

PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物的 ATRP 合成及其有序自组装^{*}

屈 刚 姜复松^{**} 张姝妍

(华东理工大学材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

摘 要 在分子设计的基础上,合成了以 Br 为端基的聚(2,5-二辛氧基对亚苯基亚乙烯基)(PPV-Br)低聚体,并采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)原子转移自由基聚合法,以该低聚体作为大分子引发剂,合成了 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物.经 FTIR、UV-Vis、¹H-NMR 和 GPC 等表征手段证明,所合成的 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物具有分子设计的预定结构. PPV 大分子引发剂和 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物的多分散性指数分别为 1.3 和 1.2. 在温度、氩气流速和相对湿度分别为 22℃、0.2 m³/h 和 85% 的条件下,以 CS₂ 为溶剂,实现了该二嵌段共聚物的高度有序六角蜂窝状结构薄膜的自组装.空穴的平均直径为 1.7 μm.

关键词 聚对亚苯基亚乙烯基,聚甲基丙烯酸甲酯,大分子引发剂,ATRP,二嵌段共聚物,自组装

近几年,刚柔嵌段共聚物由于新形态和微相分离行为引起了人们的极大兴趣^[1]. 刚柔嵌段共聚物由无规线团构象的柔性高分子和易于采用伸直链构象的刚性高分子通过共价键连接而成,其结构具有嵌段高分子和刚性液晶分子的特征,在相邻分子的非共价键作用下,能够形成一种排列很有规律的周期结构. 另外,由于其刚性链和柔性链的极性差异很大,它们的不相容链段在溶液中会形成各自的相域,根据溶剂极性和含量的不同,刚柔嵌段共聚物能够自组装成形态各异、结构丰富的周期性有序材料. 这种有序微结构可以通过分子设计加以控制,其周期尺寸可以是纳米级、亚微米级或微米级,因而可用作光子晶体^[2,3].

共轭刚性嵌段是刚柔嵌段共聚物的刚性嵌段中很重要的一种,共轭刚性棒状分子具有很好的光学和电子特性,在其固态分子材料中可以获得高效的光学物理特性^[4]. 目前共轭刚性部分主要有聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)^[5]、聚噻吩(PTH)^[6]、聚对苯(PPP)^[7]、聚苯基喹啉(PPQ)^[8]、聚茚(PF)^[8]等.

与一般嵌段共聚物相比,具有共轭刚性嵌段的刚柔二嵌段共聚物的形态更易得到有效控制,但合成难度要大得多. 目前结构明确的含有 PPV 嵌段的刚柔二嵌段共聚物主要有 PPV-*b*-PEO^[9,10]、PPV-*b*-PI(聚异戊二烯)^[11]和 PPV-*b*-PS^[5]. 合成方法主要有负离子聚合^[9-11]和氮氧自由基聚合(NMRP)^[5]等方法. 负离子聚合可以合成

