

含偶氮苯两亲性 ABA 三嵌段共聚物合成与自组装研究*

邓 伟 邓永红 王晓工**

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 利用原子转移自由基聚合(ATRP)制备了中间链段含对氰基偶氮苯尾挂液晶基元的 PMAA-*b*-PMAZOCN-*b*-PMAA 两亲性三嵌段共聚物. 首先合成了含有偶氮苯液晶基元的甲基丙烯酸酯单体, 再使用小分子双端引发剂, 以对壬基联二吡啶、溴化亚铜为催化剂, 通过 ATRP 反应制备了含偶氮苯液晶侧基的双端大分子引发剂. 进一步以氯化亚铜为催化剂, 用该大分子引发剂引发甲基丙烯酸叔丁酯聚合, 制备了结构规则的 P_tBMA-*b*-PMAZOCN-P_tBMA 三嵌段共聚物. 通过在三氟乙酸作用下的选择性水解, 将 P_tBMA 段中的甲基丙烯酸叔丁酯单元转化为甲基丙烯酸, 得到了两端亲水, 中间疏水的两亲性 ABA 三嵌段共聚物. 用 ¹H-NMR、GPC、PLM、DSC 等对产物进行了表征. 并利用溶剂诱导微相分离的方法, 研究了该共聚物在 THF/水混合溶剂中的自组装行为. TEM 结果显示, 在采用的亲疏水链段比例条件下, 得到了囊泡结构. 囊泡结构的平均直径在 300 ~ 500 nm. 在固态下经过紫外光照射, 囊泡结构转变为实心胶体球.

关键词 ABA 三嵌段聚合物, 两亲聚合物, 偶氮苯液晶聚合物, 原子转移自由基聚合(ATRP), 囊泡结构

嵌段聚合物是指由两段或者多段聚合物链段通过共价键连接而成的大分子. 聚合物链段间的热力学不相容性, 可导致链段在本体或者溶液中的微相分离, 自组装成规则有序的微结构. 依据聚合物分子量大小的不同, 微区特征尺寸大小一般在 5 ~ 100 nm, 其相态结构强烈依赖于聚合物链段的化学结构和物理性质. 嵌段聚合物可以应用为粘结剂、共混高聚物的增溶剂等, 功能性嵌段聚合物还可以作为物理交联弹性体材料、信息储存材料、光子晶体的模板材料和药物缓释材料等^[1]. 两亲性嵌段聚合物同时包括亲水和疏水链段. 两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中可以形成胶束、空心管、空心囊泡和反相胶束等多种聚集体结构. 对两亲性嵌段共聚物来说, 按照亲疏水链段的长度, 形成的胶束又可以分为“平头”(crew-cut)和“星形”(star)胶束^[2~4]. 已报道的制备嵌段共聚物的方法包括, 负离子聚合、正离子聚合、基团转移聚合和可控自由基聚合等. 其中, 可控自由基聚合中的原子转移自由基聚合(ATRP)具有单体适用范围广, 聚合条件温和等优点, 在制备嵌段共聚物中得到了广泛应用.

偶氮聚合物一般指含芳香族偶氮生色团的聚合物. 由于偶氮生色团光致顺反异构反应, 偶氮聚

合物可表现出各种光响应性, 如光致相变、光致取向和光致表面起伏光栅等^[5~7]. 含偶氮生色团的两亲性嵌段共聚物可结合偶氮聚合物的光响应性和嵌段共聚物的自组装性能, 是一类重要的功能性新材料^[8]. 但是到目前为止, 有关两亲性三嵌段性偶氮聚合物的研究报道还很少^[9].

本文利用原子转移聚合合成了一种含偶氮苯两亲性三嵌段共聚物, 并对其在水溶液中的自组装性能进行了较系统的研究. 由于存在副反应, 原子转移自由基聚合一般不能直接用于制备含有大量羧基的聚合物. 在合成过程中, 首先制备了含有叔丁酯基团的嵌段先驱聚合物, 再通过水解得到含羧基的两亲嵌段共聚物^[10]. 有关嵌段共聚物的合成、表征和自组装研究将在以下各部分详细报道.

