

含无规共聚组分的两嵌段聚合物 A-*b*-(B-*r*-C)的合成以及自组装*

孙建平 胡继文** 刘 锋 李银辉 张千伟 邹海良 刘国军 涂园园

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 通过原子转移自由基(ATRP)方法合成了其中一个嵌段是由2种单体无规共聚的两嵌段聚合物——聚丙烯酸肉桂酸乙酯-*b*-(聚苯乙烯-*r*-聚丙烯酸叔丁酯), (记为 PCEA-*b*-(PtBA-*r*-PS)). 讨论了聚合过程中影响分子量分布以及分子量控制的各种因素. 通过氢核磁(¹H-NMR)确定各嵌段的重复单元数分别为50, 111, 138. 通过透射电镜(TEM)观察, 研究了该嵌段聚合物在选择性溶剂1-氯癸烷以及环戊烷中的自组装行为, 发现该嵌段聚合物在环己烷中直接分散可以形成有聚集倾向的短棒状或球形胶束, 而在1-氯癸烷中直接分散得到的胶束, 在膜表面随着1-氯癸烷溶剂的缓慢挥发可以组装得到具有规则微纳结构的相互连接的柱状胶束.

关键词 嵌段共聚物, 无规共聚, ATRP, 自组装

嵌段共聚物是由不同聚合物链段通过共价键相互结合成主链的一类特殊高分子. 它具有许多均聚高分子所不具备的性质, 例如, 嵌段共聚物可在本体和选择性溶剂中可自组装形成多种有序的微米或纳米结构, 这种自组装行为主要由链间相互作用能和链拉伸之间的精细平衡所支配. 化学结构不同的嵌段之间的排斥作用推动体系相分离, 然而共聚物链的连续性阻止宏观相分离. 做为这些复杂倾向竞争的结果, 嵌段共聚物体系可以自组织成具有各种纳米尺度的微相分离的复杂有序结构, 其中, 关于两嵌段聚合物的自组装, 研究得最多也最深入. 早期关于两嵌段聚合物的自组装主要集中在聚合物的本体自组装上, 即聚合物随着溶剂的缓慢挥发而发生微相分离生成具有各种相结构的聚集体^[1]. 随着 Eisenberg 和他的课题组^[2]发现嵌段聚合物也可以在溶液中自组装形成球形胶束(sphere)、柱状(rod)胶束、囊泡(vesicle)以及大复合胶束(large compound micelles, LCM), 人们对于嵌段聚合物在溶液中的自组装产生了极大的兴趣, 进行了非常细致和深入的研究, 发现嵌段聚合物在溶液中形成的胶束形态不仅与聚合物本身的性质^[3,4]有关, 还与溶剂种类、溶液的浓度、添加的介质和 pH 等^[5-10]有关.

迄今为止, 人们研究的主要都是具有规整结

构以及窄分子量分布的嵌段共聚物的自组装, 然而, 随着无规共聚物和超支化聚合物的自组装研究的深入, 人们认识到这些具有不规则的化学结构组成以及较宽的分子量分布的聚合物在某些条件下也是可以进行自组装的, 而且自组装形成的结构非常独特或者非常复杂. 例如, Liu 等^[11]发现无规共聚物聚苯乙烯-*r*-聚甲基丙烯酸(PS-*r*-PMAA)可以在二氧六环与水的混合溶剂中自组装形成碗状结构的聚集体. Yan 等^[12]利用两亲性超支化聚合物自组装得到了具有宏观尺度的多层壁中空管.

但是, 关于其中一个嵌段为2种甚至是3种单元无规共聚的嵌段聚合物研究的很少. 如 Moon 等^[13]研究了聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸(正丁酯-*r*-正己酯)与聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸正丁酯以及聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸正己酯相比具有不同的本体相行为. 聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸正丁酯有低的无序-有序相转变温度, 聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸正己酯则有高的有序-无序相转变温度, 而聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸(正丁酯-*r*-正己酯)则不仅有低的无序-有序相转变温度, 也有高的有序-无序相转变温度. Hu 等^[14]通过可逆加成-裂解链转移活性自由基聚合方法(RAFT)合成了 pH 值敏感的 A-*b*-(B-*r*-C)型聚合物, 并研究了其在 pH 缓冲液中胶束的形成条件, 但并没有对所形成

* 2012-02-17 收稿; 2012-04-12 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20474068 和 51173204)和广东省领军人才计划资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: hjw@gic.ac.cn

的胶束形态作进一步的研究. Zheng 等^[15]详细研究了聚(丙烯酸-2-乙基己基酯-*r*-丙烯酸叔丁酯)-*b*-聚丙烯酸肉桂酸乙酯的合成,并简单研究了其在选择性溶剂中的自组装情况,发现聚集体主要是以球形或者棒状胶束为主.但是,总体来讲,相对于普通的两嵌段聚合物在溶液中自组装的研究,关于含无规组分的嵌段聚合物在溶液中的自组装报道还比较少.这种类型的聚合物既不同于普通的无规共聚物,也不同于普通的嵌段聚合物,它们的自组装行为因为其中的一个嵌段受限而显得尤其特别,这对于聚合物自组装的机理以及在受限条件下大分子的自组装行为研究都有重要的意义.

本文通过 ATRP 活性自由基聚合方法合成了一种 A-*b*-(B-*r*-C)型聚合物——聚丙烯酸肉桂酸乙酯-*b*-(聚苯乙烯-*r*-聚丙烯酸叔丁酯)(记为 PCEA-*b*-(PtBA-*r*-PS)),并表征了所合成的聚合物的结构.通过 TEM 观察,研究了其在选择性溶剂(氯癸烷)中的自组装行为,发现 PCEA-*b*-(PtBA-*r*-PS)在随着溶剂氯癸烷的缓慢挥发可以自组装形成复杂有序的微纳结构.

