

可逆加成-断裂链转移方法合成两亲液晶嵌段 功能大分子及其自组装的研究*

陈圣典¹ 胡方振^{1,2} 盛瑞隆¹ 曹阿民^{1**}

(¹中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

(²华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘要 采用可逆加成-断裂链转移(RAFT)可控聚合反应方法,合成制备了一系列窄分子量分布、结构规整的两亲液晶嵌段功能大分子聚甲基丙烯酸亚己基胆固醇酯-*b*-聚甲基丙烯酸羟乙酯(PMA6Chol-*block*-PHEMA).运用核磁共振(NMR)、凝胶渗透色谱仪(GPC)、示差扫描热分析仪(DSC)和热失重分析仪(TGA)对制备所得两亲嵌段功能大分子的化学结构、热物理性能以及液晶相结构与转变温度进行了研究.在此基础上,采用纳米沉淀法研究了所得系列液晶嵌段功能大分子在混合溶剂中的自组装,制备得到微米尺度球形组装体.研究表明刚性胆固醇液晶共聚单元的存在对于溶液自组装产生重要影响.

关键词 嵌段功能大分子, 胆固醇液晶元, 可逆加成-断裂链转移聚合, 纳米沉淀法, 溶液自组装

由嵌段功能大分子中不相容性嵌段共聚单元间的相分离作用及其调控,可以制备具有多尺度拓扑结构形貌的有序功能新材料,正在纳米反应器、药物输送体系、催化剂的负载、有机光电子器件、功能分离膜等领域得到越来越广泛的应用.进一步将刚性结构的嵌段共聚单元引入嵌段功能大分子中,由于刚性嵌段链段通常具有较高的玻璃化相转变温度(T_g)及空间取向,因此其大分子体系的自组装将容易受外部条件(温度、溶剂、电、磁、光、取向力等)的影响,从而使其可以通过自组装形成不同于由常规柔性链段的 Coil-Coil 嵌段大分子的自组装聚集体,并且自组装聚集体的形貌及其微纳尺度结构的有序性呈现丰富多彩^[1-2].到目前为止关于具有刚性嵌段共聚单元功能大分子的已有文献报道表明,研究所涉及的刚性嵌段单元主要有以下几种:含有共轭结构的刚性棒(rigid rod)^[3]、含有螺旋结构的刚性棒^[4,5]及具有液晶元的刚性棒^[6,7]等.其中,由液晶元构筑的刚性嵌段一方面能够通过自发的取向作用形成介观有序的新型相结构,同时还能够保持一定的链段流动性,对外界的刺激产生响应性,因此作为功能软物质已经在材料科学和生物结构仿生学等领域得到广泛的关注和应用^[8].在已有液晶嵌

段大分子相关文献报道中,偶氮苯、芳香多环结构是常见的刚性液晶元,研究发现这类液晶功能大分子对温度、光、电、磁等外部刺激具有灵敏的响应性^[6,9],然而具有上述刚性结构液晶嵌段的大分子具有毒性高、生物相容性差等缺点,从而制约了其在生物医药、结构仿生等领域的实际应用.胆固醇是一种资源丰富的天然甾族有机化合物,同时也是到目前位置最早被发现的液晶有机分子,在生物体内膜结构的构建与细胞内外脂质的正常代谢中发挥着至关重要的作用,胆固醇自身也具有优异的生物相容性^[10].因此,由具有胆固醇液晶元的共聚单元构建两亲嵌段功能大分子一方面可以通过自组装的研究,为研究探索生命体中多尺度有序功能结构及其仿生提供理想的模型,同时还可以利用其刺激响应性构建新型生物医用新材料.

关于两亲嵌段功能大分子在水溶液体系中的自组装,在混合溶剂体系中,两亲嵌段功能大分子通过疏水作用驱动的自组装,形成不溶性疏水链段核,而亲水嵌段在其周围形成壳,对自组装聚集体起稳定作用.国内外已有的研究报道表明,含有长疏水链段的不对称两嵌段功能大分子在混合溶剂中通过纳米沉淀法自组装可以形成大核小壳的

* 2012-05-22 收稿,2012-06-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874114)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:acao@mail.sioc.ac.cn

“平头”胶束^[11-13],并且平头胶束可以呈现多种不同的形态,如棒、囊泡等^[14,15],这些胶束聚集体已经在可控释放药物载体^[16,17]、微反应器^[18]等方面得到重要的应用,进一步推动具有不对称结构的两亲嵌段功能大分子的溶液自组装研究. 已知的亲水性嵌段种类较多,主要有离子聚合物(包括聚羧酸、聚磺酸类和季铵盐类大分子等)、非离子聚合物(如聚 *N*-异丙基丙烯酰胺、聚乙二醇和多羟基聚合物等). 在非离子型聚合物中,同时兼具亲水性和外部刺激响应性的聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)由于其低毒性、生物相容性良好,已经被广泛应用于生物医药与生物材料的研究领域^[19,20].

为了探索、阐明两亲性嵌段功能大分子的结构和自组装行为及聚集体结构间的内在关系,通常研究采用结构规整、分子量单分散性的嵌段功能大分子. 目前,制备结构规整的嵌段功能大分子的主要方法包括活性阴离子聚合、可控开环聚合、配位聚合、可控自由基聚合等. 其中可控自由基聚合方法主要包括氮氧自由基聚合(NMP)、原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)等^[21],由于制备方法简便,应用日益广泛. 基于可逆链转移机理的 RAFT 聚合方法相比于其他可控自由基聚合法,具有更广泛的单体和官能团的兼容性,并且制备过程不需要金属络合物参与,产物中不存在毒性金属络合物残留,因此在生物医用高分子的制备中更受青睐^[22,23]. 在本课题组之前的工作中发现两亲胆固醇液晶嵌段大分子溶液中自组装形成纤维、囊泡等结构,嵌段大分子中刚性液晶元有序取向堆砌与溶液自组装聚集体的结构紧密相关^[10,24-26]. 在此基础上,本文新设计采用甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)和由胆固醇液晶元构建的甲基丙烯酸亚己基胆固醇酯(MA6-Chol)为共聚单体,通过 RAFT 可控聚合方法,合成制备了系列结构规整、窄分子量分布的具有刚性和柔性嵌段(Rod-Coil)两亲液晶嵌段功能大分子,并进一步对其热物理性质和溶液自组装进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

