

中图分类号: TQ028

单位代码: 10425

学 号: Z16090707



中國石油大學

# 工程硕士学位论文

China University of Petroleum  
Degree Thesis of Engineering Master

基于聚合诱导自组装方法制备复杂形貌聚合物纳米材料  
Preparation of polymer nanomaterials with complex morphology  
based on polymerization induced self-assembly

工程领域: 材料工程

研究方向: 材料失效与表面改性

作者姓名: 李顺顺

校内导师: 张 军 教授

二〇一九年五月

# **Preparation of polymer nanomaterials with complex morphology based on polymerization induced self-assembly**

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

**Candidate: Li Shunshun**

**Supervisor: Prof. Zhang Jun**

School of Materials Science and Engineering  
China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：李恒恒

日期：2019年5月29日

## 学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：李恒恒

日期：2019年5月29日

指导教师签名：张军

日期：2019年5月29日

## 摘 要

聚合物纳米材料具有结构新颖、形貌多样、性能优异和生物相容性好等特点，因此在药物控释、生物成像、仿生模拟、纳米催化等诸多领域发挥着相当重要的作用。聚合诱导自组装方法作为一种新兴的简单高效制备聚合物纳米材料的方法，在过去的十年时间里一直被科研工作者们广泛关注。相较于传统溶液组装低至 1 mg/mL 的制备浓度，聚合诱导自组装方法创造性地将制备量提高到了 500 mg/mL；同时，解决了非均相聚合对多形貌聚集体制备困难的问题。自聚合诱导自组装方法被报道以来，已经成功制备得到了包括球形、线形、蠕虫状、囊泡和复合囊泡等结构在内的多种自组装结构。然而，就目前对于聚合诱导自组装方法的研究而言，聚合物组装体形貌调控机制研究不够透彻，形貌演变规律尚不明确，同时，缺乏对于聚合诱导自组装方法在应用方面的探索。

本文研究发现，嵌段共聚物的超高分子量和亲疏水链段的高度不对称性是制备复杂形貌的聚合物纳米材料的决定性因素。为了制备得到多形貌聚合物纳米材料，研究聚合时间和投料比对组装体形貌的影响，总结形貌调控及演变规律，进而对比在相同嵌段共聚物结构下，传统的溶液自组装和聚合诱导自组装在多形貌聚合物纳米材料的区别。最后，引入功能性大分子链转移剂，一步制备具有刺激响应性和自交联性质的聚合物纳米微球。

在探索聚合诱导自组装形貌影响因素部分，首先利用 RAFT 聚合的方法，制备得到了不同聚合度的大分子链转移剂 PAA，通过核磁共振波谱仪和凝胶渗透色谱分别对其进行结构和分子量的表征；然后以苯乙烯为单体，在甲醇中通过聚合诱导自组装方法制备 PAA-*b*-PS 聚合物纳米材料，利用纳米激光粒度仪和透射电子显微镜研究聚合时间和 PAA 链段长度对组装体形貌的影响。研究发现，随着聚合时间的延长，聚集体形貌发生球形-蠕虫-囊泡-复合囊泡的转变；同时，在相同单体与链转移剂投料比下，组装体的形貌随着 PAA 链长的增大，发生由复杂复合囊泡-简单复合囊泡-单分散囊泡的变化，说明嵌段聚合物的高分子量和高度不对称性是制备复杂形貌聚合物纳米材料的关键因素。

以 P4VP-*b*-PS 体系验证组装体形貌调控规律的普遍适用性。首先，制备 P4VP 大分子链转移剂，然后选用甲醇为分散剂、苯乙烯为单体通过聚合诱导自组装方法制备聚合物纳米材料，研究组装体形貌和颗粒尺寸随聚合时间发生的变化。随着聚合时间的延长和单体比例的增大，形貌都发生了球形-囊泡-复杂结构复合囊泡的转变，说明嵌段聚合物

超高分子量和高度不对称性确实是影响形貌复杂程度的关键因素。然后将制备得到的嵌段聚合物通过传统的溶液自组装,同样制备得到了 P4VP-*b*-PS 的聚合物纳米材料,当 PS 链段聚合度分别为 341、663、1112 和 1834 时,我们分别制备得到了球形、囊泡、哑铃状囊泡和管状结构,管状结构的制备是在聚合物纳米材料的制备领域具有重要意义。随后我们继续增大 PS 链段聚合度到 2681 和 3469,分别制备得到了疏松的管状笼结构和紧致的管状笼结构,当 PS 链段聚合度增大到 4703 时制备得到了针垫管状组装体。通过对比分析发现,在相同嵌段共聚物结构下,溶液自组装能制备得到更加复杂形貌的组装体。

最后,探索了聚合诱导自组装方法的应用。通过引入硼酸基团,利用其可以和富电子化合物、含邻二羟基化合物结合的特点,制备得到了可以检测羟基喹啉和茜素红的聚合物纳米材料;通过引入含硅氧烷基团的大分子链转移剂,制备得到了硅氧烷修饰的聚合物纳米材料,并表现出出色的自交联性,有望在柱色谱填充材料方面发挥出重要的作用。

**关键词:** 嵌段共聚物, 聚合诱导自组装, 管状材料, 纳米材料, 功能化

# **Preparation of polymer nanomaterials with complex morphology based on polymerization induced self-assembly**

Li Shunshun (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

## **Abstract**

Polymer nanomaterials are characterized by novel structure, diverse morphology, excellent performance and good biocompatibility. Therefore, they play an important role in many fields such as drug controlled release, biological imaging, bionic simulation and nano-catalysis. As a new and efficient method to prepare polymer nanomaterials, polymerization induced self-assembly has been widely concerned by researchers in the past ten years. Compared with the preparation concentration as low as 1 mg/mL in traditional solution assembly, the polymerization induced self-assembly method creatively increased the preparation concentration to 500 mg/mL. At the same time, the problem of heterogeneous polymerization for the preparation of polymorphic aggregates is solved. Since the polymerization induced self-assembly method was reported, a variety of self-assembly structures including spherical, linear, wormlike, vesicular and composite vesicles have been successfully prepared. However, as far as the research on polymerization induced self-assembly method is concerned, the research on the regulation mechanism of polymer assembly morphology is not thorough enough, the morphological evolution law is not clear, and there is a lack of exploration on the application of polymerization induced self-assembly method.

It is found that the high molecular weight of block copolymers and the high asymmetry of hydrophilic and hydrophobic chain segments are the decisive factors for the preparation of polymer nanomaterials with complex morphology. In order to prepare multi-morphological polymer nanomaterials, the effects of polymerization time and feeding ratio on the assembly morphology were studied, the regulation and evolution of morphology were summarized, and the differences between conventional solution self-assembly and polymerization induced self-assembly of multi-morphological polymer nanomaterials under the same block copolymer structure were compared. Finally, functional macromolecular chain transfer agents were

introduced to prepare polymer nanoparticles with stimulus-responsive and self-crosslinking properties in one step.

In order to explore the factors influencing the polymerization induced self-assembly morphology, RAFT polymerization was used to prepare PAA macromolecular chain transfer agent with different degree of polymerization. The structure and molecular weight of PAA were characterized by NMR spectrometer and gel permeation chromatography respectively. Then, PAA-*b*-PS polymer nanomaterials were prepared by polymerization induced self-assembly in methanol with styrene as monomer, and the effects of polymerization time and PAA chain length on the assembly morphology were studied by dynamic light scattering and transmission electron microscope. It was found that the morphology of the aggregates changed from spherical-worm-vesicle-complex vesicle with the extension of polymerization time. At the same time, with the same monomer and chain transfer agent feeding ratio, the morphology of the assembly increased with the PAA chain length, and large complex structure complex vesicles-simple complex vesicles-monodisperse vesicles occur, indicating that the high molecular weight and high asymmetry of block polymers were the key factors for the preparation of complex morphology polymer nanomaterials.

The P4VP-*b*-PS system was used to prove the applicability of the rule. Firstly, RAFT polymerization was used to prepare macromolecular chain transfer P4VP, and its structure and molecular weight were characterized by NMR and GPC. Similarly, in the methanol with styrene as monomer through polymerization induced self-assembly method for the preparation of polymer nano materials were studied with transmission electron microscopy and monomer polymerization time and the feeding of chain transfer agent ratio on the morphology. With the increasing of polymerization time and the proportion of monomers, morphology of the aggregates changed from spherical-vesicles-composite vesicles, indicating that the ultrahigh molecular weight and the high asymmetry of block polymers were the main factors which affecting the morphology. During the preparation of the P4VP-*b*-PS polymer nanomaterials through traditional solutions self-assembly , when PS segment degree of polymerization, respectively 341, 663, 1112 and 1834, spherical, vesicle, dumbbell vesicles and tubular structure were preparation respectively, and the preparation of tubular structure in the

preparation of polymer nanomaterials field is of great significance. Subsequently, we continued to increase the degree of polymerization of PS chain segment to 2681 and 3469, and prepared loose tubular cage structure and compact tubular cage structure, respectively. When the degree of polymerization of PS chain segment increased to 4703, pincushion of tubules was prepared. Through comparative analysis, it was found that under the same block copolymer structure, solution self-assembly can be used to prepare assemblies with more complex morphologies.

Finally, the application of polymerization induced self-assembly was explored. By introducing boronic acid groups and combining them with electron-rich compounds and o-dihydroxyl compounds, polymer nanomaterials that could detect hydroxyquinoline and alizarin red were prepared. Siloxane modified polymer nanomaterials were prepared by introducing macromolecular chain transfer agents containing siloxane groups, and showed excellent self-crosslinking property, which is expected to play an important role in column chromatography filler materials.

**Key words:** Block Copolymer, Polymerization Induced Self-assembly, Tubular Material, Nano Material, Functionality



# 目 录

第一章 绪论	1
1.1 选题背景及研究意义	1
1.2 聚合物纳米材料	2
1.2.1 聚合物纳米材料概述	2
1.2.2 乳液聚合制备聚合物纳米材料	3
1.2.3 沉淀聚合制备聚合物材料	5
1.2.4 大分子自组装制备聚合物纳米材料	7
1.3 聚合诱导自组装	9
1.3.1 聚合诱导自组装概述	9
1.3.2 有机相聚合诱导自组装	10
1.3.3 水相乳液聚合及分散聚合诱导自组装	12
1.3.4 聚合诱导自组装方法制备纳米材料的新型体系	13
1.3.5 功能性聚合物纳米材料的 PISA 方法制备	16
1.4 论文的主要目的及前景展望	18
1.5 论文研究的主要内容	19
第二章 PAA- <i>b</i> -PS 聚合诱导自组装体系制备聚合物纳米材料	21
2.1 引言	21
2.2 实验仪器与药品	22
2.2.1 实验药品	22
2.2.2 实验仪器	23
2.2.3 实验材料的预处理	23
2.3 链转移剂的制备与表征	23
2.3.1 小分子链转移剂三硫代碳酸酯 CTA 的制备	23
2.3.2 大分子链转移剂 PAA-CTA 的制备	24
2.3.3 链转移剂的结构表征	25
2.4 聚合诱导自组装方法制备 PAA- <i>b</i> -PS 聚合物纳米材料	25
2.4.1 PAA- <i>b</i> -PS 体系聚合诱导自组装浓度的选择	25
2.4.2 PAA- <i>b</i> -PS 体系聚合物纳米材料的制备过程	25

2.4.3	PAA- <i>b</i> -PS 体系聚合物纳米材料的表征 .....	26
2.5	结果与讨论.....	26
2.5.1	链转移剂及聚合物结构表征与分析 .....	26
2.5.2	聚合反应时间对聚合物纳米形貌的影响 .....	27
2.5.3	大分子链转移剂链长对聚合物纳米材料形貌的影响 .....	31
2.6	本章小结.....	32
<b>第三章</b>	<b>P4VP-<i>b</i>-PS 聚合诱导自组装体系制备聚合物纳米材料.....</b>	<b>33</b>
3.1	引言.....	33
3.2	实验仪器与药品.....	34
3.2.1	实验药品 .....	34
3.2.2	实验仪器 .....	34
3.2.3	实验材料的预处理 .....	35
3.3	大分子链转移剂 P4VP 的制备与表征 .....	35
3.3.1	P4VP-CTA 的制备 .....	35
3.3.2	P4VP-CTA 的表征 .....	36
3.4	聚合诱导自组装制备 P4VP- <i>b</i> -PS 聚合物纳米材料.....	37
3.4.1	聚合时间对 P4VP- <i>b</i> -PS 体系形貌的影响 .....	37
3.4.2	嵌段比对 P4VP- <i>b</i> -PS 体系形貌的影响 .....	38
3.4.3	P4VP- <i>b</i> -PS 体系聚合物纳米材料的结构表征.....	40
3.5	本章小结.....	41
<b>第四章</b>	<b>P4VP-<i>b</i>-PS 溶液自组装制备聚合物纳米材料.....</b>	<b>42</b>
4.1	引言.....	42
4.2	实验药品与仪器.....	42
4.2.1	实验药品 .....	42
4.2.2	实验仪器 .....	43
4.3	自组装法制备 P4VP- <i>b</i> -PS 聚合物纳米材料.....	43
4.3.1	管状聚合物纳米材料的制备 .....	43
4.3.2	球笼管状结构聚合物纳米材料的制备 .....	45
4.3.3	针垫管状结构聚合物纳米材料的制备 .....	48
4.4	分析与讨论.....	49

4.5	本章小结.....	50
<b>第五章</b>	<b>聚合诱导自组装方法制备功能性聚合物纳米材料.....</b>	<b>51</b>
5.1	引言.....	51
5.2	实验仪器与药品.....	52
5.2.1	实验药品.....	52
5.2.2	实验仪器.....	52
5.2.3	实验材料的预处理.....	53
5.3	含苯硼酸基团聚合物纳米材料的制备.....	53
5.3.1	VPBA 及其大分子链转移剂制备.....	53
5.3.2	VPBA 及其大分子链转移剂的表征.....	54
5.3.3	PVPBA- <i>b</i> -PS 聚合物纳米材料的制备与表征.....	57
5.3.4	PVPBA- <i>b</i> -PS 聚合物纳米材料的响应性质研究.....	58
5.4	含硅氧烷基团聚合物纳米材料的制备.....	61
5.4.1	大分子链转移剂 PTEPM-CTA 的制备.....	61
5.4.2	大分子链转移剂 PTEPM-CTA 的表征.....	61
5.4.3	PTEPM- <i>b</i> -PS 聚合物纳米材料的制备与表征.....	63
5.4.4	PTEPM- <i>b</i> -PS 自交联组装体的制备.....	63
5.5	本章小结.....	65
<b>结 论</b>	.....	<b>66</b>
<b>参考文献</b>	.....	<b>68</b>
<b>攻读硕士学位期间取得的学术成果</b>	.....	<b>78</b>
<b>参与的科研项目</b>	.....	<b>79</b>
<b>致 谢</b>	.....	<b>80</b>



# 第一章 绪论

## 1.1 选题背景及研究意义

聚合物纳米材料具备高分子材料的可加工性、生物相容性等优异性能，同时又拥有纳米材料的小尺寸效应、量子尺寸效应等诸多优势，因此成为新材料领域的明星材料<sup>[1]</sup>。聚合物纳米材料也因其这些优异的性能在诸多领域表现出广阔的应用，例如，聚合物囊泡被应用于药物精准控释<sup>[2]</sup>；中空结构的聚合物纳米材料被应用于微反应器<sup>[3]</sup>；具有特殊结构的聚合物纳米材料可用来作为制备无机纳米材料的模板材料<sup>[4]</sup>；壳核结构的聚合物纳米材料可以极大的增强拉曼光谱的信号<sup>[5]</sup>，同时被有效的应用于生物诊断成像领域等等<sup>[6]</sup>。新颖结构的聚合物纳米材料往往具有更加优异的性能，比如药物控释中柱状胶束在血液系统中能循环保持一周，远远长于普通的球形胶束<sup>[7]</sup>。制备复杂形貌的聚合物纳米材料是提高材料性能和赋予其新功能的有力手段。因此构筑新颖结构的聚合物纳米材料和发展其新功能成为人们研究的热点。

性能优异的材料往往离不开先进的制备方法，对于聚合物纳米材料的合成方法已经有了较多研究，目前发展较为成熟且被人们所广泛应用的的主要包括非均相聚合法和自组装法两大类<sup>[8]</sup>。非均相聚合法是利用乳液聚合或者沉淀聚合的方式，在体相中一步制备聚合物纳米材料，这种方法具有诸多优势，如制备周期短，操作相对简单，得到的纳米材料大小均匀，制备效率高，甚至可以满足工业化的生产<sup>[9]</sup>。但是，受合成工艺的限制，非均相聚合法制备得到的聚合物纳米材料的形貌通常为简单的球型，这也极大的限制了聚合物纳米材料的进一步应用。自组装方法的操作过程主要包括两步：首先，配制嵌段聚合物的均相溶液，然后向其中缓慢加入某一嵌段的不良溶剂，使体系缓慢发生相分离，通过界面能的驱动组装成具有不同形貌的聚合物纳米材料。自组装方法通常可以制备得到形貌更为复杂的聚合物组装体，如球形、柱状、囊泡、多层囊泡和多孔材料等，甚至可以得到二维薄膜和三维体相的聚合物纳米材料<sup>[10]</sup>。但是自组装方法也存在自身的缺陷，例如制备过程繁琐且困难，对组装的精准调控较难实现，重复性差，最大的问题是制备效率低，通常自组装法得到的聚合物纳米材料的浓度在 1 mg/mL 以内，这也极大的限制了聚合物纳米材料的应用<sup>[11]</sup>。2006 年，潘才元课题组首次将溶液自组装与非均相聚合有机结合，报道了制备多形貌聚合物纳米材料的新方法-聚合诱导自组装方法<sup>[12]</sup>。

该方法是通过聚合过程中高分子链的增长来改变共聚物与溶剂的相互作用，诱发相分离，进而完成聚合物的组装。聚合诱导自组装作为一种新型的制备聚合物纳米材料的方法，具有操作简单、制备高效的优势，制备浓度通常可以达到 500 mg/mL，可以实现大批量制备，并有望满足工业化生产的要求，这也为聚合物纳米材料的广泛应用奠定了基础<sup>[13]</sup>。因此，聚合诱导自组装这种新颖的制备聚合物纳米材料的方式在短时间内迅速受到了国内外广大化学家们的关注。

## 1.2 聚合物纳米材料

### 1.2.1 聚合物纳米材料概述

人们对纳米材料的探索由来已久。著名科学家 Feynman 在上世纪六十年代就曾预言物体的尺寸小到一定程度，材料的性能有望发生极大的变化，如果对其尺寸进行控制，我们便可以实现对材料的最大限度开发和应用<sup>[14]</sup>。在这伟大的预言之后的二十年间，科学家们进行了无数次的尝试和探索，终于在 1984 年，纯物质的纳米粉末被制备出来，这也成为纳米材料开创新型材料历史的里程碑<sup>[15-16]</sup>。由于纳米材料的尺寸微小，因此具备了传统意义上材料不具备的优异性能，如极大的比表面积和宏观量子隧道效应等<sup>[17]</sup>。优异的性质赋予了纳米材料在很多领域广泛的应用前景，可以毫不夸张的说，纳米材料有望成为 21 世纪最有潜力的材料。截止到目前，纳米材料在光学、电学、催化剂、磁学和超导等方面的应用研究已经被广泛报道。

有机物和无机物是构成纳米材料的主要部分。无机纳米材料是以无机物为材料主体，主要包括纳米级别的氧化物、金属与合金、陶瓷和复合材料等等。有机纳米材料是以有机物为材料主体，目前主要包括天然有机纳米材料和合成聚合物纳米材料两大类<sup>[18-19]</sup>。天然有机纳米材料广泛存在于自然界中，如荷叶的表面疏水作用、壁虎的“粘性”脚掌等等。聚合物作为软物质的重要组成部分，具有可加工性、生物相容性等诸多优势，因此在智能材料、自适应材料、药物载体和自修复等领域被人们广泛应用<sup>[2-6]</sup>。近年来，随着活性/可控自由基聚合技术的飞速发展，越来越多的具有奇特拓扑结构的聚合物被制备出来，同时，特殊的结构赋予了聚合物优异的性能<sup>[20]</sup>，高分子合成方法的飞速发展作为聚合物纳米材料的广泛应用提供了保障。人们可以自主的以“从下而上”的合成方式从分子层面设计并制备得到包括双嵌段聚合物、多嵌段聚合物和树枝状聚合物等诸多复杂

结构的高分子材料，而这些结构奇特的高分子聚合物可以通过自组装或者其他的方式形成具有有序结构的聚集体，得到聚合物纳米材料<sup>[21]</sup>。经过研究表明，聚合物纳米材料的微观形态和性质都会随着尺寸的减小而发生很大的变化，表现出包括球形、蠕虫、囊泡、复合囊泡等诸多有趣的形貌变化，同时保留了传统纳米材料的小尺寸效应、超大的比表面积和宏观量子隧道效应<sup>[22-27]</sup>。对这些聚合物纳米材料加以官能团修饰或者形貌的调控，它们又可以实现对温度、酸碱度、电磁等条件的响应，表现出前所未有的“智能性”。聚合物纳米材料在短时间内已经在信息传递、生物医药、高性能涂层材料、超强度粘合剂等领域展现出广阔的应用前景<sup>[28-31]</sup>。

正是在人们对聚合物纳米材料制备方法的广泛关注和探索过程中，使得越来越多的优异的性能被不断发掘。微乳液聚合是最早被报道制备纳米尺寸聚合物纳米材料的方法，制备得到的聚合物纳米颗粒可以在乳化剂的稳定下均匀分散于体相中，随后乳液聚合、无皂乳液聚合、沉淀聚合和大分子自组装等方法迅速发展起来，并得到广泛应用。下面我们主要介绍这几种制备聚合物纳米材料方法<sup>[32-33]</sup>。

### 1.2.2 乳液聚合制备聚合物纳米材料

在乳液聚合技术发展至今的 80 多年时间里，无数科学家对乳液聚合的条件进行了探索改进，同时对聚合机理的研究也日趋透彻，包括微乳液聚合、无皂乳液聚合、反相乳液聚合和种子乳液聚合等等方法在内的新型乳液聚合方式不断被报道。乳液聚合可以实现对聚合物纳米材料的一步制备，同时该方法具有操作简单、转化率高、聚集体分散度低和得到的聚合物分子量高等优势，但是乳液聚合通常只能得到单分散的球形胶束，难以实现对多形貌聚合物纳米材料的制备，对制备得到的组装体后期乳化剂的去除相对较困难<sup>[34]</sup>。王树涛课题组将乳液聚合与界面聚合相结合，开发出一种普适性的制备 Janus 纳米颗粒的乳液界面聚合，具体过程如图 1-1 所示<sup>[35]</sup>。以苯乙烯为疏水性单体、丙烯酸为亲水性单体、二乙烯基苯为交联剂，将三者同时加入到油水混合相中，加入表面活性剂，则亲疏水性单体同时在界面处聚集，且亲水单体在水溶液一侧，疏水单体位于油相一侧，向体系中加入油溶性引发剂，一旦聚合反应发生，则油溶性聚合物会在油水界面处聚集并发生锚定作用引发水相中的单体发生聚合，但由于油水界面张力，导致油水两相的聚合反应独自进行，最终在界面处聚合得到了开心果状的 Janus 纳米颗粒。通过调

节亲疏水单体比例可以实现对空腔大小的调节，通过调节单体种类又可以实现对组装体表面电荷的调控，因此，这种结构的聚合物纳米材料可以用于药物的包载与控释，同时可以实现对病毒细胞的检测。

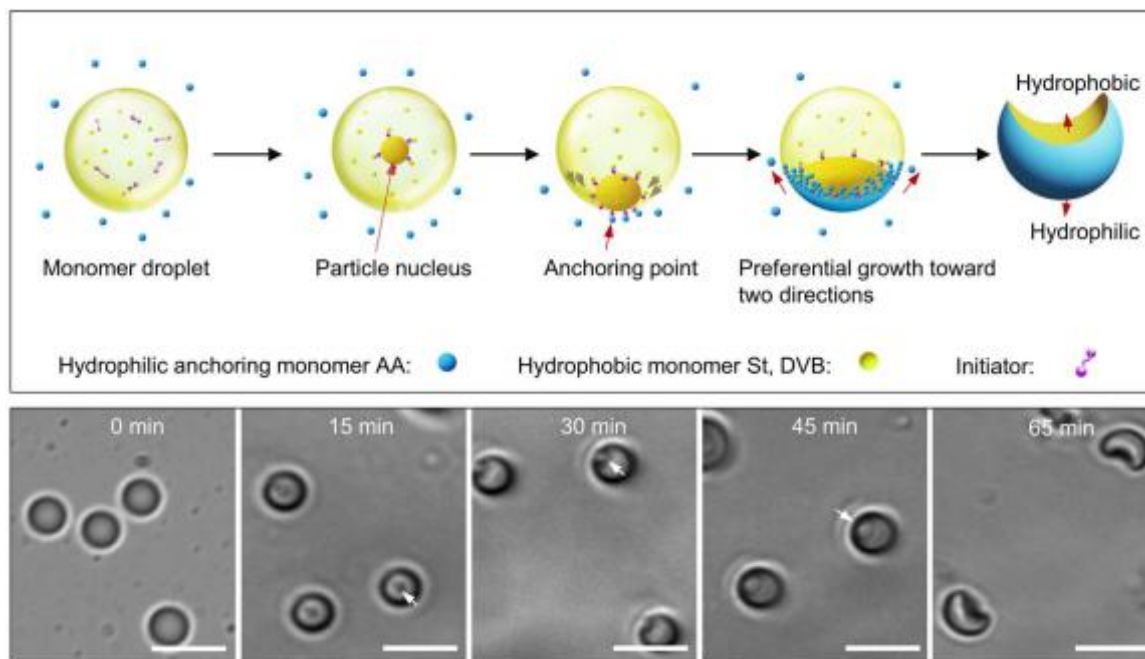


图 1-1 乳液界面聚合制备 Janus 纳米材料<sup>[35]</sup>

Fig.1-1 Janus particles prepared by emulsion interfacial polymerization<sup>[35]</sup>

同样是制备 Janus 纳米材料，Yang 等人利用种子乳液聚合方法制备了三段式 Janus 聚合物纳米颗粒，如图 1-2 所示<sup>[36]</sup>。首先，以苯乙烯为单体，二乙烯基苯为交联剂，采用传统乳液聚合的方式制备单分散性的聚合物纳米球，以之为种子，向其中加入可凝胶化的二氧化硅修饰的丙烯酸酯，在体系中再次利用乳液聚合的方式则得到了两段式的 Janus 纳米材料，然后再以制备得到的两段式 Janus 纳米材料为种子，加入 4-甲基苯基三乙氧基硅烷，再利用乳液聚合的方式则制备得到了三段式 Janus 聚合物纳米材料。这种方式制备得到的聚集体形貌新颖，且具有一定的功能性，在磁性粒子的检测和包覆等方面表现出出色的应用前景。

乳液聚合这种发展成熟的制备聚合物颗粒方式一直被人们所广泛利用，对于这种聚合方式的探索及其应用也经常有报道。值得关注的是，越来越多的新型的乳液聚合方式，使得原本以制备球形纳米材料为主的乳液聚合焕发出新的活力，逐渐满足了人们新的需求，但是对于囊泡装、管状等纳米材料的制备依然少有报道，更多的是以工业生产的方



式制备形貌简单的单分散聚合物纳米颗粒来满足日常的需求，如均匀稳定的球形胶束可被用于高性能涂料、交联结构的聚合物胶束可用作色谱柱填充材料等，或者通过改变配方来实现对纳米材料功能和性质的调节，因此，对于发展可以批量制备形貌丰富聚合物纳米材料方法依然是迫切需要的<sup>[37-39]</sup>。

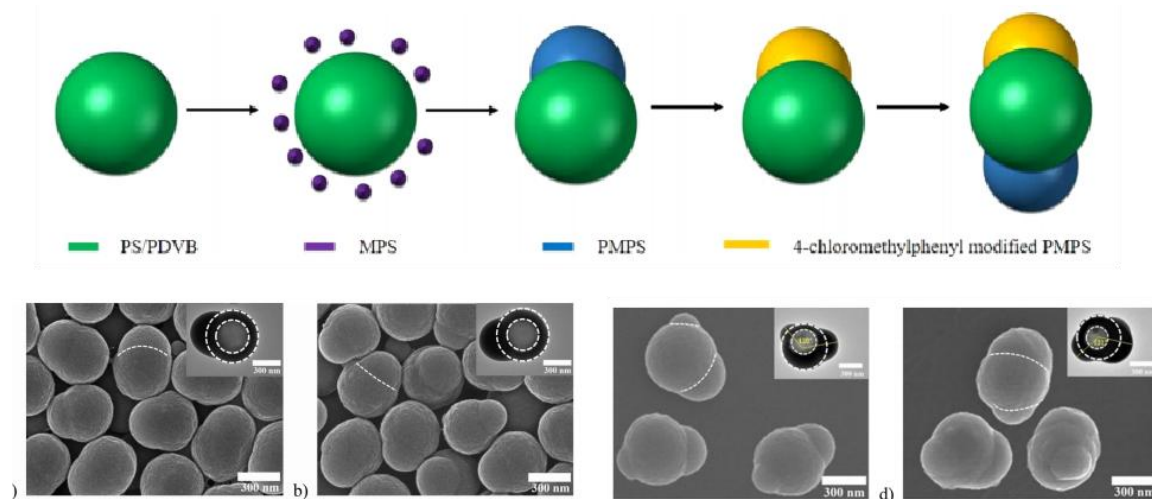


图 1-2 种子乳液聚合制备三段式 Janus 聚合物纳米材料<sup>[36]</sup>

Fig.1-2 Triblock Janus particles prepared by seeded emulsion polymerization<sup>[36]</sup>

### 1.2.3 沉淀聚合制备聚合物材料

沉淀聚合作为非均相聚合的重要组成部分，从发展至今已经发展出诸多的体系，在聚合物的合成和聚合物聚集体的制备方面占据着重要地位。而分散聚合作为应用最为广泛一种沉淀聚合，在制备高强度粘合剂、表面处理剂和高效涂层材料方面甚至超越了乳液聚合<sup>[40-42]</sup>。分散聚合的操作步骤一般是先将单体、引发剂和稳定剂配制均相溶液，引发聚合反应后，生成的聚合物链段不溶于反应当达到临界聚合物则从体系中沉淀析出。与传统沉淀聚合不同的是分散聚合可以在稳定剂的作用下得到单分散的小颗粒悬浮于介质中，而不是直接在溶液中聚沉得到块状沉淀。此外，向体系中加入表面活性剂、交联剂和无机盐等可以实现对沉淀颗粒的粒径甚至形貌的改变。分散聚合反应速度快、体系粘度低、单体转化率高，而且制备得到的聚合物分子量大，因此引起人们广泛关注<sup>[43-45]</sup>。

Plamper 等人利用直接注射的方式，通过沉淀聚合的方法一步制备了壳核结构的微凝胶，如图 1-3 所示<sup>[46]</sup>。这种方法的关键步骤在于采用了类似微流控的方式来精准控制

单体的注入量，来达到制备颗粒均匀且具有壳核结构聚集体的目的。以 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 和乙烯基二茂铁 (VFc) 为单体，CTAB 为乳化剂，采用沉淀聚合的方式，一步制备得到共聚物 P(NIPAM-*co*-VFc)，其中 NIPAM 作为亲水部分形成外壳来稳定 VFc 形成的疏水内核，得到的壳核结构的微凝胶在交联剂的作用下变为交联内核的微凝胶颗粒，这种颗粒由于二茂铁等结构的存在表现出较强的铁磁性，结构中含有的 NIPAM 单元赋予了纳米胶束特殊的温敏性，保证了这种纳米材料在电化学和药物控释等方面具有较好的应用前景。

