

梯度共聚物研究进展

郑超 黄海瑛* 何天白*

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘要 梯度共聚物是一类新型的聚合物,其具有与嵌段共聚物相似的丰富性质,但是合成相对简便,更易于大规模生产进而实现产业化,因此备受关注。本文从梯度共聚物的定义与结构特点、合成与表征、自组装行为、性质及应用等几个方面综述梯度共聚物当前研究现状,展望其发展方向。

关键词 梯度共聚物,嵌段共聚物,自组装,共聚合

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)11-1237-11

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.40006

伴随着各种新聚合方法的出现,尤其是近20年来活性自由基聚合突飞猛进的发展,各种具有多层次复杂结构的聚合物应运而生^[1-2]。除了聚合物拓扑结构的设计外,最为获益的莫过于制备形形色色的共聚物,因为将不同性质的物质共聚到一起可以克服均聚物性质单一的缺点,从而实现丰富与调节聚合物性质的目的。嵌段共聚物作为一类最典型的代表已经被广泛且深入研究,并且在许多方面都体现出有趣的性质与潜在应用价值。然而,由于生产成本的原因,并没有太多的产品真正实现产业化走向大众。从物理化学性质角度比较,梯度共聚物与嵌段共聚物性质相似,然而从合成制备的角度考虑,梯度共聚物可以通过“一锅法”合成得到,因而成本更低,可能作为嵌段共聚物的替代品应用到实际产品中。由于梯度共聚物的研究起步相对较晚,研究体系也相对较少,因此梯度共聚物还不广为人知,对其性质也缺乏统一的认识。基于此,本文从梯度共聚物的合成到自组装性质以及一些潜在应用做了一些总结与介绍,希望能为梯度共聚物的基础研究与应用探索提供一些有益的启发与借鉴。

1 梯度共聚物的定义与结构特点

梯度共聚物^[3-4]是一类线形聚合物,如图1所示,其与无规共聚物和嵌段共聚物相比具有相同的拓扑结构,但是链内组成分布却截然不同。无规共聚物的两组分在整个链内是随机分布的,而嵌段共聚物两组分在链内则有明显分界点。梯度共聚物则处于这两个极端之间,其链内的组成呈梯度分布,但是却没有一个两组分的明显分界点,即组分B的含量从链的一端向另一端逐渐递减,相反组分A的含量逐渐递增,使得链内组成从B占主导向A占主导逐渐过渡。用数学语言来区别其组成分布函数的话,无规共聚物的分布函数近似常数,嵌段共聚物的组成分布函数是一个取值为0和1阶梯函数,而一般的梯度共聚物组成分布则是取值为0到1之间的一个连续且单调的任意函数。

梯度共聚物研究的雏形可以追溯到上世纪60年代的一些专利^[5]以及80年代 Hashimoto^[6-8]和 Gronski^[9-11]等的研究中。他们在通过活性阴离子聚合制备含有共轭烯烃的嵌段共聚物时,将一段组成渐变的链段引入到了嵌段共聚物纯的A组分与纯的B组分中间,当时将这种聚合物称之为渐变嵌段共聚物(tapered block copolymer)。然而由于合成方法以及认识的限制,那时的研究体系还仅限于苯乙烯与少数几个共轭烯烃,如丁二烯以及异戊二烯等,这些梯度共聚物早期的研究更多的是将其作为一种改

2014-01-06 收稿,2014-02-19 修回,2014-03-28 接受

国家自然科学基金资助项目(21074135,21274148,21104079)

通讯联系人:何天白,研究员; Tel:0431-85262123; Fax:0431-85262126; E-mail:tbhe@ciac.ac.cn; 研究方向:高分子的软物质行为

通讯联系人:黄海瑛,副研究员; Tel:0431-85262875; Fax:0431-85262126; E-mail:hyhuang@ciac.ac.cn; 研究方向:高分子自组装

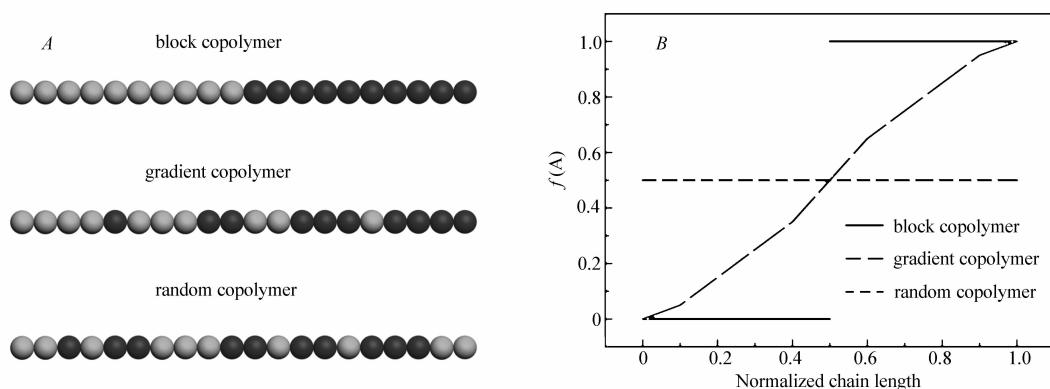


图 1 嵌段共聚物、梯度共聚物以及无规共聚物单链组成示意图(A)与链内组分分布函数(B) ($f(A)$ 为 A 组分的瞬时组成分数)

Fig. 1 Schematic representations(A) and distribution functions(B) of composition in block, gradient and random copolymers($f(A)$ represents instantaneous mole fraction of component A)