本文实验的原材料采用市售甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)(TCI,98%)、对甲苯磺酰氯(TCI,98%)、1,6-己二醇均(TCI,98%)、二环己基碳二

亚胺(DCC)(上海天莲精细化工有限公司,98%)、三甲基氯硅烷(TMS-Cl)(上海天莲精细化工有限公司,98%)、胆固醇(国药集团上海化学试剂有限公司,98%)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)(吉尔生化有限公司,99%)、甲基丙烯酸(上海凌峰化学试剂有限公司,98%)、四丁基氟化铵(TBAF)(Alfa Aesar, 1 mol/L solution in THF)、甲苯(国药集团上海化学试剂有限公司,AR)和四氢呋喃(金城化工助剂厂,AR)先经钠丝干燥预处理,然后现蒸现用. 三乙胺(上海联试化工有限公司,CR)经 KOH 干燥数天后重蒸使用. 其它试剂均为化学纯,未经处理直接使用.

1.2 仪器及表征

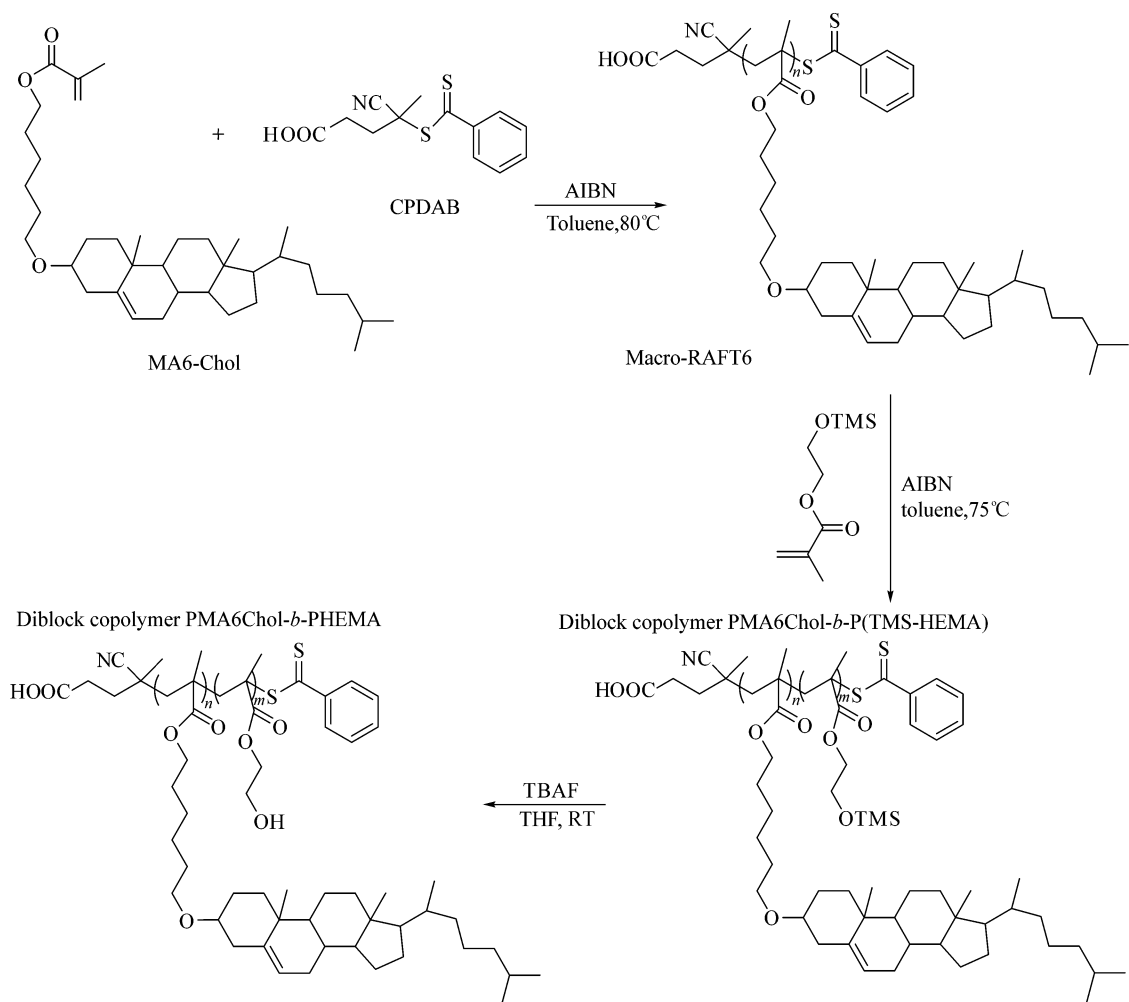
嵌段功能大分子的结构表征采用 Bruker 300 核磁共振仪(¹H 核共振频率为 300 Hz),采样 32 次,并以 TMS 为内标校正所得化学位移信号. 样品分子量的表征运用 PerkinElmer 200 系列凝胶渗透色谱仪,测试采用 2 根 TOSO TSK gel Multipore HXL-M 型色谱柱和 1 根 TSK guard column MP(xl)保护柱,温度 35℃ 下以 THF 为流动相,同时采用聚苯乙烯标样校正 GPC 曲线,并进一步计算得到分子量和分子量分布指数. 红外光谱(IR)在 Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪上测试,样品用 CH₂Cl₂ 溶解后涂于 KBr 晶片上,样品扫描 32 次. 样品的热分析采用美国 TA Q500 型热失重分析仪(TGA)和 Q200 型示差扫描热分析仪(DSC). 溶液自组装中透光率的测试采用日本 Hitachi U2910 型紫外-可见分光光度计. 自组装聚集体的粒径和形貌表征分别采用英国马尔文 Nano ZS90 激光粒度仪和日本 JEOL JSM 6390LV 型扫描电子显微镜(10~30 kV 加速电压).

1.3 单体和 RAFT 引发剂的合成制备

本文采用示意图 1 所示的合成路线,制备得到胆固醇液晶元单体和系列液晶嵌段聚甲基丙烯酸亚己基胆固醇酯-*b*-聚甲基丙烯酸羟乙酯(PMA6Chol-*block*-PHEMA).

