

# 综 述

## 嵌段聚合物胶束的研究进展

嵇培军 徐 坚 叶美玲\* 施良和

(中国科学院化学所, 分子科学中心, 高分子物理开放实验室, 北京, 100080)

**摘要** 综了近十年来嵌段聚合物在选择性溶剂中形成胶束方面的研究进展。探讨了胶束形成的热力学、动力学、胶束结构的表征方法和流体力学性质。

**关键词** 嵌段聚合物胶束, 热力学, 动力学, 流体力学

在选择性溶剂(对一嵌段为良溶剂同时对另一嵌段为劣溶剂)中, 嵌段聚合物能够发生缔合形成胶束。由溶解性差的嵌段形成胶束的核, 溶解性好的嵌段形成胶束的壳。大多数情况下嵌段共聚物遵循封闭缔合模型形成胶束, 在胶束和溶解的大分子之间存在缔合平衡。胶束为球形, 并且是窄分布的。嵌段共聚物的化学结构、溶剂选择性和温度影响胶束的性质, 如缔合数、胶束分子量、胶束的密度、临界胶束温度(CMT)和临界胶束浓度(CMC)<sup>[1,2]</sup>。

研究嵌段共聚物在选择性溶剂中胶束的形成机理和结构, 对于嵌段共聚物开发作为表面活性剂<sup>[3]</sup>、增容剂<sup>[3,4]</sup>和药物载体<sup>[3,5-11]</sup>; 对于深入了解嵌段共聚物结构和性能关系有着重要的理论和实际意义。

### 1 胶束的形成机理

#### 1.1 胶束形成的热力学

嵌段共聚物的胶束形成和解缔合可以用带有光散射检测器的停流技术来研究<sup>[12]</sup>。将沉淀剂和溶解在良溶剂中的嵌段共聚物快速共混, 嵌段共聚物将发生缔合; 当嵌段共聚物胶束溶液与良溶剂快速共混, 胶束发生解缔合; 当形成胶束或胶束发生解缔合时, 及时测量光散射强度变化。

对于两嵌段或三嵌段的共聚物, 形成胶束的松弛时间需要几十毫秒(ms), 而对于两嵌段共聚物, 胶束解缔合的松弛时间小于仪器检测极限(1ms), 三嵌段共聚物胶束解缔合的松弛时间超过100ms。由于在解缔合过程中嵌段共聚物的两端嵌段必须离开较为粘稠的核区域, 三嵌段共聚物解缔合的松弛时间较长。

Quintana<sup>[13~15]</sup>等利用光散射、凝胶色谱和粘度法研究了聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)-聚苯乙烯(SEBS)分别在正庚烷和4-甲基-2-戊酮两种选择性溶剂中胶束形成的热力学。

对于缔合数较大和CMC较小的胶束体系, 形成胶束的标准吉布斯自由能可以表达为:

$$\Delta G^0 \approx RT \ln(CMC) \quad (1)$$

假定缔合数与温度无关, 根据Gibbs-Helmholtz方程, 胶束的标准自由焓可以表达如下:



**嵇培军** 男, 1966年生于江苏省响水县。1994年毕业于西南石油学院化工系, 获得工学硕士学位。1995年至今攻读博士学位, 从师于中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室施良和研究员, 主要从事嵌段共聚物结构与性能方面的研究。

\* 通讯联系人。

$$\Delta H^0 \approx R \frac{d \ln(CMC)}{dT^{-1}} \quad (2)$$

根据标准自由能和标准自由焓公式(1)和(2),可以得到胶束的标准自由熵,其方程如下:

$$\Delta S^0 \approx \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} \quad (3)$$

