

两亲性 ABA 三嵌段共聚物的合成及其自组装行为研究*

谢美然** 韩会景 孔 毅 李金欣 张以群

(华东师范大学化学系 上海 200062)

摘 要 用 Grubbs 第二代催化剂引发降冰片烯类单体 (NBDE) 和链转移剂在离子液体 [bmim][BF₄]⁻ 中的开环易位聚合 (ROMP) 反应, 反应体系保持均相, 无聚合物析出, 得到两端为叔溴的遥爪型官能化聚合物 (Br-PNBEDE-Br). 以 Br-PNBEDE-Br 作为大分子引发剂, 在离子液体介质中引发甲基丙烯酸 2-(二甲氨基) 乙酯 (DMAEMA) 的原子转移自由基聚合 (ATRP), 制得分子量分布较窄的两亲性三嵌段共聚物 (PDMAEMA-PNBEDE-PDMAEMA). 利用动态激光光散射 (DLS), 原子力显微镜 (AFM), 透射电镜 (TEM) 等技术, 考察嵌段共聚物在选择性溶剂/共溶剂 (H₂O/THF) 中的胶束行为, 以及溶液 pH 值对胶束的影响. 结果表明, TEM 观察到胶束为球形, 由于 TEM 和 AFM 是在干态下测得胶束的粒径, 而 DLS 是在溶液中测定胶束的流体力学直径, 所以 TEM 和 AFM 得到的胶束粒径小于 DLS 的结果. 不同 pH 值对胶束尺寸大小有明显的影响, 胶束微粒随着 pH 值的增大而增大.

关键词 开环易位聚合 (ROMP), 原子转移自由基聚合 (ATRP), 链转移剂, 嵌段聚合物, 自组装

嵌段共聚物中不同链段通常是热力学不相容的, 这就导致它们在熔体或溶液中趋向自组装. 两亲性共聚物在选择性溶剂中, 可逆缔合成以不溶性链段为核、溶剂化链段为壳的胶束. 两亲性嵌段高分子在一定条件下聚集, 可以形成球形、棒状、囊泡等丰富形貌的纳米级聚集体^[1], 其在药物缓释、催化剂载体、微反应器等领域有广泛的应用前景, 因此受到越来越多的关注. 合成两亲性嵌段共聚物的聚合方法有氮氧稳定自由基聚合 (NMP)^[2], 原子转移自由基聚合 (ATRP)^[3], 可逆加成断裂链转移 (RAFT) 自由基聚合^[4] 等. 采用不同聚合方法相结合来聚合不同类型的单体, 可以开辟合成嵌段共聚物的新途径, 扩大单体的种类, 从而得到组成更丰富、性质更独特的聚合物. Pan 等^[5] 采用开环聚合 (ROP) 和 RAFT 相结合的方法合成了温敏且可生物降解的两亲性三嵌段聚合物, 其可用作药物释放的载体. Hillmyer 等^[6] 采用开环易位聚合 (ROMP) 和 RAFT 联用的方法合成了三嵌段聚合物. Liaw 等^[7] 通过 ROMP-ATRP 相连用的方法合成了主链为降冰片烯五元环, 侧链含咪唑生色基团的聚合物, 其在分子电子器件上有潜在用途. Bielawski 等^[8~10] 合成了末端带卤素的遥爪型小分子链转移剂 (CTA), 并利用钌催化多种环状单体与 CTA 的 ROMP 反应, 接着再加入

ATRP 的催化剂和第二种单体, 得到嵌段聚合物. 此外, Bielawski 等^[11] 还合成了一种双官能的钌催化剂, 能同时引发环辛二烯的 ROMP 和甲基丙烯酸甲酯的 ATRP.