1 实验部分

1.1 原材料

丙烯酸羟乙酯(HEA),98%(参照文献[16]方法纯化处理),瑞尔丰化工有限公司;苯乙烯(St),99%,上海凌峰化学试剂有限公司,用氢化钙在室温下搅拌过夜,蒸馏后在-20℃保存;丙烯酸叔丁酯(tBA),98%,惠成化工,蒸馏后在-20℃保存;三甲基氯硅烷(TMS-Cl),98%,国药集团化学试剂有限公司,直接使用;乙二醇单甲醚(MEG),95%,天津市博迪化工有限公司,蒸馏收集 123 ~ 125℃ 馏分;2-溴异丁酰溴,97%,Alfa Aesar,直接使用;肉桂酰氯,98%,Aldrich,直接使用;层析氧化铝(Al_2O_3),上海谊恒工贸有限公司精良精细化工厂,直接使用;溴化亚铜,98%,Fluka(使用前用冰乙酸,甲醇反复洗涤五遍以上直至溴化亚铜呈白色粉末状,然后真空快速干燥);五甲基二乙基三胺(PMDETA),化学纯,广东化学试剂厂,用 Na 处理后减压蒸馏;四氢呋喃(THF),99%,天津市百世化工有限公司,Na 回流后蒸馏;二氯甲烷,99.5%,天津市百世化工有限公司,蒸馏后使用;正己烷,98%,天津市百世化工有限公司,蒸馏后使用;甲醇,99.5%天津市百世

化工有限公司,蒸馏后使用;无水乙醚,99%,天津市百世化工有限公司,Na 回流后蒸馏即用;吡啶,99.5%,天津市百世化工有限公司,氢化钙回流 12 h 后蒸馏即用;乙腈(MeCN),99%,上海凌峰化学试剂有限公司,氢化钙回流 12 h 后蒸馏即用;三乙胺(Et_3N),99%,天津市永大化学试剂开发中心出品,Na 回流后蒸馏即用;苯甲醚,分析纯,上海试剂一厂,Na 回流后蒸馏即用;水,二次蒸馏后使用.高纯氩,99.999%,阿莱克斯气体.其它溶剂除非特别说明均直接使用.透析袋,上海绿鸟科技发展有限公司,渗透膜切割分子量 3500,14000,使用前用乙醇与水体积比为 1:1 的混合液煮沸 1 h 后清水冲洗;

1.2 测试与仪器及表征

$^1\text{H-NMR}$ 测定采用 Bruker DMX-400 核磁共振仪,常温 20℃,样品浓度为 1 wt% ~ 3 wt%,溶剂为 CDCl_3 .

聚合物分子量及其分布的测定采用 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪(附有 styragel HR6,HR4 和 HR33 根分离柱串联及示差折光检测器),以 DMF 或 THF 为流动相,流动速率 1.0 mL/min,单分散聚苯乙烯(分子量范围 $1.31 \times 10^3 \sim 3.64 \times 10^6$)做内标,样品浓度 3 mg/mL,进样前经 0.45 μm PTFE 膜过滤,柱温 25℃.

溴含量测定采用岛津 LC-10AT 离子色谱仪,带有 LC-A3 阴离子交换柱和非抑制型 CDD-6A 电导检测器,样品前处理采用碱熔融法,进样量为 10 μL ,淋洗液为 2.5 mmol/L 邻苯二甲酸和 2.5 mmol/L 三羟基氨基甲烷,流速 1.2 mL/min.透射电镜在 JEM-100 CX II 电子显微镜上观察,加速电压为 80 或 100 kV.样品的制备过程见后.

1.3 两嵌段聚合物 PCEA-*b*-(PS-*r*-PtBA)的合成

1.3.1 引发剂 MEG-Br 的合成

将乙二醇单甲醚(3.00 g,0.04 mol),三乙胺(4.85 g,0.048 mol)以及 150 mL 干燥的无水乙醚加入到单口烧瓶中,用橡皮塞密封,在冰盐浴下用注射器滴加 2-溴异丁酰溴(11.0 g,0.048 mol),约 30 min 滴完,然后让其自然升至室温,反应过夜.过滤除去三乙胺的盐酸盐,再分别用 5 mL 1 mol/L 的稀盐酸,3 wt% 的碳酸氢钠溶液、以及蒸馏水洗涤.最后将有机相用无水硫酸镁干燥 2 h 后过滤,滤液旋转蒸除溶剂后得 7.34 g,粗产率 81.0%.将所得粗产物减压蒸馏得无色液体 4.90

g,产率 54.4%.

1.3.2 单体丙烯酸三甲基硅醚乙酯(HEA-TMS)的合成

在 500 mL 的圆底烧瓶中加入 250 ~ 300 mL 的无水乙醚和磁子,搅拌,再加入 20.0 g (0.172 mol)的 HEA 和 24.3 g (0.241 mol)的三乙胺,密封.在冰水浴中快速搅拌并向其中缓慢滴加 20.6 g (0.206 mol)的 TMS-Cl,然后让其自然升至室温,反应过夜.反应结束后,抽滤除去 Et₃N·HCl.所得有机相用 20 mL 水反复洗涤 5 次,然后用无水硫酸镁干燥过夜.干燥后的溶液过滤后再通过旋转蒸除溶剂、蒸馏得到纯净的单体 HEA-TMS 26.5 g,产率 82.0%.

1.3.3 均聚物 P(HEA-TMS)的合成

P(HEA-TMS)通过原子转移自由基聚合(ATRP)的方法合成.首先,在 25 mL 的圆底烧瓶中加入 CuBr(53.4 mg,0.370 mmol)和磁子,通过“抽真空—填充氩气”的方法(反复 3 次)进行脱氧.另用一个 25 mL 的圆底烧瓶装入 4 mL 乙腈、引发剂 MEG-Br(83.6 mg,0.370 mmol)、HEA-TMS(5.18 g,27.5 mmol)和 PMDETA(64.5 mg,0.370 mmol),通过“冷冻—抽真空—解冻—充填氩气”的方法(反复 3 次)进行除氧,然后将其全部转移到装有 CuBr 的瓶中,混匀后将其置于 70℃ 油浴中搅拌反应 7 h.反应结束后,液氮冷冻,立即打开瓶塞,加入 15 mL THF 稀释,将聚合物溶液过氧化铝柱,滤液用旋转蒸发仪浓缩,再用 THF 渗析 24 h(MWCO = 3500),每隔 8 h 换一次溶剂,将渗析后的液体浓缩并真空干燥 24 h 得到 3.5 g 产品.具体合成条件及结果如表 1 所示.