在某一个浓度下,测量不同温度下的胶束光强变化,可以得到胶束的  $CMT$ ;在某一温度下,测量不同浓度下的胶束光强变化,可以得到  $CMC$ ,由方程(4)可以得到形成胶束的标准自由焓:

$$\frac{d \ln(CMC)}{dT^{-1}} = \frac{d \ln c}{d(CMT)^{-1}} \quad (4)$$

$$\Delta H \approx R \frac{d \ln c}{d(CMT)^{-1}} \quad (5)$$

由此得到的 SEBS 在正庚烷和 4-甲基-2-戊酮两种选择性溶剂中的热力学参数(表 1 和表 2)。

表 1 50°C 下 SEBS 胶束在正庚烷中的热力学参数

表 2 50°C 下 SEBS 胶束在 4-甲基-2-戊酮中的热力学参数

	SEBS <sup>1</sup>	SEBS <sup>2</sup>		SEBS <sup>1</sup>	SEBS <sup>2</sup>
$\Delta G^0 / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-26.2	-30.3	$\Delta G^0 / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-48	-57
$\Delta H^0 / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-36.8	-41.9	$\Delta H^0 / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-216	-204
$T \Delta S^0 / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-10.6	-11.6	$T \Delta S^0 / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-168	-147

在正庚烷和 4-甲基-2-戊酮中,SEBS<sup>1</sup>和 SEBS<sup>2</sup>的  $\Delta G^0$ 都小于零。分子量越大, $\Delta G^0$ 越小;表明分子链越长,SEBS 胶束越稳定。

在正庚烷中, $\Delta H^0$ 小于零,表明胶束形成过程是放出热量,聚苯乙烯/正庚烷相互作用被聚苯乙烯/聚苯乙烯相互作用和正庚烷/正庚烷相互作用代替。SEBS<sup>2</sup>的  $\Delta H^0$ 小于 SEBS<sup>1</sup>的  $\Delta H^0$ 是由于 SEBS<sup>1</sup>的聚苯乙烯链段长度小于 SEBS<sup>2</sup>的聚苯乙烯链段长度。

SEBS 在 4-甲基-2-戊酮中的  $\Delta H^0$ 小于 SEBS 在正庚烷中的  $\Delta H^0$ ,由于在正庚烷中聚(乙烯/丁二烯)嵌段以环状结构形成胶束的壳,有些聚苯乙烯嵌段一端在核中,另一端伸展在溶液中(在 4-甲基-2-戊酮中不存在这种现象),聚苯乙烯/正庚烷相互作用被聚苯乙烯/聚苯乙烯相互作用和庚烷/庚烷相互作用取代数目较小。

在两种选择性溶剂中  $\Delta S^0$ 都小于零,表明胶束形成过程是有序性增加。虽然 SEBS<sup>1</sup>和 SEBS<sup>2</sup>在正庚烷中的  $T \Delta S^0$ 相近,但是大于 SEBS<sup>1</sup>和 SEBS<sup>2</sup>在 4-甲基-2-戊酮中的  $T \Delta S^0$ 。在正庚烷中聚(乙烯/丁二烯)嵌段在胶束的壳中是环状结构,少数聚苯乙烯嵌段一端在胶束的核中,另一端伸展在溶液中,因此 SEBS 胶束在正庚烷中的有序性要低于在 4-甲基-2-戊酮中的 SEBS 胶束有序性。

## 1.2 胶束形成的动力学

胶束和大分子之间存在动力学平衡(图 1),大分子可以在胶束与大分子、胶束与胶束之间迁移。稳态荧光法和超速离心法可以探测胶束的动力学平衡。

Prochazka 等<sup>[16]</sup>将带有荧光供给体的苯乙烯-氢化聚异戊二烯两嵌段共聚物胶束和带有荧光接收体的苯乙烯-氢化聚异戊二烯两嵌段共聚物胶束溶液混合,胶束之间发生了交换,没有观察到从供给体到接收体之间的量转移。平衡过程非常复杂,大致可分为两个过程:快速过程(分钟级)和慢速过程(小时级),准确值取决于聚苯乙烯核的溶胀能力。

Tian 等<sup>[17]</sup>将两种不同分子量的共聚物胶束混合,用分析超速离心机测量中间沉降系数。当两个不同浓度界面混合均匀时,大分子和胶束之间需要几个小时才能达到平衡。