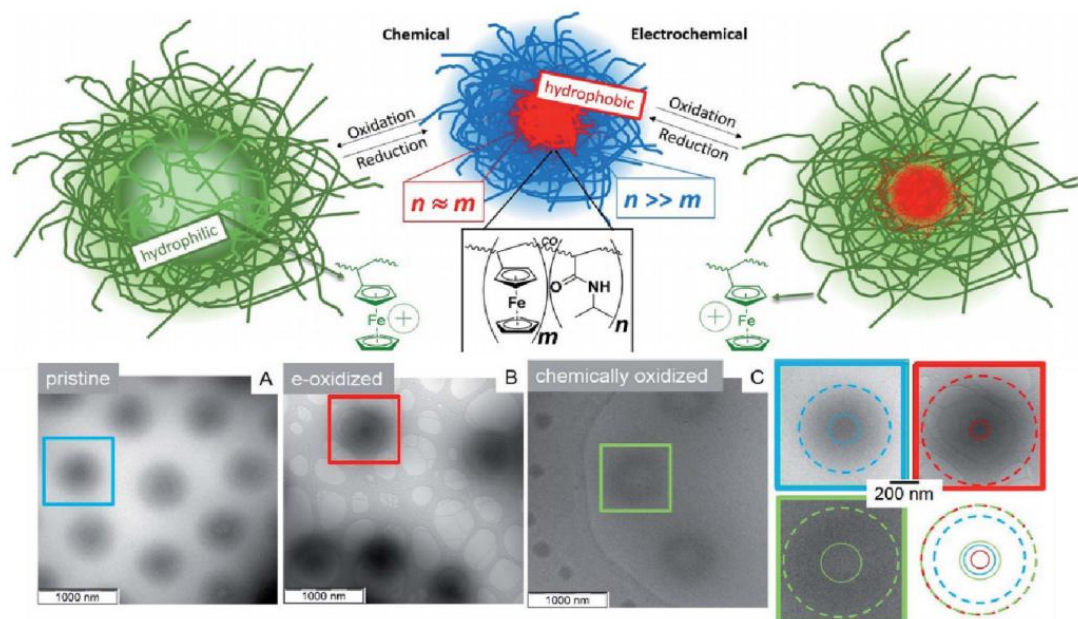


图 1-3 微针注射沉淀聚合制备壳核结构微凝胶<sup>[46]</sup>

Fig.1-3 Core-shell microgel prepared by micro-needle injection precipitation polymerization<sup>[46]</sup>

Deng 课题组报道了一种种子表面接枝沉淀聚合的方法来制备具有光学活性的螺旋壳核纳米材料，如图 1-4 所示<sup>[47]</sup>。首先以炔基化的二氧化硅为模板，在体系中加入带有手性的炔基苄酰胺单体和对二乙炔基苯交联剂，以聚乙烯基吡咯烷酮为稳定剂，经引发后，单体在二氧化硅表面发生聚合，则得到了以纳米二氧化硅为核、聚炔基苄酰胺为外壳的聚合物/无机纳米复合材料。值得关注的是，制备得到的纳米材料具有螺旋手性和光学活性，可以用于晶体的筛分，同时，将二氧化硅内核用溶剂溶解后，得到的中空结构的纯聚合物纳米材料可用于药物的控释。

沉淀聚合作为一种有效的构筑聚合物纳米材料的手段，多年来一直是人们的研究热点，高的制备浓度和单分散的胶束为聚合物纳米材料的广泛应用提供了无限可能，即便

如此，也不能忽视沉淀聚合制备的纳米颗粒形貌单体，往往只有球形的缺陷，需要额外的步骤才能使得到的聚集体发生形貌的转变，这也是限制沉淀聚合发展的主要原因<sup>[48-50]</sup>。



图 1-4 微针注射沉淀聚合制备壳核结构微凝胶<sup>[47]</sup>

Fig.1-4 Core-shell microgel prepared by micro-needle injection precipitation polymerization<sup>[47]</sup>

### 1.2.4 大分子自组装制备聚合物纳米材料

自组装是指结构单元在氢键、范德瓦耳斯力、主客体相互作用、静电相互作用和  $\pi$ - $\pi$  相互作用下自发聚集得到有序结构的过程，自组装驱动力以非共价作用力为主。大分子自组装是以大分子聚合物作为结构单元，在溶液或者熔融状态下，由于界面能等的驱动下组装得到有序结构的过程<sup>[51-53]</sup>。大分子的自组装是相对复杂的过程，但由于组装过程得到了非常多形貌复杂有趣的组装结构，因此受到人们的广泛关注，科学家们希望通过大分子组装过程及组装机理的研究来实现对组装过程的调控，以达到对组装体形貌的人为控制。1995 年，Eisenberg 课题组首先报道了嵌段聚合物 PAA-*b*-PS 在水溶液中的自组装。在这个过程中得到了包括球形、短棒、线形、囊泡和多孔结构在内的一系列形貌丰富的聚合物聚集体，如图 1-5 所示<sup>[56]</sup>，同时对组装过程和机理进行了解释。随后，通过改变 PAA 与 PS 的嵌段比、溶剂极性、添加无机盐和添加表面活性等方式研究了体系的形貌调控规律，制备得到了更多结构奇特的聚合物组装体<sup>[55-59]</sup>。嵌段聚合物组装得到的聚集体被人们所广泛应用，例如，囊泡状的聚合物纳米材料被用来包载药物，同时实现对药物的控释；多孔组装体经碳化后表现出高的催化活性；交联核的球形组装体被用于色谱柱的填充材料；柱状聚合物纳米材料可以用于合成其他复杂结构的种子等<sup>[60]</sup>。

不仅嵌段共聚物可以在选择性溶剂中发生自组装得到形貌丰富的聚合物组装

体，均聚物同样可以自组装制备聚合物纳米材料<sup>[61-64]</sup>。同济大学的杜建忠课题组报道了均聚物 PHAzoMA 在四氢呋喃和水的混合相中自组装制备开口大小可调的纳米碗状结构<sup>[61]</sup>。首先利用 RAFT 聚合的方式制备得到 PHAzoMA 的均聚物，由于该均聚物的结构单元中含有羟基和氨基等亲水性基团，同时又含有苯环、酯键和偶氮等疏水性基团，在均聚物的两段又分别含有羧基和苯环作为亲疏水部分，使得这种结构的均聚物同嵌段共聚物一样具有两亲性，因此向四氢呋喃的 PHAzoMA 溶液中缓慢加入水，结构中的疏水部分便沉淀析出，在亲水部分的稳定作用下，由界面能的驱动发生自组装得到了纳米碗状组装体，如图 1-6 所示<sup>[61]</sup>。有趣的是，结构中的偶氮部分提供了较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用，为其在溶液中自组装得到的纳米聚集体提供了更多的稳定性，通过调节均聚物的聚合度以及四氢呋喃与水的比例可以调节碗状组装体开口大小，同时，碗状的中空结构可以实现对药物的包覆与控释，调控碗状开口大小则可以对释放速度等参数进行调控。

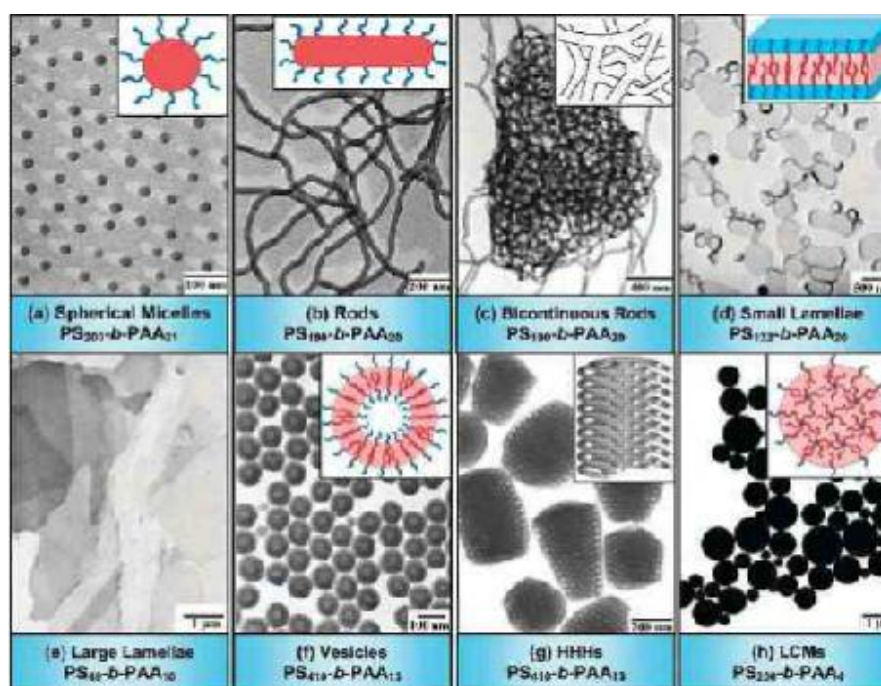


图 1-5 PAA-*b*-PS 体系溶液自组装制备聚合物纳米材料<sup>[56]</sup>

Fig.1-5 Polymer nanomaterials prepared by solution self-assembly of PAA-*b*-PS<sup>[56]</sup>

随着人们对大分子自组装过程和机理研究的不断深入，组装体的形貌趋于多样化发展，复杂多变的组装体形貌为其带来了更广泛的应用前景，但是受到自组装复杂的制备过程和超低制备量的限制，目前对于聚合物组装体的应用仅限于探索阶段，如果要对聚合物纳米材料的大规模应用，势必需要更为先进的制备手段来满足如此庞大的需求量。

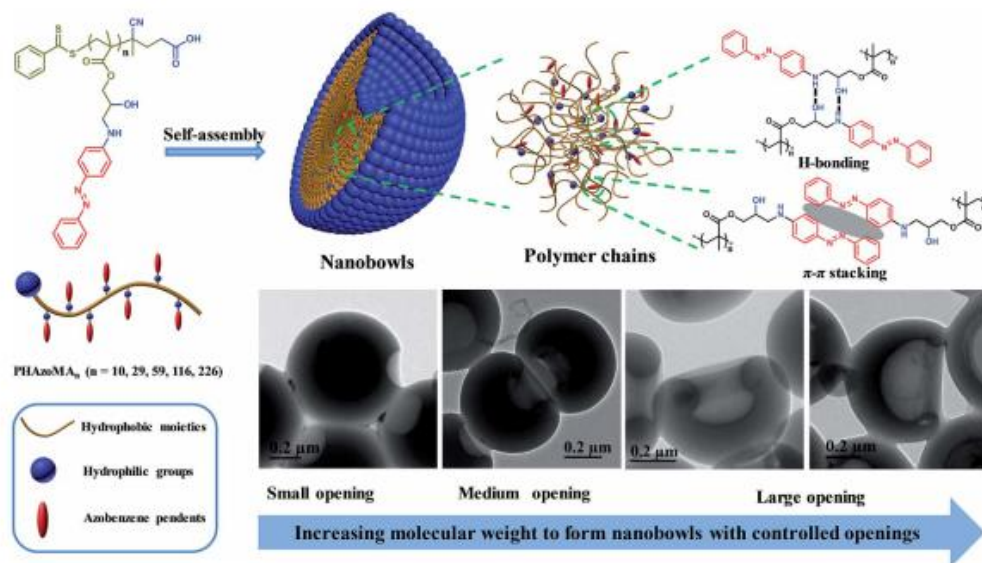


图 1-6 均聚物自组装制备碗状纳米材料<sup>[61]</sup>

Fig.1-6 Bowl-shaped nanomaterials prepared by self-assembly of homopolymers<sup>[61]</sup>

### 1.3 聚合诱导自组装

#### 1.3.1 聚合诱导自组装概述

在过去二十年间，诸多研究已经表明，嵌段聚合物自组装得到组装体形貌的影响因素主要包括四个部分：疏溶剂链段的溶解度参数，这决定了疏溶剂内核的疏松程度；亲溶剂链段的溶解度参数；亲/疏溶剂链段之间相互作用；组装体与溶剂之间的界面张力<sup>[65-68]</sup>。聚合诱导自组装方法从发展至今，已经凭借其简单的操作过程、超高的制备量和丰富的组装体形貌在聚合物纳米材料的制备方面被人们广泛研究和应用。聚合诱导自组装方法通常以活性/可控自由基聚合为依托，先制备带有活性端基的亲溶剂链段，然后将其溶解于聚合体系中，然后加入疏溶剂链段的单体，该单体在溶剂中溶解度良好，但其聚合物要求在溶剂中具有较差的溶解性。以亲溶剂链段作为链转移剂，在体相中进行疏溶剂链段单体的聚合反应，由于疏溶剂链段长度的不断增大，其在溶剂中的溶解度逐渐降低，当达到临界值时，体系便会发生微相分离，得到具有球形结构的淡蓝色微乳液，随着疏溶剂链段的进一步增大，体系发生相分离，得到了颗粒更大或者形貌更加复杂的聚合物纳米材料，亲溶剂链段的稳定作用使得整个组装体在溶剂中稳定存在而不发生聚沉。同时，疏溶剂链段的增大，导致亲/疏溶剂链段的比例逐渐发生变化，堆积参数逐渐增大，组装体形貌发生转变，得到蠕虫、囊泡、复合囊泡、线形等诸多形貌的聚集体<sup>[69-</sup>

71]。与传统的溶液自组装方法相比，聚合诱导自组装可以实现对多形貌、多尺度聚合物纳米材料的高效制备，为聚合物纳米材料的商业化应用提供了可能。

### 1.3.2 有机相聚合诱导自组装

2006年，潘才元教授等人首次报道了分散聚合过程中的自组装，随着单体的聚合发生相分离，得到了球形的聚合物纳米材料<sup>[12]</sup>。其中以RAFT聚合为基础，以PS为大分子链转移剂，4VP为单体，在正己烷中一步制备了聚合物纳米组装体，潘老师课题组将此开创性的方法命名为聚合诱导自组装及其再组织。在此之后，大分子链转移剂由PS扩展到P4VP、PAA和PNIPAM等更大范围，聚合单体的范围更是得到极大拓展，几乎所有可以在溶剂中随聚合度发生溶解度变化的单体都被用于聚合诱导自组装的尝试，溶剂的选择也更加广泛，如阴离子型、阳离子型和非离子型等等<sup>[72-76]</sup>。在已经报道的有机相的聚合诱导自组装体系中，人们成功制备得到了包括球形、短棒、囊泡、复合囊泡、海参状等形貌丰富多样的聚合物纳米材料，聚合诱导自组装过程如图1-7所示<sup>[73]</sup>。

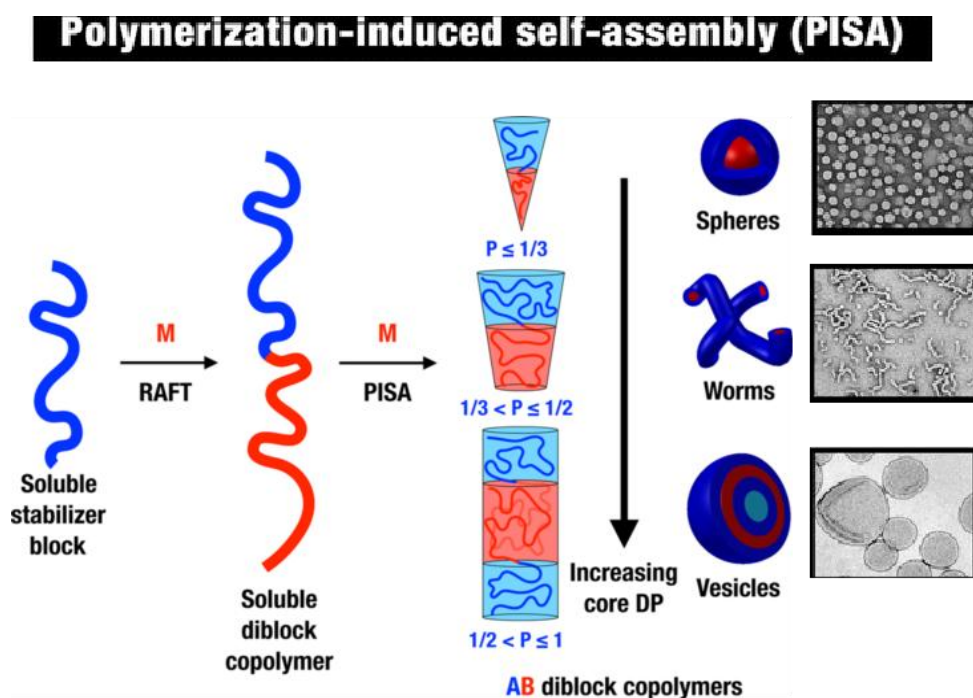


图 1-7 聚合诱导自组装过程示意图<sup>[73]</sup>

Fig.1-7 Schematic diagram of polymerization induced self-assembly process<sup>[73]</sup>

以 P4VP-*b*-PS 体系在甲醇中的聚合诱导自组装为例，P4VP 链段在甲醇中具有较好的溶解度，苯乙烯单体也可以溶解于甲醇中，在聚合反应发生之前，体系为澄清透明的

溶液，随着聚合反应的发生，连接在 P4VP 链段末端的 PS 链段的长度逐渐增大，由于聚苯乙烯在甲醇中的溶解度极低，因此逐渐从甲醇中沉淀析出，但亲水性 P4VP 链段对较短 PS 链段的稳定作用，在达到临界聚合度之前，体系不能发生相分离，而是首先发生微相分离，得到了淡蓝色微乳液，随着聚合时间的进一步延长，聚合体系发生完全的相分离，得到了球形、线形、囊泡等诸多形貌在内的聚合物纳米组装体，如图 1-8 所示<sup>[75]</sup>。通过调节大分子链转移剂与单体的比例、大分子链转移剂的聚合度、溶剂体积及种类可以实现对制备得到的聚合物纳米材料形貌的有效调控。但是在聚合诱导自组装发展初期，单体转化率普遍较低，通常低于 50%，这是由于组装得到的聚集体限制单体的进入其内部，一旦发生相分离，聚合反应只能在聚集体内部发生，大量的单体剩余在体系中，这也造成了后期提纯难度增大和原料的浪费<sup>[78-80]</sup>。随着技术手段的不断进步，研究发现，溶剂极性的增大有利于转化率的提高，因此通常在有机相中加入较大极性的溶剂，以提高分散剂极性，来实现转化率的最大化<sup>[81-83]</sup>。以 P4VP-*b*-PS 在甲醇中的聚合诱导自组装为例，通常苯乙烯的转化率为 45% 左右，但在甲醇中加入 5% -15% 左右的水，苯乙烯转化率最大可增加到 90% 以上，甚至达到完全转化<sup>[83]</sup>。

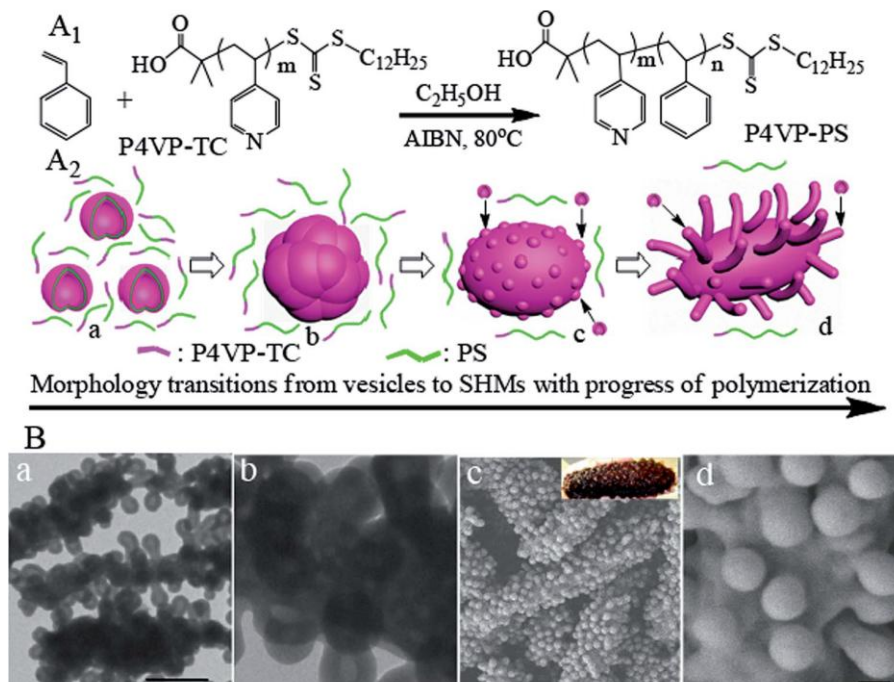


图 1-8 聚合诱导自组装方法制备 P4VP-*b*-PS 体系聚合物纳米材料<sup>[75]</sup>

Fig.1-8 P4VP-*b*-PS polymer nanomaterials prepared by polymerization induced self-assembly<sup>[75]</sup>

近年来，通过聚合诱导自组装方法制备聚合物纳米材料的研究者越来越多，这也使

得这种先进的手段得到了更进一步的发展，对自组装体形成过程和形貌转变规律都有了一定的探索。包括 Armes、张望清、安泽胜等人在内的国内外研究者们，将这项技术的适用范围进行了极大的扩展，实现了单体种类的极大的拓展、溶剂种类的广泛适用、大分子链转移剂的丰富多样变化等等<sup>[84]</sup>。

### 1.3.3 水相乳液聚合及分散聚合诱导自组装

有机相的聚合诱导自组装发展迅猛，但有机溶剂相对于水相的高毒性、生物体排异性等严重制约着聚合物纳米材料在生物医药方面的应用。传统的水相乳液聚合和分散聚合是一种高效制备纳米材料的方法，并且能够在较高的浓度下进行。在球形聚合物纳米材料的制备方面，传统的水相非均相聚合表现出了得天独厚的优势，超高的制备浓度、均匀的胶束粒径、超高的单体转化率和相对较快的聚合速度都让其相对于自组装方法表现出较强的竞争力。但是非均相聚合又存在不可避免的弊端，例如，聚合体系需要额外添加乳化剂，且乳化剂后期的去除问题较难解决；同时，对于除球形形貌以外的聚合物聚集体制备相对困难等<sup>[85]</sup>。Charleux 课题组最早报道了在水相的乳液聚合及分散聚合的自组装纳米材料，以甲基丙烯酸和甲基丙烯酸单甘油酯为亲溶剂链段，在水相中聚合苯乙烯单体，随着聚苯乙烯链长的增长，嵌段聚合物组装得到了球形、短棒状和囊泡等多种形貌的聚合物组装体，且苯乙烯达到了很高的转化率<sup>[86]</sup>。

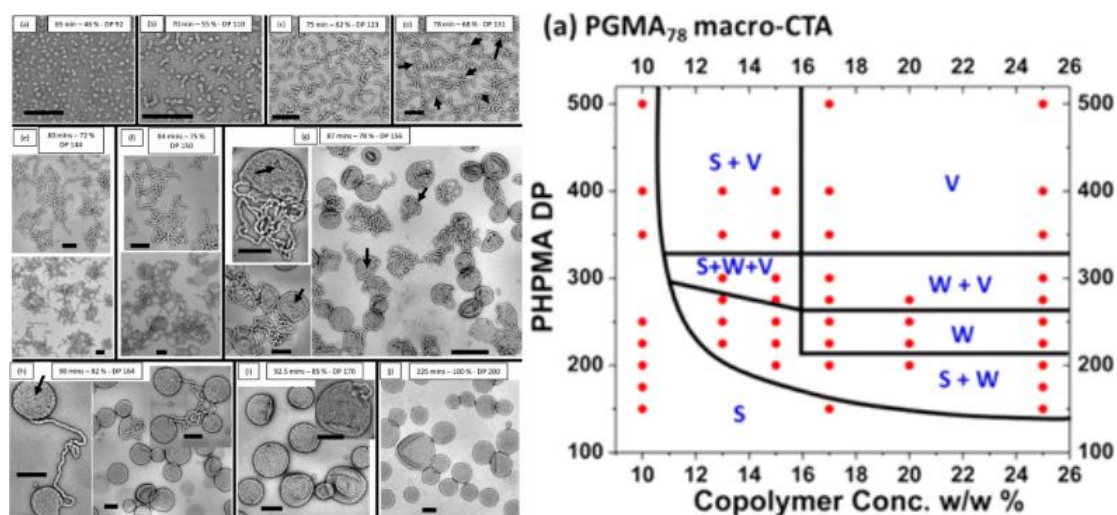


图 1-9 PGMA-*b*-PHPMA 体系水相聚合诱导自组装方法制备聚合物纳米材料形貌及相图<sup>[87]</sup>

Fig.1-9 Morphology and phase diagrams of polymer nanomaterials prepared by PGMA-*b*-PHPMA aqueous phase polymerization induced self-assembly<sup>[87]</sup>



小分子甲基丙烯酸羟丙酯（HPMA）具有很好的水溶性，且其对应的聚合物在水溶液中的溶解度较差，完全符合聚合诱导自组装的要求。因此作为为数不多的在水相具有此种性质的单体，一直以来都是广大学者们的研究重点。Armes 等人最先报道了以 HPMA 为单体的水相聚合诱导自组装，以聚甲基丙烯酸缩水甘油酯（PGMA）为大分子链转移剂，在水溶液中成功制备得到了包括球形、蠕虫状、囊泡和水母状等在内的形貌丰富的聚合物纳米材料，并绘制了自组装相图，如图 1-9 所示<sup>[87]</sup>。同时，通过对 PGMA 链段长度的改变、HPMA 与 PGMA 的投料比，单体浓度等的调节，绘制了水相聚合诱导自组装的相图，并且对比了水相与有机相的差距，将水相聚合诱导自组装方法拓展到更多结构的嵌段聚合物中<sup>[88]</sup>。

#### 1.3.4 聚合诱导自组装方法制备纳米材料的新型体系

聚合诱导自组装方法从有机相到水相的发展在一定程度上解决了有机溶剂毒性大，生物相容性差的局限性，同时，将更多地单体、聚合物加入到嵌段聚合物的制备中来，使得聚合物纳米材料的形貌库进一步扩大。但是，人们并不满足于目前足够庞大的聚合诱导自组装体系，在近几年内对更多新型的溶剂类型、单体类型展开了深入探索<sup>[89-90]</sup>。

2015 年，Zhu 课题组以三硫代酯封端的 PEG 为大分子链转移剂，首次以离子液体作为分散剂，分别实现对 St、BzMA 和 HPMA 的聚合诱导自组装，通过电镜观察，在这一聚合体系中得到了包括球形、短棒和囊泡状结构等形貌在内的聚合物纳米材料，如图 1-10 所示<sup>[91]</sup>。2018 年，安泽胜课题组实现了聚离子液体的聚合诱导自组装，得到了球形、线形和囊泡状结构<sup>[92]</sup>。

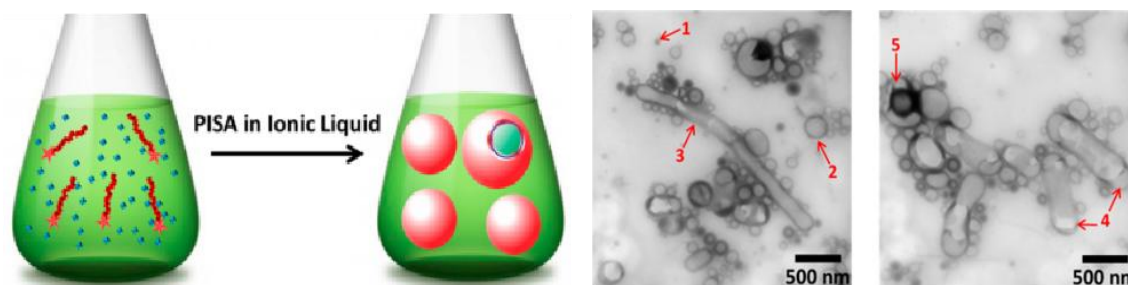


图 1-10 离子液体体系中聚合诱导自组装方法制备聚合物纳米材料示意图<sup>[91]</sup>

Fig.1-10 Polymer nanomaterials prepared by polymerization induced self-assembly in ionic liquid<sup>[91]</sup>

Armes 课题组以 PHPMA 为大分子链转移剂，以 BzMA 为单体，在工业原油中开展聚合诱导自组装实验，制备得到了球形、表面多褶皱的椭球型聚合物纳米材料，并观察到了多褶皱椭球型聚集体发生融合得到长条状聚合物纳米材料的过程，如图 1-11 所示<sup>[92]</sup>。随后，以二硫代酯封端的大分子 PLMA 为链转移剂，在矿物油中进行的 BzMA 的聚合诱导自组装，同样形成了不同形貌纳米材料。

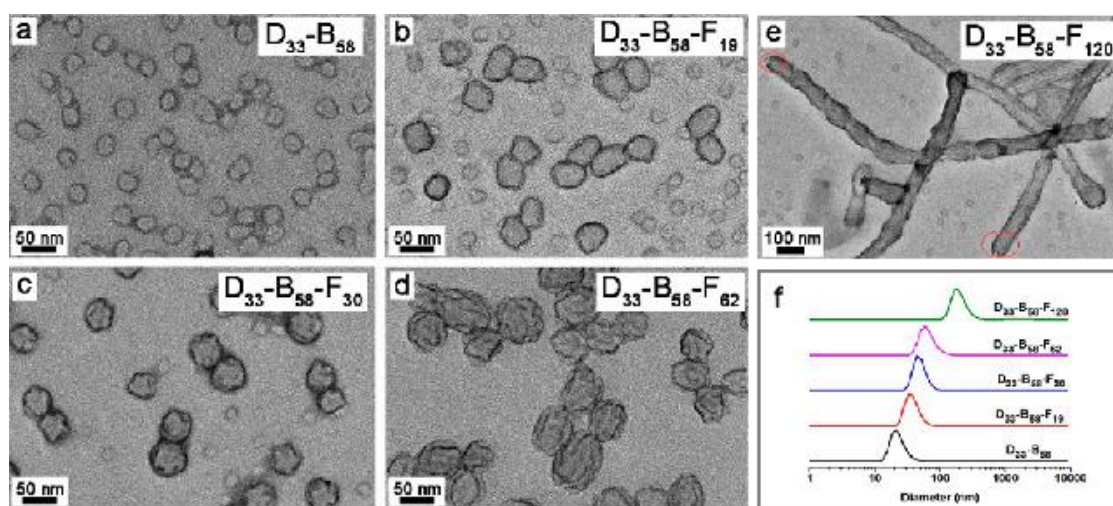


图 1-11 工业原油体系中聚合诱导自组装方法制备聚合物纳米材料电镜图<sup>[92]</sup>

Fig.1-11 Polymer nanomaterials prepared by polymerization induced self-assembly in industrial crude oil<sup>[92]</sup>

张望清课题组在 2016 年首次报道了在纯聚合物相中的聚合诱导自组装。以 PEG 为大分子链转移剂，以 St 为单体，以熔融的 PEG 为分散剂，制备得到了球形、囊泡和管状的聚合物纳米材料，如图 1-12 所示<sup>[93]</sup>，这种纯聚合物体系的聚合诱导自组装具有转化率高、反应速度快、绿色安全和重复性高等优势。

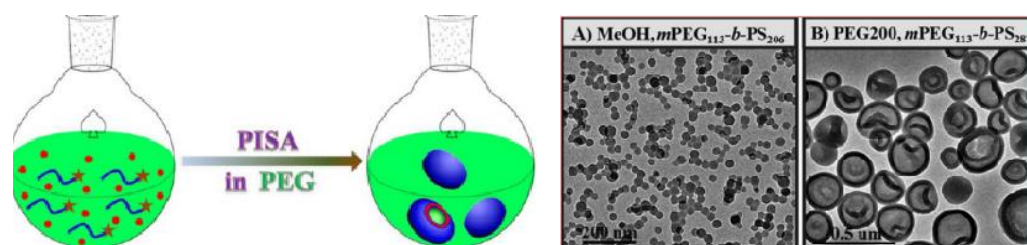


图 1-12 纯聚合物相中聚合诱导自组装方法制备聚合物纳米材料电镜图<sup>[93]</sup>

Fig.1-12 Polymer nanomaterials prepared by polymerization induced self-assembly in polymers<sup>[93]</sup>

通常有机相和水相的聚合诱导自组装多以偶氮类引发剂为主，如偶氮二异丁基、偶氮双环己基甲腈等，偶氮类引发剂往往具有较高的效率和低廉的价格，但是引发温度普遍都在 60℃ 以上，在如此高的温度下，生物体的活性会受到严重影响，所以发展室温或低温下的聚合诱导自组装体系非常迫切。安泽胜等人首先将氧化还原引发体系引入到聚合诱导自组装中<sup>[94]</sup>，以 PDMA 作为大分子链转移剂，EMA 为单体在水相中，由过硫酸铵/亚硫酸氢钠引发聚合，在室温下成功制备了具有交联内核的球形聚合物纳米材料。室温下，在非均相聚合体系中引入光引发剂体系制备聚合物微球的方法已有较多报道，这种方法可以保存聚合体系中物质的生物活性，且同样简单高效。谭剑波课题组在此基础上先后报道了一系列室温光引发的聚合诱导自组装体系，将引发剂种类得到最大限度的拓展，包括紫外-可见光-红外在内的全波段光引发体系，并同时发展了有机相和水相的光引发聚合诱导自组装，在诸多体系中制备得到了形貌丰富的聚合物纳米材料<sup>[95-97]</sup>，如图 1-13 所示<sup>[96]</sup>。最近他们报道了以生物酶作为光引发剂的体系，将聚合诱导自组装在生物医药方面的应用往前推进了一大步<sup>[98]</sup>。