1.3.4 共聚物 P(HEA-TMS)-b-(PtBA-r-PS)的合成

以 P(HEA-TMS)作为大分子引发剂,苯甲醚为溶剂,进行 tBA 与 St 的 ATRP 共聚合.将 P(HEA-TMS)(0.505 g,0.0540 mmol)、CuBr(11.5 mg,0.0810 mmol)和磁子放入一个 10 mL 的圆底烧瓶中,进行脱氧处理.在另一个 10 mL 的圆底烧瓶中加入 1.5 mL 的苯甲醚、PMDETA

(14.0 mg,0.0810 mmol)、St(1.11 g,10.7 mmol)和 tBA(1.37 g,10.7 mmol),进行冷冻脱氧处理,再将其转移到装有 CuBr 的瓶中,混匀后将其置于 100℃ 油浴中搅拌反应 4 h 后停止反应,液氮冷冻,迅速打开瓶塞,加入 15 mL THF 稀释,过氧化铝柱,将滤液用旋转蒸发仪浓缩,再用 V(甲醇)/V(水) = 1:1 混合溶剂沉淀 3 次,所得白色沉淀进行真空干燥,得白色粉末 1.50 g,产率约为 50%.

1.3.4 共聚物 PCEA-b-(PtBA-r-PS)的制备

取 1.0 g P(HEA-TMS)-b-(PtBA-r-PS)溶于 15 mL 的 THF 中,再滴入几滴 2 mol/L 的盐酸溶液,将此混合溶液在室温下搅拌 5 h.然后用吡啶将该溶液调成碱性,再用 THF 渗析 24 h,每 8 h 换一次溶剂,渗析后的溶液经旋转蒸馏浓缩至 2 ~ 3 mL,然后沉淀至蒸馏水中,得到的固体真空干燥 24 h.然后加入 10 mL 吡啶溶解,置于冰水浴中,后滴加肉桂酰氯(0.30 g,1.2 摩尔倍数的—OH)的吡啶溶液(10 mL),待温度自然升至室温时,再继续反应 12 h.反应结束后过滤除去盐,将溶液浓缩至 6 mL 左右沉淀于水中,反复沉淀 3 次后真空干燥得白色粉末固体.产率约为 95%

1.4 胶束的制备

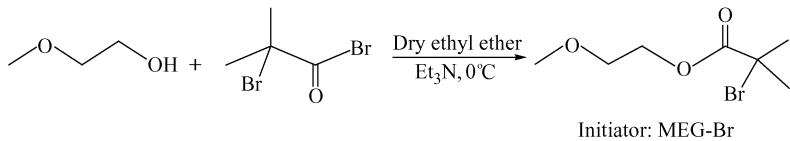
取 5 mg 聚合物样品溶于 0.1 ~ 0.3 mL 良溶剂中,然后再缓慢滴加选择性溶剂 5 mL,或者将聚合物样品直接分散于 5 mL 选择性溶剂中,室温搅拌或加热至一定温度下搅拌 5 ~ 7 天左右,经过紫外光交联或者不交联的聚合物胶束样品溶液通过喷涂方式喷于覆盖有一层硝基纤维素薄膜或者碳膜的铜网上,铜网上的样品经过四氧化钨或者四氧化钼染色后,放入干燥器中自然干燥 2 天,然后进行透射电镜观察.

2 结果与讨论

2.1 引发剂 MEG-Br 的合成

引发剂 MEG-Br 的合成按示意图 1 进行.

采用乙二醇单甲醚与 2-溴异丁酰溴合成一端带溴的 ATRP 引发剂,主要是考虑到乙二醇单甲醚含有一个单甲氧基,其氢核磁谱图上的峰位



Scheme 1 Synthetic route of initiator MEG-Br

移为 $\delta = 3.3$, 且为一单峰, 为准确计算聚合物的分子量提供更为方便的依据. 合成时, 2-溴异丁酰溴的摩尔量为乙二醇单甲醚的 1.2 倍, 确保乙二醇单甲醚完全反应. 蒸馏纯化后产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 1.

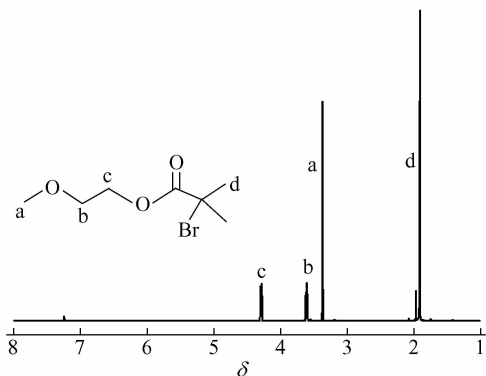


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of ATRP initiator MEG-Br

如图 1 所示, $\delta = 1.93$ 为 d 处 2 个甲基的氢位移, 且峰形为一单峰; $\delta = 3.38$ 处为甲氧基上甲基的氢位移, 且峰形为一单峰; $\delta = 3.60 \sim 3.62$ 为 $-\text{OCH}_2-$ 上亚甲基的氢位移, 且峰形为三重峰; $\delta = 4.28 \sim 4.30$ 为 $-\text{COOCH}_2-$ 上亚甲基的氢位移, 且峰形为三重峰. 结果证实产物即为目标产物, 且纯度较高.

2.2 均聚物 P(HEA-TMS) 共聚物的合成

表 1 为 P(HEA-TMS) 的合成条件及对应的结果, 从表中结果可以看出一个比较明显的趋势, 即单体转化率随着聚合物目标聚合度的升高而明显降低. 另外, Matyjaszewski 等^[18]认为在 ATRP 聚合中, 仍然存在终止和副反应, 尤其是在合成高分子量目标聚合物时这些副反应更加突出, 这些因素导致了 ATRP 聚合比较适宜合成目标分子量在 1000 ~ 150000 左右的聚合物.

