

摘 要

本论文评述了星形聚合物、两亲性聚合物以及偶氮苯类液晶聚合物的研究进展。设计并合成了含聚氧乙烯(PEO)和偶氮液晶的线形嵌段共聚物和 AB₂ 型杂臂星形共聚物。初步研究了这两种共聚物的热力学相转变行为、液晶性和自组装行为。

1. 以 PEO 和 α -溴代异丁酰溴进行酯化反应,合成了末端带溴的单官能团大分子引发剂 PEO-Br。通过原子转移自由基聚合方法(ATRP),引发单体 6-(4'-甲氧基-4-氧基偶氮苯)-甲基丙烯酸己酯(MMAZO)在氯苯溶剂(单体和引发剂的总质量分数为 30%)中进行聚合,成功地合成了线形偶氮液晶共聚物 PEO-b-PMMAZO,用核磁共振仪(NMR)、傅立叶红外光谱仪(FT-IR)和凝胶渗透色谱仪(GPC)对其进行了表征。

用差示扫描量热仪(DSC)和偏光显微镜(POM)研究了 PEO-b-PMMAZO 的热力学相转变行为和液晶性。用原子力显微镜(AFM)研究了其在选择性溶剂中的自组装行为。研究结果表明,随着分子量的增加,PEO-b-PMMAZO 中 PEO 链段的熔融温度(T_m)逐渐降低,PMMAZO 链段的近晶相向列相转变温度(T_{S-N})以及向列相向各相同性相转变温度(T_{N-I})逐渐升高。线形共聚物在选择性溶剂中自组装形成的胶束的粒径随着分子量的增加而增大。

2. 以 2,2-二羟甲基丙酸和 α -溴代异丁酰溴进行酯化反应,合成了 2,2-二(α -溴代异丁酸甲酯)丙酸(BBPA);再以 PEO 和 BBPA 在 N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)的作用下进行酯化反应,合成了双官能团大分子引发剂 PEO-Br₂;通过 ATRP 方法引发单体 MMAZO 在氯苯溶剂(单体和引发剂的总质量分数为 30%)中进行聚合,成功地合成了 AB₂ 型偶氮液晶共聚物 PEO-(PMMAZO)₂,用 NMR、FT-IR 和 GPC 对其进行了表征。反应动力学研究表明,PEO-(PMMAZO)₂ 的合成对于单体来说是一级反应,具有“活性”/可控聚合的特征。随着转化率的提高,聚合物分子量逐渐增大,分子量分布都比较窄(PDI 小于 1.3)。

用 DSC 和 POM 研究了 PEO-(PMMAZO)₂ 的热力学相转变行为和液晶性,用 AFM 研究了其在选择性溶剂中的自组装行为。研究结果表明,随着分子量的增加,PEO-(PMMAZO)₂ 中 PEO 链段的 T_m 逐渐降低,PMMAZO 链段的 T_{S-N} 以及 T_{N-I} 逐渐升高。与线形共聚物相比,在 PEO 含量相当条件下,PEO-(PMMAZO)₂ 中 PEO 链段的 T_m 更低,而液晶链段的相转变温度差别不大。说明与线形共聚物相比,AB₂ 型共聚物中 PEO 链段受限更显著。AB₂ 型共聚物在选择性溶剂中自组装形成的胶束的粒径也随着分子量的增加而增大。增大聚合物的浓度到一定程度,胶束聚集成球棍形态。与线形共聚物形

成的胶束相比,当分子量相当时,由于 AB_2 型独特的结构和侧链基团的存在, PEO-(PMMAZO)₂ 形成的胶束粒径更大。

关键词：星形聚合物；两亲性聚合物；偶氮液晶；热相转变行为；自组装；
原子转移自由基聚合 (ATRP)

ABSTRACT

This dissertation highlighted the developments of star polymers, amphiphilic polymers and azobenzene-containing liquid crystalline polymers. A series of linear block copolymers composed of poly(ethylene oxide) (PEO) and side-chain liquid crystalline azobenzene-containing polymethacrylate (PEO-b-PMMAZO) and AB₂ polymers (PEO-(PMMAZO)₂) were designed and synthesized. Furthermore, their thermotropic phase behaviors, liquid crystalline behaviors and self assembly behaviors were studied.

1. Monofunctional macroinitiator PEO-Br was prepared by esterification of PEO and *n*-bromoisobutyryl bromide. Linear copolymer PEO-b-PMMAZO was synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP) using PEO-Br as initiator and 6-(4'-methoxy-4-oxy-azobenzene)hexyl methacrylate (MMAZO) as monomer in chlorobenzene (total weight content of monomer and initiator was 30%) and characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transfer infrared ray (FT-IR) and gel permeation chromatography (GPC). Thermotropic phase behaviors and liquid crystalline behaviors of PEO-b-PMMAZO were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscope (POM) and self assembly behavior by atomic force microscope (AFM). It was found that the phase transition temperatures of T_{S-N} and T_{N-I} of PMMAZO increased with increasing molecular weight of PEO-b-PMMAZO while the melting temperature of PEO (T_m) decreased. Size of PEO-b-PMMAZO micelles formed in selective solvent increased with M_n increasing.

2. Bifunctional macroinitiator PEO-Br₂ was synthesized with two steps, the synthesis of 2, 2-bis(methyl-*n*-bromoisopropyl) propionic acid (BPPA) by esterification of 2, 2-bis(hydroxymethyl) propionic acid and *n*-bromoisobutyryl bromide and the synthesis of PEO-Br₂ by esterification of PEO and BBPA using dicyclohexyl carbodiimide (DCC) as the efficient condensation agent. AB₂ polymer (PEO-(PMMAZO)₂) was synthesized via ATRP using PEO-Br₂ as bifunctional macroinitiator and MMAZO as monomer in chlorobenzene (total weight content of monomer and initiator was 30%) and characterized by NMR, FT-IR and GPC. Kinetic study showed that it was a first order reaction referred to the monomer MMAZO. Molecular weight increased along with conversion and polydispersities were narrow (<1.3), indicating the good control of the polymerization.

Thermotropic phase behaviors and liquid crystalline behaviors of PEO-(PMMAZO)₂ were studied by DSC and POM and self assembly behaviors by AFM. It was found that T_{S-N} and T_{N-I} of PMMAZO increased with increasing molecular weight of PEO-(PMMAZO)₂ while T_m of PEO decreased. Compared with PEO-b-PMMAZO, T_m of PEO in PEO-(PMMAZO)₂ decreased more rapidly while T_{S-N} and T_{N-I} of PMMAZO didn't change too much, indicating PEO chain in PEO-(PMMAZO)₂ was confined more severely. Size of PEO-(PMMAZO)₂ micelles formed in selective solvent also increased with M_n increasing. Micelles changed to mallets when polymer content was increased to certain degree. Compared with PEO-b-PMMAZO micelles, size of PEO-(PMMAZO)₂ micelles was larger, due to the unique AB₂ structure and the existence of side group.

Keywords: star polymer; amphiphilic polymer; azobenzene-containing liquid crystalline polymer; thermotropic phase behaviors; self assembly behavior; atom transfer radical polymerization (ATRP)

湘潭大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：

日期： 年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湘潭大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

涉密论文按学校规定处理。

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

第一章 绪论

1.1 星形聚合物合成方法的研究进展

星形聚合物只有一个支化点，是支化聚合物中最简单、了解支化聚合物溶液性质和流变行为最理想的模型。星形聚合物设计简单、结构新颖、性能独特，有潜在的应用前景，因而受到科学界和工业界广泛的关注^[1]。制备具有窄分子量分布、结构明确的聚合物对明确结构与性能之间的关系至关重要，因此星形聚合物的合成在理论和实际应用上都有重要的意义^[2-4]。

合成聚合物时主要是控制结构和分子量。星形聚合物的结构和分子量可从支链数目、长短和组成进行调整。从合成的路线来分，合成星形聚合物的方法有两种：先臂法(*arm-first*)和先核法(*core-first*)^[5]。先臂法是先合成单官能团的活性线性大分子，即预先合成好臂，然后采用多官能团偶联剂将多个臂连接起来，得到星形聚合物。先核法是采用多官能团引发剂引发单体聚合，可得到确定臂数及臂长的星形聚合物。其臂数由引发基团数目确定，臂长取决于初始单体与引发剂摩尔比。

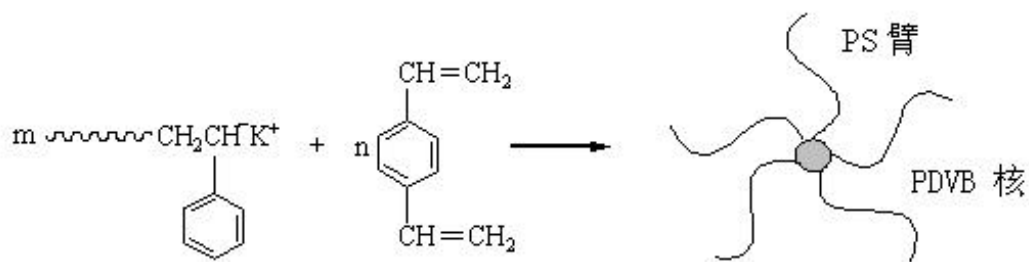
合成星形聚合物的方法先后发展了活性阴离子聚合、活性阳离子聚合、活性易位聚合、基团转移聚合、活性自由基聚合等等。特别是在近年来，发展了很多有效的“活性”/可控自由基聚合体系，如引发-转移-终止剂(*iniferter*)“活性”自由基聚合、氮氧自由基控制的稳定自由基聚合(SFRP)、原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆加成-裂解链转移聚合(RAFT)。从而使“活性”/可控自由基聚合(*living/controlled radical polymerization*)成为了现实。这对于合成结构精确的星形聚合物提供了手段。本节将对星形聚合物的合成方法作一简要概述。

1.1.1 阴离子活性聚合方法

活性阴离子聚合是开发最早、成果最多的一种活性聚合方法。用活性阴离子聚合方法合成星形聚合物的合成方法可谓多种多样，但应用得最多的方法主要有两种途径。

第一种如反应式 1.1 所示，采用单官能团引发剂合成。这是最早的合成方法，偶联反应是在活性大分子链与小分子偶联剂之间进行。多官能团偶联剂有氯硅烷和二乙烯基苯(DVB)。

Tsitsilianis^[6]等用阴离子聚合法合成了以二乙烯基苯为核，以相同臂数而臂长不一样的聚苯乙烯和聚氧化乙烯为臂的两亲性星形杂臂聚合物 $PEO_{10}PS_{10}$ ，并在油-水混合溶剂中研究了星形杂臂聚合物 $PEO_{10}PS_{10}$ 的相行为，这种兼有两亲性和星形结构的聚合物在一定的条件下能自组装成溶致液晶(图 1.1)。



反应式 1.1 用单官能团引发剂合成多臂星形聚合物的阴离子合成方法

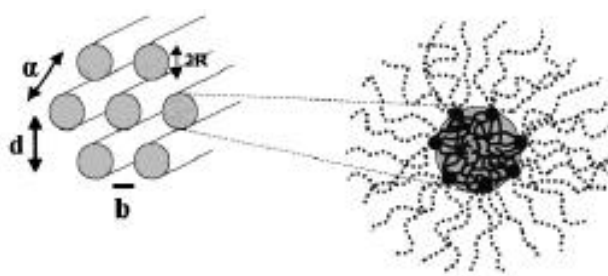
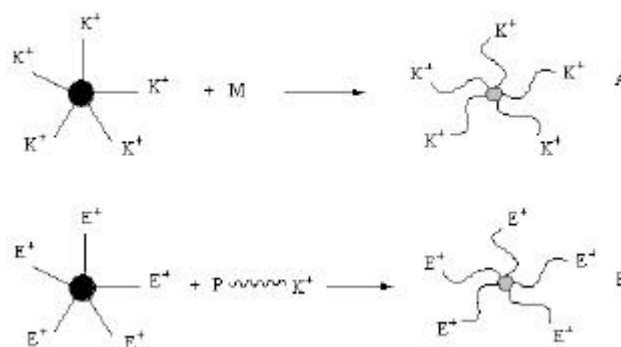


图 1.1 PS₁₀PEO₁₀ 自组装成六边形液晶结构

第二种如反应式 1.2 所示，采用多官能团引发剂合成，工艺简单、能耗低、产物基本不含线性大分子，制品综合力学性能好。但多官能团引发剂制备困难，反应过程中活性点容易失活。



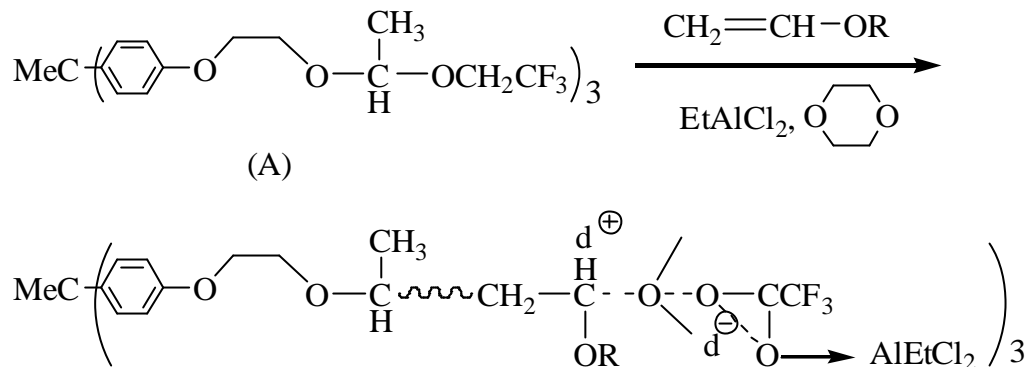
反应式 1.2 用多官能团引发剂合成多臂星形聚合物的阴离子合成方法

1.1.2 阳离子活性聚合法

70 年代末 80 年代初，阳离子聚合的研究工作异常活跃，国外主要有两大派别：一是以日本前高分子学会会长、京都大学的东村敏延为代表的研究人员对乙烯基醚类单体进行了广泛的研究；一是以美国 Akron 大学 J P Kennedy 为代表的研究人员对异丁烯进行了广泛的研究开发。国内武冠英、张鸿志等也为阳离子聚合的发展作出了重大贡献。用活性阳离子聚合法制备星形共聚物可分为引发剂法、

偶联剂法及双聚合性基团法。

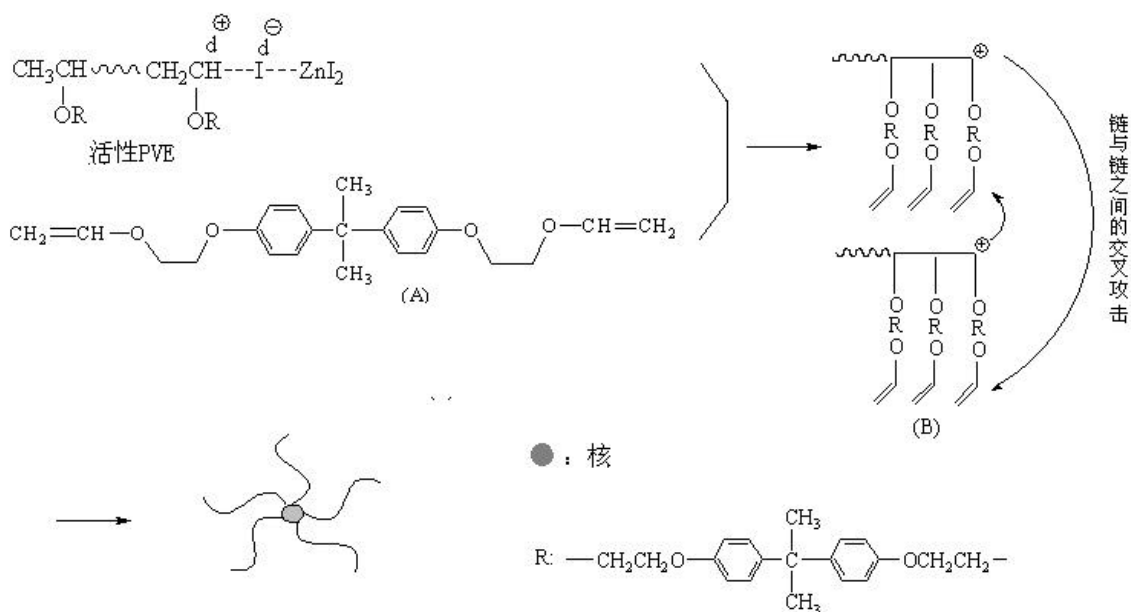
引发剂法合成星形共聚物的关键在于多官能团引发剂的合成，如三官能性引发剂 A 可在活化剂 EtAlCl_2 和弱碱二氧六环的存在下引发乙烯基醚类聚合，得到三臂星形聚合物(如反应式 1.3)。



反应式 1.3 三臂星形聚合物的阳离子合成方法

星形聚合物也可以用多官能团偶联剂法合成。如 Sawamoto 等^[7]用四元硅基烯醇醚偶联聚异丁烯基醚，控制摩尔比可得到定量的四臂星形聚合物。

合成星形聚合物另一种方法是双官能团单体聚合偶联法。反应式 1.4 中的(A)含有两个可进行阳离子聚合的乙烯基醚双键，用 HI/ZnCl_2 引发乙烯基醚聚合，生成活性聚合物后，向该聚合体系中加入过量(A)，每个活性链末端可接上数个侧链上带有可聚合双键的重复单元。很显然这样所得的(B)仍为活性聚合物，其末端的碳阳离子攻击其他活性聚合物末端侧基上的聚合性双键，生成中间具有核心结构的星形聚合物。利用这种方法可合成多种多样的具有核心结构的星形聚合物^[8]。

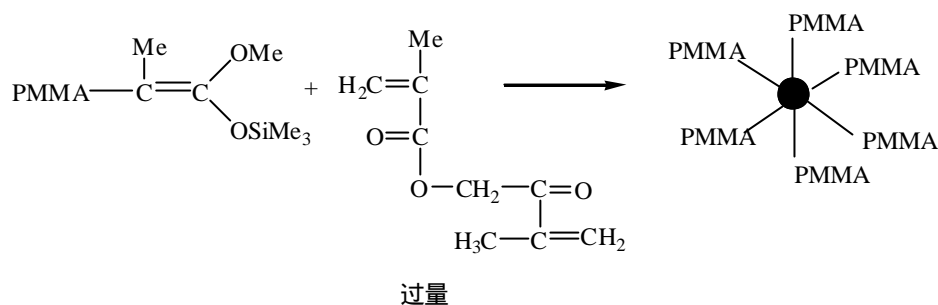


反应式 1.4 用双官能团引发剂偶联合成多臂星形聚合物的阳离子聚合方法

1.1.3 基团转移聚合(GTP)

基团转移聚合反应的基本意图是通过将阴离子活性端基改为烯酮硅缩醛结构而防止其亲核副反应的发生，但该方法只能用于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其衍生物的合成。用 GTP 法合成星形聚合物可以用多官能性引发剂法，也可以用双官能性单体聚合偶联法。第一种方法的关键是合成多官能性引发剂，即多分枝、反应性又均等的烯酮硅缩醛。最常用的方法是用多官能性单体与普通 GTP 引发剂——烯酮硅缩醛进行 Michael 加成反应。

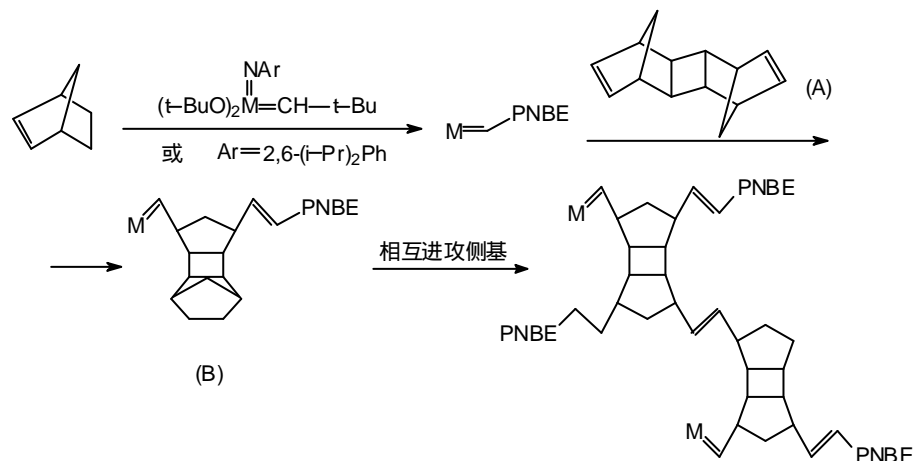
采用双官能性单体法，可以合成具有核心的结构的星形聚合物(反应式 1.5)。



反应式 1.5 采用双官能性单体合成星形聚合物的 GTP 法

1.1.4 活性易位聚合

1986 年 Gilliom^[9] 等首先报道了活性易位聚合。在阳离子、阴离子及基团转移活性聚合中，均可以用双官能性单体聚合偶联法合成核心结构星形聚合物。即在线性活性聚合物体系中加入适量带有两个可聚合性基团的化合物，通过聚合偶联而形成带有核心结构的星形聚合物。这一原理也已用于活性易位聚合中。Bazau 和 Schrock^[10] 用碳烯络合物作催化剂，合成了 NBE 的可溶性星形聚合物。如反应式 1.6 所示，首先使 NBE 聚合得到单分散聚合物后，加入适量带有两个 NBE 结构的双官能性单体(A)，由于所得(B)仍具有活性，它们相互进攻侧基上的另一个 NBE 环，偶联成核而形成星形聚合物。



反应式 1.6 星形 NBE 聚合物的合成

1.1.5 “活性”自由基聚合

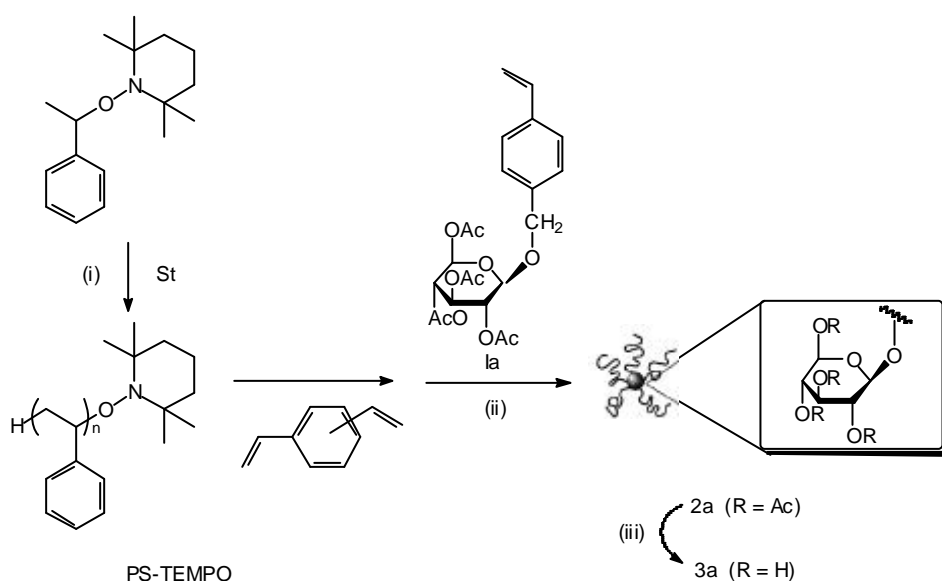
自由基聚合是大规模生产烯类聚合物的一种最有用的方法。与其它聚合方法相比，自由基聚合在合成烯类聚合物时有许多优点，如可聚合的单体种类多、反应条件温和易控制、容易实现工业化生产等，因而大多数有商业价值的产品是由自由基聚合反应得到的。但自由基聚合存在着增长链自由基易于双基偶合或歧化终止等不可逆的副反应，导致聚合产物分子量和分子量分布、链段序列、端基等难以控制。因此，研究开发可控自由基聚合体系一直是近年来高分子界的重要课题^[11]。许多科研工作者在可控自由基聚合的研究中作出了不懈的努力，特别是在近年来，发展了很多有效的“活性”/可控自由基聚合体系。常用的“活性”自由基聚合有以下几种：

1.1.5.1 引发-转移-终止剂(iniferter)“活性”自由基聚合

应用大分子引发转移终止剂可设计合成星形聚合物^[12]。一般认为，引发-转移-终止剂引发的聚合反应偏离理想的“活性”自由基聚合，不能严格地符合控制聚合的标准；但与离子聚合相比，由于其聚合反应的条件和一般自由基聚合反应一样较温和，可聚合的单体种类较多，包括 VAc、MMA、VC 等，对工业生产来说也许有可应用的价值。