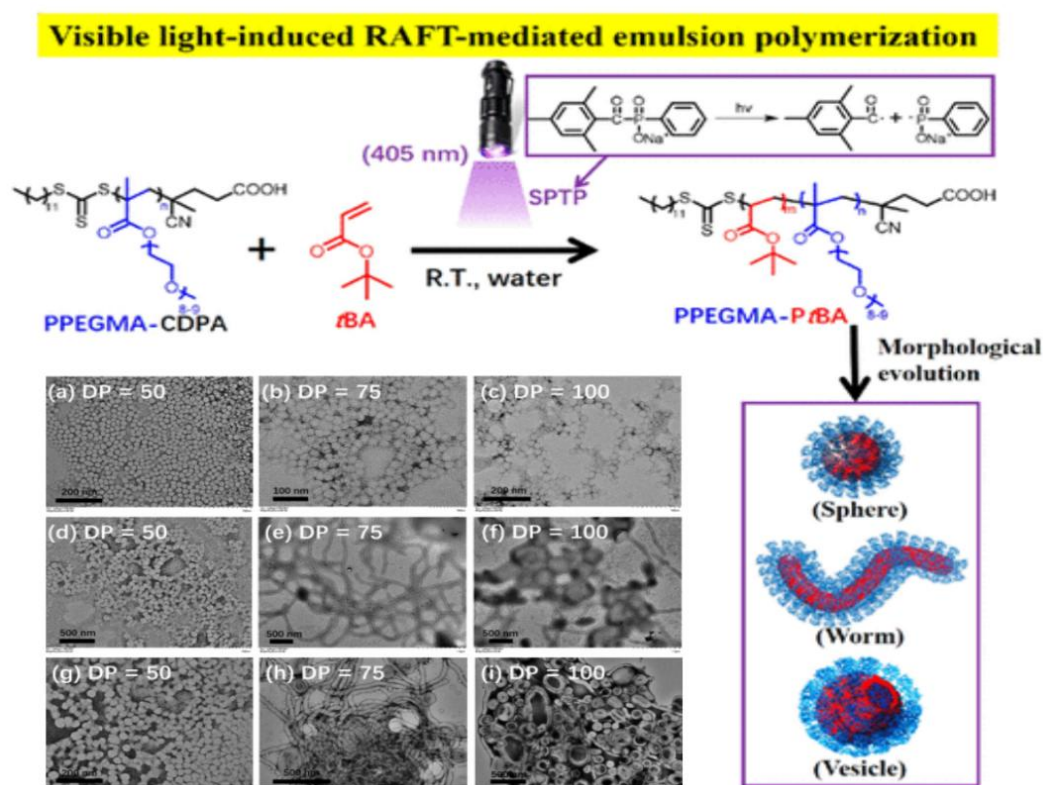


图 1-13 光引发聚合诱导自组装体系过程示意图<sup>[96]</sup>

Fig.1-13 Schematic diagram of photo-initiated polymerization self-assembly<sup>[96]</sup>

Sumerlin 和 Cai 等人同样对新型光引发体系的聚合诱导自组装进行了报道，可以说包括氧化还原引发体系和光引发体系在内的室温下进行的聚合诱导自组装赋予了这种方法新的应用前景<sup>[99]</sup>。2018 年，周永丰课题组将巯基和氨基的点击聚合引入到聚合诱导自组装中，成功制备了粒径在数十微米的海胆状聚合物组装体，这种海胆状结构不但具有超大的尺寸，同时具有大的空腔和管状的毛刺结构，实现了对蛋白酶的检测和包覆，这一研究成果将聚合诱导自组装引入到了宏观自组装的领域<sup>[100]</sup>。

### 1.3.5 功能性聚合物纳米材料的 PISA 方法制备

形貌多变的聚合物纳米材料为其在生物医药、成像、电磁和刺激响应性等领域提供了应用的可能性。目前，使用聚合诱导自组装方法制备功能性聚合物纳米材料并探索简单应用已有报道。如，在嵌段聚合物中引入具有温度响应性质的 PGMA-CPADB 链段，以其作为大分子链转移剂，以 HPMA 为单体在水相制备得到了线性聚合物纳米材料。当体系由室温下降到 0℃ 左右时，聚集体由线形结构聚集转变为球形胶束，同时体系粘度显著降低，升高温度到室温，球形胶束又可以可逆的变化为线形组装体，溶液粘度增大变为凝胶。

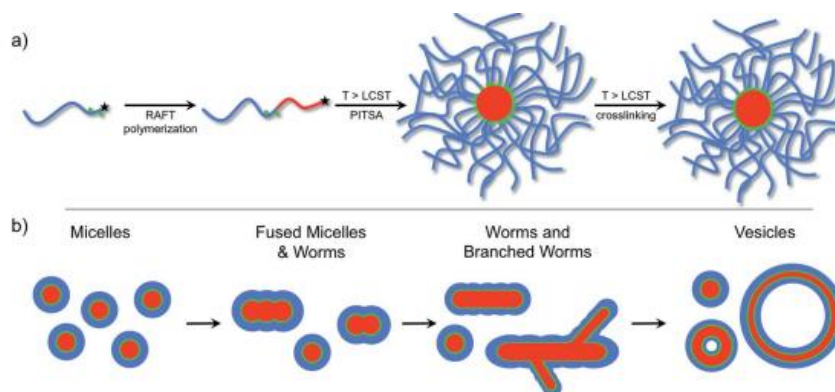


图 1-14 温度响应性聚合诱导自组装方法形貌转变示意图<sup>[101]</sup>

**Fig.1-14 Morphological transformation of polymerization induced self-assembly with temperature responsive<sup>[101]</sup>**

类似的，以 PNIPAM 为大分子链转移剂制备的球形聚合物纳米材料，经过由室温到稍高温度的变化表现出从球形到短棒状胶束的转变，这种温度响应循环变化聚合物组装体大都是由于嵌段聚合物亲溶剂链段在溶剂中的沉淀和溶解而表现出来的。同样的，在有机相十二烷中，以 PLMA 为大分子链转移，BzMA 为单体制备得到的线形聚集体在温

度升高到 90℃ 以上时发生到球形胶束的转变，在温度降低时又变为线形，温度进一步降低则得到了支化线形聚集体和囊泡状结构，如图 1-14 所示<sup>[101]</sup>。

清华大学的袁金颖教授课题组将主客体相互作用引入到聚合诱导自组装过程中<sup>[102]</sup>。利用环糊精空腔对苯乙烯苯环的包覆作用，利用主客体的相互作用把苯乙烯单体溶于水溶液中，以 PEG 为大分子链转移剂，实现了苯乙烯在水相的聚合诱导自组装，并成功制备得到了聚合物管状聚集体，如图 1-15 所示<sup>[102]</sup>。这种设计的巧妙之处在于，环糊精极佳的水溶性使苯乙烯单体溶于水相，但当聚合反应发生后，PS 主链的排斥作用大于环糊精与苯环的结合作用，则导致环糊精在苯乙烯单体聚合到主链上之后脱落表现出疏水性，从而发生相分离，这种聚合速度调控的相分离对制备管状形貌有很大帮助。同时，袁老师课题组首次将聚集诱导发光现象引入到聚合诱导自组装过程中<sup>[103]</sup>。乙烯基四苯乙炔在聚合前处于溶液状态，因此没有荧光，但随着聚合时间的延长和相分离的发生，四苯乙炔聚集程度变大从而逐渐表现出荧光性质，这一巧妙的设计使得聚集体形貌的转变过程可以通过荧光显微镜来实时观测，对人们研究组装体形貌转变过程有很大帮助。

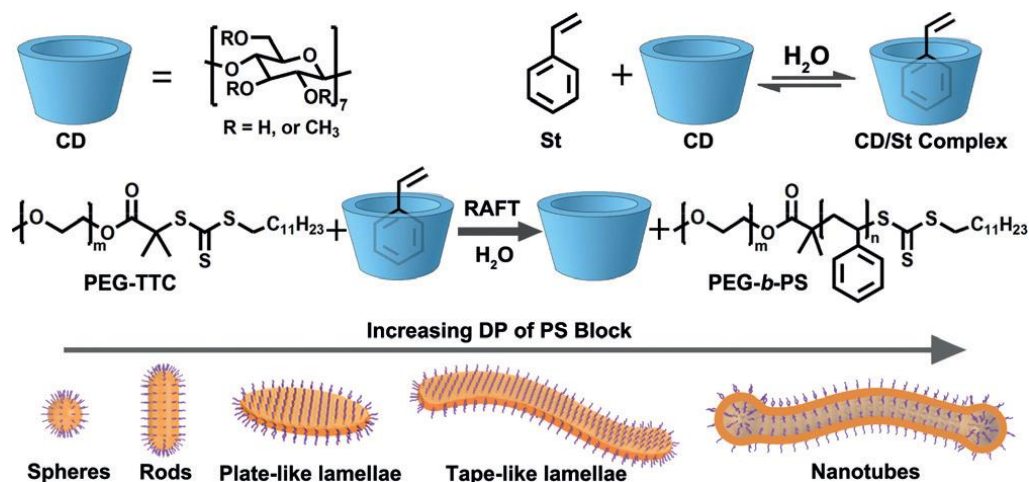


图 1-15 主客体影响的 PEG-*b*-PS 水相聚合诱导自组装制备管状组装体<sup>[102]</sup>

Fig.1-15 Polymer nanotubes prepared by PISA with the effect of host/guest interaction<sup>[102]</sup>

Armes 课题组利用氨基响应基团封端的小分子链转移剂制备 PGMA，然后在水相以 HPMA 为单体制备得到了酸碱响应的聚合物纳米材料<sup>[104]</sup>。这种结构的聚合物聚集体在碱性时得到了线形的纳米材料，当调节体系由碱性变化到酸性时，组装体发生了从线形到球形胶束的转变，而且整个体系的粘度显著降低，由凝胶状变为溶液。随后，他们利用苯硼酸基团可以与邻二羟基发生可逆相互作用这一特点，以 PEG 为大分子链转移剂，

HPMA 为单体一步制备了囊泡状纳米材料并将其用于药物的的包载，当向体系中加入氨基苯硼酸时，组装体形貌发生从囊泡到蠕虫状胶束的转变，空腔内包覆的药物实现完全释放，如图 1-16 所示<sup>[105]</sup>。

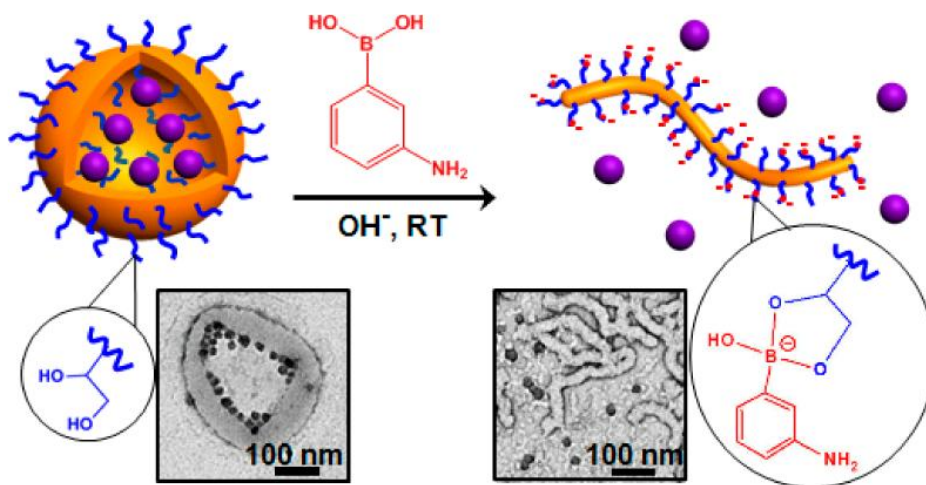


图 1-16 响应性聚合物囊泡对药物的包载与控制<sup>[105]</sup>

Fig.1-16 Drug loading and control by reactive polymer vesicles<sup>[105]</sup>

Zetteiund 课题组在甲醇中制备得到了 P4VP-*b*-PS 体系的球形、线形和囊泡状纳米材料，而在体系中加入二氧化碳后，由于二氧化碳与四乙烯基吡啶的相互作用，使聚集体的溶解性增强，堆积系数的减小最终导致体系只得到了球形和线形的纳米材料，无法制备更为复杂的囊泡状形貌<sup>[106]</sup>。

#### 1.4 论文的主要目的及前景展望

材料是关系人们生活和社会进步的重要因素，新材料出现和发展往往会带来生活水平的显著提高和社会的快速发展，先进的合成方法是开发新材料出现的关键所在。因此，发展先进的合成方法对促进社会 and 经济发展具有重要的作用。聚合诱导自组装方法是创造具有新颖结构和功能的聚合物纳米材料的重要手段，具有重要的工业应用价值。但是形貌上的局限性成为制约其发展的瓶颈。因此，通过本项目的研究，建立形貌调控规律，实现复杂形貌聚合物纳米材料的制备，通过对该方法的发展和完善推进多形貌聚合物纳米材料的大批量甚至工业化制备，推进新材料在生活和生产各领域的广泛应用。对于聚合诱导自组装方法复杂形貌聚合物纳米材料的研究主要包括以下两个方面。

其一，建立形貌调控规律。自聚合物纳米材料报道以来，人们依靠大量的实验得到

了诸多形貌的纳米材料，并将这些材料应用不同的领域中，但是大多数的纳米材料制备是通过经验的积累或者大量实验的尝试摸索得来的，没有完善的形貌调控规律或者相图来指导实验进行精准制备聚合物纳米材料。通过对形貌调控规律的研究，有望实现特定聚合物纳米材料的定向制备。

其二，目前对于复杂形貌的聚合物纳米材料应用于特殊领域的需求越来越大，但是目前的制备水平较难实现复杂形貌的纳米材料的制备，因此可以通过形貌调控规律的建立来实现复杂形貌的聚合物纳米材料的制备，以希望满足诸多领域对复杂形貌聚合物纳米材料的需求。

在技术方法上，聚合诱导自组装方法操作简单且制备效率高，以合成高度不对称嵌段共聚物为依据有望实现形貌调控规律的建立，并指导实验合成不同聚合物结构的纳米材料，为聚合诱导自组装方法的发展提供助力。

## 1.5 论文研究的主要内容

聚合诱导自组装方法和溶液自组装方法都是通过嵌段聚合物和溶剂间相互作用的变化来实现胶束化过程的，两种方法在形貌转变的原理上是相通的，故聚合诱导自组装方法制备复杂形貌的聚合物纳米材料在原理上也是可行的。Eisenberg 教授对 PS-*b*-PAA 体系溶液自组装的大量研究表明，平头（crew-cut）胶束的形成是发生形态的变化、生成各种形貌的聚集体的首要条件。平头胶束是由较长的疏水链组成的高度不对称聚合物形成的大核小壳的胶束，crew-cut 胶束的出现突破了胶束形貌球形的局限，大大丰富了聚合物纳米材料的形貌。因此，制备复杂形貌聚合物纳米材料的关键是能否形成高度不对称的嵌段聚合物。溶液自组装中，研究最多的体系是 PAA-*b*-PS，该体系得到的形貌也最为丰富，并且通过对该体系的系统研究形成了主要结构因素对胶束形态的影响规律，已成为人们理论上的共识，这些规律对聚合诱导自组装方法同样具有指导意义。

因此，我们以形成高度不对称共聚物为依据，调控聚合反应条件，制备复杂结构的聚合物纳米材料；建立自组装体形貌的调控规律，使得聚合诱导自组装方法制备的纳米材料形貌趋于复杂化、颗粒大小趋于多尺度化，并在此基础上探索功能性聚合物纳米材料的应用。

### （1）调节各种因素制备复杂结构的 PAA-*b*-PS 纳米材料

提高嵌段聚合物的不对称性可以通过缩短 PAA 链和增长 PS 链来实现。通过调节 PAA 的聚合度可以直接调节 PAA 链的有效长度；通过增大聚合反应的投料比 St/PAA 可以增长 PS 链，为了得到高度不对称性，St/PAA 可以控制在 10k 以上，通过研究不同的聚合时间来控制 PS 链长。因此，我们将研究 PAA 链长、St/PAA 两个因素对聚集体形貌的影响规律，向形成高度不对称嵌段共聚物的方向调控，制备多形貌聚合物纳米材料，建立聚集体形貌的调控规律，拓展 PISA 方法制备的聚集体形貌种类。

#### (2) PISA 方法制备多形貌的聚合物纳米材料

以(1)中建立的形貌调控规律为实验指导，换用 P4VP-*b*-PS 体系聚合诱导自组装，制备对应的复杂形貌的聚合物纳米材料，推动聚合诱导自组装制备纳米材料方法的发展。

#### (3) 研究该形貌调控规律下溶液组装对纳米材料的制备

将(2)中制备得到的 P4VP-*b*-PS 嵌段聚合物采用溶液组装的方法制备聚合物纳米材料，并比较溶液组装和聚合诱导自组装组装得到纳米材料形貌的异同。

#### (4) 探索功能性聚合物纳米材料的应用

通过引入功能性聚合物链段的聚合诱导自组装，制备功能性聚合物纳米材料，并研究不同功能性潜在的应用。



## 第二章 PAA-*b*-PS 聚合诱导自组装体系制备聚合物纳米材料

### 2.1 引言

聚合物纳米材料优异的性能使其在药物控释、材料模版和生物成像等领域表现出巨大的应用前景，因此简单高效的制备方法一直是纳米材料科学家的研究热点。发展至今，聚合物纳米材料的制备方法主要包括溶液自组装法、非均相法和聚合诱导自组装法等，在众多制备方法中，聚合诱导自组装方法虽然起步较晚，但该方法可以兼具溶液组装法制备形貌丰富的特点和非均相聚合法制备量大的优势，因此在较短时间内发展成一种备受瞩目的技术，针对聚合诱导自组装分散剂选择、单体种类、链转移剂种类等各方面的研究不断被报道。通过大量的聚合诱导自组装研究，目前已经建立起初步的相图来指导合成特定形貌的组装体，但是实际实验中组装体形貌的影响因素是多种多样的，如温度、搅拌速度、溶剂的极性种类、组装体与分散剂的相互作用等等，如此多的影响因素，单纯依赖经验和大规模的实验探索很难使聚合诱导自组装得到很快的发展，因此探索形貌演变过程，建立起形貌调控规律至关重要。

PAA-*b*-PS 的双嵌段共聚物自组装是嵌段共聚物自组装中研究相对比较全面深入的体系，Eisenberg 等人在 1995 年最先报道了该体系在水中的自组装，随后通过一系列系统的研究通过 PAA-*b*-PS 体系制备得到了球形、短棒、囊泡等多种形貌的聚合物纳米材料。同时，在 PAA-*b*-PS 的溶液自组装体系中，无机盐、表面活性剂、固体颗粒等的加入同样可以对得到的聚合物纳米材料形貌产生较大影响。

通过总结分析 PAA-*b*-PS 体系溶液自组装中已经得到的形貌，我们发现亲疏溶剂链段的比例和疏溶剂链段的长度是影响形貌复杂程度的主要因素。因此，在本章中，我们将主要研究亲溶剂链长和亲疏溶剂链段的比例对组装体形貌的影响。首先，利用 RAFT 聚合的方式来制备不同聚合度的 PAA 大分子链转移剂，并用核磁共振波谱仪表征聚合物结构，以凝胶渗透色谱对其分子量和分子量分布进行表征。然后以苯乙烯为单体，在甲醇中通过聚合诱导自组装方法来研究 PAA 的链长度和聚合反应时间对聚合诱导自组装方法制备得到的聚集体形貌的影响，通过透射电镜和纳米激光粒度仪之间的配合来直观的展现 PAA-*b*-PS 体系的整个形貌转变过程，建立起组装体形貌演变过程和调控规律。

## 2.2 实验仪器与药品

### 2.2.1 实验药品

实验所需药品见表 2-1。

表 2-1 实验所用药品

Table2-1 List of experimental materials

药品名称	规格	生产厂家
十二硫醇	98%	国药集团化学试剂有限公司
三辛酰基甲基氯化铵	99.8%	阿法埃莎化学有限公司
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二硫化碳	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯仿	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
正己烷	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
丙烯酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
偶氮二异丁腈	98%	阿拉丁化学有限公司
三氧化二铝	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
苯乙烯	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
四氢呋喃	色谱纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二氯甲烷	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	色谱纯	国药集团化学试剂有限公司
对苯二酚	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醚	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

## 2.2.2 实验仪器

实验所需仪器见表 2-2。

表 2-2 实验所用仪器

Table2-2 List of experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	AL104	梅特勒-托利多仪器有限公司
真空干燥箱	DZX-2 (6050B)	上海福玛实验设备有限公司
核磁共振波普仪	AVANCE III	德国 Bruke 公司
数显控温磁力搅拌器	SZCL-1	上海予华仪器有限公司
聚合管	F490010	北京欣维尔玻璃仪器有限公司
纳米激光粒度仪	Nano S90	英国马尔文仪器有限公司
场发射透射电子显微镜	JEM-2100F	日本电子株式会社
凝胶渗透色谱	TDA 302	英国马尔文仪器有限公司

其他仪器设备：真空线、烧杯、量筒、高纯氮气瓶、锥形瓶、移液枪、层析色谱柱和双联球等。

## 2.2.3 实验材料的预处理

将偶氮二异丁腈 (AIBN) 在乙醇中加热配制过饱和溶液，在冰箱上层冷却后结晶析出，冷过滤，得到白色针状晶体，重结晶三次，置于冰箱备用。丙烯酸 (AA) 中加入少量对苯二酚，在 40℃ 下减压蒸馏精制后置于冰箱备用。四氢呋喃 (THF) 先用氢氧化钾预干燥两天，再用钠/二苯甲酮回流至蓝紫色，常压蒸出后密封备用。苯乙烯 (St) 通过中性三氧化二铝色谱柱吸附提纯，置于冰箱备用。

## 2.3 链转移剂的制备与表征

### 2.3.1 小分子链转移剂三硫代碳酸酯 CTA 的制备

取十二硫醇 (40.38 g, 0.1 mol)、丙酮 (96.28 g, 1.66 mol) 和三辛酰基甲基氯化铵 (3.24 g, 0.008 mol) 在氮气保护下加入到 500 mL 三口烧瓶中，降温至 10℃。向反应体系中缓慢滴加 50% 的氢氧化钠水溶液 (16.80 g, 0.21 mol)，20 min 内加完，反应 15-

20 min。取二硫化碳 (15.22 g, 0.2 mol) 溶解于丙酮 (20.20 g, 0.34 mol) 滴加到反应瓶中, 20 min 内加完, 搅拌至反应体系呈现红褐色。随后, 向体系中依次加入氯仿 (35.62 g, 1.2 mol) 和 50% 的氢氧化钠水溶液 (80 g, 1 mol), 反应搅拌过夜。

向反应体系中加入 150 mL 水和 25 mL 浓盐酸, 减压除去反应中的丙酮, 过滤得到粗产物沉淀, 将沉淀溶解于异丙醇, 滤除杂质后浓缩得到黄色固体。将黄色固体在正己烷中重结晶提纯两次得到亮黄色晶体。

### 2.3.2 大分子链转移剂 PAA-CTA 的制备

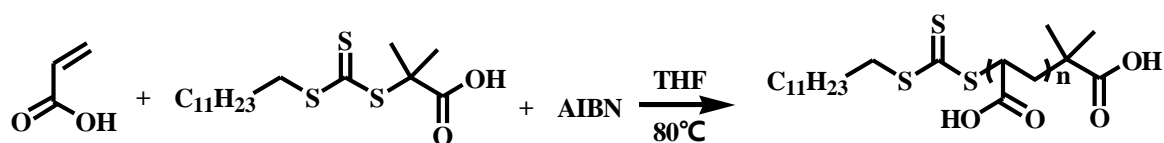


图 2-1 RAFT 聚合制备大分子链转移剂 PAA-CTA 的反应方程式

Fig.2-1 Preparation of macromolecular chain transfer agents PAA by RAFT polymerization

按照摩尔比为 AA:CTA:AIBN=1000:10:1 的比例, 准确称取 AA(10 g, 140 mmol)、CTA(0.49 g, 1.4 mmol)和 AIBN(34 mg, 0.14 mmol)溶解于 THF(10 mL)中, 转移到带有磁子的 50 mL 聚合管中。将聚合管与真空线相连, 置于液氮中冷冻至全部结块, 用真空泵将聚合管内抽至真空, 随后置于冷水中解冻。重复冷冻-抽真空-解冻操作至完全除去体系中的氧气后, 将聚合管浸没在 80°C 的油浴锅中, 磁力搅拌反应 105 min, 待瓶内反应液粘稠后取出聚合瓶, 浸没于冷水中急冷却使反应终止。

向反应液中加入 10 mL 四氢呋喃使体系粘度降低后, 滴加入 10 倍体系搅拌的乙醇中, 聚丙烯酸沉淀析出, 滤除上层清液, 得到浅黄色粘稠固体。将得到的固体溶于 8 mL THF, 再在乙醇中沉淀两次后, 在室温下真空干燥, 得到浅黄色固体粉末, 即为聚丙烯酸大分子链转移剂 (PAA-CTA)。称重得到产物 8.05 g, 计算产率为 80.50%, 聚合度为 80, 平均分子量为 6100 Da, 编号 PAA<sub>80</sub>。

通过改变 AA、CTA、AIBN 的摩尔比分别为 500:10:1 和 2000:10:1, 同样采用上述 RAFT 聚合的过程, 分别制备得到平均分子量为 3700 Da 和 11800 Da 的 PAA<sub>51</sub> 和 PAA<sub>163</sub>。

### 2.3.3 链转移剂的结构表征

称取制备得到的链转移剂 8 mg，溶于 0.5 mL 氘代氯仿中，利用核磁共振波谱仪表征其化学结构；同样称取制备得到的聚丙烯酸 10 mg，溶于氘代氯仿，表征其化学结构。先将聚丙烯酸与乙醇在二环己基碳二亚胺条件下进行酯化封端，然后配制 1 mg/mL 的四氢呋喃溶液，通过聚苯乙烯为标样的凝胶渗透色谱表征分子量和分子量分布。

## 2.4 聚合诱导自组装方法制备 PAA-*b*-PS 聚合物纳米材料

### 2.4.1 PAA-*b*-PS 体系聚合诱导自组装浓度的选择

聚合诱导自组装选择性溶剂的选择和单体浓度对最终得到的组装体形貌起到至关重要的作用，因此经过前期实验摸索选择以甲醇为选择性溶剂，同时，通过固定 1.04 g 苯乙烯改变甲醇量为 1 mL、1.2 mL、1.4 mL、1.6 mL、1.8 mL，其他条件保持不变，进行 5 组对比实验，发现当甲醇为 1.2 mL 时，得到的纳米材料溶液较为稳定，材料形貌大小均一，因此最终确定甲醇的最优用量为 1.2 mL。

### 2.4.2 PAA-*b*-PS 体系聚合物纳米材料的制备过程

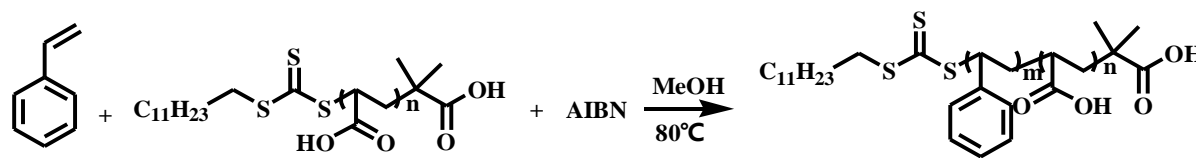


图 2-2 制备嵌段聚合物 PAA-*b*-PS 的反应方程式

Fig.2-2 Preparation of block copolymer PAA-*b*-PS by RAFT PISA

按照摩尔比为 St: PAA<sub>51</sub>-CTA: AIBN=1000: 10: 1 的比例，准确称取对应质量的 St、PAA<sub>51</sub>-CTA 和 AIBN 加入到 7.2 mL 甲醇中配成均匀溶液，然后将配制好的溶液均分为 6 份分别加入到带磁子的 10 mL 的聚合管中。将聚合管与真空线相连，置于液氮中冷冻至全部结块，用真空泵将聚合管内抽至真空，随后置于冷水中解冻。重复冷冻-抽真空-解冻操作完全除去体系中的氧气后，分别反应 1 h、2 h、3 h、4 h、9 h 和 24 h，取出聚合瓶，置于冷水中急冷却使反应终止。

换用不同聚合度的大分子链转移剂 PAA<sub>80</sub>-CTA 和 PAA<sub>163</sub>-CTA，在甲醇中以苯乙烯为单体，按照预定比例与浓度进行聚合诱导自组装实验，得到在不同 PAA 链长稳定下

不同聚合时间的聚合物纳米材料。

### 2.4.3 PAA-*b*-PS 体系聚合物纳米材料的表征

将 10  $\mu\text{L}$  制备的 PAA<sub>51</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 聚合物纳米材料在搅拌下缓慢加入到 1 mL 甲醇中，用脱脂棉蘸取少量分散液置于铜网上直接用透射电子显微镜进行形貌的观测，将剩余的纳米材料稀释液通过纳米激光粒度仪进行粒径大小的分析。剩余的纳米材料分散液滴加到 10 倍体积的石油醚中沉淀三次，得到不同聚合时间下的 PAA<sub>51</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 的嵌段聚合物，用于核磁共振和凝胶渗透色谱对嵌段聚合物结构的表征。

将在不同大分子链转移剂下制备得到的嵌段聚合物 PAA<sub>80</sub>-*b*-PS 和 PAA<sub>163</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 采用上述相同的处理方式，进行形貌表征、粒度分析和结构表征。

## 2.5 结果与讨论

### 2.5.1 链转移剂及聚合物结构表征与分析

大分子链转移 PAA-CTA 的核磁共振氢谱和 GPC 曲线如图 2-3 所示。其中，PAA 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图如图 2-3 A，通过其分子结构式可以发现 PAA 主链中含有 2 种化学环境的 H 原子。图中 a 处的峰为 -CH-，化学位移值  $\delta=1.51-1.62$  ppm 和  $1.78-1.09$  ppm；b 峰为 -CH<sub>2</sub>-，化学位移值  $\delta=1.65-1.75$  ppm 和  $2.29-2.45$  ppm。核磁共振氢谱的结构分析结果与 PAA 的理论核磁出峰结果一致。

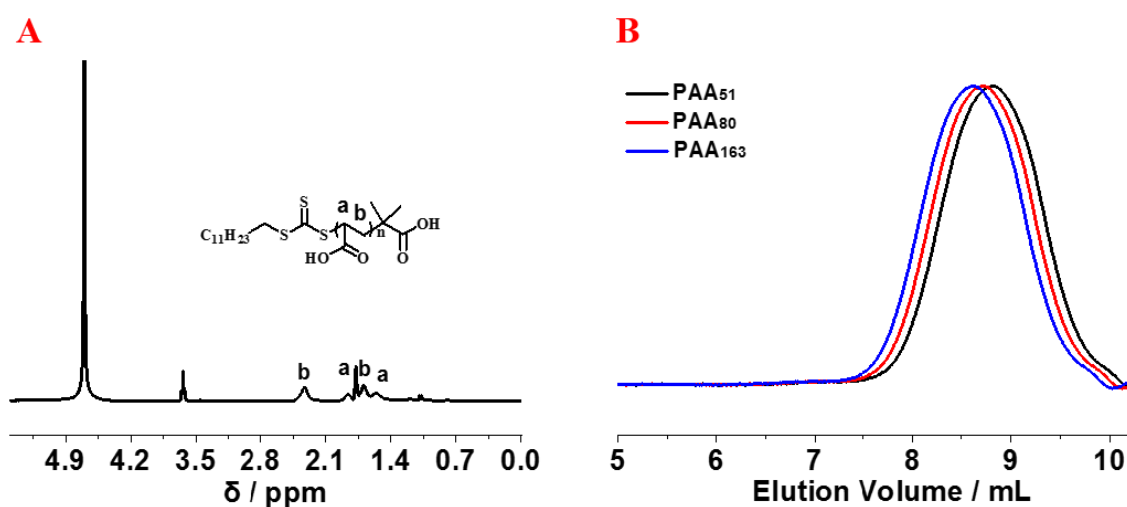


图 2-3 大分子链转移剂 PAA 的核磁共振氢谱和 GPC 曲线

Fig.2-3 <sup>1</sup>H NMR spectra and GPC curves of macromolecular chain transfer agent PAA

PAA 的 GPC 曲线如图 2-3 B 所示，在流出体积在 8.8 mL 附近表现出对称的单峰，经积分得三组不同聚合度的 PAA 分子量和分子量分布分别为：PAA<sub>163</sub> (Mn=17.6 kDa, PDI=1.14)；PAA<sub>80</sub> (Mn=5.8 kDa, PDI=1.14)；PAA<sub>51</sub> (Mn=3.5 kDa, PDI=1.15)。三组大分子链转移剂的分子量均和理论分子量相近，分子量分布均低于 1.2，得到了分子量可控、分子量分布窄的聚合物。