1 实验部分

1.1 药品

2-溴异丁酰溴从 Acros 公司购买, *N*, *N*', *N*'', *N*''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)从 Aldrich 公司购买, 4, 4'-二壬基-2, 2'-联吡啶(bpy9)从 Aldrich 公司购买. 除溴化亚铜(CuBr), 氯化亚铜(CuCl), 甲基丙烯酸叔丁酯和甲苯经精制后使用

* 2008-04-25 收稿, 2008-05-30 修稿 国家自然科学基金(基金号 50533040, 20774055)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn

外,其余试剂从试剂公司购买后直接使用。

1.2 含偶氮苯单体的制备

含偶氮苯单体甲基丙烯酸 6-[4-(4-氰基苯偶氮)苯氧基]己酯(MAZOCN)参照文献[11~13]合成。MAZOCN 为红色粉末状固体,产率 38%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.50 ~ 1.85 (m, 8H), 1.95 (s, 3H), 4.06 ~ 4.17 (m, 4H), 5.55 (s, 1H), 6.1 (s, 1H), 7.0 (d, 2H), 7.77 ~ 7.96 (m, 6H)。

1.3 小分子双端引发剂的合成

小分子双端引发剂二(2-溴异丁酸)丁二酯是由 2-溴异丁酰溴与丁二醇反应合成的,具体合成方法参考文献[14]。经重结晶,产物为透明固体,产率 77%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.75 ~ 1.85 (m, 4H), 1.93 (s, 12H), 4.19 ~ 4.24 (m, 4H)。

1.4 大分子双端引发剂(PMAZOCN)的合成

有关合成参考文献[15]。在干燥聚合瓶内加入 7.2 mg (0.05 mmol) 溴化亚铜, 19.4 mg (0.05 mmol) 小分子双端引发剂, 40.8 mg (0.10 mmol) 的 bpy9, 和 0.59 g (1.5 mmol) 单体。加入 2.0 mL 经过通氩气除氧的甲苯。迅速混合均匀后,将聚合瓶在液氮中冷却,经 3 次冷冻—抽气—融化循环后,真空密封。在 60℃ 的油浴中反应 2 h。产物用无水 THF 稀释后,经活化中性氧化铝柱过滤除去铜盐。将滤液浓缩,在冷乙醚中沉淀,重复 2 次。然后室温真空干燥 1 天,得到红色固体粉末 0.23 g,产率 40%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 0.85 ~ 2.05 (m, 13H), 3.85 ~ 4.18 (s, 4H), 6.90 ~ 7.05 (s, 2H), 7.65 ~ 8.00 (d, 6H)。GPC 结合静态光散射,测得 $M_n = 7.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.14$ 。

1.5 ABA 三嵌段预聚物(PtBMA-*b*-PMAZOCN-*b*-PtBMA)的合成

在干燥聚合瓶内加入 2.0 mg (0.02 mmol) 氯化亚铜, 75.0 mg (0.01 mmol) PMAZOCN, 4.1 μL (0.02 mmol) PMDETA, 0.84 mL (5.0 mmol) 甲基丙烯酸叔丁酯和 2.0 mL 甲苯。液体进样前都经过通氩气除氧。迅速混合均匀后,将溶液在液氮中冷却,经 3 次冷冻—抽气—融化循环后,真空密封。在 80℃ 的油浴中反应 24 h。产物用无水 THF 稀释后,经活化的中性氧化铝柱过滤除去铜盐,浓缩后在冷甲醇中沉淀,重复 2 次。然后室温真空干燥 3 天,得到红色固体粉末 0.13 g。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 0.85 ~ 2.10 (m), 3.85 ~ 4.15 (s), 6.90 ~ 7.05 (s), 7.65 ~ 8.00 (d)。利用核磁特征峰计算得到

