

双亲性无规共聚物 P(VM-*cσ*-AMPS) 的 自组装及其性能

郑俊超, 徐晶, 冯建, 宾思远, 白绘宇, 刘晓亚
(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 和苯乙烯类光敏单体 7-(4-乙烯基苄氧基)-4-甲基香豆素 (VM) 为共聚单体, 采用自由基聚合法制备了光敏性双亲共聚物 P(VM-*cσ*-AMPS)。P(VM-*cσ*-AMPS) 在溶剂水中自组装胶束化, 用原子力显微镜 (AFM) 表征了自组装胶体粒子的形态、粒径及其分布。紫外光照使胶体粒子中香豆素基元发生光二聚反应, 用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 跟踪其光二聚交联过程, 用光学显微镜考察了胶体粒子的乳化性能。结果表明: 胶体粒子具有较好的紫外吸收性能和较好的乳化性能。该胶束制备工艺简单, 条件温和, 避免了溶剂的使用。

关键词: 双亲性; 无规共聚物; 自组装; 光敏性; 乳化性能

中图分类号: TQ1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-9357(2011)03-0268-06

Self assembly and Properties of Amphiphilic Random Copolymer P(VM-*cσ*-AMPS)

ZHENG Jur chao, XU Jing, FENG Jian, BIN Siyuan, BAI Hu'yu, LIU Xiao-ya
(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: A photosensitive amphiphilic random copolymer P(VM-*cσ*-AMPS) was synthesized from 2-acrylamid-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) and photosensitive monomer 7-(4-vinylbenzyloxy)-4-methyl coumarin (VM) by free radical copolymerization. P(VM-*cσ*-AMPS) self-assembled into colloid particles in the aqueous solution. The morphologies, sizes, and size distributions of the colloid particles were characterized by atomic force microscopy (AFM). The coumarin groups in the P(VM-*cσ*-AMPS) colloidal particles could be photodimerized and its photodimerization process was monitored using UV-Vis spectroscopy. Eventually, the P(VM-*cσ*-AMPS) colloidal particles were used as particulate emulsifiers to stabilize the toluene *in* water emulsions, observed by optical microscope. Results showed that the colloid particles possessed good UV absorption and emulsification properties. Preparation technology of self-assembled colloidal particles was simple and mild, avoiding the use of organic solvents.

Key words: amphiphilic; random copolymer; self assembly; photosensitivity; emulsification

双亲性聚合物的自组装及其应用研究已成为近年来的研究热点之一, 它可以在一定条件下自组装形成形态各异的聚集体, 在分子器件、光电器件、微反应器、仿生自组装和生物医学等领域有着极其重要的潜在应用前景^[1-5]。双亲性共聚物的自组装研究主要集中在结构特殊的嵌段、接枝共聚物和交替共聚物^[6-10]。Eisenberg 等^[11]对嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 进行溶液自组装, 探究了高分子链结构、自组装环境等对共聚物自组

收稿日期: 2011-03-28

基金项目: 江南大学自主科研计划项目基金 (JUSRP21112)

作者简介: 郑俊超 (1990), 男, 浙江衢州人, 本科生。E-mail: zjc641231885@126.com

通讯联系人: 刘晓亚, E-mail: lxy@jiangnan.edu.cn; lxyjiangnan@126.com

装胶束化行为的影响, 系统阐述了双亲聚合物的自组装机理。Yang 等^[10]研究了交替共聚物的自组装及其乳化性能。而关于合成简单, 能形成多种形态的无规共聚物的组装行为及其组装机理也时有报道^[9, 12-13]。