本文采用 ROMP 技术合成中间为疏水链段的降冰片烯聚合物, 进一步利用 ATRP 法合成 PDMAEMA-*b*-PNBEDE-*b*-PDMAEMA 三嵌段共聚物, 其中 PDMAEMA 为对 pH 敏感的亲水段. 通过 GPC 和 NMR 对三嵌段共聚物的结构进行表征; 用动态激光光散射 (DLS)、原子力显微镜 (AFM) 和透射电镜 (TEM) 考察嵌段共聚物在水中自组装形成的胶束形态, 考察溶液 pH 值对胶束形成的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料及纯化

顺-1,4-丁烯二醇, α -溴异丁酰溴, Grubbs 第二代催化剂 (SIMes) (PCy₃) Ru (CHPh) Cl₂, 乙烯基乙醚, 五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA), 以及甲基丙烯酸 2-(二甲氨基) 乙酯 (DMAEMA), 购自 Aldrich, 直接使用; 二氯甲烷和氯仿经氢化钙干燥, 使用前蒸馏; 离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐 ([bmim][BF₄]), 链转移剂 1^[12] 和单体 2^[13], 按文献方法制备.

* 2008-07-15 收稿, 2008-10-24 修稿. 国家自然科学基金 (基金号 20474017) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: mxie@chem.ecnu.edu.cn

1.2 仪器与表征

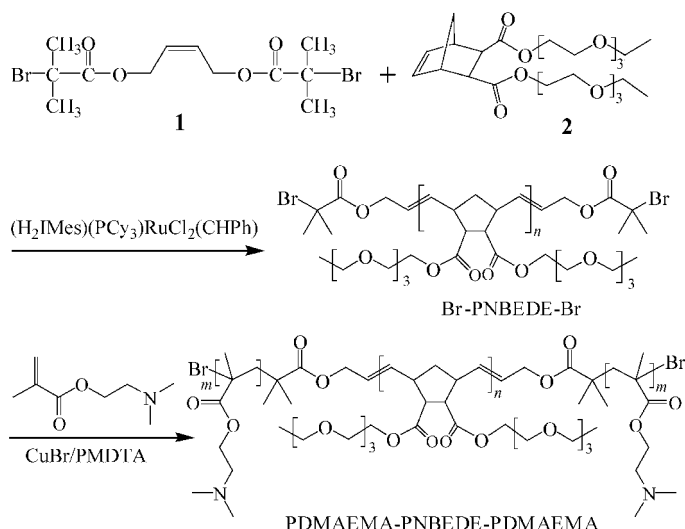
用 Waters 410 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测聚合物的分子量和分子量分布,以聚苯乙烯为标样,THF (2 wt% NEt_3)为流动相,柱温和检测器的温度为 25°C ,流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. NMR 采用 Bruker DRX 500 MHz 型核磁共振波谱仪,内标 TMS,溶剂 $\text{DMSO}-d_6$. 该共聚物的胶束形态由 JEM-2100 型透射电镜在室温下测定,其制样方法为取 1 滴制得的胶束溶液,置于铜网上. 样品未经染色处理,室温干燥后直接观察,加速电压为 100 kV. 同时用 SPM AJ-III 型原子力显微镜(AFM)进行观察,将 1 滴胶束溶液置于干净云母片上,于空气中自然晾干,在测量速率为 1.005 Hz 条件下,用轻敲模式测定. 动态光散射(DLS)测量溶液中胶束粒子大小及分布,在 Nano ZS 激光粒度分析仪上进行,所用激光波长为 633 nm,散射角为 173° ,测试温度 25°C ,样品用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ Millipore 膜除尘.

1.3 ABA 三嵌段共聚物的合成

1.3.1 大分子引发剂(Br-PNBEDE-Br)的制备

10 mL Schlenk 反应管中,依次加入 CTA 1(108.0

mg, 0.28 mmol)、单体 2 (702.8 mg, 1.4 mmol) 和 1.8 mL 离子液体[bmim][BF_4],搅拌使 CTA 和单体完全溶于溶剂[bmim][BF_4]中. 在另一 Schlenk 反应管加入 Grubbs 催化剂(1.2 mg, $1.4\text{ }\mu\text{mol}$)和少量溶剂(0.2 mL CHCl_3),投料比[2]:[1]:[cat] = 1000:200:1. 两管经液氮冷冻—抽真空—充氮气—解冻,循环 3 次,在氮气氛围下用注射器将催化剂溶液加入到 CTA 和单体的混合溶液中,于 60°C 油浴中恒温搅拌反应 24 h,反应过程中体系保持均相,加入乙烯基乙醚终止反应. 用 THF 萃取反应生成的聚合物(见示意图 1),搅拌下加入到大量的沉淀剂(水)中沉淀(重复 2 次). 放入真空烘箱 40°C 干燥至恒重,收率 85%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 5.64 ~ 5.16 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.61 ~ 4.50 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 4.21 ~ 3.86 (m, 4H, $2\times\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 3.69 ~ 3.38 (m, 24H, $6\times\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.30 ~ 2.68 (m, 4H, $\text{CH}+\text{CHCOO}$), 2.07 ~ 1.50 (m, $\text{CH}_2+\text{OCO}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 ~ 1.01 (m, 6H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$). GPC: $M_n = 4500$, PDI = 1.51; $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 4400$.