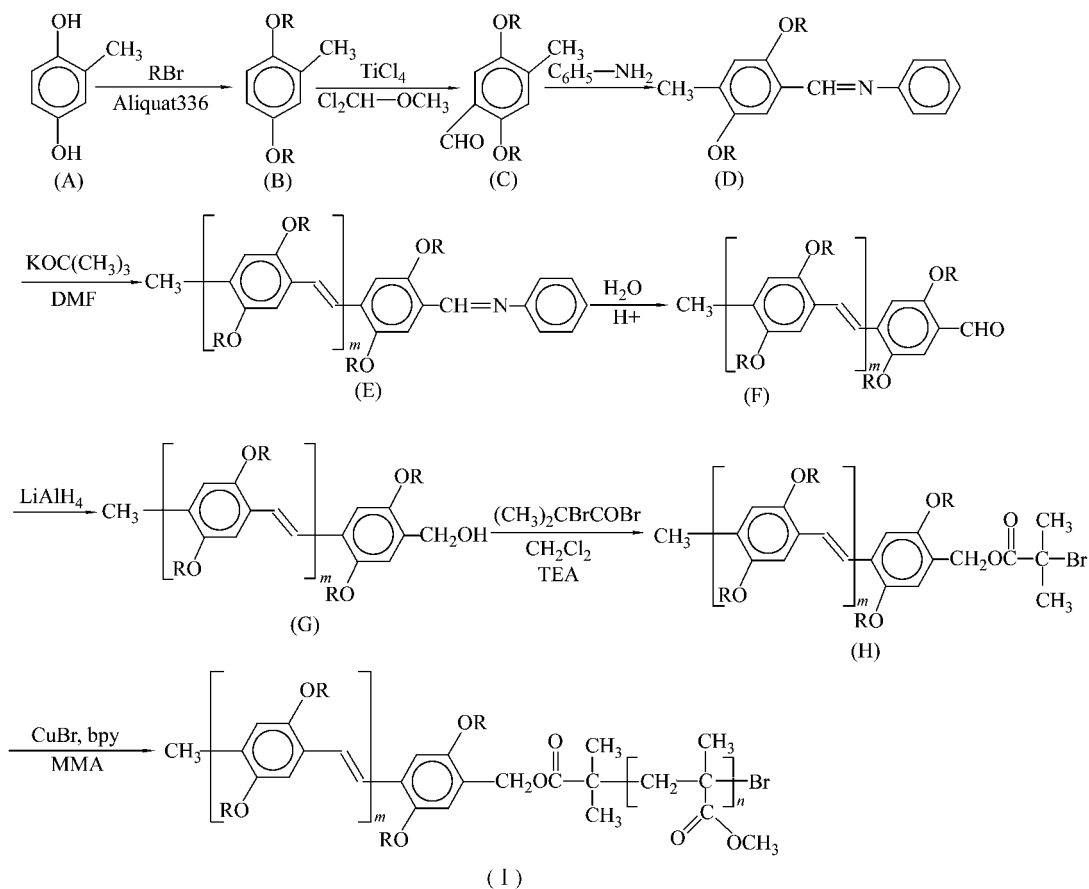
聚合分散度低的嵌段共聚物,但其反应条件十分苛刻,操作难度大,单体受到官能团的很大限制;氮氧自由基聚合是活性聚合中最简单的聚合方法之一,但存在引发剂价格昂贵、可用单体有限以及氮氧末端基难以去除等缺点. 原子转移自由基聚合法(ATRP)合成的嵌段共聚物具有分子量可人为控制、分子量分布窄、适用单体广泛、反应条件不十分苛刻、能够合成多种多样的模型聚合物和工业化潜力较大等优点,因此是合成嵌段共聚物的有效方法.

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种重要的透明高分子材料,具有化学稳定性好,物理机械性能较均衡,加工性能、耐候性、电绝缘性良好,光学透明性能优异等优点,若与 PPV 形成嵌段共聚物,有望提高 PPV 的溶解性能,并改善其光学性能. 不过,由于制备难度较大,至今鲜见国内外关于 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物的报道.

为此,本文拟通过烷基化、Rieche-Gross 甲酰化、Wittig-Homer、还原和酯化等反应合成出以溴为端基的聚(2,5-二辛氧基对亚苯基亚乙烯基)(PPV-Br)大分子引发剂,并在 CuBr 和 2,2'-联吡啶(bpy)存在下引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体的原子转移自由基聚合,旨在得到一种新的结构明确的 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物,其合成过程如示意式 1 所示.

本文还研究了 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物在 CS₂、CHCl₃ 和 CH₂Cl-CH₂Cl 等溶剂中的有序结构

^{*} 2006-06-16 收稿,2006-12-07 修稿;^{**} 通讯联系人,E-mail: qjiang@ecust.edu.cn



Scheme 1 Preparation of PPV-CH₂OCO-C(CH₃)₂Br macroinitiator and PPV-*b*-PMMA ($R = n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-}$)

自组装行为。

1 实验部分

1.1 主要试剂

MMA 在氢化钙存在下搅拌 6 h, 经过中性氧化铝短柱, 通氮气 30 min, 低温密封保存。四氢呋喃(THF)在二苯甲酮和纳丝存在下蒸馏, 苯甲醛、二氯甲烷、三乙胺、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)分别在氢化钙存在下蒸馏, *bpy* 用正己烷重结晶。邻甲基对苯二酚(99%)、甲基三辛基氯化铵(Aliquat336)、2,2-二氯甲基甲醚(98%)、叔丁醇钾(KOtBu)(98%)、氢化铝锂(LiAlH₄)(95%)、2-溴-异丁酰溴(97%)、溴化亚铜(CuBr)(99.999%)直接使用。盐酸(HCl)为优级纯, 乙二醇二甲醚(DME)、氢氧化钾、苯胺为分析纯, 溴代正辛烷、四氯化钛(TiCl₄)为化学纯。

