

# 高分子液晶态与 超分子有序结构 最新进展

Advance in Polymer Liquid Crystals and Supramolecular Ordered Structures

杨柏 张恺 主编



吉林大学出版社

# 高分子液晶态与 超分子有序结构 最新进展

Advance in Polymer Liquid Crystals and Supramolecular Ordered Structures

杨柏 张恺 主编



吉林大学出版社

## 内 容 提 要

本书为 2008 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会(暨第十次全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会)论文集，共收录论文 68 篇。该书内容广泛，涉及高分子液晶态与超分子有序结构领域最新研究成果，体现了近年来中国内地、香港和台湾地区在该领域中取得的最新进展。

全书共分为五个部分：液晶高分子的合成与分子设计，超分子体系的自组装与分子识别，高分子有序结构的构筑与表征，液晶高分子的电-光-磁效应、器件及应用，液晶高分子与新型超分子的生物模拟与仿生。

本书对于从事高分子液晶与超分子及其有关化学、材料、力学、光电子学以及生命科学等学科的教学和科研工作者具有参考价值；对有兴趣了解高分子液晶态与超分子科学及应用的读者是一本十分有用的参考书。

## 前　　言

中国内地的液晶高分子研究始于 20 世纪 70 年代初，现在研究队伍已有相当规模并取得显著成绩，某些方面的成就具有世界先进水平。1987 年钱人元院士在上海主持召开全国第一次高分子液晶态学术会议，标志着中国内地液晶高分子的研究已进入成熟期，步入了一个新的发展阶段。1994 年 9 月，由 IUPAC 授权、周其凤任主席的首次 IUPAC 液晶高分子会议在北京召开，当时的 IUPAC 高分子委员会主席和众多活跃在液晶高分子国际舞台上的一流学者出席了大会，成为一时盛事，中国液晶高分子学术界从此全面进入国际学术舞台。内地高分子学界在“超分子”方面的工作则起步于 20 世纪 80 年代。1999 年国家自然科学基金委员会化学部设立了“高级有序结构分子聚集体”的重大项目，大大推动了超分子聚集体领域研究及功能器件研究方面的工作。1987 年(上海)、1988 年(郑州)、1991 年(济南)、1994 年(北京)、1996 年(长春)、1998 年(湘潭)和 2000 年(厦门)先后召开了七次全国高分子液晶态学术会议，2002 年在武汉召开了两岸三地高分子液晶态与超分子有序态学术研讨会(暨第八次全国高分子液晶态与超分子有序态学术论文报告会)，2005 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术会议研讨会(暨第九次全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会)在四川大学召开。这九次会议广泛交流了液晶高分子领域的研究成果，促进液晶高分子科学在我国的发展，加强了液晶高分子科学在工程上的应用，促进了海峡两岸与香港特别行政区高分子液晶与超分子领域研究的交流与合作。

在中国化学会高分子学科委员会的领导下，在吉林大学领导的关怀和吉林省化学会的支持下，2008 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术会议研讨会(暨第十次全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会)于 2008 年 7 月 13 至 16 日在吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室召开。本次会议得到了海峡两岸和香港特别行政区广大同仁的关心和支持，特别是学术委员会主席周其凤院士、沈家骢院士和会议组委会的台湾和香港地区主席张丰志和唐本忠教授以及中国化学会高分子学科委员会王俊景研究员对会议的筹备工作付出了大量的心血。国家自然科学基金委员会对本次会议给予了大力支持。

本次会议出版了《高分子液晶态与超分子有序结构最新进展》一书，从收到的论文中收录了 68 篇文章，内容涉及液晶高分子的合成与分子设计，超分子体系的自组装与分子识别，高分子有序结构的构筑与表征，液晶高分子的电-光-磁效应、器件及应用，液晶高分子与新型超分子的生物模拟与仿生等方面最新的研究成果。在本书编辑过程中，得到各位作者的热忱合作和吉林大学出版社的大力支持，本文的版式设计及文字加工由《高等学校化学学报》编辑部王燕萍编辑等完成。

媒体支持中国聚合物网(<http://www.polymer.com.cn>)。

由于编者水平所限，加之时间仓促，书中难免出现不足或疏漏之处，敬请作者见谅，并请读者批评指正。

编　　者

2008 年 7 月

于吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室

# 2008 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会

(暨第十届全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会)

## 学术委员会

主席：周其凤 院士（吉林大学、北京大学）  
沈家骢 院士（吉林大学、浙江大学）

委员：(按姓氏字母排序)

薄志山 研究员 (中科院化学所)	陈道勇 教授 (复旦大学)
陈尔强 教授 (北京大学)	韩艳春 研究员 (中科院长春应化所)
何荣铭 教授 (台湾清华大学)	江雷 教授 (中科院化学所)
江明 院士 (复旦大学)	李峻柏 研究员 (中科院化学所)
梁好均 教授 (中国科技大学)	刘世勇 教授 (中国科技大学)
任咏华 院士 (香港大学)	唐本忠 教授 (香港科技大学)
宛新华 教授 (北京大学)	王晓工 教授 (清华大学)
王玉忠 教授 (四川大学)	吴立新 教授 (吉林大学)
吴奇 院士 (香港中文大学)	解孝林 教授 (华中科技大学)
许千树 教授 (台湾交通大学)	薛奇 教授 (南京大学)
闫东航 研究员 (中科院长春应化所)	颜德岳 院士 (上海交通大学)
杨柏 教授 (吉林大学)	杨玉良 院士 (复旦大学)
袁直 教授 (南开大学)	张丰志 教授 (台湾交通大学)
张广照 教授 (中国科技大学)	张希 院士 (清华大学)
支志明 院士 (香港大学)	

## 组织委员会

主席：杨柏 教授 (吉林大学)  
副主席：张丰志 教授 (台湾交通大学)  
唐本忠 教授 (香港科技大学)

委员：(按姓氏字母排序)

陆志东 副处长 (吉林大学国际合作与交流处)
董德明 校长助理 (吉林大学)
董建华 研究员 (国家自然科学基金委员会)
马劲 副研究员 (国家自然科学基金委员会)
王俊景 教授 (中国化学会高分子学科委员会)
吴英 副主任 (吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室)
薛亦深 副院长 (吉林大学化学学院)

秘书：于景生 林权 张皓 张俊虎 张刚 张恺 葛晓慧 裴令瑛

# 会议大会报告

颜德岳(上海交通大学)：探索物质世界的奥秘——大分子自组装

张丰志(台湾交通大学)：Self-assembly Through Competitive Interactions of Miscible Diblock Copolymer/Homopolymer Blends: Poly(vinyl phenol-*b*-methyl methacrylate)/Poly(vinyl pyrrolidone) Blend

董建华(国家自然科学基金委员会)：高分子科学前沿

# 会议邀请报告

(按报告人姓氏拼音字母排序)

薄志山(中国科学院化学研究所)：Hierarchically Supramolecular Self-assembly of Nanotubes and Layered Sheets

陈道勇(复旦大学)：粒子的结构可变形性对其自组装行为的影响

陈尔强(北京大学)：刚棒-线团嵌段共聚物层状微相分离结构中相区尺寸的分子量依赖性

陈伟键(香港大学)：Use of Hyperbranched Metal Containing Polymers in the Fabrication of Thin Film Devices by the Layer-by-layer Deposition

陈志勇(台湾成功大学)：含聚胜肽共聚合物之合成研究

程巳雪(武汉大学)：基于天然高分子的纳米药物控制释放体系的自组装制备及性能研究

迟力峰(吉林大学)：Self-assembled Supramolecular Architectures on Metal Surfaces

范星河(北京大学)：甲壳型液晶聚合物近一年来研究进展

高长有(浙江大学)：聚电解质多层膜的压缩与图案化功能材料

高平(香港科技大学)：Microrheology of Nanoclay Filled Thermotropic Liquid Crystalline Copolymers Containing Flexible Spacers

郭绍伟(台湾中山大学)：Miscibility Enhancement of Supramolecular Polymer Blend through DNA-like Interaction

韩艳春(长春应用化学研究所)：高分子表面有序微结构的构筑与调控

何荣铭(台湾清华大学)：Novel Nanostructures from Self-assembly of Chiral Block Copolymers

姜世梅(吉林大学)：基于双酚双西佛碱化合物的超分子网络结构及其液晶性的研究

姜伟(长春应用化学研究所)：嵌段聚合物胶束的亚稳态结构及其调控

李峻柏(中国科学院化学研究所)：生物马达 CF0F1-ATP 合成酶的分子组装

李敏(吉林大学)：酰肼衍生物的液晶性与有机凝胶行为研究

梁好均(中国科学技术大学)：嵌段共聚物在受限状态下的自组装结构

刘俊秋(吉林大学)：Design and Synthesis of Supramolecule-based Artificial Enzymes

刘世勇(中国科学技术大学)：基于环糊精包络作用的环境响应性超分子自组装体系

马於光(吉林大学)： $\pi$ -共轭分子体系中的力协同效应

弭永利(香港科技大学)：DNA 分子自组装设计在纳米生物技术上的应用

任咏华(香港大学)：From Design to Assembly of Luminescent Platinum- and Gold-Based Molecular Functional Materials

孙俊奇(吉林大学)：功能性层状组装膜

唐本忠(香港科技大学)：Biosensors Based on AIE Fluorophores

宛新华(北京大学)：近红外电致变色材料的合成和性质研究

王玉忠(四川大学)：具有高阻燃性的热致性液晶高分子的合成与应用

吴立新(吉林大学)：有机无机杂化超分子复合物的溶液自组装

解孝林(华中科技大学)：液晶分子在受限条件下的液晶行为

许千树(台湾交通大学)：Hierachical Superstructures of Sugar-containing Liquid Crystals and Liquid Crystalline Polymers

许 群(郑州大学)：聚合物在碳纳米管上的规则有序排列——超临界二氧化碳诱导的附生结晶

薛 奇(南京大学)：Manipulation and Detection of Chain Orientation in Polymers

闫东航(长春应用化学研究所)：有机半导体高有序液晶薄膜的制备新方法研究

袁 直(南开大学)：吸附分离材料的吸附机制研究方法

张广照(中国科学技术大学)：石英晶体微天平检测界面高分子行为

# 目 录

## A 液晶高分子的合成与分子设计

<b>A01</b>	一种新的含磷阻燃型热致性液晶聚酯酰亚胺 .....	1
	杨 觅, 陈 力, 赵乘寿, 王玉忠*	
<b>A02</b>	<b>Manipulation and Detection of Chain Orientation in Polymers</b> .....	4
	XUE Gi (薛奇)*	
<b>A03</b>	酰肼衍生物的液晶性与有机凝胶行为研究 .....	5
	李 敏*, 曲松楠, 白炳莲, 王海涛, 李 帆	
<b>A04</b>	三类(树状分子-接枝-多糖)的液晶性研究 .....	8
	董炎明*, 赵雅青, 葛 强, 曾尔曼, 胡晓兰	
<b>A05</b>	以聚芳酰胺为主链、聚苯乙烯为侧链的瓶刷型高分子的合成与表征 .....	11
	关 妍, 宛新华*	
<b>A06</b>	含有不对称液晶基元的甲壳型液晶高分子的设计、合成及相结构 .....	13
	陈 思, 陈小芳, 沈志豪*, 范星河*, 周其凤*	
<b>A07</b>	低聚环氧乙烷尾链的甲壳型液晶高分子的合成和性质研究 .....	16
	梁小朝, 陈小芳, 沈志豪, 范星河, 周其凤*	
<b>A08</b>	甲壳型液晶接枝共聚物的合成、表征及相变行为 .....	19
	孙立梅, 陈小芳, 范星河*, 沈志豪*, 周其凤*	
<b>A09</b>	新型含超大体积侧基的甲壳型液晶高分子的合成及表征 .....	22
	杨 倩, 梁小朝, 陈小芳, 范星河*, 沈志豪*, 周其凤*	
<b>A10</b>	刚柔嵌段共聚物体系液晶性与微相分离的相互影响 .....	25
	陈小芳*, Kishore K. Tenneti, Christopher Y. Li, 范星河, 沈志豪, 周其凤	
<b>A11</b>	无机/有机杂化液晶材料的制备与表征 .....	28
	李 文, 尹升燕, 王金凤, 吴立新*	
<b>A12</b>	质子化调控的表面活性剂/多酸超分子复合物液晶 .....	31
	尹升燕, 李 文, 吴立新*	
<b>A13</b>	热致性液晶聚氨酯的合成与表征 .....	34
	龚永洋, 韦 春*, 虞锦洪, 吕 建, 高秋姗	

## B 超分子体系的自组装与分子识别

<b>B01</b>	<b>From Design to Assembly of Luminescent Platinum- and Gold-based Molecular Functional Materials</b> .....	37
	Yam Vivian Wing-Wah*	
<b>B02</b>	<b>Self-assembly Through Competitive Interactions of Miscible Diblock Copolymer/Homopolymer Blends: Poly( vinyl phenol-<i>b</i>-methyl methacrylate)/Poly( vinyl pyrrolidone) Blend</b> .....	38
	CHEN Wan-chun, JENG U-ser, CHANG Feng-chih*	
<b>B03</b>	<b>Hierachical Superstructures of Sugar-containing Liquid Crystals and Liquid Crystalline Polymers</b> .....	44
	许千树*, 何敏硕, 林子枫, 何荣铭	

<b>B04</b>	<b>Novel Nanostructures from Self-assembly of Chiral Block Copolymers</b>	48
	Ho Rong-Ming <sup>*</sup> , Chiang Yeo-Wan, Chen Chun-Ku	
<b>B05</b>	粒子的结构可变形性对其自组装行为的影响	51
	陈道勇 <sup>*</sup>	
<b>B06</b>	嵌段共聚物在受限状态下的自组装结构	54
	陈 鹏, 梁好均 <sup>*</sup>	
<b>B07</b>	基于环糊精包结络合作用的环境响应性超分子自组装体系	67
	刘 昊, 诸致远, 刘世勇 <sup>*</sup>	
<b>B08</b>	<b>Hierarchically Supramolecular Self-assembly of Nanotubes and Layered Sheets</b>	70
	CHEN Yu-lan, BO Zhi-shan <sup>*</sup>	
<b>B09</b>	基于天然高分子的纳米药物控制释放体系的自组装制备及性能研究	72
	喻翠云, 程已雪 <sup>*</sup> , 卓仁禧	
<b>B10</b>	<b>Self-assembly Structure Through Competitive Interactions of Miscible Diblock Copolymer/Homopolymer Blends</b>	74
	Kuo Shiao-Wei, Chang Feng-Chih <sup>*</sup>	
<b>B11</b>	刚棒-线团嵌段共聚物层状微相分离结构中相区尺寸的分子量依赖性	78
	陈尔强 <sup>*</sup> , 刘宣伯, 赵永峰, 范星河, 周其凤	
<b>B12</b>	吸附分离材料的吸附机制研究方法	79
	袁 直 <sup>*</sup> , 李纪红, 冯 菁, 孙平川	
<b>B13</b>	嵌段聚合物胶束的亚稳态结构及其调控	81
	姜 伟 <sup>*</sup> , 朱锦涛, 于海州, 杜红波	
<b>B14</b>	有机-无机杂化超分子复合物的溶液自组装	82
	吴立新 <sup>*</sup>	
<b>B15</b>	基于双酚双西佛碱化合物的超分子网络结构及其液晶性研究	83
	柴 佳, 侯秋飞, 李 敏, 姜世梅 <sup>*</sup>	
<b>B16</b>	功能性层状组装膜	86
	孙俊奇 <sup>*</sup>	
<b>B17</b>	$\pi$ -共轭分子体系中的力协同效应	87
	田雷蕾, 马於光 <sup>*</sup>	
<b>B18</b>	以联吡啶为桥键构筑酞菁钌与羰基钌的功能超薄膜	90
	赵 玮, 支俊格, 佟 斌, 潘月秀, 申进波, 董宇平 <sup>*</sup>	
<b>B19</b>	分子形状和硅氧烷单元体积对杂化香蕉形液晶相行为的影响	93
	潘其维, 陈小芳, 沈志豪 <sup>*</sup> , 范星河 <sup>*</sup> , 周其凤 <sup>*</sup>	
<b>B20</b>	<b>Influence of Initial Morphology on the Formed Nanostructures in Polymer Films with CO<sub>2</sub> Foaming</b>	96
	LI Lei <sup>*</sup> , CHEN Cai-kang	
<b>B21</b>	PMMA-b-PSt 的 ATRP 合成及其与纳米铜的作用和组装	97
	徐国财 <sup>*</sup> , 王厚安, 侯 丽, 邢宏龙	
<b>B22</b>	含烷氧外围基的 CTV 系衍生物的设计、合成及奇偶规律液晶行为的研究	100
	陈丹梅, 董炎明 <sup>*</sup> , 胡晓兰	

## C 高分子液晶态及其他高分子有序结构表征

<b>C01</b>	甲壳型液晶聚合物近一年来研究进展	103
	范星河 <sup>*</sup> , 陈小芳, 沈志豪, 周其凤	

C02	高分子溶剂辅助微成型	106
	韩璐璐, 周晶, 龚晓, 高长有*	
C03	石英晶体微天平检测界面高分子行为	115
	刘光明, 张广照*	
C04	<b>Use of Hyperbranched Metal Containing Polymers in the Fabrication of Thin Film Devices by the Layer-by-layer Deposition</b>	124
	Chan Wai Kin(陈伟键)*	
C05	高分子表面有序微结构的构筑与调控	125
	彭娟, 崔亮, 罗春霞, 邢汝博, 韩艳春*	
C06	有机半导体高有序液晶薄膜的制备新方法研究	146
	闫东航*	
C07	超临界流体技术制备有序材料研究进展	147
	倪伟, 许群*	
C08	一种新颖的利用超临界二氧化碳抗溶剂技术修饰多壁碳纳米管的方法	157
	张智伟, 许群*, 岳军, 陈志民	
C09	双亲性偶氮嵌段共聚物合成、自组装和光响应性研究	160
	王东瑞, 叶钢, 王晓工*	
C10	纤维素纤维与导电材料的有序原位纳米组装	163
	石志军, 王刚, 谷姗姗, 姜帆, 杨光*	
C11	通过胶体晶体和基底的界面作用制备二维有序的聚合物纳米突起	165
	陈志民, 薛峰峰, 陈加福, 许群*	
C12	基于胶体刻蚀的异质纳米图案化	167
	张刚, 汪大洋, 杨柏*	
C13	聚合物微球的有序组装及功能化	169
	林权*, 姜英男, 李卉, 王传洗, 马骋, 杨柏	
C14	螺旋链糖聚物变旋速度与分子量关系的研究	171
	崔家喜, 宛新华*	
C15	静电力驱动的纳米晶生长及其与聚合物复合	174
	张皓*	
C16	构筑二元和二维非紧密胶体晶体	176
	李晓, 张俊虎, 杨柏*	
C17	自组装胶体晶体与纳微米有序结构的构筑	179
	孙志强, 张俊虎, 杨柏*	
C18	利用层状聚合组装方法构筑三维非紧密胶体晶体	185
	任志宇, 张学民, 张俊虎, 杨柏*	
C19	PbS 纳米微粒/层状聚合物复合材料的制备与表征	188
	崔放, 张俊虎, 杨柏*	
C20	功能性聚合物微球的设计合成	191
	孙志强, 张恺, 杨柏*	
C21	电化学制备聚噻吩反相大孔膜	196
	于伟利, 姚同杰, 高海南, 张俊虎, 杨柏*	
C22	聚苯乙烯@二氧化钛核壳微球胶体晶体与非球形大孔材料	199
	李云峰, 孙志强, 张俊虎, 张恺, 王占华, 朱守俊, 杨柏*	
C23	模板法制备表面图案化的碗状氧化锌纳米粒子	202
	陈晓璐, 王艳芳, 张俊虎, 张恺, 杨柏*	

## D 液晶高分子及其复合材料的流变学研究与性能

<b>D01</b>	近红外电致变色材料的合成和性质研究 .....	205
	宛新华 <sup>*</sup>	
<b>D02</b>	9-苯亚甲基取代亚芴衍生物的设计合成及聚合物链立构规整性对其性质的影响 .....	208
	郑世军 <sup>*</sup> , 温 刚, 王方文	
<b>D03</b>	含金属钌配合物的两嵌段共聚物的合成与溶液自组装 .....	211
	林蔚然, 宛新华 <sup>*</sup>	
<b>D04</b>	近红外电致变色离子液体聚合物的合成和表征 .....	214
	郑宜君, 宛新华 <sup>*</sup>	
<b>D05</b>	甲壳型共聚物的合成、表征与器件研究 .....	217
	王 平, 靳 豪, 沈志豪, 范星河 <sup>*</sup> , 邹德春 <sup>*</sup> , 周其凤 <sup>*</sup>	
<b>D06</b>	联苯型液晶聚氨酯增韧改性环氧树脂的力学性能 .....	219
	蒋玉梅, 陆绍荣 <sup>*</sup> , 龚永洋, 韦 春	

## E 液晶高分子与新型超分子的功能性

<b>E01</b>	<b>Biosensors Based on AIE Fluorophores</b> .....	222
	Tang Ben-Zhong <sup>*</sup>	
<b>E02</b>	<b>Design and Synthesis of Supramolecule-based Artificial Enzymes</b> .....	223
	LIU Jun-Qiu <sup>*</sup>	
<b>E03</b>	生物马达 CF <sub>0</sub> F <sub>1</sub> -ATP 合成酶的分子组装.....	224
	齐 伟, 段 荔, 李峻柏 <sup>*</sup>	
<b>E04</b>	含聚胜肽共聚物的合成与性质 .....	227
	涂侑良 <sup>1</sup> , 王振乾 <sup>2</sup> , 陈志勇 <sup>*</sup>	

# 一种新的含磷阻燃型热致性液晶聚酯酰亚胺

杨 觅，陈 力，赵乘寿，王玉忠\*

(四川大学化学学院，环境友好高分子材料教育部工程研究中心，成都 610064)

关键词 液晶；聚酯酰亚胺；热性能；阻燃

热致性液晶共聚酯(TLCP)本身具有良好的力学性能和加工性能，与热塑性聚合物形成原位复合材料，还可赋予复合材料优秀的力学性能<sup>[1]</sup>。但全芳型液晶的加工温度一般太高，不利于其与常用工程塑料的共混。本文通过熔融酯交换法合成了一种新型阻燃型液晶聚合物，并对其进行了结构表征及性能研究，该聚合物具有良好的热稳定性与阻燃性，且熔点/流动温度较低，更有利于其与热塑性材料的共混以期达到同时增强和阻燃的作用<sup>[2]</sup>。

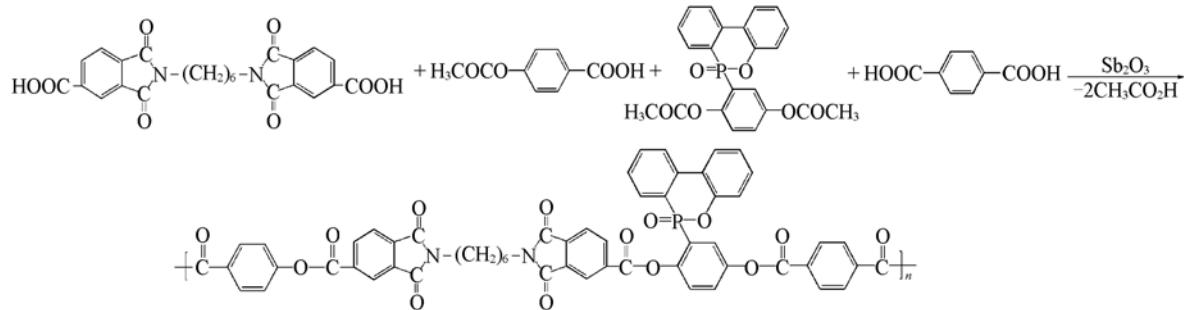
## 1 实验部分

### 1.1 试 剂

DOPO-AHQ，自制；N',N-己二撑-1,6-双偏苯三酸酰亚胺二酸(IA6)，参照文献方法[3]合成；ABA，晨光化工研究院，工业品；TPA，济南正昊新材料有限公司产品。

### 1.2 阻燃型液晶聚合物的合成

以对羟基苯甲酸为液晶基元，固定其含量为60%，合成了一系列的聚酯酰亚胺。不同配比的聚酯酰亚胺的合成方法基本相同：将单体按表1所列配比加入装有机械搅拌器、N<sub>2</sub>气导管的三口瓶中，放入200℃的盐浴中，在N<sub>2</sub>气保护下开始反应。随着反应的进行，反应体系的粘度逐渐增加。反应温度逐渐升至290℃，最后抽真空至30Pa。待反应结束后经冷却得到浅棕色固体产物。反应方程式见Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis route of TLCP

## 2 结果与讨论

通过红外光谱和核磁共振对合成聚合物的结构进行了表征。不同的组成使合成的聚合物的结构差异很大，特别是该反应是一个无规共聚过程，可反应基团之间的随机反应将导致各结构单元的不同键接方式。因此，Scheme 1显示的结构仅仅是其中的一种键接方式，不能准确代表实际聚合物的结构。

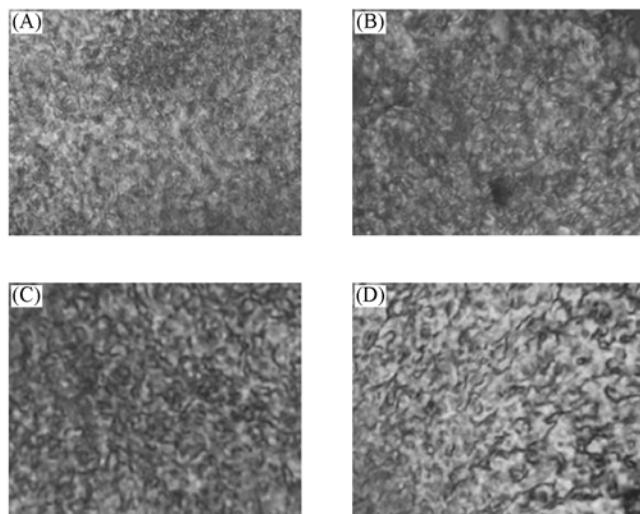
国家自然科学基金(批准号：20674053)资助。

\*通讯联系人：yzwang@scu.edu.cn；Tel. & Fax: 028-85410259

图1为升温过程中聚酯酰亚胺样品的组织变化情况。当温度升至190 °C时，可观察到样品开始软化熔融(表1)；到220 °C时，视场开始逐渐变亮并出现双折射现象，说明样品从各向同性转变为液晶相状态。随着温度升高，双折射现象越来越明显，同时样P-3可观察到清晰的彩色丝状组织[图1(D)]，说明共聚产物为向列态液晶。随着温度继续升高，双折射现象逐渐减弱，视场开始变暗[图1(B)]，直至350 °C，视场中仍可观察到双折射现象，由于热台温度的限制，无法观察到聚合物再次进入各向同性状态。

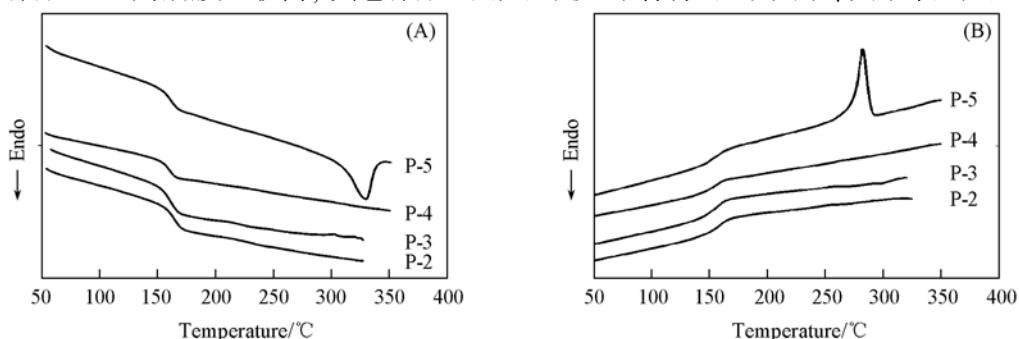
**Table 1 Thermal analysis data of the copolymers with different contents**

Sample	P-2	P-3	P-4	P-5
ABA:TPA:IA6:DOPO-AHQ	60:15:10:20	60:10:10:20	60:5:15:20	60:0:20:20
$\eta_{int}/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.55	0.69	0.44	Insol.
$T_g/^\circ\text{C}$	164	161	161	161
$T_m1/^\circ\text{C}$	185	195	192	201
$T_m2/^\circ\text{C}$	—	—	—	330
$T_{d,5\%}/^\circ\text{C}$	413	434	440	437
$T_{d,max}/^\circ\text{C}$	485	492	488	485
Char residues(%) at 700 °C	39.3	45.6	42.8	39.8

**Fig. 1 Polarized light microscope photographs of samples P-3 and P-5 at different temperatures(magnification 500 ×)**

(A) P-5(250 °C); (B) P-5(340 °C); (C) P-3(230 °C); (D) P-3(280 °C).

图2是未经过热处理的样品的DSC曲线图。可以看出，聚合物都有着较高的玻璃化转变温度( $T_g$ )。只有样品P-5的DSC曲线中出现了明显的吸热峰和结晶放热峰，其它样品均只能看出玻璃化转变，说明样品P-5的结晶度比较高，其它样品主要是无定型聚合物。无规共聚、共聚单元产生的大的能

**Fig. 2 DSC curves of copolymers**

(A) Second heating; (B) cooling.

垒位阻、分子结构的不对称性等均破坏了分子链的规整性，阻碍共聚物结晶，因此无法显示出明显的吸热和放热峰。同时，相比 TPA，酰亚胺基团引入有利于聚合物结晶。

图 3 是样品在 N<sub>2</sub> 气中的热失重曲线。可以看到，TLCP 都具有很好的热稳定性（数据见表 1）。700 °C 时共聚产物的热分解残余量仍 40% 左右，表明共聚物具有较好的成炭性，这对降低聚合物可燃性有帮助<sup>[4]</sup>。将样品 P-3 压板制成标准氧指数样条和垂直燃烧样条，测得氧指数 LOI = 71，垂直燃烧为 V-0 级，无滴落。说明该液晶共聚酯酰亚胺本身具有优异的阻燃性能。

### 3 结 论

不同组成的液晶聚酯酰亚胺基本都具有良好的液晶性，具有较高的玻璃化转变温度和较低的熔融加工温度，但其结晶程度较低，随着酰亚胺基团含量的增大，聚合物的结晶度有所增大。聚酯酰亚胺共聚物都具有较高的热稳定性以及优异的阻燃性能。这些都有利于液晶与常见工程塑料共混以期同时起到增强和阻燃作用。

### 参 考 文 献

- [1] Kiss G. . Polym. Eng. Sci. [J], 1987, **27**: 410
- [2] Wang Y. Z., Chen X. T., Tang X. D., et al. . J. Mater. Chem. [J], 2003, **13**: 1248
- [3] Kricheldorf H. R., Pakull R. . Macromolecules[J], 1988, **21**: 551—557
- [4] Van Krevelen D. W.. Polymer[J], 1975, **16**: 615

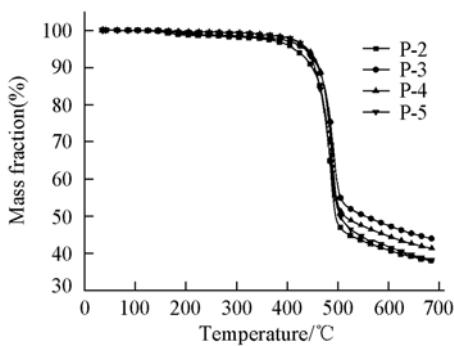


Fig. 3 TGA curves of the copolymers with different TPA contents

## A Novel Phosphorus-containing Thermotropic Liquid Crystalline Poly(ester-imide) with High Flame Retardancy

YANG Mi, CHEN Li, ZHAO Cheng-Shou, WANG Yu-Zhong \*

(Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials, College of Chemistry,  
Sichuan University, Chengdu 610064)

**Abstract** A novel thermotropic liquid crystalline poly(ester imide) (PN-TLCP) was prepared by melt transesterification. The chemical structure, the mesophase behavior, and the thermal properties of the copolymer were investigated. PN-TLCP exhibited a nematic mesophase at a low and broad mesomorphic temperature, and a low initial flow temperature. PN-TLCP has also good thermal stability, high char residues and excellent flame retardancy (LOI = 71 and UL-94 V-0 rating).

**Keywords** Thermotropic liquid crystal; Poly(ester-imide); Flame retardancy

# Manipulation and Detection of Chain Orientation in Polymers

XUE Gi (薛奇)<sup>\*</sup>

(*Department of Polymer Science and Engineering, National Lab of Nanjing Microstructure Studies Nanjing University, Nanjing 210093*)

**Abstract** Chain orientation of a liquid crystalline film before and after rubbing was studied by surface enhanced Raman scattering(SERS) and Optical second harmonic generation( SHG). SERS combined with WXRD were used to detect and manipulate chain orientation of conducting polymers. We demonstrate that highly oriented  $\alpha$ -crystalline polypropylene can be obtained with ultra high strength by rapid crystallization. Ultra fast scanning DSC and 2-dimensional WXRD were used for the studies of oriented  $\alpha$ -crystalline polypropylene.

---

\* 通讯联系人。E-mail: xuegi@nju.edu.cn

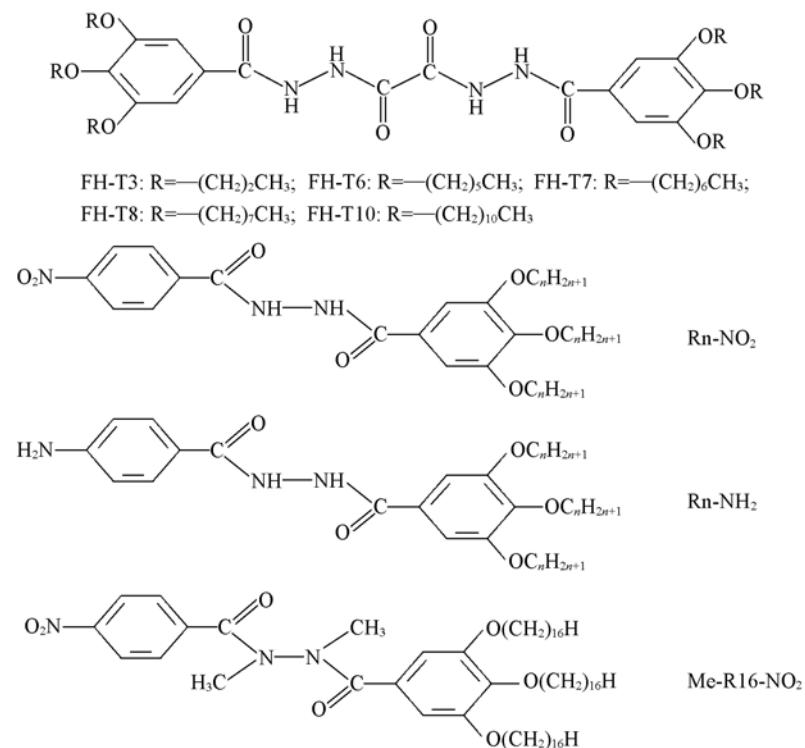
# 酰肼衍生物的液晶性与有机凝胶行为研究

李 敏\*, 曲松楠, 白炳莲, 王海涛, 李 帆

(吉林大学材料科学与工程学院, 教育部汽车材料重点实验室, 长春 130012 )

关键词 酰肼衍生物; 液晶性; 有机凝胶

分子间氢键是构筑超分子体系的重要的分子间相互作用。 $-C=O$  和  $-N-H$  的分子间氢键较强(7~12 kJ/mol),  $-C=O$  和  $-N-H$  的分子间氢键是多肽、尿素衍生物、酰肼衍生物分子间形成超分子聚集的驱动力<sup>[1~3]</sup>。同时, 分子间氢键是有机凝胶因子自组装形成具有高度自组织特性的三维网络的重要驱动力之一<sup>[4]</sup>。本工作以楔形、双楔形及棒状酰肼衍生物为研究对象, 探究横向分子间氢键在液晶态和有机凝胶的形成和稳定的作用, 研究分子几何形状、分子间相互作用等对超分子体系堆砌行为的影响。酰肼衍生物的分子结构如下:

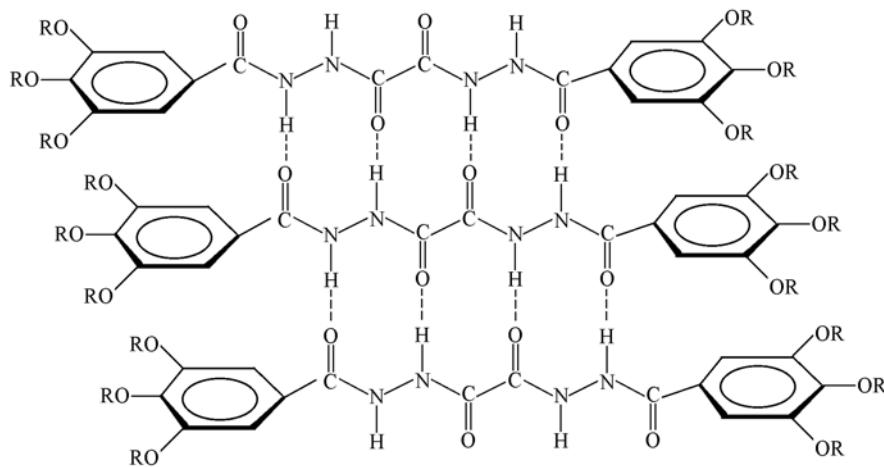


利用核磁共振稀释实验、不同温度下的核磁共振及红外光谱分析证明, 化合物 FH-T7 在氯仿溶液中, 浓度低于 255  $\mu\text{mol/L}$  时, 形成分子内氢键, 随浓度增加, 分子内氢键呈现六元环到五元环的转变; 浓度高于 255  $\mu\text{mol/L}$  时, 形成基于分子间四重氢键的超分子, 计算得到的分子间的键合常数分别为 447.5 (NH-1) and 217.2 L/mol (NH-2)。质谱分析证明, FH-T7 中存在三聚体、四聚体甚至六聚体, 进一步证明了分子间氢键的存在。图 1 给出了分子在氯仿溶液中高浓度下的分子间四重氢键示意图。

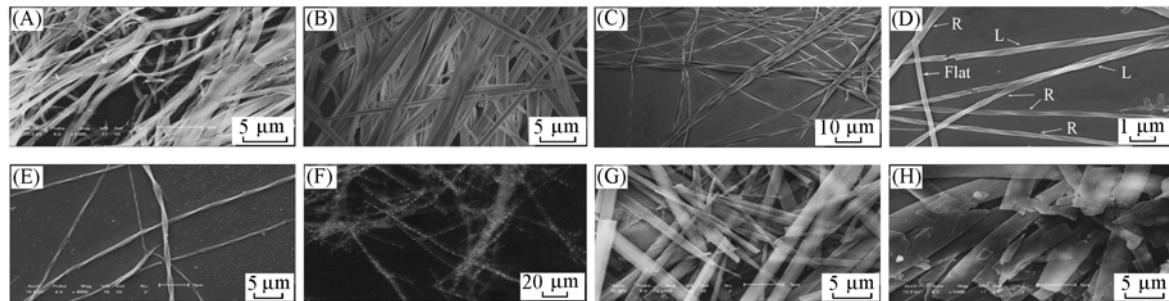
利用 POM、DSC、WAXD 手段对其液晶行为的研究证明, 除 FH-T3 外, FH-Tn 呈现六方柱状相和

国家自然科学基金资助。

\* 通讯联系人. E-mail: minli@mail.jlu.edu.cn

**Fig. 1 Schematic representation of quadruple hydrogen bonding in FH-Tn's**

未知结构的柱状相<sup>[5]</sup>. FH-Tn 在乙醇中能形成稳定的凝胶, 其干凝胶 SEM 照片如图 2. 干凝胶的红外光谱分析证明分子间的氢键是凝胶形成的驱动力. 有趣的是该类非手性分子在凝胶态可以形成螺旋状的聚集. 目前尚不清楚其螺旋聚集的原因.

**Fig. 2 SEM images of xerogels from FH-Tn**

(A) FH-T3 (mass fraction of 0.9%); (B) FH-T4 (mass fraction of 0.7%); (C) FH-T5 (mass fraction of 0.7%); (D) FH-T6 (mass fraction of 0.6%); (E) FH-T7 (mass fraction of 0.6%); (G) FH-T8 (mass fraction of 1.5%); (H) FH-T10 (mass fraction of 2.0%) in ethanol; (F) optical textures observed for FH-T7 xerogel from ethanol (0.6wt%).

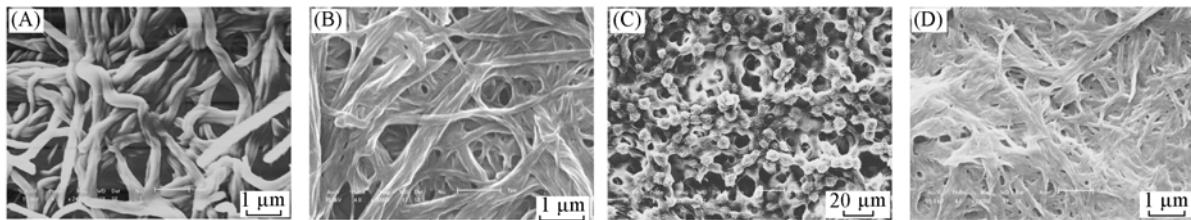
**Table 1 Phase transition temperatures ( $T$ , °C) and enthalpies ( $\Delta H$ ,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , in brackets)<sup>\*</sup> of FH-Tn ( $n = 3, 6, 7, 8, 10$ )**

Compd.	Heating		Cooling	
	Phase	$T/\text{°C} [\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})]$	Phase	$T/\text{°C} [\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})]$
FH-T3	$\text{Cr}_1-\text{Cr}_2$	143(6.09)	$\text{Cr}_2-\text{Cr}_1$	133(5.90)
	$\text{Cr}_2-\text{I}$	238(19.82)	$\text{I}-\text{Cr}_2$	230(20.06)
FH-T6	$\text{Col}_x-\text{Col}_h$	130.9(8.56)	$\text{Col}_h-\text{Col}_x$	117.6(7.33)
	$\text{Col}_h-\text{I}$	195.6(6.90)	$\text{I}-\text{Col}_h$	192.1(6.94)
FH-T7	$\text{G}-\text{Col}_x$	99.8		
	$\text{Col}_x-\text{Col}_h$	117.5(3.92)	$\text{Col}_h-\text{Col}_x$	109.9(3.78)
	$\text{Col}_h-\text{I}$	177.3(6.56)	$\text{I}-\text{Col}_h$	176.8(6.48)
FH-T8	$\text{G}-\text{Col}_x$	91.8		
	$\text{Col}_x-\text{Col}_h$	111.7(4.35)	$\text{Col}_h-\text{Col}_x$	107.2(4.09)
	$\text{Col}_h-\text{I}$	162.1(4.79)	$\text{I}-\text{Col}_h$	157.8(5.05)
FH-T10	$\text{G}-\text{Col}_x$	105.8	$\text{Col}_x-\text{G}$	102.3
	$\text{Col}_x-\text{Col}_h$	117.2(4.18)	$\text{Col}_h-\text{Col}_x$	116.9(4.11)
	$\text{Col}_h-\text{I}$	144.5(5.88)	$\text{I}-\text{Col}_h$	142.7(5.94)

\* I. Isotropic;  $\text{Col}_h$ . hexagonal columnar phase; G. glass;  $\text{Col}_x$ . unknown columnar phase, and  $\text{Cr}_1$ ,  $\text{Cr}_2$ . crystalline.

楔形分子 Rn 形成长方柱状液晶态<sup>[6]</sup>. R16-NH2 在有机溶剂, 如苯、甲苯、1, 2 二氯乙烷、乙醇等, 具有很好的凝胶能力. 干凝胶态的 SEM 形貌如图 3. 含有四重或二重分子间氢键的酰肼衍生物呈

现热致柱状液晶态，并能在一定的有机溶剂中形成凝胶，分子间超分子聚集的驱动力是分子间氢键。



**Fig. 3** SEM images of xerogels from R12-NO<sub>2</sub> in benzene (mass fraction of 2.802%) (A), from R16-NO<sub>2</sub> in benzene (mass fraction of 0.607%) (B), from R16-NH<sub>2</sub> in benzene (mass fraction of 1.30%) (C) and ethanol (mass fraction of 0.56%) (D)

## 参 考 文 献

- [1] Beginn U. *Prog. Polym. Sci.* [J], 2003, **28**: 1049
- [2] Pang D., Wang H., Li M. *Tetrahedron* [J], 2005, **61**: 6108
- [3] Shu W., Valiyaveettil S. *Chem. Commun.* [J], 2002: 1350
- [4] Terech P., Weiss R. G. *Chem. Rev.* [J], 1997, **97**: 3133
- [5] Qu Songnan, Li Fan, Wang Haitao, *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2007, **19**: 4839
- [6] Bai Binglian, Wang Haitao, Xin Hong, *et al.* *New J. Chem.* [J], 2007, **31**(3): 401

## Liquid Crystalline Behaviour and Organogels of Dihydrazine Derivatives

LI Min\*, QU Song-Nan, BAI Bing-Lian, WANG Hai-Tao, LI Fan

(Key Laboratory for Automobile Materials (JLU), Ministry of Education, Institute of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** The present paper reported the liquid crystalline behaviour and organogel properties of the twin-tapered and tapered dihydrazine derivatives.

**Keywords** Dihydrazine derivative; Organogel; Liquid crystalline

# 三类(树状分子-接枝-多糖)的液晶性研究

董炎明\*, 赵雅青, 葛 强, 曾尔曼, 胡晓兰

(厦门大学材料学院, 厦门 361005)

**关键词** 树状分子; 壳聚糖; 纤维素; 热致液晶; 溶致液晶

树状分子接枝多糖赋予了多糖许多新的性质, 是现在一个比较前沿的研究方向。但就我们所知, 有关树状分子接枝多糖的研究涉及了合成方法以及生物可降解性等方面<sup>[1,2]</sup>, 但尚未发现有液晶性以及自组装方面的研究。

由于树状分子庞大的体积而造成的空间位阻, 使得树状分子末端的羧基和多糖上羟基的成酯反应是很困难的, 我们对合成路线的设计和改进主要通过两个思路, 其一是对多糖进行化学修饰, 从而改善多糖的溶解性, 并且破坏了多糖分子内和分子间强烈的氢键作用, 其二是接枝反应体系的研究, 实现均相的反应。我们合成了末端是羧基的 3,4,5-三(对-十二烷氧基-苄氧基)苯甲酸(简称 DOBOB 酸)和 3,4,5-三(对-十二烷氧基-间-甲氧基苄氧基)苯甲酸(简称 DOVOB 酸)<sup>[3]</sup>, 这两种树状分子具有扇形结构, 结构式如图 1 所示。接着用不同的合成方法将这两种树状分子分别接枝不同的多糖: 壳聚糖(CS)、乙基纤维素(EC)以及羟乙基壳聚糖(HECS), 得到三种接枝产物分别是 CS-g-DOBOB、EC-g-DOBOB 以及 HECS-g-DOVOB。

多糖的酯化反应常见的方法是吡啶或 DMAC/LiCl 体系, 二环己基碳二亚胺(DCC)作为缩合剂, 催化剂为对甲苯磺酰氯(TosCl)或者二甲基氨基吡啶(DMAP)。所以我们首先尝试了这条路, 将 DOBOB 酸接枝到壳聚糖分子链上。具体合成方法如下: 将 DOBOB 酸溶解于含有无水氯化锂的吡啶溶液中, 以对甲苯磺酰氯为催化剂; 与经吡啶预溶胀的壳聚糖在 N<sub>2</sub>气保护下回流下反应得到最终的接枝产物 CS-g-DOBOB。红外和核磁结果证明了接枝产物的结构。

另外, 对合成路线稍做修改, 尝试将 DOBOB 酸接枝到乙基纤维素上。选择乙基纤维素代替纤维素, 是因为乙基纤维素在有机溶剂中有良好的溶解性, 使接枝反应有可能在均相的条件下进行。由于吡啶或者 DMAC 是不太容易后处理的高沸点有机溶剂, 同时也由于乙基纤维素能够溶于大部分有机溶剂, 本反应体系选择以二氯甲烷作为溶剂。催化剂也作了调整, 用(二甲胺)吡啶-4-甲苯磺酸盐(DPTS)这种更强的催化剂。EC-g-DOBOB 的合成如下: 将 DOBOB 酸和适量的 DPTS 溶解于二氯甲烷, 加入 EC(DOBOB 与 EC 摩尔比为 3:1)继续搅拌至溶液成均相, 加入适量的 DCC, 室温下搅拌 24 h。反应后, 滤去沉淀的副产物二环己基脲(DCU), 溶液用稀盐酸、碳酸氢钠、水洗。分液过滤后旋转蒸发得到粗产物。过柱后得到纯产物 EC-g-DOBOB 为淡黄色固体。在 EC-g-DOBOB 与原料 EC 及 DOBOB 酸的红外对比中, 最明显的变化是羧基吸收的变化, 由 1686 cm<sup>-1</sup> 羧酸中的羧基吸收, 变为 1724 cm<sup>-1</sup> 的酯键中羰基的吸收峰。<sup>1</sup>H NMR 也证明了产物的化学结构。

CS-g-DOBOB 和 EC-g-DOBOB 都具有热致液晶性。偏光显微镜(POM)下, 观察到 CS-g-DOBOB 和

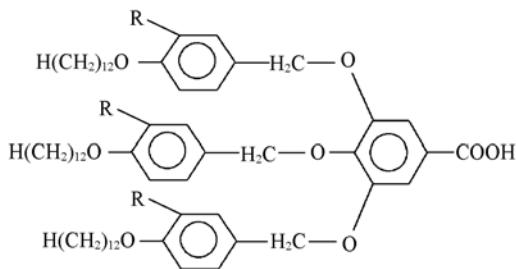


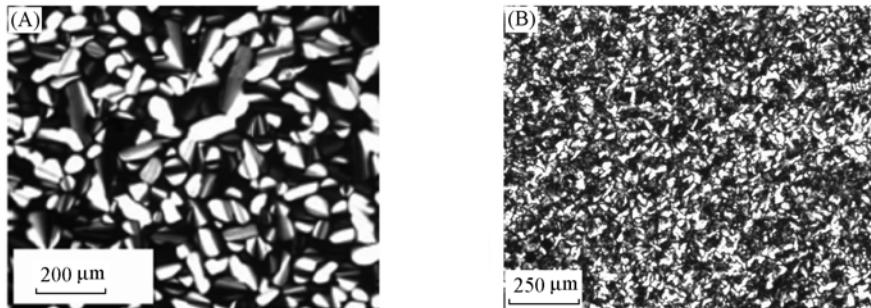
Fig. 1 Chemical structure of DOBOB and DOVOB

DOBOB: R = H; DOVOB: R = OCH<sub>3</sub>

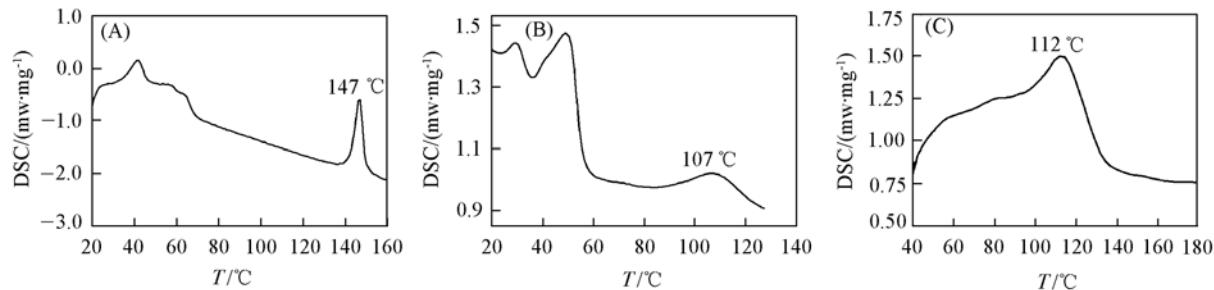
国家自然科学基金(批准号: 20774077), 福建省自然科学基金(批准号: E0510003, E0710025)和厦门市科技项目(批准号: 3502Z20055013)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: ymdong@xmu.edu.cn

EC-g-DOBOB 的液晶织构是破碎的扇形织构(如图 2 所示), 与原料 DOBOB 酸类似。但这两种产物的液晶行为与其原主链完全不同。两产物与原料 DOBOB 酸的 DSC 谱图如图 3 所示。结果表明, 由于在多糖主链上引入了庞大的侧链, 体系的熵值增加, 导致接枝产物的清亮点比原料 DOBOB 酸降低。从原来 DOBOB 酸的 147 °C 下降到 CS-g-DOBOB 的 107 °C 左右以及 EC-g-DOBOB 的 112 °C 左右。接枝产物的  $T_g$  低于室温, 因而它们都是室温液晶。

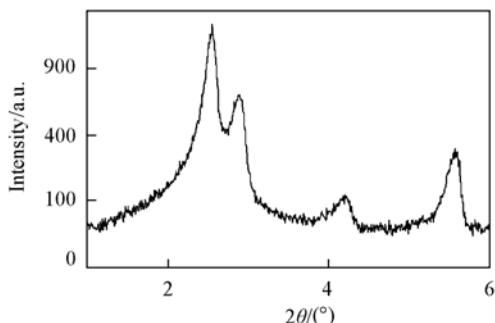


**Fig. 2 Photographs of the fan-like texture for CS-g-DOBOB(A) and EC-g-DOBOB(B)**

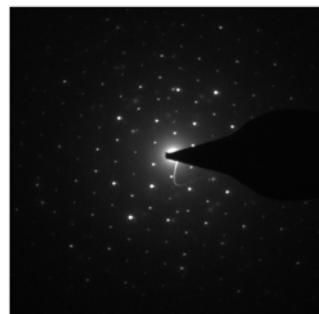


**Fig. 3 DSC traces of DOBOB (A), CS-g-DOBOB (B) and EC-g-DOBOB (C)**

XRD 或电子衍射实验结果(图 4, 图 5)表明产物的柱状相可能进一步规则排列, 其相结构尚待分析。



**Fig. 4 X-ray diffraction of CS-g-DOBOB**



**Fig. 5 Electron diffraction pattern of EC-g-DOBOB**

HECS-g-DOVOB 的合成则采取了另一条路线。选择 HECS 代替壳聚糖, 是因为壳聚糖的羟基被醚化而引入柔性侧基, 它破坏了原壳聚糖分子内和分子间强烈的氢键作用, 有利于接枝反应的进行。反应体系在低温下进行, 甲磺酸和 DMF 混合溶液为溶剂, 甲磺酸同时也是催化剂。将 DOVOB 酸(与 HECS 摩尔比为 4:1)的 DMF 溶液缓慢滴入 HECS 的甲磺酸溶液中, 0 °C 下反应 24 h。用氯仿萃取以分离出体系中过量的 DOVOB 酸, 中和, 透析, 最后冻干得灰白色固体 HECS-g-DOVOB。对产物进行 FTIR 表征, 结果表明, HECS-g-DOVOB 的谱图上新出现  $1731\text{ cm}^{-1}$ (酯键特征峰),  $3034\text{ cm}^{-1}$ (苯环上 C—H 的伸缩振动),  $1503$  和  $1605\text{ cm}^{-1}$ (苯环的骨架振动),  $828\text{ cm}^{-1}$ (苯环上 C—H 的面外弯曲振动)。 $^1\text{H NMR}$  也证明了产物的化学结构。

HECS-g-DOVOB 不是热致液晶, 而是溶致液晶。在 DMSO 的浓溶液中能够观察到典型的胆甾液晶平面织构(图 6), 完全不同于原料 DOVOB 酸的扇形织构。但这点与 HECS 相似, HECS 是溶致液晶且

是胆甾相。溶液的圆二色谱(CD)(图7)进一步表明, HECS-g-DOVOB 的胆甾螺距小于 HECS, 在质量体积分数为 80% DMSO 溶液中, 甚至观察到了可见光区的信号, 最大值的波长 560 nm, 根据公式  $\bar{P} = \lambda_{\max}/n$  ( $n$  是平均折射率, 实测为 1.465), 算出平均螺距为 382 nm。HECS-g-DOVOB 的螺距变小的原因可能是胆甾螺旋层片之间苯环的相互作用使得螺距减小。

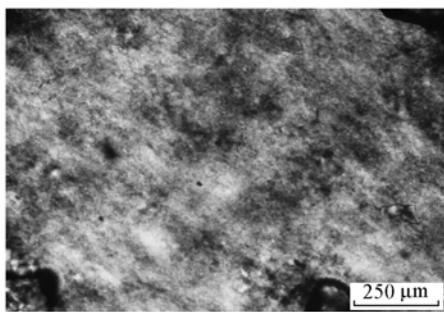


Fig. 6 Photomicrograph of the planar texture for HECS-g-DOVOB /DMSO solution

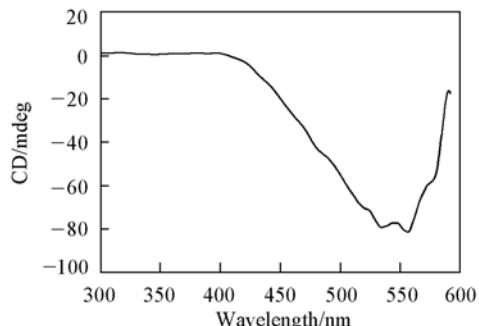


Fig. 7 CD spectrum of for HECS-g-DOVOB/DMSO solution

## 参 考 文 献

- [1] Sashiwa H., Shigemasa Y., Roy R.. Carbohydrate Polymers[J], 2002, **49**: 195
- [2] Sashiwa H., Shigemasa Y., Roy R.. Macromolecules[J], 2001, **34**: 3211
- [3] Zeng E., Jacob K. I., Polk M. B.. Polymer[J], 2004, **45**: 2165

## Synthesis, Characterization and Liquid Crystalline Behavior of Polysaccharide Grafted by Carboxyl Ending Dendrimer

DONG Yan-Ming\*, ZHAO Ya-Qing, GE Qiang, ZENG Er-Man, HU Xiao-Lan  
(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Two dendrimer, 3,4,5-tris(*p*-dodecyloxy-*m*-methoxybenzyloxy) benzoic acid (DOVOB acid) and 3,4,5-tris(*p*-dodecyloxybenzyloxy) benzoic acid (DOBBOB acid) were synthesized. Then there novel polysaccharide derivatives: CS-g-DOBBOB, EC-g-DOBBOB and HECS-g-DOVOB were prepared via grafting the dendrimer onto chitosan, ethylene cellulose, and hydroxyethyl chitosan respectively. The chemical structure of CS-g-DOBBOB, EC-g-DOBBOB and HECS-g-DOVOB was detected by means of FTIR, <sup>1</sup>H NMR.

CS-g-DOBBOB and EC-g-DOBBOB were able to self-assemble into a thermotropic hexagonal columnar liquid crystalline phase, showing fan-like texture under polarized optical microscope, which was very similar to the raw material dendrimer DOBBOB acid. In DSC traces, LC-isotropic transition of the derivatives were lower than DOBBOB acid. They were both room temperature liquid crystals. Whereas, HECS-g-DOVOB only formed lyotropic cholesteric liquid crystal in concentrated DMSO solution with a typical cholesteric planar texture, which was similar to HECS. However the cholesteric pitch of HECS-g-DOVOB (382 nm) was much smaller than HECS. The interaction of benzene rings between adjacent cholesteric layers is the driving force for decreasing of the cholesteric pitch into HECS-g-DOVOB.

**Keywords** Dendrimer; Chitosan; Cellulose; Thermotropic liquid crystal; Lyotropic liquid crystal

# 以聚芳酰胺为主链、聚苯乙烯为侧链的 瓶刷型高分子的合成与表征

关 妍, 宛新华\*

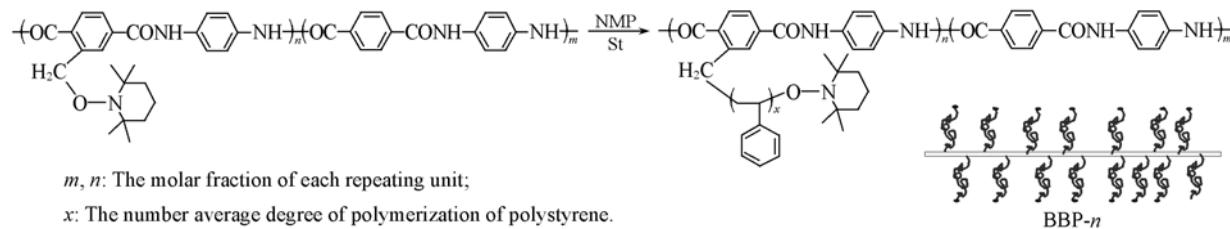
(北京分子科学国家实验室, 高分子化学与物理教育部重点实验室,  
北京大学化学学院高分子科学与工程系, 北京 100871)

**关键词** 双重功能单体; 缩聚; 氮氧自由基调控的自由基聚合反应; 瓶刷型聚合物

瓶刷型聚合物是指作为侧链的聚合物链的一端高密度地化学键合于线型聚合物主链而形成的一种高密度接枝共聚物<sup>[1]</sup>. 由于空间位阻的原因, 其侧链倾向垂直于聚合物主链向外伸展, 以减少侧链间的相互作用, 从而使整个聚合物分子具有试管刷似的构造. 瓶刷型聚合物具有独特的化学及物理性能, 在胶体稳定剂、纳米图案、微电子工业、润滑及生物医用材料等领域有十分重要的潜在应用前景, 已成为高分子化学和物理领域的研究热点之一.

目前, 绝大多数瓶刷型聚合物都是通过烯类单体的链式聚合反应制备的, 即主链和侧链都是柔性较大的乙烯基聚合物. 近来, 有的研究小组开始研究侧链的刚(柔)性对柔性主链构象及聚合物性质的影响. 另一类型的瓶刷型高分子是由刚性主链, 长烷基或者柔性聚合物侧链构成的“Rod-hair”型高分子, 侧链是树枝状分子的则构成树枝化分子<sup>[2~5]</sup>. 尽管通过链式聚合反应合成瓶刷型高分子的手段已经比较成熟, 但综合采用两种不同机理的聚合反应(如逐步聚合反应和可控自由基聚合反应)合成具有复杂结构的瓶刷型高分子只有少量文献报道. 新加坡国立大学 Kang 的课题组合成了具有 20 个重复链节且每个链节都含有  $\alpha$ -溴代异丁酰氧基团的聚酰亚胺, 再通过 ATRP 接枝聚苯乙烯(或五氟代苯乙烯), 得到的聚合物具有刚性的聚酰亚胺主链和密集的、长度均匀的聚苯乙烯(或聚五氟代苯乙烯)侧链<sup>[6]</sup>. 此外, Hawker<sup>[7]</sup> 及 Yuya 等<sup>[8]</sup> 分别通过大分子单体缩聚的方法得到了以聚酰胺为主链的瓶刷型高分子. 但大单体聚合法由于侧链聚合物的空间位阻效应及大分子单体中较低的可聚合基元浓度, 因此不易制备较高分子量的瓶刷型高分子, 通常所合成的瓶刷型高分子的主链聚合度并不能远超过侧链聚合度, 使得瓶刷型高分子的形态多呈球型或星型.

我们以含有可控自由基聚合引发剂结构单元的缩聚型单体[2,2,6,6-四甲基哌啶氧基甲基对苯二甲酸(M)]与二胺逐步聚合, 合成了含多个引发位点的共聚聚芳酰胺, 以其引发苯乙烯的氮氧自由基调控的活性自由基聚合, 制备了以聚芳酰胺为主链、聚苯乙烯为侧链的瓶刷型聚合物(Scheme 1).



Scheme 1 Chemical structure of macroinitiator and the cartoon of resultant bottle brush copolymer

重要中间体 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基对苯二甲酸二甲酯的结构通过核磁、质谱、元素分析和单晶 X 射线衍射证明. 由其水解得到的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基亚甲基对苯二甲酸经酰氯化后与对甲氧基

国家杰出青年科学基金(批准号: 20774001)资助.

\* 通讯联系人. E-mail: xhwan@ pku. edu. cn

苯胺反应制备了大分子引发剂的模型化合物，验证了2,2,6,6-四甲基哌啶氧基亚甲基对苯二甲酰氯进行酰胺化反应的活性，进而通过引发苯乙烯的氮氧自由基调控的活性自由基聚合反应表征了接枝反应的可控性。采用低温溶液聚合，由不同比例的2,2,6,6-四甲基哌啶氧基亚甲基对苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯和对苯二胺反应合成大分子引发剂共聚聚芳酰胺(CPPTA-*n*)。以共聚大分子引发剂CPPTA-25引发苯乙烯进行接枝共聚，对于聚合条件进行了探索和优化。尝试在聚合体系中加入小分子模型化合物(2,2,6,6-四甲基哌啶氧基甲基对苯二甲酰基对甲氧基苯基二胺)，发现由其引发得到的聚苯乙烯均聚物与瓶刷型聚合物水解得到的聚苯乙烯侧链的分子量比值处于2.2~2.5之间，为监测聚合反应以及制备预定侧链长度的接枝聚合物提供了依据，得到了不同侧链长度的接枝聚合物(BBP-*n*)。为了验证聚合反应的活性，将制备的瓶刷型聚合物水解得到的聚苯乙烯继续引发苯乙烯聚合，通过凝胶渗透色谱(GPC)测试，其可以进行扩链反应。通过红外(FTIR)、元素分析(EA)和<sup>1</sup>H NMR对合成的大分子引发剂(CPPTA-*n*)和瓶刷型聚合物(BBP-*n*)进行了化学结构的表征；对于CPPTA-*n*和BBP-*n*分子量采用黏度法，测试结果表明，由于取代基和侧链的引入，破坏了聚芳酰胺主链间的氢键作用，所以随着单体M含量或聚苯乙烯侧链长度的增加，体系黏度降低，这也是对于合成CPPTA-*n*和BBP-*n*结构正确的附证。同时，采用TGA和IR联用的方法对于共聚聚芳酰胺大分子引发剂的热分解机理进行了初步探索。通过偏光显微镜、广角X射线衍射、原子力显微镜和透射电镜对其形态结构、聚集态结构及液晶性能的研究正在进行中。该系列聚合物有望为合成具有控制结构、确定形状的高分子和功能化以及发展新型高分子功能材料打下良好的基础。

## 参 考 文 献

- [1] Zhang M., Müller A. *J. Poly. Sci. , Polym. Chem.* [J], 2005, **43**: 3461
- [2] Subbotin A., et al. *Macromolecules* [J], 1999, **32**: 4439; 2000, **33**: 6168
- [3] Ballauf M. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 1989, **28**: 253
- [4] Schluter D., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2000, **39**: 864;
- [5] Wang D. H., et al. *Macromolecules* [J], 2007, **40**(4): 889
- [6] Fu G. D., Kang E. T., Neoh K. G. *Macromolecules* [J], 2005, **38**: 7593
- [7] Hawker Craig J., Hedric James L. *Macromolecules* [J], 1996, **28**: 2993
- [8] Yoshiki C., Hisaaki K., Yuya Y. *Polymer Journal (Tokyo, Japan)* [J], 1988, **20**(5): 407

## Synthesis and Characterization of Bottle-Brush Polymers with Poly(*p*-phenylene terephthalamide) as Backbone and Polystyrene as Side-chains

GUAN Yan, WAN Xin-Hua \*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Recently, interest in the controlled synthesis of polymers with specific architectures has increased substantially. Graft copolymers with densely grafted side chains can adopt the conformation of cylindrical brush in a good solvent. Such rod-like macromolecules are potentially useful for preparing molecular devices such as molecular wires. Herein, a series of bottle-brush polymers(BBP-*n*) with poly(*p*-phenylene terephthalamide) backbone and polystyrene side-chain were synthesized by a combination of low temperature polycondensation and nitroxide-mediated living free radical polymerization. The resultant bottle-brush copolymers were characterized by FTIR, elemental analysis, WAXD, <sup>1</sup>H NMR, and viscosity measurement. All the results suggested that polystyrenes were grafted onto PPTA backbone. The resultant bottle-brush copolymers exhibited good solution processability. The approach to the self-assembling behaviors and suprastructures of the copolymers in bulk and solution is under way.

**Keywords** Dual functional monomer; Bottle-brush polymer; Polycondensation

# 含有不对称液晶基元的甲壳型液晶高分子的设计、合成及相结构

陈思<sup>1,2</sup>, 陈小芳<sup>1</sup>, 沈志豪<sup>1\*</sup>, 范星河<sup>1\*</sup>, 周其凤<sup>1\*</sup>

(1. 北京分子科学国家实验室, 高分子化学与物理教育部重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院;

2. 北京大学工学院, 北京 100871)

**关键词** 不对称; 尾链碳数; 近晶相

近些年来, 我们组设计合成的甲壳型液晶高分子主要基于乙烯基对苯二酚、乙烯基对苯二胺、乙烯基对苯二甲酸、乙烯基三联苯等几个基本结构基元<sup>[1~10]</sup>, 发现的相结构有向列相<sup>[11]</sup>和六方柱状相<sup>[7,12]</sup>

从分子结构角度来说, 以往我们组设计合成的单体, 其液晶基元都是在重心位置与主链相连的。我们发现, 当空间位阻占据优势地位的时候, 液晶基元并不是必须左右对称地横挂在主链上。因此我们尝试在液晶基元中间增加一个苯环来破坏其原有的平衡对称性。在这种思路的指导下, 我们设计合成了尾链碳数发生变化的一系列含不对称液晶基元的甲壳型液晶高分子, 其结构见图 1。

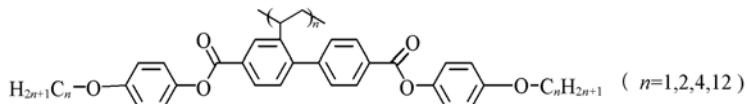


图 1 含有与对称液晶基石的一系列甲壳型液晶高分子

这种新结构的甲壳型液晶高分子具有刚性更强、长径比更大的液晶基元, 而且液晶基元是以不对称方式连接在主链上的。结果表明, 这种含有不对称液晶基元的甲壳型液晶高分子可以发育出有序度更高的近晶相, 且其相态结构受尾链碳数变化的影响。

凝胶渗透色谱(GPC)由 Waters 2410 凝胶渗透色谱仪以四氢呋喃为流动相测得(流速 1 mL/min, 温度 35 °C)。一维广角 X 射线衍射(1D WAXD)变温实验在氮气保护下由 Philips X’Pert Pro 衍射仪测得。二维广角 X 射线衍射(2 D WAXD)在室温下利用 Bruker D8Discover 衍射仪测得。

聚合物由其相应单体用偶氮二异丁腈在 60 °C 引发聚合得到。聚合物的分子量、分散度、液晶相以及 WAXD 部分结果见表 1。当尾链碳数≤4 时, 根据 1D WAXD 和 2D WAXD 实验的结果(图 2)可知, 随着尾链碳数的增加, 1D WAXD 和 2D WAXD 实验的图谱上低角度部分的尖峰越来越尖锐, 二级衍射峰也由尾链 1 个碳、2 个碳时的缺失状态变为尾链 4 个碳时的存在状态。低角度部分的三个衍射峰对

表 1 聚合物分子量、分散度和液晶相态

$n^a$	$M_n^b$	$M_w/M_n^b$	Phase structures <sup>c</sup>	$2\theta^e/(^\circ)$	$d^d/\text{nm}$	$L^e/\text{nm}$
1	53000	1.19	S <sub>A</sub>	3.88	2.27	2.29
2	64000	1.20	S <sub>A</sub>	3.48	2.54	2.59
4	72000	1.12	S <sub>A</sub>	3.00	3.01	2.97
12	93000	1.29	N, S <sub>C</sub>	2.34	3.77	4.95

a.  $n$  is the carbon number in the alkyl tails; b. obtained from GPC, linear PS as standards; c. obtained from WAXD; d. calculated from  $\theta$ ,  $d = \lambda/2\sin\theta$ ; e. obtained from Chemdraw.

国家自然科学基金(批准号: 20634010, 20574002)资助。

\*通讯联系人. E-mail: zshen@pku.edu.cn; fanxh@pku.edu.cn; qfzhou@pku.edu.cn

应的  $d$  值是  $1:(1/2):(1/3)$  的关系, 这就意味着其发育出的液晶相为近晶相。同时, 一级衍射峰对应的  $d$  值和模拟出的液晶基元长度十分近似, 而且 2D WAXD 图谱呈现的是非常典型的近晶 A 相的衍射花样<sup>[13]</sup>, 证明在尾链碳数是 1、2、4 的时候, 聚合物发育出的液晶相为 S<sub>A</sub> 相。

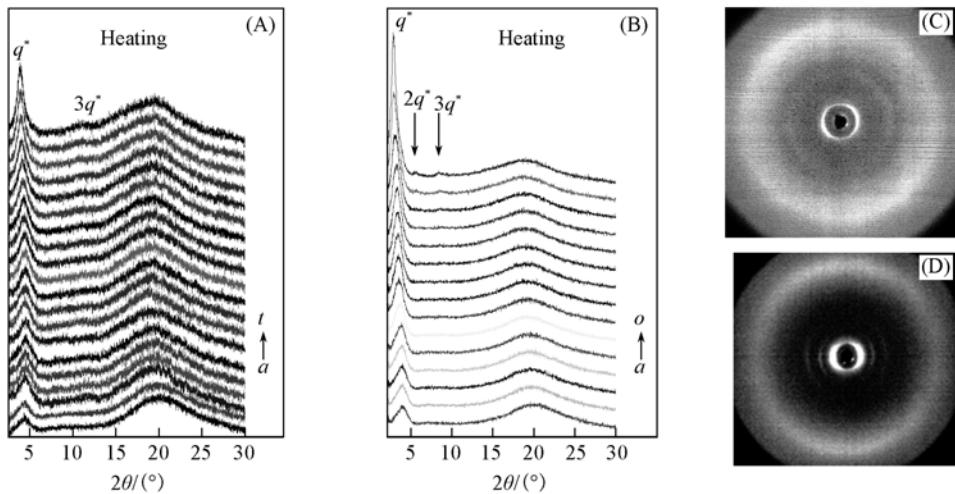


图 2 聚合物 1D WAXD(A,B) 和 2D WAXD 升温实验图谱(C,D)

(A)  $n=1$ . a. 40 ℃; b. 80 ℃; c. 120 ℃; d. 140 ℃; e. 150 ℃; f. 160 ℃; g. 170 ℃; h. 180 ℃; i. 190 ℃; j. 200 ℃; k. 210 ℃; l. 220 ℃; m. 230 ℃; n. 240 ℃; o. 250 ℃; p. 260 ℃; q. 270 ℃; r. 280 ℃; s. 290 ℃; t. 300 ℃. (B)  $n=4$ . a. 40 ℃; b. 80 ℃; c. 100 ℃; d. 120 ℃; e. 140 ℃; f. 160 ℃; g. 180 ℃; h. 190 ℃; i. 200 ℃; j. 210 ℃; k. 220 ℃; l. 230 ℃; m. 240 ℃; n. 250 ℃; o. 260 ℃. (C)  $n=1$ . (D)  $n=4$ .

当尾链碳数变为 12 的时候, 聚合物则先发育出向列相, 再转变为近晶 C 相。1D WAXD 实验的结果可以看到, 在升温过程中, 聚合物在玻璃化转变温度之上先在低角度部分发育出一个尖锐峰, 进入向列相, 在 250 ℃时又发育出更高级的衍射峰, 且其对应的  $d$  值是  $1:(1/2):(1/3):(1/4)$  的关系, 说明聚合物进入近晶相。降温时聚合物的近晶相保持。在 250 ℃剪切样品、淬冷并进行 2D WAXD 实验, 其图谱为非常典型的近晶 C 相衍射花样(见图 3)。

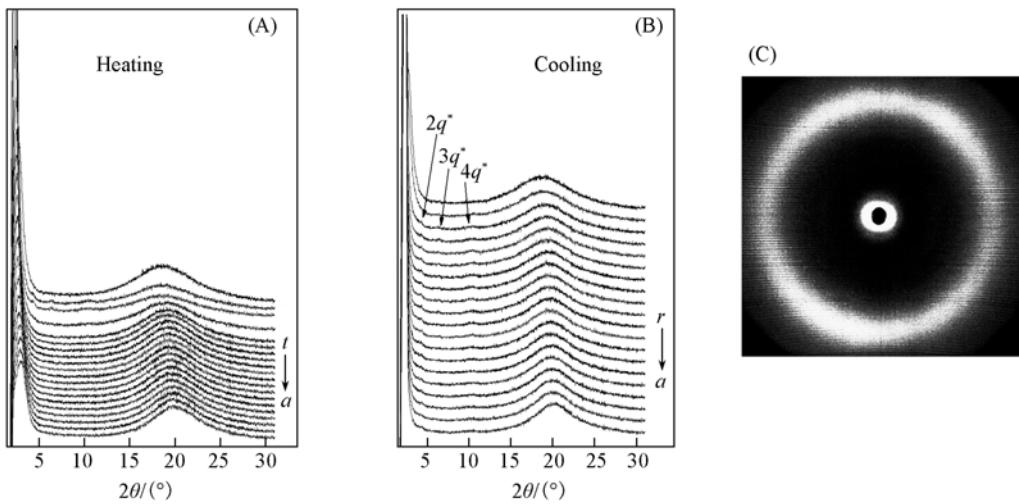


图 3 尾链碳数为 12 时的 1D WAXD 变温实验(A, B)和 2D WAXD 实验(C)图谱

(A) a. 60 ℃; b. 70 ℃; c. 80 ℃; d. 90 ℃; e. 100 ℃; f. 110 ℃; g. 120 ℃; h. 130 ℃; i. 140 ℃; j. 150 ℃; k. 160 ℃; l. 170 ℃; m. 180 ℃; n. 190 ℃; o. 200 ℃; p. 210 ℃; q. 230 ℃; r. 250 ℃; s. 260 ℃; t. 270 ℃. (B) a. 60 ℃; b. 80 ℃; c. 90 ℃; d. 100 ℃; e. 110 ℃; f. 120 ℃; g. 130 ℃; h. 140 ℃; i. 150 ℃; j. 160 ℃; k. 170 ℃; l. 180 ℃; m. 190 ℃; n. 200 ℃; o. 210 ℃; p. 230 ℃; q. 250 ℃; r. 260 ℃.

根据以上的实验结果可以看出, 当液晶基元以不对称方式连接在主链上时, 聚合物可以发育出有

序度更高的近晶相。同时其液晶相态受尾链碳数变化的影响。当尾链碳数 $\leq 4$ 时，液晶基元整体可以看作是一个刚棒，这些刚棒垂直地排列在分子主链形成的层中，层间距近似等于液晶基元的长度，聚合物在一定温度下形成S<sub>A</sub>相。而当尾链碳数增长为12个时，液晶基元中柔性段的作用不容忽视，刚性段和柔性段的相互作用力使得液晶基元发生转动，聚合物先发育为向列相再转变为S<sub>C</sub>相。

## 参 考 文 献

- [1] Zhou Q. F., Wan X. H., Zhu X. L., et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. [J], 1993, **231**: 107
- [2] Zhou Q. F., Wan X. H., Zhang D., et al. American Chemical Society. Washington, DC., 1996: 344
- [3] Zhang D., Zhou Q. F., Ma Y. G., et al. Polym. Adv. Tech. [J], 1997, **8**: 227
- [4] Zhang D., Liu Y. X., Wan X. H., et al. Macromolecules [J], 1999, **32**: 4494
- [5] Zhang D., Liu Y. X., Wan X., et al. Macromolecules [J], 1999, **32**: 5183
- [6] Tu H. L., Wan X. H., Liu Y. X., et al. Macromolecules [J], 2000, **33**: 6315
- [7] Yu Z. N., Tu H. L., Wan X. H., et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. [J], 2003, **391**: 41
- [8] Yu Z. N., Tu H. L., Wan X. H., et al. J. Polym. Sci. : Polym. Chem. [J], 2003, **41**: 1454
- [9] Tu H. L., Yu Z. H., Wan X. H., et al. Macromol. Symp. [J], 2001, **164**: 347
- [10] Tu H. L., Yu Z. N., Wan X. H., et al. Chem. J. Chinese Universities [J], 2000, **21**(6): 985
- [11] Li C. Y., Tenneti K. K., Zhang D., et al. Macromolecules [J], 2004, **37**: 2854
- [12] Yin X. Y., Ye C., Ma X., et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 6854
- [13] Chen Si, GAO Long-Cheng, ZHAO Xiao-Dong, et al. Macromolecules [J], 2007, **40**: 5718

## Design, Synthesis and Phase Structures of Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers with Asymmetric Mesogenic Core

CHEN Si<sup>1,2</sup>, CHEN Xiao-Fang<sup>1</sup>, SHEN Zhi-Hao<sup>1\*</sup>, FAN Xing-He<sup>1\*</sup>, ZHOU Qi-Feng<sup>1\*</sup>

(1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering,  
2. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** A new kind of mesogen-jacketed liquid crystalline polymer(MJLCP) whose mesogenic side groups are asymmetrically bonded to the main chain was designed and synthesized. Their phase structures and transitions were investigated by polarized light microscopy and wide-angle X-ray diffraction experiments. The experimental results suggest that the polymers with asymmetric mesogenic core can develop into smectic phases. The phase structures of the polymers changed with different carbon number in the alkyl tails.

**Keywords** Asymmetry; Carbon number in the alkyl tail; Smectic phase

# 低聚环氧乙烷尾链的甲壳型液晶 高分子的合成和性质研究

梁小朝, 陈小芳, 沈志豪, 范星河, 周其凤\*

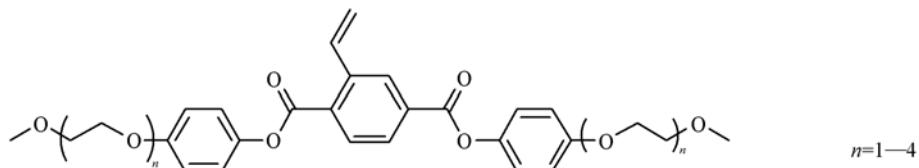
(北京分子科学国家实验室, 高分子化学与物理教育部重点实验室,  
北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

关键词 甲壳型液晶高分子; 低聚环氧乙烷尾链

甲壳型液晶高分子<sup>[1]</sup>是一类液晶基元只通过一个共价键或很短的间隔基在重心位置(或腰部)与高分子主链相连的液晶高分子。液晶基元的甲壳效应使主链被迫采取相对伸直的构象, 主链和侧基的协同作用构成液晶相的基本结构单元。在过去几十年的研究中, 采用的侧基尾链主要是烷基链<sup>[2~4]</sup>。为了了解尾链性质和液晶性的关系, 本文采用与烷氧基性质有很大差异的低聚环氧乙烷链为侧基尾链, 研究尾链性质对液晶性的影响。

<sup>1</sup>H NMR(400 MHz) 测试所用仪器为 Bruker ARX400, 溶剂为氘代氯仿 (CDCl<sub>3</sub>), 四甲基硅烷 (TMS) 为内标; 元素分析(EA) 所用仪器为 Elementar Vario EL Instrument; 质谱(MS) 所用仪器为 VG-ZAB-HS 质谱仪, EI 源; 凝胶渗透色谱(GPC), 分离柱 Waters μ-Styragel(10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup> and 10<sup>5</sup> Å), 测试温度 35 °C, 流动相为 THF, 流速为 1.0 mL/min, GPC 标样为聚苯乙烯; 差示扫描量热(DSC) 为 TA Instruments Q100 测试, 升降温速率 10 °C/min; 偏光显微镜(PLM) 为 Leitz Laborlux12, 热台 Leitz; 广角 X 射线衍射(WAXD) 为 Bruker GADDS D8 Discover。

单体(*An*)的结构如 Scheme 1 所示。通过<sup>1</sup>H NMR、MS 和 EA 等手段表征了单体的结构和纯度。然后以 BPO 为引发剂, 通过自由基聚合得到各单体所对应的聚合物(P*An*), 由 GPC 表征所得分子量均在 50000 以上。



Scheme 1 Structure of monomer *An*

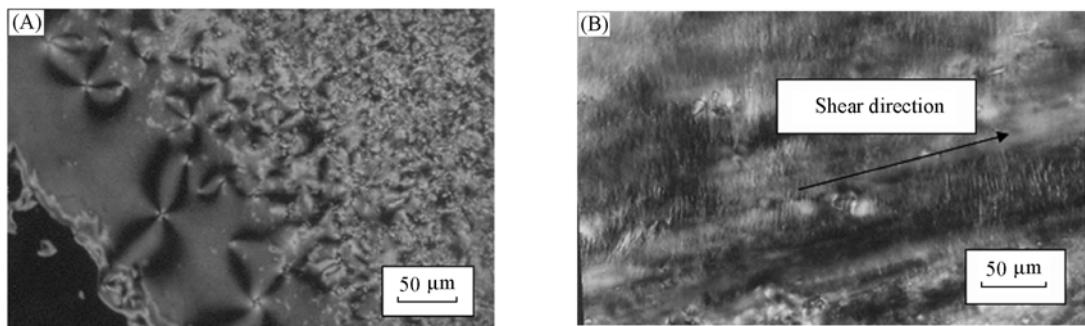
通过 PLM 研究了单体的相转变过程, 结果如表 1 所示。单体 A1 在 102 ~ 108 °C 之间能观察到向列相所对应的同时有两个及四个刷子的特征纹影织构[见图 1(A)]。单体 A2 的液晶温度则大为降低, 在 68 ~ 72 °C 之间。单体 A3、A4 室温下为液体。因为在研究过程中发现单体很容易发生热聚合, 所以没有对单体的性质做进一步的研究。

Table 1 Phase transitions of the monomers *An*

Compound	<i>n</i>	melting point/°C	Clearing Temperature/°C
A1	1	102	108
A2	2	68	72
A3/A4	3/4		Liquid at r. t.

国家自然科学基金(批准号: 20628404)资助。

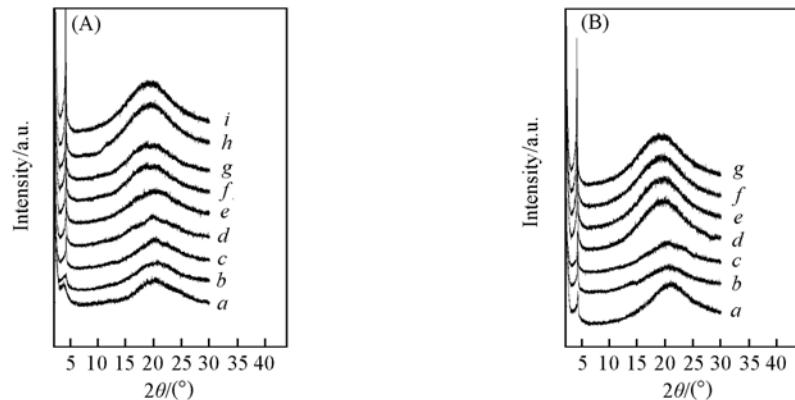
\* 通讯联系人。E-mail: qfzhou@ pku. edu. cn

**Fig. 1 Textures observed under crossed polarizers**

(A) A1 at 103 °C; (B) sheared PA3 at 150 °C

用PLM表征聚合物，发现PA1、PA2和PA3在室温下都具有双折射现象[以图1(B)为例]，在样品分解前没有发现清亮点。而PA4则在室温或升温过程中都没有发现双折射现象，说明其性质与PA1、PA2和PA3不同，不能形成液晶。

DSC分析发现，各聚合物除玻璃化转变(PA1: 95 °C；PA2: 74 °C；PA3: 52 °C)之外，没有发现其它相转变所对应的峰。变温WAXD研究(图2及图3)中发现，PA1、PA2和PA3升温时在130 °C时在

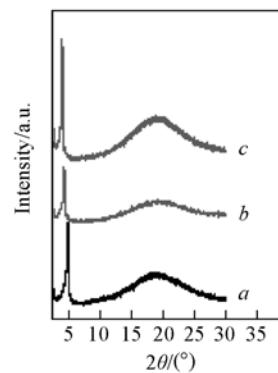
**Fig. 2 WAXD profiles of PA3**

(A) Heating. a. 40 °C; b. 110 °C; c. 130 °C; d. 150 °C; e. 170 °C; f. 190 °C; g. 210 °C; h. 230 °C; i. 250 °C.

(B) Cooling. a. 40 °C; b. 100 °C; c. 130 °C; d. 190 °C; e. 210 °C; f. 230 °C; g. 250 °C.

小角部分出现强衍射峰(PA1:  $2\theta = 4.7^\circ$ ; PA2:  $2\theta = 4.40^\circ$ ; PA3:  $2\theta = 4.05^\circ$ )，没有高级衍射峰，广角部分出现弥散的宽峰，在降温过程中小角部分的衍射峰不消失。根据文献[5]，推断所得相态可能为向列相，这一点需要二维WAXD等手段进一步加以验证。与预期结果一致，我们发现尾链长度增加，小角部分的衍射峰向更低角度方向移动，说明相态尺寸随着尾链长度增加而增大，而液晶相态保持向列相不变。PA4聚合物变温WAXD中没有出现衍射峰，这个结果与偏光显微镜观察到的结果相符：聚合物没有液晶相出现。可能的原因是尾链增长，降低了柱间的相互作用，使其不能形成液晶。

综上，低聚环氧乙烷为侧基尾链的甲壳型液晶高分子当尾链长度短( $n < 4$ )时，能形成液晶，分解前没有发现清亮点，玻璃化转变温度比相应的烷氧基尾链聚合物低许多。尾链长度增加时，相结构的尺寸增大，而相态和相态的发育温度则保持不变。当尾链长度增加( $n = 4$ )时，聚合物PA4则无液晶。

**Fig. 3 WAXD profiles of PAn ( $n = 1-3$ ) at 250 °C**

a. PA1; b. PA2; c. PA3.

性，可能的原因是尾链增长，降低了柱间的相互作用，使其不能形成液晶。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhou Q. F., Li H. M., Feng X. D.. Macromolecules[J], 1987, **20**: 233
- [ 2 ] Zhang D., Liu Y. X., Wan X. H., et al.. Macromolecules[J], 1999, **32**: 5183
- [ 3 ] Yin X. Y., Ye C., Ma X., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 6854
- [ 4 ] Yu Z. N., Tu H. L., Wan X. H., et al.. J. Polym. Sci. : Polym. Chem. [J], 2003, **41**: 1454
- [ 5 ] Xu G., Hou J., Zhu S., et al.. Polymer[J], 1994, **35**: 5441

## Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers Containing Oligo(ethylene oxide)

LIANG Xiao-Chao, CHEN Xiao-Fang, SHEN Zhi-Hao, FAN Xing-He, ZHOU Qi-Feng \*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Poly{2,5-bis[ ( p-oligo( ethylene oxide) phenyl) oxy carbonyl] styrene} s (PAn) were synthesized and characterized. Their mesophase behaviors were investigated using DSC, PLM, and WAXD. It was found that when the tail of the soft oligo( ethylene oxide) was short ( $n < 4$ ) , these polymers formed very stable liquid crystalline phase. No clearing temperature was observed before onset of thermal decomposition, and the glass transition temperatures were lower than the polymers with alkoxy groups. When the soft oligo( ethylene oxide) tail is longer ( $n = 4$ ) , the polymer can not form liquid crystal.

**Keywords** Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer; Oligo(ethylene oxide)

# 甲壳型液晶接枝共聚物的合成、表征及相变行为

孙立梅, 陈小芳, 范星河\*, 沈志豪\*, 周其凤\*

(北京分子科学国家实验室, 高分子化学与物理教育部重点实验室,  
北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

关键词 原子转移自由基聚合(ATRP); 接枝共聚物; 甲壳型液晶聚合物

甲壳型液晶聚合物(MJLCPs)以其独特的结构与性能而备受关注<sup>[1,2]</sup>。大量的研究结果表明, 甲壳型液晶聚合物的液晶性与其分子量有着很强的依赖性。根据理论计算<sup>[3]</sup>, 甲壳型聚合物聚[二(4-甲氧基苯氧酰基)]苯乙烯(PMPCS)均聚物的聚合度大于或接近于39~42时, 才有可能形成稳定的液晶相。基于MJLCPs的嵌段、星型聚合物的研究很丰富<sup>[1,4]</sup>, 然而关于甲壳型超支化聚合物的报道很少。超支化聚合物因其具有特殊的拓扑结构和优异的性能, 引起了人们的极大兴趣<sup>[5,6]</sup>。本文通过分子设计得到主链为刚性的聚苯(PPP)而侧链为半刚性的PMPCS的接枝共聚物, 并研究其液晶性。

通过系列有机反应得到单体(2-溴-2-甲基丙酰氧)苯2,5-二溴苯甲酸酯, 然后通过Yamamoto缩聚的方法得到大分子引发剂<sup>[7]</sup>, 再引发2,5-二(4-甲氧基苯氧酰基)苯乙烯(MPCS)<sup>[8]</sup>聚合得到最终的接枝聚合物(见图1)。我们合成了一系列不同主、侧链长度的聚合物样品, 其结果如表1所示。

**Table 1 Molecular weights, PDIs, thermal data, and liquid crystalline behavior of the macroinitiators and graft copolymers**

Sample	$M_n^a$	$M_w/M_n^a$	$T_g^b/^\circ\text{C}$	Liquid crystalline <sup>c</sup>	Temperature of LC development <sup>d</sup> /°C
System A PPP <sub>3500</sub>	3500	1.47	129.6	No	—
A-Poly-1	69900	1.15	106.2	Yes	160
A-Poly-2	85800	1.16	109.5	Yes	150
A-Poly-3	94100	1.17	109.3	Yes	150
A-Poly-4	177900	1.28	107.0	Yes	150
A-Poly-5	344400	1.23	109.8	Yes	170
System B PPP <sub>2000</sub>	2000	1.3	103.6	No	—
B-Poly-1	53700	1.17	105.7	Yes	150
B-Poly-2	65300	1.36	104.2	Yes	160
B-Poly-3	113100	1.39	109.8	Yes	170
B-Poly-4	174400	1.38	109.9	Yes	170
PMPCS	17800	1.15	109.4	Yes	170

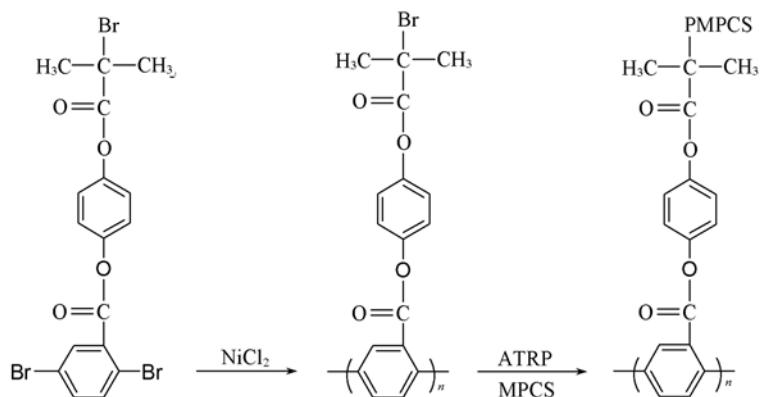
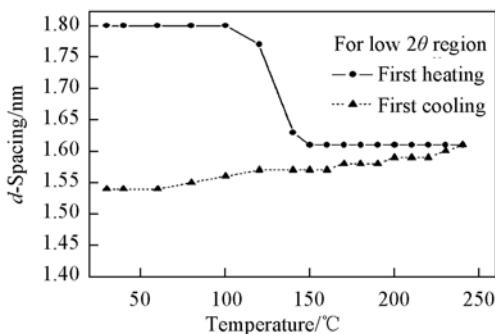
a. Calibrated by PS standards; b. DSC data are obtained during first cooling at 10 °C/min under nitrogen atmosphere; c. examined by PLM;  
d. obtained from 1D WAXD results.

我们用偏光显微镜(PLM)对所有的聚合物进行了液晶性研究, 结果列于表1中。所有的共聚物都有液晶性。

图2是A-poly-2样品在一维广角X射线衍射(1D WAXD)实验中的低角度位置的d值对温度的关系曲线。在升温过程中, 随着温度的升高, d值总体呈降低趋势, 在100~150 °C之间发生突变, 这意味着有一级相转变发生; A-poly-2样品在150 °C时完全进入液晶相。其它聚合物的完全进入液晶相的

国家自然科学基金(批准号: 20474004, 20574002 和 20634010)资助。

\*通讯联系人. E-mail: fanxh@ pku. edu. cn; zshen@ pku. edu. cn; qfzhou@ pku. edu. cn

**Fig. 1** Synthetic routes of PPP-g-PMPCS copolymers**Fig. 2** d-Spacing data as functions of temperature measured during the first heating and subsequent cooling of A-Poly-2 at the low 2θ angle

温度如表 1 所示。PPP-g-PMPCS 的刚性主链 PPP、刚性侧链 PMPCS 和聚合物特殊的拓扑结构三者的协同作用降低了聚合物进入液晶相的温度。

二维广角 X 射线衍射(2D WAXD)是研究聚合物相结构的有效手段之一。在图 3(A)中, 沿赤道线方向有一对很强的衍射弧, 对应  $2\theta = 5.7^\circ$  ( $d = 1.55 \text{ nm}$ ), 这表明聚合物在垂直于剪切方向上产生了一个纳米尺度上的有序结构。同时, 在高角位置的弥散环显示了沿着方向只存在短程有序。当 X 射线平行于剪切方向入射时, 所得的衍射图样如图 3(B)所示, 从图中可以看出, 有 6 个衍射弧落在  $2\theta = 5.7^\circ$  ( $d = 1.55 \text{ nm}$ ) 的位置上。对应的方位角强度积分曲线如图 3(C)所示, 可以比较清楚地看出曲线中有 6 个最大值, 彼此间隔约  $60^\circ$ 。这一实验结果表明 PMPCS 柱间为六方对称排列。由于缺少更高级的衍射, 表明这一六方排列在垂直纤维方向上缺少长程有序。因此该样品的有序结构为六方柱状向列相 ( $\Phi_{\text{HN}}$ ), 柱子的直径为  $1.79 \text{ nm}$ 。

**Fig. 3** 2D WAXD fiber patterns of B-Poly-1 at room temperature

(A) X-ray incident beam is perpendicular to the shear direction with shear direction along meridian; (B) X-ray incident beam is parallel to the shear direction; (C) azimuthal data for the low  $2\theta$  angle diffraction.

综上所述, 本文首次成功制备了 PPP-g-PMPCS 接枝共聚物; 与线形 PMPCS 相比, 接枝共聚物开始

发发育液晶相的温度降低了大约 20 °C；PPP-g-PMPCS 接枝共聚物的液晶相行为反映了刚性主链 PPP、刚性侧链 PMPCS 以及聚合物特殊拓扑结构对液晶性的协同影响；所有的聚合物均为六方柱状向列相。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Tenneti K. K. , Wan X. H. , Zhou Q. F. , et al. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2005, **127**: 15481
- [ 2 ] Li C. Y. , Chen E. Q. , Zhou Q. F. , et al. . Macromolecules[J] , 2004, **37**: 2854
- [ 3 ] Ye C. , Chen E. Q. , Zhou Q. F. , et al. . Macromolecules[J] , 2004, **37**: 7188
- [ 4 ] Wang X. Z. , Chen E. Q. , Zhou Q. F. , et al. . J. Polym. Sci. , Part A[J] , 2005, **43**: 3232
- [ 5 ] Matyjaszewski K. , et al. . Macromolecules[J] , 2003, **36**: 1843
- [ 6 ] Lord S. J. , Sheiko S. S. , Matyjaszewski K. , et al. . Macromolecules[J] , 2004, **37**: 4235
- [ 7 ] Hagberg E. C. , Olson D. A. , Sheares V. V. , et al. . Macromolecules[J] , 2004, **37**: 4748
- [ 8 ] Zhang D. , Wan X. H. , Zhou Q. F. , et al. . Macromolecules[J] , 1999, **32**: 5183

## Synthesis and Characterization of Graft Copolymers Containing Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers

SUN Li-Mei, CHEN Xiao-Fang, FAN Xing-He <sup>\*</sup>, SHEN Zhi-Hao <sup>\*</sup>, ZHOU Qi-Feng <sup>\*</sup>  
(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** A series of novel mesogen-jacketed liquid crystalline(LC) graft copolymers(PPP-g-PMPCS), have been designed and successfully synthesized by a Yamamoto coupling reaction and subsequent atom transfer radical polymerization(ATRP). The LC behavior has been examined by PLM, 1D WAXD, and 2D WAXD. The results show that all these graft copolymers show obvious LC behaviors, and the LC temperature is about 20 °C lower than linear PMPCS. The main-chain PPP, side-chain PMPCS and well-defined architecture have cooperative effect on LC phase behavior. 2D WAXD analysis has revealed that these graft copolymers all exhibit a hexatic columnar nematic( $\Phi_{HN}$ ) phase.

**Keywords** Atom transfer radical polymerization(ATRP); Graft copolymer; Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer

# 新型含超大体积侧基的甲壳型液晶高分子的合成及表征

杨 倩, 梁小朝, 陈小芳, 范星河\*, 沈志豪\*, 周其凤\*

(北京分子科学国家实验室, 高分子化学与物理教育部重点实验室,  
北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

关键词 甲壳型液晶高分子; 噻吩; 噻二唑

自周其凤教授于 1987 年提出甲壳型液晶高分子的概念<sup>[1,2]</sup>以来, 本组围绕甲壳型液晶高分子的研究不断深入和拓宽。近一两年来, 本课题组在合成新结构的甲壳型液晶高分子及其相态结构表征方面不断探索, 取得了一系列的成果。柴春鹏等<sup>[3]</sup>设计了含五个芳杂环的大体积侧基的甲壳型液晶高分子, 研究表明当侧基尾链为叔丁基时, 高分子进入液晶态后形成六方柱状向列相, 当尾链含碳数达八个碳以上时, 可以形成层状近晶 A 相, 从而通过调控侧基尾链的长短实现了调控相态的目标。在本论文中, 我们分别设计合成了侧基含三个芳杂环, 尾链为乙酯基的单体和侧链含七个芳杂环, 尾链为癸基的单体。采用 ATRP 可控聚合方法得到了相应的高分子(图 1, P3 和 P7), 并研究了这两种新型的液晶高分子的相态结构。

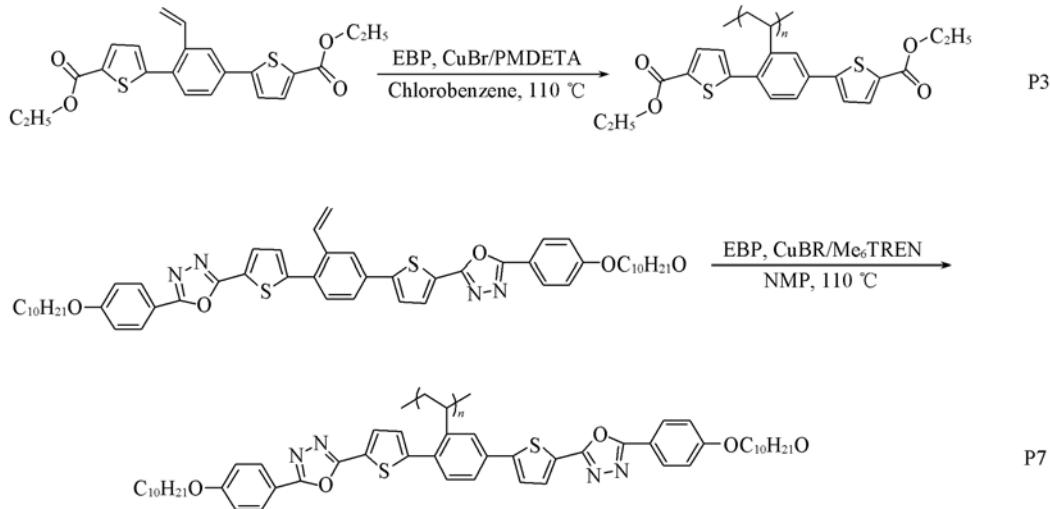


Fig. 1 Synthetic routes of the polymers P3 and P7

对高分子进行热失重分析(TGA)表征, 发现两种高分子在氮气中的 5% 热失重温度都在 350 °C 以上, 有很好的热稳定性。差示扫描量热分析(DSC)曲线上并无明显的玻璃化转变和液晶相转变峰, 这可能是由于侧基刚性太大, 以致于焓变太小不明显, 这与以前组内研究的甲壳型液晶高分子的特点一致。偏光显微镜(PLM)下观察显示, P3 高分子可以发育出典型的纹影织构, 呈现四把黑刷子。P7 高分子发育出的织构则复杂些(见图 2), 既观察到了四瓣花状的织构, 也观察到了条带状的液晶织构。

用小角 X 射线散射方法(SAXS)研究了 P3 高分子和 P7 高分子的液晶相转变行为。图 3 给出了 P3

国家自然科学基金(批准号: 20634010, 20574002, 20504002)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: zshen@ pku. edu. cn; faxn@ pku. edu. cn; qfzhou@ pku. edu. cn

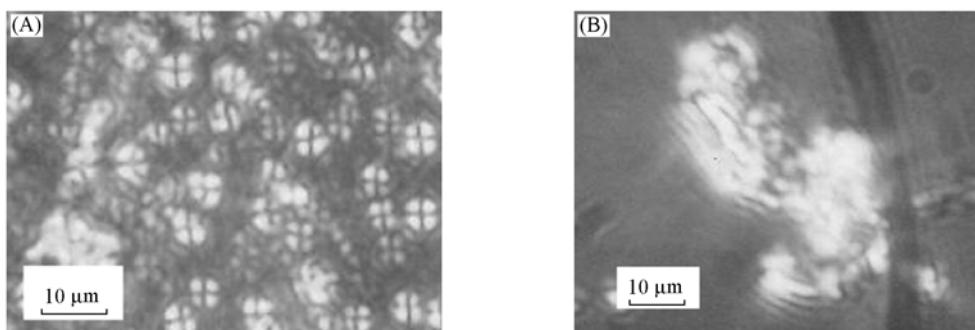


Fig. 2 PLM images of P7 at 280 °C (A) and 250 °C (B)

高分子的溶液浇铸膜在第一次升温和第一次降温时的变温 X 射线散射曲线。可以看出，在小角度部分有衍射峰，而且随着温度的升高，衍射峰逐渐变尖锐，降温时衍射峰不消失。

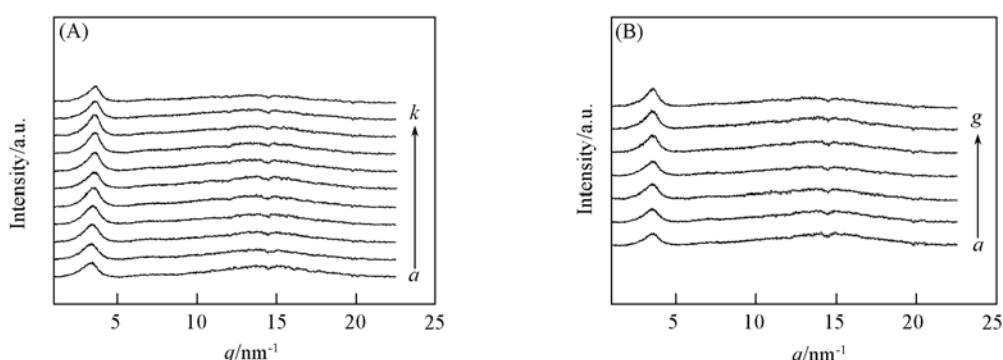


Fig. 3 SAXS patterns of P3 during the first heating (A) and the first cooling (B) of the as-cast film

- (A) a. 40 °C; b. 80 °C; c. 120 °C; d. 140 °C; e. 160 °C; f. 180 °C; g. 190 °C; h. 200 °C;
- i. 210 °C; j. 220 °C; k. 230 °C.
- (B) a. 80 °C; b. 120 °C; c. 140 °C; d. 160 °C; e. 180 °C; f. 190 °C; g. 210 °C.

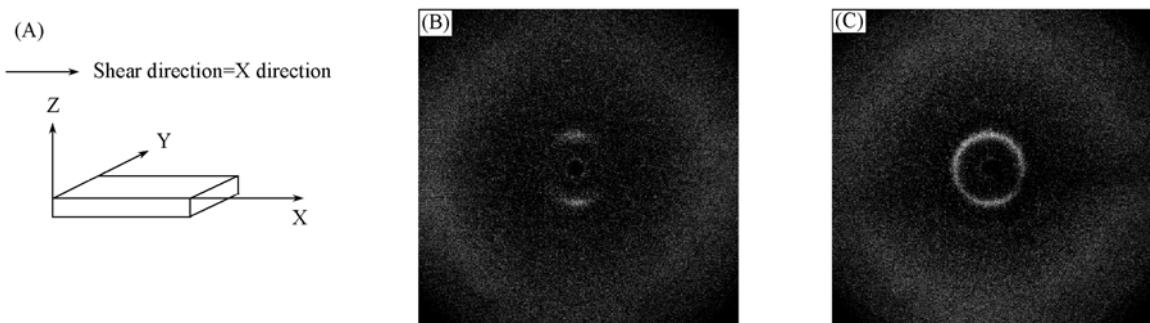


Fig. 4 Schematics of shear direction (A) and 2D WAXD patterns of polymer P3 detected at room temperature

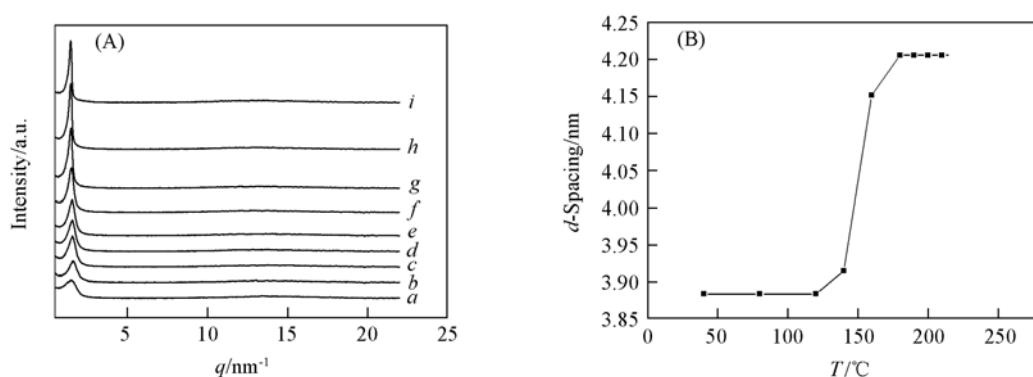
X-ray incident beam is perpendicular to the shear direction (B) or parallel to the shear direction (C)

另外, 用二维广角 X 射线衍射(2D WAXD)的方法来研究其相结构。从图 4 可以看到, 当 X 射线沿着与取向方向垂直的方向入射时, 小角度处在子午线方向有一对衍射弧出现, 广角部分的衍射弧在赤道方向。因此, 可以推断 P3 高分子形成了近晶 A 相, 这与 PLM 的结果一致。

图 5 是高分子 P7 的小角 X 射线散射的积分曲线。可以看出, 随着温度的升高, 高分子的衍射峰不断增强变尖锐, 以  $d$ -spacing 对温度作图也可以说明该聚合物在 140 °C 到 180 °C 之间发生了相变。可见, 高分子 P7 可以形成液晶态。

该样品在更高温度下, SAXS 衍射峰和 2D WAXD 衍射图比较复杂, 有可能形成了更有序的相态结构, 对于该高分子的相结构研究目前仍在进行中。

综上所述, 本论文通过 ATRP 活性聚合的方法, 合成了具有不同侧基大小的甲壳型液晶高分子, 并通过 PLM、SAXS 和 2D WAXD 等方法表征了这两种聚合物的液晶相态。结果表明, P3 聚合物可以形



**Fig. 5 SAXS patterns of P7 during the first heating of the as-cast film (A) and the temperature dependence of its  $d$ -spacing (B)**

a.  $40^\circ\text{C}$ ; b.  $80^\circ\text{C}$ ; c.  $120^\circ\text{C}$ ; d.  $150^\circ\text{C}$ ; e.  $160^\circ\text{C}$ ; f.  $180^\circ\text{C}$ ; g.  $200^\circ\text{C}$ ; h.  $210^\circ\text{C}$ ; i.  $220^\circ\text{C}$ .