### 2.5.2 聚合反应时间对聚合物纳米形貌的影响

由于聚合诱导自组装中使用的溶剂甲醇是苯乙烯的良溶剂、聚苯乙烯的不良溶剂，因此在聚合前，整个体系为澄清透明溶液，随着聚合反应时间的延长，PS 链长逐渐增大，因此 PS 链段会在甲醇逐渐发生沉淀析出，但由于 PAA 对 PS 的稳定作用，从而发生了微相分离，得到淡蓝色微乳液。伴随着 PS 链的继续增大，PAA 链不足以稳定过长的 PS 链段，因此发生相分离，最终变为白色乳液。整个聚合过程反应液状态随时间变化如图 2-4 所示。

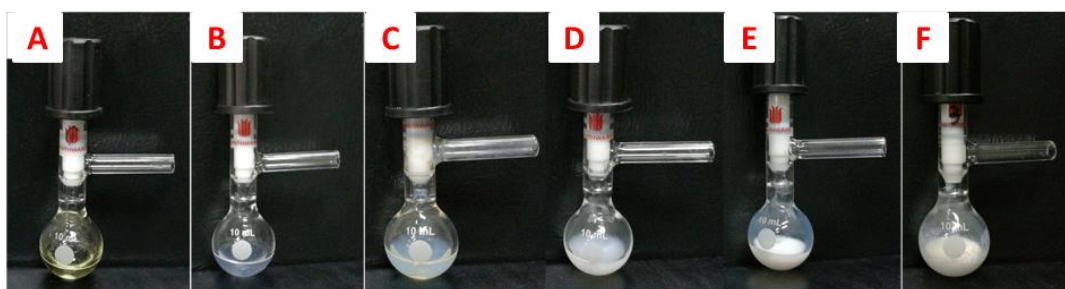


图 2-4 聚合中反应液状态随反应时间的变化 (A 0 h; B 0.5 h; C 1 h; D 4 h; E 24 h; F 48 h)

Fig.2-4 The digital photographs of the polymerization process with polymerization time

(A 0 h; B 0.5 h; C 1 h; D 4 h; E 24 h; F 48 h)

当 PAA 分子量为 11800 Da 时，随着聚合反应时间的延长，首先从反应液外观上来看，整个体系从最初的澄清透明溶液逐渐发生微相分离，得到浅蓝色的微乳液，随后微乳液颜色逐渐加深，最终变为纯白色乳液。通过对整个过程的透射电镜形貌观测发现，聚合溶液在 1 h 以内首先组装得到得到粒径在 50 nm 左右的均匀球形胶束。随着 PS 链段聚合度的增大，球状胶束粒径逐渐增大，在 3 h 左右增大到 100 nm 左右，随后球型胶束发生融合，得到 500 nm 左右的短棒和蠕虫状胶束，在 12 h 后得到 500 nm 左右的囊泡状纳米材料，并在此之后一直保持较均匀的囊泡形貌，详细过程如图 2-5 所示，其中标尺尺寸为 2  $\mu\text{m}$ 。

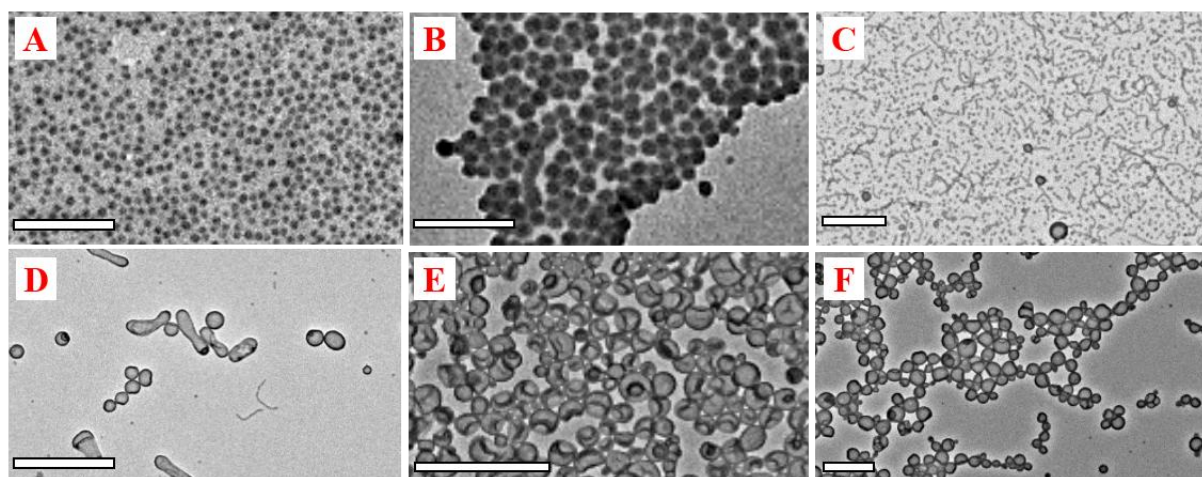


图 2-5 PAA<sub>163</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 形貌随反应时间的变化 (A 1 h; B 3 h; C 6 h; D 9 h; E 12 h; F 24 h)

Fig.2-5 Morphologies of aggregates formed by PAA<sub>163</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> with the increasing of polymerization time (A 1 h; B 3 h; C 6 h; D 9 h; E 12 h; F 24 h)

图 2-6 为 PAA<sub>163</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 体系随时间变化粒径分布和变化曲线。从图中明显观察到随着反应时间的延长、微相分离和相分离的发生，组装得到的纳米材料的粒径发生逐渐增大的，说明在微相分离得到纳米材料后，组装体内部的苯乙烯依然在聚合，是组装体颗粒变大，同时有可能伴随着组装体的融合、形貌转变等一系列变化。

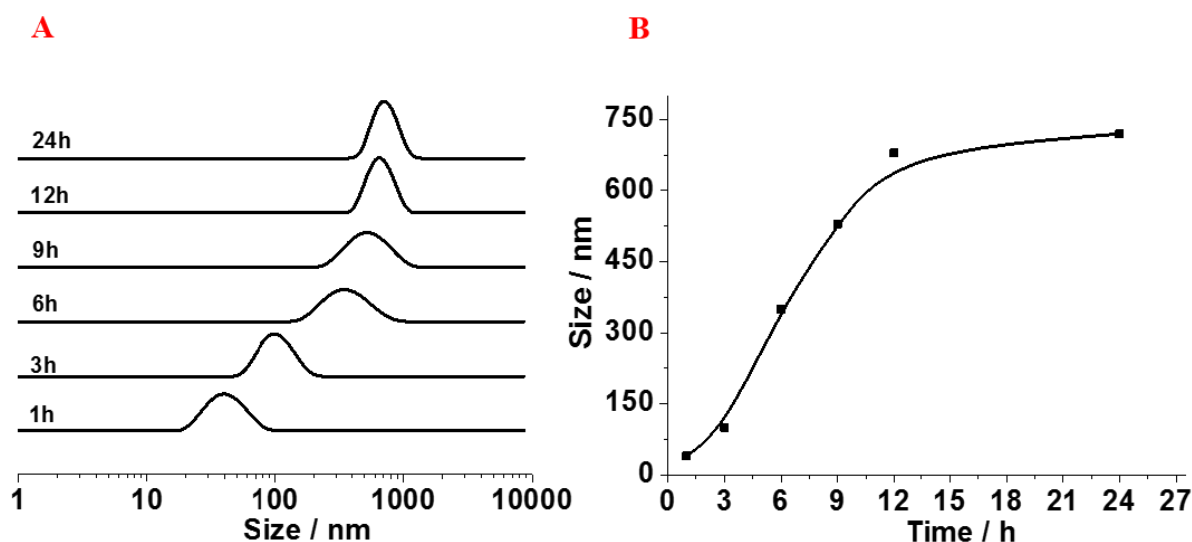


图 2-6 PAA<sub>163</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 随反应时间的变化

Fig.2-6 Size of aggregates formed by PAA<sub>163</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> with the increasing of polymerization time

具体的，在聚合时间为 1 h 时，得到的组装体粒径在 60 nm 左右，这是由于胶束内部苯乙烯单体的在发生链增长反应，导致疏水内核逐渐增大。随着聚合时间进一步延长到 3 h 时，胶束粒径呈现较快增长，到达 110 nm 左右，这是由于得到的球状胶束之间相



互融合转变得到了蠕虫状或短棒状，这一过程从电镜形貌中也被很直观的观察到了。到聚合时间为 9 h 后，即聚合反应的后期，聚集体粒径随时间变化不大，这是由于苯乙烯单体的大量消耗，聚合速度减慢，同时，胶束之间融合得到了较为稳定的组装体，得到了较大的球形胶束或融合为囊泡状等。整个粒径的测试结果和透射电镜观察到的组装体的尺寸大小几乎完全吻合。

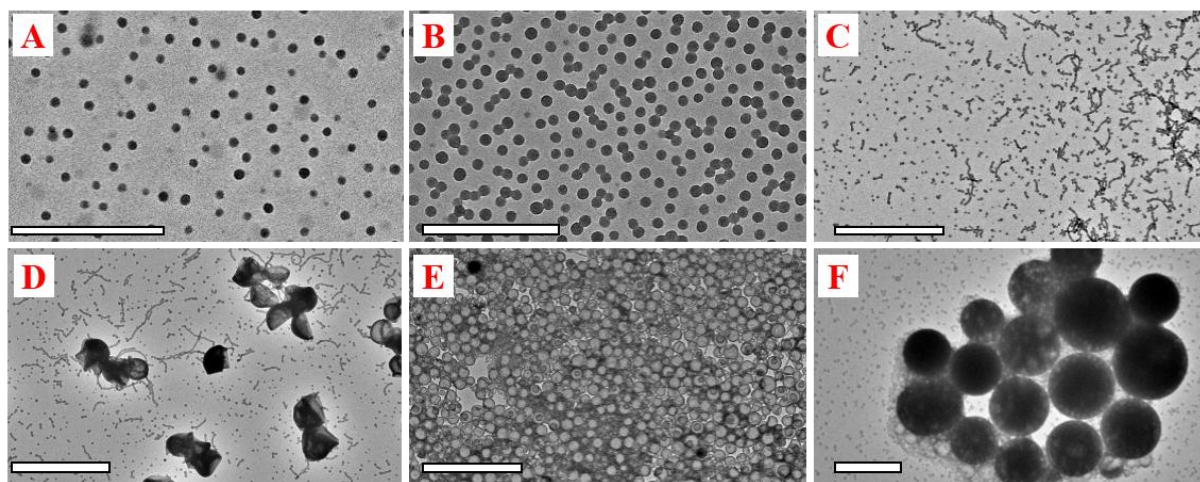


图 2-7 PAA<sub>80</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 随反应时间的变化 (A 1 h; B 3 h; C 6 h; D 9 h; E 16h; F 24 h)

Fig.2-7 Morphologies of aggregates formed by PAA<sub>80</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> with the increasing of polymerization time (A 1 h; B 3 h; C 6 h; D 9 h; E 16h; F 24 h)

当 PAA 分子量为 6100 Da 时，从外观上看，整个过程同样经历了由澄清到微相分离再到相分离的变化，但是整个变化过程都相对于较大 PAA 分子量时较早被观察到。对整个过程的形貌观测发现，1 h 以内首先组装得到得到粒径在 100 nm 左右的小球。随着 PS 链段聚合度的增大，球状胶束粒径逐渐增大，随后发生融合，得到 500 nm 左右的短棒和蠕虫状胶束，在 9 h 左右观察到囊泡状聚集体的出现，囊泡状聚集体逐渐融合得到复合囊泡，并最终得到 2 μm 左右的较大复合囊泡状纳米材料，详细过程如图 2-7 所示，其中标尺尺寸为 5 μm。

图 2-8 为 PAA<sub>80</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 体系随时间变化粒径分布和变化曲线，在聚合时间为 1 h 时，得到的组装体粒径在 50 nm 左右，这是由于胶束内部苯乙烯单体的在发生链增长反应，导致疏水内核逐渐增大。随着聚合时间进一步延长到 3 h 时，胶束粒径增大到 120 nm 左右，这是由于得到的球状胶束之间相互融合转变得到了蠕虫状或短棒状，这一过程从电镜形貌中也被很直观的观察到了。到聚合时间为 9 h 后，聚集体粒径增大到 550 nm 左右，

最终大致稳定在 800 nm 左右，胶束之间融合得到了较为稳定的组装体，得到了较大的球形胶束或融合为囊泡状等。整个粒径的测试结果和透射电镜观察到的组装体的尺寸大小可以很好的吻合。

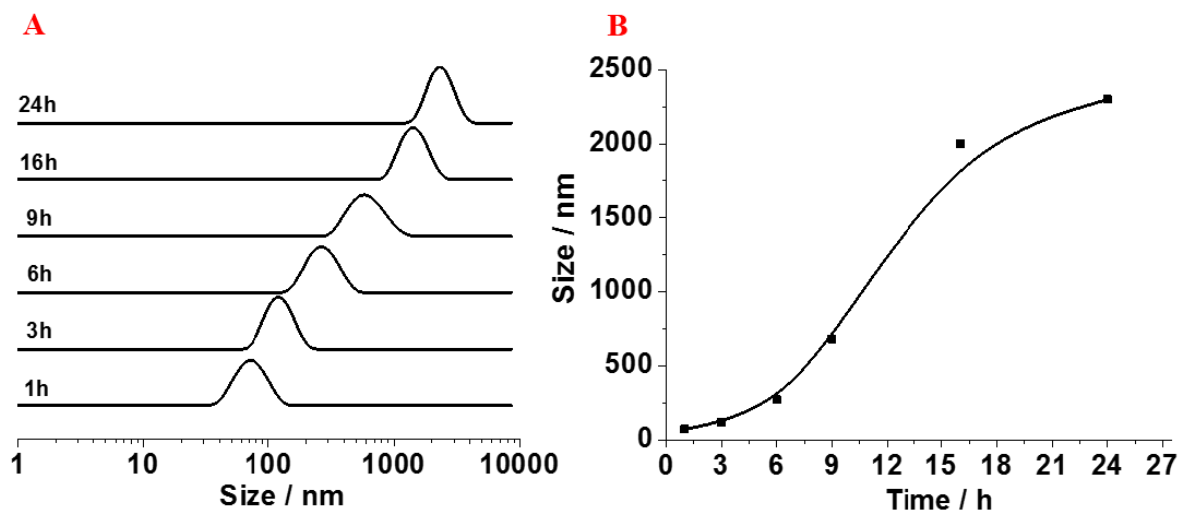


图 2-8 PAA<sub>80</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 随反应时间的变化

Fig.2-8 Size of aggregates formed by PAA<sub>80</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> with the increasing of polymerization time

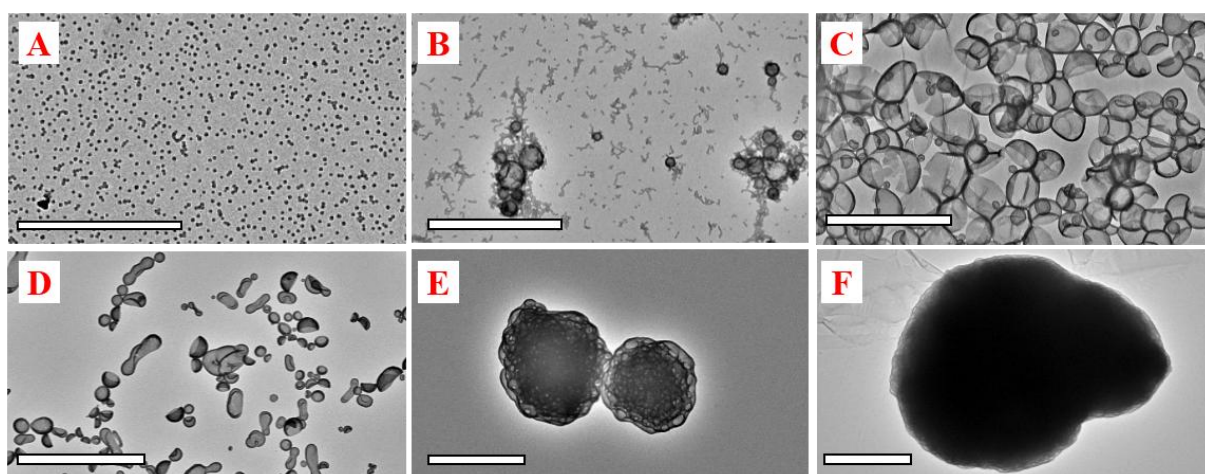


图 2-9 PAA<sub>51</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 随反应时间的变化 (A 1 h; B 2 h; C 3 h; D 4 h; E 9 h; F 24 h)

Fig.2-9 Morphologies of aggregates formed by PAA<sub>51</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> with the increasing of polymerization time (A 1 h; B 2 h; C 3 h; D 4 h; E 9 h; F 24 h)

当 PAA 分子量为 3700 Da 时，通过透射电镜观察发现，在 1 h 以内首先组装得到得到粒径在 100 nm 左右的小球。随着 PS 链段聚合度的增大，2 h 左右就有较多囊泡状结构生成。而在 3 h 左右，几乎所有的组装体均为囊泡状结构，并有类红细胞状扁平囊泡和类碗状半球囊泡生成。9 h 左右生成 2 μm 左右较大的复合囊泡，复合囊泡进一步融合

最终得到 10  $\mu\text{m}$  左右的较大复合囊泡状纳米材料，详细过程如图 2-9 所示，其中标尺尺寸为 5  $\mu\text{m}$ 。

图 2-10 为 PAA<sub>51</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 体系随时间变化粒径分布和变化曲线，在聚合时间为 1 h 时，得到的组装体粒径在 100 nm 左右，这是由于胶束内部苯乙烯单体的在发生链增长反应，导致疏水内核逐渐增大。聚合时间延长到 2 h 时，胶束粒径到达 300 nm 左右，这是由于得到的球状胶束之间相互融合转变得到了蠕虫状或短棒状，这一过程从电镜形貌中也被很直观的观察到了。到聚合时间为 3 h 时，聚集体粒径增大到 1  $\mu\text{m}$  左右；聚合时间继续延长到 9 h 之后，聚集体粒径尺寸稳定在 2.5  $\mu\text{m}$  左右，整个粒径的测试结果和透射电镜观察到的组装体的尺寸大小相吻合。

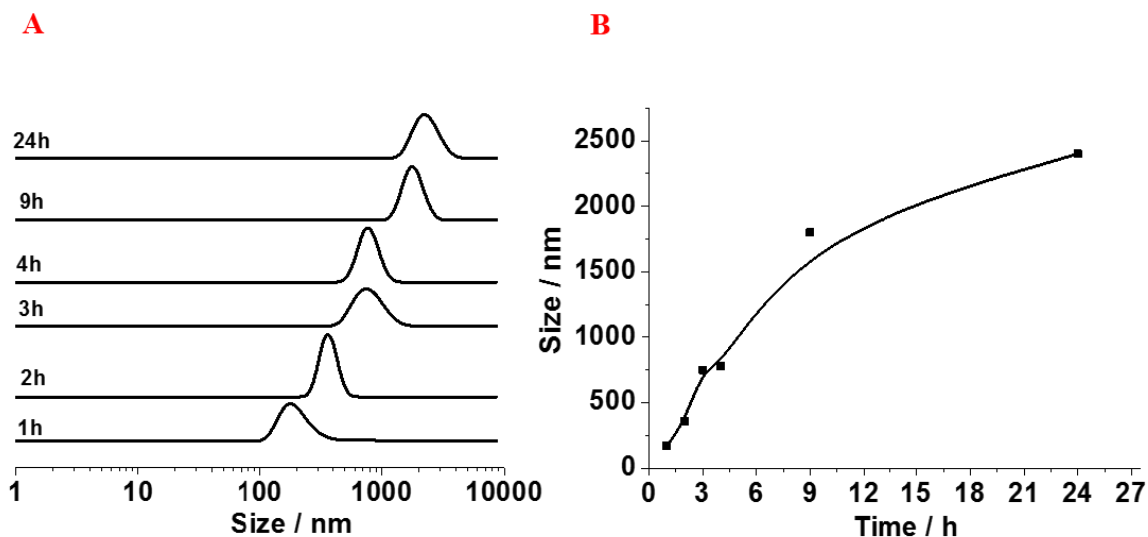


图 2-10 PAA<sub>51</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 随反应时间的变化

Fig.2-10 Size of aggregates formed by PAA<sub>51</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> with the increasing of polymerization time

### 2.5.3 大分子链转移剂链长对聚合物纳米材料形貌的影响

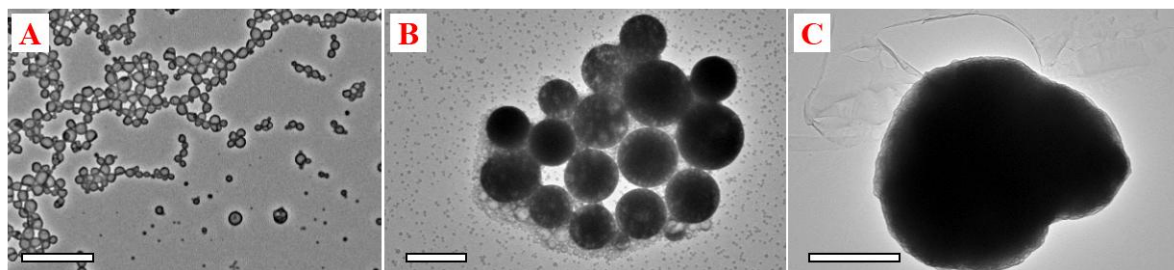


图 2-11 不同分子量亲水链段对形貌的影响 (A PAA<sub>163</sub>; B PAA<sub>80</sub>; C PAA<sub>51</sub>)

Fig.2-11 Morphologies of aggregates with different side chain length (A PAA<sub>163</sub>; B PAA<sub>80</sub>; C PAA<sub>51</sub>)

选用不同链长的 PAA (分子量分别为:  $M_n=11800$  Da,  $M_n=6100$  Da,  $M_n=3700$  Da) 作为大分子链转移剂时, 在甲醇中以苯乙烯为单体进行聚合诱导自组装 24 h 后分别得到了囊泡、复合囊泡和较大复合囊泡, 如图 2-11 所示, 其中标尺尺寸为  $5\ \mu\text{m}$ 。

因此, 可以断定 PAA 的链长对聚集体形貌有重要影响, 形貌的转变都会经历球形到棒状到囊泡再到复合囊泡的过程, 但是 PAA 分子量越小, 这种转变的速度越快。当 PAA 分子量为  $3700$  Da 时, 24 h 就得到了  $10\ \mu\text{m}$  左右较大的复合囊泡; PAA 分子量为  $6100$  Da 时, 24 h 聚合得到  $1\ \mu\text{m}$  左右的复合囊泡; 当分子量为  $11800$  Da 时, 24 h 聚合形貌仅转变到  $500\ \text{nm}$  的囊泡。这是和 PAA 的稳定作用相关的, 形貌转变是聚集体结构不稳定造成的, 长链的 PAA 对纳米材料有较好的保护, 因此需要更长的 PS 才能发生形貌转变得得到聚合物组装体, 故形貌转变较慢。

## 2.6 本章小结

在本章, 我们以苯乙烯为单体, 三硫代碳酸酯封端的聚丙烯酸为大分子链转移剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 在甲醇中通过聚合诱导自组装的方法, 一步制备了包括球形、蠕虫状、囊泡和复合囊泡等多种形貌的聚合物纳米材料。通过使用透射电镜和纳米激光粒度仪对整个的聚合过程的详细研究, 我们发现稳定链段的链长和亲疏水链段的比例都对最终得到的形貌起到至关重要的作用。同时随着反应时间的延长, 得到的纳米材料形貌更加复杂, 因此嵌段聚合物的高度不对称性和疏水链段超高的分子量是制备复杂形貌的决定性因素, 为我们后续的工作提供了理论依据。

## 第三章 P4VP-*b*-PS 聚合诱导自组装体系制备聚合物纳米材料

### 3.1 引言

聚合诱导自组装方法制备聚合物纳米材料操作简单，可以通过单体在选择性溶剂中的聚合一步制备，同时，该方法制备量大，50%的固含量甚至可以满足工业生产的需要，远大于传统溶液自组装的 0.5-1 mg/mL，因此聚合诱导自组装自报道以来已经发展成为一种被广泛应用的制备聚合物纳米材料的策略。为了得到多形貌的聚合物纳米材料，并研究聚合物纳米材料的形貌调控规律以希望达到定向合成的目的，针对聚合诱导自组装方法调节组装体形貌的研究也越来越多，通常认为嵌段聚合物的嵌段比、分子量、溶剂种类和极性等因素都会对得到组装体产生影响。

在上一章中我们通过聚合诱导自组装方法研究了 PAA-*b*-PS 体系的聚合时间和亲溶剂链段 PAA 的链长对组装体的影响，发现亲溶剂链段越短，发生相分离得到聚合物组装体的时间越短，得到的组装体形貌越复杂；同时，在使用相同长度大分子链转移时，聚合时间越长即两亲性嵌段聚合物的不对称性越高，越倾向于生成形貌复杂的聚合物纳米材料。

因此，在本章中，我们将以合成高分子量和高度不对称性嵌段共聚物为依据，利用 RAFT 聚合的方法，制备聚 4-乙烯基吡啶（P4VP）作为大分子链转移剂，并用核磁共振波普仪表征其化学结构，利用凝胶渗透色谱表征分子量和分子量分布。然后，以甲醇为分散介质，以苯乙烯为单体，以偶氮二异丁腈为引发剂，通过聚合诱导自组装的方法，制备 P4VP-*b*-PS 嵌段共聚物组装体，利用透射电子显微镜研究聚合时间和单体与链转移剂的投料比对得到组装体形貌的影响，验证之前得到的聚合诱导自组装方法制备复杂形貌的调控规律。处理并提纯聚合诱导自组装得到的嵌段共聚物，利用核磁共振和凝胶渗透色谱表征嵌段聚合物的结构和嵌段比，明确链结构和嵌段比对形貌的影响，为下一步对比溶液自组装和聚合诱导自组装对组装体形貌的影响做准备。

## 3.2 实验仪器与药品

### 3.2.1 实验药品

实验所需药品见表 3-1。

表 3-1 实验所用药品

Table3-1 List of experimental materials

药品名称	规格	生产厂家
异丙醇	色谱纯	国药集团化学试剂有限公司
偶氮二异丁腈	98%	阿拉丁化学有限公司
苯乙烯	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
四氢呋喃	色谱纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
4-乙炔基吡啶	98%	阿法埃莎化学有限公司
乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	色谱纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醚	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

### 3.2.2 实验仪器

实验所需仪器见表 3-2。

表 3-2 实验所用仪器

Table3-2 List of experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	AL104	梅特勒-托利多仪器有限公司
真空干燥箱	DZX-2 (6050B)	上海福玛实验设备有限公司
核磁共振波普仪	AVANCE III	德国 Bruke 公司
数显控温磁力搅拌器	SZCL-1	上海予华仪器有限公司
聚合管	F490010	北京欣维尔玻璃仪器有限公司
纳米激光粒度仪	Nano S90	英国马尔文仪器有限公司
场发射透射电子显微镜	JEM-2100F	日本电子株式会社
凝胶渗透色谱	TDA 302	英国马尔文仪器有限公司

其他仪器设备：真空线、烧杯、量筒、高纯氮气瓶、锥形瓶、移液枪、层析色谱柱和双联球等。

### 3.2.3 实验材料的预处理

将偶氮二异丁腈（AIBN）在乙醇中加热配制过饱和溶液，在冰箱上层冷却后结晶析出，冷过滤，得到白色针状晶体，重结晶三次，置于冰箱备用。四氢呋喃（THF）先用氢氧化钾预干燥两天，再用钠/二苯甲酮回流至蓝紫色，常压蒸出后密封备用。苯乙烯（St）和 4-乙烯基吡啶（4VP）均通过中性三氧化二铝色谱柱吸附提纯，置于冰箱备用。

## 3.3 大分子链转移剂 P4VP 的制备与表征

### 3.3.1 P4VP-CTA 的制备

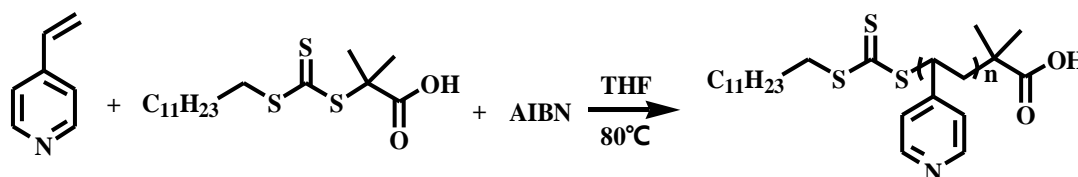


图 3-1 RAFT 聚合制备大分子链转移剂 P4VP 的反应方程式

Fig.3-1 Preparation of macromolecular chain transfer agents P4VP by RAFT polymerization

按照摩尔比为 4VP: CTA: AIBN=1000: 10: 1 的比例,准确称取 4VP(10 g, 140 mmol)、CTA(0.49 g, 1.4 mmol)和 AIBN(34 mg, 0.14 mmol)溶解于异丙醇(7 mL)中,转移到 25 mL 带磁子的聚合管中。将聚合管与真空线相连,置于液氮中冷冻至全部结块,用真空泵将聚合管内抽至真空,随后置于冷水中解冻。重复冷冻-抽真空-解冻操作完全除去体系中的氧气,将聚合管密闭后浸置于 80°C 的油浴锅中,反应 5 h 40 min,待聚合管内溶液变为粘度较大的深酒红色液体,停止搅拌,取出聚合管,浸没在冷水中急冷却使聚合反应终止。

向反应液中加入 10 mL 二氯甲烷,搅拌使体系粘度降低后,滴加入 10 倍体积的乙醚中,边滴加边搅拌,聚合物沉淀析出,用砂芯漏斗抽虑,得到黄粉色固体粉末。将固体粉末溶于 15 mL 二氯甲烷,再在乙醚中沉淀两次,将最终得到的固体在室温下真空干燥,即得到聚 4-乙烯基吡啶 (P4VP-CTA)。称重得到产物 8.05 g,计算产率为 80.50%,聚合度为 96,平均分子量 Mn=10 kDa,编号 P4VP<sub>96</sub>-CTA。

## 3.3.2 P4VP-CTA 的表征

将制备得到的大分子链转移剂 P4VP-CTA 取 10 mg 溶解于 0.5 mL 氘代氯仿中，利用核磁共振波普仪表征其化学结构；另外，配制浓度为 1 mg/mL 的 P4VP 四氢呋喃溶液，通过凝胶渗透色谱表征其分子量和分子量分布，结果如图 3-2 所示。

其中，P4VP 的  $^1\text{H NMR}$  谱图如图 3-2 A，通过其分子结构式可以发现 P4VP 结构中含有 8 种化学环境的 H 原子。图中 a 处的峰对应叔碳相连的  $-\text{CH}_3$ ，化学位移值  $\delta=1.31\text{--}1.35$  ppm；b 和 g 峰对应聚合单元中主链  $-\text{CH}_2-$  和侧链较长烷基链  $-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-$ ，化学位移值  $\delta=1.36\text{--}1.82$  ppm 和  $2.29\text{--}2.45$  ppm；c 峰对应聚合单元中  $-\text{CH}-$ ，化学位移值  $\delta=2.07\text{--}2.12$  ppm；d 峰对应吡啶环距 N 较远的  $-\text{CH}-$ ，化学位移值  $\delta=6.09\text{--}6.82$  ppm；e 峰对应吡啶环距 N 较近的  $-\text{CH}-$ ，化学位移值  $\delta=8.11\text{--}8.56$  ppm；f 峰对应端基  $-\text{CH}_2-$ ，化学位移值  $\delta=3.21\text{--}3.25$  ppm；h 峰对应端基  $-\text{CH}_3$ ，化学位移值  $\delta=0.81\text{--}0.90$  ppm。核磁共振氢谱的结构分析结果与 P4VP 的理论核磁出峰结果一致。

P4VP 的 GPC 曲线如图 3-2 B 所示，在流出体积在 21 mL 附近表现出对称的单峰，经积分得平均分子量  $M_n=9.5$  kDa， $\text{PDI}=1.12$ 。证实制备得到的聚合物分子量分布较窄，同时分子量和预期相符。