1.2 2,5-二辛氧基-甲苯(B)的合成^[12]

氮气保护下将 6.21 g 邻甲基对苯二酚溶解在 30 mL 乙二醇二甲醚中, 加入 7.02 g KOH、1.00 g 相转移剂(Aliquat336), 于 65℃ 搅拌 10 min,

加入 21.7 mL 1-溴辛烷, 搅拌条件下回流 24 h, 蒸发溶剂, 残余物用二氯甲烷萃取, 柱层析纯化, 浓缩除去淋洗液, 得到浅黄色液体。FTIR(涂膜, ν , cm⁻¹): 2930, 2860, 1500, 1470, 1280, 1220, 1050, 791。熔点 31℃。产率 90%。

1.3 4-甲基-2,5-二辛氧基-苯甲醛(C)的合成^[12]

7.22 g B 溶解在 16 mL 干燥的二氯甲烷中, 加入 3.2 mL TiCl₄, 将反应混合物冷却到 0℃, 搅拌 1 h。缓慢加入 3.31 g 2,2-二氯甲基甲醚, 继续于 0℃ 搅拌 30 min, 于室温下搅拌 1 h, 混合物倒入 120 g 碎冰搅拌 1 h。用 30 mL 二氯甲烷萃取液相, 得到的有机层依次经水、NaHCO₃ 溶液、水洗涤。蒸发溶剂, 残余物经柱层析纯化, 浓缩除去淋洗液, 得到浅黄色针状晶体。FTIR(涂膜, ν , cm⁻¹): 2930, 2850, 1680, 1610, 1500, 1470, 1390, 1210, 1030, 874, 698。熔点 53℃。产率 82%。

1.4 *N*-(4-甲基-2,5-二辛氧基-苯亚甲基)-苯胺(D)的合成^[13]

1.78 g C 和 0.44 g 苯胺在 80℃、压力为 100 Pa 条件下反应 6 h, 产物为黄色固体。FTIR(涂膜,

ν, cm^{-1}): 2930, 2850, 1620, 1590, 1500, 1470, 1410, 1200, 1030, 694. 产率约为 100%.

1.5 α -甲基, ω -(4-甲醛基-2,5-二辛氧基苯基)-聚(2,5-二辛氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基) (F) 的合成^[13,14]

将 1.20 g 叔丁醇钾溶解在 40 mL 新回流的 DMF 中, 温度升高到 85℃, 连续通入干燥氩气, 剧烈搅拌, 在 20 min 内滴完溶有 1.78 g D 的 10 mL 无水 DMF 溶液, 反应 2 h. 将反应混合物倒入 200 mL HCl (1 mol/L) 和 300 mL CHCl_3 的混合物中, 搅拌 20 min, 分离有机层, 用水洗涤直到液相呈中性. 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥, 浓缩, 在大量丙酮中沉淀 2 次, 产物在 30℃ 真空干燥, 得红色粉末状固体. 产率 96%.

1.6 α -甲基, ω -(4-羟甲基-2,5-二辛氧基苯基)-聚(2,5-二辛氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基) (G) 的合成

0.078 g F 溶解在 5 mL THF 中, 滴入到含有 0.07 g 氢化铝锂的 5 mL 干燥 THF 悬浮液中, 反应混合物剧烈搅拌 5 h, 敞口放置过夜, 用 10 mL 乙醇和 10 mL HCl (2 mol/L) 小心淬灭. 加入氯仿, 实现相分离. 水相用氯仿洗涤 3 次, 合并有机相, 水洗 1 次. 用无水 MgSO_4 干燥, 有机相浓缩, 于冷甲醇中沉淀, 30℃ 下真空干燥, 得红色粉末状固体. 产率 97%.