首先参考文献[27]方法合成了三甲硅基保护的甲基丙烯酸羟乙酯单体(TMS-HEMA),合成产率为 55%.

¹H-NMR (CDCl₃, δ): 0.11 (9H, s, TMS), 1.93 (3H, s, =CCH₃), 3.82 (2H, t, (HO)—CH₂—), 4.19 (2H, t, COO—CH₂—), 5.56 (1H, s, =CH), 6.11 (1H, s, =CH); FTIR (KBr, cm⁻¹): 2958, 2841, 2813, 1723, 1639,

Scheme 1 Synthetic pathway to liquid-crystalline diblock copolymer PMA6Chol-*block*-PHEMA

1454, 1405, 1381, 1320, 1297, 1252, 1131, 1106, 1041, 969, 942, 843, 815, 750, 689; MS (EI): m/z 187 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$, 143 [$\text{M}-\text{SiOCH}_3$] $^+$, 69 [$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$] $^+$, 41 [C_3H_5] $^+$; 元素分析 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3\text{-Si}$)理论值: C 53.43%, H 8.97%; 实测值: C 53.45%, H 8.95%.

胆固醇液晶元单体 (MA6-Chol) 的合成是由胆固醇出发,首先在室温下将其与对甲苯磺酰氯反应,丙酮重结晶纯化后得到胆固醇对甲苯磺酸酯 Chol-OTs. 紧接着将 Chol-OTs 在过量己二醇的存在下,于二氧六环中回流 12 h,通过柱层析分离纯化得到中间产物 Chol-O(CH_2) $_6$ OH. 然后继续将上述中间产物与甲基丙烯酸在 DCC 和 DMAP 存在下反应成酯,最终制备得到含有胆固醇液晶元的甲基丙烯酸酯单体 MA6-Chol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 0.67 ~ 2.38 (54H, m), 1.94 (3H, s, $=\text{CCH}_3$), 3.08 ~ 3.16 (1H, OCH), 3.45 (2H, t, $(\text{HO})\text{CH}_2$), 4.14 (2H, t,

COOCH_2), 5.34 (1H, d, $=\text{CH}$), 5.55 (1H, dd, $=\text{CHH}$), 6.10 (1H, $=\text{CHH}$); FTIR (KBr, cm^{-1}): 2934, 1721, 1275, 1261, 750; MS (ESI): m/z 578.4 ($\text{M} + \text{Na}^+$); 元素分析 ($\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{O}_3$)理论值: C 80.09%, H 11.26%; 实测值: C 80.07%, H 11.27%.

参考文献[28]方法合成制备了二硫代苯甲酸 4-氰基戊酸 (CPDAB) 引发剂.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 7.91 (d, 2H, o-ArH), 7.58 (t, 1H, p-ArH), 7.41 (t, 2H, m-ArH), 2.40 ~ 2.80 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.95 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); FTIR (KBr, cm^{-1}): 3005, 2989, 1711, 1445, 1275, 1260, 746; MS (ESI): m/z 301.9 ($\text{M} + \text{Na}^+$); 元素分析 ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$)理论值: C 55.89%, H 4.69%, N 5.01%; 实测值: C 55.60%, H 4.80%, N 5.14%.

1.4 液晶嵌段功能大分子 PMA6Chol-block-PHEMA 的合成

Macro-RAFT6 大分子起始剂的合成是将 3 个预置了搅拌子的干燥 Schlenk 反应管编号,然后按照表 1 所示的投料量分别加入 CPDAB、AIBN、MA6-Chol 单体和新蒸的甲苯溶剂(3 mL).紧接着进行 3 次液氮冷冻—抽真空—融解通氮气循

环,除去反应管中的残留氧气,然后将反应管移入事先预热到 80℃ 的恒温油浴中反应 8 h. 反应结束后将反应液滴加到甲醇溶剂中沉淀,并通过 3 次重复溶解—沉淀过程对产物进行纯化,然后真空干燥后得到粉红色固体状大分子功能起始剂 Macro-RAFT6.

Table 1 Synthesis of liquid crystalline diblock PMA6Chol-*b*-PHEMA by controlled RAFT copolymerization

Entry	MA6-chol (mg)	CPDAB (mg)	AIBN (mg)	MA6-chol/CPDAB (mol/mol)	Yield (%)	Macro-RAFT6 (mg)	TMS-HEMA (mg)	AIBN (mg)	Yield (%)
1	555	19	3.6	15/1	70	300	200	2	48
2	555	9	1.8	30/1	71	300	100	1	43
3	555	6	1	50/1	69	300	50	0.6	40

PMA6Chol-*block*-PHEMA 的合成是继续应用上述制备所得 Macro-RAFT6 大分子起始剂引发 TMS-HEMA 单体的嵌段共聚合. 先将 3 个预置搅拌子的干燥 Schlenk 反应管编号,并按照表 1 所示的投料量分别加入 Macro-RAFT6、AIBN、TMS-HEMA 单体和新蒸的甲苯溶剂(3 mL). 经 3 次液氮冷冻—抽真空—融解通氮气循环除去反应管中残留的氧气后,将反应管浸入事先预热至 75℃ 的恒温油浴中保持反应 12 h. 然后将反应液滴入甲醇溶剂中沉淀、过滤,并真空干燥得到粉红色固体状二嵌段共聚物前体 PMA6Chol-*block*-PTMS-HEMA. 在此基础上,称取 200 mg 干燥后的 PMA6Chol-*block*-PTMS-HEMA 前体溶于 10 mL 的 THF 中,再加入 2 mL TBAF 溶液(1 mol/L solution in THF),室温下搅拌反应 1 h. 反应结束后将反应混合物浓缩并滴入甲醇溶剂中沉淀,并重复 2 次溶解-沉淀过程纯化过程,过滤分离并真空干燥得到粉红色目标产物 PMA6Chol-*block*-PHEMA.

1.5 热物理性能表征

称取 3~5 mg 的聚合物样品置于 TGA 坩锅中,在 60 mL/min 高纯氮气气氛中以 20 K/min 的升温速度从 50℃ 升温至 600℃ 进行热失重性能分析. 同时将称取约 5.0 mg 聚合物样品事先密封于铝盘中,然后以 10 K/min 速度从 -50℃ 升温至 230℃,并保持在 230℃ 下等温 2 min,紧接着以 10 K/min 降温至 -50℃,第二次热循环以相同方法进行. 在此基础上,样品的液晶相-各向同性相转变温度(TLC-I)及相转变焓(DH_m)由第二次热循环扫描曲线计算得到.