1.1.5.2 稳定自由基(SFR)的可控自由基聚合

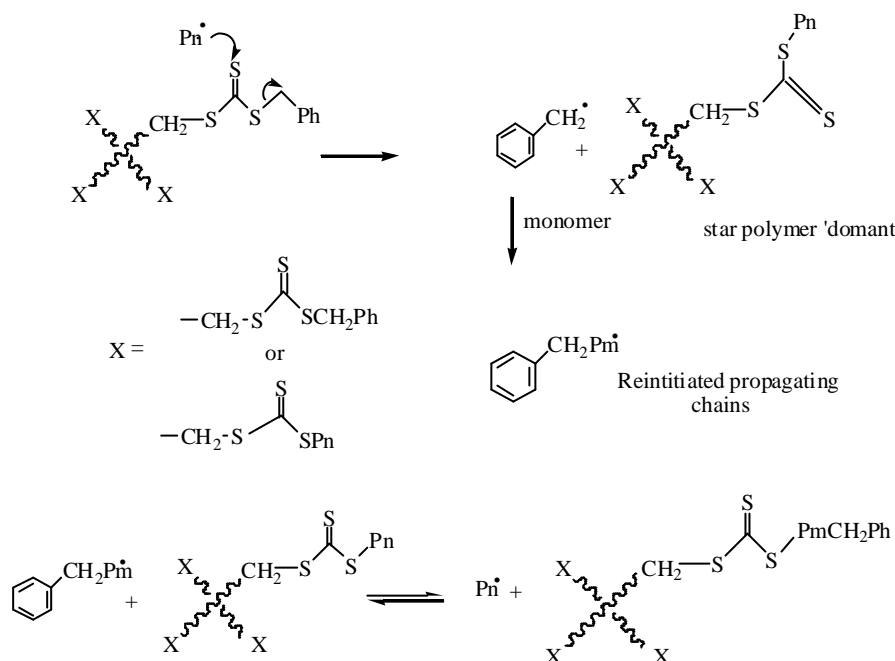
这类引发体系聚合的一大特点是聚合工艺较简单，可合成一些具有特殊结构的大分子，如星形聚合物及其星形嵌段共聚物^[13,14]等。如 Narumi^[14]等合成了两亲性的以环糊精衍生物为核的以聚苯乙烯为臂的星形聚合物，这对星形聚合物来说是罕见的（反应式 1.7）。



反应式 1.7 以环糊精衍生物为核以聚苯乙烯为臂的星形聚合物的合成

1.1.5.3 可逆加成断裂链转移(Rerersible Addition Fragmentation Chain Transfer—RAFT)活性自由基聚合

Roshan 等人利用 RAFT 过程合成出分子量可控及分子量分布窄的星形聚合物及其嵌段共聚物^[15,16]。



反应式 1.8 合成星形聚合物的 RAFT 方法

1.1.5.4 原子转移自由基聚合(ATRP)“活性”/可控自由基聚合

利用 ATRP 可合成较复杂结构如星形及其嵌段共聚物,星形杂臂聚合物等^[17,18]。如 Pugh 等^[17]用 ATRP 聚合 N-(4'-cyanophenyl-4'-phenoxy)undecyl acrylate 单体得到三臂星形聚合物和线形聚合物;讨论了产物分子量分布的宽窄和分子结构对这些液晶聚合物的热性能的影响。Matyjaszewski 通过 ATRP 得到三臂或六臂星形聚合物^[18]。

1.2 两亲性高聚物的研究进展

两亲性高聚物是指大分子中既具有很长的疏水性链段又具有很长的亲水性链段的聚合物,一般分子量都在 10^3 以上,亦可称为高分子表面活性剂。两亲性高聚物兼具高分子的增粘性和低分子的表面活性,对水相和油相皆有亲和力,因此它具有很多独特的物理化学性质。两亲性高聚物已经成为化学、化工、石油、医学、材料、物理学、电子、生命科学等领域相互交叉研究的对象。国内外学者对于两亲性高聚物研究的历史并不长,但近些年来对于两亲性高聚物的研究十分活跃,不断涌现出了许多新的技术,新的概念和新的应用领域。本节主要从新型两亲性高聚物的制备和溶液性质方面对两亲性高聚物作一简要介绍。

1.2.1 新型两亲性高聚物的制备

根据两亲性高聚物的来源，两亲性高聚物可分为天然两亲性高聚物、改性两亲性高聚物和合成两亲性高聚物三大类，现分别作简要介绍。

1.2.1.1 天然两亲性高聚物

天然两亲性高聚物包括各种淀粉、微生物发酵多糖等等。目前，天然的两亲性高聚物，如水溶性蛋白质、树脂仍在大量应用。

1.2.1.2 改性两亲性高聚物

一直以来，研究者都把开发合成兼具高表面活性和高分子量的两亲性高聚物作为研究目标，对现有的天然两亲性高聚物进行化学改性以获得新型的两亲性高聚物就是方法之一。改性两亲性高聚物包括改性淀粉、纤维素、蛋白质和壳聚糖等等。

目前，改性的纤维素类高聚物日益受到重视，纤维素类高聚物不仅具有增稠、分散、成膜、粘结和保护胶体等特性，而且还普遍具有可生物降解、使用安全和原材料来源广等特点。徐僖、孙杨宣^[19,20]等人分别从分子设计的角度出发，进行含亲水/亲油两亲链段纤维素类两亲性高聚物的研究。制备时，采用了超声共聚合成新方法，通过超声波辐照作用，使原料水溶性纤维素衍生物降解，生成大分子自由基，由此引发具有双亲结构的表面活性大单体(即第三单体)反应，进而制备出兼具良好表面活性和较高分子量的改性纤维素共聚物。所用表面活性大单体包括壬基酚聚氧乙烯醚丙烯酸酯、十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯、硬脂酸聚氧乙烯醚丙烯酸酯，第三单体为苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯。例如孙杨宣利用羟乙基纤维素在超声波辐照下降解生成的大分子自由基引发壬基酚聚氧乙烯醚丙烯酸酯($n = 4$)与甲基丙烯酸甲酯发生聚合，制得具有高表面活性、一定粘度的含双亲链段的羟乙基纤维素类高聚物，其最低表面张力为 29.8 mN/m ，最低界面张力为 1.66 mN/m ； 1% (wt)水溶液表观粘度为 $8.07 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25°C 、 1.92 s^{-1} 下测定)。近几年来发展的阳离子改性淀粉也是一种新型的两亲性高聚物，它具有良好的乳化、分散和絮凝性能。

1.2.1.3 合成两亲性高聚物

由于单体选择的种类和组成的变化较广，合成两亲性高聚物的种类繁多。合成的方法一般可分为三类：使用两亲单体均聚；由亲油/亲水单体共聚；在水溶性较好的大分子物质上引入两亲单体。

在合成两亲性高聚物的研究中，一般根据需要进行不同性质的单体、起始剂和改性反应条件，能合成出不同分子量、不同活性基团、不同高分子结构的聚合物。因此精密地设计亲水性基团和亲油性基团的组成、链长、基团在分子内的分

布及其分子形态等结构因子是非常重要的。研究较多的亲水链段有聚氧乙烯、聚乙烯醚、聚乙烯醇和聚乙烯亚胺等，疏水链段有聚氧丙烯、聚苯乙烯和聚氧硅烷等，可采用自由基、阴离子、阳离子聚合等多种方法制备。

徐坚^[21]采用自由基聚合得到丙烯酰胺-表面活性大单体-离子型单体共聚物，具有较高分子量(约 10^5) 和较高表面活性，一定程度上突破了分子量高则表面活性差的传统结论。

例如：表面活性大单体脂肪醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯(AEOnA)、丙烯酰胺(AM)和甲基丙烯酸钠(NaMAA)三元共聚物 1%水溶液的表面张力不依赖于分子量及共聚物组成，在一定的大单体或离子型单体含量范围内，表面张力呈现很低的值。表 1.1 列出了组成基本相同而两亲性支链长度不同的共聚物 1%水溶液的表面张力值。

表 1.1 不同支链长度的 AM/AEOnA 共聚物*1%水溶液的表面张力值(25)

| 共聚物组成(mol%) | | AEO ₃ A | | AEO ₉ A | | AEO ₂₀ A | |
|--------------------|-------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|---------------------|-----------|
| AEO _n A | NaMAA | s(mN/m) | [?](mL/g) | s(mN/m) | [?](mL/g) | [?](mL/g) | [?](mL/g) |
| 4-10 | 0 | 27.3 | 146.3 | 27.9 | 54.0 | 27.7 | 61.0 |
| 1.60 | 13.7 | | | 29.1 | 72.3 | 27.6 | 65.5 |
| 3.30 | 13.4 | 27.3 | 197.6 | 30.0 | 139.8 | 30.9 | 111.4 |
| 6.46 | 11.1 | 30.5 | 175.7 | 31.3 | 60.0 | | |

* 共聚物粘均分子量范围： $(2.2 \sim 8.4) \times 10^5$ g/mol

徐坚还对共聚物降低油水界面张力的能力进行了分析。认为含短链或中等长度支链的共聚物在水溶液中分子线团半径(R_g)越小，则界面活性越高；油水界面张力越小，含长支链的共聚物分子线团越小，界面活性反而越低，结果如表 1.2 所示。

表 1.2 AM/AEOnA/NaMAA 共聚物在水溶液中的分子线团尺寸与油水界面张力的关系*

| AEO ₃ A 共聚物 | | | AEO ₉ A 共聚物 | | | AEO ₂₀ A 共聚物 | | |
|------------------------|------------|-----------------|------------------------|------------|-----------------|-------------------------|------------|-----------------|
| M_w | R_g (nm) | γ (mN/m) | M_w | R_g (nm) | γ (mN/m) | M_w | R_g (nm) | γ (mN/m) |
| 7.42×10^5 | 27.5 | 2.04 | 2.19×10^5 | 12.7 | 1.58 | 1.67×10^5 | 10.5 | 24.0 |
| 8.46×10^5 | 29.8 | 2.09 | 2.20×10^5 | 12.8 | 2.04 | 2.74×10^5 | 14.7 | 2.16 |
| 9.79×10^5 | 32.7 | 2.23 | 2.31×10^5 | 13.8 | 2.26 | 4.43×10^5 | 19.9 | 1.63 |
| — | — | — | 2.56×10^5 | 14.1 | 2.46 | — | — | — |

* 共聚物[?]范围：52.0 ~ 224.6 mL/g；界面张力在 25 测定，油相为 5%大庆原油的煤油溶液，水相为 1%共聚物水溶液。

最近两年，李福绵^[22,23]的研究小组在用活性自由基聚合制备功能高分子及其

自组装研究方面取得很大进展。他们用原子转移自由基聚合(ATRP)方法合成了分子量可控,且分子量分布窄的两亲性嵌段共聚物,其在水或有机溶剂中可以自组装形成不同形态的有序分子聚集体。

1.2.2 两亲性高聚物的溶液性质

两亲性高聚物从结构上可分为无规型、嵌段型、接枝型和网络型四类。由于分子中存在性能完全不同的链段(亲水及疏水),溶液中大分子与溶剂小分子的作用更为复杂。分子结构特点、两亲性链段长度比、组分组成以及溶剂的性质均对它的溶液形态有较大的影响。对两亲性高聚物溶液性质的研究多采用非水体系(选择性有机溶剂),或分子量低于 1×10^4 g/mol 的大分子表面活性剂水溶液体系,而且多集中在表/界面活性、胶束形态等方面,文献报导的常用表征方法有静态或动态光散射、小角 X-射线散射、中子散射、GPC、膜渗透压法、沉降分析法、粘度法、表面张力法、荧光探针、化学松弛,电子显微镜等等。最近几年,人们对两亲性高聚物胶束的形成及性质愈来愈重视,当今研究的热点是胶束形成的动力学与热力学研究,同时也注重研究两亲性高聚物在水溶液中的性质。

Marinos Pitsikalis^[24]等在高真空技术下利用阳离子聚合法制备了不同分子量的苯乙烯和甲基丙烯酸聚乙二醇酯的分子量分布窄的两亲性嵌段高聚物,通过比较他们在选择性溶剂中的聚集行为,发现其在聚苯乙烯溶液中主要形成单分子胶束,而在乙酸盐中则主要形成大型的凝胶体。

荣利霞^[25]运用小角 X-射线衍射法研究了两亲性的聚苯乙烯-聚乙烯醇缩丁醛嵌段高聚物 PSm-b-PVBAn 在选择性溶剂中的聚集行为,包括胶束的直径、形状、微结构等,实验表明此嵌段高聚物在水、甲醇、乙醇、异丙醇溶液中随着实验条件的不同,结果产生很大的变化。如在不同溶液中,高聚物的链段由疏松变为致密;高聚物的囊泡表面随着溶液中 pH 值的增加变得更为光滑。

曹亚^[26]等对化学合成和超声波辐照合成的丙烯酰胺类和纤维素类水溶性高分子表面活性剂进行了研究。结果表明,不同两亲性高聚物在水溶液状态中的胶束形态不同。由于疏水性不同表现出球形、椭球形、棒状等不同形态,并证明了稀溶液中单分子胶束的存在。

1.3 偶氮苯类液晶聚合物的研究进展

液晶(Liquid Crystalline)是介于各向同性的液体和完全有序的晶体之间的一种取向有序的流体,它既有液体的流动性,又具有晶体的双折射等各向异性的特征。高分子液晶是由较小相对分子质量的液晶基元键合而成的。这些液晶基元可以是棒状的;也可以是盘状的;或者是更为复杂的二维乃至三维形状;甚至可以两者兼而有之;也可以是双亲分子^[27]。

高分子液晶的分类主要有四种方法：

(1)根据液晶分子的排列形式和有序性不同可分为：向列型液晶，近晶型液晶和胆甾型液晶，如图 1.2 所示：



图 1.2 三种液晶相

(2)按照液晶形成的条件，可将高分子液晶分为溶致型液晶和热致型液晶。

(3)按照液晶高分子的链结构特征，尤其是按介晶基元的分布及主链的柔性，可分为主链液晶高分子(main chain LCP)，侧链液晶高分子(side chain LCP)和主-侧链液晶高分子。

(4)按结构特征可分为三类：芳香族聚酰胺类、聚酯类、纤维素类。

1982 ~ 1983 年，Finkelmann 等人与 Ringsdorf 等人将偶氮单体与介晶单体共聚^[28]，得到了侧链上同时含有偶氮基团与介晶基团的液晶高分子，由于它们同时具有高分子材料、小分子液晶及偶氮发色团的综合性能，因此立即引起了人们的极大兴趣。1984 年，Ringsdorf^[29]等人提出了含偶氮基团的侧链液晶高分子的结构模型(图 1.3)。该模型的提出为含偶氮基团的侧链液晶高分子的合成提供了理论依据。

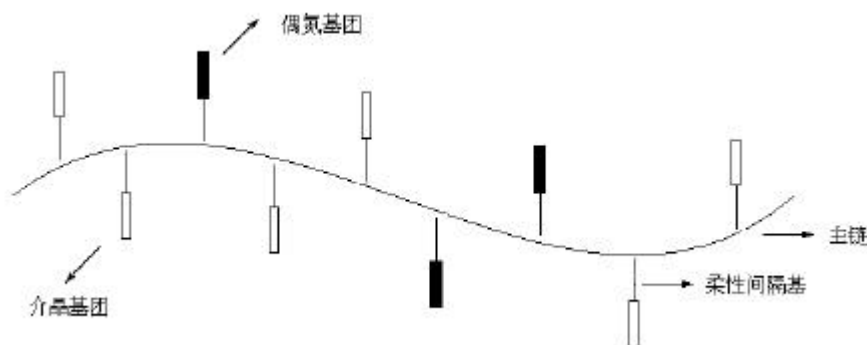


图 1.3 含偶氮基团侧链液晶高分子的结构模型

1985 年，Coles 等人首先研究了含偶氮基团的侧链液晶高分子的信息存储性能，此后含偶氮基团的侧链液晶高分子信息存储、材料的研究很快成为信息存储领域的研究热点。近年来，含偶氮基团的侧链液晶高分子非线性光学材料的研究也日益活跃起来^[30]。由于含偶氮基团的侧链液晶高分子具有优异的物理性能及潜在的巨大应用，受到了广泛的关注。

1.3.1 含偶氮基团的侧链液晶高分子的合成

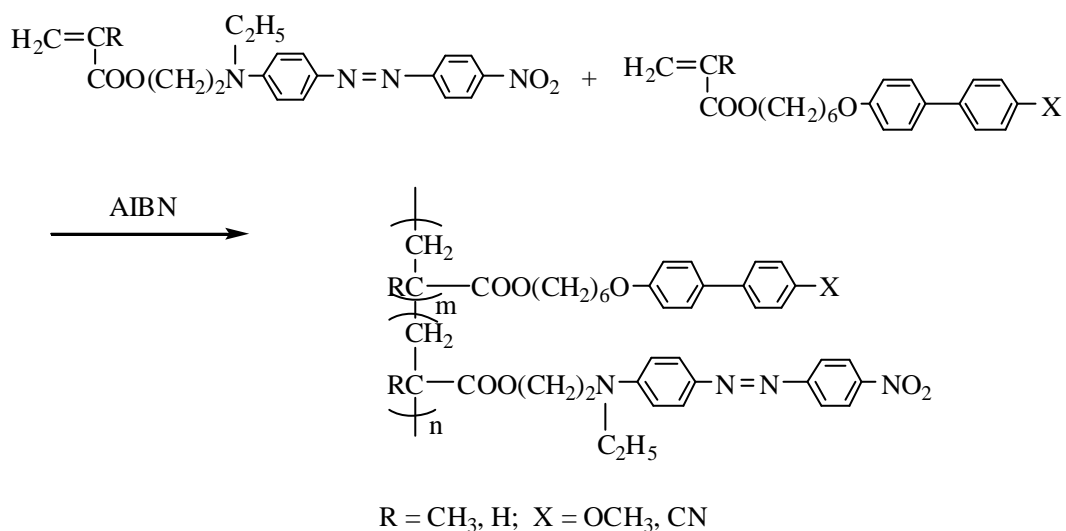
迄今为止，人们已合成了大量含偶氮基团的侧链液晶高分子。按高分子主链结构不同，可分为聚(甲基)丙烯酸酯型、聚酯型、聚硅氧烷型、聚苯乙烯型与聚氨酯型五大类。

1.3.1.1 聚(甲基)丙烯酸酯型

含偶氮基团的聚(甲基)丙烯酸酯型侧链液晶高分子是目前研究最多的一类含偶氮基团的侧链液晶高分子^[31,32]，它们主要通过自由基聚合法与功能基化反应制得。

自由基聚合法是合成含偶氮基团的聚(甲基)丙烯酸酯型侧链液晶高分子最常用的方法。通常先合成含偶氮基团与含介晶基团的(甲基)丙烯酸酯单体，然后通过偶氮单体与介晶单体的自由基共聚制得(见反应式 1.9)^[33]；而当偶氮单体具有液晶性时，含偶氮基团聚(甲基)丙烯酸酯型侧链液晶高分子也可以通过偶氮单体的自由基均聚^[34]或偶氮单体与非介晶单体(如(甲基)丙烯酸酯)的自由基共聚^[35]制得。

对于偶氮化合物，由于它们在自由基聚合反应中容易发生链转移反应，且其链转移常数很大^[36]，因此，利用自由基聚合方法得不到高分子量的含偶氮基团的聚合物。



反应式 1.9 含偶氮基团与含介晶基团的聚(甲基)丙烯酸酯的合成路径

功能基化方法(Analogous Reaction)^[37]是先合成聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酰氯及聚(甲基)丙烯酰胺等活性聚合物前体，然后再将其与含活性基团(如羟基)的偶氮单体(具有液晶性)或偶氮单体与介晶单体进行酯化、酰胺化反应制得含偶氮基团的侧链液晶高分子。功能基化方法特别适合于偶氮基团与介晶基团中含有硝基等阻聚或缓聚基团的情况。

利用功能基化方法合成含有偶氮基团的侧链液晶高分子时，由于聚合物的分

子量是由活性聚合物前体决定的，因此只要合成出高分子量的聚合物前体，就可以很容易地获得分子量高且分布窄的含偶氮基团的聚合物^[38]，而高分子量对获得高质量的聚合物薄膜是至关重要的。

此外，还可以通过阴离子聚合及基团转移聚合等方法^[39]制备分子量分布窄的聚(甲基)丙烯酸酯型聚合物，不过它们都不适合于含偶氮苯等大基团的单体。

1.3.1.2 聚酯型

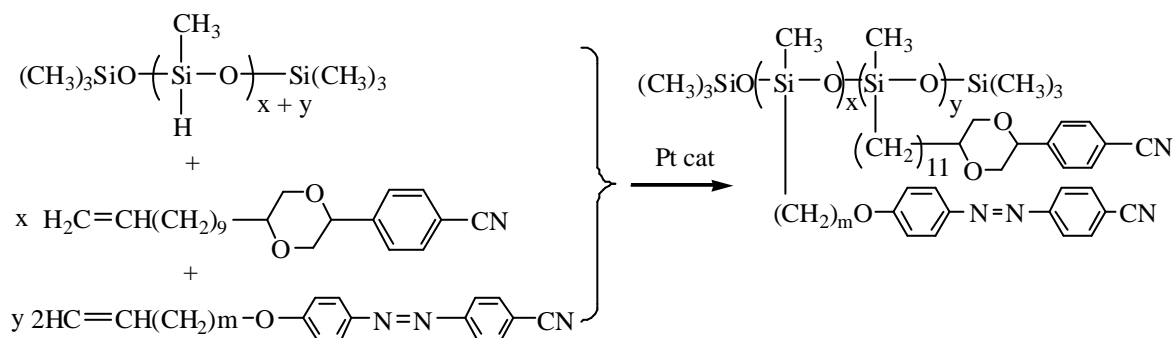
含偶氮基团的聚酯型侧链液晶高分子主要是按照 Ringsdorf 等人提出的方法合成的^[40]。具体方法如下：首先合成含偶氮或介晶基团的丙二酸二乙酯^[41,42]，然后利用氢化铝锂或硼氢化钠将其还原成含偶氮或介晶基团的丙二醇^[43]。

含偶氮基团的聚酯型侧链液晶高分子可以通过以下两种途径制得：含偶氮基团的丙二酸二乙酯(丙二醇)与含介晶基团(包括偶氮介晶基团)的丙二醇(丙二酸二酯)缩合聚合；含偶氮基团的丙二酸二乙酯(丙二醇)(具有液晶性)与不含介晶基团(包括偶氮介晶基团)的二醇(二酯或二酰氯)缩合聚合。

研究结果表明，利用以上方法可以很方便地对所要合成的含偶氮基团的聚酯型侧链液晶高分子中柔性间隔基的长度、偶氮基团上的取代基、主链上柔性链段的长度以及聚合物的分子量进行调节。

1.3.1.3 聚硅氧烷型

目前，合成含偶氮基团的聚硅氧烷型侧链液晶高分子的方法有两种，即硅氢加成法(如反应式 1.10)与酯化法。



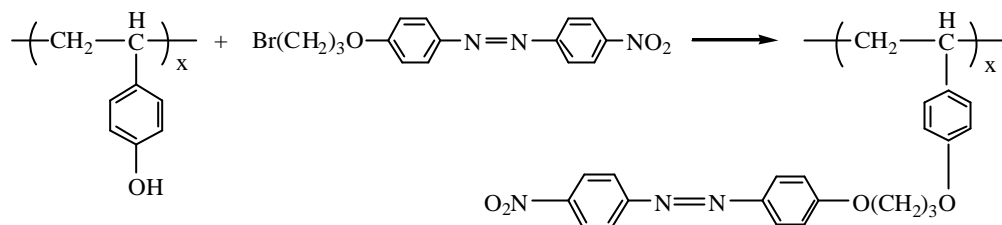
反应式 1.10 含偶氮基团的聚硅氧烷型侧链液晶高分子的合成路线

1986 年，Katayama 等人^[44,45]首次将侧链含氰基的聚硅氧烷水解为侧链含羧基的聚硅氧烷，并成功地与低级脂肪醇进行了酯化反应。Sekimiya 等人^[46]于 1991 年利用含酰氯侧基的聚硅氧烷与含活性羟基的介晶单体反应，合成了聚硅氧烷型侧链液晶高分子。1993 年，罗朝晖等人^[47]通过侧链含羧基的聚硅氧烷与含羟基的偶氮苯进行酯化反应，得到了含偶氮基团的聚硅氧烷型侧链液晶高分子。1995 年，Abe 等人^[48]利用含酰氯侧基的聚硅氧烷与含活性羟基的偶氮介晶单体反应，合成