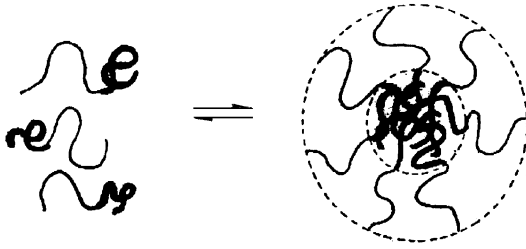


图 1 两嵌段共聚物胶束和大分子的缩合平衡<sup>[6]</sup>

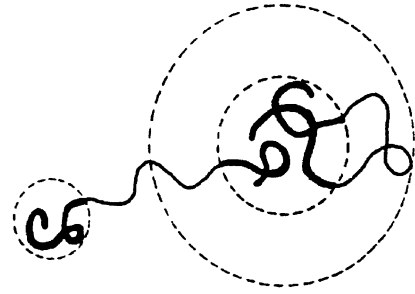


图 2 对中间嵌段共聚物有选择性溶剂中的三嵌段共聚物胶束章鱼模型<sup>[5]</sup>

## 2 胶束的结构和表征方法

### 2.1 胶束的结构

由电镜<sup>[1,18~22]</sup>观察得到的胶束结构为球形,并且是窄分布。小角 X 射线<sup>[23~25]</sup>和中子散射法<sup>[26~32]</sup>证明胶束的核为均匀球形。不同于低分子表面活性剂胶束,嵌段共聚物胶束的核通常是肿胀的。

当溶剂对三嵌段共聚物的中间嵌段有选择性时,三嵌段共聚物胶束有其特殊性,例如庚烷是聚(苯乙烯-氢化异戊二烯-苯乙烯)嵌段共聚物中间嵌段的选择性溶剂,Tuzar<sup>[33]</sup>研究发现 30 个大分子形成胶束,三嵌段共聚物的两端嵌段形成核,中间嵌段在壳中形成环,只有少数大分子选择构象是一端在核中,另一端伸展成触角,形成了章鱼模型(图 2)。章鱼模型解释了三嵌段共聚物在对中间嵌段有选择性的溶剂中形成胶束的特殊性质如高粘度、低浓度下胶束的立体有序和复杂松弛时间光谱等,最近章鱼模型得到了进一步验证<sup>[34~35]</sup>。

### 2.1 胶束的表征

目前研究嵌段共聚物胶束的报道较多,典型的嵌段共聚物和选择性溶剂如表 3 所示。表征嵌段共聚物胶束的方法主要有光散射法<sup>[1,13~15,19~20,36~62]</sup>、凝胶色谱法<sup>[14,42,49,52~63]</sup>、空穴凝胶色谱法<sup>[64]</sup>、正电子湮灭技术<sup>[65~67]</sup>、超速离心沉降法<sup>[17,40,44,67~69]</sup>、电镜法<sup>[18~22,52,62]</sup>、粘度法<sup>[13~15,39~40,53~54]</sup>、荧光法<sup>[16,43,47,70~71]</sup>、NMR<sup>[25~26,72]</sup>、中子散射法和小角 X 光散射<sup>[22~32,73]</sup>。每一方法可以得到胶束的不同信息如表 4 所示。

表 3 典型的嵌段共聚物胶束体系

嵌段共聚物	溶剂(选择性嵌段)
聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯	二甲苯(聚苯乙烯) 丙酮(聚甲基丙烯酸甲酯)
聚苯乙烯-聚异戊二烯	二甲基酰胺(聚苯乙烯) 己烷(聚异戊二烯)
聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯	丁酮(聚苯乙烯)
聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷	癸烷(聚二甲基硅氧烷)
聚苯乙烯-氢化聚异戊二烯	庚烷(氢化聚异戊二烯)
聚苯乙烯-氢化聚异戊二烯-聚苯乙烯	1,4-二氧化杂环/庚烷(聚苯乙烯)
聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烷	水(聚氧乙烷)
聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸	水(聚甲基丙烯酸)