Scheme 1 Synthesis of triblock copolymer via ROMP and ATRP

1.3.2 ABA 三嵌段聚合物(PDMAEMA-PNBEDE-PDMAEMA)的合成

10 mL Schlenk 反应管中,依次加入定量的大分子引发剂(Br-PNBEDE-Br, 96.0 mg, 0.022 mmol)、CuBr (6.3 mg, 0.044 mmol)、PMDTA ($23\text{ }\mu\text{L}$, 0.11 mmol)、DMAEMA (725 mg, 4.62 mmol) 和 2.0 mL [bmim][BF_4],经液氮冷冻—抽真空—充氮解冻,循环 3 次后,将

Schlenk 反应管真空下密闭,放入油浴中 60°C 搅拌反应 7 h. 反应过程中,体系黏度变大,并有团状聚合物析出. 反应到预定时间后,停止反应. 用 THF 萃取反应生成的聚合物(见示意图 1),将其通过短硅胶柱除去催化剂,浓缩,然后滴加到大量的石油醚中,聚合物沉淀析出(反复进行 3 次),真空干燥至恒重,收率 75%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 5.71 ~

5.25 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.58 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 4.36 ~ 3.94 (m, $2 \times \text{COOCH}_2\text{CH}_2 + \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.71 ~ 3.46 (m, 24H, $6 \times \text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$), 3.39 ~ 2.69 (m, 4H, $\text{CH}+\text{CHCOO}$), 2.56 (m, CH_2NCH_3), 2.27 (m, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.08 ~ 1.73 (m, $\text{CH}_2 + \text{OCO}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_2\text{CCH}_3$), 1.23 ~ 1.16 (m, 6H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.81 ~ 1.14 (d, 3H, $\text{CH}_2\text{CCOCH}_3$). GPC: $M_n = 27600$, PDI = 1.39.

1.4 胶束溶液的制备

将一定量的聚合物样品溶于精制的 THF (经 220 nm 滤膜过滤除尘), 配成所需的浓度 (如 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1% 等), 用 220 nm 的过滤头过滤, 得到的溶液称为母液. 在经过除尘的烧杯中, 加入 20 mL 选择性溶剂 (水), 强力搅拌下, 控制以 10 ~ 15 滴/s 的速度加入一定量的母液 (如 0.04, 0.2, 0.6, 1.0 mL 等), 搅拌 30 min 后, 密封静置 24 h. 由所加母液的浓度和母液的量决定胶

束溶液中聚合物样品的浓度及混合溶剂的组成. 最后, 将制得的胶束溶液置于透析袋中透析 3 天, 除去体系中的共溶剂.

2 结果与讨论

2.1 均聚物 Br-PNBEDE-Br 及嵌段聚合物 PDMAEMA-*b*-PNBEDE-*b*-PDMAEMA 的合成

通过 ROMP 反应, 在离子液体溶剂中, 以 Grubbs 第二代钨为催化剂, 于 60℃ 下反应 24 h, 得到均聚物 Br-PNBEDE-Br. 然后以此作为大分子引发剂, 以 CuBr/PMDTA 为催化体系, 进一步引发第二单体 (DMAEMA) 在 60℃ 反应 7 h, 制备三嵌段共聚物 PDMAEMA-*b*-PNBEDE-*b*-PDMAEMA, 反应路线如示意图 1 所示. 利用 GPC 测定聚合物的分子量 (M_n) 和分子量分布指数 (PDI), 用 $^1\text{H-NMR}$ 表征聚合物的结构和估算聚合物的绝对分子量.