$M_n = 22.0 \times 10^3$, GPC 测得 $M_w/M_n = 1.16$ 。

1.6 水解预聚物制备两亲聚合物

取 0.1 g (含 0.44 mmol 叔丁酯基团) 三嵌段预聚物置于干燥烧瓶中,另加入 20 mL 四氢呋喃, 10 mL 三氟乙酸。在室温下,避光搅拌过夜。得到的反应液浓缩除去溶剂和多余的三氟乙酸,在大量石油醚中沉淀。收集固体重新溶于四氢呋喃并用石油醚沉淀提纯两次,室温真空干燥 3 天,得到浅红色固体 0.05 g。

1.7 两亲嵌段聚合物的混合溶液自组装

把一定量两亲三嵌段聚合物溶于 THF 中,得到浓度为 0.5 mg/mL 的溶液。溶液配好后静置 24 h,然后以每分钟 5 ~ 6 滴的速度向其中缓慢滴加超纯水,同时加搅拌,直到水含量超过 50% (体积比),再加过量超纯水使自组装结构“冻结”下来。得到的悬浮液用超纯水透析 3 天,去除 THF 后,滴到覆盖炭膜的铜网上,利用透射电镜观察聚集体结构。

1.8 紫外光照实验

经电镜观测过的样品,经紫外光照射后,利用透射电镜再次观测。

1.9 仪器

$^1\text{H-NMR}$ 谱用 JEOL JNM-ECA300 核磁共振波谱仪(300 MHz)获得。分子量和分子量分布系数用凝胶渗透色谱仪测定。该凝胶渗透色谱仪采用了 PL 公司的 PL gel 5 μm MIXED-D 色谱柱, Wyatt 公司的 optilab rEX 示差折光仪和 miniDAWN 光散射仪作为检测器(折光仪和光散射仪的光源波长都是 690 nm),淋洗剂为四氢呋喃,流速 1.0 mL/min。大分子引发剂(PMAZOCN)的 dn/dc 用 rEX 示差折光仪测量,在 25℃ 时为 0.257 mL/g。热分析用 TA DSC 2910 在氮气保护下测量,升降温速度 10 K/min。液晶织构通过装备 Leitz 热台的 Leitz Orthoplan 偏光显微镜观测。光致形变使用的光源为高压汞灯,产生的紫外光在 365 nm 波长附近的光强为 55 mW/cm²。电镜观察采用 JEOL-JEM-1200EX 透射电镜,加速电压为 120 kV。

2 结果与讨论

2.1 两亲嵌段共聚物的合成

含偶氮两亲性三嵌段聚合物的合成路线见图 1 和图 2。双端含有 2-溴代异丁酸酯结构的引发剂由 2-溴异丁酰溴和丁二醇反应合成。产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱见图 3(a), $\delta = 1.8$ 和 4.2 处的多重峰为 4

个亚甲基上的 8 个氢的共振吸收,而 $\delta = 1.9$ 处的单峰为 4 个甲基上的 12 个氢的共振吸收.上述峰面积和质子数的比例相符,这表明丁二醇的两端都已转化为酯.通过该引发剂引发含偶氮苯基团的甲基丙烯酸酯单体聚合,得到双端含引发基团的大分子引发剂.利用静态光散射测得大分子引发剂的绝对分子量为 7.5×10^3 ,聚合度为 19,分子量分布系数 1.14.利用大分子引发剂,通过氯化亚铜为催化剂的交换卤素原子法,引发甲基丙烯酸叔丁酯制备了三嵌段聚合物. GPC 结果(图 4)

表明大分子引发剂都已转化为嵌段聚合物,分子量分布系数为 1.16.从核磁特征峰面积(图 3c)的比例,计算得到该聚合物的分子量为 22.0×10^3 ,组成是 $\text{PtBMA}_{51}\text{-PMAZOCN}_{19}\text{-PtBMA}_{51}$.