善嵌段共聚物两组分相容性的方法,进而调节嵌段共聚物相区界面。而且那时的梯度共聚物中组成渐变的链段比例相对较低,仅仅被看作一种改进的两嵌段共聚物或者三嵌段聚合物,很少从梯度结构的角度全面认识其性质的变化,因此人们更习惯称之为递变嵌段共聚物而非梯度共聚物。直至上世纪 90 年代中期^[12],这种链内组成渐变的共聚物才有别于嵌段共聚物,以链内异质性(intramolecular inhomogeneity)的角度提出,并且被冠名以梯度共聚物(gradient copolymers)。近 20 年的研究中,不仅越来越多的梯度共聚物可以合成得到,其在许多方面还体现出与无规共聚物以及嵌段共聚物不同的性质。时至今日,仍然有学者坚持以是否整条聚合物链为梯度链段来区分递变嵌段共聚物和梯度共聚物,如 Epps^[13]以及 Torkelson^[14]等认为梯度共聚物是不含纯 A 或 B 链段的,含有纯 A 或 B 链段的更应该称之为递变嵌段共聚物。实际上这样的区分是缺乏实际操作性的,设想 A 组分的含量从一端的 100% 降到另一端的 0%,必然只有纯 A 链段才能代表 A 组分的含量是 100%。因此,一些研究中并不严格区分递变嵌段共聚物和梯度共聚物的命名,而统一称之为梯度共聚物。其实,这样区分是考虑到当梯度结构在链内比例比较小的时候,其行为与嵌段共聚物相似,因此,梯度结构是否能够明显影响共聚物性质才应当作为判别梯度共聚物的标准。关于命名的争议无疑体现出当前对梯度共聚物的认识相当有限,连续的链内异质性才是各种类型梯度共聚物共有的本质特征,将递变嵌段共聚物从梯度共聚物中分离讨论,局限了梯度共聚物的内涵,无助于理解梯度结构的特性。本着讨论梯度结构的一些共性,本文以下介绍中对其称谓虽然遵循原始文献,但不细致区分梯度共聚物和递变嵌段共聚物。

2 梯度共聚物的合成与表征

考虑到梯度共聚物的结构特征,只有通过连锁聚合才能得到。然而大部分的连锁聚合反应都呈现出快引发、速增长、快终止的特点,使得梯度共聚物不可能通过常规的共聚合反应制备得到,因此合成梯度共聚物必须具备以下两个条件:

其一:一种同时适合两种单体的活性聚合方法。梯度共聚物合成的原理其实是利用了随着聚合反应的进行聚合物链的组成发生漂移(compositional drift)进而产生梯度结构。而在常规共聚合中,快终止的特点决定了活性种的寿命短,因此随着反应的进行,组成漂移更多地是发生在不同分子链之间,即反应不同时期得到的聚合物组成不同。虽然有人称之为链间梯度共聚物^[15],这样的共聚物更确切地说是梯度共混物。只有在活性聚合反应中,没有活性种的终止,才能得到链内的组成漂移形成梯度结构。目前报道中,活性阴离子聚合^[7,10]、活性开环聚合^[16]、以及一些常见的活性自由基聚合方法,如,原子转移自由基聚合(ATRP)^[17-18]、可逆断裂-加成链转移自由基聚合(RAFT)^[19-20]、稳定氮氧自由基调控聚合(NMP)^[21-22]等多种活性聚合方法,均被应用于梯度共聚物的合成。

其二:合适的共聚合条件。这里需要区分两个概念,组成梯度共聚物 (compositional gradient copolymers) 和结构梯度共聚物 (structural gradient copolymers)^[23-24],因为高的组成含量并不等于长的链节长度。图 1 中所示梯度共聚物示意图,更确切地说只能代表组成梯度共聚物,即统计意义上两组分的含量在链内呈梯度分布。如果以 5 个链节单元做统计,图 1 中的梯度共聚物 B 组分含量从 80% 降到了 20%,符合梯度共聚物所定义的特征,然而,如果确如示意图中所示的链节长度,如此短的均聚物链节长度很难体现出单一物质的特性,因此,这样的梯度共聚物更多地表现为无规共聚物的性质。结构梯度共聚物,严格意义上是指某组分的链节长度从一端向另一端由长向短地变化。例如,对于竞聚率均小于 1 的两种单体而言,通过目前广泛采用的间歇聚合方式得到的梯度共聚物只是组成上的梯度,在这种情况下,要想制备结构梯度共聚物,就需要保证聚合反应过程中单体组成要一直保持其中某一种组分含量非常高^[23-24]。因此,只有熟悉两种单体的共聚合参数,如竞聚率等,才能有效制定共聚方案,通过反应单体组成的调节,得到真正结构意义上的梯度共聚物。

按共聚合反应的实施方式,可将制备方法分为自发梯度 (spontaneous gradient) 和强制梯度 (forced gradient) 两类^[17]。自发梯度一般是通过间歇聚合 (batch polymerization) 反应制备,即一次性将两种反应单体加入反应器中。当共聚合反应不是理想共聚也没有恒比点时,因为不同的单体的反应活性不同,所以单体的组成会随着反应的进行而变化。根据 Lweis-Mayo 方程可知,聚合物的瞬时组成也会随着单体组成的变化而变化,因而,随着反应的进行,在一根链内自发形成组成逐渐变化的梯度结构。这种聚合方式虽然简单,然而弊端也是明显的。其一,对于有恒比点的共聚合反应,当单体组成在恒比点附近时,可能会由于接近恒比共聚而导致梯度聚合失败;其二,间歇共聚反应虽然能够得到组成上的梯度共聚物,但是受初始组成的限制,其不能在一个较广的范围内调节链节长度(初始含量低很难得到长链节,而初始含量高不能得到短链节),一般情况下是很难得到结构上的梯度共聚物。因此,为了更好地调节梯度结构,更多采用强制梯度的方式。强制梯度一般是通过半间歇方式加料反应 (semi-batch polymerization),即其中一种单体一次性加入,而另一种反应单体或者一定比例混合的两种单体在后续的反应中以一定的方式加入到反应器中。这种强制梯度的方式能够在更广的范围以更灵活的方式调控单体组成,因而更易得到真正意义上具有梯度结构的共聚物。更有研究者建立了聚合动力学模型,通过程序在聚合过程中实时监控反应器中单体组成,自动地实时调节两种单体的进样量,进而定制不同的梯度结构^[25]。

梯度共聚物的表征比其它线形共聚物要更加复杂,其复杂性至少体现在以下两个层次上,其一,理论描述上缺乏简洁的表征参数来唯一地描述某一特定梯度共聚物;其二,对链内瞬时组成实时在线检测分析的困难。不同于嵌段共聚物,当两组分成分固定时,只需要知道 A 嵌段和 B 嵌段分别的相对分子质量即可唯一地表征某一特定聚合物。或者说只需要一个总的相对分子质量以及两组分的比例即可确定一个嵌段共聚物甚至一个无规共聚物。虽然可以通过凝胶渗透色谱 (GPC) 和核磁共振 (NMR) 获悉聚合物总的相对分子质量和两组分比例,但是,这些对于梯度共聚物来讲是远远不够的,相同的相对分子质量和组成比例,可以代表着许多不同组分分布的梯度共聚物。在没有一个或几个简洁的参数来唯一表征某一梯度共聚物的前提下,只有获得详细的组分在链内的组成分布函数,才能唯一确定一个梯度共聚物。然而,实践操作上的复杂性使得梯度共聚物链内组成分布函数很多时候无法获得。显然,要得到梯度共聚物链内的组成分布函数,需要知道不同时间聚合物链的瞬时组成,然而,这样的信息目前还很难甚至不可能通过对聚合物直接表征获得。对于间歇式聚合即自发梯度而言,可以根据气相色谱检测转化率随时间的变化,然后用差分替代微分的思想去反推聚合物链的瞬时组成^[26],由于不可能无限短时间地连续取样,这样的组成严格意义上讲也只是某一段的平均组成而非真正意义上的瞬时组成。然而,在强制梯度聚合中,尤其当第二单体不是以恒定速率加入时,体系共聚合动力学模型的建立和转化率的计算更加复杂,严格意义上的瞬时组成更是无法获得。因此,当前研究者对梯度共聚物的表征只能退而求其次,通过检测聚合物链内某组分的累计组成以及某一定时间间隔内一段链节中的平均组成^[27],通过其呈现单调递增或单调递减来证明梯度结构的形成。