了含偶氮基团的聚硅氧烷型侧链液晶高分子。

1.3.1.4 聚苯乙烯型

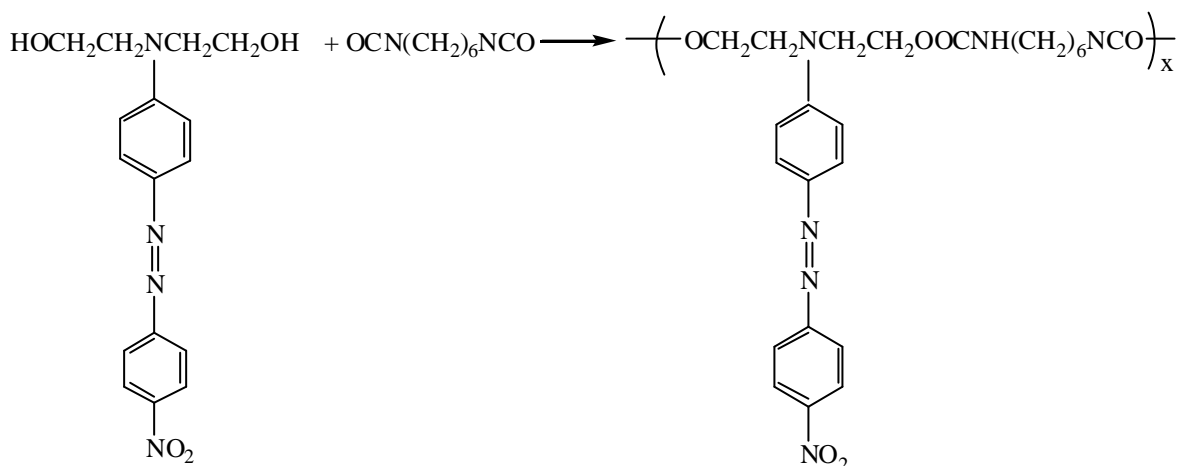
含偶氮基团的聚苯乙烯型侧链液晶高分子主要是通过功能基化方法制得的(见反应式 1.11)^[49-51]。



反应式 1.11 含偶氮基团的聚苯乙烯型侧链液晶高分子的合成路径

1.3.1.4 聚氨酯型

含偶氮基团的聚氨酯型侧链液晶高分子主要是通过含偶氮基团的二醇与二异氰酸酯反应制得的(见反应式 1.12)^[52,53]。



反应式 1.12 含偶氮基团的聚氨酯型侧链液晶高分子的合成路线

1.3.2 含偶氮基团的侧链液晶高分子的应用

作为信息存储材料，含偶氮基团的侧链液晶高分子是通过偶氮基团的光异构化对其周围液晶相的扰动来进行信息存储的，而其所存储的信息可以通过将材料冷却到其玻璃化温度以下冻结起来，因此，其信息存储过程具有所需光能低，信息存储分辨率与信噪比高、信息存储时间长、可以非破坏性的读出信息以及所存储的信息可以反复的擦写等优点^[54]。迄今为止，含偶氮基团的侧链液晶高分子信息存储材料的研究已取得了很大的进展。1995年 Hvilsled 等人合成了具有优异信息存储性能的含偶氮基团的聚酯型侧链液晶高分子，其信息存储密度为 5000 条/mm，衍射效率高达 40%，所存信息经 30 个月后仍很稳定，而且它还具有很好的

抗疲劳性与反复擦写性能。这为含偶氮基团的侧链液晶高分子信息存储材料的实用化展现了光明的前景。

侧链液晶高分子作为非线性光学材料具有加工方法简单,非线性光学系数高(通常比无机非线性光学材料大一个数量级)、抗激光损坏性能好以及非线性光学响应速度快等优点。它在一定的条件(光、电、热、磁)下自动取向的特点,使得非线性光学发色团的极化取向度大大提高。在玻璃化温度以下由于液晶的各向异性特征会被冻结下来,从而使非线性光学发色团的取向热稳定性也明显提高。如今,侧链液晶高分子非线性光学材料的研究越来越受到人们的重视,人们已合成了大量含各种发色团的侧链液晶高分子非线性光学材料,其中含偶氮发色团的侧链液晶高分子非线性光学材料是目前研究最多的一类。

近年来,铁电液晶高分子因其极快的响应速度而受到人们的关注。研究结果表明,含具有手性取代基的偶氮基团的侧链液晶高分子是很好的铁电液晶材料,此外含偶氮基团的侧链液晶高分子还可以用作光电显示材料。

含偶氮基团的侧链液晶高分子的研究涉及聚合物科学、材料科学及物理学等学科,正确的分子设计原则对于制备具有预期性能的含偶氮基团的侧链液晶高分子至关重要。迄今为止,含偶氮基团的侧链液晶高分子的研究还处于初级阶段,相信随着研究的不断深入,它必将在更多的技术领域获得广泛的应用。

1.4 课题研究的目的是和意义

结晶性聚合物和液晶性聚合物是两种有序的聚合物,将这两者结合到同一体系中,并研究它们的相互作用,是很有意义的工作。

其中,高度结晶的聚氧乙烯 PEO 由于其独特的性质,被广泛的应用于理论研究和实际生产中。例如,任意聚合度的 PEO 都能溶于水;PEO 结构与冠醚相似,因此也可以络合金属离子;PEO 具有很好的血液相容性和抗蛋白质性能。

偶氮液晶中的偶氮基团是一种具有光学活性的官能团,它可以在光和热的作用下进行 trans-cis 和 cis-trans 异构化转变,因此偶氮液晶在光信息存储材料方面有很大应用价值。近年来利用偶氮化合物的光致顺反异构实现高分子的光存储受到人们越来越多的重视。含偶氮基团的侧链液晶高分子由于同时具有小分子液晶、高分子材料以及偶氮发色团的综合性能,在功能材料方面显示出潜在的巨大应用背景,成为人们研究的热点。

聚合物的结构与其性能密切相关,制备具有窄分子量分布、组成分布均一(对共聚物而言)和结构明确的聚合物对建立结构与性能的关系是至关重要的。阐明聚合物的结构与性能的关系对于根据对高分子材料性能的要求,科学地设计具有预定性能的高分子结构意义重大。通过分子设计,合成不同类型、不同结构、具有特殊性能的高分子仍然是高分子合成领域研究的热点。

嵌段共聚物是一类能够进行自组装的合成材料。通过将液晶高聚物和其它聚合物结合到同一个分子体系的液晶嵌段共聚物是目前研究的热点，因为这类嵌段共聚物既具有嵌段共聚物微相分离的特性又具有液晶高聚物分子有序排列的特性。

与嵌段共聚物相比，星形杂臂聚合物是一类特殊的共聚物。它是由多个化学组成不同的线性支链或分子量有显著差别的相同支链连接于同一中心核上的一类聚合物。不相容的聚合物支链通过化学键连接于同一中心核上，极大程度地限制了其相分离的发展，其微区形态更加规整，尺寸更加均一，可充分发挥材料的协同效应，制备真正意义的分子复合材料。同时，与线形聚合物相比，由于结构的不同，星形杂臂聚合物的性能也应该有显著的不同，然而由于合成的困难，一直制约着其性能的研究，因此，合成出规整结构的星形杂臂共聚物是当前具有挑战意义的课题。

从以上思路出发，本论文设计、合成了一种含偶氮液晶链段和结晶链段的两亲性 AB_2 型共聚物，将结晶性和液晶性结合在同一个体系，研究受限条件下，结晶性对液晶性的影响，液晶性对结晶性的影响，以及这种新型的两亲性共聚物的自组装行为。这对进一步探讨复杂结构的星形液晶聚合物的结构与性能的关系，以及开发出一些新的功能材料，不断拓宽其新的应用领域，都具有重要的理论意义和实践意义。

第二章 线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的合成与表征

2.1 引言

嵌段共聚物是一类能够进行自组装的合成材料,它不同于一般的无规共聚物,而是由化学结构上不同,以末端相连的链段所组成的大分子。链段间的不相容性促使了微相的形成和分离,但由于链段间通过共价键相连,不可能产生宏观尺寸的分相,只能形成纳米级的相畴。虽然对嵌段共聚物的研究已经有了几十年之久,但是嵌段共聚物仍然是高分子科学、材料科学、纳米科学、仿生化学等科学领域中的热门课题之一。

偶氮液晶中的偶氮基团是一种具有光学活性的官能团,它可以在光和热的作用下进行 trans-cis 和 cis-trans 异构化转变,因此偶氮液晶在光信息存储材料方面有很大应用价值。近年来利用偶氮化合物的光致顺反异构实现高分子的光存储受到人们越来越多的重视。含偶氮基团的侧链液晶高分子由于同时具有小分子液晶、高分子材料以及偶氮发色团的综合性能,在功能材料方面显示出潜在的巨大应用前景,成为人们研究的热点。

通过将液晶高聚物和其它聚合物结合到同一个分子体系的液晶嵌段共聚物是目前研究的热点,因为这类嵌段共聚物既具有嵌段共聚物微相分离的特性又具有液晶高聚物分子有序排列的特性。本章用原子转移自由基聚合方法(ATRP),合成了一系列聚氧乙烯-b-聚(6-(4'-甲氧基-4-氧基偶氮苯)-甲基丙烯酸己酯)(PEO-b-PMMAZO),并用 FT-IR、¹H NMR、GPC 等分析手段对其进行了表征,用 DSC、POM、AFM 等分析手段对其热力学相转变行为,液晶性和自组装行为进行了初步的研究。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂与仪器

2.2.1.1 试剂

4-甲氧基苯胺(AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司。

1,6-二溴己烷(98%): Acros。

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(AR): CaH₂ 回流干燥过夜,减压蒸馏备用。

聚氧乙烯(PEO, M_n = 5000 g/mol, M_w/M_n = 1.08): Acros, 50 °C 下真空干燥。

2,2'-联吡啶(bpy)(AR): 上海试剂一厂产品,用正己烷重结晶。

三乙胺(TEA)(AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司,在对甲苯磺酰氯中回流 12 h,干燥情况下蒸馏备用。

N, N-二甲基氨基吡啶(DMAP)(AR) : Acros, 在苯中重结晶。

二氯甲烷(AR) : 北京化学试剂厂, 用浓硫酸洗至硫酸为无色, 用水、5%碳酸氢钠水溶液、水依次洗至中性, CaH_2 干燥, 蒸馏备用。

四氢呋喃(THF)(AR) : 四川成都市联合化工试剂研究所, 钠片干燥, 蒸馏备用。

氯苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)(AR) : 用浓硫酸洗至酸层无色后, 依次用水和5%碳酸钠溶液洗涤两次, 然后用蒸馏水洗至中性, 无水 CaCl_2 干燥, 蒸馏备用。

其他常用试剂不一一列出。

2.2.1.2 仪器

聚合物分子量及其分布的测试在 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪上进行, 分离柱为 Waters styragel columns(HR-1, HR-3 和 HR-4), 流动相 THF 的流速为 1.0 mL/min, 测试温度为 35 $^\circ\text{C}$, 用单分散的聚苯乙烯作标定, Waters Breeze 为数据处理软件。 ^1H NMR 谱图以 BRUKERAR400 核磁共振仪(400MHz)在 25 $^\circ\text{C}$ 下测得, 四甲基硅为内标, CDCl_3 为溶剂。红外谱图用 Perkin-Elmer 公司 Spectrum One B 型傅立叶变换红外光谱仪测定, 采用 KBr 压片的方法制样, 扫描次数为 100 次, 波数范围 400 ~ 4000 cm^{-1} , 分辨率为 2 cm^{-1} 。热分析在 TA Instruments Q-10 上进行, In 和 Sn 校正温度和热焓值, 氮气保护。液晶性用带 Mettler FP82HT 热台的 Leica DM-LM-P 偏光显微镜观察。聚合物在溶液中自组装后形成的胶束的表面形貌在原子力显微镜 AJ III 上进行观察, 以云母片为基底, 扫描模式为轻敲模式。

2.2.2 单体 6-(4'-甲氧基-4-氧基偶氮苯)-甲基丙烯酸己酯的合成

2.2.2.1 4-羟基-4'-甲氧基偶氮苯的合成

在冰水浴中, 搅拌下, 将溶有 NaNO_2 (28.9 g, 0.42 mol) 的 150 mL 水溶液缓慢地滴加到由 4-甲氧基苯胺(50.40 g, 0.41 mol)和 3 mol/L 的盐酸(500 mL)组成的水溶液中, 然后将此混合溶液在搅拌下滴加到由苯酚(39.4 g, 0.42 mol)和 400 mL 10% NaOH 组成的溶液中, 控制反应温度在 0 ~ 5 $^\circ\text{C}$, 得到褐色的悬浮物, 酸化, 抽滤, 粗产品用乙醇 : 水 = 1 : 2(体积比)的混合溶液重结晶, 得到褐色鳞片状晶体 75.0 g, 产率 80.5%。 ^1H NMR (CDCl_3 , d/ppm) : 7.88, 7.00(phenyl ring, 8H) , 3.89(s, 3H, CH_3O)。

2.2.2.2 4'-甲氧基-4-?-溴己烷氧基偶氮苯的合成

在反应瓶中加入 4-羟基-4'-甲氧基偶氮苯(14.5 g, 63.6 mmol), 1, 6-二溴己烷(119.5 g, 0.49 mol), K_2CO_3 (70.0 g, 0.51 mol)和丙酮(200 mL), 氮气保护下, 搅拌回流反应 24 h, 趁热过滤除去盐, 用丙酮洗涤盐的表面至黄白色, 蒸除大部分丙酮, 加入石油醚沉淀, 过滤得粗产物, 粗产物以氯仿为洗脱液, 在硅胶柱上分离, 收集第一组分, 旋转蒸发除去溶剂, 得到黄色片状晶体 17.0 g, 产率 68%。 ^1H

NMR(CDCl₃, d/ppm): 7.88, 7.00 (phenyl ring, 8H), 4.03 (t, 2H, CH₂CH₂OAr), 3.89 (s, 3H, CH₃O), 3.44 (t, 3H, CH₂CH₂Br), 1.91 (m, 4H, CH₂(CH₂)₂CH₂OAr), 1.53 (m, 4H, CH₂(CH₂)₂CH₂Br)。

2.2.2.3 6-(4'-甲氧基-4-氧基偶氮苯)-甲基丙烯酸己酯(MMAZO)的合成

将甲基丙烯酸(5.6 g, 65 mmol)滴加到装有 KHCO₃(6.3 g, 63 mmol)的反应瓶中, 搅拌反应 5 min, 以便形成甲基丙烯酸钾。然后再向反应瓶中加入 4'-甲氧基-4-溴己烷氧基偶氮苯(11.4 g, 29.1 mmol), 少许对苯二酚和 250 mL DMF, 于 100 搅拌反应 24 h 后, 稍冷, 过滤除去盐, 用大量蒸馏水沉淀, 抽滤, 得到粗产品, 在硅胶柱上进行分离, 洗脱液为氯仿 : 丙酮 = 50 : 1(体积比)的混合溶剂, 收集第一组分, 旋转蒸发除去溶剂后, 得橙黄色粉状晶体 9.6 g, 产率 84%。¹H NMR (CDCl₃, d/ppm): 7.88, 7.00 (phenyl ring, 8H), 6.11, 5.56 (s, 2H, CH₂ = C), 4.20 (t, 2H, COOCH₂CH₂), 4.02 (t, 2H, ArOCH₂CH₂), 3.89 (s, 3H, CH₃O), 1.95 (s, 3H, -CH₃), 1.84 (m, 2H, COOCH₂CH₂CH₂), 1.74 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂OAr), 1.51 (m, 4H, CH₂(CH₂)₂CH₂)。

2.2.3 大分子引发剂 PEO-Br 的合成

2.2.3.1 α-溴代异丁酰溴的制备

在搅拌下, 向带有搅拌装置、回流冷凝管(附干燥装置)、恒压滴液漏斗和尾气吸收装置的装有异丁酸(50.0 g, 0.57 mol), PBr₃ (49.0 g, 0.18 mol)的反应瓶中缓慢滴加干燥的单质溴(82.0 g, 0.51 mol), 控制反应温度在 50 左右, 滴加完毕后继续反应 20 h, 减压蒸馏, 收集 36 (6 mmHg)的馏分, 得到产物 98.0 g, 产率 75%。

2.2.3.2 大分子引发剂 PEO-Br 的合成

依次向三口瓶中加入 CH₂Cl₂ (80 mL)、DMAP (0.92 g, 7.5 mmol)、TEA (0.7 g, 7 mmol)和 PEO5000 (12.5 g, 2.5 mmol), 搅拌使之充分溶解后, 控制温度为 0, 缓慢滴加 α-溴代异丁酰溴(2.88 g, 12.5 mmol), 滴加完毕后, 室温下继续反应 24 h, 蒸去溶剂, 用苯溶解, 过滤, 滤液进行旋转蒸发, 除去大部分苯, 得到粗产品, 逐滴加入于高速搅拌的无水乙醚中, 沉淀, 抽滤, 用无水乙醇重结晶两次得产品, 产品为白色, 40 下真空干燥, 密封干燥保存。

2.2.4 线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的合成

2.2.4.1 溴化亚铜(CuBr)的制备

将称量好的 CuSO₄•5H₂O (20.0 g, 80 mmol), KBr (14.8 g, 0.12 mol)溶于适量的蒸馏水中, 过滤后, 搅拌下加入 NaHSO₃ 的水溶液, 得白色粉末沉淀, 抽滤,

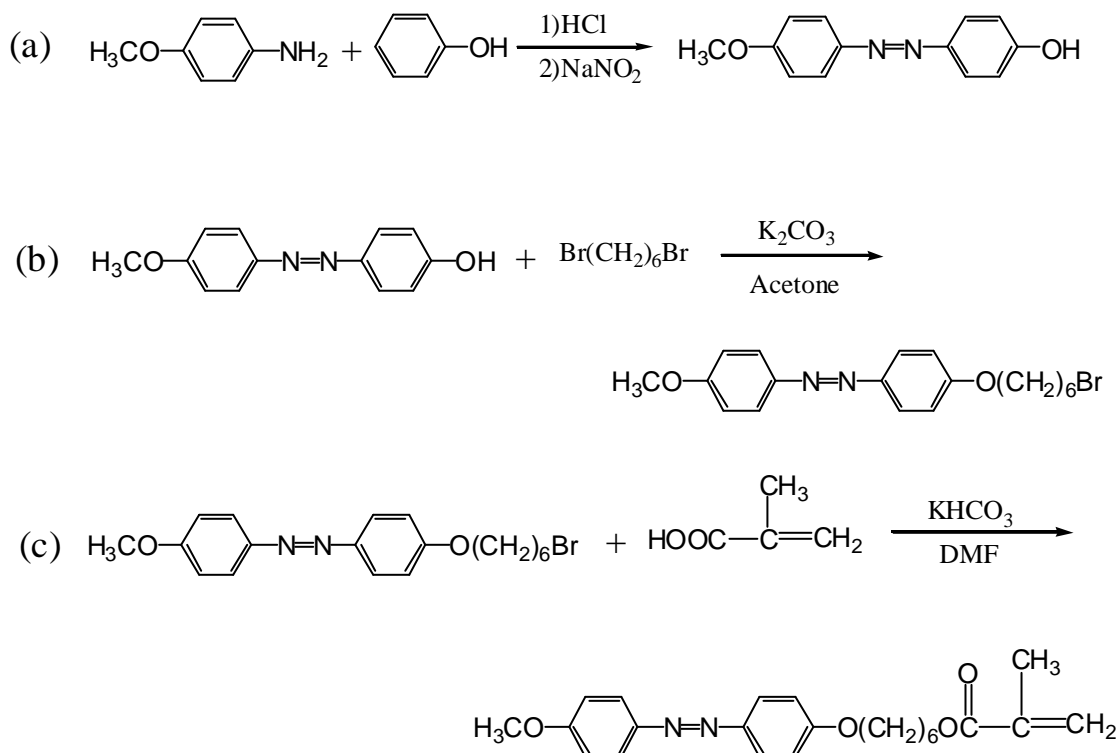
用 NaHSO_3 的水溶液洗涤，再依次用无水甲醇，无水乙醚洗涤三次，室温真空干燥 24 h，得产品。用前用冰醋酸洗涤，再用无水甲醇，无水乙醚洗涤数次，真空快速干燥。

2.2.4.2 线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的合成

线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的合成采用原子转移自由基溶液聚合方法。将 PEO-Br、MMAZO、CuBr、bpy 按 1 : n : 1 : 3 的摩尔比 (n 为设计的线形共聚物中 MMAZO 的聚合度) 加入一干燥的玻璃聚合管中，然后加入一定量的氯苯，使单体和引发剂的总浓度为 30%。经冷冻 - 抽真空 - 通氮气循环三次后真空封管。将聚合管置于装有恒温装置的 75 °C 恒温油浴中，反应 12 h 后，取出玻璃聚合管，放入冰水浴中冷却。打开封管，用 5 倍的 THF 稀释，将聚合物溶液通过一装有活性 Al_2O_3 的柱子，以除去反应体系中的铜盐，然后用大量甲醇沉淀，过滤，得到产品，真空干燥，室温保存。

2.3 结果与讨论

2.3.1 单体的合成



反应式 2.1 单体 MMAZO 的合成路线

单体 MMAZO 合成参照文献^[55]，其合成过程如反应式 2.1 所示。在合成 4'-甲氧基-4'-溴己烷氧基偶氮苯的过程中，为了防止生成二取代物，1,6-二溴己烷通常过量(通常是 10 倍)。合成 6-(4'-甲氧基-4'-氧基偶氮苯)-甲基丙烯酸己酯时，

为了防止聚合，在反应过程中加入阻聚剂对苯二酚，有利于提高单体的产率。

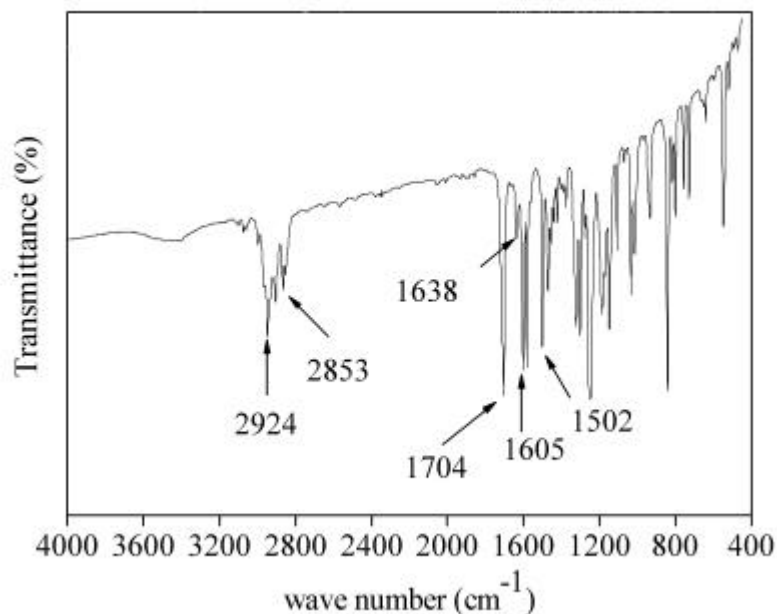


图 2.1 单体 MMAZO 的红外谱图

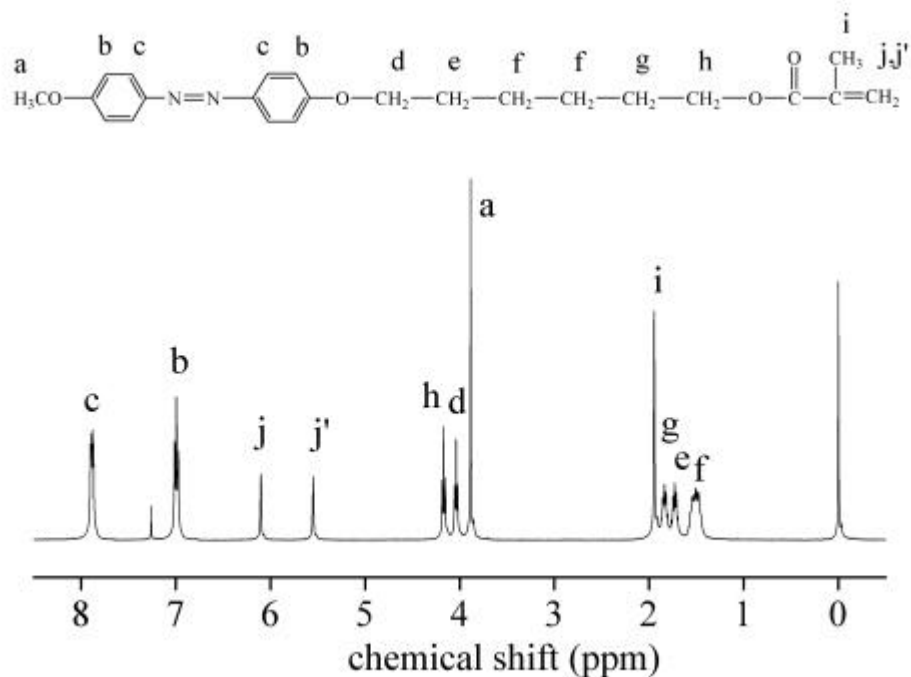


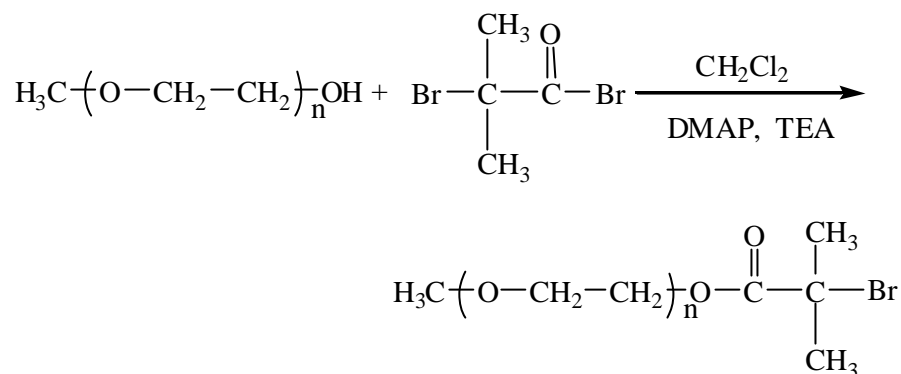
图 2.2 单体 MMAZO 的 ^1H NMR 谱图

所合成的化合物 6-(4'-甲氧基-4-氧基偶氮苯)-甲基丙烯酸己酯(MMAZO)的结构采用红外光谱及核磁共振分析验证。图 2.1 是单体 MMAZO 的 FT-IR 图谱。从图可见，合成的产物具有 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动特征峰(2924, 2853 cm^{-1})，碳碳双键伸缩振动吸收峰(1638 cm^{-1})，酯羰基特征吸收峰(1704 cm^{-1})