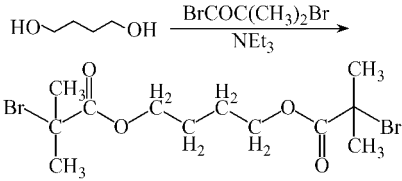


Fig. 1 The chemical structure of the dibromo-initiator

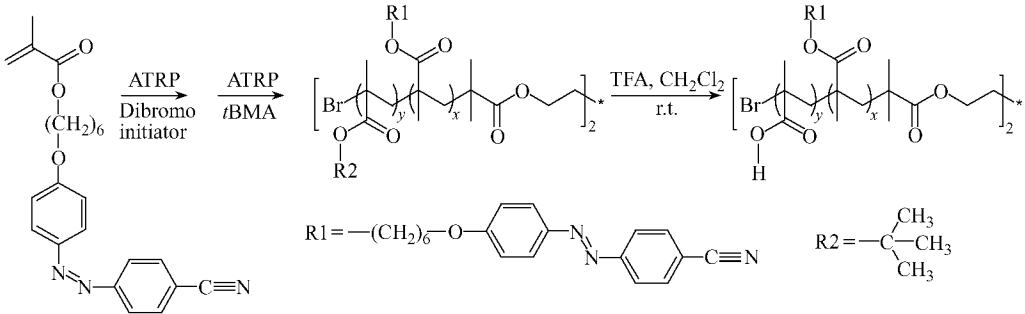


Fig. 2 The synthesis route for the azobenzene-containing amphiphilic ABA triblock copolymer