3 梯度共聚物自组装行为

虽然表征上的困难给梯度共聚物的研究增加了复杂性,但丝毫没有影响研究人员对其自组装行为的兴趣。研究表明梯度共聚物和嵌段共聚物相似,无论是在本体还是溶液中均呈现出了复杂的自组装行为,而且由于链内梯度结构的存在,使得梯度共聚物在自组装方面还呈现出区别于嵌段共聚物的一些特性。

3.1 梯度共聚物本体自组装

梯度结构的引入对于本体自组装的影响大致可从相行为和相结构两方面总结。在相行为上,相比于嵌段共聚物而言,梯度共聚物相分离程度更弱或者更不易发生相分离。我们知道,在嵌段共聚物体系中,微相分离的驱动力受两组分的相容性和链节长度的影响,因此,一般用 Flory-Huggins 参数 χ 与聚合度 N 的乘积来描述其微相分离程度。对于嵌段共聚物而言,当 χN 小于 10.495 时为无序相,只有 χN 超过这个临界值时,才有可能形成各种有序结构,然而, Lefebvre 和 Shull 通过自洽平均场的计算得出,对于整根链完全渐变的线性梯度共聚物而言,这个无序-有序转变临界值为 29.25^[28],而且从图 2 还可以看到,梯度结构的比例越大,发生无序-有序相分离时 χN 值越大(图 2 中 C_0 为计算模型中梯度共聚物组成分布函数中的一个调控参数, C_0 越大代表着组成变化的过渡区域就越小^[29])。这说明同样的情况下只有在更低的温度或者更长的链节,才能在梯度共聚物体系观察到微相分离行为。事实上, Hashimoto 等的实验呈现出了类似的结论,他们在聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯这样一个强相分离体系中,通过在两个纯组分的中间引入一段梯度成分,成功地改善了两组分的相容性,进而在这样一个递变嵌段共聚物体系降低了体系的有序-无序相转变温度^[6-7]。在苯乙烯/异戊二烯^[13]、苯乙烯/甲基丙烯酸正丁酯^[30] 梯度共聚物体系中,相比于相应的嵌段共聚物体系,也同样观察到了梯度结构的存在导致体系有序-无序转变温度的降低。除此之外,由于梯度结构的引入,层状相在相图中的区域更广,换句话说,即梯度共聚物更容易形成层状相。对于嵌段共聚物体系,当且仅当是对称嵌段共聚物,即 $f=0.5$ 时(f 代表某一组分的摩尔分数),体系发生无序-有序转变才会直接从无序相转变为层状相,而当体系不对称时,体系的无序-有序转变,一般是从无序相转变为其他结构的有序相,要形成层状相的话体系还必须经历其他类型的有

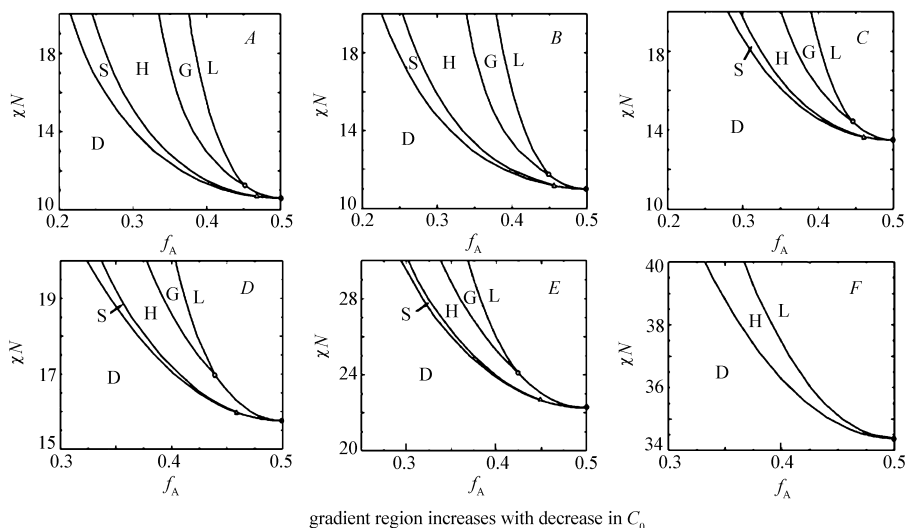


图2 不同梯度链段比例的梯度共聚物熔体相图(A) $C_0 = 10$, (B) $C_0 = 5$, (C) $C_0 = 2$, (D) $C_0 = 1.5$, (E) $C_0 = 1$, (F) $C_0 = 0.7$ (C_0 为计算模型中梯度共聚物组成分布函数中的一个调控参数, C_0 越大代表着组成变化的过渡区域就越小,根据原图重新排列)^[29]

Fig. 2 Phase diagrams of gradient copolymer melts with different lengths in gradient region (A) $C_0 = 10$, (B) $C_0 = 5$, (C) $C_0 = 2$, (D) $C_0 = 1.5$, (E) $C_0 = 1$, (F) $C_0 = 0.7$ (C_0 is a controlling parameter and larger C_0 represents shorter length of transitional region. Rearrangement of the original figure)^[29]