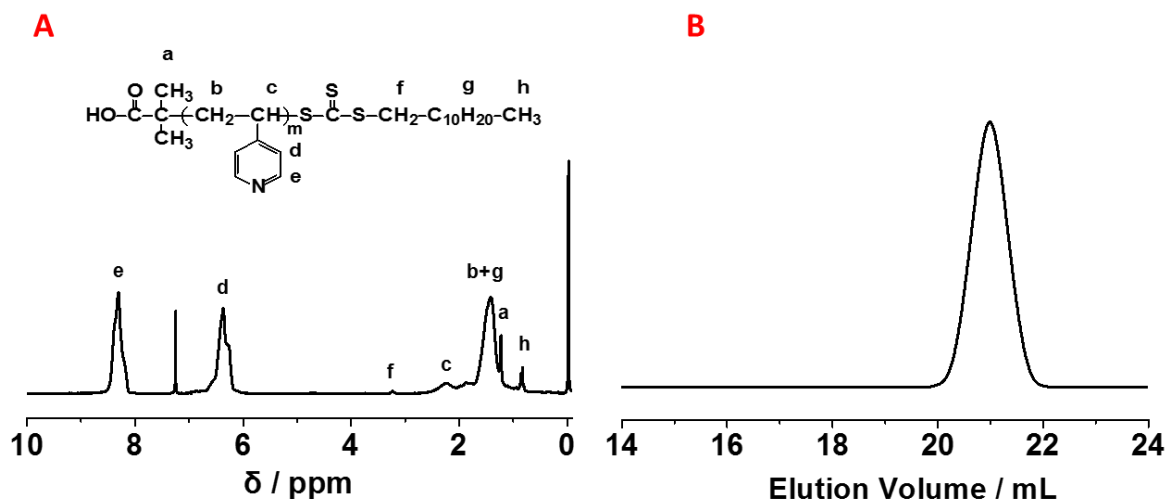


图 3-2 大分子链转移剂 P4VP 的核磁共振氢谱和 GPC 曲线

Fig.3-2  $^1\text{H NMR}$  spectra and GPC curves of macromolecular chain transfer agent P4VP



### 3.4 聚合诱导自组装制备 P4VP-*b*-PS 聚合物纳米材料

#### 3.4.1 聚合时间对 P4VP-*b*-PS 体系形貌的影响

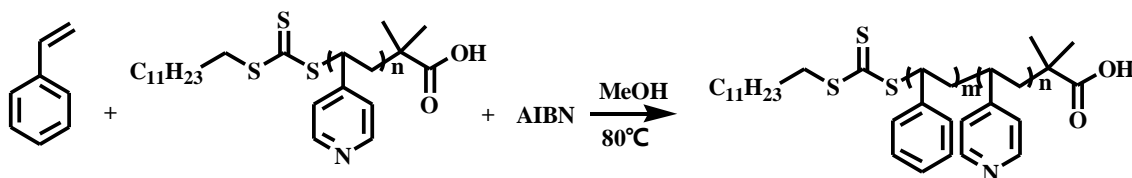


图 3-3 RAFT 聚合制备嵌段聚合物 P4VP-*b*-PS 的反应方程式

Fig.3-3 Preparation of block copolymer P4VP-*b*-PS by RAFT PISA

在聚合诱导自组装过程中，嵌段聚合物 P4VP-*b*-PS 的反应方程式如图 3-3 所示。具体操作步骤为：按照摩尔比为 St: P4VP<sub>96</sub>-CTA: AIBN=25000: 1: 0.1 的比例，准确称取预定质量的 St、P4VP<sub>96</sub>-CTA 和 AIBN 溶解于 7.2 mL 甲醇中配成均匀溶液，然后将配制好的溶液均分为 6 份分别加入到 10 mL 带磁子的聚合管中。将聚合管与真空线相连，置于液氮中冷冻至全部结块，用真空泵将聚合管内抽至真空，随后置于冷水中解冻。重复冷冻-抽真空-解冻操作完全除去体系中的氧气，将聚合瓶浸置于 80°C 的油浴锅中，分别反应 2 h、4 h、6 h、8 h、12 h 和 24 h 后取出聚合瓶，浸没在冷水中急冷却使反应终止。

将制备得到的 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 聚合物纳米材料取 10 μL 稀释到 1 mL 甲醇中，用脱脂棉蘸取至铜网上，直接用于形貌观测。剩余的纳米材料分散液在石油醚中沉淀三次，得到 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 的嵌段聚合物，利用核磁共振波谱仪和凝胶渗透色谱分别表征嵌段聚合物的化学结构、分子量和分子量分布，为后期溶液自组装做准备。

采用透射电子显微镜对整个聚合过程的形貌观测，得到了聚合过程形貌的转变过程，如图 3-4 所示。在聚合反应初期为均相聚合，聚合反应速率较高，但由于 P4VP 对较短 PS 链段的稳定作用，因此没有发生相分离，即未发现组装体的生成。2 h 体系中有球形胶束生成，反应场所转移至球形胶束内部，聚合受单体扩散的控制，4 h 时体系中有囊泡生成，囊泡内外环境中同时存在单体，向膜中扩散，8 h 时体系中复合囊泡逐渐形成，12 h 形成复杂的多层囊泡，单体浓度较小且单体扩散入纳米材料内部较为困难。聚合反应过程中，自由基始终被分隔在纳米材料内部，有效地阻止了链终止反应的发生，因此我们可以获得高分子量聚合物。

聚合反应过程组装体的形貌变化及转变过程如图 3-5 所示，其中标尺尺寸为 2 μm。

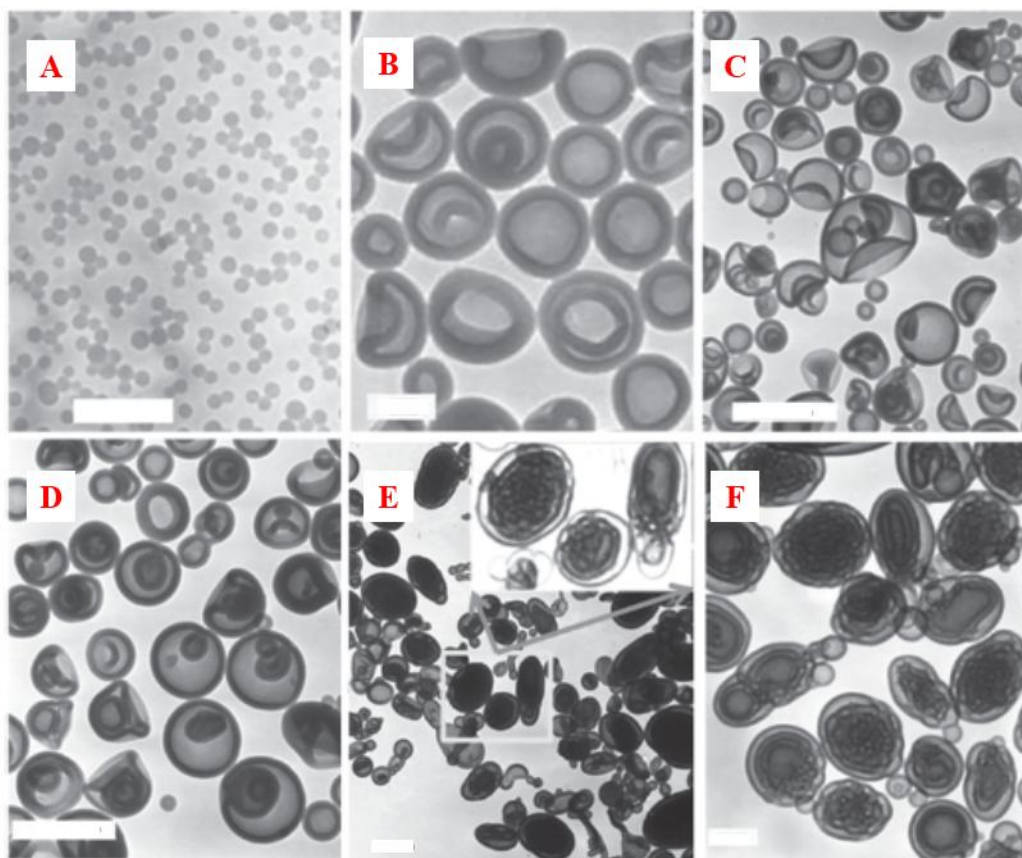


图 3-4 聚合反应过程中组装体形貌随时间的变化 (A 2 h; B 4 h; C 6 h; D 8 h; E 12 h; F 24 h)

Fig.3-4 Morphologies of aggregates formed by PISA with the increasing of polymerization time

(A 2 h; B 4 h; C 6 h; D 8 h; E 12 h; F 24 h)

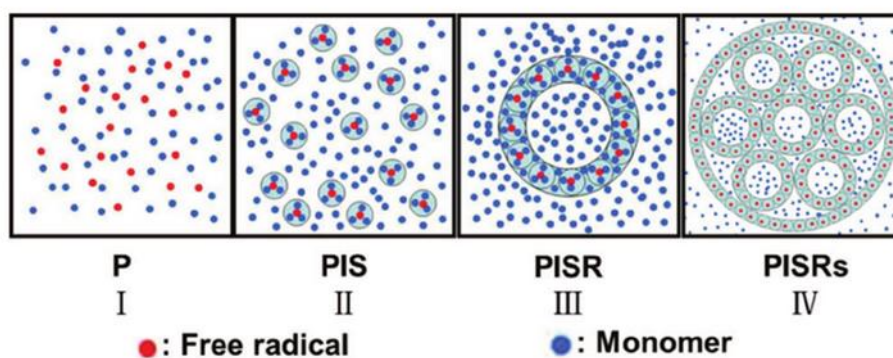


图 3-5 聚合反应过程组装体形貌变化示意图

Fig.3-5 Transformation of assemblies with polymerization process

### 3.4.2 嵌段比对 P4VP-*b*-PS 体系形貌的影响

取 P4VP<sub>96</sub>-CTA 和 St 分别按照摩尔比为 1: 500、1: 1000、1: 2000、1: 4000、1: 5000、1: 8000 和 1: 10000 的比例分别加入到 10 mL 的聚合瓶中, 各放入一粒磁子, 将聚合瓶

与双排管相连。经 3 次抽真空-解冻-冷冻循环操作除去体系中的氧气，旋紧旋塞后将密闭的聚合瓶置于 80℃ 的油浴锅中，均反应 24 h，取出聚合瓶，用冷水急冷却使反应终止。

将制备得到的 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 聚合物纳米材料取 10 μL 稀释到 1 mL 甲醇中，用脱脂棉蘸取至铜网上，直接用于形貌观测。剩余的纳米材料分散液在石油醚中沉淀三次，得到 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 的嵌段聚合物，利用核磁共振表征嵌段聚合物的化学结构，通过凝胶渗透色谱对嵌段聚合物的分子量和分子量分布进行表征。

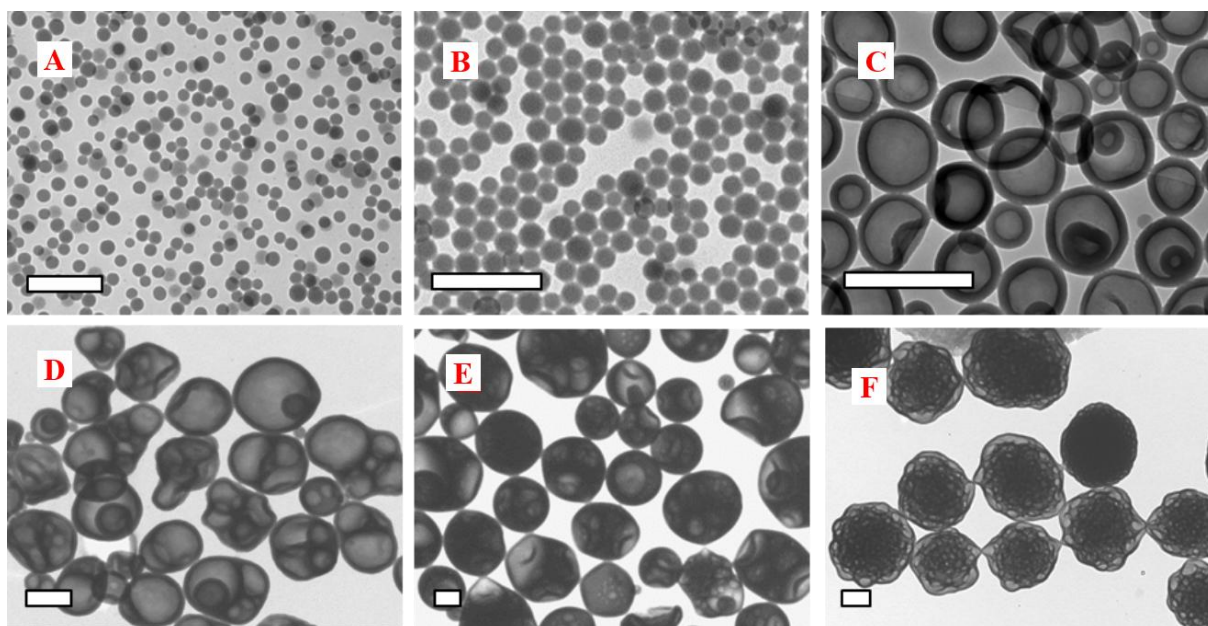


图 3-6 P4VP-*b*-PS 组装体形貌随投料比变化

(A 1: 500; B 1: 1000; C 1: 2000; D 1: 5000; E 1: 8000; F 1: 10000)

Fig.3-6 Morphologies of P4VP-*b*-PS aggregates formed by PISA with the increasing of feed ratio

(A 1: 500; B 1: 1000; C 1: 2000; D 1: 5000; E 1: 8000; F 1: 10000)

通过透射电镜对不同投料比下的聚合诱导自组装体系进行形貌观测，如图 3-6 所示，其中标尺尺寸为 2 μm，得到了不同投料比即嵌段聚合物的亲疏水链段的对称性对最终形成形貌影响。当投料比为 1: 500 时，聚合得到的较短 PS 链段可以很好的被 P4VP 所稳定，因此仅得到了颗粒较小的球形胶束；当投料比为 1: 1000 时，相对较大的 PS 链段依然可以很好的被 P4VP 保护，但由于内核聚合度的增大，得到了粒径较大的球形胶束；当投料比增大到 1: 2000 时，较大的 PS 内核不能够被 P4VP 所稳定，进而发生了形貌的融合和转变，得到了囊泡状胶束；随着投料比的进一步增大，囊泡之间相互聚集融合，

同时在囊泡的内部得到了较多的小囊泡结构；当投料比增大到 1:10000 时，形成了形貌复杂的复合囊泡。

同样的，由于在整个的聚合反应过程中，自由基始终被分隔在纳米材料内部，有效地阻止了链终止反应的发生，因此我们可以获得不同对称性的高分子量聚合物。

### 3.4.3 P4VP-*b*-PS 体系聚合物纳米材料的结构表征

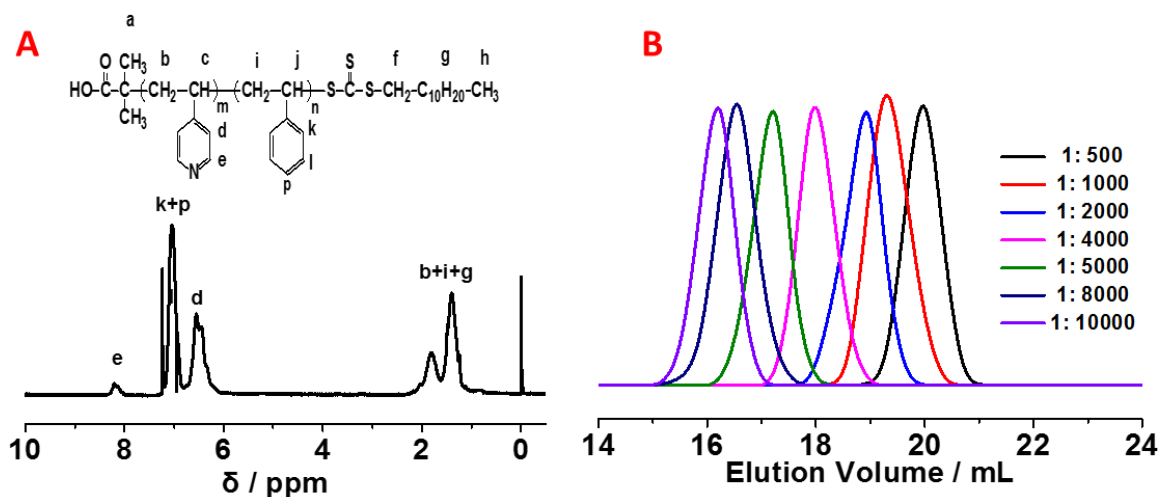


图 3-7 嵌段聚合物 P4VP-*b*-PS 的核磁共振氢谱图

Fig.3-7 <sup>1</sup>H NMR spectra and GPC curves of block polymer P4VP-*b*-PS with different feed ratio

图 3-7 A 为 P4VP-*b*-PS 聚合诱导自组装得到的嵌段聚合物的核磁共振氢谱，从图中分析可知，在大分子链转移剂 P4VP 的基础之上，多出了峰 k、p 和 l，对应苯乙烯苯环的氢原子，证明得到了规整的嵌段共聚物。图 3-7 B 为 P4VP-CTA 与 St 在不同投料比时得到的 GPC 曲线，从曲线中分析可知，随着投料比的增大，曲线上的出峰位置逐渐往低流出体积的方向移动，说明分子量越来越大，具体的分子量及分子量分布数据见表 3-3。

通过以下对嵌段聚合物 P4VP-*b*-PS 核磁和凝胶渗透色谱等数据的分析可知，嵌段共聚物 P4VP-*b*-PS 体系中 St 的转化率随着前段比例的增大而逐渐降低，嵌段聚合物的分子量分布均低于 1.30，同时得到组装体的形貌逐渐趋于复杂化，由球形变为囊泡甚至大的复合囊泡。因此，我们采用 PISA 方法成功制备了多种形貌聚合物纳米材料的同时，得到了结构规整、分子量分布较窄的一些列不同嵌段比的 P4VP-*b*-PS 嵌段共聚物。

表 3-3 嵌段聚合物 P4VP-*b*-PS 在甲醇中聚合诱导自组装数据表

Table3-3 Morphologies data for P4VP-*b*-PS via RAFT PISA in methanol

No.	Feed ratio	Conversion (%)	DP <sub>PS</sub>	P4VP %	M <sub>n, NMR</sub> (kDa)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Morphology
1	1: 500	71	341	22.0%	45.9	1.22	spherical micelle
2	1: 1000	68	663	12.6%	79.4	1.25	spherical micelle
3	1: 2000	58	1112	7.95%	126	1.24	vesicles
4	1: 4000	48	1834	4.97%	201	1.25	vesicles
5	1: 5000	56	2681	3.46%	289	1.24	composite vesicles
6	1: 8000	45	3469	2.69%	371	1.26	composite vesicles
7	1: 10000	49	4703	2.00%	500	1.25	large compound vesicles

### 3.5 本章小结

在本章，我们以制备高分子量和高度不对称嵌段聚合物为依据，以苯乙烯为单体，三硫代碳酸酯封端的聚（4-乙烯基吡啶）为大分子链转移剂，偶氮二异丁腈为引发剂，在甲醇中通过聚合诱导自组装的方法，一步制备了包括球形、囊泡和复合囊泡等多种形貌的聚合物纳米材料。通过使用透射电镜和纳米激光粒度仪对整个的聚合过程的详细研究，我们发现通过制备超高的分子量和高度的不对称性嵌段聚合物确实可以得到形貌种类多样、大小不一的聚合物纳米材料，疏水链段的长度越长即不对称性越高，得到的形貌就越复杂。这为以后的不同体系的聚合诱导自组装提供了有力的理论支撑，同时对水相聚合诱导自组装及其他自组装体系都有着借鉴意义。

## 第四章 P4VP-*b*-PS 溶液自组装制备聚合物纳米材料

### 4.1 引言

嵌段共聚物在溶液中的自组装是一项功能强大的技术，自 1995 年报道以来，已经在多种体系中实现了广泛的结构制备，如球体、柱体、囊泡及其他复杂结构。相较于聚合诱导自组装而言，虽然溶液自组装在制备浓度、操作复杂程度等方面存在一定的短板，但是其优势也是相当明显的，如溶液组装得到的形貌相对复杂多样、对选择性溶剂种类的要求相对较低等等，因此，溶液组装依然不失为一种的制备聚合物纳米材料的有效手段。然而就目前而言，嵌段共聚物通过溶液自组装得到的形貌是非常有限的，尤其是在管状结构方面，同时，已经报道的溶液组装得到的多形貌聚合物纳米材料大都依赖长期的经验或者偶然制备，重复性较差，没有规律可循。

在本章，我们通过对最常见的二嵌段共聚物 P4VP-*b*-PS 在甲醇中的自组装，提出了一种扩展管状结构的嵌段共聚物溶液自组装形貌库的通用策略。我们直接将 P4VP-*b*-PS 聚合诱导自组装体系得到的嵌段共聚物进行溶液自，因此该方法不需要特殊的化学反应，具有很好的通用性，这一方法的新颖之处在于保持嵌段共聚物的高度不对称和分子量非常高，而且可以很直观的进行与聚合诱导自组装得到的组装体形貌进行对比。所制备的管状结构扩展了嵌段共聚物溶液自组装的结构库，为各种管状材料的进一步应用开辟了新的途径。

### 4.2 实验药品与仪器

#### 4.2.1 实验药品

表 4-1 实验所用药品

Table4-1 List of experimental materials

药品名称	规格	生产厂家
四氢呋喃	色谱纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
甲醇	色谱纯	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

## 4.2.2 实验仪器

实验所需仪器见表 4-2。

表 4-2 实验所用仪器

Table4-2 List of experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	AL104	梅特勒-托利多仪器有限公司
场发射透射电子显微镜	JEM-2100F	日本电子株式会社
场发射扫描电子显微镜	HITACHI S-4800	日本日立公司
微量注射泵	TYD 01	保定雷弗流体科技有限公司
磁力搅拌器	84-B	山东鄞城华鲁电热仪器有限公司
纳米激光粒度仪	S90	英国马尔文仪器有限公司

4.3 自组装法制备 P4VP-*b*-PS 聚合物纳米材料

## 4.3.1 管状聚合物纳米材料的制备

准确称取嵌段共聚物 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>1834</sub> 溶于双嵌段的共溶剂 THF 中，并静置 24h 使其充分溶解，配制得到 10 mg/mL 的溶液，然后将 9 mL 甲醇作为选择性溶剂通过微量注射泵以 1 mL/h 的速度搅拌加入到 1 mL 聚合物的 THF 溶液中。将制备得到的组合体分散液在剧烈搅拌下加入到十倍体积的甲醇中，冻结了组装体形貌，将得到的样品通过脱脂棉蘸取沉积于铜网上，利用 TEM 和 SEM 对其形貌的表征。以同样的方式制备 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>1112</sub>、P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>663</sub> 和 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>341</sub> 嵌段共聚物的溶液组装得到对应的聚合物纳米材料。

在嵌段聚合物 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>1834</sub> 体系中，调节分散剂甲醇在共溶剂 THF 的体积占比分别为 10%、20%、30%、40% 和 50%，通过透射电镜和扫描电镜观察甲醇加入量影响形貌转变的整个过程。

采用透射电镜和扫描电镜对不同前段比例下形成的组装体进行形貌表征，如图 4-1 所示，其中标尺尺寸为 1 μm。当 PS 链段聚合度为 341 时，P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>341</sub> 自组装形成粒径约 110 nm 的球状胶束；当 PS 链段聚合度为 663 时，制备得到了粒径约为 400 nm、壁厚约 70 nm 的囊泡状胶束；当 PS 链段聚合度增加到 1112 时，组装得到了两端约 600

nm 的囊泡中间为 6-10 个约 230 nm 半管状，长度为 6  $\mu\text{m}$  的哑铃状管状结构。当 PS 链段进一步增加到 1834，得到外径约 300 nm、壁厚约 70 nm、内径约 160 nm 和长度 15  $\mu\text{m}$  的管状结构。与其他不对称嵌段聚合物溶液自组装相比，其分子量要高得多。因此，高不对称组分和高分子量在这些管状结构的制备中都很重要。

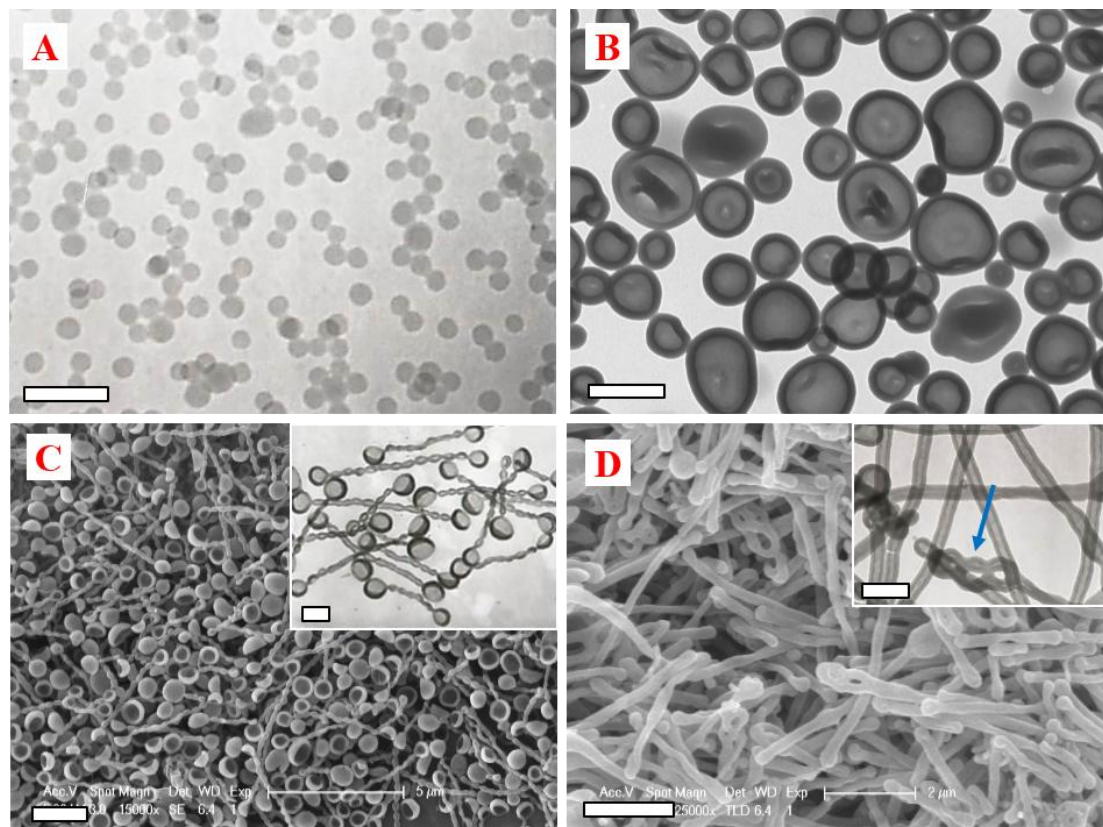


图 4-1 嵌段共聚物 P4VP-*b*-PS 在甲醇中形成的聚集体形貌随嵌段比变化图  
(A  $DP_{PS}=341$ ; B  $DP_{PS}=663$ ; C  $DP_{PS}=1112$ ; D  $DP_{PS}=1834$ )

Fig.4-1 Morphologies of aggregates formed by self-assembly technique with the increasing of block ratio (A  $DP_{PS}=341$ ; B  $DP_{PS}=663$ ; C  $DP_{PS}=1112$ ; D  $DP_{PS}=1834$ )

利用透射电镜和扫描电镜观察管状结构的形成过程，结果如图 4-2 所示，其中标尺尺寸为 1  $\mu\text{m}$ 。对于化学结构为 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>1834</sub> 的嵌段共聚物，当 THF 中的甲醇含量为 10 % 时，观察到了粒径约为 60 nm 的球形胶束；当甲醇的含量增大到 20 %，组装体形貌由球型转变为囊泡，体系中球形胶束和囊泡同时存在；当甲醇含量为 30 % 时，开始发生囊泡的融合，体系中同时存在单个囊泡和融合的囊泡，囊泡粒径约 600 nm，壁厚约 60 nm，囊泡壁厚与最初的球形胶束尺寸相近，说明囊泡是由球胶束熔合形成的。当甲醇含量达到 40 % 时，有哑铃管状胶束生成，长度约为 4  $\mu\text{m}$ ，末端为粒径约 500 nm 的囊泡，中间为 8-10 个短管组成的空腔，这一步得到的形貌与 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>1112</sub> 在透析后得到的



形貌是相似的,说明增大不良溶剂甲醇的量,同样起到了增大疏水段与亲水段比例的作用;当甲醇含量增大到 50%,得到了更加光滑的管状结构,管状组装体的长度增大到 6  $\mu\text{m}$ 。将最终得到的管状组装体透析后得到了长度约 15  $\mu\text{m}$ ,直径约 300 nm,两端约为 500 nm 的囊泡。

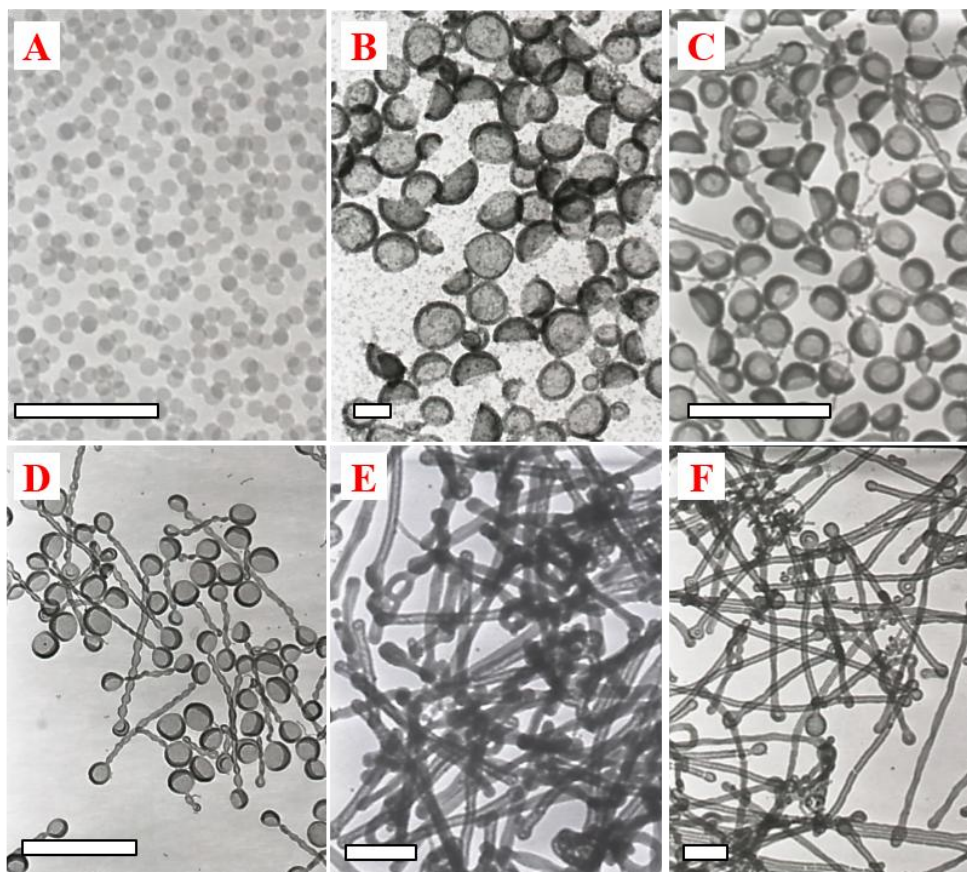


图 4-2 嵌段共聚物 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>1834</sub> 在甲醇中形成的聚集体形貌

(A 10 %; B 20 %; C 30 %; D 40 %; E 50 %; F 透析后)

Fig.4-2 Morphologies of aggregates formed by self-assembly technique with the increasing of methanol content (A 10 %; B 20 %; C 30 %; D 40 %; E 50 %; F after dialysis)

#### 4.3.2 球笼管状结构聚合物纳米材料的制备

将嵌段共聚物 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>3469</sub> 溶于共溶剂 THF 中,静置 24 h 使其充分溶解,配制得到 10 mg/mL 的溶液,然后将 9 mL 甲醇作为选择性溶剂通过微量注射泵以 1 mL/h 的速度加入到 1 mL 聚合物的 THF 溶液中。将制备得到的组合体分散液在剧烈搅拌下加入到十倍体积的甲醇中,冻结了组装体形貌用,将样品通过脱脂棉蘸取沉积于铜网上,利用 TEM 和 SEM 对其形貌的表征。以同样的方式制备 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>2681</sub> 嵌段共聚物的溶液

组装得到对应的聚合物纳米材料。

在嵌段聚合物 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>3469</sub> 体系中，调节分散剂甲醇在共溶剂 THF 的体积占比分别为 10 %、20 %、30 %、40 % 和 50 %，通过透射电镜和扫描电镜观察甲醇加入量影响形貌转变的整个过程。