成近晶相态，P7 聚合物的液晶相态由于更加复杂，还在进一步研究中。

## 参 考 文 献

- [1] Zhou Q. F., Li H. M., Feng X. D.. Macromolecules[J], 1987, **20**: 233
- [2] Zhou Q. F., Zhu X. L., Wen Z. Q.. Macromolecules[J], 1989, **22**: 49
- [3] Chai C. P., Zhu X. Q., Zhou Q. F.. Macromolecules[J], 2007, **40**: 9361

## Synthesis and Characterization of Mesogen-jacketed Liquid Crystalline Polymers with Bulky Lateral Groups

YANG Qian, LIANG Xiao-Chao, CHEN Xiao-Fang, FAN Xing-He\*, SHEN Zhi-Hao\*, ZHOU Qi-Feng\*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** We have synthesized two different mesogen-jacketed liquid crystalline polymers (MJLCPs) with three and seven aromatic rings in the lateral side chains, respectively. The polymers are obtained with the living ATRP method. DSC, PLM, WAXD, and SAXS are used to study the liquid crystalline properties. The results show that the MJLCP with three rings in the lateral side chain exhibits a lower phase transition temperature, and it forms a tetragonal columnar nematic phase. While the MJLCP with seven aromatic rings in the lateral side chain exhibits the characterization of lamellar phase, and the results indicate an order on a much larger scale.

**Keywords** Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer; Thiophene; Oxadiazole

# 刚柔嵌段共聚物体系液晶性与微相分离的相互影响

陈小芳<sup>1,2\*</sup>, Kishore K. Tenneti<sup>2</sup>, Christopher Y. Li<sup>2</sup>,  
范星河<sup>1</sup>, 沈志豪<sup>1</sup>, 周其凤<sup>1</sup>

(1. 北京分子科学国家实验室, 高分子化学与物理教育部重点实验室,  
北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871;

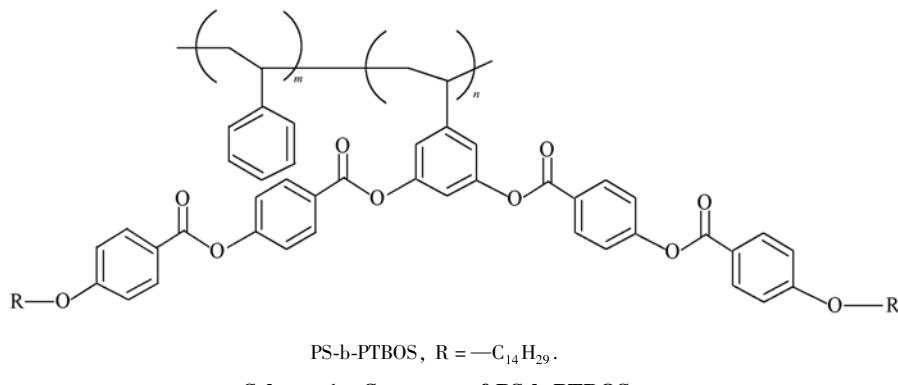
2. A. J. Drexel Nanotechnology Institute and Department of Materials Science and Engineering,  
Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania 19104, USA)

关键词 甲壳型液晶高分子; 刚柔嵌段共聚物; 液晶嵌段共聚物; 微相分离

嵌段共聚物由于其具有丰富的自组装行为, 以及化学结构和组成的可控性, 在纳米科技领域中具有举足轻重的地位<sup>[1,2]</sup>。相对于传统的由柔性链构筑的嵌段共聚物, 刚柔嵌段共聚物的合成及其聚集态行为的研究是目前一个新的研究方向<sup>[3,4]</sup>。

刚性链的构成有很多种方式, 在嵌段共聚物体系中, 刚棒的研究对象主要集中在螺旋链高分子、液晶低聚物以及共轭链高分子等体系。甲壳型液晶高分子是另一类具有刚性链高分子性质的聚合物体系。其主链虽然具有柔性构象, 但是由于其侧基的刚性带来的甲壳效应, 使得聚合物链整体表现出一定的刚性, 并且聚合物链平行排列堆积形成柱状向列相以及六方柱状相等液晶态结构。同时, 从分子设计角度考虑, 甲壳型液晶高分子所形成的刚棒结构具有很好的结构可调节性, 因此以甲壳型液晶高分子为刚棒构筑单元来设计并合成刚柔嵌段共聚物体系具有结构和形状可控性, 在深入系统研究刚柔嵌段共聚物体系结构与性能的关系方面具有独特的优势。

我们研究了以 PTBOS 为刚棒, 聚苯乙烯为柔性段的二嵌段共聚物体系 PS-b-PTBOS (结构见 Scheme 1), 并采用 SAXS、TEM、DSC、POM 等测试手段系统地研究了体系的本体自组装行为。



Scheme 1 Structure of PS-b-PTBOS

以聚合物样品 PS<sub>202</sub>-b-PTBOS<sub>30</sub>为例(图 1), 其中 PTBOS 段体积百分含量为 58%, SAXS 数据显示其为层状微相分离结构, 层的周期为 27.4 nm。2D-WAXD 显示刚性段具有与其均聚物相同的六方柱状相的衍射。同样对 PTBOS 段含量在 42% ~ 61% 的嵌段共聚物样品中, 均能观察到类似的层状相分离结构, 并且 PTBOS 段在层内保持  $\Phi_h$  液晶相。而当液晶段含量增加后, TEM 结果显示体系的相分离界面弯曲, 出现球形结构, 在此体系中, PTBOS 段的液晶性由于受到弯曲界面的影响而降低, 仅出现

\* 通讯联系人. E-mail: chenxiaofang@pku.edu.cn

向列相结构。在高柔性段含量体系，TEM结果显示体系的层状结构仍然保持，单是多余的PS会穿透到PTBOS层中，使液晶层断开，同样在这样的不对称体系中，PTBOS的液晶性受到抑制，仅出现向列相。

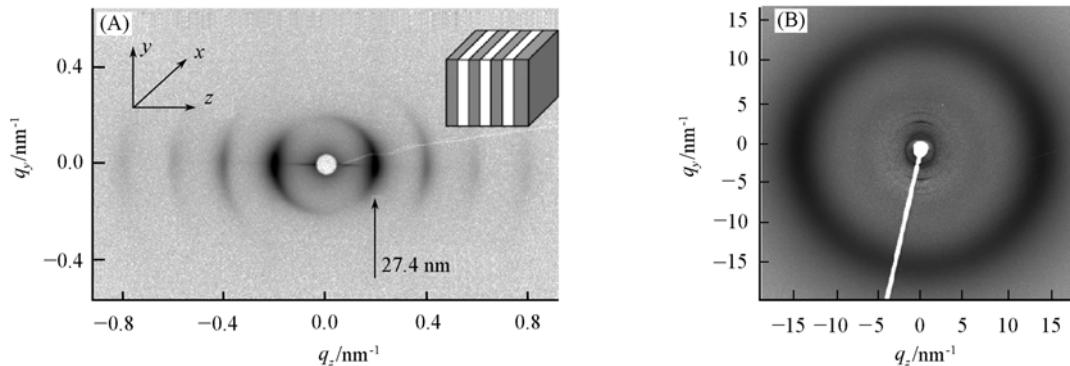


Fig. 1 2D-SAXS (A) and 2D-WAXD (B) of  $\text{PS}_{207}\text{-b-PTBOS}_{30}$

由 DSC(图 2)可看出嵌段共聚物样品的液晶相转变温度随着体系中 PTBOS 段含量的减小而逐渐降低，但是与均聚物 PTBOS 相比较，这些嵌段共聚物的相转变温度普遍高于均聚物体系的相转变温度。同时我们研究了 PS-b-PTBOS 体系相结构随温度变化的规律。以  $\text{PS}_{288}\text{-b-PTBOS}_{22}$  为例，该聚合物样品室温下为层状相分离结构，其一级衍射对应的  $q$  为  $0.2 \text{ nm}^{-1}$ ，同时在  $q$  为  $1.75 \text{ nm}^{-1}$  和  $3.5 \text{ nm}^{-1}$  处的两个衍射峰对应于 PTBOS 的  $\Phi_{\text{H}}$  相的特征衍射。所有衍射峰在升温至  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  都没有发生明显变化，而当升温至  $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时，PTBOS 对应的  $\Phi_{\text{H}}$  相的衍射峰消失，在  $q$  为  $1.75 \text{ nm}^{-1}$  处出现一个弥散的鼓包，但是在小角处的层状微相分离衍射峰仍然存在。DSC 和偏光显微镜等测试可确定该样品已发生 LC-I 相转变。当继续升温至  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时，小角处衍射峰消失，表明聚合物已经过了  $T_{\text{ODT}}$ ，处于无序状态。

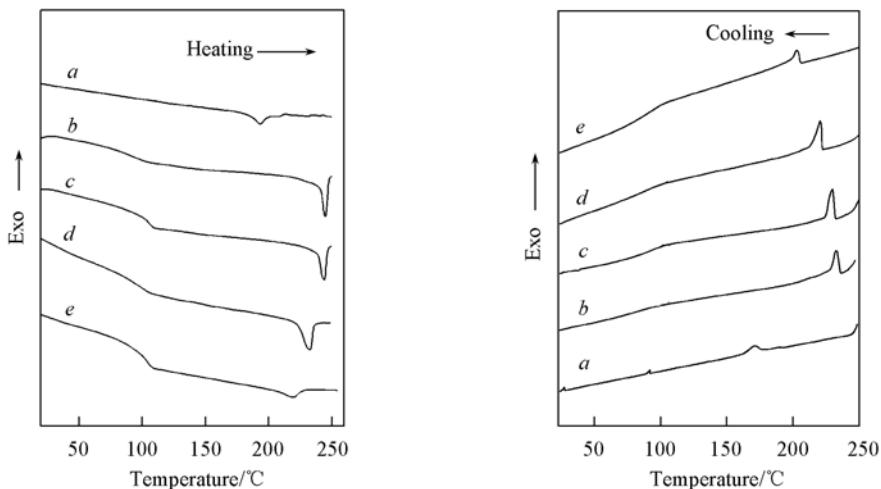


Fig. 2 DSC curves of PTBOS and part of PS-b-PTBOS at the rate of reducing temperature  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

- a. PTBOS; b.  $\text{PS}_{202}\text{-b-PTBOS}_{46}$ ; c.  $\text{PS}_{385}\text{-b-PTBOS}_{75}$ ; d.  $\text{PS}_{202}\text{-b-PTBOS}_{35}$ ;
- e.  $\text{PS}_{288}\text{-b-PTBOS}_{22}$ .

## 参 考 文 献

- [1] Muthukumar M., Ober C. K., Thomas E. L. . Science[J], 1997, **277**(5330): 1225—1232
- [2] Ikkala O., ten Brinke G.. Science[J], 2002, **295**: 2407—2409
- [3] Lee M., Cho B. K., Zin W. C.. Chem. Rev. [J], 2001, **101**(12): 3869—3892
- [4] Chen J. T., Thomas E. L., Ober C. K., et al.. Science[J], 1996, **273**(5273): 343—346

## Relationships Between Liquid Crystallinity and Block Copolymer Micorphase Separation in Weak Segregated Rod-coil Block Copolymers

CHEN Xiao-Fang<sup>1,2\*</sup>, Kishore K. Tenneti<sup>2</sup>, Christopher Y. Li<sup>2</sup>,  
FAN Xing-He<sup>1</sup>, SHEN Zhi-Hao<sup>1</sup>, ZHOU Qi-Feng<sup>1</sup>

(1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871;

2. A. J. Drexel Nanotechnology Institute and Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, Philadelphia Pennsylvania 19104)

**Abstract** Liquid crystalline rod-coil block copolymers contain both microphase separation of block copolymers (BCPs) into ordered structures on the scale of ~5—100 nm and liquid crystalline (LCs) structures on the scale of ~1—10 nm, which thus possess both structural hierarchy and functionality. Most of the reported work showed that liquid crystallinity dominated the phase behavior in rod-coil block copolymer system and layer like structures were easily formed. We designed a novel core shell rod coil block copolymers. The LC ordering of the rods was decreased and the subtle competition between liquid crystallinity and BCP microphase separation was revealed. A novel  $\Phi_H$ -in-L structure was observed in the symmetric BCP. The  $\Phi_H$  symmetry was broken in the asymmetric BCPs, due to the lateral chain repulsion in the perforated layers or the curved IMDS in the S BCP structure. When increase the temperature, the phase transition sequence of  $\Phi_H$ -in-L to Lam to disordered phase could be found.

**Keywords** Rod-coil block copolymer; Mesogen-Jacketed liquid crystalline polymers; Hexagonal columnar phase; Microphase separation

# 无机/有机杂化液晶材料的制备与表征

李文, 尹升燕, 王金凤, 吴立新\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**关键词** 表面活性剂; 多金属氧簇; 离子自组装; 杂化液晶

液晶是一类典型的超分子材料, 它不但可以形成有序的组织结构, 而且对外部环境(如温度、电场、磁场等)具有良好的响应性, 被认为是一类优异的有机功能材料, 液晶分子在电光显示方面展示了优异的性能并得到广泛应用。然而, 随着研究工作的深入开展, 人们已不再满足于简单有机液晶分子的电光效应。当前, 设计、开发具有多种功能的液晶材料(如荧光型, 光致变色型, 磁性液晶材料)是基础研究发展的新趋势。典型的例子是将功能性无机纳米材料引入有机液晶中形成有机/无机杂化液晶<sup>[1]</sup>。这类杂化液晶即能表现出无机组分优异的光、电、磁等性质又具有液晶分子的组织性和响应性, 是一类新颖的功能材料。目前, 科学工作者们已经利用无机金属离子, 功能性纳米粒子制备了有机/无机杂化液晶<sup>[2]</sup>。

杂多酸是一类纳米尺寸的多金属氧簇, 它在光、电、磁和催化等领域有着潜在的应用前景<sup>[3]</sup>。我们致力于设计合成含多金属氧簇的无机/有机杂化液晶材料。近来, 以多酸为主的无机/有机复合材料的研究为多酸化学的发展开辟了新的道路<sup>[4~6]</sup>。离子自组装是一种便利有效的方法, 为制备无机/有机纳米复合物提供了新的途径。通过阳离子表面活性剂替代杂多酸表面的抗衡离子, 多酸被成功的引入到表面活性剂中, 形成表面活性剂包埋的复合物(SEC)。这样的复合物不但保持了原有杂多酸的特性, 而且结合了表面活性剂良好的可加工性, 如溶剂浇铸膜、旋涂膜及 LB 膜等<sup>[7,8]</sup>, 从而实现了以多酸为主体材料的有序薄膜器件。通过合理的设计有机表面活性剂分子, 我们成功制备了含多金属氧簇的杂化液晶材料, 并考察了组分对复合物液晶行为的影响, 期望这些研究为进一步合理设计杂化液晶提供了良好的基础和有益的探索。

本文中, 我们设计合成了具有液晶性的阳离子表面活性剂分子, 并利用离子自组装的方法成功地制备了表面活性剂包埋的多金属氧簇复合物(SECs), 如图 1 所示。

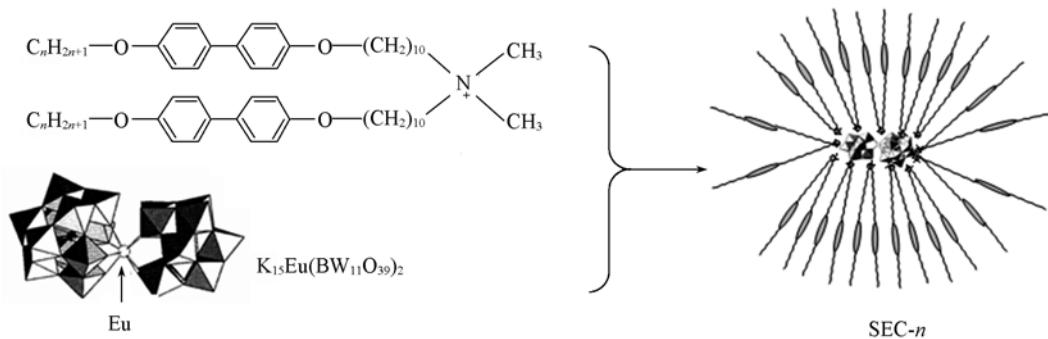
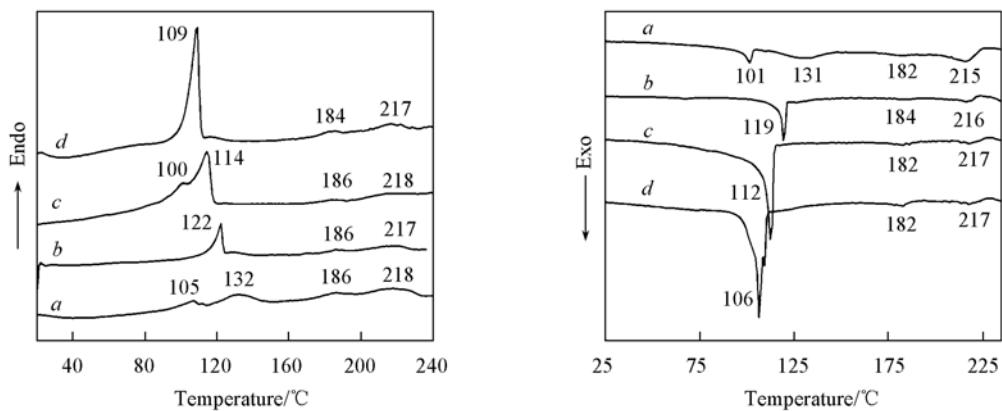


Fig. 1 The schematic chemical structures of surfactant, PM-1 and SEC-*n*

通过扫描示差量热分析(DSC), 偏光显微镜(POM), X光衍射(XRD)研究了复合物的热致液晶行为。图 2 中的 DSC 曲线说明所得的 4 种复合物在第一次降温和第二次加热过程中经历了多个相变, 其中清亮点处的宽峰对应着复合物从各相同性态到液晶态缓慢的转变过程。

国家自然科学基金(批准号: 20731160002)和科技部基础科学研究计划项目(批准号: 2007CB808003)资助。

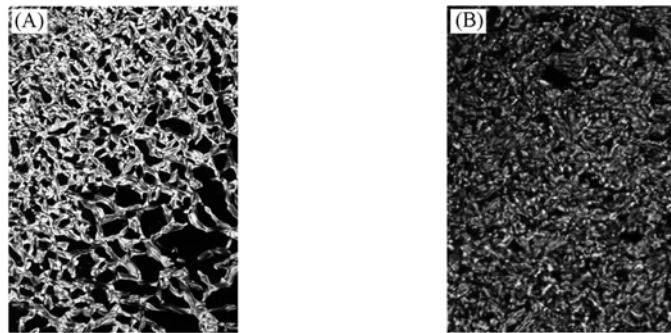
\* 通讯联系人。E-mail: wulx@jlu.edu.cn



**Fig. 2 DSC thermograms of SEC-*n* on the first cooling(A) and second heating(B) process with a rate of 5 °C/min**

a. SEC-6; b. SEC-8; c. SEC-10; d. SEC-12.

图3中的偏光照片也证实了复合物液晶态的存在。图3(A)是SEC-8在204 °C时完整的棒状织构，这是近晶A相(SmA)的典型织构。当继续冷却至170 °C[图3(B)]时复合物展示出破碎织构，说明是近晶C相(SmC)。

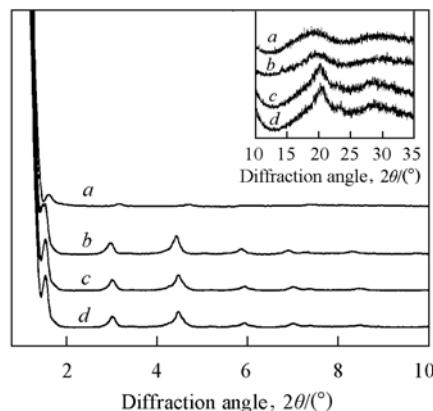


**Fig. 3 Optical textures of SEC-8 at different temperature**

(A) 204 °C; (B) 170 °C ( $\times 200$ )

变温X光衍射结果证实了层状液晶相的存在。图4曲线a是SEC-8在1降温过程中的衍射结果，小角区的多级衍射峰表明SEC-8在210 °C时形成层状结构，层间距为5.5 nm，广角区弥散的峰说明SEC-8在205 °C时是无序的层状液晶相。当冷却到160 °C时，复合物的层间距变为5.81 nm(图4曲线b)展示出另外一种层状液晶相。在室温时的层间距为5.81 nm(图4曲线c)。已知亚玲状多金属氧簇PM-1，其长轴和短轴的比值为2:1，大部分表面活性剂沿着多酸的长轴排列。结合多酸的短轴直径为1 nm，表面活性剂的长度为3.35 nm，SEC-8的总长度为7.7 nm，这远大于XRD的实验结果。我们认为，SEC-1在液晶态时表面活性剂部分存在部分交叉。进一步降低温度时则形成了故态结构(图4插图曲线c)，温度降低到室温时则形成了另外一种固体。因此，SEC-8在冷却时的相转变依次是Iso-SmA-SmC-Solid2-Solid1。

总之，本文报道了一种含杂多酸的无机/有机杂化液晶材料，对于复合物在相转变过程中多酸光



**Fig. 4 Variable-temperature X-ray diffraction of SEC-8**

a. 210 °C; b. 160 °C; c. 110 °C; d. 30 °C.

Inset: corresponding wide-angle X-ray diffraction

物理性质的变化有待进一步研究。

### 参 考 文 献

- [1] Binnemans K., Görller-Walrand C. . Chem. Rev. [J], 2002, **102**: 2303
- [2] Kanie K., Muramatsu A.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 11578
- [3] Hill C. L.. Chem Rev. [J], 1998, **98**: 1
- [4] Volkmer D., Chesne A. D., Kurth D. G., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 1995
- [5] Bu W., Li H., Sun H., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 8016
- [6] Clemente-leon M., Coronado E., Delhaes P., et al.. Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 574
- [7] Bu W., Li H., Li W., et al.. J. Phys. Chem. B[J], 2004, **108**: 12776
- [8] Bu W., Wu L., Zhang X., et al.. J. Phys. Chem. B[J], 2003, **107**: 13425

## Inorganic/Organic Hybrid Liquid Crystals

LI Wen, YIN Sheng-Yan, WANG Jin-Feng, WU Li-Xin<sup>\*</sup>

(State Key laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** Liquid crystals(LCs) is a typical supramolecular materials, it can not only form organized structures, but also exhibit good response with external environments. The special properties of LCs result in broad application in electro-optic display. Recently, the electro-optic feature of simple organic LCs has not met the requirement with further study. In present, design and synthesis multifunctional inorganic/organic hybrid LCs (such as luminescent, photochromic and magnetic LCs) are the new trend in fundamental study. A typical case is inorganic/organic hybrid LCs containing functional inorganic nano-materials. The hybrid LCs is a novel functional material which combines the organization and responsibility of LCs with the unique optics, electrics and magnetism of inorganic components. Polyoxometalates is a kind of nano-sized inorganic cluster with remarkable chemical, structural and electronic versatility. We have prepared inorganic/organic complex containing polyoxometalates by reasonable design mesomorphic quaternary ammonium salt, the materials exhibits typical thermotropic liquid crystalline behaviors.

**Keywords** Surfactant; Polyoxometalate; Ionic self assembly; Hybrid liquid crystal

# 质子化调控的表面活性剂/多酸 超分子复合物液晶

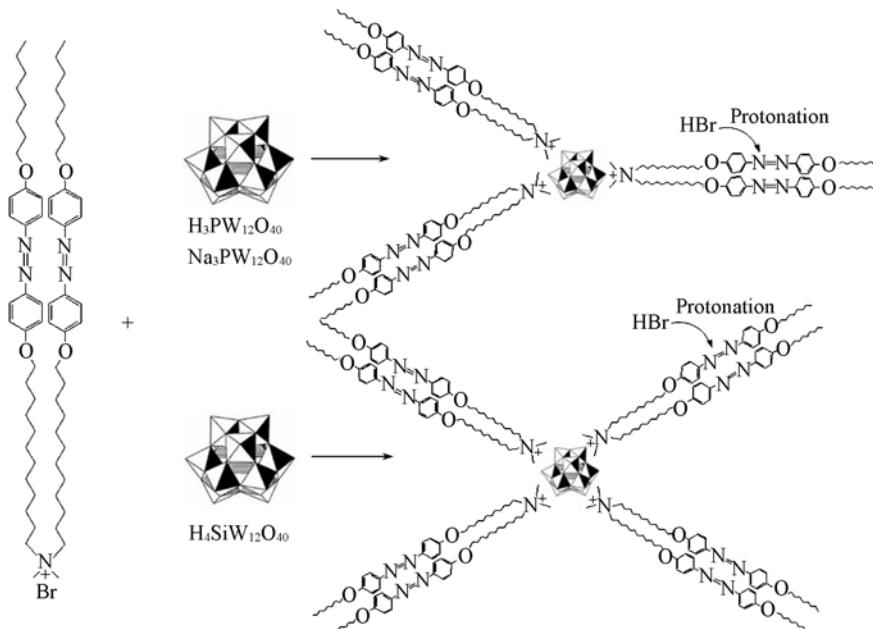
尹升燕, 李文, 吴立新\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**关键词** 多酸; 质子化; 超分子复合物; 液晶

多酸具有丰富的结构和多样的组成, 它在光、电、磁、药物以及催化等研究领域中有着广泛的潜在应用<sup>[1,2]</sup>. 利用液晶型阳离子表面活性剂替代多酸表面的抗衡离子形成液晶型有机/无机杂化复合物. 得到的复合物被认为是一类新颖的超分子液晶软材料, 它不仅具有良好的可加工性和自组装特性, 同时多酸的优良性质也被引入到液晶体系中<sup>[3]</sup>. 研究这种材料的性质, 影响条件对发展有机无机杂化液晶材料具有重要意义.

本文中, 我们采用质子敏感的偶氮苯阳离子表面活性剂(L), 将强酸性的多酸( $H_3PW_{12}O_{40}$  和  $H_4SiW_{12}O_{40}$ )以及它们相应的盐( $Na_3PW_{12}O_{40}$  和  $K_4SiW_{12}O_{40}$ )包覆, 得到杂多酸复合物(HL/HPW, HL/HSiW, HL/NaPW 和 L/KSiW), 如图 1 所示. 所得复合物不溶于水, 只溶于热的有机溶剂, 这说明 L 已经替代了杂多酸表面的抗衡离子, 形成了有机无机杂化材料. 为了系统的研究质子化作用对复合物性质的影响, 我们用氨水处理了 HL/HPW, 得到去质子化的磷钨酸复合物(L/HPW).



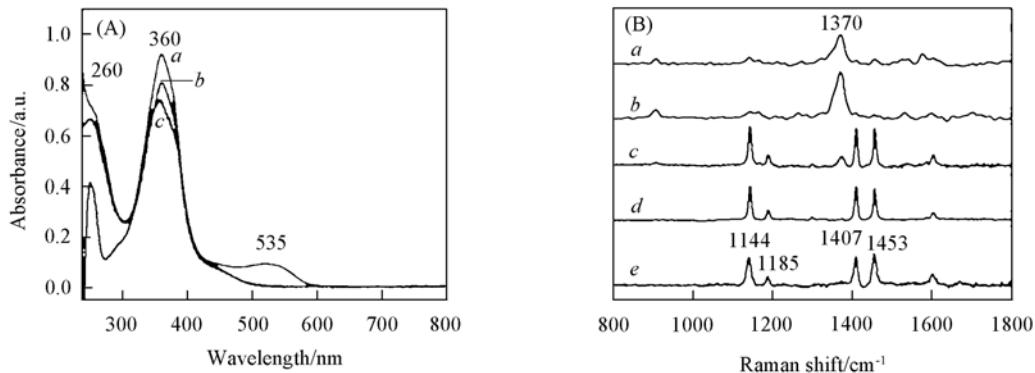
**Fig. 1 Chemical structure of surfactant, coordination polyhedral representations of PMs and schematic drawings of complexes**

所得到的复合物与以前文献报道的复合物颜色不同<sup>[2]</sup>. 我们利用紫外光谱和拉曼光谱对这种差异进行了详细研究. 从图 2(A) 的紫外光谱(以 HL/HPW 为例)中可以清晰地看到 535 nm 处出现一个

国家自然科学基金(批准号: 20574030), 973 科技部基础科学研究计划项目(批准号: 2007CB808003)资助.

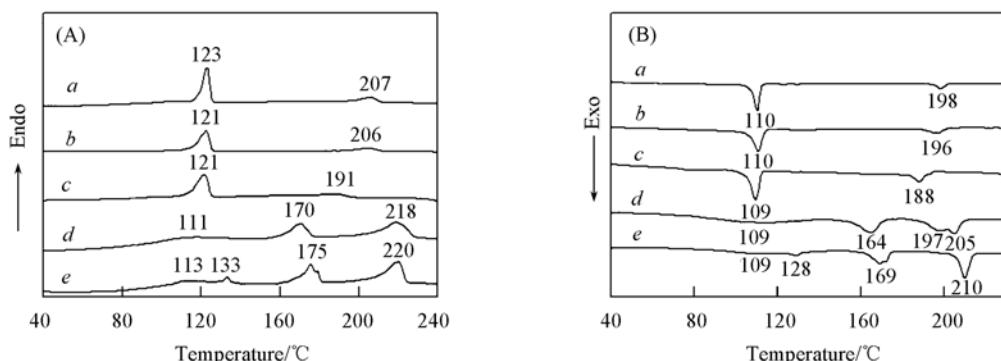
\* 通讯联系人. E-mail: wulx@jlu.edu.cn

新峰, 为质子化偶氮苯的吸收峰<sup>[4]</sup>. 拉曼光谱[图2(B)]也证实了相同的结果. 其中  $1370\text{ cm}^{-1}$  对应质子化偶氮苯的峰位, 而  $1407$  和  $1453\text{ cm}^{-1}$  处对应着未质子化的偶氮苯的峰位<sup>[5]</sup>. 从图2(B)可见, 在复合物 HL/HPW, HL/HSiW, HL/NaPW 中存在质子化的偶氮苯, 在 L/KSiW 中不存在质子化的偶氮苯. 元素分析和热失重的结果确定复合物的分子式分别为  $(\text{L})_3(\text{HBr})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $(\text{HL}/\text{HPW})$ ;  $(\text{L})_3(\text{HBr})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{HL}/\text{NaPW})$ ;  $(\text{L})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_4$ ,  $(\text{L}/\text{HPW})(\text{L})_4(\text{HBr})_2$ ;  $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{HL}/\text{HSiW})$ ;  $(\text{L})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{L}/\text{KSiW})$ . 它们的分子量在  $6000 \sim 8000$  之间.

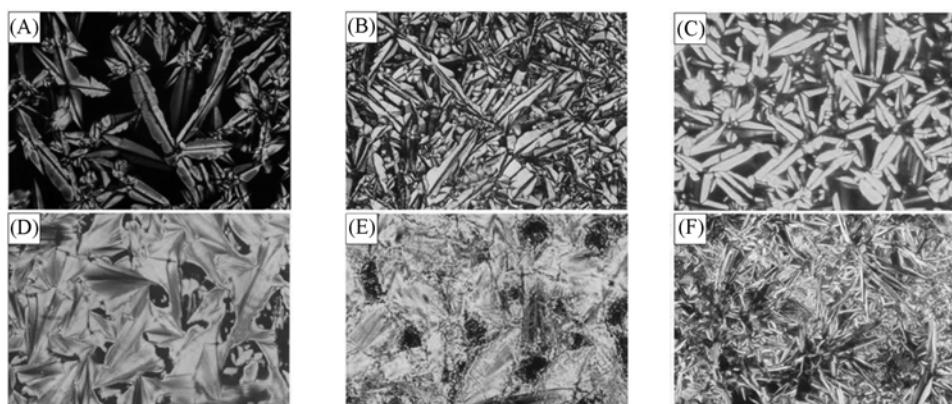


**Fig. 2** UV-vis spectra of HL/HPW (a), L/HPW (b) and L (c) in chloroform solution(A) and raman spectra of the complexes HL/HPW (a), HL/NaPW (b), HL/HSiW (c), L/KSiW (d) and L/HPW (e), excited by 514.5-nm line of Ar + laser (B)

利用扫描示差量热分析(DSC, 图3)、偏光显微镜(POM)及X光衍射(XRD)系统地研究了质子化



**Fig. 3** DSC curves of HL/HPW (a), HL/NaPW (b), L/HPW (c), HL/HSiW (d) and L/KSiW (e) on their second heating(A) and first cooling cycles(B), respectively



**Fig. 4** POM images of HL/HPW at 172 °C (A), HL/NaPW at 164 °C (B), L/HPW at 150 °C (C), HL/HSiW at 201 °C (D), HL/HSiW at 185 °C (E) and L/KSiW at 194 °C (F), respectively, during the cooling process (magnification:  $\times 400$ )

复合物的热致液晶行为。DSC 曲线表明磷钨酸系列复合物展现出相同的液晶行为，而硅钨酸系列质子化的复合物 HL/HSiW 与未质子化的复合物 L/KSiW 在降温的时候展现出不同的液晶行为。结合 POM 结果(图 4)，HL/HSiW 在降温过程中展示出近晶 A 相扇形焦锥织构和近晶 C 相的破碎扇形织构。而 L/KSiW 在降温过程中为近晶 B 相镶嵌织构。磷钨酸系列复合物都展现出典型的近晶 B 的镶嵌织构<sup>[6]</sup>。而且不同电荷的质子化复合物(如 HL/HPW 和 HL/HSiW)展现出不同的相变过程。变温 X 光衍射结果证实了上述层状液晶相的指认结果。

总之，本文系统地研究了酸性对复合物液晶性质的影响。相对于未质子化的复合物，质子化的复合物表现出不同的液晶相行为；同时含有不同个数质子化表面活性剂的复合物也表现出不同的液晶相行为。这种具有稳定液晶性质的质子化杂化液晶材料对发展质子刺激响应的液晶材料具有指导意义。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Hill C. L. . Chem. Rev. [J], 1998, **98**: 1
- [ 2 ] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许林). 多酸化学导论[M], 1998
- [ 3 ] Li W. , Bu W. , Li H. , et al. . Chem. Comm. [J], 2005: 3785
- [ 4 ] Tian Y. , Kawai T. , Umemura J. , et al.. Langmuir[J], 1988, **4**: 693
- [ 5 ] Takahashi H. , Umemura J. , Takenaka T. . J. Phys. Chem. [J], 1982, **86**: 4660
- [ 6 ] Dierking I. . Texttrue of Liquid Crystals[M], Germany, Wiley-VCH, 2003

## Mesomorphic Structures of Protonated Surfactant-Encapsulated Polyoxometalate Complexes

YIN Sheng-Yan, LI Wen, WANG Jin-Feng, WU Li-Xin\*

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** Keggin-type heteropolyanions,  $H_3PW_{12}O_{40}$  (HPW),  $Na_3PW_{12}O_{40}$  (NaPW),  $H_4SiW_{12}O_{40}$  (HSiW) and  $K_4SiW_{12}O_{40}$  (KSiW), were encapsulated by a cationic surfactant, di[12-(4'-octyloxy-4-azophenyl)dodecyloxy] dimethylammonium bromide (L). The resulting surfactant-encapsulated polyoxometalate complexes were characterized by UV-Vis, Raman and NMR spectra in detail. The measurement results indicated that some azobenzene groups of the surfactant were protonated in the complexes HL/HPW, HL/NaPW and HL/HSiW, whereas the protonation was not observed in L/KSiW. The thermotropic liquid crystal properties of these complexes were investigated by differential scanning calorimetry, polarized optical microscopy and variable-temperature X-ray diffraction. Interestingly, different smectic mesophases were observed between the protonated HL/HSiW and the non-protonated L/KSiW, which suggests that the protonation of azobenzene groups in HL/HSiW plays a key role in the liquid crystalline organization. However, protonated HL/HPW and HL/NaPW exhibit a similar smectic B phase to that of the de-protonated one, L/HPW. The present investigation provides a specific example for protonated hybrid materials with stable liquid crystal properties. The present investigation provides a specific example for protonated hybrid materials with stable liquid crystal properties.

**Keywords** Polyoxometalate; Protonated; Supramolecular complexes; Liquid crystal

# 热致性液晶聚氨酯的合成与表征

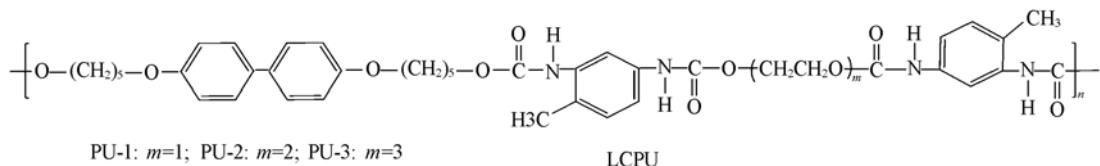
龚永洋, 韦春\*, 虞锦洪, 吕建, 高秋姗

(桂林工学院材料与化学工程系, 有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

**摘要** 采用溶液聚合的方法, 以4,4'-二羟基联苯、5-氯-1-戊醇、2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)、三种不同链长的脂肪族二元醇为原料制备了一系列的液晶聚氨酯(LCPU). 采用傅里叶红外光谱(FTIR)、差示扫描量热法(DSC)、偏光显微镜(POM)、广角X射线衍射(WAXD)等手段对聚合物进行表征。结果表明, 这一系列的聚合物均为热致性向列型液晶。这类联苯型的液晶聚氨酯的熔点( $T_m$ )随着聚合物分子链中小分子二元醇链长的增加而降低, 而各向同性温度( $T_g$ )则变化不大; 有较宽的液晶态温度区间; 同时发现这类LCPU的广角X射线衍射图在 $2\theta \approx 25^\circ$ 有尖锐的衍射峰。

**关键词** 合成; 表征; 液晶聚氨酯; 热致性液晶

液晶高分子是近几十年来迅速兴起的一类新型高分子材料。主链型液晶高分子具有高强度, 高模量, 耐高温, 低膨胀, 低收缩率, 耐化学腐蚀等特点, 广泛用作自增强塑料、高强度高模量耐热纤维。自1981年Iimura等<sup>[1]</sup>以3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯(DBD)与不同链长的线性脂肪族二元醇为原料首次合成了液晶聚氨酯(LCPU)以后, LCPU的合成及其结构与性能关系的研究已成为液晶高分子的一个新的研究领域<sup>[2~8]</sup>。本文采用溶液聚合的方法, 合成了如下结构的LCPU。



## 1 实验部分

### 1.1 聚合物的合成

4,4'-二(5-羟基戊烷氧基)联苯(BP<sub>5</sub>)按文献合成<sup>[6]</sup>。PU-1的合成, 在充有干燥N<sub>2</sub>气的带有冷凝装置的三口烧瓶中加入60 mL DMF, 2a mmol的2,4-TDI, 缓慢滴加a mmol的乙二醇(EG), 加热搅拌至60℃, 在此温度反应1 h, 然后缓慢滴加a mmol BP<sub>5</sub>的30 mL DMF溶液。加热到80℃反应24 h, 补加0.05a mmol的2,4-TDI, 加热到100℃反应12 h。在反应结束时改用减压蒸馏, 蒸馏出大部分DMF, 将热的粘稠状液体倒入甲醇中沉淀, 并用甲醇洗涤三次, 在80℃真空干燥48 h得到浅黄色固体。PU-2, PU-3的合成同PU-1。

### 1.2 测试仪器

红外分析采用Nicolet 470型傅里叶转换红外光谱仪, KBr压片; DSC测试采用NETZSCH DSC 204, 升温速率20℃/min, 降温为10℃/min, N<sub>2</sub>气氛围; 液晶织构采用附带有INSTEC HCS 402冷热台的Leica DM RxP型偏光显微镜; WAXD采用PANalytical B.V. X'Pert PRO X-射线衍射仪, Cu靶。

国家自然科学基金(批准号: 50763001、50473060)、广西自然科学基金(批准号: 桂科自0728223)、广西应用基础研究专项(批准号: 桂科基0836016)和广西研究生教育创新基地资助。

\* 通讯联系人。E-mail: glweichun@glite.edu.cn

## 2 结果讨论

### 2.1 FTIR 分析

用 KBr 压片的方法对 PU-1, PU-2, PU-3 三个聚合物进行红外表征(图 1)。结果表明，在  $2260\text{ cm}^{-1}$  没有  $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$  的特征峰， $3300\text{ cm}^{-1}$  左右出现氨基( $\text{—NH—}$ )的特征吸收峰，因形成分子间氢键谱带较宽， $1720\text{ cm}^{-1}$  出现氨基甲酸酯羰基吸收峰， $1540\text{ cm}^{-1}$  左右出现酰胺的  $\text{C—N—H}$  的弯曲振动吸收峰， $2900\text{ cm}^{-1}$  左右出现了  $\text{CH}_2$  伸缩振动峰。由此表明 2,4-TDI 中的中  $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$  基团与  $—\text{OH}$  发生了反应。

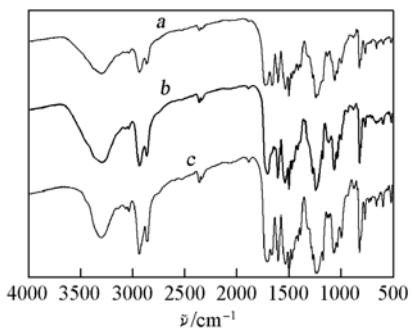


Fig. 1 FTIR spectra of LCPU

a. PU-1; b. PU-2; c. PU-3.

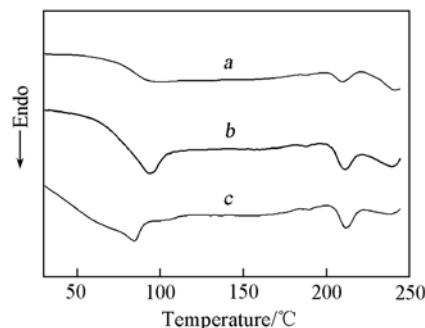


Fig. 2 DSC curves of LCPU on the cooling

at a rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

a. PU-1; b. PU-2; c. PU-3.

### 2.2 DSC 分析

采用 NETZSCH DSC 204 仪器对三种 LCPU 进行 DSC 分析，在高纯氮气氛围下，以  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  降温。图 2 为 LCPU 的降温 DSC 曲线。从图 2 可见，LCPU 的熔点温度  $T_m$  随着脂肪族二元醇的链长的增加而降低；而各向同性温度  $T_i$  则变化不大。这类联苯型的液晶聚氨酯有较宽的液晶态温度区间，这与 POM 观察结果基本一致。

### 2.3 POM 分析

采用偏光显微镜表征液晶聚合物是最直观且有效的方法。在室温下三种 LCPU 为浅黄色固体，聚合物 PU-2 的温度升高到  $95.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，固体边缘有熔融现象，随着温度的升高开始出现亮区，之后亮区均匀分布于整个视场中，而且出现彩色的典型的向列相的丝状组织，当温度达到  $208.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  时丝状相亮区消失，视野黑暗，表明合成的聚合物 PU-2 表现了典型的热致性向列型液晶的特征。另外两种 PU-1, PU-3 聚合物也类似。图 3 是合成的三种 LCPU 在  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  时用偏光显微镜观察到的形态图。

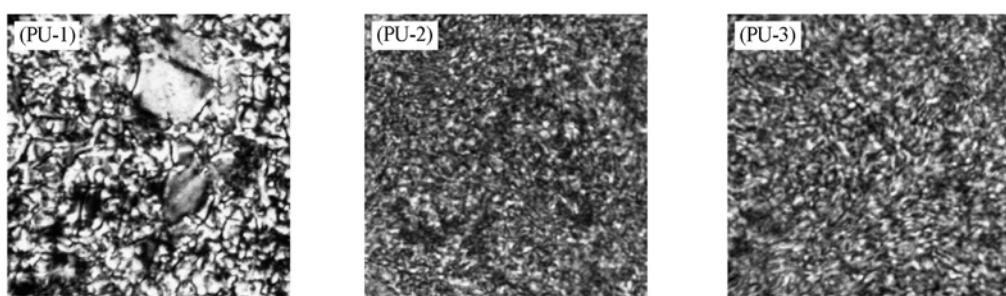


Fig. 3 Polarizing optical photomicrographs of LCPU (200x)

### 2.4 WAXD 分析

由 LCPU 的广角 X-射线衍射曲线(图 4)可知，这一系列 LCPU 的淬火样品在  $2\theta \approx 20^{\circ}$  有一宽缓的弥散峰，符合一般冷冻结晶的向列型液晶高分子特征<sup>[9]</sup>，根据 Bragg 方程计算，分子链间距  $d \approx 0.44\text{ nm}$ ，表明分子链近程有序。结合偏光显微镜观察，结果表明合成的聚氨酯为向列型液晶聚合物。同时在  $2\theta \approx 25^{\circ}$  ( $d \approx 0.36\text{ nm}$ ) 发现有尖锐的衍射峰，这种现象以往文献未有报道。这可能是氨基甲酸酯间容易形成氢键，使得聚合物有较强的结晶趋势，具体原因目前尚未明确，有待进一步深入研究。

## 4 结 论

合成了3种联苯型聚氨酯聚合物，通过FTIR, DSC, POM, WXRD证实了这三种聚氨酯为热致性液晶聚氨酯，均能呈现出典型的向列相的丝状组织。它们的 $T_m$ 随着脂肪族二元醇链长的增加而降低，而 $T_i$ 则变化不明显。该系列联苯型液晶聚氨酯有较宽的液晶态温度区间。同时发现该系列LCPU在液晶态淬火的样品的WXRD衍射图在 $2\theta \approx 25^\circ$ 时有强烈的衍射峰，LCPU在该位置出现强烈衍射峰在以往的文献均未报道。具体原因目前尚未明确，有待进一步深入研究。

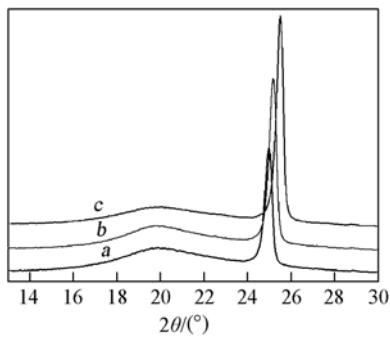


Fig. 4 WXRD patterns of quenched LCPU samples

## 参 考 文 献

- [1] Iimura *et al.*. Makromol. Chem. [J], 1981, **182**: 2569
- [2] Jeong H. M., Lee J. B., Lee S. Y., *et al.*. J. Mater. Sci. [J], 2000, **35**: 279
- [4] Tsai-Fa Hsu, Yu-Der Lee. Polymer. [J], 1999, **40**: 577
- [5] Lee J. B., Kato T., Ujiie S., *et al.*. Macromolecules [J], 1995, **28**: 2165
- [6] Jong Back Lee, Takashi Kato, Takashi Yoshida, *et al.*. Macromolecules [J], 1993, **26**: 4889
- [7] Gabriela Ambrožić, Majda Žigon. Macromol Rapid Comm. [J], 2000, **1**: 53
- [8] Lee Jong-Baeck, Kang Byung-Won. Key Eng. Mater. [J], 2007, **342/343**: 729
- [9] 李自法, 郭凯, 张晓静等. 高分子学报[J], 2003, **2**: 175

## Synthesis and Characterization of the Thermotropic Liquid Crystalline Polyurethane

GONG Yong-Yang, WEI Chun\*, YU Jin-Hong, LÜ Jian, GAO Qiu-Shan

(Department of material and chemical engineering, Key Laboratory of new processing Technology for Nonferrous Metals, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

**Abstract** A series of thermotropic liquid crystalline polyurethane (LCPU) were synthesized by polyaddtion reaction. The liquid crystalline behaviour and properties of the LCPU were investigated with differential scanning calorimetry (DSC), polarized optical microscope (POM), wide angle X-ray diffraction (WAXD). The melting point ( $T_m$ ) of LCPU decreased and the temperature range of the liquid crystal phase of the polyurethane became wider with the increase of the length of diol flexibls spacers in polyurethane, while isotropic temperature ( $T_i$ ) remains almost unchanged. The LCPU exhibited nematic phase with a schlieren texture (or threaded texture) and had wider mesophase temperature ranges. The WAXD results showed LCPU owned a dispersive peak at  $2\theta$  near  $20^\circ$ , and a strong diffraction peak at  $2\theta$  near  $25^\circ$ .

**Keywords** Synthesis; Characterization; Liquid crystalline polyuethane; Thermotropic liquid crystalline

# From Design to Assembly of Luminescent Platinum- and Gold-based Molecular Functional Materials

Yam Vivian Wing-Wah<sup>1,2 \*</sup>

(1. Centre for Carbon-Rich Molecular and Nano-Scale Metal-Based Materials Research and Department of Chemistry,

The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong;

2. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012)

Recent works in our laboratory have shown that novel luminescent metal-based molecular materials could be assembled through the use of various metal-ligand building blocks. In this presentation, various design and synthetic strategies together with the successful isolation of new classes of complexes of platinum and gold will be described. A number of these complexes have been structurally characterized and shown to display rich luminescence behavior. The luminescence properties have been studied and their emissive origins elucidated. Correlations of the luminescence behavior with the electronic and structural effects of the metal complexes have also been made. Different approaches and assembly motifs have been employed to tune the absorption and emission characteristics of these materials based on an understanding of their spectroscopic origins. The electronic absorption and luminescence properties of some of these metal complexes have been found to show drastic changes upon their interactions with various polymers. Through rational design and assembly strategies based on various coordination motifs and weak non-covalent metallophilic and  $\pi$ - $\pi$  interactions, these metal complexes may serve as promising metal-containing molecular functional materials.

# Self-assembly Through Competitive Interactions of Miscible Diblock Copolymer/Homopolymer Blends: Poly( vinyl phenol-b-methyl methacrylate ) /Poly( vinyl pyrrolidone ) Blend

CHEN Wan-chun<sup>1</sup>, JENG U-ser<sup>2</sup>, CHANG Feng-chih<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsin Chu 30010;

2. National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu Science Park, Hsin Chu 30010)

**Abstract** We have investigated a new type A-b-B/C blend system, poly( vinyl phenol-b-methyl methacrylate ) /poly( vinyl pyrrolidone ) (PVPh-b-PMMA)/PVP, where PVPh-b-PMMA block(A-b-B) copolymer, PVPh/PVP(A/C) and PMMA/PVP(B/C) blends are all miscible through hydrogen bond interaction or dipole-dipole interaction. Due to the significantly stronger hydrogen bond interaction between PVPh and PVP than that between PVPh and PMMA, this miscible PVPh-b-PMMA copolymer becomes immiscible up on blending with 20%—60% (mass fraction) PVP [27%—56% (mass fraction) PMMA in the blend system], and can self-assemble to form ordered morphologies. Results from small angle X-ray scattering(SAXS) and TEM consistently indicate that different compositions of PVPh-b-PMMA/PVP blends induce different micro-phase separation structures such as hexagonal and lamellar phases. However, sharp and multiple orders of diffraction are absent from the SAXS profiles, indicating relatively limited sizes of the ordered domains. Large polydispersity in the molecular weight of PVP and small differences in the interaction parameters of the three components of PVPh, PMMA, and PVP, are attributed to be the main reasons that limit the micro-phase separation in this blend system.

**Keywords** Miscible; Blend; Self-assembly

## 1 Introduction

Blending diblock(A-b-B) copolymers with homopolymers have attracted great interest in polymer science during recent decades because of their unusual phase behaviors. Most studies have concentrated on an immiscible A-b-B diblock copolymer with a homopolymer A. Other systems have also been investigated involving blends of homopolymer C with immiscible A-b-B diblock copolymer, where C is immiscible with block A but interacts favorably with block B. In addition, blend systems comprising an immiscible A-b-B diblock copolymer and a homopolymer C, where homopolymer C is miscible with both A and B, have also been investigated by Kwei *et al.* as in the blends of poly(styrene-b-hydroxy styrene)/poly(vinyl methyl ether) (PS-b-PHOST/PVME), where PVME is miscible with both PS and PHOS blocks and can serve as a common solvent in the single phase of a PVME content higher than 50% (mass fraction).

However, A-b-B/C systems with all negative but different interaction parameter values of  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{BC}$ , and  $\chi_{AC}$  (all binary blends are miscible) have never been reported based on our knowledge. The strong interaction of miscible polymer blends provides great interest in polymer science due to economic incentives arising from their potential applications in thermal, mechanical and barrier properties. Due to the inherent flexible and long-chain nature of most synthetic polymers, specific interactions in polymer blends usually occur in an un-

\* Corresponding author. E-mail: changfc@mail.nctu.edu.tw

controllable way and consequently lead to irregular structures. Therefore , it has been a great challenge to construct regular self-assembly structures through specific interactions from polymeric building blocks in bulk state. When all three binary pairs(B/A, B/C, and A/C) are individually miscible in a ternary polymer blend system, a closed immiscibility loop phase separation diagram has been observed. This phenomenon is caused by the difference in the interaction energies among these binary systems, "  $\Delta\chi$ " and "  $\Delta K$ " effects in ternary polymer blends such as PVPh/PVAc/PEO, SAA/PMMA/PEO, and phenolic/PEO/PCL systems. Nonetheless, these ternary blend systems only show irregular macroscopic phase separation, a regular self-assembly structure has rarely been observed. A miscible diblock copolymer adopted in this study blending with a third homopolymer tends to confine the phase separation at nanometer scale.

Our previous study showed that PVPh-b-PMMA copolymers are fully miscible induced by hydrogen bonding interactions between the carbonyl groups of PMMA and the hydroxyl groups of PVPh. In addition, both PVP/PMMA and PVPh/PVP blends are all miscible through dipole-dipole and hydrogen bonding interactions, respectively. In this paper, we investigate blends of PVPh-b-PMMA diblock copolymer with poly( vinyl pyrrolidone) (PVP) homopolymer where the hydrogen bonding strength is different between PVPh/PVP and PVPh/PMMA blends. Based on the Painter-Coleman association model, the inter-association equilibrium constant of the PVPh/PVP blend( $K_A = 6000$ ) is significantly greater than that of the PVPh-b-PMMA block copolymer ( $K_A = 47.1$ ), implying that the hydrogen bonding interaction between PVPh and PVP is significantly stronger than that between PVPh and PMMA. The homopolymer C is able to form significantly stronger hydrogen bonding interactions with A block than B block( $\xi_{AC} > > \xi_{AB}$ ). In other words, the hydrogen bonding interactions between PVPh and PVP dominate over that between PVPh and PMMA in PVPh-b-PMMA/PVP blends. As a result, the PMMA block tends to be excluded and forms regular self-assembly structures from the PVPh/PVP mixing rich phase.

## 2 Experiment

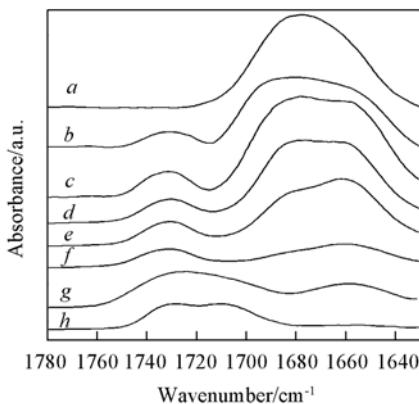
Blends of various PVPh-b-PMMA/PVP compositions were prepared through solution casting. DMF solution containing a 5% (mass fraction) polymer mixture was stirred for 6—8 h and then cast on a Teflon dish. The solution was left to evaporate slowly at 80 °C for 1 d and then dried under a vacuum oven at 120 °C for 5 d or 14 d for different annealing effect.



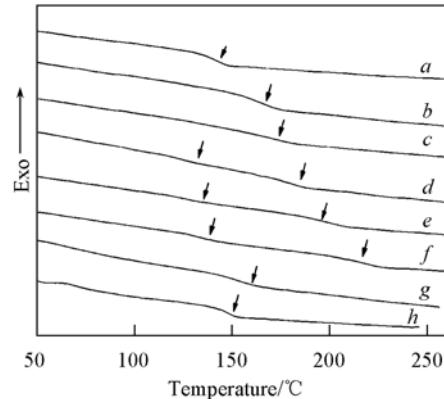
## 3 Results and Discussion

Fig. 1 presents FTIR spectra of the carbonyl stretching region, ranging from 1630 to 1780 cm<sup>-1</sup>, of pure PVP, PVPh-b-PMMA and their blends at 120 °C. For brevity, we only display the PVPh<sub>75</sub>-b-PMMA<sub>25</sub>/PVP blends. Two types of signals for carbonyl stretching appear for the PVPh-b-PMMA/PVP blend system, the free and hydrogen bonded carbonyl stretching bands of PVP( 1680 and 1660 cm<sup>-1</sup> ) and PMMA( 1730 and 1705 cm<sup>-1</sup> ). The hydrogen bonded carbonyl stretching band of PMMA at 1705 cm<sup>-1</sup> vanishes in these blends containing PVP content above 20% (mass fraction) , indicating that the PVPh hydroxyl tends to interact with the PVP carbonyl. When the PVPh-b-PMMA content is at 20% (mass fraction) , the peak at 1660 cm<sup>-1</sup> corresponding to the hydrogen bonded carbonyl group of PVP starts to appear as shown in Fig. 1 curve f. It is clear that the PVPh hydroxyl is able to form hydrogen bonds with both PMMA and PVP when the PVP content is be-

low 20% ( mass fraction ). In other words , fraction of these remaining free hydroxyl of PVPh is able to interact with the PMMA carbonyl. However , the PVPh hydroxyl only selectively interacts with PVP when the PVP content is above 20% ( mass fraction ).



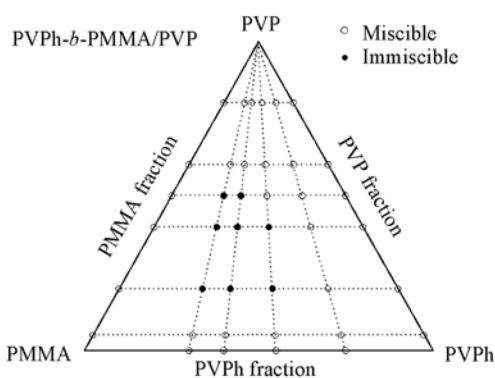
**Fig. 1** FTIR spectra recorded at 120 °C displaying the carbonyl stretching vibration region (1650—1780  $\text{cm}^{-1}$ ) for pure PVP and PVPh<sub>75</sub>-b-PMMA<sub>25</sub>/PVP blends of various compositions  
a. Pure PVP; b. 20: 80; c. 40: 60; d. 50: 50; e. 60: 40; f. 80: 20; g. 95: 5; h. 100: 0.



**Fig. 2** DSC thermograms of PVPh-b-PMMA/PVP blends, having different compositions for PVPh<sub>30</sub>-b-PMMA<sub>70</sub>/PVP.  
a. 0: 100; b. 20: 80; c. 40: 60; d. 50: 50; e. 60: 40; f. 80: 20; g. 100: 0.

Fig. 2 shows the conventional second run DSC thermograms of PVPh-b-PMMA/PVP blends in various compositions. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of the pure PVP is at 150 °C (0: 100) while all PVPh-b-PMMA block copolymers have only one glass transition temperature because of the hydrogen bonds existed between PVPh and PMMA. PVPh<sub>30</sub>-b-PMMA<sub>70</sub>/PVP blends demonstrate two  $T_g$ s when the PVP contents are in the range of 20%—60% ( mass fraction ) whereas one  $T_g$  with other PVP contents. The lower  $T_g$  in the range of 126—141 °C observed can be assigned as a signature of the PMMA domains , which are , presumably , phase separated from the mixed phase of miscible PVPh and PVP. In other words , the higher  $T_g$  can be considered as the  $T_g$  of hydrogen-bonded PVPh and PVP miscible phase.

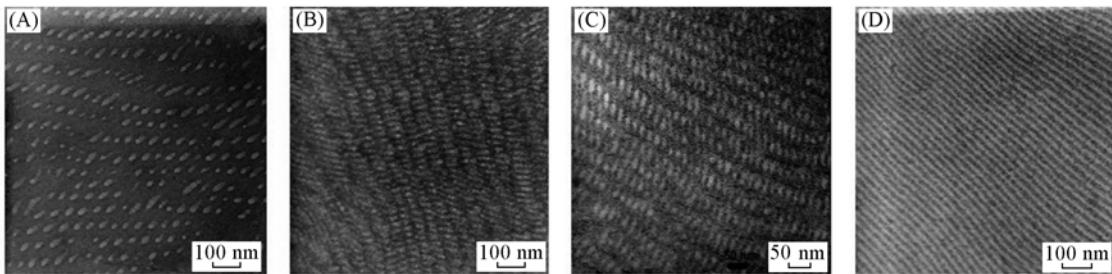
The phase diagram of this PVPh-b-PMMA/PVP blending system is shown in Fig. 3 based on DSC results. As can been seen , there exists a closed-loop phase-separated region although PVPh-b-PMMA copolymers , PVPh/PVP and PVP/PMMA blends are all miscible. When the PVP content is greater than the PVPh content , blends become miscible since the remnant PVP is able to interact with the PMMA phase through dipole-dipole interactions. On the other hand , the blends are also miscible when the PVP content is significantly lower than the PVPh content since the redundant PVPh is miscible with the PMMA phase through hydrogen-bonding interactions. As a result , the miscibility of these blends depends on the intriguing balance of the contents of PVP and PVPh.



**Fig. 3** Ternary phase diagram of PVPh-b-PMMA/PVP blends

TEM is used to investigate morphologies of these microphase-separated blends. Fig. 4 illustrates the different types of morphologies observed by TEM. Thin films of different PVPh-b-PMMA/PVP blends with different compositions are stained with RuO<sub>4</sub> for 15—25 min. The PVPh chain is deeply stained, the PVP is lightly stained , and the PMMA is selectively unstained. At a lower PMMA fraction (27% , mass fraction ) in blend

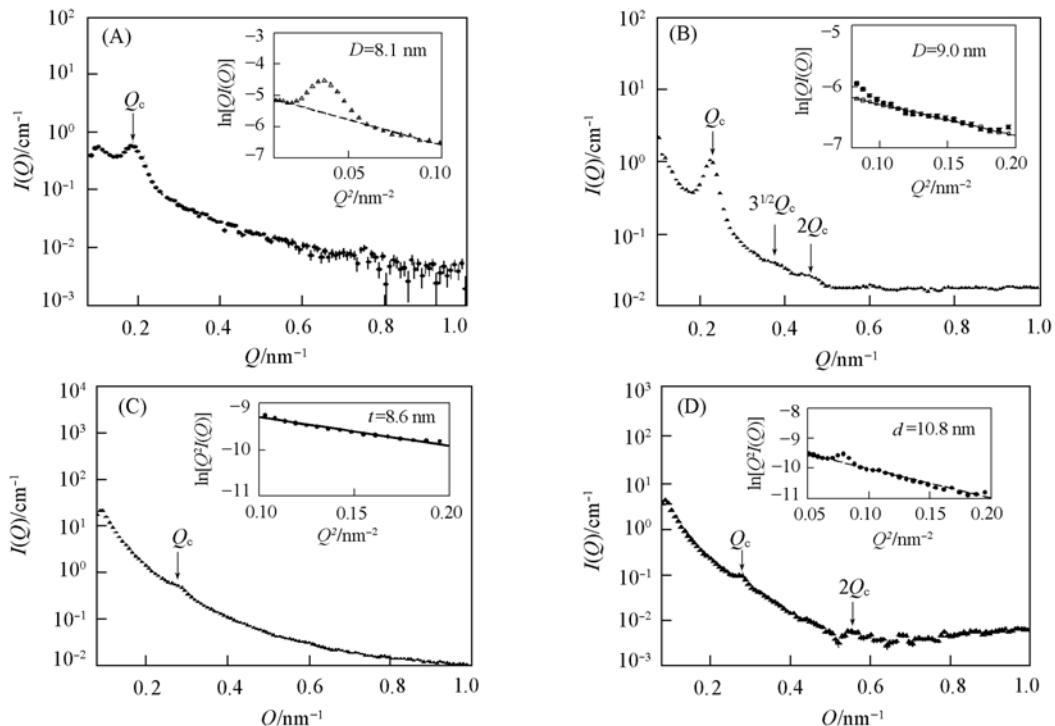
system, small PMMA microdomains are finely dispersed and confined within the matrix of miscible PVPh/PVP phase as shown in Fig. 4 (A) for  $\text{PVPh}_{55}\text{-b-PMMA}_{45}/\text{PVP} = 60: 40$ . Most of these PMMA rich microdomains are nearly spherical, though some elongated ones are also present, hexagonal order is limited to local regions without a long-range ordering. The average microdomain radius measured by TEM micrographs is *ca.* 25 nm, and the distance between spheres is *ca.* 40 nm. Increasing the PMMA content to *ca.* 42%—48% (mass fraction), short PMMA cylinders dispersed within miscible phase of PVPh and PVP are obtained for  $\text{PVPh}_{30}\text{-b-PMMA}_{70}/\text{PVP} = 60: 40$  and  $\text{PVPh}_{40}\text{-b-PMMA}_{60}/\text{PVP} = 80: 20$  as shown in Fig. 4(B) and(C). Again, grains are small, and hexagonal order is localized. Further increasing the PMMA content to 56% (mass fraction), the blend adopts a lamellar morphology as illustrated in Fig. 4(D) for  $\text{PVPh}_{30}\text{-b-PMMA}_{70}/\text{PVP} = 80: 20$ . Clearly, this lamellar structure shows highly long-range order pattern with lamellar period of *ca.* 30 nm.



**Fig. 4** Ransmission electron micrographs of the solution-cast films of  $\text{PVPh}_{55}\text{-b-PMMA}_{45}/\text{PVP} = 60: 40$  (A),  $\text{PVPh}_{30}\text{-b-PMMA}_{70}/\text{PVP} = 60: 40$  (B),  $\text{PVPh}_{40}\text{-b-PMMA}_{60}/\text{PVP} = 80: 20$  (C) and  $\text{PVPh}_{30}\text{-b-PMMA}_{70}/\text{PVP} = 80: 20$  (D) blends stained with  $\text{RuO}_4$

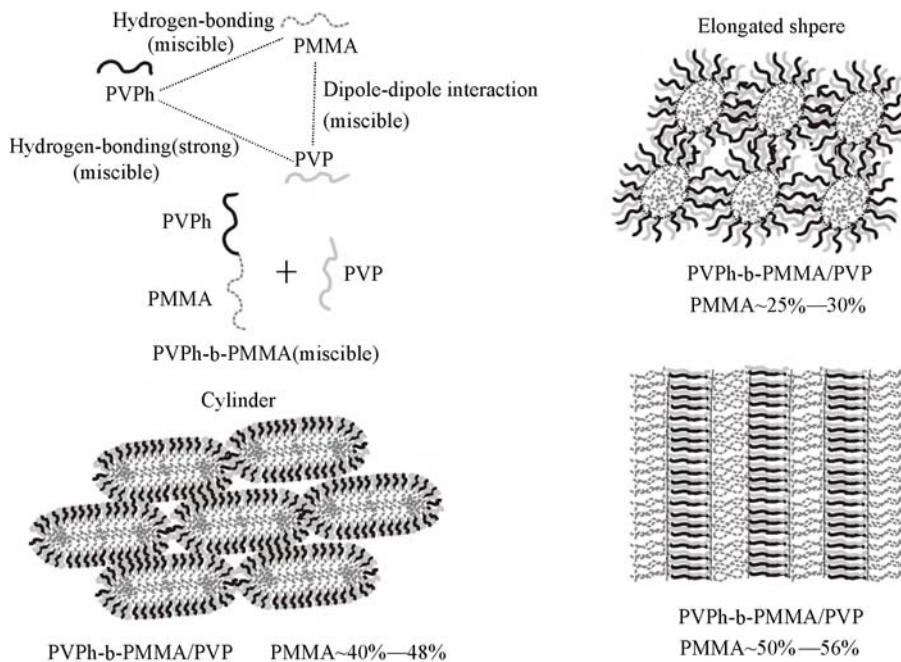
The dark region (matrix) corresponds to a mixed phase of -PVPh and PVP; the white region corresponds to -PMMA.

The micro-domain structures of PVPh-b-PMMA/PVP system with different compositions are characterized by SAXS as displayed in Fig. 5. The general features of the SXAS patterns observed are consistent with the



**Fig. 5** SAXS intensity profiles as a function of wave vector  $Q$  for  $\text{PVPh}_{55}\text{-b-PMMA}_{45}/\text{PVP} = 60: 40$  (A),  $\text{PVPh}_{30}\text{-b-PMMA}_{70}/\text{PVP} = 60: 40$  (B),  $\text{PVPh}_{40}\text{-b-PMMA}_{60}/\text{PVP} = 80: 20$  (C) and  $\text{PVPh}_{30}\text{-b-PMMA}_{70}/\text{PVP} = 80: 20$  (D) blends at room temperature

corresponding TEM images in Fig. 4; the TEM images are used as a basis in the SAXS data analysis. In Fig. 5 (A), we analyze the SAXS data of the composition PVPh<sub>55</sub>-b-PMMA<sub>45</sub>/PVP = 60: 40 using the rod-like form factor as suggested by the TEM image [Fig. 4(A)]. The mean diameter of the cylinders  $D = 8.1$  nm is extracted from the Kratky-Porod approximation shown in the inset of Fig. 5 (A) (dashed line), whereas the mean distance of the rods  $L = 34.2$  nm is obtained from the scattering peak located  $Q_c = 0.183 \text{ nm}^{-1}$  using the Bragg diffraction ( $L = 2\pi/Q_c$ ) approximation. For the composition PVPh<sub>30</sub>-b-PMMA<sub>70</sub>/PVP = 50: 50, the scattering peaks in Fig. 5 (B), with the ratio of peak positions of  $1: \sqrt{3}: 2$ , reveal an ordered phase of hexagonally packed cylinders [see Fig. 4(B)]. The first peak at  $Q_c = 0.225 \text{ nm}^{-1}$  corresponds to an intercylinder distance  $L$  of 32.2 nm, as determined from  $L = \sqrt{4/3}2\pi/Q_c$ . Correspondingly, the inset of Fig. 5(B) shows the Kratky-Porod approximation (dotted line) with a cylinder diameter of  $D = 9.0$  nm. As the PMMA content increased further to PVPh<sub>40</sub>-b-PMMA<sub>60</sub>/PVP = 80: 20, the PMMA form slab-like domains, with the slab thickness  $t = 8.6$  nm deduced from the Kratky-Porod approximation [dashed line in the inset of Fig. 5(C)]. The slab-like domains form a short range ordering, as suggested by the weak ordering peak at  $Q_c = 0.281 \text{ nm}^{-1}$ , which corresponds to a mean domain spacing of 22.3 nm ( $= 2\pi/Q_c$ ). In the composition PVPh<sub>30</sub>-b-PMMA<sub>70</sub>/PVP = 50: 50, couple SAXS peaks located at the positions of multiple  $Q_c = 0.2809 \text{ nm}^{-1}$  indicates a lamellar phase with a long period of 21.7 nm extracted from the first peak position ( $2\pi/Q_c$ ). Furthermore, the inset of Fig. 5(D) shows the Kratky-Porod approximation (dotted line) with a lamellar plate thickness of 10.8 nm, which agrees well with the TEM image observed [Fig. 4(D)]. Scheme 1 shows schematic illustration of the possible inclusion and exclusion of the PMMA blocks in these immiscible PVPh-b-PMMA/PVP blends.



**Scheme 1** Schematic illustration of the phase behavior of the PVPh-b-PMMA/PVP blends

## 4 Conclusions

DSC, FTIR, TEM, and SAXS techniques have been employed to investigate in detail the miscibility, phase behavior and hydrogen-bonding interaction mechanism of novel A-B/C type polymer blends composed of miscible PVPh-b-PMMA and PVP. FTIR spectra provide evidence that the PVP carbonyl groups are significantly stronger hydrogen bond acceptors than are the PMMA carbonyl groups. Moreover, DSC results demonstrate that phase transition occurred in this A-B/C blend system which A-B diblock copolymer is original mis-

cible, however, the microphase separation would occur with the increase of PVP content at *ca.* 20%—60% (mass fraction). TEM imaging and SAXS indicate that different compositions of the PVPh-b-PMMA/PVP blends induce different microphase separation structures through the mediation of hydrogen bonding interactions. The blends become homogeneous (miscible) again at a higher PVP content (>80%, mass fraction) through the dipole-dipole interaction between PMMA and PVP. In conclusion, the phase behavior and miscibility the of this A-B/C blend system are influenced by two main factors: first, the difference in the hydrogen-bonding strengths between the PVPh/PVP and PVPh/PMMA, which appears to be the major factor; second, the content and polydispersity of PVP.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Hashimoto T. , Tanaka H. , Hasegawa H. . Macromolecules[J] , 1990, **23**: 4378
- [ 2 ] Tanaka T. , Hasegawa H. , Hashimoto T. . Macromolecules[J] , 1991, **24**: 240
- [ 3 ] Bendejacq D. , Ponsinet V. , Joanicot M.. Macromolecules[J] , 2002, **35**: 6645
- [ 4 ] Holoubek J. , Baldrian J. , Lednický F. , *et al.* . Macromol. Chem. Phys. [J] , 2006, **207**: 1834
- [ 5 ] Huang Y. M. , Liu H. L. , Hu Y.. Macromol. Theory and Simulations[J] , 2006, **15**: 321
- [ 6 ] Huang Y. Y. , Chen H. L. , Hashimoto T.. Macromolecules[J] , 2003, **36**: 764
- [ 7 ] Likhman A. E. , Semenov A. N.. Macromolecules[J] , 1997, **30**: 7273
- [ 8 ] Huang Y. Y. , Hsu J. Y. , Chen H. L. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2007, **40**: 3700
- [ 9 ] Lin C. L. , Chen W. C. , Liao C. S. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2005, **38**: 6435
- [ 10 ] Yeh S. W. , Wei K. H. , Sun Y. S. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2003, **36**: 7903
- [ 11 ] Sides S. W. , Fredrickson G. H.. J. Chem. Phys. [J] , 2004, **121**: 4974
- [ 12 ] Foster S. , Plantenberg T.. Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2002, **41**: 688

# Hierachical Superstructures of Sugar-containing Liquid Crystals and Liquid Crystalline Polymers

许千树<sup>1\*</sup>, 何敏硕<sup>1</sup>, 林子枫<sup>2</sup>, 何荣铭<sup>2</sup>

(1. 交通大学应用化学系; 2. 清华大学化工系, 新竹 30010)

**Abstract** Several series of sugar-containing liquid crystals(LCs) and liquid crystalline polymers(LCPs) were synthesized and characterized. The self-assembly of the sugar-containing LCs and LCPs give rise to a variety of specific LC textures A banded spherulite morphology under polarized optical microscopy was observed. Self-assembled hierachical superstructures of the synthesized sugar-containing LCs and LCPs in solution state were also studied. Several kinds of morphologies, such as, platelet, helical twist and spherical vesicle were observed for the sugar-based LCs. These LCs provide a simplified system to explain the chirality transfer from molecular level to macroscopic size. Furthermore, some bulky groups, such as, acetylene, phenylacetylene, cinnamoyl and ferrocene was introduced to the hydrophobic end of sugar-based LCs. We found that the helical twist morphology will change from left hand to right hand by introducing the bulky end group on the aliphatic carbon chain. Finally the self-assembly superstructures of sugar-containing LCPs in solution well also investigated. The sugar-containing LCPs form more complex superstructures including nano-spheres and helical nano-fibers.

**Keywords** Self-assembly; Liquid crystal; Chirality transfer

## 1 Introduction

Self-assembly of molecules toward hierachical superstructures without human intervention plays an important role in nature that constructs structural elements from microscopic to macroscopic level<sup>[1,2]</sup>. Helicity, the most fascinating building blocks of fundamental interests in biology arises from primary structure(*i. e.*, chiral molecular configuration) to secondary structure( helical chain conformation), tertiary structure( hierachical superstructure with helical sense), and quaternary structure( chiral phase). The best known example of helical morphology has been found in chiral liquid crystals. Based on molecular consideration, three kinds of major helical liquid-crystalline phases: cholesteric, twisted grain boundary smectic A phase(TGBA), and chiral smectic C\*(SmC\*) have been observed<sup>[3-5]</sup>.

Chiral amphiphiles provide a rich library of chiral building blocks, which are also biocompatible, which makes them attractive candidates for being used successfully in the design of self-assembly chemistry. One of the most famous families is sugar-based amphiphiles in which the sugar entity exhibits inherent chiral effect in the self-assembly. Glycolipids are basic constituents of biological membranes, and a variety of dynamically changing morphologies in liquid crystalline( fluid) state were observed. The morphologies of glycolipids affected by the introduction of different hydrophilic or hydrophobic parts and of unsaturation in the lipophilic moiety have been thoughtfully studied.

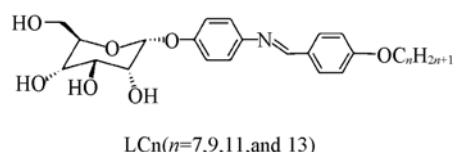
In this study, several series of new sugar-based liquid crystals(LCs) and liquid crystalline polymers(LCPs) have been synthesized to examine the chiral effect on the self-assembly of rod-coil molecules. Their

\* Corresponding author. E-mail: csheu@cc.nctu.edu.tw

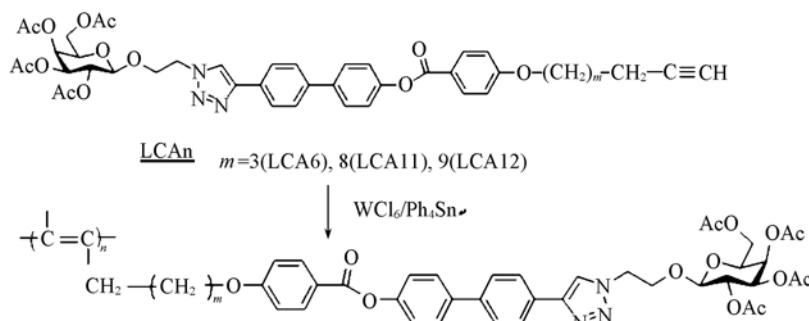
self-assembly from solution, thin film and bulk samples are used to simplify the complicated mechanism of self-assembled structures on various length scales. The results demonstrate that the self-assembly chiral amphiphiles with thermotropic LC character represent the mechanism for the chirality transfer from molecular level to hierarchical superstructure, and finally macroscopic morphological texture. A model is also proposed to describe the twisting and bending origins in the banded spherulites of the chiral Schiff-based rod-coil amphiphiles. This may provide structural information on chiral material through molecular level to object exhibition in nature.

## 2 Synthesis of LCs and LCPs

Scheme 1 indicates the general chemical structure of chiral Schiff-based LCs. The detailed synthetic routes combined with esterification and Schiff condensation strategies have been published<sup>[6-8]</sup>. In general, the Schiff-based rod segment is served as mesogenic unit to drive the LC behavior in a self-assembly process whereas the alkoxy chains are introduced to decrease the rigidity of the molecular structure. The number of alkoxy chain lengths in the chiral Schiff-based rod-coil amphiphiles of this study is 7, 9, 11, and 13. They all possess the sugar entity as the chiral center in the head group, which is thus abbreviated as LC7, LC9, LC11, and LC13. Scheme 2 outline the synthesis of LCPs, details of the synthesis will published elsewhere.



**Scheme 1 Chemical structure of LCs**



**Scheme 2 Synthesis of acetylenic LCs and LC polyacetylenes**

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Thermotropic LC Phase Behavior

Table 1 summarizes the corresponding transitions of the synthesized LC<sub>n</sub>, LC-An and LCP-n. All monomers and polymers show liquid crystalline behavior. LC7 which contains shortest spacer length, shows S<sub>A</sub> phase while the other LC<sub>n</sub>s reveal S<sub>A</sub> and S<sub>C</sub>\* phases. All the LC-An monomers and LCP-n polymers present S<sub>A</sub> phase.

### 3.2 Structures of Chiral Schiff-Based LCns

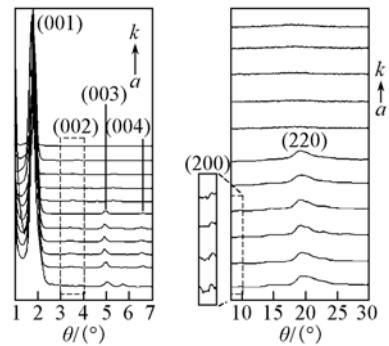
To identify the structures of corresponding phase transitions, in particular, the assumed SmC\* phase, X-ray experiments are performed on the bulk sample during cooling. As illustrated by the diffraction results of LC11, Fig. 1 shows one-dimensional X-ray profiles

**Table 1 Phase transitions of LC<sub>n</sub>, LC-An, and LCPn**

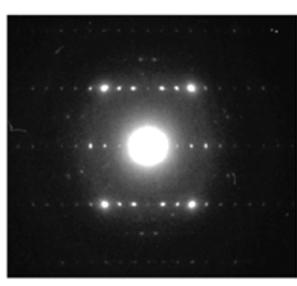
Sample	Phase transitions, C <sup>a</sup>
LC7	k, 126 S <sub>A</sub> 190 I
LC9	T <sub>g</sub> = 42 K, 127 S <sub>c</sub> * 145 S <sub>A</sub> , 205 I
LC11	T <sub>g</sub> = 55 K, 136 S <sub>c</sub> * 157 S <sub>A</sub> , 222 I
LC13	T <sub>g</sub> = 55 K, 126 S <sub>c</sub> * 147 S <sub>A</sub> , 224 I
LCA6	T <sub>g</sub> (59) S <sub>A</sub> (108) I <sup>b</sup>
LCA11	T <sub>g</sub> (46) S <sub>A</sub> (100) I <sup>b</sup>
LCA12	K(104) S <sub>A</sub> (128) I <sup>b</sup>
LCP6	T <sub>g</sub> 58 S <sub>A</sub> 220 I
LCP11	T <sub>g</sub> 58 S <sub>A</sub> 200 I
LCP12	T <sub>g</sub> 58 S <sub>A</sub> 210 I

*a.* K = crystalline phase, T<sub>g</sub> = glass transition, S<sub>A</sub> = smectic A phase, S<sub>c</sub>\* = chiral smectic C phase, I = isotropic phase. Data taken from the heating scan at 10 °C/min; *b.* monotropic transitions.

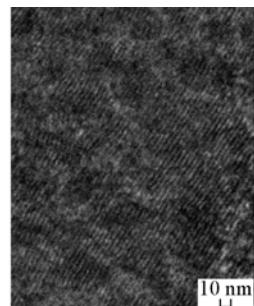
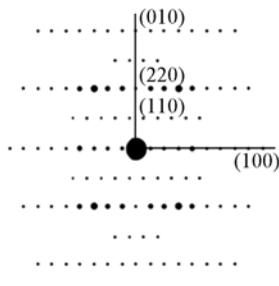
of bulk samples at various temperatures. In the profiles at low- $2\theta$ -angle region, well-ordered diffraction peaks at characteristic ratios of 1:2:3:4 are found in all temperature ranges examined. It is also noted that the (002) reflection conceals in the scattering pattern, suggesting the well-defined structure has symmetrical layer-to-layer diffraction. For the highest transition (namely, high-temperature range), the layer-to-layer  $d$ -spacing in the SmA phase appears to be 5.20 nm determined from the primary scattering peak of X-ray scattering experiments. The SAED method is then applied to further examine the structural packing information on thin-film samples. Fig. 2 shows the SAED pattern from the highly crystalline region at which [00l] zone diffraction can be obtained so that ordered lateral packing is determined as (a) 1.80 nm and (b) 0.47 nm, very consistent with the dimensions determined from X-ray results. Furthermore, highresolution TEM image shows the ordered lamellar morphology in Fig. 3. The ordered lamellar structure gives 4 nm crystalline spacing and the dark region corresponds to the Schiff-based rod segment whereas the light region corresponds to the glass state region of alkoxy chains, suggesting the formation of a bilayer structure.



**Fig. 1** X-ray scattering experiments of LC11 at different temperatures through cooling



**Fig. 2** SAED pattern for isotropic melt-crystallized LC11 taken from high-crystalline region along the [00l] zone



**Fig. 3** High-resolution TEM image of LC11 crystallized at 125 °C from the isotropic melt and then gradually cooled to ambient temperature

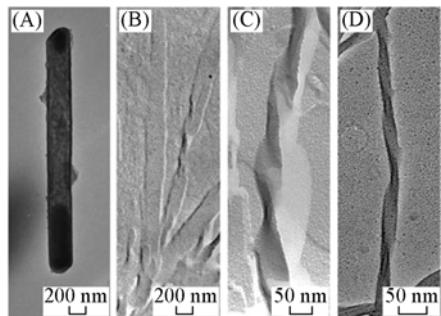
### 3.3 Self-assembled Hierarchical Superstructures

The formation of unique banded texture leads to the following question: how the evolution of self-assembled chiral Schiff based LCns performs from molecular level to self-assembled morphology in different length scales, in particular, from point chirality to supramolecular chirality, finally chiral phase.

### 3.4 Self-assembled Hierarchical Superstructures

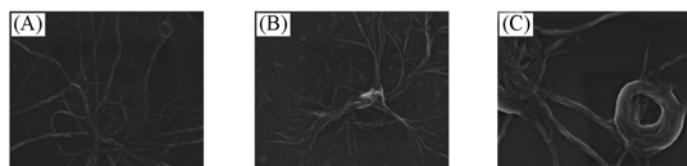
The formation of unique banded texture leads to the following question: how the evolution of self-assembled chiral Schiff-based LCns performs from molecular level to self-assembled morphology in different length scales, in particular, from point chirality to supramolecular chirality, finally chiral phase. The morphologies of hierarchical superstructures were obtained by solution casting the samples on carbon-coated substrates to form thin films, and then self-assembly through specific thermal treatments was carried out. Fig. 4(A)–(D) exhibit the morphological transformation of hierarchical superstructures from platelet-like texture to the left-handed helical morphology as observed by TEM. As shown, the LC7 shows a platelet-like morphology [Fig. 4(A)]. By contrast, obvious helical twists (say in Fig. 4(C) of LC11) can be found once the alkoxy chain length reaches a large enough size. In LC9 [Fig. 4(B)], the self-assembled textures present mixed morphologies, including platelet-like morphology and helical morphology, suggesting the behavior of transitional composition for the self-assembled morphologies. The morphology of LC13 [Fig. 4(D)] is also identified as lefthanded helical morphological texture. The effect of alkoxy chain length on the self-assembled superstructure in

bulk (*i. e.*, thermotropic LC type) is similar to that in solution (*i. e.*, lyotropic LC type) as found in our previous study. Consistent with theoretical predictions, the size of adjacent alkoxy chain length determines the threshold of twisting for the formation of helical morphology. It is also noted that the pitch length of the helical twists (that is inversed twisting power) decreases with the enhancement of alkoxy chain length. Most importantly, the induction of helical superstructure attributed to the occurrence of critical twisting power (namely, the significant chirality effect) corresponds well with the observation of banded spherulites. It is intuitive to suggest that the formation of banded spherulites is strongly dependent upon the chiral transformation from molecular level to hierarchical superstructure, finally the morphological textures in macroscopic bulk (see below for details). The sugar-based LCPs also show well-defined morphology in solution. Fig. 5 shows the nano-spheres and helical nano-fibers formed by LCP-11.



**Fig. 4 TEM images of hierarchical superstructures in which samples crystallized at 125 °C from the isotropic melt and then gradually cooled to ambient temperature**

(A) LC7; (B) LC9; (C) LC11; (D) LC13.



**Fig. 5 FESEM image of self-assembly nano-structures formed by LCP11 in THF/MeOH**

## 4 Conclusion

Several series of chiral sugar-based LCs and LCPs have been systematically synthesized to examine the chiral effect on the self-assembly of supramolecules. As revealed, the selfassembly of the chiral amphiphiles provide a simplified system to explain the chirality transfer from the molecular level to macroscopic size. A unique texture of banded texture can be obtained and identified as macroscopic chirality that is composed of several helical twists. Eventually, the helical twists are formed by the self-assembly of the bilayer characteristic having parallel packed alkoxy groups as well as the well-packed sugar entities. We aspire to establish a universal behavior of the chiral effect on the self-assembly in simple design.

## References

- [1] Lehn J. M. . Science[J], 2002, **295**: 2400
- [2] Whitesides G. M. , Grzybowski B.. Science[J], 2002, **295**: 2418—2421
- [3] Goodby J. W. , Handbook of Liquid Crystals[M], Eds. Demus D. , Geodby J. M. , Gray G. W. , *et al.* Weinheim: Wiley-VCH, 1998
- [4] Kitzerow H. S. , Bahr C.. Chirality in Liquid Crystals[M], Eds. Kitzerow H. S. , Bahr C. , New York: Springer, 2001
- [5] Goodby J. W. , Waugh M. A. , Stein S. M. , *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1989, **111**: 8119
- [6] Sung C. H. , Kung L. R. , Hsu C. S. , *et al.* Chem. Mater. [J], 2006, **18**: 352
- [7] Lin T. F. , Ho R. M. , Sung C. H. , *et al.* Chem. Mater. [J], 2006, **18**: 5510
- [8] Lin T. F. , Ho R. M. , Sung C. H. , *et al.* Chem. Mater. [J], 2008, **20**: 1404

# Novel Nanostructures from Self-assembly of Chiral Block Copolymers

Ho Rong-Ming\*, Chiang Yeo-Wan, Chen Chun-Ku

(Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Hsin Chu 30010)

**Abstract** A helical phase ( $H^*$ ) of which the hexagonally packed PLLA helices dispersed in the PS matrix was obtained from the self-assembly of poly(styrene)-b-poly(*L*-lactide) block copolymers (BCPs) with PS-rich fractions. Also, the PLLA helices in bulk are able to transfer into crystalline cylinders by crystallization, and able to revert to original helices upon re-melting and annealing. As a result, the helical nanostructure appears as spring-like behavior in response to the applied stimulations. For PS-PLLA BCPs with PLLA-rich fractions, a core-shell cylinder phase (CS) of which the PS microdomains appear as shells and PLLA microdomains appear as matrix and cores can be found from the self-assembly of the PS-PLLA with PLLA-rich fractions. The formation of those novel phases: helical and core-shell cylinder phases is attributed to the chiral effect on the self-assembly of BCPs so that we named this PS-PLLA BCP as chiral BCP.

**Keywords** Chiral; Block copolymer; PS-PLLA; Helical; Core-shell cylinder

Self-assembly is the spontaneous organization of components into patterns or structures by cooperating *secondary* interactions (*i.e.*, non-covalent bonding forces)<sup>[1–3]</sup>. The formation of biological architectures is formed by the interplay of secondary interactions to generate different length-scale morphologies. Among biological architectures, helical morphology is perhaps the most fascinating morphology in nature. Synthetic molecules for helical structures in different length scales have all been demonstrated<sup>[4–11]</sup>. A variety of origins for the formation of helical morphologies has been suggested such as H-bonding, electrostatic force and different kinds of secondary interactions, particularly the chirality. Block copolymers (BCPs) are able to self-assemble into one-, two-, three-dimensional periodic nanostructures in bulk because of the incompatibility and the chemical connection between constituted blocks<sup>[12]</sup>. An amphiphilic BCPs containing charged chiral block has been synthesized. Helical nanostructures can be obtained from the buffer solutions of those BCPs, suggesting that the chiral entity of constituted block, aside from amphiphilicity, ionic bonding and electrostatic effects, plays an important role in the formation of helical nanostructures in solution<sup>[5]</sup>.

## 1 Experimental Section

### 1.1 Materials

The PS-PLLA diblock copolymers were prepared by using two-step living polymerization in sequence *via* double-headed initiator. On the basis of molecular weight and volume ratio, these PS-PLLAAs were designated as PS<sub>x</sub>-PLLA<sub>y</sub> ( $f_{\text{PLLA}} = z$ ).  $x$  and  $y$  represent the numbers of repeating unit for PS and PLLA blocks, respectively, and  $z$  indicates the volume fraction of PLLA calculated by assuming densities of PS and PLLA are 1.02 and 1.18 g/cm<sup>3</sup>, respectively. PS280-PLLA127 ( $M_{n,\text{PS}} = 29000$ ;  $M_{n,\text{PLLA}} = 18000$ ; PDI = 1.22;  $f'_{\text{PLLA}} = 0.35$ ) and PS55PLLA95 ( $M_{n,\text{PS}} = 6000$ ;  $M_{n,\text{PLLA}} = 13900$ ; PDI = 1.17;  $f'_{\text{PLLA}} = 0.65$ ) were prepared.

\* Corresponding author. E-mail: rmho@mx.nthu.edu.tw

## 2 Results and Discussion

### 2.1 Helical Phase ( $H^*$ ) in PS-rich PS-PLLA

The self-assembly of PS280-PLLA127 ( $f_{\text{PLLA}} = 0.35$ ) was investigated. The bulk samples of the PS-PLLA were prepared by solution casting from dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) solution (10 wt % of PS-PLLA) at room temperature. After quenching from the microphase-separated ordered melt at 175 °C, the thermally treated block copolymers were subsequently sectioned by ultra-microtome for TEM observation. A unique morphology was observed by TEM [Fig. 1(A)]. This projection thus suggests a helical phase ( $H^*$ ) with interdigitated entity at which those helices are packed in hexagonal-like lattice so as to lead hexagonal cylinder-like scattering results [Fig. 1(B)]<sup>[13]</sup>. The appearance of the PLLA helices in the PS matrix is attributed to the effect of chirality interacting with the immiscibility of constituted blocks.

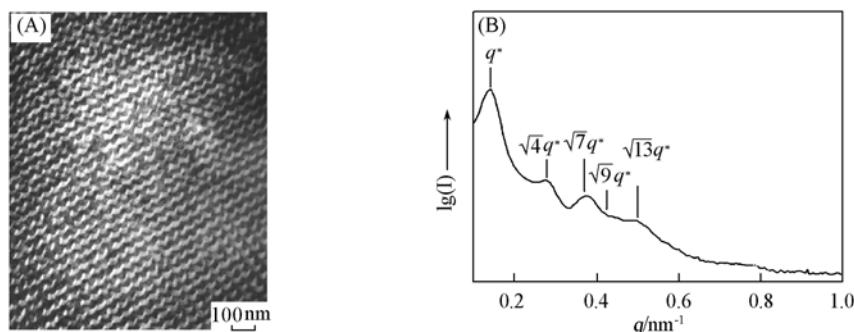


Fig. 1 TEM micrograph (A) and SAXS results (B) of PS280-PLLA127 ( $f_{\text{PLLA}} = 0.35$ )

### 2.2 Spring-like Behavior of Helical Phase ( $H^*$ )

It is noted that the PLLA component is intrinsically a crystallizable polymer due to the regularity of chiral configuration. The crystallization of PLLA in PS-PLLA is thus considered as a driving force to manipulate the intrinsic helical nanostructure. The final morphology of crystalline block copolymers is strongly dependent upon the experimental temperature, with respect to  $T_{\text{ODT}}$ ,  $T_c^c$ ,  $T_g^a$ , and the crystallization rate. Consequently, the dividing confined environments, *i.e.*, hard confinement ( $T_c^c < T_g^a$ ) and soft confinement ( $T_c^c \geq T_g^a$ ), dictate the final morphology of crystallized PS-PLLA. To examine the crystallization effect, non-crystallized helices (*i.e.*, intrinsic helices) of PS-PLLA were crystallized from hard ( $T_{c,\text{PLLA}} < T_{g,\text{PS}} \sim 99.2$  °C) to soft ( $T_{c,\text{PLLA}} \geq T_{g,\text{PS}}$ ) confinement. The helical morphology remained while PLLA crystallization was carried out under hard confinement (for instance,  $T_{c,\text{PLLA}} = 80$  °C) [Fig. 2(A)]. Because of the vitrification of PS matrix, the crystallization of PLLA was restricted within confined microdomains so as to preserve the helical morphology. By contrast, the formed helices were transformed into a cylindrical phase according to the execution of crystallization under soft confinement, while  $T_{c,\text{PLLA}} \geq T_{g,\text{PS}}$  (for instance,  $T_{c,\text{PLLA}} = 110$  °C) [Fig. 2(B)]. As a result, the helical nanostructure behaves like a spring in response to a crystallization event where the spring-like PLLA microdomain can be modified as a crystalline spring under hard confinement or a fully extended spring (*i.e.*, crystalline cylinder) under soft confinement by tuning the crystallization temperature<sup>[14]</sup>.

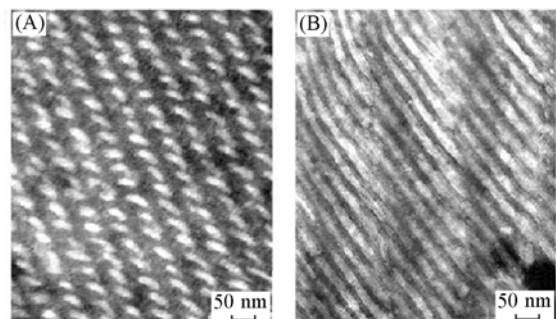


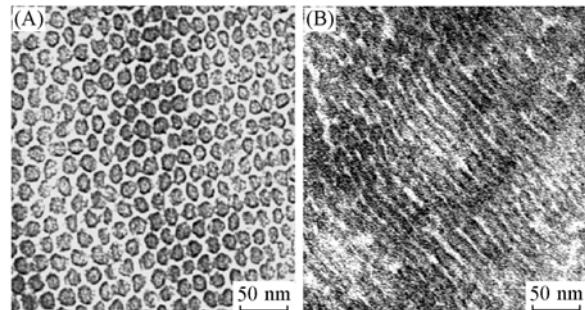
Fig. 2 TEM micrographs of helical nanostructures in PS280PLLA127 ( $f_{\text{PLLA}} = 0.35$ ) bulk samples quenched from microphase-separated melt (165 °C) then (A) crystallized at 80 °C for 120 min; and (B) crystallized at 110 °C for 120 min

### 2.3 Core-Shell Cylinder Phase (CS) in PLLA-rich PS-PLLA

Considering the chiral effect on the self-assembly of PS-PLLA, it is intuitive to suggest that hierarchical structures with helical sense for achiral block might be expected in the phase diagram symmetry of block copolymers, namely PS-PLLA with PLLA-rich fractions. A unique core-shell cylinder phase from the self-assembly of PS55PLLA95 ( $f'_{\text{PLLA}} = 0.65$ ) was obtained, as evidenced by TEM. Fig. 3(A) shows a projection along the cylindrical axis in which RuO<sub>4</sub> stained PS microdomains appear as dark shells whereas PLLA microdomains appear as bright matrix and cores. A projection normal to the cylindrical axes[Fig. 3(B)] further confirmed the suggested core-shell cylinder phase (CS) where the dark shells and gray cylinder cores can be observed. Here we speculate the observed core-shell cylinder phase is the consequence of chirality driven twisting and bending origins from bilayered microstructure through the scrolling of helical microdomains<sup>[15,16]</sup>.

## 3 Conclusions

The hexagonally packed PLLA helices ( $H^*$ ) in the PS matrix were obtained from the self-assembly of chiral block copolymers (BCPs \*). The self-assembled helices could be transformed into crystalline cylinders by controlling the crystallization temperature of PLLA, and exhibited a spring-like behavior in response to the applied stimulations. Also, the observed core-shell cylinder phase (CS) demonstrates a possible way of generating a unique phase with helical sense for achiral component by introducing chiral effect for microphase separation. The formation of the  $H^*$  and CS phases is thus referred to the contribution of chiral entities in chiral block copolymers (BCPs \*).



**Fig. 3** TEM micrographs of PS55PLLA95 ( $f'_{\text{PLLA}} = 0.65$ )

(A) Projection along the cylinder axis;

(B) Projection normal to the cylinder axis.

## Reference

- [1] Lehn J. M. . Science[J], 1985, **227**: 4685
- [2] Whitesides G. M. , Mathias J. P. , Seto C. T.. Science[J], 1991, **254**: 1312
- [3] Lehn J. M.. Supramolecular Chemistry[M], Concepts and Perspectives, VCH, Weinheim, 1995
- [4] Nelson J. C. , Saven J. G. , Moore J. S. , et al.. Science[J], 1997, **277**: 1793
- [5] Cornelissen J. J. L. M. , Fischer M. , Sommerdijk N. A. J. M. , et al.. Science[J], 1998, **280**: 1427
- [6] Engelkamp H. , Middelbeek S. , Nolte R. J. M.. Science[J], 1999, **284**: 785
- [7] Orr G. W. , Barbour L. J. , Atwood J. L.. Science[J], 1999, **285**: 1049
- [8] Li C. Y. , Cheng S. Z. D. , Ge J. J. , et al.. Phys. Rev. Lett.[J], 1999, **83**: 4558
- [9] Hulvat J. F. , Stupp S. I.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2002, **41**: 1705
- [10] Ungar G. , Liu Y. , Zeng X. , et al.. Science[J], 2003, **299**: 1208
- [11] de Jong J. J. D. , Lucas L. N. , Kellogg R. M. , et al.. Science[J], 2004, **304**: 278
- [12] Bates F. S. , Fredrickson G. H.. Phys. Today[J], 1999, **52**: 32
- [13] Ho R. M. , Chiang Y. W. , Tsai C. C. , et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 2704
- [14] Chiang Y. W. , Ho R. M. , Ko B. T. , et al.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2005, **44**: 7969
- [15] Ho R. M. , Chen C. K. , Chiang Y. W. , et al.. Adv. Mater. [J], 2006, **18**: 2355
- [16] Chiao C. C. , Chen C. K. , Chiang Y. W. , et al.. Macromolecules[J], 2008

# 粒子的结构可变形性对其自组装行为的影响

陈道勇\*

(复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

以有机或无机粒子作为构筑单元, 通过粒子之间的组装形成各种尺寸及结构的高级组装体的研究工作已引起人们的广泛兴趣。人们期望能够象原子构筑分子或者象用分子构筑超分子那样, 以粒子作为构筑单元, 来构筑结构、形态及功能确定的高级结构<sup>[1]</sup>。事实上, 生物体中许多功能结构就是由粒子之间的组装构成的。通常, 蛋白质分子会先形成粒子, 其中, 蛋白质分子中的不同成份会在粒子的表面按照形成高级结构的需要进行分布。然后, 蛋白质粒子之间进一步组装形成特定的功能结构<sup>[2]</sup>。有关粒子组装的构想受到生命科学的启示, 而对粒子组装机制的认识和组装体结构的控制将有助于人们认识生命体的结构和功能的相互关联。

通常, 除尺寸均匀的粒子结晶形成胶体晶体外, 粒子之间的组装是在各向异性粒子间发生的<sup>[3]</sup>。利用计算机模拟方法, Glotzer 等<sup>[4]</sup>设计了各种具有各向异性的粒子。由这些粒子出发, 可以预期各种高级的组装结构。但实验上要获得这些各向异性的粒子极其困难。Wang 等<sup>[5]</sup>在二维平面上构筑三层粒子。利用最上层及下层粒子的屏蔽, 以及改变金原子溅射的角度, 可以在中间层粒子的表面上形成形如 SP, SP<sup>2</sup>以及 SP<sup>3</sup>的图案。Tang 等<sup>[6,7]</sup>近期的工作表明, 一些尺寸较小的由活性小分子稳定的单晶无机纳米粒子具有各向异性。通过各向异性的相互作用进行组装, 可以形成线型及片状的高级结构。迄今为止, 实验室里能够制备的各向异性粒子主要是 Janus 粒子。Janus 粒子(或者粒子表面)的两半分别由不同的化学物质构成<sup>[8]</sup>。因在形态上与希腊神话中的 Janus 神相似而得名。另外, 已报导的各向异性粒子大都是刚性粒子, 这些粒子的绝大部分不具有再组装构造高级组装结构的能力<sup>[9,10]</sup>。

在过去的几年中, 我们分别开展了各向同性以及各向异性的柔性聚合物粒子的制备及高级组装, 获得了一定的进展。首先, 从各向同性的核壳聚合物粒子出发, 实施粒子核与核之间的偶联。由于核由溶胀的低交联密度的聚合物网络构成, 在不同的核与核发生偶联时, 发生偶联处的成壳聚合物链向两侧集中。同时, 核与核之间的进一步并合导致两侧的成壳分子链密度进一步增加, 使得两侧被充分屏蔽, 粒子的偶联只能在端点处发生。最终, 可由核壳粒子之间的核核偶联, 获得核壳聚合物纳米线(图 1)<sup>[11]</sup>。当核的交联密度较低, 且处于溶涨状态时, 核是柔性的。壳分子链处于溶剂化状态, 相互排斥, 且在表面上具有一定的运动性(因为核为低度交联, 核壳界面处的分子链具有一定的支化结

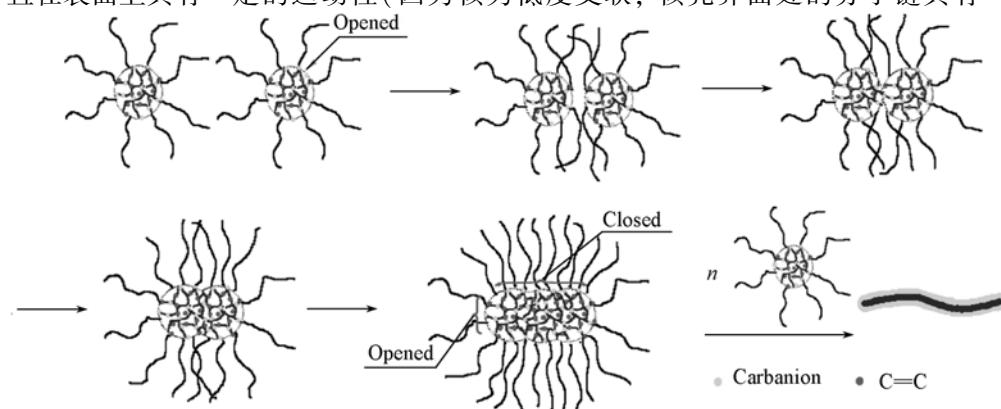


图 1 核壳聚合物纳米线合成示意图

\* 通讯联系人。E-mail: chendy@fudan.edu.cn

构), 使可以相互反应的核与核之间, 由于壳分子链密度涨落而相互偶联。但当一个粒子在其两端分别和另外两个粒子发生核–核偶联后, 由于核的柔性及核壳界面处的文化结构, 使该粒子上原本处于两端的壳分子链向侧面集中, 侧面壳分子链的密度显著增加。因此, 图 1 中 Closed 所指的区域变得不再能与其它粒子发生核–核偶联; 而 Opened 所指的区域依然可以和别的粒子发生偶联反应。由此导致核交联的核壳纳米线的形成。进一步降低核上的壳分子链的密度, 可以形成文化结构。

我们的研究还表明, 具有柔性核的各向同性的杂壳聚合物粒子之间的组装, 可以得到规整的超胶束结构。首先, 我们制备了核为二乙烯基苯与 4 乙烯基吡啶共聚构成, 壳由较长的聚苯乙烯(PS)链与较短的聚四乙烯基吡啶(P4VP)链共同构成的杂壳聚合物粒子。在酸性水溶液中, 较短的质子化的P4VP 链不足以稳定较长的 PS 链所形成的疏水区域, 因而粒子之间发生聚集。由于粒子核具有的可变形能力, 由杂壳粒子之间的聚集形成了聚合物超胶束(图 2 所示)。该超胶束可以作为模板, 形成杂化粒子, 并控制杂化粒子的形态。

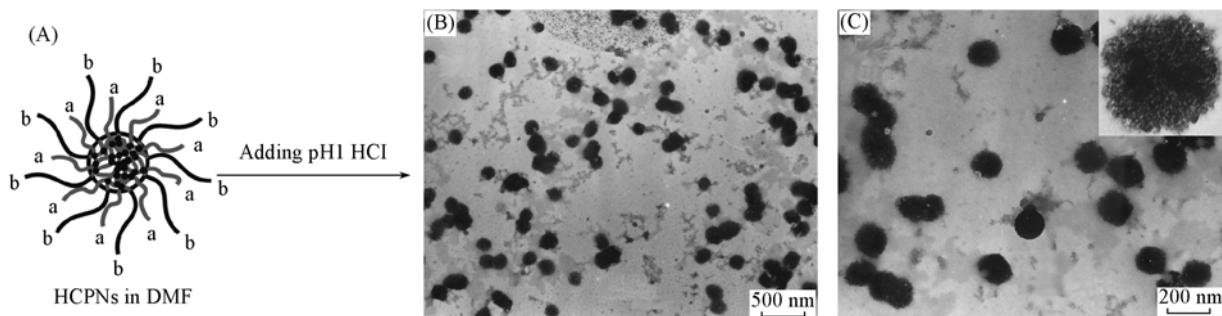


图 2 杂壳粒子的结构示意图(*a* 链为 P4VP; *b* 链为 PS)(A) 及其形成的超胶束的电镜照片(B,C)

与此同时, 我们研究了柔性的 Janus 粒子的制备及组装。利用嵌段共聚物与无机纳米管表面络合形成的杂化纳米管为不对称工具, 高效率地制备了纳米尺寸的不对称粒子。该不对称粒子可以再组装形成窄分布的超胶束结构; 在一定条件下, 超胶束可解离成不对称粒子(图 3)<sup>[8]</sup>。在水溶液中( $\text{pH} > 7$ ), 由于 P4VP 嵌段与氢氧化钇纳米管表面的羟基络合, 在纳米管表面形成疏水层; 由于 PEO 嵌段的水溶性, 杂化纳米管可在水中分散。在疏水层中溶解二乙烯基苯(DVB)及 AIBN, 水相中溶解 NIPAM。聚合时, 疏水层中发生相分离形成 PDVB 小球。小球不断长大后顶端与水相接触, 引发 NIPAM 聚合, 从而在 PDVB 小球的一侧形成 PNIPAM 接枝链, 得到不对称粒子。不对称粒子在水溶液中组装成窄分布的超胶束; 超胶束在云母表面或在过量表面活性剂的作用下解离成不对称粒子。利用疏水层大的比表面, 可以高效率地制备不对称粒子。

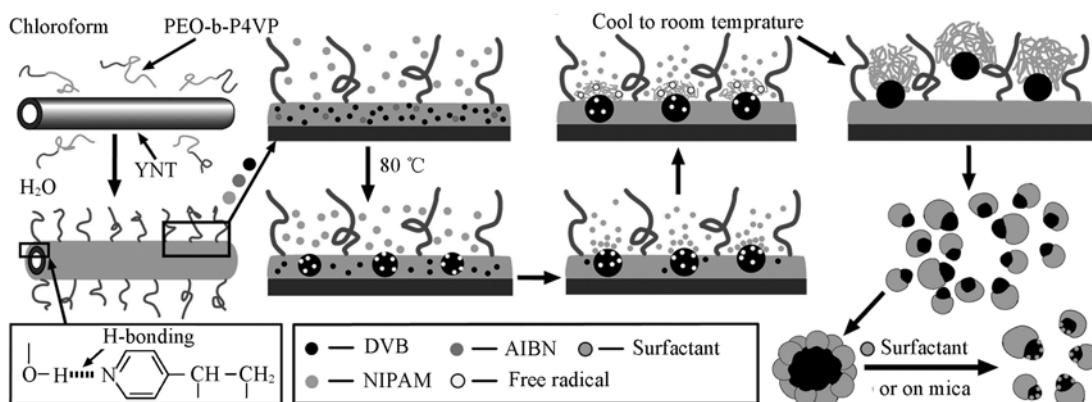


图 3 用碳纳米管制备不对称粒子示意图及不对称粒子组装成超胶束及超胶束解离过程示意图

最近, 我们发展了一种新的构成具有柔性的不对称粒子的机制。通过精心设计杂壳粒子的结构, 实现由粒子内络合导致的粒子内部的相分离, 可以获得 Janus 粒子。该 Janus 粒子进一步组装, 形成管

状以及片状的高级结构。

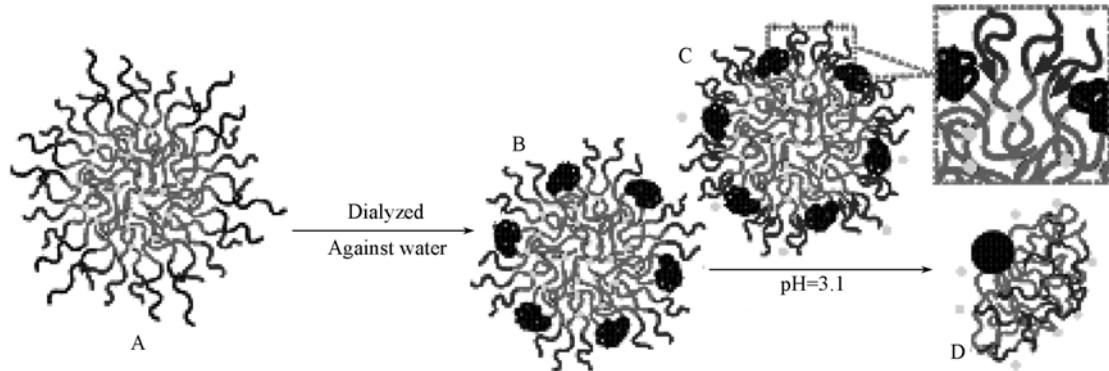


图4 由杂壳聚合物胶束形成 Janus 粒子的过程

### 参 考 文 献

- [1] Glotzer S. C. . Science[J], 2004, **306**(5695): 419—420
- [2] Zhang Z. L., Tang Z. Y., Kotov N. A., et al. . Nano Letters[J], 2007, **7**(6): 1670—1675
- [3] Park S. Y., Lytton-Jean A. K. R., Lee B., et al. . Nature[J], 2008, **451**(7178): 553—556
- [4] Glotzer S. C., Solomon M. J.. Nature Materials[J], 2007, **6**(8): 557—562
- [5] Zhang G., Wang D. Y., Mohwald H.. Angewandte Chemie-International Edition[J], 2005, **44**(47): 7767—7770
- [6] Tang Z. Y., Zhang Z. L., Wang Y., et al. . Science[J], 2006, **314**(5797): 274—278
- [7] Tang Z. Y., Kotov N. A., Giersig M.. Science[J], 2002, **297**(5579): 237—240
- [8] Nie L., Liu S. Y., Shen W. M., et al. . Angewandte Chemie—International Edition[J], 2007, **46**(33): 6321—6324
- [9] Jiang S., Granick S.. Langmuir[J], 2008, **24**(6): 2438—2445
- [10] Hong L., Jiang S., Granick S.. Langmuir[J], 2006, **22**(23): 9495—9499
- [11] Peng H. S., Chen D. Y., Jiang M.. Macromolecules[J], 2005, **38**(9): 3550—3553

# 嵌段共聚物在受限状态下的自组装结构

陈 鹏<sup>1,2</sup>, 梁好均<sup>2\*</sup>

(1. 安徽大学化学化工学院, 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 合肥 230039;  
2. 中国科学技术大学高分子科学与工程系合肥微尺度物质国家实验室, 合肥 230026)

**摘要** 嵌段共聚物体系在受限状态下的自组装过程, 受施限结构体的几何形状、界面性质影响, 表现出与本体状态下不同的相行为特征。人们可以利用这些受限特征, 制备结构新颖的纳米材料。研究嵌段共聚物体系在受限条件下的自组装过程, 还有助于人们深入探讨嵌段共聚物的相行为本质。在本体状态中人们难以观察到的、相近体系间的相行为差异, 在受限状态下可以清晰地展现出来。本文综述了使用计算机模拟方法研究线性嵌段共聚物在平行板间和纳米圆孔内的自组装结构。

**关键词** 嵌段共聚物; 受限状态; 自组装; 计算机模拟

嵌段共聚物是由化学性质不同的、两个或两个以上的链段, 通过化学键相连接而组成的高分子体系。不同链段之间由于性质不同而相互排斥, 导致体系发生了相分离。由于各嵌段之间由共价键相连, 体系的相分离只能发生在微观的链段尺度上。这种微观尺度的相分离形成的自组装结构尺寸在 10~100 nm 之间, 它们在纳米器件、药物缓释和光电材料领域有着广泛的应用前景<sup>[1~5]</sup>。然而到目前为止, 嵌段聚合物自组装形成的独特结构还没有能够被广泛用于制备各种纳米器件。一方面, 由于嵌段共聚物的相分离过程是自发的, 受各种因素影响, 体系往往会产生各种缺陷。这些存在缺陷的纳米结构, 其性能功用都大大降低。因此, 人们通过各种手段来调控聚合物自组装的过程, 比如使用退火方法、降低聚合物的分子量分布等, 以期望能够得到长程有序的纳米结构。另一方面, 人们希望能够制备出更加复杂和精密的微观结构, 以拓展聚合物材料的用途和性能。在这方面, 人们已经通过合成新型聚合物分子链, 发现了不同于简单分子链体系的多种新颖结构。但是由于合成工艺条件的限制, 合成新型分子链和降低聚合物的分子量分布在实验上都有比较大的难度。上述原因限制了嵌段共聚物自组装结构的应用。

人们在研究中发现, 聚合物自组装的过程受环境的影响很大, 通过调控聚合物自组装的场所的几何形状和化学性质, 不仅可以得到长程有序的纳米结构, 同时还能得到在本体中不能形成的新颖结构。这就是所谓的模板化自组装(Templated self-assembly).<sup>15</sup> 或在受限状态下的自组装<sup>[6~8]</sup>。目前发展比较成熟的平板刻蚀技术即是受限状态下自组装研究的成果之一。通过控制嵌段共聚物在受限状态下自组装, 人们向制备实用的高分子纳米材料迈进了一步。近年来, 研究工作者已经集中考察了嵌段共聚物在载体板上(或板间)的自组装结构, 即嵌段共聚物在薄膜中的自组装结构<sup>[4,6,9~15]</sup>。目前, 聚合物在二维(孔内)和三维(球壳内)内自组装的研究正方兴未艾。

随着计算机的广泛普及和计算能力的迅速提高, 越来越多的研究工作者开始将计算机模拟技术应用到各自的研究领域中。在高分子科学领域, 理论模拟方法在嵌段聚合物的相分离研究中显示出独特的优势和强大的能力。例如, 人们使用平均场和 Monte Carlo 方法分别构建出二嵌段和三嵌段共聚物在本体中自组装结构的相图<sup>[2,16~18]</sup>, 这在实验研究中是难以实现的。计算模拟方法不仅预测和验证了多种新奇的高分子自组装结构, 还从理论的高度总结了高分子自组装的相行为规律, 揭示出相转变的内在动力和机理。本文综述的研究内容是使用计算机模拟方法考察线性二嵌段和三嵌段共聚物受限在平

高等学校博士学科点专项科研基金课题(批准号: 20050358018), 安徽大学人才队伍建设经费和安徽省高校自然科学研究项目(批准号: KJ2008B001)资助。

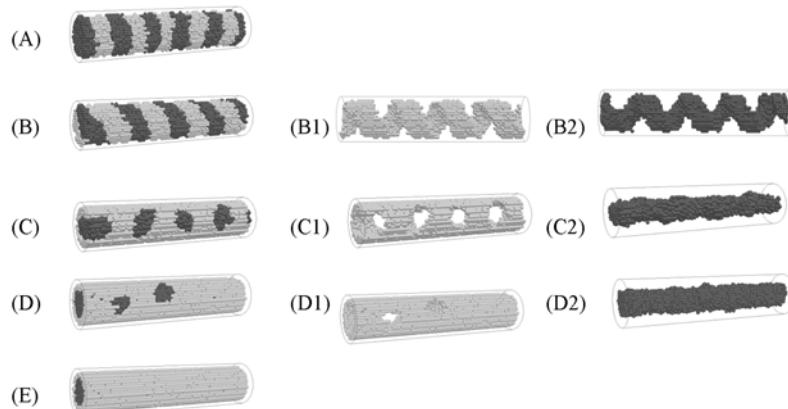
\* 通讯联系人。E-mail: hjiang@ustc.edu.cn

行板间和孔内的自组装相行为.