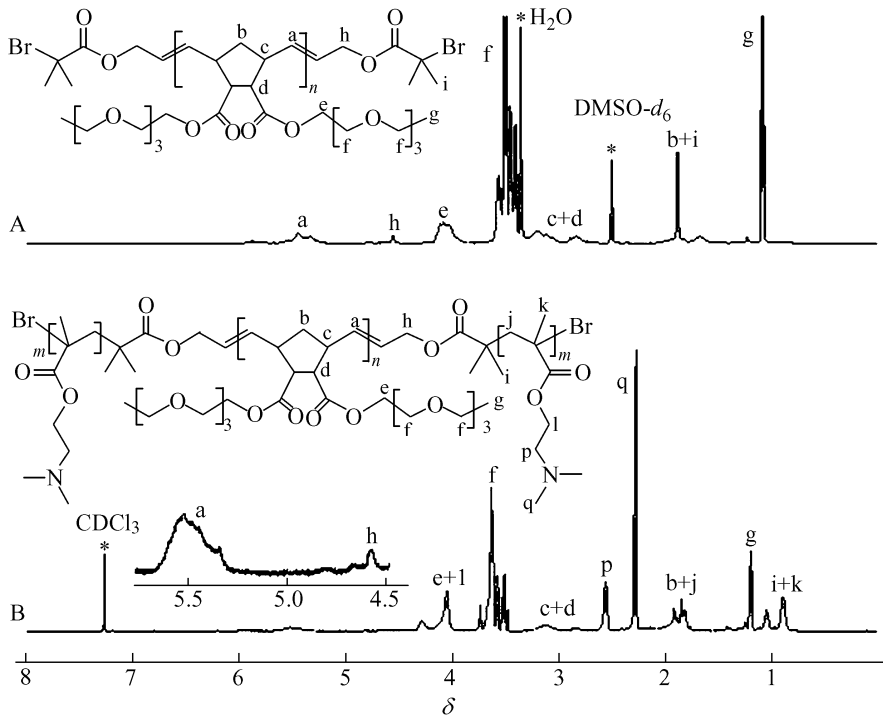


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of Br-PNBEDE-Br (A, $M_{n,\text{NMR}} = 4400$) in $\text{DMSO}-d_6$, and triblock copolymer PDMAEMA-PNBEDE-PDMAEMA (B, $M_{n,\text{NMR}} = 33100$) in CDCl_3

图 1 为 Br-PNBEDE-Br 和 PDMAEMA-PNBEDE-PDMAEMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 在图 1(A) 中, 降冰片烯环在 $\delta = 6.24$ 的双键峰完全消失, 在 $\delta = 5.64 \sim 5.16$ 之间出现了一个新峰 (H_a), 降冰片烯单体的 PEG 单元 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 中的质子峰 (H_f) 在 3.64 左右, 链转移剂 1 与酯基相连的亚甲基上氢

($\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCO}$) (H_h) 在 4.56, 其它类型的氢均有出现; 同时, 聚合物在 $\delta = 19.5 \sim 20.0$, $\delta = 7.2 \sim 7.4$ 之间没有出现相应的端基 $[\text{Ru}] = \text{CHPh}$ 或 $\text{Ru} = \text{CHPh}$ 上氢原子的共振吸收峰. 这说明在链转移剂参与下的 ROMP 反应已成功进行, 得到了两端带叔溴的遥爪型大分子引发剂 Br-

PNBEDE-Br. 在图 1(B) 中, $\delta = 4.58$ 处是主链两嵌段之间与羰氧基相连的亚甲基上氢 ($\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{OCO}$) (H_h) 的共振吸收峰, 是大分子引发剂 Br-PNBEDE-Br 的特征氢; 化学位移 $\delta = 5.71 \sim 5.25$ 处是大分子引发剂 Br-PNBEDE-Br 中主链上碳碳双键氢 (H_a) 的出峰位置, 同时在 $\delta = 2.56$ 、 $\delta = 2.27$ 、 $\delta = 0.81 \sim 1.14$ 附近处分别出现 PDMAEMA 链段上与氮相连的亚甲基氢 (CH_2NCH_3) (H_p), 与氮相连的甲基氢 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) (H_q), 与叔碳相连的甲基氢 ($\text{CH}_2\text{CCOCH}_3$) (H_k) 的特征吸收峰, 且它们之间的积分面积比 $2.00:5.96:2.92$, 这与分子结构中相应的质子比 $2:6:3$ 相一致. 以上结果表明, 大分子引发剂 Br-PNBEDE-Br 引发了单体 DMAEMA 的 ATRP 反应, 制备了 PDMAEMA-*b*-PNBEDE-*b*-PDMAEMA 三嵌段共聚物. 通过比较 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上 PDMAEMA 侧基氢 (H_p) 与降冰片主链上双键氢 (H_a) 的峰面积大小, 计算嵌段共聚物的嵌段长度和平均分子量, 得到 PNBEDE 和 PDMAEMA 嵌段的分子量分别为 4400 和 14100, 它们的平均聚合度分别为 8 和 90, 即 PDMAEMA₉₀-PNBEDE₈-PDMAEMA₉₀.