随着组装机理的不断完善, 高分子组装体的应用研究也日趋受到关注。近年来, 将纳米胶束体系应用到固体颗粒乳化剂中的研究备受界面化学领域学者的重视。Armes^[14]等报道了嵌段共聚物(PEO-*b*-PGMA-*b*-PDEA)自组装胶束的表面活性及乳化性能研究, 开创了自组装胶体粒子在乳化领域的应用。刘晓亚课题组将无规共聚物 P(St-*alt*-MA n)-*co*-P(VM-*alt*-MA n) 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)-H₂O 中自组装胶束化, 并系统研究了盐浓度对其乳化性能的影响^[15]。目前关于用作乳化的胶束粒子多数是在有机溶剂-水中组装获得, 鲜见无规共聚物在水中的胶束化行为及其乳化性能的研究报道, 聚合物如能在水中直接形成胶束, 不需要有机溶剂作为良溶剂, 那么形成的纯水性体系的胶束, 作为乳化剂使用更加现实可靠。

本文以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 巯基乙胺(AET)为链转移剂, 选用 4-甲基-7-对乙炔基苯亚甲氧基香豆素(VM)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)两种单体为原料, 控制投料比, 通过自由基聚合制备无规共聚物 P(VM-*co*-AMPS)。将制得的聚合物在水中自组装获得纳米胶束粒子, 该胶束具有良好的紫外吸收能力和乳化性能, 可以作为乳化剂使用。

1 实验部分

1.1 试剂

AIBN: 化学纯, 日本和光公司, 经乙醇重结晶提纯后使用; AMPS、AET 均为分析纯, 阿拉丁试剂公司; 甲苯、丙酮、DMF 均为分析纯, 中国医药集团上海试剂公司; 7-羟基-4-甲基香豆素按照文献^[16]自制, 苯乙烯类光敏单体 7-(4-乙炔基苯氧基)-4-甲基香豆素按照文献^[17]自制。

1.2 共聚物的合成、胶束的制备及乳化过程

取 AMPS 7.8 g (37.5 mmol) 和 VM 3.6 g (12.5 mmol) 溶于 15 mL DMF, 搅拌通 N₂, 15 min 后加入 AET 0.34 g (3 mmol) 和 AIBN 0.16 g (1 mmol), 再通 N₂ 15 min, 然后密封瓶口, 转入 70 °C 油浴中, 反应 8 h 后取杯底物在丙酮中沉淀后用水溶解, 透析后冷冻干燥得到纯净的无规共聚物 P(VM-*co*-AMPS)。

将聚合物 P(VM-*co*-AMPS) 5 mg, 溶于 100 mL 水中, 搅拌 1 h 后得到质量浓度为 0.05 mg/mL 的胶束溶液。取该胶束溶液 5 mL, 加入甲苯 5 mL, 在高速分散器下均质化, 转速为 8 000 r/min, 均质时间为 2 min, 制得乳液。具体过程如图 1 所示。

