONTEIRO M J. Temperature-directed self-assembly of multifunctional polymeric tadpoles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(50): 15652-15655.
- [20] KINSEY T, MAPESA E U, WANG W Y, *et al.* Impact of molecular architecture on dynamics of miktoarm star copolymers[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(14): 5401-5408.
- [21] LOBLING T I, IKKALA O, GROSCHEL A H, *et al.* Controlling multicompartment morphologies using solvent conditions and chemical modification[J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(9): 1044-1048.
- [22] YANG Y Q, ZHENG J W, MAN S K, *et al.* Synthesis of poly(ionic liquid)-based nano-objects with morphological transitions via RAFT polymerization-induced self-assembly in ethanol[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(7): 824-827.
- [23] ZEHEM D, RATCLIFFE L P D, ARMES S P. Synthesis of diblock copolymer nanoparticles via RAFT alcoholic dis-

- persion polymerization: Effect of block copolymer composition, molecular weight, copolymer concentration, and solvent type on the final particle morphology[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(1): 128-139.
- [24] BLANAZS A, RYAN A J, ARMES S P. Predictive phase diagrams for raft aqueous dispersion polymerization: Effect of block copolymer composition, molecular weight, and copolymer concentration[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(12): 5099-5107.
- [25] CALLAWAY C P, BOND N, HENDRICKSON K, *et al.* Structural tunability of multicompartiment micelles as a function of lipophilic-fluorophilic block length ratio[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(50): 12164-12172.
- [26] HAN X, ZHANG X X, ZHU H F, *et al.* Effect of composition of PDMAEMA-*b*-PAA block copolymers on their pH- and temperature-responsive behaviors[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2013, 29(4): 1024-1034.
- [27] ALIZADEH R, GHAEMY M. pH-responsive ABC type miktoarm star terpolymers: Synthesis via combination of click reaction and SET-LRP, characterization, self-assembly, and controlled drug release[J]. *Polymer*, 2015, 66: 179-191.

## Self-Assembly Behavior of Triphilic Diblock Copolymer Blends

LIU Jing, DING Yanling, LIU Xiaoyun, TAN Zheng, ZHUANG Qixin

(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** A series of triphilic diblock copolymer blends, consisting of hydrophilic poly(ethylene glycol) monomethyl ether (PEG), hydrophobic polystyrene (PS) and superhydrophobic poly(1H,1H,5H-octafluoropentyl methacrylate) (POFPMA), were blended with two diblock copolymers PEG-PS and PEG-POFPMA. The two copolymers were successfully synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) and single electron transfer living radical polymerization (SET-LRP), and were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) and gel permeation chromatography (GPC). Hydrophobic segments have been regarded as one of the most important limited factors for the preparation of nano-assemblies in aqueous solution. The transformation of a series of PEG-PS/PEG-POFPMA nano-assemblies were investigated by changing the polymerization degree of hydrophobic PS and superhydrophobic POFPMA, which were confirmed by dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that adjusting the ratio of the double hydrophobic blocks was an effective way to obtain rich assembled morphologies of the triphilic diblock blends, including spherical micelles, porous spheres, vesicles, spindle-like micelles and worm-like micelles. In addition, self-assembly based on one typical blend at different concentrations was also investigated, and it was obvious that the morphology evolved from the porous sphere to the coil structure, then to vesicle with the increase of concentration. The assembled morphologies of the blends changed from strip micelles to dendritic micelles, vesicles and porous spheres, and eventually led to the formation of spherical micelles by increasing the length of PS, but they were mainly affected by low concentration of the blends. Two detailed and regular binary phase diagrams based on the above results were concluded and served as a reliable reference for targeting predetermined nanoparticles before polymerization.

**Key words:** fluorinated copolymer; triphilic; blend; self-assembly