1.7 PPV 基大分子引发剂(H)的合成

0.60 g G、3.11 g 三乙胺、40 mL 干燥的 CH_2Cl_2 于圆底烧瓶中, 冷却到 0℃, 在氩气保护下激烈搅拌, 逐滴加入 6.02 g 2-溴-异丁酰溴, 温度升高到 20℃, 反应混合物搅拌过夜. 用水萃取去除盐和过量的 2-溴-异丁酰溴. 用无水 Na_2SO_4 干燥, 溶液浓缩, 在甲醇中沉淀, 30℃ 下真空干燥, 得红色粉末状固体. 产率 92%.

1.8 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物(I)的合成

反应器经反复抽烤、充氩气 3 次, 以排除空气和湿气. 加入 0.0098 g CuBr、0.0324 g bpy、0.3211 g H, 反复抽真空、充氩气 3 次, 密封, 搅拌 30 min. 用注射器加入 0.72 mL 苯甲醚、0.72 mL 甲基丙烯酸甲酯, 搅拌 30 min, 将玻璃反应器浸入 90℃ 油浴中, 进行聚合反应 3 h. 得到的样品用氯仿溶解, 经过中性氧化铝柱, 浓缩, 甲醇中沉淀, 在 20℃ 下真空干燥, 得红色粉末状固体.

1.9 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物有序蜂窝状结构的自组装

在自制的装置中, 控制一定的气速、温度和湿度, 将 0.2 wt% 的 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物的 CS_2 溶液滴到干净的玻璃基片上, 潮湿氩气流通过样品表面, 蒸发溶剂, 即得到 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物的自组装膜.

1.10 产物的表征

用 Nicolet Magna-IR550 型红外光谱仪测定了产物的红外光谱. 紫外吸收光谱则采用 UV-2102PC 型紫外可见分光光度计测得. 采用 JEOL FX-90Q 核磁共振波谱仪对产物进行了核磁共振分析, 测定时以 CDCl_3 为溶剂, 25℃, TMS 为内标. 分子量及分布用 PL-GPC50 型凝胶渗透色谱仪测定, 四氢呋喃为流动相, 流速为 1 mL/min, 以单分散聚苯乙烯为标样. 显微结构表征采用 XSP-8CA 型三目生物显微镜.

2 结果和讨论

2.1 PPV-CHO(F)的合成

PPV-CHO 的 FTIR 谱如图 1 所示. 图中 3570 cm^{-1} 处出现的一个弱羟基峰是样品制备过程中聚合物从空气中吸收了少量水分所致; 3050 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动; 2920 和 2850 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于侧链 C_8 烷烃上 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动; 2750 cm^{-1} 和 1670 cm^{-1} 处的两个弱吸收峰分别归因于 CHO 基上的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 由此可判定 CHO 基的存在; 1590、1510 和 1470 cm^{-1} 处的吸收峰对应苯环上的 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动; 1420 和 1350 cm^{-1} 处的吸收峰则归属于 CH_3 基上的 $\text{C}-\text{H}$ 反式振动; 1250 和 1210 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于苯环上和侧链烷烃上的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动; 966 cm^{-1} 处的吸收峰则归属于烯烃双键的 $\text{C}-\text{H}$ 反式振动. PPV-CHO 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 2 所示. 图中各化学位移 δ 处的质子峰分别对应于 $\delta = 10.45$ (端醛基上的 H), $\delta = 7.50$ (烯烃上的 H), $\delta = 7.26$ (主链苯环上的 H), $\delta = 4.07$ (支链上与氧相连的碳上的 H), $\delta = 2.24$ (苯环上端甲基上的 H), $\delta = 1.88$ 、 $\delta = 1.55$ 和 $\delta = 1.29$ ($-\text{CH}_2$ 上的 H), $\delta = 0.88$ (支链上 CH_3 上的 H). 由以上 FTIR 谱和 $^1\text{H-NMR}$ 谱的分析可知, 合成所得产物为所需要的目标产物 PPV-CHO.