以及苯环特征吸收峰(1605 cm^{-1} , 1502 cm^{-1})。红外分析结果与 MMAZO 结构相符。图 2.2 是 MMAZO 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图,图中出现的特征信号峰(CDCl_3 , d/ppm)有 :7.88, 7.00 (phenyl ring, 8H), 6.11, 5.56 (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 4.20 (t, 2H, $\text{COO CH}_2\text{CH}_2$), 4.02 (t, 2H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.89 (s, 3H, CH_3O), 1.95 (s, 3H, CH_3), 1.84 (m, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.74 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 1.51 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$)。其结果与相应标准谱图相符,证明所合成的化合物正是我们所需要的化合物。

2.3.2 大分子引发剂 PEO-Br 的合成

大分子引发剂 PEO-Br 的合成按文献^[56]的方法,其合成路线如反应式 2.2 所示,在催化剂 TEA 和 DMAP 的存在下,PEO 同 α -溴代异丁酰溴反应制得 PEO-Br。



反应式 2.2 PEO-Br 的合成路线

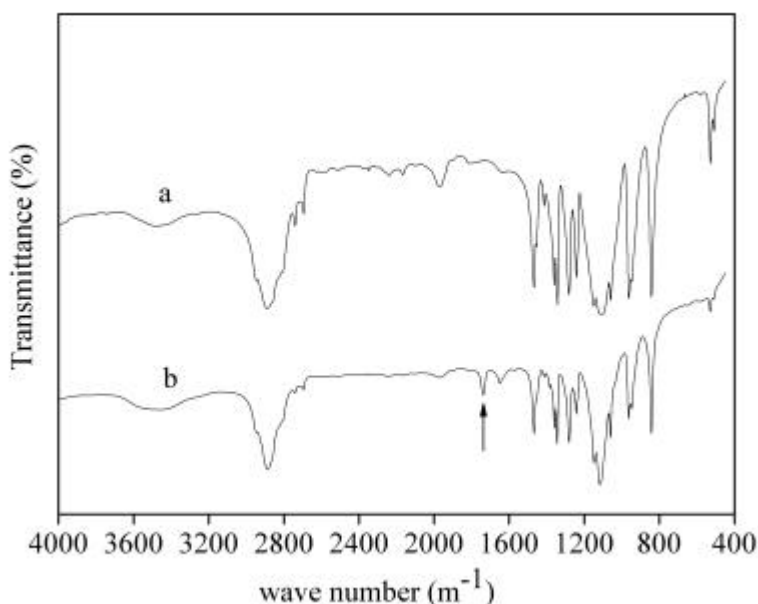


图 2.3 PEO (a)和 PEO-Br (b)的红外谱图

图 2.3 是 PEO 和 PEO-Br 的 FT-IR 图谱。可以看出,经过反应后,PEO-Br 的 FT-IR 图谱上出现了 1730 cm^{-1} 酯基的特征吸收峰,说明已发生酯化反应。酯化反应的程度可以通过 $^1\text{H NMR}$ 检测。图 2.4 是 PEO(A)和 PEO-Br (B)的 $^1\text{H NMR}$ 谱图,

可以看出酯化反应后，PEO-Br 的 ^1H NMR 谱图在 $\delta = 4.25$ ppm 和 1.90 ppm 处出现了两个新峰，分别归属于与酯基相连的亚甲基质子(peak c)和 端基中两个甲基质子(peak d)的吸收峰。峰 a(a 端基的甲氧基上的氢)、c 和 d 的吸收峰面积比为 3 : 2 : 6，则更充分说明酯化反应已完全，所得产物 端基为 a-溴代异丁酰基，a 端基为甲氧基。根据端基和重复单元的积分的比例，我们计算出所合成出的大分子引发剂 PEO-Br 的分子量为 $M_{n,NMR} = 5.1 \times 10^3$ g/mol。

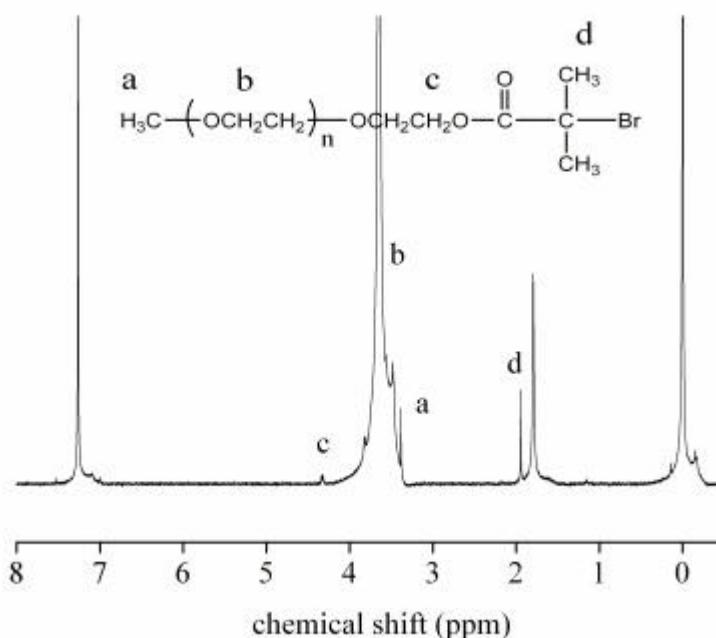
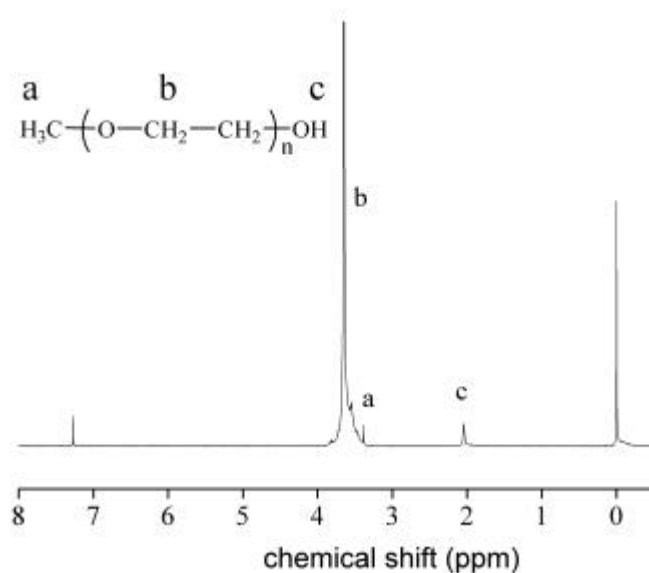
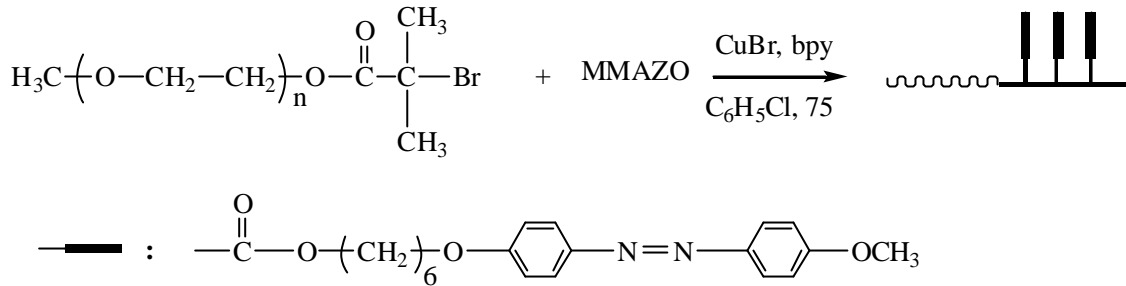


图 2.4 PEO(A)和 PEO-Br(B)的 ^1H NMR 谱图

2.3.3 线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的合成

线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的合成路线如反应式 2.3 所示，采用原子转移自由基聚合方法，以 PEO-Br 为大分子引发剂，CuBr/bpy 为催化剂，氯苯作溶剂，引发单体 MMAZO 聚合，从而得到线形共聚物 PEO-b-PMMAZO。



反应式 2.3 线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的合成路线

图 2.5 是大分子引发剂 PEO-Br 和不同分子量的线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的 GPC 流出曲线图。可以看出，共聚物的分子量都增加了，证明大分子引发剂 PEO-Br 能够在氯苯中通过原子转移自由基聚合法引发单体 MMAZO 聚合，生成嵌段共聚物。所得聚合物的流出曲线均近似对称单峰，分子量分布窄，均小于 1.3，说明该反应符合活性聚合的特点。

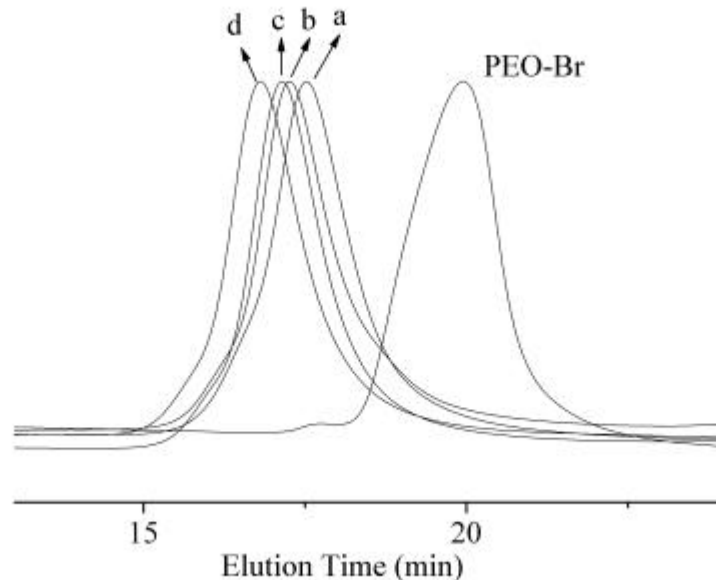


图 2.5 PEO-Br 和不同分子量的 PEO-b-PMMAZO 的 GPC 流出曲线图

图 2.6 是线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的 ^1H NMR 谱图。 $\delta = 7.8$ ppm (peak d) 和 6.9 ppm (peak e), 3.8 ppm (peaks h, g), 3.7 ppm (peak k), 3.6 ppm (peak a) 分别为聚合物 PEO-b-PMMAZO 中 PMMAZO 链段的苯环上的氢, $-\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_3$ 和 PEO

链段上重复单元- OCH₂CH₂- 的核磁共振吸收峰。由此表明单体已经聚合，生成了共聚物 PEO-b-PMMAZO。

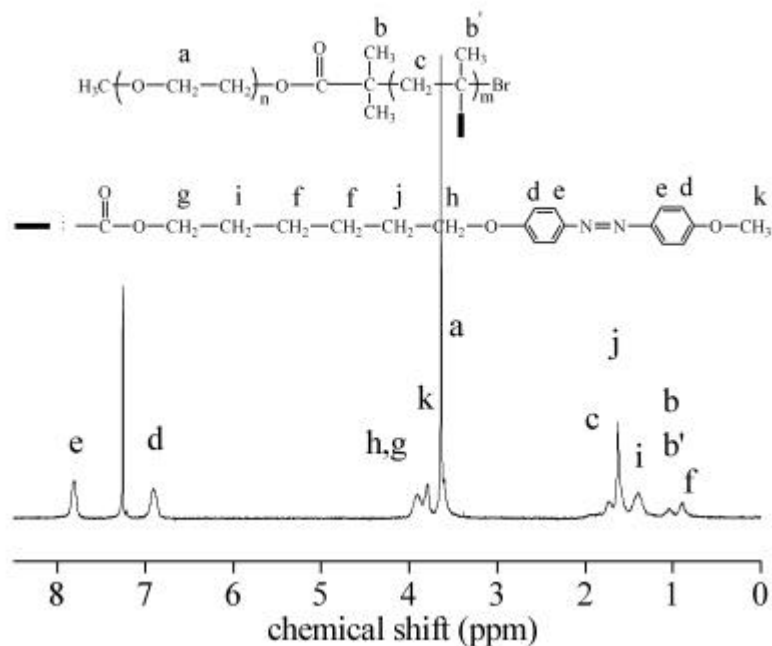


图 2.6 PEO-b-PMMAZO 的 ¹H NMR 谱图

共聚物的分子量可以通过比较 PEO-b-PMMAZO 中苯环(peak d)与 -CH₂- (peaks h, g), -OCH₃ (peak k), -OCH₂CH₂- (peak a)对应的峰面积，按式(2.1)计算：

$$M_n = 5100 + 396 \times 450 \times I_d / [4(I_a + I_h + I_g + I_k) - 7I_d] \quad (2.1)$$

其中，5100 是大分子引发剂 PEO-Br 的分子量，396 是单体 MMAZO 的分子量，450 是 PEO 中亚甲基上氢的个数， I_a 是 PEO 链段中亚甲基氢的核磁共振吸收的积分值， I_h 是 PMMAZO 链段中与苯氧基相连的亚甲基氢的核磁共振吸收的积分值， I_g 是 PMMAZO 链段中与酯基相连的亚甲基氢的核磁共振吸收的积分值， I_k 是 PMMAZO 链段中与苯相连的甲氧基氢的核磁共振吸收的积分值， I_d 是 PMMAZO 链段中与偶氮基相连的苯环上的间位氢的核磁共振吸收的积分值。计算结果列于表 2.1。

2.3.4 线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的热力学相转变行为

差示扫描量热法(DSC)是研究任何伴有热效应产生的物理或化学过程的有力工具，可表征液晶的相转变温度，测定相转变时的焓变值和熵变值，并以此研究液晶的热力学。我们用 DSC 表征了不同分子量的线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的热力学相转变行为。样品测试过程如下：先以 50 °C/min 从室温升到 150 °C，记录第一次升温曲线；在 150 °C 下恒温 3 min，再以 -10 °C/min 从 150 °C 降到 -20 °C，记录第一次降温曲线；在 -20 °C 下恒温 3min，再以 10 °C/min 从 -20 °C 升到 150 °C，记录第二次升温曲线。图 2.7 是不同分子量的 PEO-b-PMMAZO 的 DSC 第二次升

温曲线。表 2.1 列出了线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的相转变温度以及相转变热焓值。

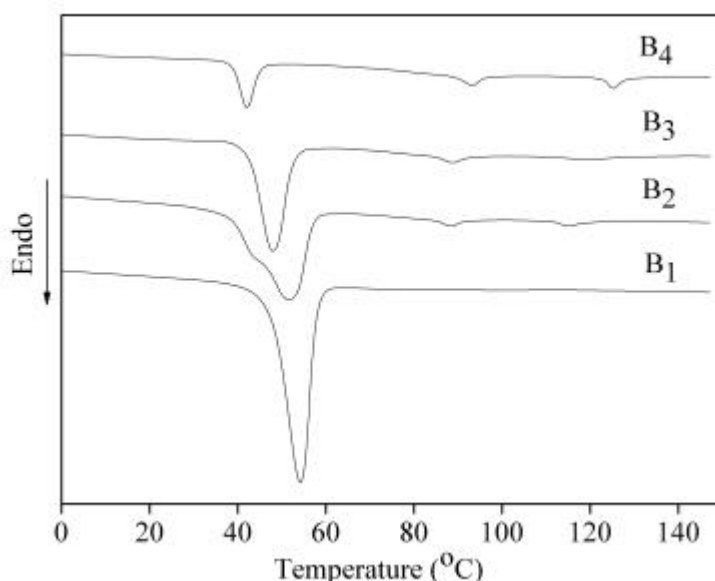


图 2.7 PEO-b-PMMAZO 的第二次升温 DSC 曲线

表 2.1 PEO-Br 和 PEO-b-PMMAZO 的分析数据

| Polym. No. | M_n^a ($\times 10^{-4}$) | M_n^b ($\times 10^{-4}$) | M_w/M_n | PEO% ^c | Phase transitions() and enthalpy changes (J/g) ^d |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|-------------------|--|
| PEO- Br | 0.73 | 0.51 | 1.10 | 100 | K60.9(194.1)I |
| B ₁ | 1.29 | 1.23 | 1.20 | 41.5 | K54.2(79.8)g63.4S76.3(0.5)N99.4 (0.3)I |
| B ₂ | 1.40 | 1.61 | 1.16 | 31.7 | K51.6(48.0)g73.2S88.6(1.2)N115.5(1.6)I |
| B ₃ | 1.52 | 1.99 | 1.19 | 25.6 | K48.0(26.6)g75.2S89.1(1.2)N120.0(1.8)I |
| B ₄ | 1.80 | 2.43 | 1.16 | 21.0 | K42.1(8.4) g78.3S93.2(2.0)N125.2(2.3)I |

^a 由 GPC 测得，线形 PS 作标准；

^b 由 ¹H NMR 计算所得， $M_n = 5100 + 396 \times 450 \times I_d / [4(I_a + I_h + I_g + I_k) - 7I_d]$ ；式中各数字及符号的含义如前所述；

^c $X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$ ， ΔH_f 是 PEO 的熔融热焓值， ΔH_f^0 是当 PEO 结晶度为 100% 时的熔融热焓值^[57]。

^d K 为结晶相，S 为近晶相，N 为向列相，I 为各向同性相。

图 2.8 是 PEO-b-PMMAZO 的各个相转变温度，即 PEO 链段的熔融温度 T_m ，PMMAZO 链段的近晶相(S)向向列相(N)转变温度(T_{S-N})，以及向列相(N)向各向同性相(I)转变温度(T_{N-I})，随分子量变化的曲线。结合表 2.1 的数据，可以知道，随

着 PEO-b-PMMAZO 共聚物的分子量从 1.23×10^4 g/mol 增加到 2.43×10^4 g/mol, 也就是 PMMAZO 链段的分子量从 6.2×10^3 g/mol 增加到 1.92×10^4 g/mol, 共聚物中 PEO 链段的 T_m 从 54.2 降低到 42.1, 而 PMMAZO 链段的 T_{S-N} 从 76.3 升高到 93.2, T_{N-I} 从 99.4 升高到 125.2。随着分子量的增大, 共聚物中 PEO 链段的熔融温度逐渐降低, 这是可以理解的。高聚物的结晶是高分子链有规律的排列或折叠到晶核的表面, 从而形成高度有序的结构。对于二嵌段共聚物 PEO-b-PMMAZO 来说, 当温度处于 PEO 链段结晶温度时, 液晶段处于玻璃态, PEO 链段通过松弛, 蠕动, 折叠到晶核的表面, 必然会受到与之相连玻璃态液晶段的限制, PEO 链段的结晶度因此降低。而 PMMAZO 链段的相转变温度随着分子量的增大而逐渐升高, 这也是可以理解的。液晶相是分子的一维(向列相)或二维(近晶相)有序排列。随着分子量的增大, 分子链变得更长, 这使得链段的运动更为困难, 也就更难取向, 因此导致液晶链段的相转变温度升高。

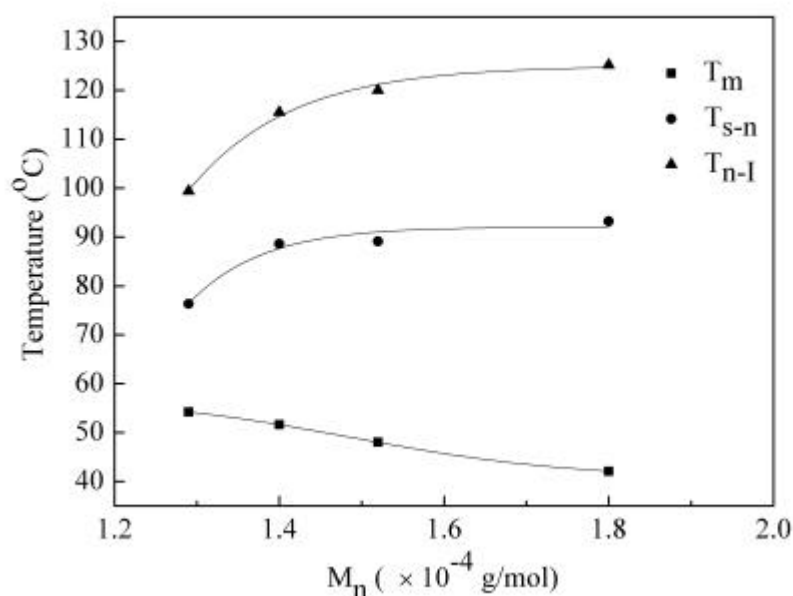


图 2.8 PEO-b-PMMAZO 的 T_m , T_{S-N} , T_{N-I} 与 M_n 的关系曲线

偏光显微镜是用来研究高聚物结晶和液晶高分子形态学的常用仪器, 通过它能够直接地观察高聚物结晶形态和液晶高分子的织构。取少量的嵌段共聚物样品放在盖玻片上, 升温, 使样品呈现各向同性态后, 即温度大于清亮点 T_i , 然后逐渐降低温度, 我们能够观察到典型的向列型液晶丝状织构, 随着温度的进一步降低, 能够观察到焦椎织构, 表明出现了近晶态, 这些结果与 DSC 的结果一致。例如对于嵌段共聚物 B_4 处于向列相时, 液晶态织构见图 2.9(A), 处于近晶态时的织构见图 2.9(B)。

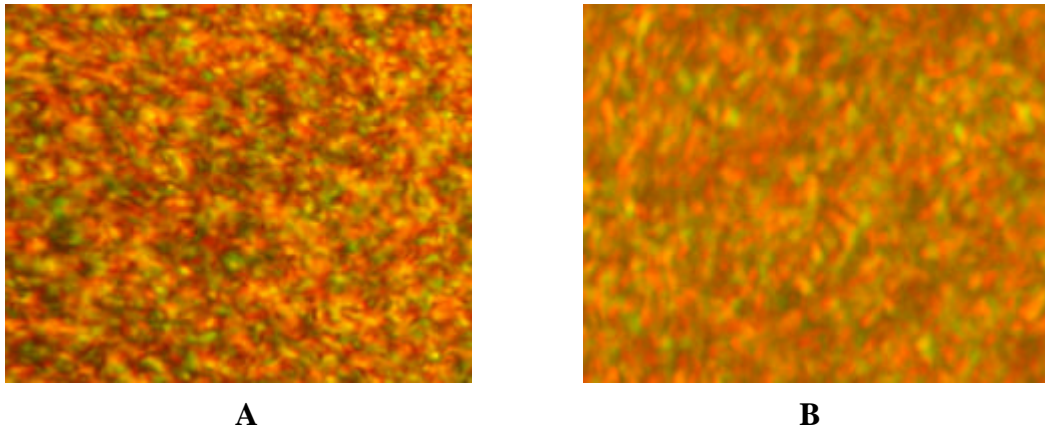


图 2.9 POM 下观察到的 PEO-b-PMMAZO ($M_n = 2.43 \times 10^4$ g/mol) 的织构:

(A)120 , (B)85 , 放大倍数 400 倍

2.3.5 线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的自组装行为

嵌段高分子在选择溶剂中形成胶束的形态结构是非常丰富多彩的。对于某一特定的两嵌段的高分子，在选择性溶剂中就可以自组装形成实心球状、棒状、囊状、层状、管状、纤维状等等形态各异的组织形态。改变选择性溶剂的性质、改变体系的温度等诸多条件中的某一个条件，高分子胶束的形态结构就可能发生相应的改变。Samson A.、Jenekhe A.、Eisenberg、Liu G 等作出了许多工作^[58,59]。高分子胶束的不同形态结构的形成机理还有待进一步的研究。球形的高分子胶束是最常见和最简单的胶束结构，对于球形的高分子胶束的形成机理，一般用球体模型来表示(图 2.10)。