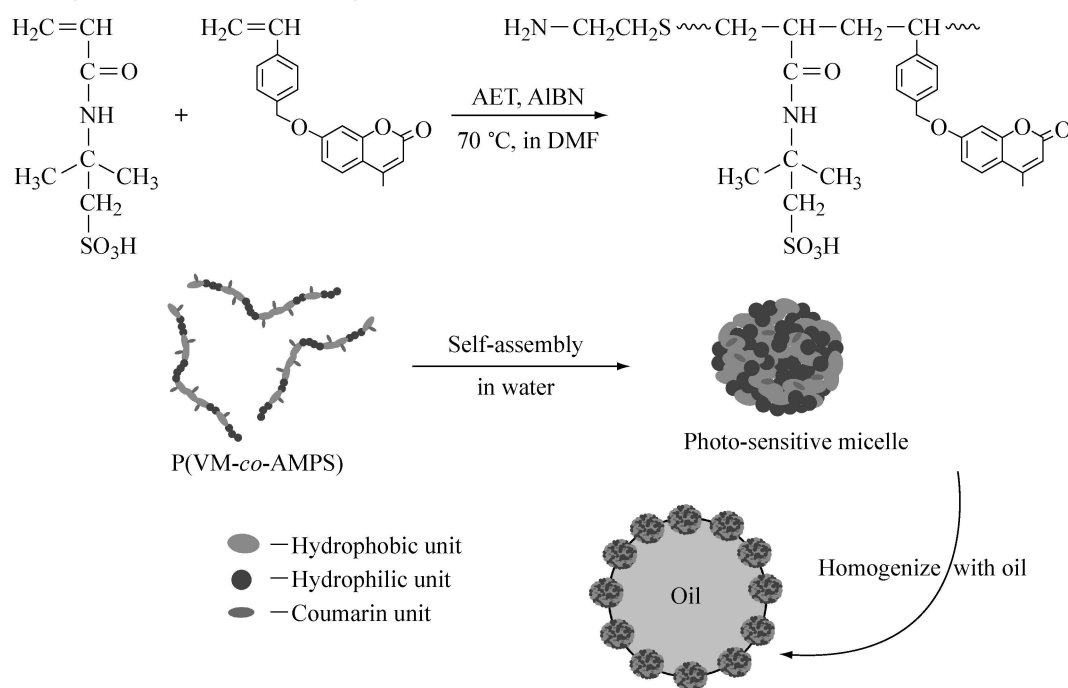


图 1 共聚物 P(VM-*co*-AMPS) 的合成、自组装及乳化过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of synthesis, self assembly and emulsification of P(VM-*co*-AMPS)

1.3 共聚物 P(VM-co-AMPS) 的结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征 用 2000-104 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 加拿大 FTLA 公司) 确定 P(VM-co-AMPS) 的特征基团; 用 Bruker-DMX500 型核磁共振仪 ($^1\text{H-NMR}$, 德国 Bruker 公司) 分析确定 P(VM-co-AMPS) 的组成, 溶剂为 DMSO-d_6 , 内标物为四甲基硅烷; 用 Agilent-1100 型凝胶渗透色谱仪 (GPC, 美国 Agilent 公司) 测定共聚物的分子量及其分布, 流动相为 DMF (色谱纯), 标样为聚乙二醇; 玻璃化转变温度 (T_g) 通过 DSC822e 型差示扫描量热仪 (DSC, 瑞士 Mettler 公司) 测定, 氮气气氛 (流量为 200 mL/min), 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 扫描范围为 $-30\sim 200^\circ\text{C}$ 。

1.3.2 形貌及粒径分布 取 0.05 mg/mL 的 P(VM-co-AMPS) 胶束溶液 5 mL, 滴于云母片上室温干燥 48 h 后, 在原子力显微镜 (CSPM4000, 广州本原科技公司) 下观察胶体粒子的形貌。胶体粒子的粒径及分布也由 AFM 测试获得。

1.3.3 光敏性测试 取 0.05 mg/mL 的 P(VM-co-AMPS) 胶束溶液 5 mL, 以波长为 365 nm, 功率为 100 W 的紫外灯照射胶束溶液, 用紫外-可见光谱考察 P(VM-co-AMPS) 胶束对紫外的吸收情况。

1.3.4 P(VM-co-AMPS) 胶束乳化性能表征 将 1.2 节制备的乳液取一滴, 用水稀释后, 在光学显微镜下观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 共聚物 P(VM-co-AMPS) 的结构表征

图 2 为 P(VM-co-AMPS) 的红外谱图。1620 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 处出现典型的酰胺羰基吸收和酯羰基吸收, 来源于 AMPS 段酰胺基和 VM 段香豆素内酯。1206 cm^{-1} 和 1041 cm^{-1} 处较强的吸收归属于磺酸基团上 S=O 和 S-O 的伸缩振动。3480 cm^{-1} 处出现的较强宽峰, 归属于封端氨基的吸收。根据红外信息, 初步判断 P(VM-co-AMPS) 合成成功。无规共聚物 P(VM-co-AMPS) 的 $^1\text{H-NMR}$ 结果如图 3 所示, 利用聚合物酰胺氢 (δ : 8.2~8.5) 和香豆素基元内酯环 9 号位氢 (δ : 6.0~6.2) 的积分相对强度之比可以计算出聚合物中 AMPS 与 VM 基元物质的量之比约为 2.07:1。这与理论投料比 (3:1) 稍有偏差, 认为是聚合过程中生成了 AMPS 的均聚物或者仍有一部分 AMPS 未聚合。