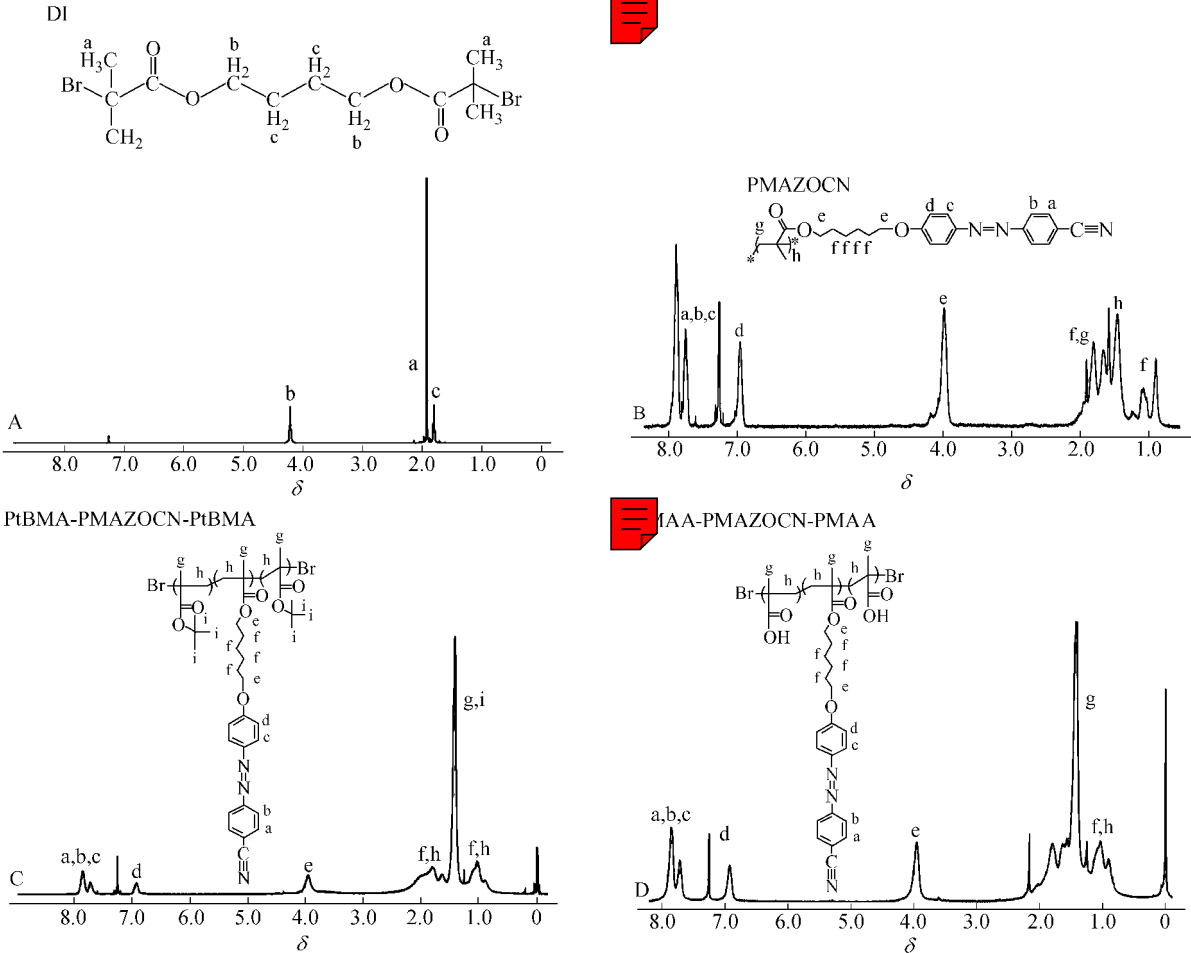


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of (a) initiator, (b) PMAZOCN, (c) PtBMA-PMAZOCN-PtBMA and (d) PMAA-PMAZOCN-PMAA

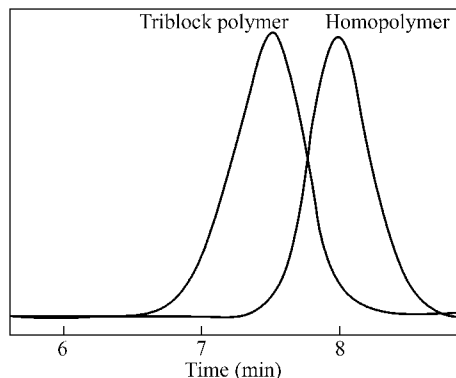


图 4 GPC curves of PMAZOCN and PtBMA-PMAZOCN-PtBMA

由于三氟乙酸可以选择性水解叔丁酯基团^[16],通过三氟乙酸水解上述三嵌段先驱聚合物,得到了两亲性三嵌段共聚物.核磁共振分析结果(图 3d)显示,相比三嵌段先驱聚合物(图 3c),叔丁基上的甲基对应的吸收峰($\delta = 1.4$ 附近)大大降低,而其余部分的峰形和峰面积变化很小或者没有变化.核磁共振波谱的这种变化,说明聚甲基丙烯酸叔丁酯链段中的叔丁酯基团发生了水解反应.对特征峰的定量计算表明,超过 95mol% 的叔丁酯基团水解为羧基.

2.2 聚合物的热行为与相态分析

图 5 显示了偶氮单体的第一次升降温 DSC 曲线,变温速度为 10 K/min,可以观察到很强的熔融峰(91℃)和结晶峰(63℃).偏光显微镜观察表明,该单体可表现出近晶相液晶的织构.发生各向异性到各向同性相转变的温度为 137℃.图 6 为均聚物和共聚物的第二次升温 DSC 曲线,升温速度为 10 K/min.通过偏光显微镜,观察到均聚物表现出典型近晶型液晶织构(如图 7)而对三嵌段先驱聚合物没有能观察到其特征织构,仅观察到很多各向异性的小点,但是旋转载物台,可以观测到强烈的亮场、暗场变化.嵌段聚合物中,取向液晶微区的发展受微相分离限制,特征织构的发展要慢的多.聚合物 PMAZOCN 的相转变温度为 T_g 47 s 136 i,而三嵌段先驱聚合物的相转变温度为 T_g 63 s 132 i.对于两亲性三嵌段共聚物由于含有大量羧基,形成了氢键交联网络,没有观测到明显相变.由上述结果获知,该单体在聚合为聚合物和嵌段先驱共聚物后,清亮点温度基本不变.但是大量羧基的引入将导致氢键交联网络的形成,使两亲性三嵌段共聚物不能表现出典型的热致液晶行为.