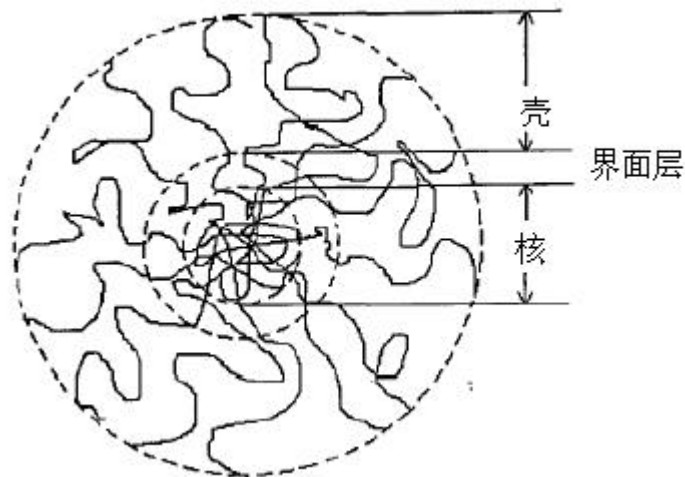


图 2.10 球形高分子胶束的核-壳模型

在上述模型中，球状的疏溶剂内核外面由一定厚度的壳层所包围，其中，疏溶剂内核由不溶嵌段组成，它是高分子胶束的核，外面的壳层由可溶嵌段组成，

它是高分子胶束的壳。在核、壳的中间是一个接口层，接口层的厚度随核、壳两相的差异而变化，两相的差异越大，接口层越薄。在一些两嵌段的组成差异很大的高分子中，在临界胶束浓度以下，自由高分子链在选择性溶剂中是以单分子胶束的形式存在的，在这种状态下，高分子的不溶性片段自身卷曲形成微相，微相外面为亲溶剂链段所包围。

形成高分子纳米胶束的方式有很多。归纳起来，有以下几种^[60]：

(1)溶解性诱导 它是简单的利用不同嵌段在选择性溶剂中的溶解性的差异而形成高分子胶束的一种方式。这种方式是最简单的一种形成高分子胶束的方法。

(2)温度诱导 它是利用共聚物的不同链段在不同温度时在某溶剂中的溶解性的差别而形成高分子胶束。

(3)化学反应诱导 在嵌段高分子的溶液中，可以利用化学修饰的方法改变某一嵌段的溶解性能，从而达到形成胶束的目的。

(4)微相转变诱导 微相转变诱导是最常用的制备高分子胶束的方法。其原理是把处于溶液状态的嵌段共聚物的一种溶液转入另一种溶剂中，该溶剂对嵌段共聚物的一个嵌段是溶解的，而对另一嵌段是不溶解的，从而使聚合物的相态发生转变。

(5)氢键作用诱导 将质子给体单元限制在聚合物(A链)的端基上，这样当它与质子受体聚合物(B链，其质子受体单元可在链上无规分布)溶解在共同溶剂中时，就有可能通过A链端基和B链质子受体单元的相互作用形成“氢键接枝共聚物”，这就是A-B胶束的前驱体。当A-B的介质由共同溶剂切换为选择性溶剂时，便有可能得到胶束结构。

在本论文中，主要是根据聚合物中各链段在溶剂中的溶解性的差异进行自组装。

原子力显微镜(Atomic Force Microscope, 简称 AFM)是在扫描隧道显微镜基础上发展起来的一种新型显微镜，利用探针表面原子与样品表面原子之间相互作用力，使用接触和非接触两种模式获得导体、非导体材料以及液体的表面信息。AFM在化学领域中已经有了多方面的应用，例如可研究无机材料的表面形貌，生物大分子的有序结构，液晶分子的取向等。

在本论文中，我们用原子力显微镜对线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 在选择性溶剂中自组装形成的胶束形貌及粒径大小进行了表征。AFM的制样过程如下：先称量 1.5 mg 聚合物，溶解于 2 mL THF 中，待溶解完全后，再取 0.1 mL 聚合物的 THF 溶液于 2.5 mL THF 中，然后在搅拌下，将稀释后的聚合物的 THF 溶液逐滴加入 5 mL 蒸馏水中，使得聚合物的浓度为 0.01 mg/mL。将容器密封，置于超声波清洗器中，用超声波超声分散 8 h，以得到分布均匀的胶束。用滴管滴一滴溶液在云母片表面，自然干燥 24 h。测试时，以轻敲模式扫描样品。

图 2.11 和 2.12 是不同分子量的线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 在 THF 与 H₂O 的体积比为 1:2 的混合溶剂中自组装成的球形胶束的 AFM 图片。

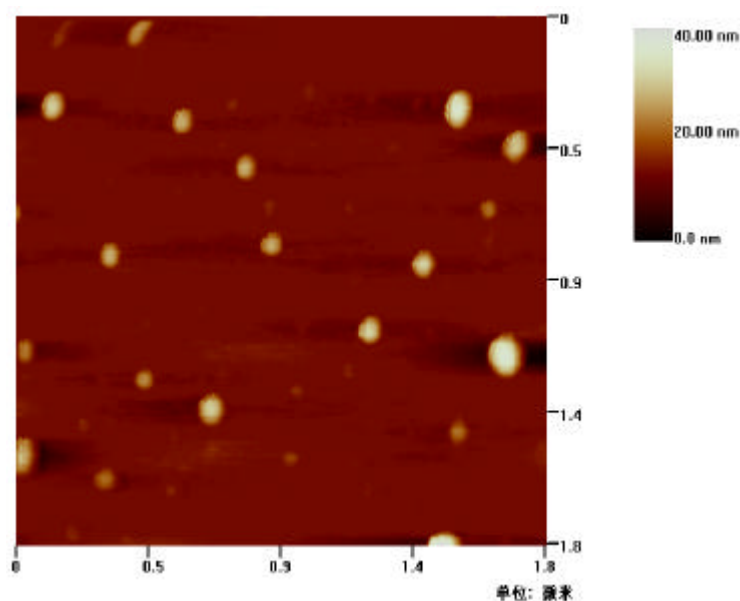


图 2.11 PEO-b-PMMAZO (B₂, $M_n = 1.61 \times 10^4$ g/mol) 自组装的胶束的 AFM 图

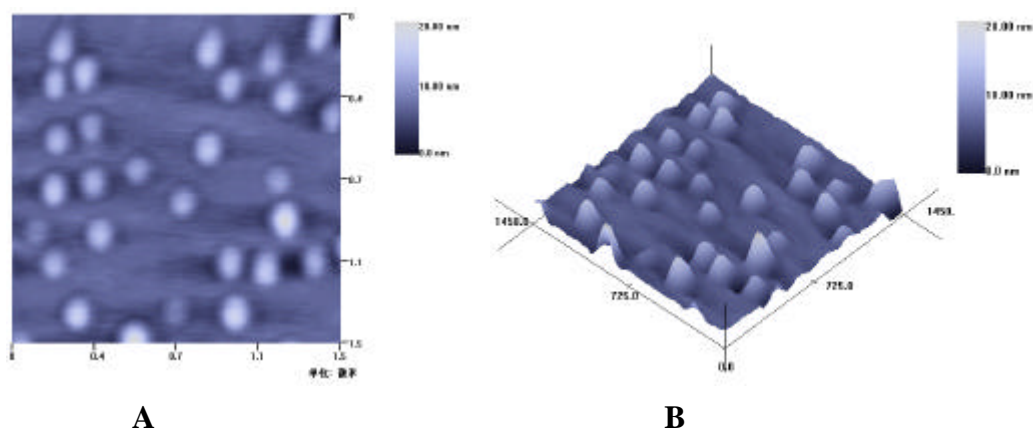


图 2.12 PEO-b-PMMAZO(B₄, $M_n = 2.43 \times 10^4$ g/mol) 自组装的胶束的 AFM 图

(A)顶视图；(B)三维图

用原子力显微镜的数据分析软件分析图 2.11 和图 2.12，可以知道，分子量为 1.61×10^4 g/mol 的线形共聚物 B₂ 自组装成的球形胶束的平均粒径为 54 nm，分子量为 2.43×10^4 g/mol 的线形共聚物 B₄ 自组装成的球形胶束的平均粒径为 85 nm。由此可知，随着聚合物分子量的增加，线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 在 THF 与 H₂O 的体积比为 1:2 的混合溶液中自组装形成的球形胶束的粒径增大。这是因为，随着聚合物分子量的增加，线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 中 PMMAZO 链段的长度也增加。而在 THF 与 H₂O 的体积比为 1:2 的混合溶液中，如前所述，亲水的 PEO 链段构成胶束的“壳”，而疏水的 PMMAZO 链段构成胶束的“核”。PMMAZO

链段长度的增加，使得胶束的“核”变大，因此形成的胶束的粒径也增大。

2.4 本章小结

1. 以 PEO 与 α -溴代异丁酰溴进行酯化反应，合成了末端带溴的单官能团大分子引发剂 PEO-Br，通过原子转移自由基聚合方法(ATRP)，引发单体 6-(4'-甲氧基-4-氧基偶氮苯)-甲基丙烯酸己酯(MMAZO)在氯苯溶剂(单体和引发剂的质量分数为 30%)中进行聚合，成功地合成了线形偶氮液晶共聚物 PEO-b-PMMAZO，用 NMR，FT-IR 和 GPC 对其进行了表征。

2. 用 DSC 和 POM 对线形偶氮液晶共聚物 PEO-b-PMMAZO 的热力学相转变行为和液晶性进行了研究。研究表明，随着共聚物分子量的增加，共聚物中 PEO 链段的熔融温度(T_m)逐渐降低，PMMAZO 链段的近晶相向向列相转变温度(T_{S-N})和向列相向各相同性相转变温度(T_{N-I})逐渐升高。液晶链段 PMMAZO 大大地影响 PEO 链段的结晶性。

3. 用原子力显微镜 AFM 研究了聚合物在 THF 与 H₂O 的体积比为 1 : 2 的混合溶剂中的自组装行为。研究表明，随着分子量的增加，聚合物在选择性溶剂中自组装形成的胶束粒径增大。

第三章 AB₂ 型偶氮液晶共聚物的合成及表征

3.1 引言

液晶聚合物(LCPs)^[61]及嵌段共聚物^[62]是两类常见的能自组装出各种精细结构的合成高分子材料。将嵌段共聚物的微相分离及液晶聚合物的液晶结构结合在一起,由于它们之间的相互竞争而有可能产生出具有某些特定结构^[63]、特殊性能的材料,同时这类特定结构的聚合物也可能作为研究更加复杂的生物体系中多种有序化过程的模型化合物^[64]。

星形嵌段共聚物与线形聚合物相比,形成的微区形态更规整,尺寸也更为均一^[65],自组装后,形貌上也呈现明显的不同。星形嵌段共聚物由于相同性质的链段集中于一点更容易发生相分离。在某些情况下(如臂数大于8),出现了有序的双连续结构^[66],而这些结构在同组成的线形嵌段共聚物中是没有的。要研究这种星形聚合物的性质与结构之间的关系,就必须首先通过分子设计,合成具有各种不同形状的聚合物,如等臂星形聚合物、杂臂星形聚合物、星形嵌段共聚物等。

本章用原子转移自由基聚合方法(ATRP),合成了一系列不同分子量的 AB₂ 型偶氮液晶共聚物 (PEO-(PMMAZO)₂),并用 FT-IR、¹H NMR、¹³C NMR、GPC 等分析手段对其进行了表征,用 DSC、POM、AFM 等分析手段对其热力学相转变行为、液晶性和自组装行为进行了初步的研究。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂与仪器

3.2.1.1 试剂

N, N-二甲基甲酰胺(DMF) (AR): CaH₂ 回流干燥过夜,减压蒸馏备用。

2, 2-二羟甲基丙酸(BHPA, 98%): Acros。

N, N'-二环己基碳二亚胺(DCC, 98%): Acros。

聚氧乙烯(PEO, M_n = 5000 g/mol, M_w/M_n = 1.08): Acros, 50 °C 下真空干燥。

2, 2'-联二吡啶(bpy)(AR): 上海试剂一厂产品,用正己烷重结晶。

三乙胺(TEA)(AR): 中国医药集团上海化学试剂有限公司,在对甲苯磺酰氯中回流 12 h,干燥情况下蒸馏备用。

N, N-二甲基氨基吡啶(DMAP)(AR): Acros, 在苯中重结晶。

二氯甲烷(AR): 北京化学试剂厂,用浓硫酸洗至硫酸为无色,用水、5%碳酸氢钠水溶液、水依次洗至中性, CaH₂ 干燥,蒸馏备用。

四氢呋喃(THF)(AR): 四川成都市联合化工试剂研究所,钠片干燥,蒸馏备用。

氯苯(C_6H_5Cl) (AR): 用浓硫酸洗至酸层无色后, 依次用水和 5% 碳酸钠溶液洗涤两次, 然后用蒸馏水洗至中性, 无水 $CaCl_2$ 干燥, 蒸馏备用。

单体 MMAZO 的合成见第二章。

其他常用试剂不一一列出。

3.2.1.2 仪器

聚合物分子量及其分布用 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪测量, 分离柱为 Waters styragel columns (HR-1、HR-3 和 HR-4), 流动相 THF 的流速为 1.0 mL/min, 测试温度为 35, 用单分散的聚苯乙烯作标定, Waters Breeze 为数据处理软件。NMR 谱图以 BRUKER400 核磁共振仪(400 MHz)在 25 下测得, 四甲基硅为内标, $CDCl_3$ 为溶剂。红外谱图用 Perkin-Elmer 公司 Spectrum One B 型傅立叶变换红外光谱仪测定, 采用 KBr 压片的方法制样, 扫描次数为 100 次, 波数范围 400 ~ 4000 cm^{-1} , 分辨率为 2 cm^{-1} 。热分析在 TA Instruments Q-10 上进行, In 和 Sn 校正温度和热焓值, 氮气保护。液晶性用带 Mettler FP82HT 热台的 Leica DM-LM-P 偏光显微镜观察。聚合物在溶液中自组装后形成的胶束的表面形貌在 AJ III 上进行观察, 以云母片为基底, 扫描模式为轻敲模式。

3.2.2 2, 2-二(a-溴代异丁酸甲酯)丙酸(BBPA)的合成

在干燥的 50 mL 烧瓶中加入 2, 2-二羟甲基丙酸(1.0 g 7.5×10^{-3} mol), THF (5.0 ml), 三乙胺 (2.5 mL, 1.8×10^{-2} mol), 在冰水浴下搅拌。待烧瓶内温度降至 0 时, 向瓶中逐滴加入 10 mL (21%, V/V) a-溴代异丁酰溴的 THF 溶液。然后升至室温, 继续搅拌 24 h。滤去 Nt_3NHBr , 减压蒸馏除去 THF 和过量的 a-溴代异丁酰溴。粗产物以 $V(CHCl_3): V(丙酮) = 10:1$ 的混合溶剂为洗脱剂, 在硅胶柱上进行分离。收集第一组分, 旋转蒸发除去溶剂, 得到产物 2, 2-二(a-溴代异丁酸甲酯)丙酸(BBPA)。

3.2.3 双官能团大分子引发剂 PEO- Br_2 的合成

在 50 mL 烧瓶中, 用 9.0 mL 二氯甲烷溶解 2.0 g PEO ($M_n = 5000$ g/mol, 0.4 mmol)。再依次向烧瓶中加入 4-二甲氨基吡啶(DMAP, 0.29 g 2.4 mmol)和 BBPA (0.87 g, 2 mmol)。待溶液温度降至 0 时, 逐滴加入 N, N'-二环己基碳二亚胺(DCC, 0.41 g, 2 mmol)的 CH_2Cl_2 溶液。升高反应温度至室温, 继续搅拌 48 h。过滤后, 粗产物用乙醚沉淀, 抽滤, 再次溶解在 CH_2Cl_2 中, 用乙醚沉淀。如此循环三次, 真空干燥, 得到大分子引发剂 PEO- Br_2 。

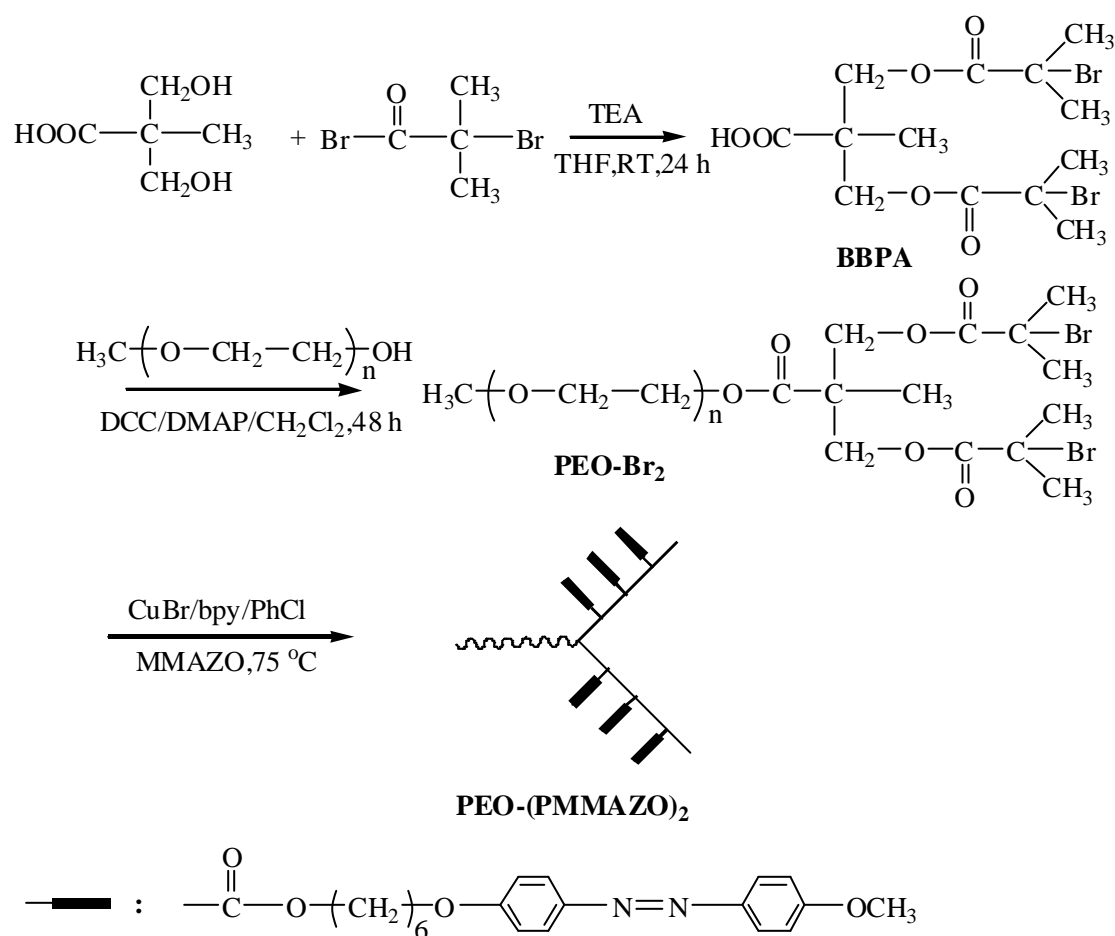
3.2.4 AB_2 型共聚物 PEO-(PMMAZO) $_2$ 的合成

AB_2 型共聚物 PEO-(PMMAZO) $_2$ 的合成采用原子转移自由基溶液聚合方法。

将 PEO-Br₂、MMAZO、CuBr、bpy 按 1 : 2n : 2 : 6 的摩尔比(n 为设计的 AB₂ 型共聚物中 PMMAZO 单臂的聚合度)加入一干燥的玻璃聚合管中, 然后加入一定量的氯苯, 使单体和引发剂的总浓度为 30%。经冷冻 - 抽真空 - 通氮气循环三次后真空封管。将聚合管置于装有恒温装置的 75 °C 恒温油浴中, 反应 12 h 后, 取出玻璃聚合管, 放入冰水浴中冷却。打开封管, 用 5 倍的 THF 稀释, 将聚合物溶液通过一装有活性 Al₂O₃ 的柱子, 以除去反应体系中的铜盐, 然后用大量甲醇沉淀, 过滤得到产品, 50 °C 下真空干燥 24 h, 室温保存。

3.3 结果与讨论

3.3.1 双官能团大分子引发剂 PEO-Br₂ 的合成

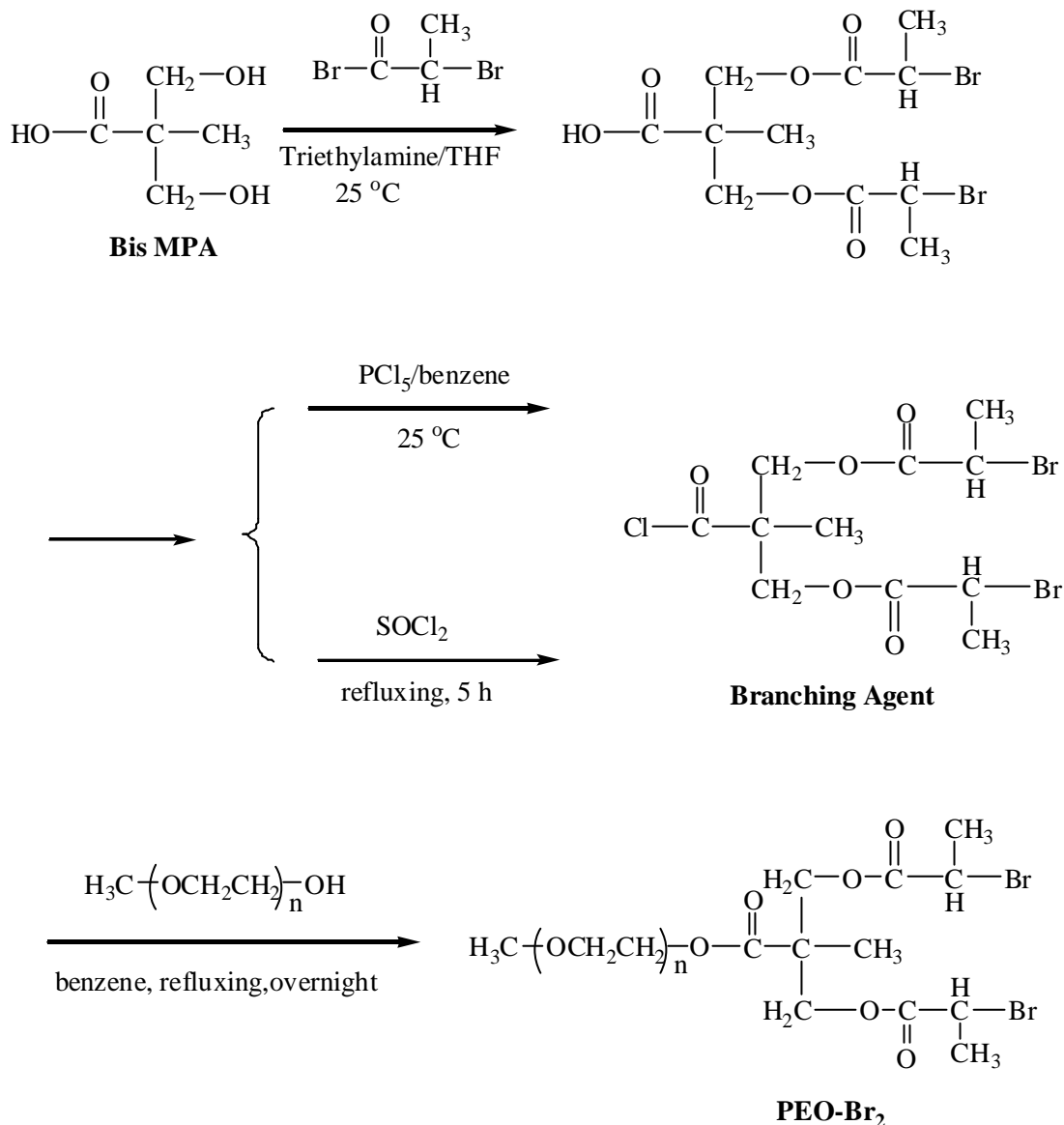


反应式 3.1 PEO-Br₂ 和 PEO-(PMMAZO)₂ 的合成路线

双官能团大分子引发剂 PEO-Br₂ 的合成如反应式 3.1 所示, 包括两步反应。首先, 用 a-溴代异丁酰溴与 2, 2-二羟甲基丙酸进行酯化反应, 得到 2, 2-二(a-溴代异丁酸甲酯)丙酸(BBPA)。然后在缩合剂 N, N'-二环己基碳二亚胺(DCC)的作用下, 用 PEO 与 BBPA 进行酯化反应, 从而获得双官能团大分子引发剂 PEO-Br₂。

合成双官能团大分子引发剂 PEO-Br₂ 还有其他的方法, 如文献^[67,68]。在他们

的工作中,合成双官能团大分子引发剂 PEO-Br₂ 包括三个步骤(如反应式 3.2) 2, 2-二(a-溴代异丁酸甲酯)丙酸(BBPA)的合成; 2, 2-二(a-溴代异丁酸甲酯)丙酰氯(BBPC)的合成(通过 BBPA 与 PCl₅ 在室温下反应, 或者与 SOCl₂ 在回流温度下反应); 最后将 BBPC 与 PEO 酯化, 制备 PEO-Br₂。