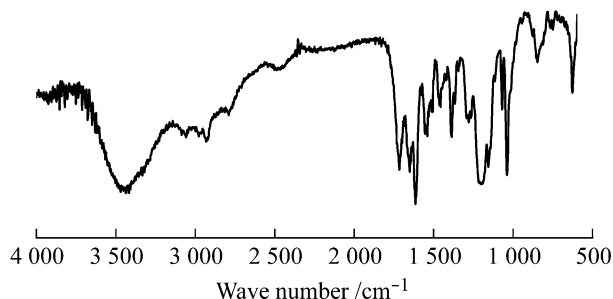


图 2 共聚物 P(VM-co-AMPS) 的红外谱图

Fig.2 FT-IR spectrum of P(VM-co-AMPS)

共聚物 P(VM-co-AMPS) 的 M_n 为 1.29×10^4 , M_w 为 1.92×10^4 , 因使用普通的自由基聚合并通过链转移剂巯基乙胺控制分子量, 故聚合产物分子量较小且分布较宽。DSC 测得的共聚物 P(VM-co-AMPS) 的玻璃化转变温度为 139.2°C 。

2.2 胶束的形貌及粒径分布

P(VM-co-AMPS) 胶束的 AFM 照片及粒径分布见图 4。由图 4 可看出, P(VM-co-AMPS) 在水溶液中形成结构规整的球形胶束 (见图 4(a), 4(b)), P(VM-co-AMPS) 胶束粒子的平均直径约为 147 nm 左右 (见图 4(c))。

2.3 胶束的光敏性测试

由于香豆素基元具有特殊的光二聚特性, 在 $\lambda > 310\text{ nm}$ 的紫外光照射下, 香豆素中双键打开发生光二聚交联反应, 生成四元环, 所以可采用光二聚度^[18,19]表征光交联程度。将香豆素基元引入双亲性共聚物中

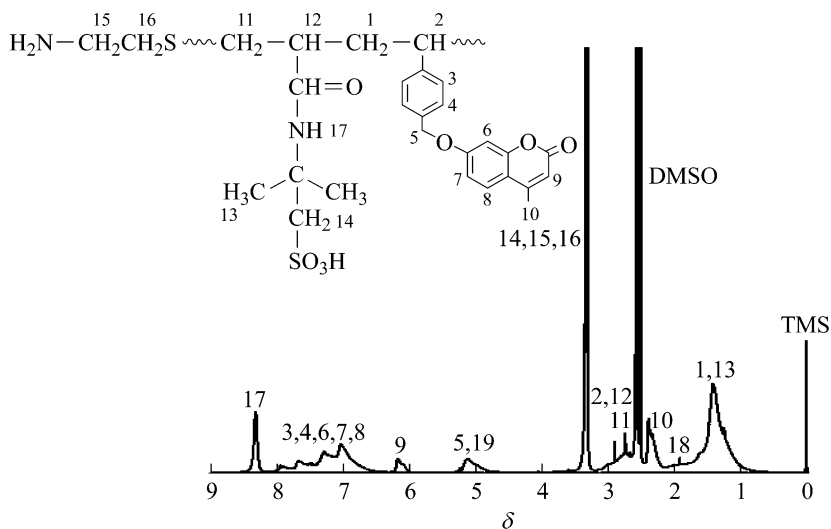


图 3 共聚物 P(VM-coAMPS) 的 ¹H NMR 谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectra of P(VM-coAMPS)