用 $^1\text{H-NMR}$ 谱的端基团分析和 UV-Vis 两种方

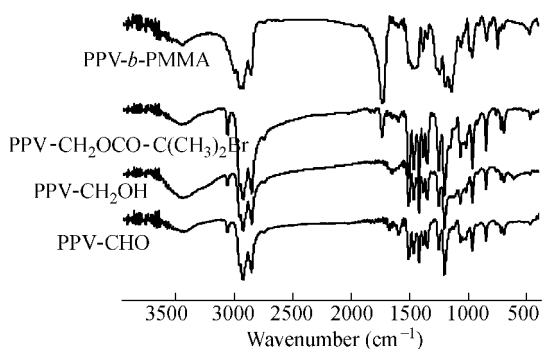


Fig. 1 FTIR spectra of PPV oligomers with different active functional groups and PPV-PMMA diblock copolymer

法分析了 PPV 嵌段的平均聚合度。 $^1\text{H-NMR}$ 中, 依据 $\delta = 2.24$ 处端甲基和 $\delta = 4.07$ 处 OCH_2 上氢的积分值比为 1:18.9, 得到大分子引发剂 PPV-CHO 的平均聚合度为 13. 这种方法是依靠 $^1\text{H-NMR}$ 的峰面积比来计算的, 分子量的增加和峰的重叠都会带来误差, 因此这种方法不够精确. PPV-CHO 的 UV-Vis 谱见图 3. 根据文献[15], 图 3 中 479 nm 处的最大吸收峰对应的 PPV 平均聚合度为 11. 因此, 可确定本实验得到的 PPV-CHO 的平均聚合度为 11. 另外, 由 GPC 表征得到 PPV-CHO 的平均分子量是 4200, 与 PPV 的平均聚合度为 11 时计算得到的理论平均分子量很好地符合.

由 $^1\text{H-NMR}$ 谱氢的积分可以算得, 乙烯双键和苯环上氢的比例为 1:1.1.

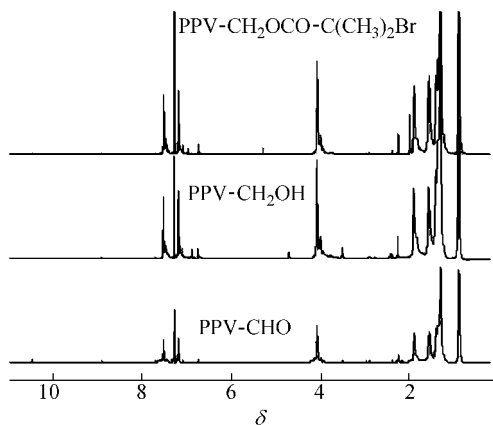


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PPV oligomers with different active functional groups

2.2 PPV-CH₂OH (G) 的合成

根据示意式 1, PPV-CHO 的端醛基需用某种还原剂还原成羟基. PPV-CHO 是一种刚性低聚物, 分子的主链形成了一个大 π 键, 而侧链上的两个辛氧基能改善其溶解性能, 因此它在 THF 中有

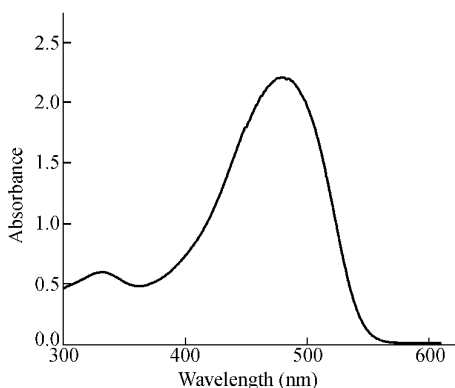


Fig. 3 UV-Vis absorption spectrum of PPV-CHO in chloroform

一定的溶解度. 为使还原反应顺利进行, 参加反应的还原剂也需要在 THF 中有较好的溶解性能. LiAlH_4 和 NaBH_4 是有机合成中常用的两种还原剂, NaBH_4 不溶于 THF, 而 LiAlH_4 能与 THF 形成悬浮液, 因此选用 LiAlH_4 作为还原剂.