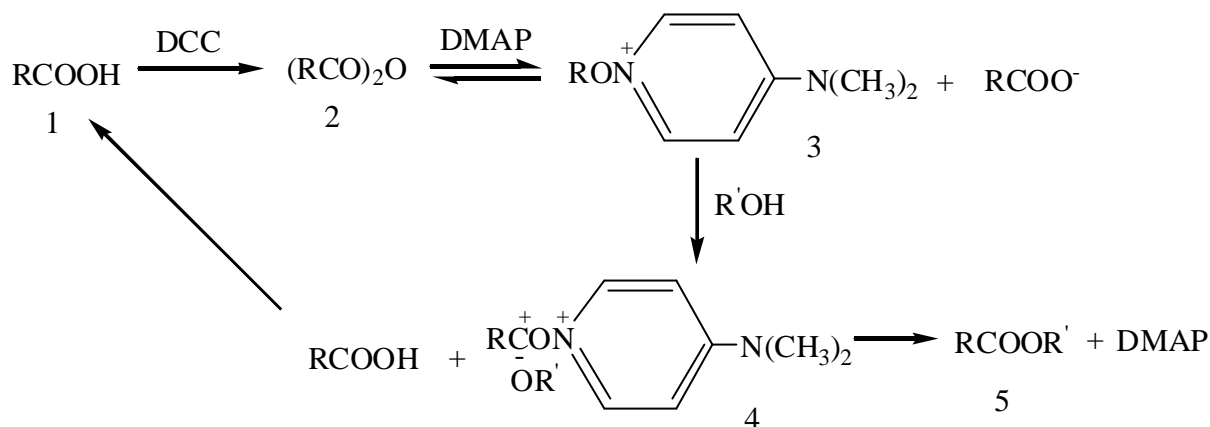


反应式 3.2 PEO-Br₂ 的合成路线^{[67][68]}

在这些方法中, 由于 BBPC 是一种粘稠液体, 沸点很高(150 /0.1 Pa^[68]), 通过减压蒸馏提纯很困难。同时, BBPC 容易与空气中的水反应, 这使得通过走柱分离也很困难。而在有机合成中, 要求每一步中间体纯度都比较高。纯度不高的 BBPC 对 PEO-Br₂ 的合成有很大影响, 并影响到最终产物的结构与性能。

在本论文中, 我们采用 DCC 作为缩合剂, 在催化剂 4-二甲氨基吡啶(DMAP) 的作用下, 将 BBPA 与 PEO 直接缩合。这不仅简化了实验步骤, 而且使得反应条件更加温和: 可以在室温下进行。由于少了 BBPC 的合成这一步, 实验中没有 BBPC

刺鼻的气味，在很大的程度上改善了实验环境。DCC 是很有效的缩合剂，广泛的应用于酯化反应中^[69]。在 DCC 体系中加入 5% ~ 10% (mmol%) 的 DMAP，不但大大加速了 DCC 激发的羧酸与醇及硫醇的酯化，并且几乎无副产物生成，同时反应条件大大简化，空间位阻大的醇和酸也可在室温下获得较高产率。DMAP 的加入使得 DMAP/DCC 体系成为最佳的催化体系之一，而 DMAP 亦因此被称为酯化反应的超级催化剂。其机理如下^[70]：



反应式 3.3 DCC/DMAP 的催化机理

从上述反应式看出，DCC 的作用是使羧酸脱水形成酰化能力更强的酸酐 2，而 DMAP 的作用是首先形成络合物 3，由于 DMAP 中 $N(CH_3)_2$ 的作用，使得吡啶环上氮正离子正电荷分散，络合物稳定，并使酰基正碳离子 RCO 与 RO 负离子形成离子对，继续脱离出来形成产物，而 DMAP 复原。

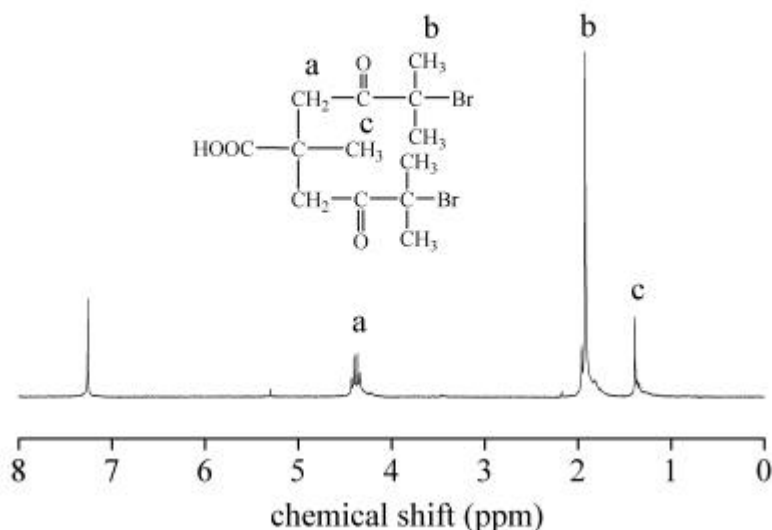
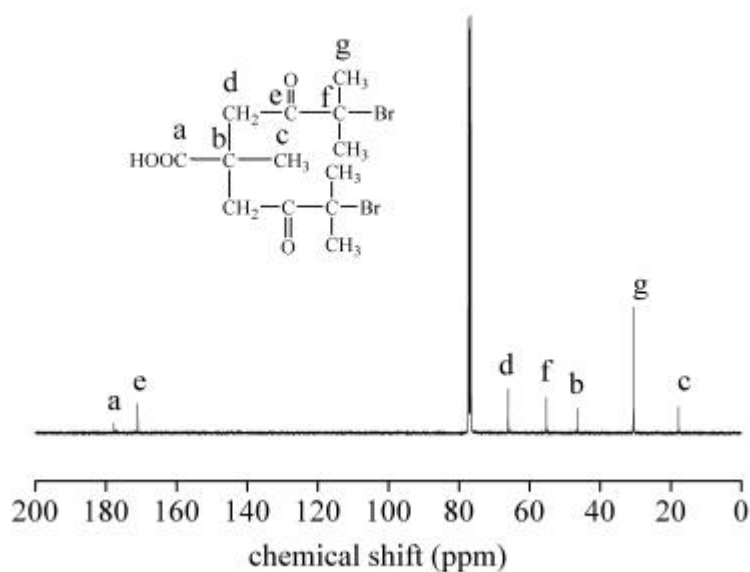
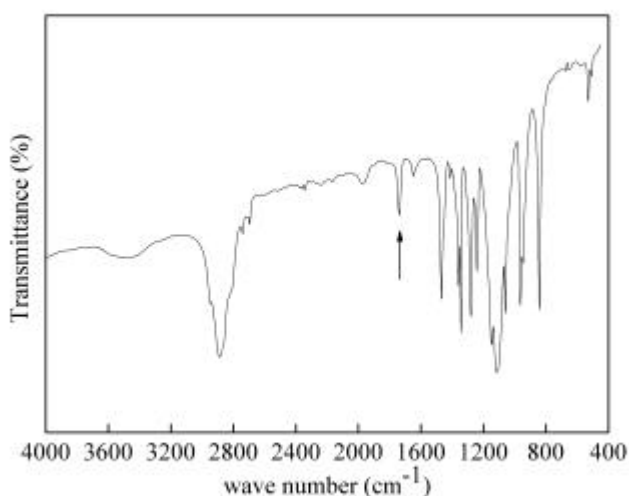


图 3.1 BBPA 的 1H NMR 谱图

图 3.2 BBPA 的 ^{13}C NMR 谱图

中间产物 2, 2-二(a-溴代异丁酸甲酯)丙酸(BBPA)在硅胶柱上进行分离。洗脱液为氯仿与丙酮的体积比为 10 : 1 的混合溶剂, 收集第一组分, 旋转蒸发除去溶剂, 得到 BBPA。所合成的中间产物 2, 2-二(a-溴代异丁酸甲酯)丙酸(BBPA)的结构采用核磁共振分析验证。图 3.1 和图 3.2 分别是 BBPA 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图。如图所示, ^1H NMR (CDCl_3 , d/ppm): 1.36 (s, 3H, CH_3C), 1.92 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}$), 4.43 (m, 4H, CH_2O). ^{13}C NMR (CDCl_3 , d/ppm): 177.7 (COOH), 171.0 (COO), 66.0 (CH_2O), 55.3, 55.2 (CBr), 46.5 (CCOOH), 30.6 (CH_3CBr), 17.8 (CH_3C). 各特征峰与 BBPA 分子中相应的质子和 C 的吸收峰一一对应, 没有其他杂质峰, 说明化合物是我们所需要的化合物 BBPA, 且纯度较高。

图 3.3 PEO- Br_2 的 FT-IR 谱图

所合成的双官能团大分子引发剂 PEO-Br₂ 的结构采用红外和核磁共振分析验证。图 3.3 是 PEO-Br₂ 的 FT-IR 谱图。可以看出，与第二章中 PEO 的 FT-IR 谱图对比，PEO-Br₂ 的 FT-IR 谱图上出现了 1738 cm⁻¹ 羰基的特征吸收峰，说明已发生酯化反应。

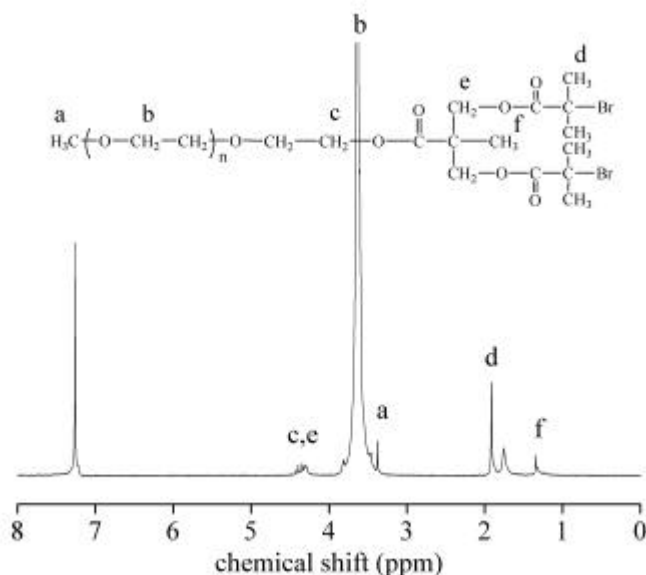


图 3.4 PEO-Br₂ 的 ¹H NMR 谱图

图 3.4 是 PEO-Br₂ 的 ¹H NMR 谱图。可以看出，与第二章中 PEO 的 ¹H NMR 谱图对比，PEO-Br₂ 的 ¹H NMR 谱图出现了新的吸收峰。化学位移 d = 1.91 ppm (peak d) 和 1.31 ppm (peak f) 的吸收峰分别对应于 PEO-Br₂ 中 PEO 与 Br 相连以及与酯基相连的末端甲基上氢的吸收峰。4.32 ~ 4.42 ppm (peak c 和 peak e) 的吸收峰分别对应于 PEO-Br₂ 中 PEO 与 Br 相连的亚甲基上氢的吸收峰，且峰 a (a 端基的甲氧基上的氢) 与峰 d 的峰面积积分为 1 : 4。综合红外和核磁共振分析，可以确定，合成的 PEO-Br₂ 的确为含溴的双官能团大分子引发剂。

3.3.2 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的合成

AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的合成路线如反应式 3.1 所示，采用原子转移自由基聚合方法，以 PEO-Br₂ 为大分子引发剂，CuBr/bpy 为催化剂，氯苯作溶剂，引发单体 MMAZO 聚合，从而得到 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂。

3.3.2.1 聚合物合成的反应动力学研究

制备结构规整和分子量可控的星形聚合物，活性聚合是必要的。表 3.1 是合成 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的反应动力学分析数据。

图 3.5 是聚合物的 ln([M]₀/[M]) 与转化率随反应时间变化的关系曲线。从图中可以看到，转化率随反应时间的延长而增加，ln([M]₀/[M]) 与反应时间呈线性关系。

表 3.1 PEO-(PMMAZO)₂ 合成的动力学分析数据

| Time (h) | Conversion(%) ^a | M _n ^b (×10 ⁻⁴) | M _n ^c (×10 ⁻⁴) | M _w /M _n ^b |
|----------|----------------------------|--|--|---|
| 0 | 0 | 0.74 | 0.53 | 1.11 |
| 1.5 | 30.0 | 1.19 | 1.01 | 1.26 |
| 2.0 | 46.8 | 1.30 | 1.27 | 1.13 |
| 2.5 | 53.1 | 1.38 | 1.37 | 1.19 |
| 3.0 | 60.0 | 1.45 | 1.48 | 1.14 |
| 3.5 | 70.5 | 1.48 | 1.65 | 1.19 |
| 4.0 | 75.1 | 1.52 | 1.72 | 1.18 |

^a 根据式(3.1)计算

$$\text{转化率}\% = 1 - [2(I_{5.6} + I_{6.1}) / I_{7.9}] \times 100\% \quad (3.1)$$

I_{5.6}, I_{6.1}, I_{7.9} 分别代表 -C(CH₃)=CH₂, 苯环上靠近烷氧基的氢的积分面积。

^b 根据 GPC 测得, 以线形 PS 做标准。

^c 理论分子量, 根据式(3.2)计算而得

$$M_n = 5300 + 396 \times 40 \times \text{Conv.} \quad (3.2)$$

5300 代表的是双官能团大分子引发剂 PEO-Br₂ 的分子量; 396 是单体 MMAZO 的分子量; 40 是单体和引发剂的物质的量之比。

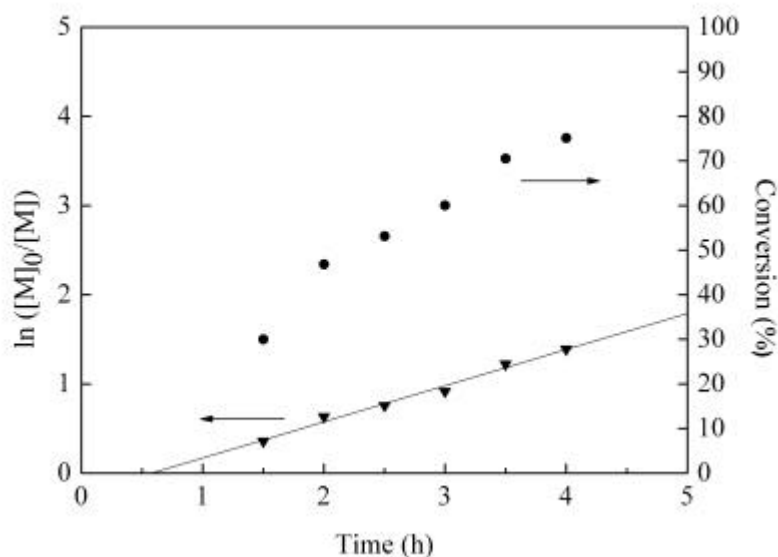


图 3.5 $\ln([M]_0/[M])$ 与转化率随时间变化的关系

([PEO-Br₂] : [CuBr] : [bpy] : [MMAZO] = 1 : 2 : 6 : 40, 氯苯为溶剂)

说明对单体来说, 该聚合反应为一级反应, 在整个反应过程中, 活性中心的浓度基本保持不变, 是“活性”/可控自由基聚合反应。与大多数的自由基聚合反应相似, 氧气会影响聚合反应的进行。因此, 在反应中, 必须通过三次冷冻-抽真空-

解冻循环，以除去体系中的氧气。液晶单体的纯度对聚合物的分子量分布也有一定的影响。为了得到纯度较高的单体，必须通过走柱分离提纯单体。从图 3.5 中可以看到，聚合反应中存在大约 35 min 的“诱导期”。在其他的原子转移自由基聚合体系中，也曾出现不同程度的“诱导期”，但是具体的原因尚不是很清楚，可能是因为残留的氧气或者体系中其它物质的不纯引起的^[71]。

图 3.6 反映的是分子量 M_n 和分子量分布 M_w/M_n 与转化率的关系。从图 3.6 可以看到，随着转化率的提高， M_n 也逐渐增大，而分子量分布 M_w/M_n 没有太大的波动，在 1.3 以下，分布较窄。这些都表明 AB_2 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的合成是一个活性聚合的过程。从图 3.6，我们还可以看出，在反应初期， $M_{n,GPC}$ 比理论值更大，有三种因素可能导致这一结果。其一可能是系统误差引起的，因为对已知分子量的 PEO-Br₂ 来说，测得的 $M_{n,GPC}$ 也比理论值偏高。其二，在反应初期，可能有一部分的引发剂由于初级自由基之间的反应而失活了。其三，与增长速率相比，引发速率比较慢。Haddleton 等在研究甲基丙烯酸甲酯的 ATRP 聚合中也发现这一现象^[72]。另一方面，在反应后期， $M_{n,GPC}$ 比理论值更小。这主要是因为，与相同分子量的线形聚合物相比，星形聚合物的流体力学体积更小，而在 GPC 测试中，是以线形 PS 作标样。

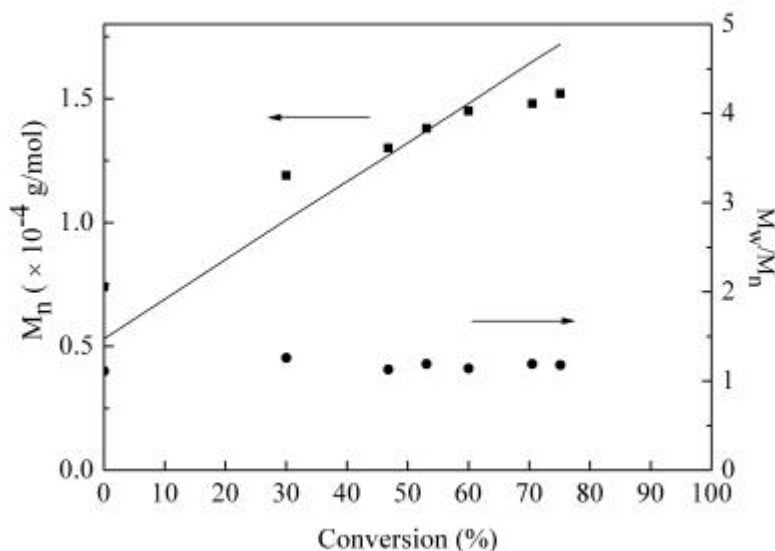


图 3.6 M_n 与 M_w/M_n 随转化率变化的关系，直线代表的是理论值

图 3.7 是大分子引发剂 PEO-Br₂ 和不同分子量的 AB_2 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的 GPC 流出曲线图。可以看出，所得聚合物的流出曲线均近似对称单峰，分子量分布窄，均小于 1.3，说明该反应符合活性聚合的特点。

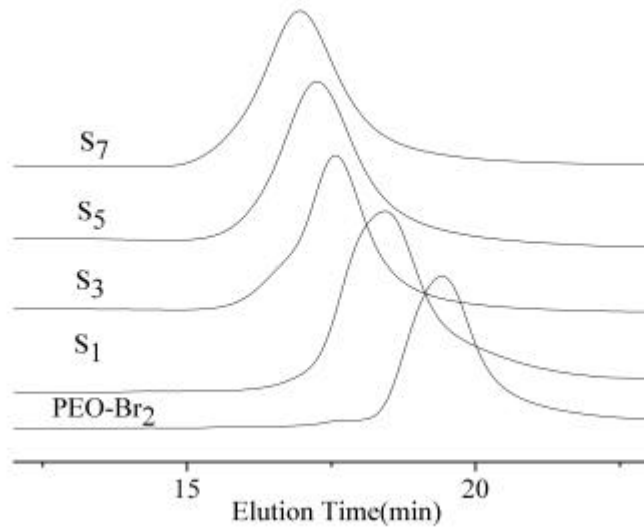


图 3.7 PEO-Br₂ 和不同分子量 PEO-(PMMAZO)₂ 的 GPC 流出曲线图

图 3.8 是 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的 ¹H NMR 谱图。谱图上同时出现了 PEO 和 PMMAZO 的特征吸收峰。 = 7.8 ppm (peak d)和 6.9 ppm (peak e) , 3.8 ppm (peak h, g) , 3.7 ppm (peak k) , 3.6 ppm (peak a)分别为 PEO-(PMMAZO)₂ 中 PMMAZO 的苯环上的氢, -CH₂-, -OCH₃ 和 PEO 上-OCH₂CH₂-的核磁共振吸收峰, 由此表明单体已经聚合, 生成了共聚物 PEO-(PMMAZO)₂。

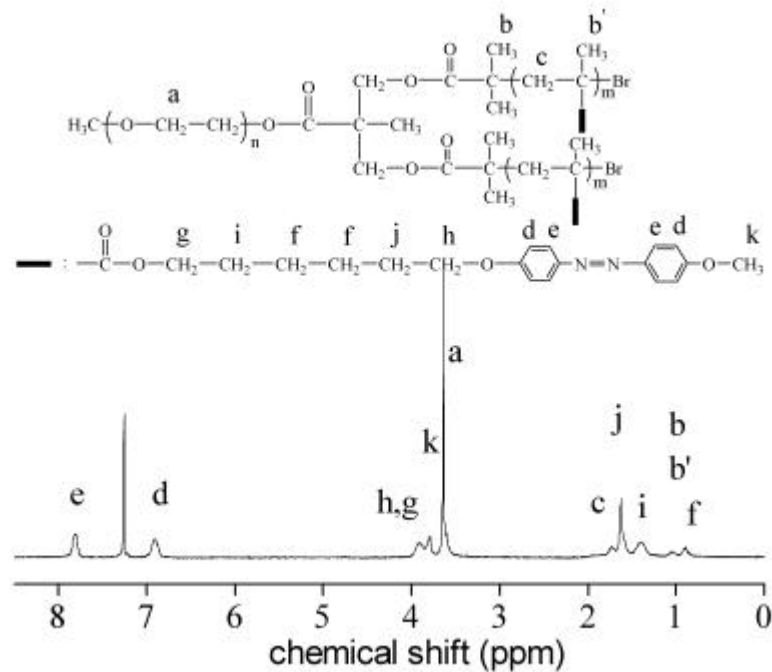


图 3.8 PEO-(PMMAZO)₂ 的 ¹H NMR 谱图

共聚物的分子量可以通过比较 PEO-(PMMAZO)₂ 中苯环(peak d)与-CH₂-

(peaks h, g), $-\text{OCH}_3$ (peak k), $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (peak a)对应的峰面积, 按式(3.3)计算:

$$M_n = 5300 + 396 \times 450 \times I_d / [4(I_a + I_h + I_g + I_k) - 7I_d] \quad (3.3)$$

其中, 5300 是双官能团大分子引发剂 PEO-Br₂ 的分子量, 396 是单体 MMAZO 的分子量, 450 是 PEO 中亚甲基上氢的个数, I_a 是 PEO 中亚甲基氢的核磁共振吸收的积分值, I_h 是 PMMAZO 中与苯氧基相连的亚甲基氢的核磁共振吸收的积分值, I_g 是 PMMAZO 中与酯基相连的亚甲基氢的核磁共振吸收的积分值, I_k 是 PMMAZO 中与苯相连的甲氧基氢的核磁共振吸收的积分值, I_d 是 PMMAZO 中与偶氮基相连的苯环上的间位氢的核磁共振吸收的积分值。计算结果列于表 3.2。

3.3.3 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的热力学相转变行为

为了研究受限条件下, PEO 的结晶行为以及 PMMAZO 的液晶性, 我们用 DSC 对不同分子量的 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 进行了表征。

图 3.9 是不同分子量的 PEO-(PMMAZO)₂ 的 DSC 第二次升温曲线。在 DSC 测试中, I_n 和 S_n 校正温度和热焓值, 氮气保护。样品测试过程如下: 先以 50 /min 从室温升到 150 , 记录第一次升温曲线; 在 150 下恒温 3 min, 再以 -10 /min 从 150 降到 -20 , 记录第一次降温曲线; 在 -20 下恒温 3 min, 再以 10 /min 从 -20 升到 150 , 记录第二次升温曲线。表 3.2 列出了 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的相转变温度以及相变热焓值。

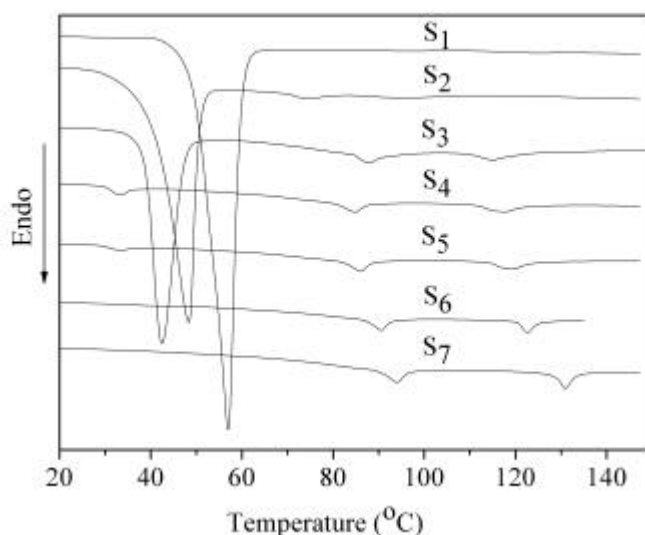


图 3.9 PEO-(PMMAZO)₂ 的 DSC 第二次升温曲线

从表 3.2 和图 3.9 可以得出: AB₂ 型共聚物随着温度变化除了 S₁ 以外, 都表现出一个玻璃化转变、一个近晶相向向列相转变和一个向列相向各向同性相转变。对于 S₁ 来说, 可能是由于液晶段 PMMAZO 分子量较小, 链段较短, 当温度较高