1.6 溶液自组装

将合成制备所得的两亲性液晶嵌段大分子溶于 1.0 mL 两嵌段的共溶剂 THF 中,聚合物初始浓度设计为 0.1 wt%. 充分溶解 12 h 后,向溶液中缓慢滴加去离子水并轻微摇动以混合均匀,保持加水速度为 2 μL/min,每次滴水后,将溶液静置 5 min 使其达到平衡. 然后通过紫外-可见分光光度计(波长 650 nm)监测加水后混合溶液的透光率(*T*%),控制混合溶液中最终水含量 60 wt% 内. 紧接着将所得混合溶液使用截留分子量为 3500 Da 的再生纤维素渗透膜进行透析,每 8 h 更换一次去离子水,透析过程持续 3 天,直至 THF 完全去除,进一步采用和激光粒度仪和扫描电子显微镜(SEM)对自组装聚集体的粒径和形貌结构进行研究.

2 结果与讨论

2.1 单体的合成

本文中所合成的 MA6-Chol 液晶单体结构中甲基丙烯酸与胆固醇液晶元砌块间为柔性六亚甲基,其合成所得粗产物经过多次重结晶和柱层析分离纯化,所得最终胆固醇液晶元单体的结构通过¹H-NMR分析得到确认,其¹H-NMR与文献[29]报道基本一致. 同时,实验中发现尽管甲苯为 PMA6Chol 均聚物的良溶剂,但是甲基丙烯酸羟乙酯 HEMA 在甲苯溶剂中溶解性欠佳,导致直接采用 HEMA 单体嵌段共聚合得到的 PMA6Chol-*block*-PHEMA 分子量分布较宽. 因此,本实验中为了保证嵌段共聚合的单体在溶剂中具有良好的溶解性,采用事先 TMSCl 保护 HEMA,得到 TMS-

HEMA 单体,并通过 2 次减压蒸馏分离纯化,所得 TMS-HEMA 单体的¹H-NMR谱图与文献报道^[27]一致.

2.2 嵌段大分子的合成

以 CPDAB 作为 RAFT 链转移剂,以 AIBN 为自由基引发剂,通过控制胆固醇液晶元单体 MA6-Chol 和链转移剂 CPDAB 的投料比,合成制备了系列分子量的 PMA6Chol 的大分子 RAFT 转移剂 Macro-RAFT6. 运用 THF 作为流动相的 GPC 对其分子量及其分布进行了表征,结果如表 2 所示. GPC 结果表明上述制备所得的 Macro-RAFT6 的分子量分布系数 PDI 为 1.13~1.20,并且 GPC 淋洗信号呈对称单峰形态分布,表明聚合反应为活

性可控. 由于 Macro-RAFT6 中链转移剂 CPDAB 片段在 520 nm 处有特征紫外吸收峰,参考已有文献报道假定 Macro-RAFT 中 CPDAB 片段与 CPDAB 具有相同的摩尔吸光系数($\epsilon = 105 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$),进一步对 Macro-RAFT 中 CPDAB 片段的含量进行定量标定^[30],进一步可通过 UV-Vis 光谱法对 Macro-RAFT 产物溶液的摩尔吸光系数,以每个高分子链含有一个 CPDAB 片段计算所得系列大分子 RAFT 转移剂 Macro-RAFT6 的分子量,结果如表 2 中 M_n (UV-Vis-NMR)所示. 分析结果表明所得产物分子量与依设计的投料比计算的理论值相近,同时所得 Macro-RAFT6-32 的代表性¹H-NMR如图 2 所示.

Table 2 Molecular characteristics of Macro-RAFT6 and diblock copolymers

Sample	M_n (GPC) ^a	PDI	M_n (UV-Vis-NMR) ^b	Hydrophilic/hydrophobic weight ratio (wt%)
Macro-RAFT6-15	9100	1.13	8604	—
Macro-RAFT6-32	13900	1.19	18039	—
Macro-RAFT6-50	17100	1.20	28029	—
PMA6Chol ₁₅ - <i>b</i> -P(TMS-HEMA) ₁₃	10800	1.21	10951	—
PMA6Chol ₃₂ - <i>b</i> -P(TMS-HEMA) ₇	14000	1.24	19174	—
PMA6Chol ₅₀ - <i>b</i> -P(TMS-HEMA) ₁₁	19000	1.29	29972	—
PMA6Chol ₁₅ - <i>b</i> -PHEMA ₁₃	9000	1.20	10015	17/83
PMA6Chol ₃₂ - <i>b</i> -PHEMA ₇	13600	1.22	18670	5/95
PMA6Chol ₅₀ - <i>b</i> -PHEMA ₁₁	15500	1.27	29180	5/95

^a Molecular weights and their distribution were determined by GPC with a calibration kit of polystyrene standards; ^b DP of PMA6Chol blocks was calculated by UV-Vis spectra and DP of PHEMA blocks was calculated by ¹H-NMR, M_n (UV-Vis-NMR) was calculated by using DPs of PMA6Chol and PHEMA blocks.

在上述所得系列 PMA6Chol 聚合度 (DP = 15,32,50) Macro-RAFT6 链转移剂的基础上,进一步采用 RAFT 聚合反应嵌段共聚合 TMS-HEMA 单体,通过控制单体与相应 Macro-RAFT6 链转移剂的投料比,制备得到系列 PMA6Chol-*block*-P(TMS-HEMA)二嵌段共聚物. 系列 PMA6Chol-*block*-P(TMS-HEMA)产物的 GPC 表征结果如表 2 所示,表明二嵌段共聚产物的分子量分布系数 PDI 为 1.21~1.29,并且淋洗曲线的峰形仍为对称单峰,确认第二嵌段单体聚合亦为活性可控. 图 1 所示为 PMA6Chol-*block*-P(TMS-HEMA)代表性的¹H-NMR 谱图,通过 P(TMS-HEMA)嵌段中—Si(CH₃)₃ ($\delta = 0.16$)和 PMA6Chol 嵌段中胆固醇骨架结构双键氢 ($\delta = 5.35$)共振信号强度积分比和 Macro-RAFT6 链转移剂中 PMA6Chol 的聚合度可以计算得到 P(TMS-HEMA)嵌段的平均聚合

