



由可控聚合反应直接制备不同形貌的聚集体

孙淼, 洪春雁, 潘才元*

中国科学院软物质化学重点实验室; 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: pcy@ustc.edu.cn

收稿日期: 2011-10-11; 接受日期: 2011-10-26; 网络版发表日期: 2012-03-30

doi: 10.1360/032011-641

摘要 由可控聚合, 包括活性阴离子和自由基聚合直接制备不同形貌纳米材料, 是近几年来合成化学领域的一个重要研究成果. 与两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中自组装方法不同, 在选择性溶剂中进行的分散聚合, 首先生成两亲性嵌段共聚物, 并逐渐增加第二段聚合物的链长, 以实现相分离, 形成球形胶束; 聚合物链继续增长, 实现形貌转变, 从而制备预期的聚合物形貌, 包括球形胶束、纳米棒、纳米线、囊泡和复合囊泡等. 本文综述了乳液聚合法制备球形胶束等形貌; 描述了不同聚合体系形成的形貌以及它们的性质和应用, 讨论了形貌的形成机理和控制方法, 同时指出了存在的问题.

关键词
聚集体
活性聚合
分散聚合
乳液聚合
形貌

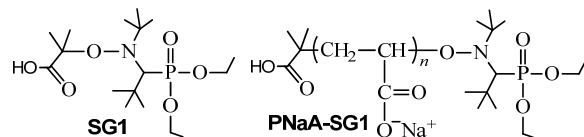
1 引言

聚合物纳米材料, 如胶束、纳米线、纳米管和囊泡等具有奇特的性质, 在电子器件、传感器、涂料和生物材料等方面有潜在的应用价值^[1]. 例如, 由聚 2-甲基噁唑啉-*b*-聚(二甲基硅氧烷)-*b*-聚(2-甲基噁唑啉)三嵌段共聚物形成的囊泡膜, 具有很高的氧透过性等优点^[2], 在催化、生物和化妆品等方面具有潜在的应用前景, 受到人们极大的关注^[3~5]. 制备聚合物纳米材料通常有两种方法, 一是异相聚合法, 包括沉淀聚合和乳液聚合, 例如, 用乳液聚合法制备纳米纤维^[6]. 另一是两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中自组装^[7~9]. 目前文献报道的大多为后一种方法, 并有综述论文详细介绍其基本原理和制备方法^[7, 8]. 利用第一方法制备聚合物纳米材料的研究较少, 尚无综述性论文发表. 因此, 本文主要讨论用乳液聚合和分散聚合法制备聚合物纳米材料的研究进展.

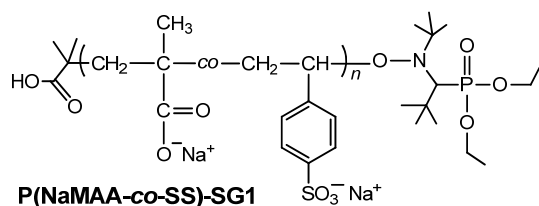
2 乳液聚合法

普通乳液聚合是采用小分子乳化剂在水相介

质中进行. 乳液聚合法制备纳米材料则不同, 它采用了既有水溶性, 又能作引发剂(或链转移剂)的聚合物作乳化剂, 聚合后所得到的聚合物是两亲嵌段共聚物, 形成了以疏水性聚合物为核, 亲水性聚合物为壳的球形粒子. 这与普通乳液聚合得到均聚物或共聚物不同. Charleux 课题组^[10, 11]采用氮氧稳定自由基 SG1 引发丙烯酸聚合, 得到了大分子引发剂 PNaA-SG1. 以它作引发剂(用量为单体量的 5 wt%), 在碱性水相中, 引发苯乙烯(St)或丙烯酸特丁酯(tBA, 用量为水的 20 wt%)进行氮氧稳定自由基聚合, 生成了 $D = 55 \text{ nm}$ (St 为单体), 或 $D = 75 \text{ nm}$ (tBA 为单体), 窄分布(1.07 左右)的球形粒子. 对聚合物的分子量分析说明, 嵌段共聚物的组成分别为 PNaA₂₁-*b*-PS₉₂₀ 和 PNaA₂₁-*b*-PBA₄₀₀. 形成的粒子以 PS 或 PBA 为核, PNaA 为壳, 对 pH 有响应性. pH > 7 时, PNaA 链伸展, 粒子稳定; pH ≤ 4 时, PNaA 链塌缩在球表面, 粒子不稳定, 会凝聚.

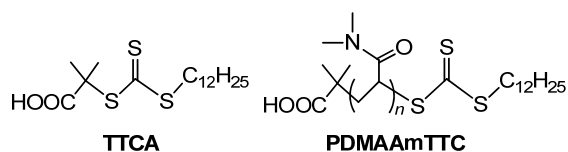


为了改善 PMAA 大分子引发剂的水溶性, 在乳液聚合中, 可使用甲基丙烯酸(MAA)和苯乙烯磺酸(SS)共聚物(PMAA-*co*-PSS)作大分子引发剂, 采用一锅两步法制备纳米粒子. 即先用氮氧稳定自由基引发剂 SG1, 引发 MAA 和 SS 进行可控自由基聚合, 形成大引发剂 P(NaMAA-*co*-SS)-SG1; 再加入苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯(MMA)混合物, 进行乳液聚合, 形成了由两亲性嵌段共聚物 (PS-*co*-PMMA)-*b*-(MAA-*co*-PSS)组成的纳米粒子^[12].

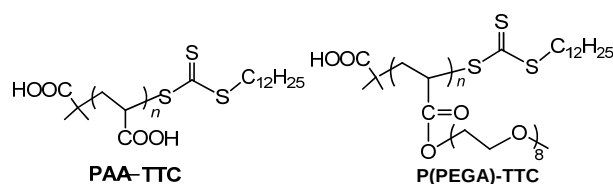


在乳液或微乳液聚合中, 如果采用水溶性大分子 RAFT 试剂, 如用 PDMAAm-TTC 代替氮氧稳定自由基大分子引发剂, 由水溶性偶氮引发剂引发 St 或 nBA 进行可控自由基聚合, 也能获得稳定的纳米粒子^[13].

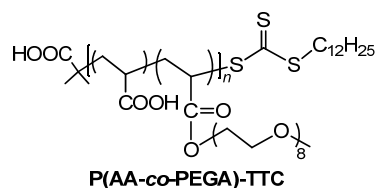
在 RAFT 试剂 TTCA 存在下, 偶氮引发剂引发 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAAm)聚合, 得到了大分子 RAFT 试剂 PDMAAm-TTC. 由水溶性偶氮引发剂引发 BA 或 St 进行乳液聚合, 生成了嵌段共聚物 PDMAAm-*b*-PnBA 或 PDMAAm-*b*-PS 组成的纳米粒子. 增加 RAFT 试剂的用量, 或使用高分子量的 RAFT 试剂, 均能提高纳米粒子在水溶液中的稳定性, 降低其粒径^[12].



控制聚合条件, 选择合适的大分子引发剂(或链转移剂)和单体组合, 由乳液聚合也可制备其他形貌的纳米材料, 如纳米线和囊泡. 若采用 PAA-TTC 或 P(PEGA)-TTC 作 RAFT 试剂, 分别在 pH 3 或 6 的水溶液中, 进行苯乙烯的乳液聚合, 在 80 °C 下, 苯乙烯经 RAFT 聚合, 可生成嵌段共聚物 PAA-*b*-PS 或 P(PEGA)-*b*-PS 组成的球形胶束($d = 20 \sim 80$ nm)^[6].