采用透射电镜和扫描电镜对不同嵌段比例下形成的组装体进行形貌表征，如图 4-3 所示，其中标尺尺寸为 2 μm。当 PS 链段聚合度为 2681 时，P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>2681</sub> 自组装形成粒径约 1.5 μm 左右结构松散的管状笼胶束，该组装体表面空隙约 250 nm 左右，由多条外径 200 nm 左右和内径 70 nm 左右的管状胶束构成，图 4-3 A 和 C 分别对应其透射电镜和扫描电镜的照片；当 PS 链段聚合度增大到为 3469 时，制备得到了粒径约为 2.3 μm 的紧致的管状笼结构，该组装体表面空隙约 170 nm 左右，由多条平均外径 220 nm 和管壁厚 80 nm 左右的管状结构组成，图 4-3 B 和 D 分别为紧致管状笼结构组装体的透射电镜和扫描电镜照片。

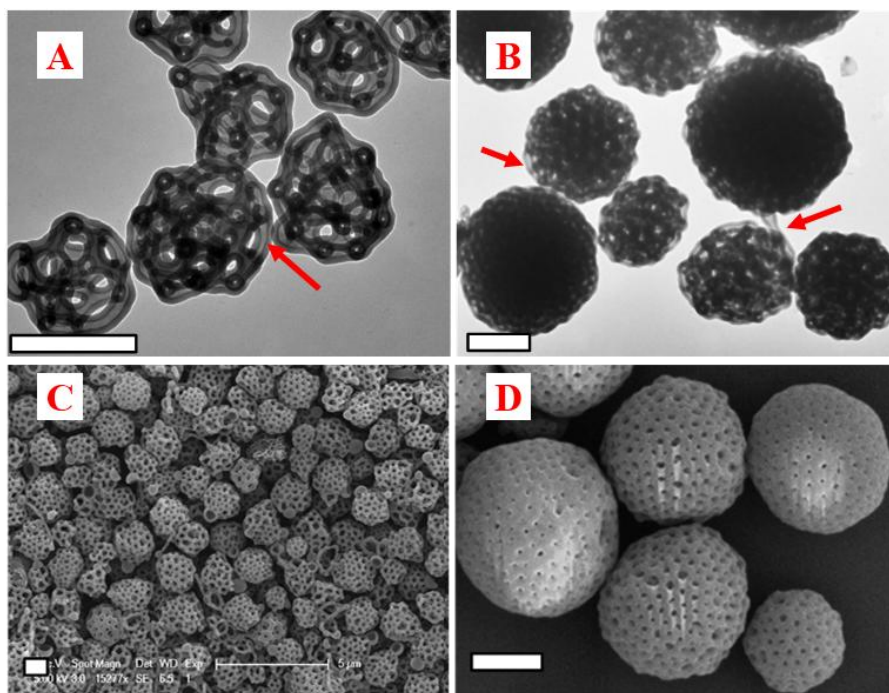


图 4-3 嵌段共聚物 P4VP-*b*-PS 在甲醇中形成的聚集体形貌随嵌段比变化图

(A DP<sub>PS</sub>=2681; B DP<sub>PS</sub>=3469; C DP<sub>PS</sub>=2681; D DP<sub>PS</sub>=3469)

**Fig.4-3 Morphologies of aggregates formed by self-assembly technique with the increasing of block ratio (A DP<sub>PS</sub>=2681; B DP<sub>PS</sub>=3469; C DP<sub>PS</sub>=2681; D DP<sub>PS</sub>=3469)**

根据嵌段共聚物自组装理论，选择性溶剂/共溶剂比对 BCP 的形貌演化起着重要作用。如图 4-4 所示，其中标尺尺寸为 1 μm，利用透射电镜和扫描电镜观察了微管的形成

过程。对于化学结构为 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>3469</sub> 的嵌段共聚物，利用透射电镜和扫描电镜研究了不同甲醇含量下管状形貌转变为管状笼结构的演化过程。当 10 % 的甲醇加入嵌段共聚物的四氢呋喃溶液中时，得到了平均粒径为 80 nm 左右的球形胶束结构；当甲醇含量增加到 15 % 时，得到了平均粒径在 600 nm 左右多孔囊泡形貌的过渡态结构；当甲醇含量增加到 20 % 时，囊泡形貌开始发生融合，形成了两端为囊泡的管状哑铃状形貌，与 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>1834</sub> 嵌段共聚物的管状形成的管状哑铃状结构不同，当 PS 链聚合度达到 3469 时，囊泡的融合不仅发生在一维（图 4-4 C 中的蓝色箭头），还发生在二维（图 4-4 中的管状甜甜圈）和三维（图 2C 中的橙色箭头）方向，导致管状结构形成裂缝；当甲醇含量增加到 30 % 时，一维的哑铃管状结构、二维管状甜甜圈结构和三维管状多孔聚集体处于共存状态；当甲醇含量增大到 40 % 时，大致得到了较为松散的管状笼结构胶束；当甲醇含量增大到 50 % 时，制备得到了结构紧密的管状笼结构。对 50 % 甲醇含量时得到的管状笼在甲醇中透析后，得到了表面光滑的管状笼结构。

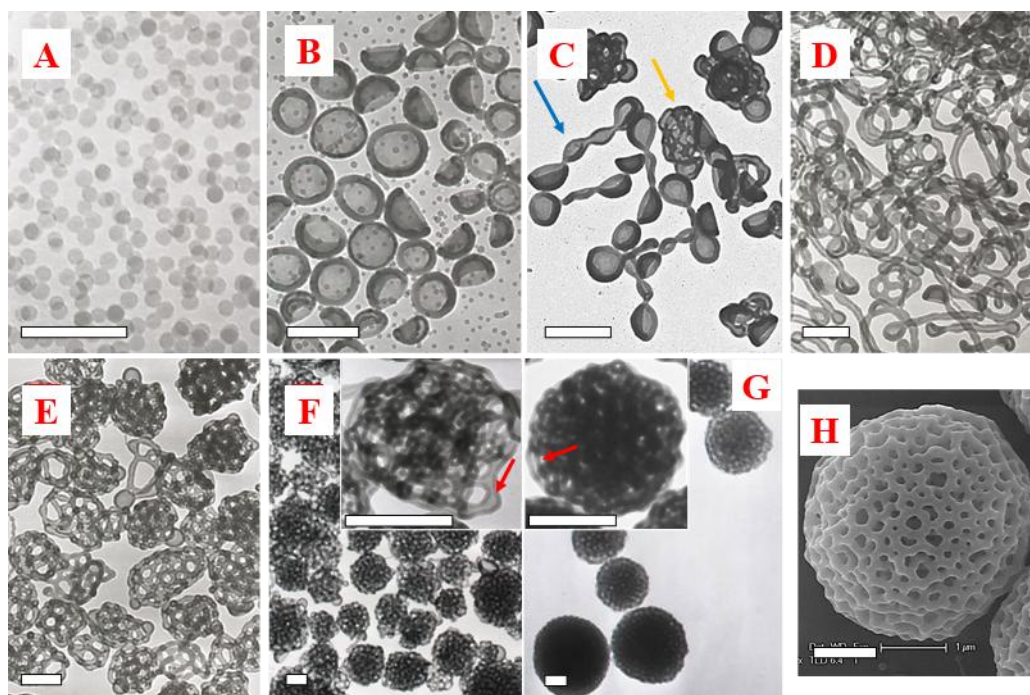


图 4-4 嵌段共聚物 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>3469</sub> 在甲醇中形成的聚集体形貌

(A 10 %; B 15 %; C 20 %; D 30 %; E 40 %; F 50 %; G/H 透析后)

Fig.4-4 Morphologies of aggregates formed by self-assembly technique with the increasing of methanol content (A 10 %; B 15 %; C 20 %; D 30 %; E 40 %; F 50 %; G/H after dialysis)

### 4.3.3 针垫管状结构聚合物纳米材料的制备

将嵌段共聚物 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>4703</sub> 溶于共溶剂 THF 中，静置 24 h 使其充分溶解，配制得到 10 mg/mL 的溶液，然后，将 9 mL 甲醇作为选择性溶剂通过微量注射泵以 1 mL/h 的速度加入到 1 mL 聚合物的 THF 溶液中。将制备得到的组合体分散液在剧烈搅拌下加入到十倍体积的甲醇中，冻结了组装体形貌用，将样品通过脱脂棉蘸取沉积于铜网上，利用 TEM 和 SEM 对其形貌的表征。

在嵌段聚合物 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>4703</sub> 体系中，调节分散剂甲醇在共溶剂 THF 的体积占比分别为 10 %、20 %、30 %、40 % 和 50 %，通过透射电镜和扫描电镜观察甲醇加入量影响形貌转变的整个过程。

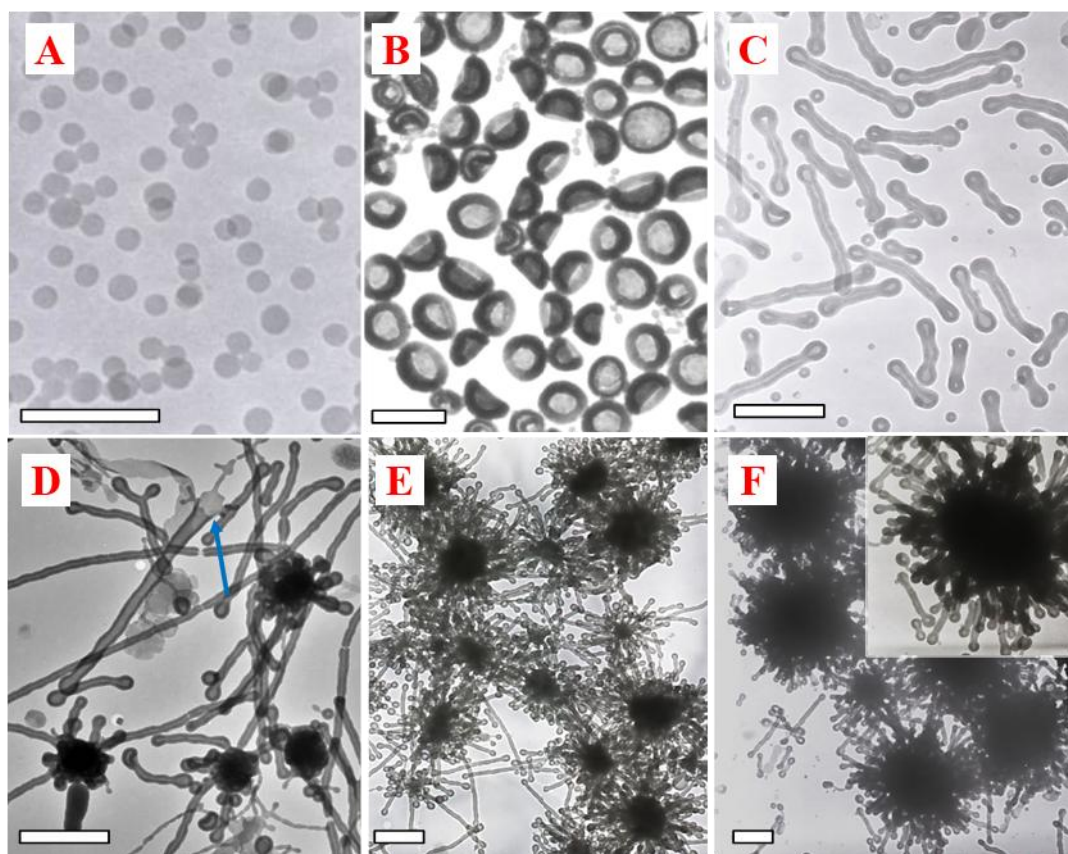


图 4-5 嵌段共聚物 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>4703</sub> 在甲醇中形成的聚集体形貌

(A 10 %; B 20 %; C 30 %; D 40 %; E 50 %; F 透析后)

**Fig.4-5 Morphologies of aggregates formed by self-assembly technique with the increasing of methanol content (A 10 %; B 20 %; C 30 %; D 40 %; E 50 %; F after dialysis)**

在嵌段共聚物 P4VP<sub>96</sub>-*b*-PS<sub>4703</sub> 的溶液自组装过程中，采用透射电镜对样品进行形貌演变的研究，结果如图 4-5 所示，其中标尺尺寸为 2 μm，整个过程的形貌演变规律大致

为球型、囊泡、管状、融合的管状结构和管状针垫。具体地，当甲醇含量为 10 % 时，得到了粒径约为 90 nm 左右的球形胶束；当甲醇含量达到 20 % 时，得到了直径为 660 nm 左右、壁厚为 110 nm 左右的囊泡结构，该囊泡的壁厚和最初得到的球形胶束粒径大致相当，说明囊泡是由球形胶束融合而来的；进一步提高甲醇含量为至 30 %，制备得到了长度为 2.3  $\mu\text{m}$  左右的管状结构，这些管状组装体可以明显看到是由囊泡状结构融合来的；当甲醇含量达到 40 % 时，管状形貌继续发生融合，得到了管状簇结构；当甲醇含量最终增大到 50 % 时，得到了大规模的管状聚集体，内核约 1.8  $\mu\text{m}$ ，外壳约为 1.1  $\mu\text{m}$  左右的类针垫状结构。经由甲醇透析后得到了管状针垫聚集体，该聚集体内核约为 4.3  $\mu\text{m}$ ，外壳约为 1.2  $\mu\text{m}$ 。

#### 4.4 分析与讨论

与不同化学结构嵌段共聚物的分子设计相比，相同化学结构、不同疏溶剂链段分子量的 P4VP-*b*-PS 嵌段聚合物的设计可以直观的研究共聚物对称性对自组装形貌的影响。我们通过利用聚合度为 96 的 P4VP 大分子链转移剂，苯乙烯在甲醇中的聚合诱导自组装得到的嵌段共聚物来进行溶液自组装，在不同的嵌段比例下成功制备了球形、囊泡、哑铃管状、管状、松散的管状笼、紧密的管状笼和针垫管状等一系列形貌丰富的聚合物纳米材料，如图 4-6。分析整理在不同条件下得到的组装体形貌绘制 P4VP-*b*-PS 自组装相图，如图 4-7 所示，其中标尺尺寸为 2  $\mu\text{m}$ 。

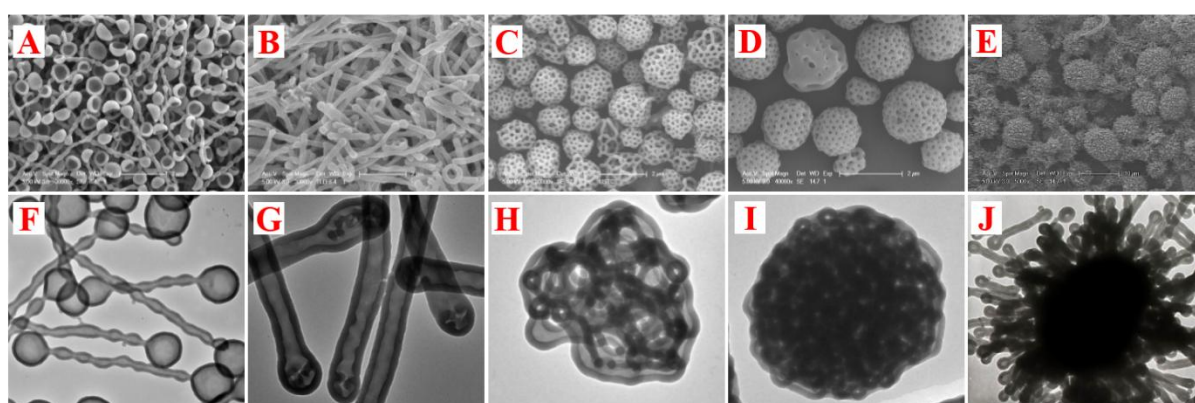


图 4-6 嵌段共聚物 P4VP-*b*-PS 在甲醇中形成的聚集体形貌随嵌段比变化图

(A/F  $DP_{PS}=1112$ ; B/G  $DP_{PS}=1834$ ; C/H  $DP_{PS}=2681$ ; D/I  $DP_{PS}=3469$ ; E/J  $DP_{PS}=4703$ )

Fig.4-6 Morphologies of aggregates formed by self-assembly technique with the increasing of block ratio (A/F  $DP_{PS}=1112$ ; B/G  $DP_{PS}=1834$ ; C/H  $DP_{PS}=2681$ ; D/I  $DP_{PS}=3469$ ; E/J  $DP_{PS}=4703$ )

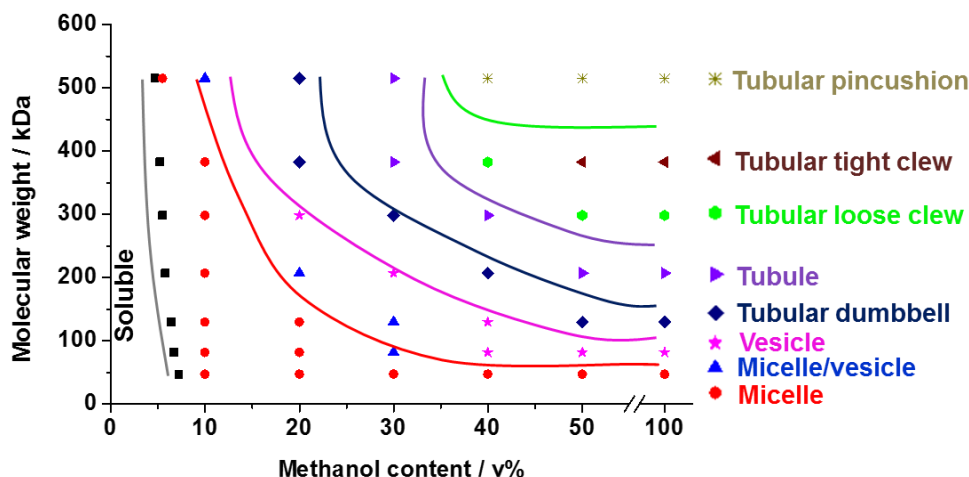


图 4-7 嵌段共聚物 P4VP-*b*-PS 在甲醇中形成的聚集体形貌的相图

Fig.4-7 Phase diagram of the morphology formed by block copolymer P4VP-*b*-PS in methanol

从相图 4-7 中可以看出，疏溶剂链段分子量和甲醇的含量都对组装体形貌起到了至关重要的作用，随着 P4VP-*b*-PS 分子量和甲醇含量的增加，导致管状结构发生从管状哑铃、平滑管、管状笼到管状针垫结构的变化。在组装体从管状哑铃的形貌分析中可以发现，囊泡的融合是制备复杂管状聚集体的决定性因素。更重要的，相图的绘制将为后期各种体系的溶液自组装提供一定的理论依据。

#### 4.5 本章小结

在本章，我们将 P4VP-*b*-PS 体系的聚合诱导自组装制备得到不同嵌段比的嵌段共聚物采用经典的溶液自组装的方法制备了包括球形、囊泡、哑铃管状、管状、管状笼和针垫状等多种形貌的聚合物纳米材料，这一发现在很大程度上拓展了现有的嵌段共聚物组装体的形貌种类。此外，通过透射电镜和扫描电镜等仪器对形貌形成过程的研究，我们发现超高分子量和高度不对称性在溶液自组装中依然起到至关重要的作用，对以后的嵌段聚合物制备复杂纳米材料具有很大的参考意义。

同时，直接将聚合诱导自组装得到的嵌段聚合物提纯用于溶液组装的方法可以直观的比较二者之间得到聚集体形貌的区别，如通过对本章设计体系的对比我们发现在相同嵌段比例下，溶液组装可以得到更加复杂的结构，如管状、管状笼、针垫状等，而聚合诱导自组装对应的得到了囊泡和复合囊泡等结构。

## 第五章 聚合诱导自组装方法制备功能性聚合物纳米材料

### 5.1 引言

聚合物纳米材料优异的性能使其在诸多领域扮演着及其重要的角色，如催化、能源、医疗等方面，因此研究具有不同性质的纳米材料具有重要的意义。就目前而言，聚合物纳米材料的功能化往往通过物理掺杂或者化学修饰来实现，这两种方式虽然具有较好效果，但是一定程度上存在操作复杂、制备困难等问题，往往需要多步操作才能实现。因此如何实现具有功能性的聚合物纳米材料的一步制备可以极大程度的减轻制备的工作量，为聚合物纳米材料的应用提供更广的空间。

含硼酸基团化合物因其硼原子的缺电子性，使得含硼酸化合物在刺激响应性领域在过去十年时间里被人广泛研究。例如，苯硼酸及其衍生物可以和含有邻二羟基的化合物发生可逆的结合，碱性条件下以硼酸酯环状结构结合，酸性条件下则不发生相互作用，因此被广泛应用于分离提纯二羟基化合物。同时，苯硼酸基团自身可以在弱碱性条件下发生相互作用，得到三聚体的硼氧六环结构，这种可逆的动态共价键形式使得含硼酸基团的化合物具备了温敏性和物质检测等性质。此外，硼原子的缺电子性使其与羟基喹啉（HQ）等富电子化合物具有很强的结合力，并表现出较强的荧光，因此可以被广泛应用于富电子化合物的检测。

硅元素作为一种极其重要的杂原子，同样在生产和生活中具有重要的研究价值。例如硅橡胶具有优异的耐热耐寒性和超高的柔韧性而被应用于垫圈垫片的设计、含硅聚合物通常又具有较高的折射率而被用于有机玻璃的生产、硅烷偶联剂在工程塑料等领域同样扮演着极其重要的作用、含硅聚合物纳米材料可以很好的组装成具有丰富形貌且高度有序的纳米材料在液晶显示等领域大放异彩。

在本章中，我们将制备具有硼酸基团的单体 4-乙烯基苯硼酸（VPBA）和具有硅氧烷基团的甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷（TEPM），然后利用 RAFT 聚合制备分别含苯硼酸基团和硅氧烷基团的大分子链转移剂，用核磁共振和凝胶渗透色谱表征得到的聚合物结构和分子量；将其作为稳定链段通过聚合诱导自组装的方法一步制备具有上述功能基团的聚合物纳米材料，通过透射电镜和纳米激光粒度仪对制备得到纳米材料进行形貌的表征，最后探索组装体可能存在的应用。

## 5.2 实验仪器与药品

### 5.2.1 实验药品

实验所需药品见表 5-1。

表 5-1 实验所用药品

Table5-1 List of experimental materials

药品名称	规格	生产厂家
盐酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
偶氮二异丁腈	98%	阿拉丁化学有限公司
苯乙烯	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	色谱纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醚	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲基丙烯酸 3-(三乙氧硅基)丙酯	98%	阿拉丁化学有限公司
4-溴苯乙烯	98%	利可达化工有限公司
硼酸三甲酯	98%	北京耦合科技有限公司
镁棒	99.99%	阿法埃莎化学有限公司

### 5.2.2 实验仪器

实验所需仪器见表 5-2。

表 5-1 实验所用仪器

Table5-1 List of experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	AL104	梅特勒-托利多仪器有限公司
旋转蒸发器	RE-52AA	上海亚荣仪器有限公司
核磁共振波普仪	AVANCE III	德国 Bruke 公司
数显控温磁力搅拌器	SZCL-1	上海予华仪器有限公司
聚合管	F490010	北京欣维尔玻璃仪器有限公司
纳米激光粒度仪	Nano S90	英国马尔文仪器有限公司
场发射透射电子显微镜	JEM-2100F	日本电子株式会社
凝胶渗透色谱	TDA 302	英国马尔文仪器有限公司



其他仪器设备：真空线、烧杯、量筒、高纯氮气瓶、锥形瓶、移液枪、层析色谱柱和双联球等。

### 5.2.3 实验材料的预处理

将镁棒用刨刀削成碎屑，置于氮气氛围保存备用。偶氮二异丁腈（AIBN）在乙醇中加热配制过饱和溶液，降温得到针状结晶，重复重结晶操作三次，置于冰箱备用。甲基丙烯酸-3-(三乙氧硅基)丙酯（TEPM）减压蒸馏精制后置于冰箱备用。四氢呋喃（THF）先用氢氧化钾预干燥两天，再用钠/二苯甲酮回流至蓝紫色，常压蒸出后密封备用。苯乙烯（St）通过中性三氧化二铝色谱柱吸附除阻聚剂，置于冰箱备用。

## 5.3 含苯硼酸基团聚合物纳米材料的制备

### 5.3.1 VPBA 及其大分子链转移剂制备

#### 1) VPBA 的合成原理

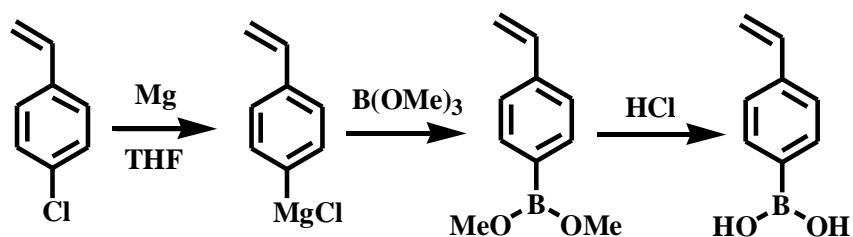


图 5-1 VPBA 的合成流程图

Fig.5-1 Flow chart of VPBA synthesized with Grignard reaction

#### 2) VPBA 制备

将两口烧瓶置于烘箱中预干燥 5 h，称取金属镁 2 g 从直口加入，将支口用橡胶塞密封，放入磁子后直口上接冷凝管，接口处均涂抹凡士林密封并用夹子固定。冷凝管上接抽气弯头与真空线相连，将体系抽成真空后加热至 80℃，持续抽真空降至室温。

在氮气氛围下缓慢加入配制好的溴苯乙烯四氢呋喃溶液，加入 0.1 mL 的 1, 2-二溴乙烷作为引发剂，磁力搅拌下反应 2 h，若反应剧烈则用冷水稍冷却，使反应一直处于微沸状态，制备得到可乐色苯乙烯基溴化镁格氏试剂，自然冷却至室温。

将制备得的格氏试剂，在氮气氛围和 -15℃ 下缓慢滴加入硼酸三甲酯的四氢呋喃中，边滴加边搅拌，30 min 以上滴完，滴加过程中体系逐渐生成白色沉淀物。反应过夜后得

到 4-乙烯基苯硼酸二甲酯。将其倒入 2 M 盐酸中，搅拌 3 h，用乙酸乙酯萃取得到黄色溶液，先用氯化钠饱和溶液洗涤两次，再用蒸馏水洗涤两次后向其中加入无水硫酸钠干燥至澄清透明溶液。

将抽滤得到有机相浓缩至黄色粘稠状液体，并加入蒸馏水，升温至 95℃，使其全部溶解，滤出水相后放于冰箱上层静置过夜，得到白色粉末状固体。抽滤后冷冻干燥得到纯净的 4-乙烯基苯硼酸，纯度 98%，产率 95%。

### 3) PVPBA 的合成

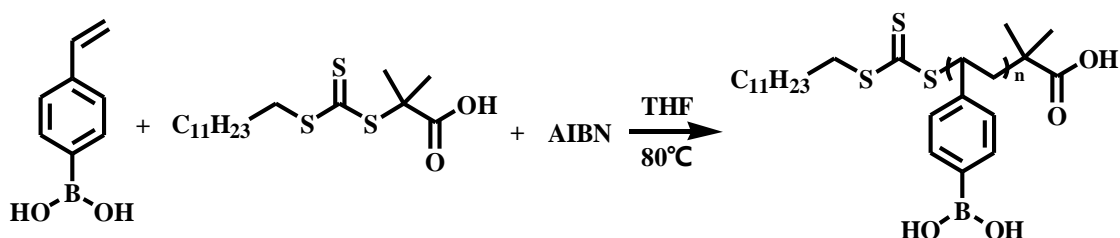


图 5-2 制备大分子链转移剂 PVPBA 的反应方程式

Fig.5-2 Preparation of macromolecular chain transfer agents PVPBA by RAFT polymerization

按照摩尔比为 VPBA: CTA: AIBN=1000: 10: 1 的比例，准确称取 VPBA(4 g, 27.2 mmol)、CTA(0.25 g, 0.68 mmol)和 AIBN(5.2 mg, 0.03 mmol)溶于 THF(38 mL)中，为防止聚合过程硼羟基脱水生成凝胶影响聚合效果，故加入纯水(2 mL)，转移至 50 mL 带磁子的聚合管中，将聚合管与真空线相连，置于液氮中冷冻至全部结块，用真空泵将聚合管内抽至真空，随后置于冷水中解冻。重复冷冻-抽真空-解冻操作完全除去体系中的氧气，将聚合瓶浸置于 80℃ 的油浴锅中，反应 24 h，取出聚合管，浸没于冷水中急冷却使反应终止。

向体系中加入 10 mL 四氢呋喃使体系粘度降低，随后滴加入 10 倍体积的乙醚中，边滴加边搅拌使聚合物沉淀析出，滤除上层清液，收集固体。将固体溶于 30 mL 四氢呋喃中，再以相同的操作在乙醚中沉淀两次，得到浅黄色粘稠物质，常温真空干燥，得到浅黄色固体粉末，即为聚(4-乙烯基苯硼酸)链转移剂(PVPBA-CTA)。称重得到固体产物 3.2 g，计算产率为 80%，聚合度为 80，平均分子量为 12 kDa，编号 PVPBA<sub>80</sub> 备用。

### 5.3.2 VPBA 及其大分子链转移剂的表征

分别称取 VPBA 和 PVPBA 各 10 mg，溶于氘代二甲基亚砜，利用核磁共振其进行结构的表征。将大分子链转移剂 PVPBA 配制为 1 mg/mL 的四氢呋喃溶液，并加入过量

的频那醇，充分反应 24 h 后通过以聚苯乙烯为标样的凝胶渗透色谱对其进行分子量及分子量分布的表征。

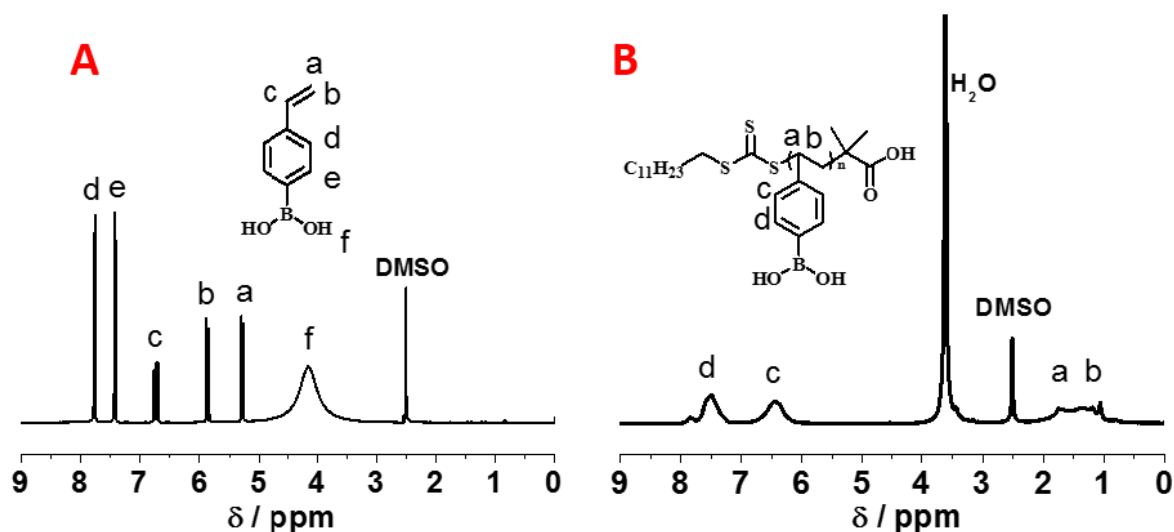
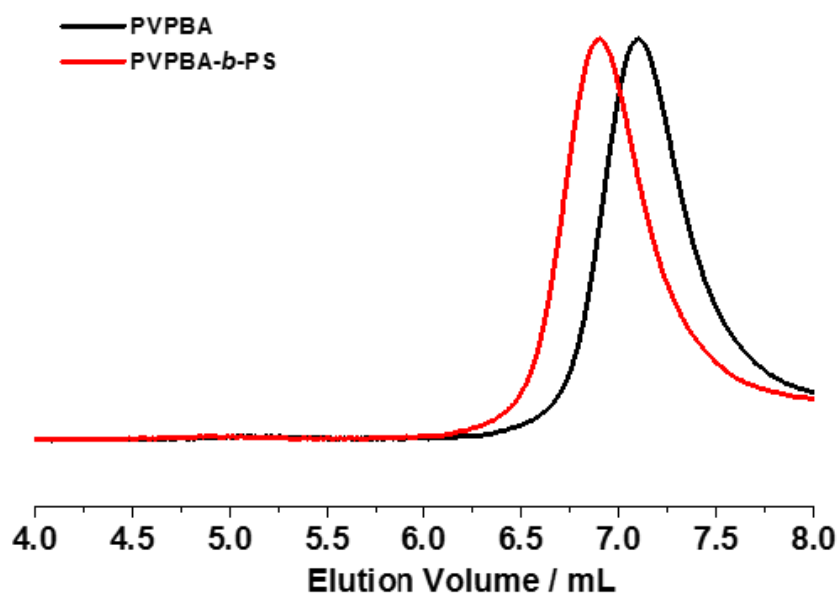