度,如表 2 所示. 进一步通过 TBAF 在温和的条件下的脱 TMS 保护基反应,制备得到了系列 PMA6Chol-*block*-PHEMA. 通过比较如图 1 所示脱 TMS 保护基前后样品的¹H-NMR 谱图,可以发现脱保护基反应后,原 TMS 保护基的 CH₃ 氢 ($\delta = 0.16$)处的共振信号完全消失,证实得到亲水性 PHEMA 嵌段. 系列 PMA6Chol-*block*-PHEMA 产物的 GPC 曲线如图 2 所示,对称 GPC 峰形态和窄分子量分布表明先前文献报道的 RAFT 制备法同样适用于该系列新型 PMA6Chol-*block*-PHEMA 体系^[30]. 在本课题组先前的工作中主要报道了基于 PEG 作为亲水链段嵌段的液晶嵌段大分子 PEG-*b*-PACol^[10,24,25],本文以具有端羟基官能团和温敏性的 PHEMA 替代 PEG,可以进一步考察 PHEMA 嵌段的氢键相互作用对液晶嵌段大分子结构和自组装的影响.

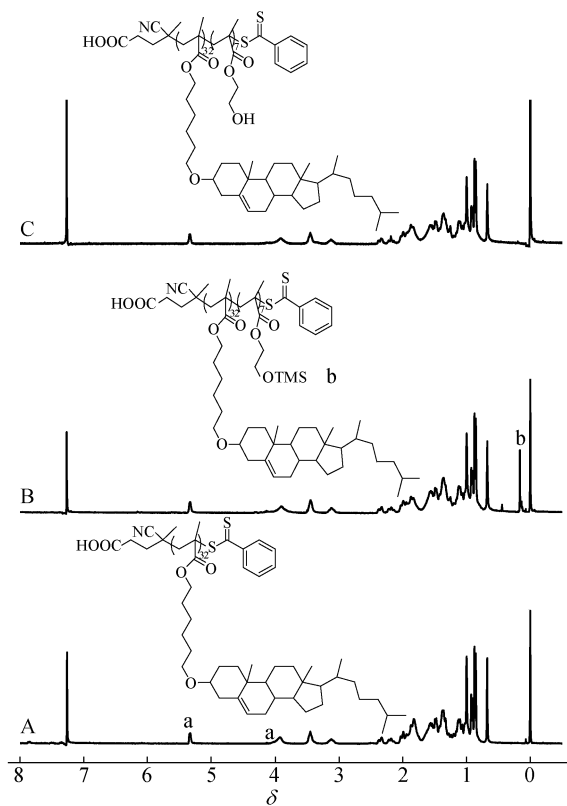


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of the Macro-RAFT6-32 (A), PMA6Chol₃₂-b-P (TMS-HEMA)₇ (B) and PMA6Chol₃₂-b-PHEMA₇ (C)

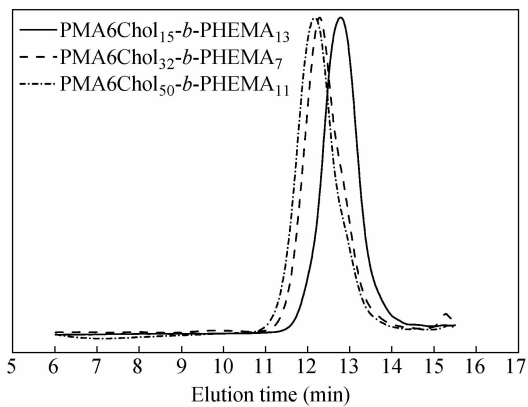


Fig. 2 GPC traces of the diblock copolymers PMA6Chol-b-PHEMA series

2.3 热性能分析

在制备系列两亲液晶嵌段大分子 PMA6Chol-*block*-PHEMA 的基础上,进一步对其的热性能和相转变行为进行了研究.图 3 为系列 PMA6Chol-*block*-PHEMA 的 DSC 分析图谱,结果表明升温过程中刚性胆固醇液晶嵌段 PMA6Chol 在 110 ~ 140℃ 范围内发生液晶相 (LC phase) 至各向同性相 (isotropic phase) 的转变.同时有趣地发现

PMA6Chol 均聚物样品 Macro-RAFT6-32 的液晶相转变温度 (TLC-I) 低于系列 PMA6Chol-*block*-PHEMA,这与先前报道的 PEG-*b*-PACHol 液晶嵌段大分子的规律相反^[24],表明引入 PHEMA 嵌段后,由羟基形成的氢键网络可能制约了液晶链段的运动与重排.在 PMA6Chol-*block*-PHEMA 嵌段大分子中 PHEMA 嵌段大量端羟基官能团的存在将导致在两嵌段微相分离的基础上,氢键网络将使得 PHEMA 相更趋于“刚性”,进一步使得 PMA6Chol 液晶相只能在受限的空间内发生链段运动,液晶链段运动的能垒升高,从而导致两嵌段 PMA6Chol-*block*-PHEMA 具有更高的 TLC-I.本文中 PHEMA 嵌段羟基官能团间氢键作用由图 4 所示 FTIR 谱图中得到进一步证明.

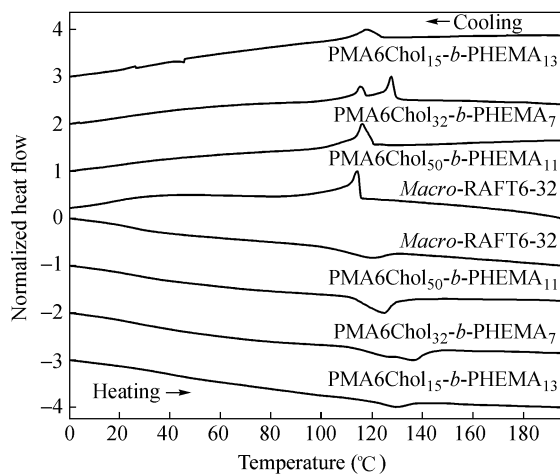


Fig. 3 DSC traces of the diblock copolymers PMA6Chol-b-PHEMA series and Macro-RAFT6-32