序-有序转变。然而 Aksimentieva 等通过 Landau-Ginzburg model 研究梯度共聚物时发现,对于线性梯度共聚物而言,不管体系组成为多少,无序-有序转变的时候体系都会经历直接从无序相到层状相的转变^[31]。Jiang 等^[29]用多嵌段共聚物为模型拟合梯度共聚物,通过自洽平均场计算,同样发现了线性梯度共聚物体系的有序相只有层状相一种形式。不仅模拟上,实验中梯度共聚物体系观察到的更多的也是层状相^[13,32-33]。当组成固定时,形成层状相需要更大的 χN 值,即需要更大的相分离程度,而前面大量的实验又证明,梯度共聚物相对于嵌段共聚物不易发生相分离,为什么偏偏又更容易形成层状相呢?观察嵌段共聚物的相图不难得知,同样的 χN 值,对称性越好聚合物越容易形成层状相。由此说明,梯度结构不仅减弱了共聚物微相分离的驱动力,同时还等效改变了体系的对称性。对于非对称体系(即 $f \neq 0.5$),梯度链段可以改善两相区即分散相与连续相的相容性^[6,10],实际上是对分散相起到了类似“增容”的作用,变相增加了分散相的等效体积分数,进而使得体系更加对称,因此梯度共聚物体系更加容易形成层状相。从图 2 可以发现,梯度共聚物在组成极其不对称的情况下,当改变梯度分布函数进而调节梯度链段在整个链中的比例时,随着梯度链段比例的增加,一些在对称性非常低的情况下才能存在的有序相如球状相、面心立方堆积以及双连续相区域会从相图中变窄甚至消失^[29,31]。这些结果进一步证实了梯度链段在梯度共聚物相行为中不仅能降低微相分离驱动力,同时还起到改变聚合物组分对称性的作用。

除了相行为,在相结构上梯度共聚物微相分离形成的结构也与嵌段共聚物有明显区别,大致可从相区和相界面两部分讨论。对于嵌段共聚物微相分离而言,两个相区之间有比较清晰明显的界面,而且界面厚度比较窄约 2 nm。而对于梯度共聚物而言,由于在链内并没有一个两组分明确的分界点,因此,自组装形成微区时,两相区也没有一个明显清晰的界面,而是一个厚度相对较宽的弥散层作为两相区的间隔,这个相对较宽的界面层也是由两种组分混合组成。因此,如图 3 中所示,Hashimoto 等用两种模型来描述梯度共聚物的相结构,当纯 A 组分和纯 B 组分较多时,混合组成只形成界面层,此结构称之为“domain-boundary-mixing”,而如果整个链段没有明显太长的纯 A 组分或者纯 B 组分,这样形成 A 相区或者 B 相区时,相区内的组分也不是唯一的,而是两种组分混合组成,只是组分 A 或 B 占主导而已,被称之为“mixing-in-domain”^[7]。由于相区是由两种组分混合组成,因此,两相区的差异性减小,电子显微镜观察时也能发现两相区衬度减弱。实验上由于梯度共聚物研究相对较少,人们对梯度结构对于微相分离结构的影响也认识有限。实际上由于混合成分的存在,这个时候实验上是很难具体区分混合组分是在相区内还是属于界面层的,只有当某一组分占主导,且到一定程度时才能大致确定其为相区。当然这样的区分对于计算机模拟来讲相对容易了很多,Lefebvre 等^[28]通过自洽平均场的计算研究了梯度共聚物层状相周期长度与体系不相容性(χN)的关系,发现二者成指数关系,标度律为 1/6。Tito 等^[34]同样通过自洽平均场计算和标度分析也得到层状相周期长度与体系不相容性的类似关系,并且发现当体系不相容性逐渐增加时,层状相界面组成分布曲线从正弦曲线逐渐变得尖锐,形成锯齿形曲线。由于梯度结构对相结构影响的研究相对有限,因此要想真正从合成上调节梯度共聚物链结构,进而实现对相结构的调控还需要大量的研究。

3.2 梯度共聚物溶液自组装

关于梯度共聚物的溶液自组装行为研究则更加有限,大部分主要集中在其胶束化行为。一般认为,梯度共聚物相比于嵌段共聚物在选择性溶剂中的溶解性更好,因此,在同样的组分及组成下,梯度共聚物的临界胶束浓度(CMC)更高^[35-38],然而在一些体系也有例外^[39]。实验证明,共聚物的组成是影响胶

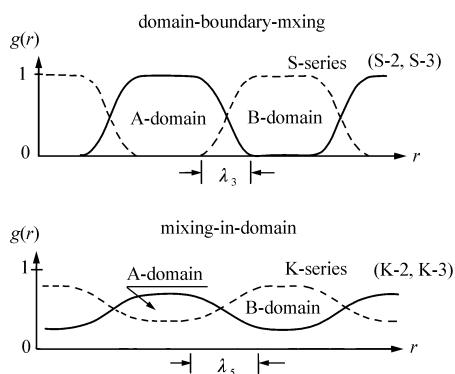


图 3 “domain-boundary-mixing”和“mixing-in-domain”两种模型下的归一化链节密度空间分布示意图(根据原图重新排列)^[7]

Fig. 3 Schematic representation of “domain-boundary-mixing” and “mixing-in-domain” models on spatial distribution of a reduced segmental density $g(r)$ (rearrangement of the original figure).^[7]

束化临界点的关键因素,大部分相关研究均将温敏性的单体共聚到聚合物中,通过调节温敏单体的比例进而实现对临界胶束温度(CMT)的调节^[40-47]。然而,由于不同体系单体组成含量不同,梯度结构对其影响无从分析。因此,Loo 课题组^[36-37]合成了一系列组成含量相同,但是链内分布不同即不同梯度强度共聚物,通过研究强调了在组成相同的情况下,梯度强度对胶束化临界点的影响,并认为其是主要因素。其结果可以从分子结构的角度理解,因为梯度强度越大,梯度区间的比例就越小,其性质也就越接近嵌段共聚物,所以越容易形成胶束(表现为 CMC 降低或者 LCST 体系 CMT 的降低等等)。

除了胶束化行为,梯度共聚物体系中还报道了一些其它类型的结构转变。东京大学 Okabe 等^[45-47]在甲氧基乙基乙烯基醚和乙氧基乙基乙烯基醚这样一个温敏性共聚物体系中,发现在升温诱导胶束形成后,继续升高温度,梯度共聚物胶束能够发生尺寸变化,而相应的嵌段共聚物胶束则不能,他们称之为卷曲效应(“reel in” effect)。在这个过程中,梯度共聚物胶束壳层链段不断塌缩到胶束核中,因此虽然整体尺寸较小,但是胶束核的尺寸是增大的。类似的结构转变除了在一个含有温敏单元的体系中被报道过之外,在甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯的梯度共聚物^[48]体系中也观察到,只不过对于这样一个聚电解质体系,相应的尺寸变化是由于 pH 值的变化引起的。然而,由于研究体系有限以及体系与溶剂存在特殊相互作用,这类结构转变的普适性还未得到广泛认同。非常值得注意的是,嵌段共聚物体系常见的“平头”胶束(crew-cut micelle),如柱状胶束、囊泡以及它们之间的形貌转变,在梯度共聚物胶束体系却鲜有报道^[39]。因此 Beginn^[3]在综述中介绍相关内容时认为,“平头”胶束能否存在于梯度共聚物胶束体系难以确定,而且,目前关于梯度共聚物在溶液中的结构形成仍然缺乏一个统一的认识。