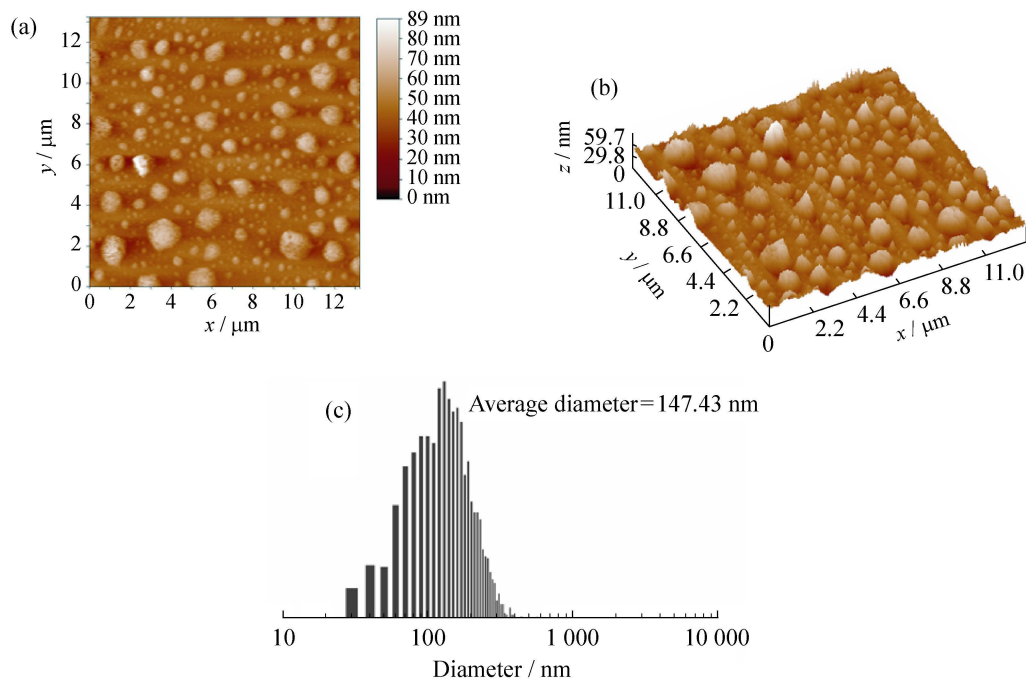


图 4 共聚物 P(VM-coAMPS) 胶体粒子的 AFM 照片 (a, b) 及粒径分布 (c) 图

Fig. 4 AFM images (a, b) and size distribution (c) of P(VM-coAMPS) colloid particles

将赋予共聚物光二聚交联的功能。图 5 为 UV-Vis 光谱跟踪 P(VM-coAMPS) 胶体粒子光照交联的过程, 由图 5(a) 可知, 随着光照时间的延长, 320 nm 处香豆素基元特征峰的吸光度逐渐降低, 这是由于胶体粒子中香豆素基元发生了光二聚反应, 体系中香豆素含量减少所致。图 5(b) 为光二聚度随光照时间的变化曲线, 由图可知, 光二聚度先迅速增大, 而后变化平缓, 这主要是光照作用下香豆素基元迅速发生交联, 但是随着光照时间的延长, 交联度的增加使得胶体粒子中香豆素基元的运动能力降低, 有效接触几率减少, 致使光二聚度增大缓慢, 直至不变。由此可见, 该胶体粒子对紫外有很好的吸收作用。

2.4 乳化性能

图 6 为 P(VM-coAMPS) 胶束乳化甲苯前后的数码照片和乳液滴的光学显微镜照片。P(VM-coAMPS) 胶束作为乳化剂可以形成稳定的乳液。乳液的分散相是油相, 连续相为水相, 形成了水包油型乳液, 乳液液滴的大小在 8 μm 左右。均质分散后, 粒径较小的纳米胶体粒子可以均匀致密地分布在油水界面上, 形成一层膜阻止被分散的液滴之间的聚集, 从而得到了稳定的乳化剂。固体颗粒乳化的作用机理与乳化方