PPV-CH₂OH 的 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱分别如图 1 和图 2 所示. 由图 1 可见, 原 PPV-CHO 曲线上在 1670 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 在 PPV-CH₂OH 的曲线上已完全消失, 且后者的 3450 cm^{-1} 处出现了较强的 OH 伸缩振动峰, 1070 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰也得到增强. 另一方面, 由图 2 可见, 原 PPV-CHO 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 $\delta = 10.45$ 处的 CHO 峰, 在 PPV-CH₂OH 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱上已完全消失, $\delta = 4.69$ 处出现的质子峰归属于 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的碳上的 H. 因此, 上述 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱证明, 采用 LiAlH_4 为还原剂, 可将 PPV-CHO 的端 CHO 基团完全转化成 PPV-CH₂OH 的端 OH 基团. 由 $^1\text{H-NMR}$ 谱中质子峰的积分高度可以算得, 乙烯双键上和苯环上氢的比例为 1:1.1, 与 PPV-CHO 相同, 说明乙烯双键没有被还原. 另外, 由 $\delta = 4.69$ 处质子峰的积分高度可以算得, PPV-CHO 向 PPV-CH₂OH 的转化率为 96.2%.

2.3 PPV 基大分子引发剂(H)的合成

根据示意式 1, 为了制备 PPV-b-PMMA 二嵌段共聚物, 首先要合成出以 Br 为端基的 PPV 大分子引发剂. 本文采用 PPV-CH₂OH 与 2-溴-异丁酰溴的酯化反应来实现这一过程.

PPV 基大分子引发剂的 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱分别如图 1 和图 2 所示. PPV 基大分子引发剂的 FTIR 谱中, 3450 cm^{-1} 处的羟基峰已几乎消失, 1740 cm^{-1} 处出现了新的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰. 在

PPV 基大分子引发剂的¹H-NMR 谱中,δ = 4.69 处—CH₂OH 的峰也已消失,δ = 1.98 处出现的尖峰则是—C(CH₃)₂Br 上的质子峰.上述 FTIR 和¹H-NMR 谱的变化表明,通过与 2-溴-异丁酰溴的酯化反应,PPV-CH₂OH 已经转化成以 Br 为端基的 PPV 大分子引发剂.由 δ = 5.28 处—CH₂OH 的碳上的氢的质子峰的积分算得 PPV 基大分子引发剂的转化率为 67%.PPV 基大分子引发剂的 GPC 谱见图 4,平均分子量为 4900,多分散性指数

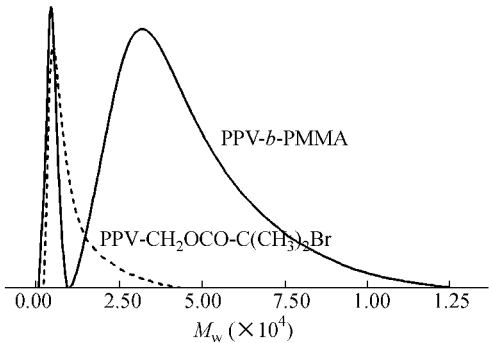


Fig. 4 GPC analysis of PPV macroinitiator and PPV-*b*-PMMA diblock copolymer

(PDI)为 1.3.

2.4 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物(I)的合成

本实验采用上步得到的 PPV-Br 作为大分子引发剂,引发 MMA 的原子转移自由基聚合,得到了聚合分散度很窄的 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物,其 FTIR 和¹H-NMR 谱分别如图 1 和图 5 所示.由图 1 可见,PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物的 FTIR 谱中,1740 cm⁻¹处出现了非常强的 C=O 峰,1150 cm⁻¹处出现了 C—CO—C 的伸缩振动和弯曲振动共同贡献的强峰.另外,由图 5 可见,PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物的¹H-NMR 谱中,δ = 3.60 和 δ = 3.49 处出现的质子峰归属于 PMMA 的—OCH₃ 上的 H;δ = 3.81 和 δ = 3.74 则归属于靠近端基 Br 的—OCH₃ 上的 H.其它质子峰的归属如图 5 中 a ~ k 所示.因此可以确定,MMA 已经嵌入了 PPV 大分子引发剂,PPV-Br 已和 MMA 形成 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物,其 GPC 谱如图 4 所示,右侧为 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物,其平均分子量为 3.19 × 10⁴,PDI 为 1.2;左侧为残留的 PPV 均聚物.