Table 1 Synthetic conditions and characterizing results of P(HEA-TMS)

M/I ^a	Temperature (°C)	Time (h)	Conversion ^b (%)	$M_{n,\text{NMR}}/\text{DP}$	$M_{n,\text{GPC}}$	Content ($-\text{Br}$) (%) ^c	PDI-1 ^d	PDI-2 ^e
35	70	12	86	5649/30	5054	1.33	1.09	1.10
51	70	12	90	8661/46	N/A	0.84	1.09	1.14
150	70	14	63	17888/95	12937	0.21	1.08	1.09
217	70	20	55	22596/120	15432	0.06	1.05	1.24

^a M/I represents the mol ratio of monomer to initiation; ^b Conversion was confirmed by $^1\text{H-NMR}$; ^c The content of $-\text{Br}$ was determined by using Shimadzu ion chromatograph^[17]; ^d PDI-1 refers to the polydispersion index of PHEA-TMS got by the GPC detection; ^e PDI-2 refers to the molecular weight distribution of PCEA made by the correspondent sample of PHEA-TMS; Synthetic conditions; acetonitrile was employed as solvent, and the ratio of solvent to monomer was 1/1 (V/V), CuBr/PMDETA was used as catalyst system. $[\text{I}]/[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}] = 1/1/1$

根据表 1 的结果, 我们合成目标聚合度为 50 的 P(HEA-TMS), 并通过控制聚合反应时间来控制聚合单体转化率在 70% 左右. 因为有文献^[18]报道, 当转化率太高, 聚合反应时间太长, 尤其是在以多胺为配基的情况下会导致聚合物末端卤素的丢失. 实际情况也的确如此. 在实验初期为了使反应达到高转化率, 延长反应时间至 20 h, 所得聚合物都很难再引发其他单体聚合得到嵌段聚合物. 为此, 我们测定了目标聚合度分别为 35, 51, 150, 217 的聚合物 P(HEA-TMS) 末端溴的含量, 如表 1 所示, 分别为 1.33%, 0.85%, 0.21% 和 0.06%, 与通过核磁测得的分子量计算得出的值 1.40%, 0.91%, 0.44% 和 0.35% 相比, 后两者的差别比较大, 说明当目标聚合度比较大, 延长反应时间后, 聚合物末端溴官能团会损失.

P(HEA-TMS) 的聚合物结构可以通过氢核磁来证实, 如图 2 所示. 化学位移在 $\delta = 0.10$ 处的单峰为主链侧基上 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3-$ 的氢原子, 化学位移

在 $\delta = 1.3 \sim 2.5$ 处的多个峰属于聚合物主链与碳原子相连的氢原子, 即 $(-\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$, 化学位移在 $\delta = 3.34$ 处的单峰归属于聚合物末端引发基团上的单甲氧基 $(-\text{O}-\text{CH}_3)$ 的氢原子. 化学位移在 $\delta = 3.74$ 位置的归属于与主链上侧基与 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-$ 相连的亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 上的氢原子以及引发基团上与单甲氧基 $\text{CH}_3-\text{O}-$ 相连的亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 上的氢原子, 而化学位移在 $\delta = 4.07$ 处的峰归属于与酯键相连的亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 上的氢原子.

P(HEA-TMS) 的聚合度可以通过对比引发剂上的氢核磁峰面积与聚合物链上的氢核磁峰面积计算得出 (如图 2 所示). 在此, 我们可以用链末端属于引发剂上的单甲氧基 $(-\text{O}-\text{CH}_3)$ 的氢在 $\delta = 3.34$ 处的单峰峰面积与属于聚合物链上的 $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 的与叔碳相连的氢在 $\delta = 2.31$ 处的单峰峰面积或者与属于聚合物链上的三甲基硅 $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3-)$ 的氢在 $\delta = 0.10$ 处的单峰峰面积

相比较计算得出聚合物的聚合度(DP)为53,数均分子量 $M_n \approx 10000$.

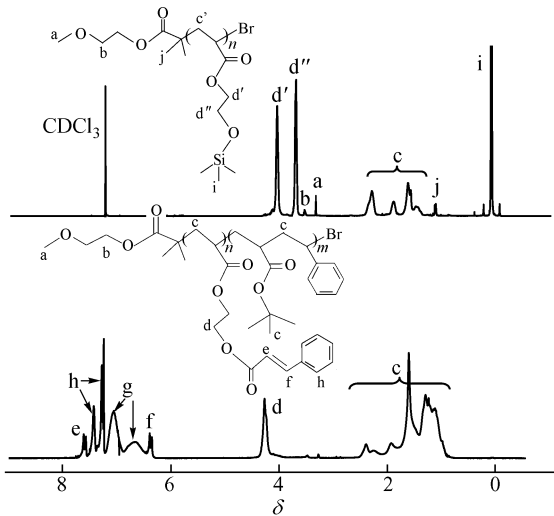


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of P(HEA-TMS) and PCEA-b-(PtBA-r-PS)

ATRP 聚合的可控性还体现在对聚合物的分子量分布实现控制. 在 HEA-TMS 的均聚中采用乙腈作为溶剂,分别合成了 3 种具有不同聚合度的均聚物(对应表 1 中 DP 为 30,95,120),发现所得聚合物的分子量分布非常窄,GPC 显示均聚物 P(HEA-TMS)的分子量分布都要低于 1.10,如图 3 所示.这个数值比文献报道^[16]值 1.2 左右要低很多,我们认为这是由于乙腈的溶剂化能力较强.在 ATRP 聚合中,二价铜起降低聚合速度,减小自

由基活性及浓度的作用,是控制聚合的关键因素之一. 根据 Matyjaszewski 等提出的聚合机理以及分子量分布的计算公式:

$$M_w/M_n = 1 + \left(\frac{[\text{RX}]_0 k_p}{k_{\text{deact}} [\text{D}]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (1)$$

公式(1)中, $[\text{D}]$ 表示失活剂的浓度.从公式中可以看出二价铜的浓度越大,理论上分子量分布应该越小.由于乙腈极化能力较大,能够较好的溶解体系中生成的二价铜与配基形成的络合物,因而可以起到降低聚合速度,控制聚合反应的作用,聚合物分子量分布因此也比较窄.