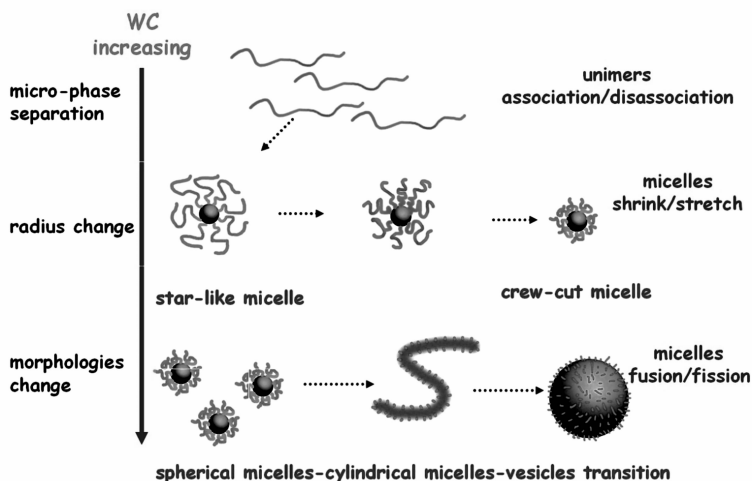


图 4 苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯梯度共聚物胶束在丙酮和水共混溶剂中结构转变“相图”^[20]

Fig. 4 “Phase diagram” of structural transitions of St/MMA gradient copolymer micelle in acetone-water mixture^[20]

本课题组以苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯梯度共聚物为模型^[20],通过混合溶剂的策略发现,即使在没有特殊相互作用的体系里,溶剂性质的改变也可以导致类似于卷曲效应的尺寸变化。除此之外,在该体系中还连续观察到了胶束化、尺寸变化以及鲜有报道的形貌转变这 3 种类型的结构转变,进而总结出图 4 中所示梯度共聚物胶束体系中可能存在的一个结构形成与转变的“相图”。在进一步的研究中^[49],结合梯度共聚物链内连续异质性的本质与胶束的核壳模型,从核壳界面的角度分析了梯度共聚物胶束与嵌段共聚物胶束的区别,发现梯度共聚物胶束的界面并非像嵌段共聚物胶束一样固定不变,而是如图 5 中所示的一个可以随着环境变化而移动的响应性界面。随着溶剂组成或者温度的改变,梯度共聚物胶束界面的组成与位置都会发生变化,进而使得核壳链段的比例也随之变化,同时伴随着不同类型的胶束结构转变。这样的特性使得梯度共聚物胶束比嵌段共聚物胶束对外界环境更加敏感,因此,在同等条件下,即使嵌段共聚物胶束不具备温敏性,梯度共聚物胶束也可能呈现出温敏性,大大拓宽了温敏性聚合物的范畴。不可否认的是,这些实验结果和结论均是在有限的实验体系中获得的,其普适性仍然需要在大量的体系中进一步验证。

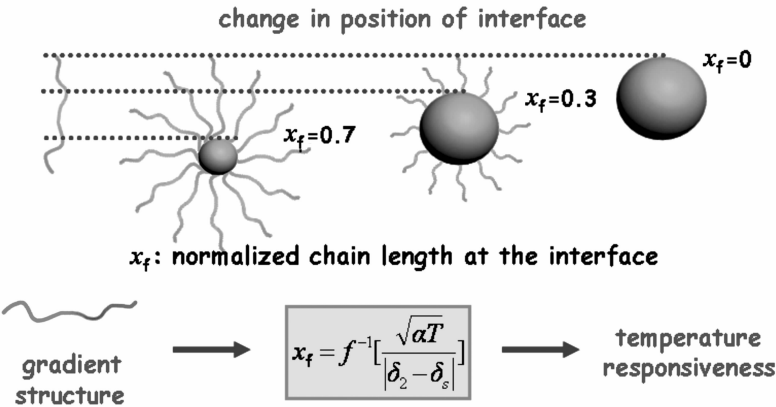


图 5 梯度共聚物胶束响应性界面示意图(根据原图重新排列)^[49]

Fig. 5 Schematic illustration of responsive interface of gradient copolymer micelles(rearrangement of the original figure)^[49]

4 梯度共聚物的性质及应用

除了自组装性质外,梯度共聚物的其它一些具有潜在应用价值的性质,如界面活性和玻璃化转变温度等,也有一些相关的研究,但是由于研究体系有限,并没有作为市场化的材料广泛应用,以下仅作一些示例性介绍。

Shull 等^[50-51]从理论和实验上研究了梯度共聚物的界面活性,在苯乙烯/丙烯酸共聚物体系中,梯度共聚物界面改性的效果要优于相应的嵌段共聚物。因此,梯度共聚物在聚合物共混过程中作为增容剂(compatibilizer)也有不错的表现,如苯乙烯/对羟基苯乙烯梯度共聚物在聚苯乙烯/聚己内酯共混体系有不错的增容效果^[52],苯乙烯/甲基丙烯酸正丁酯的梯度共聚物在聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸正丁酯共混体系也被观察到具有相似的效果^[53],苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯的梯度共聚物也被用于聚氯乙烯/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物^[54]以及聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯^[53,55]聚合物合金的增容和改性。

梯度共聚物的玻璃化转变温度也是关注的一个热点^[56-59],当两种聚合物的玻璃化温度差别较大时,如图 6 中的苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物体系,嵌段共聚物体系一般呈现出两个独立的玻璃化转变温度,分别对应着两种组分均聚物的玻璃化转变温度,而无规共聚物则呈现出一个介于两者之间的一个玻璃化转变温度。对于梯度共聚物而言,虽然玻璃化转变温度也介于两个均聚物玻璃化转变温度之间,但是这个转变的温度区间非常宽,甚至达到两个均聚物玻璃化转变温度差别的 80%。研究表明,梯度共聚物玻璃化转变区间的宽度取决于两个因素^[59]:1)两种均聚物玻璃化转变温度的差距;2)梯度共聚物中两种组分的相分离强度。这样具有较宽的玻璃化转变温度区间的物质是非常适合用于设计振动阻尼与