(大于 PEO 嵌段的熔融温度) 时, PEO 链段与液晶链段相容性增加而导致液晶相不能表现出来。

表 3.2 PEO-(PMMAZO)₂ 的分析数据

| Polym. No. | M _n ^a (× 10 ⁴) | M _n ^b (× 10 ⁴) | M _w /M _n | X _c (%) ^c | Phase transitions() and enthalpy changes (J/g) ^d |
|---------------------|--|--|--------------------------------|---------------------------------|--|
| PEO-Br ₂ | 0.73 | 0.53 | 1.11 | 94.3 | K60.4(193.5)I |
| S ₁ | 0.83 | 0.77 | 1.22 | 55.0 | K57.0(112.6)I |
| S ₂ | 1.13 | 0.94 | 1.20 | 37.8 | K48.0(77.5)g64.7S74.6(1.6)N94.8(2.1)I |
| S ₃ | 1.37 | 1.45 | 1.18 | 32.1 | K43.4(65.8)g75.0S86.9(2.4)N114(2.8)I |
| S ₄ | 1.45 | 1.85 | 1.19 | 2.7 | K40.6(5.6)g75.9S88.8(3.2)N119.6(3.9)I |
| S ₅ | 1.53 | 2.04 | 1.18 | 1.7 | K40.9(3.5)g75.3S89.9(3.0)N121.1(3.4)I |
| S ₆ | 1.81 | 2.58 | 1.19 | 0.2 | K40.1(0.5)g74.5S90.6(2.8)N122.7(2.5)I |
| S ₇ | 1.87 | 2.80 | 1.22 | — | g78.3S94.0(3.1)N130.8(3.9)I |

^a 由 GPC 测得, 线形 PS 作标准;

^b 由 ¹H NMR 计算所得, $M_n = 5300 + 396 \times 450 \times I_d / [4(I_a + I_h + I_g + I_k) - 7I_d]$; 式中各数字及符号的含义如前所述;

^c $X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$, ΔH_f 是 PEO 的熔融热焓值, ΔH_f^0 是当 PEO 结晶度为 100% 时的熔融热焓值^[57]。

^d K 为结晶相, S 为近晶相, N 为向列相, I 为各向同性相。

从表 3.2 中可以知道, 随着 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的分子量从 7.7×10^3 g/mol 增加到 2.8×10^4 g/mol, 也就是 PMMAZO 链段的分子量从 2.4×10^3 g/mol 增加到 2.27×10^4 g/mol, 共聚物中 PEO 链段的熔融温度 T_m 从 57 降低到 40.1, 甚至使 PEO 链段不能结晶, 共聚物中 PMMAZO 链段的近晶相向向列相转变温度 T_{S-N} 从 74.6 升高到 94.0, 向列相向各向同性相转变温度 T_{N-I} 从 94.8 升高到 130.8。随着共聚物中液晶链段 PMMAZO 分子量的增加, T_{S-N} 和 T_{N-I} 的值都增大, 表明了 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 中, T_{S-N} 和 T_{N-I} 主要是受液晶段 PMMAZO 分子量的影响。

图 3.10 是 PEO-(PMMAZO)₂ 的各个相转变温度, 即 PEO 链段的熔融温度 T_m , PMMAZO 链段的近晶相(S)向向列相(N)转变温度(T_{S-N}), 以及向列相(N)向各向同性相(I)转变温度(T_{N-I}), 随分子量 M_n 变化的曲线。从图 3.10, 我们可以看到, 当分子量小于 1.45×10^4 g/mol 的时候, 随着分子量的逐渐增大, 共聚物中 PEO 链段的熔融温度 T_m 显著降低, PMMAZO 链段的相转变温度 T_{S-N} 和 T_{N-I} 逐渐升高。当分子量大于 1.45×10^4 g/mol 的时候, 随着分子量的增大, 共聚物中 PEO 链段

的熔融温度也逐渐降低，但降低的幅度不大，而 PMMAZO 链段的相转变温度随分子量的变化曲线也趋于平缓。随着分子量的增加，共聚物中 PEO 链段的 T_m 逐渐降低，PMMAZO 链段的相转变温度 T_{S-N} 和 T_{N-I} 逐渐升高，这一结论与第二章中研究线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 的热力学相转变行为所得到的结论是一致的。

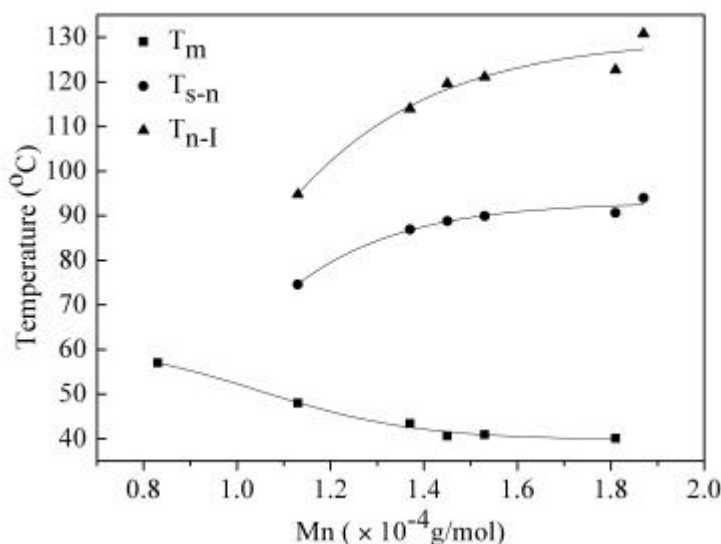


图 3.10 PEO-(PMMAZO)₂ 的 T_m , T_{S-N} 和 T_{N-I} 与分子量的关系曲线

但是，值得注意的是，对于线形共聚物和 AB₂ 型共聚物，在液晶链段长度相当和 PEO 含量相当这两种情况下，PEO 的结晶行为均有显著的不同。分析表 2.1 和表 3.2 的数据，可以看到，当液晶链段长度相当时，为了比较线形共聚物和 AB₂ 型共聚物中 PEO 结晶行为的差异，我们可以分析线形共聚物 PEO-b-PMMAZO(B₂) 和星型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂(S₆)。B₂ 的 M_n 为 1.61×10^4 g/mol，此时 PMMAZO 链段的分子量为 1.1×10^4 g/mol，PEO 的熔融温度为 51.6，相变焓值为 151.4 J/g，结晶度为 73.9%。对于星型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂(S₆)， M_n 为 2.58×10^4 g/mol，PMMAZO 链段单臂分子量约为 1.0×10^4 g/mol，与 B₂ 中的 PMMAZO 链段长度相当，而 PEO 链段的熔融温度为 40.1，相变焓值为 0.5 J/g，结晶度降至 0.2%，已相当于不能结晶。

我们还可以考察两类共聚物中，PEO 的百分含量相当时，PEO 链段的结晶情况。与线形共聚物 B₂ 中 PEO 含量相当的 AB₂ 型共聚物是 S₃，其 M_n 为 1.45×10^4 g/mol，此时，PMMAZO 链段单臂分子量只有 4.6×10^3 g/mol，PEO 的熔融温度为 43.4，相转变热焓值为 65.8 J/g，结晶度降至 32.1%。虽然 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 中，PMMAZO 链段单臂分子量只有线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 中 PMMAZO 链段的一半，但是这已经严重的影响了 PEO 链段的结晶能力。由此

可见，聚合物的结构对 PEO 的结晶行为影响很显著。

表 3.3 AB₂ 型共聚物、线形共聚物和均聚物的分析数据

| 聚合物 | M _n ^a (× 10 ⁻³) | 相转变温度()和相应的热焓值(J/g) |
|-----------------------------|---|--|
| S ₁ ^b | 2.4 | K57.0(112.6)I |
| S ₂ | 4.1 | K48.0(77.5)g64.7S74.6(1.6)N94.8(2.1)I |
| S ₃ | 9.2 | K43.4(65.8)g75.0S86.9(2.4)N114(2.8)I |
| S ₄ | 13.2 | K40.6(5.6)g75.9S88.8(3.2)N119.6(3.9)I |
| S ₅ | 15.1 | K40.9(3.5)g75.3S89.9(3.0)N121.1(3.4)I |
| S ₆ | 20.5 | K40.1(0.5)g74.5S90.6(2.8)N122.7(2.5)I |
| S ₇ | 22.7 | g78.3S94.0(3.1)N130.8(3.9)I |
| B ₁ ^c | 7.2 | K54.2(79.8)g63.4S76.3(0.5)N 99.4(0.3)I |
| B ₂ | 10.0 | K51.6(48.0)g73.2S88.6(1.2)N115.5(1.6)I |
| B ₃ | 14.8 | K48.0(26.6)g75.2S89.1(1.2)N120.0(1.8)I |
| B ₄ | 19.2 | K42.1(8.4) g78.3S93.2(2.0)N125.2(2.3)I |
| P ₁ ^d | 5.1 | g63.2S78.8(2.7)N117.2(2.5)I |
| P ₂ | 6.7 | g69.1S83.7(3.1)N122.8(2.8)I |
| P ₃ | 8.8 | g73.9S87.7(3.5)N127.7(2.9)I |
| P ₄ | 9.8 | g72.5S88.5(3.9)N127.9(3.0)I |
| P ₅ | 12.0 | g76.3S89.4(3.7)N129.3(2.8)I |
| P ₆ | 13.9 | g75.5S90.9(3.6)N130.8(3.3)I |
| P ₇ | 14.2 | g77.7S91.0(4.0)N131.0(3.1)I |
| P ₈ | 17.7 | g77.8S92.3(3.7)N132.1(3.1)I |
| P ₉ | 20.6 | g79.7S93.7(3.4)N133.3(3.1)I |

^a M_n 是液晶链段的分子量；

^b S 代表 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂；

^c B 代表线形共聚物 PEO-b-PMMAZO；

^d P 代表均聚物，数据来源于我们的前期工作^[56]。

上面我们已经分析得出：在 AB₂ 型共聚物中，相转变温度 T_{S-N} 和 T_{N-I} 主要是受液晶链段 PMMAZO 分子量的影响。为进一步考察 AB₂ 型共聚物中 PEO 链段对相转变温度 T_{S-N} 和 T_{N-I} 的影响，我们通过将 AB₂ 型共聚物的 GPC 数据换算成相应液晶链段的分子量，其换算公式如公式(3.4)所示。

$$M_{n3} = (M_{n1} - M_{n2}) \quad (3.4)$$

M_{n1} 是 AB₂ 型共聚物的分子量，M_{n2} 是相对应的 PEO-Br₂ 的分子量，M_{n3} 是相对应的 AB₂ 型共聚物中液晶嵌段的分子量，其换算结果列于表 3.3。为了便于比

较研究，我们将线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 和均聚物 PMMAZO 的数据也列于表 3.3 中，其中均聚物的数据来源于我们的前期工作^[56]。

图 3.11 反映的是 AB₂ 型共聚物、线形共聚物和均聚物中液晶链段的相转变温度 T_{S-N} 和 T_{N-I} 随液晶链段分子量变化的关系。从图 3.11，我们可以得出：当 AB₂ 型共聚物中液晶链段的分子量、线形共聚物中液晶链段的分子量与均聚物(P)的分子量相当时，AB₂ 型共聚物的近晶相向向列相转变的温度 T_{S-N} 、线形共聚物的 T_{S-N} 以及均聚物的 T_{S-N} 相当，而 AB₂ 型共聚物与线形共聚物的向列相向各向同性相转变的温度 T_{N-I} 比相对应的均聚物的 T_{N-I} 要低得多。这说明了无论在 AB₂ 型共聚物中还是在线形共聚物中，PEO 链段对 T_{N-I} 的影响程度都比对 T_{S-N} 的影响程度大得多，这可能是因为在共聚物处于向列相液晶态时，此时的温度较高，共聚物中 PEO 链段与液晶链段的相容性增加，使得液晶链段微区中含有更多的 PEO，对液晶链段形成液晶态的扰动性增加，从而使 T_{N-I} 降低。但是，在 AB₂ 型共聚物与线形共聚物中，当液晶链段的分子量相当时，相转变温度 T_{N-I} 也相当。这说明，在本论文设计的 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 与线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 这两类共聚物中，分子结构对 PMMAZO 链段的相转变温度影响不大。

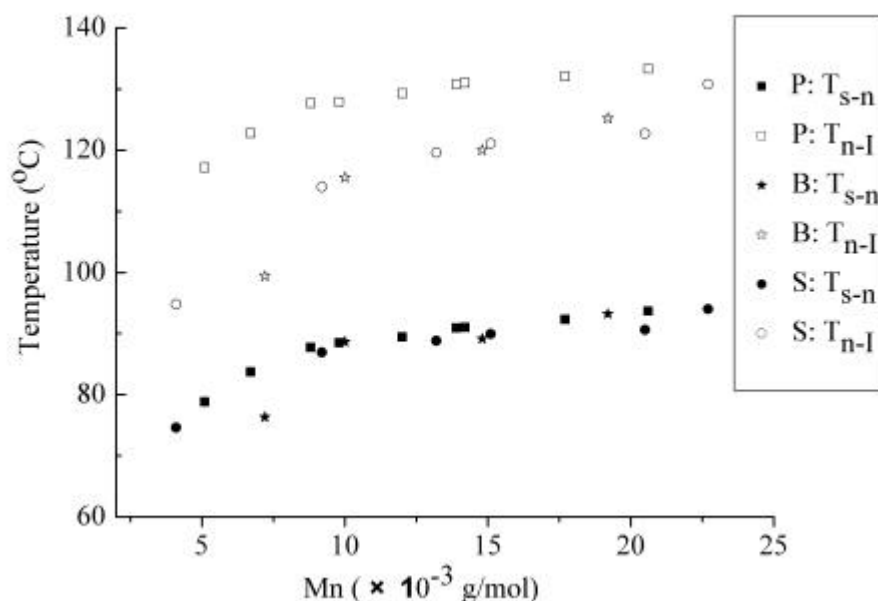


图 3.11 相转变温度与液晶链段分子量的关系图

我们用偏光显微镜 POM 观察了 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的液晶性。测试过程如下：取少量的 AB₂ 型共聚物样品放在盖玻片上，升温，使样品呈现各向同性态后，即温度大于清亮点 T_i ，然后以 5 /min 降低温度，当温度降至 40 时，恒温 30 min。随着温度的降低，可以观察到不同的织构。研究表明，在 PEO 含量较高的时候(PEO 的质量分数大于 56%)，在 POM 下可以观察到 PEO 的球晶

形貌，说明此时主要体现的是 PEO 链段的性质；在 PEO 含量较低的时候(PEO 的质量分数小于 56%)，可以观察到偶氮液晶链段 PMMAZO 的不同相态：向列型和近晶型。这也表明 PEO 与 PMMAZO 是相互影响的。同时也反映了“量变引起质变”这一普遍规律。图 3.12 和图 3.13 是不同分子量 PEO-(PMMAZO)₂ 的偏光图片。

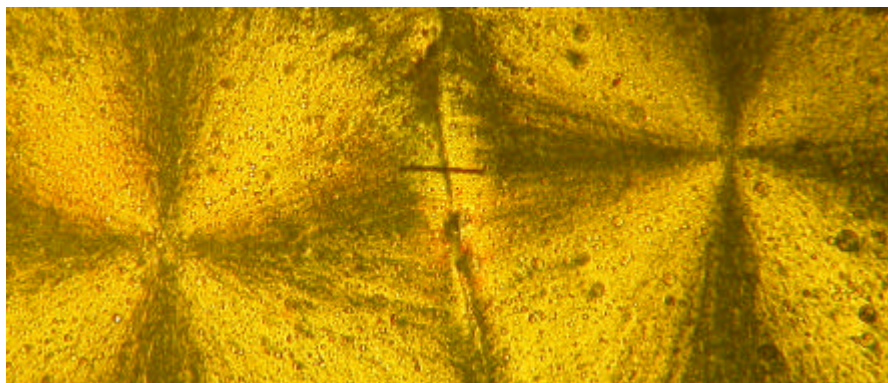


图 3.12 30 下用 POM 观察的 PEO-(PMMAZO)₂ 的球晶形貌
($M_n = 1.04 \times 10^4$ g/mol)，放大倍数 400 倍

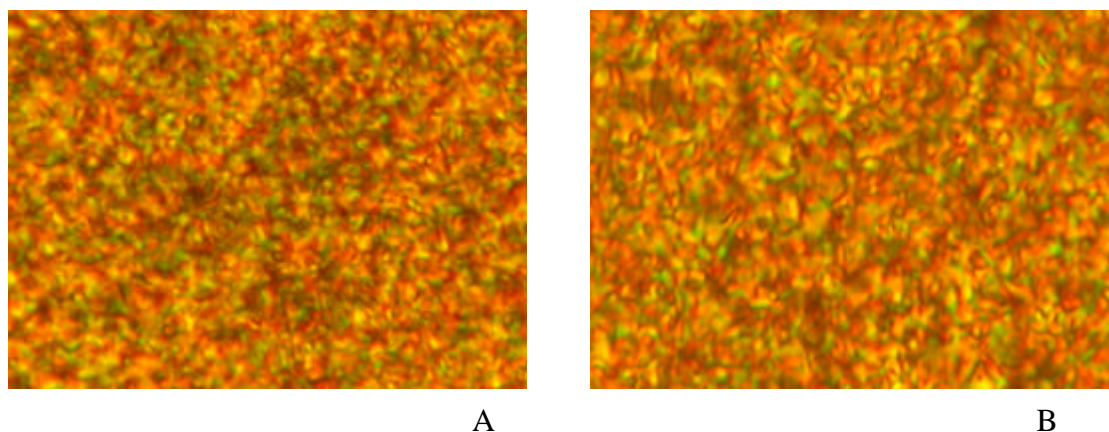


图 3.13 用 POM 观察的 PEO-(PMMAZO)₂ ($M_n = 2.8 \times 10^4$ g/mol) 的织构
(A) 129 ，(B) 89 ，放大倍数 400 倍

3.3.4 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的自组装行为

图 3.14 和图 3.15 是不同分子量的 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 在 THF 与 H₂O 的体积比为 1 : 2 的混合溶剂中自组装成的球形胶束的 AFM 图片。胶束的制样过程与第二章相同，PEO-(PMMAZO)₂ 的浓度为 0.01 mg/mL。用原子力显微镜的数据分析软件分析图 3.14 和图 3.15，可以知道，分子量为 1.85×10^4 g/mol 和 3.0×10^4 g/mol 的 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 在 THF 与 H₂O 的体积比为 1 : 2 的混合溶剂中自组装成的球形胶束的平均粒径分别为 102 nm 和 140 nm。由此可知，随着聚合物分子量的增加，PEO-(PMMAZO)₂ 自组装形成的球形胶束的粒径

增大。这是可以理解的。随着聚合物分子量的增加， AB_2 型共聚物 $PEO-(PMAZO)_2$ 中 $PMAZO$ 链段的长度也增加。而在 THF 与 H_2O 的体积比为 1 : 2 的混合溶液中， $PMAZO$ 链段构成胶束的“核”，“核”变大，因此形成的胶束的粒径也增大。

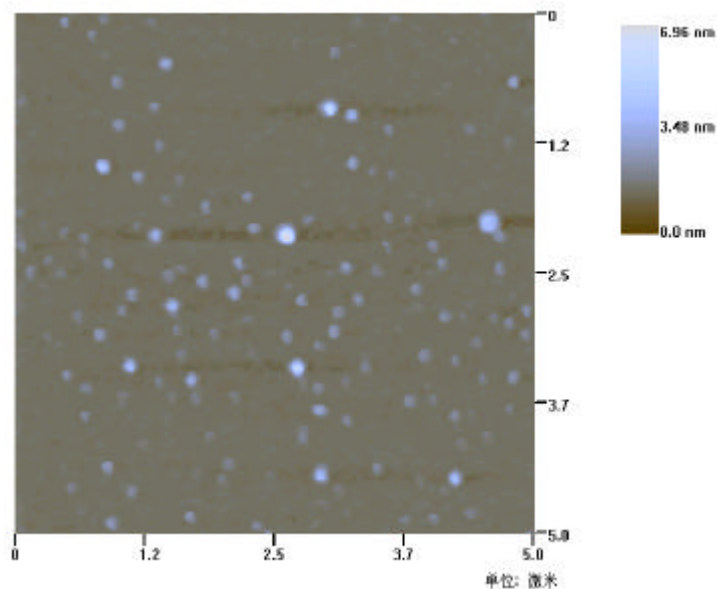


图 3.14 $PEO-(PMAZO)_2$ ($M_{n,NMR} = 1.85 \times 10^4$ g/mol) 自组装的胶束的 AFM 图

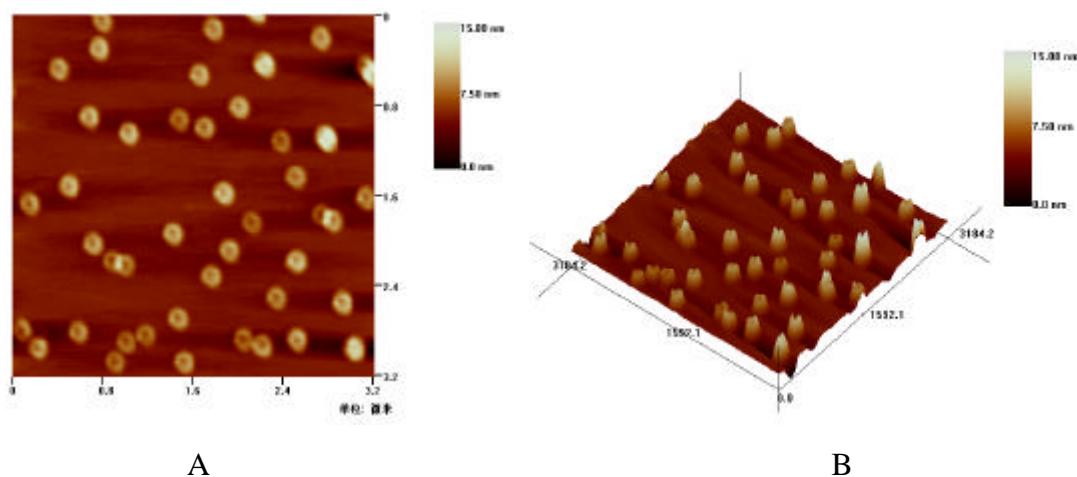


图 3.15 $PEO-(PMAZO)_2$ ($M_{n,NMR} = 3.0 \times 10^4$ g/mol) 自组装的胶束的 AFM 图
(A) 顶视图；(B) 三维图

与相同分子量的线形共聚物 $PEO-b-PMAZO$ 在 THF 与 H_2O 的体积比为 1 : 2 的混合溶液中自组装形成的球形胶束相比， AB_2 型共聚物 $PEO-(PMAZO)_2$ 在 THF 与 H_2O 的体积比为 1 : 2 的混合溶液中自组装形成的球形胶束的粒径更大。这是因为亲水的 PEO 链段形成胶束的壳层，疏水的 $PMAZO$ 链段形成胶束的

“核”。AB₂型的结构以及 PMMAZO 中侧链基团的存在使得 PEO-(PMMAZO)₂ 形成的胶束比较疏松，不能紧密堆积。比较 PEO-b-PMMAZO 与 PEO-(PMMAZO)₂ 形成的胶束的 AFM 三维图(图 2.12 (B)和图 3.15 (B))，可以看到，图 3.15 中的胶束是中央凹陷下去的球，这是由于胶束排列的不紧密性，空气与胶束的界面相互作用，导致胶束的塌陷。

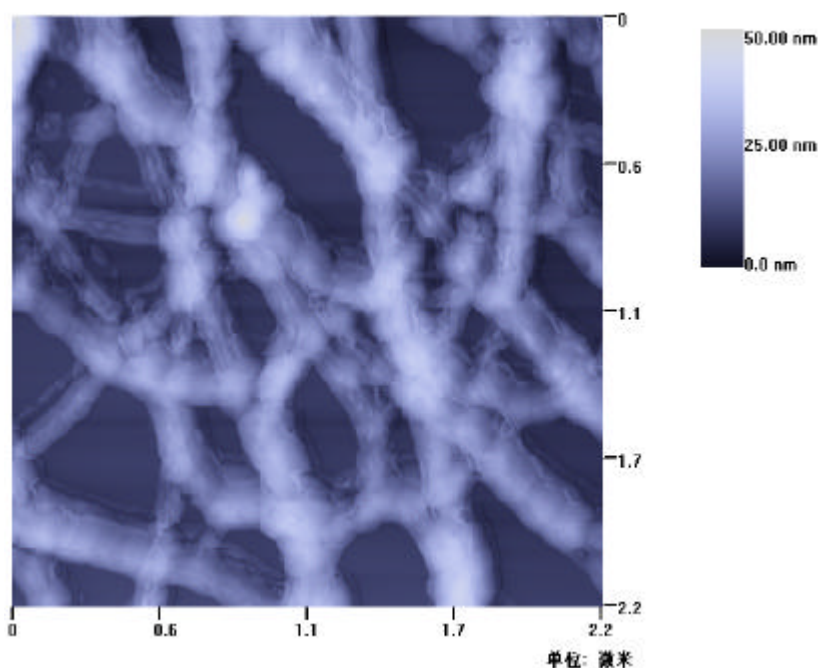


图 3.16 PEO-(PMMAZO)₂ ($M_{n,NMR} = 3.0 \times 10^4$ g/mol)自组装的胶束的 AFM 图

溶液中，嵌段共聚物聚集体的特殊形态由体系自由能决定，而自由能的大小又受制于三种力的平衡：成核链段的伸展度、壳间斥力和界面能。所有影响这三种力之间平衡的因素都会影响聚集体的形态。迄今为止，已发现许多因素可以影响形态，它们包括嵌段共聚物的相对链长、聚合物浓度、溶剂组成和性质、添加剂以及温度等。本论文初步探讨了聚合物浓度对聚集体形态的影响。图 3.16 是 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 的浓度为 0.1 mg/mL 时的 AFM 图。从图中可以看到，胶束逐个排列成球棍形状。这可能是由于胶束之间有相互聚集的倾向。这种现象在纳米颗粒中经常出现。由于纳米粒子的比表面积大，表面能大，因此，粒子易于相互聚集成大颗粒以减小总表面积，从而降低表面能。