使用水溶性共聚物 P(AA-*co*-PEGA)-TTC 作链转移剂, 在 pH 3 的去离子水中进行苯乙烯的乳液聚合, 可以得到纳米线以及球形胶束、小囊泡共存的聚集体. 当 PAA₅₀-*co*-P(PEGA)₅₀-TTC 用作大分子链转移剂时, 溶液的 pH 值从 3 增加到 6, 然后到 8, 聚集体从主要为纳米线, 逐渐转变为球形胶束. 当水溶液的 pH 为 8 时, NaHCO₃ 的浓度从 3.8 mmol/L 增加到 380 mmol/L 时, 聚集体从主要为球形胶束, 转变成主要为粒径大于 1 的纳米纤维(浓度为 38 mmol/L 时), 再转变为囊泡和纳米纤维共存(浓度为 380 mmol/L 时)^[6]. 可见, 水溶性聚合物的组成、溶液的 pH 值和盐浓度是影响所形成的聚合纳米材料形貌的重要因素.



除了通过 RAFT 乳液或微乳液聚合制备不同的聚合物纳米材料外, 也可以采用氮氧稳定自由基乳液聚合制备不同形貌的聚集体^[6]. 例如, 用水溶性大分子引发剂 PNaA-SG1, 在 pH 11 的水溶液中, 使 4-乙烯基吡啶(4VP)形成稳定的乳液, 然后在 120 °C 聚合, 随聚合反应进行, 形成了不同聚合度的嵌段共聚物 PNaA₂₁-*b*-P4VP. 它们首先聚集成 $d = 40 \sim 50$ nm 的球形胶束(转化率为 38%), 当转化率提高至 58%, 胶束转化为囊泡(为主)、纳米线和球形胶束共存的聚集体. 该聚集体对溶液的 pH 是敏感的. 当 pH 为 2 时, 聚集体消失, 变成透明溶液; 然后滴加 1 mol/L NaOH 水溶液, 随 pH 增加, 溶液由透明转变为不透明, 最终形成 $d = 85$ nm 的胶束^[14].

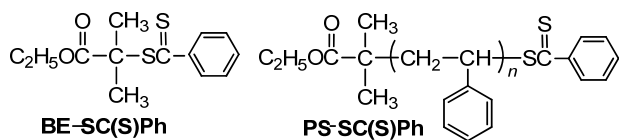
目前, 采用乳液聚合制备的纳米材料的形貌有限, 很难制备同一形貌, 即均为纳米线或囊泡等形貌的聚集体. 形成机理尚不清楚, 也比较复杂, 需要进一步研究.

3 分散聚合

分散聚合在聚合开始时, 单体和引发剂溶解在聚合介质中形成均相, 进行的是均相聚合. 随聚合反应进行, 聚合链增长到一定长度时, 则不溶于聚合介质中, 发生相分离, 形成球形颗粒. 随后, 聚合反应在颗粒中进行.

3.1 相分离形成纳米胶束

通常, 嵌段共聚物自组装要经过两步才形成不同形貌的聚集体. 首先制备预定结构和组成的嵌段共聚物, 然后在选择的溶剂中进行自组装^[15]. 由于后一步在稀溶液中进行, 且需多步操作, 要得到一定量的目标产物, 非常费时^[16]. 能否将两步结合起来, 由聚合反应直接制备不同形貌的聚集体, 一直是高分子合成化学的一个重要研究课题. 我们课题组在这方面已取得了一些研究成果. 例如, 在聚合温度下, 聚苯乙烯、4VP 和偶氮二异丁腈(AIBN)都溶解在环己烷中, 而环己烷是 P4VP 的沉淀剂, 我们在环己烷中, 以 PS-SC(S)Ph (在 BE-SC(S)Ph 存在下, AIBN 引发 St 聚合制得)为大分子链转移剂, 引发 4VP 聚合制备了纳米胶束.



在分散聚合中, 形成纳米胶束机理的示意图见图 1. 将 PS-SC(S)Ph、AIBN、4VP 和二乙烯苯(DVB)溶解在环己烷中. 在 90 °C 下, AIBN 引发 4VP 和 DVB 共聚, 生成嵌段共聚物 PS-*b*-P(4VP-*co*-DVB)-SC(S)Ph. 聚合开始阶段, 聚合反应是在均相中进行(图 1(a)和(b)). 当 P(4VP-*co*-DVB)链段增长到临界值, 嵌段共聚物不能再溶解在溶剂中, 发生了自组装, 形成以 P(4VP-*co*-DVB)为核, 以 PS 为壳的胶束(图 1(c)); 链增长反应不再在溶剂中进行, 而主要发生在胶束中(图 1(c)和(d)). 相分离后, 聚合反应受扩散控制, 聚合速度很慢. 这一过程称为聚合反应诱导自组装(polymerization-induced self-assembling)^[17].

从上面讨论可知, 聚合反应中生成两亲嵌段共聚物才会发生相分离, 形成纳米胶束. 采用连续聚合法制备嵌段共聚物的只有可控聚合反应, 这包括可

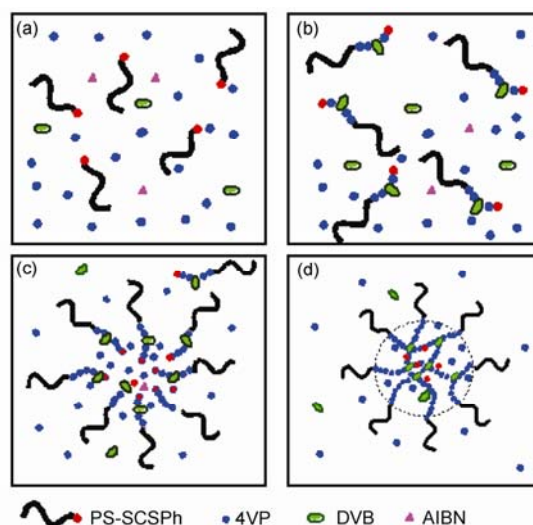
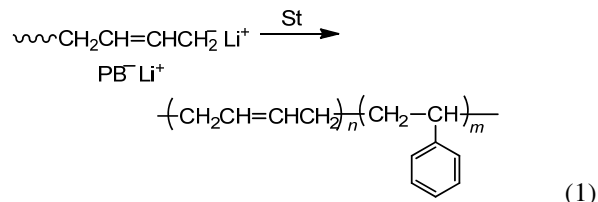


图 1 在分散聚合中纳米胶束形成机理示意图^[17]. (a) PS-SC(S)Ph、AIBN、4VP 和二乙烯苯(DVB)溶解在环己烷中形成均相溶液; (b) AIBN 引发 4VP 和 DVB 共聚生成嵌段共聚物; (c) 嵌段共聚物自组装形成胶束; (d) 胶束中进行聚合反应

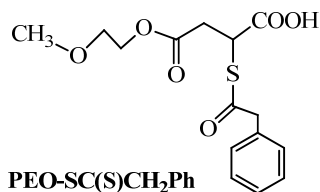
控自由基聚合和活性阴离子聚合. 例如, 在环己烷中, 用聚丁二烯阴离子 PBLi 引发苯乙烯进行的阴离子聚合, 如反应式(1)所示. 随着聚苯乙烯链长增加到临界值, 就会发生相分离, 形成以聚苯乙烯为核、PB 为壳的纳米粒子^[18].