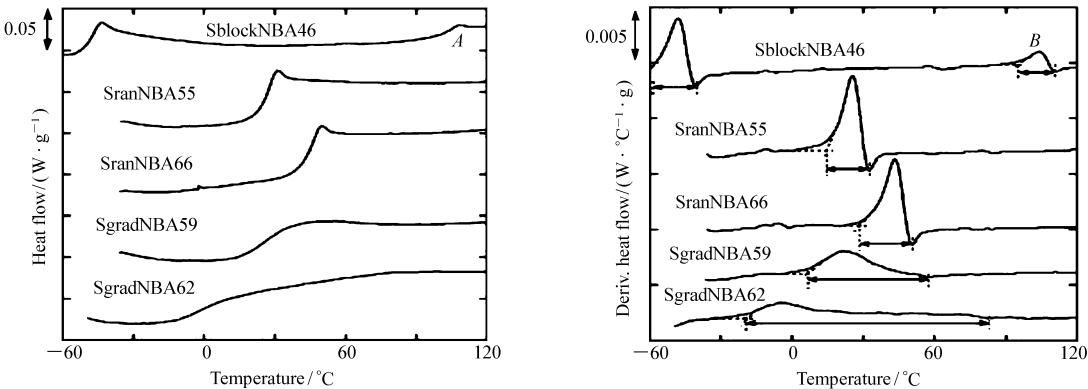


图 6 苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物差示扫描热分析升温曲线(A)及其微分图谱(B)^[59]

Fig. 6 DSC heating curves(A) and derivatives(B) of styrene/n-butyl acrylate copolymers^[59]

声学阻尼方面的材料,因此梯度共聚物在抗振、隔音材料领域具有广泛应用前景^[58]。

上述具有较宽的玻璃化转变温度区间的聚合物,实际上意味着它们可以在一个较广的温度范围内实现不同程度的松弛,Luo等^[60]借鉴热塑性弹性体聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯三嵌段共聚物的链结构,合成了V形的苯乙烯/丙烯酸丁酯/苯乙烯梯度共聚物,研究了其在0~140℃之间呈现出的多级力学松弛行为,证明由玻璃化转变温度相差悬殊的组分形成的V形梯度共聚物可作为具有多重形状记忆的智能材料。该研究中的V形梯度共聚物同时还提示我们,根据实际应用设计梯度共聚物链结构时,并不一定都是如前面定义中介绍的单调递变的梯度,梯度共聚物的链结构设计具有丰富的可调控性。

5 结束语与展望

梯度共聚物作为一类新型的聚合物,兼具了均聚物的合成便利性以及共聚物的性质多样可调性,将来必然能在人们的生活中扮演重要角色。然而纵观当前研究,无疑处于起步阶段,要想真正将其应用于各个领域,从基础研究的角度考虑至少还需要从以下几个方面努力。

其一,发展适用性广的活性聚合方法,同时拓展对共聚合原理的认识,以便制备更多种类的梯度共聚物。因为不同的体系呈现出截然不同的共聚合特征,熟悉体系共聚合反应动力学是成功制备梯度共聚物的必要条件。而目前由于共聚合原理的限制,对于一些体系我们目前还只能合成其嵌段共聚物,但是却不能得到其梯度共聚物。

其二,发展新的表征方法,为认识梯度共聚物物理性质提供便捷。鉴于目前梯度共聚物表征的困难,一方面需要探索一些新的表征手段,诸如结合反应动力学做一些计算机模拟等等,另一方面,或许从结构分析的角度,需要寻找一个新的特征量,能够易于表征且能够反映梯度共聚物的结构特征。

其三,积极探索梯度共聚物与其它共聚物的共性与特性。梯度结构所赋予共聚物的特性究竟在分子凝聚态物理各个领域有什么样的影响还远远没被认识清楚,这需要融入凝聚态物理的知识,同时也会赋予相关领域以新的认识。另外,共性研究的意义在于,可以知道在哪些领域梯度共聚物能够完全替代嵌段共聚物,从而向实际应用迈进一步。

参 考 文 献

- [1] Matyjaszewski K. Architecturally Complex Polymers with Controlled Heterogeneity[J]. *Science*, 2011, **333**(6046):1104-1105.
- [2] Badi N, Chan-Seng D, Lutz J F. Microstructure Control: An Underestimated Parameter in Recent Polymer Design[J]. *Macromol Chem Phys*, 2013, **214**(2):135-142.
- [3] Beginn U. Gradient Copolymers[J]. *Colloid Polym Sci*, 2008, **286**(13):1465-1474.
- [4] Zaremski M Y, Kalugin D I, Golubev V B. Gradient Copolymers: Synthesis, Structure, and Properties[J]. *Polym Sci Ser A*, 2009, **51**(1):103-122.
- [5] Geoffrey H, Ralph M. Block Polymers of Monovinyl Aromatic Hydrocarbons and Conjugated Dienes: US 3265765 A[P], 1966-08-09.
- [6] Hashimoto T, Tsukahara Y, Kawai H. Structure and Properties of Tapered Block Polymers of Styrene and Isoprene. 2. Dynamic Mechanical Responses and Their Structural Interpretations[J]. *Polym J*, 1983, **15**(10):699-711.
- [7] Hashimoto T, Tsukahara Y, Tachi K, et al. Structure and Properties of Tapered Block Polymers. 4. Domain-Boundary Mixing and Mixing-in-Domain Effects on Microdomain Morphology and Linear Dynamic Mechanical Response [J]. *Macromolecules*, 1983, **16**(4):648-657.
- [8] Tsukahara Y, Nakamura N, Hashimoto T, et al. Structure and Properties of Tapered Block Polymers of Styrene and Isoprene [J]. *Polym J*, 1980, **12**(7):455-466.
- [9] Annighofer F, Gronski W. Block Copolymers with Broad Interphase-Determination of Morphological Parameters and Interphase Width by Electron-Microscopy and Small-Angle X-Ray-Scattering[J]. *Makromol Chem*, 1984, **185**(10):2213-2231.
- [10] Annighofer F, Gronski W. Blockpolymers of Styrene and Isoprene with Variable Interphase-Morphology and Dynamic Viscoelastic Behavior[J]. *Colloid Polym Sci*, 1983, **261**(1):15-25.
- [11] Annighofer F, Gronski W. Block Co-Polymers with Highly Oriented Lamellar Morphology[J]. *Makromol Chem-Rapid*, 1983, **4**(3):123-127.