3.4 本章小结

1. 用原子转移自由基聚合方法 ATRP 合成了一系列不同分子量的 AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂，并用 GPC，¹H NMR，FT-IR 对其进行了表征。反应动力学研究表明，PEO-(PMMAZO)₂ 的合成是“活性”/可控聚合。对于单体来说，该反应为一级反应。随着转化率的提高，聚合物分子量逐渐增大，分子量分布窄(PDI

小于 1.3)。

2. 用 POM 和 DSC 研究了聚合物的热力学相转变行为和液晶性。实验发现，随着分子量的增加，共聚物中 PEO 链段的熔融温度逐渐降低，而 PMMAZO 链段的相转变温度逐渐升高。相对于线形共聚物 PEO-b-PMMAZO，在 PEO 含量相同的条件下，AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 中 PEO 的熔融温度更低，而偶氮液晶的相转变温度差别不大。说明在 PEO-(PMMAZO)₂ 中，PEO 受限更明显。在 PEO 含量较高(PEO 的质量分数大于 56%)的时候，在 POM 下可以观察到 PEO 的球晶形貌；在 PEO 含量较低(PEO 的质量分数小于 56%)的时候，可以观察到偶氮液晶链段 PMMAZO 的不同相态：向列型和近晶型。

3. 用原子力显微镜 AFM 研究了聚合物在选择性溶剂中的自组装行为。研究发现，随着分子量的增加，聚合物在选择性溶剂中自组装形成的胶束粒径增大。当分子量相同时，与线形共聚物 PEO-b-PMMAZO 在选择性溶剂中自组装形成的胶束相比，AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 在选择性溶剂中自组装形成的胶束粒径更大。说明，由于 AB₂ 型独特的结构以及 PMMAZO 中侧链基团的存在，相对于线形共聚物 PEO-b-PMMAZO，AB₂ 型共聚物 PEO-(PMMAZO)₂ 在选择性溶剂中自组装形成的胶束堆积得更疏松。

参考文献

- [1] Hong K., Uhrig D., Mays J.W. Living anionic polymerization [J]. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1999, 4(6): 531-538.
- [2] Moschogianni P., Pispas S., Hadjichristidis N. Multifunctional ATRP initiators: Synthesis of four-arm star homopolymers of methyl methacrylate and graft copolymers of polystyrene and poly(*t*-butyl methacrylate) [J]. *J. Polym. Sci. (Part A): Polym. Chem.*, 2001, 39(5): 650-655.
- [3] Hirao A., Kawasaki K., Higashihara T. Precise synthesis of asymmetric star-shaped polymers by coupling reactions of new specially designed polymer anions with chain-end-functionalized polystyrenes with benzyl bromide moieties[J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2004, 5(8): 469-477.
- [4] Hadjichristidis N. Synthesis of miktoarm star (\mathbf{H} -star) polymers [J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37(7): 857-871.
- [5] Guan Z.B. Control of polymer topology through late-transition-metal catalysis [J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2003, 41(22): 3680-3692.
- [6] Tsitsilianis C., Alexandridis P., Lindman B. Lyotropic liquid crystalline structures formed by amphiphilic heteroarm star copolymers [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(17): 5979-5983.
- [7] Fukui H., Sawamoto M., Higashimura T. Multifunctional coupling agents for living cationic polymerization.3.Synthesis of tri- and tetra-armed poly(vinyl ethers) with tri- and tetrafunctional silyl enol ethers [J]. *Macromolecules*, 1994, 27(6): 1297-1302.
- [8] Kanaoka S., Sawamoto M., Higashimura T. Star-shaped polymers by living cationic polymerization. 2. Synthesis of amphiphilic star-shaped block polymers of vinyl ethers with hydroxyl groups [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(21): 5741-5745.
- [9] Gilliom L.R., Grubbs R.H. Titanacyclobutanes derived from strained, cyclic olefins: the living polymerization of norbornene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108 (4): 733-742.
- [10] Bazan G.C., Schrock R.R. Synthesis of star block copolymers by controlled ring-opening metathesis polymerization [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(4): 817 - 823.
- [11] Otsu T., Yoshida M. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters [J]. *Makromol Chem Rapid Commun.*, 1982, 3(2): 127-132.
- [12] Yang X.M., Qiu K.Y. Block copolymerization of vinyl monomers with macroiniferter [J]. *J. Macromol Sci: Pure Appl Chem.* 1997, A34(6): 991-1001.
- [13] Beil J.B., Zimmerman S.C., Synthesis of Nanosized "Cored" Star Polymers [J].

- Macromolecules, 2004, 37(3): 778-787.
- [14] Narumi A., Satoh T., Kaga H., Kakuchi T. Glycoconjugated Polymer. 3. Synthesis and Amphiphilic Property of Core- Glycoconjugated Star-Shaped Polystyrene [J]. Macromolecules, 2002, 35(3): 699-705.
- [15] Mayadunne R.T.A., Jeffery J., Moad G., Rizzardo E. Living Free Radical Polymerization with Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer: Approaches to Star Polymers [J]. Macromolecules, 2003, 36(5): 1505-1513.
- [16] Chong Y.K., Le T.P.T., Thang S.H. A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process [J]. Macromolecules, 1999, 32(6): 2071-2074.
- [17] Kasko A.M., Heintz A.M., Pugh C. The Effect of Molecular Architecture on the Thermotropic Behavior of Poly[11-(4'-cyanophenyl-4"-phenoxy)undecyl acrylate] and Its Relation to Polydispersity [J]. Macromolecules, 1998, 31(2): 256-271.
- [18] Nakagawa Y., Gaynor S.G., Matyjaszewski K. The synthesis of end functional polymers by 'living' radical polymerization [J]. Polym. Prepr., 1996, 37(1): 577-578.
- [19] 曹亚, 李惠林, 徐僖. 羧甲基纤维素系列高分子表面活性剂超声合成的研究[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18 (6): 985-989.
- [20] 曹亚, 李惠林, 徐僖. 羧甲基纤维素系列高分子表面活性剂的嵌段结构对其形态和性能的影响[J]. 高分子学报, 2001, (1) : 3-7.
- [21] 徐坚. AM/ AEO_nA/ NaMAA 三元共聚物的结构、水溶液表面活性及流变性能[J]. 油田化学, 1998, 15(1): 58-63.
- [22] Chen G.Q., Wu Z.Q., Wu J.R., Li Z.C., Li F.M. Synthesis of alternating copolymers of N-substituted maleimides with styrene via atom transfer radical polymerization [J]. Macromolecules, 2000, 33(2): 232-234.
- [23] Zhu M.Q., Wei L.H., Du F.S., Li Z.C., Li F.M., Li M., Jiang L. A unique synthesis of a well-defined block copolymer having alternating segments constituted by maleic anhydride and styrene and the self-assembly aggregating behavior thereof [J]. Chem. Commun., 2001, 1(4): 365-366.
- [24] Pitsikalis M., Siakali-Kioulafa E., Hadjichristidis N. Block copolymers of styrene and stearyl methacrylate. Synthesis and micellization properties in selective solvents [J]. Macromolecules, 2000, 33(15): 5460-5469.
- [25] Rong L.X., Wei L.H., Dong B.Z., Hong X.G., Li F.M., Li Z.C. Self-assembly behaviour of amphiphilic diblock copolymer in selective solvents studied by synchrotron small-angle x-ray scattering [J]. Chinese Phys., 2003, 12 (7): 771-777.
- [26] 曹亚, 李惠林, 左渠, 牛爱珍. 羧甲基纤维素—十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯共聚物

- 表面活性剂在水溶液中的胶束形态[J]. 高分子学报, 2000, (3): 345-349.
- [27] 王锦成, 李光, 江建明. 高分子液晶的应用[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2001, 27(4): 114-118.
- [28] Ringsdorf H., Schmidt H.W., Baur G., Kidfer R. Phase behavior of Dye containing liquid crystalline copolymers and their mixtures with low molecular weight liquid crystals [J]. Polym. Prepr., 1983, 24(2): 306-307.
- [29] Ringsdorf H., Schmidt H.W. Electro-optical effects of azo dye containing liquid crystalline copolymers [J]. Makromol. Chem. Phys., 1984, 185(7): 1327-1334.
- [30] Bienheide R., Wendorff J.H. Optische und elektro-optische schaltprozesse in polymeren F1 U ssigkristallen [J]. Makromol. Chem., 1990, 183(2):167-195.
- [31] Singer K.D., Kuzyk M.G., Holland W.R., Sohn J.E., Lalama S.J., Comizzoli R.B., Katz H.E., Schilling M.L. Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films [J]. Appl. Phys. Lett., 1988, 53(19): 1800-1802.
- [32] Ikeda T., Horiuchi S., Karanjit D.B., Kurihara S., Tazuke S. Photochemically induced isothermal phase transition in polymer liquid crystals with mesogenic phenyl benzoate side chains.2.photochemically induced isothermal phase transition behaviors [J]. Macromolecules, 1990, 23(1): 42-48.
- [33] Hayashi T., Kawakami H., Doke Y., Tsuchida A., Onogi Y., Yamamoto M. Photo-induced phase transition of side chain liquid crystalline copolymers with photochromic group [J]. Eur. Polym. J., 1995, 31(1):23-28.
- [34] Li M., Zhou E.L., Xu J.P., Yang C.C., Tang X.Y. Synthesis and characterization of polyacrylates containing charge transfer groups [J]. Polym. Bull., 1995, 35(1-2): 65-72.
- [35] Haitjema H.J., Buruma R., Alberda Van Ekenstein G.O.R., Tan Y.Y., Challa G. New Photoresponsive (meth)acrylate (co)polymers containing azobenzene pendant sidegroups with carboxylic and dimethylamino substituents- II .Synthesis and characterization of polymers and copolymers [J]. Eur. Polym. J., 1996, 32(12), 1447-1455.
- [36] Brandrup J., Immergut E.H. Polymer handbook [M]. New York: Wiley&Sons, 1989: 108.
- [37] Strohriegel P. Esterification and amidation of polymeric acyl chlorides. A new route to polymethacrylates and polymethacrylamides with a variety of different side groups [J]. Makromol. Chem., 1993, 194(2): 363-387.
- [38] Paleos C.M., Margomenou-Leonidopoulou G., Filippakis S.E., Malliaris A., Photis Dais. Thermotropic liquid crystalline polymers. II Further examples on their synthesis by the interaction of poly(acryloylchloride) with mesogenic compounds [J]. J. Polym. Sci., 1982, 20(8): 2267-2275.

- [39] Kricheldorf, H.R., Neyken O., Lattermann G. Handbook of polymer synthesis [M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1992: 9223.
- [40] Bernd R., Helmut R. Combined liquid crystalline polymers: Mesogens in the main chain and as side groups [J]. Makromol. Chem. Rapid Commun., 1985, 6(4): 291-299.
- [41] Canessa G.S., Aguilera C., Serrano J.L., Oriol L. Side-chain liquid-crystalline polyesters derived from diethylmalonate and/or 1,3-Propanediol [J]. J. Polym. Sci., Part A: Polym.Chem., 1996, 34(8): 1465-1473.
- [42] Bohme A., Novotna E., Kresse H. Liquid-crystalline side group polyesters with definite lengths of flexible spacers in the main chain [J]. Makromol. Chem., 1993, 194(12): 3341-3348.
- [43] Hvilsted S., Andruzzi F., Kulinna C., Siesler H.W., Ramanujam P.S. Novel side-chain liquid crystalline polyester architecture for reversible optical storage [J]. Macromolecules, 1995, 28(7): 2172-2183.
- [44] Katayama Y., Kato T., Ohyanagi M., Naruse H., Ikeda K. Sekine Y. Syntheses of poly[(3-alkoxycarbonylpropyl)methylsiloxane]s and{[3-(2-hydroxy carbonyl)propyl]methyl siloxane} [J]. Makromol. Chem. Rapid Commun., 1986, 7(3): 153-157.
- [45] D'Haese F., Goethals E.J., Tezuka Y., Imai K. Synthesis and reactions of macromolecular polybentrahydrofuran azoinitiators [J]. Makromol. Chem. Rapid Commun., 1986, 7(3): 165-170.
- [46] Sekimiya S., Kobayashi E., Nemoto N., Ueno Y. Ikeda K., Takamiya N. Liquid crystalline side-chain polysiloxanes containing mesogenic groups attached by esterification [J]. Polym. Bull., 1991, 27(1): 37-40.
- [47] 罗朝晖, 卓仁禧, 张先亮, 偶氮苯和氧化偶氮苯液晶基元侧链聚硅氧烷液晶的合成和性能研究[J]. 高等学校化学学报, 1993, 14 (7): 1028-1032.
- [48] Abe J., Hasegawa M., Matsushima H., Shirai Y., Nemoto N., Nagase Y., Takamiya N. Behavior of the electric field induced dipolar alignment of mesogenic chromophores in side-chain liquid crystalline polysiloxane by second harmonic generation [J]. Macromolecules, 1995, 28(8): 2938-2943.
- [49] Imrie C.T., Karasz F.E., Attard G.S. Side-Chain Liquid-crystalline copolymers. 2. polystyrene-based side-chain polymers containing nitroazobenzene [J]. Macromolecules, 1994, 27(6): 1578-1581.
- [50] Mcculloch, I.A., Bailey, R.T., Synthesis and characterization of liquid crystalline polymers for nonlinear optical applications [J]. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1991, 200: 157-165.
- [51] Vanermen G., Samyn C. Synthesis of frequency doubling polymeric materials. 2 second-order nonlinear optical properties of poled chromophore-functionalized polystyrenes

- [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 1992, 193(12): 3057-3061.
- [52] Tanaka M., Nakaya T. Liquid crystalline polyurethanes, 4 polyurethanes containing an azobenzene group in the side chain [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 1988, 189(4): 771-776.
- [53] Mihara T., Koide N. The influence of hydrogen bonding on the mesomorphic properties of side chain type liquid crystalline polyurethanes with rigid moieties in the polymer backbone [J]. *Polym. J.*, 1997, 29(2): 138-141.
- [54] Mihara T., Koide N. The influence of hydrogen bonding on the mesomorphic properties of side chain type liquid crystalline polyurethanes with rigid moieties in the polymer backbone [J]. *Polym. J.*, 1997, 29(2):138-141.
- [55] Stewart D., Imrie C.T. Synthesis and characterization of spin-labelled and spin-probed side-chain liquid crystal polymers [J]. *Polymer*, 1996, 37(15): 3419-3425.
- [56] 贺小华. 液晶高聚物的设计合成及相行为的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2002:
- [57] Tsitsilianis C., Papanagopoulos D., Lutz P. Amphiphilic heteroarm star copolymers of polystyrene and poly(ethylene oxide) [J]. *Polymer*, 1995, 36(19): 3745-3752.
- [58] Zhang L.F., Eisenberg A. Multiple morphologies of "crew-cut" aggregates of polystyrene-b-poly(acrylic acid) block copolymers [J]. *Science*, 1995, 268(5218): 1728-1731.
- [59] Jenekhe S.A., Chen X.L. Self-assembled aggregates of rod-coil block copolymers and their solubilization and encapsulation of fullerenes [J]. *Science*, 1998, 279(5358): 1903-1907.
- [60] Zhang G., Niu A., Peng S., Jiang M., Tu Y., Li M., Wu C. Formation of novel polymeric nanoparticles [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34(3): 249-256.
- [61] Weiss R.A., Ober C.K. *Liquid-crystalline polymer* [M]. Washington DC: ACS, 1990:
- [62] Bates F.S. Polymer-polymer phase behavior science [J]. *Science*, 1991, 251(4996): 898-905.
- [63] Adams J., Gronski W. LC side chain AB block copolymers with an amorphous A-block and a liquid-crystalline B-block [J]. *Makromol Chem. Rapid Commun*, 1989, 10: 553-557.
- [64] Gallot B. Comb-like and block liquid crystalline polymers for biological applications [J]. *Prog. Polym. Sci*, 1996, 21(6): 1035-1088.
- [65] Aggarwal S.L. Structure and properties of block polymers and multiphase polymer systems: an overview of present status and future potential [J]. *Polymer*, 1976, 17(11): 938-956.
- [66] David B.A., David J.K., Edward L.T., Lewis J.F. Effect of arm number and arm molecular weight on the solid-state morphology of poly(styrene-isoprene) star block copolymers [J]. *Macromolecules*, 1986, 19(1): 215-224.
- [67] Angot S., Taton D., Gnanou Y. Amphiphilic stars and dendrimer-like architectures based on poly(ethylene oxide) and polystyrene [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(15): 5418-5426.
- [68] Li Y.G., Shi P.J., Pan C.Y. Synthesis, characterization, and thermal behavior of Hshaped

- copolymers prepared by atom transfer radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(14): 5190-5195.
- [69] 李前荣, 顾承志, 尹浩, 张毅. 用 DCC/DMAP 合成 N-苄氧羰基氨基酸薄荷酯[J]. *有机化学*, 2006, 25(11): 1416-1419.
- [70] Alfred H., Vazken A. Direct room temperature esterification of carboxylic acids [J]. *Tetrahedron Lett.*, 1978, 19(46): 4475-4478.
- [71] Matyjaszewski K., Coca S., Gaynor S.G., Wei M., Woodworth B.E. Controlled radical polymerization in the presence of oxygen [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(17):5967-5969.
- [72] Haddleton D.M., Crossman M.C., Dana B.H., Duncalf D.J., Heming A.M., Kukulj D. Shooter A.J. Atom transfer polymerization of methyl methacrylate mediated by alkylpyridylmethanimine type ligands, copper(I) bromide, and alkyl halides in hydrocarbon solution [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(7): 2110-2119.

总结与展望

本论文设计并合成了含聚氧乙烯(PEO)和偶氮液晶的线形嵌段共聚物 PEO-b-PMMAZO 和 AB₂ 型杂臂星形共聚物 PEO-(PMMAZO)₂。初步研究了这两种共聚物的热转变相行为、液晶性和自组装行为，并作了相应的比较。具体来说，开展了以下两个方面的工作：

1. 以合成的 PEO-Br 为大分子引发剂，通过原子转移自由基聚合方法(ATRP)，引发单体 6-(4'-甲氧基-4-氧基偶氮苯)-甲基丙烯酸己酯(MMAZO)在氯苯溶剂中进行聚合，成功地合成了线形偶氮液晶共聚物 PEO-b-PMMAZO，用 NMR，FT-IR 和 GPC 对其进行了表征。

用 DSC 和 POM 研究了 PEO-b-PMMAZO 的热转变相行为和液晶性。结果表明，随着共聚物分子量的增加，共聚物中 PEO 链段的熔融温度(T_m)逐渐降低，PMMAZO 链段的近晶相向向列相转变温度(T_{S-N})和向列相向各相同性相转变温度(T_{N-I})逐渐升高。用 AFM 初步研究了 PEO-b-PMMAZO 在选择性溶剂中的自组装行为。实验发现，PEO-b-PMMAZO 在选择性溶剂中自组装形成的胶束的粒径随着分子量的增加而增大。

2. 以合成的 PEO-Br₂ 为大分子引发剂，通过 ATRP 方法引发单体 MMAZO 在氯苯溶剂中进行聚合，成功地合成了 AB₂ 型偶氮液晶共聚物 PEO-(PMMAZO)₂，用 NMR，FT-IR 和 GPC 对其进行了表征。反应动力学研究表明，PEO-(PMMAZO)₂ 的合成对于单体来说是一级反应，具有“活性”/可控聚合的特征。随着转化率的提高，聚合物分子量逐渐增大，分子量分布都比较窄(PDI 小于 1.3)。

用 DSC 和 POM 研究了 PEO-(PMMAZO)₂ 的热转变相行为和液晶性。结果表明，在 PEO 含量较高(PEO 的质量分数大于 56%)的时候，在 POM 下可以观察到 PEO 的球晶形貌；在 PEO 含量较低(PEO 的质量分数小于 56%)的时候，可以观察到偶氮液晶链段 PMMAZO 的不同相态：向列型和近晶型。随着聚合物分子量的增加，PEO-(PMMAZO)₂ 中 PEO 链段的 T_m 逐渐降低，PMMAZO 链段的 T_{S-N} 和 T_{N-I} 逐渐升高。与线形共聚物相比，在 PEO 含量相当条件下， T_m 更低，而液晶链段的相转变温度差别不大。说明与线形共聚物相比，AB₂ 型共聚物中 PEO 链段受限更显著。

用 AFM 研究了 PEO-(PMMAZO)₂ 在选择性溶剂中的自组装行为。实验发现，PEO-(PMMAZO)₂ 在选择性溶剂中自组装形成的胶束的粒径也随着分子量的增加而增大；当聚合物的浓度增大到一定程度时，胶束聚集成球棍形

状。与线形共聚物形成的胶束相比，当分子量相当时，由于 AB_2 型的结构和侧链基团的存在， $PEO-(PMMAZO)_2$ 形成的胶束粒径更大。

但在实验研究过程中，限于实验条件，部分研究工作有待于进一步完善。

1. 对于共聚物在选择性溶剂中的自组装行为，没有进行系统研究。例如：没有研究共聚物在不同溶剂中的自组装行为。

2. 共聚物中的 PMMAZO 链段含有偶氮基团，具有光响应，在论文中没有研究光照对胶束稳定性的影响。

致 谢

在毕业之际，首先要感谢我的指导老师王霞瑜教授！本论文从选题、论文设计、实验过程到论文撰写都得到了王老师的悉心指导。老师渊博的知识、严谨的治学态度、谦和的处世态度、诲人不倦的高尚品格以及乐观向上的精神，深深地影响了我，使我受益匪浅。正是王老师的谆谆教诲，使我不但体会到了做科研的乐趣，而且学会了很多做人的道理。在此，谨向我的导师致以深深的敬意和衷心的感谢！

特别感谢张海良教授对我的指导与帮助 通过参与张老师课题组的小组会议，我不仅解决了实验中遇到的问题，同时也感受到了与老师、同学一起讨论问题的浓烈学术氛围。在此，向张老师表示最诚挚的谢意！

同时，衷心感谢高分子科学与工程系的刘朋生教授、蔡远利教授、黎华明教授、谭松庭教授、戴文利教授、徐州益副教授、刘竞超副教授、张雪飞老师、王行柱老师、高勇老师、钟冠群老师等的耐心指导！感谢分析测试中心杨利文老师、刘敏娜老师、夏殊老师、翁超老师等在测试方面给我的帮助！

感谢陈建芳博士、刘煜博士、贺江平博士、万梅秀、贺齐群、刘婵娟、邵志美、谢鹤楼、倪彬、段谆谆、傅金燕等在我实验中给予的大力支持与合作！

最后，感谢我的父母多年来为支持我的学业而付出的辛勤劳动！是他们使我能够安心地学习，顺利地完成学业！

廖 小 娟

2007 年 5 月

附录 A 攻读硕士学位期间发表论文情况

- [1] Xiaojuan Liao, Hailiang Zhang, Jianfang Chen, Xiayu Wang, Preparation and properties of azobenzene-containing amphiphilic miktoarm star polymers [J]. Polym. Bull. 2007, 58(5-6): 819-828.
- [2] Jianfang Chen, Hailiang Zhang, Xingzhu Wang, Xiaojuan Liao, Xiayu Wang, Study on synthesis of star-shaped poly(ethylene oxide) by atom transfer radical polymerization [J]. J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., 2006, 43(2): 269-277.
- [3] Jianfang Chen, Xingzhu Wang, Xiaojuan Liao, Hailiang Zhang, Xiayu Wang, Qifeng Zhou, Synthesis and characterization of novel mesogen-jacketed liquid crystalline miktoarm star rod-coil block copolymer [J]. Macromol. Rapid Commun., 2006, 27: 51-56.
- [4] 陈建芳, 廖小娟, 刘敏娜, 王霞瑜, 星型 PS/PMMA 的合成与表征 [J]. 湘潭大学自然科学学报, 2006, (2): 61-65.