表 4 嵌段共聚物胶束的表征方法

方法	胶束信息
静态光散射(SLS)	胶束的重均分子量和回旋半径
动态光散射(DLS)	核半径和微晶格结构
小角 X 射散(SAXS)	胶束的重均分子量和回旋半径
中子散射(NS)	胶束的重均分子量和回旋半径
电镜(TEM)	胶束大小和形态
凝胶色谱(SEC)	胶束动力学平衡
停流法	胶束形成和解结合的松弛时间
稳态荧光法	胶束动力学平衡的能量变化
核磁共振法(NMR)	胶束的动力学
粘度法	胶束的流体力学

实验证明嵌段共聚物胶束有如下规律。

(1) 嵌段共聚物的嵌段数目增加, 缔合数下降。对于两嵌段或三嵌段的共聚物胶束, 缔合数通常为几十, 甚至几百; 对于多嵌段共聚物胶束, 缔合数小于 10, 甚至可能形成单分子胶束。

(2) 对于给定嵌段共聚物, 随着分子量增加或可溶嵌段重量分数下降, 缔合数增加。

(3) 对于给定嵌段共聚物, 对不溶性嵌段的溶解能力增加, 例如增加温度或增加良溶剂比例, 缔合数下降。

### 3 流体力学性质

通常情况下, 嵌段共聚物胶束的形成不仅伴随着热力学的变化, 而且由于胶束结构收缩导致胶束粘度下降。这个特性非常实用, 例如降低温度导致聚苯乙烯-氢化聚异戊二烯共聚物在矿物油中形成胶束, 溶液粘度降低 5 倍, 因此可以将这种类型共聚物开发成为粘度改进剂。

在稀溶液中共聚物胶束具有球形粒子的流体力学特性。(1) 流体力学半径与回旋半径之比与理论预测值 1.3 相接近。(2)  $\frac{D_c}{D_0} = 1 + K_D \times \phi$ 。和  $D_c$  分别为无限稀释时的平移扩散系数和胶束浓度为  $C$  时的平移扩散系数,  $\phi$  为体积分数,  $K_D$  为常数。假定胶束为球形粒子, 实验结果与理论值相一致<sup>[74]</sup>。

不同于低分子表面活性剂, 嵌段共聚物胶束在亚浓溶液中并没有形成棒状或层状结构, 而是在稀溶液一样保持球形和相同的缔合数。在稀溶液中线型聚合物粘度和扩散系数随浓度变化较小; 而嵌段共聚物胶束的粘度和扩散系数随浓度变化可达 10%, 浓度继续增加, 由于形成了微晶格, 零剪切粘度剧增, 两者关系如图 3a 所示。

在亚浓溶液区域中, 对中间嵌段为核的三嵌段共聚物胶束具有显著不同的流体力学特性。由于胶束的触角相互吸引, 稀溶液和亚浓溶液之间的交叉浓度明显小于封闭缔合模型的交叉浓度(图 3b), 胶束仍然保持核壳结构和大小, 因此这种胶束可以用来提高溶液的粘度。

### 4 结束语

不同于低分子表面活性剂胶束, 嵌段共聚物在选择性溶剂中形成的胶束有其特殊性质。嵌段共聚物胶束模型还不能准确预测胶束的一系列特征参数, 计算机模拟技术将有助于人们进一步了解胶束的结构和性质关系。嵌段共聚物胶束将在药业、农业和生态等行业得到应用。

### 5 参考文献

1 Ma Y H, Cao T, Webber S E. *Macromolecules*, 1998, 31:1773

2 Gallot G, Gallot Y, Sedlacek J. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195:781

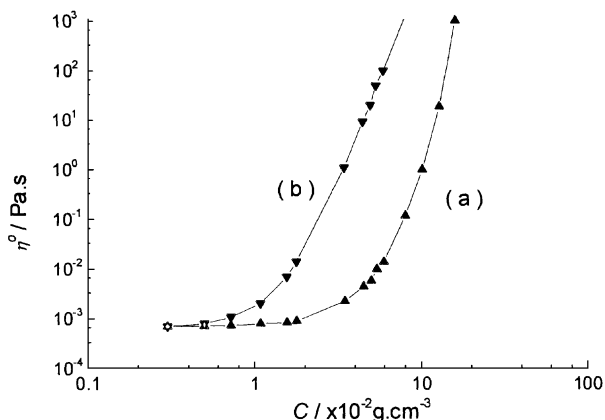


图 3 25°C 下 PS-hPB-PS 胶束的零剪切粘度的依赖性  
(a) 对 PS 选择性溶剂为 1,4-二氧六环/正庚烷  
(b) 选择性溶剂对 hPB 为正庚烷<sup>[8]</sup>