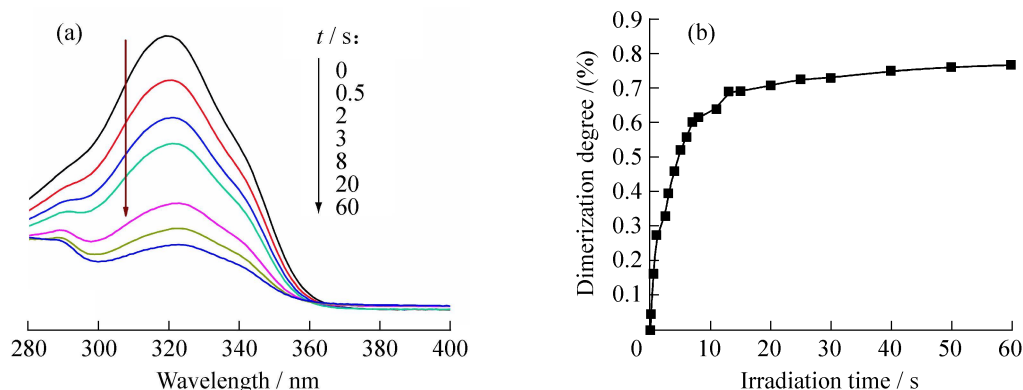


图5 紫外追踪 P(VM-co-AMPS) 胶束光交联过程(a) 和二聚度随光照时间的变化趋势(b)

Fig. 5 Photocrosslinking process of P(VM-co-AMPS) colloidal particles traced by UV irradiation(a) and development of photodimerization (cross linking) degree with irradiation time(b)

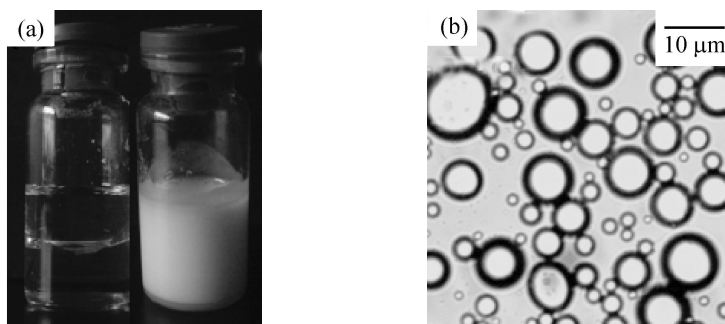


图6 P(VM-co-AMPS) 胶束乳化甲苯前(a左)、后(a右) 数码照片和乳液滴的光学显微镜(b)

Fig. 6 P(VM-co-AMPS) micellar emulsion toluene before (a left) and after (a right), digital photos and emulsion droplets of optical microscopy (b)

式均不同于表面活性剂, 它可制得动力学、热力学均稳定的分散体系。双亲共聚物 P(VM-co-AMPS) 胶体粒子的表面亲疏水微区分布较均匀, 疏水微区对油相有一定的增容作用; 亲水微区中磺酸电离使得粒子带负电, 而静电排斥作用可有效阻止液滴聚并。因此 P(VM-co-AMPS) 胶体粒子是一种有效的颗粒乳化剂, 因其兼具优良的紫外吸收性能和乳化性能, 在化妆品领域将有很好的应用前景。

3 结 论

通过自由基溶液聚合法合成了双亲性共聚物 P(VM-co-AMPS), 在水溶液中自组装得到球形胶体粒子。将胶体粒子作为乳化剂乳化甲苯, 得到了稳定的水包油乳液, 紫外光照可引发胶体粒子中香豆素基元发生光二聚交联反应。所得双亲性胶体粒子有望作为一种具有紫外过滤功能的固体颗粒乳化剂, 开拓了双亲性共聚物自组装体系在化妆品领域的应用。

参考文献:

- [1] Gao Zhisheng, Varshney S K, Eisenberg A. Block copolymer "crew-cut" micelles in water[J]. *Macromolecules*, 1994, 27 (26): 7923-7927.
- [2] Zhang Lifeng, Eisenberg A. Morphogenic effect of added ions on crew-cut aggregates of polystyrene *b* poly(acrylic acid) block copolymers in solutions[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(27): 8805-8815.
- [3] Shen Hongwei, Eisenberg A. Block length dependence of morphological phase diagrams of the ternary system of PS *b* PAA / Dioxane / H₂O[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(7): 2561-2572.
- [4] Riegel I C, Eisenberg A. Novel bow-tie morphology of crew-cut aggregates from amphiphilic block copolymers of styrene and 5-(*N,N*-diethylamino) isoprene[J]. *Langmuir*, 2002, 18(8): 3358-3363.