图 2 为大分子引发剂 Br-PNBEDE-Br 和嵌段聚合物 PDMAEMA-PNBEDE-PDMAEMA 的 GPC 谱图. GPC 曲线呈单峰分布, 表明只有一种组分, 分子量的分布较窄. 大分子引发剂 Br-PNBEDE-Br 的分子量为 4500, 分子量分布指数为 1.51, 其分子量大小与 $^1\text{H-NMR}$ 计算的分子量相符合, 分布指数也较小; 有 CTA 参与的 ROMP 反应, 聚合物的分子量分布指数通常在 $1.6 \sim 2.4$ 之间^[14]. GPC 法测定含氮的聚合物分子量时, 为了减弱含氮聚合物对凝胶柱的吸附作用^[15], 可以加入少量三乙

胺^[16]. GPC 测得含有 PDMAEMA 嵌段聚合物的分子量为 27600, 分子量分布指数为 1.39, 其分子量比 $^1\text{H-NMR}$ 算得的数值 ($M_{n,\text{NMR}} = 33100$) 或理论分子量 ($M_{n,\text{th}} = 29200$) 小一些. 这可能是因为 GPC 测量是以聚苯乙烯为标准样品, 而嵌段聚合物的流体力学体积与聚苯乙烯不一样.

2.2 胶束化行为的研究

嵌段聚合物 PDMAEMA-*b*-PNBEDE-*b*-PDMAEMA 在良溶剂 THF 中, 大分子链处于伸展状态, 而在选择性溶剂水中, 由于水是 PDMAEMA 段的良溶剂、PNBEDE 链的沉淀剂, 在与 THF 形成的极性混合溶剂体系中, 嵌段聚合物发生了“自组装”, 可逆缔合形成以 PNBEDE 为核, PDMAEMA 为壳的胶束结构. 由于胶束的形成是一个动力学和热力学的平衡过程^[17], 因而两亲性共聚物 PDMAEMA₉₀-PNBEDE₈-PDMAEMA₉₀ 在选择性溶剂中形成胶束的情况受外界条件的影响, 这里考察溶液 pH 值对胶束粒径的影响.

pH 敏感共聚物通常含有酸性 (羧酸、磺酸) 或碱性 (铵盐) 基团, 即含有大量可离子化基团 (COO^- , NRH_2 , NR_2H^+ , NR_3^+ 等), 在环境 pH 发生变化时接受或给予质子, 导致亲水/疏水性发生变化, 从而导致胶束发生变化. 将制备的三嵌段共聚物的胶束溶液分别在 pH 值为 4、7 和 9 的缓冲溶液中透析, 得到不同 pH 的胶束溶液. 在 25°C 下用 DLS 分别测定其胶束粒径, 如表 1 所示. 可以看出, 三嵌段聚合物胶束对溶液的 pH 值有一定的响应性^[18], 即胶束在不同的 pH 值溶液中有不同的粒径. 随着 pH 值增大, 胶束粒径也随之增大. 这是因为在较低 pH 值时, PDMAEMA 嵌段中 N 元素形成正离子, 链周围的电场吸引了水溶液中的负离子, 这些负电荷阻止了 PDMAEMA 分子链的伸展, 此时胶束的粒径较小, 这也是反离子沉降的一种表现^[19]. 随着溶液中 pH 值的上升, N 元素形成正离子数量减少, 高分子链的电荷密度减小, 对负离子的束缚能力降低, 反离子沉降效应消失, 胶束的粒径逐渐地变大. 当 pH 值大于 7 时, PDMAEMA 亲水性下降, 聚合物发生了聚集, 形成较大的微粒. 粒径从 pH 值为 4 时的 183 nm 增至 pH 值为 9 时的 236 nm, 粒径分布比较均匀.