- [12] Greszta D, Matyjaszewski K. Gradient Copolymers—A New Class of Materials[J]. *Abstr Pap Am Chem S*, 1996, **211**:85-Poly.
- [13] Singh N, Tureau M S, Epps T H. Manipulating Ordering Transitions in Interfacially Modified Block Copolymers[J]. *Soft Matter*, 2009, **5**(23):4757-4762.
- [14] Mok M M, Pujari S, Burghardt W R, et al. Microphase Separation and Shear Alignment of Gradient Copolymers: Melt Rheology and Small-Angle X-Ray Scattering Analysis[J]. *Macromolecules*, 2008, **41**(15):5818-5829.
- [15] SU Hui, WEI Xia, ZHANG Xinya, et al. The Latest Progress in Gradient Copolymer[J]. *Paint Coat Ind*, 2011, **41**(6):74-79(in Chinese).
苏慧, 魏霞, 张心亚, 等. 梯度共聚物的最新进展[J]. *涂料工业*, 2011, **41**(6):74-79.
- [16] Dettmer C M, Gray M K, Torkelson J M, et al. Synthesis and Functionalization of ROMP-based Gradient Copolymers of 5-Substituted Norbornenes[J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(15):5504-5512.
- [17] Matyjaszewski K, Ziegler M J, Arehart S V, et al. Gradient Copolymers by Atom Transfer Radical Copolymerization[J]. *J Phys Org Chem*, 2000, **13**(12):775-786.
- [18] Lee S B, Russell A J, Matyjaszewski K. ATRP Synthesis of Amphiphilic Random, Gradient, and Block Copolymers of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate and *n*-Butyl Methacrylate in Aqueous Media[J]. *Biomacromolecules*, 2003, **4**(5):1386-1393.
- [19] Sun X Y, Luo Y W, Wang R, et al. Semibatch RAFT Polymerization for Producing ST/BA Copolymers with Controlled Gradient Composition Profiles[J]. *AIChE J*, 2008, **54**(4):1073-1087.
- [20] Zheng C, Huang H Y, He T B. Micellization of St/MMA Gradient Copolymers: A General Picture of Structural Transitions in Gradient Copolymer Micelles[J]. *Macromol Rapid Comm*, 2013, **34**(20):1654-1661.
- [21] Farcet C, Charleux B. Nitroxide-mediated Miniemulsion Polymerization of *N*-Butyl Acrylate: Synthesis of Controlled Homopolymers and Gradient Copolymers with Styrene[J]. *Macromol Symp*, 2002, **182**:249-260.
- [22] Gray M K, Zhou H Y, Nguyen S T, et al. Synthesis and Glass Transition Behavior of High Molecular Weight Styrene/4-Acetoxystyrene and Styrene/4-Hydroxystyrene Gradient Copolymers Made *via* Nitroxide-mediated Controlled radical Polymerization[J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(15):5586-5595.
- [23] Wang L, Broadbelt L J. Factors Affecting the Formation of the Monomer Sequence along Styrene/Methyl Methacrylate Gradient Copolymer Chains[J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(21):8118-8128.
- [24] Wang L, Broadbelt L J. Explicit Sequence of Styrene/Methyl Methacrylate Gradient Copolymers Synthesized by Forced Gradient Copolymerization with Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization[J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(20):7961-7968.
- [25] Zhao Y, Luo Y W, Ye C H, et al. Model-Based Design and Synthesis of Gradient MMA/tBMA Copolymers by Computer-Programmed Semibatch Atom Transfer Radical Copolymerization[J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2009, **47**(1):69-79.
- [26] Min K, Li M, Matyjaszewski K. Preparation of Gradient Copolymers via ATRP Using A Simultaneous Reverse and Normal Initiation Process. I. Spontaneous Gradient[J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2005, **43**(16):3616-3622.
- [27] Min K, Oh J K, Matyjaszewski K. Preparation of Gradient Copolymers *via* ATRP in Miniemulsion. II. Forced Gradient[J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2007, **45**(8):1413-1423.
- [28] Lefebvre M D, de la Cruz M O, Shull K R. Phase Segregation in Gradient Copolymer Melts[J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(3):1118-1123.
- [29] Jiang R, Jin Q H, Li B H, et al. Phase Behavior of Gradient Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2008, **41**(14):5457-5465.
- [30] Mok M M, Ellison C J, Torkelson J M. Effect of Gradient Sequencing on Copolymer Order-Disorder Transitions: Phase Behavior of Styrene/*n*-Butyl Acrylate Block and Gradient Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(15):6220-6226.
- [31] Aksimentiev A, Holyst R. Phase Behavior of Gradient Copolymers[J]. *J Chem Phys*, 1999, **111**(5):2329-2339.
- [32] Jouenne S, Gonzalez-Leon J A, Ruzette A V, et al. Styrene/Butadiene Gradient Block Copolymers: Molecular and Mesoscopic Structures[J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(7):2432-2442.
- [33] Hadjioannou P, Floudas G, Pispas S, et al. Microphase Separation in Normal and Inverse Tapered Block Copolymers of Polystyrene and Polyisoprene. I. Phase State[J]. *Macromolecules*, 2001, **34**(3):650-657.
- [34] Tito N B, Milner S T, Lipson J E G. Self-Assembly of Lamellar Microphases in Linear Gradient Copolymer Melts[J]. *Macromolecules*, 2010, **43**(24):10612-10620.
- [35] Ribaut T, Oberdisse J, Annighofer B, et al. Solubility and Self-Assembly of Amphiphilic Gradient and Block Copolymers in Supercritical CO₂[J]. *J Phys Chem B*, 2011, **115**(5):836-843.
- [36] Gallow K C, Jhon Y K, Genzer J, et al. Influence of Gradient Strength and Composition Profile on the Onset of The Cloud Point Transition in Hydroxyethyl Methacrylate/Dimethylaminoethyl Methacrylate Gradient Copolymers[J]. *Polymer*, 2012, **53**(5):1131-1137.