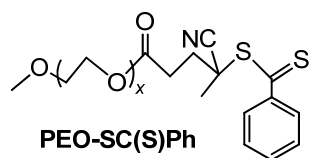
Hashimoto 等^[19]采用小角中子散射原位/实时研究了由异丁基锂引发异戊二烯(I)和苯乙烯在氘代苯- d_6 中的阴离子聚合反应, 观察到了聚合反应诱导的自组装过程, 即无序—有序, 有序—有序的转变.

相比阴离子聚合, 可控自由基聚合(包括氮氧稳定自由基聚合, 原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆加成-断裂-链转移(RAFT)聚合)的操作比较简单, 适用的单体广, 适宜于分散聚合, 是直接制备不同形貌聚集体的理想聚合反应. 例如, 在氯仿中以聚环氧乙烷(PEO)-SC(S) CH_2Ph 为链转移剂, 由 AIBN 引发苯乙烯和马来酸酐(MAn)进行 RAFT 聚合, 生成了嵌段共聚物 PEO-*b*-P(S-*alt*-MAn). CHCl_3 是 PEO 的优良溶剂, 却是交替共聚物 P(S-*alt*-MAn)的不良溶剂. 随着

链增长反应的进行, P(S-*alt*-MAn)链增长到一临界值, 嵌段共聚物发生相分离, 形成了以 P(S-*alt*-MAn)为核、PEO 为壳的胶束^[16].

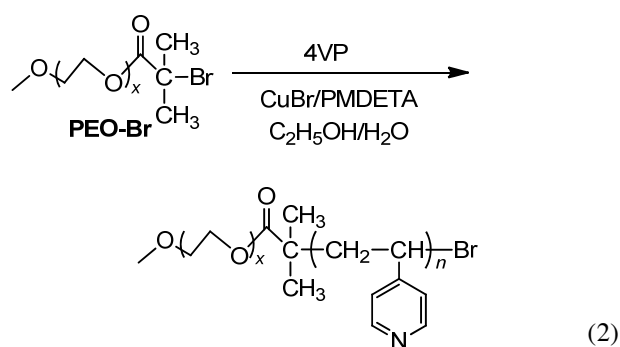


聚合反应中, 临界聚合度(CMDP)是聚合反应诱导自组装过程中的一个重要参数, 影响聚集体的结构和分子数目. 研究发现, CMDP 随链转移剂浓度的增加而减小^[16]. 影响 CMDP 的另一参数是溶剂的性质^[20]. 对于 PS-SC(S)Ph、丙烯酸(AA)、二丙烯酸乙二醇酯(EGDA)和 AIBN 组成的分散聚合体系, AIBN 引发 AA 和 EGDA 共聚, 生成了嵌段共聚物 PS-*b*-P(AA-*co*-EGDA). 环己烷是共聚物 P(AA-*co*-EGDA)的沉淀剂, 用其作反应介质, CMDP 很小, 即在 P(AA-*co*-EGDA)的聚合度很小时就发生相分离. 在环己烷中加入 THF, 可以提高与 P(AA-*co*-EGDA)的相容性, 导致 CMDP 增加^[20]. 在 THF/C₂H₅OH 溶剂中, 以及大分子链转移剂 PEO-SC(S)Ph 存在下, 由 AIBN 引发 St 和 DVB 进行共聚反应, 生成了嵌段共聚物 PEO-*b*-P(St-*co*-DVB), 进一步形成球形胶束, 也存在相似的情况^[21].



以上讨论说明, 通过 RAFT 分散聚合, 可以制备球形胶束. 根据图 1 所示的聚合反应诱导自组装原理, 采用 ATRP 分散聚合, 也可以制备球形胶束.

如反应(2)所示, 将 4VP (或 4VP 和 *N,N'*-二丙烯酰胺亚甲基(MBA))以及大分子引发剂 PEO-Br 溶解在乙醇和水的混合溶剂中, 在 CuBr/PMDETA 催化作用下, PEO-Br 引发 4VP(或 4VP 和 MBA)聚合, 生成嵌段共聚物 PEO-*b*-P4VP. 混合溶剂是 P4VP 的不良溶剂, 且随水含量的增加, 它与 4VP 的相容性变差. 当 P4VP 链长增加到 CMDP 时, 会发生相分离, 生成球形胶束. 与前面的讨论相似, 随着溶剂中水含量从



50%增加到 60%, 到 70%, P4VP 的 CMDP 逐渐降低, 其组成分别为: PEO₁₁₃-*b*-P(4VP-*co*-MBA)₁₁₅, PEO₁₁₃-*b*-P(4VP-*co*-MBA)₁₀₉ 和 PEO₁₁₃-*b*-P(4VP-*co*-MBA)₉₄. 胶束的粒径从 60 nm 减少到 49 nm, 到 44 nm. 相分离后, 聚合反应主要发生在胶束中, 最终生成 $D = 40 \sim 60$ nm 的胶束^[22].

图 2 为 PEO-*b*-P(4VP-*co*-MBA)形成的胶束粒子的 TEM 照片. 结果显示, 由聚合反应诱导自组装形成的纳米粒子比较均匀.

在以上讨论的聚合反应条件下, 最终生成的是球形粒子, 很难生成其他形貌. 这是什么原因呢? 在选择性溶剂中进行可控聚合反应, 能不能生成不同形貌的聚集体? 通过分析聚合反应动力学可以发现, 均相聚合在相分离之前的反应速率比较快, 一旦相分离形成聚合物胶束, 聚合反应速度变慢, 链的增长也十分缓慢, 如图 3 所示.

图 3 给出以 PS-SC(S)Ph 为 RAFT 试剂, 由 AIBN 引发 4VP 进行分散聚合, 4VP 转化率及 $M_{w, polymer}(LLS)$ 与反应时间的关系. 结果显示, 聚合反应初期, 反应

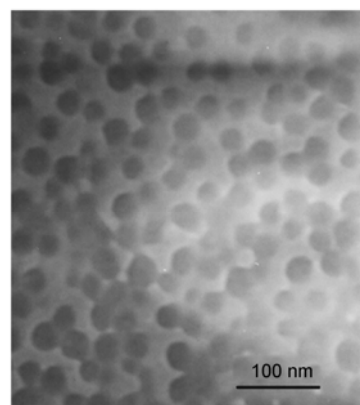


图 2 在乙醇/水(v/v, 1/1)溶液中, 60 °C, 由 PEO-Br 引发 4VP 和 MBA 分散聚合形成的纳米粒子的 TEM 照片^[22]

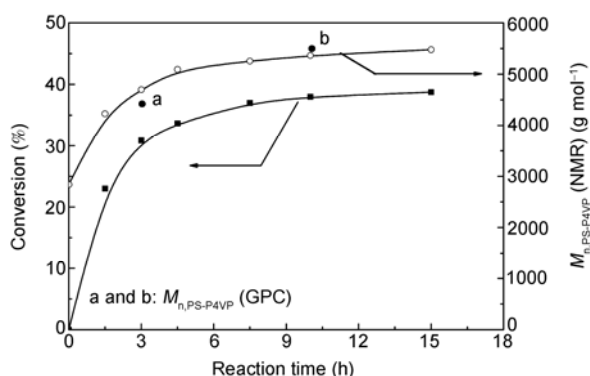


图3 环己烷中以 PS-SC(S)Ph 为大分子 RAFT 试剂, 在 90 °C, 由 AIBN 引发 4VP 进行分散聚合, 4VP 转化率及 $M_{w,polymer}(LLS)$ 与反应时间的关系^[17]

液为透明, 是均相反应, 聚合速率 $R_p = 0.164 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 反应 3 h 左右时, 反应液由透明转变成浅的奶白色, 说明发生相分离. 以后的聚合速率明显变慢 ($R_p = 0.0024 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$). 聚合物的分子量也有相似的现象, 即 3 h 以前, 分子量增加较快; 3 h 以后分子量增加很慢. 根据反应 3 h 的产物和最后产物的核磁共振氢谱, 可以计算出它们的共聚物组成, 分别为 $P(4VP)_{18}\text{-}b\text{-}PS_{27}$ 和 $P(4VP)_{24}\text{-}b\text{-}PS_{27}$, 嵌段长度比变化不大.