- [5] 王小燕,朱健,周弟. 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的可逆加成断裂链转移自由基聚合及其嵌段共聚物的合成[J]. 石油化工, 2005, 34(6): 536-540.
- [6] Liu Xueming, Yang Yiyang, Leong K W. Thermally responsive polymeric micellar nanoparticles self assembled from cholesterol end capped random poly(*N*-isopropylacrylamide-*c*o-*N*,*N*-dimethylacrylamide): Synthesis, temperature sensitivity, and morphologies[J]. J Colloid Interface Sci, 2003, 266(2): 295-303.
- [7] Liu Xiaoya, Kim J S, Eisenberg A. Bowl shaped aggregates from the self assembly of an amphiphilic random copolymer of poly(styrene-*c*o-methacrylic Acid) [J]. Macromolecules, 2005, 38(16): 6749-6751.
- [8] Li Yaobang, Deng Yanghong, Tong Xiaolan. Formation of photoresponsive uniform colloidal spheres from an amphiphilic azobenzene containing random copolymer[J]. Macromolecules, 2006, 39(3): 1108-1115.
- [9] 朱丽芳,马崇峰,刘晓亚,等. 双亲性聚(丙烯酸-*c*o-苯乙烯)的制备及其自组装行为[J]. 石油化工, 2007, 36(4): 388-392.
- [10] 杨逸群,易成林,王益华,等. 交替共聚物 P(St-*alt*-MA-Dopa) 的自组装及乳化性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(11): 2225-2231.
- [11] 江明, Eisenberg A, 刘国军,等. 大分子自组装[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 3-22.
- [12] 赵艳琼,费凡,易成林,等. 光敏共聚物 P(St/VM-*c*MA) 自组装胶体粒子及其性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(12): 3230-3236.
- [13] 朱洁莲,朱叶,王益华,等. 光敏性无规共聚物 P(FA2G-*c*AA) 的自组装及乳化性能[J]. 功能高分子学报, 2010, 23(4): 363-368.
- [14] Fujii S, Cai Y, Weaver V M J, *et al.* Syntheses of shell cross linked micelles using acidic ABC triblock copolymers and their application as pH-responsive particulate emulsifiers[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(20): 7304-7305.
- [15] Liu Xiaoya, Yi Chenlin, Zhu Ye, *et al.* Pickering emulsions stabilized by self assembled colloidal particles of copolymers of P(St-*alt*-MA)-*c*o-P(VM-*alt*-MA)[J]. Journal of colloid and interface science, 2010, 351(2): 315-322.
- [16] 杨金会, 计从斌, 赵艳敏. 一水硫酸氢钠无溶剂催化合成 4-甲基香豆素[J]. 有机化学, 2008, 28(10): 1740-1743.
- [17] Fu Qi, Cheng Liangliang, Zhong Yong, *et al.* Preparation and reversible photo-crosslinking/photo-cleavage behavior of 4-methylcoumarin functionalized hyperbranched polyester[J]. Polymer, 2008, 49(23): 4981-4988.
- [18] He Jie, Tong Xia, Zhao Yue. Photoresponsive nanogels based on photocontrollable cross links[J]. Macromolecules, 2009, 42(13): 4845-4852.
- [19] Ren Biye, Zhao Dongli, Liu Shanshan, *et al.* Synthesis and characterization of poly(ferrocenylsilanes) with coumarin side groups and their photochemical reactivity and electrochemical behavior[J]. Macromolecules, 2007, 40(13): 4501-4508.