## 1 对称二嵌段共聚物在纳米孔内的自组装结构

分子链结构对称的二嵌段共聚物在本体状态下形成层状结构. 当对称的二嵌段共聚物受限在圆孔内时, 环境曲率将迫使体系在圆孔截面方向发生弯曲, 体系在本体状态下形成的层状结构因此发生改变. 我们研究组<sup>[19]</sup>和 Sevink 等<sup>[20]</sup>都研究了对称的二嵌段共聚物在圆孔内受限下的自组装现象. 研究结果表明在圆孔内壁为中性时, 对称二嵌段共聚物的稳定结构是垂直的多层碟状结构; 当圆孔内壁强烈地吸引一种组分同时排斥另一种组分时, 体系将形成一系列同心圆柱状结构.

进一步研究表明, 在不同的孔径条件下, 随着表面场强度的变化, 体系可以形成多种复杂结构<sup>[21]</sup>. 例如, 体系为  $A_{10}B_{10}$  的对称二嵌段共聚物, 在圆孔直径  $D = 16$  时, 二嵌段共聚物体系在不同表面场作用力( $\varepsilon_{SA}$ : 孔壁对 A 嵌段组分的作用力)条件下自组装得到的一系列结构. 它们分别是: 多层碟状(stacked disk)[图 1(A)], 螺旋状(helix)[图 1(B)], 穿孔柱状(catenoid cylinder)[图 1(C)], 有缺陷的柱状(defective monocylinder barrel)[图 1(D)]和柱状(monocylinder barrel)[图 1(E)]. 同前期的研究观察到的情况相似, 在弱表面场作用下(表面与嵌段之间作用力( $\varepsilon_{SA} = 0$  或者  $\varepsilon_{SA} = -0.05$ ), 体系形成垂直与孔壁的多层碟状结构, 在强表面场作用下( $\varepsilon_{SA} \leq -0.25$ ), 体系形成了平行于孔壁的同心柱状结构. 在中间强度的表面场作用下( $\varepsilon_{SA} = -0.05 \sim -0.2$ ), 体系可以形成螺旋状和穿孔柱状结构. 在某些表面场强度下, 螺旋状结构与碟状结构, 以及螺旋状和穿孔柱状结构等会兼并出现(如表 1 所示). 这说明在二维圆孔内受限状态下, 体系的相行为非常复杂.



**Fig. 1 Typical structures assembled from diblock copolymers confined within cylindrical nano-channels having diameter  $D = 16$  and experiencing a surface field  $\varepsilon_{SA}$**

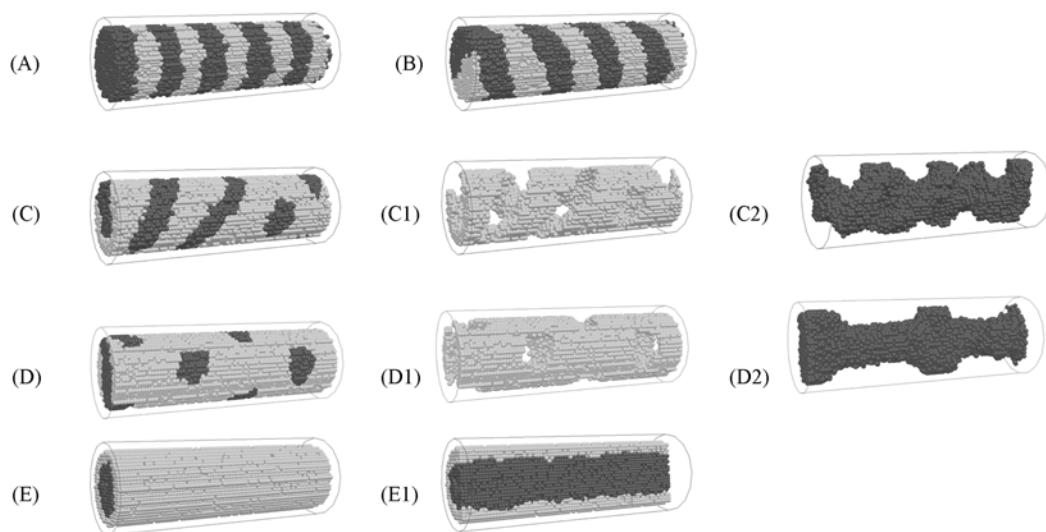
(A) Stacked-disk structure( $\varepsilon_{SA} = 0$ ); (B) single-helix structure( $\varepsilon_{SA} = -0.05$ ), (B1) only A blocks, (B2) only B blocks; (C) catenoid-cylinder structure( $\varepsilon_{SA} = -0.15$ ), (C1) only A blocks, (C2) only B blocks; (D) defective mono-cylinder barrel structure( $\varepsilon_{SA} = -0.2$ ), (D1) only A blocks, (D2) only B blocks; (E) mono-cylinder barrel structure( $\varepsilon_{SA} = -0.25$ ).

基于模拟得到的这些结构, 可以得出如下结论: (1)多层碟状结构和螺旋状结构可以在较弱的壁-嵌段吸引力实验条件下得到; (2)在强的壁-嵌段吸引力条件下, 螺旋状结构会被破坏; (3)在壁-嵌段吸引力足够强时, 体系会形成规则的柱状结构.

增大孔径到  $D = 22$  时, 同样可以观察到碟状结构、螺旋状结构、穿孔柱状结构以及同心柱状结构, 如图 2 所示. 由于孔径大小不同, 形成的同类结构会有相应的调整. 例如在  $D = 22$  时形成的穿孔柱状结构具有规则的六角对称现象[如图 2(D)所示], 在孔径较小时( $D = 16$ )则观察不到这种六角对称现象. 当孔径增大到足够的尺寸以后, 在表面对嵌段的吸引力足够强的条件下, 体系可以形成多层次的同心圆柱结构[如图 3(F)]. 孔径增大至  $D = 26$  时, 在  $\varepsilon_{SA} \leq -0.4$  以后体系形成了两层的同心圆柱结构(Two-layer concentric cylinder barrel)[图 3(F)]. 在适宜的表面吸引力条件下  $\varepsilon_{SA} = -0.2$ , 体系仍然可以形成如  $D = 16$  和 22 时观察到的单层柱状结构[图 3(C)]. 体系在  $-0.35 \leq \varepsilon_{SA} \leq -0.25$  区域内形成多层次环状结构(stacked circle)[图 3(E)].

**Table 1 Observed structures within nano-channel having different diameters ( $D$ ) and experiencing different surface fields ( $\varepsilon_{SA}$ ). The corresponding typical morphologies are shown in Figs. 1—3. Identical typical morphologies are assigned only the first time in each column.**

$-\varepsilon_{SA}$	$D$		
	16 (Fig. 1)	22 (Fig. 2)	26 (Fig. 3)
0.00	Stacked-disk (A) Single-helix (B)	Stacked-disk (A) Single-helix Gyroidal (C) Catenoid-cylinder (D)	Stacked-disk (A) Single-helix (B) Stacked-disk Single-helix Stacked-disk
0.05	Stacked-disk Single-helix (B)	Single-helix	Stacked-disk
0.10	Stacked-disk Single-helix Catenoid-cylinder (C)	Catenoid-cylinder (D)	Single-helix
0.15	Catenoid-cylinder	Mono-cylinder barrel (E)	Disordered
0.20	Defective mono-cylinder barrel (D)	Mono-cylinder barrel	Mono-cylinder barrel (C) Defective mono-cylinder barrel (D)
0.25	Mono-cylinder barrel (E)	Mono-cylinder barrel	Stacked-circle (E)
0.30	Mono-cylinder barrel	Mono-cylinder barrel	Stacked-circle
0.35	Mono-cylinder barrel	Mono-cylinder barrel	Stacked-circle
0.40	Mono-cylinder barrel	Mono-cylinder barrel	Two-layer concentric cylinder barrel (F) Two-layer concentric cylinder barrel



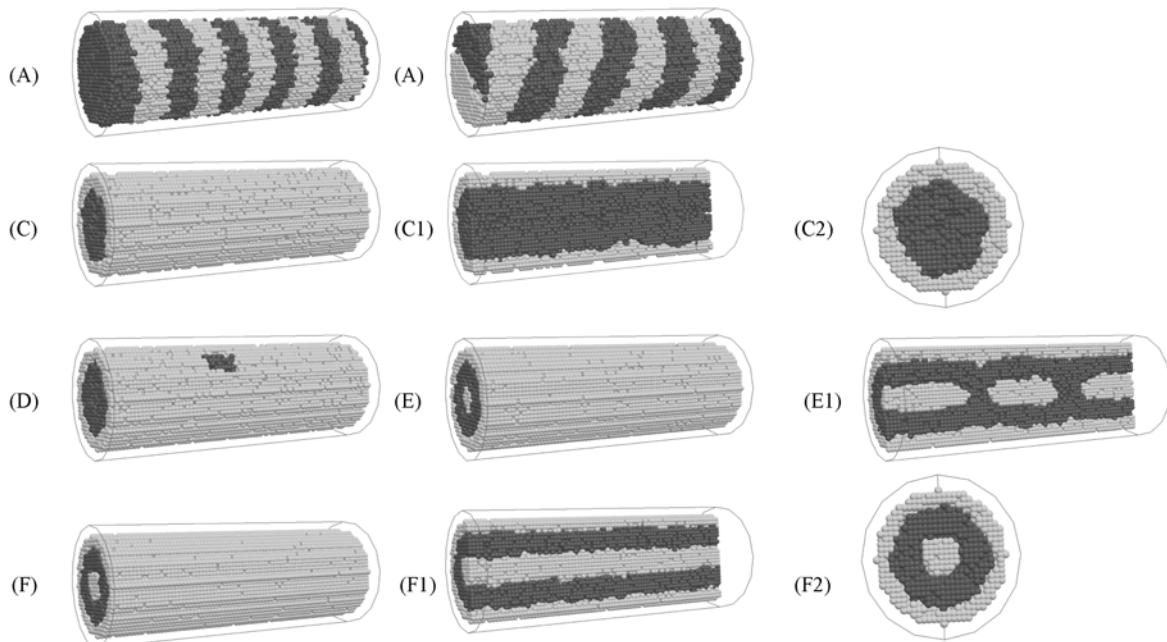
**Fig.2 Typical structures assembled from diblock copolymers confined within cylindrical nano-channels having diameter  $D=22$  and experiencing a surface field  $\varepsilon_{SA}$**

(A) Stacked-disk structure ( $\varepsilon_{SA}=0$ ) ; (B) single-helix structure ( $\varepsilon_{SA}=0$ ) ; (C) gyroidal structure ( $\varepsilon_{SA}=-0.05$ ) , (C1) only A blocks, (C2) only B blocks; (D) catenoid-cylinder structure ( $\varepsilon_{SA}=-0.1$ ) , (D1) only A blocks, (D2) only B blocks; (E) mono-cylinder barrel structure ( $\varepsilon_{SA}=-0.15$ ) , (E1) cut view along the  $z$  axis.

使用 Monte Carlo 模拟研究发现, 受限在圆孔内的对称二嵌段共聚物体系, 在不同的孔径和表面-嵌段吸引力条件下, 可以形成一系列独特、新颖的结构, 包括多层碟状、螺旋状、穿孔柱状等。其中在三种不同的孔径中, 都观察到了多层碟状与螺旋状结构。在施限纳米孔内壁对嵌段没有吸引力条件下, 这两种结构可能是兼并存在的。

## 2 本体柱状二嵌段共聚物在纳米孔内的自组装结构

在实验和理论模拟研究中, 人们已经观察到本体呈柱状结构的强相分离体系受限在圆孔中可以卷曲形成环状、螺旋状或多层螺旋结构<sup>[22~29]</sup>。强相分离区域内的共聚物体系链段间强烈地相互排斥, 破坏体系自发形成的柱状结构需要非常高的能量, 因此体系具有较强的保持柱状结构的能力。处于弱相分离区的聚合物体系, 在受限状态下易发生形变, 实验和理论研究都表明, 聚合物体系发生形变将会



**Fig. 3 Typical structures assembled from diblock copolymers confined within cylindrical nano-channels having diameter  $D = 26$  and experiencing a surface field  $\varepsilon_{SA}$**

(A) Stacked-disk structure ( $\varepsilon_{SA} = 0$ ) ; (B) single-helix structure ( $\varepsilon_{SA} = -0.1$ ) ; (C) mono-cylinder barrel structure ( $\varepsilon_{SA} = -0.2$ ) , (C1) cut view along the z axis, (C2) top view along the z axis; (D) defective mono-cylinder barrel structure( $\varepsilon_{SA} = -0.2$ ) ; (E) stacked-circle structure( $\varepsilon_{SA} = -0.3$ ), (E1) cut view along the z axis; (F) two-layer concentric cylinder barrel structure( $\varepsilon_{SA} = -0.4$ ) , (F1) cut view along the z axis,(F2) top view along the z axis.

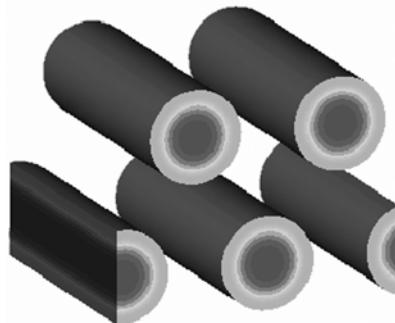
产生更加复杂的结构<sup>[15,30]</sup>.

使用自洽场理论计算在弱相分离区域的二嵌段共聚物体系:  $f_A = 0.36$ ,  $\chi_{AB}N = 14$  ( $f_A$  为 AB 二嵌段体系中 A 嵌段组分的体积比例;  $\chi_{AB}$  为 AB 两组分间的 Flory-Huggins 作用参数;  $N$  为分子链长度), 在本体状态下, 体系自组装形成六角排列的柱状结构, 如图 4 所示。将此体系限制在纳米孔洞中, 观察其自组装形成的结构, 可以发现弱相分离体系与强相分离体系的相行为存在明显的差异<sup>[31]</sup>。

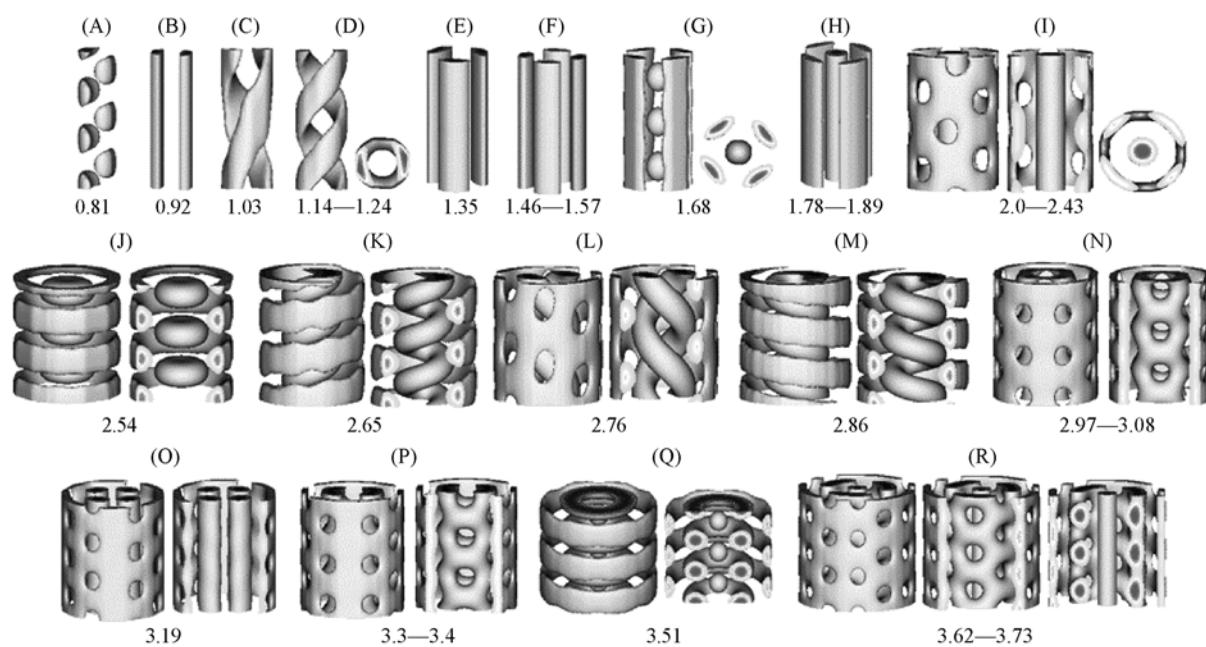
在纳米孔壁对短嵌段组分(A 嵌段)有吸引作用时, 随着孔径逐渐增大, 体系形成如图 5 所示的

一系列纳米结构。由于孔壁表面对 A 嵌段的吸引作用, A 嵌段组分在表面附近聚集, B 嵌段接着在 A 组分层内聚集。体系形成的结构与孔径关系密切, 按照 A 组分结构的层数, 可以将图 5 分解成三个部分: 单层结构区域( $D/L \leq 1.57$ ) ; 双层结构区域( $1.68 \leq D/L \leq 3.4$ ) 和三层结构区域( $D/L \geq 3.51$ )。

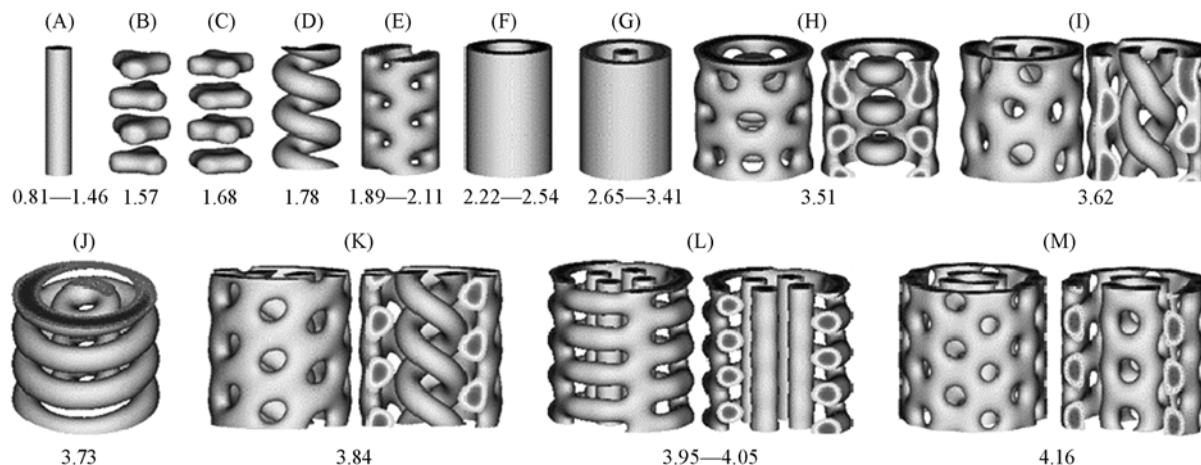
单层结构的变化趋势是, 体系从不连续的颗粒状结构演变成多根平行排列的柱状结构。在双层结构区域, 体系内层结构同单层结构有相近的演变趋势, 即从分散的颗粒状到多根平行的柱状结构, 此外体系形成的内层结构有碟状( $D/L = 2.54$ )、螺旋状( $D/L = 2.65$ )、双螺旋( $D/L = 2.76$ )和穿孔筒状( $D/L = 2.97 \sim 3.08$ )等; 体系的外层结构有: 平行柱状( $D/L = 1.68 \sim 1.89$ )、多层次环状( $D/L = 2.54$ )、螺旋状( $D/L = 2.65$ )和穿孔筒状( $D/L = 3.19$ )等。孔径增大至形成三层结构区域, 最内层结构同单层和双层结构区域一样, 从分散的颗粒状( $D/L = 3.51$ )演变成柱状结构( $D/L = 3.62 \sim 3.73$ ), 其次外层和最外层结构分别是环状和穿孔筒状。与强相分离体系在孔内受限状态下自组装相行为比较, 弱相分离体系形成的结构更加复杂、多样。



**Fig. 4 Self-assembled hexagonal-cylinder structures in the bulk**

**Fig. 5 Self-assembled structures under cylindrical confinement with A-attractive surface**

The structures are arranged as a function of  $D/L$  (that is, the ratio of pore diameter  $D$  vs. polymer bulk period  $L$ ) , and some top views(D, G, I) and cut views(I–R, that is  $D/L \geq 2.0$ ) are shown for clarity.

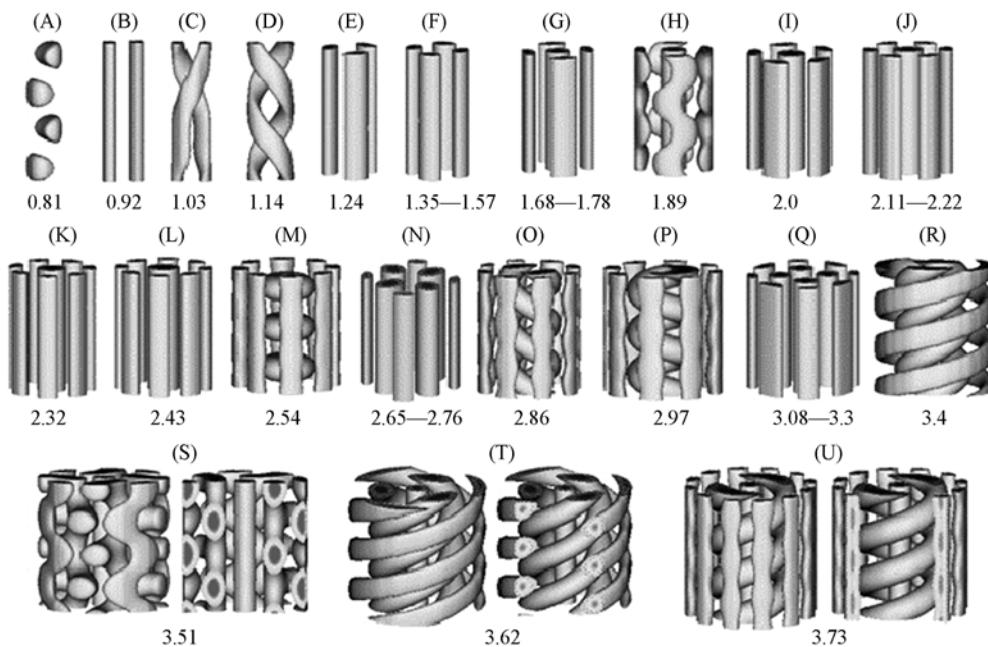
**Fig. 6 Self-assembled structures under cylindrical confinement with B-attractive surface**

The structures are arranged as a function of  $D/L$  (that is, the ratio of pore diameter  $D$  vs. polymer bulk period  $L$ ) , and some cut views(H, I, K, L, M) are shown for clarity.

在孔壁表面对长嵌段组分(B嵌段)有吸引作用时,同样可以观察到一系列复杂的结构,如图6所示。这些结构同样可以划分成单层结构区域( $D/L \leq 2.54$ )和双层结构区域( $2.65 \leq D/L \leq 4.16$ )。双层结构区域内,内层结构的变化趋势简单层结构区域结构的演变规律相似,大致可以分辨出体系从平行柱状到垂直碟状、螺旋状最后到穿孔筒状结构变化的趋势。

在孔壁表面为中性条件下,体系不受表面场的影响,自组装形成的结构完全是受限环境曲率和孔径大小作用的结果。在图7中,可以观察到体系形成的结构大部分是柱状。在特定的孔径条件下,柱状结构扭曲形成螺旋状,如 $D/L = 1.14, 2.86, 2.97, 3.4, 3.62$ 和 $3.73$ 。

比较强相分离体系和弱相分离体系受限在圆孔内的自组装结构可以推断,强相分离体系在孔内受限状态下的自组装相行为基本上可以看成是柱状结构在受限孔内的最优化折叠的过程,而弱相分离体系则展现出更加复杂多变的相行为,形成的结构往往偏离本体柱状结构,如穿孔筒状等。

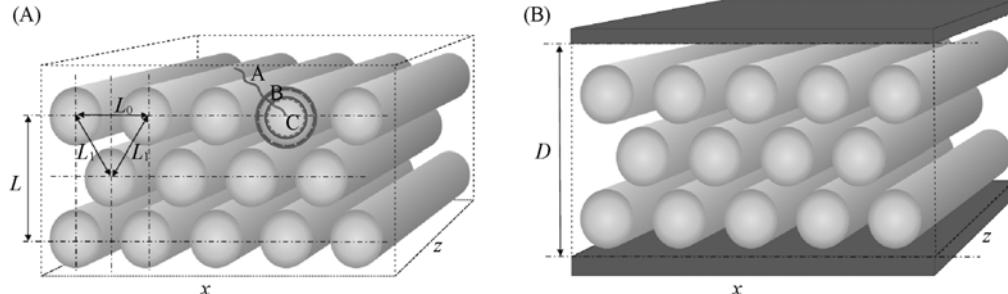
**Fig. 7 Self-assembled structures under cylindrical confinement with neutral surface**

The structures are arranged as a function of  $D/L$  (that is, the ratio of pore diameter  $D$  vs. polymer bulk period  $L$ ) , and some cut views(S, T, and U, that is  $D/L \geq 3.51$ ) are shown for clarity.

### 3 本体柱状三嵌段共聚物在平行板间的自组装结构

到目前为止,大部分研究工作都集中在二嵌段共聚物体系,只有较少的工作对三嵌段或多嵌段共聚物进行了研究。这是因为,仅仅在体系中增加一个嵌段,影响的分子参数空间就已经非常大。对于ABC三嵌段共聚物,与二嵌段共聚物相比,分子链嵌段组分间的相互作用参数从一个( $\chi_{AB}$ )增加到三个( $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{BC}$ 和 $\chi_{AC}$ ),相分离界面也随之从一个增加到三个,分子链本身的性质也要复杂得多。这些因素使得三嵌段共聚物自组装的研究比二嵌段共聚物要更加复杂<sup>[1,12~14,32]</sup>。可以设想,在受限状态下进行自组装的三嵌段共聚物,其相行为应该比二嵌段共聚物体系要复杂。迄今为止,只有较少的工作对三嵌段共聚物受限在薄膜内的自组装进行了研究。这些研究结构证实,通过控制薄膜的厚度、受限界面场的性质和作用力大小,可以调控三嵌段共聚物的自组装结构和伸展方向等性质<sup>[12~14,32]</sup>

图8所示为使用Monte Carlo方法模拟的三嵌段模型体系<sup>[33]</sup>,其分子链组成为 $A_{13}B_2C_3$ ,组分间相互作用力分别为: $\varepsilon_{AC}=1.0$ ,  $\varepsilon_{AB}=0.1$ ,  $\varepsilon_{BC}=1.0$ 。在本体状态下该体系形成六角排列的柱状结构[图8(A)]。当此三嵌段体系受限在间距为 $D$ 的两块平行板间时[图8(B)],通过改变板间距和板壁表面

**Fig. 8 Schematic illustrations of the self-assembled triblock terpolymer system**

(A) In the bulk. The core-shell structure is shown on the right cylinder with A, B and C representing three blocks in a chain.  $L_0$  is the cylinder period(the distance between the centers of the two nearest cylinders that are parallel to the box surface) in the bulk, and  $L_1$  is the cylinder period next to  $L_0$ .  $L$  is the pattern period of the hexagonally arranged cylinders in the bulk; (B) In the film.  $D$  is the distance between top and bottom surfaces that is the film thickness.

场的性质, 可以观察到一系列复杂的结构, 如表 2 所示。

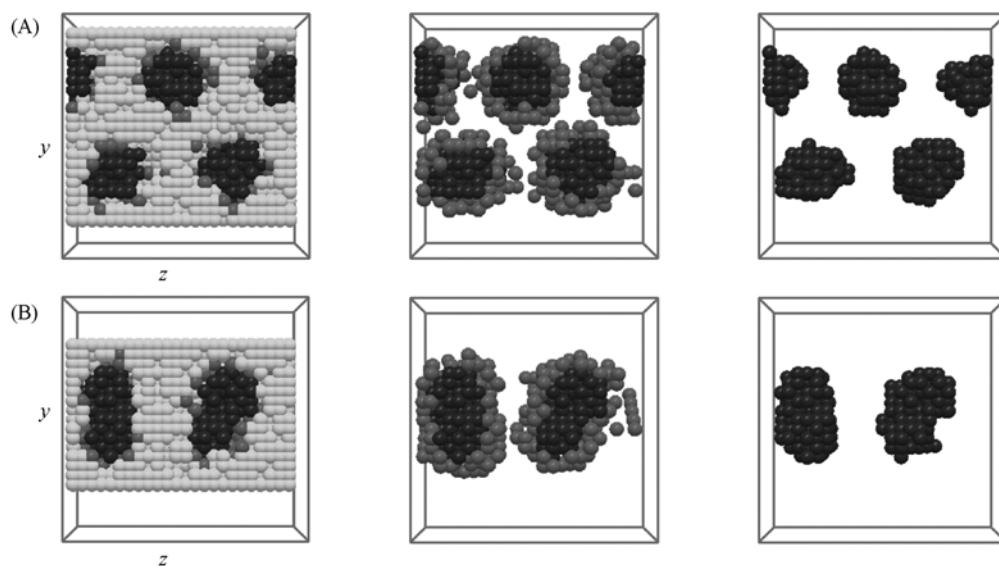
当施限平行板的表面呈中性时, 它们对任一嵌段都没有吸引力, 因此各嵌段组分在薄膜表面可以平等地竞争。如表 2 中 neural 栏所示, 在板间距较小时( $D/L \leq 1$ )体系形成的垂直于表面的柱状结构与平行柱状结构交替出现。板间距继续增大, 体系形成的全部是平行柱状结构。板壁对长嵌段组分(A 嵌段)有较弱的吸引力时( $\varepsilon_{SA} = -0.2$ ), 体系倾向于形成垂直的柱状结构。只有在  $D/L$  为整数倍时, 体系才形成平行柱状结构。板壁对长嵌段组分(A 嵌段)有强吸引力时( $\varepsilon_{SA} = -1$ ), 体系几乎完全形成平行柱状结构。

**Table 2 Self-assembled morphologies of ABC triblock terpolymer thin films<sup>\*</sup>**

$D/L$	Neutral	$\varepsilon_{SA} = -0.2$	$\varepsilon_{SA} = -1$	$\varepsilon_{SB} = -0.2$	$\varepsilon_{SB} = -1$	$\varepsilon_{SC} = -0.2$	$\varepsilon_{SC} = -1$
0.25	$C_{\perp}$	$C_{\perp}$	W	$C_{\perp}$	$C_{\perp}$	$C_{\perp}$	W-W
0.5	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\perp}$	$C_{\parallel}^1$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	W-W	W-W
0.75	$C_{\perp}$	$C_{\perp}$	$C_{\parallel}^1$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\perp}$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	W- $C_{\parallel}^1$ -W	$L_{\parallel} - L_{\parallel}$
1	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\parallel}^2$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	W- $C_{\parallel}^1$ -W	$L_{\parallel} - S - L_{\parallel}$
1.25	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\perp}$	$C_{\parallel}^2$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	W- $C_{\parallel}^2$ -W	$L_{\parallel} - C_{\parallel}^1 - L_{\parallel}$
1.5	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{2/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\perp}$	$C_{\parallel}^3$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{2/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{2/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	W- $C_{\parallel}^2$ -W	$L_{\parallel} - D - L_{\parallel}$
1.75	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{2/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\perp}$	$C_{\parallel}^3$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{2/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^{2/2} - C_{\parallel}^{1/2}$	W- $C_{\parallel}^2$ -W	$L_{\parallel} - C_{\parallel}^2 - L_{\parallel}$
2	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^3 - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^3$	$C_{\parallel}^4$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^3 - C_{\parallel}^{1/2}$	$C_{\parallel}^{1/2} - C_{\parallel}^3 - C_{\parallel}^{1/2}$	W- $C_{\parallel}^3$ -W	$L_{\parallel} - C_{\parallel}^2 - L_{\parallel}$

\* The parallel cylinder structure is signed as  $C_{\parallel}^n$  with  $n = 1/2$  or an integer, namely, half of a cylinder or the number of cylinders existing in the films along the  $y$  axis. The perpendicular cylinder structure is signed as  $C_{\perp}$ . A lamellar wetting layer of disordered structure is signed as W. S and  $L_{\parallel}$  represent the spherical and lamellar structures, respectively. We use D to depict the distorted cylinder structure.

受表面场和受限空间(板间距)的影响, 嵌段共聚物形成的柱状结构不仅伸展方向会有相应的调整, 同时, 柱状结构的形态也会发生变化。如图 9 所示, 在  $D/L=1$  时形成的柱状结构呈规则的圆柱状[图 9(A)], 在  $D/L=0.75$  时形成的柱状结构截面呈椭圆形[图 9(B)]。



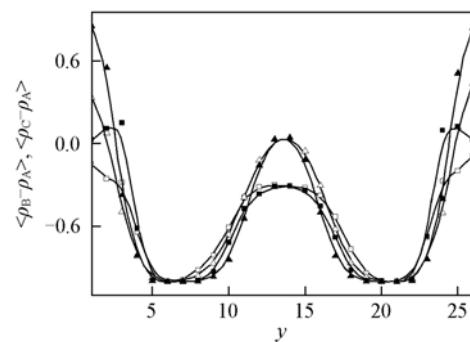
**Fig. 9 Two representative parallel cylindrical structures under the surfaces strongly prefer A-block( $\varepsilon_{SA} = -1.0$ )**

The box size in the  $x-z$  cross section is  $21 \times 24$ . From left to right, all blocks are shown firstly and then B- and C-blocks are shown, at last only C-blocks are shown. (A)  $D/L=1$ ; (B)  $D/L=0.75$ .

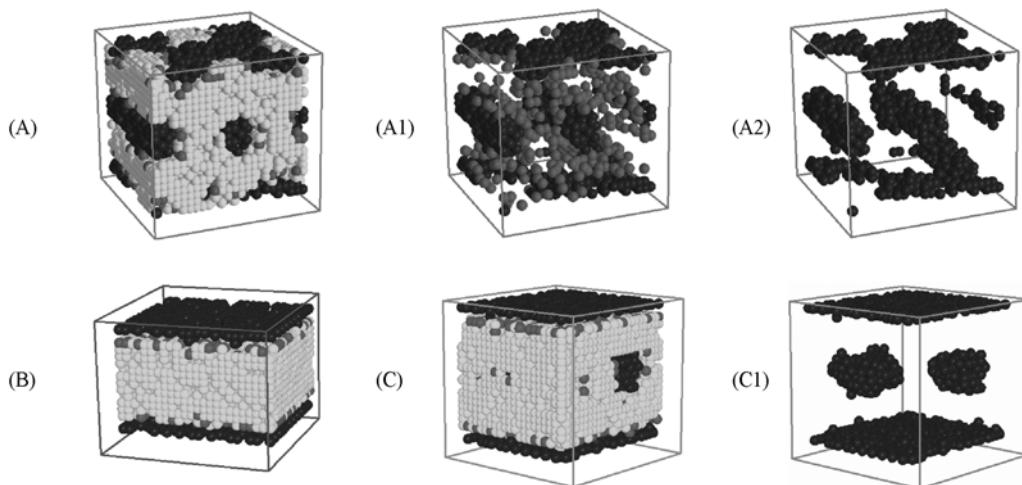
表面场对中间嵌段(B 嵌段)有吸引作用时, 其表面场强度的大小对体系形成自组装结构影响不大(如表 2  $\varepsilon_{SB} = -0.2$  与  $\varepsilon_{SB} = -1.0$  所示)。这是因为 B 嵌段作为分子链的中间部分, 直接与 A 嵌段和 C 嵌段几何相连, 在 B 嵌段被吸引到表面时, B 嵌段也一定同时牵引 A 嵌段和 C 嵌段向表面移动。由于 A 嵌段的体积比 C 嵌段要大许多, A 嵌段在运动过程中受到的体积排斥效应也比 C 嵌段要大许多。因此与 A 嵌段相比, 表面将对 C 嵌段显示出吸引作用。这样, 吸引 B 嵌段的薄膜表面, 表现出来的性质是, 对 B、C 嵌段都有吸引作用。板壁表面场的综合效应显示出与中性表面场相近的性质。

因为 C 嵌段是居于链端的一个短嵌段组分, 与在链段中间的 B 嵌段相比, 它可以更自由地运动。当 C 嵌段被表面吸引时, 它将其他组分从表面附近排斥开。尽管由于物理连接作用, C 嵌段也会在运动中拉动 B 嵌段, 然而体系分子链可以采取垂直于薄膜表面的状态使得 B 嵌段远离表面。如图 10 所示, 板壁表面吸引 C 嵌段时, C 组分密度的峰值出现在紧邻板壁的界面层上, B 组分的峰值出现在离开板壁三个单位的区域。板壁表面吸引 C 嵌段时, 受表面场强度和板间距的影响, 体系形成表面为无规润湿层或规则层状的一系列纳米结构, 其典型结构如图 11 所示。

与二嵌段共聚物体系相比, 三嵌段共聚物体系在多方面显示出独特的性质。由于中间嵌段的缓冲作用, 三嵌段共聚物能够更有效地保持核-壳型柱状结构, 当表面只对一种链段有吸引作用时, 三嵌



**Fig. 10** Relative density profiles with  $D/L = 1.25$  under the surfaces being preferred for C-block  
 $\square$  and  $\triangle$  represent  $\langle \rho_B - \rho_A \rangle$  and  $\langle \rho_C - \rho_A \rangle$  under the surface field  $\varepsilon_{SC} = -0.2$  respectively, that is  $W - C_{//}^1 - W$  in Table 5. 1; ■ and ▲ represent  $\langle \rho_B - \rho_A \rangle$  and  $\langle \rho_C - \rho_A \rangle$  under the surface field  $\varepsilon_{SC} = -1.0$  respectively, that is  $L_{//} - C_{//}^1 - L_{//}$  in Table 2



**Fig. 11** Representative morphologies between the surfaces being preferred for C-block

(A)  $W - C_{//}^1 - W$  ( $D/L = 1$ ,  $\varepsilon_{SC} = -0.2$ ), (A1) B- and C-blocks are shown; (A2) only C-blocks are shown; (B)  $L_{//} - L_{//}$  ( $D/L = 0.75$ ,  $\varepsilon_{SC} = -1.0$ ); (C)  $L_{//} - S - L_{//}$  ( $D/L = 1$ ,  $\varepsilon_{SC} = -1.0$ ), (C1) only the C block is shown.

段体系可以保持柱状结构不发生改变。

#### 4 本体柱状三嵌段共聚物在纳米孔内的自组装结构

上述薄膜内的研究表明, 三嵌段体系与二嵌段体系的自组装相行为有明显的区别。在二维孔内受限条件下, 柱状 ABC 三嵌段共聚物体系同样展现出独特的相行为。使用 Monte Carlo 模拟研究本体形成柱状结构的  $A_{13}B_3C_2$  体系(各组分间的相互作用参数设为 1.0,  $\varepsilon_{AC} = \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BC} = 1.0$ )受限在圆孔内的自组装行为可以观察到一系列复杂的结构<sup>[34]</sup>。如表 3 所示。

在孔壁呈中性的条件下(表 3, neutral), 体系形成的结构是平行孔壁的条带状结构和卷曲的条带状-螺旋状结构(如图 12 所示)。在部分可观察到的孔径范围内( $1.03 < D/L < 2.55$ ), 这两种结构交替出现。可以推断, 受孔径和物质量的相互作用影响, 体系在不断地调整形成的自组装结构从而实现体系的最稳定状态。从图 12 中可以分辨出, 在外层的螺旋状结构和条带状结构, 它们的横截面都是扁平的, 显示出分子链在表面受到挤压或拉伸的影响。

**Table 3 Self-assembled structures as a function of the ratio D/L for different pore wall surface preference**

D/L	Meutral	A-attractive	Pore wall surface preference			
			B-attractive	C-attractive	B/C-attractive	A/C-attractive
1.03	dH	C	W	sW	W	3B
1.17	3B	fC	W	sW	W	3B
1.31	3B	fC	W	sW	W	4B
1.45	dH	non-C	W(D)	sW(D)	W(D)	4B
1.59	4B	non-C	W(C)	sW(D)	W(C)	4B(D)
1.72	4B(C)	Catenoid	W(C)	sW(D)	W(C)	4B(C)
1.86	3H(C)	Catenoid	W(C)	sW(C)	W(C)	6B(C)
2.00	5B(C)	Catenoid	W(C)	sW(C)	W(C)	6B(C)
2.14	5B(C)	Catenoid	W(C)	sW(C)	W(C)	6B(C)
2.28	5H(fC)/6B(fC)	Catenoid	W(fC)	sW(C)	W(fC)	6B(fC)
2.41	6B(fC)	Catenoid	W(fC)	sW(fC)	W(fC)	6B(fC)
2.55	dH(dH)	Catenoid	W(H)	sW(fC)	W(H)	6B(fC)
2.69	dH(dH)	Catenoid(C)	W(H)	sW(dH)	W(H)	sW(dH)
2.83	dH(dH)	Catenoid(C)	W(H)	sW(dH)	W(T)	sW(dH)
2.97	H(H)	Catenoid(C)	W(H)	sW(H)	W(dH)	sW(dH)
3.10	dH(dH)	Catenoid(C)	W(T)	sW(H)	W(dH)	H(H)

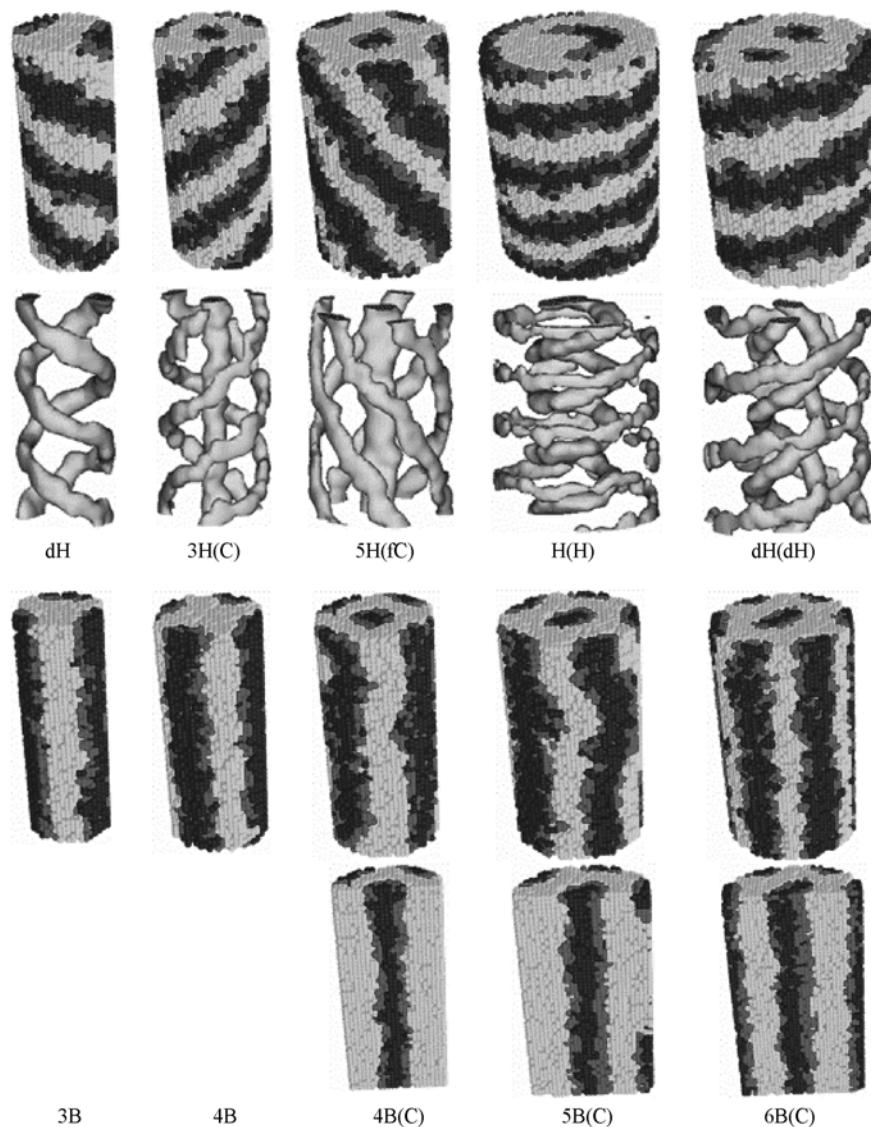
The signs mean that, "B": bar-shaped; H: helix; "dH": double-helix; "C": cylinder; "fC": flat cylinder; "non-C": disturbed cylinder; "Catenoid": cylindrical catenoid sheet; "W": irregular wetting layer; "D": droplets; "T": toroid; "sW": strip-like wetting layer. The number before "B" and "H" means the number of corresponding structure at the same layer.

在二嵌段体系研究中<sup>[26]</sup>, Yu 等总结出柱状体系结构转变的规律是在  $D/L$  为整数时, 体系受限程度比较低, 因此有利于形成平行于孔壁的结构; 在  $D/L$  为半个奇数时, 平行孔壁方向排列的结构受限程度比较严重, 因此体系形成垂直于孔壁排列的结构. 在三嵌段体系中, 没有观察到这样的相变规律, 自组装结构的变化几乎完全可以归结为体系物质量的增加所引起. 这种相行为差异源自三嵌段分子链中 B 嵌段的调节作用. 由于三嵌段体系的适应能力更强, 自组装结构的变化趋势要平缓许多.

使用判据  $\langle |\cos\theta| \rangle = (1/\pi) \int_0^\pi |\cos\theta| d\theta = 2\pi$ <sup>[34,35]</sup> 可以判断分子链平行( $\langle |\cos\theta| \rangle > 2/\pi$ )或垂直( $\langle |\cos\theta| \rangle < 2/\pi$ )于孔壁(孔轴心), 其中  $\theta$  是分子链伸展方向与孔轴心方向的夹角. 观察中性孔壁条件下自组装结构表面的分子链伸展方向(图 13), 可以发现, 所有条带状结构(B)的分子链都趋向于垂直于孔壁; 大部分螺旋状结构的分子链都趋向于平行于孔壁. 其中, 所有条带结构的分子链伸展方向与孔轴心的夹角  $\langle |\cos\theta| \rangle$  远远小于  $2/\pi$ , 这表明此时绝大部分分子链都是垂直于孔壁排列的.

在研究孔内受限的二嵌段体系中发现, 孔壁的表面场只对最外层的分子链有作用. 对于内层的分子链, 由于孔壁的表面场被最外层结构所屏蔽, 因此内层结构的演化趋势受孔壁表面场的影响较小. 然而, 对于三嵌段共聚物体系, 在孔壁吸引 A 嵌段状态下的相变过程与其他表面场状态下差别很大. 如图 14 所示, 在孔径较小时  $D/L \leq 1.59$ , 体系从内层柱状结构("C" at  $D/L = 1.03$ )开始, 转变成扁平柱状("fC",  $D/L = 1.17$  和  $1.31$ ), 然后进入非柱结构区域("non-C",  $D/L = 1.45$  和  $1.59$ ). 如图 14 所示, 非柱结构"non-C", 是部分 A 嵌段组分在内层 B、C 组分形成的柱状结构内部聚集成颗粒状, 从而破坏了内层的柱状结构. 当孔径增大至  $D/L \geq 1.72$ , 体系形成了穿孔筒状结构(Catenoid). 这种穿孔筒状结构是由 B、C 嵌段组成的环形层状结构(即筒状)被 A 嵌段组分穿透. 这种结构与在薄膜内形成的穿孔层状结构十分类似, 只是由于孔内受限, 层状结构卷曲成筒状. 穿孔筒状结构的穿孔密度随着孔径增大而增加, 以保持规则的六角排布造型. 当孔径足够大时, 内层又出现了柱状结构( $D/L = 2.69 \sim 3.1$ ). 这种穿孔筒状结构在以前的二嵌段体系中从来没有被观察到过, 并且在二嵌段体系也没有观察到任何一种稳定结构的分布区域如此宽.

当孔壁对 B 嵌段有吸引作用时, 孔壁将 B 嵌段吸附在表面的同时, 由于 B 嵌段的几何牵引作用, C 嵌段也被吸附到表面上. 因此, 最外层结构是 B、C 混杂的无规润湿层(图 15). 当孔壁对 C 嵌段组分有吸引力时, C 嵌段组分富集在表面形成条带状润湿层结构(图 16). 当孔壁对 B 和 C 嵌段组分都有吸引力时, 三嵌段体系表面的结构与吸引 B 嵌段组分时相近, 呈现无规润湿层结构(图 17). 体系外层

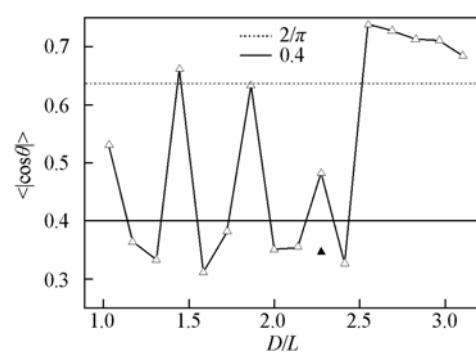
**Fig. 12** Typical self-assembled structures under neutral pore wall condition

The structures are corresponding to signs summarized in Table 3, and in some cases C-blocks isodensity surfaces of inner-layer structure or cross-sections of some structures are shown for clarity, which are the same with other figures.

结构同孔壁吸引 B 嵌段状态下的外层结构相似，只是表面的 C 嵌段组分更多一些。在孔壁同时吸引 A、C 两种嵌段组分时，体系的最外层结构与孔壁单独吸引 A 嵌段和 C 嵌段时都不相同(图 18)。尽管 C 嵌段由于孔壁的吸引作用被优先吸附到表面，A 嵌段同样受到孔壁的吸引作用，因而将 B 嵌段排除出表面，并驱使 C 嵌段聚集成较窄的条带状。

在上述四种表面场情况下(表面分别吸引 B、C、B/C 和 A/C)，体系内层结构演化具有相似的规律，即从不连续颗粒状开始，演变成柱状，扁平柱状，螺旋状或环状等。内层结构的这种演变趋势，与二嵌段体系很相像。

三嵌段共聚物体系的最外层结构受孔壁表面场

**Fig. 13** Ensemble-average surface chains orientation profiles as a function of  $D/L$  under neutral wall condition

Filled symbol ▲ represents that for degenerate “6B (fC)” structure at  $D/L = 2.28$ .

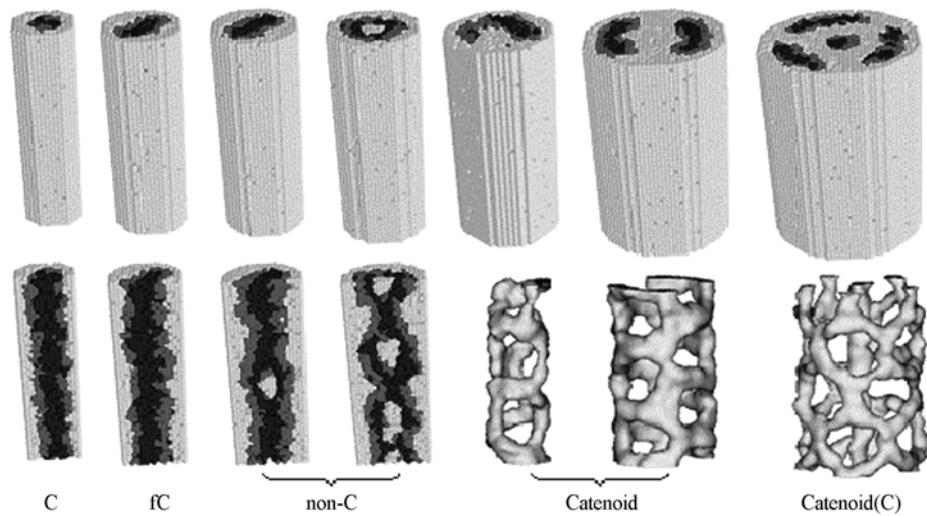


Fig. 14 Typical self-assembled structures under A-attractive wall condition

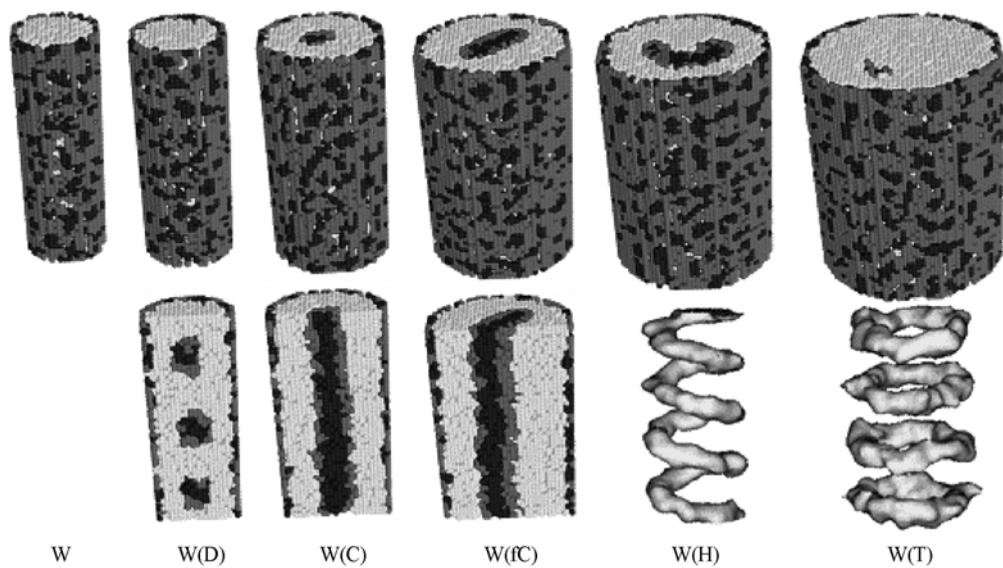


Fig. 15 Typical self-assembled structures under B-attractive wall condition

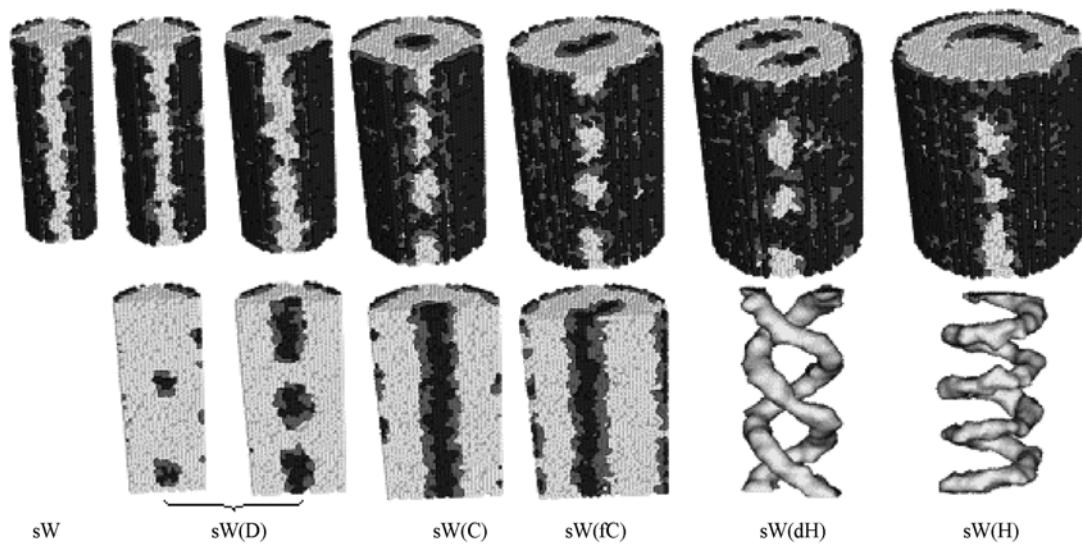


Fig. 16 Typical self-assembled structures under C-attractive wall condition

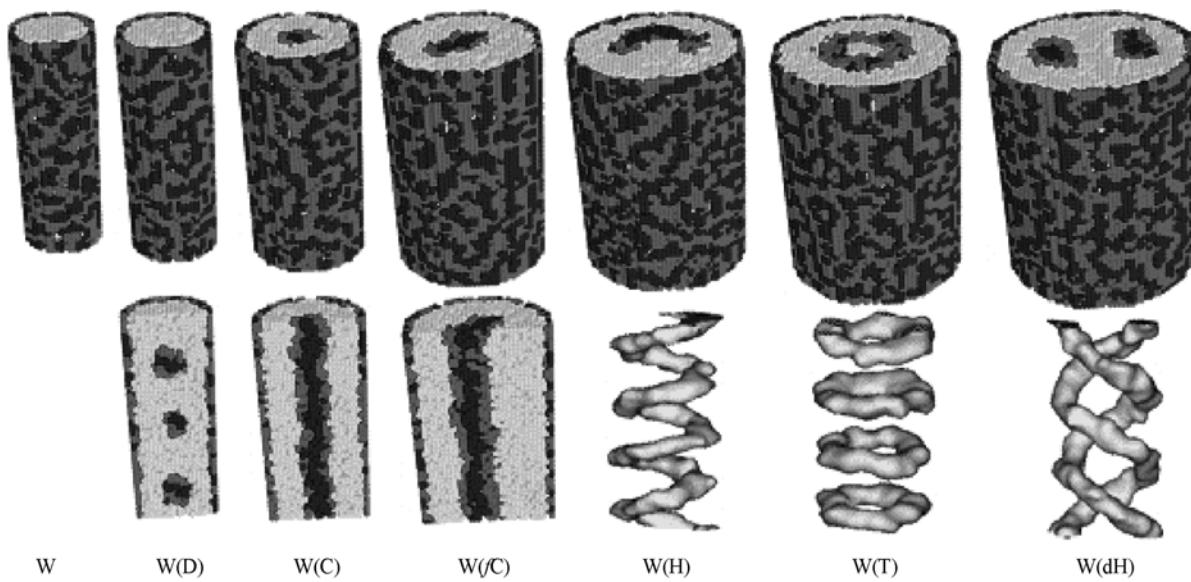


Fig. 17 Typical self-assembled structures under B/C-attractive wall condition

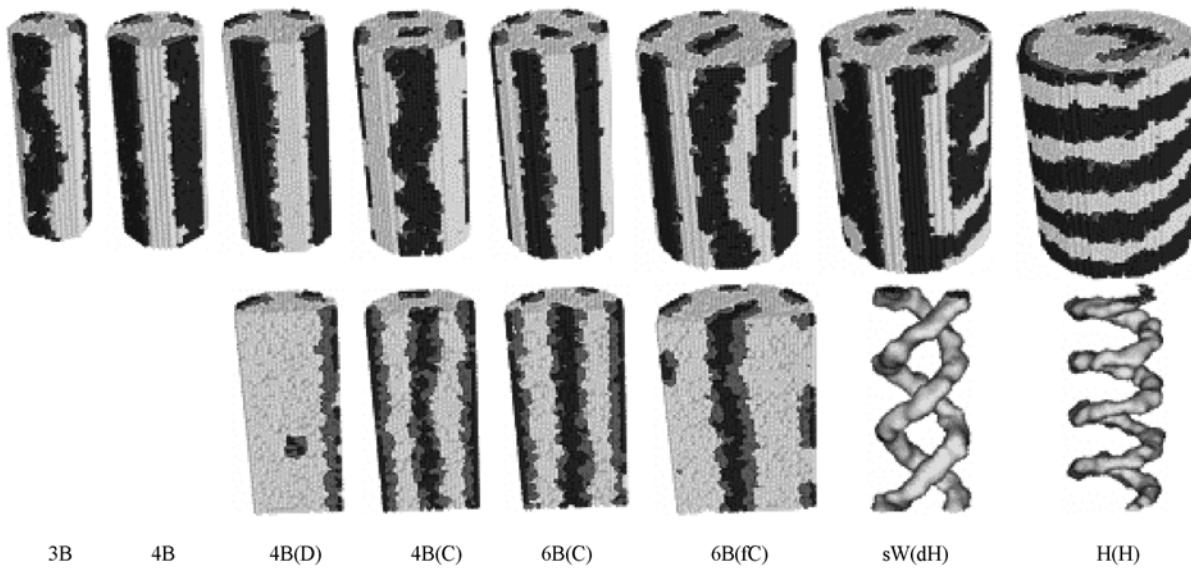


Fig. 18 Typical self-assembled structures under A/C-attractive wall condition

的影响很大。在孔壁呈中性时，条带状结构与螺旋状结构交替出现。在孔壁对短嵌段组分(B、C嵌段)有吸引作用时，最外层结构是无规的润湿层。在孔壁同时吸引A和C嵌段时，最外层结构可以是条带状，也可以是无规的条带状润湿层。内层结构演变的一般规律：从分散的颗粒状，到柱状，到扁平柱状，最后形成螺旋状或环状结构。

上述规律在孔壁吸引长链段组分的情况下不适用。在孔壁对长嵌段(A嵌段)有吸引作用时，体系表面完全被长嵌段组分占据。体系内部从柱状演变成穿孔筒状结构。值得注意的是，出现穿孔筒状的孔径范围很宽。我们认为这有利于在实验上制备得到长程有序的、大尺度纳米结构材料。

## 5 结 论

使用计算机模拟的方法研究嵌段共聚物在受限状态下自组装结构，可以系统地观察表面场性质，受限尺度(板间距和孔径大小)对体系的影响。这些影响因素在实验中是较难精确控制的。通过上述研究，可以得出如下结论：

(1) 使嵌段共聚物体系在受限状态下自组装, 可以得到与本体状态下不同的纳米结构, 调整受限状态的物理化学性质可以调控体系的相行为, 从而诱导体系形成特定的结构。

(2) 不同相分离强度和链结构的体系, 在相同的受限状态下表现出不同的相行为。在制备纳米结构材料的研究中, 人们要根据嵌段共聚物体系的特定性质, 选择相应的受限环境, 才能够实现有效的控制。

目前, 人们已经通过实验手段观察到了计算模拟中发现的部分有序结构, 同时还有部分实验结果有待于人们使用计算模拟的方法给予解释和说明。

## 参 考 文 献

- [1] Bates F. S., Fredrickson G. H. . Annu. Rev. Phys. Chem. [J], 1990, **41**: 525
- [2] Bates F. S., Fredrickson G. H. . Phys. Today[J], 1999, **52**: 32
- [3] Hamley I. W.. Nanotechnology[J], 2003, **14**: R39
- [4] Park M. , Harrison C. , Chaikin P. M. , et al. . Science[J], 1997, **276**: 1401
- [5] Pereira G. G.. Curr. Appl. Phys. [J], 2004, **4**: 255
- [6] Krausch G. , Magerle R.. Adv. Mater. [J], 2002, **14**: 1579
- [7] Cheng J. Y. , Ross C. A. , Thomas E. L. , et al. . J. Adv. Mater. [J], 2003, **15**: 1599
- [8] Cheng J. Y. , Ross C. A. , Smith H. I. , et al. . Adv. Mater. [J], 2006, **18**: 2505
- [9] Huinink H. P. , Brokken-Zijp J. C. M. , Van Dijk M. A. , et al. . J. Chem. Phys. [J], 2000, **112**: 2452
- [10] Huinink H. P. , van Dijk M. A. , Brokken-Zijp J. C. M. , et al. . Macromolecules[J], 2001, **34**: 5325
- [11] Kim S. O. , Solak H. H. , Stoykovich M. P. , et al. . Nature[J], 2003, **424**: 411
- [12] Ludwigs S. , Boker A. , Voronov A. , et al. . Nat. Mater. [J], 2003, **2**: 744
- [13] Ludwigs S. , Krausch G. , Magerle R. , et al. . Macromolecules[J], 2005, **38**: 1859
- [14] Ludwigs S. , Schmidt K. , Stafford C. M. , et al. . Macromolecules[J], 2005, **38**: 1850
- [15] Park I. , Park S. , Park H. W. , et al. . Macromolecules[J], 2006, **39**: 315
- [16] Matsen M. W. , Bates F. S.. Macromolecules[J], 1996, **29**: 1091
- [17] Matsen M. W. , Griffiths G. H. , Wickham R. A. , et al. . J. Chem. Phys. [J], 2006, **124**: 024904
- [18] Matsen M. W. , Schick M.. Phys. Rev. Lett. [J], 1994, **72**: 2660
- [19] He X. H. , Song M. , Liang H. J. , et al. . J. Chem. Phys. [J], 2001, **114**: 10510
- [20] Sevink G. J. A. , Zvelindovsky A. V. , Fraaije J. , et al. . J. Chem. Phys. [J], 2001, **115**: 8226
- [21] Chen P. , He X. H. , Liang H. J.. J. Chem. Phys. [J], 2006, **124**: 104906
- [22] Feng J. , Ruckenstein E.. Macromolecules[J], 2006, **39**: 4899
- [23] Feng J. , Ruckenstein E.. J. Chem. Phys. [J], 2006, **125**: 164911
- [24] Li W. , Wickham R. A.. Macromolecules[J], 2006, **39**: 8492
- [25] Li W. H. , Wickham R. A. , Garbary R. A.. Macromolecules[J], 2006, **39**: 806
- [26] Shin K. , Xiang H. Q. , Moon S. I. , et al. . Science[J], 2004, **306**: 76
- [27] Sun Y. M. , Steinhart M. , Zschech D. , et al.. Macromol. Rapid Commun. [J], 2005, **26**: 369
- [28] Wu Y. Y. , Cheng G. S. , Katsov K. , et al. . Nat. Mater. [J], 2004, **3**: 816
- [29] Yu B. , Sun P. C. , Chen T. C. , et al.. Phys. Rev. Lett. [J], 2006, **96**: 138306
- [30] Tsarkova L. , Knoll A. , Krausch G. , et al. . Macromolecules[J], 2006, **39**: 3608
- [31] Chen P. , Liang H. , Shi A. C.. Macromolecules[J], 2007, **40**: 7329
- [32] Feng J. , Ruckenstein E.. J. Chem. Phys. [J], 2007, **126**: 124902
- [33] Chen P. , Liang H.. J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**: 18212
- [34] Chen P. , Liang H.. J. Phys. Chem. B[J], 2008, **112**: 1918
- [35] Wang Q. , Nealey P. F. , De Pablo J. . J. Macromolecules[J], 2001, **34**: 3458

# 基于环糊精包络合作用的环境响应性超分子自组装体系

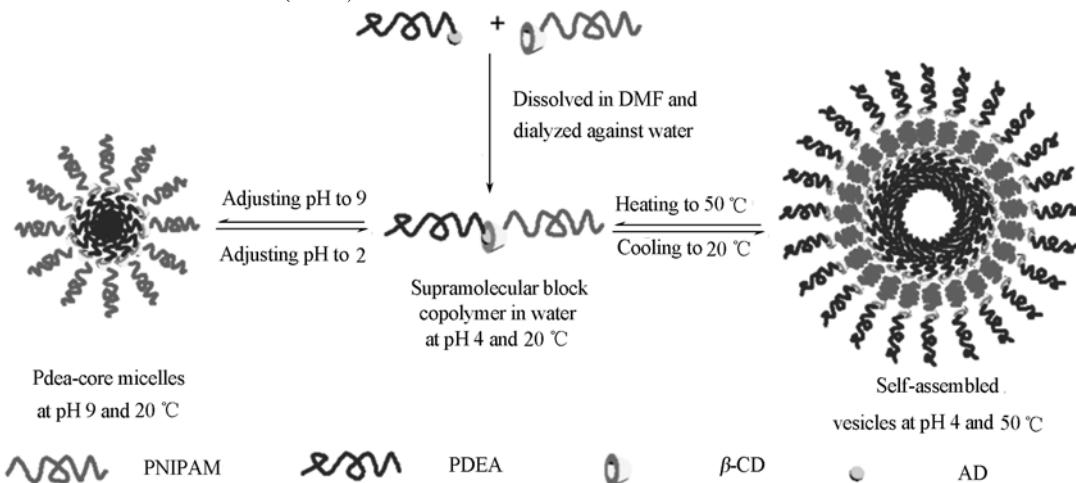
刘昊，诸致远，刘世勇\*

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

关键词 包络合；环糊精；环境响应性；超分子自组装

环糊精(Cyclodextrin, CD)是一类由D-吡喃葡萄糖单元通过 $\alpha$ -1,4-糖苷键相连的环状低聚多糖的统称, 常见的 $\alpha$ -、 $\beta$ -和 $\gamma$ -环糊精分别有6、7和8个葡萄糖单元。其内腔表面由C<sub>3</sub>和C<sub>5</sub>上的氢原子和糖苷键上的氧原子构成, 故内腔呈疏水环境, 外侧因羟基的聚集而呈亲水性。这一独特的两亲性结构使环糊精可以作为“主体”包结不同的疏水性“客体”化合物。在这些主-客体对中, 金刚烷(AD)因和 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)有非常强的包络作用而得到了广泛的关注。这种包络作用已被应用于构建超分子聚合物, 纳米自组装体等<sup>[1-3]</sup>。我们利用包络合力作为驱动力, 将活性/可控自由基聚合与最近广受关注的点击化学结合起来, 构建了一系列新型的结构明确的超分子自组装体系。

首先以2-溴丙酸炔丙酯为引发剂利用原子转移自由基聚合(ATRP)制备了端炔基的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(alkynyl-PNIPAM)前体, 随后在亚铜盐催化下, 与单叠氮取代的 $\beta$ -环糊精(mono-N<sub>3</sub>- $\beta$ -CD)进行点击化学反应(Click Chemistry), 在水中透析除去铜盐和过量的mono-N<sub>3</sub>- $\beta$ -CD后, 得到结构明确的 $\beta$ -CD单封端的PNIPAM( $\beta$ -CD-PNIPAM)。另外, 使用含有金刚烷的ATRP引发剂合成了端金刚烷的聚(甲基丙烯酸-2-二乙胺基乙酯)(AD-PDEA)。在 $\beta$ -环糊精和金刚烷的包络合作用驱动下,  $\beta$ -CD-PNIPAM与AD-PDEA可以组装成全亲水性超分子两嵌段共聚物。由于PNIPAM具有温度响应性而PDEA具有pH响应性, 这种超分子两嵌段共聚物在水溶液中可以表现出多重刺激响应性自组装行为: 在室温下能分子溶解于pH小于6的水中; 当调节pH值到大于8时, 会组装成以PDEA为核, PNIPAM为壳的胶束; 而在pH小于6时, 升高溶液温度至大于PNIPAM的LCST时, 则会组装成PNIPAM在内层而PDEA在外层的囊泡结构(图1)。

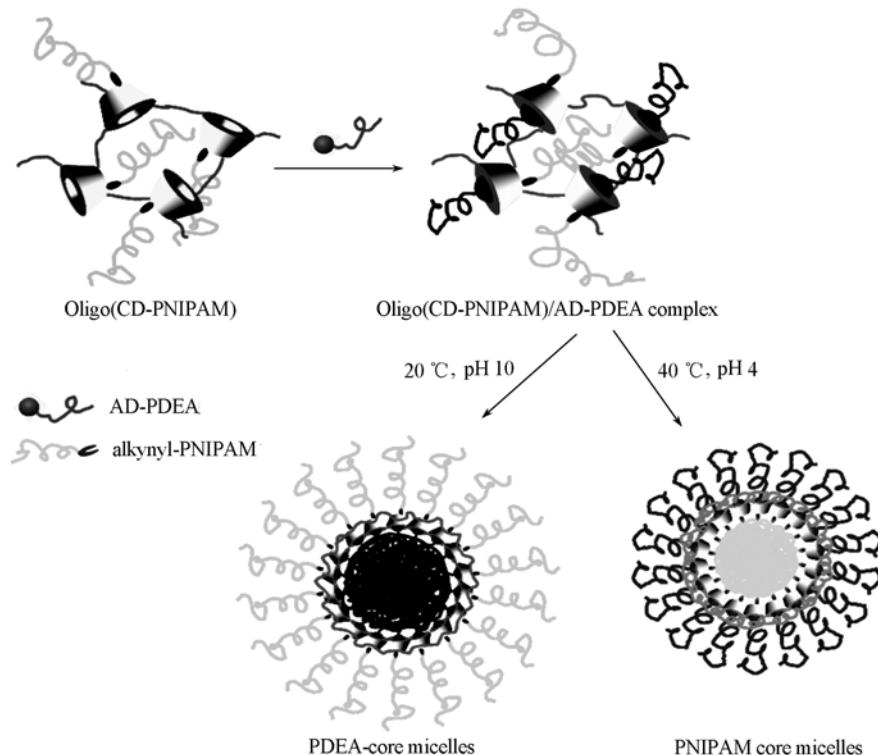


**Fig. 1 Schematic illustration of formation of pH- and thermo-sensitive supramolecular PNIPAM-*b*-PDEA diblock copolymer and its multi-responsive supramolecular assembly**

国家自然科学基金资助(批准号: 50425310, 20534020, 20674079)和中科院百人计划项目资助。

\* 通讯联系人。E-mail: sliu@ustc.edu.cn

进一步利用  $\beta$ -CD/AD 包络合作用构筑一种新型的超分子杂臂星型聚合物。在碱性环境下，mono- $N_3$ - $\beta$ -CD 和环氧氯丙烷反应得到低聚单叠氮取代  $\beta$ -环糊精，oligo(mono- $N_3$ - $\beta$ -CD)，粗产物分级提纯后与过量的 alkyne-PNIPAM 在亚铜盐催化下通过“Click”反应得到窄分散的 oligo( $\beta$ -CD-NIPAM) 星型聚合物。同样，利用 oligo( $\beta$ -CD-PNIPAM) 与 AD-PDEA 相互作用就可以构筑一种同时含有温度敏感的 PNIPAM 臂和 pH 敏感的 PDEA 臂的全亲水性超分子杂臂星型聚合物。在水溶液中，通过调节溶液温度和 pH 值，该星型聚合物也可以表现出多重胶束化行为（图 2）。我们利用变温透析、光散射、透射电子显微镜等手段详细表征了这些新型的超分子聚合物的多重刺激响应性自组装行为。



**Fig. 2 Schematic illustration of formation of pH- and thermo-sensitive supramolecular oligo( $\beta$ -CD-PNIPAM)/AD-PDEA miktoarm star polymer and its multi-responsive supramolecular assembly**

我们还利用点击化学，通过丙烯酸炔丙酯和 mono- $N_3$ - $\beta$ -CD，合成了单取代的环糊精单体，将其与 NIPAM 单体 ATRP 共聚可以制备侧基含有  $\beta$ -CD 基团的窄分布 PNIPAM。通过调节两种单体的投料比，得到了不同  $\beta$ -CD 含量的侧基官能化 PNIPAM。它们与 AD-PDEA 也可以通过包络合作用组装成不同接枝密度的超分子接枝共聚物，并在水溶液中表现多重刺激响应性自组装行为。

此外，Kitano 等<sup>[4]</sup>研究了 PNIPAM 链修饰的  $\beta$ -CD 与 8-苯胺基-1-萘磺酸铵(ANS)在不同温度下的荧光光谱行为，发现由于 PNIPAM 的引入，随温度升高  $\beta$ -CD 与 ANS 的包络结合常数明显下降。最近，Yamaguchi 等<sup>[5]</sup>进一步发现侧基含有  $\beta$ -CD 的 PNIPAM 在 ANS 存在下，疏水性的  $\beta$ -CD/ANS 复合物会影响 PNIPAM 的温度响应性，改变其 LCST。二者的相互作用形成了一种基于分子识别的自我调节系统，在外界温度改变的刺激下，伴随着这种侧基含有  $\beta$ -CD 的 PNIPAM 的收缩/溶胀，同时发生  $\beta$ -CD/ANS 的复合/解离。基于以上的认识，我们利用先进的停流光谱技术(stopped-flow)，进一步深入研究了该系统的动力学特征，并获得了一些初步结果。

利用包络合作用构筑超分子聚合物的方法势必为高分子的设计、合成及应用提供了一种新的方向。

## 参 考 文 献

- [1] Miyauchi M., Harada A. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 11418
- [2] Wang J., Jiang M. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**: 3703

- [3] 郭明雨, 江明. 化学进展[J], 2007, **19**: 557  
[4] Nozaki T., Maeda Y., Ito K., et al. Macromolecules[J], 1995, **28**: 522  
[5] Ohashi H., Hiraoka Y., Yamaguchi T.. Macromolecules[J], 2006, **39**: 2614

## Multi-responsive Supramolecular Polymers Driven by Cyclodextrin Inclusion Complexation

LIU Hao, ZHU Zhi-Yuan, LIU Shi-Yong \*

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** Well-defined  $\beta$ -cyclodextrin terminated poly( *N*-isopropylacrylamide) ( $\beta$ -CD- PNIPAM), linear PNIPAM with  $\beta$ -cyclodextrin pendant groups P( NIPAM-*co*-CDA), and PNIPAM-functionalized hyperbranched oligo(mono- $N_3$ -CD), oligo( $\beta$ -CD-PNIPAM), were synthesized via a combination of atom transfer radical polymerization (ATRP) and “click” chemistry. Adamantane-terminated poly[ 2-( diethylamino) ethyl methacrylate] (AD-PDEA) was synthesized from an adamantane-containing initiator via ATRP. The inclusion complexation between  $\beta$ -CD and AD moieties is employed as the driving force in constructing stimuli-responsive supramolecular polymers, consisting of PNIPAM as thermo-responsive building block and PDEA as pH-responsive building block. These supramolecular polymers show "schizophrenic" micellization behavior in aqueous solution. Moreover, the autonomous coordination behavior of P( NIPAM-*co*- CDA) in the presence of 8-anilino-1-naphthalenesulfonic acid ammonium salt (ANS) induced by molecular recognition was investigated using stopped-flow spectroscopy.

**Keywords** Inclusion complexation; Cyclodextrin; Stimuli-responsive; Supramolecular self-assembly

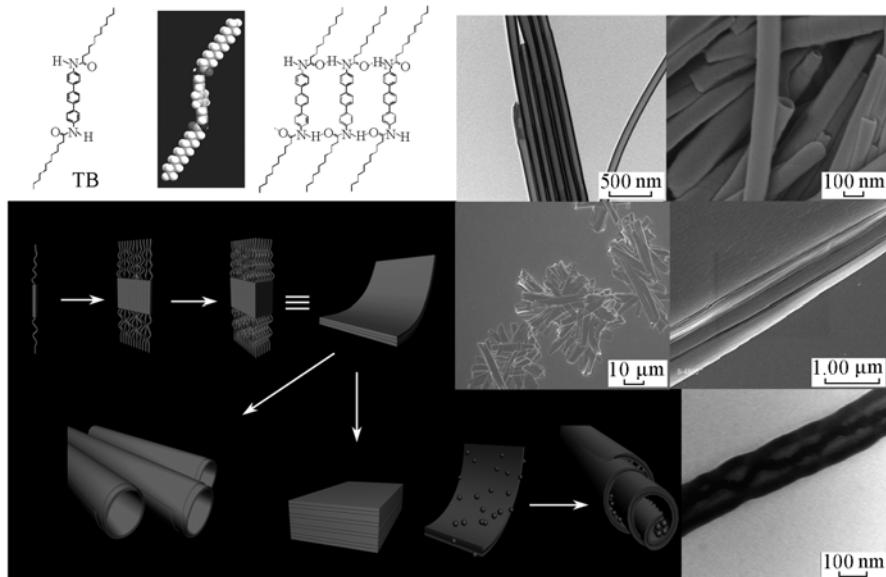
# Hierarchically Supramolecular Self-assembly of Nanotubes and Layered Sheets

CHEN Yu-lan, BO Zhi-shan \*

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Interest in tubular nanostructures has been continuously growing since the discovery of carbon nanotubes in 1991. Tubular nano-objects have displayed unique optical, electronic and magnetic properties and have found potential use in such applications as nanodevices, catalysis, biomimetics and energy storage etc. The preparation of novel high-quality nanotubes is still a challenging field of research. In contrast to inorganic and macromolecular tubules, which have been explored extensively over the last decade, low-molecular-weight organic compounds with their intrinsical merits of diversity, tailorability, and multifunctionality are good candidates for the construction of nanotubes. The supramolecular self-assembly process of mimicking nature to construct biologically active structures can generate ordered complex structures from simple building blocks. Thus, the self-assembly of nanotubes from well-defined, simple building blocks would be fascinating and practically useful. However, by comparison, progress on the self-assembly of organic nanotubes from nonamphiphiles to date lags behind their amphiphiles counterparts. Herein, we report the hierarchically supramolecular self-assembling of an organic nonamphiphilic molecule terphenylene-bisdodecanamide (TB) to form a new kind of rolled-up organic nanotube from its nanosheet precursor and highlight the use of these rolled-up nanostructures as a template to fabricate composite nanotubes containing C<sub>60</sub> inside.

The hierarchically supramolecular self-assembly of TB in THF forms either distinct multiwalled rolled-up open-ended organic nanotubes or layered sheets depending on the conditions used. At low concentration,



**Fig. 1 TOC of the rolled-up nanotubes, layered sheets and C<sub>60</sub>-filled nanotubes from the hierarchically supramolecular self-assembly of TB**

\* Corresponding author. E-mail: zsbo@iccas.ac.cn

exclusive nanotubes were formed with a high aspect ratio. While at high concentration, layered sheets with several tens of micrometers in length, several micrometers in width and several hundred nanometers in thickness were formed exclusively. And at medial concentration, both the nanotubes and nanosheets coexisted in the precipitate. The possible self-assembling mechanism (Fig. 1) was discussed on the basis of comparative experiments and extensive investigations performed with SEM, TEM, FTIR, SAXRD, WAXRD and PL spectra.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Shimizu T. , Masuda M. , Minamikawa H. . Chem. Rev. [ J ] , 2005 , **105**: 1401
- [ 2 ] Hill J. P. , Jin W. , Kosaka A. , *et al.* . Science[ J ] , 2004 , **304**: 1481
- [ 3 ] Yan D. , Zhou Y. , Hou J. . Science[ J ] , 2004 , **303**: 65.
- [ 4 ] Bong D. T. , ClarkT. D. , Granja J. R. , *et al.* . Angew. Chem. [ J ] , 2001 , **113**: 1016; Angew. Chem. Int. Ed. , 2001 , **40**: 988
- [ 5 ] Chen Y. , Zhu B. , Zhang F. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [ J ] , 2001

# 基于天然高分子的纳米药物控制释放体系的自组装制备及性能研究

喻翠云, 程已雪\*, 卓仁禧

(武汉大学化学与分子科学学院, 生物医用高分子材料教育部重点实验室, 武汉 430072)

**摘要** 通过自组装在水溶液中制备基于天然高分子如海藻酸盐的纳米药物控制释放体系。制备方法不涉及任何有机溶剂和表面活性剂, 条件温和, 简便易行, 可以很好地控制药物控制释放体系的尺寸, 产率高。通过控制制备条件还能够得到不同形状的药物控制释放体系, 如纳米粒子和囊泡。研究了载有抗肿瘤药物 5-氟尿嘧啶(5-FU)的海藻酸盐自组装药物控制释放体系的体外释药行为, 结果表明, 纳米粒子和囊泡载药体系均表现出较好的缓释效果。

**关键词** 自组装; 纳米粒子; 药物控制释放; 海藻酸盐

近年来以生物可降解高分子为载体材料的纳米药物释放体系已成为研究热点。纳米药物控制释放系统具有对疏水性药物进行增溶、可通过注射等多种方式给药、粒径在某一范围内时可以富集在某些人体组织从而实现药物的被动靶向释放等特点<sup>[1]</sup>。聚合物纳米粒子的制备过程通常要使用对人体有害的有机溶剂<sup>[1]</sup>。利用静电复合制备天然高分子的纳米载药粒子虽不涉及有机溶剂, 但多用于多肽和蛋白质类药物的包载, 对于小分子药物而言, 其载药量和包封率太低<sup>[2]</sup>。研究绿色无毒、粒径可控的纳米粒子的制备技术在药物控制释放领域十分重要。

本研究通过在水溶液中天然高分子的自组装形成纳米粒子, 包封药物, 得到纳米药物释放体系。制备方法绿色无毒, 完全不涉及有机溶剂和表面活性剂, 可有效控制粒子的尺寸, 快捷简便。

## 1 材料与方法

### 1.1 海藻酸盐药物控制释放体系的制备

将 0.1 g 海藻酸酸钠溶解 5 mL 去离子水中, 加入 0.02 mol/L 的氢氧化钙溶液 1 mL, 然后加入 0.03 mol/L 碳酸氢钠 3 mL, 体系中加入 5-FU, 水中透析 24 h 得到载药纳米粒子。

将 0.1 g 海藻酸酸钠溶解 5 mL 二次水中, 加入 0.02 mol/L 的氢氧化钙溶液 2 mL, 然后加入 0.03 mol/L 碳酸氢钠 2 mL, 体系中加入 5-FU, 水中透析 24 h 得到载药囊泡。

### 1.2 药物控制释放体系的表征及体外释药研究

海藻酸盐药物控制释放体系的形貌用环境扫描电镜(ESEM)(FEI Quanta 200), 扫描电镜(SEM)(Hitachi X650)和透射电镜(TEM)(JEOL 2010)观察。

将装有海藻酸盐药物控制释放体系的透析袋放在装有 150 mL 的 Tris 缓冲溶液(pH 7.4)中, 在 37 °C 下测试药物的释放。用 UV-Vis 分光光度计(Perkin Elmer Lambda Bio 40)在 267 nm 处测量溶液的吸光度, 计算药物的累积释放量。释放结果取 3 次平行样测定平均值。

## 2 结果与讨论

通过控制制备条件, 得到两种海藻酸盐药物控制释放体系(纳米粒子和囊泡), 其载药量、包封率如表 1 所示。纳米粒子在湿态中的尺寸在 100 nm 以上[图 1(A)], 干态尺寸在 30 nm 左右[图 1(B)和

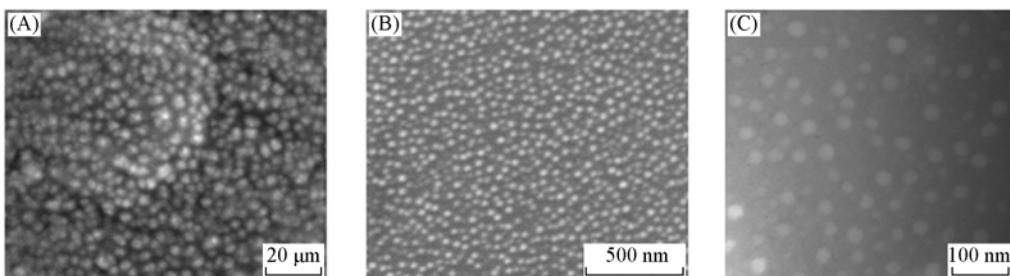
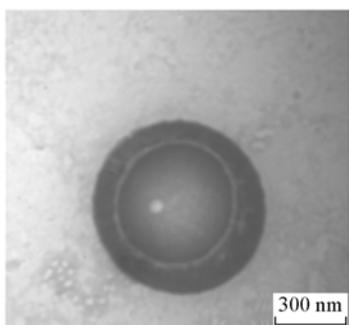
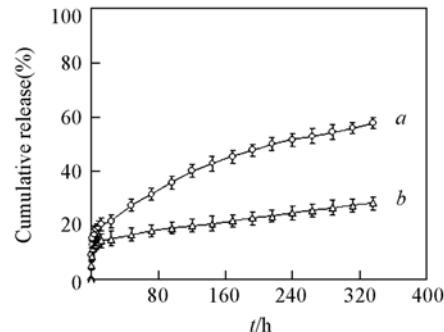
国家自然科学基金(批准号: 20774070)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: chengsixue@hotmail.com

(C)]. 透射电镜结果表明，在特定条件下，海藻酸盐还可以自组装成囊泡(图2). 纳米粒子和囊泡的体外药物控释曲线见图3. 纳米粒子和囊泡对5-FU均有较好的缓释效果. 与纳米粒子相比，囊泡的药物释放更缓慢.

**Table 1 Formulation variables and properties of alginate based drug delivery systems**

Sample	Drug loading content( wt% )	Encapsulation efficiency( % )
Nanoparticle	5.7	17.1
Vesicle	9.1	27.3

**Fig.1 ESEM(A), SEM(B) and TEM(C) images of nanoparticles****Fig.2 TEM image of vesicle****Fig.3 5-FU release profiles from nanoparticles(a) and vesicles(b)**

## 参 考 文 献

[ 1 ] Kataoka K. , Harada A. , Nagasaki Y.. Adv. Drug Deliv. Rev. [ J ] , 2001 , **47** : 113

[ 2 ] Sarmento B. , Ferreira D. , Veiga F. , et al.. Carbohydrate Polym. [ J ] , 2006 , **66** : 1

## Fabrication of Natural Polymer Based Nano-sized Drug Delivery Systems Through Self-assembly and Study on Their Drug Release Properties

YU Cui-Yun, CHENG Si-Xue\*, ZHUO Ren-Xi

(Key Laboratory of Biomedical Polymers of Ministry of Education, Department of Chemistry,  
Wuhan University, Wuhan 430072)

**Abstract** Nano-sized drug delivery systems based on alginate were fabricated through self-assembly of natural polymers such as alginate in an aqueous solution. The fabrication was carried out under very mild conditions without the usage of organic solvents and surfactants. Nano-sized drug delivery systems with well controlled size could be produced with a high yield. Besides, the morphology of the nano-sized drug delivery systems, *i.e.* nanoparticles and vesicles, could be controlled by adjusting the preparation conditions. 5-Fluorouracil (5-FU), an anti-cancer drug, was encapsulated in the nano-sized drug delivery systems and the in vitro drug release behaviors were further investigated. Both 5-FU loaded nanoparticles and vesicles showed retarded drug release behaviors.

**Keywords** Self-assembly; Nanoparticle; Drug controlled release; Alginate

# Self-assembly Structure Through Competitive Interactions of Miscible Diblock Copolymer/Homopolymer Blends

KUO Shiao-Wei<sup>1</sup>, CHANG Feng-Chih<sup>2\*</sup>

(1. Department of Materials and Optoelectronic Science, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung;  
 2. Institute of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsin Chu 30010)

**Abstract** We synthesize a series of PCL-b-PVPh copolymers by combination of ring-opening and living free radical polymerizations and then blending with PVP homopolymer. FTIR, XRD and DSC analyses provide positive evidences that the carbonyl group of PVP is significantly stronger hydrogen bond acceptor than the carbonyl group of PCL with the hydroxyl group of PVPh. Micro-phase separation of these miscible PCL-b-PVPh diblock copolymers would possible occurs through compete hydrogen bonding interaction with the increase of PVP content. <sup>13</sup>C CP/MAS solid-state NMR spectra provide additional evidence confirming that micro-phase separation are taking place for the blends system. The SAXS profiles reveal a sharp primary peak and highly long range order reflections  $q/q^*$  ratios of 1: 2: 3 for certain compositions, which indicate the lamellar structure in the blend system at relatively lower PVP content, which is consistent with TEM analysis. The final phase behavior and morphology would change with the increase of PVP content such as cylinder structure because of the compete interaction between PVP/PVPh and PCL/PVPh units.

**Keywords** Self-assembly; Specific interaction; Diblock copolymer and miscibility

## 1 Introduction

Blending diblock (A-b-B) copolymers with homopolymers has attracted great interest in polymer science during recent decades because of their unusual phase behavior<sup>[1~10]</sup>. Most studies have concentrated on an immiscible A-b-B diblock copolymer with a homopolymer A. Other systems have also been investigated involving blends of homopolymer C with immiscible A-b-B diblock copolymer, where C is immiscible with block A but interacts favorably with block B. In addition, other blend systems comprising an immiscible A-b-B diblock copolymer and a homopolymer C, where homopolymer C is miscible with both A and B. For example, Zhao *et al.*<sup>[10]</sup> investigated blends of poly(styrene-b-vinyl phenol)/poly(vinyl methyl ether) (PS-b-PVPh/PVME) where PVME is miscible with both PS and PVPh blocks to serve as a common solvent and results in a single phase when the PVME content is higher than 50 wt%. Clearly, all these A-b-B diblock copolymers are immiscible between A and B segments. As a result, our motivation is from that could we obtain the self-assembly nanostructure through miscible diblock copolymers where A, and B segments are miscible with blending with homopolymer C.

## 2 Experimental Section

### 2.1 Materials

A series of PCL-b-PVPh copolymers by combination of ring-opening and living free radical polymerizations as shown in Scheme 1. Benzyl peroxide(4.0 g, 12.4 mmol) and 160 mL distilled styrene were placed in dry flask 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) (5.68 g, 36.4 mmol) were added into the flask with a

\* Corresponding author. E-mail: changfz@mail.nctu.edu.tw

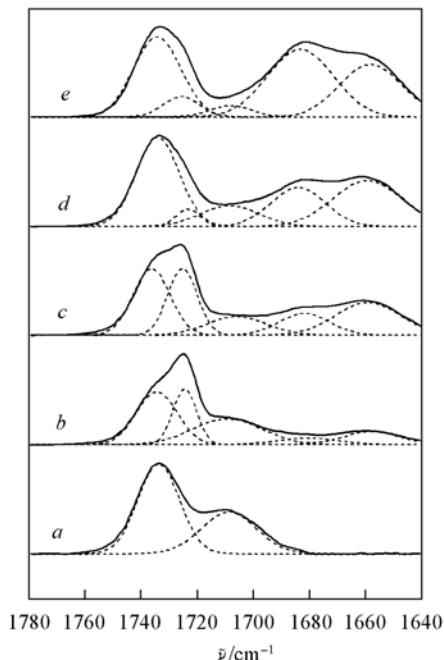
magnetic stirring bar at 80 °C under nitrogen. Tempo-OH (0.0728 g,  $2.5 \times 10^{-4}$  mol) in Toluene (5 mL), 0.2 mL of a toluene solution of triethylaluminum was added under an argon atmosphere. The prepolymer was added into a dry glass tube with the monomer (acetoxy styrene). Twice freeze-pump-thaw cycles were performed to remove residual solvent. The tube was sealed under vacuum and placed in an oil bath held at the desired temperature by a thermostat (120 °C). After the specified reaction time, the polymerization was stopped by cooling the tube in ice water. PCL-b-PVPh was prepared from the selective hydrolysis of the PCL-b-PAS. Removal of the acetyl protecting groups from the AS polymers was carried out in 1,4-dioxane by treating it with hydrazine hydrate at room temperature. The reaction was allowed to proceed at room temperature under nitrogen for approximately 10 h. The solution was concentrated by evaporation of the solvent and washed with deionized water several times, followed by drying in a vacuum oven at room temperature for several days.

## 2.2 Blend preparation

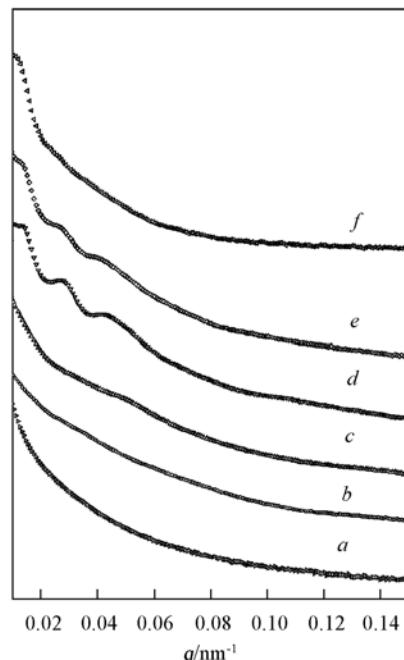
The solution blending of PVPh-b-PCL/PVP blends of various compositions was performed in a *N,N*-dimethylformamide solution containing a total of 5 wt % polymer. The polymer blend solution was stirred for 24 h, and then it was cast onto a Teflon dish. The solution was allowed to evaporate slowly at 100 °C for 1 day. The blend films were then dried at 130 °C for 2—3 weeks for the removal of the residual solvent.

## 2.3 Characterizations

Infrared spectroscopic measurements were recorded on a Nicolet Avatar 320 FTIR spectrophotometer, and 32 scans were collected with a spectral resolution of  $1\text{ cm}^{-1}$ . Real-time small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were performed at BL01B SWLS beamline at the National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC), Taiwan. The PCL-b-PVPh/PVP blends were cryo-micromilled at  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  for transmission electron microscopic (TEM) observations. A Reichert Ultracut microtome was equipped with a Reichert FCS cryochamber and a diamond knife. Staining was accomplished by exposing the samples to the vapor of a 4% aqueous RuO<sub>4</sub> solution for 30 min. The contrast between PCL and the two other polymers increased in these samples because PCL is selectively unstained.



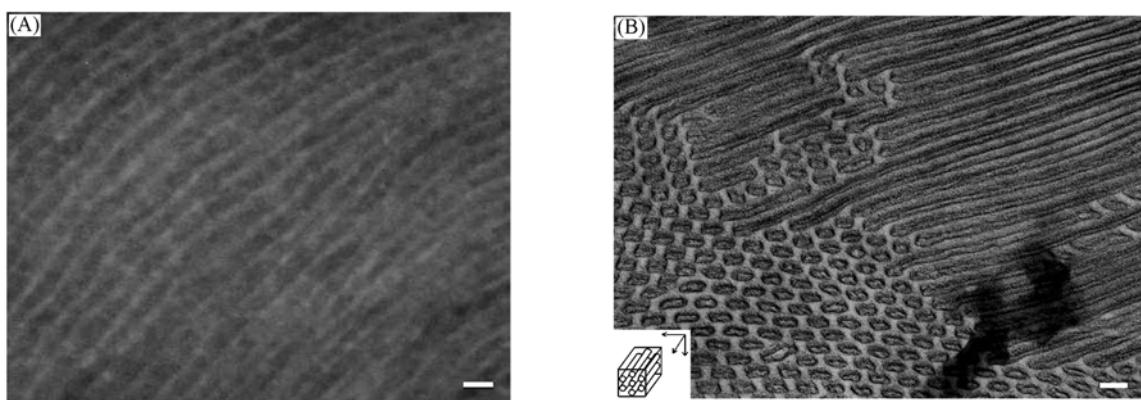
**Fig. 1 FTIR spectra of carbonyl stretching for PCL20k-b-PVPh10k/PVP11k blends**  
a. 100/0; b. 70/30; c. 50/50; d. 40/60;  
e. 30/70.



**Fig. 2 SAXS profiles for PCL20k-b-PVPh10k/PVP11k blends**  
a. 100/0; b. 90/10; c. 70/30; d. 50/50; e. 40/60;  
f. 30/70.

### 3 Results and Discussion

Fig. 1 presents FTIR spectra of carbonyl stretching region, ranging from 1630 to 1780  $\text{cm}^{-1}$ , of PCL-b-PVPh/PVP blends at room temperature. Two types of signals for carbonyl stretching appear for the PCL-b-PVPh/PVP blend: the amide carbonyl stretching band of the PVP at 1680  $\text{cm}^{-1}$  and the free and H-bonded carbonyl stretching band of PCL at 1730  $\text{cm}^{-1}$  and 1708  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. When the PVP content in the blend is increased, a new band appears at 1660  $\text{cm}^{-1}$ , reflecting the presence of intermolecular hydrogen bonding between the PVPh and PVP units. It also reveals that interaction between PVPh hydroxyl and PVP carbonyl becomes dominant in those blends, thus the PCL blocks are excluded from the PVPh/PVP amorphous phase. Therefore, it is reasonable to assign the bands at 1724  $\text{cm}^{-1}$  as the PCL crystalline conformation (as shown in Fig. 1 curve b). All curve fitting results indicate that the hydroxyl-carbonyl inter-association of PVPh/PCL significantly breaks down with increasing PVP content in these ternary blends. As a result, the PCL will be excluded from the miscible diblock copolymer to form own domain and crystallization occurs. As shown in Fig. 2 by SAXS analysis, it reveals a sharp primary peak and higher-order reflections at  $q/q^*$  ratios of 2 and 3 at PCL-b-PVPh/PVP = 50/50 blend system, indicating that PCL are arranged on lamellae-indicate that the melt morphology is faithfully preserved after crystallization, as expected. Couple SAXS peaks located at the positions of multiple  $Q_c = 0.01465 \text{ \AA}^{-1}$  indicates a lamellar phase with a long period of 42.8 nm extracted from the first peak position from  $2\pi/Q_c$  and the long period of 44.1 nm for PCL20k-b-PVPh10k/PVP10k = 40/60. As PVP increases, the higher-order peaks relevant to lamellar morphology become obscured. At 30/70 ratio, the higher-order lamellar peaks are replaced by a broad hump and the lamellar form factor peak is suppressed, implying a more complicated morphology which may consist of both crystalline lamellae and less perturbed or unperturbed microdomains. The addition of PVP may change the lamellar microdomain structure into a cylinder and finally into a sphere.