- 3 Tuzar Z·Iranian J Polym Sci Tech,1995,41(1):34
- 4 Xu R,Winnik M A·Macromolecules,1991,24:87
- 5 Kataoka K·J Macromol Sci·Pure Appl Chem,1994,A31:1759
- 6 Piskin E,Kaitian X,Denkbas E B,et al·J Biomater Sci Polym,1995,7:359
- 7 Scholz C,Iijima M,Nagaski Y,et al·Macromolecules,1995,28:7295
- 8 Gref R,Minamitake Y,Peracchia M T,et al·Science,1994,263:1600
- 9 Kwon G S,Kataoka K·Adv Drug Delivery Rev,1995,16:295
- 10 Cammas S,Kataoka K·Macromol Chem Phys,1995,196:1899
- 11 La S B,Okano T,Kataoka K·J Pharm Sci,1996,85:85
- 12 Bednar B,Edwards K,Almgren M,et al·Makromol Chem·Rapid Commun,1988,9:785
- 13 Quintana J R,Janez M D,Katime I·Polymer,1996,37(16):3531
- 14 Quintana J R,Villacampa M,Katime I·Polym Inter,1995,36:325
- 15 Quintana J R,Villacampa M,Katime I·Polymer,1998,36(11):325
- 16 Prochazka K,Bednar B,Mukhtar E,et al·J Phys Chem,1991,55:4563
- 17 Tian M,Qin A,Ramiredy C,et al·Langmuir,1993,9:1741
- 18 Tuzar Z,Stepanek P,Konak C,et al·J Coll Inter Sci,1985,105(2):372
- 19 Prochazka K,Mandak T,Bednar B,et al·J Liq Chromatogra,1990,13(9):1765
- 20 Meiners J C,Ritzi A Q,Mlynek J,et al·Macromolecules,1997,30:4945
- 21 Topp M D C,Dijkstra P J,Talsma H,et al·Macromolecules,1997,30:8518
- 22 Price C,Woods D·Eur Polym J,1973,9:827
- 23 Bluhm T L,Whitmore M D·Can J Chem,1985,63:249
- 24 Mochrie S G,Mayes A M,Sandy A R,et al·Physical Review Letters,1997,78(7):17
- 25 Legrand D G·J Polym Sci:Polym Symp,1978,63:155
- 26 Kriz J,Masar B,Plestil J,et al·Macromolecules 1998,31:41
- 27 Tuzar Z,Kratochvil P·J Coll Inter Sci,1976,6:201
- 28 Meconnell G A,Lin M Y,Gast A P·Macromolecules,1995,28:6754
- 29 Ramzi A,Prager M,Richter D·Macromolecules,1997,30:7171
- 30 Hamley I W,Fairclough J P A,Ryan A J,et al·Macromolecules,1998,31:1188
- 31 Liu Y C,Chen S,Huang J S·Macromolecules,1998,31:2236
- 32 Moffit M,Yu Y S,Nguyen D,et al·Macromolecules,1998,31:2190
- 33 Tuzar Z,Konak C,Stepanek P,et al·Polymer,1990,31:2118
- 34 Rodrigues K,Mattice W L·Langmuir,1992,8:456
- 35 Yuan X F,Masters J·Polymer,1997,38(2):339
- 36 Honda C,Hasegawa Y,Hirunuma R·Macromolecules,1994,27:7660
- 37 Viduna D,Limpouchova Z,Prochazka K·Macromolecules,1997,30:7263
- 38 Konak C,Hemstedt M,Bansil R·Macromolecules,1997,30:4342
- 39 Pitsikalis M,Hadjichristidis N·Macromolecules,1996,29:179
- 40 Munk P,Qin A,Tian M,et al·J Appl Polym Sci:Appl Polym Symp,1993,52:45
- 41 Benmouna M,Benoit H,Khaldi S,et al·Macromolecules,1996,29:8101
- 42 Bedels A D,Arafeh R M,Zhou Y,et al·J Chem Soc Faraday Trans,1993,89(8):1235
- 43 Liu G J,Smith C K,Hu N X,et al·Macromolecules,1996,29:220
- 44 Prochdzka K,Glockner G,Hoff M,et al·Makromol Chem,1984,185:1187
- 45 Zhou Z K,Chu B,Peiffer D G·Langmuir,1995,11:1956
- 46 Liu T B,Zhou Z,Wu C H,et al·Macromolecules,1997,30:7624
- 47 Underhill R S,Ding J F,Birrs V I,et al·Macromolecules,1997,30:8298
- 48 Iyama K,Nose T·Polymer,1998,39(3):651