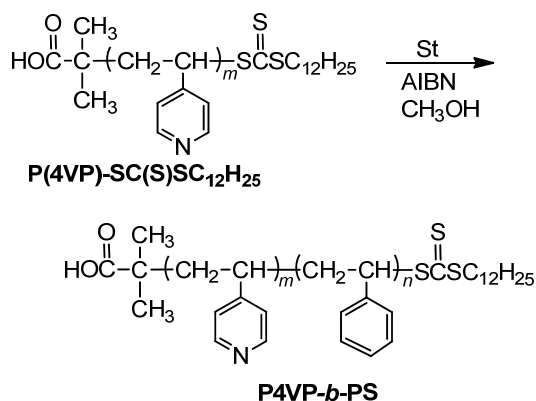
根据两亲嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装研究, 在不同形貌聚集体中形成球形胶束时, 亲油/亲水聚合物链长比最小^[23]. 在这些可控自由基聚合反应中, 所用的大分子引发剂(或链转移剂)的分子量, 即聚合度(DP)是固定的, 只有疏水链段是逐渐增加的. 当亲油/亲水链段长度比增加到发生相分离时, 首先形成球形胶束. 因此可以推论, 由可控聚合直接制备不同形貌的聚集体, 一个可行的方法是使球形胶束转变成其他形貌. 根据自组装原理^[23], 聚集体的形貌主要决定于各种作用力, 包括核高分子链的伸展、核和溶剂间的表面张力以及壳聚合物链排斥力之间的平衡. 改变力的平衡, 有可能使球形胶束转变成其他不同形貌. 最简便的方法是在相分离以后, 聚合反应继续保持较高的速率, 以使聚合物的组成有较大的改变, 从而改变力的平衡.

3.2 不同形貌聚集体的制备

在聚合反应诱导自组装形成球形胶束后, 聚合

反应主要在胶束内进行. 而单体在胶束和溶液之间有一分配, 当胶束内的单体耗尽后, 溶液中的单体扩散到胶束内部需要克服扩散阻力. 当聚合物的 T_g 高于聚合温度, 高分子链冻结, 会增加扩散阻力. 如果胶束核能充分溶胀, 使 T_g 降低, 以减少扩散阻力, 就有可能加快胶束内的聚合反应.

为了验证这一设想, 我们课题组进行了一系列研究, 取得了有意义的研究结果^[24-27]. 式(3)为基本反应. 选择苯乙烯作单体, 因为它既是单体, 又是聚苯乙烯的良溶剂. 在聚合反应中, 它可以充分溶胀 PS 核, 使胶束中的聚合反应速度不降低. 选择甲醇做溶剂, 是因为它是 4VP 和 P4VP 的优良溶剂, 还可溶解苯乙烯和少量 AIBN, 同时是聚苯乙烯的不良溶剂. 在 4VP-SC(S)SC₁₂H₂₅ 大分子链转移剂存在下, AIBN 引发苯乙烯进行 RAFT 分散聚合, 生成了嵌段共聚物 P4VP-*b*-PS. 当 PS 链增长到 CMDP 时, 会发生相分离, 生成以 PS 为核、P4VP 为壳的球形胶束. 为了使其继续以一定的速率聚合, 需要提高 St/P4VP 的比例以及 St 在甲醇中的浓度. 我们设计 AIBN 引发苯乙烯进行 RAFT 聚合, P4VP/St 的摩尔比为 1/5000, St/CH₃OH = 1/1(质量比), 温度为 80 °C. 结果显示, 相分离形成胶束后, 聚合速率略微减慢, 但仍保持在同一数量级. 经 24 h 反应后, 得到产物的 TEM 照片如图 4 所示. 产物形貌包括球形胶束(b)、圆环(c)、囊泡(d)、片层(e)和纳米线共存的聚集体^[27]. 这说明从球形胶束转变为其他形貌是可行的. 整个过程, 即从嵌段共聚物自组装形成胶束, 再转变为其他形貌都是聚合反应引起的, 所以称为聚合反应诱导自组装和再组织 (polymerization-induced self-assembling and reorganization).



(3)

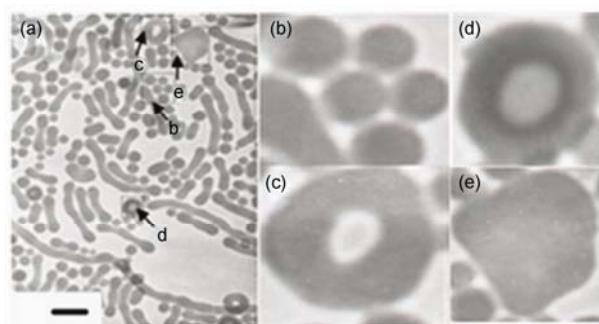


图 4 甲醇中, 80 °C, AIBN 引发苯乙烯与 P4VP-SC(S)SC₁₂H₂₅ 发生 RAFT 聚合反应, 反应 24 h 后产物的 TEM 照片 (反应物摩尔比: P4VP/St/AIBN=10/50000/1)^[27]

与嵌段共聚物自组装一样, 由聚合反应直接制备聚集体, 通常得到的是不同形貌共存的聚集体. 能否得到单一形貌的聚集体呢? 我们仔细研究了配比和反应条件对不同形貌的影响. 当 St 与甲醇的比例调整为 1/0.7 时, 聚合反应 24 h 后得到了形貌非常单一的聚集体 (直径为 93 nm、长为 1 μm 以上的纳米线). 用激光光散射和 SEM 跟踪聚合反应过程, 可以研究纳米线的形成机理, 图 5 为 SEM 跟踪聚合反应的结果. 共聚物组成为 P4VP₉₉-*b*-PS₃₇₅, C_{MDP} = 375 时发生聚合反应诱导自组装, 形成的是球形胶束. 随聚合反应进行, PS 链段增长, 导致聚集体曲率减小, 胶束不稳定, 它们互相聚集, 形成纳米棒 (图 5(b)). 随 PS 链段继续增长, 球形胶束, 纳米棒互相聚集, 逐渐生长, 形成纳米线 (图 5(c)和(d)). 图 5(b)的内插图显示, 纳米棒仍保留多个球形胶束的外形, 符合球形胶束聚集、逐步溶合、生成纳米棒、进而形成纳米线的机理. 分析不同阶段生成嵌段共聚物的结构和分子量显示, 相分离时, PS 的 C_{MDP} = 375; 从胶束转变为纳米线, PS 的 DP_{PS} = 770; 全部转变为纳米线的 DP_{PS} = 1246. 由此可见, 与嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装不同, 聚合反应诱导自组装和再组织是由于嵌段共聚物的组成, 即 PS 链段变化引起的, 而不是溶剂的溶度参数的变化引起^[25, 27].