图 5-3 VPBA 及其对应聚合物核磁共振氢谱图

Fig.5-3  $^1\text{H}$  NMR spectra of VPBA and PVPBA

单体 VPBA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图如图 5-3 A 为所示。VPBA 中共含有 6 种不同化学环境的氢原子，图中 a 处的峰为乙烯基双键中反式= $\text{CH}_2$ ，化学位移值  $\delta=5.31-5.35$  ppm；b 处的峰为顺式结构的= $\text{CH}_2$ ，化学位移值  $\delta=5.82-5.88$  ppm；c 峰为= $\text{CH}$ ，化学位移值  $\delta=6.65-6.88$  ppm；d 峰为苯环上靠近双键的氢，化学位移值  $\delta=7.79-7.83$  ppm；e 峰为苯环上靠近硼羟基的氢，化学位移值  $\delta=7.42-7.49$  ppm；f 峰为硼羟基- $\text{OH}$ ，化学位移值  $\delta=3.46-4.55$  ppm，由于和水分子的亲和力而呈现出鼓包状。

大分子链转移剂 PVPBA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图如图 5-3 B 所示。图中 a 处的峰代表聚合单元上主链- $\text{CH}$ -，b 处的峰代表主链上- $\text{CH}_2$ -，a 和 b 同时在谱图中表现为鼓包峰，化学位移值  $\delta=1.03-1.82$ ；c 处的峰为苯环上靠近主链的氢，化学位移值  $\delta=6.22-6.68$  ppm；d 处的峰为苯环上靠近硼羟基的氢，化学位移值  $\delta=7.19-7.80$  ppm；由于硼羟基随着聚合度的增大，在氘代二甲基亚砷中溶解度降低，水合作用变差，故观测不到。

图 5-4 嵌段聚合物 PVPBA-*b*-PS 的 GPC 曲线Fig.5-4 GPC curve of block copolymer PVPBA-*b*-PS

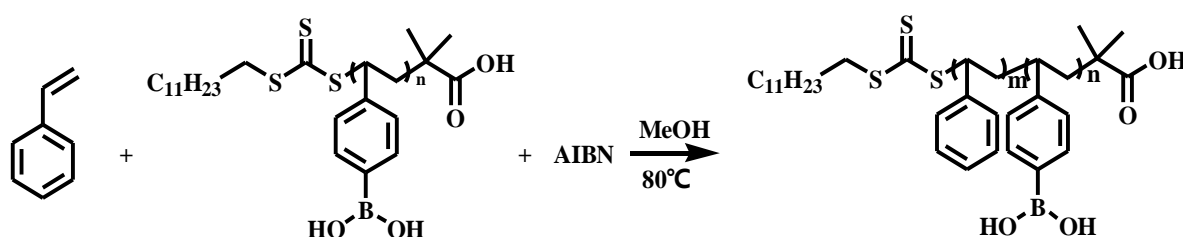
PVPBA 的凝胶渗透色谱曲线如图 5-4 中黑线所示, 得到其分子量  $M_n=12$  kDa, 分子量分布  $PDI=1.18$ ; 红线为嵌段聚合物的 GPC 曲线, 出峰位置提前, 流出体积更小, 说明具有更大的分子量, 具体的数据如表 5-3 所示。

表 5-3 嵌段聚合物 PVPBA-*b*-PS 在甲醇中聚合诱导自组装数据表Table5-3 Data for PVPBA-*b*-PS via RAFT PISA and morphologies obtained via BCP self-assembly

in methanol							
No.	Feed ratio	Conversion (%)	$DP_{PS}$	P4VP %	$M_{n, NMR}$ (kDa)	$M_w/M_n$	Morphology
1	1: 250	70	175	36.0%	28.4	1.22	spherical micelle
2	1: 500	65	325	23.3%	44.0	1.25	spherical micelle
3	1: 750	57	427	18.7%	54.6	1.24	spherical micelle
4	1: 1000	53	530	15.7%	65.4	1.26	spherical micelle
5	1: 1500	55	825	10.6%	96	1.25	spherical micelle

5.3.3 PVPBA-*b*-PS 聚合物纳米材料的制备与表征

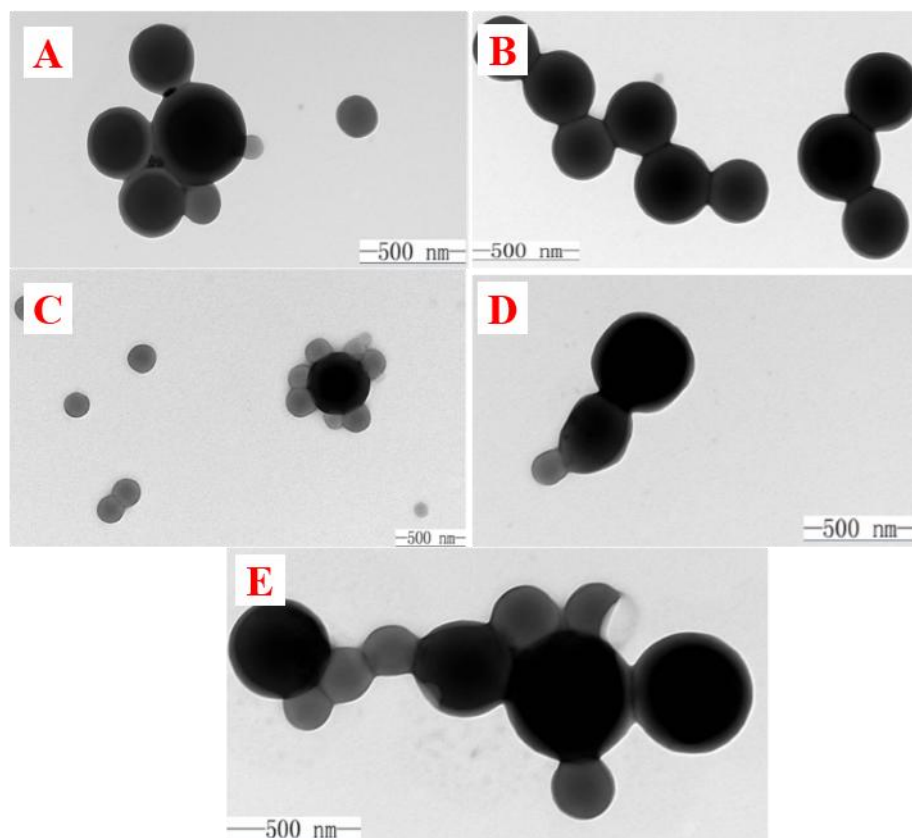
按照摩尔比为 1: 250、1: 500、1: 750、1: 1000 和 1: 1500 的比例, 准确称取 PVPBA<sub>80</sub>-CTA 和 St 分别分别加入到 10 mL 带磁子的聚合管中。将聚合管与真空线相连, 置于液氮中冷冻至全部结块, 用真空泵将聚合管内抽至真空, 随后置于冷水中解冻。重复冷冻-抽真空-解冻操作完全除去体系中的氧气, 将聚合管密封后浸置于 80℃ 的油浴锅中, 均反应 24 h 后, 取出聚合管, 浸没于冷水中急冷却使反应终止。

图 5-5 制备嵌段聚合物 PVPBA-*b*-PS 的反应方程式Fig.5-5 Preparation of block copolymer PVPBA-*b*-PS by RAFT PISA

将制备得到的 PVPBA<sub>80</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 聚合物纳米材料稀释后直接用于形貌观测, 将剩余的纳米材料稀释液通过纳米激光粒度仪进行粒径大小的分析。剩余的纳米材料分散液在乙醚中沉淀三次, 得到 PVPBA<sub>80</sub>-*b*-PS<sub>x</sub> 的嵌段聚合物, 用于核磁共振和凝胶渗透色谱对嵌段聚合物结构的表征。

采用透射电镜和扫描电镜对不同前段比例下形成的组装体进行形貌表征, 如图 5-6 所示。当投料比为 1: 250, PVPBA-*b*-PS 自组装形成粒径约 200 nm-500 nm 的球状胶束, 粒径分布较宽, 大小不均匀; 当投料比为 1: 500 时, 制备得到了粒径相对较均匀的约为 300 nm 左右的球形胶束; 当投料比为 1: 750, 组装得到了粒径约为 200 nm 和 500 nm 的球形胶束, 且胶束在一定范围内分散较均匀; 当投料比为 1: 1000 时, 同样得到了 100 nm-500 nm 分布不均匀的球形胶束; 当投料比为 1: 1500 时, 制备得到了 200 nm-500 nm 分布不均匀的球形胶束。

分析发现, 因为 PVPBA 在甲醇中溶解度参数较大, 聚合度为 80 的聚合物链便可以稳定相当长的 PS 链, 所以即使随着投料比的增大, 也均仅仅制备得到了球形胶束。

图 5-6 不同投料比时制备得到的 PVPBA-*b*-PS 组装体形貌Fig.5-6 Morphologies of aggregates formed by PISA of PVPBA-*b*-PS with different feed ratio

#### 5.3.4 PVPBA-*b*-PS 聚合物纳米材料的响应性质研究

由于硼原子的缺电子性，以及硼酸基团可以和含邻二羟基化合物相互作用生成可逆的硼酸酯动态共价键，含硼酸基团化合物通常被用来检测富电子化合物如羟基喹啉（HQ）等，同时也可以用来检测含邻二羟基的染料如茜素红（ARS）。

本章制备得到的嵌段共聚物 PVPBA-*b*-PS 球形组装体，PVPBA 作为亲溶剂链段暴露在球形胶束外侧，因此我们以投料比 1:500 时制备得到的均匀的球形胶束作为荧光探针进行 HQ 和 ARS 的检测。

将制备得到的球形胶束分散稀释到 10 倍体积的甲醇溶液中，配制 HQ 的甲醇溶液，并取微量逐渐加入到聚合物纳米材料中，在波长为 365 nm 紫的外灯照射下，产物有明显的荧光变化，在加入 HQ 前，分散液无荧光，加入微量 HQ 溶液后得到较强的黄绿色荧光，荧光强度随 ARS 加入量的增大逐渐增强，最终稳定在一定强度；利用荧光光谱仪对产生荧光的过程进行表征，得到了纳米球形胶束发射波长随 HQ 加入量的变化曲线，

以波长 342 nm 的紫外光作为激发光源,整个体系的荧光强度随着 HQ 的加入逐渐增强,说明 PVPBA-*b*-PS 纳米胶束的外层有较多的硼酸基团,发生了和羟基喹啉的可逆结合如图 5-7 所示。

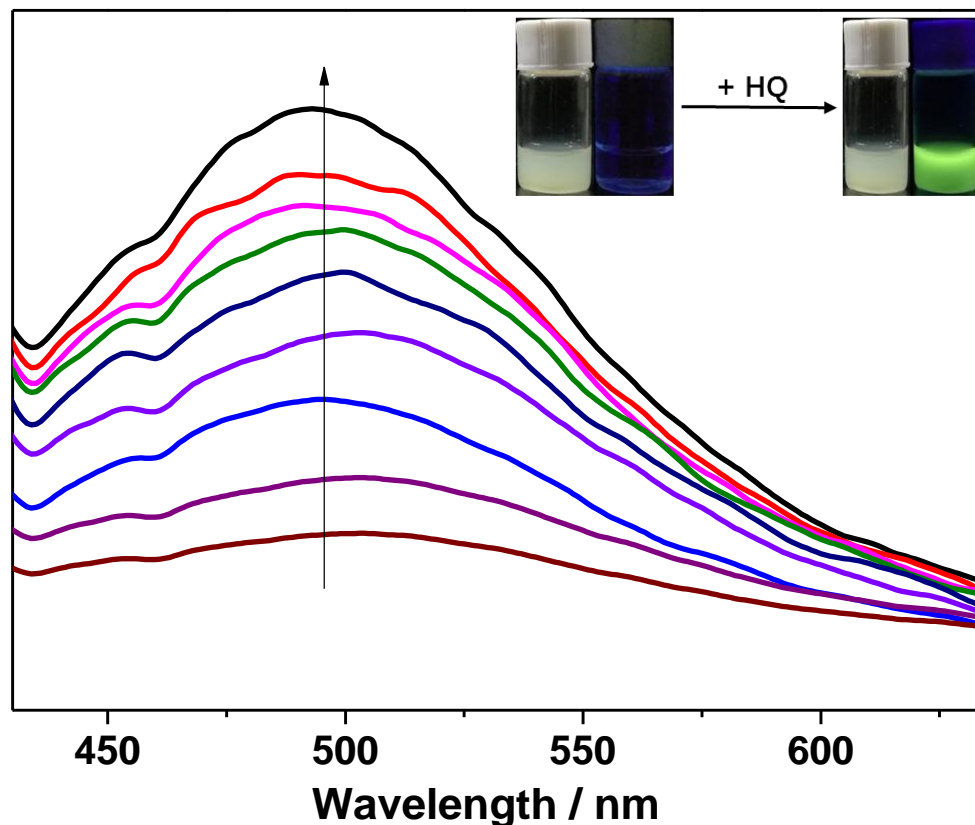


图 5-7 PVPBA-*b*-PS 聚合物纳米材料检测 HQ 的数码照片和荧光光谱图

**Fig.5-7 Digital photos and fluorescence spectrogram of HQ detected by PVPBA-*b*-PS polymer nanomaterials**

配制固定浓度的 ARS 甲醇溶液,每次取微量逐渐加入到稀释后的 PVPBA-*b*-PS 聚合物纳米材料中,在波长为 365 nm 的紫外灯照射下,产物有明显的荧光变化,在加入 ARS 前,分散液无荧光,加入微量 ARS 溶液后得到了较强的紫红色荧光,荧光强度随 ARS 加入量的增大逐渐增强,最终稳定在一定强度;利用荧光光谱仪对产生荧光的过程进行表征,得到了纳米球形胶束发射波长随 ARS 加入量的变化曲线,以波长为 355 nm 光作为激发光源,整个体系的荧光强度随着 ARS 的加入逐渐增强,说明 PVPBA-*b*-PS 纳米胶束的外层较多的硼酸基团,发生了和茜素红的可逆结合如图 5-8 所示。

PVPBA-*b*-PS 体系聚合诱导自组装体系制备聚合物纳米材料及其与 HQ 和 ARS 相互作用的过程示意图如图 5-9 所示。

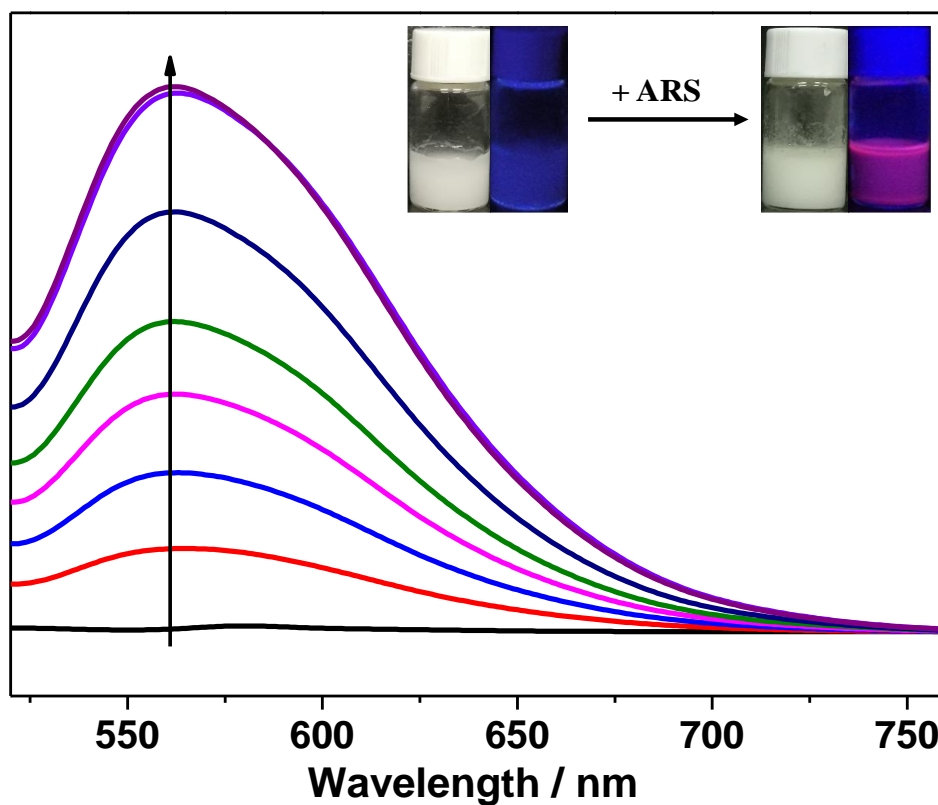


图 5-8 PVPBA-*b*-PS 聚合物纳米材料检测 ARS 的数码照片和荧光光谱图

Fig.5-8 Digital photos and fluorescence spectrogram of ARS detected by PVPBA-*b*-PS polymer nanomaterials

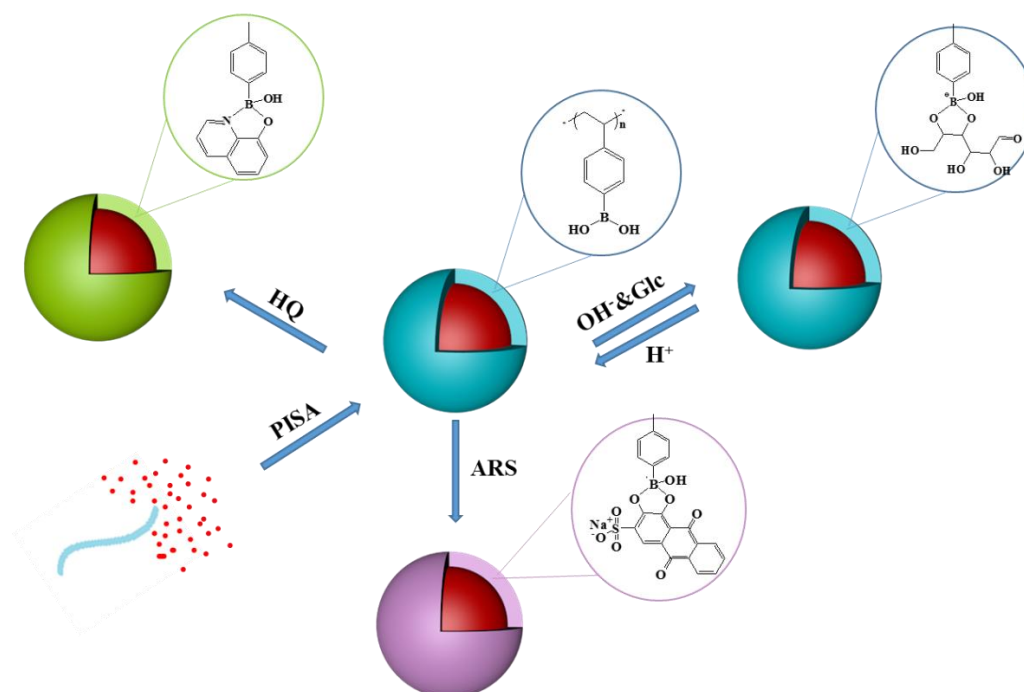


图 5-9 PVPBA-*b*-PS 聚合物纳米材料的制备及响应行为示意图

Fig.5-9 Schematic diagram of preparation and response behavior of PVPBA-*b*-PS polymer nanomaterials



## 5.4 含硅氧烷基团聚合物纳米材料的制备

### 5.4.1 大分子链转移剂 PTEPM-CTA 的制备

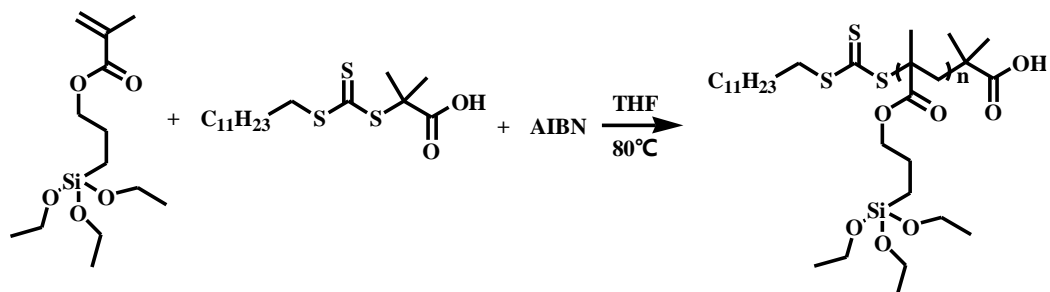


图 5-10 RAFT 聚合制备大分子链转移剂 PTEPM

Fig.5-10 Preparation of macromolecular chain transfer agents PTEPM by RAFT polymerization

按照摩尔比为 TEPM: CTA: AIBN=1000: 10: 1 的比例。准确称取 TEPM(4 g, 27.2 mmol)、CTA(0.25 g, 0.68 mmol)和 AIBN(5.2 mg, 0.03 mmol)溶于 THF(38 mL)中, 将聚合管与真空线相连, 置于液氮中冷冻至全部结块, 用真空泵将聚合管内抽至真空, 随后置于冷水中解冻。重复冷冻-抽真空-解冻操作完全除去体系中的氧气, 将聚合管密封后浸置于 80℃的油浴锅中, 反应 24 h, 取出聚合管, 浸没于冷水中急冷却使反应终止。

将制备得到的 PTEPM-CTA 在 50 倍体积甲醇中透析三次, 每次透析 3 h, 得到 PTEPM<sub>82</sub>-CTA 的甲醇溶液。

### 5.4.2 大分子链转移剂 PTEPM-CTA 的表征

称取 TEPM、PTEPM 和 PTEPM-*b*-PS 各 10 mg, 溶于 0.5mL 氘代氯仿中, 利用核磁共振表征其化学结构。将大分子链转移剂 PTEPM 和嵌段聚合物 PTEPM-*b*-PS 配制为 1 mg/mL 的四氢呋喃溶液后通过以聚苯乙烯为标样的凝胶渗透色谱对其进行分子量及分子量分布的表征。

由 TEPM 的分子结构可知, 该分子含有 7 种环境不同的 H 原子。单体 TEPM 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图如图 5-11 A 为所示, 每种 H 原子均对应一组质子峰。a 处的峰代表双键的峰 =CH<sub>2</sub>, δ=6.2 ppm 和 5.6 ppm; b 峰则表示双键相连的-CH<sub>3</sub>, 化学位移值 δ=1.95 ppm; c 峰为酯基下相连的第一个-CH<sub>2</sub>-, 化学位移值 delta=4.2 ppm; d 为中间-CH<sub>2</sub>-, 化学位移值 δ=1.8 ppm; e 为和 Si 相连的-CH<sub>2</sub>-, 化学位移值 δ=0.73 ppm; f 为硅氧键后相连的-CH<sub>2</sub>-, 化学位移值 δ=3.8 ppm; g 为端基-CH<sub>3</sub>, 化学位移值 δ=1.23 ppm。

PTEPM 的  $^1\text{H NMR}$  谱图如图 5-11 B 所示。与单体相比，聚合物的峰除双键外均在原来出峰位置附近由尖峰变为鼓包峰，双键峰聚合后消失，在烷基区多了鼓包峰为聚合物主链聚合单元的氢原子。经以上结果证明单体和小分子的结构都是正确的，且未发现无归属的峰，说明纯度较高。

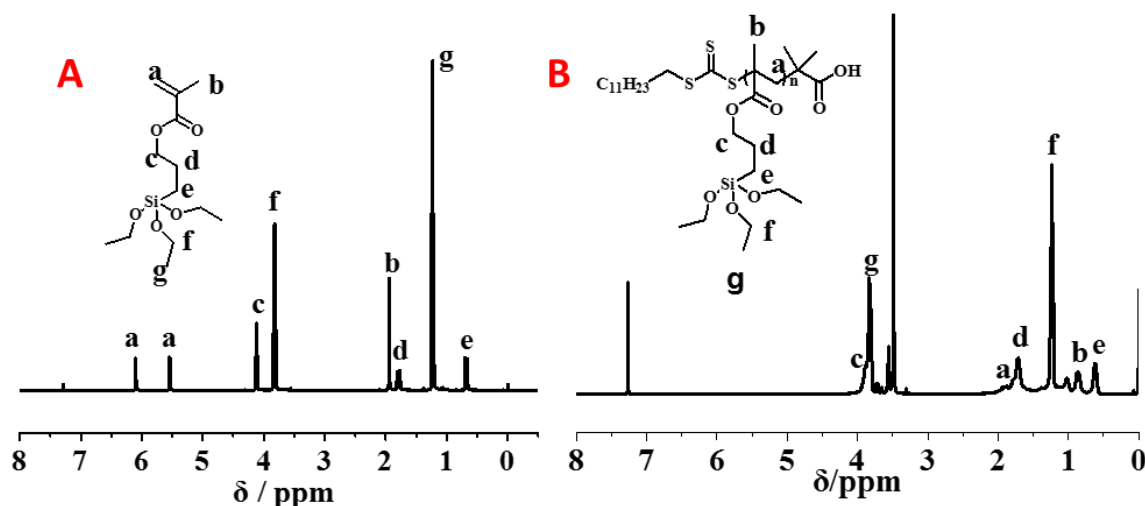


图 5-11 TEPM 及其对应聚合物核磁共振氢谱图

Fig.5-11  $^1\text{H NMR}$  spectra of TEPM and PTEPM

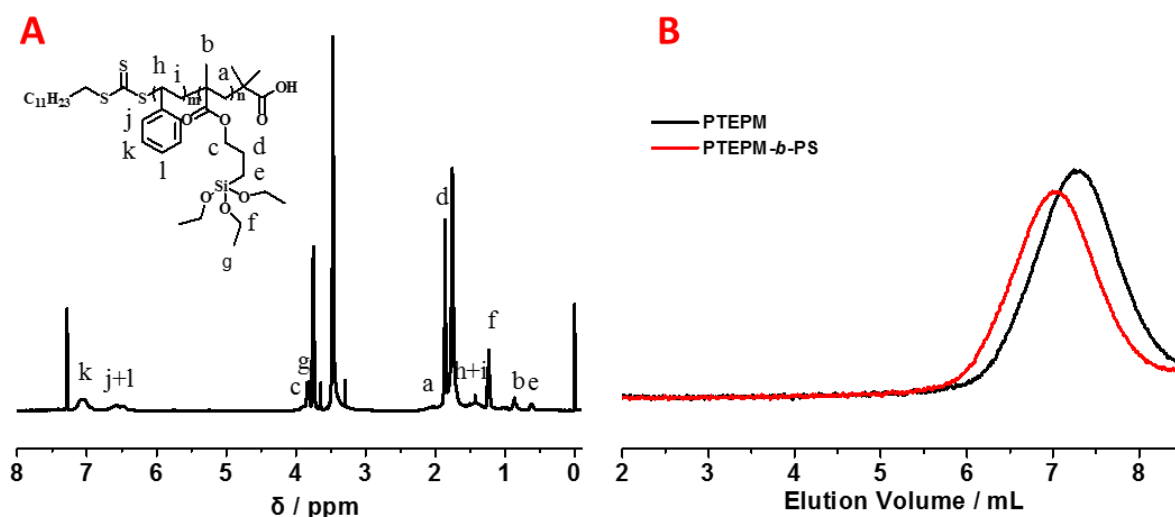


图 5-12 嵌段聚合物 PTEPM-*b*-PS 的核磁共振氢谱图和 GPC 曲线

Fig.5-12  $^1\text{H NMR}$  spectra and GPC curve of block copolymer PTEPM-*b*-PS

图 5-12 为嵌段共聚物 PTEPM-*b*-PS 的核磁共振氢谱图和凝胶渗透色谱曲线。由图 5-12 A 可知，在原大分子链转移剂的基础之上出现了聚苯乙烯的鼓包峰，说明得到了结

构规整的嵌段聚合物。从 5-12 B 的凝胶渗透色谱曲线可知，聚合诱导自组装得到的嵌段聚合物出峰时间提前，流出体积更少，具有更高的分子量。具体的：大分子链转移剂  $M_n=23$  kDa,  $PDI=1.16$ ；嵌段聚合物  $M_n=61$  kDa,  $PDI=1.19$ 。

#### 5.4.3 PTEPM-*b*-PS 聚合物纳米材料的制备与表征

按照摩尔比为 1: 1000 的比例，准确称取 PTEPM<sub>83</sub>-CTA 和 St 加入到 10 mL 带磁子的聚合管中，加入甲醇作为分散剂。将聚合管与真空线相连，置于液氮中冷冻至全部结块，用真空泵将聚合管内抽至真空，随后置于冷水中解冻。重复冷冻-抽真空-解冻操作完全除去体系中的氧气，将聚合管密封后浸置 80℃ 的油浴锅中，反应 24 h，取出聚合管，浸没于冷水中急冷却使反应终止，反应方程式如图 5-13 所示。

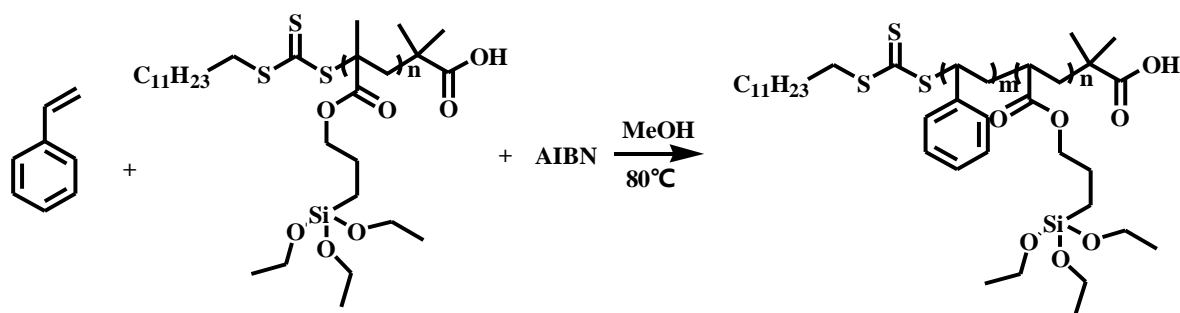


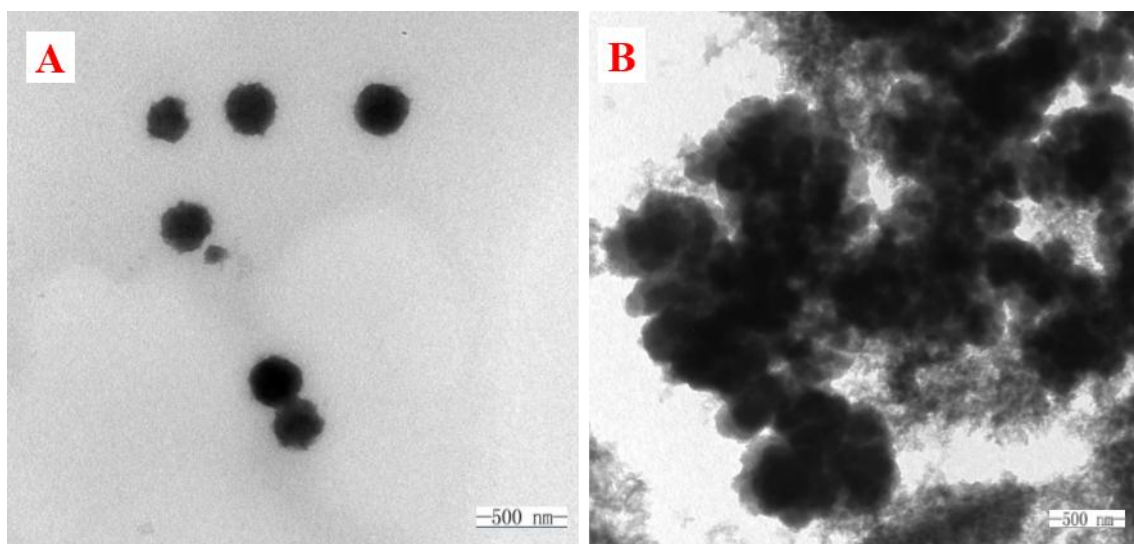
图 5-13 制备嵌段聚合物 PTEPM-*b*-PS 的反应方程式

Fig.5-13 Preparation of block copolymer PTEPM-*b*-PS by RAFT PISA

#### 5.4.4 PTEPM-*b*-PS 自交联组装体的制备

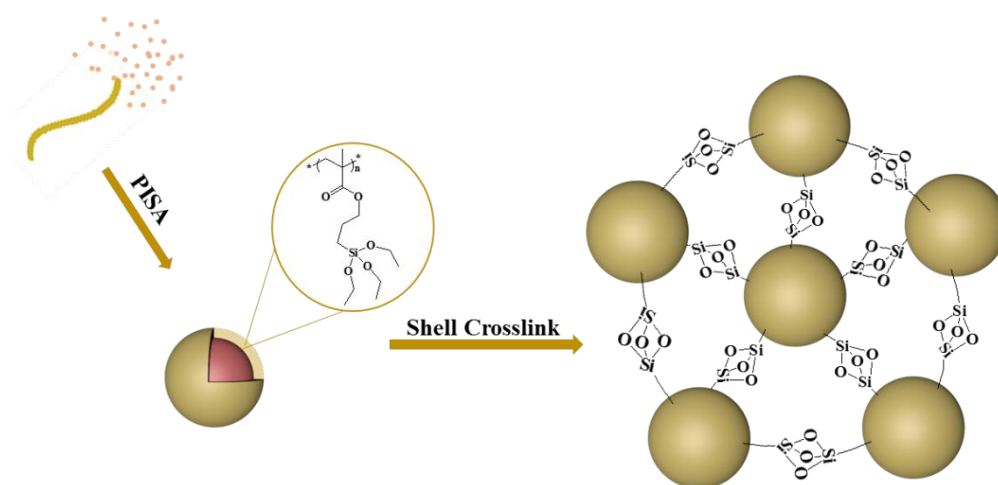
硅氧烷基团在三乙胺等催化下可以发生自身交联，因此含硅氧烷化合物被广泛用于偶联剂领域，如 KH550-KH570 系列有机硅氧烷偶联剂。利用聚合诱导自组装方法制备的 PTEPM-*b*-PS 聚合物纳米颗粒的表面具有大量的硅氧烷基团，因此可以在三乙胺等的催化下自身交联得到交联球形胶束。