通过 AFM 和 TEM 表征固态下的胶束形态和尺寸大小. 分别取 pH = 4、pH = 9 的胶束溶液于云母片和铜网上制样, 用 AFM 和 TEM 进行观

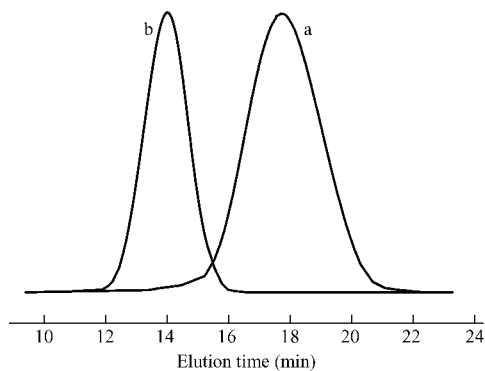


Fig. 2 GPC curves for Br-PNBEDE-Br (a, $M_n = 4500$, PDI = 1.51), and PDMAEMA-PNBEDE-PDMAEMA (b, $M_n = 27600$, PDI = 1.39)

Table 1 Variation of size of micelle with the value of pH determined by DLS

Value of pH	pH 4	pH 7	pH 9
Diameter (nm)	183	223	236
PDI _{DLS}	0.225	0.209	0.199

察. 在酸性胶束溶液的云母片上,通过 AFM 未发现明显的共聚物形成的胶束,可能是因为带正电

荷的 PDMAEMA 胶束壳与云母片表面的亲合力强^[20],从而导致胶束的破裂,形成连续的层状物. 而在碱性胶束溶液的云母片上,由于嵌段 PDMAEMA 脱去质子,胶束的壳层之间很容易相互渗透、合并,进而形成大的聚集体. 如图 3,胶束凝聚形成的聚集体平面直径约为 600 nm,高度约为 35 nm.

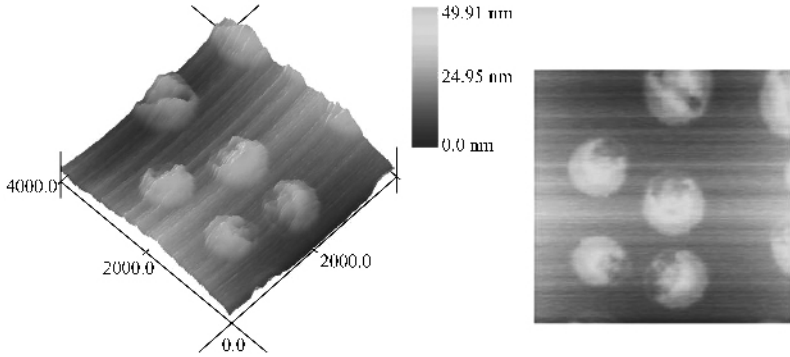


Fig. 3 AFM micrograph of micelle in THF/H₂O mixture at pH = 9

图 4 为不同 pH 值溶液中得到的胶束在 TEM 下观察的形态和大小分布. 胶束均近似为球形,呈较好的分散状态. 胶束粒径随 pH 值增大而增大,即在 pH = 4 时平均粒径大小为 50 nm 左右,pH =

7 时为 30 nm 左右,pH = 9 时为 100 nm 左右. 由于 TEM 是在干态下测得胶束的粒径,而 DLS 是在溶液中测定胶束的流体力学直径,所以 TEM 和 AFM 得到的胶束粒径小于 DLS 的结果.