除了生成均一的纳米线外, 改变配比和反应条件, 严格控制聚合反应温度和搅拌速度等, 也可以制备其他同一形貌的聚集体. 与形成纳米线相比, 用两亲嵌段共聚物自组合法制备囊泡, PS 链段需要更高的分子量, 即需要更大的疏水/亲水链长比^[23]. 这需要增加 St/P4VP 的摩尔比和提高 St 的浓度, 以提高聚

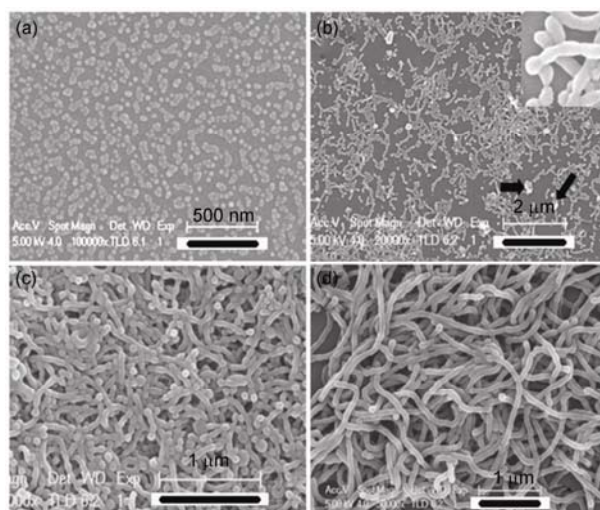


图 5 在 RAFT 分散聚合过程中, 不同时间形成的聚集体的 SEM 照片. (a) 3 h; (b) 4 h; (c) 12 h; (d) 24 h. 反应条件: 反应物摩尔比 P4VP/St/AIBN = 10/50000/1, St/MeOH = 1/0.7, 80 °C^[25]

合反应速度, 增加 PS 链段的分子量. 为了验证这一推测, 我们选择在 P4VP/St/AIBN = 10/100000/1 (摩尔比), St/CH₃OH=2/1 条件下进行 RAFT 分散聚合. 结果显示, 24 h 后形成的聚集体全部为囊泡聚集体 (图 6)^[24, 26].

研究胶束向纳米线和向囊泡转变时的共聚物组成可以发现, 两分散聚合体系形成胶束的 C_{MDP}_{PS} 十分相近, 分别为 375 和 394. 这种小的差别是相分离时, 反应介质的溶度参数稍有不同造成的. 但是胶束

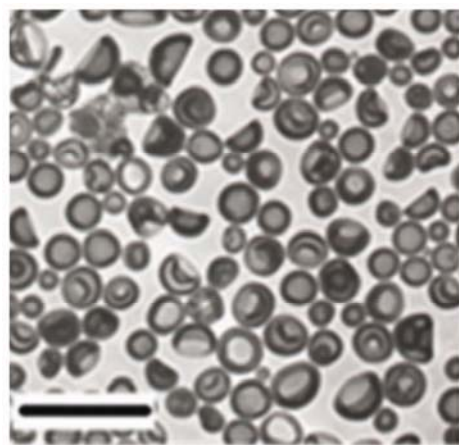


图 6 在 P4VP-SC(S)SPh 存在下, St 进行 24 h 的 RAFT 分散聚合后生成产物的 TEM 照片. P4VP/St/AIBN = 10/100000/1, St/MeOH = 2/1, 80 °C. 比例尺为 1/1000^[24]

向囊泡转变时, PS/P4VP 的链长比为 21, 远比胶束向纳米线转变时相应值(链长比为 8)高. 这与嵌段共聚物在选择性溶剂中自组装的结果是一致的.

分散聚合还可以制备自组装方法不能制备的聚集体. 例如, 当嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 中含有 5% 的苯乙烯均聚物时, 它在选择性溶剂中自组装形成球形胶束, 而不是囊泡, 更不会形成 yolk-shell 结构^[23]. 根据分散聚合中囊泡的形成原理^[24, 26], 如果 PS 均聚物小球与囊泡先后形成, 就有可能将先形成的聚合物小球包裹在囊泡中, 形成 yolk-shell 结构^[28].

由 RAFT 聚合反应原理可知, 当 AIBN/P4VP 的摩尔比为 1/10 时, St 聚合的自终止反应过程中生成的均聚苯乙烯可以忽略. 如果摩尔比 ≥ 1 , 则自终止反应不能忽略. 我们用 GPC 和 TEM 分别测定了 AIBN/P4VP 的摩尔比为 1/1.5, 1/1, 2/1 和 4/1 时, RAFT 分散聚合所生成产物的分子量和聚集体形貌. 图 7 为产物的 GPC 图. 可以发现, 随 AIBN/P4VP 的比例增加, 嵌段共聚物中 PS 均聚物的含量增加.

图 8 是当 AIBN/P4VP 的摩尔比为 1/1 和 2/1 时, 分散聚合生成聚集体的 TEM 照片. 当摩尔比为 1/1 时, 可以发现大多数囊泡中有一个, 少数有二个聚苯乙烯小球(见图 8(a)的方框). 因为在这一比例下进行的 RAFT 聚合反应, 不可避免地发生 PS 链自由基的自终止反应, 生成“死的”聚苯乙烯分子. 由于甲醇是 PS 的沉淀剂, 这些高分子链聚集形成小球, 被嵌段共聚物 P4VP-*b*-PS 稳定. 由于绝大部分为“死的”PS 链, 在聚合过程中 PS 小球难以长大. 在反应体系中,

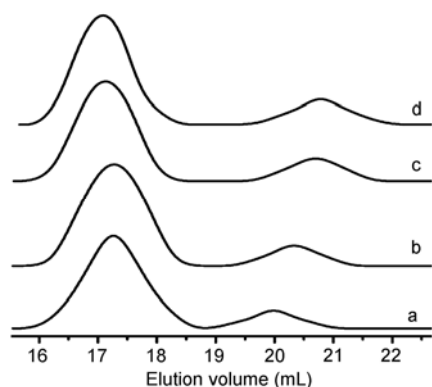


图 7 在 RAFT 试剂 P4VP-SC(S)SC₁₂H₂₅ 存在下, AIBN 引发苯乙烯的 RAFT 分散聚合, 不同 AIBN/P4VP 配比对聚合物的 GPC 图的影响. (a) 1/1.5; (b) 1/1; (c) 2/1; (d) 4/1. 反应条件: P4VP/St = 10:100000, 80 °C, 24 h^[28]

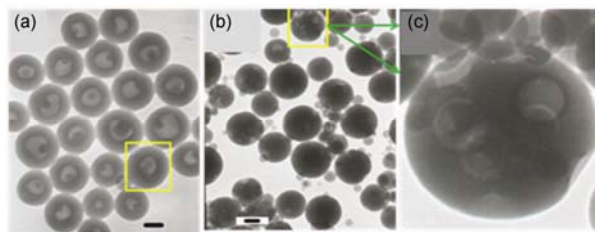


图 8 在 P4VP-SC(S)SC₁₂H₂₅ 存在下, AIBN 引发苯乙烯的 RAFT 分散聚合, 在 AIBN/P4VP = 1/1(a)和 1/2(b)时, 生成聚集体的形貌(P4VP/St = 10:100000, 80 °C, 24 h). 比例尺: (a) 1/200; (b) 1/1000^[28]

大部分为由 P4VP-*b*-PS 自组装形成的胶束, 随 PS 链段增长, 胶束不稳定, 它们进一步聚集、溶合, 形成囊泡. 在这一过程中将 PS 均聚物粒子包裹在囊泡中. 由于囊泡空腔的体积有限, 难以容纳两个以上的 PS 粒子, 所以大部分囊泡含一个 PS 粒子.