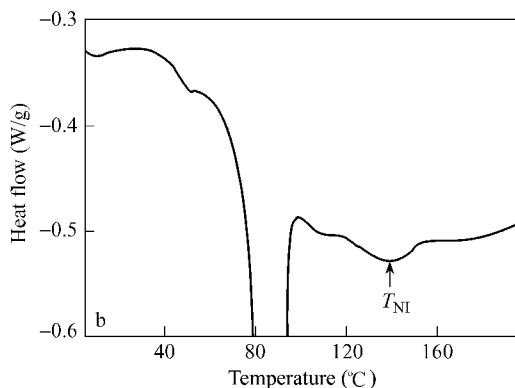
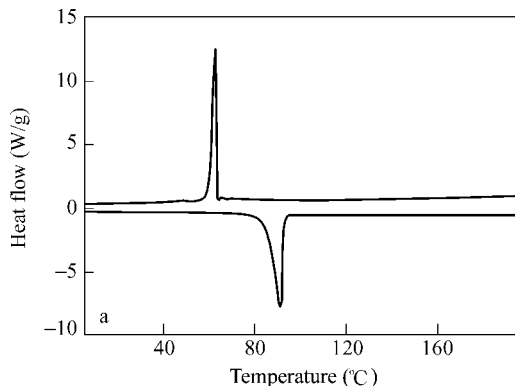


图 5 (a) DSC thermograms of the monomer MAZOCN, first heating and cooling scans, scan rate 10 K/min and -10 K/min respectively; (b) The T_{NI} is showed in the magnified heating curve.

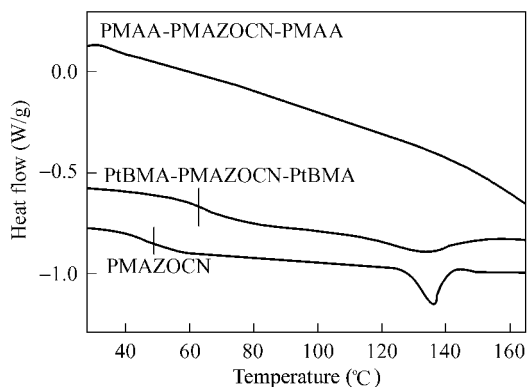


图 6 DSC curves of PMAZOCN, PtBMA-PMAZOCN-PtBMA, PMAA-PMAZOCN-PMAA respectively
Second heating scan, scan rate 10 K/min

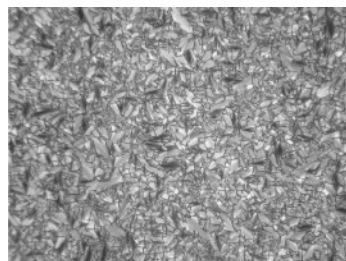


图 7 Liquid crystalline texture of PMAZOCN after annealing at 130℃ for 24 h

2.3 两亲性三嵌段共聚物在 THF/H₂O 混合溶液中的自组装和紫外光照实验

两亲三嵌段共聚物 PMAA-PMazOCN-PMAA 可以完全溶解在 THF 溶剂中. 在上述 THF 溶液中缓慢滴加去离子水, 随着水含量增加, 聚合物的疏水链段逐步聚集, 形成聚集体^[17-20]. 图 8 为未染色、直接观察到聚集体的 TEM 照片. 从图中可以看出, 嵌段共聚物形成了囊泡结构, 囊泡的外径为数百个纳米. 图中反差最大的部分对应于中空聚集体的壁. 由于在电镜的样品制备过程会发生局部折皱或塌缩, 只能确认壁厚在 40 nm 以下. 将确认含有囊泡结构的铜网置于紫外光下照射 30 min, 再次用透射电镜观测, 在铜网上只观测到