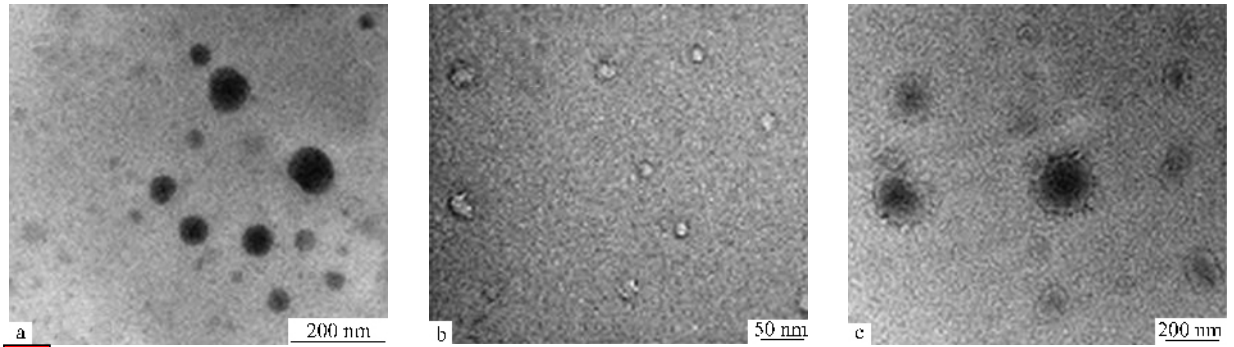


Fig. 4 TEM microphotographs of spherical aggregates from triblock copolymer
a) pH = 4 ; b) pH = 7 ; c) pH = 9

3 结论

用 Grubbs 催化剂引发降冰片烯类单体和链转移剂在离子液体中的 ROMP 反应,得到两端为叔溴的遥爪型官能化聚合物. 以遥爪型 ROMP 聚

合物作为大分子引发剂,在离子液体介质中引发 DMAEMA 的 ATRP,制得分子量分布较窄的两亲性 ABA 三嵌段共聚物. 利用 DLS,AFM 和 TEM 等技术,考察嵌段共聚物在选择性溶剂/共溶剂中的胶束行为,以及溶液 pH 值对胶束粒径的影响.

REFERENCES

- 1 Soo P L, Eisenberg A. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2004, 42 923 ~ 938
- 2 Hawker C J, Bosman A W, Harth E. Chem Rev, 1997, 30 373 ~ 382
- 3 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117 5614 ~ 5615
- 4 Yang Runmiao (杨润苗), Wang Yanmei (王延梅). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (3) 401 ~ 405
- 5 You Y, Hong C, Wang W, Lu W, Pan C. Macromolecules, 2004, 37 9761 ~ 9767
- 6 Mahanthappa M K, Bates F S, Hillmyer M A. Macromolecules, 2005, 38 7890 ~ 7894
- 7 Liaw D J, Huang C C, Kang E T. Polymer, 2006, 47 3057 ~ 3064
- 8 Bielawski C W, Benitez D, Morita T, Grubbs R H. Macromolecules, 2001, 34 8610 ~ 8618
- 9 Bielawski C W, Morita T, Grubbs R H. Macromolecules, 2000, 33 678 ~ 680
- 10 Bielawski C W, Scherman O A, Grubbs R H. Polymer, 2001, 42 4939 ~ 4945
- 11 Bielawski C W, Louie J, Grubbs R H. J Am Chem Soc, 2000, 122 12872 ~ 12873
- 12 Johnson J A, Lewis D R, Diaz D D, Finn M G, Koberstein J T, Turro N J. J Am Chem Soc, 2006, 128 6564 ~ 6565
- 13 Sandholzer M, Fritz-Popovski G, Slugovc C. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2008, 46 401 ~ 413
- 14 Higley M N, Pollino J M, Hollembeak E, Weck M. Chem Eur J, 2005, 11 2946 ~ 2953
- 15 Narraian A P, Pascual S, Haddleton D M. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2002, 40 439 ~ 450
- 16 Mespouille L, Vachaudes M, Suriano F, Gerbaux P, Camp W V, Coulembier O, Degée P, Flammang R, Prez F D, Dubois P. React Funct Polym, 2008, 68 990 ~ 1003
- 17 Zhang L F, Eisenberg A. Science, 1995, 268 1728 ~ 1731
- 18 Gohy J F, Creutz S. Macromolecules, 2000, 33 6378 ~ 6387
- 19 Yao J, Ravi P, Tam K C, Gan L H. Langmuir, 2004, 20 2157 ~ 2163
- 20 Bougard F, Jeusette M, Mespouille L. Langmuir, 2007, 23 2339 ~ 2345