- [37] Gallow K C, Jhon Y K, Tang W, *et al.* Cloud Point Suppression in Dilute Solutions of Model Gradient Copolymers with Prespecified Composition Profiles[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 2011, **49**(9):629-637.
- [38] Sandoval R W, Williams D E, Kim J, *et al.* Critical Micelle Concentrations of Block and Gradient Copolymers in Homopolymer: Effects of Sequence Distribution, Composition, and Molecular Weight[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 2008, **46**(24):2672-2682.
- [39] Hoogenboom R, Thijs H M L, Wouters D, *et al.* Solvent Responsive Micelles Based on Block and Gradient Copoly(2-oxazoline)s[J]. *Macromolecules*, 2008, **41**(5):1581-1583.
- [40] Medel S, Garcia J M, Garrido L, *et al.* Thermo- and pH-Responsive Gradient and Block Copolymers Based on 2-(2-Methoxyethoxy) ethyl Methacrylate Synthesized *via* Atom Transfer Radical Polymerization and the Formation of Thermoresponsive Surfaces[J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2011, **49**(3):690-700.
- [41] Huber S, Jordan R. Modulation of The Lower Critical Solution Temperature of 2-Alkyl-2-oxazoline Copolymers[J]. *Colloid Polym Sci*, 2008, **286**(4):395-402.
- [42] Park J S, Kataoka K. Comprehensive and Accurate Control of Thermosensitivity of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s *via* Well-Defined Gradient or Random Copolymerization[J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(10):3599-3609.
- [43] Bonne T B, Ludtke K, Jordan R, *et al.* Effect of Polymer Architecture of Amphiphilic Poly(2-oxazoline) Copolymers on The Aggregation and Aggregate Structure[J]. *Macromol Chem Phys*, 2007, **208**(13):1402-1408.
- [44] Park J S, Kataoka K. Precise Control of Lower Critical Solution Temperature of Thermosensitive Poly(2-isopropyl-2-oxazoline) *via* Gradient Copolymerization with 2-Ethyl-2-oxazoline as A Hydrophilic Comonomer[J]. *Macromolecules*, 2006, **39**(19):6622-6630.
- [45] Okabe S, Seno K, Kanaoka S, *et al.* Micellization Study on Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions by DLS and SANS[J]. *Macromolecules*, 2006, **39**(4):1592-1597.
- [46] Okabe S, Seno K, Kanaoka S, *et al.* Small-Angle Neutron Scattering Study on Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions[J]. *Polymer*, 2006, **47**(21):7572-7579.
- [47] Okabe S, Fuse C, Sugihara S, *et al.* Structural Transition in Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions[J]. *Physica B*, 2006, **385**:756-758.
- [48] Zhao Y, Luo Y W, Li B G, *et al.* pH Responsivity and Micelle Formation of Gradient Copolymers of Methacrylic Acid and Methyl Methacrylate in Aqueous Solution[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(18):11306-11315.
- [49] Zheng C, Huang H Y, He T B. Gradient Structure-Induced Temperature Responsiveness in Styrene/Methyl Methacrylate Gradient Copolymers Micelles[J]. *Macromol Rapid Comm*, 2014, **35**(3):309-316.
- [50] Yuan W, Mok M M, Kim J, *et al.* Behavior of Gradient Copolymers at Liquid/Liquid Interfaces[J]. *Langmuir*, 2010, **26**(5):3261-3267.
- [51] Shull K R. Interfacial Activity of Gradient Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2002, **35**(22):8631-8639.
- [52] Kim J, Zhou H Y, Nguyen S T, *et al.* Synthesis and Application of Styrene/4-Hydroxystyrene Gradient Copolymers Made by Controlled Radical Polymerization: Compatibilization of Immiscible Polymer Blends *via* Hydrogen-Bonding Effects[J]. *Polymer*, 2006, **47**(16):5799-5809.
- [53] Kim J, Gray M K, Zhou H Y, *et al.* Polymer Blend Compatibilization by Gradient Copolymer Addition during Melt Processing: Stabilization of Dispersed Phase to Static Coarsening[J]. *Macromolecules*, 2005, **38**(4):1037-1040.
- [54] WANG Tao, LIU Feng, LUO Ning, *et al.* Application of Styrene/Methyl Methacrylate Gradient Copolymer[J]. *China Synth Rubber Ind*, 2001, **24**(6):328-330(in Chinese).
王涛, 刘峰, 罗宁, 等. 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯梯度共聚物的应用[J]. 合成橡胶工业, 2001, **24**(6):328-330.
- [55] Tao Y, Kim J, Torkelson J M. Achievement of Quasi-Nano Structured Polymer Blends by Solid-State Shear Pulverization and Compatibilization by Gradient Copolymer Addition[J]. *Polymer*, 2006, **47**(19):6773-6781.
- [56] Kim J, Mok M M, Sandoval R W, *et al.* Uniquely Broad Glass Transition Temperatures of Gradient Copolymers Relative to Random and Block Copolymers Containing Repulsive Comonomers[J]. *Macromolecules*, 2006, **39**(18):6152-6160.
- [57] Paris R, De la Fuente J L. Glass Transition Temperature of Allyl Methacrylate-*n*-butyl Acrylate Gradient Copolymers in Dependence on Chemical Composition and Molecular Weight[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 2007, **45**(14):1845-1855.
- [58] Mok M M, Kim J, Torkelson J M. Gradient Copolymers with Broad Glass Transition Temperature Regions: Design of Purely Interphase Compositions for Damping Applications[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 2008, **46**(1):48-58.
- [59] Mok M M, Kim J, Wong C L H, *et al.* Glass Transition Breadths and Composition Profiles of Weakly, Moderately, and Strongly Segregating Gradient Copolymers: Experimental Results and Calculations from Self-Consistent Mean-Field Theory[J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(20):7863-7876.
- [60] Luo Y W, Guo Y L, Gao X, *et al.* A General Approach Towards Thermoplastic Multishape-Memory Polymers *via* Sequence Structure Design[J]. *Adv Mater*, 2013, **25**(5):743-748.

Research Progress in Gradient Copolymers

ZHENG Chao, HUANG Haiying*, HE Tianbai*

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Gradient copolymers are a relatively new kind of polymer, which exhibit various properties similar to block copolymers. Due to the economical large scale synthesis allowed by one-pot preparation, gradient copolymers attract significant attentions. This review summaries the definition and structure of gradient copolymers, and current research on their synthesis, characterization, self-assembly behaviors as well as properties and applications.

Keywords gradient copolymers, block copolymers, self-assembly, copolymerization

《应用化学》2015 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电 话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653 E-mail: yyhx@ciac.ac.cn 网 址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>

Received 2014-01-06; Revised 2014-02-19; Accepted 2014-03-28

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21074135, No. 21274148, No. 21104079)

Corresponding author: HE Tianbai, professor; Tel:0431-85262123; Fax:0431-85262126; E-mail: tbhe@ciac.ac.cn; Research interests: soft matter behaviours of polymers

Co-corresponding author: HUANG Haiying, associate professor; Tel:0431-85262875; Fax:0431-85262126; E-mail: hyhuang@ciac.ac.cn; Research interests: self-assembly of polymers