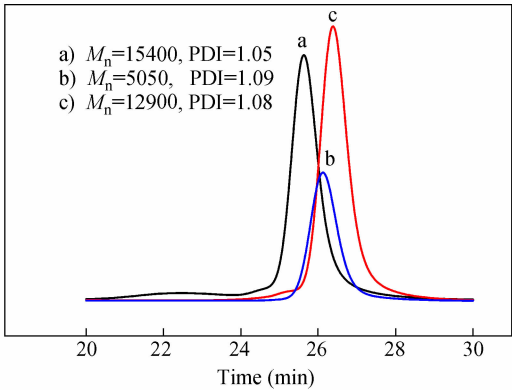
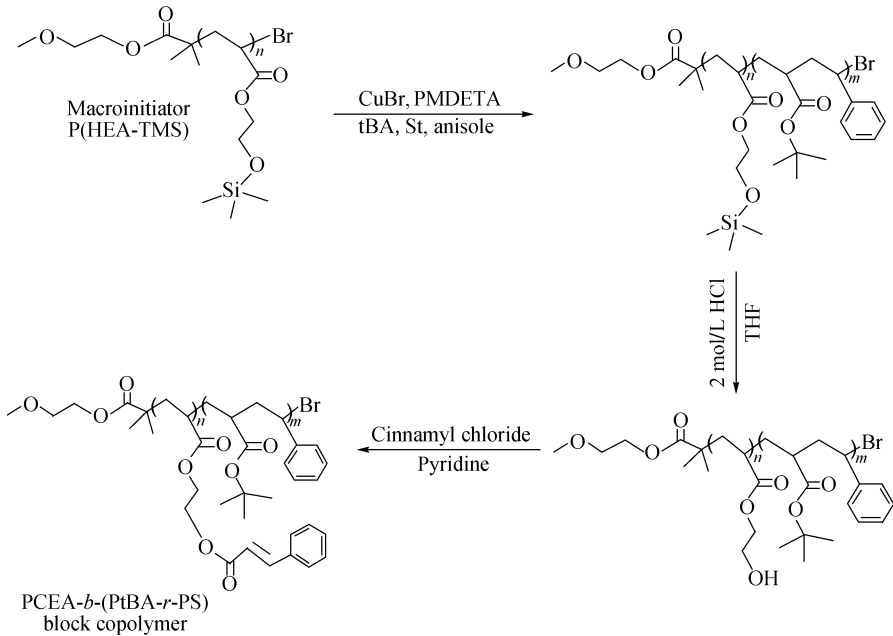


Fig. 3 GPC traces of P(HEA-TMS)

2.3 共聚物 PCEA-b-(PtBA-r-PS)的合成

共聚物 PCEA-b-(PtBA-r-PS)的合成路线如示意图 2 所示.以苯甲醚为溶剂,P(HEA-TMS)为大分子引发剂,引发丙烯酸叔丁酯与苯乙烯的无



Scheme 2 Synthetic route of block copolymer PCEA-b-(PtBA-r-PS)

规共聚. 结果发现在单体浓度较高, 单体过量, 温度为 90℃ 的时候, 苯乙烯与丙烯酸叔丁酯无规共聚时苯乙烯的聚合速率较高, 所得聚合物中苯乙烯的组分含量较高 (如图 4 所示). 这是因为在自由基聚合中苯乙烯单体的活性较高, 苯环的共轭效应使得自由基更稳定, 而丙烯酸叔丁酯的活性相对较低. 但是当单体浓度降低后, 即聚合时所用溶剂增加时, 在单体同样过量的情况下, 聚合所得嵌段中苯乙烯与丙烯酸叔丁酯的组分含量基本相当, 说明苯乙烯与丙烯酸叔丁酯的聚合速率相当, 这可能是因为当单体浓度降低时, 聚合速率主要由单体浓度所控制, 单体的活性影响相对较小^[19].

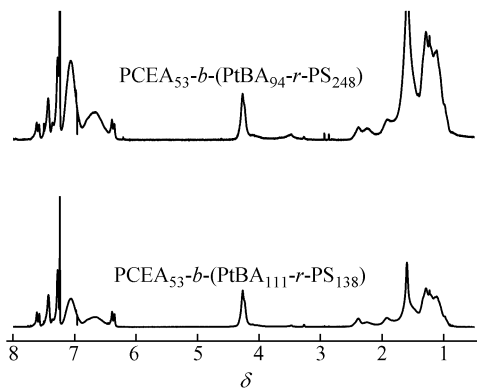


Fig. 4 ¹H-NMR spectra of PCEA₅₃-b-(PtBA₁₁₁-r-PS₁₃₈) and PCEA₅₃-b-(PtBA₉₄-r-PS₂₄₈)

在合成嵌段共聚物时, 单体的聚合速率影响到最终产物的分子量分布. 当苯乙烯和丙烯酸叔

丁酯单体浓度较高时, 聚合反应速度较快, 反应体系黏度迅速上升, 2 h 后变黏稠, 很难搅动, 所得聚合物的分子量分布为 1.41. 而当单体浓度较低时, 聚合反应速度较慢, 反应体系在 4 h 后依然可搅动, 最终所得产物分子量分布为 1.18 (如图 5 所示). 这是因为在自由基聚合中, 体系黏度对产物分子量分布的影响比较大, 体系黏度太大, 自由基局部浓度较高, 局部可能有过热现象, 偶合终止或者歧化终止的可能性较大, 副反应也随之增多, 这些都可能導致聚合物的分子量分布较高.

最终在不同聚合条件下得到了 2 种不同组成的嵌段共聚物, 嵌段聚合物的聚合度可通过核磁图 (如图 2 所示) 的峰面积比计算出来. 分别记为 P(HEA-TMS)₅₃-b-(PtBA₁₁₁-r-PS₁₃₈) 和 P(HEA-TMS)₅₃-b-(PtBA₉₄-r-PS₂₄₈). 关于这 2 个嵌段聚合物的具体数据如表 2 所示.

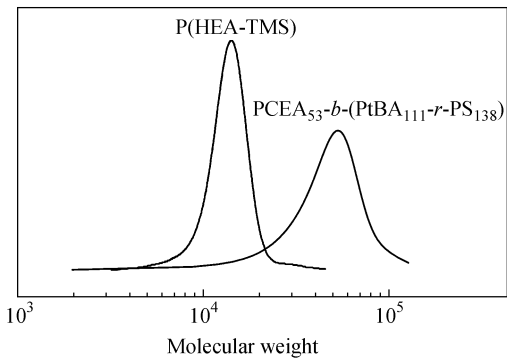


Fig. 5 GPC traces of P(HEA-TMS)₅₃ and PCEA₅₃-b-(PtBA₁₁₁-r-PS₁₃₈)

Table 2 Synthetic conditions and characterizing results of P(HEA-TMS)-b-(PtBA-r-PS) copolymers

Polymer	[M] ^a (g/mL)	Temperature (°C)	Time (h)	Yield ^b (%)	M _{n,NMR}	PDI ^c
P(HEA-TMS) ₅₃ -b-(PtBA ₁₁₁ -r-PS ₁₃₈)	0.51	90	8	48	38930	1.18
P(HEA-TMS) ₅₃ -b-(PtBA ₉₄ -r-PS ₂₄₈)	0.89	90	4	62	48194	1.41

^a [M] is the mass concentration of monomer including styrene and tert-butyl acrylate; ^b Yield is the ratio of the weight of the polymer after the polymerization except the weight of P(HEA-TMS) as the macroinitiator to the weight of the whole weight of monomer styrene and tert-butyl acrylate;

^c PDI is referred to that of the polymer after the hydrolysis of TMS groups, and esterification with cinnamyl chloride successively.