如果 AIBN/P4VP 的摩尔比为 2/1, RAFT 聚合反应形成的聚集体见图 8(b), 大部分为微米级小球. 由小球的放大图 8(c)可见, 球内有許多孔隙, 且孔隙含有 PS 小球. 可能的原因是, 在这一比例下, RAFT 聚合产生了更多“死的”PS 链, 进一步形成了比较多的 PS 粒子. 这一方面消耗了大分子链转移剂 P4VP-SC(S)SC₁₂H₂₄, 另一方面形成的 PS 粒子会吸附更多的嵌段共聚物 P4VP-*b*-PS 以稳定它们, 结果导致由嵌段共聚物形成的“活”胶束较少. 当 PS 链长增加到 DP_{PS} = 222, 球形胶束开始不稳定, 向囊泡转变. 由于囊泡较少, 在重新组装过程中, 胶束和 PS 粒子聚集, 溶合形成了图 8(b)和(c)所示的形貌^[28]. 用 TEM 跟踪聚合反应中生成聚集体的过程也证明了这一机理.

在苯乙烯的 RAFT 聚合制备不同形貌聚集体中, 除了链转移剂 P4VP-SC(S)SC₁₂H₂₄ 外, 其他大分子链转移剂, 包括 PEO-SC(S)SC₁₂H₂₄、PAA-SC(S)SC₁₂H₂₅ 和 PDMAEMA-SC(S)Ph 等也是十分有效的. 当采用 PEO-SC(S)SC₁₂H₂₄ 作为大分子链转移剂, 由 AIBN 引发苯乙烯在甲醇中进行 RAFT 分散聚合时, 调节配比和 St/甲醇的比例, 可以合成包括纳米线和囊泡等不同形貌的聚集体. 通常从两嵌段共聚物相分离形成球形胶束的时间较短, 而从胶束转变成其他形貌的时间比较长^[24, 29]. 实验还显示, 嵌段共聚物的相分离与甲醇/苯乙烯的相对量以及单体的转化率有关^[29].

当采用 PDMAEMA-SC(S)Ph 作链转移剂时, 由

象; 聚合 30 h 后, $DP_{PS} = 1445$, 可以观察到复合囊泡 (图 9(d)). 反应 36 h 后, 形成了大小不同的复合囊泡 (图 9(e)和(f))^[30].

另外一个例子是以 PAA-SC(S)SC₁₂H₂₅ 为大分子链转移剂, 在甲醇中, 由 AIBN 引发苯乙烯进行 RAFT 分散聚合^[31]. 在这一体系中, 我们同样观察到了从球形胶束到纳米棒、再到囊泡、直到复合囊泡的转变过程. 我们对转变机理作了解释. 调节 PAA 和 St 的配比, 改变 St 和甲醇的比例, 可以制备其他不同形貌的聚集体, 包括多孔小球、圆环等.

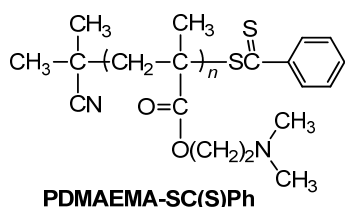
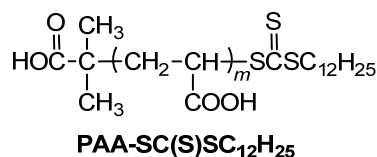
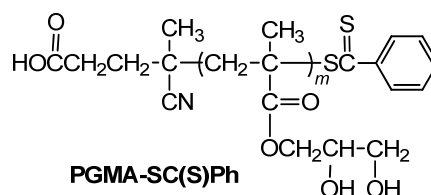


图 9 为不同聚合反应时间生成聚集体的 TEM 照片. 聚合 2 h 后, 可以观察到溶液由透明变成淡兰乳白色, 说明发生了相分离, 形成了以 PS 为核、PDMAEMA 为壳的胶束; 聚合 4 h 后, 形成了 $d = 35$ nm 的球形胶束(图 9(a)). 由于 PS 核被 St 充分溶胀, 聚合反应仍保持较高速率, PS 链增长较快; 聚合反应 6 h 后, 形成的嵌段共聚物(PDMAEMA₆₆-*b*-PS₆₅₆)的 PS/PDMAEMA 链长比约为 10, 此时胶束开始聚集、溶合, 形成了纳米线(图 9(b)). 虽然此时聚合反应速率稍有降低, 但仍保持在同一数量级; 聚合 10 h 后, PS 的 DP 增加到 852, 纳米线开始转变为囊泡(图 9(c)); 聚合 16 h 后, DP_{PS} = 1196, 囊泡就不稳定, 有聚集迹



也有在水相中进行 RAFT 分散聚合以制备囊泡的报道^[32]。以聚(甲基丙烯酸甘油酯) PGMA-SC(S)Ph 为大分子链转移剂, 4,4'-偶氮[2-(4-氰基戊酸)] (V-501) 为引发剂, 甲基丙烯酸(2-羟基丙酯)(HPMA) 为单体, 分散介质为去离子水。在链转移剂 PGMA₆₅-SC(S)Ph 存在下, V-501 引发 HPMA 进行 RAFT 分散聚合。因为 PGMA-SC(S)Ph 和 V-501 溶于水, HPMA 在水中溶解度为 13 wt% (25 °C), 所以开始为均相聚合反应。由于 PHPMA 不溶于水, 聚合反应进行一段时间后发生相分离, 最终形成了嵌段共聚物 PGMA₆₅-*b*-PHPMA₃₀₀ 组成的囊泡聚集体。



从球形胶束向纳米线及囊泡的转变, 不仅与聚合物的嵌段比有关, 还与聚集体的浓度有关^[33]. 例如, 用两性离子聚合物 PMPC-SC(S)Ph 作大分子链转移剂, 在去离子水中, V-501 引发 HPMA 进行 RAFT 分散聚合, 可以观察到不同形貌的聚集体. 当嵌段共聚物的组成固定为 PMPC₂₅-*b*-PHPMA₄₀₀, 改变聚合体系中聚集体浓度, 可以制备从球形胶束至囊泡的纳米材料. 当浓度为 10% 时, 生成球形胶束; 浓度为

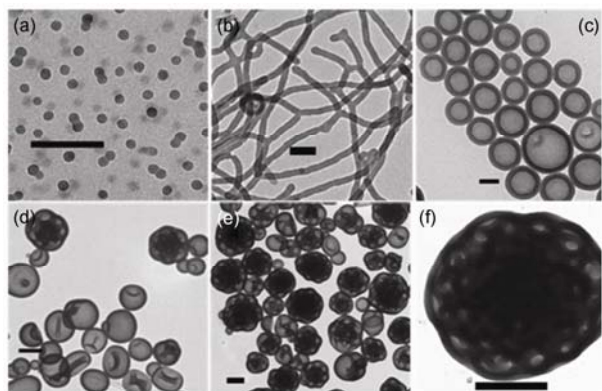
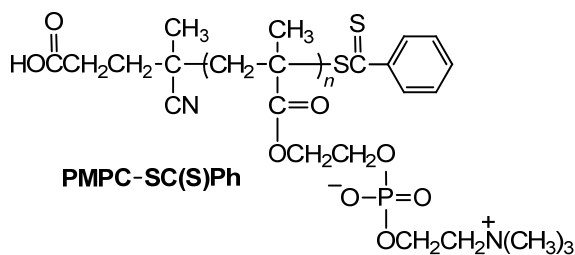