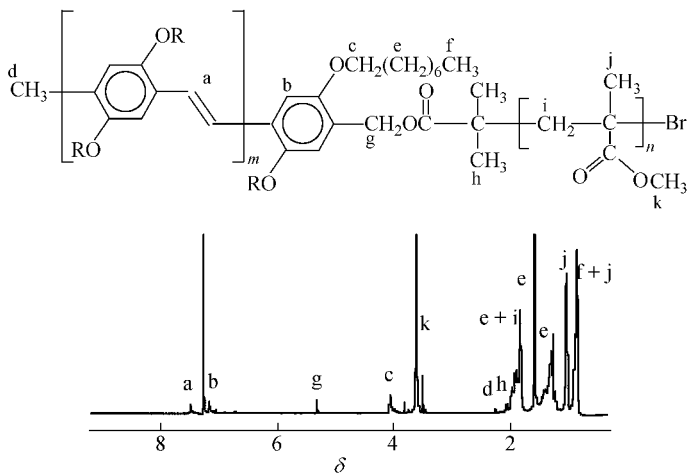


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of PPV-*b*-PMMA diblock copolymer

2.5 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物有序结构的自组装

分别配制了浓度为 0.2 wt% 的 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物的 CS₂、CHCl₃ 和 CH₂Cl—CH₂Cl 溶液,用以比较 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物在各种溶剂中的自组装行为.

采用自制装置进行了 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物有序结构在溶液中的自组装.在温度、风速和湿度分别为 22℃、0.2 m³/h 和 85% RH 的条件下,将 0.2 wt% 的 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物的 CS₂

溶液滴到干净的玻璃基片上,让潮湿氙气流通过样品表面.20 s 后,将嵌段共聚物薄膜在室温干燥 12 h 后,缓慢升温到 50℃ 并保温 2 h,即得到含有序空穴阵列的 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物自组装膜,其形态如图 6 的光学显微照片所示.由图 6 清晰可见,嵌段共聚物薄膜中的空穴阵列高度有序,呈六角蜂窝状结构,空穴的平均直径为 1.7 μm.

我们认为,这种有序蜂窝状结构的形成是由于有水滴的存在,在溶剂蒸发过程中,这些水滴能够形成二维规则有序排列.随着溶剂 CS₂ 的蒸发,

溶液表面温度降低,气流中的水汽在溶液表面成核,并成长成小水滴.溶液表面的氩气流和溶剂蒸发引起的空气对流,驱使这些水滴形成了六角有序紧密堆积的阵列,这些阵列分布的水滴构成了蜂窝状聚合物薄膜形成的模板.由于水的密度比 CS_2 小,这些紧密排列的小液滴就会浮在聚合物的 CS_2 溶液表面.20 s 后,当 CS_2 蒸发完全,这些紧密堆积的液滴就停留在嵌段共聚物薄膜中.薄膜升温后,体系膨胀,被封在聚合物薄膜中的小液滴突破表面的薄膜,留下高度有序蜂窝状结构的嵌段共聚物薄膜.

实验表明,用 CHCl_3 或 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 取代 CS_2 作为溶剂时,无法得到上述 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物薄膜的有序六角蜂窝状结构.这是因为, CHCl_3 是 PPV 和 PMMA 这两种嵌段的良溶剂,而 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 是这两种嵌段的不良溶剂,它们都无法选择性地溶解 PMMA 嵌段,因而难以形成 PPV 刚性嵌段聚集体,而这种聚集体对于有序六角蜂窝状结构的自组装具有重要作用. CS_2 能选择性地溶解 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物中的

PMMA 嵌段,因而当温度随着 CS_2 溶剂的挥发而降低时,该二嵌段共聚物在剩余的 CS_2 溶剂中容易形成 PPV 刚性嵌段聚集体,故能够自组装成有序六角蜂窝状结构.

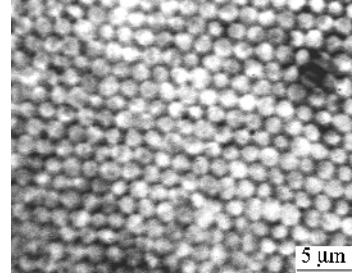


Fig. 6 Optical microscope image of honeycomb-structured film as obtained by drop-casting of PPV-*b*-PMMA from CS_2

综上所述,本文合成了以 Br 为端基的 PPV-Br 低聚体,并以该低聚体作为大分子引发剂,采用原子转移自由基法,制备了 PPV-*b*-PMMA 二嵌段共聚物.进而以 CS_2 作为溶剂,实现了该嵌段共聚物的有序六角蜂窝状结构的自组装.