在由 P(HEA-TMS)-b-(PtBA-r-PS) 合成 PCEA-b-(PtBA-r-PS) 时, 首先必须对 TMS 保护基团进行脱保护. 对于单纯的 P(HEA-TMS) 均聚物, 一般都采用甲醇作为溶剂, 因为甲醇既能溶解 P(HEA-TMS), 也能溶解水解后脱保护的 PHEA. 但对于聚合物 P(HEA-TMS)-b-(PtBA-r-PS) 来说, 甲醇是一个选择性溶剂, 不能溶解 PS 链段. 因此, 我们选用 THF 作为溶剂, 与文献[15]所述水解方法有所不同的是, 采用 2~3 滴稀盐酸代替乙

酸, 不仅可以缩短水解时间, 而且可以大大减少酸的用量, 从最终产物的氢核磁图 (图 2) 中可以看出, 产物完全没有硅甲基的氢核磁峰, 说明水解脱保护非常完全.

对于肉桂酰氯与 PHEA 链段上羟基之间的酯化反应, 有一点需要注意, 即水解后的嵌段聚合物 PHEA-b-(PtBA-r-PS) 必须经过充分干燥. 在与肉桂酰氯反应时, 聚合物在吡啶溶液中的浓度必须较低, 一般低于 1 g 聚合物/20 mL 吡啶溶液, 否则

溶液导致 PHEA 上的羟基不能完全反应. 如图 6 所示, 聚合物浓度较大时, 羟基有部分没有反应, 这是因为聚合物浓度大, 在溶液中聚合物链蜷曲程度较大, 有部分羟基无法与肉桂酰氯分子接触并反应, 部分没有反应的羟基使得与其相连的亚甲基在氢位移 $\delta = 3.74$ 处有一个明显的峰, 而羟基完全反应的聚合物在此位置则没有峰.

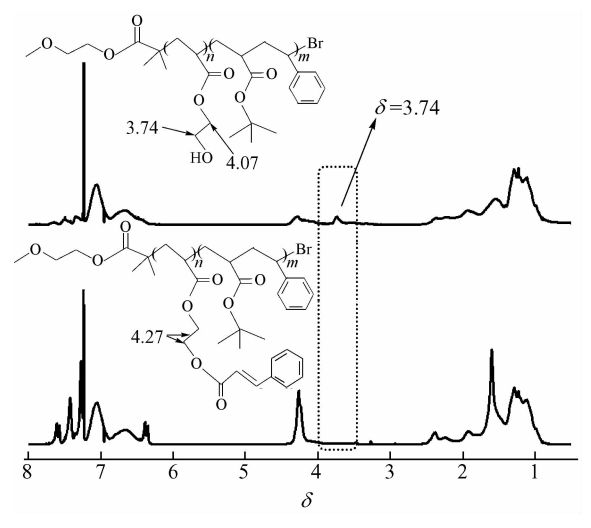


Fig. 6 ^1H -NMR spectra of $\text{PCEA}_{53}\text{-}b\text{-(PtBA}_{111}\text{-}r\text{-PS}_{138})$: (a) with partial unreacted hydroxy groups and (b) with completely reacted hydroxy groups

2.4 PCEA₅₃-b-(PtBA₁₁₁-r-PS₁₃₈) 胶束制备及自组装

在嵌段聚合物中引入无规共聚组分主要是期望它能够给予共聚物不同的组成结构与性质以及由此引起的分子链间或分子链与溶剂间的作用力有所不同, 进而使共聚物在自组装时采取不同的方式并组装成不同的结构形态. 共聚物的一段为 PCEA 主要是考虑其能够被在 273 nm 处通过紫外光交联因而可以在一定程度上固定胶束形态, 使之不随溶剂浓度、温度或其他一些外界条件变化而变化^[20,21].

选择 1-氯癸烷作为此嵌段聚合物的自组装溶剂主要考虑到在室温 (28 ~ 31℃) 下 1-氯癸烷都是 PS 和 PtBA 的良溶剂, 有助于聚合物链的充分伸展和运动. PS 在 1-氯癸烷^[22] 中的 Θ 温度为 6.2℃, 显然, 1-氯癸烷可以认为是 PS 的良溶剂. 而对于 PtBA 链段, 虽然没有直接的 Θ 温度数据, 但可以对比 1-氯癸烷以及 PtBA 的溶解度参数来比较聚合物在溶剂中的溶解性. 1-氯癸烷的溶解度参数^[23] 为 $8.4 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$, 而 PtBA 可以根据理论公式计算直接得出一个理论的溶解度参数

值为 $8.37 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$, 两个数值非常接近, 所以也可以认为 PtBA 链段较好的溶于 1-氯癸烷中. 由于链段 PCEA 不能溶于 1-氯癸烷, 嵌段共聚物中的 PCEA 链段会收缩聚集而形成胶束的核, 而 PS 和 PtBA 链段则会无规的分布在胶束的壳部分, 形成的胶束可能是各种形状, 如球形胶束、柱状胶束或者囊泡等. 然而从图 7 中可以得知, 此嵌段聚合物在 1-氯癸烷中组装得到了比较独特的结构. 最初我们认为这可能是大的球形复合胶束, 直径在 200 ~ 600 nm 之间. 放大图显示这些尺寸较大的胶束含有非常精细的结构, 是由许多柱状胶束通过各种节点 (如环、叉或者 T、Y 字) 连接起来的. 其中较黑的线条部分为胶束的核, 即 PCEA, 其链段上的双键以及苯环都可以被 RuO_4 染色, 直径大约在 7 ~ 9 nm, 两个黑色线条之间形成的通道即为 PS 和 PtBA 链段, 直径约 15 ~ 20 nm, 由于它们是无规分布, 所以通道明暗不一样, 因为 PS 可以被染色而显得暗一些, 而 PtBA 链段不能被染色所以则亮一些.