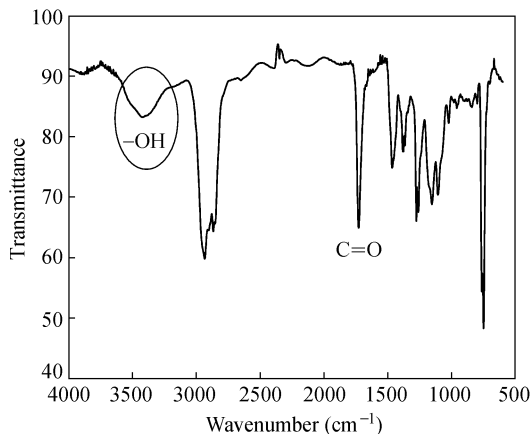


Fig. 4 FTIR spectrum of the PMA6Chol₃₂-b-PHEMA₇

图 5 所示为制备所得 PMA6Chol-*block*-PHEMA 系列液晶嵌段大分子的 TGA 分析图谱,结果表明二嵌段液晶高分子具有良好的热稳定性

能,热分解温度高于 260℃.

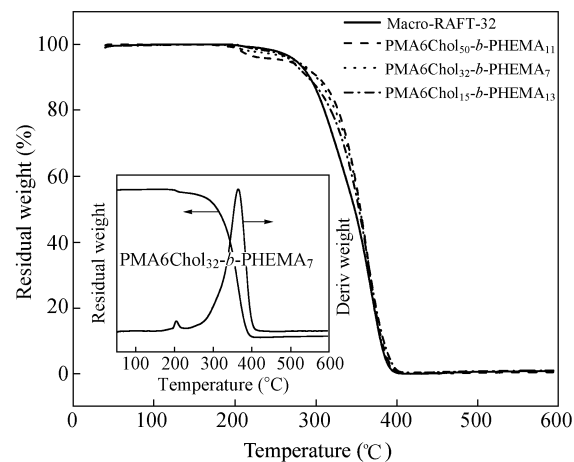


Fig. 5 TGA traces of the diblock copolymers PMA6Chol-*b*-PHEMA series and Macro-RAFT6-32

2.4 溶液自组装研究

本文采用经典的纳米沉淀自组装法^[11,13]对制备所得系列两亲液晶嵌段功能大分子 PMA6Chol-*block*-PHEMA 的溶液自组装行为进行了研究,与本课题组以前报道的采用二氧六环共溶剂的自组装体系相比^[10,24,25],四氢呋喃 (THF) 是本文 PMA6Chol-*block*-PHEMA 更好的共溶剂,同时 THF 溶剂也对疏水性 PMA6Chol 液晶链段的运动起更好的增塑作用.图 6 为系列 PMA6Chol-*block*-PHEMA 嵌段大分子溶解于 THF 共溶剂后再缓慢滴加选择性溶剂-水后所得混合溶液于 650 nm 波长的透光率与水滴加量关系图.由图中可以发现该系列所有混合溶液体系在水滴加量小于 5.0 wt% 时,混合溶液保持澄清透明,透光率变化不明显.随着水滴加量的进一步增加,混合溶液的

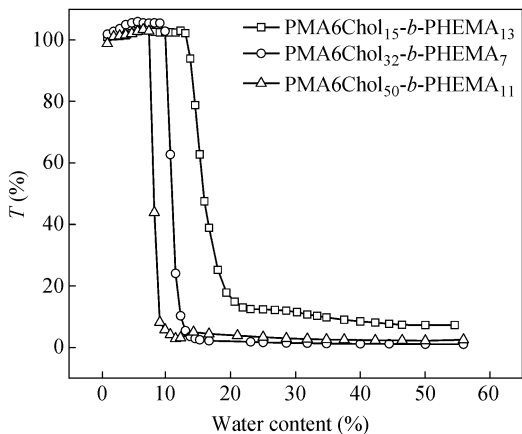


Fig. 6 Light transmission in percentage for the PMA6Chol-*b*-PHEMA upon addition of water in THF solutions (initial concentration 0.1 wt%)

透光率呈不同程度的降低,表明自组装聚集体开始逐渐形成.并且随着聚集体的体积、数量的进一步快速增加,透光率继续下降,直到水滴加量为 10 wt% ~ 20 wt% 时趋于基本稳定,表明自组装聚集体的形成过程趋于完成.随后继续滴加水至 55 wt%,混合溶液保持浑浊,没有明显观察导聚集体发生沉淀.

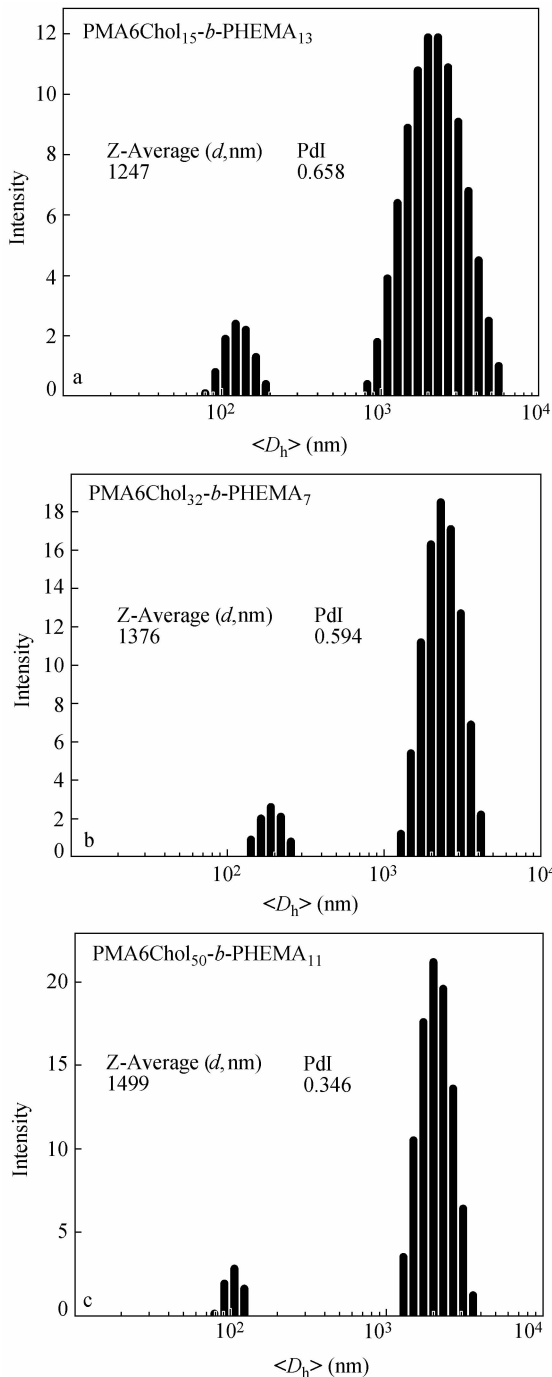


Fig. 7 Average hydrodynamic diameter $\langle D_h \rangle$ of the aggregates self-assembled by the PMA6Chol-*b*-PHEMA in THF/water