取制备得到球形胶束分散液 5 mL，并向其中加入三乙胺 3-5 滴，置于 70℃ 烘箱放置 24 h 后，用甲醇透析，并稀释后用超声分散，最后利用透射电镜观察得到的自交联球形聚集体，如图 5-14 所示。

图 5-14 嵌段聚合物 PTEPM-*b*-PS 组装体交联前后形貌图Fig.5-14 Morphology of PTEPM-*b*-PS assembly before and after cross-linking

从自交联前后的透射电镜照片可以看出，在交联前为分散均匀的球形胶束，粒径约 400 nm 左右，经三乙胺催化自交联之后得到了颗粒较大的体相结构，且该结构明显是有较多球形胶束堆积而成，且球形胶束的粒径与交联前粒径相当，同时交联结构具有很好的稳定性，就溶剂稀释浸泡、超声分散等方式处理依然可以保持较好的交联状态，同时，利用聚合诱导自组装制备得到的交联结构具有制备简便、稳定性高、不需要外加交联剂等优势，因此，在柱色谱填充材料等领域具有一定的应用前景。

为了更形象的理解聚合诱导自组装方法制备含硅聚合物纳米材料及自交联材料的过程，绘制过程示意图如图 5-15 所示。

图 5-15 PTEPM-*b*-PS 聚合物纳米材料的制备及其交联行为示意图Fig.5-15 Preparation and crosslinking of PTEPM-*b*-PS polymer nanomaterials

## 5.5 本章小结

在本章，我们以苯乙烯为单体，分别以三硫代碳酸酯封端的聚（4-乙烯基苯硼酸）和聚甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷作为大分子链转移剂，偶氮二异丁腈为引发剂，在甲醇中通过聚合诱导自组装的方法，制备了得到了不同粒径大小的球形胶束。利用 PVPBA 的硼酸基团与 HQ 和 ARS 相互结合的特点，将制备得到的球形纳米胶束作为荧光探针来实现了 HQ 和 ARS 的检测。其中，对于 HQ 的检测较为灵敏，接近达到目前文献报道单羟基硼酸对其的检测水平；由于硼酸基团与 ARS 相互作用相对较弱，因此检测效果相对较差，但依然表现出明显的荧光颜色变化，同时在荧光光谱中有较明显的体现。利用 PTEPM 的烷氧基在三乙胺等催化剂条件下发生自交联的特性，制备了自交联球聚合物纳米材料，制备得到的交联结构稳定好、无需外加交联剂，在柱色谱填充材料等领域具有一定的应用前景。

通过两种具有功能性的大分子链转移剂稳定下的聚合诱导自组装，探索了功能性聚合诱导自组装实现的可能方式和潜在的应用，为以后功能性聚合物纳米材料的制备及其应用的拓展提供了一定的帮助。

## 结 论

本文采用聚合诱导自组装方法，通过对 PAA-*b*-PS、P4VP-*b*-PS、PVPBA-*b*-PS 和 PTEPM-*b*-PS 体系的探索，制备得到了形貌丰富多样的聚合物纳米材料，如球形、复合球、囊泡和复合囊泡等一系列结构。将 P4VP-*b*-PS 聚合诱导自组装中得到的嵌段共聚物利用溶液自组装的方法进而制备得到了管状、哑铃管状、管状笼和管状针垫等一系列复杂形貌的纳米材料，直观对比了在完全相同嵌段共聚物结构下溶液自组装与聚合诱导自组装制备组装体形貌的异同。最后，通过引入功能性大分子链段 PVPBA 和 PTEPM 分别制备了表面修饰硼酸基团和硅氧烷基团的聚合物球形胶束，利用含硼酸基团的聚合物微球实现了对富电子化合物 HQ 以及含邻二羟基化合物 ARS 的检测，而含硅氧烷基团的聚合物微球则通过其自交联性质得到了稳定性优异交联结构的材料，在柱色谱填充材料等领域具有较好的应用前景。具体结论如下：

(1) 通过聚合诱导自组装方法制备了 PAA-*b*-PS 体系的聚合物纳米材料。采用 RAFT 聚合的方法合成了不同聚合度的大分子链转移剂 PAA，并用核磁共振氢谱和凝胶渗透色谱对其进行了结构、分子量和分子量分布的表征。通过透射电镜跟踪了聚合时间对组装体形貌的影响，当 PAA 聚合度为 163 时，组装体随聚合时间的延长，出现从球形-蠕虫状-囊泡形貌的转变；当 PAA 聚合度为 84 时，组装体发生从球形-蠕虫-囊泡-复合囊泡的转变；当 PAA 聚合度为 51 时，组装体发生从球形-蠕虫-囊泡-复合囊泡-大的复合囊泡的转变。对比相同条件下不同 PAA 链长，发现 PAA 链越短则形貌越复杂，同时，疏水链段的聚合度越大则形貌越复杂。

(2) 以嵌段聚合物高分子和高不对称性为依据，通过聚合诱导自组装方法制备 P4VP-*b*-PS 体系的纳米组装体。首先采用 RAFT 聚合的方法合成了 P4VP 的大分子链转移剂，并用核磁共振氢谱和凝胶渗透色谱对其进行结构、分子量和分子量分布的表征。通过透射电镜跟踪聚合时间对组装体形貌的影响，发现聚合度为 96 的 P4VP 大分子链转移剂下，组装体发生球形-囊泡-复合囊泡的形貌转变。通过改变单体与链转移剂的投料比，组装体同样发生了球形-囊泡-复合囊泡的转变。说明制备高分子量和高度不对称嵌段聚合物是聚合诱导自组装制备复杂形貌的决定性因素。

(3) 利用 P4VP-*b*-PS 聚合诱导自组装体系制备得到的嵌段聚合物进行溶液自组装，

制备得到了管状、哑铃管状、管状笼和管状针垫形貌的组装体。当 PS 链的聚合度从 341 增大到 4703 时, 组装体形貌发生球形-囊泡-哑铃管状-光滑管状-松散的管状笼-紧密的管状笼-管状针垫的变化。通过改变溶液组装中不良溶剂甲醇的含量, 同样可以制备一系列复杂形貌的聚合物组装体。

(4) 通过引入功能性链段, 制备了功能性球形聚合物纳米材料。采用格氏试剂的方法制备了含苯硼酸硼酸单体 VPBA, 并用 RAFT 聚合将其制备得到对应的大分子链转移剂 PVPBA, 核磁共振氢谱和凝胶渗透色谱表征了单体及聚合物的结构和分子量。在甲醇中以苯乙烯为单体, 改变其与 PVPBA 的比例, 制备了一系列不同尺寸、不同分散程度的聚合物球形胶束。利用硼酸基团可以和富电子化合物、含邻二羟基化合物发生相互作用的特点, 实现了以含苯硼酸基团的球形组装体为荧光探针对 ppm 级含量的 HQ 和 ARS 的检测。利用含硅氧烷化合物的偶联性质, 制备得到了含硅氧烷球形组装体, 并在三乙胺的催化下制备得到了稳定性优异的自交联聚合物球, 在柱色谱填充材料等领域具有较好的应用前景。

## 参考文献

- [1] Tanner P., Baumann P., Enea R., et al. Polymeric vesicles: from drug carriers to nanoreactors and artificial organelles[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44 (10): 1039-49.
- [2] Li Y., Qian Y., Liu T., et al. Light-triggered concomitant enhancement of magnetic resonance imaging contrast performance and drug release rate of functionalized amphiphilic diblock copolymer micelles[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13 (11): 3877-86.
- [3] Spulber M., Najer A., Winkelbach K., et al. Photoreaction of a hydroxyalkyphenone with the membrane of polymersomes: a versatile method to generate semipermeable nanoreactors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (24): 9204-12.
- [4] Zhang W. J., Hong C. Y., Pan C. Y.. Fabrication and characterization of silica nanotubes with controlled dimensions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (21): 7819-7828.
- [5] Li J. F., Zhang Y. J., Ding S. Y., et al. Core-shell nanoparticle-enhanced raman spectroscopy[J]. *Chemical Reviews*, 2017.
- [6] Geng Y., Dalhaimer P., Cai S., et al. Shape effects of filaments versus spherical particles in flow and drug delivery[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2 (4): 249-55.
- [7] Tanner P., Baumann P., Enea R., et al. Polymeric vesicles: from drug carriers to nanoreactors and artificial organelles[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44 (10): 1039-49.
- [8] Lu A., O'Reilly R. K.. Advances in nanoreactor technology using polymeric nanostructures[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2013, 24 (4): 639-645.
- [9] Blanz A., Armes S. P., Ryan A. J.. Self-assembled block copolymer aggregates: from micelles to vesicles and their biological applications[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30 (4-5): 267-277.
- [10] Chang H. Y., Sheng Y. J., Tsao H. K.. Structural and mechanical characteristics of polymersomes[J]. *Soft Matter*, 2014, 10 (34): 6373-6381.
- [11] Liao Y., Liu N. J., Zhang Q., et al. Self-assembly of polyoxometalate-based starlike



- polymers in solvents of variable quality: from free-standing sheet to vesicle[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (20): 7158-7168.
- [12]Zheng G. H., Pan C. Y.. Reversible addition-fragmentation transfer polymerization in nanosized micelles formed in situ[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (1): 95-102.
- [13]Liao Y., Liu N. J. Zhang Q., et al. Self-assembly of polyoxometalate-based starlike polymers in solvents of variable quality: from free-standing sheet to vesicle[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (20): 7158-7168.
- [14]马从瑛. 纳米矿物材料的制备及应用探讨[J]. *山东工业技术*, 2019, 25: 43-46.
- [15]储震宇, 金万勤. 新型纳米传感薄膜材料在发酵组分检测中的研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 01: 382-393.
- [16]Tu Y., Peng F., Adawy A., et al. Mimicking the cell: bio-inspired functions of supramolecular assemblies[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116 (4): 2023-78.
- [17]He C., Zhuang X., Tang Z., et al. Stimuli-sensitive synthetic polypeptide-based materials for drug and gene delivery[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2012, 1 (1): 48-78.
- [18]Holder S. J., Sommerdijk N. A. J. M., New micellar morphologies from amphiphilic block copolymers: disks, toroids and bicontinuous micelles[J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2 (5): 1018-1028.
- [19]Li J. F., Zhang Y. J., Ding S. Y., et al. Core-shell nanoparticle-enhanced raman spectroscopy[J]. *Chemical Reviews*, 2017.
- [20]Roy D., Brooks W. L., Sumerlin B. S.. New directions in thermoresponsive polymers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (17): 7214-7243.
- [21]Huo M., Ye Q. Q., Che H. L., et al. Polymer assemblies with nanostructure-correlated aggregation-induced emission[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 1126-1133.
- [22]Nam J., Beales P. A., Vanderlick T. K.. Giant phospholipid/block copolymer hybrid vesicles: mixing behavior and domain formation[J]. *Langmuir*, 2011, 27 (1): 1-6.
- [23]Mai Y., Eisenberg A.. Self-assembly of block copolymers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 5969-5985.
- [24]Rodríguez-Hernández J., Chécot F., Gnanou Y., et al. Toward 'smart' nano-objects by self-

- assembly of block copolymers in solution[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30: 691–724.
- [25]Blanazs A., Armes S. P., Ryan A. J.. Self-assembled block copolymer aggregates: from micelles to vesicles and their biological applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30: 267–277.
- [26]Jiang J., Zhang Y., Guo X., et al. Narrow or monodisperse, highly cross-linked, and “living” polymer microspheres by atom transfer radical precipitation polymerization[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 5893-5904.
- [27]Beers K. L., Boo S., Gaynor S. G., Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 5772-5776.
- [28]Graham S., Cormack P. A. G., Sherrington D. C.. One-pot synthesis of branched poly(methacrylic acid)s and suppression of the rheological “polyelectrolyte effect[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 86-90.
- [29]Lime F., Irgum K.. Monodisperse polymeric particles by photo initiated precipitation polymerization[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 1962-1968.
- [30]Reisch A., Klymchenko A. S.. Fluorescent polymer nanoparticles based on dyes: seeking brighter tools for bioimaging[J]. *Small*, 2016, 12: 1968-1992.
- [31]Song J. S., Winnik M. A.. Monodisperse, Micron-sized reactive low molar mass polymer microspheres by two-stage living radical dispersion polymerization of styrene[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 8318-8325.
- [32]Bai F., Yang X., Huang W.. Synthesis of narrow or monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres by distillation precipitation polymerization[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 9746-9752.
- [33]Gao J., Frisken B. J.. Influence of secondary components on the synthesis of self-cross-linked *N*-isopropylacrylamide microgels[J]. *Langmuir*, 2005, 21: 545-551.
- [34]Chern C. S.. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics[J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(5): 443-486.
- [35]Antonietti M., Landfester K.. Polyreactions in miniemulsions[J]. *Progress in Polymer*

- Science, 2002, 27: 689–757.
- [36] Amalvy J. I., Asua J. M., Leite C. A. P., Galembeck F. Elemental mapping by ESI-TEM, during styrene emulsion polymerization[J]. Polymer, 2001, 42: 2479–89.
- [37] Gao J., Penlidis A.. Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27: 403–535.
- [38] Kozempel S., Tauer K., Rother G.. Aqueous heterophase polymerization of styrene—a study by means of multi-angle laser light scattering[J]. Polymer, 2005, 46: 1169–79.
- [39] Lamb D. J., Fellows C. M., Morrison B. R., et al. A critical evaluation of reaction calorimetry for the study of emulsion polymerization systems: thermodynamic and kinetic aspects[J]. Polymer, 2005, 46: 285–94.
- [40] Gadzinowski M., Sosnowski S., Slomkowski S.. Kinetics of the dispersion ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone initiated with diethylaluminum ethoxide[J]. Macromolecules, 1996, 29: 6404–6407.
- [41] Gabaston L. I., Jackson R. A., Armes S. P.. Living free-radical dispersion polymerization of styrene[J]. Macromolecules, 1998, 31: 2883–2888.
- [42] McHale R., Aldabbagh F., Zetterlund P. B., Minami H, Okubo M. Nitroxide-mediated radical dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide using a poly(dimethylsiloxane-*b*-methyl methacrylate) stabilizer[J]. Macromolecules, 2006, 39: 6853–6860.
- [43] Holderle M., Baumert M., Mulhaupt R.. Comparison of controlled radical styrene polymerizations in bulk and nonaqueous dispersion[J]. Macromolecules, 1997, 30: 3420–3422.
- [44] Li G. L., Möhwald H., Shchukin D. G.. Precipitation polymerization for fabrication of complex core-shell hybrid particles and hollow structures[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 3628–3646.
- [45] Li W., Zhang L., Ge X., et al. Microfluidic fabrication of microparticles for biomedical applications[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47: 5646–5683.
- [46] Mergel O., Schneider S., Tiwari R., et al. Cargo shuttling by electrochemical switching of

- core-shell microgels obtained by a facile one-pot polymerization[J]. *Chemical Science*, 2019, 10 (6): 1844-1856.
- [47]Zhao B., Lin J. F., Deng J. P., et al. Seed-surface grafting precipitation polymerization for preparing microsized optically active helical polymer core/shell particles and their application in enantioselective crystallization[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39 (20).
- [48]Ryan J., Aldabbagh F., Zetterlund P.B., et al. First nitroxide-mediated free radical dispersion polymerizations of styrene in supercritical carbon dioxide[J]. *Polymer*, 2005, 46: 9769-9777.
- [49]McHale R., Aldabbagh F., Zetterlund P. B., et al. Nitroxide-mediated radical dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide using a poly(dimethylsiloxane-*b*-methyl methacrylate) stabilizer[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 6853-6860.
- [50]Shim S. E., Jung H., Lee H., et al. Living radical dispersion photo-polymerization of styrene by a reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agent[J]. *Polymer*, 2013, 44(19): 5563-5572.
- [51]Zhang L., Eisenberg A.. Multiple morphologies of "crew-cut" aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) block copolymers[J]. *Science*, 1995, 5, 268: 1728-1731.
- [52]Zhang L., Eisenberg A.. Multiple morphologies and characteristics of "crew-cut" micelle-like aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) diblock copolymers in aqueous solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118: 3168-3181.
- [53]Zhang L., Yu K., Eisenberg A.. Ion-induced morphological changes in "crew-cut" aggregates of amphiphilic block copolymers[J]. *Science*, 1996, 272: 1777-1779.
- [54]Yu Y. S., Eisenberg A.. Control of morphology through polymer-solvent interactions in crew-cut aggregates of amphiphilic block copolymers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119: 8383-8384.
- [55]Zhang L., Eisenberg A.. Multiple morphologies and characteristics of "crew-cut" micelle-like aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) diblock copolymers in aqueous solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118: 3168-3181.

- 
- [56] Yu Y. S, Zhang L., Eisenberg A.. Morphogenic effect of solvent on crew-cut aggregates of amphiphilic diblock copolymers[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 1144-1154.
- [57] Zhang L., Eisenberg A.. Formation of crew-cut aggregates of various morphologies from amphiphilic block copolymers in solution[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1998, 9: 677-699.
- [58] Burke S., Shen H. W., Eisenberg A.. Multiple vesicular morphologies from block copolymers in solution[J]. *Macromolecular Symposia*, 2001, 175: 273-283.
- [59] Yu K., Eisenberg A.. Multiple Morphologies in aqueous solutions of aggregates of PS-*b*-PEO[J]. *Macromolecules*, 2001, 29: 6359-6361.
- [60] Yu K., Eisenberg A.. Bilayer morphologies of self-assembled crew-cut aggregates of amphiphilic PS-*b*-PEO diblock copolymers in solution[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 3509-3518.
- [61] Sun H., Liu D. Q., Du J. Z.. Nanobowls with controlled openings and interior holes driven by the synergy of hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  interaction[J]. *Chemical Science*, 2019, 10: 657-664.
- [62] Hu Y., Chen Y. M., Du J. Z.. Evolution of diverse higher-order membrane structures of block copolymer vesicles[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 24(13): 1458-1468.
- [63] Sun H., Hong Y. X., Xi Y. J., et al. Synthesis, self-assembly and biomedical applications of antimicrobial peptide-polymer conjugates[J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19: 1701-1720.
- [64] Zhou C. C., Yuan Y., Zhou P. Y., et al. Highly effective antibacterial vesicles based on peptide-mimetic alternating copolymers for bone repair[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18: 4154-4162.
- [65] Wan W. M., Pan C. Y.. Atom transfer radical dispersion polymerization in an ethanol/water mixture[J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (25): 8897-8905.
- [66] Wan W. M., Hong C. Y., Pan C. Y.. One-pot synthesis of nanomaterials via RAFT polymerization induced self-assembly and morphology transition[J]. *Chemical Communications*, 2009, (39): 5883-5886.
- [67] Wan W. M., Sun X. L., Pan C. Y.. Morphology transition in RAFT polymerization for

- formation of vesicular morphologies in one pot[J]. *Macromolecules*, 2009, 42 (14), 4950-4952.
- [68]Wan W. M., Sun X. L., Pan C. Y.. Formation of vesicular morphologies via polymerization induced self-assembly and re-organization[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, 31 (4): 399-404.
- [69]Wan W. M., Pan C. Y.. Formation of polymeric yolk/shell nanomaterial by polymerization-Induced Self-Assembly and Reorganization[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (6): 2672-2675.
- [70]Wan W. M., Pan C. Y.. One-pot synthesis of polymeric nanomaterials via RAFT dispersion polymerization induced self-assembly and re-organization[J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1 (9): 1475-1484.
- [71]Zhang W. J., Hong C. Y., Pan, C. Y.. Fabrication of spaced concentric vesicles and polymerizations in RAFT dispersion polymerization[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (5): 1664-1671.
- [72]Zhang W. J., Hong C. Y., Pan C. Y.. A unique fabrication strategy of hierarchical morphologies: combination of multi-step self-assembling and morphology transition[J]. *Rsc Advance*, 2015, 5 (53): 42637-42644.
- [73]Charleux B., Delaittre G., Rieger J., et al. Polymerization-induced self-assembly: from soluble macromolecules to block copolymer nano-objects in one step[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (17): 6753-6765.
- [74]Warren N. J., Armes S. P.. Polymerization-induced self-assembly of block copolymer nano-objects via RAFT aqueous dispersion polymerization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (29): 10174-85.
- [75]Qu Y. Q., Huo F., Li Q. L., et al. In situ synthesis of thermo-responsive ABC triblock terpolymer nano-objects by seeded RAFT polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5 (19): 5569-5577.
- [76]Dan M. H., Huo F., Xiao X., et al. Temperature-sensitive nanoparticle-to-vesicle transition of ABC triblock copolymer corona-shell-core nanoparticles synthesized by seeded dispersion RAFT polymerization[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (4): 1360-1370.

- 
- [77]Liu G. Y., Qiu Q., Shen W. Q., et al. Aqueous dispersion polymerization of 2-methoxyethyl acrylate for the synthesis of biocompatible nanoparticles using a hydrophilic RAFT polymer and a redox initiator[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (13): 5237-5245.
- [78]Shi X. F., Miao M., An Z. S.. Core cross-linked star (CCS) polymers with tunable polarity: synthesis by RAFT dispersion polymerization, self-assembly and emulsification[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4 (6): 1950-1959.
- [79]Figg C. A., Simula A., Gebre K. A., et al. Polymerization-induced thermal self-assembly (PITSA)[J]. *Chemical science*, 2015, 6 (2): 1230-1236.
- [80]Liu J., Duong H., Whittaker M. R., et al. Synthesis of functional core, star polymers via RAFT polymerization for drug delivery applications[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, 33 (9): 760-766.
- [81]Blanazs A., Verber R., Mykhaylyk O. O., et al. Sterilizable gels from thermo-responsive block copolymer worms[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (23): 9741-9748.
- [82]Cai W., Wan W., Hong C., et al. Morphology transitions in RAFT polymerization[J]. *Soft Matter*, 2010, 6 (21): 5554.
- [83]Blanazs A.; Madsen J., Battaglia G., et al. Mechanistic insights for block copolymer morphologies: how do worms form vesicles?[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (41): 16581-16587.
- [84]Canning S. L., Smith G. N., Armes S. P.. A critical appraisal of RAFT-mediated polymerization-induced self-assembly[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (6): 1985-2001.
- [85]Buddingh B. C., Van Hest J. C. M.. Artificial cells: synthetic compartments with life-like functionality and adaptivity[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50: 769-777.
- [86]Keen P. H. R., Slater N. K. H., Routh A. F.. Encapsulation of amylase in colloidosomes[J]. *Langmuir*, 2014, 30, 1939-1948.
- [87]Feng A. C., Yuan J. Y.. Smart nanocontainers: progress on novel stimuli-responsive polymer vesicles. *Macromolecular Rapid Communications*, 2014, 35: 767-779.
- [88]Palivan C. G., Goers R., Najer A., et al. Bioinspired polymer vesicles and membranes for

- biological and medical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 377-411.
- [89]Zhu Y. Q., Yang B., Chen S., et al. Polymer vesicles: mechanism, preparation, application, and responsive behavior. *Progress in Polymer Science*, 2017, 64: 1-22.
- [90]Zhang W. J., Hong C. Y., Pan C. Y.. Polymerization-induced self-assembly of functionalized block copolymer nanoparticles and their application in drug delivery[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39: 1800279.
- [91]Zhang Q., Zhu S.. Ionic Liquids: Versatile media for preparation of vesicles from polymerization-induced self-assembly[J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4 (7): 755-758.
- [92]Zhao M., Chen X., Zhang H. T., et al. Well defined hydrophilic molecularly imprinted polymer microspheres for efficient molecular recognition in real biological samples by facile RAFT coupling chemistry[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 1663-1675.
- [93]Gao C., Zhou H., Qu Y., et al. In situ synthesis of block copolymer nano-assemblies via polymerization-induced self-assembly in poly(ethylene glycol)[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (10): 3789-3798.
- [94]Liu G. Y., Qiu Q., Shen W. Q., et al. Aqueous dispersion polymerization of 2-methoxyethyl acrylate for the synthesis of biocompatible nanoparticles using a hydrophilic RAFT polymer and a redox initiator[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(13): 5237-5245.
- [95]Tan J., He J., Li X., et al. Rapid synthesis of well-defined all-acrylic diblock copolymer nano-objects via alcoholic photo-initiated polymerization-induced self-assembly (photo-PISA)[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8 (44): 6853-6864.
- [96]Tan J., Li X., Zeng R., et al. Expanding the scope of polymerization-induced self-assembly: Z-RAFT-mediated photo-initiated dispersion polymerization[J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7 (2): 255-262.
- [97]Tan J., Xu Q., Zhang Y., et al. Room temperature synthesis of self-assembled AB/B and ABC/BC blends by photo-initiated polymerization-induced self-assembly (photo-PISA) in water[J]. *Macromolecules*, 2018, 51 (18): 7396-7406.
- [98]Tan J., Dai X., Zhang Y., et al. Photo-initiated polymerization-induced self-assembly via visible light-induced RAFT-mediated emulsion polymerization[J]. *ACS Macro Letters*,



- 
- 2019, 8 (2): 205-212.
- [99]Yeow J., Shanmugam S., Corrigan N., et al. A polymerization-induced self-assembly approach to nanoparticles loaded with singlet oxygen generators. *Macromolecules*, 2016, 49(19): 7277-7285.
- [100]Xu Q., Huang T., Li S., et al. Emulsion-assisted polymerization-induced hierarchical self-assembly of giant sea urchin-like aggregates on a large scale[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57 (27): 8043-8047.
- [101]Dan M., Huo F., Xiao X., et al. Temperature-sensitive nanoparticle-to-vesicle transition of ABC triblock copolymer corona-shell-core nanoparticles synthesized by seeded dispersion RAFT polymerization[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(4): 1360-1370.
- [102]Chen X., Liu L., Huo M., et al. Direct synthesis of polymer nanotubes by aqueous dispersion polymerization of a cyclodextrin/styrene complex[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56 (52): 16541-16545.
- [103]Huo M., Ye Q., Che H., et al. Polymer assemblies with nanostructure-correlated aggregation-induced emission[J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (3): 1126-1133.
- [104]Hao Y., Yin N., Craig P., et al. Jesson using host-guest chemistry to tune the kinetics of morphological transitions undertaken by block copolymer vesicles[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6: 1379-1385.
- [105]Deng R., Derry M. J., Mable C. J., et al. Using dynamic covalent chemistry to drive morphological transitions: controlled release of encapsulated nanoparticles from block copolymer vesicles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (22): 7616-7623.
- [106]Blanazs A., Madsen J., Battaglia G.; et al. Mechanistic insights for block copolymer morphologies: how do worms form vesicles?[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (41): 16581-16587.

## 攻读硕士学位期间取得的学术成果

1. Xin-Hu Lv<sup>§</sup>, **Shun-Shun Li**<sup>§</sup>, Cong-Yu Tian, Mao-Mao Yang, Cheng Li, Yan Zhou, Xiao-Li Sun, Jun Zhang, Wen-Ming Wan\*. Borinic Acid Polymer: Simplified Synthesis and Enzymatic Biofuel Cell Application. **Macromolecular Rapid Communications**. 2017, **38**, 1600687. (§共同第一作者).
2. Wen-Ming Wan\*, **Shun-Shun Li**, Dong-Ming Liu, Xin-Hu Lv, and Xiao-Li Sun. Synthesis of Electron-Deficient Borinic Acid Polymers with Multiresponsive Properties and Their Application in the Fluorescence Detection of Alizarin Red S and Electron-Rich 8-Hydroxyquinoline and Fluoride Ion: Substituent Effects. **Macromolecules** 2017, **50**, 6872–6879.
3. Xiao-Li Sun, **Shun-Shun Li**, Zhi-Bin Liu, Pan Wang, Shuai Pei, Jun Zhang\*. The Design of pH-responsive “On-off” Emulsions Using CTAB/PPA Emulsifiers by Simulations and Experiments. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**. 533 (2017) 140–146.
4. Xiao-Li Sun, Dong-Ming Liu, **Shun-Shun Li**, Wen-Ming Wan. Pincushion of Tubules Discovery and Tubular Morphology Landscape Establishment of Block Copolymer Self-assemblies. **Macromolecular Rapid Communications**. 2017, **38**, 1700424.
5. Yuan-Dong Jia<sup>§</sup>, Shuang-Qing Sun<sup>§</sup>, **Shun-Shun Li**, Zhi-Kun Wang, Meng Cheng, Chun-Ling Li, Qing-Song Hu\*, Fu-Shan Wen. Protonated TCPP and NaHCO<sub>3</sub> Synergistically Improve Both Flux and Rejection of Polysulfone Ultrafiltration Membrane. **Journal of Membrane Science**. (Under review).
6. 孙晓丽, **李顺顺**, 吕新虎, 张军, 燕有果, 万文明. 一种具有微量水检测性质的高分子及其制备方法和应用, 国家发明专利, 授权公告号: CN 106589184.

## 参与的科研项目

1. 国家自然科学基金青年基金，基于共聚诱导自组装方法的聚丙烯腈基碳材料的可控制备及其电容性能研究(No.21801251).
2. 中国石油大学（华东）自主创新科研计划项目，聚丙烯腈纳米材料的可控制备及其碳化研究(No.18CX2039A).

## 致 谢

时光飞逝，三年的硕士研究生生活已经接近尾声，在这漫长而又短暂的三年里，我得到了前所未有的锻炼，学习到了宝贵的知识和经验，成长也成熟了很多，让我第一次体验到了不负青春不负梦的感觉，不留遗憾的度过了痛苦又美好的三年，借此机会我想向这三年里对我提供帮助和支持的所有人表达最真挚的感谢。

首先，感谢恩师张军老师，从硕士开题到硕士论文的写作都离不开张老师的悉心指导和支持。张老师学识渊博、眼界开阔，自我进入课题组以来，给我传输了很多先进的理念，让我从思想上认识到自己的不足，极大的开拓了我的视野。同时，张老师严谨的治学态度，给人以威严又不失幽默风趣，让我可以很自信从容的应对科研过程中遇到的各种问题。在生活上，张老师也给了我很多帮助，让我可以顺利度过三年时光。

同时，我要向课题组的孙晓丽老师和燕友果老师致以最真诚的谢意。二位老师科研观点先进，提出了很多宝贵意见，在整个工作的完成过程中帮我解决了很多细节性的问题，在此表示衷心感谢。其次，感谢课题组的师兄、师弟和同学们三年多来的关心与帮助，融洽的工作学习氛围为我完成硕士论文提供了保障。

感谢我的爱人张新颖多年来的真情陪伴，分担了我硕士期间的很多压力，总是在我失落的时候为我排忧解难，为我的工作和生活扫清了障碍，让我可以安心的从事科研工作。感谢多年来的默默付出、鼓励和支持。

感谢父母的养育之恩，为我的学习和生活提供坚实的基础，让我可以安心的在校学习，父母不求回报的付出是我一直以来工作和学习的动力，祝愿二老身体健康、万事顺心。

感谢在我硕士论文工作中提供帮助的所有老师和同学们，感谢课题组和母校为我提供的良好的科研和生活环境。