- 49 Villacampa M, Quintane J R, Salazar R, et al. *Macromolecules*, 1995, 28:1025
- 50 Bu L J, Yuan G X, Li B L, et al. *J Functional Polym*, 1994, 7(3):247
- 51 Canham P A, Lally T P, Price C, et al. *J Chem Soc Faraday*, 1980, 76:1857
- 52 Pitsikalis M, Woodward J, Mays J W. *Macromolecules*, 1997, 30:5364
- 53 Wang Q G, Price C, Booth C. *Chem Soc Faraday Trans*, 1992, 88(10):1437
- 54 Price C. *Pure Appl Chem*, 1983, 55(10):1563
- 55 Bu L J, Yuan G X, Li B L, et al. *J Functional Polym*, 1994, 7(3):239
- 56 Xu R L, Hu Y Z, Winnik M A. *J Chromatogra*, 1991, 547:434
- 57 Prochazka K, Mandak T, Kocirik M, et al. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1990, 86:1103
- 58 Xu R L, Hu Y Z, Winnik M A, et al. *Langmuir*, 1991, 7:831
- 59 Desjardins A, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1991, 24:5779
- 60 Prochazka K, Bednar B, Tuzar Z, et al. *J Liq Chromatogra*, 1989, 12(6):1023
- 61 Creutz S, Stam J V, Schryver F C D, et al. *Macromolecules*, 1998, 31:681
- 62 Spacek P, Kubin M. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30:143
- 63 Ji P J, Xu J, Wu J S, et al. *China Synthetic Rubber Industry*, 1998, 21(1):53
- 64 Ji P J, Xu J, Wu J S, et al. *China Synthetic Rubber Industry*, 1998, 21(4):224
- 65 熊兴民, 杨巨华, 叶美玲等. *物理化学学报*, 1995, 11(6):541
- 66 熊兴民, 杨巨华, 叶美玲等. *科学通报*, 1994, 39(23):2133
- 67 Yang R J, Ye M L, Shi L H, et al. *Chin J Polym Sci*, 1992, 10(1):55
- 68 杨荣杰, 施良和, 李玄. *科学通报*, 1994, 34:828
- 69 杨荣杰, 李玄, 叶美玲等. *高分子学报*, 1991, 5:572
- 70 Martin T J, Webber S E. *Macromolecules*, 1995, 28:8845
- 71 Schillen K, Yekta A, Ni S R, et al. *Macromolecules*, 1998, 31:210
- 72 Heatley F, Begum A. *Makromol Chem*, 1977, 178:1205
- 73 Brown D S, Dawkins J V, Farnell A S, et al. *Eur Polym J*, 1987, 23(6):463
- 74 Konak C, Tuzar Z, Stepanek P, et al. *Prog Coll Polym Sci*, 1985, 71:15

## Advanced Development of Block Copolymer Micelle

Ji Peijun, Xu Jian, Ye Meiling, Shi Lianghe

(*Polymer Physics Laboratory, Molecular Science Center, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

**Summary** Advanced development of block copolymer micelles was reviewed since early 1980's in this paper. The kinetics, dynamics, structure and hydronamic behaviour of micelle formation were dicussed.

**Key words** Block copolymer micelle, Kinitic, Dynamics, Hydronamics