在滴加水形成稳定的聚集体后,进一步将得到的混合溶液在 25℃ 下透析 3 天,完全去除 THF 溶剂,然后通过 DLS 表征自组装聚集体的平均粒径及其分布,结果如图 7 所示. DLS 结果表明系列 PMA6Chol-*block*-PHEMA 在 THF/water 混合溶剂中形成的聚集体粒径达微米级,并且趋为双峰. 导致上述自组装聚集体粒径呈双峰分布的可能原因是两嵌段共聚物体系中相对链段较长的 PHEMA

嵌段在 THF 和水中的溶解能力均有所下降,尤其是 PHEMA 的聚合度增加后嵌段的水溶性降低^[19],使得亲水链段对组装体的稳定作用趋于下降. 图 8 所示为自组装聚集体的 SEM 分析图像,表明所得到的自组装聚集体为微米尺度实心微球,并且实心球的直径与 DLS 法测得的结果一致.

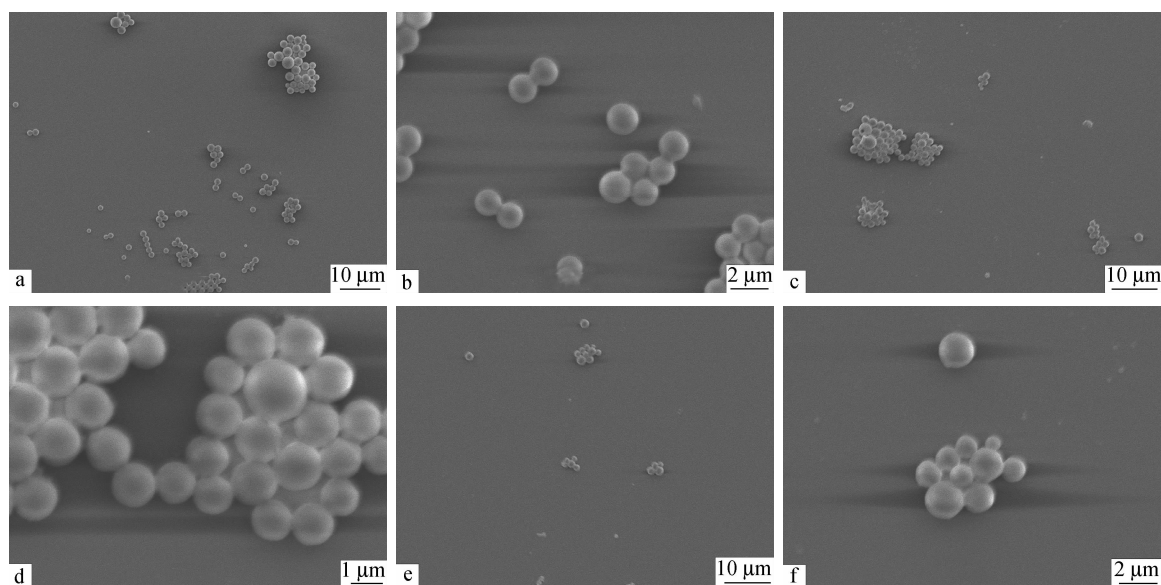


Fig. 8 SEM images of the aggregates formed in THF/water mixed solution for the PMA6Chol₁₅-*b*-PHEMA₁₃ (a) (b), PMA6Chol₃₂-*b*-PHEMA₇ (c) (d) and PMA6Chol₃₀-*b*-PHEMA₁₁ (e) (f)

本文在 THF/水混合溶剂的自组装过程中随着选择性溶剂-水含量的增加,形成以亲水性 PHEMA 嵌段链段为壳、疏水性刚性液晶链段 PMA6Chol 为核的“核-壳”结构聚集体. 与本组之前报道的两嵌段 PEG-*b*-PACHol 在 Dioxane/water 混合溶剂中所得自组装聚集体的形貌不同,即在二氧六环共溶剂中初始溶解状态 PACHol 链段伸展程度较高,PEG-*b*-PACHol 自组装形成低曲率并规则的纤维和囊泡聚集体,并且胆固醇液晶元间的堆砌产生 4.30 nm 的纳米尺度有序精细新结构^[10,24,25]. 本文在 THF/water 混合溶剂中系列 PMA6Chol-*b*-PHEMA 样品室温下主要形成实心球状聚集体. 由于 PMA6Chol 液晶嵌段链段的玻璃化转变温度 T_g 为 60 ~ 80℃,高于室温,当在 THF 中滴加水后,疏水性液晶链段的链段运动能力迅速下降并最终冻结. 由于在 THF 共溶剂中 PMA6Chol 液晶链段的充分溶解,液晶单元的各向异性与预取向与伸展程度低,加入选择性溶剂-

水后,嵌段大分子链段的运动被迅速“动力学冻结”,链段塌陷聚集形成实心球状聚集体. 基于上述原理,通过共溶剂体系和温度等条件的选择与优化,可进一步调节两嵌段液晶高分子的溶液中初始状态,从而实现具有刚性胆固醇液晶元的两嵌段大分子自组装的调控.