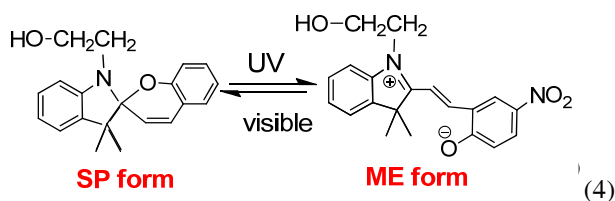
图9 以PDMAEMA-SC(S)Ph为大分子链转移剂,在甲醇中,AIBN引发苯乙烯进行RAFT分散聚合形成产物的TEM照片.反应时间分别为4 h (a),6 h (b),10 h (c),30 h (d)和36 h (e). (f)是(e)中一个粒子的放大图.反应条件:PDMAEMA/St/AIBN = 10:250000:1, St/MeOH = 2/1, 80 °C.比例尺: (a), (b)和(c)为 1/200; (d), (e)和(f)为 1/500^[30]

12.5%和 15%时, 球形胶束和纳米线共存; 浓度为 16.2%时, 生成纯纳米线; 浓度为 17%和 20%时, 纳米线和囊泡共存; 浓度大于 22.5%时, 生成了单一的囊泡. 造成这一现象的原因是, 两性聚合物在水中的溶解性随其浓度而改变, 从而导致稳定聚集体形貌的变化. 另外, 当固定聚集体浓度, 改变 PHPMA 链长时, 也可以观察到从球形胶束向纳米线和向囊泡的转变.



4 聚集体的性质和应用

研究由聚合反应直接制备的纳米材料的性质和应用的工作还很少. 在紫外光照射下, 光致变色化合物 SP 可以开环生成 ME 结构. 颜色由 SP 的无色转变为 ME 的红色. 在可见光照射下, 或在黑暗处, 又会从 ME 转变回 SP, 所以反应(4)是一个可逆反应. ME 结构在紫外光照射下, 会发射 620 nm 的荧光; 但是 SP 结构无荧光. 这一常见的光致变色材料, 可用作光纪录、光/电开关和光开关.



研究这一光致变色化合物在聚合物和聚集体中的性质是一件十分有意义的工作. 为此, 我们制备了含 SP 的甲基丙烯酸酯, 并与 4VP 共聚, 得到了大分子链转移剂 P(4VP-co-SPMA)-SC(S)SC₁₂H₂₅. 进而在甲醇中, 由 AIBN 引发苯乙烯进行 RAFT 分散聚合, 调节配比和反应条件, 得到了 $d = 200\sim 430$ nm 的囊泡.

囊泡膜表面含有光致变色基元 SP 则具有光致变色性能. 图 10 的平衡反应式显示了嵌段共聚物

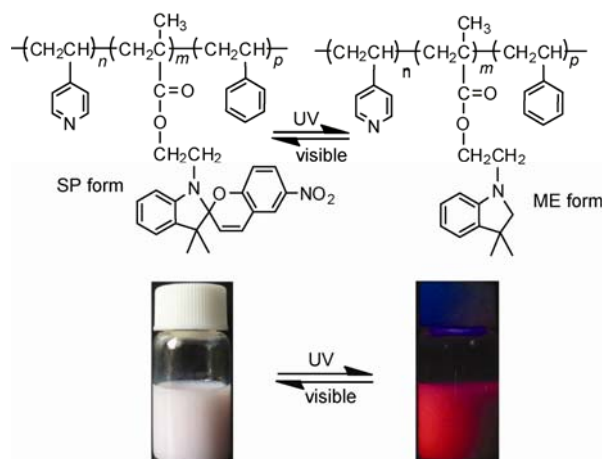


图 10 囊泡溶液(6 mg/mL)在紫外光(365 nm) 和可见光交替照射下的反应和溶液的颜色变化^[34]

P(4VP-co-SPMA)-b-PS 在可见光和紫外光照射下结构式的变化. 图 10 的下图为在紫外光和可见光照射下, 囊泡溶液颜色的变化, 在紫外光照射下显示红色乳液, 可见光照射下为乳白色. 这与相应小分子观察到的现象是一致的. 在囊泡膜上的螺吡喃环显示出更好的发光性能和更高的稳定性. 在相同条件下, 用紫外光照射后, 分别测定嵌段共聚物和由其组成的囊泡的荧光谱. 结果显示, 囊泡的荧光强度要比相应共聚物的大 1.5 倍. 通常, 螺吡喃环在紫外光照射下不稳定, 会发生光降解. 当其键接在囊泡上, 其光稳定性大为提高. 例如, 用可见光和紫外光交替照射相同浓度的囊泡和聚合物溶液, 测定 610 nm 处的荧光, 经过 3600 s 的紫外光照射后, 聚合物的荧光强度只有原来的 70%, 而囊泡溶液的荧光强度为原来的 98%, 说明在囊泡上的螺吡喃环十分稳定. 这可能是由于在囊泡膜上, P(4VP-co-SPMA)链规整排列, 限制了 P4VP 链的运动, 从而减少了双分子降解反应^[33].

5 展望

关于从聚合反应直接制备聚合物纳米材料的工作研究较少, 虽然取得了一些成果, 但仍存在许多问题. 例如, 虽然乳液聚合方法是制备纳米材料的一个很好的方法, 但到目前为止, 采用此方法制备出来的形貌有限, 有关形貌的形成机理也不清楚, 导致无法控制生成物的形貌. 如何制备单一形貌也是一个问

题. 根据经典的乳液聚合机理, 单体分布在胶束、溶液和单体液滴中, 而聚合反应发生在胶束内. 单体聚合必定导致胶束体积增加, 按照自组装相转变原理, 这将引起从胶束向其他形貌的转变. 遗憾的是, 至今尚未有关于观察到这一现象的报道.

以下问题也有待进一步研究. 采用分散聚合方法虽然制备了各种不同形貌的纳米材料, 也发现了一些用自组装方法不能制备的形貌, 但这仅限于用苯乙烯等个别单体, 从其他单体制备纳米材料则需要进一步研究. 聚合反应速率是形貌转变的一个决定性因素, 但聚合反应速率与生成形貌的关系目前

还没有系统研究过; 聚合反应诱导自组装和再组织过程中, 单体转化率通常低于 50%, 确切的原因尚不清楚; 如何用分散聚合方法制备一些有实用价值的形貌, 以及如何控制和重复已发现的形貌都是值得深入研究的课题.

采用聚合反应诱导自组装和再组织可以制备一定量的聚集体, 为研究它们的性质和应用奠定了一定基础. 但是, 目前这方面的研究工作非常少. 另外, 探索纳米材料在信息纪录、催化、化妆品开发等工业上的应用, 以及用作功能材料都是十分有意义的研究工作.