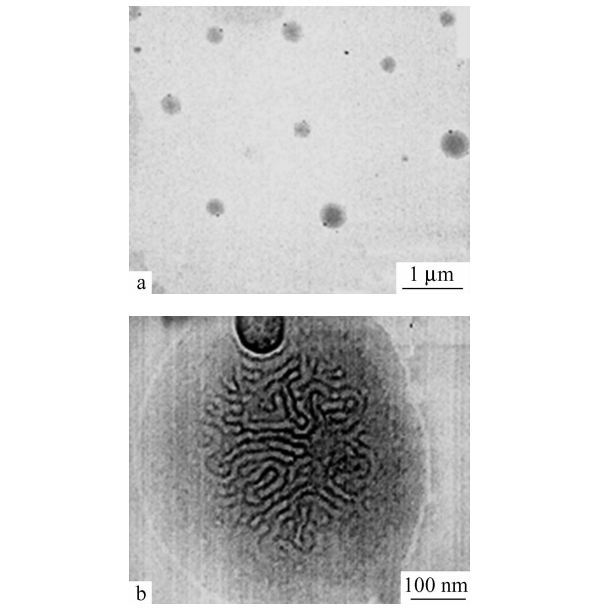


Fig. 7 TEM images of $\text{PCEA}_{53}\text{-}b\text{-(PtBA}_{111}\text{-}r\text{-PS}_{138})$ aggregations by self-assembly in 1-chlorodecane observed at various magnifications (Stained by RuO_4)

从放大图可以得知该嵌段聚合物在 1-氯癸烷中自组装形成的并非大的球形复合胶束, 而极有可能是由于 1-氯癸烷沸点太高 (223℃), 在 TEM 样品制备喷样后很难快速挥发, 又因为在 1-氯癸烷中, PtBA 链段与 PS 链段都可以很好的溶解, 相对来说链段运动较容易, PCEA 链段虽然不能溶解于 1-氯癸烷中, 但其处于玻璃化转变温度

之上(PCEA 的玻璃化转变温度^[15]为 26 ~ 30℃),因而也有一定的流动性,因此 PtBA 链段间,PS 链段间以及 PtBA,PS 和 PCEA 链段之间的相互作用力使得嵌段聚合物在 1-氯癸烷非常缓慢蒸发的过程中逐渐聚集并且有足够的条件进行链段的运动排布,最终形成了这样比较独特的结构,这种组装方式非常类似于嵌段聚合物的本体自组装.为了证实这种推测,我们对嵌段聚合物 PCEA₅₃-*b*-(PtBA₁₁₁-*r*-PS₁₃₈) 在 1-氯癸烷中的胶束溶液进行紫外光交联,用紫外分光光度计测量 PCEA 上双键在波长为 273 nm 处的吸光度,交联度大约控制在 30% 左右,用 TEM 观察样品形态,如图 8 所示.所形成的胶束不再随着溶剂的缓慢挥发而组装成具有较大尺寸的互相连接的柱状结构,而是直径大约为 70 ~ 90 nm 的由较多短棒状胶束聚集而成的圆形结构.这说明交联在一定程度上限制了 PCEA 链段的互相作用,因而也影响了 PS 和 PtBA 链段的相互聚集,最终也无法形成互相连接的柱状结构.以上结果表明对于已经形成的胶束在一定条件下(如溶剂的缓慢挥发)可以在一个“平面”上慢慢聚集并组装,这与传统的嵌段聚合物本体自组装有一些不同.传统的聚合物本体自组装通常是将嵌段聚合物溶解在良溶剂中,然后通过在一定温度下,在溶剂的缓慢挥发下,各嵌段通过自身的分子间作用力做有规律的运动并排列组成具有一定相分离结构的聚集体.这类组装通常只有在其中一个疏水或者亲水链段的质量分数为 45% ~ 55% 这样一个狭小的范围内才可以形成柱状的相分离结构^[24].在本研究中,选择性溶剂 1-氯癸烷的加入使得其中一个链段 PCEA 本身就不能溶解而形成核层,并形成胶束,随着溶剂 1-氯癸烷的缓慢挥发,已经形成的胶束在分子间力的作用下则可能进一步聚集形成具有更加丰富形态的二次结构聚集体.

另外,还对 PCEA₅₃-*b*-(PtBA₁₁₁-*r*-PS₁₃₈) 在环戊烷中的组装情况进行了研究,因为环戊烷的沸点很低(49.3℃),可以保证在制备电镜样品喷样时溶剂快速挥发而使通过透射电镜观察到的样品形貌较好地反映样品在溶液中组装得到的真实形态,而且环戊烷与 1-氯癸烷对该嵌段聚合物具有相似的溶解性,即对 PCEA 链段不溶,对 PS 和 PtBA 可以很好的溶解. PS 在环戊烷中的 Θ 温度^[25]为 20℃,而且环戊烷的溶解度参数值^[26]为 8.1 (cal·cm⁻³)^{0.5},同样与 PtBA 的溶解度参数比

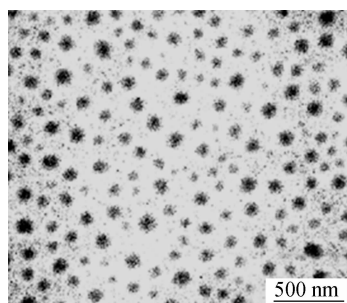


Fig. 8 TEM images of PCEA₅₃-*b*-(PtBA₁₁₁-*r*-PS₁₃₈) assemblies in 1-chlorodecane after crosslinking under UV irradiation (Stained by RuO₄)

较接近,因此可以认为环戊烷与 1-氯癸烷对嵌段聚合物 PCEA₅₃-*b*-(PtBA₁₁₁-*r*-PS₁₃₈) 有着类似的组装特性.如图 9 所示,黑色部分仍为 PCEA 链段,从图中可以看到嵌段聚合物在环戊烷中组装形成了较短的约 50 nm 左右长的柱状胶束,而且 PCEA 链段仍然还是有聚集成环的倾向,这说明该嵌段聚合物在选择性溶剂中所形成的胶束粒子在互相碰撞后会产生一定的作用力使得胶束粒子之间发生聚集.