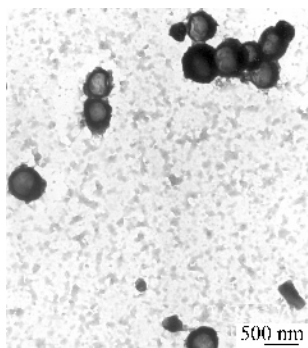


图 8 Typical TEM image of the vesicles prepared by self-assembly of PMAA-PMazOCN-PMAA

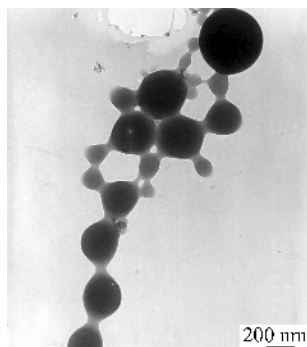


图 9 Typical TEM image of the colloidal spheres after irradiated with 365 nm UV light

实心胶体球结构(如图 9). 这一现象不同于偶氮胶体球在 Ar⁺ 激光照射下的光致拉伸^[21], 其原因还有待进一步深入的研究.

3 结论

通过 ATRP 反应制备了含偶氮苯液晶侧链的双端大分子引发剂, 用该大分子引发剂引发甲基丙烯酸叔丁酯聚合, 制备了 PtBMA-PMazOCN-PtBMA 三嵌段共聚物. 进一步通过三氟乙酸的选择性水解反应, 制备了两亲性 ABA 三嵌段共聚物. 该共聚物在 THF/H₂O 选择性溶剂中可自组装形成囊泡结构. 在固态下经过紫外光照射, 囊泡结构转变为实心胶体球.

REFERENCES

- 1 Ru zette A V, Leibler L. Nat Mater, 2005, 4 :19 ~ 31
- 2 Zhang L, Eisenberg A. Science, 1995, 268 :1728 ~ 1731
- 3 Zhang L, Eisenberg A. J Am Chem Soc, 1996, 118 :3168 ~ 3181
- 4 Zhou Junfeng(周峻峰), Wang Li(王立), Chen Tao(陈涛), Wang Wei(王伟). Progress in Chemistry(化学进展), 2005, (17) :1102 ~ 1109
- 5 Natansohn A, Rochon P. Chem Rev, 2002, 102 :4139 ~ 4176
- 6 Che Pengchao(车鹏超), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (8) :970 ~ 976
- 7 Wang Haopeng(王昊鹏), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (6) :769 ~ 775
- 8 Wang D R, Ye G, Wang X G. Macromol Rapid Commun, 2007, 28 :2237 ~ 2243
- 9 Kadota S, Aoki K, Nagano S, Seki T. J Am Chem Soc, 2005, 127 :8266 ~ 8267
- 10 Tong X, Wang G, Soldera A, Zhao Y. J Phys Chem B, 2005, 109 :20281 ~ 20287
- 11 Ringsdorf H, Schmidt H W. Macromol Chem, 1984, 185 :1327 ~ 1334
- 12 Hsiue C. H, Wen J S, Hsu C S. Polym Bull, 1993, 30 :141 ~ 148
- 13 Aoki K, Tamami T, Seki T, Kawanishi Y, Ichimura K. Langmuir, 1992, 8 :1014 ~ 1017
- 14 Cui L, Tong X, Yan X, Liu G, Zhao Y. Macromolecules, 2004, 37 :7097 ~ 7104
- 15 Deng W, Albouy P A, Lacaze E, Keller P, Wang X, Li M H. Macromolecules, 2008, 41 :2459 ~ 2466
- 16 Bavetsias V, Jackman A L, Kimbell R, Gibson W, Thomas Boyle F, Bisset G M F. J Med Chem, 1996, 39 :73 ~ 85
- 17 Yoshida E, Ohta M. Colloid Polym Sci, 2005, 283 :872 ~ 879
- 18 Tong X, Wang G, Soldera A, Zhao Y. J Phys Chem B, 2005, 109 :20281 ~ 20287
- 19 Ravi P, Sin S L, Gan L H, Gan Y Y, Tam K C, Xia X L, Hu X. Polymer, 2005, 46 :137 ~ 146
- 20 Sin S L, Gan L H, Hu X, Tam K C, Gan Y Y. Macromolecules, 2005, 38 :3943 ~ 3948