**Fig. 3** Transmission electron micrograph of the solution-cast film of (A) PCL-b-PVPh/PVP = 70/30 and (B) PCL-b-PVPh/PVP = 40/60 stained with  $\text{RuO}_4$

Their corresponding self-assembly morphology of PCL-b-PVPh/PVP blend in bulk state was studied by TEM. The film was stained with  $\text{RuO}_4$ , whereupon the PVPh chain was deeply stained, the PVP chain was only lightly stained, and the PCL chain was selectively unstained. Fig. 3 (A) indicates that two phases are present in the film of the blend. As expected of these blends, a lamellar microstructure was observed at room temperature for PCL20-b-PVPh10k/PVP11k = 70/30. The lamellar structure *i. e.*, the gray region, corresponds to a mixed phase of lightly stained PVP and deeply stained PVPh; the bright region, corresponds to a PCL phase that had been excluded from the mixed phase because of its significantly weaker ability to form hydrogen bonds with PVPh. Thus, the crystalline PCL was confined within the existing ordered phase due to the vitrification of the amorphous layer. These results are also in good agreement with SAXS results for higher or-

der reflections  $q/q^*$  ratios of 2 and 3 and the long period *ca.* 40—45 nm. Besides lamellar structure, we are also able to observe different morphology in real space as shown in Fig. 3(B) for PCL20-b-PVPh10k/PVP11k = 40/60, whereas micrographs taken on sections cut perpendicular to the flow direction of the sample reveal cylindrical domains after the melt annealing arrange in a highly ordered hexagonal lattice. It can be presumed that high-order diffraction peak is significantly smeared at  $\sqrt{7}$ , signaling that structure of a significant portion of PCL cylinders is preserved and the intercylinder distance  $L$  *ca.* 50 nm, which is close to the SAXS analysis.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Hashimoto T. , Tanaka H. , Hasegawa H. . Macromolecules[ J ] , 1990 , **23**: 4378
- [ 2 ] Tanaka T. , Hasegawa H. , Hashimoto T. . Macromolecules[ J ] , 1991 , **24**: 240
- [ 3 ] Bendejacq D. , Ponsinet V. , Joanicot M. . Macromolecules[ J ] , 2002 , **35**: 6645
- [ 4 ] Holoubek J. , Baldrian J. , Lednický F. , *et al.* . Macromol. Chem. Phys. [ J ] , 2006 , **207**: 1834
- [ 5 ] Tucker P. S. , Barlow J. W. , Paul D. R. . Macromolecules[ J ] , 1988 , **21**: 2794
- [ 6 ] Tucker P. S. , Paul D. R. . Macromolecules[ J ] , 1988 , **21**: 2801
- [ 7 ] Lowenhaupt B. , Steurer A. , Hellmann G. P. . Polymer[ J ] , 1991 , **32**: 1065
- [ 8 ] Lowenhaupt B. , Steurer A. , Hellmann G. P. , Gallot Y. . Macromolecules[ J ] , 1994 , **27**: 908
- [ 9 ] Han Y. K. , Pearce E. M. , Kwei T. K. . Macromolecules[ J ] , 2000 , **33**: 1321
- [ 10 ] Zhao J. Q. , Pearce E. M. , Kwei T. K. . Macromolecules[ J ] , 1997 , **30**: 7119

# 刚棒-线团嵌段共聚物层状微相分离结构中 相区尺寸的分子量依赖性

陈尔强\*, 刘宣伯, 赵永峰, 范星河, 周其凤

(北京大学化学学院高分子科学与工程系, 高分子化学与物理教育部重点实验室,  
北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

我们合成了一系列基于聚己内酯(PCL)和甲壳型液晶高分子聚乙烯基对苯二甲酸二(对甲氧基苯酚)酯(PMPCS)的二嵌段共聚物(PCL-b-PMPCS), 详细考察了PCL-b-PMPCS的微相分离结构及其与PMPCS液晶性的关系。实验表明, 在由溶液铸膜直接得到的样品中, PMPCS段处于无定形态, PCL-b-PMPCS的微相分离行为与普通线团-线团(coil-coil)嵌段共聚物类似。随温度升高至PMPCS的玻璃化转变温度以上(>100 °C), PMPCS段可以完全伸展成柱状链, 并排列成柱状液晶相。PMPCS的液晶相发育直接诱导了一种不可逆的微相分离结构的有序-有序转变(OOT)。在非常宽的嵌段组成范围内, 新生成的微相分离结构为层状相, PCL-b-PMPCS则具有刚棒-线团嵌段共聚物的特征, PMPCS柱轴平行于层状相的法线方向。用一维相关函数方法详细分析了小角X射线散射数据, 获得了不同分子量和组成的PCL-b-PMPCS层状微相分离结构中两个相区的尺寸。结果表明, 样品中PMPCS刚棒区的相区厚度与PMPCS的聚合度成关系为 $L_{\text{PMPCS}}(\text{nm}) = 0.2N_{\text{PMPCS}}$ 。该线性关系的斜率与用广角X射线衍射测得的PMPCS链重复单元在分子链轴上的投影长度相当, 意味着PCL-b-PMPCS形成了“单层Smectic A”, 而PMPCS链柱的长度可以通过聚合度予以线性调控。在“单层Smectic A”相中, PCL层的厚度与其聚合度的标度关系为 $L_{\text{PCL}} \sim N_{\text{PCL}}^{0.8-1}$ , PCL段强烈受迫伸展。在进一步考虑层界面上的栓定点密度( $\sigma$ , 定义为每一分子链在界面占有的面积的倒数)与PMPCS液晶度的关系后, 可得 $L_{\text{PCL}} \propto \sigma N_{\text{PCL}}$ 。

\* 通讯联系人. E-mail: eqchen@pku.edu.cn

# 吸附分离材料的吸附机制研究方法

袁直\*, 李纪红, 冯菁, 孙平川

(南开大学高分子化学研究所, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

**摘要** 通过吸附分离材料与目标分子之间可逆的弱相互作用可实现对目标分子的分离纯化。亲和吸附材料是最成功的通过各种弱相互作用的协同实现高选择性吸附分离的材料。由于吸附剂是交联结构, 因此在分子水平上研究其高选择性识别机制一直都是吸附分离材料研究领域的一个难点。本文尝试用核磁及计算机模拟等手段, 研究吸附剂对寡肽的吸附机理。研究结果表明, 除了非键相互作用影响吸附剂对多肽的吸附能力外, 寡肽的构象是造成吸附能力差异的重要因素。

**关键词** 吸附分离; 识别机理; 核磁共振光谱; 计算机模拟

近年来, 随着合成高分子在生物材料领域应用的日益广泛, 多肽与高分子聚合物的相互作用机理成为研究的热点。多肽尤其是寡肽与聚合物作用时, 多肽的一级序列对这种相互作用的影响备受关注<sup>[1,2]</sup>。据文献报道, 多肽与某些合成高分子发生相互作用后, 构象发生变化形成有序的二级结构<sup>[3]</sup>, 但尚未见关于多肽二级结构对其与聚合物相互作用影响的报道。VW-8 是从尿毒症患者血液中分离出来的一种寡肽, 其一级序列为 VVRGCTWW。为清除该物质, 我们合成了以二甲基胺修饰的聚丙烯酰胺吸附剂(DMAPAM)。前期研究表明, DMAPAM 与 VW-8 的主要作用位点位于 C 端的 Trp。为了考察多肽二级结构对吸附剂吸附能力的影响, 合成了寡肽 CW-4, 其一级序列为 CTWW, 它含有与 DMAPAM 作用的位点 Trp, 且 Trp 的位置及主要相邻氨基酸残基在两条肽中完全一样, 由此可以排除邻位效应的影响; 此外, 两条肽中所含疏水和亲水氨基酸的比例相同, 肽的亲疏水性质不会受到明显影响。

为了考察 DMAPAM 对两个寡肽的吸附情况, 我们进行了静态吸附实验。实验结果表明, 尽管两条肽的结构相似, 但吸附剂 DMAPAM 对 CW-4 的吸附能力极低。

核磁共振光谱技术中的化学位移微扰法是测定分子间相互作用位点的有力手段, 但该方法仅适用于液相体系。因此, 我们合成了线型 DMAPAM(水溶性), 采集了 CW-4 与 DMAPAM 作用前后的 TOCSY 谱图。结果表明, 除了碳端的 Trp 残基中  $\alpha$ -N 上的质子向高场移动了  $\delta$  -0.02 外, 其它氨基酸残基的化学位移都没有受到聚合物的影响, 表明 DMAPAM 与 CW-4 的相互作用位点也在碳端 Trp。

吸附结果还表明, 体系 pH 值对 DMAPAM 吸附 VW-8 具有显著影响, 由此看来, 对多肽吸附能力的差异有可能是电荷性质的差异造成的。利用  $\zeta$  电势滴定法, 测定了 DMAPAM 在不同 pH 下的带电情况, 结果如图 1 所示。由滴定曲线得到 DMAPAM 的等电点是 8.33。同时, 利用 DNAMAN 软件计算了 VW-8 和 CW-4 的等电点, 分别为 8.66 和 5.22。

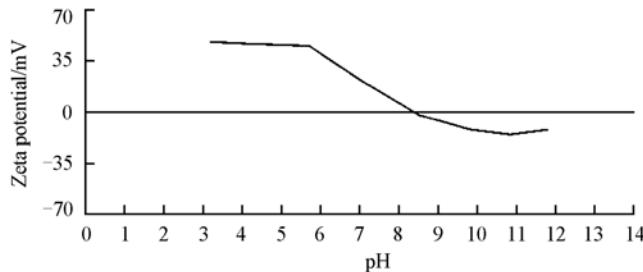


图 1 DMAPAM  $\zeta$  电势 pH 滴定曲线

国家自然科学基金(批准号: 50573034 和 20634030)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: zhiy@nankai.edu.cn

由等电点的测定结果可知, 当溶液的 pH 值为 5.4 时, DMAPAM 带正电, 而 VW-8 带正电, CW-4 应该带负电。根据“同性相斥, 异性相吸”的原理, DMAPAM 对 CW-4 吸附能力应强于 VW-8, 但吸附实验结果正好与之相悖。这一结果表明, DMAPAM 与 VW-8 相互作用的主要驱动力不只有静电力。Tribet 曾经报道<sup>[4]</sup>, 由于疏水作用, 疏水改性的聚阴离子可以与带负电的牛血清蛋白 BSA 形成复合物。因此, 我们认为在 DMAPAM 与 VW-8 间还存在静电作用之外的弱相互作用力, 从而弥补静电斥力的影响。

核磁及圆二色结果均证明寡肽 VW-8 存在  $\alpha$  螺旋结构<sup>[5]</sup>。为了考察多肽二级构象对吸附能力的影响, 分别用 Sybyl6.91 建立了  $\alpha$  融合 VW-8, 无规 VW-8 和无规 CW-4 的分子模型, 用 Autodock3.0 软件对吸附剂模型和多肽模型进行分子对接<sup>[6]</sup>。对接构象能量最低, 无规的 CW-4 和 VW-8 与 DMAPAM 的结合能明显低于  $\alpha$  融合的 VW-8。对接的最低能量构象直观地给出了造成这一结果的原因(图 2)。由图 2(A)可见, 具有  $\alpha$  融合的 VW-8 C 端两个 Trp 残基可以形成一个疏水的钳式结构, 有利于 DMAPAM 的两个甲基插入, 形成疏水、氢键和静电的多重协同作用。相对而言, 不具有  $\alpha$  融合的寡肽则没有这样的钳式结构[图 2(B)和(C)]。虽然四肽与 DMAPAM 间能形成氢键, 但暴露在水体系中, 氢键被大大削弱, 因此不存在弱相互作用的加合效果, 作用力明显减弱。

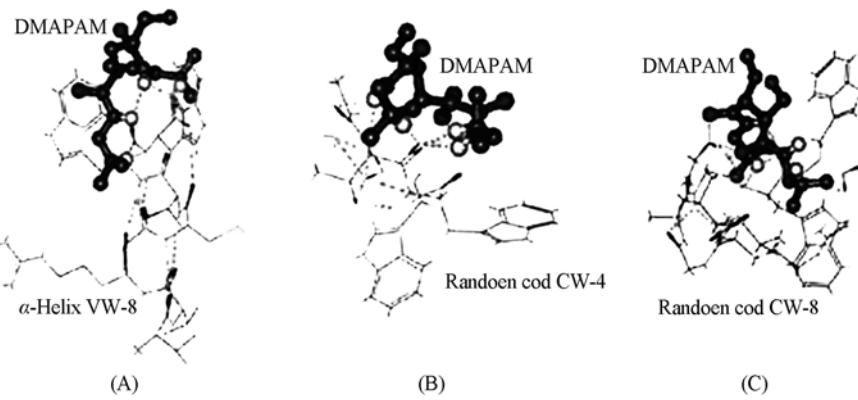


图 2 不同构象多肽与 DMAPAM 分子对接最低能量构象模型

核磁共振结果表明, 在 DMAPAM 与 CW-4 间可能存在静电引力, 但在静态吸附实验中 DMAPAM 对 CW-4 几乎没有吸附, 这可能是由于 DMAPAM 和 CW-4 间只存在单点的静电相互作用, 吸附速率和解吸速率基本相等, 并且是一个快速过程, 所以表现上没有明显的吸附。

综上所述, 由于 VW-8 的  $\alpha$  融合结构存在一个疏水的钳式区域, 提供了形成多种弱相互作用的“微环境”, 这是造成 DMAPAM 对 VW-8 和 CW-4 吸附能力差别的关键因素。这一结论直接揭示了寡肽的二级结构在多肽与聚合物的相互作用中的重要作用, 对了解生物材料与多肽间的作用机制具有重要意义。

## 参 考 文 献

- [1] Jódar-Reyes A. B. , Ortega-Vinuesa J. L. , Martín-Rodríguez A. . Adsorption of different amphiphilic molecules onto polystyrene lattices. Journal of Colloid and Interface Science[J], 2005, **282**: 439—447
- [2] Cárdenas M. , Schillén K. , Pebalk D. , et al. . Interaction between DNA and charged colloids could be hydrophobically driven. Biomacromolecules[J], 2005, **6**: 832—837
- [3] Verma A. , Nakade H. , Simard J. M. , et al. . Recognition and stabilization of peptide  $\alpha$ -helices using templatable nanoparticle receptors. J. AM. CHEM. SOC[J], 2004, **126**: 10806—10807
- [4] Tribet C. , Porcar I. , Bonnefont P. A. , et al. . Association between hydrophobically modified polyanions and negatively charged bovine serum albumin. J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**: 1327—1333
- [5] Li G. H. , Li J. H. , Yang M. , et al. . Determination and forecast of secondary structure of uremic toxic polypeptide. Chem. J. Chinese Universities[J], 2005, **26**: 1855—1857
- [6] Wang B. L. , Wang J. G. , Ma Y. , et al. . Molecular Docking and 3D-QSAR Research of Amidines of KARI Inhibitor. ACTA CHIMICA SINICA[J], 2006, **64**: 1373—1378

# 嵌段聚合物胶束的亚稳态结构及其调控

姜伟\*, 朱锦涛, 于海州, 杜红波

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

**关键词** 嵌段聚合物; 自组装; 胶束; 亚稳态

两亲性嵌段聚合物在选择性溶剂中通过自组装可以形成结构有序的嵌段聚合物胶束。通常这些胶束是热力学的亚稳态, 而热力学上许多亚稳态的存在决定了嵌段聚合物胶束的形态结构依赖于体系的初始条件、动力学过程以及外场的作用等。我们针对两亲性嵌段聚合物将实验和计算机模拟相结合研究了选择性溶剂中嵌段聚合物胶束的亚稳态结构与初始条件、动力学过程及外场作用等的关系。研究结果为两亲性嵌段聚合物胶束形态结构的调控提供了科学依据。

---

\* 通讯联系人. E-mail: wjiang@ciac.jl.cn

# 有机-无机杂化超分子复合物的溶液自组装

吴立新\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 基于分子间相互作用的超分子组装方法为实现材料的分子尺度复合和多功能化提供了有效途径。虽然组分类似的复合材料如有机/有机, 无机/无机, 高分子/高分子组分间的相容性更好, 结构更易确定, 也更容易获得, 但不同种类组分间, 如无机和有机组分间的复合更有利于获得新的结构和功能特性。然而, 以往的物理混合的方法并不能很好地将不同组分结合起来, 这大大激发了人们寻求新的方法和手段获得组分协同的新材料的热情。基于这一想法, 大量的纳微米尺度的杂化材料被制备出来, 如有机及无机核壳结构, 有机或无机表面修饰结构和杂化晶体结构等。这些研究成果不仅丰富了对超分子组装中的分子间相互作用力和组织化结构的认识, 也为功能的协同和材料的应用奠定了基础。尽管如此, 如何开发新的杂化体系, 获得新的组织化结构以及赋予多功能性, 仍然是挑战性课题。我们选用了具有丰富结构和功能性质的无机多金属氧簇和具有良好组织化性质的有机两亲分子, 通过静电相互作用形成具有核壳结构的一类新的两亲性超分子复合物, 并以此为构筑基元, 研究其在不同溶剂极性条件下的组织化性能, 期望在组织化体系中通过组分间的协同相互作用实现聚集体的功能性。

**关键词** 多金属氧簇; 超分子复合物; 组装; 聚集结构

---

“九七三”项目, 国家自然科学基金和教育部团队项目资助。

\* 通讯联系人. E-mail: wulx@jlu.edu.cn

# 基于双酚双西佛碱化合物的超分子 网络结构及其液晶性研究

柴 佳<sup>1</sup>, 侯秋飞<sup>1</sup>, 李 敏<sup>2</sup>, 姜世梅<sup>1\*</sup>

(1. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012;

2. 吉林大学超分子材料科学与工程学院, 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 设计合成了  $N,N'$ -bis-(3-hydroxybenzal-4-alkoxy)-1,4-phenylenediamine ( $p$ -OR<sub>n</sub>-BPBS) 系列双酚基双西佛碱化合物。采用溶剂扩散法进行单晶生长, 用单晶 X 射线衍射测定了晶体结构。分析表明, 分子中的羟基可以作为氢键的给体, 同时—C=N—基团的氮原子可以成为氢键的受体, 从而构筑了带有孔道的规则三维网络结构。另外, 经过 DSC、POM 和 XRD 研究表明, 随着对位烷氧基上碳原子数的增长, 分子也逐渐呈现了其液晶性, 是一类近晶相液晶化合物。

**关键词** 双酚双西佛碱; 超分子网络; 液晶性

氢键、 $\pi$ - $\pi$  相互作用、范德华力、静电力等, 总称为非共价力, 通过这些作用把分子组装起来形成理想结构的分子聚集体就是非共价合成<sup>[1]</sup>。在非共价作用力中, 氢键是形成超分子体系最为重要的推动力之一, 它影响着从无机到有机生物体的许多体系, 决定着分子构造、分子聚集状态和功能。近来, 利用非共价键作用——尤其是氢键——合成纳米尺寸的新型有机微孔材料是科研工作者关注的热点, 因为这类化合物不仅具有结构上的多样性, 并且在分子吸附、分子或离子的选择性识别、甚至异构体拆分上都存在着应用的可能。不仅如此, 如果设计合成带有功能基团的氢键聚集体, 这种有机微孔材料还可能具有液晶性<sup>[2]</sup>、催化特性以及特殊的光电热性能。在光/热致变色、液晶、催化以及生物等众多领域都开展了对西佛碱类化合物的研究。由于其核心基团—C=N—的 N 原子杂化轨道上具有孤对电子, 并且—C=N—为分子提供了刚性骨架, 使得这类化合物成为非共价合成的目标分子。

我们通过调节控制溶液的酸碱性, 对 3,4-二羟基苯甲醛进行选择溴代, 合成了一类双酚双西佛碱化合物 ( $p$ -OR<sub>n</sub>-BPBS), 并利用溶剂挥发法得到尾链碳原子数为 1 的以氢键为主导力、其它分子间非共价相互作用为辅助力的超分子网络晶体结构。当将该化合物的烷氧基链增长, 通过 DSC、POM 和 XRD 测试表明, 分子逐渐呈现了其液晶性, 是一类近晶相液晶化合物。

## 1 实验部分

直接用 3-羟基-4-甲氧基苯甲醛和对苯二胺缩合得到  $p$ -OR<sub>1</sub>-BPBS, 并按一定的合成路线<sup>[3]</sup> 最终得到目标分子  $p$ -OR<sub>n</sub>-BPBS ( $n = 1, 4, 8, 12, 16$ ) (如图 1)。

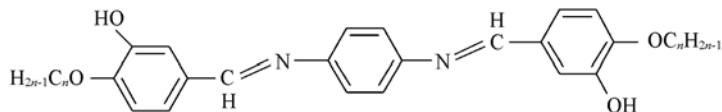


Fig. 1 Structure of compounds  $p$ -OR<sub>n</sub>-BPBS ( $n = 1, 4, 8, 12, 16$ )

溴代正丁烷、对苯二胺均化学纯; 氢氧化钾、硫酸、乙醚、甲醇、95% 乙醇、石油醚均为分析纯; 98.0% 的 3,4-二羟基苯甲醛和 98.0% 的 3-羟基-4-甲氧基苯甲醛均购于 Alfa Aesar 公司。

DSC 采用美国 PERKING- ELMER 7 型示差扫描量热仪进行差热分析, 氮气保护, 升降温速率为

国家自然科学基金(批准号: 50573029, 50520130316)和教育部“长江学者和创新团队发展计划”(批准号: IRT0422)资助。

\* 通讯联系人. E-mail: smjiang@jlu.edu.cn

5 °C/min, 所有数据在 DSC 软件上处理。液晶织构的观察是在附带有 Leitz 350 加热台的德国 Leica DMLP 型的偏光显微镜下完成, 放大倍数为 200 倍。在 Philips Analytical 衍射仪上进行变温 X 光分析, 液氮降温, PC-APD, Diffraction software 收集数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单晶网络结构的分析

采用溶剂挥发法得到晶体后, 通过解析可见, 分子中有三个苯环, 环间由—CH = N—基团相连, 这决定了它的基本骨架是一种刚性的结构, 有利于在分子间形成有序的排列; 分子两端侧向的羟基可以作为氢键的给体, —CH = N—基团的氮原子可以成为氢键的受体, 而该化合物的刚性结构决定了它不可能形成分子内氢键, 有通过分子间氢键形成超分子网络的可能; 同时, 由于—CH = N—双键在某种程度上的旋转能力, 中间的苯环与两侧的苯环并不在一个平面上。

在晶体中, 该化合物主要通过两端的羟基与相邻的分子—C = N—基团的氮原子形成分子间的氢键从而构筑起很规则的网络结构(如图 2)。此外, 烷氧基—OCH<sub>3</sub>上的 H 与相邻分子 C—OH 上的 C 形成的 OCH<sub>2</sub>H…C—OH 弱作用、—OCH<sub>3</sub>上的 O 与相邻苯环上 C—OH 一侧相邻的 C 上的 H 形成的 C—H…O—CH<sub>3</sub>以及分子苯环侧面相邻的两个 C 上的 H 与相邻分子苯环侧面相邻的两个 C 上的 H 形成的 H…H 相互作用都起到了使晶体结构稳定的作用。这些复杂的作用同时影响, 使得这个有氢键为主导力、其它弱相互作用为辅助力所形成的网络单晶有较好的稳定性。另外, 分子的烷氧基链的位置并不是伸入到网络空腔的内部, 而是巧妙的利用空间位阻固定在与分子两侧苯环的平行位置并向外, 这样就使得空腔可以充分被利用。我们可以推想, 当分子的烷氧基尾链增长, 长链也不会影响单晶的空腔体积, 而是向外或向下排列(图 3), 也增加了分子的稳定性。

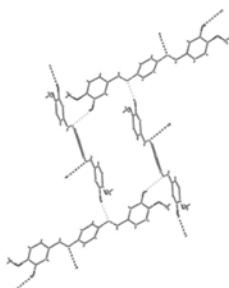


Fig. 2 Stacking diagram showing hydrogen-bond interactions in *p*-OR<sub>n</sub>-BPBS

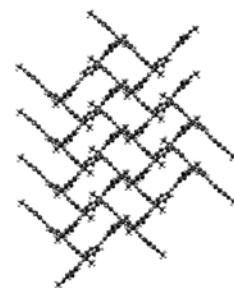


Fig. 3 View of the packing structure of *p*-OR<sub>n</sub>-BPBS along *c* axis

当形成晶体时, *p*-OR<sub>1</sub>-BPBS 的分子先通过氢键等分子间作用力在二维平面上构成网络结构, 然后这种平面的网格沿 *a* 轴堆积形成一种无限延展的孔道结构, 在每一层中, 分子和空腔的比例是 1:1, 形成近似为平行四边形的二维格子。*p*-OR-BPBS-A 的晶体中, 分子间氢键 O—H…N=C 的 H…N 距离是 0.2108 nm, O…N 距离为 0.2840 nm, O—H 的键长为 0.0847 nm, ∠OHN = 144.3°; 晶胞的体积是 0.96922 nm<sup>3</sup>, 中间苯环与两侧苯环的二面角为 16.12°。

### 2.2 液晶性

对 *p*-OR<sub>n</sub>-BPBS 双酚双西佛碱化合物(链长 *n* ≥ 8)进行了 DSC、POM 以及变温 XRD 等测试, 发现这些化合物都有很好的液晶性质, 呈现多种液晶相织构。我们以链长为 8 的化合物为例, 来讨论它们的液晶性。图 4 为 *p*-OR<sub>8</sub>-BPBS 的 DSC 变温曲线, 在升/降温过程中存在着多个吸、放热峰。在偏光显微镜下, 可以在升降温过程中看到 3 个不同的近晶相结构(图 5)。根据 Gray 等<sup>[4,5]</sup>对液晶结构的确定方法, 三个液晶相分别 SmA、SmC 和 SmB。

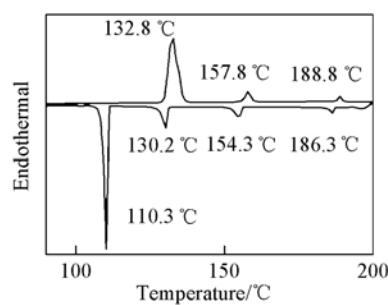
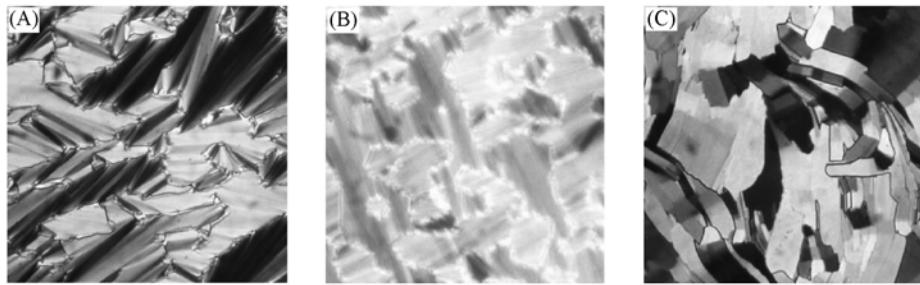


Fig. 4 DSC curves of *p*-OR<sub>8</sub>-BPBS

液晶相中的织构均为近晶相，并没有预期想得到的向列相。这是因为某一化合物呈现的液晶相的类型取决于分子侧面引力和末端引力的相对强弱。当分子侧面引力和末端引力相比占优势时，则表现为近晶相液晶，反之表现为向列相液晶。尾链增加，使得 $-\text{CH}=\text{N}-$ 与苯环的共面性增强，苯环共轭能力增加，分子末端引力不足，尾链间相互错杂的范德华力很强，使分子在面内纵向上很难移动，再加上分子的侧链为羟基，可以在侧向与其它分子上的氮原子作用形成分子间氢键，使得分子侧面引力增加，仅仅表现近晶相。



**Fig. 5 Polarizing optical microphotographs ( $\times 200$ )  $p\text{-OR}_8\text{-BPBS}$  in the cooling run**

(A) SmA,  $T = 167$  °C; (B) SmC,  $T = 143$  °C; (C) SmB,  $T = 121$  °C.

分子在降温过程中  $T = 140$  °C 时的 XRD 谱中，广角区出现弥散的宽峰，显示了液晶分子间尾链的无序排列。在小角区则出现了一个锐利的峰，其值显示了液晶分子是层状排列的。根据公式： $d = n\lambda/2\sin\theta$ ，可以计算出其层间距是 3.269 nm。利用 Chem Draw MM2 方法优化其分子构型，计算出  $p\text{-OR}_8\text{-BPBS}$  在  $T = 140$  °C 的分子长度，计算出分子长度大约为 3.66 nm。因此，我们可知，该化合物在层间是以 63.27° 倾斜排列的。

## 参 考 文 献

- [1] Lehn J. M. . Supromolecular Chemistry: Concept and Perspectives VCH[M], Weinheim, 1995
- [2] Kloster R. A. , Carducci M. D. , Mash E. A. . Organic Letters[J], 2003, **5**: 3638
- [3] Hans-Rene Bjorsvik, Lucia Liguori, Francesco Minisci. Organic Process Research & Development[J], 2000, **4**: 534
- [4] Barrall E. M. , Goodby J. W. , Gray G. W. . Mol. Cryst. Liq. Cryst. [J], 1978, **49**: 319
- [5] Gray G. W. . Mol. Cryst. Liq. Cryst. [J], 1981, **63**: 3

## Supramolecular Framework and Liquid Crystalline Based on Bis-phenol Bis-schiff Base Compounds

CHAI Jia<sup>1</sup>, HOU Qiu-Fei<sup>1</sup>, LI Min<sup>2</sup>, JANG Shi-Mei<sup>1\*</sup>

(1. State Key Lab of Supramolecular Structure and Materials, 2. Key Lab for Automobile Materials of Ministry of Education, and Department of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** Non-covalent interactions, including hydrogen bonds and van der Waals force etc, have a very wide range of applications in supramolecular network build, liquid crystals and other areas. Based on this, we synthesized a series of bis-phenol bis-Schiff base compounds ( $p\text{-OR}_n\text{-BPBS}$ ). We used the method of solvent diffusion to grow crystals, Analysis showed that the hydroxyl groups can be used as a hydrogen-bond donor, at the same time, the nitrogen atoms of  $-\text{C}=\text{N}-$  group can be called hydrogen-bonds acceptor, which built a channel three-dimensional network structure. In addition, with the results of DSC, POM and XRD measurements they are showed that with the growth of alkoxy-chains, the molecules have also gradually showed their liquid crystalline behaviors, and they are considered as smectic liquid crystal compounds.

**Keywords** Bis-phenol bis-schiff base; Supramolecular framework; Liquid crystal

## 功能性层状组装膜

孙俊奇\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 化学学院, 长春 130012)

1991 年, Decher 等报道了基于阴阳离子静电作用的聚电解质多层膜的制备技术, 称为层状组装技术。近些年来, 层状组装技术得到了迅猛的发展, 层状组装膜的成膜推动力也从静电力拓宽到包括氢键、配位键、分子识别及电荷转移等其它弱相互作用力。层状组装技术的成膜物质从种类上讲, 既可以是单一的聚电解质、有机和无机微粒、生物大分子如蛋白质、酶、病毒以及含有寡电荷的有机染料和齐聚物、树状分子, 也可以是它们所形成的复合物, 这些成膜物质跨越了纳米到微米整个范围。与其它成膜技术相比, 层状组装技术的最大优势在于非平面基底上多层膜的沉积和膜内物质的纳米复合与精细调控。目前, 层状组装膜技术日益受到人们的关注, 并成为最有前景的构筑功能性膜材料的成膜技术之一。我们研究组在层状组装膜的构筑方法和膜的功能化及实用化方面做了一些有益的探索。我们研究组在功能性自支持膜和同时具有增透和防雾功能的层状组装膜方面取得了一些进展。

(1) 离子剥离技术制备层状组装自支持膜。我们发展了一种基于离子剥离的技术制备大面积的层状组装膜的方法。将聚丙烯丙基胺盐酸盐(PAH)/聚丙烯酸(PAA)多层膜浸入到含有铜离子的酸性水溶液中, PAH/PAA 膜可迅速从基片上剥离, 获得大面积的自支持膜。面积为  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  的 PAH/PAA 膜, 从基片上剥离只需 4 min。这种方法制备的自支持的层状组装膜充分体现了层状组装技术的优势, 即采用这种方法不但可以在平面基底上获得自支持膜, 也可以在非平面基底上采用离子剥离技术得到自支持膜。如首先在毛细管内壁制备了 PAH/PAA 多层膜, 通过在铜离子的酸性水溶液中浸泡便得到了管状的自支持膜, 这是采用其它方法无法实现的。通过离子剥离技术, 可以制备具有非对称结构的、对外界刺激具有响应性的自支持膜。

(2) 高机械稳定性的抗反射与防雾涂层。防雾抗反射涂层不但可以减少膜表面对光线的反射损失, 而且可以有效地抑制水滴在涂层表面的结雾现象, 因而具有重要的实际应用价值。利用聚阳离子与水玻璃形成的复合物与带有相反电荷的聚阴离子交替沉积, 获得厚的有机/无机杂化多层膜。经高温煅烧去除有机组分, 获得了微孔的  $\text{SiO}_2$  薄膜。由于膜中微孔的引入, 膜的折光指数大大降低, 实现了对可见光的增透。可见光的最大透过率为 99.86%。同时, 由于所获得的膜是超亲水的, 可用作防雾涂层。加热使膜内的水玻璃交联成为  $\text{SiO}_2$ , 膜的机械稳定性大大提高。本方法的特点是原料易得, 可以大面积制备, 且所获的抗反射与防雾涂层机械稳定性好, 便于日常使用中的维护。

\* 通讯联系人。E-mail: sun\_junqi@jlu.edu.cn

# $\pi$ -共轭分子体系中的力协同效应

田雷蕾, 马於光\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 超分子化学, 研究多个分子通过非共价键作用力而形成的功能体系的科学, 与有机共轭分子的很多光电现象有着紧密的联系, 超分子科学和材料科学的交叉融合, 推进着材料学的发展, 为材料新功能的开发提供了新的思路, 同时也将有机光电功能材料的应用领域扩展到了纳米和生物科学领域。本论文在对超分子作用力深入认识的基础上, 从分子间弱相互作用(力)的性质以及对超分子结构调控的规律出发, 讨论了超分子作用力的平衡以及超分子作用力的协同效应。一方面从超分子的观点出发对特殊光电现象的本质进行解释; 另一方面在分子水平设计合适的分子间作用力, 合成具有有序分子堆积结构、特定功能、稳定的超分子光电功能材料。

**关键词** 超分子体系; 力协同效应; 光电功能材料

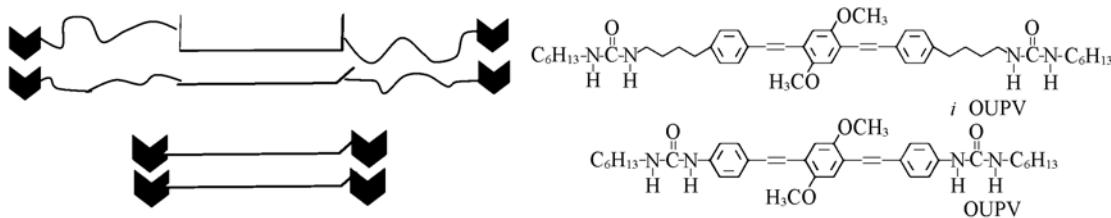
有机  $\pi$ -共轭聚合物/齐聚物是最有希望的一类有机光电功能材料, 由于其质量轻、柔软、加工性优良、光电性质可调等突出性能, 被广泛应用于有机电致发光器件(OLEDs), 有机场效应晶体管(OFETs), 有机太阳能电池(PCs), 有机激光等领域<sup>[1]</sup>。随着材料体系的发展, 人们发现  $\pi$ -共轭材料的光电现象同分子间相互作用以及分子聚集态之间有着密切的关系, 超分子化学的诸多概念逐渐被应用于有机功能材料的研究并不断融合, 形成了一些新兴的交叉学科, 如超分子电子学, 有机小分子溶胶-凝胶学, 化学、生物荧光传感等, 拓宽了材料的应用领域<sup>[2]</sup>。超分子科学作为有机  $\pi$ -共轭材料的一个重要的研究方面, 越来越受到人们的重视。

本论文在对超分子作用力深入认识的基础上, 从分子间弱相互作用(力)的性质以及对超分子结构调控的规律出发, 讨论了超分子作用力的平衡以及超分子作用力的协同效应。一方面从超分子的观点出发对特殊光电现象的本质进行解释; 另一方面在分子水平上设计合适的分子间作用力, 合成具有有序分子堆积结构、特定功能、稳定的超分子光电功能材料。

在  $\pi$ -共轭分子的堆积方式中, “面对面”的  $\pi$ - $\pi$  堆积方式可以实现分子间  $\pi$  轨道最大程度的耦合, 有利于材料载流子传输性质的提高。但是由于静电相互作用是  $\pi$ - $\pi$  作用的本质, 分子间大的  $\pi$  轨道重叠在能量上是不稳定的。大部分的  $\pi$ -共轭分子采取“肩对面”或者有较大错位的“面对面”的方式进行堆积, 虽然这样的分子堆积方式比较稳定, 但却大大降低了材料的载流子迁移率。因此在设计自组装体的分子构筑单元时, 往往需要引入其它的分子间相互作用力来调控  $\pi$ - $\pi$  相互作用。由于氢键相互作用具有方向性、选择性等特点, 利用氢键和  $\pi$ - $\pi$  的协同相互作用构筑的自组装体系受到了广泛的研究<sup>[3]</sup>。但是在这种自组装体系中, 如何利用氢键相互作用准确有效地调控  $\pi$ - $\pi$  的方式和距离, 仍然是一个亟待解决的问题。首先, 要解决氢键和  $\pi$ - $\pi$  相互作用的协调性问题: 保证氢键作用和  $\pi$ - $\pi$  作用方向的一致性, 氢键的定位作用才能起到诱导、增强分子间  $\pi$  轨道耦合的作用; 反之, 错位的氢键和  $\pi$ - $\pi$  相互作用会引起  $\pi$ -共轭部分随着氢键的作用方向交错地进行堆积, 降低  $\pi$  轨道耦合的程度<sup>[4]</sup>。其次, 是氢键对  $\pi$ - $\pi$  堆积的调控能力: 氢键作用单元和  $\pi$ -共轭单元之间如果引入过大的柔性基团(大多用来增加体系的溶解性)会耗散氢键作用对  $\pi$ - $\pi$  堆积的调控作用, 导致两种分子间相互作用不能发生增效作用<sup>[5]</sup>。因此, 如果想利用氢键作用调控  $\pi$ -共轭分子的堆积的方式和有序性, 需要在设计自组装体系时在分子水平构筑协调统一的分子间相互作用力。我们设计合成了两类双脲键取代的 PPV 齐聚物 *i*-OUPV 和 OUPV, 两种化合物都采用脲键为氢键作用单元, 保证了氢键和  $\pi$ - $\pi$  作用方向以及作用距离

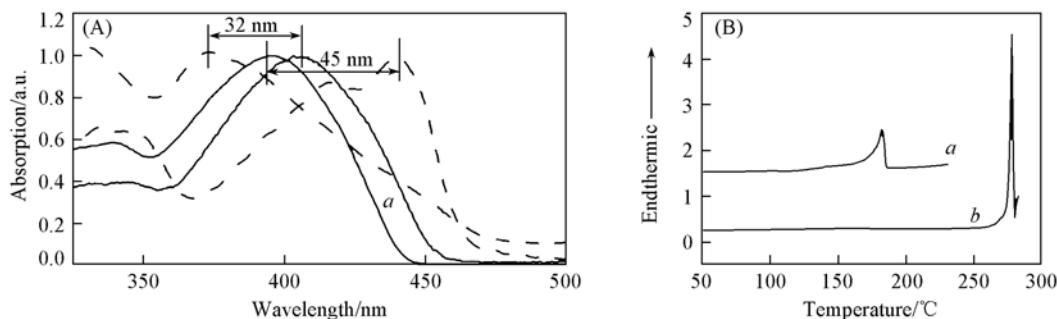
\* 通讯联系人. E-mail: ygma@jlu.edu.cn

的一致性。*i*-OUPV 的分子结构中氢键作用单元脲键和  $\pi$ -共轭单元之间通过烷基链桥联形成, 而 OUPV 中两种作用单元共价地连接在一起, 形成了刚性的分子结构。本文希望通过两种化合物聚集行为的分析, 讨论氢键作用单元和  $\pi$ -共轭单元之间距离对  $\pi$ - $\pi$  堆积方式的影响。



**Fig. 1** The molecular structures of *i*-OUPV and OUPV and the schematic representation of the molecular packing structures

核磁氢谱和红外光谱的分析发现两种化合物的氢键作用情况相似, 都可以形成强的脲键-脲键相互作用。图 2 给出了 *i*-OUPV 和 OUPV 在四氢呋喃(THF)以及环己烷溶液中吸收光谱的比较。两种化合物都溶解于 THF( $3.2 \times 10^{-5}$  mol/L), OUPV 的 THF 溶液的最大吸收峰相对于 *i*-OUPV 有大约 10 nm 的红移, 这是由于 OUPV 分子中脲键和  $\pi$ -共轭单元的共轭连接增加了共轭长度引起的。两种化合物在环己烷中发生强烈的聚集, 形成稳定的胶状悬浮液。*i*-OUPV 的胶状悬浮液的最大吸收相对于其溶解状态有 45 nm 的红移, 而 OUPV 的聚集态则发生了 32 nm 的蓝移。这一现象说明 *i*-OUPV 分子在环己烷中以典型的 J-聚集的方式堆积, 而 OUPV 则形成了 H-聚集。在 OUPV 中, 由于共价的连接, 氢键作用单元对  $\pi$ - $\pi$  堆积有强的调控作用, 限制了  $\pi$ -共轭部分的运动, 稳定了具有较大  $\pi$ -轨道耦合的“面对面”的  $\pi$ - $\pi$  堆积方式。而 *i*-OUPV 中烷基链的引入耗散了氢键对  $\pi$ - $\pi$  堆积的调控作用,  $\pi$ -共轭部分仍然采用能量较低但电子耦合较弱的 J-聚集的方式进行堆积。通过图 2(B)对两种化合物热力学性质的比较发现虽然两种化合物的分子结构相似, 但 OUPV 的熔点却比 *i*-OUPV 高了大约 100 °C, 这说明 OUPV 分子聚集体内多种分子间作用力产生了更有效的协同作用。OUPV 分子中脲键和  $\pi$ -共轭单元之间共价地连接统一了分子间作用,  $\pi$ -共轭单元两端的氢键相互作用为“面对面”  $\pi$ - $\pi$  提供了有效的框架, 并且可以进行有力地调控, 形成氢键和  $\pi$ - $\pi$ “互锁”式的分子自组装结构, 大大提高了聚集体的稳定性。利用 OUPV 分子在极性溶剂中的溶解度温度依赖特性, 我们制备了 OUPV 分子的自组装纳米线, 纳米线的直径约在 200~300 nm, 长度为几十微米到几百微米不等。由于各种分子间作用力的协同作用, 这些纳米结构显示出了有序的分子排列、强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用和极高的热稳定性。



**Fig. 2** UV-Vis absorption spectra of *i*-OUPV(a) and OUPV(b) in solution( $3.2 \times 10^{-5}$  mol/L)

In THF(solid line) and in cyclohexane(dash line). The DSC thermograms of *i*-OUPV(a) and OUPV(b) recorded during temperature ramps at  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ (B)

## 参 考 文 献

- [1] Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., et al.. Nature[J], 1990, **347**: 539
- [2] Hoeben F. J. M., Jonkheijm P., Meijer E. W., et al.. Chem. Rev.[J], 2005, **105**: 1491
- [3] Schoonbeek F. S., van Esch J. H., Wegewijs B., et al.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1999, **38**: 1393
- [4] Prins P., Senthilkumar K., Grozema F. C., et al.. J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 18267

[ 5 ] Wasserfallen D. , Fischbach I. , Chebotareva N. , *et al.* . Adv. Funct. Mater. [ J ] , 2005 , 15 : 1585

## Synergetic Effect in the Self-Assembled $\pi$ -Conjugated System

TIAN Lei-Lei, MA Yu-Guang<sup>\*</sup>

(State Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** Recently, hydrogen-bond directed self-assemblies of  $\pi$ -conjugated system have been extensively studied. The synergetic combination of  $\pi$ -stacking and hydrogen bonding is found important for the future development of supramolecular electronics based on such hybrid systems, where long-range order, high charge carrier mobility and thermal stability are prerequisites. In this paper, two kinds of bisurea-substituted oligo(*p*-phenylenevinylene)s (*i*-OUPV and OUPV) have been synthesized. In OUPVs, the urea groups (hydrogen-bond motifs) are covalently linked with OPVs ( $\pi$ -conjugated moieties) without any spacers to unify the two forces into interlocked hydrogen bond and  $\pi$ - $\pi$  interactions; the urea-urea associations at both ends of the  $\pi$ -conjugated moiety can provide a forceful framework for “face-to-face”  $\pi$ - $\pi$  stacking due to the synergetic combination of different interactions at the molecular level.

**Keywords** Supramolecular interaction; Synergetic effect; Optoelectronic material

# 以联吡啶为桥键构筑酞菁钉与 簇基钉的功能超薄膜

赵 玮<sup>1</sup>, 支俊格<sup>2</sup>, 佟 斌<sup>1</sup>, 潘月秀<sup>1</sup>, 申进波<sup>1</sup>, 董宇平<sup>1\*</sup>

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学理学院, 北京 100081)

关键词 自组装超薄膜; 铊菁金属络合物; 光电材料

近年来, 基于分子间非共价键的弱相互作用, 组织构建稳定的、具有特定空间构象和功能的超分子聚集体已成为目前化学研究领域的热点之一<sup>[1]</sup>. 尤其以自组装超薄膜制备和应用一直是科学家们关注的焦点. 铊菁类化合物具有高度共轭的  $18\pi$  电子环状体系, 并可与多种金属原子配位形成金属酞菁衍生物, 使该类化合物显示出优异的光、电、热、磁等性质<sup>[2]</sup>. 虽然近几年基于酞菁类化合物的自组装超薄膜<sup>[3]</sup>文献报道逐渐增多, 但这些有机超薄膜与  $\text{SiO}_2$ , ITO 等基底之间多是以非共价键相互作用, 易受到外界条件的影响, 而以共价键<sup>[4]</sup>的形式相连接的文献报道却很少. 本文以全共轭结构分子 4-(4-乙炔基吡啶)苯基重氮盐对基片进行修饰, 在紫外光照射的条件下, 经过重氮基团分解<sup>[5]</sup>, 4-[2-(4-吡啶基)乙炔基]苯基以共价键的形式直接与基片连接, 同时将金属酞菁络合物[ 铊菁钉-4, 4'-联吡啶络合物  $\text{RuPc}(\text{bipy})_2$  ]和金属簇基配合物[ 十二簇基三钉  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  ]通过配位作用, 自组装制备了新型金属酞菁超分子薄膜. 利用紫外-可见吸收光谱和电化学工作站对自组装过程、超薄膜的电化学性能和光电转换性能进行了研究.

4-[2-(4-吡啶基)乙炔基]苯基重氮盐和  $\text{RuPc}(\text{bipy})_2$  的合成分别按文献[6,7]进行; 而基片的表面处理、超薄膜的制备也按照过去的方法进行.

我们首先设计、合成了全共轭 4-[2-(4-吡啶基)乙炔基]苯基重氮盐用于基片的表面修饰. 利用重氮盐在紫外光照射的情况下发生分解, 使重氮基正离子与基片表面负离子之间的离子键作用转化为苯环与基片之间的共价键作用, 从而使苯乙炔基吡啶分子轴向与基片表面形成近垂直角度, 如图 1 所示.

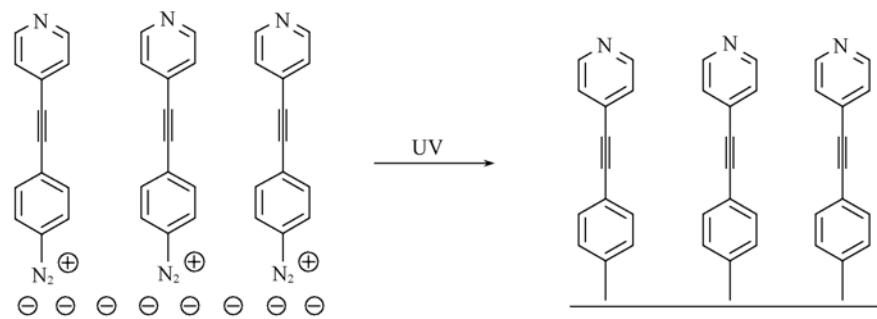
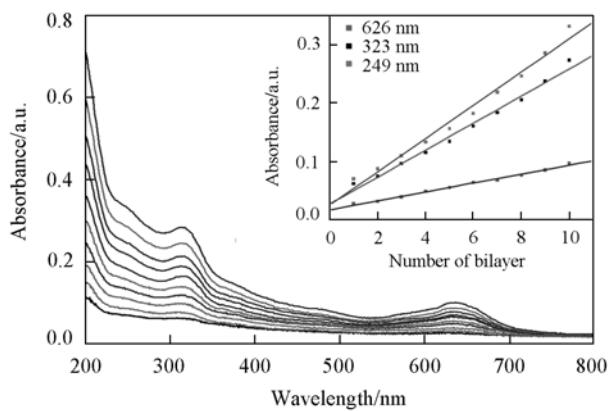


Fig. 1 Formation of the covalent bond

由于分子是垂直于基片的表面, 一方面增大了配位键形成的几率, 降低反应条件和反应时间, 另一方面直立的形式和共轭的结构有利于电子的传输, 一定程度上增强的自组装超薄膜的导电性<sup>[8]</sup>. 与此同时这种修饰为下一步的组装提供作用位点, 从而使组装过程得以实现.

国家自然科学基金(批准号: 20344004, 50573008, 20634020), 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050007018)和北京理工大学基础科研基金(批准号: BIT-UBF-200504B4213)资助.

\* 通讯联系人. E-mail: dongyp@bit.edu.cn



**Fig. 2 UV-vis absorption spectra of  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $\text{RuPc}(\text{bipy})_2$  self-assembled multilayer films with the bilayer number of 1 to 10**

图2是不同层数自组装膜的紫外吸收。其中在249 nm处的特征吸收为4,4'-联吡啶 $\pi$ - $\pi$ 跃迁的紫外吸收，而626, 323 nm处的特征吸收分别为酞菁Q带非定域在酞菁环上 $\pi$ - $\pi^*$ 电子跃迁和B带电子态 $S_0$ - $S_2$ 跃迁的紫外吸收。从图中可以看出，薄膜的特征峰(249、323、626 nm)吸收值随着组装层数的增加而增加，这表明实现了 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 与 $\text{RuPc}(\text{bipy})_2$ 自组装。而插图表明特征峰的吸收值与层数呈现很好的线性关系，这表明每一个循环自组装过程中两个组分的沉积量相等，形成的膜是均匀的。

由于自组装的驱动力为吡啶基团和Ru金属之间的配位键，其形成条件较为苛刻，所以自组装需在紫外光照及高温的条件下才能进行。但配位作用一旦形成，分子间的作用力远比氢键、范德华力等弱相互作用力大，因此自组装薄膜具有较高的稳定性。

随着组装膜层数的增加，光电流强度在6~9层之间存在一个极大值(图3)。这是因为具有高度共轭的 $18\pi$ 电子体系的酞菁化合物可以在较宽的光谱范围对光有较强的吸收，并将这些光能量贮存起来，当与外界联结构成回路时，这些能量又可以转化为电能释放出去。所以，随着膜内酞菁数量的增多，光照后贮存的光能增多，转化为的电能也就相应增大，即光电流增大。但是另一方面酞菁钌吡啶络合物的空间结构较大，大环之间存在着较强的排斥作用，组装过程中随着层数的不断增加，薄膜的缺陷随之增多，载流子在膜中的迁移受到阻碍，因此，光电流又会随着层数的进一步增加而降低。

综上所述，本文利用共轭分子对基底以共价键连接形式进行修饰，并在这种基底上成功地组装了 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $\text{RuPc}(\text{bipy})_2$ 超薄膜。通过多种测试手段对这种薄膜进行了表征，结果显示：这种自组装超薄膜具有较高的稳定性，良好的电化学性能和光电转换性能。为制备有机、无机复合材料和有机太阳能电池等光电转换材料奠定了基础。

## 参 考 文 献

- [1] SHEN Jia-Cong(沈家骢), et al. 超分子层状结构[M], 北京: 科学出版社, 2004
- [2] Ingrosso C., Petrella A., Cosma P. J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**: 24424—24432
- [3] Kam A. P., Aroca R., Duff J. Chem. Mater. [J], 2001, **13**: 4463
- [4] Lud S. Q., Steenackers M., Jordan R., et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**: 16884—16891
- [5] Corgier B. P., Marquette C. A., Blum L. J., et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 18328—18332

- [ 7 ] Stewart M. P. , Maya F. , Kosynkin D. V. . J. Am. Chem. Soc. [ J ] , 2004 , **126**: 370—378  
[ 8 ] Hanack M. , Os o-Barcina J. , Witke E. , et al. . Synthesis[ J ] , **1992**: 211—214  
[ 9 ] Yao G. J. , Wang B. Q. , Dong Y. P. , et al. . J. Polym. Sci. , Polym. Chem. [ J ] , 2004 , **42**: 3224—3229

## Fabrication of Functional Ultrathin Film Based on (Phthalocyaninato)ruthenium(II) and Triruthenium Dodecacarbonyl through Bipyridine as Bridge

ZHAO Wei<sup>1</sup>, ZHI Jun-Ge<sup>2</sup>, TONG Bin<sup>1</sup>, PAN Yue-Xiu<sup>1</sup>, SHENG Jin-Bo<sup>1</sup>, DONG Yu-Ping<sup>1\*</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081;

2. College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** The layer-by-layer self-assembly method(LBL) has been developed as a simple but versatile method for the fabrication of ultrathin functional films. Phthalocyanines and their metal complexes have been extensively studied due to their excellent electrical, magnetic, optical properties. In this work, we firstly designed and synthesized 4-[2-(4'-pyridinyl)ethynyl]benzenediazonium as the anchor substance, which modified the property of substrates' surface. Under UV radiation, following the decomposition of diazonium group, the ionic bonds between 4-[2-(4'-pyridinyl)ethynyl]benzenediazonium and substrate convert into covalent bonds and the film becomes very stable toward electrolyte aqueous solution, acid, base and organic solvents. Then the self-assembled ultrathin films of (phthalocyaninato)ruthenium(II) bipyridines[ RuPc(bipy)<sub>2</sub> ] and triruthenium dodecacarbonyl[ Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> ] were fabricated onto the substrate, which relies on axial ligand effect between ruthenium atom and pyridine groups. UV-Vis spectroscopy was used to monitor the layer-by-layer deposition. The absorbance of the film increases linearly with the number of bilayers. It indicates that a progressive assembly runs regularly with almost equal amount of deposition in each cycle. The photoelectric conversion properties were measured. The ultrathin film is also responsible for the photocurrent generation, which allows us to design novel materials for more optoelectronic applications.

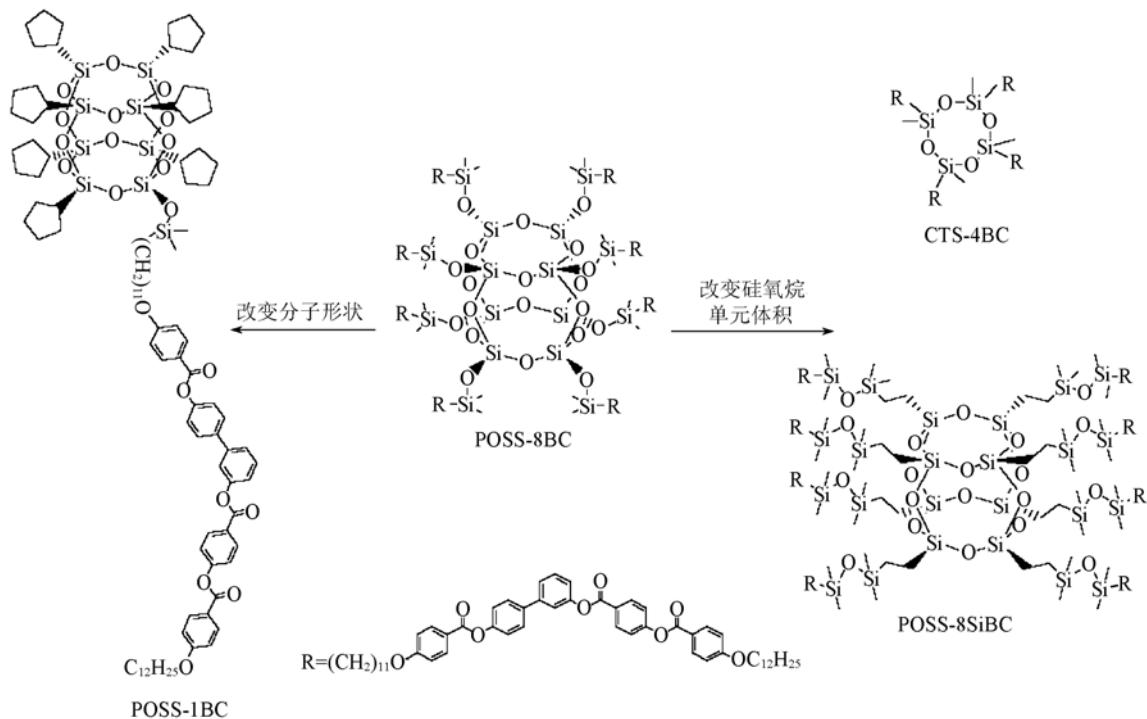
**Keywords** Self-assembled ultrathin film; Metal phthalocyanine; Triruthenium dodecacarbonyl opt-electric material

# 分子形状和硅氧烷单元体积对杂化香蕉形液晶相行为的影响

潘其维, 陈小芳, 沈志豪\*, 范星河\*, 周其凤\*

(北京分子科学国家实验室, 高分子化学与物理教育部重点实验室,  
北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)**关键词** 香蕉形液晶; 六面体倍半硅氧烷; 杂化液晶材料

香蕉形液晶化合物是分子中含有弯曲中心的分子, 具有复杂的自组装行为, 并因此带来了许多特殊的物理性质, 如自发极化、手性超分子结构的形成等<sup>[1~3]</sup>. 目前, 通过控制体系的相分离, 从而获得具有不同相态和铁电或反铁电性质的香蕉形液晶化合物是该领域的研究热点之一. 在以前的工作中, 我们研究了一系列以六面体倍半硅氧烷(POSS)为核的树枝状杂化香蕉形液晶材料<sup>[4]</sup>. 因此, 本文进一步设计了一个双头分子和含有较小体积的硅氧烷核的树枝状香蕉形液晶, 以考察分子形状的改变和硅氧烷单元体积的变化对香蕉形液晶相行为的影响. 所设计化合物的分子结构如图 1 所示.

**Fig. 1 Molecular design of hybrid bent-core liquid crystals**

甲苯(A. R. 级)购于北京化学试剂公司, Na回流至二苯酮变蓝后蒸馏备用; 笼形八聚(七环戊基, 一二甲基硅氧基)倍半硅氧烷和催化剂1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷合铂[Pt(dvs)]购自Aldrich公司; 2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷来自Alfa Aesar公司. 香蕉形液晶前体3'-[4-(4-*n*-十二烷氧基苯酰氧基)苯酰氧基]-4-(10-十一烯-1-氧基)苯酰氧基联苯(En9B12)按文献[3]方法合成. 前体分子

国家自然科学基金(批准号: 20634010, 20574002, 20504002)资助.

\*通讯联系人. E-mail: zshen@pku.edu.cn; faxn@pku.edu.cn; qfzhou@pku.edu.cn

是一个单向液晶化合物，它在降温过程中有相变序列：Iso 108 (SmCP<sub>A</sub> 67) K.

差示扫描量热(DSC)由 TA Instruments Q100 测试，升降温速率 2 °C/min. 二维广角 X 射线衍射(2D WAXD)在室温下利用 Bruker D8Discover 衍射仪测得. 小角 X 射线散射(SAXS)：Anton Paar SAX-Sess 高通量小角 X 射线散射仪. 液晶样品的铁电性测试采用三角波电压法，所用仪器为 Instec 公司生产的全自动液晶测试仪(ALCT).

笼形八聚(七环戊基，一二甲基硅氧基)倍半硅氧烷 (0.302 g, 0.30 mmol) 和 En9B12 (0.286 g, 0.33 mmol) 置于舒勒管中. 抽气、通氩气三次循环后，注射 8.0 mL 甲苯到管中. 待固体完全溶解后，加入 20 μL Pt(dv). 室温下搅拌过夜后，加入少量的 PPh<sub>3</sub> 使催化剂失活. 旋干甲苯. 粗产品用石油醚/二氯甲烷(1:4)作为淋洗剂，进行硅胶柱分离. 最后得到 0.510 g(92.1%)白色固体，即为 POSS-1BC.

CTS-4BC 由 2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷与 En9B12 进行硅氢加成得到，操作与 POSS-1BC 的合成相同.

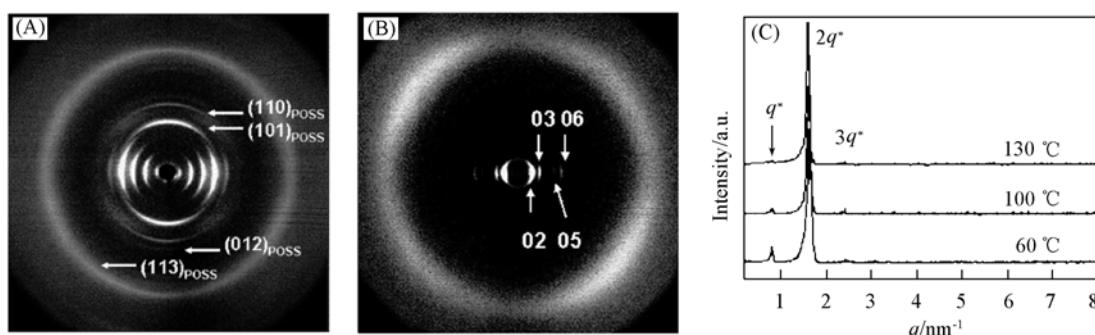
POSS-1BC 和 CTS-4BC(结构如图 1 所示)通过 Karstedt 催化剂催化的硅氢加成反应合成. 随后，对样品进行 DSC 测试，各化合物在 2 °C/min 降温过程中观察到的相转变及其对应的焓变列于表 1. 双头分子 POSS-1BC 中 POSS 含量高，因此相转变温度也高. 随着硅氧烷核体积的减少，化合物的相态变得更加丰富.

**Table 1 Mesophases of compounds**

Compounds	Transition temperature/°C (enthalpy, kJ/mol mesogen)	d/nm	P <sub>s</sub> /nC · cm <sup>-2</sup> )
POSS-1BC	g 131 SmX <sub>2</sub> 139 SmX <sub>1</sub> 150Sm[K <sub>POSS</sub> + I <sub>BC</sub> ] <sup>a</sup> 201 (27.7) I	—	—
POSS-8BC <sup>[4]</sup>	K 96 (3.4) SmC' <sub>A2</sub> P <sub>A</sub> 132 (6.3) SmC <sub>A2</sub> P <sub>A</sub> 143 (22.6) I	8.0 <sup>b</sup> , 7.7 <sup>c</sup>	700 <sup>b</sup> , 400 <sup>c</sup>
CTS-4BC	g 58 SmX <sub>2</sub> 91 SmX <sub>1</sub> 108 (3.8) SmC <sub>2</sub> P <sub>A</sub> 136 (20.9) I	7.9 <sup>d</sup>	600
POSS-8SiBC <sup>[4]</sup>	g 29 SmC <sub>s</sub> P <sub>A</sub> 136 (17.8) I	4.6	850

Here, 2 denotes bilayer, and “ ‘ ” means that inorganic POSS nano-sized mesophase is dispersed in this SmC'<sub>A2</sub>P<sub>A</sub> phase. a. It is a smectic structure conglomerated with crystalline POSS layer and isotropic BCCLC layer. b. For SmC<sub>A2</sub>P<sub>A</sub> phase of POSS-8BC. c. For SmC'<sub>A2</sub>P<sub>A</sub> phase of POSS-8BC. d. For SmC<sub>2</sub>P<sub>A</sub> phase of CTS-4BC.

化合物的液晶相结构通过 2D WAXD 来确定. POSS-1BC 在 190 °C 取向后，X 射线垂直于样品取向方向入射的衍射花样如图 2(A) 所示，赤道方向出现层状相衍射，在子午线方向上出现 POSS 的各晶面衍射，图 2(A) 中并没有对应香蕉形液晶基元的衍射. 此相态下，六面体倍半硅氧烷小球形成 ABCA 堆积的六方结晶层，而香蕉形液晶处于各向同性态，二者发生微观相分离而形成一个大的层状相，层周期长度为 4.9 nm. 此化合物较低温度的相态复杂，暂未能确定. CTS-4BC 在 130 °C 取向后，X 射线垂直于样品取向方向入射的衍射花样如图 2(B) 所示，表明化合物具有近晶 C 结构. CTS-4BC 的层间距为 7.9 nm[ 图 2(C) ]，说明它形成双层近晶 C 相. 在较低温度时，该化合物形成复杂层状相.



**Fig.2 2D WAXD patterns of POSS-1BC at 190 °C (A) and CTS-4BC at 130 °C(B) and is a set of 1D SAXS patterns of CTS-4BC at different temperatures(C)**

采用三角波电压法对化合物进行电光性能测试，各化合物的自极化率 P<sub>s</sub> 都列于表 1. POSS-1BC 在所有温度范围内都没有铁电/反铁电性. 与化合物 POSS-8SiBC 类似，CTS-4BC 从各向同性态进入液晶态以后，表现出反铁电性. 对不同电场方向下 CTS-4BC 的偏光组织进行观察，可确定 CTS-4BC 的层间

分子同向和反向排列共存。CTS-4BC 在较低温度的高级层状相也没有铁电/反铁电性。

综合以上结果，两个化合物及树枝状分子 POSS-8BC、POSS-8SiBC 的相行为列于表 1。双头分子的相转变温度较其它化合物高。从各向同性态冷却，POSS 首先发生结晶，形成 POSS 结晶层与香蕉形液晶各向同性层共存的层状相结构。之后，化合物进入复杂层状相。POSS-1BC 不具有铁电/反铁电性质。以硅氧烷为核的树枝状香蕉形液晶都具有反铁电近晶 C 相，并随硅氧烷核体积的增加，从双层近晶 C 相变为单层近晶 C 相。硅氧烷核体积较小时，化合物相态更丰富。

## 参 考 文 献

- [1] Heppke G., Moro D.. Science[J], 1998, **279**: 1872
- [2] Pelzl G., Diele S., Weissflog W.. Adv. Mater. [J], 1999, **11**: 707
- [3] Dantlgraber G., Eremin A., Diele S., et al.. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. [J], 2002, **41**: 2408
- [4] Pan Q. W., Chen X. F., Shen Z. H., et al.. J. Mater. Chem. revised, Paper Ref. : B804193H

## Influence of Molecular Shape and Size of Siloxane Units on Properties of Bent-Core Liquid Crystals

PAN Qi-Wei, CHEN Xiao-Fang, SHEN Zhi-Hao<sup>\*</sup>, FAN Xing-He<sup>\*</sup>, ZHOU Qi-Feng<sup>\*</sup>

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Banana-cube dyad molecule and dendritic molecules with different siloxane cores were synthesized by hydrosilylation to study how molecular shape and size of siloxane cores affect BCLC properties. For the banana-cube dyad molecules, nanoaggregation of POSS occurs to form layered structures. For the dendritic molecules, antiferroelectric bilayer SmC phases can be observed when size of siloxane cores are small, while material with larger siloxane core has antiferroelectric monolayer SmC phase.

**Keywords** Bent-core liquid crystal; Polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS); Hybrid liquid crystal

# Influence of Initial Morphology on the Formed Nanostructures in Polymer Films with CO<sub>2</sub> Foaming

LI Lei \* , CHEN Cai-kang

( Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005 )

## 1 Introduction

Here we report a simple method on the fabrication of nano-scale structures in diblock copolymer thin films. The non-equilibrium morphologies in the as-cast films depend not only on the chemical structures of block copolymers, but also on the choice of a spin-casting solvent. Starting from such non-equilibrium morphologies, a variety of “porous” nanostructures were fabricated using the CO<sub>2</sub> process.

## 2 Experiments

Poly( styrene-*b*-perfluorooctylethyl methacrylate) (PS-PFMA) block copolymer was dissolved in either hexafluorobenzene (HFB), trifluorotoluene (TFT) or a mixture of toluene and 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (MS) (80/20, mass ratio). The films were prepared by spin-casting the solution on Si wafers, and then were placed in a high-pressure vessel at 60 °C for 30 min with a constant pressure. The vessel was placed in an ice bath to quench the temperature to 0 °C while maintaining the pressure. Finally, the pressure was released at a rate of 0.5 MPa/min.

## 3 Results

PS cylinders perpendicular to a substrate in a PFMA matrix are found in the as-cast film when the casting solvent is HFB, which is selective for PFMA block but not for PS block. Cylindrical PFMA nanodomains in a PS matrix appear in the film spin-casted from a TFT solution, a non-selective solvent. Spherical PFMA nanodomains are found in a PS matrix in case the casting solvent is MS, a selective solvent for PS block. During the CO<sub>2</sub> process, PS domains soften and PFMA domains selectively swell. When the temperature is reduced to 0 °C, PS domains freeze and fix the morphologies. After depressurization, stacked sheets perpendicular to a substrate (as shown in Fig. 1), cylindrical pores and spherical cells are formed inside the copolymer films, depending on the initial morphologies.

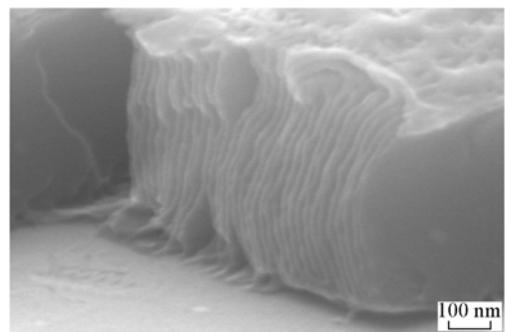


Fig. 1 Cross-section SEM image of the copolymer film after CO<sub>2</sub> foaming when the casting solvent is selective for PFMA blocks (HFB)

\* 通讯联系人. E-mail: lilei@xmu.edu.cn

# PMMA-*b*-PSt 的 ATRP 合成及其与 纳米铜的作用和组装

徐国财\*, 王厚安, 侯丽, 邢宏龙  
(安徽理工大学化学工程学院, 淮南 232001)

**关键词** 纳米铜; 自组装; 原子转移自由基聚合; 嵌段共聚物

聚合物基金属纳米复合材料基于金属纳米粒子与聚合物组份间相互作用, 进一步优化了复合材料的电学、热学及光学等性能。聚合物通过电荷转移、静电、氢键及其它作用形成各种纳米结构的自组装。关于纳米金属与形成的各类纳米复合材料研究报道较多<sup>[1,2]</sup>, 徐国财等<sup>[3,4]</sup>研究发现纳米金属与聚合物中羰基氧原子之间存在电荷转移。纳米金属是否与共轭体系的苯环产生相互作用, 未见相关报道。本文设计合成了纳米铜/PMMA-*b*-PSt 复合粒子, 通过研究嵌段共聚物与纳米铜之间的相互作用, 证明纳米铜的化学作用具有一定选择性。

## 1 MA-*b*-PS 复合粒子的合成

将 MMA(10 mL)、环己酮(30 mL)、 $\alpha$ -溴代丙酸乙酯与溴化亚铜及2,2-联吡啶以1:1:2的摩尔比例置于自行设计的反应器中, 反应温度用循环水浴控制在45±2 °C, 超声反应1 h, 得到白色粉体聚甲基丙烯酸甲酯大分子引发剂(PMMA-Br)。以聚甲基丙烯酸甲酯大分子(5 g)为引发剂, 苯乙烯(10 mL)为聚合单体, 经过ATRP制备PMMA-*b*-PSt。聚合完成后向聚合体系中加入一定量的硼氢化钠, 超声反应得到纳米铜/PMMA-*b*-PSt褐色粉体。不经过硼氢化钠还原, 则直接得到PMMA-*b*-PSt白色粉体。

## 2 结果与讨论

图1中谱线a是经ATRP反应生成的大分子引发剂PMMA-Br的红外光谱图, 其中1730 cm<sup>-1</sup>处为典型的酯羰基C=O伸缩振动吸收峰, 750 cm<sup>-1</sup>处是C—Br的特征吸收峰; 谱线b为PMMA-*b*-PSt的红外光谱图, C—Br的特征吸收峰750 cm<sup>-1</sup>消失, 出现了新的1450, 1500和1600 cm<sup>-1</sup>处的苯环骨架伸缩振动吸收峰; 700和760 cm<sup>-1</sup>则为苯环C—H键面外弯曲振动; 可见大分子引发剂PMMA—Br成功的引发了苯乙烯单体的活性聚合。谱线c为在聚合物体系中加入还原剂后得到的纳米铜/PMMA-*b*-PSt

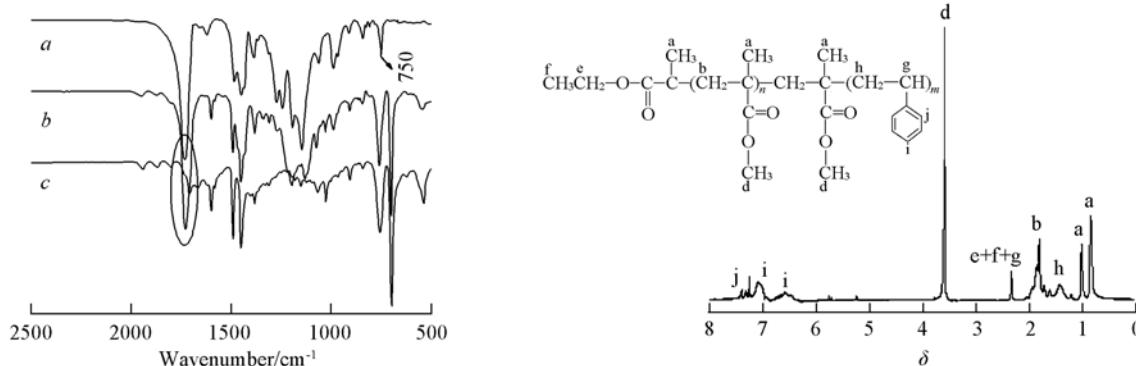


Fig.1 FTIR spectra of PMMA(a), PMMA-*b*-PSt(b) and nano-Cu/ PMMA-*b*-PSt composites(c)

Fig.2 <sup>1</sup>H NMR spectra in CDCl<sub>3</sub> of and PMMA-*b*-PSt(B)

\* 通讯联系人。E-mail: gxu@ aust.edu.cn

复合粒子红外光谱图, 从局部放大图可以清楚地看出纳米铜/PMMA-b-PSt 复合物的羧基伸缩振动吸收峰  $1714\text{ cm}^{-1}$  较之 PMMA-b-PSt 嵌段共聚物的羧基伸缩振动吸收峰  $1730\text{ cm}^{-1}$  蓝移了  $16\text{ cm}^{-1}$ , 这主要是因为纳米铜/PMMA-b-PSt 复合粒子的羧基可能是得到纳米铜的部分电子而蓝移。

大分子引发剂 PMMA 和嵌段共聚物 PMMA-b-PSt 的凝胶渗透色谱图表明, PMMA 的  $M_n = 25698$ , PDI = 1.49。经过 ATRP 反应后, 得到的聚合物的 GPC 曲线为单峰, 且嵌段共聚物的  $M_n = 35180$ , 分子量增大, 分子量分布变窄(PDI = 1.38), 表明 PMMA 链段引发的 ATRP 反应是活性可控。核磁共振测试表明(图 2), 除显示出聚甲基丙烯酸甲酯结构的特征峰外, 还存在 g:  $\delta 2.27(\text{Ph}-\text{CH}-\text{CH}_3)$ , h:  $\delta 1.43(\text{Ph}-\text{CH}-\text{CH}_2)$  和均为苯环氢的 i,j 诸峰, 这些峰为聚苯乙烯结构的特征峰。表明聚合物体系并非简单的两种聚合物的混合, 而是 PMMA 大分子引发剂有效的引发苯乙烯进行原子转移自由基聚合合成了 PMMA-b-PS 嵌段共聚物。

XPS 的全谱图表明在试样表面已经探测到了 C、O、Cu、Na 等元素; 图 3(A) 为 Cu 的  $2p$  拟合图谱, 933.8 和 954.5 eV 分别为  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  和  $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$  的能谱峰, 比标准的  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  的能谱峰位(933.0 eV)和  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  的能谱峰位(953.0 eV)分别增大了 0.8 和 1.5 eV。说明铜的化学环境改变了, 可能是铜与其它原子发生了配位作用失去部分电子, 对内壳层电子的屏蔽效应减小, 从而使内壳层电子的结合能增加<sup>[5]</sup>。图 3(B) 为 O<sub>1s</sub> 拟合谱图, 可以看出 C=O 中 O<sub>1s</sub> 结合能(532.0 eV)和 C—O—C 中的 O<sub>1s</sub> 结合能(533.5 eV)较之 C=O 中 O<sub>1s</sub> 标准结合能(532.6 eV)和 C—O—C 中的 O<sub>1s</sub> 的标准结合能(534.1 eV)都降低了 0.6 eV, 原因是 C=O 和 C—O—C 中的 O 原子得到纳米铜部分电子从而使其结合能降低。图 3(C) 为 C<sub>1s</sub> 拟合谱图, 曲线 1 是苯环 C—C 的结合能谱, 可以看出苯环 C—C 的结合能 284.6 eV 和标准结合能相同, 说明纳米铜和共轭体系的苯环之间没有相互作用。由此判断纳米铜与 PMMA-b-PSt 嵌段共聚物之间存在一定的化学作用, 而且是聚合物中羧基上的氧原子和 Cu 之间通过配位作用形成的

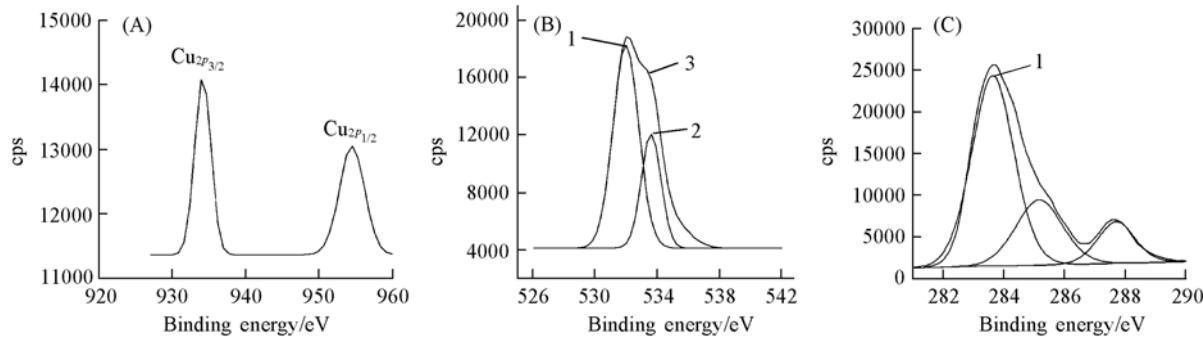


Fig. 3 XPS spectra of nano-Cu/PMMA-b-PSt composites powder

(A)  $\text{Cu}_{2p}$ ; (B)  $\text{O}_{1s}$ ; (C)  $\text{C}_{1s}$ .

化学作用。以上分析说明纳米金属只选择性地与极性羧基产生化学作用。TEM 表明, 图 4 的右上角的插图是纳米颗粒, 其粒径约为 10 nm, 外围包裹了一层聚合物。电子衍射图表明纳米颗粒为纳米铜晶粒。一个有趣的现象是嵌段共聚物存在明暗相间的图案, 或组装成明暗相间的囊泡结构。这可能是纳米铜粒子在聚合物基体中起到了诱导与之存在相互作用的 PMMA 链段自组装的结构, PMMA 链段有序组装结构形成了颜色较深的部分, 而 PSt 链段则呈明纹。

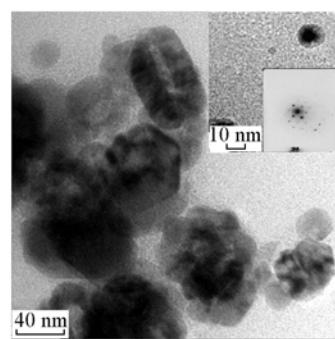


Fig. 4 TEM images of nano-Cu/PMMA-b-PSt composites

### 3 结 论

本文首先利用原子转移自由基聚合制备了聚甲基丙烯酸甲酯-b-聚苯乙烯( PMMA-b-PSt ), 而后加

入还原剂硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )制备得到纳米铜/ PMMA-b-PSt 复合粒子. FIIR, GPC 和  $^1\text{H}$  NMR 等分析确定了聚合物的结构; XPS 分析证明纳米铜与 PMMA-b-PSt 嵌段共聚物中羰基氧原子之间通过配位作用形成的化学作用而与非与共轭体系的苯环之间产生相互作用; HTEM 分析说明由于纳米铜诱导与之存在相互作用的 PMMA 链段自组装形成有明暗相间条纹的特殊形貌.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Miu Haijun, Zhang Liwei, Gao Mingyuan. *Langmuir*[J], 2005, **21**(9) : 4205—4210
- [ 2 ] LEI Zhong-Li(雷忠利), FAN You-Hua(范友华). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2006, **22**(8) :1021—1024
- [ 3 ] LI De-Ji(李德记), XU Guo-Cai(徐国财), TAO Yu-Hong(陶玉红). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报)[J], 2008, (4) : 378—382
- [ 4 ] ZHANG Jian-Zhong(章建忠), XU Guo-Cai(徐国财), Chen Wei-Zhang(陈伟章). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2007, **24**(4) : 67—70
- [ 5 ] TAN De-Xin(谭德新), WANG Yan-Li(王艳丽), XU Guo-Cai(徐国财). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2006, **22**(10) :1921—1924

## Synthesis and Character of Nanocopper/PMMA-b-PSt Composites

XU Guo-Cai\*, WANG Hou-An, HOU Li, XING Hong-Long

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001)

**Abstract** The poly( methyl methacrylate ) with single-capped halogen( PMMA-Br ) was synthesized by using atom transfer radical polymerization( ATRP ) method under ultrasonic irradiation,with ethyl  $\alpha$ -bromopropionate as the initiator and CuBr/2 ,2-bipyridine( BPY ) as the catalyst and ligand. Then PMMA-Br as the macroinitiator and CuBr/BPy as the catalyst and ligand, the block copolymer poly( methyl methacrylate )-b-polystyrene was synthesized by ultrasonic. Then nanocopper/poly-( methyl methacrylate-b-styrene ) composites was successfully prepared with  $\text{NaBH}_4$  as reductant in the polymerization system. The nanocomposites structure were characterized by means of FTIR,  $^1\text{H}$  NMR, and GPC result showed that the molecular weight of the block copolymer was about 25 thousand and the polydispersity index( PDI ) 1.38 , XPS proved that there were chemical interactions between nanocopper and the carbonyl of block copolymer. Self-assembling behaviors of block copolymer induced by the nanocopper were investigated by HTEM.

**Keywords** Nanocopper; Self-assembly; Atom transfer radical polymerization( ATRP ); Block copolymer

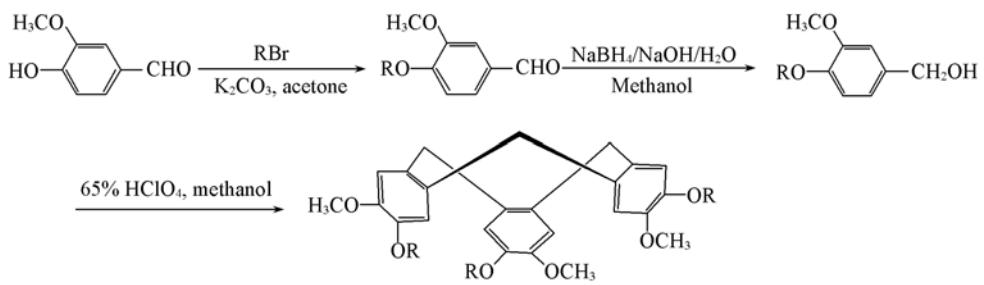
# 含烷氧外围基的 CTV 系衍生物的设计、合成及奇偶规律液晶行为的研究

陈丹梅, 董炎明\*, 胡晓兰

(厦门大学材料学院材料科学与工程系, 厦门 361005)

关键词 CTV; 碗状液晶小分子; 热致液晶性; 奇偶规律

早在 1980 年, 在哥伦比亚大学的旅美华裔林磊博士就首次提出了三维液晶碗状分子的概念, 作为一维、二维液晶分子的尺度的逻辑延伸。他于 1982 年在中国的《物理》杂志上叙述了对碗状分子的预测<sup>[1]</sup>。所谓 Cyclotriveratritylene (CTV) 是一类环状三聚体, 分子具有碗状结构和较大的刚性<sup>[2]</sup> (图 1)。CTV 除液晶性外, 还具有光学活性; 也可以作为主体与大分子客体、金属离子、有机金属复合配合物等形成腔内主-客体配合物。在二十世纪六十年代, Lindsey 等<sup>[3]</sup>首先报道了用三聚的方法合成 CTV 类化合物。1985 年, 两个课题组相继成功合成了基于 CTV 的碗状刚性分子液晶<sup>[4,5]</sup>。之后, 林磊提出通过分子工程的设想, 碗状刚性分子结构位于聚合物骨架或侧链的碗状高分子, 但未有具体的系列衍生物被合成出来。



CTV-I: R = CH<sub>3</sub>; CTV-II: R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; CTV-III: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; CTV-IV: R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>; CTV-VII: R = CH<sub>2</sub>CH = CH<sub>2</sub>.

Fig. 1 Synthesis of CTV-I, CTV-II, CTV-III, CTV-IV and CTV-VII

本文合成的是一系列含烷氧外围基的 CTV 系衍生物, 从 CTV-I (烷氧基碳原子数为 1) 到 CTV-VI (烷氧基碳原子数为 6), 目的是比较它们的液晶行为。常规的合成路线是: 香兰素与溴代烷烃或溴代烯烃发生亲和取代反应, 将产物还原得到相应的醇, 然后三聚成环得到产物。CTV-I、CTV-II、CTV-III、CTV-IV 和 CTV-VII 可以用该路线获得(图 1)。但 CTV-V 和 CTV-VI 却无法通过上述常规路线合成, 因为外围基团太大, 最后一步难于关环。因此, 本文设计了新的合成路线(图 2), 打破了先合成单体, 再关环的传统合成方法, 改为先关环再衍生的方法, 成功地合成了 CTV-V 和 CTV-VI。图 1 和图 2 中 CTV-VII 和 CTV-VIII 是合成过程的中间产物。产物的化学结构经 <sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR, 质谱以及元素分析等表征验证。

所有的衍生物都呈现热致液晶性。液晶织构主要是两类, CTV-I、CTV-II 主要观察到马赛克织构 [图 3(A)], 属于柱状液晶相的一种织构; 而 CTV-III、CTV-IV、CTV-V 和 CTV-VI 主要观察到丝状织构 [图 3(B)], 属于向列液晶相的一种织构。由于碗状液晶还研究得不多, 碗状液晶相的命名无文献可循, 本文分别把碗状液晶的柱状相和向列相命名为 B<sub>co</sub> (Bowlic columnar ordered) 和 B<sub>N</sub> (Bowlic

国家自然科学基金(批准号: 20774077), 福建省自然科学基金(批准号: E0510003) 和厦门市科技计划项目(批准号: 3502Z20055013)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: ymdong@xmu.edu.cn

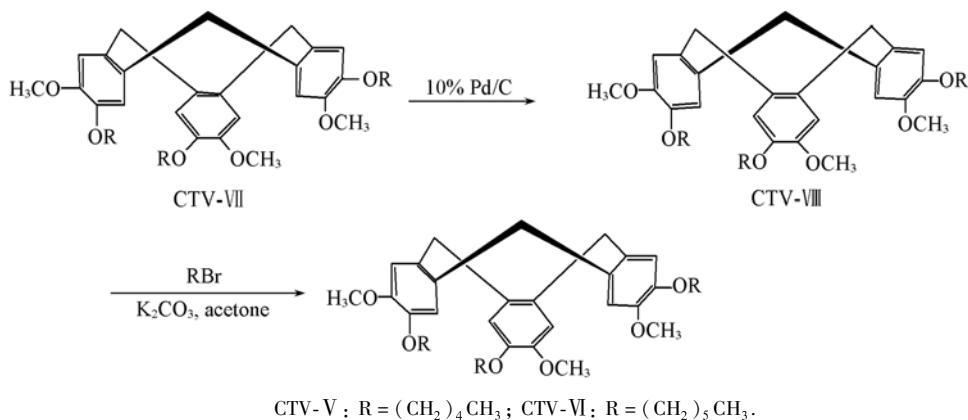


Fig. 2 Synthesis of CTV-V, CTV-VI and CTV-VIII

nematic).

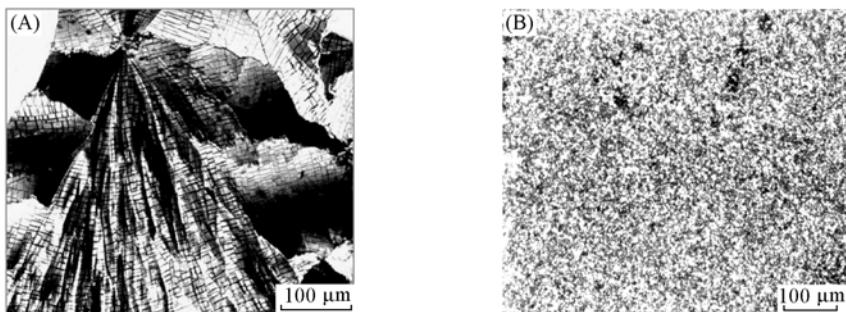


Fig. 3 Textures of CTV-II (A) and CTV-V (B)

DSC 研究结果表明, 柔性烷氧链的长度增加对“碗”的堆砌有显著影响。随着外围烷氧基中碳原子数的增加, 转变温度和相应的熵变呈现奇偶规律(如图 4 至图 6)。熔点是个例外, 呈单调递减的趋势, 但其相应的熵变值也是有奇偶效应的。总体来说, 柔性链中含有偶数个碳原子的 CTV 化合物的各个参数值要高于奇数的, 这种效应在 CTV-I 至 CTV-IV 中更为显著一些, 随着柔性链段长度的进一步增加, 大多情况下奇偶效应变得不明显。CTV-I 是个特殊的例子, 其外围是六个甲氧基, 呈现对称分布, 结构的高度规则导致其参数值高于 CTV-II 是较易理解的。但后续的奇偶变化的原因不太清楚, 可能与构象的规整性有关。

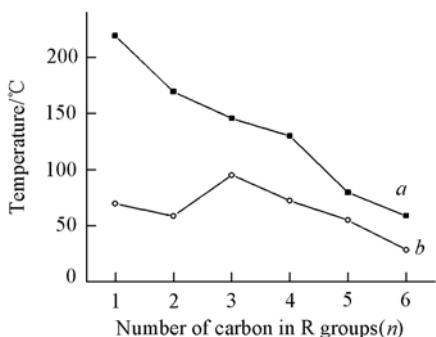


Fig. 4 Melting transitions and their entropy changes of CTV series with different number of carbon in side R groups on the first heating run of DSC

The first heating run; a. Temperature/°C;

b. S/(J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

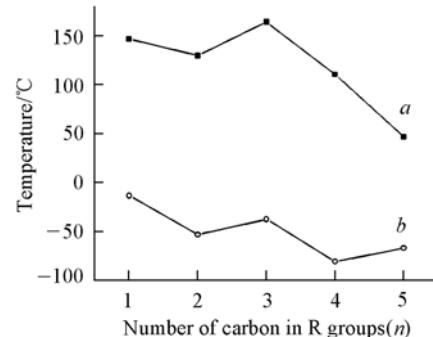
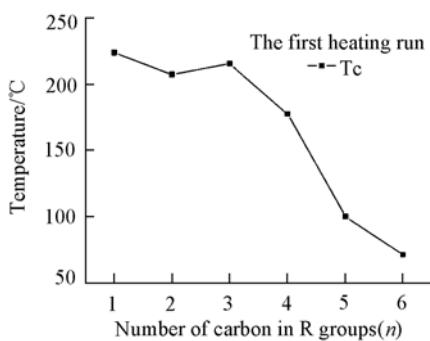


Fig. 5 Crystallization transitions and their entropy changes of CTV series with different number of carbon in side R groups (n) on the first cooling run of DSC

The first cooling run; a. Temperature/°C;

b. S/(J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

该系列 CTV 化合物在分子结构上与以不同柔性链段为侧基的主链型芳环液晶聚合物类似。堆砌成柱状的苯环相当于芳环主链, 而外围的烷氧基相当于柔性链段, 因此, 该系列 CTV 化合物与主链型



**Fig. 6 Clearing points of CTV series with different number of carbon in R groups on the first heating run of DSC**

芳环液晶聚合物的奇偶液晶性质相似。

## 参 考 文 献

- [1] 林磊. 物理[J], 1982, 11: 171
- [2] John A. Hyatt. J. Org. Chem. [J], 1978, 43(9) : 1808—1811
- [3] Lindsey A. S.. J. Chem. Soc. [J], 1965: 1685—1692
- [4] Zimmermann H., Poupko R., Luz Z., et al.. Naturforsch[J], 1985, 40a: 149
- [5] Malthete J., Collet A., Nouv J.. Chemie[J], 1985, 9: 151

## Design, Synthesis and Odd-even Effect on Liquid Crystalline Behavior for C<sub>3</sub>-Cyclotrimeratrylene (CTV) Derivatives Containing Alkoxies as Peripheral Groups

CHEN Dan-Mei, DONG Yan-ming\*, HU Xiao-Lan

(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The bowlie Cyclotrimeratrylenes (CTV) derivatives containing alkoxies groups were synthesized via a multisteps sequence reaction from vanilin. These compounds were investigated by differential scanning calorimetry and hot stage coupled polarizing microscopy. Many of the CTV derivatives show thermotropic liquid crystalline properties. The mosaic texture (B<sub>CO</sub>, bowlie columnar ordered) and thread texture (B<sub>N</sub>, bowlie nematic) were observed. The experimental results of their thermotropic liquid crystalline behavior indicated that the clear points, the entropy changes of melting points, the crystallization temperatures and their entropy changes all exhibited an evident odd even effect except the melting points, which decrease monotonously with the increase of the length of the alkoxy groups. The parameter values of odd numbers were larger than those of even numbers. Among CTV- I to CTV- IV, this effect is more obvious. When the length of alkoxyl chains was even longer, a monotonous decrease occurred.

**Keywords** Cyclotrimeratrylenes (CTV); Bowlie liquid crystal; Thermotropic liquid crystal; Odd-even effect

# 甲壳型液晶聚合物近一年来研究进展

范星河\*, 陈小芳, 沈志豪, 周其凤

(北京分子科学国家实验室, 高分子化学与物理教育部重点实验室,  
北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系, 北京 100871)

**关键词** 甲壳型液晶高分子; 超分子液晶态; 刚柔嵌段共聚物; 功能高分子; 光电材料

甲壳型液晶聚合物是我国科学家于 20 世纪 80 年代末最先设计和合成的不同于传统的侧链型液晶聚合物和主链型液晶聚合物的一类新型液晶聚合物, 其学术思想已在国际上得到广泛的认同。近年来, 周其凤院士研究组以功能性甲壳型液晶聚合物为依托, 开展基础研究, 从分子设计角度出发, 合成线形、嵌段、星形等主链共轭和主链非共轭聚合物, 研究了分子结构与其各向异性特性、相态、光电性质之间关系; 研究了液晶聚合物的分子组装体, 探讨了组装体微结构与性能关系, 为新型功能性壳型聚合物的结构设计提供了理论与实验依据。

本文将着重介绍近一年来关于甲壳型液晶聚合物的结构与性能关系的研究近况, 其中包括分子设计、相行为以及液晶相形成机制、基于甲壳型液晶聚合物的嵌段共聚物的设计和合成及其在本体中的自组装行为、功能性甲壳型液晶高分子的研究等。

## 1 聚合物拓扑结构对液晶相结构的影响

对于具有超分子柱状液晶相的甲壳型液晶聚合物, 其分子链的拓扑结构是否会对液晶行为产生影响, 一直是我们关注的一个研究课题。设计了以硅笼为核, PMPCS 为臂的八臂星型甲壳型液晶聚合物。研究发现该类星型聚合物可通过 ATRP 方法进行控制合成, 其聚合物臂数在 7~8 左右, 并且分子量分布很窄, 没有出现由于接枝密度高而导致的偶合等问题。同时这类星型 PMPCS 的液晶行为具有分子量依赖性, 当 GPC 分子量大于  $4.48 \times 10^4$  g/mol 时, 星型 PMPCS 具有  $\Phi_{\text{HN}}$  相。结果表明, 对于这类具有超分子结构的棒状液晶聚合物来说, 接枝点的引入有利于聚合物链与链之间的排列, 使其液晶相的出现更容易, 并且有序度更高、更稳定。这又一次证明甲壳型液晶聚合物的液晶相形成机制与一般的侧链液晶聚合物不同。

## 2 甲壳型液晶聚合物的新液晶相态的发现

在甲壳型液晶聚合物结构与性能的研究中, 甲壳型液晶聚合物刚性侧基的体积效应对液晶相态产生影响, 一直是我们关注的另一个研究课题。若保持液晶基元刚性棒状结构的基础上, 增加取代基上刚性环的个数或与主链连接位置的不对称性, 即增加液晶基元之间的相互作用, 那么也有可能出现新的相态。对增加侧基刚性环的个数与主链连接位置的不对称性这 2 个体系进行了比较深入的研究, 首次发现它们都可以从原来的  $\Phi_{\text{N}}$  相转变成近晶(Sm)相, 研究显示 Sm 相层的厚度与侧基的长度接近, 即形成的是 SmA 相液晶态。研究结果表明, 除了利用微相分离来诱导腰接型液晶聚合物出现近晶相结构外, 增加侧基的刚性长度或不对称性是另一种有效的方法。

甲壳型液晶聚合物的侧基和主链如何在液晶相发育过程中互相协调或互相竞争一直是人们感兴趣的一个课题, 近晶相液晶态在甲壳型液晶聚合物体系中被发现, 也给人们提供了一种新的思路, 有助

国家自然科学基金(批准号: 20634010, 20574002)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: fanxh@pku.edu.cn

于人们更深入地理解在甲壳型液晶聚合物体系中侧基和主链间相互作用，以及侧基之间相互作用对液晶相结构形成之间的内在联系，为甲壳型液晶聚合物功能化研究奠定了理论基础。

### 3 功能性甲壳型液晶聚合物研究

#### 3.1 嵌段聚物体系分子结构与性能关系研究

热塑性液晶弹性体作为近年研究的热点领域，是一类具有液晶性的三嵌段或多嵌段聚合物，由于兼具弹性和液晶性，因而具有广泛的应用前景。甲壳型液晶聚合物具有复杂的液晶行为，如分子量依赖性以及特殊相变行为等，将其引入到嵌段共聚物体系中，不仅有助于我们更深入的理解嵌段共聚物微相分离和液晶之间的关系，也有助于更进一步理解甲壳型液晶高分子的结构与性能之间的关系，这对聚合物的分子设计具有重要的指导意义，并在此基础上，开发出新型的自组装纳米材料。通过分子设计合成，首次在 PMPCS(硬段)-聚硅氧烷(软段)-PMPCS(硬段)三嵌段体系中，发现硬段为连续相、软段为分散相的双六方超分子柱状结构。研究成果希望有助实现新材料和功能薄膜开发，并能在光-电功能材料器件应用方面有所突破。另外，以热塑性弹性体 SBS 为设计模板，通过 ATRP、阳离子聚合等方法合成了 PMPCS-聚丁烯-PMPCS 的三嵌段新型功能性聚合物，研究和认识了这些体系亚稳态结构及其形成机理和聚合物组装动力学，进而实现了对体系形态结构的调控。这类新型嵌段功能性聚合物的研究结果为设计合成新型液晶弹性体提供了理论与实验基础。

#### 3.2 聚合物电致发光材料研究

甲壳型液晶聚合物的侧基一般包裹在聚合物主链外围，对侧基进行功能化修饰，可得到具有特殊光学性质、电学性质的新型聚合物材料。对功能性甲壳型液晶聚合物的光物理性进行了比较深入研究。在甲壳结构中，大的双噁二唑液晶基元的甲壳包裹着主链，完全限制了主链之间的相互作用，提高了器件发光效率。聚合物的稀溶液有较高的荧光量子产率，在 60% 以上；聚合物电致发光器件的研究表明，该聚合物是具有良好电子传输性能的发蓝光材料。以聚合物 PCt 作主体材料的电致发光性能研究表明，在加入 30% (质量分数) 的空穴传输材料 TPD 时，与常用的聚合物主体材料 PVK 比较，当 IrMDPP 含量为 10% 时器件光谱是非常稳定的，不随电压的变化而变化，其最大发射峰波长为 595 nm，发桔黄色光，其最大亮度达  $3700 \text{ cd/m}^2$ ，外量子效率为 0.11% (同一器件条件下比较 PVK：最大亮度达  $2000 \text{ cd/m}^2$ ，外量子效率为 0.05%)。另外，基于这类甲壳型聚合物，在聚乙烯为主链或共轭聚合物为主链的甲壳型聚合物系列、与聚芴共聚二组份系列、与聚芴和聚苯共聚三组分系列和磷光聚合物分子设计与合成方面也取得了一定成功，并研究了聚合物的超分子行为(如液晶性等)和在光-电器件方面的应用。对以聚芴共聚二组份系列体系进行了器件的白光研究，得到了比较好的器件性能。有关甲壳型液晶聚合物在光电器件方面的分子设计、合成与器件制备等工作还在进行中。

#### 3.3 高负双折射率聚合物

液晶聚合物的各向异性是导致液晶聚合物各种光学现象的基础，双折射率特性即是其中之一。甲壳型聚合物的近晶(Sm)相的形成与控制，对于甲壳型液晶聚合物用于非线性光学材料等功能性用途具有重要意义。通过分子设计，设计合成了多个系列的具有高负双折射率聚合物，已经得到了一些有意义的研究成果 [ $\Delta n = (0.030 \sim 0.036)/633 \text{ nm}$ ；注： $\Delta n = 0.020/633 \text{ nm}$  以上时具有商业应用价值]。这为新型偏振发光膜和新型光学补偿膜的制备提供了很好的可选用材料。目前这部分工作还在进行中。

### 4 展望

目前在甲壳型液晶聚合物理论体系已基本完备的情况下，如何利用具有我国原创性的甲壳型液晶聚合物理论，以先进性能为导向，从分子构造等入手，通过计算机模拟与科学实验相结合的方法实现从结构到功能的跨越变得十分迫切。它具有多学科交叉的特点，是一个极富创新和挑战的领域，它的应用有可能对未来科技、经济和社会发展产生重要影响。

当然，就甲壳型液晶聚合物这个研究体系本身来说，它仍然存在着很多独特的魅力尚待我们去探

索和发现。尤其是当以功能性研究为依托，在甲壳型液晶聚合物的结构设计进行变化时，其表现出的特殊相变行为和液晶相形成机制，仍需要我们继续进行深入研究。我们希望有更多的化学、物理、器件等方面的研究人员能够参与进来，积极地开展合作研究，甲壳型液晶聚合物研究的明天一定会比今天更加灿烂！

## 参 考 文 献

- [1] CHEN Xiao-Fang(陈小芳), FAN Xing-He(范星河), WAN Xin-Hua(宛新华), et al.. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(1): 1—12
- [2] Gao L. C., Zhang C. L., Liu X., et al.. Soft Matter.[J], 2008, accepted
- [3] Wang P., Chai C. P., Wang F. Z., et al.. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2008, **46**(5): 1843—1851
- [4] Wang P., Chuai Y. T., Chai C. P., et al.. Polymer[J], 2008, **49**: 455—460
- [5] Chai C. P., Yang Q., Fan X. H., et al.. Liquid Crystals[J], 2008, **35**: 133—141
- [6] Chai C. P., Zhu X. Q., Wang P., et al.. Macromolecules[J], 2007, **40**(26): 9361—9370
- [7] Gao L. C., Pan Q. W., Chen X. F., et al.. Macromolecules[J], 2007, **40**(26): 9205—9207
- [8] Gao L. C., Pan Q. W., Wang C., et al.. J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2007, **45**(24): 5949—5956
- [9] Wang P., Chai C. P., Chuai Y. T., et al.. Polymer[J], 2007, **48**: 5889—5895
- [10] Chen S., Gao L. C., Zhao X. D., et al.. Macromolecules[J], 2007, **40**(16): 5718—5725
- [11] Pan Q. W., Gao L. C., Chen X. F., et al.. Macromolecules[J], 2007, **40**(14): 4887—4894
- [12] Sun L. M., Fan X. H., Chen X. F., et al.. J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2007, **45**(12): 2543—2555

## Progress in the Study of Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymer

FAN Xing-He\*, CHEN Xiao-Fang, SHEN Zhi-Hao, ZHOU Qi-Feng

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Progress in the study of molecular structure and property relationship of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers (MJLCPs) was reviewed. In order to further explore their potential as new materials, we are specifically interested in design and synthesis of new MJLCPs. Thus a series of eight-arm star poly{2,5-bis [(4-methoxyphenyl)oxycarbonyl]styrene} (PMPCS) with different molecular weight and narrow polydispersity were synthesized by ATRP, where the initiator was octafunctional silsesquioxane. When  $M_{n,arm}^{GPC}$  reached or exceeded  $0.74 \times 10^4$  g/mol ( $M_{n,star}^{GPC} = 4.48 \times 10^4$  g/mol),  $\Phi_{HN}$  phase could be developed in the polymers. More interestingly, from the point of view of molecule structure, we noticed that all the mesogenic units in these monomers have approximately symmetry about the position bonding to the main-chain. Recently, to study how architecture affects the liquid crystalline behavior of MJLCPs, we intended to design the mesogenic side groups in the monomers are asymmetry bonding to main-chain. The results suggest that the polymer with asymmetry mesogenic core, for the first time, can develop into a well-defined smectic A( $S_A$ ) phase in the MJLCP family. This implies that the polymer molecules in the LC phase can be more ribbon-like rather than rod-like. Similarly, the self-assembly behavior of the block copolymers containing MJLCPs as rod segments have been studied as well in melt. The "double-hexagonal" microphase separated structures can be found in triblock copolymers.

**Keywords** Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer; Supramolecular liquid crystal; Rod-coil block copolymer; Functional polymer; Electro-optical material

# 高分子溶剂辅助微成型

韩璐璐, 周晶, 龚晓, 高长有\*

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

**摘要** 微成型技术在高分子微图案的制备和功能器件开发中十分重要。溶剂辅助微成型是通过在聚合物薄膜内引入溶剂来溶胀或溶解聚合物, 降低聚合物的玻璃化转变温度和粘度, 从而提高聚合物的流动性能, 结合模板压印技术可以容易地得到高质量的 2D 和 3D 图案。该技术克服了高温成型下产生的热收缩、易降解及易破坏材料功能性等缺点。这种方法不仅适用于聚合物单层膜, 还适用于聚电解质多层膜。通过对多层膜的压缩可以形成化学性质相同而物理性质不同的图案。本文还讨论了在溶剂辅助微成型过程中模具、溶剂、压力、温度和图案密度对图案质量的影响。

**关键词** 微成型; 薄膜; 图案; 聚合物; 溶剂

在现代科学技术的很多领域中, 图案形成极为重要。它与集成电路(Integrated circuit)、信息存储设备(Information storage devices)、微机电系统(Micro-electromechanical system)、微传感器(Miniaturized sensors)、微流道设备(Microfluidic devices)、生物芯片(Biochips)、光子晶体(Photonic bandgap crystals)、微光学部件(Micro-optical component)和衍射光学器件(Diffractive optical elements)等许多产品相关。在微电子和微机械等领域广泛使用的材料是较为传统的无机材料如硅和玻璃等。但对生物领域的应用或者化学器件的构建如生物芯片及微流道系统等, 上述材料并不是最佳的选择。硅和玻璃的高硬度限制了它们在很多领域的应用。例如, 微阀门需要反复开闭, 采用硬度高的材料会造成严重的磨损并且使能耗增加; 而且, 这样的阀门也很难与周围管壁密合。此外, 应用于生物和化学领域的器件都需要对表面进行一定的修饰, 而硅和玻璃等传统无机材料表面的修饰相对困难。

聚合物材料可以通过材料组成、分子量、交联度及合适的掺杂对杨氏模量进行方便的调控, 可变范围很大; 可以与硅和玻璃紧密结合, 易于被整合到传统的器件中形成新一代的杂化器件; 加工方便, 成本低廉; 微构建的方法丰富; 尺寸的下限只受加工手段的限制, 突破了光衍射造成的硅材料加工的下限。基于以上优点, 聚合物材料的微成型和器件备受关注。以聚合物材料为主体的很多光电器件已被开发出来, 如光栅、光波导和激光器等<sup>[1]</sup>。聚合物特有的性质也使制备复杂拓扑结构成为可能, 如在微米和纳米尺度上都已经得到了螺旋、环、篮及各种编织结构<sup>[2]</sup>。

制备微米到纳米尺寸的高精度结构是微纳科学和技术的关键问题之一。利用各种印刷术可以实现高精度结构的构建。该技术包括在光刻掩膜(Mask)或底版(Master)上预先设计好图案。通过某种方法把这些图案转移或复制到媒介材料上、利用媒介材料使功能性膜图案化、用合适的方法测量等步骤<sup>[3]</sup>。目前有很多成型的印刷术方法。传统光学印刷术广泛应用于生产中, 但由于光的衍射和散射, 难以得到尺寸小于 100 nm 的图案。而 X 射线、离子束及电子束印刷术造价昂贵且生产效率低, 不适合大量生产。纳米压印(Nanoimprint lithography)和软刻(Soft lithography)技术<sup>[4]</sup>受波长衍射、散射和被压膜内的干涉、基底的背反等限制, 目前已商业化。

在 1995 年, Stephen 等<sup>[5]</sup>首次提出纳米压印技术, 该技术在过去的十几年里得到了快速的发展, 可以制备出 10 nm 的图案。传统压印技术是将聚合物加热到玻璃化转变温度( $T_g$ )以上, 把硬印章置于其上, 施加一定压力使聚合物发生变形, 形成一个与印章互补的结构。虽然用这种技术可以得到纳米

国家自然科学基金重点项目(批准号: 20434030)、“九七三”计划(批准号: 2005CB623902)和国家杰出青年基金(批准号: 50425311)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: cygao@mail.hz.zj.cn

级的微细结构，但这种技术也有一些缺点<sup>[6]</sup>：(1) 所需的高温高压导致热循环，可能使模具或基底断裂；(2) 压印后需通过降温来固定微结构材料的收缩，会导致微细结构发生改变；(3) 脱模困难，压印后为了使模具易于从刻蚀层上拿下来，模具表面需进行处理，例如自组装单层膜或沉积氟聚合物；(4) 对大的图案存在质量转移问题，需要优化聚合物厚度、温度、压力和时间等条件。(5) 在不平表面的限制，尤其是弯曲表面。但由于这种方法的高精确性、低廉、高产<sup>[7]</sup>，经过不断的发展，产生了激光辅助纳米压印(Laser-assisted nanoimprint)<sup>[8]</sup>、多杠杆纳米压印(Multilever nanoimprint lithography)<sup>[9]</sup>、逐步模压曝光法(Step-and-flash imprint lithography)<sup>[10]</sup>、室温压印(Room temperature imprint lithography)<sup>[11]</sup>、滚轮印刷(Roller-imprint lithography)<sup>[12]</sup>、聚合物粘接印刷(Polymer-bonding lithography)<sup>[13]</sup>等方法。

软刻技术采用弹性印章来转移微细结构信息，避免了刚性印章无法准确与基片相接触的缺点。由于改良的压印技术也开始利用软印章来成型，因此现在压印和软刻两种方法的区别并不是很明显。目前，软刻方法包括微模塑(Replica Molding)<sup>[14]</sup>、转移微模塑(Microtransfer Molding)<sup>[15]</sup>、微接触印刷(Microcontact Printing)<sup>[16]</sup>、毛细微模塑(Micromolding in Capillaries)<sup>[17]</sup>和溶剂辅助微模塑(Solvent-assisted Micromolding)<sup>[18]</sup>等多种技术。软刻低成本、高效率、简便且应用范围广，适用于各种材料和不同化学性质的表面。

在改良的压印技术和软刻中，溶剂具有十分重要的作用。单纯靠升高温度成型，不仅会产生热收缩，对一些功能材料如光电材料也有所限制。通过溶剂改变高分子的粘度，在低温低压下成型是一种很好的选择。本文将重点介绍在溶剂参与下，通过施加外力在聚合物膜上形成与印章互补物理图案的技术和原理，以及该技术在聚电解质多层膜中的应用。

## 1 聚合物单层膜的溶剂辅助微成型

通常，通过在基底上旋涂聚合物溶液制备聚合物膜，这层膜在成型过程中被称为抗蚀层(Resist)。可以通过控制旋涂的速度、旋涂时间、聚合物溶液的浓度等控制膜层的厚度。目前，在单层膜上成型图案可分为二维和三维图案。

### 1.1 形成二维图案

在  $T_g$  以下，物质处于玻璃态，粘度几乎与温度无关；而在  $T_g$  以上，粘度则快速降低。通常的压印利用温度高于  $T_g$  时，聚合物层内的流动来形成图案。对于刚性高聚物，其  $T_g$  与降解温度很近，对于一些功能材料易高温变性，此时则可通过添加溶剂降低聚合物的粘度，在低温下成型。聚合物薄膜通过长缝的体积流动速率 $[Q, \text{式}(1)]$  率与粘度  $\mu$  相关(图 1)<sup>[19]</sup>。

$$Q = \frac{Wh^3 \Delta p}{12 \mu L} \approx \rho \frac{\Delta p}{\mu}$$

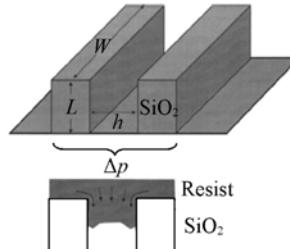


图 1 抗蚀层在印章中的流动行为

式中， $Q$  是抗蚀层体积流动速率， $W$  是凸起部分的长度， $h$  是条纹之间的宽度， $L$  是沟渠的深度， $\mu$  是粘度， $P$  是施加的压力。简化后可以把体积流动速率转变为压力和粘度的函数。 $\rho$  是一个与表面尺度有关的常量。 $Q$  值是每单位时间内注入到模具缺口聚合物的体积，因此  $Q$  需要足够高的刻蚀层才能到达沟渠的底部。成功的压印成型需要低  $\mu$  和高  $Q$ 。温度提高或者加入溶剂都可以降低  $\mu$ ，提高  $Q$ 。

溶剂辅助微成型一般使用弹性体(通常为硅橡胶，PDMS)模具并选择合适的溶剂，在溶剂蒸发后形成与 PDMS 模具表面相反的图案。首先用溶剂溶解或溶胀高分子，此过程的关键是弹性体模具的溶胀、聚合物溶剂的含量及溶剂在 PDMS 中的溶解和扩散<sup>[20]</sup>。由于模具具有气体和溶剂的渗透性，可使溶剂蒸发均匀并且使界面的气泡排出。利用这种方法在溶剂含量很低时也能进行成型。此外，若印章图案的高度远大于抗蚀层的高度，溶剂可以通过两者之间的缝隙排出，此时无需考虑溶剂在印章中的溶解和扩散，并可使用硬模具。该成型过程简单快速，无需专门成型的设备或系统，可以广泛应用于

聚合物或预聚物的微成型中<sup>[21]</sup>.