致谢 本工作得到国家自然科学基金 (50673086 和 50633010) 的资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Lim YB, Moon KS, Lee M. Rod-coil block molecules: Their aqueous self-assembly and biomaterials applications. *Chem Commun*, 2008, 18: 2909–2918
- 2 Axthelm F, Casse O, Koppenol WH, Nauser T, Meier W, Palivan CG. Antioxidant nanoreactor based on superoxide dismutase encapsulated in superoxide-permeable vesicles. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 8211–8217
- 3 Park C, Lim J, Yun M, Kim C. Photoinduced release of guest molecules by supramolecular transformation of self-assembled aggregates derived from dendrons. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2959–2963
- 4 Shum HC, Kim JW, Weitz DA. Microfluidic fabrication of monodisperse biocompatible and biodegradable polymersomes with controlled permeability. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 9543–9549
- 5 Tang X, Pan CY. Double hydrophilic block copolymers PEO-*b*-PGA: Synthesis, application as potential drug carrier and drug release via pH-sensitive linkage. *J Biomed Mater Res A*, 2008, 82: 428–438
- 6 Boissé S, Rieger J, Belal K, Di-Cicco A, Beaunier P, Li MH, Charleux B. Amphiphilic block copolymer nano-fibers via RAFT-mediated polymerization in aqueous dispersed system. *Chem Commun*, 2010, 46: 1950–1952
- 7 于新红, 韩艳春. 双刚性共轭嵌段共聚物体系的自组装. *中国科学: 化学*, 2011, 41: 250–260
- 8 邹鹏, 潘才元. 反应性形嵌段共聚物的合成和自组装. *高分子学报*, 2007, 10: 974–978
- 9 Zhang L, Eisenberg A. Multiple morphologies and characteristics of “crew-cut” micelle-like aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) diblock copolymers in aqueous solutions. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 3168–3181
- 10 Delaittre G, Nicolas J, Lefay C, Save M, Charleux B. Surfactant-free synthesis of amphiphilic diblock copolymer nanoparticles via nitroxide-mediated emulsion polymerization. *Chem Commun*, 2005, 614–616
- 11 Delaittre G, Nicolas J, Lefay C, Save M, Charleux B. Aqueous suspension of amphiphilic diblock copolymer nanoparticles prepared *in situ* from a water-soluble poly(sodium acrylate) alkoxyamine macroinitiator. *Soft Matter*, 2006, 2: 223–231
- 12 Brusseau S, D’Agosto F, Magnet S, Couvreur L, Chamignon C, Charleux B. Nitroxide-mediated copolymerization of methacrylic acid and sodium 4-styrenesulfonate in water solution and one-pot synthesis of amphiphilic block copolymer nanoparticles. *Macromolecules*, 2011, 44: 5590–5598
- 13 Rieger J, Zhang W, Stoffelbach F, Charleux B. Surfactant-free RAFT emulsion polymerization using poly(*N,N*-dimethylacrylamide) trithiocarbonate macromolecular chain transfer agents. *Macromolecules*, 2010, 43: 6302–6310
- 14 Delaittre G, Dire C, Rieger J, Putaux JL, Charleux B. Formation of polymer vesicles by simultaneous chain growth and self-assembly of amphiphilic block copolymers. *Chem Commun*, 2009, 2887–2889
- 15 Zou P, Pan CY. Multiple vesicle morphologies formed from reactive H-shaped block copolymers. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 763–771
- 16 Ji W, Yan J, Chen E, Li Z, Liang D. *In situ* and online monitoring polymerization-induced micellization. *Macromolecules*, 2008, 41: 4914–4919

- 17 Zheng GH, Pan CY. Reversible addition-fragmentation transfer polymerization in nanosized micelles formed *in situ*. *Macromolecules*, 2006, 39: 95–102
- 18 Wang XR, Hall JE, Warren S, Krom J, Magistrelli JM, Rackaitis M, Bohm GGA. Synthesis, characterization, and application of novel polymeric nanoparticles. *Macromolecules*, 2007, 40: 499–508
- 19 Yamauchi K, Hasegawa H, Hashimoto T, Tanaka H, Motokawa R, Koizumi S. Direct observation of polymerization-reaction-induced molecular self-assembling process: *In-situ* and real-time SANS measurements during living anionic polymerization of polyisoprene-*block*-polystyrene. *Macromolecules*, 2006, 39: 4531–4539
- 20 Zheng GH, Zheng Q, Pan CY. One-pot synthesis of micelles with a cross-linked poly(acrylic acid) core. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 216–223
- 21 Zheng Q, Zheng GH, Pan CY. Preparation of nano-sized poly(ethylene oxide) star microgels via reversible addition-fragmentation transfer polymerization in selective solvents. *Polym Int*, 2006, 55: 1114–1123
- 22 Wan WM, Pan CY. Atom transfer radical dispersion polymerization in an ethanol/water mixture. *Macromolecules*, 2007, 40: 8897–8905
- 23 Zhang L, Eisenberg A. Formation of crew-cut aggregates of various morphologies from amphiphilic block copolymers in solution. *Polym Adv Technol*, 1998, 9: 677–699
- 24 Wan WM, Sun XL, Pan CY. Morphology transition in RAFT polymerization for formation of vesicular morphologies in one pot. *Macromolecules*, 2009, 42: 4950–4952
- 25 Wan WM, Hong CY, Pan CY. One-pot synthesis of nanomaterials via RAFT polymerization induced self-assembly and morphology transition. *Chem Commun*, 2009, 5883–5885
- 26 Wan WM, Sun XL, Pan CY. Formation of vesicular morphologies via polymerization induced self-assembly and re-organization. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 399–404
- 27 Wan WM, Pan CY. One-pot synthesis of polymeric nanomaterials via RAFT dispersion polymerization induced self-assembly and re-organization. *Polym Chem*, 2010, 1: 1475–1484
- 28 Wan WM, Pan CY. Formation of polymeric yolk/shell nanomaterial by polymerization-induced self-assembly and reorganization. *Macromolecules*, 2010, 43: 2672–2675
- 29 Huang CQ, Pan CY. Direct preparation of vesicles from one-pot RAFT dispersion polymerization. *Polymer*, 2010, 51: 5115–5121
- 30 Cai WM, Wan WM, Hong CY, Huang CQ, Pan CY. Morphology transitions in RAFT polymerization. *Soft Matter*, 2010, 6: 5554–5561
- 31 He WD, Sun XL, Wan WM, Pan CY. Multiple morphologies of PAA-*b*-PSt assemblies throughout RAFT dispersion polymerization of styrene with PAA Macro-CTA. *Macromolecules*, 2011, 44: 3358–3365
- 32 Li Y, Armes SP. RAFT synthesis of sterically stabilized methacrylic nanolatexes and vesicles by aqueous dispersion polymerization. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1–6
- 33 Sugihara S, Blanazs A, Armes SP, Ryan AJ, Lewis AL. Aqueous dispersion polymerization: a new paradigm for *in situ* block copolymer self-assembly in concentrated solution. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15707–15713
- 34 Huang CQ, Wang Y, Hong CY, Pan CY. Spiropyran-based polymeric vesicles: Preparation and photochromic properties. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 1174–1179

Direct preparation of various morphologies of polymeric aggregates by controlled polymerization

SUN Miao, HONG ChunYan, PAN CaiYuan^{*}

Department of Polymer Science and Engineering, CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

^{*}Corresponding author (email: pcy@ustc.edu.cn)

Abstract: This article reviews the preparation of various morphologies of the polymeric aggregates in the dispersion or emulsion polymerization with macro-initiator (or transfer agent) as stabilizer. The polymerization-induced self-assembling and reorganization are responsible for the formation of various morphologies. Generally, the controlled/living polymerizations including living anionic polymerizations and controlled radical polymerizations are applied in the preparations. During the polymerization, the block copolymers are formed. With gradual increase of the second block in the copolymers, the phase is separated, then forms spherical micelles with the second blocks as core and macro initiator as shell. Further increase of the polymer chains will result in the transform of the morphologies from the spherical micelles to other morphologies. The various morphologies formed in several polymerization systems are described, the possible mechanism of morphologies formation are proposed and the questions and further developments orientation in this areas are presented in this paper.

Keywords: aggregates, living polymerization, dispersion polymerization, emulsion polymerization, morphology