21 Li Y, He Y, Tong X, Wang X. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2402 ~ 2403

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SELF-ASSEMBLY OF AN AZOBENZENE-CONTAINING AMPHIPHILIC ABA TRIBLOCK COPOLYMER

DENG Wei, DENG Yonghong, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Atom transfer radical polymerization (ATRP) was applied to prepare an amphiphilic azobenzene-containing ABA triblock copolymer PMAA-*b*-PMAZOCN-*b*-PMAA. In the presence of 4,4'-di(*n*-nonyl)-2,2'-bipyridine (bpy9) and CuBr (as the catalyst), the dibromo-initiator butylene di(2-bromoisobutyrate) was reacted with the azobenzene-containing monomer, 6-[4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy]hexyl methacrylate (MAZOCN), which resulted in the macro-initiator. The absolute molecular weight of the macro-initiator was obtained by GPC-SLS (gel permeation chromatography-static light scattering) method. The dn/dc of the macro-initiator was predetermined as 0.257 mL/g by the refractometer. Then CuCl was used as the catalyst, and the macro-initiator further reacted with the *tert*-butyl methacrylate to obtain the triblock copolymer PtBMA-*b*-PMAZOCN-PtBMA as a precursor. From $^1\text{H-NMR}$, the polymerization of tBMA monomers initiated by the macro-initiator was proved by the presence of a rather strong resonance at $\delta = 1.43$ which is corresponding to the *tert*-butyl group. A single Gaussian peak in the GPC curves further proved the narrow polydispersity of the resultant precursor triblock copolymer. The absolute molecular weight of the triblock copolymer was obtained by combination of the segment molar ratio determined from the characteristic $^1\text{H-NMR}$ peaks and the absolute molecular weight of the macroinitiator. In the final step, the *tert*-butyl groups were removed by the selective hydrolysis reaction with trifluoroacetic acid at room temperature. $^1\text{H-NMR}$ analyses proved that most of the *tert*-butyl groups were hydrolyzed (conversion > 95%), while the ester groups in the azo blocks were retained. These monomers and polymers were then studied with PLM (polarized light microscopy) and DSC (differential scanning calorimetry). The monomer, macro-initiator and the precursor triblock copolymer are all own smectic phase in the liquid crystalline region, while no characteristic liquid crystalline texture could be observed for the amphiphilic triblock copolymers. It is possibly because that, the presence of H-bonds between carboxyl groups hindered the development of the liquid crystalline phase. The amphiphilic ABA triblock copolymer possessed hydrophilic blocks in the outer part and the hydrophobic block in the central part. The vesicular aggregates of the polymer were obtained by gradually adding water, which is the good solvent of the hydrophilic block and the poor solvent of the azobenzene-containing liquid crystalline block, into the stirring THF solution of the amphiphilic copolymer. When the water content was more than 50% volume ratio, an excessive amount of water was added to freeze the assembly of the copolymer. THF was removed from the mixed solvent by dialyzed against ultrapure water for days. The TEM (transmission electron microscopy) observation showed that the amphiphilic block copolymer self-assembled into vesicular aggregates with average diameters from 300 to 500 nm. By using a high-pressure mercury lamp as the light source, the vesicular aggregates transform to the colloidal spheres when irradiated with the ultraviolet light in the solid state.

Keywords ABA triblock copolymer, Amphiphilic polymer, Azobenzene-containing liquid crystalline polymer, Atom transfer radical polymerization (ATRP), Vesicular aggregates