Khang 等<sup>[22]</sup>将旋涂后的膜放在三氯乙烯蒸汽中, 提高温度使溶剂被聚合物膜吸收, 移出聚合物膜并在室温条件下压印, 形成的图案尺寸可以在 60 nm 以下(图 2). 通过改变温度可以控制高分子膜吸收溶剂的量. 需注意的是, 过量的溶剂会使高分子过粘应该避免. 当采用高挥发性溶剂时, 这种方法不能很好地控制溶剂含量; 即使吸收溶剂可控, 但当膜转移到外界时, 溶剂会从膜内部分挥发, 也会使溶剂在膜内含量不可控, 并且部分干燥会引起膜内溶剂浓度产生梯度. 因此, Voicu 等<sup>[23]</sup>发展了可控溶剂蒸汽环境, 通过溶剂提高聚合物的运动能力使聚合物膜在低压室温下能复制印章结构(图 3). 首先, 将旋涂好的聚合物膜放置在样品室中, 铜块下面放置模具, 模具可以和聚合物膜充分接触. 样品室中充满精确控制压力的溶剂蒸汽. 有两个控制流速的氮气, 其中一个通过溶剂浴, 通过混合这两个氮气控制气流压力. 在给定的蒸汽压力下, 膜膨胀到平衡厚度, 然后将模具压到膨胀膜上. 其后再通入干燥的氮气使膜干燥然后移走模具, 即得到聚合物压印膜.

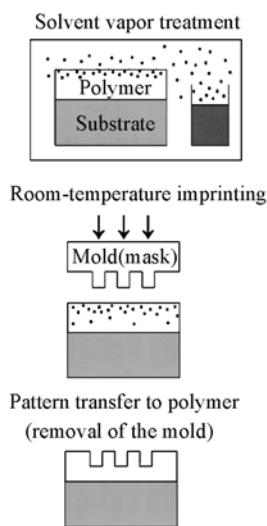


图 2 室温压印的流程图

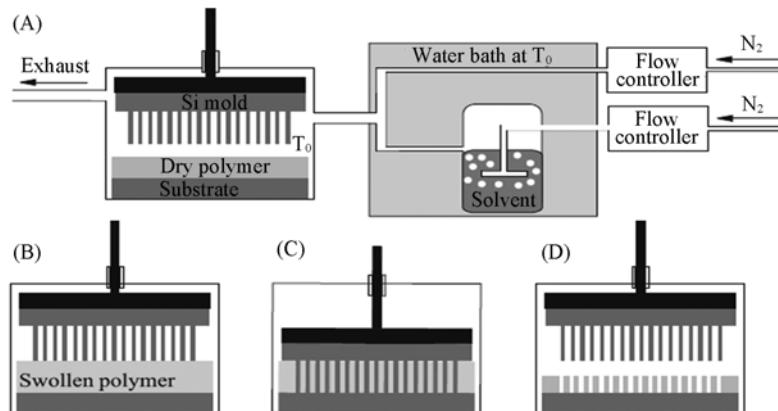


图 3 可控溶剂辅助压印图例说明

溶剂辅助微成型的方法不只适用于液体填充到抗蚀层内, 气体也可以起增塑作用并降低聚合物的  $T_g$  和粘度, 使其在室温或较低温度、低压下被压缩. 虽然大多数聚合物不溶于压缩的  $\text{CO}_2$ , 但它们可以大量地吸收  $\text{CO}_2$ . Wang 等<sup>[24]</sup>以  $\text{CO}_2$  的增塑作用为基础, 用压缩的  $\text{CO}_2$  为“溶剂”产生聚合物图案. 烘干聚合物膜后将模具置于膜上, 然后施加压力, 温度由外面的水浴控制. 密封后在高压锅中充入  $\text{CO}_2$ , 由高压注射泵控制  $\text{CO}_2$  的压力, 60 min 后, 在室温下缓慢放出  $\text{CO}_2$ . 实验证明, 只有压缩  $\text{CO}_2$  的压力大于一定值时才可以压出图案, 这与  $\text{CO}_2$  的吸收量有关. Choi 等<sup>[6]</sup>通过  $\text{CO}_2$  的增塑作用制得了 100 nm 的图案.

## 1.2 形成三维图案

在溶剂参与的成型中, 不仅可以形成二维图案还可以形成三维结构. Kim 等<sup>[25]</sup>通过适量溶剂蒸汽处理聚合物抗蚀层来降低压印过程中的压力, 获得了具有三维结构的图案(图 4). 在这种情况下用压印中典型的硬模具很难形成图案, 因此选用软模具使其吸收抗蚀层内的溶剂并成型. 起初旋涂在基底上的聚合物不用烘干, 膜中的溶剂含量也是均匀的. 聚合物形成图案时抗蚀层只含很少的溶剂, 可以确保结构的真实性. 因此, 对这种成型技术来说, 关键是使用易于软印章吸收的溶剂并且溶剂在印章内有良好的扩散性能, 一般溶剂的吸收速率要大于挥发速率. 这种成型技术高效、成本低廉, 是一个

应用到大范围图案的简单方法.

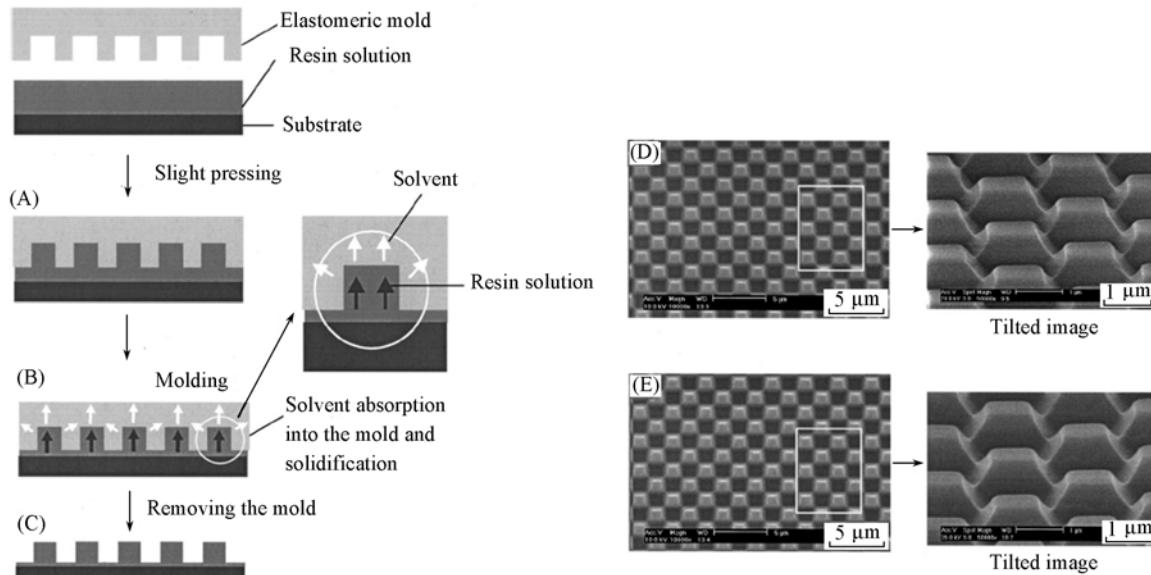


图4 弹性模具法制备三维图案示意图

(A) 在旋涂的聚合物膜上放置弹性模具，然后在其上施加轻微压力，聚合物膜上形成图案；(B) 释放压力，放置一段时间使模压结构中的溶剂被模具吸收并固化；(C) 移走模具；(D) 模具的SEM图像；(E) 为抗蚀层图案的SEM图像。

该方法还可与其它方法结合起来制备三维图案。Kim 等<sup>[26]</sup>利用反应离子刻蚀聚合物图案与溶剂辅助成型结合，方便地将抗蚀层的图案转移到基底。在此过程中，需要减少成型过程中残留层（未成型图案的聚合物层）的厚度，因此需要更稀的聚合物溶液和更长的成型时间；成膜方法也采用浸渍代替旋涂，并且浸好的膜立刻成型。溶剂吸收和蒸发速度仍是该技术的关键。为减少残留层的厚度，要保证溶剂充足使高分子通过毛细力不断地移动到空白处。最后用反应离子刻蚀聚合物层，使基底带有图案。

## 2 聚电解质多层膜的溶剂辅助微成型

1966 年 Iler<sup>[27]</sup>报道了交替沉积制备自组装薄膜的方法，其后为 Mallouk 等<sup>[28]</sup>进一步发展。后来 Decher<sup>[29]</sup>提出了基于聚合物阴阳离子静电作用的层层(LBL)自组装概念。LBL 技术的核心是基于聚阳离子和聚阴离子在基底上的交替吸附。LBL 技术可利用多种化学基团，因而可用来制备功能可控的聚合物薄膜。聚电解质多层膜的结构取决于溶液中聚阳离子和聚阴离子的静电相互作用及界面上的静电反转。这种方法构建的多层膜可以在埃米尺度上精确调控膜的厚度，从几个埃到几百纳米甚至几个微米；这种方法对基底的形状没有限制，无论是平面、弯曲表面还是小球的表面都可以进行组装；此外，电解质溶液的盐浓度、溶剂类型、pH 值、温度等因素可以精确控制多层膜的增长厚度、粗糙度、密度、水含量、模量等。这些性质使聚电解质多层膜无论在生产还是基础研究中都备受关注，已应用到催化装置、电子和光学设备、传感器及生物医用产品中。

聚电解质多层膜由不溶的聚电解质络合物组成。与传统的聚合物薄膜成分、结构、性质单一不同，聚电解质多层膜都有独立的化学和物理性质，其微成型方法与聚合物单层膜有很大不同。对聚电解质多层膜的图案化处理一般集中在化学图案的构建，或通过共价键等作用进行修饰，如化学图案表面选择性沉积、喷墨压印(Iinkjet imprinting)、光图案技术(Photopattern technology)、剥离技术(Life-off technology)、多层膜转移印刷(Multilayer tranfer printing)和微接触印刷(Microcontact printing)等<sup>[30]</sup>。通过溶剂对多层膜的增塑作用实现多层膜的微成型具有一定的普适性，对多层膜化学性质限制少，易于构建物理图案。目前有压缩与压印两种技术。压缩时采用的压力小，形变产生的原因是垂直方向大分子链对外界应力变化调整构象，高分子链相互靠近，自由体积减小，膜结构更加致密；压印中采用的压力更大，导致大分子链在水平和垂直方向上的流动形成图案，因而图案的高度受压力影响。由于在聚电

解质多层膜上溶剂辅助微成型技术发展较晚,目前的研究集中在二维方向。

## 2.1 压缩

由于聚电解质多层膜是由聚阳离子和聚阴离子相互穿插而成的薄膜,很难被一些常规溶剂溶解,因此基本是靠水在多层膜内的增塑作用来实现压缩的。

2004年Gao等<sup>[31]</sup>首次在聚电解质多层膜上进行不可逆压缩。把组装好的聚电解质多层膜放在一定的湿度环境中干燥。达到平衡后,将PDMS软印章向上放置,将多层膜扣于其上,施加一定的压力,维持一段时间后,揭起印章(图5)。在相对湿度70%~90%的环境中干燥的聚苯乙烯磺酸钠(PSS)/聚二烯丙基甲基铵盐酸盐(PDADMAC)多层膜压缩后的厚度为原厚度的10%~30%,形成良好的物理图案,而且图案的深度同组装膜的层数和组装时所用的盐浓度成正比,所施加的压力对最后形貌并没有显著影响。以上结果首次表明,聚电解质多层膜可以很大程度地被压缩,并在基材表面构建聚合物微结构。压缩过程和性质是由多层膜内部微结构及其本身性质直接决定的。多层膜的压缩性质与其干燥过程密切相关。完全干燥或完全水化的多层膜并不能被压缩,而部分干燥的多层膜,如在相对湿度70%~90%的环境中干燥的膜就可以被压缩。压缩性质与多层膜内部分子组织结构有关,特别是与膜中的结合水紧密相关。水在膜内以结合水的方式存在,在部分干燥的情况下,多层膜有可能达到了一个动态平衡,此时结合水量既使多层膜不至塌陷,又能使大分子链对应力变化作出及时的构象调整,因而显示出良好的可压缩性。这种压缩不是瞬间完成的,而是有一个链段调整的过程。

这种聚电解质的压缩和单层膜的微成型有所不同,单层膜成型后有相同的物理化学性质,有不同的表面面貌。Wang等<sup>[32]</sup>发现,聚电解质多层膜压缩后与印章接触的被压部分与未压部分的物理性质

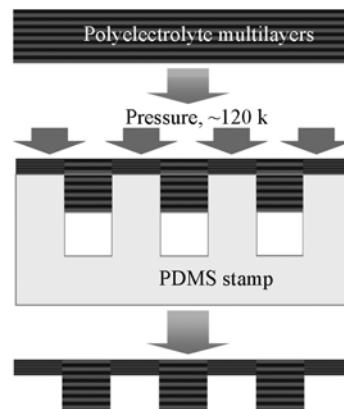


图5 聚电解质多层膜压缩过程

有所不同(图6)。这主要是因为作为小分子增塑剂的水分子被挤出膜外,导致多层膜一定程度的脱水;高分子链相互靠近,自由体积减小;形成更多的离子键以及疏水络合物,聚合物迁移受阻而造成的影响使多层膜的玻璃化转变温度提高。因此压缩由分子聚集态的改变而引起的,表面的化学组成仍然保持均质、不变。

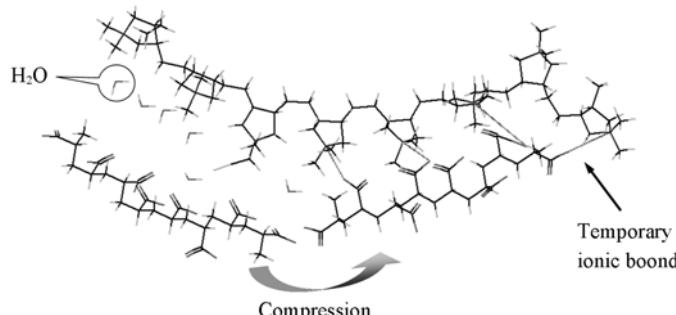


图6 聚电解质多层膜压缩机理示意图

压缩导致膜结构和性能发生变化。如PSS/PDADMAC聚电解质体系中未压缩的区域表面粗糙度值随组装层数和盐浓度的增加而增大(图7)<sup>[31]</sup>。而压缩过的区域具有基本恒定的表面粗糙度,这一值又大大小于印章的表面粗糙度。致密压缩的多层膜表面粗糙度从某种意义上是该体系内在性质的表现。

压缩后表面亲疏水性也发生了变化<sup>[33]</sup>。在组装过程中,以PDADMAC为最外层的多层膜,随着层数从3层增加至15层,多层膜内部层间穿插,越来越多的亲水基团,如磺酸根负离子和季铵盐阳离子,暴露于表面,静态接触角也从90°下降至50°。而均匀压缩后的多层膜表面却始终保持90°的接触角,并不随组装过程而减小。这主要是因为压缩过后,膜结构更加密实,亲水基团被包埋于膜内,使表面亲疏水性体现的主要是聚合物主链的性质。

此外,压缩还会引起荧光探针在多层膜中包埋和释放性质的变化<sup>[34]</sup>。染料分子(荧光素)只能渗透进未压缩的区域,压缩过的区域荧光素分子则难以渗入或者渗入量较少。通过这种方法,可以在化学均质而物理异质的表面简单方便地得到荧光图案。压缩还会影响表面软硬程度及多层膜pH响应

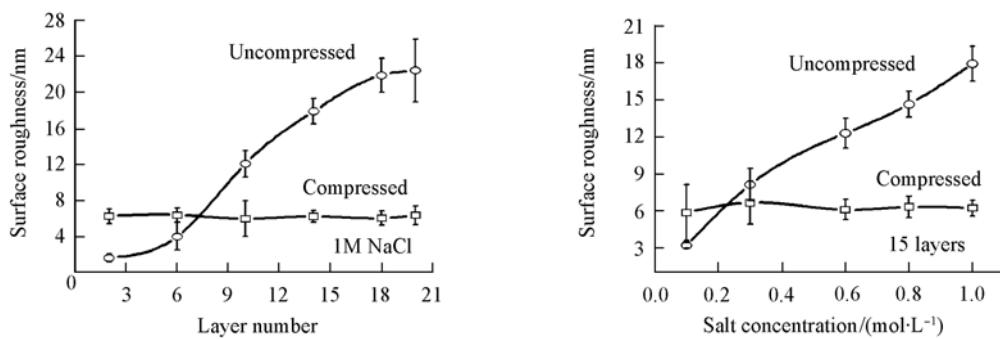


图 7 PSS/PDADMAC 聚电解质体系中压缩和未压缩区域表面粗糙度值随组装层数和盐浓度的变化

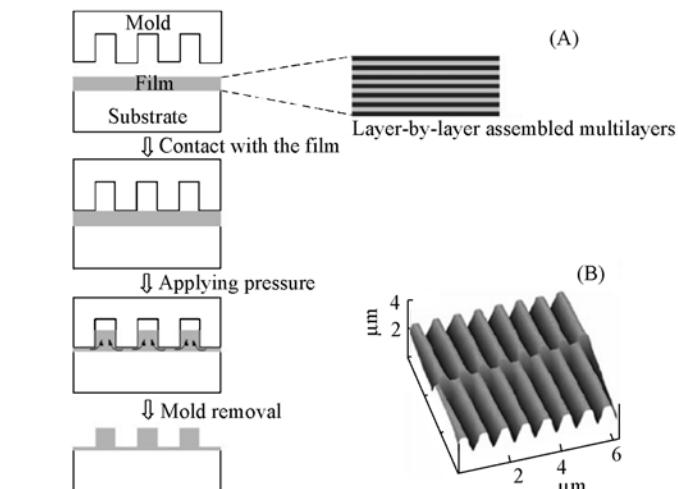
<sup>[32]</sup>.

因此，压缩会导致膜结构和性能的变化，如多层膜的玻璃化转变温度、强度、水含量、层状结构保持程度、粗糙度、渗透性、溶解性能及其它环境响应性能(温度、离子强度、pH 等)，这些信息对于在纳米尺寸上阐明聚电解质多层膜的结构和性质有重要意义，并且对在多层膜上开展的其它科学性或工程性研究具有一定的指导作用。

## 2.2 压印

Lit 等<sup>[35]</sup>在水的作用下将室温纳米印刷术应用到聚电解质和氢键组装膜上。压印过程如图 8 所示。由于在压印后图案的高度比原来的膜厚要高，因此膜垂直压缩不单是图案形成的原因，还有高分子向与模具非接触部分的横向移动。这些压过的膜在室温条件下放置一个月膜的图案依旧没有改变，也说明用这种方法压成的膜有一定的稳定性。

在此基础上，Lu 等<sup>[36]</sup>研究了多层膜形成图案的过程。首先是印章与多层膜的接触区域被压缩，同时被压的多层膜向未压缩的区域侧向移动，侧向移动最先发生在印章和聚合物膜之间的边

图 8 室温纳米压印过程示意图(A)和 Ni 模板原子显微镜照片(B,  
突起线宽 420 nm, 空隙宽 330 nm, 高 1 μm)

缘，然后逐渐向中心延展。在这种方法中，压印中图案的高度受压力影响很大。在压力较大时，垂直的压力和同时产生的侧向移动能形成更高的图案；压力低时，只有垂直的压缩发生，压缩高度相对较小。当尺寸达到十到几十微米时增大压力和延长压印时间就非常必要。水在多层膜压印过程中起增塑剂的作用，可以降低聚合物膜的粘度，利于膜的压缩和移动。图案高度随压印时间的延长而增大，但在水蒸汽处理 24 h 后由于聚电解质链的溶胀和重排，图案会消失，形成可逆压缩；用热交联的方法可使膜图案稳定。

## 3 影响因素

在溶剂辅助微成型中影响图案形成的因素很多，包括模具、溶剂、压力、温度、时间及图案密度等。在成型过程中可能某一个因素占主导地位，也可能由多种因素共同作用。

### 3.1 模具

模具的材质主要有软、硬两类。硬模具一般为二氧化硅和硅，也包括其它金属、陶瓷、石英和钻石等。软模具则多为弹性体，常用的为 PDMS 和聚氨酯，也包括聚酰亚胺、交联酚醛树脂、其它类型的硅氧烷及新发展的含氟聚合物弹性体等。

在这些模具中, PDMS 使用最广泛。它的优点<sup>[21,37]</sup>主要有: 价格低廉、高耐久性; 具有弹性, 可以和抗蚀层充分接触, 并能应用于弯曲表面<sup>[38]</sup>; 化学惰性、低表面自由能使 PDMS 可用于制备多种材料的图案, 成型后易于移走; 各向同性, 在波长 280 nm 以上透明, 可用于预聚物的紫外光聚合图案制备。但 PDMS 也有一定缺点: 它会吸收很多非极性、低分子量的有机化合物; 溶胀的 PDMS 不利于二维图案的稳定; 在大外力下或图案纵横比大时, 软印章会发生变形<sup>[39]</sup>, 如图 9 发生相邻粘结、中空区域向基底的弯曲、PDMS 固化后的收缩等。

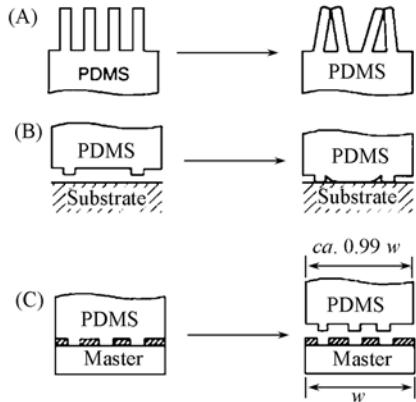


图 9 PDMS 弹性体表面微结构可能的变形和扭曲  
(A) 相邻粘结; (B) 弯曲; (C) 收缩。

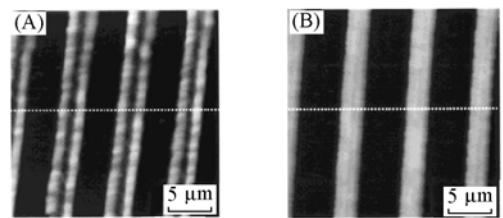


图 10 PDMS 溶胀后形成的图案(A)和旋涂无定形含氟聚合物的 PDMS 形成的图案(B)

通过降低表面能可以克服 PDMS 的一些缺点。如 Deng 等<sup>[40]</sup>研究了甲苯对模具的影响, 发现当溶剂溶胀 PDMS 后使聚合物不能形成图案或只能形成很差的图案(图 10)。当在 PDMS 上旋涂一层无定形含氟聚合物时, 可以阻止 PDMS 被溶剂溶胀, 形成和印章一致的图案。氟化弹性体有卓越的易脱性, 并且不易被单体或溶剂溶胀。

### 3.2 溶剂

在溶剂辅助成型中, 选择正确的溶剂极为重要。主要从两方面着手选择溶剂: 一是根据所选印章的要求, 如印章的扩散性及溶胀性等; 二是能溶解或溶胀聚合物抗蚀层。Gourgon 等<sup>[41]</sup>研究了聚合物中残余溶剂对纳米压印的影响。在相同的压缩条件下, 膜中的溶剂含量可通过温度和时间进行调整, 进而能在 25% 的范围内调整图案的高度。

### 3.3 温度和压力

由于成型过程中溶剂的辅助, 压缩条件一般都是低温低压。一般都在室温下进行压缩, 提高温度可提高溶剂在抗蚀层中的含量, 使抗蚀层更容易流动, 但过高的温度会使抗蚀层和印章发生收缩, 造成复制的精度不够。施加适中的压力有利于印章压入聚合物膜内。如果不施加压力或施加的压力非常小, 印章容易移动, 图案无法复制或复制不准确; 而施加太大的压力, 印章发生变形, 如塌陷扭曲等, 同样无法获得高质量的图案。

### 3.4 图案密度/图案尺寸

Gourgon 等<sup>[42]</sup>研究了图案密度对压印的影响。在压缩过程的起始阶段, 模具进入抗蚀层内, 无论图案疏密, 聚合物都沿着模具结构的侧壁向上升[图 11(C)]。开始时, 分布在模具图案处的压力均匀, 因此无论图案的密度大小模具压入聚合物内的深度都相同。随着模具的压入, 聚合物图案的高度不断增大。此时, 图案越密集高度增加得越快, 导致在模具结构侧壁和聚合物之间垂直方向接触面积更大, 因此图案密集的模具压入膜内的速度下降更快。这个差异导致在图案密度不同区域和变形模具之间的残余厚度( $h_r$ )不一样[图 11(D)]。当排出聚合物填满了模具和聚合物之间的空隙时,  $h_r$  的差异达到最大[图 11(E)]。与此相反, 当聚合物粘度足够低, 在图案密集处模具产生的压力可使聚合物从图案密集处流到稀疏处时, 稀疏区域得残余厚度会增大, 并可导致残余厚度最终达到一致[图 11(F)]。

Lu 等<sup>[36]</sup>在压印聚合物多层膜时发现, 当聚合物印章和 PAA/PAH 多层膜之间的接触区域变宽时,

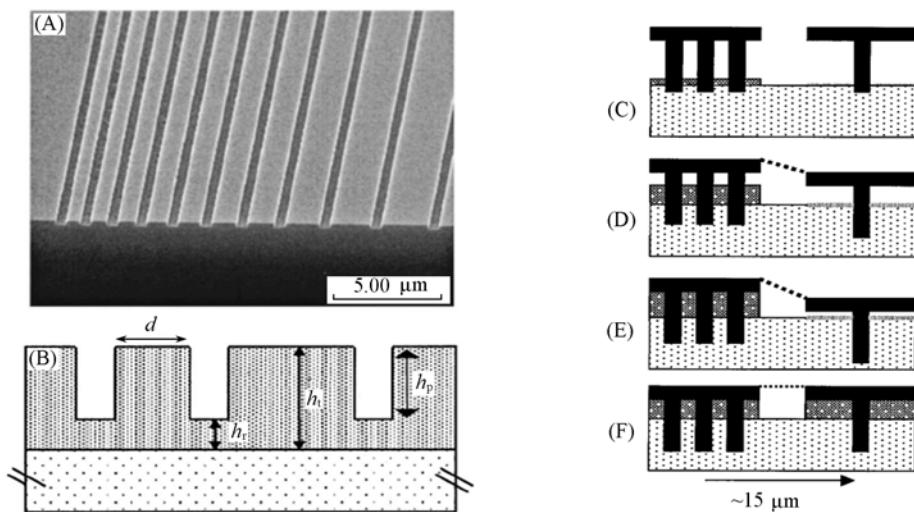


图 11 非周期性条带压印后膜的 SEM(A), 印章的几何尺寸(B) 及在压印过程中抗蚀层的变形(C, D, E, F) 有更多的聚合物膜发生侧向移动, 从而形成更高的条纹图案.

## 5 总 结

溶剂辅助微成型由于操作简单、价格低廉和成型精度高等优点受到广泛重视。溶剂辅助微成型过程中溶剂在聚合物内作为增塑剂降低聚合物的玻璃化转变温度和粘度, 能够克服高温下成型产生的热收缩、易降解、易破坏材料功能性的缺点。通过溶剂辅助微成型不仅可以在聚合物单层膜上形成微米及纳米尺寸的图案, 还可以在聚电解质多层膜上进行压缩或压印。聚电解质多层膜以水为增塑剂时的压缩除了可以形成所需的表面形貌外, 还可以形成化学性质相同物理性质不同的图案。在溶剂辅助微成型中受到的影响因素很多, 包括模具材质、图案结构、溶剂、压力、温度、时间及图案密度等。目前, 溶剂辅助微成型一些理论基础尚不健全, 其实际应用也仍需发展, 未来的发展空间还很大。

## 参 考 文 献

- [1] Quake S. R., Scherer A. . Science[J], 2000, **290**: 1536—1540
- [2] Xia Y. N., Rogers J. A., Paul K. E., et al. . Chemical Reviews[J], 1999, **99**: 1823—1848
- [3] Geissler M., Xia Y. N.. Adv. Mater. [J], 2004, **16**: 1249—1269
- [4] Chou S. Y., Krauss P. R., Renstrom P. J.. Science[J], 1996, **272**: 85 — 87
- [5] Chou S. Y., Krauss P. R., Renstrom P. J.. Appl. Phys. Lett[J], 1995, **67**: 3114—3116
- [6] Choi W. M., Song M. Y., Park O. O.. Microelectronic Engineering[J], 2006, **83**: 1957—1960
- [7] Chou S. Y., Krauss P. R., Zhang W., et al.. J. Vac. Sci. Technol B[J], 1997, **15**: 2897—2904
- [8] Xia Q. F., Keimel C., Ge H. X., et al.. Appl. Phys. Lett. [J], 2003, **83**: 4417—4419
- [9] Alkaisi M. M., Jayatissa W., Konijn M.. Curr. Appl. Phys. [J], 2004, **4**: 111—114
- [10] Bailey T., Choi B. J., Colburn M., et al.. J. Vac. Sci. Technol. B[J], 2000, **18**: 3572—3577
- [11] Khang D. Y., Yoon H., Lee H. H.. Adv. Mater[J], 2001, **13**: 749—752
- [12] Tan H., Gilbertson A., Chou S. Y.. J. Vac. Sci. Technol. B[J], 1998, **16**: 3926—3928
- [13] Borzenko T., Tormen M., Schmidt G., et al.. Appl. Phys. Lett. [J], 2001, **79**: 2246—2248
- [14] Xia Y. N., Kim Enoch, Zhao X. M., et al.. Science[J], 1996, **273**: 347—349
- [15] Zhao X. M., Whitesides G. M.. Adv. Mater[J], 1996; 837—840
- [16] Kumar A., Whitesides G. M.. Appl. Phys. Lett[J], 1993, **63**: 2002—2004
- [17] Kim E., Xia Y., Whitesides G. M.. Nature[J], 1995, **376**: 581 — 584
- [18] Kim E., Xia Y., Zhao X. M., et al.. Adv. Mater[J], 1997, **9**: 651—654
- [19] Chu C., Parsons G. N.. J. Vac. Sci. Technol. B[J], 2006, **24**: 818—822.
- [20] Sjogren H., Ulvenlund S.. Biophys. Chem[J], 2005, **116**: 11—21
- [21] Xia Younan , Whitesides G. M.. Angewandte Chemie International Edition[J], 1998, **37**: 550—575

- 
- [22] Khang D. Y., Lee H. H. *Appl. Phys. Lett.* [J], 2000, **76**: 870—872
- [23] Voicu N. E., Ludwigs S., Crossland E. J. W., et al. *Adv. Mater.* [J], 2007, **19**: 757—767
- [24] Wang Y., Liu Z. M., Han B. X., et al. *J. Phys. Chem. B* [J], 2005, **109**: 12376—12379
- [25] Kim Y. S., Suh K. Y., Lee H. H. *Appl. Phys. Lett.* [J], 2001, **79**: 2285—2287
- [26] Kim Y. S., Park J., Lee H. H. *Appl. Phys. Lett.* [J], 2002, **81**: 1011—1013
- [27] Iler R. K. *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 1966, **21**: 569—572
- [28] Keller S. W., Johnson S. A., Brigham E. S., et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1995, **117**: 12879—12880
- [29] Decher G. *Science* [J], 1997, **277**: 1232—1237
- [30] Hammond P. T. *Adv. Mater.* [J], 2004, **16**: 1271—1293
- [31] Gao C. Y., Wang B., Feng J., et al. *Macromolecules* [J], 2004, **37**: 8836—8839
- [32] Wang B., Liu L. L., Ke C., et al. *Chemphyschem* [J], 2006, **7**: 590—596
- [33] Wang B., Feng J., Gao C. Y. *Colloids and Surfaces (A): Physicochemical and Engineering Aspects* [J], 2005, **259**: 1—5
- [34] Wang B., Gao C. Y., Liu L. L. *J. Phys. Chem. B* [J], 2005, **109**: 4887—4892
- [35] Lit Y. V. X., Hit W., Ma Y., et al. *Macromol Rapid Commun* [J], 2006, **V27**: 505—510
- [36] Lu Y. X., Chen X. L., Hu W., et al. *Langmuir* [J], 2007, **23**: 3254—3259
- [37] Ujihara M., Orbulescu J., Imae T., et al. *Langmuir* [J], 2005, **21**: 6846—6854
- [38] Xia Y., Venkateswaran N., Qin D., et al. *Microelectron. Eng.* [J], 1998; 363—371
- [39] Delamarche E., Schmid H., Michel B., et al. *J. Non-Cryst. Solids* [J], 1997; 741—746
- [40] Deng T., Ha Y. H., Cheng J. Y., et al. *Langmuir* [J], 2002, **18**: 6719—6722
- [41] Gourgon C., Tortai J. H., Lazzarino F., et al. *Journal of Vacuum Science & Technology B* [J], 2004, **22**: 602—606
- [42] Gourgon C., Perret C., Micouin G., et al. *Journal of Vacuum Science & Technology B* [J], 2002, **21**: 98—105

# 石英晶体微天平检测界面高分子行为

刘光明, 张广照\*

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

无论在工业生产, 还是在日常生活中, “界面”无处不在。虽然界面科学的研究已经走过了两百多年的历史, 但是它依然是当今最重要的科学的研究领域。通过有效的方法来控制和调节界面的物理和化学性质是界面科学的重要发展方向。由于高分子科学的发展, 具有不同功能的高分子不断被合成出来, 高分子经常被用于制备具有不同性质的界面。为了对高分子界面的性质进行控制, 必须对其性质尤其是动态行为进行表征。在过去的几十年中, 一些新的界面表征技术已经发展起来, 包括表面等离子体共振仪(Surface plasmon resonance)<sup>[1]</sup>, 椭圆率偏振光测量仪(Ellipsometer)<sup>[2]</sup>, 原子力显微镜(Atomic force microscopy)<sup>[3]</sup>, 朗缪尔天平(Langmuir balance)<sup>[4]</sup>, 和频振动光谱(Sum frequency generation vibrational spectroscopy)<sup>[5]</sup>, 等等。然而, 这些表征手段提供的信息仍然有限。特别是单一使用时, 有的只能给出界面上高分子层的厚度信息, 有的只能提供界面上高分子的结构信息。而且, 不同手段获得的结果还经常相互矛盾。频率-耗散联用型石英晶体微天平(Quartz crystal microbalance with dissipation, QCM-D)是近年发展起来的一项新的技术, 由于它能够同时实时检测界面上有关高分子的质量和结构变化<sup>[6]</sup>, 因而能够为描述和理解界面特别是固/液界面上高分子的行为提供有用的信息。在本文中, 我们将结合自己的工作, 介绍QCM-D的基本原理及其在高分子科学中的若干应用。

## 1 QCM-D 测量的基本原理

传统的石英晶体微天平(QCM)是根据压电效应制成的。也就是, 当在石英晶体上施加一交流电压, 如电压的频率与石英的固有谐振频率接近, 石英晶体就会按其固有谐振频率不断振荡。德国科学家 Sauerbrey 发现, 如在石英晶体表面添加一层薄膜, 则石英晶体频率降低, 且降低的幅度与薄膜的质量成正比。1959 年, Sauerbrey<sup>[7]</sup>建立了有关石英晶体表面的质量变化和石英晶体频率变化的定量关系, 即石英晶体的频率变化( $\Delta f$ )与晶体表面的质量变化( $\Delta m$ )呈正比, 这就是著名的 Sauerbrey 方程:

$$\Delta m_f = -\frac{\rho_q h_q}{f_0} \frac{\Delta f}{n} = -C \Delta f \quad (1)$$

其中  $\rho_q$  和  $h_q$  分别为石英晶体的密度和石英片子的厚度,  $f_0$  为基频,  $n$  为泛频数,  $C = \rho_q h_q / n f_0$ 。

Sauerbrey 方程仅适合于真空或空气中的刚性薄膜, 所以 QCM 在很长一段时间内仅用于薄膜厚度的检测。QCM 之所以最初未用于液相体系, 主要是因为人们错误地认为在液相中耗散太大, 很难找到一个合适的振荡电路使压电振子维持稳定的振动并得到正确的信号。1982 年, Nomura 等<sup>[8]</sup>发现 QCM 在液相中能够得到很好的信号, 开启了 QCM 在液相体系中的应用。1985 年, Kanazawa 等<sup>[9]</sup>解出了边界条件限制下剪切波在石英晶体片子和液相(牛顿流体)间的传播方程, 即:

$$\Delta f = -n^{-1/2} f_0^{3/2} (\eta_l \rho_l / \pi \mu_q \rho_q)^{1/2} \quad (2)$$

其中  $\eta_l$  代表液相粘度,  $\rho_l$  代表液相密度,  $\mu_q$  代表石英晶体的剪切模量。Kanazawa-Gordon 关系的建立, 使 QCM 在液相体系中的应用成为现实<sup>[10~12]</sup>。然而, 传统的 QCM 只能提供与质量变化(频率)相关的信息, 应用领域仍然十分有限。1996 年, Rodahl 等<sup>[13]</sup>利用 Navier-Stokes 方程得到了有关液相耗散因子变化( $\Delta D$ )的方程:

$$\Delta D = 2(f_0/n)^{1/2} (\eta_l \rho_l / \pi \mu_q \rho_q)^{1/2} \quad (3)$$

\* 通讯联系人。E-mail: gzzhang@ustc.edu.cn

事实上，如果石英晶体表面吸附的薄膜浸入液体之后，频率和耗散还与薄膜的粘弹性有关。薄膜的复数剪切模量( $G$ )为：

$$G = G' + iG'' = \mu_f + i2\pi f\eta_f = \mu_f(1 + i2\pi f\tau_f) \quad (4)$$

$G'$ 代表薄膜的储存模量， $G''$ 代表薄膜的耗散模量， $\mu_f$ 代表薄膜的弹性模量， $\eta_f$ 代表薄膜的剪切粘度， $\tau_f$ 代表薄膜的特征弛豫时间。因此通过解剪切波的传播方程可得<sup>[14]</sup>：

$$\Delta f = \text{Im}\left(\frac{\beta}{2\pi\rho_q l_q}\right) \quad (5)$$

$$\Delta D = -\text{Re}\left(\frac{\beta}{\pi f \rho_q l_q}\right) \quad (6)$$

其中

$$\begin{aligned} \beta &= \xi_1 \frac{2\pi f \eta_f - i\mu_f}{2\pi f} \frac{1 - \alpha \exp(2\xi_1 h_f)}{1 + \alpha \exp(2\xi_1 h_f)}, & \alpha &= \frac{\xi_1}{\xi_2} \frac{2\pi f \eta_f - i\mu_f}{2\pi f \eta_f} + 1 \\ \xi_1 &= \sqrt{\frac{(2\pi f)^2 \rho_f}{\mu_f + i2\pi f \eta_f}}, & \xi_2 &= \sqrt{i \frac{2\pi f \rho_f}{\eta_f}} \end{aligned}$$

$\rho_f$ 代表薄膜的密度， $h_f$ 代表薄膜的厚度。

由于在振荡电路中，总的耗散因子( $D$ )与每周期中储存的能量( $E_s$ )以及系统耗散的能量( $E_d$ )有以下关系：

$$D = \frac{E_d}{2\pi E_s} \quad (7)$$

而电路断开后，由于正压电效应，石英振子振荡产生的电压因耗散而呈指数性衰减，因而耗散因子( $D$ )可通过测量其振幅的衰减得到。通过对电路不断地“开”和“闭”，就可获得一系列频率和耗散因子的变化值。以石英振子所浸入的液相介质为参考，根据式(2)和(3)，将液相效应扣除，就得到了石英晶体表面的薄膜的频率和耗散。根据以上原理，Rodahl 等制成了 QCM-D，并于 1998 年商品化。目前，QCM-D 已被应用于生物<sup>[15]</sup>、化学<sup>[16]</sup>、物理<sup>[17]</sup>等不同领域。

## 2 QCM-D 在高分子中的应用

### 2.1 固/液界面上高分子链的构象变化

由于界面对高分子链的限制和高分子链间的相互作用，与溶液中的自由链相比，固/液界面上的高分子链经常表现出更加丰富的构象行为<sup>[18,19]</sup>。在良溶剂中，如高分子链接枝在固体表面上，由于体积排斥效应，随着高分子链接枝密度的增加，高分子链趋向于伸展，从而形成了高分子刷<sup>[20]</sup>。理论上认为，由于固体表面对高分子链的限制，当溶剂质量变差时，高分子刷会逐渐收缩并最终达到塌缩态，这与溶液中自由的高分子链所表现出来的非连续性塌陷不同<sup>[21]</sup>。然而，在实验方面，已有的结果之间经常相互矛盾<sup>[22]</sup>，这主要是因为现有的实验手段大多不能进行原位检测。

聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)在水中有一个最低临界溶解温度(LCST ~ 32 °C)<sup>[23]</sup>。当温度低于 LCST 时，PNIPAM 链为无规线团；当温度高于 LCST 时，PNIPAM 链就会塌缩<sup>[22]</sup>。接触角的测量结果表明，PNIPAM 高分子刷在 LCST 附近发生非连续性相转变<sup>[24,25]</sup>。利用表面等离子体共振仪(SPR)，Balamurugan 等<sup>[22]</sup>研究了温度诱导的 PNIPAM 高分子刷的构象变化，他们的结果却表明，PNIPAM 高分子刷的塌缩是一个连续相变。为了澄清以上结果，我们用 QCM-D 也研究了该问题。我们采用“grafting-to”<sup>[26]</sup> 和“grafting-from”<sup>[27]</sup> 两种不同的方法，把 PNIPAM 链接枝在石英晶体振子表面。在“grafting-to”中需要先制备含有端基能与振子表面进行化学反应的 PNIPAM。因为大分子量的高分子链的端基反应活性太低，我们使用了分子量较低的 PNIPAM(s-PNIPAM)。另外，由于高分子链体积大，一般接枝密度都比较小，很难形成高分子刷。在“grafting-from”方法中，引发剂首先“种植”在振子表面，然后引发单

体在其表面增长, 因而接枝 PNIPAM 分子量大(*l*-PNIPAM), 接枝密度也大, 可形成高分子刷.

图 1 为 *s*-PNIPAM 接枝石英振子的  $-\Delta f$  在一个加热-冷却循环中随着温度的改变而发生的变化. 我们可以清楚地看到, 在加热过程中(20~35 °C), 随着温度的升高,  $-\Delta f$  逐渐下降. 这主要是因为在低温下, 水是 PNIPAM 的良溶剂, 水分子和 PNIPAM 链之间因较强的相互作用而结合在一起. 随着温度的升高, 水分子和 PNIPAM 之间的氢键作用变弱, 一些水分子脱离 PNIPAM, 即 PNIPAM 发生去水化(dehydration), 因而石英晶体表面的高分子层质量下降, 导致  $-\Delta f$  下降. 同理, 在冷却过程中, 随着温度降低, 塌缩的 PNIPAM 链逐渐与水分子结合, 发生水化(Hydration), 导致  $-\Delta f$  逐渐上升. 最后,  $-\Delta f$  回到了原点. 很明显, 无论在加热和冷却过程中,  $-\Delta f$  呈连续性变化, 这与溶液中自由的 PNIPAM 链所表现出的非连续性的 Coil-to-globule 相转变不同<sup>[28]</sup>. 原因是固体表面对 PNIPAM 链的构象变化有一定限制, PNIPAM 层的相转变范围变宽<sup>[21]</sup>.

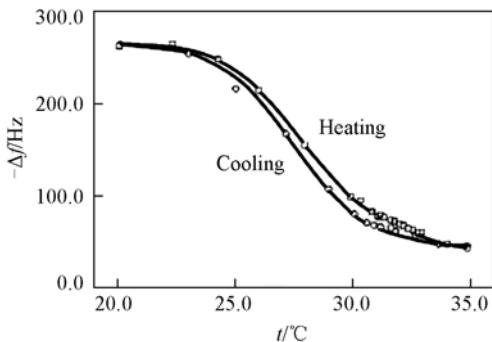


图 1 线性 PNIPAM 链接枝的振子的  $-\Delta f$  随温度的变化 ( $n=3$ )

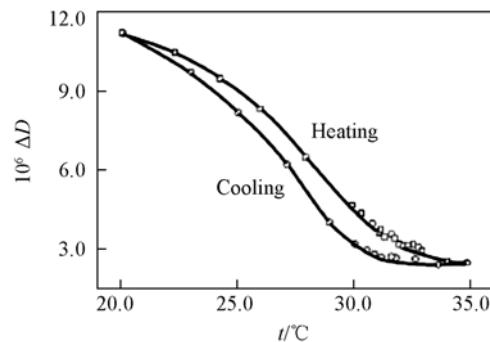


图 2 线性 PNIPAM 链接枝的振子的  $\Delta D$  随温度的变化 ( $n=3$ )

图 2 为 *s*-PNIPAM 接枝的石英振子的  $\Delta D$  在一个加热-冷却循环中随着温度的改变而发生的变化.  $\Delta D$  与石英晶体表面薄膜的粘弹性有关, 可反映薄膜的结构. 一个致密而刚性薄膜具有较小的耗散因子, 而一个松散而柔软的薄膜具有较大的耗散因子<sup>[14]</sup>. 从图 2 可以看出, 在加热过程中, 随着温度的增加,  $\Delta D$  逐渐减小, 表明 PNIPAM 层逐渐塌缩为更加紧密的结构. 在冷却过程中, 随着温度的降低,  $\Delta D$  逐渐增加, 表明塌缩的 PNIPAM 层变得更加膨胀. 最后,  $\Delta D$  也回到了原点. 另外, 从图 1 和图 2 中都可以看出, 与加热过程相比, 降温过程中  $\Delta f$  和  $\Delta D$  都明显“滞后”, 这是由 PNIPAM 链在塌缩态时所形成的“附加氢键”所造成的.

图 3 为 *l*-PNIPAM 高分子刷的温度响应. 与 *s*-PNIPAM 接枝链相比, *l*-PNIPAM 刷的  $-\Delta f$  和  $\Delta D$  随温度变化得更加平缓, 即其相转变过程更具连续性. 这是由其高的接枝密度和高分子刷结构的不均匀性造成的<sup>[20]</sup>. 此外, 在同一温度下, 冷却过程中的  $\Delta D$  比加热过程中的值大. 这是因为在冷却过程中, 高分子刷外层的高分子链先形成短的 tails, 这些结构松散的 tails 对耗散因子有较大的贡献. 实际上, *l*-PNIPAM 刷的膨胀非常缓慢. 根据我们的实验, 通常在冷水中需要一周以上, PNIPAM 才能完全恢复到原来的膨胀态. 显然, 在我们的 QCM-D 实验时间范围内很难使 PNIPAM 高分子刷完全膨胀, 因而在温

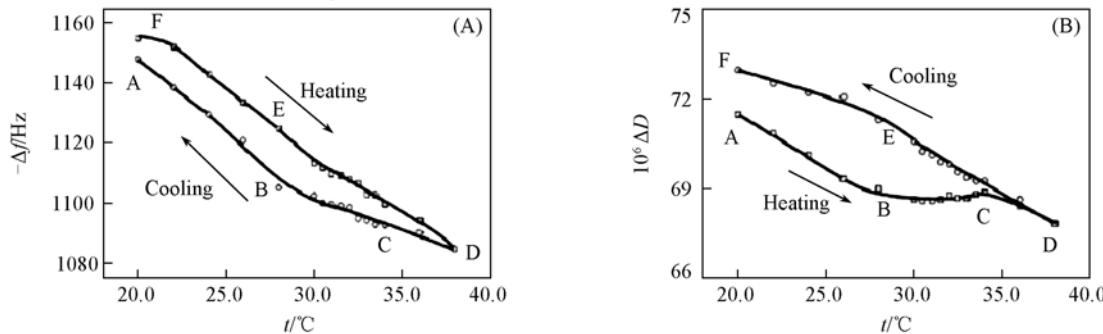


图 3 PNIPAM 刷接枝的振子的  $-\Delta f$  随温度的变化 ( $n=3$ ) (A) PNIPAM 刷接枝的振子的  $\Delta D$  随温度的变化 ( $n=3$ ) (B)

度降到20 °C以后,  $-\Delta f$  和  $\Delta D$  仍没有回到起始点。我们还用“grafting-from”方法合成丙烯酸钠与 NIPAM 的无规共聚高分子刷(PNIPAM-co-PNaA), 并用 QCM-D 进行了研究, 得到了类似的结果<sup>[29]</sup>。

这里需要强调的是, 理论上认为在高分子刷的塌缩转变过程中同时伴随去水化转变<sup>[21]</sup>, 这两种转变之间的“协同性”对于大分子的许多行为有重要影响。然而, 以往的研究方法很难将这两种转变进行区分, 因而很难了解大分子的“协同性”。通过以上研究我们知道,  $\Delta f$  的变化与质量有关, 即与高分子和水分子的结合情况(去水化/水化)有关,  $\Delta D$  则与高分子链的构象变化(塌陷/溶胀)有关。因此, QCM-D 能将高分子链的水化和构象变化分别用  $\Delta f$  和  $\Delta D$  表示, 而  $\Delta f \sim \Delta D$  的关系则可反映其协同性。

从图 4 可以清楚地看到, 在 PNIPAM 刷加热过程中存在 3 个动力学过程, 即从 A 至 B( $t < 28$  °C), 随  $-\Delta f$  的减小,  $\Delta D$  减小, 表明高分子刷中 PNIPAM 链的塌陷和脱水是同时发生的。从 B 至 C( $28$  °C  $< t < 34$  °C), 随  $-\Delta f$  的减小,  $\Delta D$  只略微下降, 表明在该过程中 PNIPAM 刷的脱水还在进行, 但由于位阻效应, 塌缩有限。从 C 至 D( $t > 34$  °C), 随着温度继续升高,  $\Delta D$  随  $-\Delta f$  的减小而减小, 即随着去水化程度的增加, PNIPAM 刷进一步塌陷。在冷却过程中, 只有两个动力学过程。从 D 至 E( $t > 28$  °C),  $\Delta D$  随  $-\Delta f$  的增加而快速增大, 表明在溶胀的开始, PNIPAM 刷的外层形成了蓬松的 tails 结构。从 E 至 F( $t < 28$  °C),  $\Delta D$  随着  $-\Delta f$  的增加而逐渐增大, 这是因为 PNIPAM 刷的溶胀逐渐由外部扩展到内部, PNIPAM 链水化和伸展同步进行。

我们还用 QCM-D 研究了溶剂组份诱导的 PNIPAM 刷的构象行为。PNIPAM 能够溶于水, 也可以溶于和水混溶的有机溶剂, 但在两者以一定比例组成的混和物中却不溶<sup>[30]</sup>, 即 PNIPAM 在这些混和溶剂中随组份的变化表现出 Reentrant 行为。目前, 有关 Reentrant 行为的本质仍不清楚。我们研究了接枝于石英晶体表面的 PNIPAM 刷在甲醇/水的混和溶剂中的构象变化。图 5 表明, 随着溶剂中甲醇摩尔百分数( $X_m$ )的增加,  $\Delta f$  和  $\Delta D$  发生变化。其中,  $\Delta f$  的泛频数依赖性说明 PNIPAM 刷具有明显的粘弹性。在  $X_m \sim 17\%$  (molar ratio) 时,  $\Delta f_n$  快速增加, 表明部分溶剂分子迅速从 PNIPAM 链脱离, 不再与之结合。在  $X_m = 20\% \sim 50\%$  (molar ratio) 的范围内,  $\Delta f_n$  逐渐增加, 说明溶剂分子进一步脱离 PNIPAM 链。当  $X_m$  增加至  $\sim 50\%$  (molar ratio) 时,  $\Delta f_n$  则快速下降, 表明溶剂分子又与 PNIPAM 链结合, 使 PNIPAM 溶剂化。当  $X_m > 60\%$  (molar ratio) 时,  $\Delta f_n$  略微减小。显然, 当  $X_m = 17\% \sim 50\%$  (molar ratio) 时, 水-甲醇混和物是 PNIPAM 的不良溶剂。PNIPAM 链的“溶剂化-去溶剂化-溶剂化”转变反映了 PNIPAM 刷发生了“溶胀-塌缩-溶胀”转变。

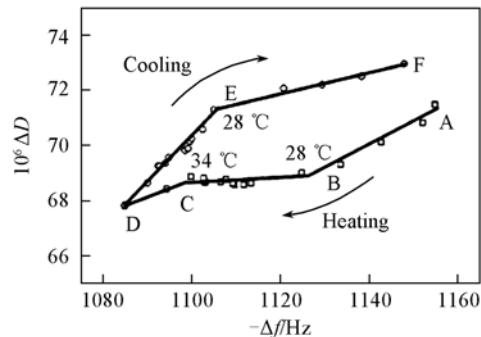


图 4 PNIPAM 刷加热过程动力学

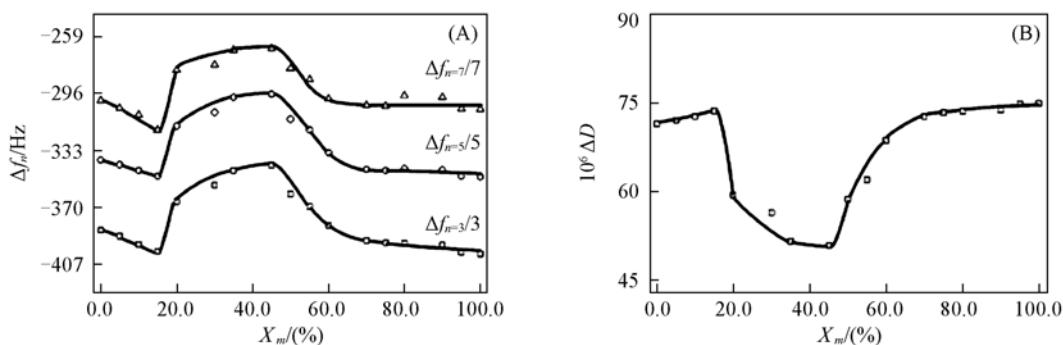


图 5 PNIPAM 刷在甲醇/水混合溶剂中的构象变化

与  $\Delta f_n$  的变化类似, 在  $X_m \sim 17\%$  (molar ratio) 时,  $\Delta D$  快速减小, 表明 PNIPAM 刷快速塌缩。在  $X_m = 20\% \sim 50\%$  (molar ratio) 的范围内,  $\Delta D$  逐渐减小, 说明 PNIPAM 刷进一步缓慢塌缩。当  $X_m = 50\%$  (molar ratio) 时,  $\Delta D$  快速增加, 进一步说明塌缩的 PNIPAM 刷又再度溶胀为比较伸展的链。

另外, 通过  $\Delta f$  和  $\Delta D$  之间的关系, 我们可进一步理解溶剂化/去溶剂化和溶胀/塌缩间的协同性。图 6 表明, 随着  $\Delta f$  的增加,  $\Delta D$  呈线性减小, 说明 PNIPAM 刷的“溶胀-塌缩-溶胀”转变只包含一种动力学过程, 即溶剂化/去溶剂化和溶胀/塌缩是同步发生的。这也说明了 PNIPAM 刷在水-甲醇混和溶剂中没有所谓“溶剂的优先吸附”<sup>[30]</sup>。因而, 在水-甲醇的混和溶剂中 PNIPAM 刷所表现出的 Reentrant 行为不可能是由溶剂的优先吸附导致的, 而是因为水和甲醇通过氢键形成了“络合物”(Complex)。显然, 这些络合物-PNIPAM 之间的作用比水或甲醇与 PNIPAM 的作用弱, 它们是 PNIPAM 的不良溶剂。另外, 由于水和甲醇可形成多种氢键, 它们可形成不同组份比的络合物, 其性质具有溶剂组成依赖性。

为了清楚起见, 我们用图 7 描述固/液界面上接枝的高分子链的“去溶剂化”及“塌缩”与  $\Delta f$  及  $\Delta D$  间的关系。其中,  $\Delta f$  及  $\Delta D$  分别与高分子链的“去溶剂化”和“塌缩”有关。

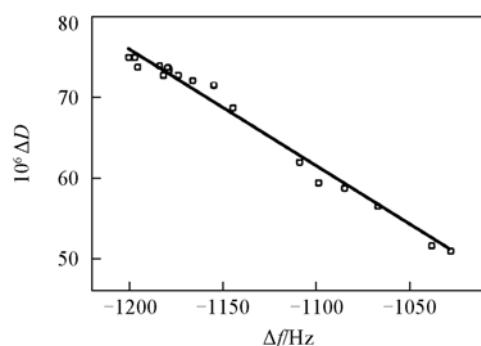
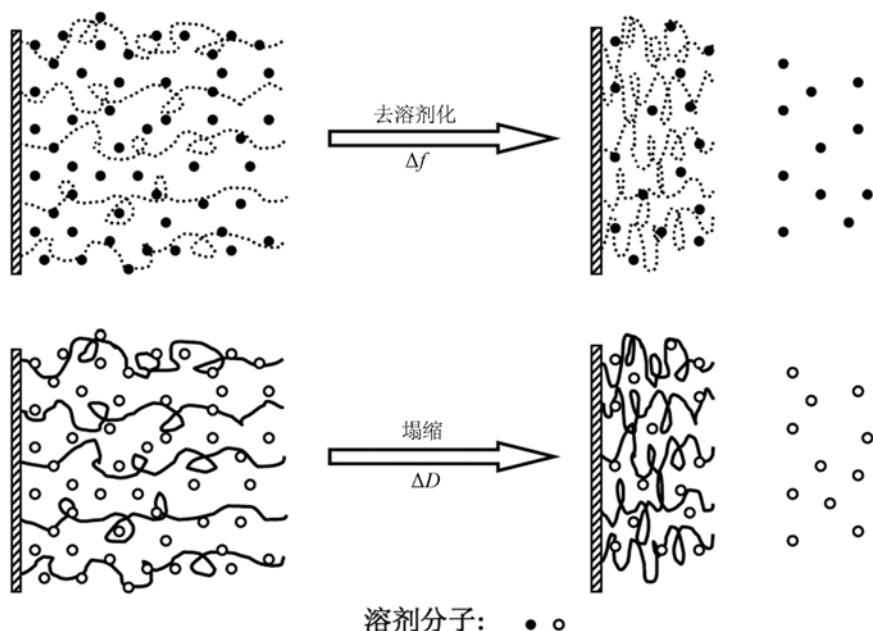
图 6  $\Delta D$  与  $\Delta f$  的关系

图 7 固/液界面上接枝高分子链的“去溶剂化”的“塌缩”示意图

## 2.2 固/液界面上高分子的吸附动力学

高分子在固/液界面上的吸附是胶体和界面科学中的一个古老的问题。已有的研究手段, 包括表面等离子体共振仪和椭圆率偏振光测量仪等, 只能给出在吸附过程中界面上的吸附量随时间的变化, 对于吸附过程中高分子的结构变化却不能反映出来。QCM-D 由于能够同时实时给出界面上有关高分子质量和结构变化的信息, 因而能够反映吸附过程中的细节和中间态。

我们知道, 当高分子链在固体表面接枝时, 如接枝密度低且高分子链-固体表面间相互作用较弱, 高分子链在固体表面将形成 Mushroom 结构。如接枝密度低且高分子链-固体表面间有强的相互吸引作用, 则高分子链形成 Pancake 结构。当接枝密度增加到一定值时, 无论高分子链-固体表面相互作用如何, 高分子链都有可能形成高分子刷。这样, 针对不同的体系, 就存在 Mushroom-to-brush 和 Pancake-to-brush 两种转变过程。对于这两种转变的动力学, 理论上<sup>[31]</sup>和实验上<sup>[32]</sup>都进行了一些研究, 但实验与理论上的结果目前并不一致。这可能主要是由于以前的实验是在静态条件下进行的, 实验结果受到许多因素的影响。由于 QCM-D 能够进行原位(*in situ*)检测, 利用 QCM-D 研究以上接枝过程将有利于澄清这些问题<sup>[33,34]</sup>。

图8是末端为巯基的PNIPAM链(HS-PNIPAM)在石英振子表面吸附所引起的频率和耗散因子的变化。由于PNIPAM链节(Segment)与振子表面有一定的相互作用,接枝过程包含Pancake-to-brush转变<sup>[33]</sup>。很明显,接枝过程经历了3个不同的动力学阶段。在开始的阶段(区域I), $\Delta f$ 快速下降,表明PNIPAM链快速接枝到空白振子表面。在区域II, $\Delta f$ 缓慢下降,说明已经接枝到表面的PNIPAM链阻碍了溶液中PNIPAM链的进一步接枝。在区域III, $\Delta f$ 再度相对快速地下降,表明已经接枝上的PNIPAM链进行了构象调整,从而使更多溶液中的PNIPAM链能够继续接枝到振子表面上。耗散因子也呈现出类似的变化,在区域I, $\Delta D$ 快速上升,进一步证明了PNIPAM链快速接枝到振子表面。在区域II, $\Delta D$ 缓慢增加,表明了PNIPAM链接枝变慢。在区域III, $\Delta D$ 相对快速增加,反映了接枝反应加速,PNIPAM层厚度增加。

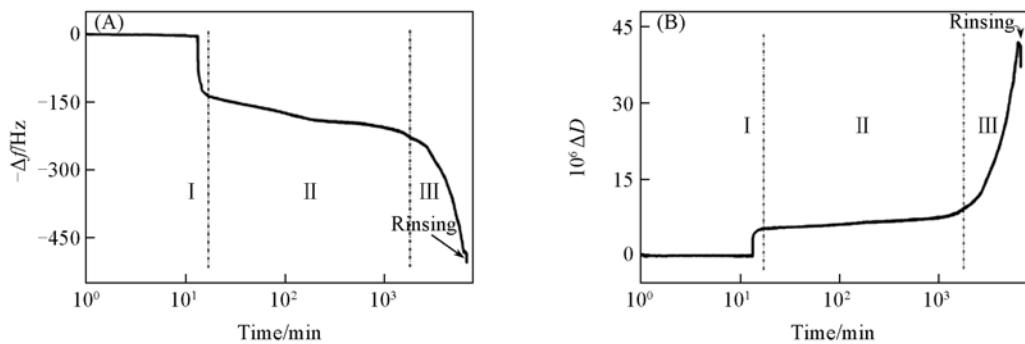


图8 末端为巯基的PNIPAM链(HS-PNIPAM)在石英振子表面吸附所引起的频率和耗散因子的变化

图9为HS-PNIPAM在振子表面吸附时的 $\Delta f$ 与 $\Delta D$ 间的关系。从图中可以看出,接枝过程只包括两个动力学过程。在区域I和II中, $\Delta f$ - $\Delta D$ 关系相似,表明在这两个区域中PNIPAM链的构象接近。这是可以理解的,因为Pancake(I区)和Mushroom(II区)本质上都是由无规Coils所组成的。随着 $-\Delta f$ 的增加, $\Delta D$ 缓慢增加,表明PNIPAM层的厚度随着接枝密度的增大略微增加,这符合Pancake和Mushroom构象的特点。在区域III, $\Delta D$ 随着 $-\Delta f$ 的增加而快速增加,说明PNIPAM层厚度随着接枝密度的增大而快速增加。换而言之,PNIPAM链在该区变得越来越伸展了,即形成了高分子刷。因而,从II区到III区,PNIPAM链发生了Mushroom-to-brush的构象转变。可见,HS-PNIPAM在表面的接枝过程包括Pancake-to-mushroom-to-brush3个阶段。利用QCM-D也可研究PNIPAM链在固/液界面上的物理吸附<sup>[35,36]</sup>,由于篇幅所限,在此不作叙述。

我们还研究了末端为巯基的聚(2-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯)(HS-PDEM)链在表面的接枝动力学。由于PDEM的链节与振子表面间只有弱相互作用,因而接枝过程包含Mushroom-to-brush的转变<sup>[34]</sup>。图10为pH=6时,HS-PDEM接枝所引起的频率和耗散因子的变化。从 $\Delta f$ 和 $\Delta D$ 的变化可以看出,接枝反应存在3个动力学过程。在开始的阶段(I区), $\Delta f$ 快速下降,说明PDEM链迅速接枝到空白振子表面。在随后的过程中(II区), $\Delta f$ 缓慢下降,因为已经接枝在表面的PDEM链阻碍了接枝的进一步进行。最后(III区), $\Delta f$ 再次相对快速地下降,说明已经接枝的PDEM链进行了构象调整,使更多的空白表面暴露出来,从而使溶液中的PDEM链进一步接枝。另一方面, $\Delta D$ 反映了接枝过程中PDEM的构象变化。在区域I中, $\Delta D$ 快速增加,说明了PDEM快速接枝在表面致使高分子层厚度增加。区域II中, $\Delta D$ 略微增加,表明少量PDEM链接枝到振子表面。在区域III中, $\Delta D$ 相对快速增加,说明形成了PDEM高分子刷。在其它pH下,HS-PDEM接枝过程也具有相似特征<sup>[34]</sup>。可见,HS-PDEM的接枝过程包括Random mushroom-to-ordered mushroom-to-brush3个阶段。

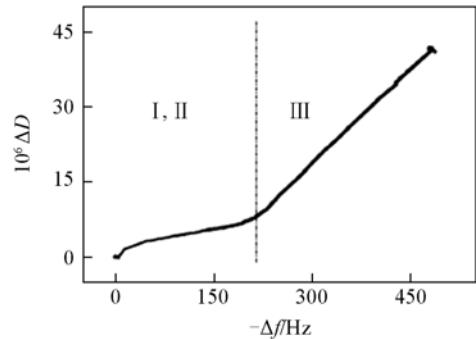
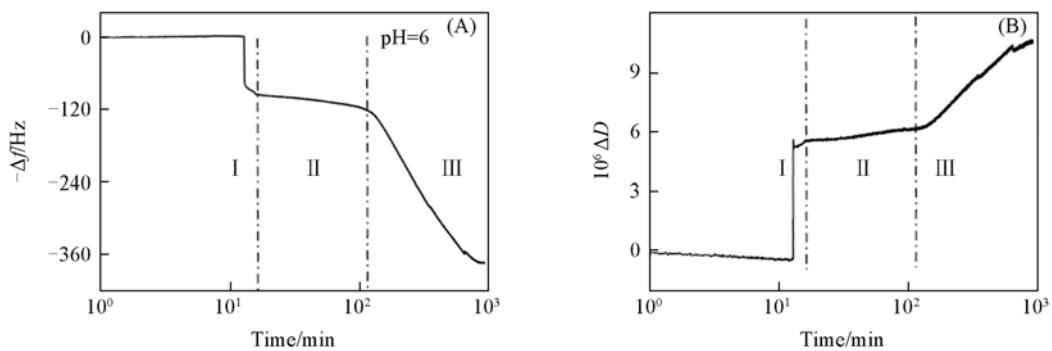


图9 HS-PNIPAM吸附时的 $\Delta f$ 与 $\Delta D$ 间的关系( $n=3$ )

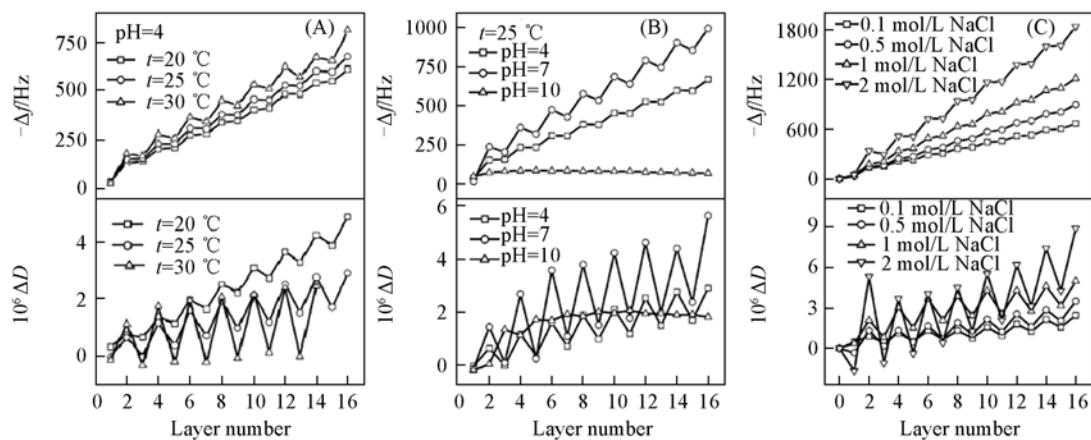
图 10 在  $\text{pH} = 6$  时, HS-PDEM 在振子表面接枝所引起的  $\Delta f$  和  $\Delta D$  的变化 ( $n = 3$ )

### 2.3 固/液界面上聚电解质链的“层层组装”

在带有电荷的固体表面, 聚电解质链可以通过正负电荷间的静电相互作用在固/液界面上“层层 (layer-by-layer) 组装”成多层膜 (Multilayer)<sup>[37,38]</sup>. 用这种方法组装的薄膜在发光二极管、导电层、生物传感器、化学传感器以及非线性光学器件等领域都有着潜在的应用价值. 虽然理论上和实验上对聚电解质链的层层组装进行了广泛的探讨, 但是对于该类薄膜的组装机理、内部结构等方面的理解还不够深入<sup>[39]</sup>. 聚电解质多层膜的层层组装过程, 除了受聚电解质链本身固有性质的影响以外, 还受到溶剂质量、电荷密度、聚电解质链的分子量以及温度、pH 和盐浓度等因素的影响. 研究这些外部条件的影响, 将有助于我们加深对多层膜组装机理的理解. 利用 QCM-D 对聚电解质层层组装进行研究, 能够得到一些有意义的结果<sup>[40,41]</sup>.

图 11 为温度, pH 以及盐浓度对聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 和 PDEM 层层组装的影响. PSS 是一个强聚电解质, 其构象只受盐浓度的影响. 而 PDEM 是一个弱的聚电解质, 其构象除了受盐浓度影响以外还受温度和 pH 的影响<sup>[42]</sup>.

图 11(A) 为在  $\text{pH} = 4$  的情况下温度对 PSS/PDEM 组装的影响. 从频率的变化中可以看出, 当层数一定时, 多层膜的厚度随温度的升高而增加. 有趣的是,  $\Delta D$  随着层数呈振荡式增加, 这反映了层与层之间存在链的渗透. 显然, 振幅越大, 层与层之间链的渗透程度越高<sup>[40]</sup>. 随着温度增加,  $\Delta D$  振荡的振幅增加, 说明层与层之间链的渗透随温度升高而逐渐增加, 并最终导致多层膜的厚度增加.

图 11 不同条件下 PSS/PDEM 在振子表面组装时所引起的频率和耗散因子变化 ( $n = 3$ )

图中, 奇数层为 PSS 层, 偶数层为 PDEM 层. (A)  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ; (B)  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4, 7, 10$ ; (C)  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{NaCl}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : 0.1, 0.5, 1, 2.

当温度一定, pH 从 4 增加到 7 时, 多层膜的厚度增加 [图 11(B)]. 因为  $\Delta D$  的振幅随着 pH 的增加而增加, pH 的影响可归结为层与层间链的渗透随 pH 的增加而增加. 而在 pH 10 时, PDEM 变成了

中性链<sup>[42]</sup>，由于没有层与层间链渗透的发生，多层膜几乎很难形成。当温度和 pH 一定，而盐浓度不同时，多层膜组装也有着类似的情况[图 11(C)]。即多层膜的厚度随盐浓度的增加而增加，这同样是由链在层间的渗透性增加所导致的。另外需要强调的是，并不是温度越高或盐的浓度越高，对多层膜的组装就越有利。温度过高或盐浓度过高都会导致多层膜从固/液界面上解离而进入液相中(见图 12)。

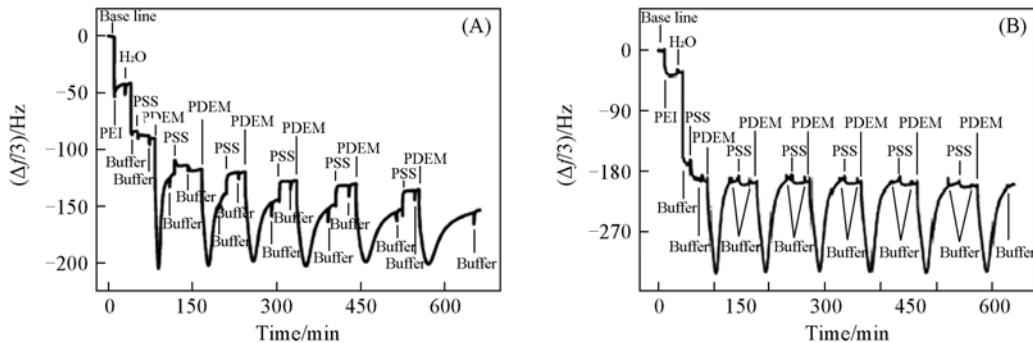


图 12 PSS/PDEM 在振子表面组装时所引起的频率变化( $n = 3$ )

(A)  $pH = 7$ ,  $T = 30$  °C; (B)  $pH = 4$ ,  $T = 20$  °C,  $c_{\text{NaCl}} = 3$  mol/L.

另一方面，多层膜的组装一般认为有两种方式，即线性组装和指数组装<sup>[43]</sup>。对于多层膜是如何从线性组装转变为指数组装的，机理目前并不清楚<sup>[41]</sup>。图 13 为 PSS/聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)在不同盐浓度下的组装情况。这两种高分子都是强的聚电解质，所以我们只关注盐浓度的影响，其它因素如 pH 的影响等可忽略。从频率的变化中可以看出，随着盐浓度的增加，多层膜的指数组装特征越来越明显。另一方面，当盐浓度小于 1.0 mol/L 时， $\Delta D$  对盐浓度没有明显的依赖性(见插图)。特别是，当盐浓度小于 0.1 mol/L 时， $\Delta D$  无明显变化，说明层与层之间链很难渗透。当盐浓度大于 0.1 mol/L 时，虽然出现  $\Delta D$  振荡，但振幅对层数和盐浓度都没有依赖性。这表明在该盐浓度范围内，PSS/PDDA 的组装不是由层与层间的链渗透控制的。实际上，此时其组装是由链的构象所决定的<sup>[41]</sup>。当盐浓度大于 1.0 M 时，随着盐浓度的增加， $\Delta D$  增加，且其振幅随着层数的增加而增大，这都表明层与层间链的渗透随层数的增加而增加。换句话说，在该浓度范围内，正是由于链的渗透随着层数增加而增加，才导致了多层膜的增长呈指数形式。从上面两个例子可以看出 QCM-D 在研究多层膜组装中所具有的独特优势，即它不但能够实时检测组装过程中膜厚度的变化，还能反映组装过程中链的渗透和作用情况。

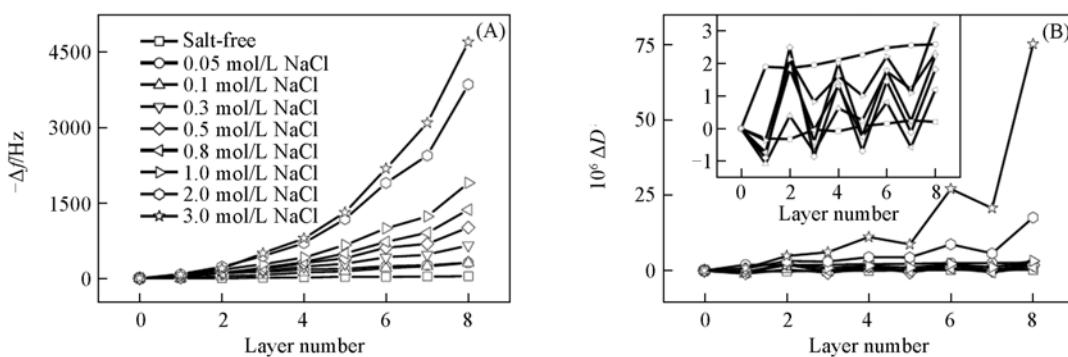


图 13 不同盐浓度下，PSS/PDDA 在振子表面组装时所引起的频率和耗散因子变化( $n = 3$ )

插图为  $c_{\text{NaCl}} \leq 1.0$  mol/L 时多层膜耗散因子的变化情况。

### 3 结 论

本文介绍了 QCM-D 的基本原理及其在高分子的构象变化，高分子的吸附以及聚电解质的层层组装等方面的应用。QCM-D 可以实时检测固/液界面上有关高分子质量和结构变化的信息，二者结合可

得到另一些有意义的信息。无疑，QCM-D 是研究高分子在固/液界面上行为的一个有力工具。QCM-D 应用不仅局限于以上几个方面，我们希望本文能起到抛砖引玉的作用，使这一技术能为高分子科学与工程解决更多问题。

## 参 考 文 献

- [1] Homola J., Yee S. S., Gauglitz G.. Sensors and Actuators B[J], 1999, **54**: 3
- [2] Zhang H., Rühe J. Macromolecules[J], 2005, **38**: 4855
- [3] Yamamoto S., Tsujii Y., Fukuda T.. Macromolecules[J], 2000, **33**: 5995
- [4] Liu G. M., Yang S. H., Zhang G. Z.. J. Phys. Chem. B[J], 2007, **111**: 3633
- [5] Liu G. M., Wu D., Ma C. C., et al.. Chem. Phys. Chem. [J], 2007, **8**: 2254
- [6] Rodahl M., Kasemo B.. Rev. Sci. Instrum. [J], 1996, **67**: 3238
- [7] Sauerbrey G.. Z. Phys. [J], 1959, **155**: 206
- [8] Nomura T., Okuhara M.. Anal. Chim. Acta. [J], 1982, **142**: 281
- [9] Kanazawa K. K., Gordon J. G.. Anal. Chem. [J], 1985, **57**: 1770
- [10] Buttry D. A.. Chem. Rev. [J], 1992, **92**: 1355
- [11] Janshoff A., Galla H. J., Steinem C.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2000, **39**: 4004
- [12] Marx K. A.. Biomacromolecules[J], 2003, **4**: 1099
- [13] Rodahl M., Kasemo B.. Sens. Actuators A[J], 1996, **54**: 448
- [14] Voinova M. V., Rodahl M., Jonson M., et al.. Phys. Scrip. [J], 1999, **59**: 391
- [15] Rechendorff K., Hovgaard M. B., Foss M., et al.. Langmuir[J], 2006, **22**: 10885
- [16] Granéli A., Edvardsson M., Hö K. F.. Chem. Phys. Chem. [J], 2004, **5**: 729
- [17] Abdelmaksoud M., Bender J. W., Krim J.. Phys. Rev. Lett. [J], 2004, **92**: 176101
- [18] Milner S. T.. Science[J], 1991, **251**: 905
- [19] Alexander S.. J. Phys.(Paris)[J], 1977, **38**: 983
- [20] de Gennes P. G.. Macromolecules[J], 1980, **13**: 1069
- [21] Zhulina E. B., Borisov O. V., Pryamitsyn V. A., et al.. Macromolecules[J], 1991, **24**: 140
- [22] Balamurugan S., Mendez S., Balamurugan S. S., et al.. Langmuir[J], 2003, **19**: 2545
- [23] Schild H. G.. Prog. Polym. Sci. [J], 1992, **17**: 163
- [24] Takei Y. G., Aoki T., Sanui K., et al.. Macromolecules[J], 1994, **27**: 6163
- [25] Zhang J., Pelton R., Deng Y.. Langmuir[J], 1995, **11**: 2301
- [26] Zhang G. Z.. Macromolecules[J], 2004, **37**: 6553
- [27] Liu G. M., Zhang G. Z.. J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 743
- [28] Wu C., Zhou S.. Macromolecules[J], 1995, **28**: 5388
- [29] Cheng H., Liu G. M., Wang C. Q., et al.. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. [J], 2006, **44**: 770
- [30] Liu G. M., Zhang G. Z.. Langmuir[J], 2005, **21**: 2086
- [31] Hasegawa R., Doi M.. Macromolecules[J], 1997, **30**: 5490
- [32] Penn L. S., Huang H., Sindkhedkar M. D., et al.. Macromolecules[J], 2002, **35**: 7054
- [33] Liu G. M., Cheng H., Yan L. F., et al.. J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 22603
- [34] Liu G. M., Yan L. F., Chen X., et al.. Polymer[J], 2006, **47**: 3157
- [35] Wu K., Wu B., Wang P., et al.. J. Phys. Chem. B[J], 2007, **111**: 8723
- [36] Zhu D. M., Wu K., Wu B., et al.. J. Phys. Chem. C[J], 2007, **111**: 18679
- [37] ZHANG Xi(张希). J. Polymer(高分子学报)[J], 2007, **10**: 905
- [38] Sukhishvili S. A.. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. [J], 2005, **10**: 37
- [39] Schonhoff M.. J. Phys.: Condens Matter[J], 2003, **15**: R1781
- [40] Liu G. M., Zhao J. P., Sun Q. Y., et al.. J. Phys. Chem. B[J], 2008, **112**: 3333
- [41] Liu G. M., Zou S. R., Fu L., et al.. J. Phys. Chem. B[J], 2008, **112**: 4167
- [42] Büttün V., Armes S. P., Billingham N. C.. Polymer[J], 2001, **42**: 5993
- [43] Salomäki M., Vinokurov I. A., Kankare J.. Langmuir[J], 2005, **21**: 11232

# Use of Hyperbranched Metal Containing Polymers in the Fabrication of Thin Film Devices by the Layer-by-layer Deposition

Chan Wai Kin(陈伟键)\*

(Department of Chemistry, The University of Hong Kong, Hong Kong SAR)

**Keywords** Self-assembly; Multilayer; Photovoltaic; Metal complex

We report the fabrication of polymer thin film devices by the layer-by-layer technique, which involve the self-assembly of different layers of polycation and polyanion on a suitable substrate. This technique has been used in the fabrication of polymer light emitting devices and polymer photovoltaic cells. Our group has developed a series of functional metal containing polymers in which the metal complexes can act as photosensitizers, light emitters, and charge transport units. Conventional film forming techniques such as spin casting can give uniform thin film. However, lots of materials are lost in the process and it is difficult to control the thickness accurately. By using the layer-by-layer deposition technique, loss of materials can be minimized.

We have developed some hyperbranched metal containing polymers in which the branching unit is a transition metal complex. These polymers contain ionic metal complex moieties, and can be deposited on various substrates such as silicon wafer and ITO glass together with another polyanion. Nanosized zinc oxide tetrapods were also used as the substrate, and the step-by-step deposition of polymers on the oxide surface can be monitored by electron microscopic techniques. When fabricated into photovoltaic cells, the photocurrent response of the device was significantly enhanced in the visible region due to the presence of the metal complexes. However, it was found that the transient photocurrent response time was strongly dependent on the size of the counter anions in the thin film. Some fundamental issues such as the role played by the counter ions need to be studied in detail in order to design more efficient devices by this approach.

\* Corresponding author. E-mail: waichan@hku.hk

# 高分子表面有序微结构的构筑与调控

彭娟<sup>2</sup>, 崔亮<sup>3</sup>, 罗春霞<sup>1</sup>, 邢汝博<sup>1</sup>, 韩艳春<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022;  
2. 复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433;  
3. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 合成树脂重点实验室, 北京 100022)

**摘要** 发展不依赖于传统刻蚀技术的、图案形状、尺寸及表面性质等可以动态调控的微图案化方法是当前国际上的研究热点。高分子由于可以通过可控聚合调控其预定结构和尺寸，并且具有易于加工和可以嵌入多种化学功能团等特点，是制备不依赖于传统刻蚀技术的价廉、高产的微图案化的理想材料。因而设计具有特定结构的高分子，利用高分子的丰富的相态结构和其在外场等作用下的性质，发展高分子图案化方法、技术和原理具有重要意义。本文总结了我们在基于自组装的自下而上的高分子微结构的构筑与调控方面取得的成果。我们以均聚物和嵌段共聚物为研究对象，采用纳米尺度的利用嵌段共聚物的微相分离，和微米尺度的利用高分子薄膜的去润湿、冷凝的水蒸汽液滴为模板以及高分子共混物薄膜的相分离等。利用这些手段，我们实现了不同尺度的高分子表面有序微结构的构筑与调控，制备了从微米到纳米尺度的高分子有序微结构，研究其自组装形成微、纳米图案的影响因素和机理，掌握了调控图案形态、尺寸、表面性质的规律，实现了稳定、有序的智能图案的动态设计。

现代图案化技术主要有两方式：“自上而下(Top-down)”和“自下而上(Bottom-up)。”“自上而下(Top-down)”模式是使物体的尺寸逐渐缩小下去，达到微米或纳米量级，如光刻技术<sup>[1]</sup>和软刻蚀技术<sup>[2]</sup>等。“自下而上(Bottom-up)”模式是从原子、分子入手，基于物理/化学生长、组装，使有机/无机和生物学功能材料的尺度长大，形成微米或纳米结构。

随着信息产业的发展和集成度的提高，在微米、亚微米尤其是纳米尺度上发展不依赖于传统刻蚀技术的、图案形状、尺寸及表面性质等可以动态调控的图案化方法是当前国际上的研究热点，也是现代图案化技术的发展趋势。由于高分子材料具有的特征尺度和结构特征以及对外场的响应特性等突出特点，有序高分子膜材料在上述方面的应用成为了功能材料开发的前沿，进而也成为近期高分子科学的研究热点之一。一方面图案化的高分子模板可以进行进一步的纳米加工，以制作纳米电子、光电子等器件以及纳米材料等。另一方面，图案化的高分子本身就有许多广泛的应用，如高分子纳米孔可以用作纯化和分离膜、高表面积的吸附剂、传感器和催化剂的载体、组织工程的支架、微电子器件中的低介电常数材料、光子学中的光子晶体、药物传输和缓释材料，以及具有负泊松比的机械材料等。那么，如何根据不同的需求，有目的地制备微观结构的形态、尺寸各异，表面性质可控的高分子薄膜材料，就成为了高分子材料学、高分子化学与物理，以及高分子加工与微加工等领域的研究焦点。

实验上，科学家们通过设计和合成具有特殊结构单元、链结构明确的嵌段共聚物，在外场(电场、磁场、剪切场和介质诱导等)作用下，利用其微观相分离、自组装或自组织特性，调控高分子一级结构(链构象)、二级结构(聚集态结构)和三级结构(自组装或自组织结构)，实现高分子薄膜的纳米图案化。另外，利用高分子均聚物和混合物的去润湿、相分离行为、以及对外场的响应又可以制备微米尺度的规则图案。更进一步，利用高分子链的熵作用、表面能以及链段间特定的相互作用可以设计随外界环境的变化发生可逆变化，表面结构或性质可控的智能表面。因此，研究不同尺度下高分子表面有序微结构的构筑与调控，其学术价值和现实应用意义是不言而喻的。

国家自然科学基金(批准号: 20621401, 50573077, 50773080)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: ychan@ciac.jl.cn

这里, 我们将总结我们组在基于自组装的自下而上的高分子微结构的构筑与调控方面取得的一系列进展。我们以均聚物和嵌段共聚物为研究对象, 采用纳米尺度的利用嵌段共聚物的微相分离, 和微米尺度的利用高分子薄膜的去润湿、冷凝的水蒸汽液滴为模板以及高分子共混物薄膜的相分离等。利用这些手段, 我们实现了不同尺度的高分子表面有序微结构的构筑与调控, 制备了从微米到纳米尺度的高分子有序微结构, 研究其自组装形成微、纳米图案的影响因素和机理, 掌握了调控图案形态、尺寸、表面性质的规律, 实现了稳定、有序的智能图案的动态设计。

## 1 利用嵌段共聚物的微相分离构筑有序纳米结构

嵌段共聚物是指由两个或者两个以上不同化学结构的单体序列以共价键相连而形成的新的聚合物。由于组成嵌段共聚物的不同高分子链段的热力学不相容性, 嵌段之间会相互排斥发生分离<sup>[3]</sup>。然而嵌段之间化学键的存在使得相分离只能在纳米尺度上发生, 这种相分离因此被称为微相分离(Microphase separation)。最简单的二嵌段共聚物就是由两种不同结构的长链分子通过化学键相连形成的, 其本体的相行为可以由三个参数来表示: 总的聚合度  $N$ , 体积组成  $f$ , 和 Flory-Huggins 相互作用参数  $\chi$ 。根据嵌段共聚物的体积组成  $f$ , 可以形成球形、柱状、双螺旋、层状等多种有序结构。嵌段共聚物由于其特有的由微相分离形成的 10~100 nm 尺寸的多种有序结构, 正在成为制造纳米器件和模板的一种新手段, 如纳米反应器, 光子晶体, 高密度存储介质, 纳米级尺寸分布的金属材料, 磁性材料和陶瓷材料等<sup>[4~6]</sup>。

和本体相比, 在薄膜状态下, 嵌段共聚物表面形貌除了受嵌段的组成和相互作用参数影响外, 还很大程度上受基底和自由界面的影响<sup>[7]</sup>。由于不同链段的表面能不同及与基底的亲和性不同, 其中一种嵌段将优先吸附在基底上, 另一种嵌段会富集在薄膜和空气的界面, 形成平行于基底的层状结构。这种平行取向限制了嵌段共聚物在纳米加工中作为模板和固体框架的用途。科学家们发展了几种方法使嵌段共聚物微区垂直于基底取向, 如外加电场<sup>[8]</sup>, 改变薄膜与基底的亲和性<sup>[9]</sup>等。比如, Russell 等<sup>[8]</sup>利用嵌段共聚物组成嵌段的介电常数的差别, 通过采用特定空间分布的电场, 可以使嵌段共聚物的柱状或层状结构沿电场方向取向。另外, 通过对基底改性使基底表面中性化, 即基底和各个嵌段的相互作用相同, 嵌段共聚物的微区就会垂直于基底表面排列。以 7:3 的 PS-b-PMMA 为例, 通常以硅片为基底, 由于 PS 表面能较小, 倾向于富集在薄膜表面, 而 PMMA 极性较大, 和基底的相互作用较强, 这样就形成了平行于基底的结构。Russell 等<sup>[9]</sup>采用无规共聚物 PS-r-PMMA 对硅表面进行改性。将 PS-r-PMMA 接枝到硅表面, 形成一层 PS-r-PMMA 刷, 发现刷中 PS 的含量大约为 60% 时, 无规聚合物刷对 PS 和 PMMA 的相互作用能相等, 形成中性表面。将 PS-b-PMMA 旋涂到硅片并加热到玻璃化温度转变以上, 形成垂直的柱状结构。

人们通常采用在嵌段共聚物组分的玻璃化温度以上退火的方法使链段运动发生自组装, 但是对分子量高的嵌段共聚物来说, 热处理的方法不容易达到最终平衡状态。最近, 溶剂蒸汽退火处理和控制溶剂的挥发速度的方法也被证明是简单而行之有效的方法<sup>[10~18]</sup>。它在对嵌段共聚物进行溶剂处理的过程中, 可以形成一些不常见的亚稳态结构和新的形貌。这些亚稳态结构通常表现出很高的有序性, 同样可以用于纳米图案的制备。如 Kim 和 Libera<sup>[17,8]</sup>在 PS/PB/PS 体系中控制溶剂挥发速度在(5 nL/s)的情况下得到 PS 微区完全垂直于基底排列的结构。

这里, 我们将介绍我们组在利用溶剂蒸气退火或控制溶剂挥发, 使嵌段共聚物发生微相分离得到不同纳米结构方面取得的成果。首先, 研究发现薄膜厚度、溶剂对不同链段的选择性以及溶剂蒸汽处理时间对嵌段共聚物薄膜纳米结构的生成、演变有重要影响。通过交替改变薄膜表面的蒸气环境, 薄膜表面的形貌和组成还可以可逆反转, 得到具有环境响应性的智能表面。其次, 通过嵌段共聚物与均聚物共混, 以及嵌段共聚物之间的共混, 改变链段间的界面张力, 可以调控纳米结构的形貌、尺寸。最后, 对于结晶性的嵌段共聚物体系, 我们讨论了薄膜微相分离结构与嵌段结晶的相互关系。

### 1.1 嵌段共聚物的微相分离的各种影响因素研究

本课题组已经系统研究了嵌段共聚物如 PS-b-PMMA 的自组装。首先, 我们研究了 PS-b-PMMA 薄

膜在不同溶剂蒸气中的微相分离行为处理<sup>[19]</sup>. 当对称的 PS-b-PMMA 二嵌段共聚物旋涂到有一层  $\text{SiO}_x$  的硅基底上时, PMMA 由于极性较大优先在硅基底上吸附, 而 PS 由于表面能较低富集在空气界面 ( $\gamma_{\text{PS}} = 40.7 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_{\text{PMMA}} = 41.1 \text{ mJ/m}^2$ )<sup>[15]</sup>. 体系会采取一种反对称的结构, 即 PMMA 相主要分布在与基底接触的界面, 而 PS 相则富集在自由的空气界面. 如图 1 所示, 未经处理的 PS-b-PMMA 薄膜呈现出无序的蠕虫状结构.

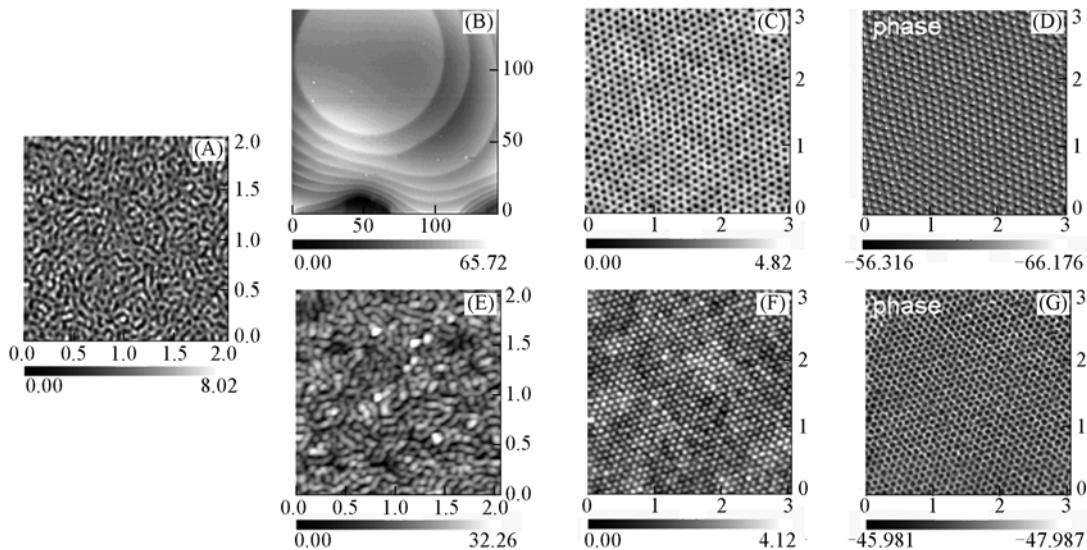


图 1 对称的 PS-b-PMMA 薄膜在不同的溶剂蒸气中退火处理得到的不同纳米结构

(A) As-cast; (B) THF-annealed; (C) Acetone-annealed; (D) higher swelling degree; (E)  $\text{CS}_2$ -annealed; (F) acetone-annealed; (G) lower swelling degree.

当 PS-b-PMMA 薄膜同溶剂分子接触, 卷曲的分子链就开始溶涨运动. 我们看到在不同的蒸气中, 它转变成不同的纳米结构. 在 PS 和 PMMA 的共溶剂 THF 中, 形成多层结构, 在 PS 的选择性溶剂  $\text{CS}_2$  中形成 PS 包裹 PMMA 的蠕虫状结构, 在 PMMA 的选择性溶剂丙酮中我们又研究的比较细, 分成两种情况. 通过控制起始溶剂的量和器皿大小, 可以影响薄膜的溶胀程度. 在较大溶胀程度, 薄膜形成规则的纳米孔状结构, 因为在原子力相图中, 亮的区域对应较硬的组分, 而 PMMA 比 PS 硬一些, 所以是 PMMA 位于 PS 基体中; 在较小的溶胀程度结构刚好相反, 薄膜形成规则的球状结构, PS 小球位于 PMMA 基体中. 图 1 表明, 溶剂的选择性不同, 薄膜的溶胀程度不同等因素都会对嵌段共聚物的微相分离行为造成影响, 导致各种亚稳态的产生. 图 2 是各种纳米结构的链段分布示意图.

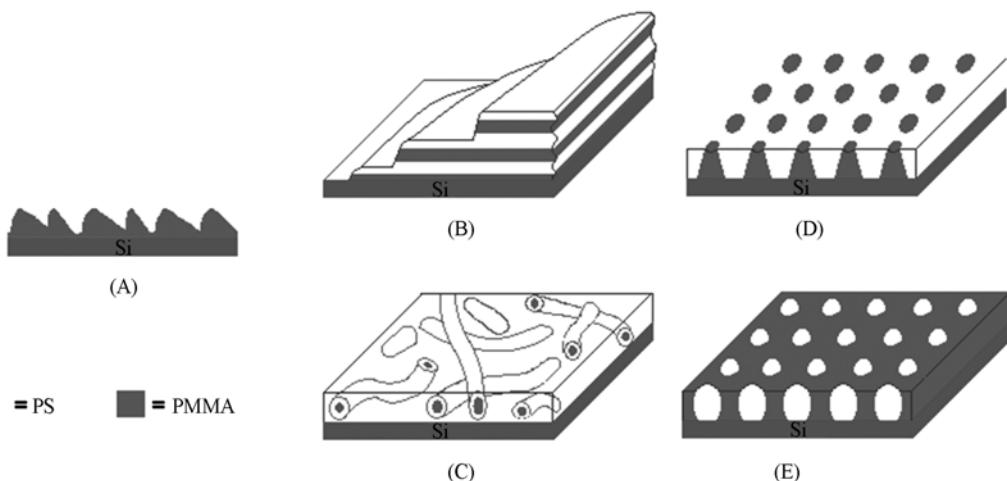


图 2 对称的 PS-b-PMMA 薄膜刚旋涂(A)及在四氢呋喃(B), 二硫化碳(C), 丙酮, 较大溶胀程度(D), 丙酮(E), 较小溶胀程度中退火处理得到的不同纳米结构的示意图

另外, 将溶剂蒸气处理后已经形成规则纳米结构的薄膜再放入另一选择性溶剂蒸气中, 薄膜形貌还能进一步随之变化, 结构发生反转<sup>[20]</sup>. 例如, 我们将丙酮蒸气中形成的孔洞结构放在  $\text{CS}_2$  蒸气中, 可以清楚地看到六方有序排列的孔洞转变成纳米突起(图 3). 两种纳米结构可以通过不同溶剂的交替处理实现可逆转变.

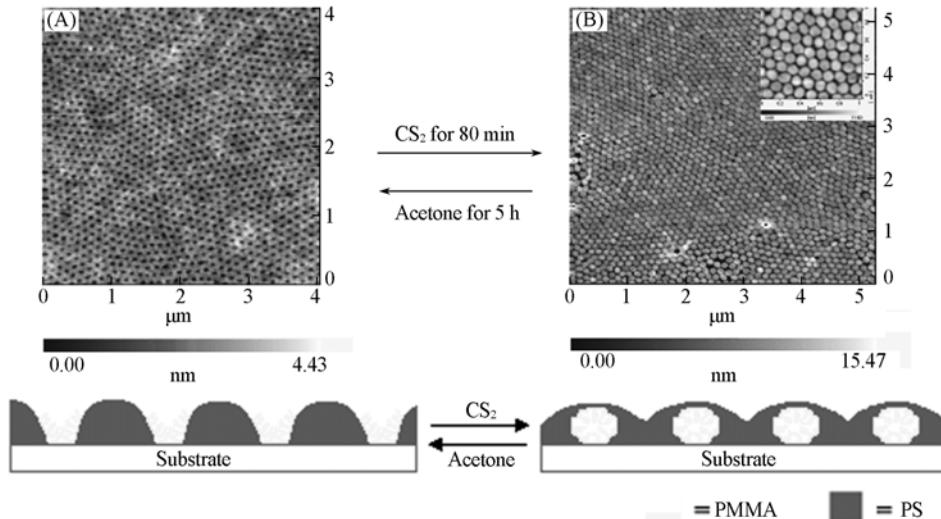


图 3 对称的 PS-b-PMMA 薄膜在(A)丙酮蒸气中形成的孔洞结构经  $\text{CS}_2$  处理后转变成(B)纳米突起结构

因为  $\text{CS}_2$  是 PS 的良溶剂是 PMMA 的不良溶剂, 当将形成的纳米结构放入  $\text{CS}_2$  中, PMMA 就会向背离溶剂蒸汽的界面迁移, 远离溶剂分子以减少和不良溶剂的接触. 同时 PS 链段在被  $\text{CS}_2$  溶涨和吸引下向蒸汽界面迁移. 同时包裹 PMMA, 进一步减少 PMMA 和不良溶剂的接触. 这种效应导致了两种嵌段向相反的方向运动, 使形貌发生反转. 此外, 薄膜表面水接触角(CA)的测量结果也进一步证明了这种变化. 具有规则纳米孔洞的薄膜接触角是  $71^\circ$ , 当经过  $\text{CS}_2$  处理后接触角增加到  $90^\circ$ (PS 的特征值). 这说明此时薄膜的上表面基本为 PS 相. 经过  $\text{CS}_2$  蒸汽处理后, 薄膜表面形貌和组成确实发生了反转. 从原来的 PS 连续相包围 PMMA 的有序孔洞转变成有序 PS 突起的排列.

接下来我们讨论溶剂蒸气处理时间对嵌段共聚物表面形貌的影响<sup>[20,21]</sup>. 我们选择丙酮蒸气, 研究两种溶胀程度不同的 PS-b-PMMA 薄膜随着丙酮蒸气处理表面形貌的演变(图 4). 我们可以看到, 随着丙酮蒸气处理时间的增加, 这两种溶胀程度不同的薄膜都实现了从六方堆积的规则孔洞或小球到条纹形貌的转变, 当然这两种条纹的间距是不同的. 这是因为由于丙酮蒸气对 PMMA 的吸引, 越来越多在基底上的 PMMA 向薄膜表面层迁移. 因此, 上表面上的 PMMA 区域逐渐增大, 并且开始彼此互相连

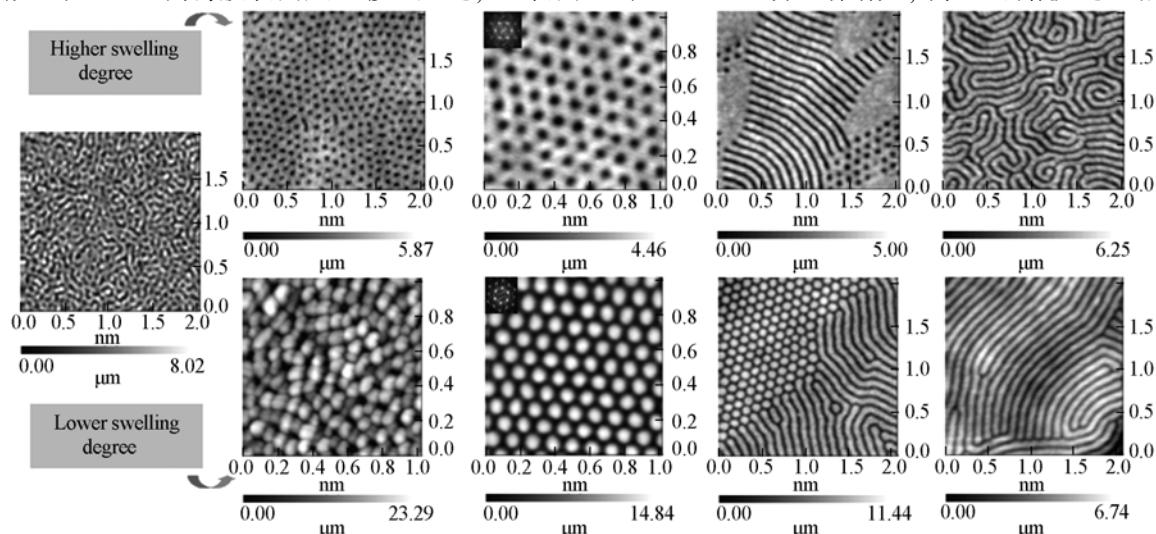


图 4 对称的 PS-b-PMMA 薄膜在丙酮蒸气中, 在两种溶胀程度不同的情况下随着退火时间形貌的演变

接, 形成拉长的条纹状结构.

我们还讨论了薄膜厚度对嵌段共聚物微相分离行为的影响<sup>[22]</sup>. 图 5 显示对称的 PS-b-PMMA 薄膜在氯仿饱和蒸汽中处理 60 h, 不同膜厚对形貌的影响. 薄膜的厚度主要是通过嵌段共聚物溶液的浓度来决定的. 我们分别配制了四种不同浓度的 PS-b-PMMA 嵌段共聚物溶液, 它们的质量百分比浓度是 0.4%、0.6%、0.8%、1%, 旋涂后对应的膜厚分别是 19、26、38 和 54 nm.

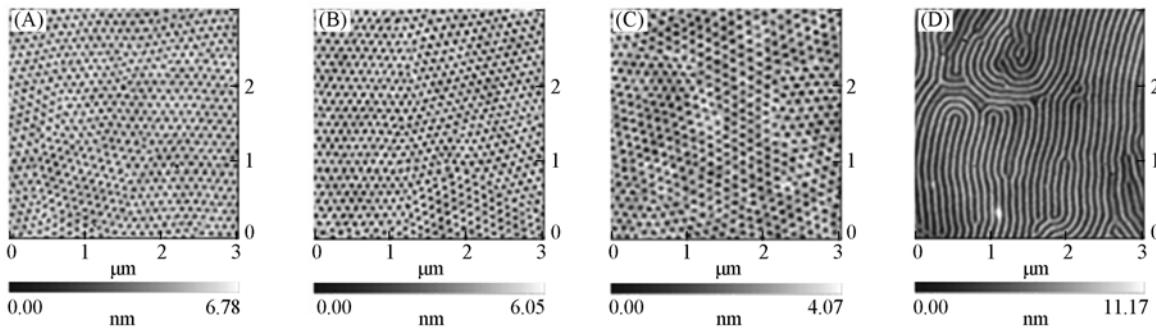


图 5 不同膜厚的对称 PS-b-PMMA 薄膜在氯仿蒸气中退火 60 h 的形貌

(A) 19 nm; (B) 26 nm; (C) 38 nm; (D) 54 nm.

我们看到并不是所有膜厚的薄膜都形成了六方堆积的纳米孔洞结构. 而是只有当膜厚为 19, 26 和 38 nm 这些小于 1/2 片层周期的薄膜展示出了这种有序纳米孔洞形貌. 而膜厚大于 1/2 片层周期的薄膜, 即膜厚为 54 nm 的薄膜则显示出条纹结构, 这是表面垂直的层状形貌.

## 1.2 嵌段共聚物共混薄膜纳米结构、尺寸的调控

嵌段共聚物由于嵌段间的热力学不相容性能自组装成有序纳米结构的特点引起了人们广泛关注. 一方面, 有序纳米图案的结构和尺寸可以通过化学合成改变分子量, 化学结构, 分子结构和比例组成等因素来控制. 另一方面, 分子尺寸上的共聚物共混也是一条改变形貌, 获得理想结构的有效方式<sup>[23]</sup>. 通过嵌段共聚物与均聚物共混及嵌段共聚物之间的共混可以控制共聚物的微相分离. 而且通过这种共混方法来调节和改变形貌要比合成新品种的嵌段共聚物更加容易和可行. 因此与纯的嵌段共聚物相比, 嵌段共聚物共混的方法因其易于得到新型图案化形貌的特点而更具魅力. 下面我们主要介绍嵌段共聚物和均聚物共混<sup>[24]</sup>和二元嵌段共聚物之间<sup>[24,25]</sup>共混的情况.

图 6 表示 PS-b-PMMA(263 K)薄膜、PS-b-PMMA(263 K)/PMMA1( $M_w = 15000$ )、PS-b-PMMA(263 K)/PMMA2( $M_w = 102600$ )以及 PS-b-PMMA(263 K)/PS-b-PMMA1(36 K)共混物薄膜在饱和丙酮蒸汽下退火 3.5~4.5 h 生成的纳米孔洞结构及链段分布示意图<sup>[24]</sup>.

利用原子力的分析软件, 纯的 PS-b-PMMA(263 K)薄膜的孔洞直径是 ~46 nm, 可以看出随着加入的小分子量的均聚物 PMMA1 从质量分数 10% 增加到 20%, 孔洞的直径从 ~51 nm 增加到 ~54 nm. 当加入的大分子量的均聚物 PMMA2 从质量分数 10% 增加到 20%, 孔径从 ~53 nm 增加到 ~60 nm. 因为我们研究的共混物体系都没有观察到单独的均聚物 PMMA 的相或者宏观相分离, 因此我们认为所有的均聚物都分布在对应的嵌段共聚物的微区里. 前面我们已经提到, 均聚物在相应嵌段共聚物微区里的分布情况是由它们分子量相对大小所决定<sup>[3~7]</sup>. 对本体的实验研究表明较小分子量的均聚物均匀的分布于相应的嵌段共聚物的微区里, 而较大分子量的均聚物则倾向于集中的分布在相应嵌段共聚物微区的中心. 我们发现对聚合物薄膜, 均聚物的分布和在本体的情况类似, 它们的链段分布情况如图 6 所示.