3 结论

本文采用 CPDAB 为 RAFT 链转移剂,设计采用了 RAFT 可控自由基聚合方法制备得到系列结构规整、窄分子量分布的具有刚性胆固醇液晶元的新型两亲性嵌段功能大分子 PMA6Chol-*block*-PHEMA. 运用 NMR, GPC 对其结构进行了表征. 同时采用 DSC, TGA 和 FTIR 对其热性能和液晶相转变进行了研究,发现 PHEMA 嵌段的氢键网络对 PMA6Chol 液晶单元的相转变温度产生显著影响. 进一步采用 THF 为共溶剂和纳米沉淀法研究了 PMA6Chol-*block*-PHEMA 在 THF/water 中的

自组装,形成微米尺度球形结构的核壳结构聚集体,具有较高链段玻璃化转变温度的液晶嵌段链段在混合溶剂中的快速动力学冻结可能是形成本文球形聚集体的原因.

REFERENCES

- 1 Duan H W, Chen D Y, Jiang M, Gan W J, Li S J, Wang M, Gong J. *J Am Chem Soc*, 2001, 23: 12097 ~ 12098
- 2 Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1998, 279: 1903 ~ 1907
- 3 Wang X, Guerin G., Wang H, Wang Y, Manners I, Winnik M A. *Science*, 2007, 317: 644 ~ 647
- 4 Hartgerink J D, Beniash E, Stupp S I. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 5133 ~ 5138
- 5 Bellomo E G., Wyrsta M D, Pakstis L, Pochan D J, Deming T J. *Nat Mater*, 2004, 3: 244 ~ 248
- 6 Mabrouk E, Cuvelier D, Brochard-Wyart F, Nassoy P, Li M H. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 7294 ~ 7298
- 7 Liang Xiaochao(梁小朝), Chen Xiaofang(陈小芳), Li Christopher Y, Shen Zhihao(沈志豪), Fan Xinghe(范星河), Zhou Qifeng(周其凤). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (11): 1311 ~ 1319
- 8 Chen X F, Shen Z H, Wan X H, Fan X H, Chen E Q, Ma Y G, Zhou Q F. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3072 ~ 3101
- 9 Liu Jian(刘剑), Wang Mingle(王明乐), Wu Xiaohua(吴晓华), Chen Xiong(陈雄), Li Yuanyuan(李园园). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (7): 729 ~ 1734
- 10 Jia L, Daniel L, Dominique D, Marianne I C, Cao A M, Li M H. *Soft Matter*, 2011, 7: 7395 ~ 7403
- 11 Zhang L, Yu K, Eisenberg A. *Science*, 1996, 273: 1777 ~ 1779
- 12 Ga Z S, Varshney S K, Wong S, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1994, 27: 7923 ~ 7927
- 13 Zhang L, Shen H, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1997, 30: 1001 ~ 1011
- 14 Ding J, Liu G.. *Macromolecules*, 1997, 30: 655 ~ 657
- 15 Nardin C, Hit T, Leukel J, Meier W. *Langmuir*, 2000, 10: 1035 ~ 1041
- 16 Gebhart C L, Kabanov A V. *Journal of Controlled Release*, 2001, 73: 401 ~ 416
- 17 Huang Xiaolian(黄晓倩), He Bin(何斌), Song Liqin(宋丽晴), Yang Yang(杨扬), Gu Zhongwei(顾忠伟). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (10): 1144 ~ 1150
- 18 Bronstein L M, Chernyshov D M, Karlinsey R, Zwanziger J W, Matveeva V G, Sulman E M, Deidenko G N, Hentze H P, Antonietti M. *Chem Mater*, 2003 15: 2623 ~ 2631
- 19 Weaver J V W, I. Bannister I, Robinson K L, Bories-Azeau X, Armes S P, Smallridge M, McKenna P. *Macromolecules*, 2004, 37: 2395 ~ 2403
- 20 Hamilton K, Perrier S. *Polym Chem*, 2011, 2: 270 ~ 288
- 21 Matyjaszewski K, Davis T P. In *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience: Hoboken, 2002
- 22 Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Le T P, Mayadunne R T, Meijs G. F, Moad G., Moad C L, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559 ~ 5562
- 23 Favier A, Charreyre M T. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 653 ~ 692
- 24 Pinol R, Jia L, Gubellini F, Levy D, Albouy P A, Keller P, Cao A, Li M H. *Macromolecules*, 2007, 40: 5625 ~ 5627
- 25 Jia L, Cao A, Levy D, Xu B, Albouy P A, Xing X, Bowick M, Li M H. *Soft Matter*, 2009, 5: 3446 ~ 3451
- 26 Yang J, Levy D, Deng W, Keller P, Li M H. *Chem. Commun*, 2005, 4345 ~ 4347
- 27 Beers K L, Boo S, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32: 5772 ~ 5776
- 28 Zheng Q, Pan C Y. *Macromolecules*, 2005, 38: 6841 ~ 6848
- 29 Zhou Y, Ahn S, Lakhman R K, Gopinadhan M, Osuji C O, Kasi R M. *Macromolecules*, 2011, 44: 3924 ~ 3934
- 30 Boisse S, Rieger J, Aurelie D C, Albouy P A, Bui C, Li M H, Charleux B. *Macromolecules*, 2009, 42: 8688 ~ 8696

PREPARATION OF NEW CHOLESTEROL-BASED AMPHIPHILIC LIQUID-CRYSTALLINE DIBLOCK COPOLYMERS *via* RAFT APPROACH AND THEIR THERMAL PROPERTIES AND SELF-ASSEMBLY IN MIXED SOLUTIONS

Sheng-dian Chen¹, Fang-zhen Hu^{1, 2}, Rui-long Sheng¹, A-min Cao¹

(¹ Laboratory for Polymer Materials, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

(² School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A new series of amphiphilic diblock liquid crystalline copolymers denoted as PMA6Chol-*block*-PHEMA were prepared by sequential reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) and successive removal of TMS protection groups, and their chemical structures were further characterized by ¹H-NMR and GPC. By means of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), thermal properties and liquid crystal phase transitions were characterized for the resultant diblock copolymers, and the presence of hydrophilic PHEMA hydrogen-bond network may be one possible reason of higher T_{LC-I} of diblock copolymers than those of PMA6Chol homopolymers. Through nanoprecipitation in THF/water mixed solutions, the synthesized LC diblock copolymers PMA6Chol-*block*-PHEMA were found to self-assemble into micron-scale core-shell spherical aggregates, and the rapid kinetically trapping rigid LC PMA6Chol chains may be the reason for self-assembling microscopic spheres at ambient temperatures in THF/water mixed solutions.

Keywords Amphiphilic, LC copolymers, Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT), Self-assembly, Nano-precipitation