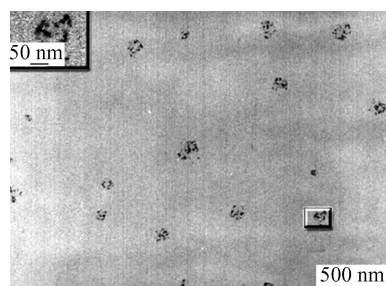


Fig. 9 TEM images of PCEA₅₃-*b*-(PtBA₁₁₁-*r*-PS₁₃₈) assemblies in cyclopentane after crosslinking under UV irradiation (Stained by OsO₄)

3 结论

通过 ATRP 活性自由基聚合合成了其中一个嵌段是由 2 种单体无规共聚的两嵌段聚合物 PCEA-*b*-(PtBA-*r*-PS). 在合成大分子引发剂 P(HEA-TMS)时,使用乙腈作为溶剂可以较好地控制聚合速率以及产物的分子量分布,产物的 PDI 最小可以达到 1.05. 另外,在合成大分子引发剂时,必须在保证一定转化率的前提下减少反应时间以及降低反应温度,从而确保大分子引发剂 P(HEA-TMS)的末端含溴量较高,增加引发效率,减少嵌段聚合物中均聚物的残留. 在用 P(HEA-TMS)引发丙烯酸叔丁酯与苯乙烯无规共聚时,单

体的浓度以及单体活性对竞聚率和最终聚合物的组成有着比较重要的影响. 当单体浓度较高时,单体的活性起主要影响作用,所生成的嵌段聚合物中苯乙烯段占其中一个嵌段中的大部分,其摩尔分数达到 72.5%. 而当单体浓度较低时,单体活性影响较小,最终苯乙烯在其中一个嵌段中的摩尔分数降低为 55.4%. TEM 研究表明所合成的这

种其中一个嵌段含有无规共聚组分的嵌段聚合物 PCEA₅₃-*b*-(PtBA₁₁₁-*r*-PS₁₃₈) 在环己烷中直接分散可以形成有聚集倾向的短棒状或球形胶束,而在 1-氯癸烷中直接分散得到的胶束在膜表面随着 1-氯癸烷溶剂的缓慢挥发组装得到具有规则微纳结构的相互连接的柱状胶束.

REFERENCES

1 Li Meishun(李美顺),Lu Zaijun(鲁在君),Liu Ying(刘盈). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报),2007,(11):6~16

2 Zhang L F,Eisenberg A. Science,1995,268:1728~1731

3 Sriniva G,Discher D E,Klein M L. Nature Materials,2004,3:638~644

4 Jain S,Bates F S. Science,2003,300:460~464

5 Yu Y S,Zhang L F,Eisenberg A. Macromolecules,1998,31:1144~1154

6 Hu J W,Liu G J. J Am Chem Soc,2008,130:3236~3237

7 Zhang L F,Eisenberg A. Macromolecules,1996,29:8805~8815

8 Shen H W,Eisenberg A. J Phys Chem B,1999,103:9473~9487

9 Zhao F B,Sun J P,Liu Z L,Hu J W. J Polym Sci:Part B:Polym Phys,2010,48:364~371

10 Shen H W,Zhang L F,Eisenberg A. J Am Chem Soc,1999,121:2728~2740

11 Liu X Y,Kim J S,Wu J,Eisenberg A. Macromolecules,2005,38:6749~6751

12 Yan D Y,Zhou Y F,Hou J,Science,2004,303:65~67

13 Moon H C,Han S H,Kim J K,Li G H,Cho J H. Macromolecules,2008,41:6793~6799

14 Hu Y Q,Kim M S,Kim B S,Lee D S. J Polym Sci:Part A:Polym Chem,2008,46:3740~3748

15 Zheng R H,Liu G J,Jao T C. Polymer,2007,48:7049~7057

16 Muehlebach A,Gaynor S G,Matyjaszewski K. Macromolecules,1998,31:6046~6052

17 Zhao Fabao(赵发宝),Liu Zhilei(刘志雷),Feng Liang(冯良),Sun Jianping(孙建平),Hu Jiwen(胡继文). Acta Polymeric Sinica(高分子学报),2009,(2):166~171

18 Matyjaszewski K,Xia J. Chem Rev,2001,101:2921~2990

19 Benoît L,Andres G,Milan M. Macromolecules,2007,40:9284~9292

20 Ding J F,Liu G J. Macromolecules,1999,32:8413~8420

21 Zheng R H,Liu G J,Yan X H. J Am Chem Soc,2005,127:15358~15359

22 Bazuaye A,Huglin M B. Makromol Chem,1979,180:1345~1349

23 Liu Q Q,Li Y L,Shen S H,Zhou S S. Materials Chemistry and Physics,2011,125:315~318

24 Goundla S,Dennis E D,Michael L K. Nature Materials,2004,3:638~644

25 Roots J,Nyström B. J Polym Sci:Polym Phys Ed,1981,19:479~486

26 Ghosh S K. Die Makromolekulare Chemie,1971,143:181~187

SYNTHESIS AND SELF-ASSEMBLY BEHAVIORS OF BLOCK COPOLYMER A-*b*-(B-*r*-C) BEARING RANDOM COMPONENTS

Jian-ping Sun, Ji-wen Hu, Feng Liu, Yin-hui Li, Gan-wei Zhang,

Hai-liang Zou, Guo-jun Liu, Yuan-yuan Tu

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract A block copolymer, poly(2-cinnamoyloxyethyl acrylate)-block-poly[(tert-butyl acrylate)-*ran*-(styrene)] (PCEA-*b*-P(tBA-*r*-St)), was synthesized by ATRP. Some factors, such as solvents, monomer concentration, and the reserved ratio of end initiating groups after the preparation of the first block influencing the PDI and the control of molecular weight in the synthetic process were discussed. Acetonitrile was found as one of the most suitable solvent in using ATRP to synthesize poly(2-trimethylsilyloxyethyl acrylate) (PHEA-TMS) due to the outstanding controlling of the polymer's molecular weight distribution as low as close to monodisperse. The structure of the prepared diblock copolymer was confirmed as PCEA₅₃-*b*-(PtBA₁₁₁-*r*-PS₁₃₈) with ¹H-NMR analysis. It shows a narrow distribution of molecular weight of 1.18 determined by GPC method. This diblock copolymer can be dispersed directly in some selective solvents, such as 1-chlorodecane and cyclopentane, to form the micelles. It was investigated by TEM that a unique aggregated-cylinder structure was formed by the self-assembly of the block polymer in 1-chlorodecane following slow evaporation of the solvent because 1-chlorodecane has a very high boiling point of 223 °C. While in cyclopentane which has a much lower boiling point of 49.3 °C, due to the quick volatilization of solvent the block copolymer only self assembled into some short rodlike micelles.

Keywords Block polymer, Random polymerization, ATRP, Self-assembly