然而当我们把短链对称的 PS-b-PMMA(36 K)加入到长链对称的 PS-b-PMMA(263 K)嵌段共聚物中时, 我们发现孔洞的尺寸会减小(图 6). 随着加入短链 PS-b-PMMA 的量从质量分数 10% 增加到 20%, 孔径从 ~43 nm 减小到 ~35 nm. 这是因为短链嵌段共聚物位于长链嵌段共聚物 PS/PMMA 的界面处, 研究表明, 短链嵌段共聚物位于界面对自由能有两方面的影响. 一方面, 短链共聚物位于 PS/PMMA 的界面会减小界面张力, 另一方面, 长链嵌段共聚物的伸展自由能将增加. 因为在 PS/PMMA 界面处部分长链的位置被短链所占据会导致单位面积的链段堆积密度下降, 为了保持恒定的链段堆积

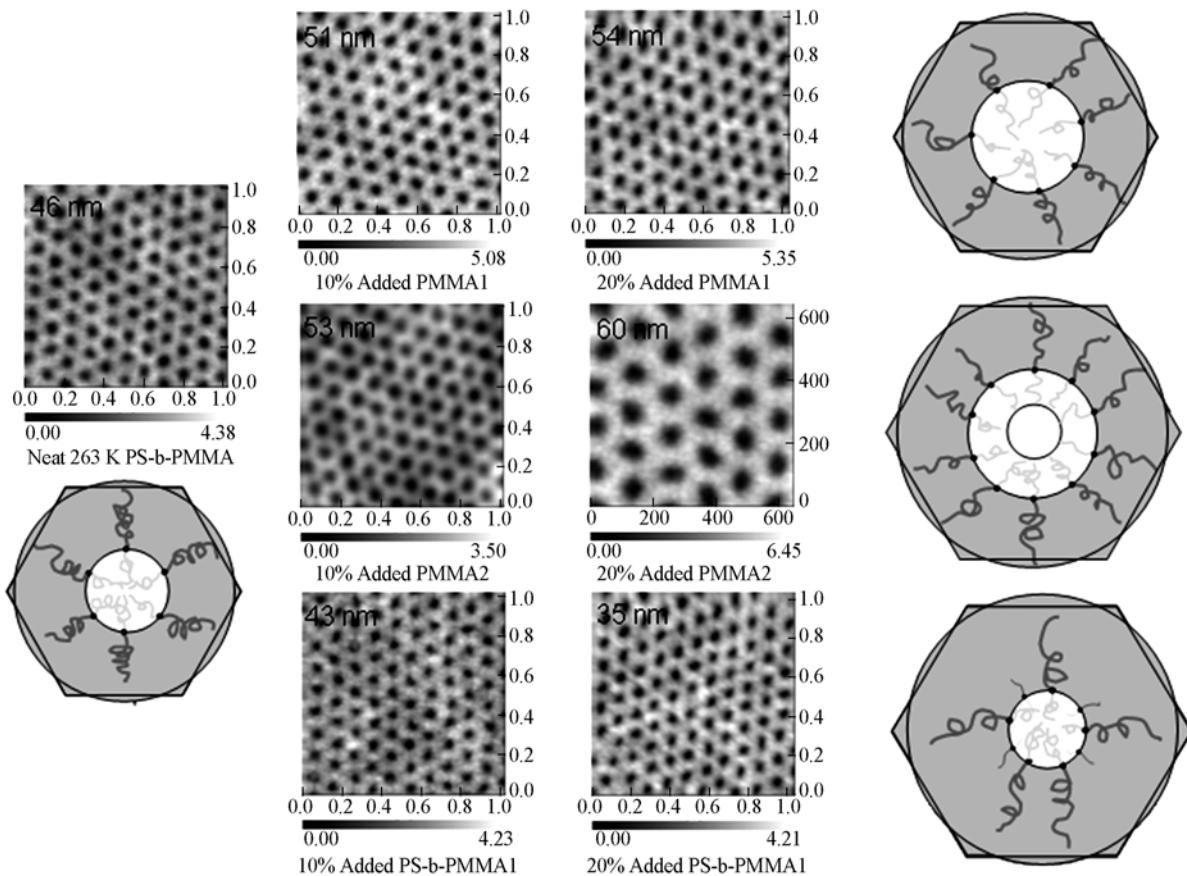


图6 嵌段共聚物PS-b-PMMA(263 K)和均聚物PMMA共混以及二元嵌段共聚物PS-b-PMMA(263 K)/PS-b-PMMA1(36 K)之间共混的纳米孔洞结构及链段分布示意图

密度, 其余部分长链必须改变其伸展方式。两方面影响都导致孔径的减小。实验表明通过共混可以得到单一的嵌段共聚物得不到的的纳米结构尺寸。通过改变加入均聚物或嵌段共聚物的分子量、浓度、和组成等可以连续调控微区尺寸。

除了研究AB/A, AB/AB共混体系外, 我们还研究了一种更特殊一点的体系AB/AB\*这种新型的半相同半相似共混体系的相行为<sup>[25]</sup>。如图7所示, 在这个双嵌段共聚物PS-b-PMMA与PS-b-PMA的共混体系中, 两种分子都是对称的二嵌段共聚物, 它们包括有相同的链段PS(聚苯乙烯), 和相似的链段PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)和PMA(聚丙烯酸甲酯), 并且两种分子在分子量上相差悬殊。对这一体系

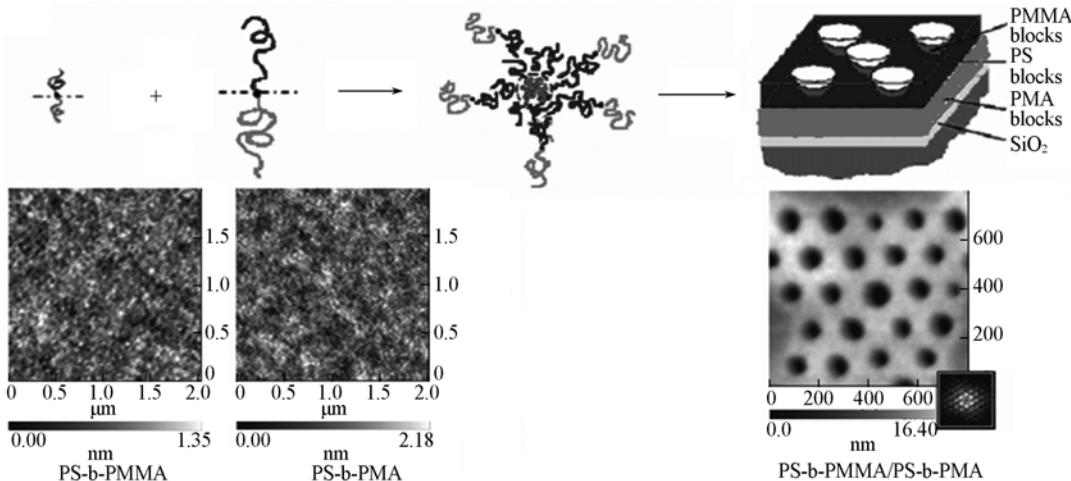


图7 嵌段共聚物PS-b-PMMA(36 K)和PS-b-PMA(612 K)共混后形成的纳米孔洞结构及链段分布示意图

的研究将有利于我们认清 AB/AB\* 这种新型的半相同半相似共混体系的相行为。

AFM 图显示纯的 PS-b-PMMA 和 PS-b-PMA 的薄膜的表面形貌都没有表现出任何有序形貌的特征。然而, 将其二者等重量比混合, 组成共混体系经滴膜或旋涂后未经任何处理就可以得到了非常有序的纳米孔洞结构(图 7)。孔洞的直径约为 60 nm, 间距约为 105 nm, 孔深约为 14 nm。我们通过研究认为, 在  $\text{SiO}_x$  基底上是一层极性的 PMA 层, 而在薄膜表面上的只有 PS 和 PMMA 相。共混体系中的来自 PS-b-PMA 的长链 PS 和来自 PS-b-PMMA 的短链 PS 互相缠结在一起, 形成连续的 PS 相, 并将短链的 PMMA 包围在其中。

前面已经提到在薄膜状态下, 基底和自由面的存在会显著地影响共聚物的相行为与形貌。总的来说, 如果组成共聚物的两嵌段的表面能不同或者基底对某一嵌段有优先相互作用, 则主要是形成平行的 lamellae 形貌<sup>[14]</sup>。我们的实验体系中, PMA 是三者中表面能最高的。 $(\gamma_{\text{PMA}} = 42.7 \text{ mJ/m}^2; \gamma_{\text{PMMA}} = 41.1 \text{ mJ/m}^2; \gamma_{\text{PS}} = 40.7 \text{ mJ/m}^2)$ <sup>[26]</sup>, 并能和具有  $\text{SiO}_x$  层的硅基底形成较强的相互作用。因此, 当共混物溶液滴到  $\text{SiO}_x$  基底上时, 极性的 PMA 嵌段就全部覆盖了基底表面, 而 PS 和 PMMA 只能分布在薄膜的表面层。体系能量最小化的结果使薄膜发生微相分离, 两个共聚物分子中的长短 PS 链相容缠结在一起, 形成了比 PMMA 相大的微区。因此, 表面上形成了连续相的 PS 包围 PMMA 相在其中的结构。又由于 PMA 和 PMMA 链段化学结构上的相似性(这一点是这一体系与其它共混体系的重要不同之处), 它们之间表现出一定程度的相亲性。这样 PMMA 嵌段就部分地贴近在 PMA 微相区上, 造成 PMMA 比 PS 更加靠近于基底。

### 1.3 结晶性三嵌段共聚物薄膜的纳米结构

除了利用二嵌段共聚物, 我们也研究了结晶性三嵌段共聚物的微相分离行为。近年来, 研究表明, 如果聚合物在相分离薄膜中结晶, 则薄膜形态要受到很大的影响。薄膜微相分离结构与嵌段结晶可能同时发生, 这两种过程之间的关系比较复杂, 可能相互促进, 也可能相互竞争。研究结晶与薄膜相分离形态之间的相互关系和作用方式, 有助于深入理解受限条件下分子链的折叠方式, 并且为获得高度有序的多级有序结构提供可能的方案。

我们选用聚苯乙烯-聚 2-乙烯基吡啶-聚氧化乙烯(PS-b-P2VP-PEO)体系, 其中 PEO 是结晶段。我们考查了溶剂、基底、浓度等对 PS-b-P2VP-PEO 薄膜形貌的影响<sup>[27]</sup>。研究发现, 当选择挥发速度慢的溶剂 DMF、亲水性基底、及较稀溶液(质量分数 0.22%)时, 薄膜形成六方堆积的点状结构[图 8(A)]。而当增加嵌段共聚物浓度至(质量分数 0.50%), 部分 PEO 结晶形成树枝状结构[图 8(B)]。图 8(C)是薄膜形成六方堆积点状结构的示意图。

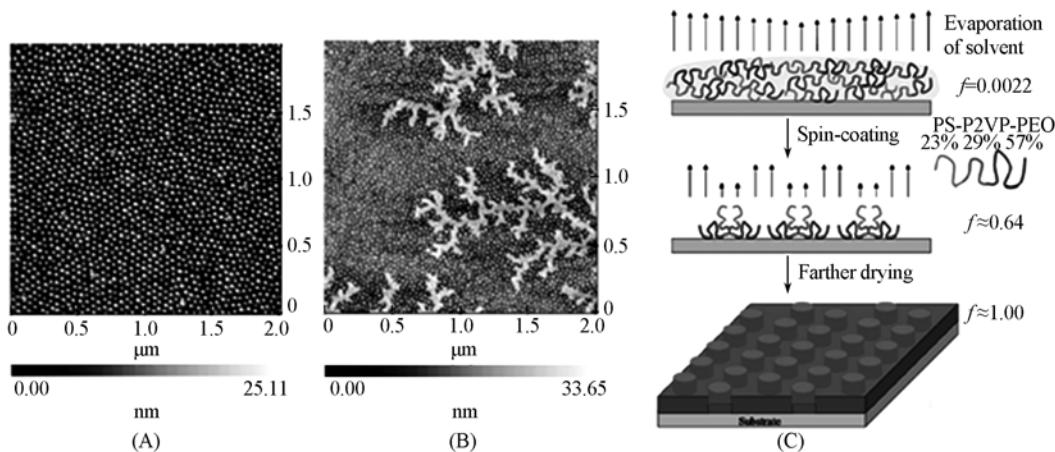


图 8 结晶性三嵌段共聚物 PS-b-P2VP-PEO 的 DMF 溶液旋涂在硅片上形成的纳米结构

(A) 浓度是 0.22%, 转速 4500 r/min, (B) 浓度是 0.50%, 转速 4500 r/min, (C) 形成图(a)点状结构的示意图。

从图 8 可以看到, 薄膜厚度对 PS-b-P2VP-PEO 的微相分离和结晶有着明显影响。随着浓度的增加也就是膜厚的增加, PEO 的结晶会越来越占优势。在膜很薄时(约 3 nm), 我们只观察到了点状的微相分离结构, 当膜厚超过 12 nm, PEO 的结晶会占主导作用。当膜厚介于两者之间时, 微相分离和结晶会

同时发生.

## 2 利用高分子薄膜的去润湿构筑有序微米结构

高分子薄膜在实际应用中通常是旋涂在不润湿的固体基底(如: 硅片或云母)上的, 比较厚的薄膜由于重力的作用可以相对稳定地存在, 当薄膜的厚度小于某一个临界值时(对于常见聚合物(如: 聚苯乙烯等)这个值约为 100 nm), 这种薄膜不稳定, 由于聚合物是一种具有弱刺激强响应特征的软物质, 当加热到玻璃化温度以上时, 薄膜与基板间相互作用力(如: 范德华力等)会使这种不稳定的薄膜发生破裂, 出现不连续区域并形成孔洞, 孔洞生长、相互接触, 最后达到平衡, 以小液滴的形式稳定地存在. 这种现象称为高分子薄膜的去润湿行为<sup>[28~30]</sup>(图 9).

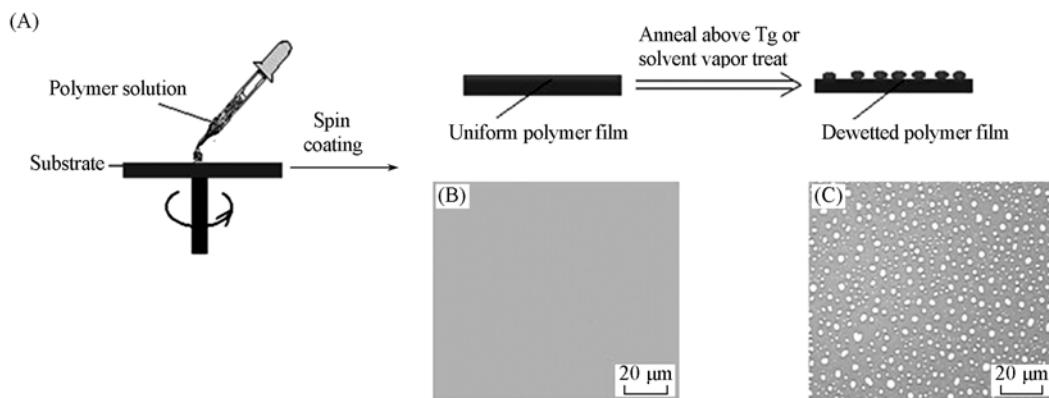


图 9 高分子薄膜去润湿行为的示意图

(B) 和 (C) 分别是 PS 薄膜去润湿前后的光学显微镜图.

通常, 在自然和工业界中, 薄膜不稳定是不利因素. 但是, 科学家们可以通过利用薄膜的不稳定性来制备一些其它方法难以或不可能实现的液体材料微结构的图案化, 从而为发展新型的微液流系统、微反应器、微分析系统、以及液体芯片和开发高级的功能材料奠定了基础.

我们知道在均一基底上去润湿后的薄膜最终形貌通常是小液滴排列而成的多边形(常为六边形)图案<sup>[28,29]</sup>, Reiter<sup>[30]</sup>认为这是介于有序和混沌(Order and Chaos)的一种平衡结构. 但是这些排列在更大的尺度范围就变得不规则, 突出表现就是液滴的尺寸大小不一, 并且这种规则排列无法进行准确地控制. 人们通过理论<sup>[31]</sup>和实验研究<sup>[32]</sup>发现, 通过改变基底的性质, 制造出图案化的基底, 可以控制去润湿发生的方式以及去润湿的最终形态, 得到图案化的高分子薄膜.

我们的工作首先从两方面展开研究: 第一, 从聚合物薄膜的下表面入手, 通过在薄膜的基底上引入规则图案, 研究了薄膜在这种改性基底上的去润湿和图案化过程<sup>[33~35]</sup>. 我们采取两种方式在基底上引入规则图案, 一是利用物理光刻的方法来改性硅基底<sup>[33]</sup>, 二是利用自组装与微接触印刷相结合的方法化学改性基底<sup>[34,35]</sup>. 第二, 从聚合物薄膜的上表面入手, 通过在薄膜的自由表面引入规则图案, 研究薄膜在自由表面规则图案的影响下薄膜的去润湿和图案化过程<sup>[36,37]</sup>. 两部分的研究工作的重点都是利用引入的规则结构来控制薄膜的去润湿行为, 进而控制去润湿图案的产生过程, 实现通过去润湿得到图案化的高聚物薄膜, 发展制备聚合物有序微结构的新途径.

图 10 显示在物理改性的条纹图案的硅基底上聚合物薄膜的去润湿行为. 发现薄膜以条纹的边界为成核因子破裂而发生去润湿, 最终形成了规则排列的聚合物条纹图案. 通过研究表明基底条纹的宽度必须小于一个临界值时才能形成这种规则去润湿图案.

同样地, 我们也研究了聚合物薄膜在化学改性的图案化基底上的去润湿行为. 利用自组装与微接触印刷技术结合的方法, 通过微接触印刷十八烷基三氯硅烷单分子层, 硅基底上形成了润湿性和高度都有差别的微观结构. 聚合物薄膜在图案边界破裂而发生去润湿, 最终我们得到了比原来改性模板更小、更复杂的面心结构的图案(图 11). 这是一种快速而且可重复的, 在微米尺度上图案化聚合物薄膜的方法. 从原则上说, 这种方法可以扩展到其他吸附在固体基底上的物质, 只要这种物质在流体的状

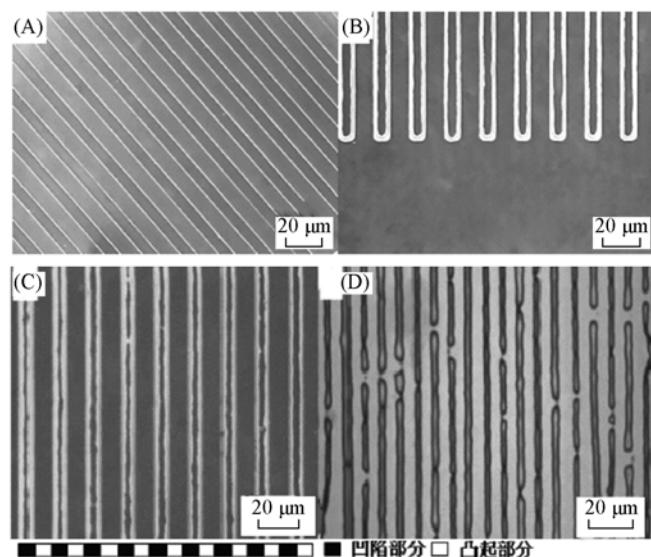


图 10 PS 薄膜在物理改性的条纹图案的硅基底上的去润湿行为

退火温度是 170°C，退火时间分别是 (A) 0.5 min, (B) 4 min, (C) 8 min, (D) 20 min.

态下不能润湿下面的基底即可。而且通过利用简单的模板就可以得到一些复杂的聚合物图案，甚至一些传统的光刻技术无法达到的图案(例如本实验中的“面心结构”)。这些图案可以转移到弹性的软模板如聚二甲基硅氧烷 PDMS 上，也可以把聚合物图案作为抗刻蚀模板，将图案转移到硅基底上，或用于微流体装置的开发和研制。

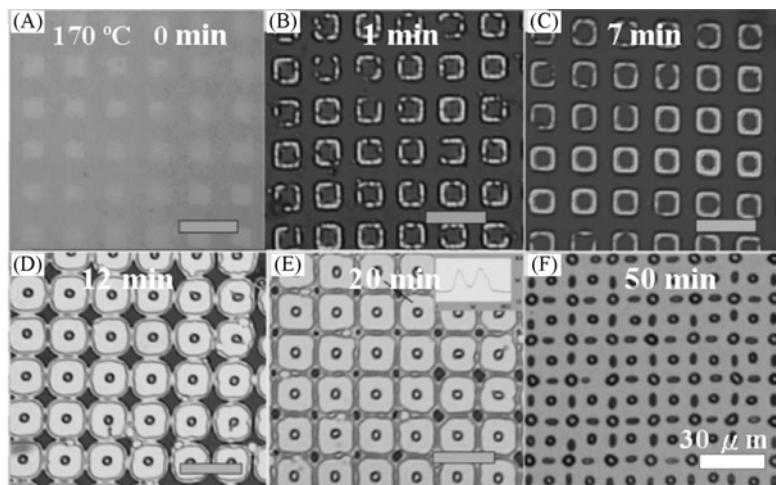


图 11 PS 薄膜在化学改性的具有方块图案的硅基底上的去润湿行为

退火温度是 170°C，退火时间分别是 (A) 0 min, (B) 1 min, (C) 7 min, (D) 12 min, (E) 20 min, (F) 50 min.

另一方面，我们从聚合物薄膜的上表面入手，通过在薄膜的自由表面引入规则图案来诱导聚合物薄膜发生规则去润湿结构<sup>[36]</sup>。当我们在聚合物薄膜的上表面放一个有规则结构的PDMS模板时并将体系加热到聚合物的玻璃化温度以上时，PDMS模板凸起的地方和薄膜接触，凹进去的地方就存在空气层，由于毛细力的作用，薄膜会向上运动，形成和模板相似的缺陷结构，如图 12(A)所示。将这个带有规则缺陷的薄膜高温退火，薄膜就沿着缺陷的边界破裂，最后形成规则的液滴(图 12)。

如果在距离聚合物薄膜上方一定距离放置一块平的硅片作为模板，高分子就是受限的薄膜，那么它的去润湿行为就会受到上面模板或其它因素的影响。我们利用了一种实验装置(图 13)，将模板放在旋涂有一层聚苯乙烯薄膜的硅片上，两硅片间用隔离柱相隔留下一个薄约 140 nm 的空气层。同时上模板的面积小于基底的面积，使一部分 PS 薄膜在模板之外。整个装置退火后，PS 薄膜在不同的区域表现出不同的润湿行为<sup>[37]</sup>。在模板之外的区域 I 观察到通常的去润湿行为，薄膜破裂出现孔洞，然后形成无序的液滴。模板正下面的区域 III 在短时间退火中稳定存在，随着退火时间增加出现环状的去润湿

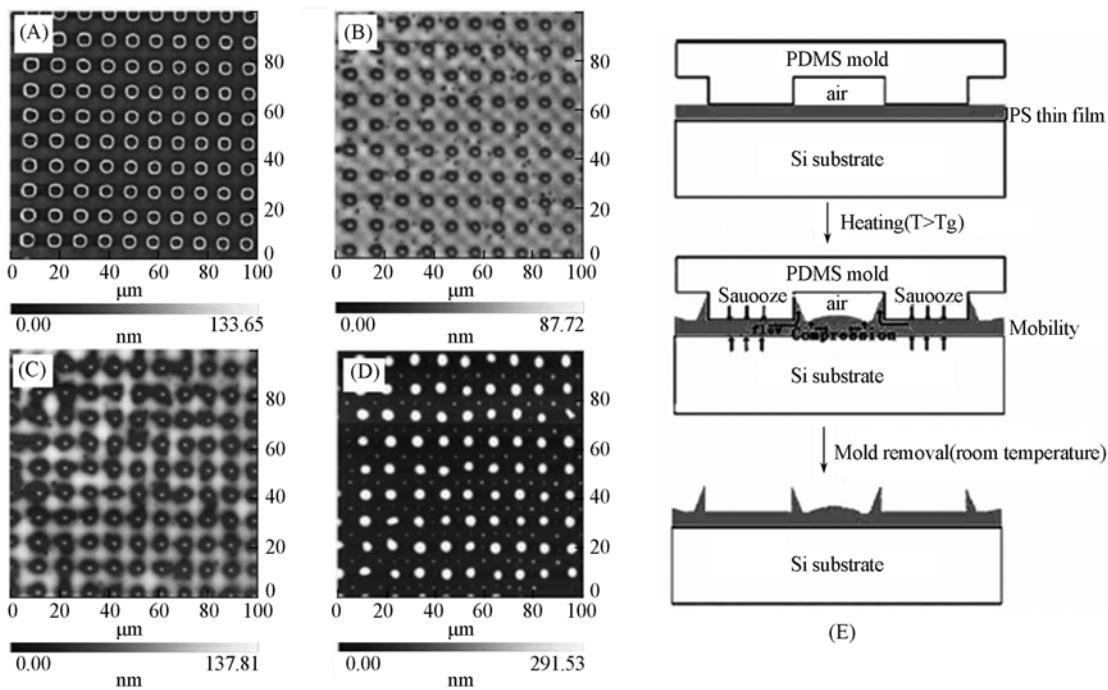


图 12 PS 薄膜在毛细力刻蚀术下形成的图案(A)及(B—D)基于此图案的去润湿过程和(E)实验过程四示意图

180 °C (B), 1.5 min; (C) 11 h; (D) 104 h.

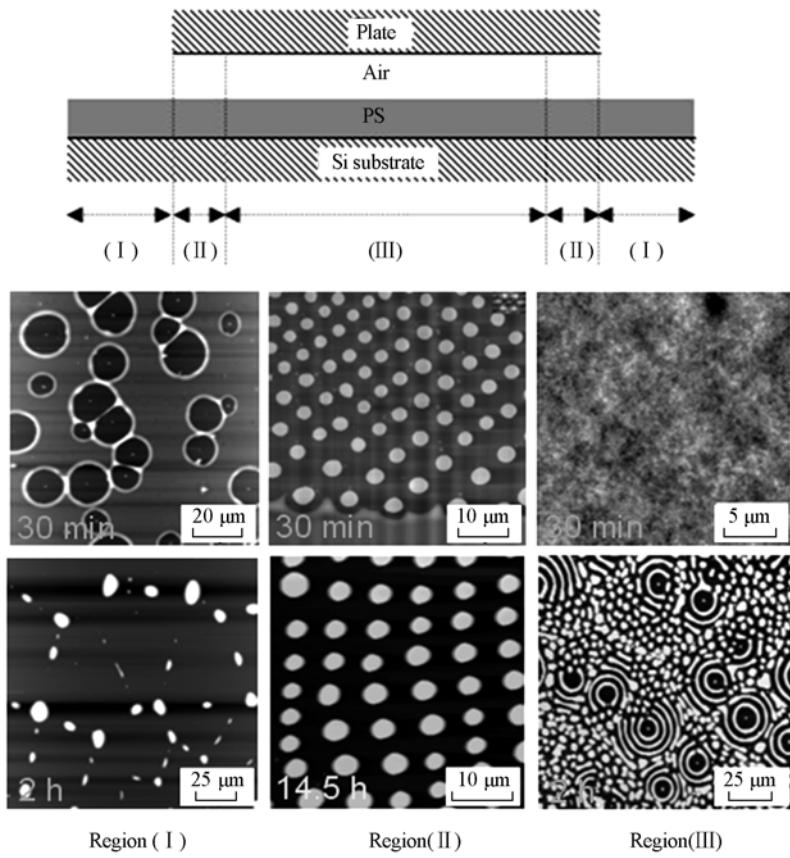


图 13 PS 薄膜在实验装置示意图下的三个区域的不同去润湿行为

图案. 而对于模板边缘处的 PS 薄膜(区域 II)则呈现出相当规则的去润湿液滴. 不同的去润湿行为是由不同的起主导作用的驱动力所造成. 该工作的特色在于可以同时观察到三种不同类型的去润湿行为, 有助于加深对高分子薄膜去浸润行为的理解, 同时可以利用区域 II 的规则去润湿颗粒进行图案化.

除了将高分子薄膜加热到其玻璃化温度以上来研究及利用薄膜的去润湿, 我们同样可以利用溶剂蒸气诱导使高分子薄膜变得不稳定, 链段可以运动, 最后发生去润湿。如果我们不引入任何规则的因素, 如有规则结构的模板, 基底等, 薄膜的去润湿是无序的。如图 14, 我们把 PS-b-PMMA 薄膜放在丙酮蒸气中, 薄膜会破裂出现孔洞, 然后孔洞逐渐长大<sup>[38]</sup>。在这个体系, 由于薄膜旋涂后残留微量溶剂, 溶剂的存在使薄膜在各个方向破裂的速度是不均一的, 这样最终就形成了分形状的去润湿图案。

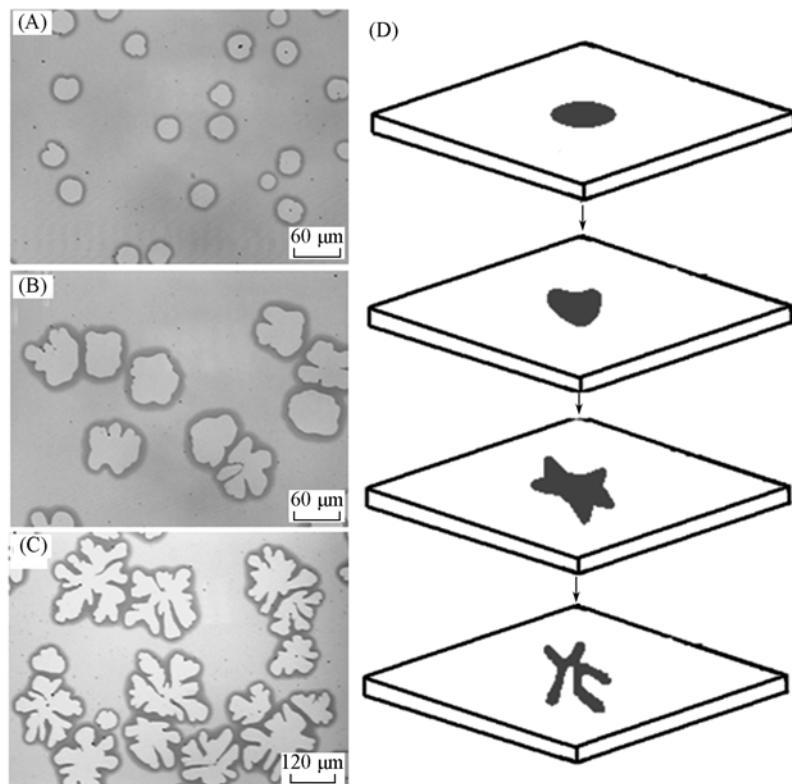


图 14 PS-b-PMMA 薄膜在丙酮蒸气中不同时间的去润湿  
(A) 6 h; (B) 9.5 h; (C) 26 h; (D) 薄膜去润湿生成分形结构的示意图

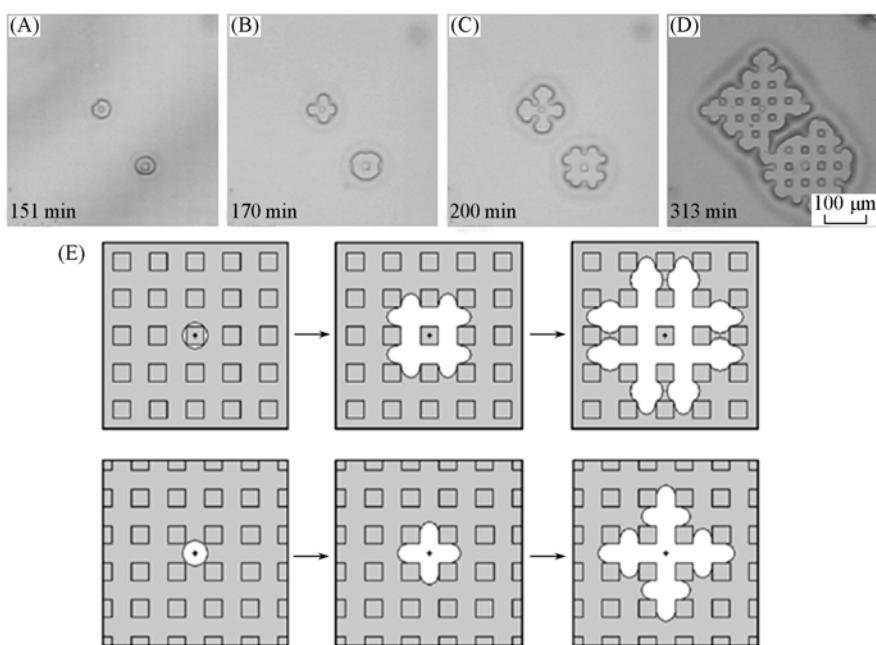


图 15 在有方块微结构的 PDMS 基底上的 PMMA 薄膜放置在 MEK 蒸气中不同时间的去润湿过程  
(A) 151 min; (B) 170 min; (C) 200 min; (D) 313 min; (E) 两种去润湿图案的生成示意图。

如果我们在利用溶剂蒸气诱导使高分子薄膜发生去润湿的同时引入规则图案, 这样也可以得到规则的去润湿图案<sup>[39]</sup>。我们将 PMMA 溶液旋涂在有微结构的 PDMS 软模板上, 然后放入 MEK 溶剂蒸气中。在良溶剂 MEK 的溶胀下, PMMA 链段开始运动, 发生去润湿。如图 15 所示, 根据薄膜的缺陷在方块上还是方块外面的区域, 我们观察到两种去润湿现象。图 15(E)是圆形和四角形去润湿结构的生成示意图。

### 3 利用水珠为模板构筑有序微米结构

有序多孔材料在光子晶体、传感器、过滤膜、催化剂的载体, 以及作为细胞培养和组织生长的基底等领域具有重要的研究价值和应用前景<sup>[40]</sup>。因此其制备方法已经成为近来的热点研究课题之一。通常, 制备这些多孔材料需要借助于模板。常见的模板方法包括利用嵌段共聚物<sup>[41]</sup>, 胶体微粒<sup>[42]</sup>, 乳状液<sup>[43]</sup>, 和具有核-壳结构的聚合物<sup>[44]</sup>等。

近来, Francois 等<sup>[45]</sup>最先报道了一种利用嵌段共聚物自组装的方法来制备有序蜂巢状多孔高分子薄膜。这种方法是在潮湿的环境中, 水蒸汽在聚合物溶液表面冷凝形成水珠并规则排列。当水珠和溶剂完全蒸发后, 在固化的聚合物薄膜上就形成了有序蜂巢状微孔结构。目前, 利用水蒸汽为模板制备多孔膜的方法已经不仅仅局限于普通的高分子体系, 还应用到了许多功能性的高分子和无机材料, 如导电聚苯胺<sup>[46]</sup>、碳纳米管<sup>[47]</sup>、和金纳米粒子<sup>[48]</sup>等, 制备了多孔功能性材料薄膜。

利用水蒸汽为模板制备多孔膜的研究已经开展的很多, 其形成机理也已经研究了很多, 但是, 系统的研究影响孔洞形成有哪些因素尚少见报道。因此, 从这一点出发, 我们研究了影响水蒸汽冷凝蒸发促使有序多孔结构的形成的各种因素, 包括聚合物分子量, 溶剂性质和环境湿度等对孔洞形成及孔径的影响, 研究了两种孔洞缺陷形成的原因<sup>[48~50]</sup>。

我们利用冷凝的水蒸汽液滴为模板, 在 PMMA 等均聚物薄膜上制备了微米尺寸的规则孔洞结构

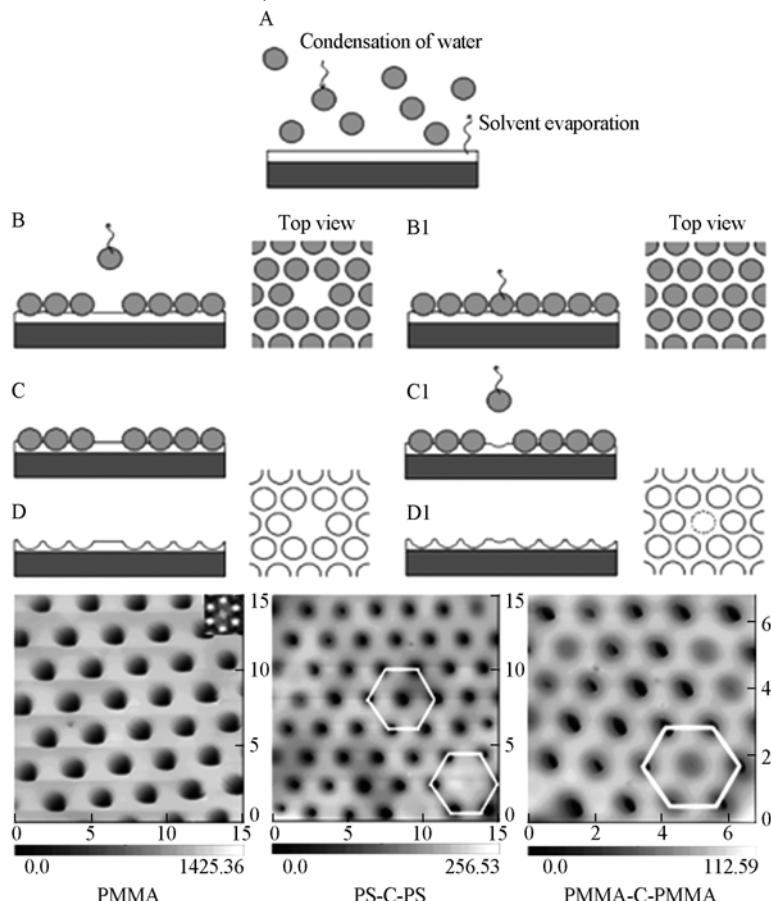


图 16 利用水珠为模板制备的有序孔洞结构及两种缺陷的生成示意图

(图 16).

热毛细流动使溶液表面的水珠规则排列, 溶剂中的聚合物阻止水珠的相互合并。待水珠和溶剂挥发后, 留下规则孔洞结构。但同时我们也发现部分区域有缺陷存在, 比如, 在 PS-C-PS 薄膜上, 我们看到右下角的六边形中缺少孔洞, 在 PMMA-C-PMMA 薄膜上, 六边形中的孔洞比别的区域孔洞要浅一些。这是因为水蒸汽冷凝和溶剂挥发是同时进行的[图 6(A)]。当周围的小水珠由于毛细力的作用规则排列时, 应该在中心位置的小水珠还没有来得及在溶液表面冷凝就被挥发的溶剂所带走。这样, 当溶剂和水珠完全挥发后, 四周都形成规则孔洞结构, 而中心缺少孔洞, 造成一个缺陷[图 16(D)]。当水珠冷凝在溶液表面时, 进行六方排列, 如图 16(B1) 所示。中心的水珠在还没来得及沉入溶液中时, 被挥发的溶剂所带走[图 16(C1)]。最后, 水珠和溶剂完全挥发后, 形成带有缺陷的六方规则孔洞, 中心的孔洞要比四周的孔洞浅[图 16(D1)]。

我们同时研究了溶剂性质、环境湿度等对规则孔洞的形成及孔径的影响(图 17)。只有选择具有适当挥发速度的聚合物溶液才能得到尺寸均一, 排列有序的多孔结构。环境湿度和孔径呈线性关系, 较大的湿度得到较大孔径的孔洞。

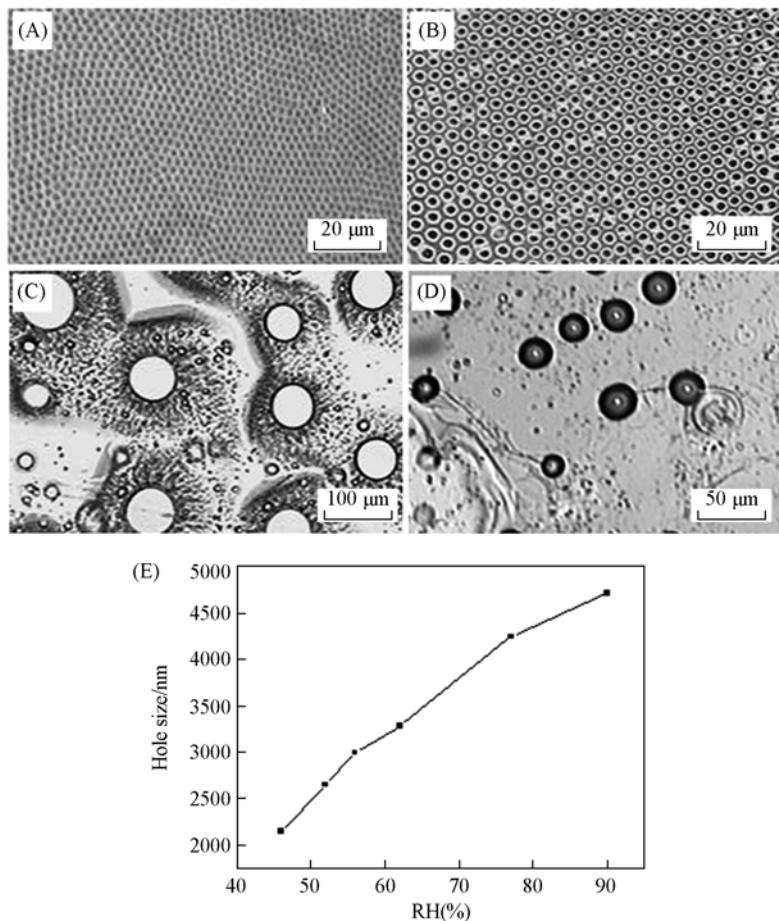


图 17 利用水珠为模板, 在不同溶剂的 PS 溶液体系形成的结构

(A) 甲苯; (B) 氯仿; (C) 二硫化碳; (D) 四氢呋喃; (E) PS 甲苯溶液在不同环境湿度形成的孔径。

前面提到利用水珠为模板制备多孔膜的方法已经不仅仅局限于普通的高分子体系, 还应用到了许多功能性的高分子和无机材料。我们也将此方法运用到金纳米粒子体系<sup>[48]</sup>, 发现在金纳米粒子体系也可以得到规则孔洞结构(图 18)。进一步通过控制带出水蒸气的空气流的方向和速度, 还可以调控孔洞长径比, 得到了椭圆形的规则孔洞结构(图 18)。

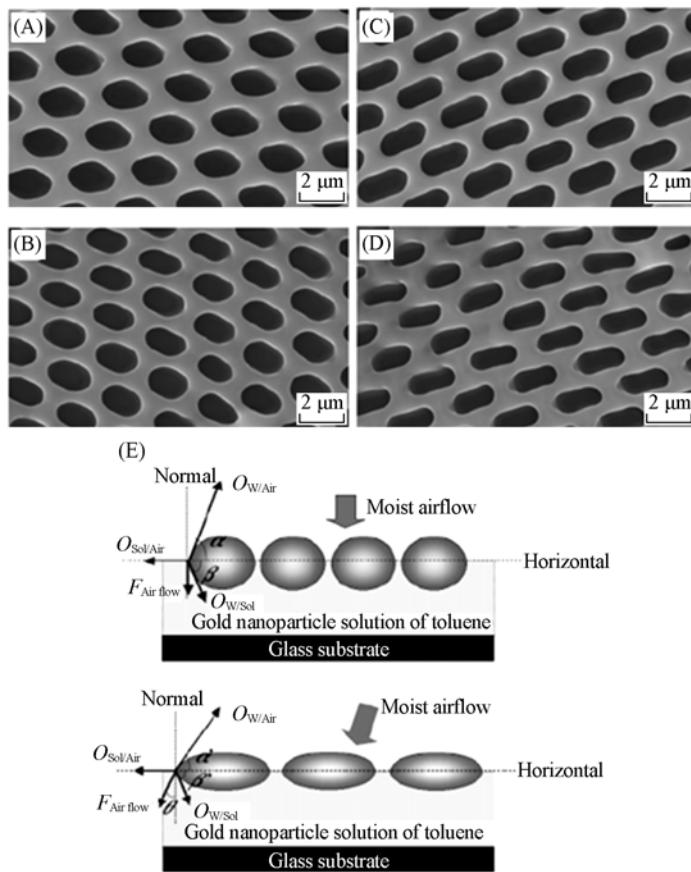


图 18 利用水珠为模板, 在金纳米粒子体系得到的具有不同长径比的椭圆状规则孔洞  
长径比分别是(A) 1.50; (B) 1.68; (C) 2.15; (D) 2.55; (E) 圆形和椭圆形孔洞生成的示意图.

#### 4 利用高分子共混物的相分离构筑有序微米结构

对于大多数聚合物混合物为不相容体系, 当两组分或多组分聚合物共混物处于平衡态时, 会发生相分离。相分离过程受热力学(静态)和动力学(动态)的控制, 在相分离的过程中, 表现出从非平衡态到平衡态的丰富的过渡形态。Böltau 等<sup>[51]</sup>结合聚合物混合物相分离和组分在不同化学性质的基底表面的选择性吸附和润湿的基本原理, 把基底表面的规则图案转移到聚合物混合物薄膜中。他们选择两种不同亲疏水性的聚合物: 聚苯乙烯(PS)与聚乙烯基吡啶(PVP)以及 PS 与  $PS_xBrS_{1-x}$  体系。PS 具有疏水性, PVP 和  $PS_xBrS_{1-x}$  具有强烈的亲水性, 两组不同性质的聚合物旋涂在由金和硫醇相间构成的条纹的基底上, 获得了复制基底图案的规则条纹结构的聚合物混合物薄膜。由于金基底对具有强烈的亲水性的 PVP 和  $PS_xBrS_{1-x}$  具有较强的吸附作用, PVP 和  $PS_xBrS_{1-x}$  最后分布在基底的金条纹区, 而 PS 被排斥到表面能低的硫醇条纹区。他们的研究基于聚合物共混薄膜相分离的机理, 对于膜厚小于 1 μm 的聚合物共混物薄膜, 由于表面积较大, 薄膜存在两个界面(如基底-高分子界面, 高分子-空气界面, 这时相分离不同于本体相分离的发生, 会受到界面的影响, 组分与界面间的长程或短程相互作用导致表面诱导(Surface-directed spinodal decomposition)相分离的发生<sup>[52, 53]</sup>。一般地, 薄膜厚度越薄, 相分离区越小, 且临界点也有所偏移。当薄膜厚度达到比 Spinodal 特征波长小的时候, 表面诱导 SD 被抑制<sup>[54, 55]</sup>。

基底诱导薄膜相分离受到膜厚和基底性质的影响, 我组着眼点放在 1 μm 以上的聚合物共混物薄膜上。聚合物共混体系的溶液在溶剂挥发过程中, 表现出的处于非平衡态的丰富的形貌与聚合物分子量、溶剂的性质、聚合物相容性、组成比例等因素有密切关系。如果选择合适的体系和条件, 利用在溶剂挥发过程中聚合物共混体系在溶液状态相分离的不平衡过程就能达到实现形貌的多样性、尺寸的可

调、以及表面的响应性的目的。而实现这些形貌的规则图案化可以通过比较成熟的方法, 如水滴模板(Breath figures)和对流(Convection)的方法。这些方法主要是控制溶剂的挥发速率和外部环境的湿度, 相分离和图案化过程能够协同进行。

#### 4.1 利用对流诱导薄膜相分离形成有序图案

对流是一种普遍存在的自然现象, 实际上, 对流现象可以分为两种类型, Rayleigh-Bénard 对流<sup>[56]</sup> 和 Bénard-Marangoni 对流<sup>[57]</sup>。当溶液膜的厚度 > 1 mm 时, 发生 Rayleigh-Bénard 对流; 当溶液膜的厚度 < 1 mm 时, 发生 Bénard-Marangoni 对流。对于 Bénard-Marangoni 对流, 受表面张力驱动, 其各种参数间的表达式为 [ $M_a = (B\Delta Th/\rho v k)$ ]。其中:  $B = -dy/dT$  表示界面张力的改变,  $\rho$ ,  $v$ ,  $k$ ,  $h$  和  $\Delta T$  分别表示液体的密度, 动态粘度, 热分散系数, 液体厚度和液体上下层间的温差。通常 Marangoni 参数大于临界值时, 即:  $M_c \geq 80$  时发生 Bénard-Marangoni 对流, 在溶液表面会形成六角形排列的图案。

Kumacheva 等<sup>[58]</sup>首次将 Bénard-Marangoni 对流和聚合物共混物溶液膜相分离结合起来, 研究了在对流的情况下, 聚合物共混物溶液膜相分离形貌的变化规律。当控制 5:1(质量比)的 PMMA 和 PS 的甲苯溶液在一定的厚度和挥发速率时, 会得到规则的 PMMA 分布在 PS 中的海岛结构。Kumacheva 等<sup>[58]</sup>认为随着溶剂的挥发, 聚合物浓度增加到一定值时, 聚合物会从溶剂中析出, 聚合物的两相发生相分离。同时, Bénard-Marangoni 对流会诱导 PMMA 和 PS 的相分离, 驱动两相在体系内的分布, 分散相 PMMA 被处于高表面张力区域的连续的 PS 相推斥到低表面张力的区域, 最后形成有序的六角形的海岛形貌<sup>[59]</sup>。他们研究了薄膜厚度和温差的影响, 只有在一定的薄膜厚度和较大的温差下才能形成有序的结构。我组选择具有强相分离的 PS(聚苯乙烯)和 P2VP(聚-2-乙烯基吡啶)为研究体系, 进一步考察了在挥发溶剂的过程中形成的 Bénard-Marangoni 对流对聚合物共混物相分离的控制作用, 通过改变聚合物分子量, 聚合物质量比例, 溶剂的挥发速率来实现尺寸的可调<sup>[60]</sup>。

另外, 我组利用 Bénard-Marangoni 对流诱导聚合物共混物溶液相分离得到了复杂的规则图案<sup>[61]</sup>。

图 19(A), (B) 表明了 PS 和 P2VP 的乙苯溶液在控制溶剂挥发速率为 1.0 L/min 的情况下 PS 和 P2VP 的质量比分别为 4:1 和 7:1 时的薄膜表面形貌特征。规则的蜂窝状图案的出现是由于溶剂挥发撤热导致溶液上下表面产生温差, 从而导致表面张力诱导的 Marangoni-Benard 对流的产生。

对于 PS/P2VP(质量比 4/1)和 PS/P2VP(质量比 7/1)的两种以乙苯为溶剂的聚合物混合物溶液, 当溶剂以 1.0 L/min 速率挥发时, 出现了两种不同结构的蜂窝状图案的聚合物薄膜。对于 PS/P2VP(质量比 4/1)的乙苯为溶剂的聚合物混合物溶液, 得到的聚合物薄膜的结构是: P2VP 与云母基底紧密结合形成一层, PS 形成蜂窝状的多孔膜覆盖在 P2VP 之上, 同时 P2VP 与空气接触。而对于 PS/P2VP(质量比 7/1)的乙苯为溶剂的聚合物混合物溶液, 得到的聚合物薄膜的结构是: P2VP 与云母基底紧密结合形成一层, PS 形成蜂窝状的多孔膜覆盖在 P2VP 之上, P2VP 不与空气接触。同时, 非常薄的一层 P2VP 覆盖在 PS 的孔洞周围。产生不同结构的原因是溶解在乙苯中 P2VP 析出时的速度不同和对流对 P2VP 运输的结果。

两种不同结构的蜂窝状图案的聚合物薄膜对水的响应表现出不同的结构。对于 PS/P2VP(质量比 4/1)的样品, 用水处理后, 孔洞结构改变为海岛状结构[图 19(C)], 这是由于孔洞内的 P2VP 被水溶胀, 体积增加的结果; 对于 PS/P2VP(质量比 7/1)的样品, 用水处理后, 孔洞结构不改变为海岛状结构, 而是许多小的海岛出现在孔洞周围[图 19(D)]。这是由于非常薄的一层 P2VP 覆盖在 PS 的孔洞周围, 当用水处理后, P2VP 被水溶胀并去润湿的结果。从而, 表现出复杂的表面结构的特点。图 20 给出了两种薄膜形成的过程。

同时, 我们研究了低分子量的表面活性剂小分子 Triton ® X-100 对 PS 和 P2VP 的甲苯溶液在对流的作用下形成规则的表面形貌的转变<sup>[62]</sup>。图 21 展示了在 PS 和 P2VP 的甲苯溶液中, 当控制一定的溶剂挥发速率时, 随着小分子 Triton ® X-100 的加入量的逐渐增加, 规则的海岛结构会逐渐的演变为规则的孔洞结构。图 22 表明了这个形貌的转变过程。当少量的 Triton ® X-100 存在于 PS/P2VP 的甲苯溶液中时, 随着溶剂的挥发, 对流产生的温度梯度诱导次组份 P2VP 海岛相形成六角形形貌。同时 Triton ® X-100 分布在 PS 和 P2VP 之间的界面, 在 P2VP 区域分布的更多些[图 22(A)和(B)]。由于

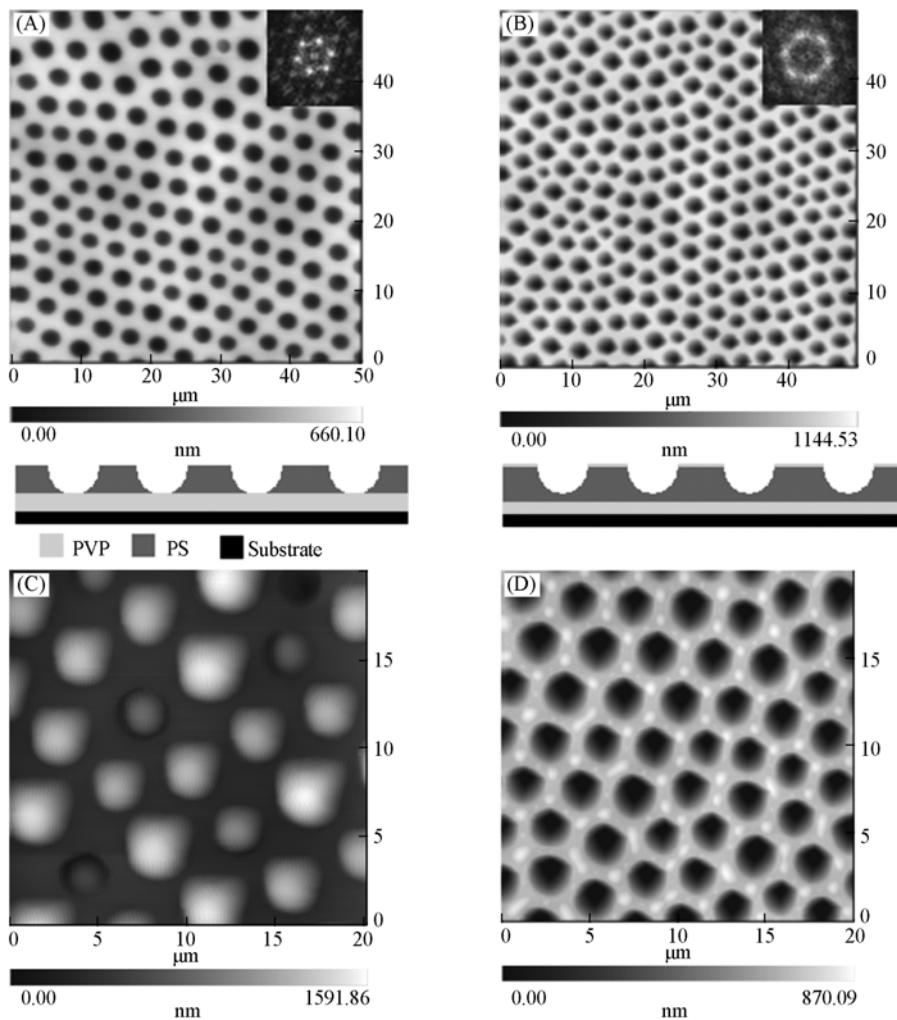


图 19 利用对流诱导 PS 和 P2VP 形成的不规则图案

(A) PS/P2VP 为 4/1; (B) PS/P2VP 为 7/1; (C) PS/P2VP 为 4/1 的样品表面被水处理后的表面;  
(D) PS/P2VP 为 7/1 的样品表面被水处理后的表面.

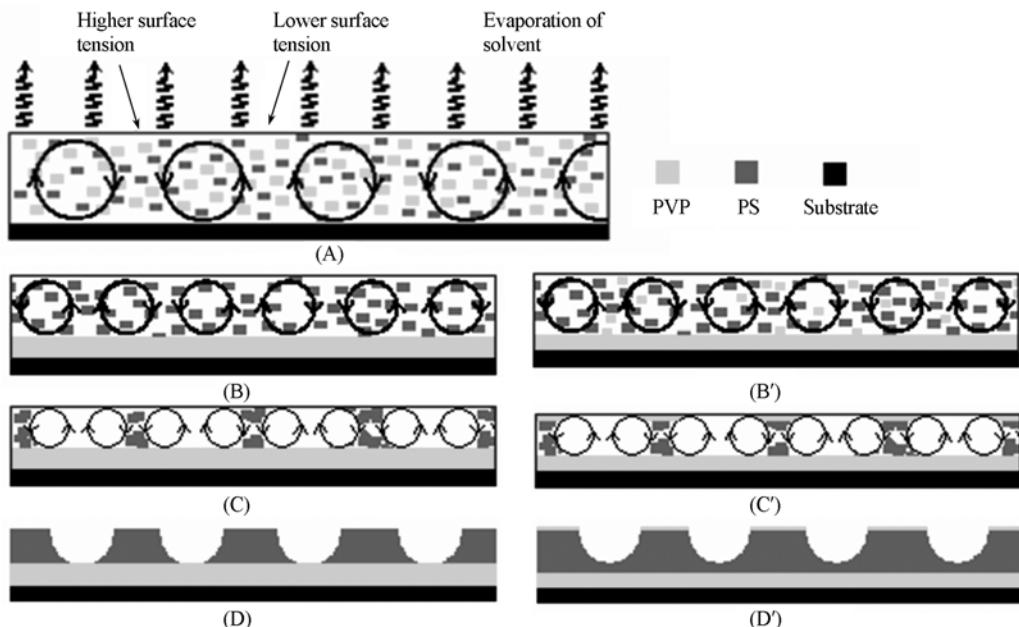


图 20 利用对流诱导 PS 和 P2VP 形成的不同规则图案的过程

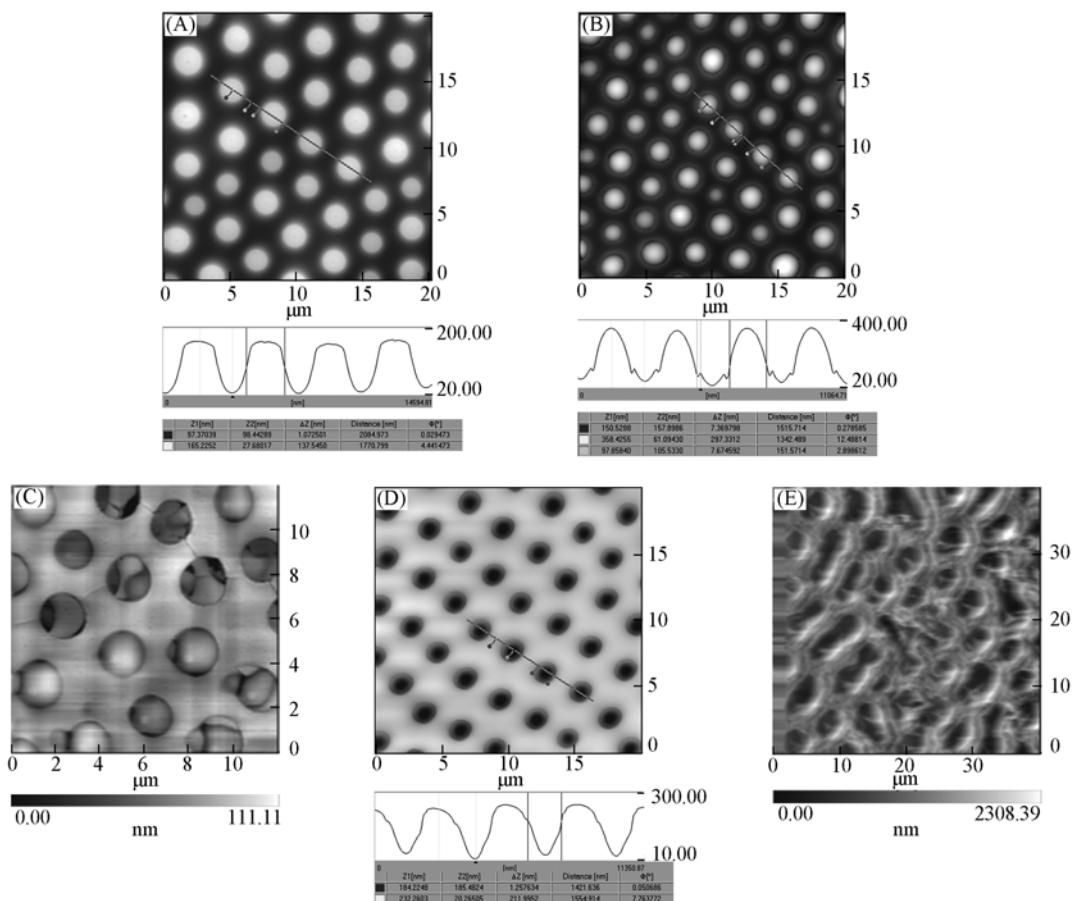


图 21 表面活性剂小分子 Triton® X-100 对 PS 和 P2VP 的甲苯溶液在对流的作用下形成规则的表面形貌的转变

- (A) Triton® X-100 浓度为 0；(B) Triton® X-100 质量分数为 0.15%；(C) Triton® X-100 质量分数为 0.35%；  
 (D) Triton® X-100 质量分数为 0.5%；(E) Triton® X-100 质量分数为 1.5%。

Triton® X-100 比 PS 和 P2VP 在甲苯中溶解度更大，最晚消耗掉溶剂而发生坍塌，从而导致在 P2VP 海岛周围形成沟道[图 22(C)]。随着 Triton® X-100 在溶液中浓度的提高，更多的 Triton® X-100 进入到 P2VP 海岛区域[图 22(D)]。溶剂挥发的速度很快，造成 Triton® X-100 在 P2VP 海岛区域的分布

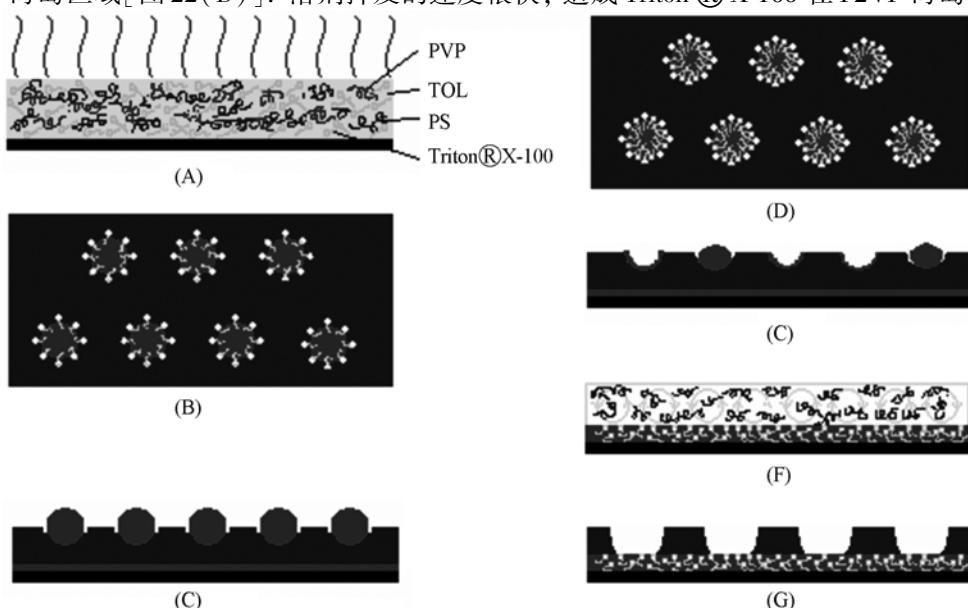


图 22 Triton® X-100 对 PS 和 P2VP 的甲苯溶液在对流的作用下形成规则的表面形貌的转变过程

不均匀,一些海岛坍塌成了孔洞结构[图22(E)].当Triton® X-100进一步提高时,由P2VP和Triton® X-100构成的整体相的质量分数提高了,导致分散的P2VP海岛相变成了连续相.P2VP/Triton® X-100与云母基底之间有强烈的吸附作用致使连续相铺展在基底上[图22(F)].同时,PS层在对流的作用下诱导成蜂窝状结构[图22(G)].

#### 4.2 利用水珠为模板诱导薄膜相分离形成有序图案

前面已经讲到,水蒸汽在聚合物溶液表面冷凝形成水珠并规则排列,可以利用水蒸汽为模板制备有序蜂巢状多孔高分子薄膜.我组首次利用水蒸汽为模板诱导聚合物共混物相分离,制得了蜂窝状的具有可逆响应性的多孔膜结构<sup>[63]</sup>.我们选用两种不同亲疏水性质的聚合物PS(疏水性)和P2VP(亲水性)在一定的湿度情况下,利用水蒸汽凝结形成的水滴模板诱导PS和P2VP相分离,由于PS和P2VP的不同的亲疏水性,得到的蜂窝状的多孔膜结构具有对水和不同溶剂蒸汽的可逆响应性.图23展示了不同湿度情况下PS和P2VP的四氢呋喃溶液在挥发过程中形成的薄膜表面图案.可以看到,当湿度达到30%以上时,规则的孔洞结构出现.P2VP由于具有强烈的亲水性,在PS和P2VP发生相分离时,P2VP按水滴模板排列,最终导致具有规则排列的多孔膜结构.图24是形成的过程.

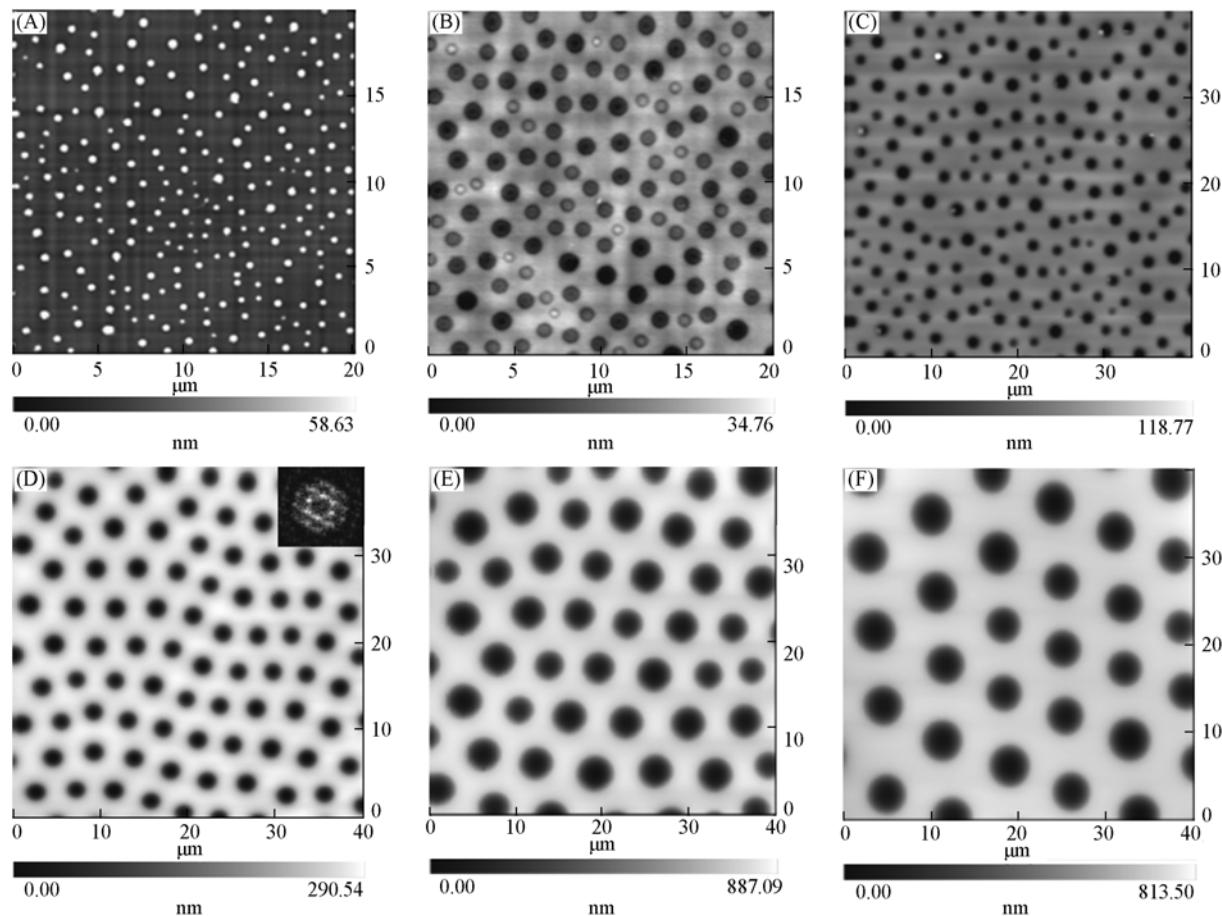


图23 PS和P2VP的四氢呋喃溶液在不同湿度的环境下挥发所形成的表面形貌

湿度分别为:(A)10%;(B)15%;(C)25%;(D)30%;(E)50%;(F)70%.

由于PS和P2VP亲疏水差别较大,表现出对水的可逆响应性<sup>[64]</sup>.当聚合物表面用水处理后,P2VP吸水溶胀,体积增大,孔洞结构转变为海岛状.当加热聚合物表面去除水后,吸水溶胀的P2VP又恢复到原来的孔洞结构.P2VP的强烈的吸水性和PS的疏水性的差异是薄膜产生对水可逆形变的根本原因.

又由于PS和P2VP对不同的溶剂的溶解性不同,聚合物表面表现出对不同的溶剂蒸汽的可逆响应性.当聚合物表面用非极性溶剂蒸汽(如:二硫化碳,甲苯,四氢呋喃)处理后,PS溶胀程度大于P2VP,但是当薄膜从溶剂蒸汽中取出后,PS收缩程度大于P2VP,导致聚合物表面表现为海岛状;当

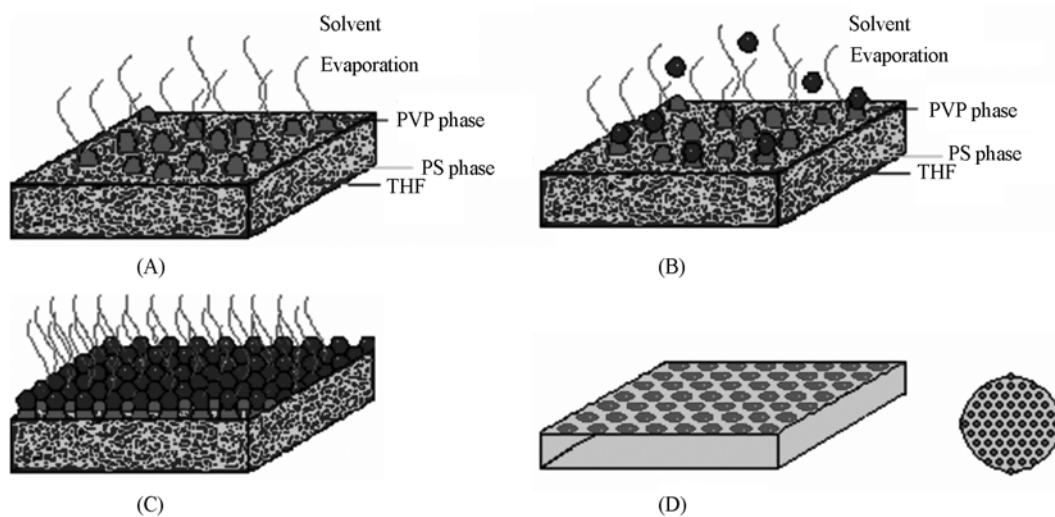


图 24 PS 和 P2VP 的四氢呋喃溶液在不同湿度的环境下挥发所形成的表面形貌的示意图

(A) 干燥环境; (B) 低湿度环境; (C) 高湿度环境; (D) 溶剂全部挥发后形成的薄膜.

聚合物表面用极性溶剂蒸汽(如:乙醇, 丁酮, DMF)处理后, 海岛状P2VP溶解程度大于PS, 聚合物表面恢复到原来的孔洞结构。图25展示了多孔膜对水和溶剂蒸汽的可逆响应性行为。

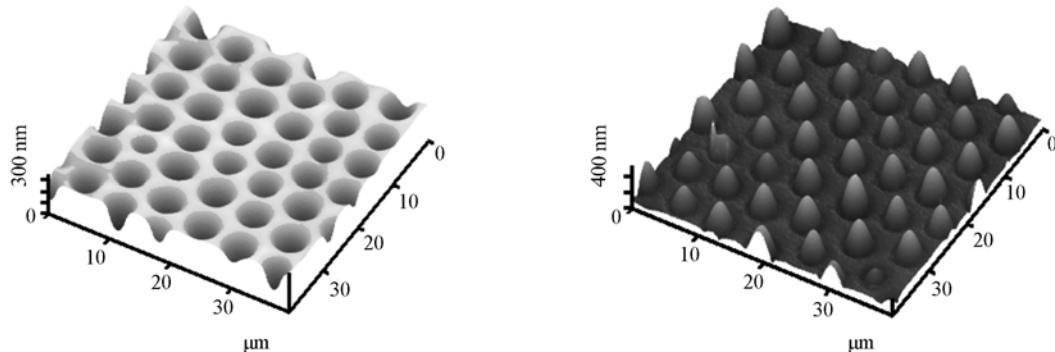


图 25 多孔膜对水和溶剂蒸汽的可逆响应性行为

高分子薄膜在许多高技术领域中的应用越来越广泛, 并发挥着重要作用, 如: 电子装置中的超薄介电层、光学防反射涂层、无润湿表面、平面波导器、生物相容性表面等。随着微米和纳米加工技术的需求和图案化技术在各个领域的潜在应用(如: 光电子器件、化学和生物质微分析生物芯片、微体积反应器、微光学器件等), 图案化技术是当前研究的热点之一。利用高分子材料具有的特征尺度和结构特征以及对外场的响应特性等突出特点, 发展高分子图案化方法、技术和原理具有重要意义。本文介绍了目前国际上高分子微图案化的发展情况, 总结了我们在基于自组装的高分子微结构的构筑与调控方面取得的成果。首先, 我们利用嵌段共聚物的微相分离构筑了纳米尺度的高分子有序微结构。通过选用不同的溶剂蒸气退火, 改变薄膜的溶胀程度、薄膜厚度、溶剂处理时间, 我们得到了一系列不同形貌的纳米结构。通过嵌段共聚物和均聚物共混以及嵌段共聚物之间的共混, 实现了对纳米结构形貌、尺寸的调控。另外也研究了结晶性三嵌段共聚物的微相分离行为。其次, 利用高分子薄膜的去润湿、冷凝的水蒸汽液滴为模板, 我们得到了非常规则的方形、条状、孔状、椭圆状等多种高分子微米结构。最后, 利用高分子共混物的相分离, 我们实现了微米尺度的高分子微结构的调控, 复杂结构和形貌的转变及有序可逆响应性图案的设计。

## 参 考 文 献

- [1] Okazaki S., Vac. V. Sci. Technol., B[J], 1991, 9: 2829
- [2] Xia Y., Whitesides G. M., Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1998, 37: 550

- [ 3 ] Hamley I. W.. *The Physics of Block Copolymers*, New York: Oxford University Press[J], 1998
- [ 4 ] Masuda H., Fukuda K.. *Science*[J], 1995, **268**: 1466
- [ 5 ] Li R., Dapkus P. D., Thompson M. E., et al.. *Appl. Phys. Lett.* [J], 2000, **76**: 1689
- [ 6 ] Urbas A. M., Sharp R., Fink Y., et al.. *Adv. Mater.* [J], 2000, **12**: 812
- [ 7 ] Krausch G.. *Mater. Sci. Eng.* [J], 1995, **R14**: 1
- [ 8 ] Morkved T. L., Lu M., Urbas A. M., et al.. *Science*[J], 1996, **273**: 931
- [ 9 ] Huang E., Rockford L., Russell T. P., et al.. *Nature*[J], 1998, **395**: 757
- [10] Fukunaga K., Elbs H., Magerle R., et al.. *Macromolecules*[J], 2000, **33**: 947
- [11] Fukunaga K., Hashimoto T., Elbs H., et al.. *Macromolecules*[J], 2002, **35**: 4406
- [12] Elbs H., Fukunaga K., Stadler R., et al.. *Macromolecules*[J], 1999, **32**: 1204
- [13] Walheim S., Böltau M., Mlynek J., et al.. *Macromolecules*[J], 1997, **30**: 4995
- [14] Elbs H., Drummer C., Abetz V., et al.. *Macromolecules*[J], 2002, **35**: 5570
- [15] Niu S., Saraf R. F.. *Macromolecules*[J], 2003, **36**: 2428
- [16] Chen Y., Huang H., Hu Z., et al.. *Langmuir*[J], 2004, **20**: 3805
- [17] Kim G., Libera M.. *Macromolecules*[J], 1998, **31**: 2569
- [18] Kim G., Libera M.. *Macromolecules*[J], 1998, **31**: 2670
- [19] Peng J., Kim D. H., Knoll W., et al.. *J. Chem. Phys.* [J], 2006, **125**: 064702
- [20] Peng J., Xuan Y., Wang H., et al.. *J. Chem. Phys.* [J], 2004, **120**: 11163
- [21] Peng J., Wei Y., Wang H., et al.. *Macromol. Rapid Commun.* [J], 2005, **26**: 738
- [22] Xuan Y., Peng J., Cui L., et al.. *Macromolecules*[J], 2004, **37**: 7301
- [23] Abetz V., Goldacker T.. *Macromol. Rapid Commun.* [J], 2000, **21**: 16
- [24] Peng J., Gao X., Wei Y., et al.. *J. Chem. Phys.* [J], 2005, **122**: 114706
- [25] Xuan Y., Peng J., Wang H., et al.. *Macromol. Rapid Commun.* [J], 2004, **25**: 1181
- [26] Brandrup J., Immergut E. H.. *Grulke Polymer Handbook*, New York, Wiley[J], 1999, 4th Ed.
- [27] Huang W., Luo C., Zhang J., et al.. *J. Chem. Phys.* [J], 2007, **126**: 104901
- [28] Reiter G.. 1992, **68**: 75
- [29] Segalman R. A., Green P. F.. *Macromolecules*[J], 1999, **32**: 801
- [30] Reiter G.. *Langmuir*[J], 1993, **9**: 1344
- [31] Sharma A., Khanna R.. *Phys. Rev. Lett.* [J], 1998, **81**: 3463
- [32] Lu G., Li W., Yao J., et al.. *J. Sheng, Adv. Mater.* [J], 2002, **14**: 1049
- [33] Luo C., Xing R., Zhang Z., et al.. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2004, **269**: 158
- [34] Zhang Z., Wang Z., Xing R., et al.. *Surface Science*[J], 2003, **539**: 129
- [35] Zhang Z., Wang Z., Xing R., et al.. *Polymer*[J], 2003, **44**: 3737
- [36] Luo C., Xing R., Han Y.. *Surface Science*[J], 2004, **552**: 139
- [37] Peng J., Xing R., Wu Y., et al.. *Langmuir*[J], 2007, **23**: 2326
- [38] Peng J., Xuan Y., Wang H., et al.. *Polymer*[J], 2005, **46**: 5767
- [39] Xing R., Luo C., Wang Z., et al.. *Polymer*[J], 2007, **48**: 3574
- [40] Joannopoulos J. D., Meade R. D., Winn J. N., *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light.* (Princeton Univ. 1995)
- [41] Li Z., Zhao W., Liu Y., et al.. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1996, **118**: 10892
- [42] Velev O. D., Jede T. A., Lobe P. F., et al.. *Nature*[J], 1997, **389**: 447
- [43] Imhof A., Pine D. J.. *Nature*[J], 1997, **389**: 948
- [44] Jenekhe S. A., Chen X. L.. *Science*[J], 1999, **283**: 372
- [45] Widawski G., Rawiso B., Fran ois B.. *Nature*[J], 1994, **369**: 387
- [46] Yu C., Zhai J., Gao X., et al.. *J. Phys. Chem. B*[J], 2004, **108**: 4586
- [47] Li S., Li H., Wang X., et al.. *J. Phys. Chem. B*[J], 2002, **106**: 9274
- [48] Li J., Peng J., Huang W., et al.. *Langmuir*[J], 2005, **21**: 2017
- [49] Peng J., Han Y., Fu J., et al.. *Macromol. Chem. Phys.* [J], 2003, **204**: 125
- [50] Peng J., Han Y., Yang Y., et al.. *Polymer*[J], 2004, **45**: 447
- [51] Böltau M., Walheim S., Mlynek J., et al.. *Nature*[J], 1998, **391**: 877—879
- [52] Chen H., Chakrabarti A.. *Phys. Rev. E*[J], 1997, **55**: 5680—5688
- [53] Ermi B. D., Karim A., Douglas J. F.. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* [J], 1998, **36**: 191—200
- [54] Jones R. A. L., Norton L. J., Kramer E. J., et al.. *Phys. Rev. Lett.* [J], 1991, **66**: 1326—1329

- [55] Bruder F., Brenn R. *Phys. Rev. Lett.* [J], 1992, **69**: 624—627
- [56] Bodenschatz E., Pesch W., Ahlers G. *Annu. Rev. Fluid. Mech.* [J], 2000, **32**: 709—778
- [57] Vanhook S. J., Schatz M. F., Swift J. B., *et al.* *J. Fluid Mech.* [J], 1997, **345**: 45—78
- [58] Mitov Z., Kumacheva E. *Phys. Rew. Lett.* [J], 1998, **81**: 3427—3430
- [59] Vanhook S. J., Schatz M. F., Swift J. B., *et al.* *J. Fluid. Mech.* [J], 1997, **345**: 45—78
- [60] Cui L., Wang H. F., Ding Y., *et al.* *Polymer* [J], 2004, **45**: 8139—8146
- [61] Cui L., Han Y. C. *Langmuir* [J], 2005, **21**: 11085—11091
- [62] Cui L., Li B. Y., Han Y. C., *Langmuir* [J], 2007, **23**: 3349
- [63] Cui L., Peng J., Ding Y., *et al.* *Polymer* [J], 2005, **46**: 5334—5340
- [64] Cui L., Xuan Y., Li X., *et al.* *Langmuir* [J], 2005, **21**: 11696—11703

# 有机半导体高有序液晶薄膜的制备新方法研究

闫东航\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130024)

目前, 人们已经认识到高功能有机晶体管器件需要大尺寸高有序连续的有机半导体多晶薄膜。采用分子束外延和取向外延方法可以制备这样的薄膜, 但分子一般是平躺在基底上, 这样分子间相互作用比较强的方向一般会垂直于薄膜, 使该薄膜的电荷输运性能低一些。主要原因是外延分子与基底的作用比较强。我们通过控制两个因素来调节外延分子与基底之间的作用: (1) 选择有机晶体为基底; (2) 高温生长薄膜。通过优化, 实现了盘状分子直立在基底上的大尺寸高有序连续的有机半导体多晶薄膜。采用该薄膜的有机晶体管器件具有类单晶的电荷输运性质。例如, 酰菁锌、酰菁铜和氟代酰菁铜的迁移率分别为  $0.32$ 、 $0.15$  和  $0.11 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 达到类单晶的水平。

---

\* 通讯联系人. E-mail: yandh@ciac.jl.cn

# 超临界流体技术制备有序材料研究进展

倪伟, 许群\*

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

**关键词** 超临界流体; 有序材料; 合成; 加工

超临界流体(Supercritical Fluid, SCF)是指在临界温度和临界压力之上的流体。它有比普通流体更多的空隙, 并有高度的可压缩性, 因此仅需调节压力、温度或者两者同时调节就能改变流体密度及由此产生的溶解能力, 从类气体向类液体转变。超临界流体具有粘度低、密度大、表面张力低及较好的流动、传质、传热和溶解性等特性, 并且对状态参数的改变十分敏感, 不仅是其溶剂化性能, 也包括介电性能等物理性质及化学活性的改变。研究最为广泛的是超临界二氧化碳( $\text{SCCO}_2$ ), 因为其具有不燃、无毒、价廉、环保及接近室温的临界温度和较低的临界压力, 甚至相对惰性等优势, 其物理和化学性质明显不同于传统有机溶剂, 这种性能优异的多功能“绿色溶剂”已成为化学和材料应用的新推动力<sup>[1,2,3]</sup>, 如均相催化<sup>[2]</sup>、异相催化<sup>[4]</sup>、生物催化<sup>[5,6]</sup>、无机和金属有机协同化学<sup>[7]</sup>、聚合反应<sup>[8,9]</sup>、超临界水中有机反应<sup>[10]</sup>、有机反应机理探测<sup>[11]</sup>和组分/结构表征<sup>[12]</sup>, 以及多孔有机材料、涂层、平版印刷、金属纳米粒子合成和生物材料加工<sup>[13]</sup>、药物控释微胶囊<sup>[14]</sup>和生物活性材料<sup>[15]</sup>、聚合物形态设计材料<sup>[16]</sup>、结构性或功能性复合材料<sup>[17,18]</sup>、纳米材料<sup>[19]</sup>、半导体纳米材料<sup>[20]</sup>、纳米结构器件<sup>[21]</sup>和其它领域<sup>[22]</sup>。

20世纪80年代以来, 超临界流体技术的应用迅速发展, 在化学反应和材料制备方面备受关注。目前对材料微观组装的研究和实践正在如火如荼地展开, 其中有序结构材料是研究的热点之一。包括二氧化碳在内的超临界流体具有适合制备纳米和微米尺寸有序材料的奇特性质, 除了使沉积、清洁、蚀刻、表面改性化学等“自上而下”(Top-down)的加工方法延伸到最小尺寸外, 超临界二氧化碳与聚合物材料之间的作用也使通过“自下而上”(Bottom-up)的方法在流体溶胀的预组装模板中制备结构精细、高保真的纳米空腔结构膜及通过超临界流体方法合成轮廓分明的纳米粒子、纳米线和杂化材料有序列阵等成为可能。本文将概括介绍超临界流体技术在材料制备, 尤其是有序材料制备方面的研究进展。

## 1 SCF 制备纳米管

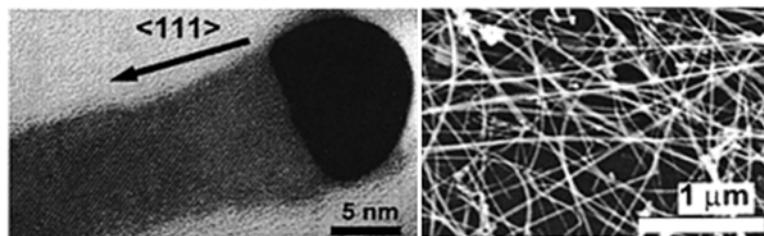
近年来, 纳米材料的合成扩展到超临界流体领域, 如纳米线、纳米棒和中孔材料等。其中碳纳米管因具有特殊的结构、性能和应用而引起广泛关注, 不同制备方法和反应环境影响其产率、结构和性能。超临界流体作为碳源制备碳纳米管在产能上有独特的优势, 为大批量生产碳纳米管基器件提供了机遇。例如采用超临界甲苯<sup>[23,24]</sup>和超临界一氧化碳<sup>[25]</sup>制备多壁碳纳米管(MCNTs), 但反应环境和催化环境对选择性和产率的影响需进一步研究。

超临界水<sup>[26~28]</sup>和超临界二氧化碳<sup>[29]</sup>作为溶媒也用于合成多壁碳纳米管。前者在本质上为高温高压水热反应, 通常采用无定形碳、有机化合物等碳源在催化剂环境下制得多壁碳纳米微腔结构, 开口或封端纳米管, 温度是控制产物结构的重要因素之一, 这种方法也有助于解释自然界的煤或含碳岩石中存在天然纳米管的现象; 后者则为低温合成碳纳米管或水敏感性前体制备纳米管/线<sup>[30]</sup>提供了借鉴, 并且合成的纳米管还能作为超临界流体的纳米反应容器<sup>[31]</sup>。

国家自然科学基金(批准号: 20404012), 河南省教育厅创新人才项目和河南省杰出青年科学基金项目(批准号: 0512001200)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: qunxu@zzu.edu.cn

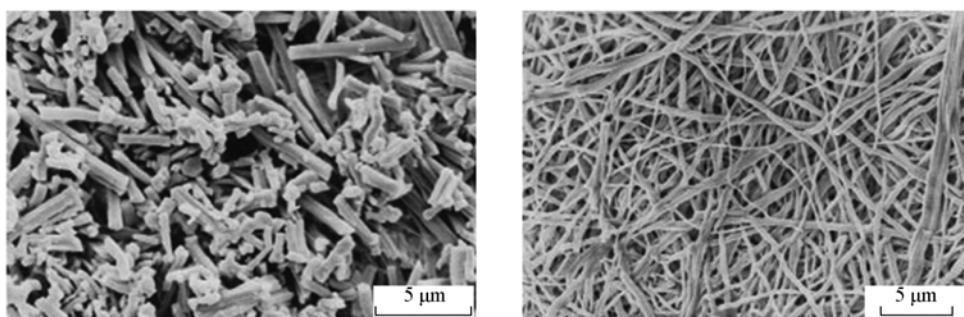
Holmes 等<sup>[32]</sup>在蒸汽-液体-固体方法(vapour-liquid-solid, VLS)制备纳米材料或其杂化物基础上开创了采用超临界流体蒸汽-液体-固体生长工艺(supercritical fluid-liquid-solid growth process), 并通过单分散烷基硫醇包裹金纳米晶作为种子引导一维硅晶, 并且已经扩展到了其它半导体材料制备领域(图1)<sup>[33~35]</sup>, 该类方法通过超临界流体压力、温度、前体性质和浓度等改变实现对产品结构形态的控制, 这种能批量生产无缺陷高强度纳米纤的技术对新一代半导体和电化学器件具有重要意义<sup>[36]</sup>. 另外通过超临界流体条件下活性金属对聚四氟乙烯的脱氟作用制备得到亚微米级碳球链也值得关注<sup>[37]</sup>.



**Fig. 1 Nucleation and growth of germanium nanowires seeded by organic monolayer-coated gold nanocrystals in supercritical cyclohexane**

## 2 SCF 分相技术制备材料

利用超临界流体溶剂化-分相原理制备高孔密度泡沫(聚合物、陶瓷或复合材料)材料得到了广泛的研究<sup>[38~46]</sup>. 超临界流体对聚合物混和物或嵌段聚合物有塑化作用和低温无序-有序转化作用<sup>[47,48]</sup>. 利用超临界流体与某些聚合物特殊的相容性可以产生不同的多相状态或过程, 进而得到不同的产品结构和形貌. 与  $\text{SCCO}_2$  相容性良好的氟化物能形成超低密度空间纤维网状微细胞结构的自撑型凝胶<sup>[49]</sup> 或大孔聚合物微球<sup>[50]</sup>; 超临界  $\text{CO}_2$  和甲酸的双环境下通过正硅酸四甲酯(TMOS)或另一种有机硅前体[1,4-bis(triethoxysilyl)benzene]的酸水解反应可得到大比表面的硅气凝胶<sup>[51]</sup>. 与  $\text{SCCO}_2$  相容性一般的聚合物则通常形成封闭的大孔结构, 例如在超临界条件下聚合丙烯酸酯单体得到的单片状交联聚丙烯酸酯, 其类似于硅酸盐气凝胶, 在催化剂和分离载体、低介电和绝缘材料等方面都有奇特的潜在应用. 相比传统工艺, 超临界流体方法更加简便、节能、高效<sup>[52]</sup>. 另一方面, 超临界流体乳液技术和超临界溶液的液体快速膨胀技术(RESOLV)也用于微球的制备. 例如通过  $\text{SCCO}_2$ /水悬浮聚合制得的聚合物微球, 其表面积( $5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ )受超临界流体压力的调控, 这为压力可控材料制备(pressure-adjustable porogen)提供了借鉴<sup>[53]</sup>, 并不断衍生扩展到双微乳液制备半导体纳米粒子领域<sup>[54]</sup>; RESOLV 技术则为工业化生产聚合物微球及喷口和相态可控材料提供了借鉴<sup>[55]</sup>. 超临界流体抗溶剂技术也在富勒烯碳球的插嵌功能化和结构组装方面得到了应用, 可望用于气体存储和新型的光电或超导功能材料等方面<sup>[56,57]</sup>. 另外通过液态  $\text{CO}_2$  冷冻技术或干冰模板法制备“鱼骨状”线形多孔材料也值得关注<sup>[58]</sup>.



**Fig. 2 SEM images of polymeric rod and fiber gels produced using compound 1 with different initial composition in  $\text{CO}_2$**

## 3 SCF 蚀刻、覆层、插嵌和萃取

超临界或液态  $\text{CO}_2$  的表面张力和表面能很低, 这对于高保真精确刻蚀和涂层都是非常有利的.

Ober 等<sup>[59]</sup>实现了利用二嵌段共聚物作抗蚀剂  $\text{SCCO}_2$  作显影剂并使光刻图像分辨率达到  $0.2 \mu\text{m}$ , 化学流体沉积技术(chemical fluid deposition, CFD)开始用于基体表面镀层或纳米金属器件制备, 该技术提高了气体组分的溶解性同时降低了有机金属组分的挥发性, 使物质传输效率大幅提高(图 3)<sup>[62~65]</sup>. 联同液态  $\text{CO}_2$  作为溶剂向硅晶片旋涂聚合物抗蚀剂<sup>[66]</sup>等相关技术也对降低半导体产业污水排放和绿色循环产业链条的建立提供了技术支持.

超临界插嵌技术是种特殊的间隙沉积或捕捉作用, 例如层状硅酸盐杂化材料<sup>[67]</sup>、多孔基质负载金属纳米粒子材料<sup>[68]</sup>的制备. 超临界流体萃取技术(SFE)在材料制备方面也得到了应用, 例如中孔膜制备过程中模板的去除<sup>[69]</sup>或干燥<sup>[70~73]</sup>, 这对于温敏性或湿敏性材料结构或性能的保持甚至提升是非常有利的.

## 4 诱导聚合物结晶

调节二氧化碳的压力、温度或添加适当共溶剂可以控制聚合物的溶胀程度, 进而通过控制其分子链运动来改善聚合物的结晶形貌, 例如  $\text{SCCO}_2$  诱导尼龙 1212 膜表面同质棒状晶体生长<sup>[74]</sup>和主链型含氟液晶膜表面有序自组装凹孔排列<sup>[75]</sup>, 应用  $\text{SCCO}_2$  抗溶原理诱导聚乙烯在碳纳米管上周期性附生结晶等(图 4)<sup>[76]</sup>. 另外, 应用超临界二氧化碳溶剂化技术制备多级有序高取向聚合物/无机填料复合膜板可望用于大规模工业化生产<sup>[77]</sup>.

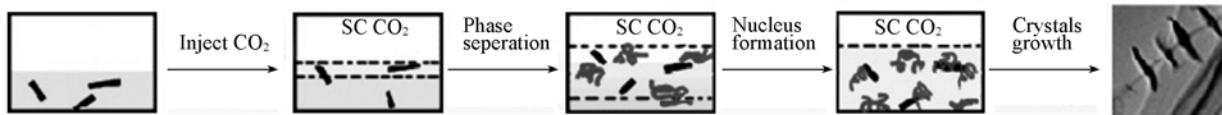


Fig. 4 Periodic patterning on carbon nanotubes by supercritical  $\text{CO}_2$ -induced polyethylene epitaxy

## 5 SCF 辅助(硬)模板复制

模板法是制备可控有序材料的简便又实用的方法, 按复制机理分为模板的正向复制(Positive or Hollow Replication)、反向复制(Negative or Inverse Replication)和完全复制(True Replication).

### 5.1 正向复制

正向复制的产品形貌类似于原模板, 可以归结为模板表面的附生或延生结构. 就对材料表面的修饰来说, 以有序中孔硅, 如 MCM-41 和 SBA-15 为基础的有机-无机杂化材料近年来得到了广泛关注, 也在超临界流体领域得到拓展. 主要涉及如下几个方面: (1)共价键形式附着功能基团; (2)功能化新方法和新功能化学, (3)获得高密度均一功能基团的方法; (4)周期性分级有序中孔有机硅; (5)对映体选择性催化和新兴领域的新材料应用<sup>[77~80]</sup>.

### 5.2 反向复制

反向复制得到的产品结构形貌一般与模板相反, 是衍生物占据模板空隙的结果. 聚苯乙烯(PS)等微球结构的衍生材料很多, 包括功能化修饰和以之为模板的结构性材料的复制等很多分支. 但先前的研究仅着眼于单个微球, 聚合物微球阵列经过超临界流体的溶胀会发生不同程度的空间重排行为(图 5)<sup>[81]</sup>. Cabanás 等<sup>[82]</sup>首先报道了通过三维有序乳胶微球膜为模板和超临界流体渗透技术制备有序大孔  $\text{SiO}_2$  膜(图 6). 这种 PS 球的整体有序效应及其在模板方面的应用研究值得关注. 值得注意的是, 本工艺中的 PS 微球的功能化和表面酸度的调节以及微球膜在  $\text{SCCO}_2$  中的稳定性控制是关键性因素<sup>[83,84]</sup>. 负载得到的有序多孔  $\text{SiO}_2$  质量只有原来 PS 模板的 4% ~ 7%, 说明该材料属于高轻质材料.