SYNTHESIS AND SELF-ASSEMBLY OF AMPHIPHILIC ABA TRIBLOCK COPOLYMER *via* COMBINATION OF ROMP AND ATRP

XIE Meiran, HAN Huijing, KONG Yi, LI Jinxin, ZHANG Yiquan

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) with functionalized chain transfer agent (CTA) for the preparation of telechelic polymers has the ability to control the polymer molecular weights through varying the ratio of monomer to CTA. The bromo-terminated telechelic polymer (Br-PNBEDE-Br) was prepared *via* ROMP of norbornene derivative, in conjunction with a CTA in [bmim] [BF₄]. The obtained polymer was characterized by ¹H-NMR spectroscopy. The alkene proton signals of the norbornene ring appeared approximately at $\delta = 6.24$. Upon ring-opening and subsequent polymerization, these proton signals shifted upfield to approximately $\delta = 5.64 \sim 5.16$, this indicated the polymerization had occurred. The resonances of methylene protons adjacent to the ester bond ($\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCO}$) shift from $\delta = 4.82$ in the CTA to $\delta = 4.56$ in the polymer. These characteristic ¹H-NMR resonances indicated that the CTA have been incorporated into the polymer chain. Furthermore, other types of end-groups were not observed in their expected regions of the ¹H-NMR spectroscopy. Thus, the polymer should be a difunctionalized telechelic polymer with a high degree of bromine end functionalization. Based on using of the bromo-terminated telechelic polymer as macroinitiator, amphiphilic ABA triblock copolymer was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) in [bmim] [BF₄]. The formation of the copolymer was verified through the characteristic resonances of $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ and $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ protons from the block of PDMAEMA at $\delta = 2.63 \sim 2.52$ (H_p) and $\delta = 2.35 \sim 2.24$ (H_q), respectively, and resonances of methyl protons of $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ from the same block at $\delta = 1.12 \sim 0.80$ (H_k). The integration area ratios of these characteristic resonances of 2.00:5.96:2.92 were well agreed with the ratios of corresponding protons of 2:6:3. The molecular

weights of the copolymers were calculated by comparing the integral intensity of the methylene protons (H_p) of PDMAEMA at $\delta = 2.56$ to the combined integral intensities of the methylene protons from both PNBEDE and PDMAEMA at $\delta = 4.05$ (H_e and H_i). The GPC curve showed a monomodal molecular weight distribution of the triblock copolymer prepared from ROMP macroinitiator. After polymerization, the molecular weight of the copolymer is shifted to high molecular weight position, and no peak attributed to the starting macroinitiator was observed, which means the ROMP macroinitiator used has been completely converted to the ABA triblock copolymer. The molecular weight of the triblock copolymer obtained by GPC analysis ($M_{n, GPC}$) was slightly lower than that estimated by NMR ($M_{n, NMR}$), and the triblock copolymer has reasonable low molecular weight distribution with a PDI of less than 1.40. The prepared triblock copolymer PDMAEMA₉₀-PNBEDE₈-PDMAEMA₉₀ ($M_{n, NMR} = 33100$) can self-assemble spontaneously in H₂O to form polymeric micelles, which were characterized by DLS, AFM, and TEM techniques. DLS measurements were used to estimate the hydrodynamic diameters of the micelles in aqueous solutions. The hydrodynamic diameter of the micelles was in the range of 183 ~ 236 nm with the increasing of pH value from 4 to 9. The morphology of copolymer was examined in preliminary investigations by AFM. In the AFM image, one can see many separate and densely deposited particles as spherical morphology on the mica surface, the spherical particles appear to be comparatively uniform in size, *i. e.*, they are essentially monodisperse with an average diameter of 600 nm, while these nanoparticles exhibited collapsed shapes on the mica surface with average height of 35 nm. Further evidence for the formation of triblock copolymer was obtained by TEM analysis. The projection of the micelles is circular, and the micelles must be spherical with the overall diameter of around 50, 30 and 100 nm at pH 4, 7 and 9, respectively.

Keywords Ring-opening metathesis polymerization (ROMP), Atom transfer radical polymerization (ATRP), Chain transfer agent, Block copolymers, Self-assembly