REFERENCES

- 1 Li W J, Maddux T, Yu L P. *Macromolecules*, 1996, 29: 7329 ~ 7334
- 2 Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1998, 279: 1903 ~ 1907
- 3 Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1999, 283: 372 ~ 375
- 4 Li Y, Liu C J, Eliasson B, Wang Y. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1991, 19(2): 309 ~ 323
- 5 Stalmach U, Boer B, Videlot C, Hutten P F, Hadziioannou G. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5464 ~ 5472
- 6 Hayakawa T, Yokoyama H. *Langmuir*, 2005, 21: 10288 ~ 10291
- 7 Fan J F, He H F, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. *Chinese J Polym Sci*, 2006, 24: 115 ~ 124
- 8 Lu S, Liu T X, Ke L, Ma D G, Chua S J, Huang W. *Macromolecules*, 2005, 38: 8494 ~ 8502
- 9 Bianchi C, Cecchetto E, François B. *Synthetic Metals*, 1999, 102: 916 ~ 917
- 10 Bianchi C, Grassl B, François B, Dagron-Lartigau C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 4337 ~ 4350
- 11 Olsen B D, Segalman R A. *Macromolecules*, 2005, 38: 10127 ~ 10137
- 12 Kretzschmann H, Meier H. *J Prakt Chem*, 1994, 336: 247 ~ 254
- 13 Meier H, Kretzschmann H, Lang M J. *Prakt Chem*, 1994, 336: 121 ~ 128
- 14 Kretzschmann H, Meier H. *Tetrahedron Letters*, 1991, 32: 5059 ~ 5062
- 15 Stalmach U, Kolshorn H, Brehm I, Meier H. *Liebigs Ann*, 1996, (9): 1449 ~ 1456

ATRP SYNTHESIS OF PPV-*b*-PMMA ROD-COIL DIBLOCK POLYMER AND ITS ORDERED SELF-ASSEMBLING

QU Gang, JIANG Fusong, ZHANG Shuyan

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Based on molecule designing, poly(2,5-dioctyloxy-*p*-phenylene vinylene)-Br (PPV-Br) oligomer with bromine (Br) as end group had been successfully synthesized for the first time. Using the PPV-Br oligomer as a macroinitiator to initiate the polymerization of methyl methacrylate (MMA), a novel well-defined PPV-*b*-PMMA rod-coil diblock polymer, which consist of PPV oligomer as its rod block and PMMA as its coil block, respectively, had been successfully prepared by ATRP. It had been confirmed by the measurements of FTIR, UV-Vis, ¹H-NMR and gel permeation chromatography (GPC), the structure of the synthesized PPV-*b*-PMMA diblock polymer and the PPV oligomers with various end active groups such as CHO, OH and Br, were well consisted with the structure predicted by the molecule designing. A 96.2% substitution degree of CHO by OH was determined from the integral height of CHO proton peak at δ 10.45 and that of CH₂OH proton peak at 4.69 in the ¹H-NMR spectra of PPV-CHO and PPV-CH₂OH, respectively, while those of the other active functional groups were determined from the of the corresponding characteristic proton peaks. The polydispersity indices (PDI) of PPV macroinitiator and PPV-*b*-PMMA diblock polymer were 1.3 and 1.2, respectively according to the measurement of GPC. Upon drop casting a 0.2 wt% CS₂ solution of PPV-*b*-PMMA diblock polymer onto a glass slide when the temperatrue was 22°C, the relative humidity was 85%, a moisture argon stream was floweed through the sample at a speed of 0.2 m³/h, a highly ordered hexagonally honeycomb-structured film of the copolymer was obtained, as identified by an optical microscope. The average diameter of the hole is 1.7 μ m.

Key words PPV, PMMA, Macroinitiator, ATRP, Rod-coil diblock polymer, Self-assembling