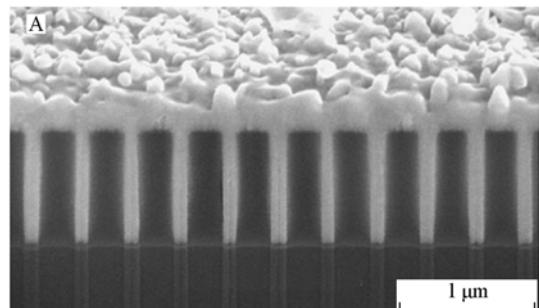
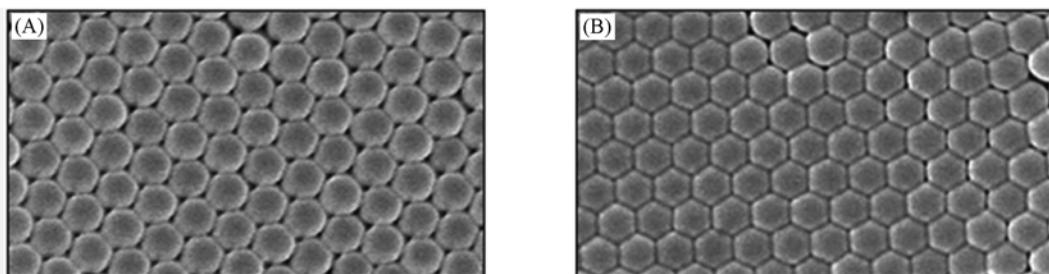
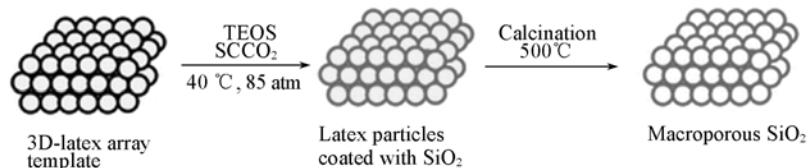


Fig. 3 SEM micrographs of Ni films deposited at  $60^\circ\text{C}$  and 140 atm onto etched Si wafers by the hydrogen reduction of  $\text{NiCp}_2$  in  $\text{CO}_2$  solution in a hot-wall continuous-flow reactor

另一方面，产品的 BET 面积和外表面积分别达到 570 和 403 m<sup>2</sup>/g，远远高于液相媒质中溶胶凝胶法制备得到的同类产品(92 和 31 m<sup>2</sup>/g)；同时产品的收缩率(14%)也明显低于液相条件下的(25%)。基于 SCCO<sub>2</sub>的溶解特性和快速干燥技术，超临界流体技术在制备多孔材料方面显示出独特的优势<sup>[85]</sup>。另外超临界流体溶液条件下通过约束喷管制备微米纺丝也得到了工业化应用<sup>[86]</sup>。

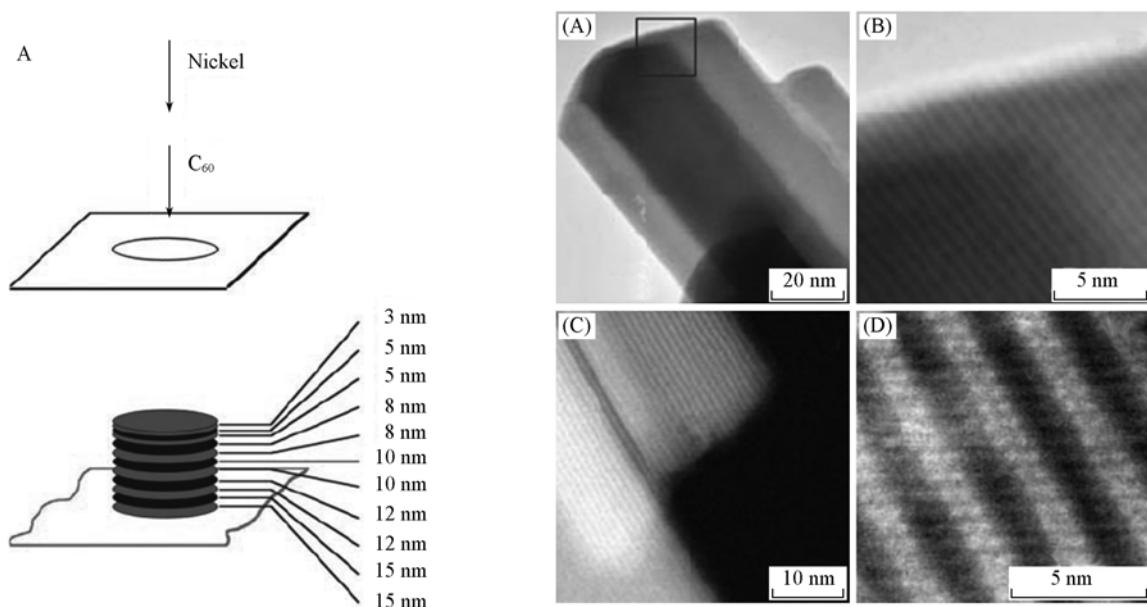


**Fig. 5 A demonstration from swelling in polymer spheres caused by supercritical carbon dioxide. A small degree of swelling preserves the order of the spheres(left), whereas excessive swelling deforms into a hexagon array(right)**



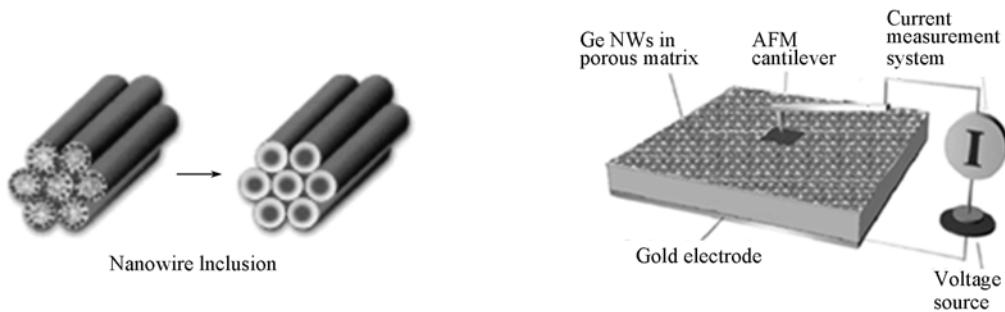
**Fig. 6 Ordered macroporous SiO<sub>2</sub> membranes produced by the decomposition of silicon alkoxides in scCO<sub>2</sub> using 3D-latex arrays as templates**

有序中孔材料(OMMs)，特别是中孔氧化硅、阳极化氧化铝或其它中空掩模(shadow mask)等，常常被用作制备纳米线和纳米管的模板。Schlittler 等<sup>[87,88]</sup>研发了一种基体表面、掩模和磁场三位一体约束引导前体图案化工艺制备碳纳米管单晶(SWCNTs)阵列的新技术，实现了向碳纳米管合成的最重要目标——合成大范围内均一、有序的纳米或微米结构，并有力地推进了纳米器件材料的制备；也为制备宏观块状晶体材料指明了方向(图 7)。Holmes 等<sup>[89~92]</sup>通过超临界流体溶液相夹杂技术制备了



**Fig. 7 Schematic of the deposition process by which C<sub>60</sub> and Ni are alternately evaporated through a 300-nm-diameter mask to produce the required multilayer structure and TEM images of single crystals of single-walled carbon nanotubes induced by magnetic field**

由有序纳米线阵列构成的导电膜,这种合成有序半导体纳米线阵列的方法向未来通过“自下而上”方法来制备纳米电子、光电子器件中的多层构造和先进处理器迈进了重要一步(图8).他们<sup>[93]</sup>还通过超临界流体分解铜前体的方法以六角形中孔氧化硅基体为模板得到了有序的金属铜纳米线和纳米管阵列。该材料显示低维效应,并且其原子面心立体晶结构生长成纳米材料的模式为径向而非随机成核生长机理。在该工艺中,铜对模板中孔结构的催化作用会引起坍塌,必须严格控制反应条件防止发生坍塌。另外这种阳极化氧化铝膜还能用作引导其它一维纳米结构生长的基质,如通过超临界流体-液体-固体(SFLS)技术制备半导体纳米晶纤<sup>[94]</sup>、磁性纳米同轴电缆<sup>[95]</sup>、中孔纳米碳丝阵列等<sup>[96]</sup>。碳纳米管也被用作模板来制备新的纳米纤和纳米棒<sup>[97]</sup>。这类材料制备过程中超临界流体沉积技术类型的选择和控制对终极材料的结构形态有较大的影响。



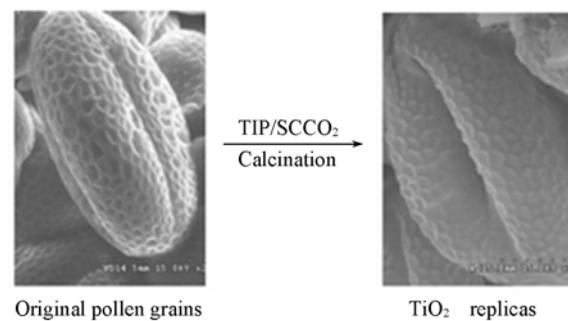
**Fig.8 High-density, ordered arrays of metal or semiconductor nanowires synthesised within the pores of mesoporous thin films(MTFs) and anodized aluminium oxide(AAO) matrices using a supercritical fluid solution-phase inclusion technique**

### 5.3 完全复制

完全复制,在本质或微观上也是基于体积排斥机理的模板的反向或反相复制,因为其整体或宏观上呈现出与整块模板相似的形貌以及一定程度上内部结构的相似,这里予以单列以凸显其重要性。

Wakayama 等<sup>[98,99]</sup>开发了超临界流体纳米涂层技术(NC-SCF),在应用  $\text{SCCO}_2$  制备纳米材料特别是具有宏观外形尺度的中孔催化材料方面做了开创性的研究。其中包括对以束状活性碳纤维为模板制备有纤维状外观的多孔无机和金属等有催化应用潜能的材料。这在一定程度上解决了催化剂制备过程中的环境污染问题,减免了干燥工序,对催化剂的有效分离、循环利用和产品纯度的提高也提供了积极的借鉴。该工艺主要是通过  $\text{SCCO}_2$  向有机模板(活性碳纤维)中浸渍金属有机分子前体,然后焙烧或氧化除掉模板,得到多孔结构材料。其后的相关研究很多,我们实验小组主要在活性炭模板制备金属氧化物及其复合中孔材料上作了研究,并观察到了有序单晶组成的树枝状多晶现象<sup>[100]</sup>。

在自然界中,骨骼及其它生物矿化材料都是在预设计的大分子模板上生长得到的。由于生物材质是一种具有复杂有序结构的中空或含水的软物质,近年来对其为模板的衍生材料特别是无机多孔材料的研究热情持续高涨。《科学》和《自然》杂志报道了通过模拟生物矿化过程制备模板化有序结构材料的新方法<sup>[101~104]</sup>,随后关于通过生物矿化或仿生技术制备有序材料的研究和实践竞相开展,特别是在多孔无机材料、粒子列阵、纳米管等方面。涉及到超临界流体作为溶媒的研究,如以生物组织(棉纤、花粉粒、螺膜)为模板高精度复制得到兼备原模板内外结构的氧化钛有序材料(图9)<sup>[105,106]</sup>,以木材细胞为模板制备导管束状无机多孔材料等<sup>[107]</sup>。



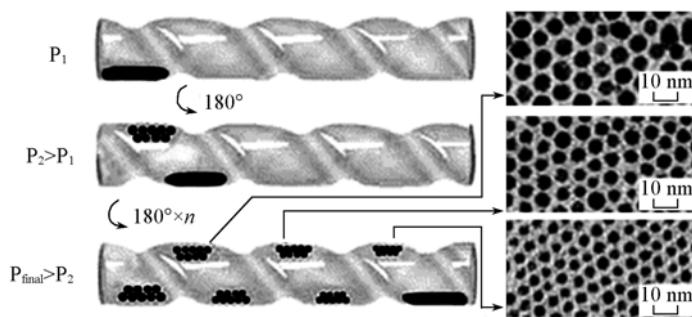
**Fig.9 Replication of biological organizations through a supercritical fluid route**

## 6 SCF 辅助(软)模板复制

软模板与硬模板或刚性模板不同,这种柔性模板是在一定条件下相对稳定的中间相态,具有环境依赖性和可调节性,因此在一定程度上具有更大的结构设计灵活性和更广的适用领域。

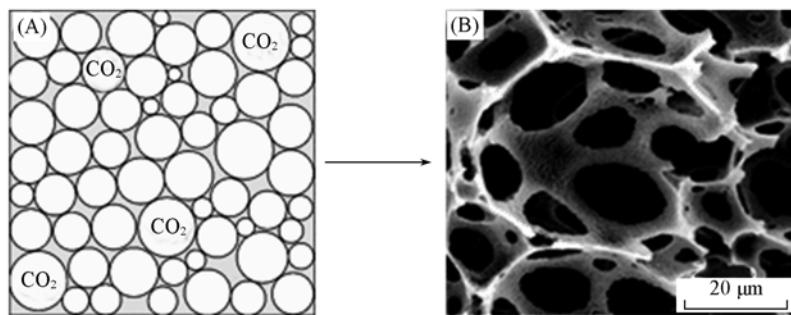
### 6.1 表面活性剂

应用超临界流体和相容性表面活性剂可制备尺寸可调性有序孔状或球状料,例如通过  $\text{SCCO}_2$  技术和氟化表面活性剂制备有序可控纳米孔硅材料<sup>[108~110]</sup>以及分散型金属纳米晶阵列和有序多孔阵列(图 10)<sup>[112~118]</sup>,超临界流体环境制备高产率、窄分散微球也是亮点之一, DeSimone 等<sup>[119]</sup>报道了在  $\text{SCCO}_2$  中自由基分散聚合 MMA,加入双亲性聚合物 PFOA 后,PMMA 微球的分子量、产率和球形貌、分散性都有了根本性的改善。随后又有一系列相关或类似的研究,如合成聚醋酸乙烯微球<sup>[120]</sup>、聚苯乙烯微球<sup>[121]</sup>、聚二乙烯基苯交联微球<sup>[122,123]</sup>等。而微球表面亲近性基团的功能性修饰和流体溶解性的调节是提高微球溶液分散性的重要因素<sup>[124]</sup>。



**Fig. 10 The rapid and precise size selection of nanoparticle populations using the pressure tunable solvent properties of  $\text{CO}_2$ -expanded liquids**

另外超临界流体乳液技术不仅适用于微球制备也适用于多孔材料的制备,例如在高浓度  $\text{CO}_2$ /水的乳液相中制备连通孔结构的低密度聚合物多孔材料,其主要控制条件是通过表面活性剂性质和水连续相黏度的调控而实现稳定的乳液环境,这种无溶剂技术对制备生物材料特别有益<sup>[125]</sup>。

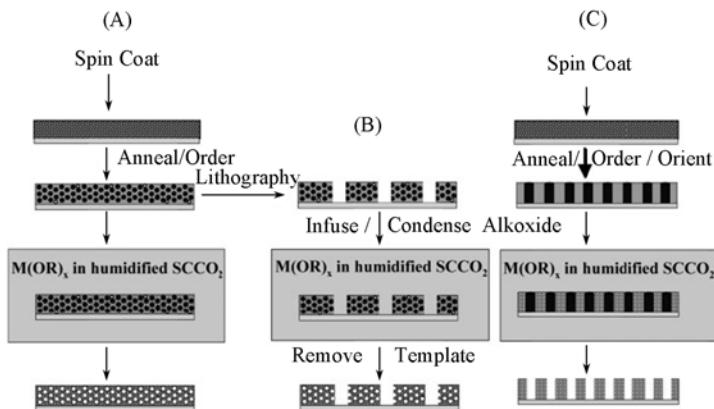


**Fig. 11 Highly porous emulsion-templated materials synthesized by polymerization of concentrated  $\text{CO}_2$ -in-water (C/W) emulsions**

### 6.2 嵌段共聚物

嵌段共聚物(BCPs)由于链段的刚柔程度或极性的差异,在一定的温度或溶剂环境下产生微相分离而形成一定程度上的有序模板,从而诱导新的衍生有序结构的形成。例如其能自组装成纳米级有规律的球形、圆柱形、薄膜状以及双连续的结构,在制备复制性材料方面的优势除了结构精确、规整外,还包括产品形态的多样性,可以通过简单地改变共聚物嵌段的长度和组成,对模板的形态进行一系列大范围内的设计。此外 BCP 膜能通过光刻蚀技术生产 100 nm 的器件特征图案,并且通过薄膜中共聚物子畴与基体表面的交互作用、外加场或者受控溶剂蒸发的定向作用等产生大范围有序结构。总体上来说嵌段共聚物光刻技术已将“自下而上”和“自上而下”加工工艺有机统一起来<sup>[126]</sup>,其它技术例如新

型光刻和微型印刷、自组装、模板复形、超临界流体无表面张力溶液加工等也可望用于制备亚45 nm 级新一代器件，并对电子、先进传感技术、能量转化、催化和纳米电化学系统等众多领域产生重要影响<sup>[127]</sup>。如 Pai 等<sup>[128]</sup>首先报道了在 SCCO<sub>2</sub>条件下制备有序中孔氧化硅膜的研究，被认为是对新一代微处理器的研发有革命性意义的成果(图12)。通过有机硅前体(TEOS)在60 °C、120 atm 的SCCO<sub>2</sub>环境下在含有p-甲苯磺酸催化剂的聚合物亲水嵌段中的缩聚得到有序中孔氧化硅膜，该工艺还适用于其它溶胶-凝胶化有序中空球形或圆柱形貌材料的制备<sup>[129]</sup>，但尚未涉及球形或柱形等实心纳米列阵研究。Wang 等<sup>[130]</sup>则在乳液环境下制备了具有大的中孔表面的中空硅微球结构，其通过嵌段共聚物 PEO-PPO-PEO 存在条件下在 CO<sub>2</sub>/水的乳液模板环境中 TEOS 的水解反应制备。



**Fig.12 Schematic drawing of the synthesis of mesoporous metal oxides in SCCO<sub>2</sub>, from the original template prepared by spin-coating a BCP (A), templates patterned at the device level by lithography (B) or with cylindrical domains oriented normal to the substrate surface, which offer a means to control architecture at multiple length scales (C)**

离聚物或二嵌段共聚物等已被用作纳米复合材料的模板，但传统的技术由于金属或陶瓷前体在固体模板中的物质传输受到限制而使得这种工艺局限于薄膜反应或溶液共沉积方面。SCCO<sub>2</sub>是大多数聚合物的有效塑化剂，能增强前体的传输效率同时保持模板原始形貌，这为制备通过相选择沉积前体渗透技术制备有序纳米复合材料提供了新的契机，可望用于催化、光子带隙材料和波导等领域。例如聚合物/陶瓷和聚合物/金属等体型纳米复合材料的合成<sup>[131]</sup>。

## 7 结 论

有序材料的制备是对原料的结构或功能的设计，侧重于实现目标产品在结构或组成上的规律化，进而实现特定的功能化，这是包括材料学家在内的科学家热忱追求的目标之一。有序材料的制备一般是熵值减小的物理或化学过程，科学家们通过各种微妙的(内、外有序场的)引导或约束等方式使这种有序结构得以产生并保存。

超临界流体本质上是种高压溶剂，其内部分子运动动能和斥力势能都很大，并呈现相对的均一相，具有单一气体和液体无法比拟的优异性能；并且由于这种高压溶剂具有物理、化学性质可调性或同质多能性，可以通过改变超临界条件来实现对系统相态、化学反应或材料结构的有效调控；对于对反应环境要求苛刻以及要求实现低溶剂残留或者循环、环保和高效产业链来说，超临界流体会有很大的优势和美好的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Noyori R., Chem. Rev. [J], 1999, **99**(2): 353
- [2] Jessop P. G., Ikariya T., Noyori R., Chem. Rev. [J], 1999, **99**(2): 475
- [3] Hauthal W. H., Chemosphere [J], 2001, **43**(1): 123
- [4] Baiker A., Chem. Rev. [J], 1999, **99**(2): 453

- [ 5 ] Mesiano A. J. , Beckman E. J. , Russell A. J.. Chem. Rev. [J] , 1999, **99**(2) : 623
- [ 6 ] Villarroya S. , Thurecht K. J. , Heise A. , et al. . Chem. Commun. [J] , 2007 : 3805
- [ 7 ] Darr J. A. , Poliakoff M.. Chem. Rev. [J] , 1999, **99**(2) , 495
- [ 8 ] Kendall J. L. , Canelas D. A. , Young J. L. , et al. . Chem. Rev. [J] , 1999, **99**(2) : 543
- [ 9 ] Anderson P. E. , Badlani R. N. , Mayer J. , et al. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2002, **124**(35) : 10284
- [ 10 ] Savage P. E.. Chem. Rev. [J] , 1999, **99**(2) : 603
- [ 11 ] Brennecke J. F. , Chateauneuf J. E.. Chem. Rev. [J] , 1999, **99**(2) : 433
- [ 12 ] Taylor L. T. , Calvey E. M.. Chem. Rev. [J] , 1989, **89** : 321
- [ 13 ] Cooper A. I.. Advanced Materials[J] , 2001, **13**(14) : 1111
- [ 14 ] Kiyoshi M. , Satoru Y. , Takuji H. , et al. . Kagaku Kogaku Ronbunshu[J] , 2001, **27**(6) : 707
- [ 15 ] Sproule T. L. , Lee J. A. , Li H. , et al. . The Journal of Supercritical Fluid[J] , 2004, **28**(2/3) : 241
- [ 16 ] Cooper A. I.. J. Mater. Chem. [J] , 2000, **10** : 207
- [ 17 ] Woods H. M. , Silva M. M. C. G. , Nouvel C. , et al. . J. Mater. Chem. [J] , 2004, **14** : 1663
- [ 18 ] Byrappa K. , Ohara S. , Adschari T.. Advanced Drug Delivery Reviews[J] , 2008, **60**(3) : 299
- [ 19 ] 许群, 倪伟, 化学进展, 2007, **19**(9) : 1419
- [ 20 ] Holmes J. D. , Lyons D. M. , Ziegler K. J.. Chemistry – A European Journal[J] , 2003, **9**(10) : 2144
- [ 21 ] O'Neil A. , Watkins J. J.. MRS Bulletin[J] , 2005, **30**(12)
- [ 22 ] Marr R. , Gamse T.. Chemical Engineering and Processing[J] , 2000, **39**(1) : 19
- [ 23 ] Lee D. C. , Mikulec F. V. , Korgel B. A.. J. Am. Chem. Soc. [J] , 2004, **126** : 4951
- [ 24 ] Smith D. K. , Lee D. C. , Korgel B. A.. Chem. Mater[J] , 2006, **18** : 3356
- [ 25 ] Li Z. , Andzane J. , Erts D. , et al. . Adv. Mater. [J] , 2007, **19** : 3043
- [ 26 ] Calderon-Moreno J. M. , Yoshimura M.. J. Am. Chem. Soc. [J] , 2001, **123**(4) : 741
- [ 27 ] Calderon-Moreno J. M. , Swamy S. S. , Fujino T. , et al. . Chem. Phys. Lett. [J] , 2000, **329**(3-4) : 317
- [ 28 ] Gogotsi Y. , Libera J. A. , Yoshimura M.. J. Mater. Res. [J] , 2000, **15**(12) : 2591
- [ 29 ] Motie M. , Hacohen Y. R. , Calderon-Moreno J. , et al. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2001, **123**(35) : 8624
- [ 30 ] Sui R. , Rizkalla A. S. , Charpentier P. A.. Langmuir[J] , 2005, **21**(14) : 6150
- [ 31 ] Wang X. B. , Liu Z. M. , Hu P. A. , et al. . Appl. Phys. A[J] , 2005, **80** : 637
- [ 32 ] Holmes J. D. , Johnston K. P. , Doty R. C. , et al. . Science[J] , 2000, **287** : 1471
- [ 33 ] Hanrath T. , Korgel B. A.. J. Am. Chem. Soc. [J] , 2002, **124**(7) : 1424
- [ 34 ] Lu X. , Hanrath T. , Johnston K. P. , et al. . Nano Lett. [J] , 2003, **3**(1) : 93
- [ 35 ] Kuno M.. Phys. Chem. Chem. Phys. [J] , 2008, **10** : 620
- [ 36 ] Ngo L. T. , Almecija D. , Sader J. E. , et al. . Nano Lett. [J] , 2006, **6**(12) : 2964
- [ 37 ] Wang Q. , Cao F. , Chen Q.. Green Chem. [J] , 2005, **7** : 733
- [ 38 ] Goel S. K. , Beckman E. J.. Polymer Engineering & Science[J] , 1994, **34**(14) : 1137
- [ 39 ] Goel S. K. , Beckman E. J.. Polymer Engineering & Science[J] , 1994, **34**(14) : 1148
- [ 40 ] Cooper A. I.. Advanced Materials[J] , 2003, **15**(13) : 1049
- [ 41 ] Barry J. J. A. , Silva M. M. C. G. , Popov V. K. , et al. . Philos Transact A Math Phys Eng Sci. [J] , 2006, **364**(1838) : 249
- [ 42 ] Xu Q. , Peng Q. , Ni W. , et al. . Journal of Applied Polymer Science[J] , 2006, **100** : 2901
- [ 43 ] Huang S. , Wu G. , Chen S.. The Journal of Supercritical Fluids[J] , 2007, **40**(2) : 323
- [ 44 ] Kim Y. W. , Park C. B.. Composites Science and Technology[J] , 2003, **63**(16) : 2371
- [ 45 ] Yue B. , Yang J. , Huang C. Y. , et al. . Macromolecular Rapid Communications[J] , 2005, **26**(17) : 1406
- [ 46 ] Mathieu L. M. , Montjovent M. O. , Bourban P. E. , et al. . Journal of Biomedical Materials Research Part A[J] , 2005, **75A**(1) : 89
- [ 47 ] Watkins J. J. , Brown G. D. , RamachandraRao V. S. , et al. . Macromolecules[J] , 1999, **32**(23) : 7737
- [ 48 ] Okamoto M. , Nam P. H. , Maiti P. , et al. . Nano Letters[J] , 2001, **1**(9) : 503
- [ 49 ] Shi C. , Huang Z. , Kilic S. , et al. . Science[J] , 1999, **286** : 1540
- [ 50 ] Tai H. , Liu J. , Howdle S. M.. European Polymer Journal[J] , 2005, **41**(11) : 2544
- [ 51 ] Loy D. A. , Russick E. M. , Yamanaka S. A. , et al. . Chem. Mater. [J] , 1997, **9** : 2264
- [ 52 ] Cooper A. I. , Holmes A. B.. Advanced Materials[J] , 1999, **11**(15) : 1270
- [ 53 ] Wood C. D. , Cooper A. I.. Macromolecules[J] , 2001, **34**: 5
- [ 54 ] Ohde H. , Ohde M. , Bailey F. , et al. . Nano Lett. [J] , 2002, **2**(7) : 721
- [ 55 ] Meziani M. J. , Pathak P. , Hurezeanu R. , et al. . Angew. Chem. [J] , 2004, **116** : 722
- [ 56 ] O'Neil A. , Wilson C. , Webster J. M. , et al. . Angew. Chem. [J] , 2002, **114**(20) : 3950

- [57] Field C. N. , Hamley P. A. , Webster J. M. , et al. . *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2000, **122**(11): 2480
- [58] Zhang H. , Long J. , Cooper A. I. . *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**(39): 13482
- [59] Ober C. K. , Gabor A. H. , Gallagher Wetmore P. , et al. . *Adv. Mater.* [J], 1997, **9**(13): 1039
- [60] Yang S. , Wang J. G. , Ogino K. , et al. . *Chem. Mater.* [J], 2000, **12**: 33
- [61] Sundararajan N. , Yang S. , Ogino K. , et al. . *Chem. Mater.* [J], 2000, **12**: 41
- [62] Blackburn J. M. , Long D. P. , Watkins J. J. . *Chem. Mater.* [J], 2000, **12**(9): 2625
- [63] Watkins J. J. , Blackburn J. M. , McCarthy T. J. . *Chem. Mater.* [J], 1999, **11**(2): 213
- [64] Long D. P. , Blackburn J. M. , Watkins J. J. . *Adv. Mater.* [J], 2000, **12**(12): 913
- [65] Blackburn J. M. , Long D. P. , Caba as A. , et al. . *Science*[J], 2001, **294**(5540): 141
- [66] Hogan E. N. , Kendall J. L. , Flowers D. , et al. . *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* [J], 1999, **218**: 52
- [67] Serhatkulu G. K. , Dilek C. , Gulari E. . *The Journal of Supercritical Fluids*[J], 2006, **39**(2): 264
- [68] Morley K. S. , Marr P. C. , Webb P. B. , et al. . *J. Mater. Chem.* [J], 2002, **12**: 1898
- [69] Kawakami N. , Hirano T. , Fukumoto Y. , et al. . *MRS Proceedings*[J], 2003, **788**: L8.25
- [70] Canham L. T. , Cullis A. G. , Pickering C. , et al. . 1994, *Nature*[J], **368**(6467): 133
- [71] 成慧梅, 冯坚, 周仲承, 等. 第四届全国纳米材料会议[C], 烟台, 2005
- [72] Zhu K. , Vinzant T. B. , Neale N. R. , et al. . *Nano Lett.* [J], 2007, **7**(12): 3739
- [73] Wallace J. M. , Rice J. K. , Pietron J. J. , et al. . *Nano Letters*[J], 2003, **3**(10): 1463
- [74] Chang Y. , Xu Q.. *Chemistry Letters*[J], 2002, **31**(10): 1008
- [75] 许群, 后振中, 郑世军, 等. 2005 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会暨第九次全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会[C], 成都, pp. 5.
- [76] Yue J. , Xu Q. , Zhang Z. , et al. . *Macromolecules*[J], 2007, **40**(25): 8821
- [77] Caskey T. C.. University of Massachusetts Amherst [ Dissertation ], 2003
- [78] Ford D. M. , Simanek E. E. , Shantz D. F.. *Nanotechnology*[J], 2005, **16**(7): S458
- [79] Zhang W. H. , Lu X. B. , Xiu J. H. , et al. . *Advanced Functional Materials*[J], 2004, **14**(6): 544
- [80] Landskron K. , Hatton B. D. , Perovic D. D. , et al. . *Science*[J], 2003, **302**(5643): 266
- [81] Johnston K. P. , Shah P. S.. *Science*[J], 2004, **303**(5657): 482
- [82] Cabañas A. , Enciso E. , Carbajo M. C. , et al. . *Chem. Commun.* [J], 2005: 2618
- [83] Cabañas A. , Enciso E. , Carbajo M. C. , et al. . In Proceedings of the 9th Meeting on Supercritical Fluids[C], Trieste, 2004
- [84] Cabañas A. , Enciso E. , Carbajo M. C. , Torralvo M. J. , Pando C. , and Renuncio J. A. R. , *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **99**(1/2): 23
- [85] Ziegler J. M. , Chester T. L. , Innis D. P. , et al. . *Innovations in Supercritical Fluids*[M] , Edited by Hutchinson K. W. and Foster N. R. , ACS: Washington DC, 1996, **608**: 93
- [86] Petersen R. C. , Matson D. W. , Smith R. D.. *Polymer Engineering & Science*[J], 1987, **27**(22): 1693
- [87] Schlittler R. R. , Seo J. W. , Gimzewski J. K. , et al. . *Science*[J], 2001, **292**(5519): 1136
- [88] Chisholm M. F. , Wang Y. , Lupini A. R. , et al. . *Science*[J], 2003, **300**(5623): 1236
- [89] Ziegler K. J. , Polyakov B. , Kulkarni J. S. , et al. . *J. Mater. Chem.* [J], 2004, **14**: 585
- [90] Kulkarni J. S. , Daly B. , Ziegler K. J. , et al. . *NSTI-Nanotech*[J], 2005, **2**: 627
- [91] Rice R. L. , Arnold D. C. , Shaw M. T. , et al. . *Adv. Funct. Mater.* [J], 2007, **17**: 133
- [92] Lyons D. M. , Ryan K. M. , Morris M. A. , et al. . *Nano Lett.* [J], 2002, **2**(8): 811
- [93] Ziegler K. J. , Harrington P. A. , Ryan K. M. , et al. . *J. Phys. : Condens. Matter*[J], 2003, **15**(49): 8303
- [94] Petkov N. , Birjukovs P. , Phelan R. , et al. . *Chem. Mater.* [J], 2008, **20**(5): 1902
- [95] Daly B. , Arnold D. C. , Kulkarni J. S. , et al. . *Small*[J], 2006, **2**(11): 1299
- [96] Cott D. J. , Petkov N. , Morris M. A. , et al. . *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2006, **128**(12): 3920
- [97] Ye X. R. , Lin Y. , Wang C. , et al. . *Advanced Materials*[J], 2003, **15**(4): 316
- [98] Wakayama H. , Fukushima Y.. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2000, **39**: 4641
- [99] Wakayama H. , Itahara H. , Tatsuda N. , et al. . *Chem. Mater.* [J], 2001, **13**: 2392
- [100] Fan H. , Xu Q. , Guo Y. , et al. . *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2006, **45**: 5009
- [101] Whitesides G. M. , Mathias J. P. , Seto C. T.. *Science*[J], 1991, **254**: 1312
- [102] Stupp S. I. , Braun P. V.. *Science*[J], 1997, **277**: 1242
- [103] Aksay I. A. , Trau M. , Manne S. , et al. . *Science*[J], 1996, **273**: 892
- [104] Mann S.. *Nature*[J], 1993, **365**: 499
- [105] Wang Y. , Liu Z. , Han B. , et al. . *Chem. Commun.* [J], 2005: 2948

- [106] Miao Z. , Liu Z. , Han B. , *et al.* . The Journal of Supercritical Fluids[J] , 2007, **42**(2) : 310
- [107] 许群, 倪伟, 200810049120.5[ CP ]
- [108] Ghosh K. . University of Kentucky [ Dissertation ] , 2007
- [109] Ghosh K. , Lehmler H. J. , Rankin S. E. , *et al.* . Langmuir[J] , 2005, **21**(14) : 6145
- [110] Ghosh K. , Vyas S. M. , Lehmler H. J. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2007, **111**(2) : 363
- [111] Ghosh K. , Bashadi S. , Lehmler H. J. , *et al.* . Microporous and Mesoporous Materials, doi:10.1016/j.micromeso.2007.11.017
- [112] Shah P. S.. The University of Texas at Austin [ Dissertation ] , 2003
- [113] Shah P. S. , Holmes J. D. , Doty R. C. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] 2000, **122**(17) : 4245
- [114] Shah P. S. , Husain S. , Johnston K. P. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2002, **106**(47) : 12178
- [115] Shah P. S. , Holmes J. D. , Johnston K. P. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2002, **106**(10) : 2545
- [116] Shah P. S. , Husain S. , Johnston K. P. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2001, **105**(39) : 9433
- [117] McLeod M. C. , Anand M. , Kitchens C. L. , *et al.* . Nano Lett. [J] , 2005, **5**(3) : 461
- [118] Shah P. S. , Sigman Jr. M. B. , Stowell C. A. , *et al.* . Advanced Materials[J] , 2003, **15**(12) : 971
- [119] DeSimone J. M. , Maury E. E. , Menceloglu Y. Z. , *et al.* . Science[J] , 1994, **265**: 356
- [120] Canelas D. A. , Betts D. E. , DeSimone J. M. , *et al.* . Macromolecules[J] , 1998, **31**(20) : 6794
- [121] Shihoh H. , DeSimone J. M. . J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. [J] , 1999, **37**(14) : 2429
- [122] Cooper A. I. , Hems W. P. , Holmes A. B.. Macromol. Rapid Commun. [J] , 1998, **19**(7) : 353
- [123] Cooper A. I. , Hems W. P. , Holmes A. B.. Macromolecules[J] , 1999, **32**(7) : 2156
- [124] Yates M. Z. , Shah P. S. , Johnston K. P. , *et al.* . Journal of Colloid and Interface Science[J] , 2000, **227**(1) : 176
- [125] Butler R. , Hopkinson I. , Cooper A. I.. J. Am. Chem. Soc. [J] , 2003, **125**(47) : 14473
- [126] Hawker C. J. , Russell T. P.. MRS Bulletin[J] , 2005, **30**(12)
- [127] Watkins J. J. , Bishop D. J.. MRS Bulletin[J] , 2005, **30**: 937
- [128] Pai R. A. , Humayun R. , Schulberg M. T. , *et al.* . Science[J] , 2004, **303**: 507
- [129] Hess D. M. , Watkins J. J.. 5th Topical Conference on Nanoscale Science and Engineering, the 2005 Annual Meeting, Cincinnati, OH
- [130] Wang J. , Xia Y. , Wang W. , *et al.* . Chem. Commun. [J] , 2005: 210
- [131] Brown G. D.. University of Massachusetts Amherst [ dissertation ] , 2002

## Advances with Supercritical Fluid Technologies for Synthesis and Processing of Ordered Materials

NI Wei, XU Qun \*

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

**Abstract** Supercritical fluids including carbon dioxide offer a combination of properties that are uniquely suited for ordered material fabrication at the nanoscale or micronscale. These characteristics provide a means for extending "top-down" processing methods including deposition, cleaning, etching, and surface modification chemistries to the smallest features. The interaction of carbon dioxide with polymeric materials, in particular, block copolymer templates, also enables complete structural specification of nanostructured films using a "bottom-up" approach, and the synthesis of nanoparticles and nanowires in supercritical fluids are developing rapidly and offers promise for the efficient production of well-defined materials or device substrates for applications in microelectronics, detection arrays, and energy conversion, *etc.* . In the following, a lot of recent papers will be cited, which should give an overview of actual results on fundamentals and applications of ordered materials synthesized or processed by supercritical fluid technologies.

**Keywords** Supercritical fluid; Ordered material; Synthesis; Processing

# 一种新颖的利用超临界二氧化碳抗溶剂技术 修饰多壁碳纳米管的方法

张智伟, 许群\*, 岳军, 陈志民

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

**关键词** 超临界二氧化碳; 抗溶剂; 碳纳米管; 聚乙烯; 结晶

由于其独特的结构和优良的电子、机械等性能, 碳纳米管(CNTs)被认为是一种在纳米技术中最有前途的备选材料<sup>[1]</sup>。然而, 由于管间较强的范德华力相互作用, CNTs 极易团聚<sup>[2]</sup>。但这个障碍可通过CNTs 表面进行共价或非共价键修饰所消除。在所有可行的修饰方法中, 聚合物修饰 CNTs 的策略是最为人们所期望的, 因为这不仅仅是一个有效分散 CNTs 的方法, 也是提高聚合物/CNTs 纳米复合材料中 CNTs 和聚合物基体间相容性至关重要的一步<sup>[3~7]</sup>。

由于无毒, 不燃, 较低的临界温度和压力(31.0 °C, 7.38 MPa), 二氧化碳是最受人们欢迎的超临界介质。作为一个新兴的“绿色”技术, 越来越多的研究利用超临界二氧化碳(SCCO<sub>2</sub>)技术制备药物化合物的微米和纳米粒子<sup>[8]</sup>, 涂覆碳纳米管<sup>[9]</sup>或制备聚合物/CNTs 纳米复合材料<sup>[10]</sup>。同时 CO<sub>2</sub> 作为一种抗溶剂, 可减少溶剂的溶解能力, 使溶质从溶液中沉积析出。本文利用 SCCO<sub>2</sub> 抗溶剂技术, 以线性聚乙烯(PE)为修饰物实现了其结晶修饰 CNTs。

首先在预设的温度下, 将 PE 溶解于适量的对二甲苯中, 制得一定浓度的 PE/对二甲苯的溶液。同时于 45~50 °C 的水浴中, 将 0.1 mg 的 MWCNTs 在 1.0 g 的对二甲苯溶剂中超声振荡 2~3 h, 待 MWCNTs 均匀分散后, 加入上述制备好的 PE/对二甲苯溶液中。待体系平衡后, 将 PE/MWNTs/对二甲苯三元体系快速转移至恒温的高压反应釜中。然后将 CO<sub>2</sub> 注入到釜中达到预期的压力。恒定该超临界流体条件一段时间后, 将 CO<sub>2</sub> 缓慢释放到常压状态下, 随后将样品收集并贴上标签。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM JEOL JSM-6700F)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM JEM-100CXII)对所制得的样品的形态, 结晶行为进行表征和研究。图 1 所示是 PE 修饰的 MWNTs 的扫描电镜图。在相同的超临界条件下(110 °C, 9 MPa), 分别选择不同的 PE 质量浓度(0.006wt%, 0.01wt% 和 0.02 wt%)进行了研究, 实验结果分别见图 1(A), (B) 和 (C)。可以看出 MWNTs 被嵌入且均匀地分散在 PE 基质中。PE 片晶沿着 MWNTs 垂直或斜交于 MWNTs 轴线, 形成了一种“片晶交错结构”<sup>[11]</sup>, 片晶的尺寸随着 PE 浓度的增加先增大后又减小。

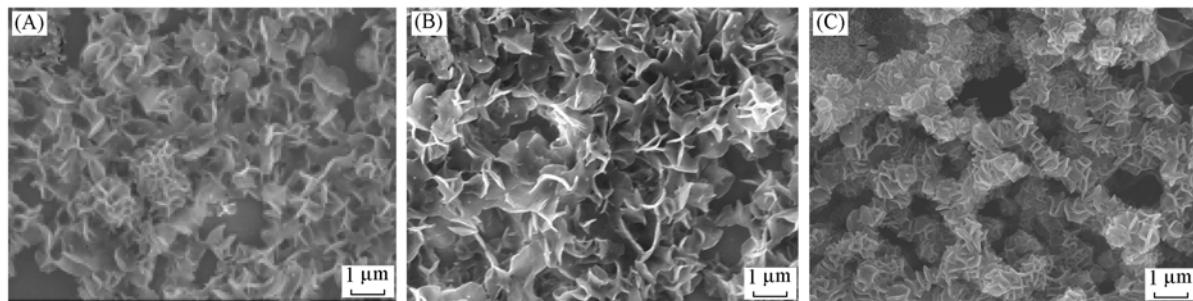


Fig. 1 SEM images of PE decorated MWNTs prepared in SCCO<sub>2</sub>

国家自然科学基金(批准号: 20404012)和河南省杰出青年科学基金(批准号: 0512001200)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: qunxu@zzu.edu.cn

“片晶交错结构”是在  $\text{SCCO}_2$  的抗溶剂作用下形成的。 $\text{SCCO}_2$  对许多有机溶剂具有较高的溶解能力，但对许多化合物的溶解度却非常低。当  $\text{CO}_2$  注入到 PE/MWNTs/对二甲苯三元体系中时，将会产生加压效应而使溶剂体积膨胀，同时减少其密度和溶解能力，使溶液达到过饱和从而导致 PE 析出。 $\text{CO}_2$  在对二甲苯中的溶解将减少对二甲苯富集相的粘度和表面张力，这将有利于 PE 在 MWNTs 表面上的吸附。这就为 PE 的成核和结晶生长提供了一个时机。随着越来越多的 PE 晶体在 MWNTs 表面上吸附，较大的 PE 片晶遵循 MWNTs 的几何形态，开始在 MWNTs 表面生长，最后达到修饰 MWNTs 的目的。在此过程中，PE 浓度对片晶的尺寸大小存在着一对竞争性因素的影响。较高浓度的 PE 溶液有利于形成较高的过饱和度和较大的结晶所需的驱动力。与此相反，体系粘度却会随着越来越多的 PE 的沉积而增加，而这却不利于 PE 向 MWNTs 表面的扩散与转移。于是，在低浓度的 PE 浓度时，如从 0.006wt% 到 0.01wt% 时，结晶驱动力是主导性因素，片晶尺寸随 PE 浓度增加而增加。但在高浓度时，从 0.01wt% 至 0.02wt% 时，增大的体系粘度成为决定性因素，它阻碍了 PE 链段向 MWNTs 的扩散，从而使片晶尺寸减小。因此，片晶的尺寸是超临界  $\text{CO}_2$  抗溶剂性和 PE 浓度相互影响和竞争所产生的结果。如图 1 所示，由于尺寸较大，片状晶体并没有显现出明确的取向。这种不规则的取向导致了“片晶交错结构”的形成，这种结构将对 CNTs 的后期处理起着关键的作用。

$\text{SCCO}_2$  的一个重要的特性就是其密度的压力依赖性和温度依赖性。利用  $\text{SCCO}_2$  的这种特性，可以通过简单调节实验压力或温度就能使其溶剂强度得到改变，进一步控制  $\text{SCCO}_2$  的抗溶剂效应。我们分别在 120 °C 下 12 MPa 和 15 MPa 的  $\text{SCCO}_2$  中进行了实验，图 2(A) 和 (B) 分别显示了相应的 PE 修饰的 MWNTs 的 TEM 图。可以看出，形成了一种“羊肉串”结构。MWNTs 作为中央的轴，而 PE 片晶则以“肉串”的形式沿着 MWNTs 轴线排列生长。

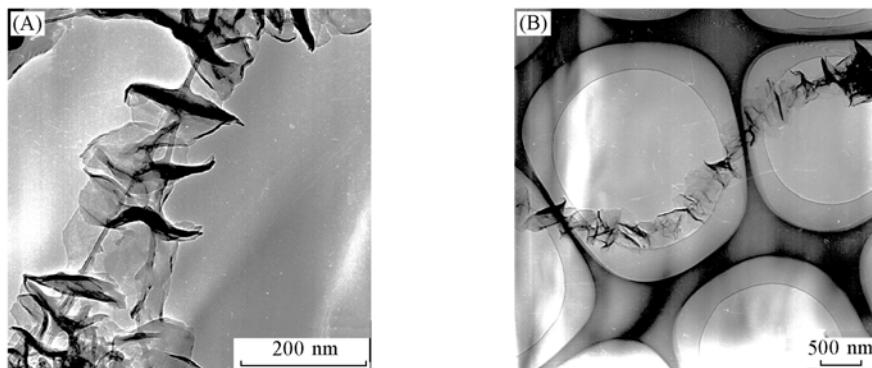


Fig. 2 TEM images of PE decorated MWNTs prepared in SC  $\text{CO}_2$

总之，我们描述了一种利用  $\text{SCCO}_2$  作为抗溶剂，聚合物结晶修饰 MWNTs 的方法。结果表明，产品形成了一种“片晶交错结构”。MWNTs 被 PE 片晶层所包裹并均匀分散在 PE 基质中。事实上，这提供了一种简便且有效的在  $\text{SCCO}_2$  中利用结晶性聚合物修饰 CNTs 的方法。通过这一技术制备的材料可潜在地用作前驱体，来制备 CNTs/聚合物纳米复合材料。

## 参 考 文 献

- [1] Baughman R. H., Zakhidov A. A., de Heer W. A.. Science[J], 2002, **297**: 787
- [2] Ajayan P. M.. Chem. Rev. [J], 1999, **99**(7): 1787
- [3] Hill D. E., Lin Y., Rao A. M., et al.. Macromolecules[J], 2002, **35**(25): 9466
- [4] Ke G., Guan W., Tang C., et al.. Biomacromolecules[J], 2007, **8**(2): 322
- [5] Li C. Y., Li L., Cai W., et al.. Adv. Mater. [J], 2005, **17**: 1198
- [6] Li L., Li C. Y., Ni C.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**(5): 1692
- [7] Li L., Yang Y., Yang G., et al.. Nano Lett. [J], 2006, **6**(5): 1007
- [8] Reverchon E.. J. Supercrit. Fluids[J], 1999, **15**(1): 1
- [9] Fu L., Liu Z., Han B., et al.. Adv. Mater. [J], 2004, **16**: 350
- [10] Dai X., Liu Z., Han B., et al.. Chem. Commun. [J], 2004, (19): 2190

[11] Kodjie S. L. , Li L. , Li B. , et al. . Journal of Macromolecular Science[ J ] , Part B: Physics , 2006, 45(2) : 231

## A New Antisolvent Approach for Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Supercritical Carbon Dioxide

ZHANG Zhi-Wei, XU Qun\*, YUE Jun, CHEN Zhi-Min

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

**Abstract** Modification of multiwalled carbon nanotubes ( MWCNTs ) was investigated from saturated solution of high density polyethylene ( HDPE ) in *p*-xylene using antisolvent deposition with supercritical ( SC ) CO<sub>2</sub>. The technique was conducted in SCCO<sub>2</sub> under 9 MPa at 110 °C and under 12 MPa, 15 MPa at 120 °C. A field emission scanning electron microscopy ( FESEM ) and high-resolution transmission electron microscopy ( HR-TEM ) was used to study the morphology, crystallization behavior of the resulting products. PE lamellar crystals are perpendicular or oblique to the MWCNTs axis, forming a "lamellae staggered structure." MWCNTs are wrapped and modified with layers of PE lamellae. The effect of PE concentrations was investigated and SEM has demonstrated that the size of lamella is due to the competing result of SCCO<sub>2</sub> antisolvent action and PE concentration. We anticipate that this work could be attributed to the further development of polymer/CNTs nanocomposites.

**Keywords** Supercritical carbon dioxide; Antisolvent; Carbon nanotube; Polyethylene; Crystallization

# 双亲性偶氮嵌段共聚物合成、 自组装和光响应性研究

王东瑞, 叶 钢, 王晓工<sup>\*</sup>  
(清华大学化学工程系高分子研究所, 北京 100084)

关键词 嵌段共聚物; 双亲性; 偶氮; 自组装; 光响应性

两亲性嵌段共聚物在化学结构上与小分子表面活性剂类似, 由亲水段和疏水段通过化学键链接而成, 在水中可自组装形成稳定的聚集体结构。由于其独特的结构和性能以及在药物缓释等方面的应用前景, 两亲性聚合物的合成、自组装研究吸引了很多研究者的兴趣<sup>[1,2]</sup>。偶氮苯基团具有光致顺反异构效应, 是一类具有特殊光响应性的功能基团。将偶氮苯基团引入嵌段共聚物, 将大大拓展其功能和应用领域。随着 ATRP、RAFT 等可控自由基聚合技术的发展, 已陆续有关于偶氮嵌段共聚物的文献报道<sup>[3~6]</sup>。根据紫外吸收光谱性质的不同, 偶氮苯基团可分为: 偶氮苯型、氨基偶氮苯型和假芪型等

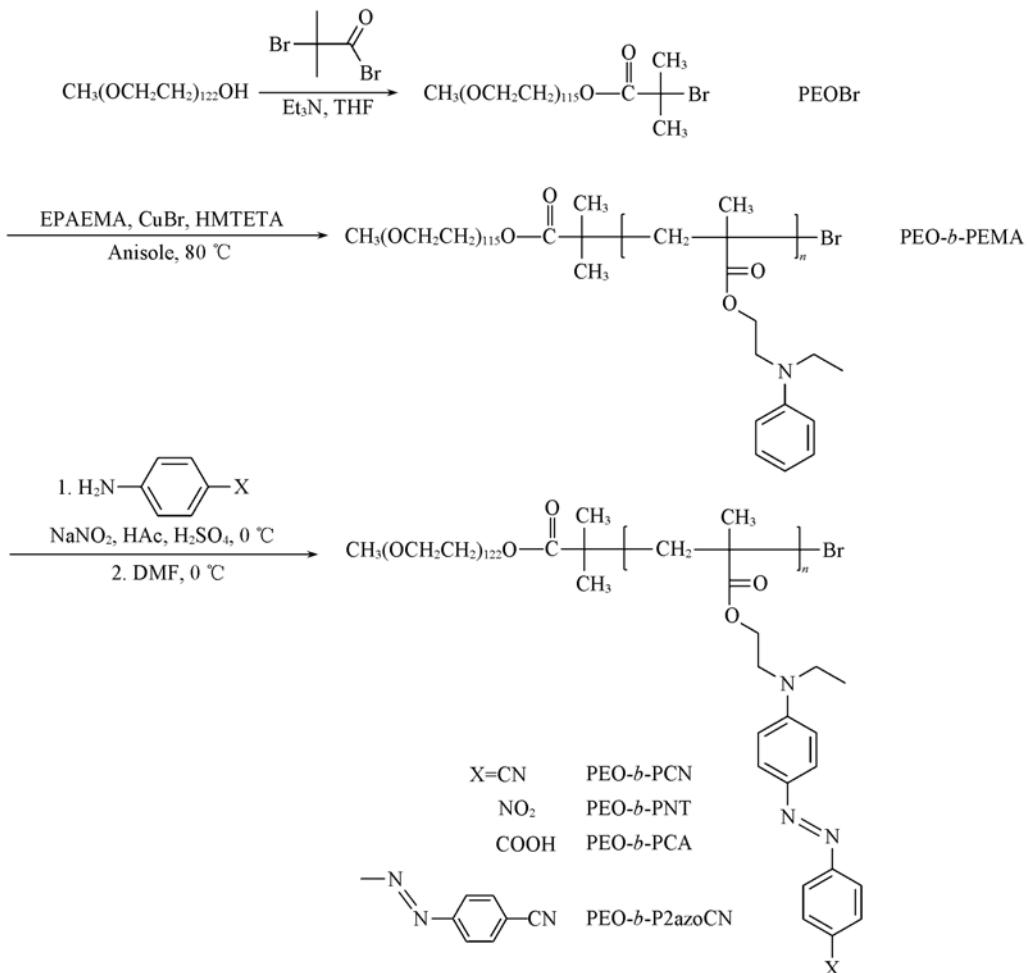
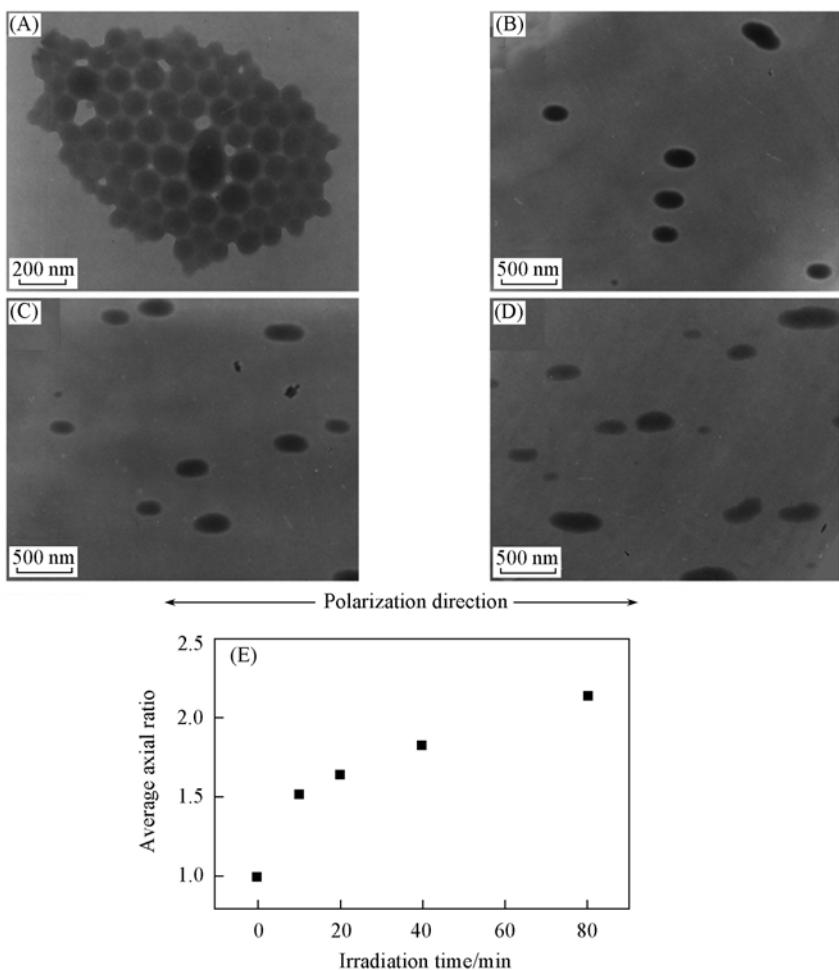


Fig. 1 Synthetic route of preparing azobenzene-containing diblock copolymers

国家自然科学基金(批准号: 50533040)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: wxg-dce@tsinghua.edu.cn

三类。已有的文献报道中，嵌段共聚物中包含的偶氮生色团大多为“偶氮苯”型。由于合成上的困难，含有其他两种类型偶氮苯的嵌段共聚物很少有报道。事实上，含有这两类偶氮苯基团的聚合物拥有非线性光学性质、可形成表面起伏光栅等特异的功能，值得深入研究。本研究采取一种新的合成路线，即先利用 ATRP 方法、合成含苯胺残基的先驱聚合物，然后再通过重氮偶合反应引入偶氮生色团。研究合成了一系列含有假芪型偶氮苯基团的双亲性嵌段聚合物。其中一种具体的合成路线如图 1 所示。研究中使用了凝胶渗透色谱 (GPC)、核磁共振 (NMR)、紫外-可见光谱 (UV-vis) 等手段详细表征了所合成聚合物的结构，结果表明，通过这种方法制备的两亲性嵌段共聚物结构可控，具有很窄的分子量分布 ( $M_w/M_n < 1.3$ )。本文还详细研究了上述各种嵌段聚合物在水中的自组装聚集体的形成和形态。聚集体形成方法参照 Eisenberg 等采用的方法<sup>[7,8]</sup>。即向双亲性偶氮嵌段共聚物的四氢呋喃 (THF) 溶液中逐渐加水，随着溶剂环境的变化，疏水链段逐渐聚集形成稳定的聚集体结构。对于形成的聚集体结构采用光散射和透射电镜等手段进行了表征。研究表明，上述偶氮共聚物可形成球形胶束、蠕虫状胶束、囊泡、空心管、胶体球等多种形态的聚集体。聚集体所呈现的形态与嵌段聚合物的两段成份比例、聚合物溶液浓度、加水速率等因素有关。对于嵌段共聚物形成的胶体球，在单束线偏振  $\text{Ar}^+$  离子激光照射下可沿光束的偏振方向拉伸成椭球。光致形变的形变程度与光照时间成正比<sup>[9]</sup>。



**Fig. 2 TEM graphs of self-assembly aggregates prepared from  $\text{PEG}_{115}\text{-b-PCN}_{210}$  (A), after irradiation for 10 (B), 40 (C) and 80 min (D) and plot of the average axial ratio ( $l/d$ ) versus the irradiation time (E)**

## 参 考 文 献

- [1] Gohy J. F. . Adv. Polym. Sci. [J], 2005, **190**: 65
- [2] Forster S. . Top. Curr. Chem. [J], 2003, **226**: 1

- [ 3 ] Tian Y. Q. , Watanabe K. , Kong X. X. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2002, **35**: 3739
- [ 4 ] Wang G. , Tong X. , Zhao Y. . Macromolecules[J] , 2004, **37**: 8911
- [ 5 ] Yang J. , Levy D. , Deng W. , *et al.* . Chemical Communications[J] , 2005: 4345
- [ 6 ] Ravi P. , Sin S. L. , Gan L. H. , *et al.* . Polymer[J] , 2005, **46**: 137
- [ 7 ] Zhang L. F. , Eisenberg A. . Science[J] , 1995, **268**: 1728
- [ 8 ] Zhang L. F. , Eisenberg A. . Journal of the American Chemical Society[J] , 1996, **118**: 3168
- [ 9 ] Wang D. R. , Ye G. , Wang X. G. . Macromolecular Rapid Communications[J] , 2007, **28**: 2237

## Synthesis, Self-assembly and Photo-responsible Behavior of Amphiphilic Azobenzene-containing Diblock Copolymers

WANG Dong-Rui, YE Gang, WANG Xiao-Gong<sup>\*</sup>

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** A novel method to prepare amphiphilic diblock copolymers bearing strong push-pull azo chromophores has been developed in this work. In the syntheses, precursor polymers containing aniline moieties were synthesized by ATRP. Then, the azobenzene-containing diblock copolymers are prepared through azo-coupling reaction between precursor polymers and the diazonium salt. GPC and NMR results show that the diblock copolymers possess well-defined structures and narrow molar mass distributions. The copolymers with different chain lengths can self-assemble into micellar aggregates of multiple morphologies, including spherical micelles, vesicles, tubes, colloid spheres. Upon irradiation with a linearly polarized Ar<sup>+</sup> laser beam, the colloid spheres formed from the copolymers can be significantly elongated in the polarization direction of the light.

**Keywords** Amphiphilic block copolymer; Azobenzene; Self-assembly

# 纤维素纤维与导电材料的有序原位纳米组装

石志军, 王刚, 殷姗姗, 姜帆, 杨光\*  
(华中科技大学生命科学与技术学院, 武汉 430074)

关键词 细菌纤维素; 木醋杆菌; 微流控; 光电分子; 纳米组装

在生物合成中, 从纳米到微米尺度的结构精确控制是设计纳米结构功能材料的新方法。细菌纤维素纤维(BC)是由微生物合成的纤维素, 是自然界中最精细的纳米纤维。由多层次微纤组合形成了相互交织的发达超精细网络结构, “纳米效应”使其具有高吸水性、高保水性、对液体和气体的高透过率、高湿态强度、尤其在湿态下可原位加工成型等特性。BC与其它高分子、有机或无机分子掺杂可获得各种新的功能材料。

本文用静态和动态微流体控制方法在纳米尺寸范围诱导微生物的运动方向, 由此调控材料的形态尺寸和有序组装, 获得图案化的纤维素纤维。采用碳纳米管(CNTs)、四羟基原硅酸(TEOS)和聚苯胺三种导电材料在培养液中原位掺杂或合成后水凝胶二次复合的方法, 成功地制备了导电分子/BC复合材料。通过红外光谱分析(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、环境扫描电镜(ESEM)、场发射扫描电镜(FSEM)、阻抗和介电常数的测试表征了复合材料的形貌、聚集态结构和电学性质。结果表明导电材料已有效组装于纳米纤维素纤维的精细三维网状结构中, 并证实了四羟基原硅酸中硅元素在复合材料中的均匀分布, 使导电性能显著提高。因此, 通过导电分子与BC的纳米复合可构建具有新颖结构的高性能材料, 有望开发出作为柔性显示器的新型光电制品, 包括透明基底、透明电极、电光转换材料、薄膜晶体管材料等。

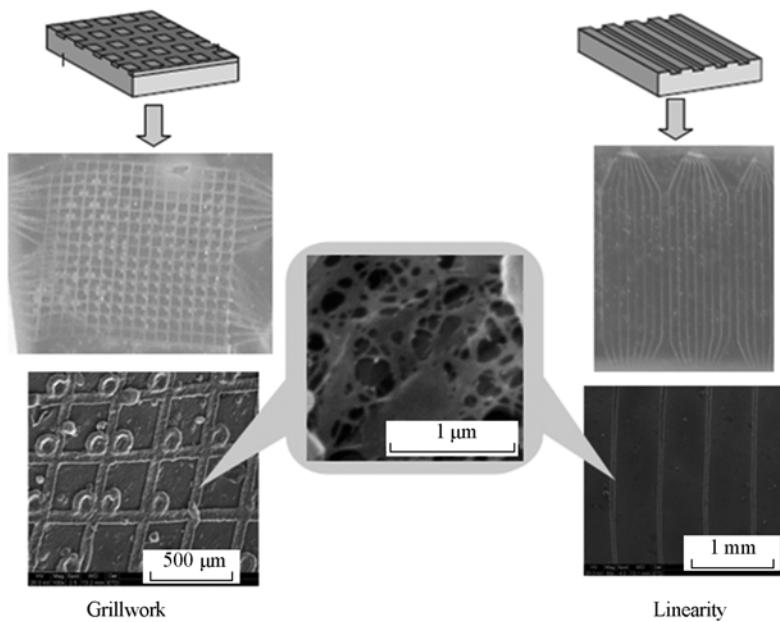


Fig. 1 Optical micrographs of cellulose nano-fiber materials with specific patterns

国家自然科学基金(批准号: 20774033)、教育部博士点新教师基金(批准号: 20070487096)、留学回国基金及吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室资助。

\* 通讯联系人。E-mail: yang\_sunny@yahoo.com

## 参 考 文 献

- [1] Klemm D., Schumann D., Kramer F., et al.. Adv. Polym Sci. [J], 2006, **205**: 49—96
- [2] 杨光, 近藤哲男. 科学[J], 2006, **58**(2): 14—17
- [3] Yano H., Sugiyama J., Nakagaito A. N., et al.. Adv. Mater. [J], 2005, **17**: 153—155
- [4] 杨光, 王刚, 刘笔锋, 史续典等. 一种通过微流控芯片制备图案化纤维素的方法, 200810047875.1[P]

## In situ Ordered Nano-assembly of Cellulose Fibers/Electronic Materials

SHI Zhi-Jun, WANG Gang, ZANG Shan-shan, JIANG Fan, YANG Guang\*

(College of Life Science & Technoledge, Huazhong University of Science & Technoledge, Wuhan 430074)

**Abstract** In this paper, a new approach for controllable bio-fabrication of patterned cellulose nano-fibers has been proposed by micro-fluidic techniques, *via* the combination of biological technology and nanotechnology. Moreover, three kinds of electronic materials (carbon nano-tube, tetraethoxysilane and polyaniline) are respectively in situ assembled into the ordered 3D cellulose network of nanofibers during or after the cultivation. The morphology, supermolecular structure and conducting properties of the composites were characterized by Fourier transform Infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM), Field Scanning Electron Microscope (FSEM), the measurement for the resistance and dielectric constant. The results indicated that electronic molecules could be assembled into the 3D cellulose network of nanofibers, the conducting ability of the composites were significantly improved.

**Keywords** Bacterial cellulose; Acetobacter xylinum; Micro-fluidic technique; Electro-optic material; Nano-assembly

# 通过胶体晶体和基底的界面作用制备 二维有序的聚合物纳米突起

陈志民, 薛峰峰, 陈加福, 许群\*

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

**关键词** 胶体晶体; 界面作用; 二维有序; 纳米凸起

具有图案化自组织单层和特定形态结构的表面是现代科学技术研究中一个重要的前沿方向。通常构造这些图案化表面的方法主要包括光刻和软光刻<sup>[1]</sup>、自组织技术<sup>[2]</sup>、微接触印刷<sup>[3]</sup>和压印技术<sup>[4]</sup>等。然而由于精度和成本上的限制, 方便而成本较低的图案化自组织单层膜和特定形态表面的构造技术备受科学工作者的关注。近年来, 杨柏等人通过胶体晶体辅助毛细纳米构造<sup>[5]</sup>和胶体晶体辅助压印<sup>[6]</sup>的方法用三维胶体晶体制备出了各种各样的二维图案化表面结构。本文中, 我们通过在胶体晶体中灌入聚合物单体, 然后利用底层胶体微球和灌入的单体形成的聚合物的收缩程度不同的性质构筑了二维有序的聚合物纳米突起。

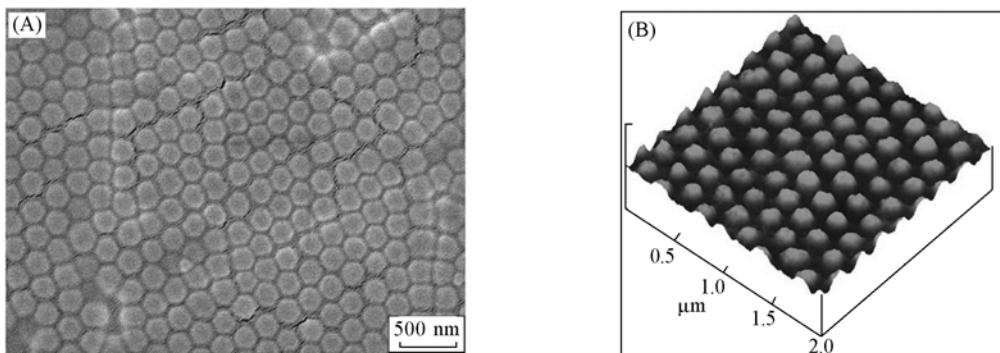


Fig. 1 SEM image(A) and AFM image(B) of the 2D ordered Nano-undulation

采用无皂乳液聚合的方法, 首先合成出单分散的聚苯乙烯微球, 然后通过双基片沉积的方法制备出稳定的胶体晶片。将制备的胶体晶片浸润到含有引发剂偶氮二异丁腈的甲基丙烯酸甲酯溶液中, 由于毛细作用含有引发剂的单体被吸入到聚合物微球之间。在加热的情况下将上述胶体晶片中的单体进行聚合, 就得到了复合的胶体晶片。揭开胶体晶片, 在基片和胶体晶片的接触面就形成了二维有序的聚合物纳米突起。图1为通过上述方法制备的二维有序聚合物纳米突起的扫描和原子力显微镜照片。通过扫描电子显微镜我们可以看出这些纳米突起仍然呈现出球形的有序排列, 不过在球与球的接缝中明显有聚合物存在。而通过原子力显微镜观察发现这些突起的高度大约在7 nm左右。由于不同的聚合物的收缩性明显不同, 因此可以通过调节灌入聚合的种类和胶体微球的尺寸得到高度可调的纳米凸起。

## 参 考 文 献

- [1] Xia Y. , Rogers J. A. , Paul K. E. , et al. . Chem. Rev. [J], 1999, **99**: 1823
- [2] Whitesides G. M. , Grzybowski B. . Science[J], 2002, **295**: 2418

河南省杰出青年基金(批准号: 0512001200)和国家自然科学基金(批准号: 20404012)资助。

\* 通讯联系人. E-mail: qunxu@zzu.edu.cn

- [ 3 ] Rosa C. D. , Park C. , Thomas E. L. , *et al.* . Nature[ J ] , 2000 , **405** : 433
- [ 4 ] Chou S. Y. , Kennel C. , Gu J. . Nature[ J ] , 2002 , **417** : 835
- [ 5 ] Chen X. , Chen Z. M. , Fu N. , *et al.* . Adv. Mater. [ J ] , 2003 , **15** : 1413
- [ 6 ] Chen X. , Sun Z. Q. , Zheng L. L. , *et al.* . Adv. Mater. [ J ] , 2004 , **16** : 1632

## Preparing 2D Ordered Polymer Nano-undulation Through the Interface Interaction of Colloidal Crystals and the Substrates

CHEN Zhi-Min, XUE Feng-Feng, CHEN Jia-Fu, XU Qun<sup>\*</sup>

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

**Abstract** Using the two substrates stabilized colloidal crystals as template; we filled the polymeric monomer into them and obtained the composite colloidal crystals. Through peel off the substrate carefully, the 2D ordered polymer nano-undulation was fabricated due to the different expendable rates of the microspheres and the filled polymer. This method opens a new platform to construct 2D ordered nano-patterns.

**Keywords** Colloidal crystal; Interface interaction; 2D ordered; Nano-undulation

# 基于胶体刻蚀的异质纳米图案化

张 刚<sup>1</sup>, 汪大洋<sup>2</sup>, 杨 柏<sup>1\*</sup>

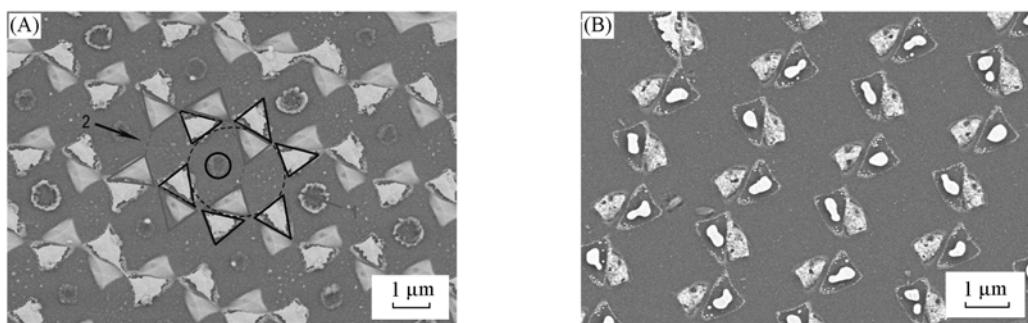
(1. 吉林大学超分子结构与材料重点实验室, 长春 130012,  
2. Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam D-14424, Germany)

**关键词** 胶体刻蚀; 胶体晶体; 有序结构; 图案化; 异质

许多现代技术发展的机会都来源于新型微观结构的成功构造和集成, 在微观和介观范围内对材料表面结构和性质的微加工或图案化在当代科学和技术相关领域逐渐受到越来越多的关注。图案化技术为在微米和纳米尺度上所发生的物理、化学和生物现象的研究提供了契机, 同时也促进了不同学科间的交叉, 在超分子科学、材料科学, 微电子学及细胞生物学等方面均有重要的科学意义和应用价值<sup>[1]</sup>。

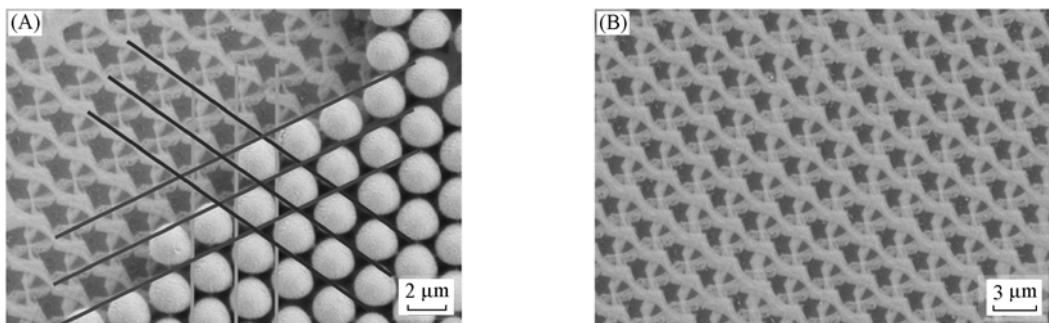
胶体晶体是尺寸均匀的单分散结构单元组装成的, 具有二维或三维高度有序的阵列结构, 因而以胶体晶体为模板进行图案化有着过程简单、重复性好、适用性广以及能够在短时间内形成大面积有序结构的优点。Xia 等<sup>[2]</sup>结合软光刻技术, 利用二维胶体晶体作为自组织单层膜的模板, 制备了不同表面性质的二维有序结构。Van Duyne 等<sup>[3~5]</sup>发展了以单分散微球的自组装单层为模板, 结合可控沉积的表面结构图案化技术, 在表面上形成了二维高度有序的纳米粒子的阵列图案, 图案的尺寸及其间隔可以由不同尺寸的球形微粒精确地控制。这种方法具有过程简单而且在大范围内尺寸可调的优点。在我们近来的研究中发现, 利用经部分刻蚀的二维以至三维有序的胶体晶体为模板, 在气相沉积过程中, 通过控制入射角度和调整胶体晶体的方位角度, 可以在平面或曲面基底上形成不对称二元纳米点阵等多种有序的纳米粒子阵列和图案<sup>[6~8]</sup>。它们在表面等离子共振光谱, 表面增强拉曼, 化学与生物学微传感器等方面有着广阔的应用前景。

本文通过二维有序胶体晶体制备和加工技术, 制备具有图案化结构的胶体晶体, 利用刻蚀形成利于图案化的具有独特结构的胶体晶体。通过对胶体晶体模板的制备和微加工过程的控制, 建立胶体晶体的结构化特点与所形成图案的关系。在气相沉积过程中对入射角度和胶体晶体的方位角度进行调控, 讨论这些条件的变化对在基材上形成的图案的影响, 以及它们的边界条件。以特定的二维胶体晶体为模板, 利用角度可控气相沉积技术我们分别得到了异质二元纳米点阵和多元纳米线的阵列结构(如图 1 和图 2 所示)。



**Fig. 1** (A) Schematic illustration on SEM image of the resulting heterogeneous binary array of depositing gold and silver onto a hexagonally close-packed sphere monolayer at the incidence angle( $\theta$ ) of  $15^\circ$  and  $-15^\circ$ , respectively. (B) SEM image of the resulting array followed by annealing at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  for 120 min under nitrogen

\* 通讯联系人. E-mail: yangoffice@jlu.edu.cn



**Fig. 2 SEM images of ternary wires arrays obtained by three process of metal vapor deposition successively**

In image (A) the partial etched spheres in template were peeled off with tape. The red lines indicate the incidence direction (incidence angle  $\theta$  was set at  $45^\circ$  and azimuthal angle  $\varphi$  was  $60^\circ$ ) of first metal vapor flow, blue lines indicate the incidence direction ( $\theta$ :  $45^\circ$ ;  $\varphi$  :  $120^\circ$ ) of second metal vapor flow and green lines indicate the incidence direction ( $\theta$ :  $45^\circ$ ;  $\varphi$  :  $180^\circ$ ) of third metal vapor flow. Besides blocked by PS spheres array, the metal vapors go through the gaps among the etched spheres and reach the substrate for fabricating the nanowires array. Image (B) is the resultant ternary wires array.

在气相沉积过程中通过调整沉积程序和采用不同功能性的沉积材料，就可以形成立体的多层次有序纳米粒子的图案化结构。对所制备的具有多层次图案化结构的样品，可以进一步研究它们的表面增强特性，在光电功能或磁学方面的性质特点，在组装、催化以及生物/化学传感器等方面的应用。

## 参 考 文 献

- [1] Xia Y., Rogers J. A., Paul K. E., *et al.*. *Chem. Rev.* [J], 1999, **99**: 1823
- [2] Xia Y., Tien J., Qin D., *et al.*. *Langmuir* [J], 1996, **12**: 4033
- [3] Douglas K., Devaud G., Clark N. A.. *Science* [J], 1992, **257**: 642
- [4] Haynes C. L., van Duyne R. P.. *J. Phys. Chem. B* [J], 2001, **105**: 5599
- [5] Hulteen J. C., van Duyne R. P.. *J. Vac. Sci. Technol.* [J], 1995, **13**: 1553
- [6] Zhang G., Wang D., Möhwald H.. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2005, **44**: 7767
- [7] Zhang G., Wang D., Möhwald H.. *Nano Letters* [J], 2007, **7**: 127
- [8] Zhang G., Wang D.. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2008, **130**: 5616

## Nanopatterning Based on the Colloidal Lithography

ZHANG Gang<sup>1</sup>, WANG Da-Yang<sup>2</sup>, YANG Bai<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012;

2. Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam D-14424, Germany)

**Abstract** By using angle-resolved colloidal lithography and plasma etched 2D of hexagonally packed spheres as templates, we succeeded in fabrication of highly ordered heterogeneous binary arrays and nanowire arrays of metal nanoparticles. The size and shape of nanowires and nanoparticles obtained were manipulated by the plasma etching period and the incidence angle of metal vapor flow. Our approach should pave a simple and versatile colloidal way to form nanowire arrays and binary nanoparticle arrays, holding immense promise for technical applications such as nanoelectronics and nanophotonics.

**Keywords** Colloidal Lithography; Colloidal crystal; Pattern; Heterogeneous

# 聚合物微球的有序组装及功能化

林权<sup>\*</sup>, 姜英男, 李卉, 王传洗, 马骋, 杨柏

(超分子结构与材料国家重点实验室 吉林大学化学学院, 长春 130012)

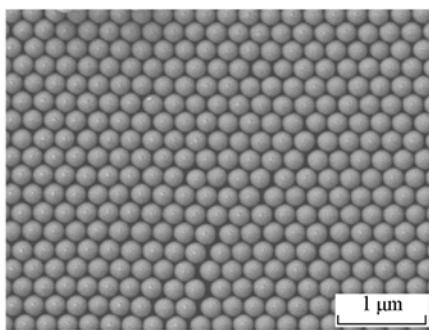
**关键词** 稀土有机配合物; 聚合物微球; 发光; 胶体晶体

具有周期性介观有序结构的自组织胶体晶体体系通常具有特定的光学衍射和光带隙性质, 因此其光学性质成为近来研究有序胶体晶体的性质与应用的重要方面。胶体晶体能够通过复合材料和非线性光电材料而被应用于光电调制和激光技术, 甚至生物敏感器件等。如果将具有功能性的物质和基团引入有机胶体晶体结构中, 将会实现多种功能集成的效果, 在光电器件方面领域具有独特的价值及广阔应用前景。

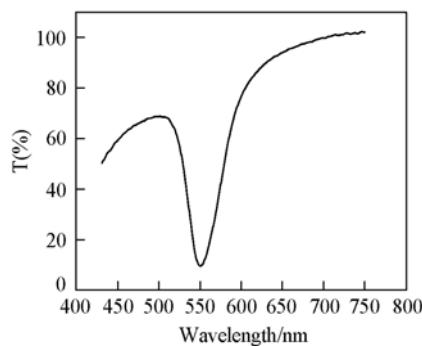
稀土金属离子由于4f电子结构的特点而具有独特的发光性质, 如发射光谱窄, 发光效率高, 色纯度高等特点。并且它还是一类高效的光学性物质, 通过有效的分子内能传递过程, 可将有机配体激发态的能量传递给中心稀土离子的发射能级, 极大地提高了稀土金属离子的特征荧光发射。而高分子聚合物作为基质材料具有分子结构易于设计、良好的力学和光学性质等优点。因此用含有反应活性基团的稀土配合物与高分子进行复合, 制备具有优良发光性能的功能高分子材料, 对稀土高新技术产业化具有重要意义。

本文首先设计合成具有聚合活性的小分子稀土有机配合物单体, 然后采用无皂乳液聚合的方法, 通过化学键结合将稀土配合物复合进聚苯乙烯乳胶体系, 利用有机配体与聚合物的相容性及高分子链段的分散作用, 实现无机稀土在聚合物体系中的均匀分布, 制备出具有优良发光性能且尺寸单分散的聚苯乙烯纳米微球。然后利用垂直沉积等方法将其构筑成三维有序具有发光功能的聚合物胶体晶体。并通过调整构筑单元聚合物微球的粒径尺寸, 获得了在同一波长处同时具有吸收和荧光发射两种性质的聚合物胶体晶体。其将在光电领域显示潜在的应用价值。

实验结果表明, 制备的胶体微球粒径为244 nm, 多分散度为0.05, 其胶体晶体薄膜在可见光下显示为亮丽的黄绿色。将此聚合物胶体晶体薄膜进行UV-Vis光谱测试, 结果显示在波长548 nm处有一个较窄的吸收峰; 测试荧光光谱显示, 在可见光吸收峰的几乎相一致波长544 nm处具有很窄的荧光发射峰。



**Fig. 1 SEM image of polymeric colloidal crystal containing  $\text{Tb}^{3+}$  complex**



**Fig. 2 UV-Vis spectrum of polymeric colloidal crystal containing  $\text{Tb}^{3+}$  complex**

国家自然科学基金面上项目(批准号: 20674026)和国家基础研究计划(批准号: 2007CB936403)资助。

通讯联系人。E-mail: linquan@jlu.edu.cn

研究结果分析为将一定粒径的单分散微球通过规则排列，获得的聚合物胶体晶体薄膜对某一特定波长的光波具有瑞利散射，显示为对该波长 548 nm 光是禁阻的。同时在紫外光激发下稀土 Tb<sup>3+</sup> 特征荧光在非常相近波长处具有很强的荧光发射。因此通过在聚合物乳胶微球体系中引入具有独特发光功能的稀土有机配合物并将胶体微球进行有序组装，可以获得材料和器件在不同使用条件下对某一波长光的吸收或发射，该项技术将在光开关、光响应器件等光电子领域显示潜在的应用价值，具有重要的研究意义。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Biswas P. , Sigalas M. M. , Subramania G. , et al. . Phys. Rev. B[J] , 1998, **57**: 3701
- [ 2 ] Ibarz G. , Dähne L. , Donath E. , et al. . Adv. Mater. [J] , 2001, **13**: 1324
- [ 3 ] Vlasov Y. A. , Bo X. Z. , Sturm J. C. , et al. . J. Nature. [J] , 2001, **415**: 289
- [ 4 ] Hanaizumi O. , Ohnara Y. , Sato T. , et al. . Appl. Phys. Lett. [J] , 1999, **74**: 777

## Ordered Organizing and Functionality of Polymeric Colloidal Microspheres

LIN Quan<sup>\*</sup> , JIANG Ying-Nan, LI Hui, WANG Chuan-Xi, MA Cheng, YANG Bai  
(State Key laboratory of Supramolecular Structure & Materials, College of Chemistry, Jilin University,  
Changchun 130012)

**Abstract** First bonding-type rare earth organic complexes were synthesized and then they were copolymerized with the styrene monomers via an emulsifier-free, in order to prepare the monodisperse polystyrene nanospheres which exhibited excellent luminescence properties. And next the corresponding highly ordered three-dimensional polymeric colloidal crystals which had luminescence properties were fabricated by vertical deposition of the microspheres. By the aid of SEM and fluorescence microscope analysis we characterized the colloidal crystals' period size and optical properties and so on. At the meantime we investigated the fluorescence emission quality and the photon forbidden band of the colloidal crystals by the measure of fluorescence and UV-vis spectrum analysis. Moreover we obtained a kind of colloidal crystals that may absorb photon and emit fluorescence in the same wavelength by adjusting the size of the polymer nanospheres which was used to build blocks. It will display latent application foreground in the fields of photon and electron.

**Keywords** Rare earth organic complex; Polymeric microsphere; Colloidal crystal; Luminescent

# 螺旋链糖聚物变旋速度与分子量关系的研究

崔家喜, 宛新华\*

(高分子化学与物理教育部重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院  
高分子科学与工程系, 北京 100871)

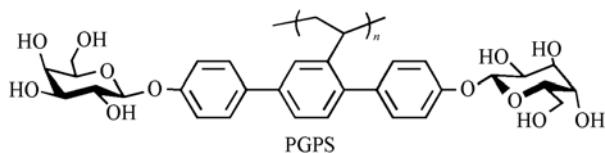
关键词 糖聚物; 变旋; 半衰期; 分子量

由于螺旋结构在生命信息的存储、传递和复制中的重要作用以及在材料功能化方面的潜在应用, 其稳定和调控研究一直是人们关注的前沿热点<sup>[1~5]</sup>. 生物大分子螺旋结构的改变可以分为成核和增长两个阶段. 最先出现的螺旋反转点是“核”, 然后分子链以“核”为中心逐渐打开. 打开的链既可能形成无规线团, 又可能形成旋向相反的螺旋构象. 由于在此过程中涉及结构单元的逐步反转, 所以分子完全变旋所需的时间和分子链长有密切的关系. 早在 19 世纪 50 年代, 人们开始“螺旋-无规线团”转变的理论研究时就发现分子链的长度对螺旋构象的变化有很大的影响<sup>[6]</sup>. 后来进一步研究发现, 线性多肽分子在一定的长度范围内, 螺旋-无规线团转变的平衡时间和分子链长度成比例关系<sup>[2]</sup>. 不同于多肽分子的螺旋-无规线团转变, DNA 的双螺旋不仅会产生解旋, 还会发生螺旋反转: 右手的 B-DNA 双螺旋向左手的 Z-DNA 的转变. 在对这一类转变的研究中, 虽然得到了大量的实验结果, 但是变旋的过程以及相关的影响因素至今还没有得到很好的解释, 如变旋速度和分子量之间的关系. 有研究发现, 随着链长的增加, B-Z 反转的速度降低, 但也有人得到相反的结果<sup>[1]</sup>.

在一些人工合成的螺旋链旋光性高分子中也发现了构象反转的现象<sup>[7]</sup>. 根据链构象反转位垒的大小可以把合成螺旋链聚合物分为两类, 一类具有比较低的链构象反转位垒, 其分子主链比较容易反转, 螺旋构象处于动态平衡状态, 如聚异氰酸酯<sup>[3,4,8]</sup>、聚炔<sup>[5,9~11]</sup>和聚硅烷<sup>[12]</sup>; 另一类聚合物往往带有大体积侧基, 限制了其主链的旋转, 使得链构象比较稳定, 如聚异腈<sup>[13]</sup>、聚甲基丙烯酸三苯基甲酯<sup>[14]</sup>、聚醛<sup>[15]</sup>和聚胍<sup>[16]</sup>等. 由于反转位垒比较高, 分子有可能形成动力学控制的螺旋构象 (KCC)<sup>[16]</sup>. Novak 等<sup>[17]</sup>通过手性催化剂引发碳二酰亚胺单体的螺旋选择性聚合制备出具有 KCC 的螺旋链聚胍. 这些聚胍在高温退火后缓慢变旋, 最终演变成为热力学控制构象 (TCC). 分子结构的微小变化就会影响到聚合物螺旋构象的稳定性. Kobayashi 等<sup>[18]</sup>发现聚(糖基苯异腈)上的乙酰基的脱除会改变螺旋链构象的稳定性, 导致螺旋反转. 虽然合成的螺旋链旋光性高分子构象反转的现象时有发现, 但对于其变旋速度和聚合物分子量之间的关系的研究还未见报道. 在之前的研究中, 我们通过自由基聚合得到聚{2,5-二[4'-(2,3,4,6-四乙酰基半乳糖氧基)苯基]苯乙烯} (PTAGPS), 由于含糖横挂大体积侧基的阻构异构作用, 其具有螺旋构象. PTAGPS 在甲醇钠脱乙酰以后, 得到聚{2,5-二[4'-(半乳糖氧基)苯基]苯乙烯} (PGPS, 图 1). 研究发现, PGPS 具有动力学控制的螺旋构象, 这种构象在水中能稳定存在, 而在 DMSO 中出现缓慢地螺旋结构反转. 进一步光谱表征说明螺旋反转的本质应该是分子主链构象变化. PPGS 这种可控的缓慢螺旋反转过程为我们系统研究螺旋反转速度与分子量间的关系提供了方便.

国家自然科学基金面上项目(批准号: 20274001), 国家自然科学基金重点项目(批准号: 20134010)和杰出青年科学基金(批准号: 20325415)的资助.

\* 通讯联系人. E-mail: xhwan@ pku. edu. cn

**Fig.1 Poly{2,5-bis[4'-( $\beta$ -D-galactosyloxy)phenyl]styrene} (PGPS)**

采用自由基聚合制备了  $M_n$  (GPC 和光散射在 35 °C 联机测得) 为  $1.2 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n$  为 1.70 的 PTAGPS, 通过沉淀分级的方法制备得到一系列较窄分布的不同分子量的 PTAGPS, 然后在甲醇钠作用下脱除乙酰保护基, 得到相应的 PGPS 系列样品, 依分子量(以 PTAGPS 的分子量代表)从大到小标为 PGPS-2 ~ PGPS-7, 结果列于表 1 中.

**Table 1 Summary of different fractions of PTAGPS**

Fraction	1	2	3	4	5	6	7
$10^{-5} M_n$	12.2	3.36	2.02	1.46	1.16	0.68	0.45
$M_w/M_n$	2.03	1.13	1.04	1.03	1.03	1.03	1.02
$[\alpha]_{365}^{20}/(^{\circ})$	1217	1097	1028	990	942	796	604

$M_w/M_n$ ,  $M_n$  from LSD;  $dn/dc$ :  $0.0899 \pm 0.0037$  mL/g; Linearity:  $0.0886 \pm 0.044$  mL/g (-1.393%)

观察 PGPS-4 在不同温度下在 DMSO 溶液中比旋光度变化的情况, 发现随着温度的增加, 其变旋的速度也有所增加, 最终得到的比旋光度是接近的(-1453° ~ -1487°), 如果都在室温测量, 为 -1487° ± 10°. 由于 PGPS 的比旋光度来自两个手性因素, 一是重复单元的手性, 另一是聚合物的手性构象, 因此可以认为, 当聚合物的比旋光度达到单体的数值(-67°)时, 手性构象对聚合物旋光度的贡献可看为零, 设这个时间为半衰期. 根据半衰期公式可以得到反应速率常数. 通过 Arrhenius 方程, 做  $1/T$  ( $T$  为开尔文温度) 和  $\ln k$  ( $k$  为速率常数) 的关系, 发现两者形成很好的线性关系, 说明半衰期的假设是合理的. 此外, 通过 Arrhenius 计算得到活化能为 21.3 kcal/mol.

根据同样的方法, 测量了其它样品的半衰期, 发现随着分子量的增加, 其半衰期增长. 用所得到的半衰期对分子量作图, 发现半衰期与分子量成线性关系, 说明该聚合物的变旋可能是结构单元逐步反转的过程, 符合“成核-增长”的机理.

## 参 考 文 献

- [1] Fuertes M. A., Cepeda V., Alonso C., et al.. Chem. Rev. [J], 2006, **106**: 2045
- [2] Bokkyoo J., David L. W.. J. Chem. Phys. [J], 2000, **112**: 4394
- [3] Mayer S., Maxein G., Zentel R.. Macromolecules[J], 1998, **31**: 8522
- [4] Saxena A., Guo G., Fujiki M., et al.. Macromolecules[J], 2004, **37**: 3081
- [5] Yashima E., Maeda K., Okamoto Y.. Nature[J], 1999: 399
- [6] Zimm B. H., Bragg J. K.. J. Chem. Phys. [J], 1959, **31**: 526
- [7] Green M. M., Park J. W., Sato T., et al.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1999, **38**: 3138
- [8] Yashima E., Matsushima T., Okamoto Y.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1995, **117**: 11596
- [9] Nakako H., Mayahara Y., Nomura R., et al.. Macromolecules[J], 2000, **33**: 3978
- [10] Yashima E., Maeda K., Sato O.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**: 8159
- [11] Schenning A. P. H. J. Fransen M., Meijer E. W.. Macromol. Rapid. Commun. [J], 2002, **23**: 265
- [12] Nakashima H., Fujiki M., Koe J. R., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**: 1963
- [13] Kamer P. C. J., Nolte R. J. M., Drent W.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1988, **110**: 6818
- [14] Nakano T., Okamoto Y.. Chem. Rev. [J], 2001, **101**: 4013
- [15] Ute K., Hirose K., Kashimoto H., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1991, **113**: 6305
- [16] Tang H. Z., Lu Y., Tian G., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 3722
- [17] Tang H. Z., Boyle P. D., Novak B. M.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 2136
- [18] Hasegawa T., Kondoh S., Matsuura K., et al.. Macromolecules[J], 1999, **32**: 6595

## Study on the Relationship Between Molecular Weight and the Rate of Mutarotation of Helical Glycopolymers

CUI Jia-Xi, WAN Xin-Hua \*

(Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Education Ministry, Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** The change and control of helical structures has aroused wide attentions from both theoretical and practical viewpoints. In a recent study, we found that poly{2,5-bis[4'-( $\beta$ -D-galactosyloxy)phenyl]styrene} (PGPS) underwent slow mutarotation in dimethyl sulfoxide. In this paper, a series of PGPSs with different molecular weights and low molecular-weight distributions were prepared *via* repeat fractionation precipitation. Mutarotation of each fraction in DMSO at different temperature was recorded. The rate constant  $k$  of mutarotation at different temperature could be obtained *via* the half life equation when half life ( $t_{1/2}$ ) of mutarotation was defined as the time when the optical rotation of polymers equaled to that of monomer. A good linear relationship between  $1/T$  and  $\ln k$  was obtained. The  $t_{1/2}$  of the polymers increased linearly with molecular weights of PGPS, suggesting a unit-by-unit transfer process of PGPS.

**Keywords** Glycopolymer; Mutarotation; Half life; Molecular weight

# 静电力驱动的纳米晶生长及其与聚合物复合

张皓\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

关键词 纳米晶; 静电力学; 聚合物; 复合物

纳米晶是指尺寸在纳米级的金属、金属氧化物或半导体材料的细小晶体, 其尺寸至少有一维在100 nm以内。它们是介于体相材料与分子间的物质, 展示出许多特殊的光、电、磁及催化等性能。纳米晶材料最具魅力的特点表现为其物理和化学性质强烈的尺寸依赖性。人们期待通过精确合成各种尺度及形状的纳米晶, 再以其为结构构筑单元实现进一步的复合和组装, 来强化材料的光、电和磁等各类性能, 并实现材料间性能的集成。到目前为止, 纳米晶材料已突破微电子工业发展的瓶颈, 并在化工、环境、医药和分子工程等传统及新兴产业中发挥出越来越大的作用。因此, 纳米晶材料的研究已成为物理、化学和材料等学科中一个最为活跃的研究领域。

但纳米晶材料由于尺寸小, 表面效应非常显著, 实际应用中极易聚集, 进而影响其性能。因此, 需要用适当的惰性介质稳定纳米晶材料, 从而防止聚集和粘连, 保持优良的性能。由于聚合物材料具有光学透明、物理化学性质稳定、机械性能可调、易加工成型等优点, 是优化纳米晶功能的优良介质。所以, 人们在构筑纳米晶与聚合物复合材料方面投入了越来越多的精力, 期望能通过复合实现纳米晶性能的稳定及优化。

近来, 纳米晶材料的制备技术得到了飞速发展, 人们已经能够有选择地合成各种金属、金属氧化物及半导体纳米晶, 并通过多种方法控制它们的尺寸和几何形状。根据要求, 还可以在有机溶液中或水溶液中制备纳米晶, 并且有关纳米晶性能方面的研究也有明显进展, 比如建立了对单个半导体纳米晶荧光光谱的分析和对金属纳米晶的拉曼信号检测等。此外, 表面修饰技术也有了飞跃性的发展, 如能在纳米晶表面灵活的修饰上不同功能的基团, 用来与生物分子进行偶联; 可以改变纳米晶的极性, 提高和其它材料的亲合能力等。这些都为纳米晶与聚合物的复合提供了保证。另一方面, 聚合物制备技术也得到了发展, 聚合方法不断成熟, 聚合过程变的更加可控, 聚合物结构更加丰富。相应地, 聚合物的加工及组装技术也日趋先进, 尤其能控制得到很多纳微米尺寸的相分离结构及囊泡结构等。这些新方法很快被引入到制备纳米晶与聚合物的复合材料中, 得到形式多样的复合结构。

目前, 纳米晶与聚合物复合的主要目的还是稳定纳米晶性能, 并对性能进行适当的集成。随着人们对纳米晶材料性能的深入挖掘和要求的不断提高, 这种简单的复合已经不能满足需要。人们期待复合材料具有智能响应的特性; 能用聚合物介质去调节纳米晶性能, 甚至获得新性能。另外, 生命科学发展也需要一批具有生物兼容性的纳米晶/聚合物复合材料去支撑。在水相中制备纳米晶具有成本低、污染小、生物亲和力强等优点, 但人们对其生长机理的理解还不透彻, 另外, 水相纳米晶与聚合物复合方法也有待提高。在这一背景下, 我们系统研究了水相纳米晶的制备方法, 并发展了一系列水相纳米晶与聚合物复合的方法。

## 1 静电力对纳米晶生长的影响

首先, 我们研究了静电斥力与纳米晶成核及生长过程的关系。根据胶体化学知识, 我们进一步建立了水相纳米晶的静电力学模型, 即纳米晶由内到外分别由无机核、配体层、吸附层及扩散层组成(图

\* 通讯联系人. E-mail: hao.zhang@jlu.edu.cn

1). 同时我们以纳米晶周围环境-纳米晶扩散层结构-纳米晶生长规律为主线，系统研究了各种实验条件，如浓度、离子强度及 pH 等对纳米晶扩散层结构及其生长过程的影响。其次，我们发明了一种柠檬酸钠辅助制备 CdTe 纳米晶的新方法。该方法突破了传统巯基水相法配体与前驱体调控的极限，有利于深入研究配体及配体层对纳米晶生长的影响。利用该方法，我们发现在极低巯基配体用量时，巯基在纳米晶表面具有富集现象。通过理论计算，我们对分析了配体层如何影响纳米晶的生长，为研究配体层作用提供了新思路。第三，研究了吸附层对纳米晶的影响。在室温放置过程中，溶液中过量的自由配体会优先吸附在配体层外形成吸附层。吸附层的薄厚决定了随后的配体层填补过程，从而间接影响纳米晶的荧光性质。稀释、浓缩、改变 pH 值等过程改变了扩散过程，导致形成不同厚度的吸附层。第四，根据水相纳米晶的结构模型及生长机理的研究，我们已经可以初步利用这些规律，通过合理选择配体与前驱体组合来设计制备一些结构更为复杂的纳米晶或纳米晶聚集体。例如，我们分析了水相 CdTe 纳米晶不容易做核壳的原因，通过选择合适的配体、壳层反应物及合理的实验条件制备了渐变核壳结构的 CdTe/CdS 纳米晶。与 CdTe 核相比，核壳纳米晶具有较高的荧光量子效率及稳定性，可直接应用与生物标记及荧光编码等领域。

## 2 静电力驱动纳米晶与聚合物复合

我们还进一步利用纳米晶与聚合物间的静电相互作用，制备了一系列纳米晶与聚合物的复合材料。基于水相纳米晶表面带有电荷的特点，可以设计制备一些两亲性有机小分子表面活性剂去复合纳米晶。如用十八烷基-对乙烯基苄基-二甲基氯化铵这种可聚合表面活性剂去包覆水溶性荧光 CdTe 纳米晶，可以将纳米晶转移到苯乙烯单体中。在自由基引发下，制备透明 CdTe 纳米晶/聚苯乙烯复合材料。该方法提供了一种从水溶性纳米晶出发，制备荧光纳米晶/聚合物复合材料的简便方法。该方法不但适用于苯乙烯，也适用于包括甲基丙烯酸甲酯在内的其它自由基引发单体。可聚合表面活性剂对于提高纳米晶和聚合物的相容性至关重要。该作用是通过纳米晶表面的可聚合基团与苯乙烯介质间形成共价键实现的。用上述方法得到的复合物以大的块状材料形式存在，不易加工；而且聚合过程中产生的自由基也会猝灭荧光。因此，有必要完善这一制备技术。我们知道，表面带负电荷的 CdTe 纳米晶与带正电荷的季铵盐类大分子存在静电相互作用。可以设计合成季铵盐两亲性大分子，直接用于包覆纳米晶得到复合物。基于这一想法，我们设计合成了一系列季铵盐类两亲性大分子，例如十八烷基-对乙烯基苄基-二甲基氯化铵与苯乙烯的共聚物，并对水相制备的 CdTe 纳米晶进行修饰，实现纳米晶从水相到油相的转移，从而直接制备纳米晶与聚合物的复合物。该方法有 4 个主要优点：(1) 纳米晶无需经受加热聚合过程，可以避免共聚合过程中自由基对纳米晶荧光的猝灭，从而最大限度保持荧光，对巯基羧酸稳定的纳米晶普遍适用；(2) 得到的复合物以溶液状态存在，可以随意进行加工，如加工成微米尺寸图案化结构、荧光微球、各种宏观形状的荧光固体等；(3) 纳米晶在复合物中充当物理交联点，通过静电力将聚合物交联，提高材料稳定性；(4) 可以通过共聚合的方式灵活的在季铵盐两亲性大分子中引入光电功能集团，实现对复合物性能的调控。例如，可以设计合成含咔唑的共聚物与 CdTe 纳米晶复合，获得具有能量转移结构的复合材料等。

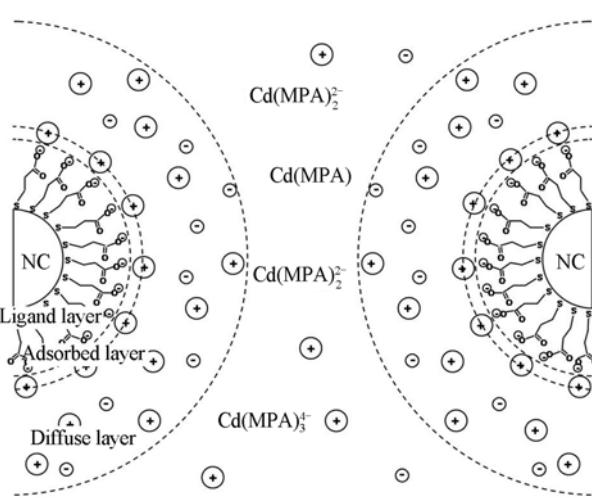


图 1 水相 CdTe 纳米晶的静电力学模型

# 构筑二元和二维非紧密胶体晶体

李 晓, 张俊虎, 杨 柏\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 我们介绍了一种构造二元胶体晶体和二维非紧密胶体晶体的方法。此方法结合软光刻和旋涂技术, 在非紧密二维胶体晶体上自组装生长另一小尺寸的二氧化硅微球单层。基于底部胶体晶体的模板作用和毛细力的影响, 小尺寸微球分布在间隙处, 通过调控尺寸比例可以调控小粒子的排列方式得到二元胶体晶体。进一步, 采用 Lift-up 揭起技术, 将上层的二氧化硅微球阵列转移并固定到另一基底, 就可以得到非紧密二氧化硅微球阵列。

**关键词** 旋涂; 模板; 二元

由于动力学稳定性和自由能最小化, 胶体晶体的自组装结构主要局限于面心立方和六方紧密排列, 从而结构的复杂化和非紧密阵列成为人们研究的挑战。1978 年, Sanders<sup>[1]</sup>首先发现巴西一种独特的蛋白石具有二元胶体晶体的结构, 其中大、小二氧化硅微球交替排列形成一种计量比为  $LS_2$  的三维结构。虽然人们早就在理论上设想了多种二元胶体晶体结构, 但直到 2002 年才由 van Blaaderen 等<sup>[2]</sup>在实验室中实现了具有  $LS$ 、 $LS_2$ 、 $LS_3$  等不同结构的规整二元胶体晶体的合成。此后, 加速蒸发诱导的共组装法<sup>[3]</sup>和逐步旋涂的方法<sup>[4]</sup>分别被用于由大小微球组装的二元胶体晶体的制备。而在胶体晶体非紧密阵列方面, 模板诱导生长技术<sup>[5]</sup>、胶体晶外延生长<sup>[6]</sup>、操纵技术<sup>[7]</sup>及活性离子刻蚀技术<sup>[8]</sup>等成为其制备的方法。

我们利用 PDMS 的溶胀来构造二维非紧密的胶体晶体, 并将此结构转移并固定到固体基底表面<sup>[9]</sup>。本文中, 我们在此基础上引入旋涂的方法, 将小尺寸的胶体微球自组装到非紧密胶体晶体阵列的上方。由于毛细力的影响, 小微球主要分布在底层模板的球间隙处。进一步采用 lift-up 揭起的技术可以将上层的小尺寸微球转移固定到另一新的基底表面, 得到新颖的非紧密结构。

## 1 实验部分

实验中使用的二氧化硅微球采用 Stöber 方法制备, 粒径在 550, 400 及 200 nm 左右。胶体晶体的制备采用 Micheletto 研究组的悬浊液蒸发的方法制得。图 1 描述了二元和非紧密二维胶体晶体的制备过程。在采用我们以前技术制得的 550 nm 非紧密胶体晶体基底上旋涂 400 nm 的二氧化硅微球, 调解浓度和转速, 最终得到受限于底层胶体晶体间隙的单层微球排布。

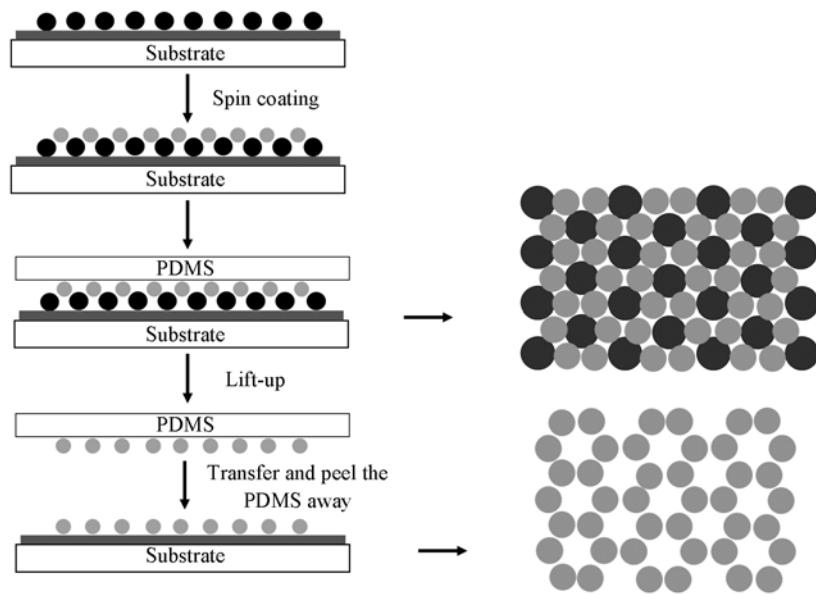
进一步, 采用 Lift-up 揭起的技术将上层的微球转移到 PDMS 膜层上, 再通过微接触印刷的方法将 PDMS 表层的球固定到涂有聚合物膜层的硅基底上, 得到非紧密阵列的排布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二元胶体晶体

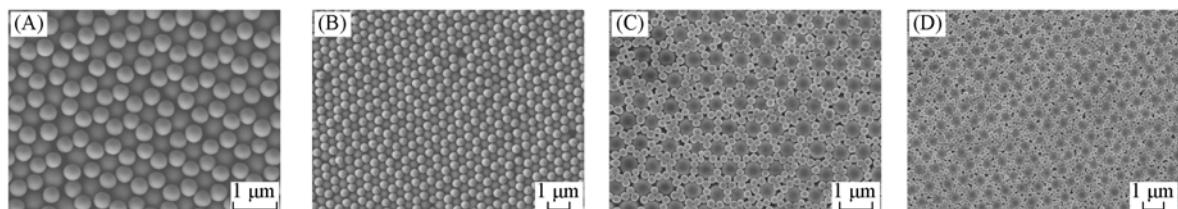
控制合理的实验条件制备晶格间距为 1.49 倍直径的二维非紧密阵列胶体晶体。调节 400 和 200 nm 二氧化硅微球的体积分数及旋涂的转速, 得到单层受限于底层微球间隙的微球排列, 如图 2 所示。二元胶体晶体的结构与小球和底层大球的尺寸比例密切相关。当尺寸比例为 0.73 时, 底层间隙空位和粒子的尺寸匹配最合适, 每个大球周围有六个小球围绕, 形成  $LS_2$  的结构。当我们减小尺寸比例到 0.36 时, 每个大球周围约有 11~13 个小球存在, 排列趋于无序化。从图 2(B)和(D)的大面积扫描电

\* 通讯联系人。E-mail: yangoffice@jlu.edu.cn



**Fig.1 Outlines the procedure for the fabrication of binary and non-close-packed hexagonal colloidal sphere arrays**  
镜可以看出我们采用旋涂的方法得到的二元胶体晶体可以控制到一定面积内有序存在.

小粒子溶液的体积分数需控制合理，体积分数太小，容易形成不连续单层，部分空位得不到小粒子填充；体积分数过大，易形成多层结构且层数足够厚时最上层形成长程有序结构。



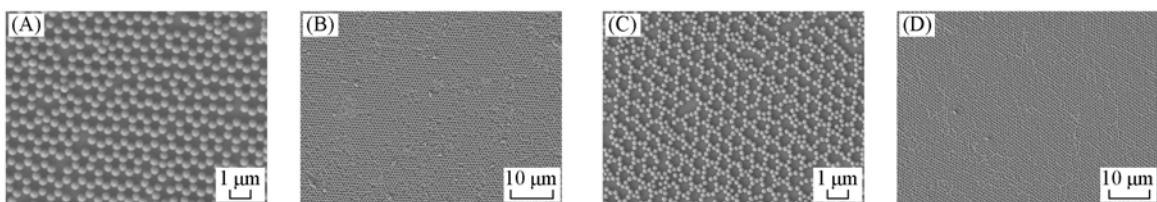
**Fig.2 Binary colloidal crystals obtained with size ratios of 0.73 (A, B) and 0.36 (C, D)**

(B) Low-magnification SEM image of (A); (D) low-magnification SEM image of (C).

## 2.2 非紧密胶体晶体

Lift-up 揭起的技术可以将二氧化硅微球转移到 PDMS 的表层上，进一步的微接触印刷再固定到涂有聚合物膜层的基底上，我们将同样的流程应用到这个体系。在上面得到的二元胶体晶虽然都是二氧化硅微球，理论上分析都可以被我们的 PDMS 膜层揭起，但是由于小粒子填充在空隙之上，与底部的大球有一定高度差存在，在用 PDMS 膜层覆盖时，PDMS 膜层与小粒子的覆盖更紧密，包覆面积更大；相对比，大球与 PDMS 有少量的接触或者被完全架空。因此在揭起时，只有小球能被转移固定。

从电镜照片图 3 和图 2 的对比可见，小粒子的结构特征被很好的保存。尺寸比例为 0.73 时，6 个紧密相邻的微球成为一个结构单元；而尺寸比例为 0.36 时，十几个微球的圆环结构成为一个结构单元。大面积的扫描电镜照片有力地证明了接起技术很好的实用性，可控制小微球的完全揭起以及大微



**Fig.3 Non-close-packed colloidal crystal arrays obtained with size ratios of 0.73 (A, B) and 0.36 (C, D)**

(B) Low-magnification SEM image of (A); (D) low-magnification SEM image of (C).

球的全部保留.

### 3 结 论

结合软光刻和旋涂技术，我们可以在非紧密排列的胶体晶膜层上旋涂小粒径的二氧化硅微球，通过调控尺寸比例可以调控小粒子的排列方式得到二元的胶体晶体。进一步通过 lift-up 揭起转移的技术可以将上层小粒子固定到另一基底上，形成新颖的非紧密阵列结构。这为构造复杂新颖的非紧密结构提供了方法。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Sanders J. V. . Nature[J], 1978, **275**: 201
- [ 2 ] Velikov K. , Christova C. , Dullens R. , et al. . Science[J], 2002, **296**: 106
- [ 3 ] Kitaev V. , Ozin G. A. . Adv. Mater. [J], 2003, **15**: 75
- [ 4 ] Wang D. Y. , M€hwald H. . Adv. Mater. [J], 2004, **16**: 244
- [ 5 ] Yin Y. , Lu Y. , Gates B. , et al. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**: 8718
- [ 6 ] Velikov K. P. , Christova C. G. , Dullens R. P. A. , et al. . Science[J], 2002, **296**: 106
- [ 7 ] Cayre O. J. , Paunov V. N. . J. Mater. Chem. [J], 2004, **14**: 3300
- [ 8 ] Haginoya C. , Ishibashi M. , Koike K. . Appl. Phys. Lett. [J], 1997, **71**, 2934
- [ 9 ] Yan X. , Yao J. M. , Lu G. , et al. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 7688—7689

## The Fabrication of Binary and Two Dimensional Non-Close-Packed Colloidal Crystal Arrays

LI Xiao, ZHANG Jun-Hu, YANG Bai<sup>\*</sup>

(State Key Lab of Supramolecular Structure & Materials, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** We report a simple method for the fabrication of binary colloidal crystals and two dimensional non-close-packed (ncp) arrays of colloidal spheres. This method combine soft lithography technique and spin-coating technique, which together control the growing a smaller silica monolayer on top of a non-close-packed silica monolayer. By templating the bottom silica layer and the influence of capillary, the smaller silica spheres were confined within the interstices. The structures of binary colloidal crystal could be controlled by adjusting the size ratios. Moreover, by employing a lift-up and transfer procedure, non-close-packed hexagonal silica arrays were obtained.

**Keywords** Spin-coating; Template; Binary

# 自组装胶体晶体与纳微米有序结构的构筑

孙志强, 张俊虎, 杨 柏\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

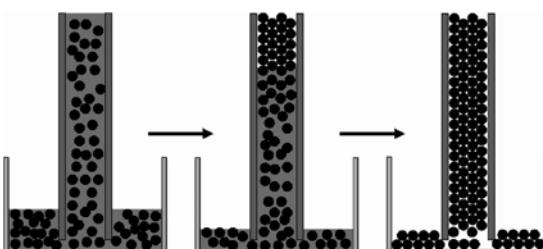
**摘要** 胶体晶体是一类非常重要的高级材料, 它们特有的光学衍射和光禁带性质, 使其在新一代光波导、光转化器、光子晶体、生物和化学传感器及高密度存储器等领域具有广泛的应用前景, 并因此在交叉学科中备受瞩目。经过科学家的不懈努力, 人们已经建立了很多行之有效的自组装胶体晶体的制备方法。利用这些方法我们可以获得高质量、高稳定性、大面积的胶体晶体。同时, 人们也开发了一系列胶体晶体的图案化方法, 制备出了具有点、线、面以及三维缺陷的复杂结构胶体晶体, 为胶体晶体的器件化应用作出了重要的尝试。基于胶体晶体的有序结构, 人们利用其模板效应翻制、衍生出了一系列纳微米有序结构。这些结构具有的特殊功能在光电器件、仿生模拟、传感器及反应催化等领域有着重要的应用前景。本文将介绍本研究小组近年来在自组装胶体晶体的制备、图案化及纳微米有序结构的构筑方面的研究进展。

**关键词** 自组装; 胶体晶体; 纳微米; 有序结构

直径为亚微米、尺寸单分散的无机或聚合物胶体微球在重力<sup>[1~3]</sup>、静电力<sup>[4~6]</sup>或毛细力<sup>[7~10]</sup>的作用下可以自组装形成二维或三维的有序排列, 这些有序排列的微球聚集体通常被称为胶体晶体或合成蛋白石。胶体晶体是一类非常有用的高级材料, 它们特有的光学衍射和光禁带性质<sup>[11,12]</sup>, 使其成为制造新一代光波导、光转化器、光子晶体、生物和化学传感器及高密度存储器等<sup>[13~19]</sup>光电器件的基础材料; 它们还是一些基本现象的理想研究模型, 可以用于结晶溶解、相转变等过程的机理研究<sup>[20~22]</sup>; 此外, 它们还可以作为蒸镀和活性离子刻蚀等技术的掩板, 用于制备纳微米有序结构的阵列<sup>[23~26]</sup>。正因为胶体晶体具有如此广泛的应用前景, 才使其制备与应用的研究在交叉学科中一直备受瞩目。本文将介绍本研究小组近年来在自组装胶体晶体的制备、图案化及纳微米有序结构的构筑方面的研究进展。

## 1 双基片垂直沉积法制备高质量稳定的胶体晶体

近年来, 人们建立了许多有效的胶体晶体制备方法, 包括垂直沉积法<sup>[27]</sup>, 毛细管微模塑法(MIMIC)<sup>[28]</sup>和静电自组装法<sup>[29]</sup>等。尽管这些方法可以制备不同质量和结构的胶体晶体, 高稳定性的胶体晶体的有效构造方法一直是胶体晶体的应用和研究领域的重要课题。结合垂直沉积和MIMIC方法, 我们研究小组发展了一种新的双基片垂直沉积法, 在两个基片中间制备了稳定的、高质量的胶体晶体<sup>[30,31]</sup>。Scheme 1给出了双基片垂直沉积方法制备胶体晶体的示意图。首先把两个基片相互靠近并垂直插入胶体微球的分散乳液中。由于相互靠近的两个基片之间存在空隙, 当基片的底部接触到微球乳液时, 毛细力会将乳液吸入双基片之间。在一定条件下, 控制乳液中的分散介质挥发, 当乳液中的介质挥发完毕后, 微球自组装过程同时完成, 即可得到高质量的胶体晶体。众所周知, 通常情况下胶体晶体的机械稳定性较差, 水或其它分散介质的进入及外界压力的影响很容易破坏其有序结构。双基片垂直沉积法制备的胶体晶体因有两个基片的限制和



Scheme 1 Schematic illustration of the procedure of two-substrate-vertical deposition

国家自然科学基金(批准号: 90401020, 20534040)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: yangoffice@jlu.edu.cn

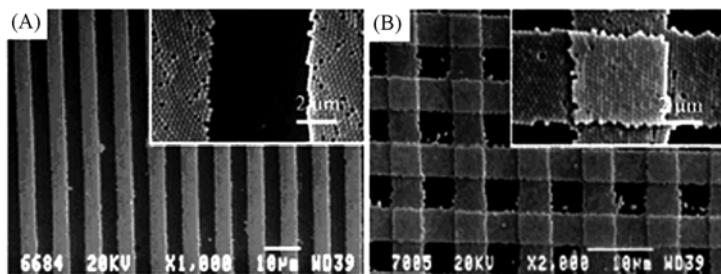
保护作用而具有很高的环境稳定性.

## 2 胶体晶体的图案化

胶体晶体的实际应用在很大程度上有赖于在其内部构造各种有序微结构. 目前, 许多研究小组都致力于胶体晶体图案化方法的研究. 这里, 我们简要介绍本研究组发展的两种胶体晶体图案化方法.

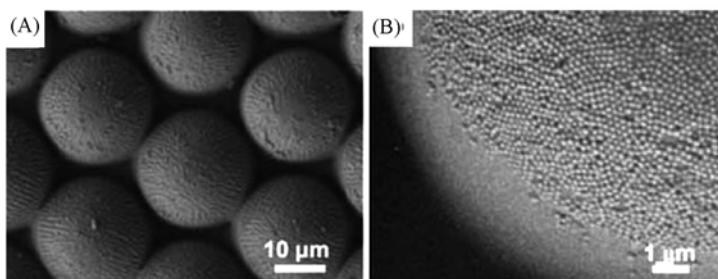
### 2.1 揭起软光刻法

利用揭起软光刻技术(lift-up soft lithography), 我们小组建立了一种对胶体晶体进行图案化的新方法(图1)<sup>[32]</sup>. 我们将图案化的PDMS模板与沉积得到的胶体晶体紧密接触, 高温加热一段时间后揭起, 就可以有选择地将单层胶体微球从胶体晶体膜层转移到PDMS凸起表面, 而在基底上留下具有图案化微结构的胶体晶体[图1(A)]. 通过多次重复揭起, 我们还可以获得具有复杂图案化结构的胶体晶体[图1(B)].



**Fig.1 SEM images of 2D(A) and 3D(B) patterned colloidal crystals fabricated by lift-up process**

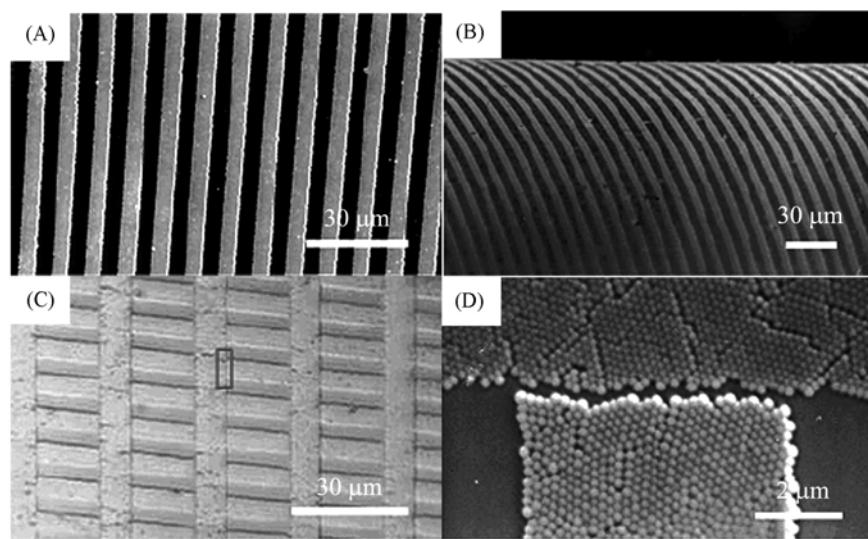
除了平突结构的PDMS模板以外, 也可以使用具有微米尺寸半球突起阵列的模板. 图2为利用该方法制备的仿蚊子复眼结构的SEM照片<sup>[33]</sup>. 这种人工复眼结构由六方排列、直径22 μm的PDMS半球突起构成, 突起表面覆盖有100 nm的胶体微球单层膜以模仿蚊子复眼表面的乳突结构. 由于微纳复合结构提高了表面的疏水性, 我们制得的人工复眼结构具有与蚊子复眼相近的防雾性能<sup>[34]</sup>, 是仿生功能研究的理想模型.



**Fig.2 SEM images of hcp PDMS micro-hemispheres (A) and silica nanospheres mimicking the microstructures of mosquito compound eyes (B)**

### 2.2 微接触印刷法

近来, 我们又建立了一种可以直接应用于胶体晶体图案化的微接触印刷技术(microcontact printing)(图3)<sup>[35]</sup>. 利用揭起软光刻技术, 可以将二维胶体晶体转移到PDMS模板表面, 为直接印刷胶体晶体提供了条件. 我们以覆盖在PDMS模板表面的单层胶体微球为“墨水”, 将图案化的二维胶体晶体印刷到涂有特定聚合物膜层的目标基底表面. 该方法不仅可以在平面和曲面上印刷图案化的胶体晶体[(图3(A),(B)], 而且可以用来构造具有异质结构的胶体晶体[图3(C),(D)], 即通过两次微接触印刷过程, 将两种图案化的胶体晶体转移到同一基底表面. 我们这种方法为微接触印刷技术提供了一种新的“墨水”, 同时也把该技术的应用范围拓展到基于胶体晶体的器件制作领域.

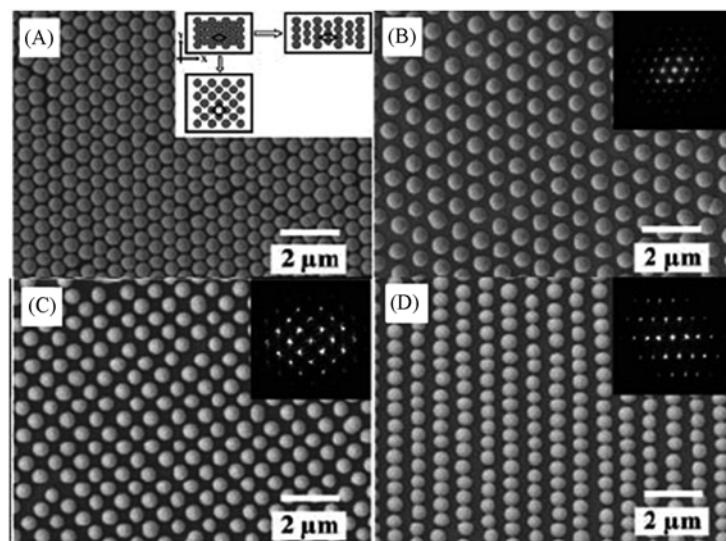


**Fig.3** SEM images of the patterned 2D colloidal crystal on planar(A) and nonplanar(B) substrates and optical photograph of the patterned heterogeneous colloidal crystal using a two-step  $\mu$ CP procedure(C, D)  
(D) High magnification SEM image of a crossover of two crystal film lines in (C).

### 3 两种具有特殊结构的胶体晶体的制备

#### 3.1 非紧密堆积的胶体晶体

胶体微球的非紧密排列结构在光学、光子学、传感技术和表面图案化等很多领域都有潜在的应用<sup>[36]</sup>，因而引起人们的广泛关注。近来，我们利用PDMS的溶胀和机械形变性质，通过溶剂溶胀和机械拉伸的办法获得了非紧密堆积的、晶格结构可调的二维胶体晶体，并利用微接触印刷技术实现了此类结构的转移和固定(图4)<sup>[37]</sup>。PDMS是一种各向同性的均质聚合物，它能够被均匀的溶胀和拉伸。将粘有胶体微球的PDMS模板放进甲苯溶液中，随着PDMS的溶胀，其表面的二维胶体晶就会由六方紧密堆积结构[图4(A)]变成六方非紧密堆积结构[图4(B)]。在实验中，可以通过控制溶液中甲苯的含量来控制模板的溶胀程度，进而控制六方非紧密堆积结构的球间距。此外，采用简单的拉伸方法，



**Fig.4** SEM images of the close-packed array of silica microspheres (A), hexagonal ncp arrays fabricated by swelling (B) and ncp microsphere arrays with new lattice symmetries resulted from stretching (C, D)  
Inset in (A) illustrates two typical crystal lattices of ncp microsphere arrays obtained by stretching. Insets in figures B, C and D display the Fourier transforms of the corresponding images.

我们还可以获得非六方结构的胶体球排列[图4(C), (D)].

### 3.2 非球形对称的胶体晶体的制备

由于球形胶体微粒作为构筑基元制备的胶体晶体及其反向结构存在缺陷，很难实现完全光禁带的性质<sup>[38,39]</sup>，制备非球形对称的胶体晶体已经成为当前胶体晶体研究的新热点。由于双基片垂直沉积法制备的胶体晶体具有很高的机械稳定性，我们可以直接对其进行加工，得到非球形对称的胶体晶体(图5)<sup>[40]</sup>。在略低于胶体微球玻璃化转变温度( $T_g$ )的温度条件下，快速地热压胶体晶片，迫使胶体微球发生形变。根据胶体晶体的fcc晶格结构，我们预测热压过后的胶体晶体将由类斜方十二面体构成。由图5可以看到，胶体晶体内部的微球发生了明显的形变，而且其变化趋势与我们预想的一致。由于热压过程中胶体微球之间没有明显的粘连，所得的非球形对称的胶体晶体保持了良好的光禁带性质。

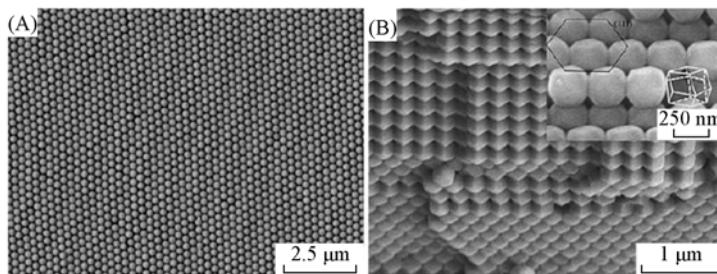


Fig. 5 SEM images of spherical(A) and nonspherical(B) colloidal crystals

## 4 胶体晶体模板法制备纳微米有序微结构

近年来，二维胶体晶体作为二维有序结构的制备模板，越来越多地被人们应用于各种表面的图案化。利用胶体晶体微接触印刷和化学还原的方法<sup>[41]</sup>，我们首先制备了二维有序排列的、银纳米粒子非对称包覆的 $\text{SiO}_2$ 胶体微球，然后采用化学刻蚀的办法得到了银纳米粒子点缀的二维有序聚合物空穴膜层<sup>[42]</sup>。我们首先利用揭起软光刻技术将单层 $\text{SiO}_2$ 微球转移到PDMS模板表面。通过化学还原的方法，将银纳米粒子沉积在这些微球上，便制得了纳米粒子非对称包覆的微球阵列[图6(A)]。然后将其与表面涂有聚乙烯醇的基底紧密接触，并在一定的压力下加热一段时间，小心揭去PDMS模板之后，银纳米粒子非对称包覆的有序 $\text{SiO}_2$ 微球被转移到涂有聚乙烯醇的基底上。最后利用HF刻蚀掉 $\text{SiO}_2$ 微球，就得到了银纳米粒子点缀的聚合物空穴膜层[图6(B)]。

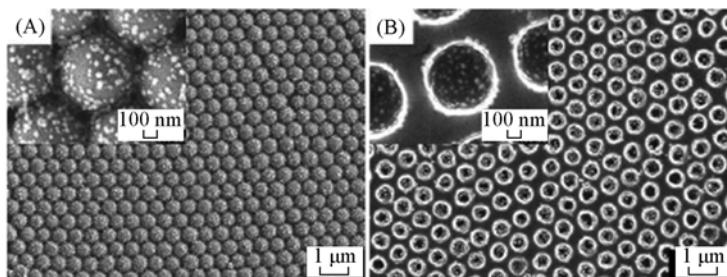
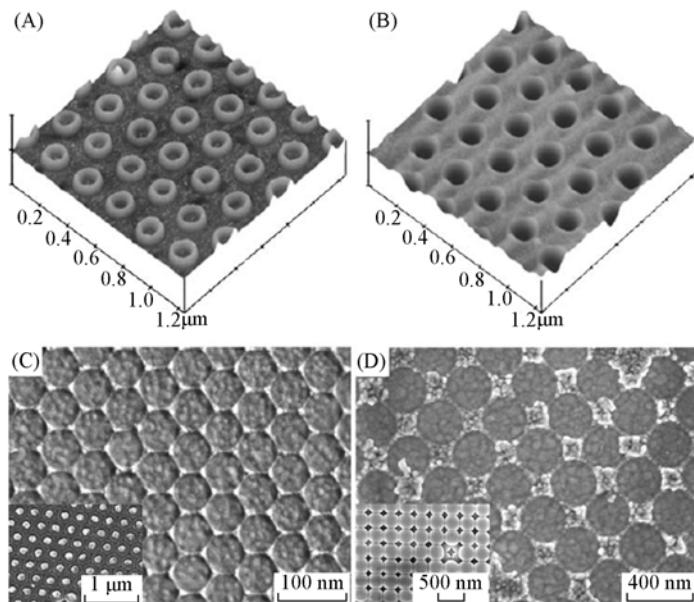


Fig. 6 Ag nanoparticles unsymmetrically coated silica microspheres on PDMS stamp(A) and SEM image of the ordered Ag nanoparticles doped PVA voids(B)

通常情况下，人们习惯用三维模板构筑三维结构，用二维模板构筑二维结构。我们提出了一种新的思路——利用三维模板构筑二维的有序阵列，并把这种利用三维胶体晶体为模板构筑二维图案化结构的方法统称为胶体晶体辅助印刷法(colloidal crystal-assisted lithography, CCAL)<sup>[43]</sup>。以双基片垂直沉积方法制备的受限三维胶体晶体为模板，将一定浓度的聚合物或无机物前驱体溶液毛细吸入到胶体晶体内部，待溶剂挥发完全后，除去胶体晶体模板；由于胶体微球的占位和溶液的去湿作用，溶质物质会在基底上有选择地沉积，即可得到二维有序的图案化结构(图7)<sup>[40,44]</sup>；另一方面，以 $\text{SiO}_2$ 一类的无

机硬质胶体晶体为压印模板压印聚合物膜层，同样可以制备多种形貌的图案化微结构<sup>[45]</sup>。由于三维胶体晶体比二维胶体晶体更加容易获得，不需要严格的控制实验条件或繁琐的实验步骤，利用胶体晶体辅助印刷方法进行表面图案化更加具有可操作性和实际应用价值。



**Fig. 7 3D AFM image of PVA nanoring(A) and nano hole(B) patterns fabricated by CCAL, hexagonal(C) and cubic(D) Ag nano-networks by CCAL using nonspherical colloidal crystals as templates**

本文综述了我们研究小组在自组装胶体晶体的制备、图案化以及纳微米有序结构的构筑方面的研究进展。尽管胶体晶体的研究发展十分迅速，胶体晶体的制备领域仍然存在挑战。特别是随着胶体微球制备技术的不断进步，一些具有特殊结构、性质与功能的胶体微球不断涌现，必然对组装方法提出新的要求。同时，构造具有特殊结构的胶体晶体的工作才刚刚起步，需要我们更大限度地发挥想像力和创造力，开发出更加丰富多彩的胶体晶体结构，以满足未来胶体晶体器件制备的需要。

## 参 考 文 献

- [1] Mayoral R., Requena J., Moya J. S., et al.. Adv. Mater. [J], 1997, **9**: 257
- [2] Donselaar L. N., Philipse A. P., Suurmond J.. Langmuir[J], 1997, **13**: 6018
- [3] Miguez H., Meseguer F., López C., et al.. Langmuir[J], 1997, **13**: 6009
- [4] Ise N.. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J], 1986, **25**: 323
- [5] Sunkara H. B., Jethmalani J. M., Ford W. T.. Chem. Mater. [J], 1994, **6**: 362
- [6] Larsen A. E., Grier D. G.. Nature[J], 1997, **385**: 230
- [7] Denkov N. D., Velev O. D., Kralchevsky P. A., et al.. Langmuir[J], 1992, **8**: 3183
- [8] Dushkin C. D., Nagayama K., Miwa T., et al.. Langmuir[J], 1993, **9**: 3695
- [9] Dimitrov A. S., Nagayama K.. Langmuir[J], 1996, **12**: 1303
- [10] Rakers S., Chi L. F., Fuchs H.. Langmuir[J], 1997, **13**: 7121
- [11] Yablonovitch E.. Phys. Rev. Lett. [J], 1987, **58**: 2059
- [12] John S.. Phys. Rev. Lett. [J], 1987, **58**: 2486
- [13] Park S. H., Xia Y.. Langmuir[J], 1999, **15**: 266
- [14] Chang S. Y., Liu L., Asher S. A.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1994, **116**: 6739
- [15] Holtz J. H., Asher S. A.. Nature[J], 1997, **389**: 829
- [16] Holtz J. H., Holtz J. S. W., Munro C. H., et al.. Anal. Chem. [J], 1998, **70**: 780
- [17] Velev O. D., Kaler E. W.. Langmuir[J], 1999, **15**: 3693
- [18] van Blaaderen A., Ruel R., Wiltzius P.. Nature[J], 1997, **385**: 321
- [19] Sun S., Murray B., Weller D., et al.. Science[J], 2000, **287**: 1989

- [20] Gasser U. , Reeks E. , Schofield A. , *et al.* . Science[J] , 2001, **292**: 258
- [21] Pusey P. N. , Megen W. . Nature[J] , 1986, **320**: 340
- [22] Skjeltorp A. T. , Meakin P. . Nature[J] , 1988 , **335**: 424
- [23] Hulteen J. C. , Treichel D. A. , Smith M. T.. *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 1999, **103**: 3854
- [24] Hulteen J. C. , Van Duyne R. P.. J. Vac. Sci. Technol. A[J] , 1995, **13**: 1553
- [25] Deckman H. W. , Dunsmuir J. H.. Appl. Phys. Lett. [J] , 1982, **41**: 377
- [26] Fischer U. C. , Zingsheim H. P.. J. Vac. Sci. Technol. [J] , 1981, **19**: 881
- [27] Jiang P. , Bertone J. F. , Hwang K. S. , *et al.* . Chem. Mater. [J] , 1999, **11**: 2132
- [28] Kim E. , Xia Y. N. , Whitesides G. M.. Adv. Mater. [J] , 1996, **8**: 245
- [29] Koltover I. , Salditt T. , Rädler J. O. , *et al.* . Science[J] , 1998 , **281**: 78
- [30] Chen X. , Chen Z. M. , Fu N. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2003, **15**: 1413
- [31] CHEN Xin(陈鑫), SUN Zhi-Qiang(孙志强), CHEN Zhi-Min(陈志民), *et al.* . 科学通报[J] , 2005, **50**: 321
- [32] Yao J. M. , Yan X. , Lu G. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2004, **16**: 81
- [33] Gao X. , Yan X. , Yao X. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2007, **19**: 2213
- [34] Xia Y. , Gates B. , Yin Y. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2000, **12**: 693
- [35] Yan X. , Yao J. M. , Lu G. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2004, **126**: 10510
- [36] Hayward R. C. , Saville D. A. , Aksay I. A.. Nature[J] , 2000, **404**: 56
- [37] Yan X. , Yao J. M. , Lu G. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2005, **127**: 7688
- [38] Leung K. M. , Liu Y. F.. Phys. Rev. Lett. [J] , 1990, **65**: 2646
- [39] Sozuer H. S. , Haus J. W. , Inguva R.. Phys. Rev. B[J] , 1992, **45**: 13962
- [40] Sun Z. Q. , Chen X. , Zhang J. H. , *et al.* . Langmuir[J] , 2005, **21**: 8987
- [41] Chen Z. M. , Chen X. , Zheng L. L. , *et al.* . J. Colloid Interface Sci. [J] , 2005, **285**: 146
- [42] Chen Z. M. , Gang T. , Yan X. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2006, **18**: 924
- [43] Sun Z. Q. , Li Y. , Wang Y. , *et al.* . Langmuir[J] , 2007, **23**: 10725
- [44] Chen X. , Chen Z. M. , Fu N. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2003, **15**: 1413
- [45] Chen X. , Sun Z. Q. , Zheng L. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2004, **16**: 1632

## Self-assembly Colloidal Crystals and Fabrication of Nano-/microscale Ordered Structures

SUN Zhi-Qiang, ZHANG Jun-Hu, YANG Bai<sup>\*</sup>

(State Key Lab of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** As a class of advanced materials, colloidal crystals are important due to their optical diffraction and band gap properties. They are widely studied for their potential applications in fields of wave guides, photo switchers, photonic crystals, bio- and chemical sensors, as well as high density storage, etc. Based on the untiring work of scientists, many effective approaches have been set up for self-assembling colloidal crystals. Using these methods we can prepare large area colloidal crystals of high quality and stability. Meanwhile, a set of approaches for patterning colloidal crystals have also been put up to prepare special colloidal crystals with spot, line and facet defects, which are very important for application of colloidal crystals. By using colloidal crystal as templates, many patterned surfaces with nano-/microscale ordered structures have also been prepared. These patterns are potentially important in photo-electro-devices, biomimic, sensors and catalysis. Herein, we will introduce some recent progress of our group in preparing colloidal crystals and fabricating nano/microscale patterns surfaces.

**Keywords** Self-assembly; Colloidal crystal; Nano-/microscale; Ordered structure

# 利用层状光聚合组装方法构筑 三维非紧密胶体晶体

任志宇, 张学民, 张俊虎, 杨 柏\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 我们发展了一种制备三维非紧密胶体晶体的技术, 即“层状光聚合组装”技术。整个过程通过两步实现: (1) 利用以前发展的“揭起”软光刻技术结合微接触印刷技术在基底上制备二维非紧密的胶体晶体, 然后将其转移到光固化树脂膜层内, 得到了后续的组装基元; (2) 通过层状光聚合方法组装包覆有二氧化硅微球的光固化树脂膜层, 从而得到三维非紧密胶体晶体。第一个步骤确保了同一层面上胶体微球的非紧密排列; 第二个步骤用于调控二维胶体晶体的层间距, 主要依赖于光固化树脂单体的粘度以及组装过程中施加在样品表面的压力。通过两步的实验, 从真正意义上控制了三维胶体晶体的微球间距以及组装过程中胶体晶体的层数, 使后续研究胶体晶体周期结构对光学性质以及其他性质的影响成为可能。这种方法具备良好的可控性、可操作性, 有利于在三维胶体晶体中引入不同粒径的胶体微球或者具有功能性的微粒, 使得三维胶体晶体的结构更加多样化。

**关键词** 层状光聚合组装; 非紧密; 胶体晶体; 三维

近年来, 具有规整周期结构的三维胶体晶体在化学和生物传感器件、光学器件、微电子器件等方面得到了广泛的应用<sup>[1~4]</sup>。胶体微球组装的方法很多, 而且经过条件筛选均得到了高质量的三维胶体晶体。然而胶体微球的自组装是一个自发的过程, 各个组分尽可能的按着最小位阻或者能量最低原则, 得到机械稳定的紧密结构, 在整个组装的过程中, 除了体系组分形貌、性质、尺寸外, 人们对于最终得到的胶体晶体的层数、复杂性没有控制的能力和办法。此外, 非紧密的、内部带有缺陷或者图案的三维胶体结构所展现出的非凡光学性质<sup>[5,6]</sup>, 也成为研究的热点。综上所述, 真正意义上的控制三维胶体晶体的间距和缺陷对胶体晶体的光学性质研究及应用十分必要。

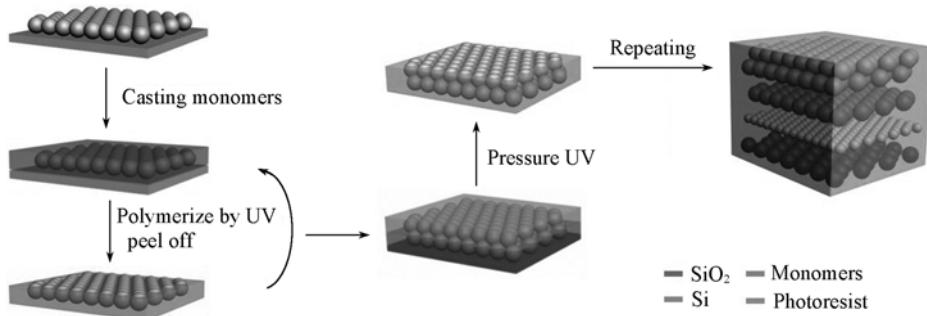
我们先利用“揭起”软刻技术<sup>[7]</sup>, 得到二维非紧密的微球阵列。旋涂上固化树脂单体, 经紫外光固化后揭起, 二氧化硅微球的阵列转移到树脂膜层内。将带有胶体微球的树脂膜层压到另一层旋涂有光固化树脂单体的二维非紧密胶体微球上。此时, 在一定压力下紫外光辐照固化, 使得上层树脂膜层与底部树脂单体成为一体, 重复这样的过程得到含有固定层数胶体微球的三维胶体晶体(如图 1 所示)。通过控制光固化树脂单体的粘度以及固化过程中施加的压力, 控制胶体晶体的层间距。

图 2 展示了具有不同层间距的三维胶体晶体的剖面电镜照片。实验中我们通过调节丙酮与光固化树脂单体的体积比来调节体系的粘度。从图 2(A)和(B)中可以看到, 随着丙酮溶剂加入量的增加, 胶体微球层间距也是逐渐地减小。从胶体晶体层间距与树脂单体粘度的关系曲线[图 2(C)]中可知, 当单纯的树脂单体组装非紧密二维胶体晶体时, 微球的层间距约为 $(5.952 \pm 0.598) \mu\text{m}$ ; 当树脂单体与丙酮溶剂体积比为 1.0:2.0 时, 微球的层间距减小到 $(1.335 \pm 0.198) \mu\text{m}$ 。说明加入丙酮溶剂后, 树脂单体粘度减小和丙酮溶液的挥发促使树脂单体膜层的厚度大幅度降低。虽然加入丙酮使得胶体微球层间距减小了, 但是两层微球间距仍然大于 1  $\mu\text{m}$ 。

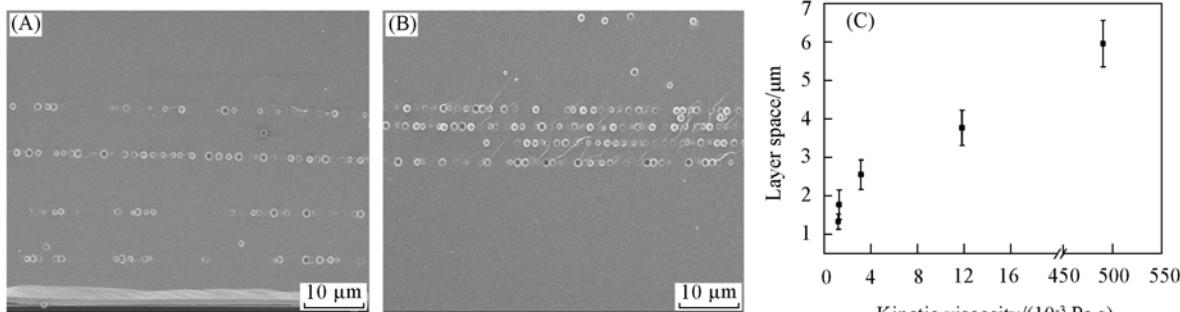
实验中我们不仅运用树脂的粘度来调节三维胶体晶体的层间距, 还可以通过微加工过程中施加的压力来调节层间距。这里以树脂单体与丙酮体积比为 1:1.5 的溶液为例, 系统地研究压力与微球层间

国家自然科学基金(批准号: 20534040)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: yangoffice@jlu.edu.cn



**Fig. 1 Schematic illustration of the procedure used to fabricate three-dimensional(3D) non-close-packed( ncp) colloidal crystals with tunable sphere interstice via LBTP technology**

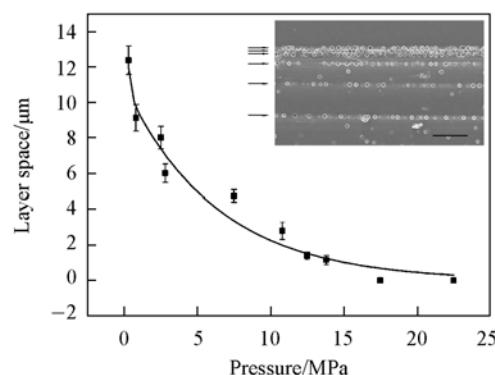


**Fig. 2 SEM cross-sectional images of the four-layer silica spheres incorporated in the photoresist bulk**

(A) Original monomer; (B) the monomer/acetone ratio of 1:2; (C) Dependence of the layer spacing on the kinetic viscosity of the photoresist monomers.

距关系。图3为用上述溶液在不同压力下通过层状光聚合组装得到的三维非紧密胶体晶体的剖面扫描电镜图。从下到上，在层状光聚合组装2D胶体微球时施加的压力依次为2.5 MPa、7.5 MPa、12.5 MPa、17.5 MPa和22.5 MPa。胶体微球的层间距在压力作用下依次减小，当施加压力为17.5 MPa时，两层微球紧密的接连在一起。

我们知道胶体晶体在光学上有很独特的性质，尤其是近年来，人们报道了胶体晶体的有序周期存在光子禁带的性质，但是胶体微球的周期对光的调制的作用仍没有明确的报道，其中最主要的原因在于人们不能随心所欲的控制胶体微球周期。而上述结果真正地实现了二维胶体晶体从紧密到非紧密的组装，使后续研究胶体晶体周期结构对光学性质以及其他性质的影响成为可能。这种层状光聚合组装技术，具备良好的可控性、可操作性，有利于在三维胶体晶体中引入功能性的材料，例如，不同尺寸粒径的功能胶体微球、金属粒子、半导体微球等等，而且也可以在二维胶体晶体的构筑过程中引入图案，使得三维胶体晶体的结构更加多样化。



**Fig. 3 Dependence of the layer spacing on the pressure, when the monomer/acetone ratio is 1:1.5**

The inset shows cross-sectional SEM image of 3D ncp colloidal crystal with different layer space. From bottom to up, the pressure put onto the photoresist film during polymerizing is 2.5 MPa, 7.5 MPa, 12.5 MPa, 17.5 MPa and 22.5 MPa, respectively, and each layer is indicated by arrow. Scale bars = 10  $\mu\text{m}$ .

## 参 考 文 献

[ 1 ] Hagleitner C. , Hierlemann A. , Lange D. , et al. . Nature[J] , 2001 , 414 : 293

- [ 2 ] Cui Y. , Wei Q. Q. , Park H. K. , *et al.* . Science[J] , 2001 , **293**: 1289
- [ 3 ] Yablonovitch E. . Nature[J] , 1999 , **401**: 539
- [ 4 ] Shi H. Q. , Tsai W. B. , Garrison M. D. , *et al.* . Nature[J] , 1999 , **398**: 593
- [ 5 ] Meade R. D. , Brommer K. D. , Rappe A. M. , *et al.* . Phys. Rev. B[J] , 1991 , **44**: 13772
- [ 6 ] Yablonovitch E. , Gmitter T. J. , Meade R. D. , Rappe A. M. , *et al.* . Phys. Rev. Lett.[J] , 1991 , **67**: 3380
- [ 7 ] Yan X. , Yao J. M. , Lu G. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc.[J] , 2005 , **127**: 7688

## Assembly of Non-close-packed 3D Colloidal Crystal from 2D Ones *via* *in Situ* Layer-by-Layer Photopolymerization

REN Zhi-Yu, ZHANG Xue-Min, ZHANG Jun-Hu, YANG Bai \*

(State Key Lab of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** We demonstrated a facile and efficient way to fabricate three-imensional (3D) non-close-packed (ncp) colloidal crystals via two steps. First, 2D ncp silica sphere arrays, which fabricated via coupling lift-up soft lithography and modified microcontact imprint( $\mu$ CP) , are incorporated into photoresist bulk by polymerization. The 2D ncp colloidal sphere arrays incorporated into photoresist could use as assembly units in subsequent experiments, furthermore the sphere interstice could modulate. Second , the 2D ncp colloidal crystals assemble via *in situ* layer-by-layer photopolymerization technology( LBLP) . The space between two layer colloidal crystals could be adjusted by changing the viscosity of photoresist monomer and the adding machine pressure in LBLP process. This strategy not only bodes well the fabrication of 3D bulk material via 2D microstructure , but also is favored by the integration of various spheres( or particles) with different patterns and functions into a case due to the layer-by-layer assembly , which could facilitate the exploration in fabrication of 3D structures and optical applications.

**Keywords** Layer-by-layer photopolymerization assembly; Non-close-packed( ncp) ; Colloidal crystal; Three-imensional(3D)

# PbS 纳米微粒/层状聚合物复合材料的制备与表征

崔 放, 张俊虎, 杨 柏\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

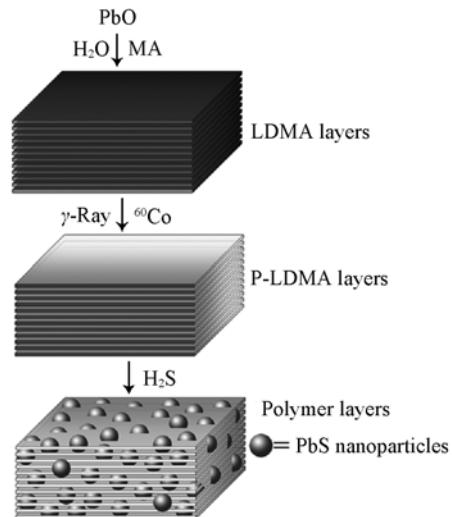
**摘要** 层状化合物由于其独特的性质及在催化、吸附、离子储存和交换等方面的潜在应用价值而备受瞩目。但到目前为止, 关于层状材料的研究多集中于无机材料和一些金属有机配合物材料, 对于聚合物层状材料方面的报道却非常少。本文中, 我们首先在水溶液中制备了含有双键的金属有机配合物[甲基丙烯酸铅(LDMA)]层状材料, 然后通过结合 $\gamma$ 射线辐照聚合和气/固反应的方法, 将其转变为PbS纳米微粒/层状聚合物复合材料。PbS纳米微粒在聚合物片层材料中分散均匀, 使得复合材料具有较好的近红外发射性质, 可以作为发光元件而在通讯等领域具有潜在的应用前景。

**关键词** PbS; 辐照聚合; 层状结构; 近红外

层状化合物由于其独特的性质及在催化、吸附、离子储存和交换等方面的潜在应用价值而倍受瞩目<sup>[1~3]</sup>。到目前为止, 许多无机层状材料, 比如硅酸盐、磷酸盐、双氢氧化物(LDHs)等已被广泛研究, 并在工业领域发挥着极其重要的作用。近年来, 层状金属有机配合物作为一种拓扑结构最为丰富的新型固体功能材料受到了人们越来越多的重视<sup>[4,5]</sup>。设计合成具有新结构组成的金属有机配合物层状结构, 以及进一步探索此类材料的应用是该领域研究的重点。此外, 虽然聚合物材料的性质在很多方面优于无机材料, 但是聚合物层状材料的制备却一直没有行之有效的方法。本文中, 我们在水溶液中制备了含有双键的金属有机配合物[甲基丙烯酸铅(LDMA)]层状材料, 并结合 $\gamma$ 射线辐照聚合和气/固反应, 将其进一步转变为具有近红外发射性质的PbS纳米微粒/层状聚合物复合材料。

制备路线如图1所示。将氧化铅粉末与甲基丙烯酸(MA)在水溶剂中反应, 制得LDMA片层结构。然后, 将LDMA洗净烘干, 进行 $\gamma$ 射线辐照聚合16 h( $8.31 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ ), 得到聚甲基丙烯酸铅(P-LDMA)片层材料。最后, 向P-LDMA片层材料中通入H<sub>2</sub>S气体, 使材料中的Pb<sup>2+</sup>原位转变为PbS纳米微粒, 获得PbS纳米微粒/层状聚合物复合材料。

LDMA的层状结构可以由XRD测试(图2谱线a)清楚的表征, 具体表现为图谱中出现连续的周期性强峰, 进一步通过布拉格方程( $2dsin\theta = n\lambda$ )可以计算出片层的周期d值为1.23 nm。 $\gamma$ 射线辐照之后, 材料的层状结构得以很好的保持, 这一点可由XRD图谱证实(图2谱线b)。辐照前后, 样品的固体核磁和红外光谱中体现的几个变化证明了由LDMA

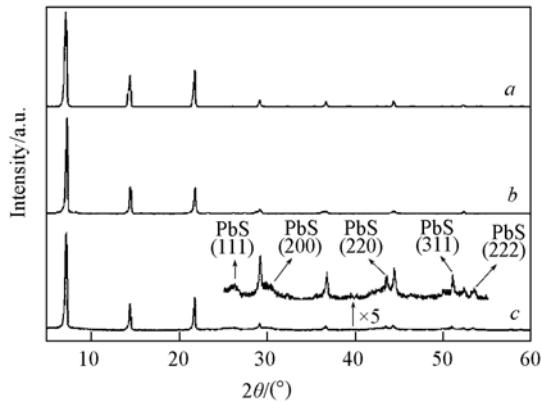


**Fig. 1** Synthetic pathway for the preparation of PbS nanoparticles/layered polymer composite materials

国家自然科学基金(批准号: 20504011、20534040 和 20674026)和国家重点基础研究计划(批准号: 2007CB936402)资助。

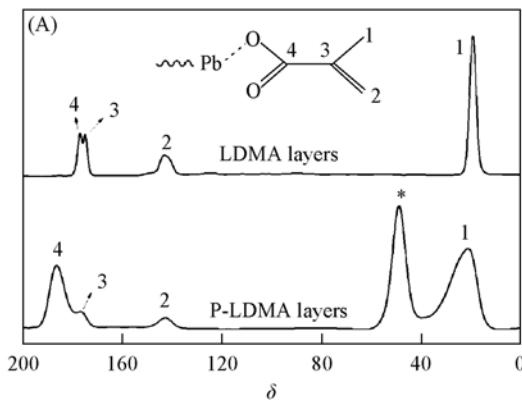
\* 通讯联系人。E-mail: yangoffice@jlu.edu.cn

到 P-LDMA 的成功转变。固体核磁(图3)中代表  $sp^2$  杂化碳原子共振峰  $\delta$  175 和 143 在辐照后明显变小，并在  $\delta$  49 处出现代表  $sp^3$  杂化碳原子的共振峰；此外，C=O 的共振峰在辐照之后向高场移动也证明了聚合反应的发生。由红外光谱(图4)进行定量计算，可知聚合度为 78%，表明有 56% 的 LDMA 分子的两个双键都参与了聚合，形成交联结构，大大提高了聚合物片层的热稳定性及化学稳定性。

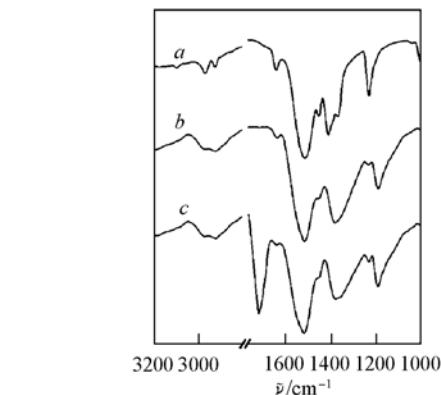


**Fig. 2 XRD patterns of LDMA layers(a), P-LDMA layers(b) and PbS nanoparticles/layered polymer composite materials(c)**

In order to see clearly, the diffractions between  $25^\circ$  to  $55^\circ$  in Figure 2(c) are 5 times enlarged.

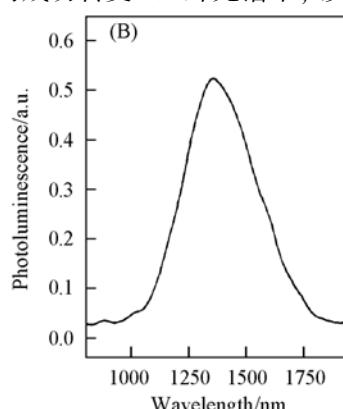
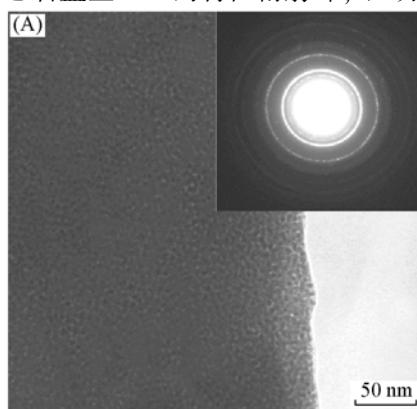


**Fig. 3  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of LDMA layers and P-LDMA layers**



**Fig. 4 FTIR spectra of LDMA layers (a), P-LDMA layers (b) and PbS nanoparticles/layered polymer composite materials(c)**

硫化后样品的 XRD 图谱(图2 谱线 c)中，除了代表层状结构依然保持的周期性强峰存在以外，还出现了立方面心岩盐型 PbS 的特征衍射峰，证明  $\text{Pb}^{2+}$  向 PbS 的成功转变。红外光谱中，质子化羧基峰



**Fig. 5 TEM image (A) and PL spectrum (B) of PbS nanoparticles/layered polymer composite materials**

Inset of (A): SAED pattern recorded from the PbS nanoparticles.

的出现也再次证明了这一点。从透射电镜照片[图5(A)]中可以看出,PbS 纳米微粒尺寸为6 nm左右,在材料中分散均匀,没有聚集。微粒良好的均匀性赋予了材料近红外发射的性质,其发射主峰位于1355 nm[图5(B)],刚好位于通讯窗口附近,使得我们制备的复合材料可以作为发光元件而在光电通讯等领域具有潜在的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] Su W., Hong M., Weng J., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2000, **39**: 2911
- [2] Clearfiels A. *Chem. Rev.* [J], 1988, **88**: 125
- [3] Kumar C. V., Chaudhari A. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2000, **122**: 830
- [4] Bonhomme F., Alam T. M., Celestian A. J., et al. *Inorg. Chem.* [J], 2005, **44**: 7394
- [5] Pan L., Huang X., Li J., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2000, **39**: 527

## Preparation and Characterization of PbS Nanoparticles/Layered Polymer Composite Materials

CUI Fang, ZHANG Jun-Hu, YANG Bai \*

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** Increasing attention has been paid to layered materials because their unique properties and wide applications in catalyst, adsorption, ion exchange and storage, etc. However, most layered materials reported to date are based on inorganic materials. Fewer studies have been performed on polymer layers. In this paper, we report on the preparation of double bond containing metal-organic coordination [ lead methacrylate (LDMA) ] layered materials, and that these LDMA layers are successfully converted into PbS nanoparticles/layered polymer composite materials through the combined use of  $\gamma$ -ray irradiation and gas/solid reaction. As PbS nanopaticels disperse uniformly in the layered materials, the obtained composite materials exhibit near infrared luminescent property. These results point to the possibility of using this composite system for creating light-emitting structures for optical elements at communications wavelength.

**Keywords** PbS; Irradiated polymerization; Layered structure; Infrared

# 功能性聚合物微球的设计合成

孙志强, 张 恺, 杨 柏\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 聚合物胶体微球是指直径在纳米级到微米级, 形状为球形或其它几何体的聚合物材料或聚合物复合材料。作为一种新型的功能材料, 聚合物微球具有表面效应、尺寸效应、生物相容性、功能基团等特性, 在生物技术、医药卫生、情报信息、分析计量及色谱分离等领域都有着重要的应用。例如, 聚合物微球可以作为微存储器, 存储和保护特定物质并实现其可控释放; 作为构筑基元, 聚合物微球还被广泛用做许多材料的填料; 基于其良好的自组装性能, 单分散聚合物微球可以构筑胶体晶体, 在光禁带材料、光通讯、光电子器件等方面显示出诱人的应用前景。经过科学工作者的不懈努力, 功能性聚合物胶体微球的研究已经取得了突破性的进展。本文结合我们小组在功能性聚合物微球制备方面的一些工作, 介绍了国内外在尺寸从 10 nm 到 1  $\mu\text{m}$  的聚合物胶体微球设计合成方面的研究进展。

**关键词** 功能性; 聚合物; 微球

聚合物胶体微球是指直径在纳米级到微米级, 形状为球形或其它几何体的聚合物材料或聚合物复合材料。作为一种新型的功能材料, 聚合物微球具有表面效应、尺寸效应、生物相容性、功能基团等特性, 在生物技术、医药卫生、情报信息、分析计量及色谱分离等领域都有着重要的应用<sup>[1,2]</sup>。近年来, 具有不同表面基团、内部结构, 以及复合了功能性纳米粒子的聚合物胶体微球的制备技术取得了长足的进步<sup>[3~7]</sup>。本文主要结合本研究小组在功能性聚合物微球制备方面的一些工作, 介绍国内外在尺寸从 10 nm 到 1  $\mu\text{m}$  的聚合物胶体微球设计合成方面的研究进展。

## 1 表面富集功能基团的聚合物胶体微球

在聚合物微球表面引入不同的功能基团, 不仅可以改善聚合物微球的稳定性和生物相容性, 而且可以赋予它们特殊的性能, 使其能够在涂料、光电材料及生物医用材料等领域得到更广泛的应用。因此, 聚合物胶体微球的表面修饰或改性的研究越来越受到人们的关注。基于无皂乳液聚合技术, 我们小组成功地制备了表面富集羧基、氨基等功能基团的窄分散交联聚合物微球, 并研究了微球的尺寸控制及其溶胀行为、自组装行为等性质<sup>[8~10]</sup>。Tissot 等<sup>[4]</sup>采用甲基丙烯酸-3-三甲氧基硅丙酯(MPS)与苯乙烯共聚的方法, 制备了表面带有—Si—OH 的胶体微球。Nagao 等<sup>[11]</sup>利用无皂乳液聚合法制备了复合有荧光性罗丹明 6G 分子的聚甲基丙烯酸甲酯微球。Ishizu 等<sup>[12]</sup>同样采用自由基乳液共聚的方法, 制备了表面带有光功能性 N,N-二乙基硫代氨基甲酸酯基团的交联聚苯乙烯(PS)微球。基于沉淀聚合方法, Yang 等<sup>[13~15]</sup>发展了一种蒸馏沉淀聚合法, 在溶剂蒸馏过程中加入不同的功能单体引发聚合, 他们制备了表面带有羧基、吡啶基、氨基、巯基等多种功能基团的胶体微球。Kan 等<sup>[16,17]</sup>利用无皂乳液共聚合方法制备了具有生物活性的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸的共聚胶体微球。Fang 等<sup>[18]</sup>采用两步无皂乳液聚合的方法制备了含有聚异丙基丙烯酰胺链段、表面带有环氧功能基团的 PS 胶体微球。

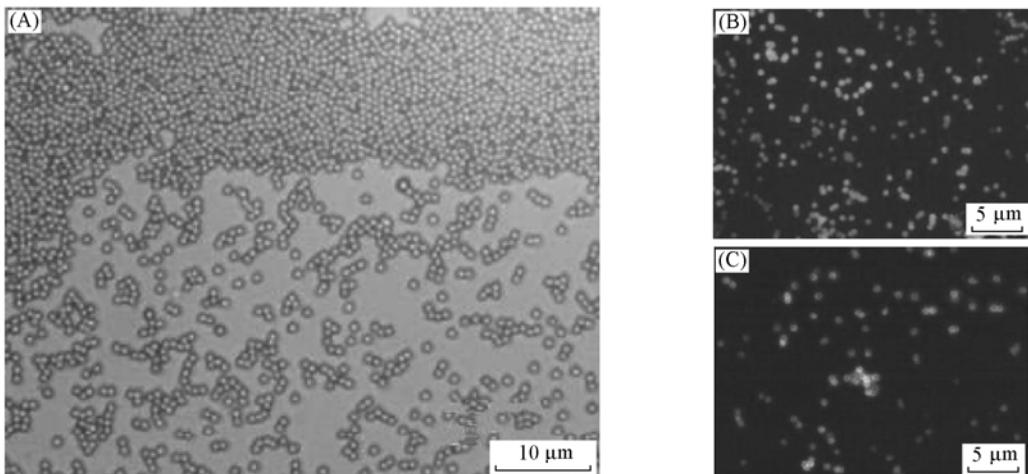
## 2 纳米粒子/聚合物复合胶体微球

纳米粒子由于其量子尺寸效应, 展示出许多特殊的光、电、磁及催化性质。但是纳米粒子大的比

国家自然科学基金(批准号: 90401020, 20534040, 20744006)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: yangoffice@jlu.edu.cn

表面积决定了它们的不稳定性，必须将它们与其它材料复合起来，才能实现其向功能器件的转化与功能的集成。目前，将纳米粒子复合到胶体微球中，特别是将纳米粒子复合到有机亲和性好、易加工的聚合物微球中，从而获得具有特殊功能的复合微球的研究已经引起了科学家们的广泛关注。近来，我们小组利用 CdTe 纳米晶/十八烷基-对乙烯基苄基-二甲基氯化铵(OVDAC)复合物溶胀交联 PS 微球的方法<sup>[19]</sup>，制备了亚微米尺寸的荧光复合微球。图 1 是溶胀前后 PS 微球的光学显微镜和荧光显微镜照片。

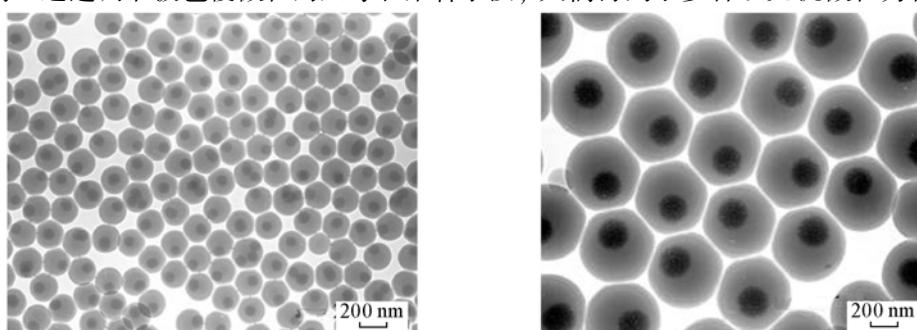


**Fig. 1** Optical microscopy photograph of PS microspheres(A) and fluorescent microscopy images CdTe nanocrystal/PS composite microspheres(B, C)

Nie 等<sup>[20]</sup>把含 CdSe 纳米晶的混合溶液溶胀进胶体微球，并用硅溶胶去封闭微球表面，制备了单色及复色的荧光微球。Möhwald 等<sup>[21]</sup>将 LBL 技术应用到胶体微球表面，制备出组装有纳米晶的聚合物微球，这些微球具有可见及近红外区的荧光。Peng 等<sup>[22,23]</sup>用可聚合树枝状分子包覆纳米晶，引发聚合后制备出几个纳米的复合微球。Dokoutchaev 等<sup>[24]</sup>首先合成表面带有功能基团的聚合物微球，再利用微球表面电荷与无机微粒之间的作用，制备复合无机微粒的聚合物微球。Mayer 等<sup>[25]</sup>在聚合物微球与金、银盐的混合体系中，加入合适的还原剂进行共沉积，获得了复合 Au、Ag 的聚合物胶体微球。

### 3 核壳型聚合物胶体微球

通常核壳型复合微球的结构与性质可以通过改变壳层与核层组分的形态与性质来调节，同时这些胶体微球的表面性质也可以通过控制壳层的表面性质来调控。Shisho 和 Kawahashi 以被 PVP 稳定的 PS 乳胶粒为种子，在其表面水解钛酸丁酯得到了带有 TiO<sub>2</sub> 壳层的核壳微球<sup>[26]</sup>。Tissot 等<sup>[27]</sup>合成了 MPS 与苯乙烯共聚的胶体微球，并以其作为溶胶凝胶反应的种子，得到了 PS/SiO<sub>2</sub> 的核壳微球。Armes 等<sup>[28]</sup>提出在胶体微粒表面通过不同的相互作用修饰可聚合的双键，然后用不同的聚合方法来制备复合的胶体微球。通过调节被包覆微粒的尺寸和聚合手段，人们得到了多种以无机微粒为核的核壳结构



**Fig. 2** TEM images of SiO<sub>2</sub>/PS core-shell microspheres

微球<sup>[29,30]</sup>. 例如，我们小组基于乳液聚合方法成功制备了单分散的  $\text{SiO}_2$ /聚合物核壳微球<sup>[30]</sup>(图 2). 在以往的工作中，我们通过结合 ATRP 和气/固反应，建立了一种在平面基底上构造纳米微粒/聚合物复合膜层的方法<sup>[31]</sup>. 近来，我们将这种方法拓展到微球表面，制备了以  $\text{CdS}$  纳米微粒/嵌段聚合物复合膜作为壳层， $\text{SiO}_2$  微球作为核的核壳结构胶体微球<sup>[32]</sup>.

## 4 中空微球

近年来，一些新颖的方法被设计出来，构筑了许多具有特色的中空微球，如微乳液聚合法、溶胶凝胶法、高压反应法、水热法及超声化学方法等<sup>[33~37]</sup>. 在这些方法中，模板法是制备中空微球应用最广、最为有效的方法之一. 模板法就是在以无机或有机胶体微球为模板制备的核壳型复合微球的基础上，通过高温煅烧、溶剂刻蚀或者溶解等方法除去核，形成空腔，进而获得无机或有机中空微球. 随着核壳型胶体微球制备技术的成熟，模板法在近年的科学的研究中发展十分迅速. 图 3 给出了一个经典范例<sup>[38]</sup>，Kim 等以  $\text{SiO}_2$  微球为模板，在其表面修饰  $- \text{SH}$  基，利用其与  $\text{Pd}$  盐(或其它金属盐)的络合作用，组装了  $\text{SiO}_2/\text{Pd}$  的复合微球，再用氢氟酸洗去  $\text{SiO}_2$  核后，得到了具有催化功能的中空  $\text{Pd}$  球. 利用氢氟酸刻蚀前文所述的  $\text{SiO}_2/\text{聚合物}$  核壳微球，我们小组也制备了多种功能性的聚合物中空微球<sup>[39]</sup>.

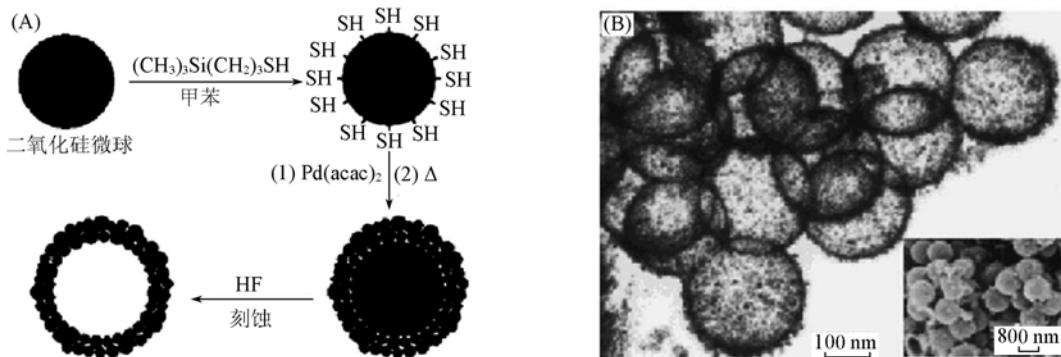


Fig. 3 Schematic procedure of preparing hollow Pd microspheres(A) and TEM images of the hollow microspheres(B)

## 5 内部具有可移动核的中空微球

内部具有可移动核的中空微球是基于核壳、中空两种微球的制备技术设计出来的一种具有新颖结构与功能的特殊微球. 然而，由于方法、条件限制等原因，制备具有可移动核的中空微球，尤其是具有可移动核的功能性中空微球的工作进行的较为缓慢. 2003 年，Xia 等<sup>[40]</sup>在这方面作出了突破性的尝试，合成了内部带有可移动金微粒核的聚合物中空微球. 他们首先利用溶胶凝胶法制备了金/ $\text{SiO}_2$  的复合胶体微球，再采用 ATRP 聚合得到金/ $\text{SiO}_2$ /聚合物的核壳微球，移除  $\text{SiO}_2$  层即可获得内部带有可移动金微粒核的聚合物中空微球. 同年，Oh 等<sup>[41]</sup>利用乳化剂法制备了内部带有  $\text{Sn}$  粒子的中空碳微球. 我们小组利用多种尺寸的单分散的  $\text{SiO}_2/\text{PS}$  核壳微球作为模板，通过不同的处理方法得到了带有

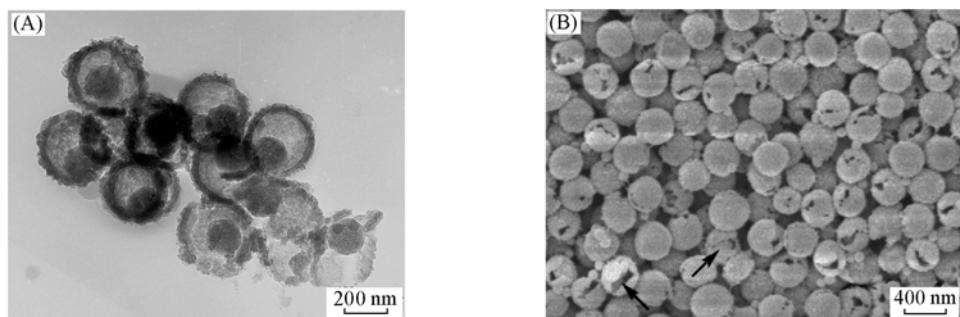


Fig. 4 TEM(A) and SEM(B) images of hollow titania spheres with movable silica spheres inside

可移动  $\text{SiO}_2$  核的中空二氧化钛微球<sup>[42]</sup>(如图 4). 通过调节模板  $\text{SiO}_2/\text{PS}$  核壳微球的尺寸、磺化时间、洗涤方式以及后处理方式，我们制备了不同形貌和尺寸的带有可移动  $\text{SiO}_2$  核的二氧化钛中空微球。在此基础上，我们还尝试了将 Eu 配合物掺杂到二氧化钛壳层中，制备了具有荧光性质的、内部带有可移动  $\text{SiO}_2$  核的二氧化钛中空微球。这些带有功能性可移动核的中空微球在构筑双功能性微球、新型催化材料以及光子晶体的研究方面将展现出广阔的应用前景。

## 6 结 论

本文概述了功能性聚合物胶体微球设计合成方面的一些研究进展。功能性胶体微球的制备已经取得了长足的进步，人们已经可以按照自己的需要，有目的地在胶体微球的表面及内部引入各种功能基团和纳米粒子，从而实现多种功能的复合与集成；同时，我们还可以通过多种途径设计合成具有各种特殊结构的胶体微球，如多孔结构、核壳结构及中空结构微球等。这些功能性胶体微球在光电器件、生物技术、药物缓释、反应催化以及信息技术等领域有着重要的应用前景。然而，该领域也存在诸多亟待解决的问题，如许多合成路线过于复杂、成本较高、产率偏低，重复性、可控性较差等，这为我们今后的研究工作提出了挑战也指明了方向。此外，功能性胶体微球的应用研究已经成为该领域研究的新热点。随着应用研究的不断深入，必将对微球的设计合成提出新的、更高的要求，从而推动该领域的进一步发展。

## 参 考 文 献

- [1] Xia Y., Gates B., Yin Y., et al.. Adv. Mater. [J], 2000, **12**: 693
- [2] 马光辉, 苏志国. 高分子微球与材料[M], 北京: 化学工业出版社, 2005
- [3] Bourgeat-lami E., Lang J.. J. Colloid Interface Sci. [J], 1998, **197**: 293
- [4] Tissot I., Novat C., Lefebvre F., et al.. Chem. Mater. [J], 2002, **14**: 1325
- [5] Braybrook J. H., Hall L. D.. Prog. Polym. Sci. [J], 1990, **15**: 715
- [6] Tuncel A., Kahraman R., Piskin E.. J. Appl. Polym. Sci. [J], 1994, **51**: 1485
- [7] Ishizu K.. Prog. Polym. Sci. [J], 1998, **23**: 1383
- [8] Chen X., Chen Z., Yang B., et al.. J. Colloid. Inter. Sci. [J], 2004, **269**: 79
- [9] Chen X., Cui Z. C., Chen Z., et al.. Polymer[J], 2002, **43**: 4147
- [10] Chen X., Chen Z., Lu G., et al.. J. Colloid. Inter. Sci. [J], 2003, **264**: 266
- [11] Nagao D., Anzai N., Kobayashi Y., et al.. J. Colloid Interface Sci. [J], 2006, **298**: 232
- [12] Ishizu K., Kobayakawa N., Takano S., et al.. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. [J], 2007, **45**: 1771
- [13] Bai F., Yang X., Huang W.. Macromolecules[J], 2004, **37**: 9746
- [14] Bai F., Yang X., Li R., et al.. Polymer[J], 2006, **47**: 5775
- [15] Liu W., Yang X., Xie L.. J. Colloid Interface Sci. [J], 2007, **313**: 494
- [16] Kang K., Kan C., Du Y., et al.. Polym. Adv. Tech. [J], 2006, **17**: 193
- [17] Kang K., Kan C., Du Y., et al.. J. Colloid Interface Sci. [J], 2006, **297**: 505
- [18] Fang S., Kawaguchi H.. Colloid Polym. Sci. [J], 2002, **280**: 984
- [19] Li M., Zhang H., Zhang J., et al.. J. Colloid Interface Sci. [J], 2006, **300**: 564
- [20] Han M. Y., Gao X. H., Su J., et al.. Nat. Biotechnol. [J], 2001, **19**: 631
- [21] Radtchenko I. L., Sukhorukov G. B., Gaponik N., et al.. Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 1684
- [22] Guo W., Li J., Wang Y., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 3901
- [23] Wang Y., Li J., Chen H., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 2293
- [24] Dokoutchaev A., James J. T., Koene S. C., et al.. Chem. Mater. [J], 1999, **11**: 2389
- [25] Mayer A. B. R., Grebner W., Wannemacher R.. J. Phys. Chem. B[J], 2000, **104**: 7278
- [26] Shishio H., Kawahashi N.. Colloid Polym. Sci. [J], 2000, **278**: 270
- [27] Tissot I., Nova C., Lefebvre F., et al.. Macromolecules[J], 2001, **34**: 5737
- [28] Percy M. J., Barthet C., Lobb J. C., et al.. Langmuir[J], 2000, **16**: 6913
- [29] Mandal T. K., Fleming M. S., Walt D. R.. Chem. Mater. [J], 2000, **12**: 3481
- [30] Zhang K., Chen H. T., Chen X., et al.. Macromol. Mater. Eng. [J], 2003, **288**: 380
- [31] Wang J. Y., Chen W., Liu A. H., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 13358

- [32] Cui T. Y., Zhang J. H., Wang J. Y., et al.. *Adv. Funct. Mater.* [J], 2005, **15**: 481
- [33] Jang J., Lee K.. *Chem. Commun.* [J], 2002, **10**: 1098
- [34] Hah H., Kim J., Jeon B. J., K et al.. *Chem. Commun.* [J], 2003, **14**: 1712
- [35] Shen G., Chen D., Tang K., et al.. *Chem. Phys. Lett.* [J], 2003, **375**: 177
- [36] Peng Q., Dong Y., Li Y.. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2003, **42**: 3027
- [37] Dhas N. A., Suslick K. S.. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**: 2368
- [38] Kim S. W., Kim M., Lee W. Y., et al.. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**: 7642
- [39] Chen Z., Gang T., Zhang K., et al.. *Colloids and Surfaces A. Aspects* [J], 2006, **272**: 151
- [40] Kamata K., Lu Y., Xia Y N.. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 2384
- [41] Lee K. T., Jung Y. S., Oh S. M.. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 5652
- [42] Zhang K., Zhang X., Chen H., et al.. *Langmuir* [J], 2004, **20**: 11312

## Design and Synthesis of Functional Polymer Microspheres

SUN Zhi-Qiang, ZHANG Kai, YANG Bai<sup>\*</sup>

(State Key Lab of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** Polymer colloidal microspheres is a kind of polymer materials in shape of sphere or other shapes with size ranging from nano-scale to micro-scale. As a sort of new functional materials, polymer microspheres show potential applications in many different fields, due to their special properties of surface effect, small size effect and functional groups, etc. For example, they can be used to store special substances and control the release of them; As building blocks, they are widely used as additives in many different materials to improve properties of them; Based on the self-assembly of mono-dispersed polymer microspheres, various of colloidal crystals can be prepared by different approaches, these colloidal crystal show charming applications in fields of photonic band gap materials, photo-communication, photo-electronic devices, etc. Research work on functional polymer microspheres has been advanced greatly due to efforts of scientists in-country and abroad. Based on our own work in preparing polymer colloidal microspheres, this paper summarized progresses in preparation functional polymer microspheres from 10 nm to 1  $\mu\text{m}$  in size.

**Keywords** Functional; Polymer; Microsphere

# 电化学制备聚噻吩反相大孔膜

于伟利, 姚同杰, 高海南, 张俊虎, 杨 柏\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 反相大孔膜(IOF)由于其特别的结构和性质具有潜在的应用价值。本文采用单基片垂直沉积的聚苯乙烯(PS)胶体晶体为模板采用恒电位电化学沉积方法制备了聚噻吩(PTh)反相大孔膜。通过对电量和溶剂的控制实现了对聚噻吩 2-D 和 3-D 形貌和结构的控制。采用不同溶剂(水和乙醇)分散的 PS 胶体微球分别沉积得到规整的 PTh 反相大孔膜和不规整的 PTh 膜。分析其原因主要在于两种溶剂具有不同的表面张力和挥发速度, 因而分别得到了紧密六方堆积和非紧密六方堆积的 PS 胶体晶体。

**关键词** 胶体晶体; 电沉积; 聚噻吩; 反相大孔膜

近年来, 反相大孔膜(IOF)由于其在光子学、电子学、催化和传感方面的潜在应用价值引起了广泛的关注和大量的研究<sup>[1~3]</sup>。到目前为止, 已经有了关于金属、半导体、聚合物和多种复合材料的反相大孔膜的报道<sup>[4~7]</sup>。采用胶体晶体为模板制作反相大孔膜简单易行因而得到普遍的关注。通常采用的胶体晶体有  $\text{SiO}_2$ 、聚苯乙烯(PS)、 $\text{TiO}_2$  等, 以之为模板, 结合表面引发聚合、光聚合、溶胶凝胶水解、水解、煅烧、粒子渗透、化学气相沉积、电沉积、电聚合等多种方法<sup>[8]</sup>, 多种前驱体和单体材料均可填充在胶体粒子空隙中制得反相大孔膜结构, 后续反应不破坏胶体晶体的有序性。

自从 1977 年科学家发现晶态聚乙炔具有明显的导电性以来<sup>[9]</sup>, 导电聚合物作为一类新的材料也引起了化学家和物理学家的重视和兴趣。其中, 聚噻吩(PTh)具有类似芳香环的结构, 易于制备, 掺杂后具有很高的导电性, 且有很好的光电转换性能, 因而具有广泛的应用前景。采用 PTh 衍生物聚 3-己基噻吩(P3HT)制备的单层体相太阳能电池器件已经取得了接近 5% 的光电转化效率<sup>[10]</sup>。聚噻吩通常不溶于普通溶剂, 这大大限制了其化学合成方法的应用范围, 而采用电化学沉积的方法能够在目标区域一步合成并沉积聚噻吩, 是一种简单快捷适于大范围制备聚噻吩的途径<sup>[11,12]</sup>。

本文采用 PS 胶体晶体为模板, 采用恒电位电化学沉积的方法制备了 PTh 反相大孔膜。通过采用不同溶剂(水和乙醇)分散的 PS 胶体, 分别得到了规整(所有空穴互相联通)的 PTh 反相大孔膜和不规整(没有或仅有部分空穴互相联通)的 PTh 膜。通过控制电量, PTh 2D 和 3D 膜的厚度可以加以控制。

单分散的 PS 胶体粒子(平均尺寸  $d = 130 \text{ nm}$ )根据文献采用无皂乳液方法合成<sup>[13]</sup>。PS 胶体晶体模板以 ITO 玻璃为基底采用单基片垂直沉积方法制得<sup>[14]</sup>。ITO 玻璃分别经过氯仿、丙酮和异丙醇依次超声冲洗 5 min, 然后用去离子水淋洗干净, 烘干后垂直置于含 PS 胶体粒子的水(乙醇)溶液中(PS 胶体粒子浓度为 0.1~0.3 wt%), 室温下静置直到溶液完全自然挥发。所得胶体晶体电化学沉积前空气中 80 °C 加热 10 min 后用于电化学沉积。

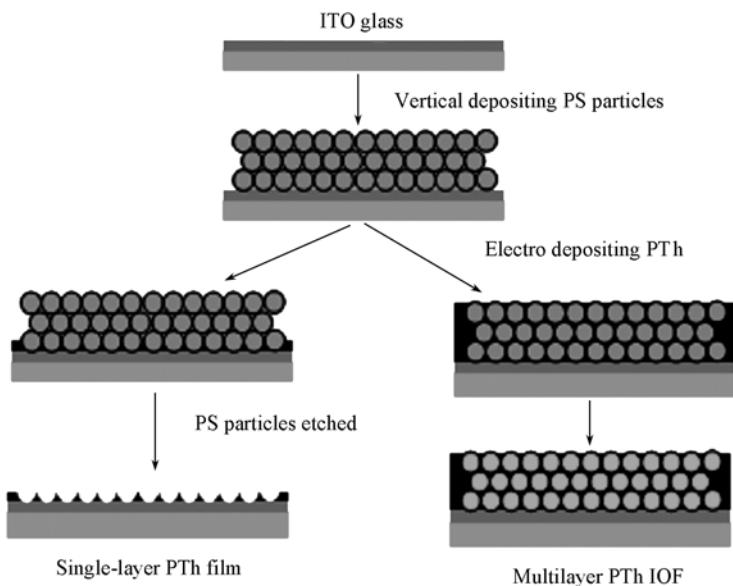
电化学沉积采用三电极电池, 对电极为铂丝, 参比电极为  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  电极, 带有 PS 胶体晶体模板的 ITO 玻璃( $0.6 \times 2.0 \text{ cm}^2$ )为工作电极。电解质溶液为含有噻吩单体(0.1 mol/L)的乙腈溶液, 电解质采用  $\text{TBAPF}_6$ (0.1 mol/L)。由于聚噻吩单体具有较高的反应活性, 因而控制其浓度和采用较高的氧化电位有助于获得较规整的 PTh 薄膜。本实验噻吩单体浓度控制在 0.2~0.4 mol/L 范围内, 采用 3 V 恒电位方法聚合。

实验流程如图 1 所示。利用单基片垂直沉积技术在 ITO 表面制备 PS 胶体晶体, 然后, 将其转移到电解质溶液中, 施加电压后, 胶体粒子空隙内的噻吩单体由于物理限域作用不断生长, 经四氢呋喃溶

国家自然科学基金(批准号: 20534040)和国家重点基础研究项目(批准号: 2007CB936402)资助。

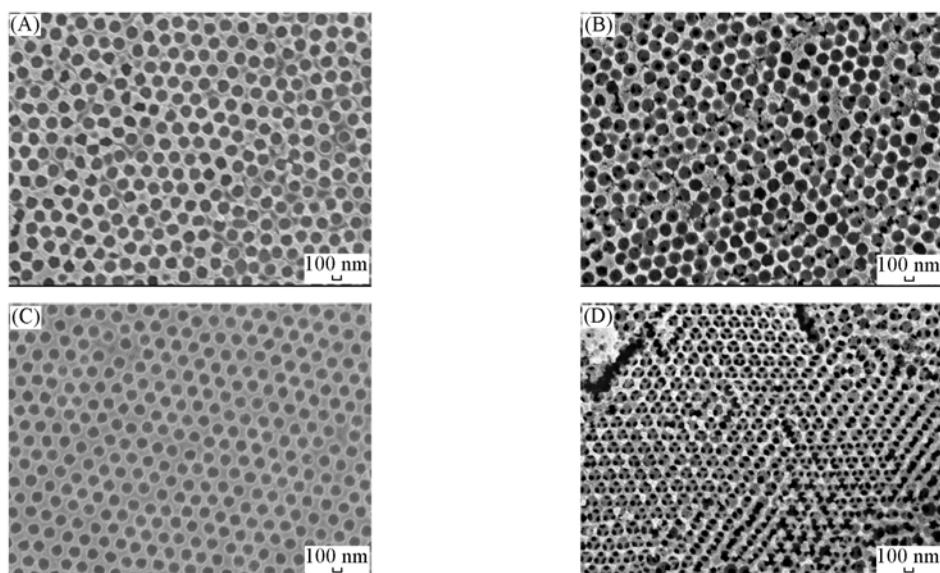
\* 通讯联系人。E-mail: yangoffice@jlu.edu.cn

液刻蚀后得到 PTh 的大孔膜。通过控制恒电位氧化聚合的电量可以控制 PTh 层的厚度，得到单层双层以及多层结构的反相大孔膜。实验证实，PTh 反相大孔膜的生长速度约为(采用电流密度来表示)电流密度每增加  $16.5 \text{ mC/cm}^2$ ，膜厚增加  $100 \text{ nm}$ 。由于采用水和乙醇体系分散的 PS 胶体晶体 2D 和 3D 结构存在较大不同<sup>[15]</sup>，因而两种溶剂分散的 PS 胶体晶体模板均被用作电化学沉积，以便对所得 PTh 膜层的表面形貌作详细比较。



**Fig. 1 Schematic illustration of preparation of single-layer PTh film and multilayer PTh inverse opal film**

图 2 所示分别采用乙醇和水溶液分散的 PS 胶体晶体为模板电聚合所得到的 PTh 反相大孔膜。其中，(A)、(C) 均控制电量在  $20 \text{ mC/cm}^2$ ，(B)、(D) 控制电量  $165 \text{ mC/cm}^2$ 。从图中可以看出：采用乙醇溶剂作溶剂时，电沉积所得 PTh 单层膜和多层膜均为非紧密堆积结构，多层结构为不规整的 PTh 反相大孔膜；而采用水相分散剂时，电沉积所得单层膜堆积比教规整，多层膜形成了紧密六方堆积的 PTh 反相大孔膜结构。2D 和 3D 孔径均保持了胶体粒子的尺寸，图 2(A) 和 (C) 中 2D 孔间距有明显地增大，可能是底层 PTh 对胶体粒子膜层挤压造成的。3D 形貌和结构的差别反映了 PS 胶体晶体模板结构上的差别，造成这种差别的原因在于水相对乙醇具有较高的表面张力和较慢的挥发速度，因而使 PS



**Fig. 2 SEM images of PTh film**

(A) and (B) are from single-layer and multilayer PTh film from ethanol solution; (C) and (D) are from aqueous solutions.

胶体粒子有充分的时间和相互作用力实现浓度梯度内的紧密堆积<sup>[15]</sup>.

我们采用电化学沉积的技术制备了 PTh 反相大孔膜, 通过控制电量和溶剂可以实现 2-D 和 3-D 形貌和结构的控制. 通过对水相和乙醇相分散的 PS 胶体晶体为模板制备的 PTh 反相大孔膜进行形貌比较说明, 采用水分散的 PS 胶体晶体为模板更有利于制备规整的 PTh 反相大孔膜.

### 参 考 文 献

- [1] Zakhidov A. A., Baughman R. H., Lqbal Z., et al.. Science[J], 1998, **282**: 897
- [2] Blanford C. F., Schroden R. C., Al-Daous M., et al.. Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 26
- [3] Vlasov Y. A., Bo X., Sturm J. C., et al.. Nature[J], 2001, **414**: 289
- [4] Velev O. D., Tessier P. M., Lenhoff A. M., et al.. Nature[J], 1999, **401**: 548
- [5] Chen J. I. L., Freymann G. V., Kitaev V., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 1196
- [6] Jiang P., Hwang K. S., Mittleman D. M., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 11630
- [7] Oroscio M. M., Pacholski C., Miskelly G. M., et al.. Adv. Mater. [J], 2006, **18**: 1393
- [8] Lee J. M., Lee D. G., Kim J. H., et al.. Macromolecules[J], 2007, **40**, 9529
- [9] Shriakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., et al.. J. Chem. Soc. Chem. Commun. [J], 1977, **16**: 578
- [10] Ma W. L., Yang C. Y., Gong X., et al.. Adv. Funct. Mater. [J], 2005, **15**: 1617
- [11] Cassagneau T., Caruso F.. Adv. Mater., 2002, **14**: 34
- [12] Fan B., Wang P., Wang L., et al.. Solar Energy Materials & Solar Cells[J], 2006, **90**: 3547
- [13] Zou D., Derlich V., Gandhi K., et al.. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. [J], 1990, **28**: 1909
- [14] Jiang P., Bertone J. F., Hwang K. S., et al.. Chem. Mater. [J], 1999, **11**: 2132
- [15] Zhou Z., Zhao X. S.. Langmuir[J], 2005, **21**: 4717

## Polythiophene Inverse Opal Film Prepared by Electrodeposition Method

YU Wei-Li, YAO Tong-Jie, GAO Hai-Nan, ZHANG Jun-Hu, YANG Bai\*

(State Key Laboratory of Superamolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** Polythiophene (PTh) inverse opal film (IOF) was prepared by electrodeposition method on single layer vertical deposited polystyrene(PS) colloidal crystal. The 2D and 3D morphology and structure of the film can be controlled by changing charge density. Hexagonal closed packed ( hcp ) and non hexagonal closed packed ( nhcp ) PTh film were achieved by employing PS colloidal crystal from aqueous and ethanol solutions separately.

**Keywords** Colloidal crystal; Electrodeposition; Polythiophene; Inverse opal film

# 聚苯乙烯@二氧化钛核壳微球胶体 晶体与非球形大孔材料

李云峰, 孙志强, 张俊虎, 张 恺, 王占华, 朱守俊, 杨 柏\*

(吉林大学化学学院, 超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 光子晶体由于其在光子器件中的潜在应用备受关注。本文制备了单分散的聚苯乙烯@二氧化钛核壳微球, 利用双基片垂直沉积方法结合聚电解质稳定作用制备了高质量的稳定的核壳微球胶体晶体。聚电解质稳定的胶体粒子自组装为立方面心晶格结构, 其(111)晶面垂直于基底。双基片的存在赋予了胶体晶体良好的机械性能。扫描电子显微镜和紫外-可见-近红外光谱的表征揭示了胶体晶体的结构与性质的关系。光学光谱证明在其光子带隙结构中存在L-光子禁带。此外, 聚苯乙烯@二氧化钛核壳微球胶体晶体可以作为模板构筑非球形的大孔材料, 此种结构具有较低的对称性, 比球形结构更易于实现完全的光子带隙。本文为光子带隙材料的研究提供了新的思路。

**关键词** 核壳微球; 胶体晶体; 光子晶体; 非球形大孔材料

光子晶体由于其在光子器件中的潜在应用备受关注<sup>[1]</sup>。基于胶体晶体的光子晶体由于其低廉的成本, 易于实现三维构筑等优点而显得尤为重要。由聚合物或者氧化硅微球制备的胶体晶体不具有完全的光子带隙<sup>[2]</sup>, 然而其可以作为模板构筑反相蛋白石结构来实现完全的光子带隙。通过调节介电材料在构筑基元中的分布可以使光子晶体的禁带带隙变宽, 如基于核壳微球胶体晶体的光子晶体。此种光子晶体赋予了光子材料广泛的应用前景。

最近, 基于各种功能核壳微球的光子晶体已经被成功制备<sup>[3,4]</sup>。一般情况下, 使用单分散的稳定的构筑基元在组装高质量的胶体晶体的过程中起关键的作用, 因此制备单分散的, 具有均匀可控壳层结构的微球是至关重要的。然而由于核壳微球复杂的表面性质(粗糙, 低的表面电荷)使其在分散液中极其不稳定, 无机壳层较高的密度使其在分散液中快速沉降, 所以核壳微球胶体晶体的制备一直是富有挑战性的。通常胶体晶体可以作为构筑基元制备大孔材料, 大孔材料也是一种实现光子晶体的良好模型<sup>[5]</sup>。在各种构筑大孔材料的方法中, 模板法是一种常用的方法。通过对各种模板的选择, 模板法可以容易的控制大孔材料的孔径, 形状, 周期。利用核壳微球为模板构筑大孔材料会实现新的功能性闭孔材料的制备。基于球形模板的大孔材料孔的形状被模板本征形状所限制, 故由模板法制备非球形大孔材料一直较难实现。

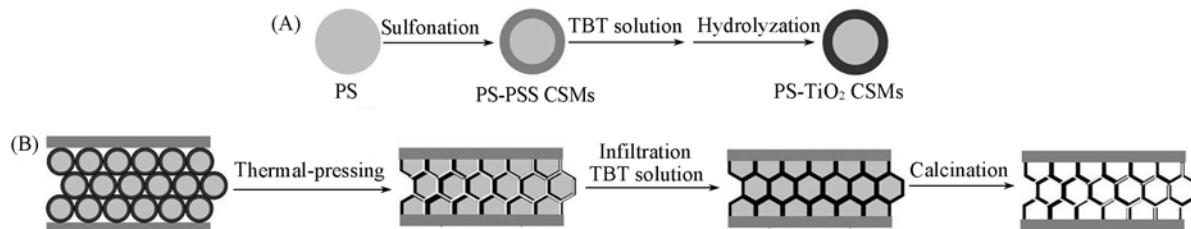


Fig. 1 Synthesis scheme for preparation of PS@TiO<sub>2</sub> microspheres (A) and fabrication scheme for TiO<sub>2</sub> nonspherical macro-porous materials (B)

PS@PSS CSMs presents the PS-sulfonated PS core-shell microspheres. PS@TiO<sub>2</sub> CSMs presents the PS@TiO<sub>2</sub> core-shell microspheres.

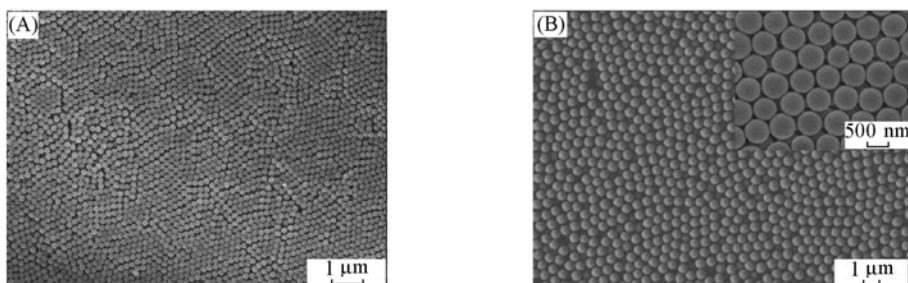
国家自然科学基金(批准号: 20534040)和国家重点基础研究项目(批准号: 2007CB936402)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: yangoffice@jlu.edu.cn

在以前的工作中，我们利用热压法制备了非球形对称的胶体晶体<sup>[6]</sup>。我们<sup>[7]</sup>利用双基片垂直沉积方法结合聚电解质稳定作用制备了高质量的稳定的核壳微球胶体晶体；并将其作为模板制备了非球形对称的大孔材料。

图1给出了核壳微球与大孔材料的合成过程。具体为利用乳液聚合制备单分散的PS胶体微球，离心、干燥后将其磺化，然后离心洗涤至中性，再静电吸附钛酸四丁酯溶胶，水解就得到PS@TiO<sub>2</sub>核壳胶体微球。再将PS@TiO<sub>2</sub>核壳微球加入到一定浓度的聚苯乙烯基苯磺酸钠(PSS)水溶液中搅拌一段时间后，离心洗掉未吸附的PSS，即可得到聚电解质包覆的核壳胶体微球。然后把两个处理后的基片靠近且垂直放入PS@TiO<sub>2</sub>核壳微球分散乳液中，在一定的温度(通常是35℃)下挥发微球乳液中的介质(水或醇类)，乳液中的介质挥发完毕时，同时完成微球自组装，得到胶体晶片。利用双基片垂直沉积的方法构筑PS@TiO<sub>2</sub>核壳胶体晶体，通过加热加压(一般为温度为100℃；压力为2 MPa)，使聚合物核层发生形变，同时无定形的二氧化钛壳层由于模板效应也发生形变，在得到的非球形胶体晶体的空隙内灌注50%的钛酸四丁酯的乙醇溶液，在室温下干燥后，将胶体晶片置于80℃烘箱中使乙醇完全挥发干净，之后将晶片取出，去除表面的二氧化钛，再重复灌注，烘干的过程，重复3~4次；将灌注完全钛酸四丁酯的胶体晶片放入马弗炉中，于500℃煅烧3 h，得到非球形对称的大孔材料。

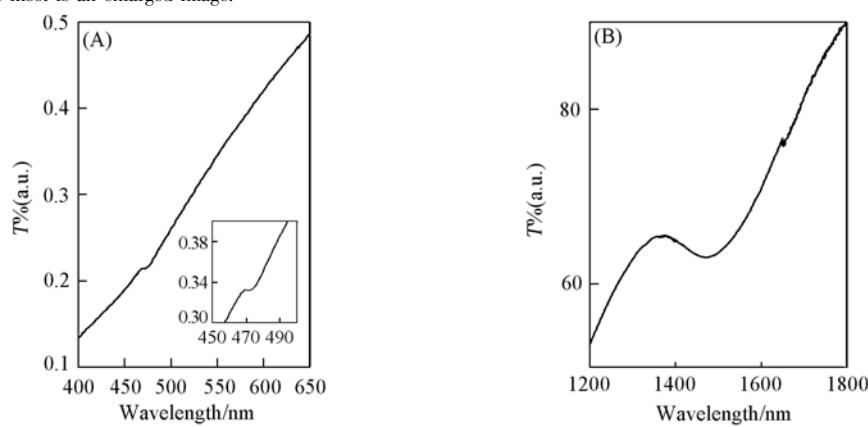
扫描电子显微镜和紫外-可见-近红外光谱的表征揭示了胶体晶体的结构与性质的关系。图2给出了利用183和590 nm的核壳微球为构筑基元得到的胶体晶体结构。聚电解质稳定的胶体粒子自组装为立方面心晶格结构，其(111)晶面垂直于基底。从图2可以看到，胶体晶体存在少量的点缺陷和线缺陷。通过表面聚电解质的包覆提高了胶体粒子在乳液中的稳定性，得到了较高质量的胶体晶体。为了进一步表征胶体晶体的性质，我们对其进行紫外-可见-近红外光谱表征(图3)，结果表明在其光子带隙结构中存在L-光子禁带，但由于结构中缺陷的存在使光谱分布较宽。



**Fig. 2 Typical SEM images of PS@TiO<sub>2</sub> colloidal crystals using PSS-coated PS@TiO<sub>2</sub> microspheres**

**183 nm (A) and 590 nm (B) in diameter as building blocks**

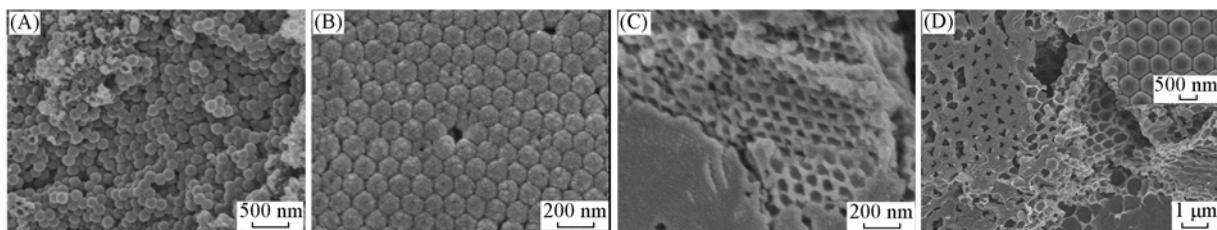
The inset is an enlarged image.



**Fig. 3 Transmission spectra of PS@TiO<sub>2</sub> colloidal crystals that were obtained with the light propagating along the normal to the (111) plane**

- (A) PS@TiO<sub>2</sub> colloidal crystals of 183 nm in diameter, the inset provides enlarged view of the Bragg peak position;
- (B) PS@TiO<sub>2</sub> colloidal crystals of 590 nm in diameter.

利用核壳微球为模板制备大孔材料会得到结构新颖的材料。我们将得到的核壳微球胶体晶体作为模板结合热压法制备了非球形对称的大孔材料，并对孔的结构进行了表征(图4)。大孔材料的结构复制了胶体晶体的晶格结构，孔是非球形的，且孔之间是没有连通的。二氧化钛大孔材料会对特征波段的光子产生强烈的调制，进而得到光子禁带。由小球得到的结构的禁带与二氧化钛本身的吸收相互重叠，难以测定其光谱，大球结构由于结构不完整也难以测定其光谱。



**Fig. 4 Morphology of the  $\text{TiO}_2$  hollow spheres and  $\text{TiO}_2$  nonspherical macro-porous materials**

(A) Morphology of the  $\text{TiO}_2$  hollow spheres after calcination at 500 °C for 3 h; (B) top morphology of the  $\text{TiO}_2$  nonspherical macro-porous materials; (C, D) Images of intentionally broken sample. Inset of Fig. 4 (D) is the nonspherical  $\text{PS}@\text{TiO}_2$  colloidal crystals after thermal pressing.

我们成功地制备了  $\text{PS}@\text{TiO}_2$  核壳微球胶体晶体，并利用其为模板制备了非球形对称的大孔材料。我们希望它们可以在光子晶体领域有潜在的用途。

## 参 考 文 献

- [1] Joannopoulos J. D. . *Nature*[J], 2001, **414**: 257—258
- [2] Moroz A. , Sommers C. . *J. Phys. : Condens. Matter*[J], 1999, **11**: 997—1008
- [3] Hosein I. D. , Liddell C. M. . *Langmuir*[J], 2007, **23**: 2892—2897
- [4] Velikov K. P. , Blaaderen A. V. . *Langmuir*[J], 2001, **17**: 4779—4786
- [5] Juárez B. H. , García P. D. , Golmayo D. , et al. . *Adv. Mater.*[J], 2005, **17**: 2761—2765
- [6] Sun Z. Q. , Chen X. , Zhang J. H. , et al. . *Langmuir*[J], 2005, **21**: 8987—8991
- [7] Li Y. F. , Sun Z. Q. , Zhang J. H. . *Journal of Colloid and Interface Science*[J], in press

## Polystyrene@ $\text{TiO}_2$ Core-Shell Microsphere Colloidal Crystals and Nonspherical Macro-Porous Materials

LI Yun-Feng, SUN Zhi-Qiang, ZHANG Jun-Hu, ZHANG Kai,

WANG Zhan-Hua, ZHU Shou-Jun, YANG Bai\*

(State Key Lab of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** High-quality and stable  $\text{PS}@\text{TiO}_2$  core-shell microsphere colloidal crystals were prepared by electrostatic colloid stabilization combined with two-substrate vertical deposition method. The polyelectrolyte stabilized colloids self-assembled into face-centered cubic arrays with the (111) face perpendicular to the substrate. These colloidal crystals are gifted with high mechanical stability toward the flow of solution. Structure-property correlations were made using scanning electron microscopy and UV-vis-NIR spectroscopy. Optical spectra showed the presence of an *L*-stopband peak in the photonic band structure. Besides, these  $\text{PS}@\text{TiO}_2$  colloidal crystals can be used as templates to fabricate the nonspherical macro-porous materials, and from such structure can be more easily obtained complete band gaps than from their spherical counterparts due to their lower symmetries. This work will hold the promise of enhanced photonic band gap materials.

**Keywords** Core-shell microsphere; Colloidal crystal; Photonic crystal; Nonspherical macro-porous material

# 模板法制备表面图案化的碗状氧化锌纳米粒子

陈晓璐, 王艳芳, 张俊虎, 张 恺, 杨 柏\*

(吉林大学化学学院超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 当前, 在材料合成领域, 构建复杂形貌的纳米粒子及其有序结构是很有挑战性的工作。本发展了一种简单有效的模板辅助构筑表面图案化碗状氧化锌纳米粒子的方法。球形聚合物阱状阵列作为可牺牲模板, 经由溶液浸涂和烧结的过程在基底上得到碗状氧化锌纳米粒子的有序阵列。聚合物模板为后续引入的材料提供了特殊的限域空间, 并且可以诱导具有特异性形貌-碗状结构的形成。图案化结构用场发射扫描电子显微镜, 原子力显微镜和X射线衍射表征。我们的工作为模板法合成复杂形貌的微结构提供了新的思路。

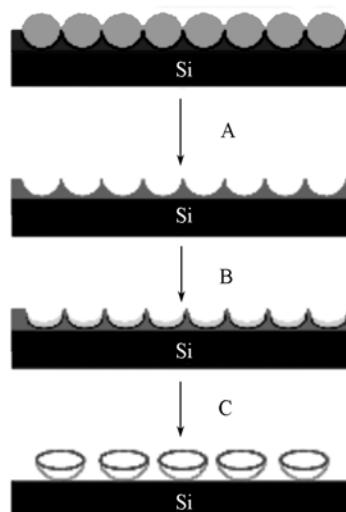
**关键词** 模板; 图案; ZnO; 纳米碗

当前, 在材料合成领域, 构建复杂形貌的纳米粒子及其有序结构是很有挑战性的工作<sup>[1,2]</sup>。众所周知, 材料的性能强烈地依赖其尺寸, 形貌及表面性质等因素<sup>[3]</sup>。在各种构筑多尺度结构的方法中, 模板辅助合成的策略<sup>[4]</sup>在构建新奇结构和形貌领域展现了很多优势。如阳极氧化铝膜或纳米孔及沸石作为模板可以构筑纳米线结构<sup>[5]</sup>。纳米粒子和纳米线作为模板会可以构筑壳状或管状的结构<sup>[6]</sup>。其它类型的模板, 如氧化硅微球, 聚合物也都被广泛的用于制备独特形貌的纳微米结构。

碗状的纳微米结构在光学, 电学及生物矿化等领域有重要的应用前景, 但较少的制备合成方法可以实现此结构的构筑。基于这样的挑战, 本文发展了一种有效的模板辅助纳米合成的方法, 构筑了形貌独特的碗状氧化锌纳米粒子的有序阵列。硅片基底上球形的聚苯乙烯阱点阵作为可牺牲模板, 经由溶液浸涂和煅烧的过程, 直接在硅基底上得到了有序的碗状氧化锌阵列。我们的工作很好的展示了模板辅助纳米合成的技术在构建表面图案化的具有复杂形貌的结构中的独特魅力。

制备表面图案化的碗状ZnO纳米粒子阵列的实验过程如Scheme 1所示。首先, 我们用胶体晶体辅助纳米压印的方法在硅片上制备了聚苯乙烯阱状膜层。然后, 将带有PS阱状膜层的硅片浸入到乙酸锌的乙醇溶液中, 几分钟后, 倾斜拉出, 自然凉干。最后, 将样品高温煅烧。在煅烧过程中除去PS膜层, 同时乙酸锌转化为氧化锌。于是在硅基底上直接制备了表面图案化的氧化锌碗状有序阵列。

用于构筑PS纳米阱状膜层的氧化硅微球如图1(A)所示, 微球的直径约为320 nm。我们在硅基底上制备的具有六方紧密堆积方式的PS阱状膜层的大面积有序结构如图1(B)所示。图1(C)是PS阱状膜层的三维原

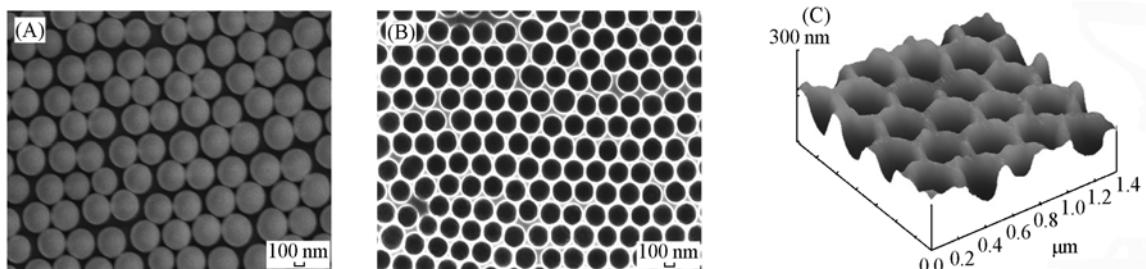


Scheme 1 Scheme for fabricating surface-patterned ZnO bowls from polymeric nanowell templates

国家自然科学基金项目(批准号: 20534040), “长江学者和创新团队发展计划”(批准号: IRT0422)和国家重点基础研究项目(批准号: 2007CB936402)资助。

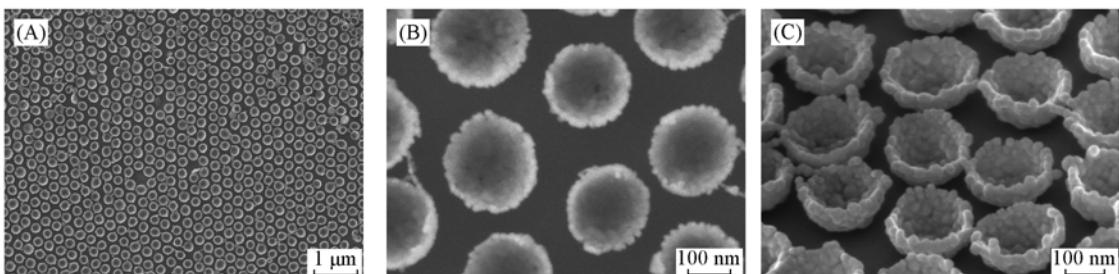
\* 通讯联系人。E-mail: yangoffice@jlu.edu.cn

子力图片，从图中可以看出，我们所构筑的PS膜层非常光滑，阱状结构的深度约为165~185 nm，内直径为214 nm，周期是320 nm，与我们所使用的氧化硅微球的直径一致。



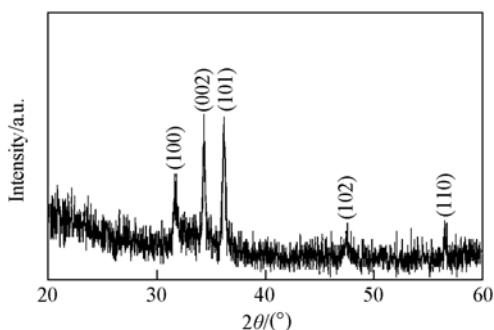
**Fig. 1 SEM image of silica spheres with 320 nm in diameter(A), SEM image(B) and AFM image(C) of PS film with spherical nanowell arrays, respectively**

图2(A)给出了在硅基底上所制备的大面积有序的碗状氧化锌结构的SEM图片。图2(B)是放大倍数的SEM照片。从图2可以看出，所制备的氧化锌点阵的周期为320 nm，直径是214 nm，充分证明了PS阱状膜层的模板作用，倾斜的SEM图片[图2(C)]更加清晰地展示了所制备氧化锌点阵的碗状结构，每个小碗的高度为57~70 nm。每个氧化锌小碗都由均匀细小的氧化锌纳米粒子组成，粒子尺寸为20~30 nm。碗状结构的球形形貌更加有力地证明了PS阱状模板的复制结构。聚合物阱状结构膜层为后续引入的乙酸锌溶液提供了特殊的球形限域空间，经由煅烧处理得到形貌独特的氧化锌碗状有序结构。



**Fig. 2 are SEM images of ZnO bowl arrays on silicon substrate**

图3是最终得到的氧化锌纳米粒子阵列的XRD图，可以看出，我们得到的粒子是多晶的，六方纤锌矿结构。



**Fig. 3 XRD spectrum of ZnO bowl arrays**

总之，我们用球形阱状阵列的聚合物膜层做模板，构筑了表面图案化的特殊形貌-碗状氧化锌的有序点阵。球形聚合物阱状模板为后续引入的材料提供了特殊的限域空间，诱导具有特异性形貌-碗状结构的形成。我们所提供的制备方法为在材料合成领域构筑形貌新奇的结构提供了新的思路和机会。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Mann S., Ozin G. A. . Nature[J], 1996, 382: 313—318

- [ 2 ] Yang H. , Coombs N. , Ozin G. A.. Nature[J] , 1997, **386**: 692—695
- [ 3 ] Grabar K. C. , Smith P. C. , Musick M. D. , et al.. J. Am. Chem. Soc. [J] , 1996, **118**: 1148—1153
- [ 4 ] Sun Y. G. , Xia Y. N.. Science[J] , 2002, **298**: 2176—2179
- [ 5 ] Scott B. J. , Wirsberger G. , Stucky G. D.. Chem. Mater. [J] , 2001, **13**: 3140—3150
- [ 6 ] Sun Y. G. , Wiley B. , Li Z. , et al.. J. Am. Chem. Soc. [J] , 2004, **126**: 9399—9406

## Fabrication of Surface-Patterned ZnO Nanobowls

CHEN Xiao-Lu, WANG Yan-Fang, ZHANG Jun-Hu, ZHANG Kai, YANG Bai<sup>\*</sup>

(State Key Lab of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract** Constructing microstructures of complex morphologies at multiple-length scale is one of the challenging tasks in material synthesis. Herein, we present an alternative strategy for generating surface-patterned ZnO nanobowls by using polystyrene films with spherical nanowell arrays as templates. By simple dip-coating and calcinations processes, isolated ZnO nanobowls can be obtained on silicon substrates directly. The spherical nanowell arrays provide special confinement areas for the formation of bowl-shape ZnO nanostructures. The patterned structures were characterized by field emission scanning electron microscopy( SEM ) , atomic force microscopy( AFM ) and X-ray diffraction( XRD ). Our method shoule hold significant promise applications in constructing microstrucures of complex morphologies.

**Keywords** Template; Pattern; ZnO; Nanobowl

# 近红外电致变色材料的合成和性质研究

宛新华\*

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系, 高分子化学与物理教育部重点实验室, 北京 100871)

**关键词** 近红外电致变色聚合物; 6-取代蒽醌酰亚胺; 合成与性质

近红外(NIR, 800~2000 nm)波段光学活性聚合物在光纤通讯、生物医用及国防和安全等领域有着广阔的应用前景。过去几年里, 我们以探索具有显著NIR吸收性质的高分子的制备、功能化以及基于这些新材料的新原理器件为目的, 通过合理的结构设计, 合成了新型窄带隙生色团及电致变色生色团, 实现了NIR波段下的显著、可调光学吸收性质; 通过选择适当的聚合方法及优化反应条件, 制备了系列新型窄带隙聚合物, 获得了具有显著NIR吸收性质的电致变色聚合物材料。本文将对6-取代蒽醌酰亚胺的合成与表征、近红外电控手性蒽醌酰亚胺的合成及性能表征、近红外电致变色聚合物材料的设计与合成等方面取得的一点进展做简单介绍。

## 1 6-取代蒽醌酰亚胺的合成与表征<sup>[1]</sup>

蒽醌酰亚胺是一类优异的电化学可控近红外吸收化合物, 但由于不含可进行衍生化反应的功能团, 限制了其广泛应用。我们合成了6-取代( $\text{NO}_2$ , Br)蒽醌酰亚胺, 它们被电化学还原后在700至1600 nm处显示很强的吸收; 研究了取代基对其吸收光谱的影响, 发现强的吸电子基团可使最大吸收峰明显红移。因为结构上含有可进行亲核取代反应和金属催化的偶联反应的官能团, 从6-取代蒽醌酰亚胺出发可很容易制备新的功能分子及聚合物。

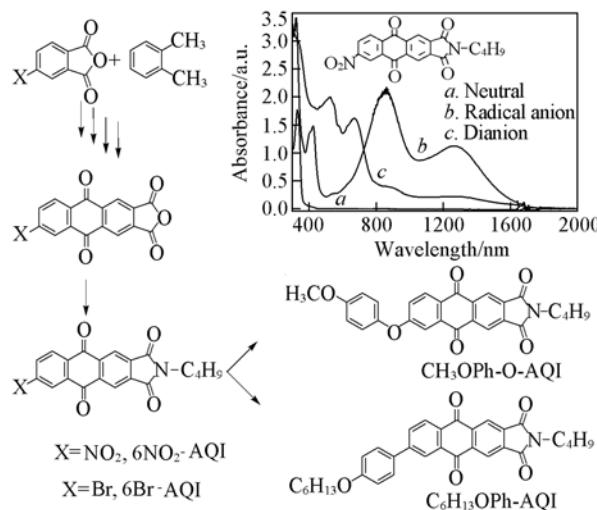


图1 6-取代蒽醌酰亚胺的合成

插图是N-己基-6-硝基-2,3-二羧酸蒽醌酰亚胺的光谱电化学曲线

## 2 近红外手性蒽醌酰亚胺的合成及性质表征<sup>[2]</sup>

近年来, 对基于光学性质改变的新一类分子开关的研究越来越多。这样的分子必须具有“双稳定

国家杰出青年科学基金(批准号: 20325415)和教育部高等学校博士学科点专项基金(批准号: 20060001029)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: xhwan@pku.edu.cn

性”, 即两种稳定存在的结构, 而且它们能在外界刺激的作用下相互转变。芳香族酰亚胺是一类已知的电致变色材料, 其中性态在紫外-可见区有强的吸收, 而当它们被单电子还原后, 所得到的自由基阴离子的吸收会红移到近红外区域。但是, 关于手性结构对其电致变色性质的影响, 以及其作为手性分子光开关的可能性的研究还未见报道。我们合成了一系列具有两种构型、近红外活性的蒽醌型酰亚胺, 研究了其循环伏安、光谱电化学等性质。它们在被还原时先形成自由基阴离子, 然后再生成二价负离子。在被还原成自由基阴离子时, 在 900 nm 左右有较强的吸收, 而中性或者二价负离子在此区域则没有吸收。对其中的手性酰亚胺的圆二色光谱(CD)研究发现, 手性酰亚胺中性态和还原态的 CD 谱有比较明显的不同。

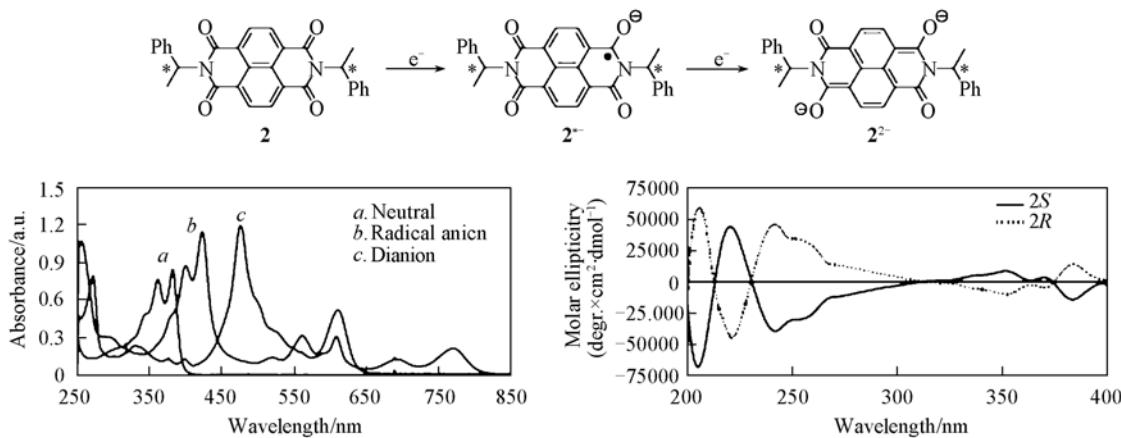


图 2 *N,N*-二(1-苯基乙基)-1,4,5,8-四羧基萘酰亚胺电化学还原机理、光谱电化学性质和两种对映体在中性态时的圆二色光谱

### 3 近红外电致变色材料的研究<sup>[3]</sup>

要制作一个近红外电致变色器件, 如光学可调衰减器, 我们既需要阴极也需要阳极的近红外变色有机材料。然而, 相对于 p 型的有机半导体材料和氧化型的聚合物来说, 对 n 型的有机半导体材料如二醌、酰亚胺以及还原型聚合物如聚苯胺和聚噻吩的研究仍然很少, 其中一个重要的原因是它们在还原态下不稳定(如蒽醌和并五苯二醌的自由基阴离子)。共轭的芳香族二醌如并五苯二醌具有 5 个不同的氧化还原态, 其中形成自由基阴离子和二价阴离子的过程是可逆的, 并且所形成的相应的结构由于  $\pi-\pi^*$  跃迁在近红外区域有强的吸收。我们将它引入到聚合物中, 合成了一系列具有近红外电致变色性质的含并五苯二醌结构单元的聚芳醚以及它们的模型化合物, 并对它们进行了结构表征和性质研究。所得聚合物中的并五苯二醌结构单元在被还原的时候, 先形成自由基阴离子, 进一步被还原能形成二价阴离子。这些聚合物的自由基阴离子具有强的近红外吸收, 最大吸收在 1331 和 1430 nm 之间, 聚合物膜的近红外活性与聚合物的溶液基本相同, 并且聚合物膜被还原后在空气中非常稳定, 从而得到一类理想的还原型近红外光电材料。

### 4 近红外电致发光材料的研究<sup>[4]</sup>

合成了单体对乙烯基苯甲酸-2-(9H-咔唑-9-)乙醇酯和配体单体 *N'*-苯甲酰基-4-乙烯基苯甲酰肼, 采用自由基共聚技术合成了单体配比不同的系列聚合物, 经与钌配位后, 首次得到侧链含双核钌配合物的聚合物。光谱电化学研究结果表明, 当金属钌处于均一价态  $\text{Ru}^{2+}$  时, 其最大吸收波长为 350、520 nm, 当处于  $\text{Ru}^{3+}$  时, 最大吸收在近红外区的 800 nm 处, 当金属钌形成混合价态( $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ )时, 在近红外区的 1600 nm 处有非常强的吸收, 证明该系列聚合物是一类很好的电致变色材料。当采用 520 nm 的激发光激发该系列聚合物的乙腈溶液时, 聚合物的最大光致发光波长为 790 nm, 同样, 该系列聚合物的电致发光器件(ITO/Polymer/Au)的最大发光波长也为 790 nm, 这是迄今为止钌配合物中电致发光波长最长的报道。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Qiao W. Q. , Zheng J. , Wang Y. F. , et al. . Org. Lett. [ J ] , 2008 , **10**(4) : 641
- [ 2 ] Todd E. K. , Wang S. , Wan X. H. , et al. . Tetrahedron Letters[ J ] , 2005 , **46**(4) : 587
- [ 3 ] Wang S. , Todd E. K. , Birau M. , et al. . Chem. Mater. [ J ] , 2005 , **17**(25) : 6388
- [ 4 ] Wang S. , Li X. Z. , Xun S. D. , et al. . Macromolecules[ J ] , 2006 , **39**(22) : 7502

## Synthesis and Properties of Near-Infrared Electrochromic Materials

WAN Xin-Hua<sup>\*</sup>

(The Key Laboratory of Polymer Chemistry & Physics of Ministry of Education , Department of Polymer Science & Engineering , College of Chemistry & Molecular Engineering , Peking University , Beijing 100871 )

**Abstract** Near-infrared( NIR ) active polymers have found wide applications in telecommunication , biomedical , national defense and public security. In the past several years , we have focused on the preparation and functionalization of polymers with intensive NIR absorption and the fabrication of prototype devices based on such interesting materials. This article will generally introduce our recent progresses in design , synthesis and properties of 6-substituted anthroquinone imides , chiral imides as potential chiroptical switches , and NIR electrochromic polymers.

**Keywords** Near-infrared electrochromic polymer ; 6-Substituted anthroquinone imide ; Synthesis and property

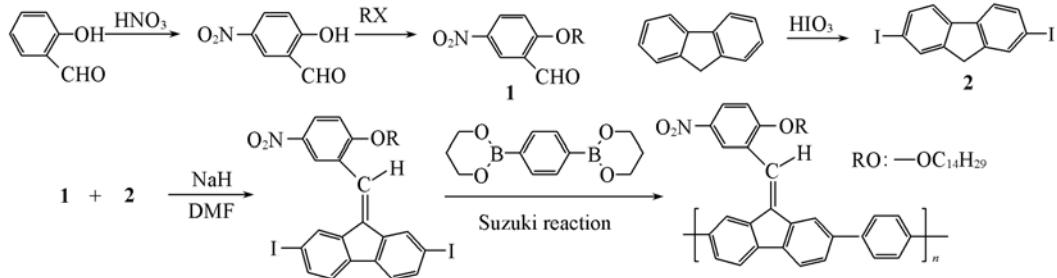
## 9-苯亚甲基取代亚芴衍生物的设计合成及 聚合物链立构规整性对其性质的影响

郑世军<sup>\*</sup>, 温刚, 王方文  
(郑州大学材料学院, 郑州 450052)

关键词 亚芴基; 共轭液晶高分子; 有机发光场效应发射管

共轭高分子由于其独特的光电性能已广泛应用于分子导线、有机发光二极管及有机场效应发射管等领域。其中聚合物发光二极管在高清晰大屏幕显示方面有着独特的优势,受到广泛的重视。目前有机发光二极管(OLED)显示器件的驱动方式主要有被动矩阵(Passive matrix PM)和主动矩阵(Active matrix AM)。AM方式是用带有电容器的场效应发射管来控制OLED器件的发光。与PM方式相比, AM方式器件亮度高, 寿命长, 能耗低。尽管如此, AM方式的电路设计还是比较复杂。如何进一步简化器件构造一直是一个研究热点。将有机发光二极管和有机场效应发射管两种器件合二为一组成有机发光场效应管[Organic light-emitting field-effect transistors (OLEFET)]是一个很好的解决方案<sup>[1]</sup>。

满足 OLEFET 要求的材料必须既有优良的载流子传输能力, 又具备较高的荧光效率。有序结构有利于载流子的传输。但电致发光材料必须是无定形结构。如果有一种材料具备有序的结构却没有结晶物质的晶界效应, 这种材料就是比较理想的适用于制备 OLEFET 器件的材料。液晶高分子从液晶态迅速冷却至玻璃态时, 可以得到所谓玻璃化液晶态。玻璃态液晶有一定的有序结构, 却没有结晶物质的晶界效应, 具有独特的光学性质。研究证明, 液晶态的相对有序结构可以大大提高材料传输载流子的能力<sup>[2]</sup>。聚芴及其衍生物具有较高的荧光效率, 是优良的发光材料。如果把芴9位上的碳原子由sp<sup>3</sup>杂化转化为sp<sup>2</sup>杂化形成亚芴类结构, 聚合物的整体平面性会大大加强, 聚合物很容易形成紧密堆积结构, 材料传输空穴的能力大大提高, 是一种良好的制备聚合物薄膜场效应发射管材料<sup>[3]</sup>。但强的π-π堆积作用导致发光效率显著降低。为了制备满足制造 OLEFET 要求的材料, 本研究尝试在保持聚合物亚芴类结构并形成液晶态有序结构的同时, 减少聚集态荧光猝灭效应, 保持材料的发光特性。为此用带有偶极单元的苯亚甲基和芴形成亚芴类聚合单体, 旨在利用偶极单元间的相互静电作用力, 抑制聚合物紧密堆积结构同时保持聚合物的有序结构排列。单体及聚合物的合成如下:



Scheme 1

聚合物链的立构规整性会对材料的性能产生很大的影响。本文考察了不同催化剂对合成聚合物的分子量、聚合物链中单体单元的结构排列以及液晶性质和光学性质的影响。采用两种不同的Pd催化

国家自然科学基金(批准号: 20574064)资助。

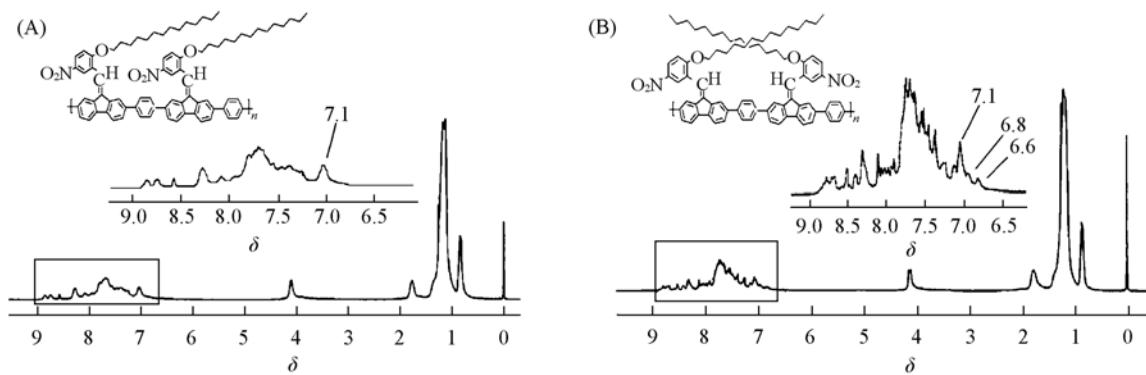
\* 通讯联系人。E-mail: zsj316@zzu.edu.cn

剂在相同的聚合条件下进行 Suzuki 反应, 均得到了聚合物。聚合物分子量及反应收率大致相当。聚合物外观为黄色粉状固体, 室温下能溶于 THF 和 CHCl<sub>3</sub> 等有机溶剂。由 DSC 测得的聚合物相转变温度以及由凝胶渗透色谱法测得的聚合物的分子量数据列于表 1。

Table 1 Thermal properties and molecular weights of the copolymers

Polymer(catalyst)	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$10^{-3} M_n$	$10^{-3} M_w$	$M_w/M_n$	D. P <sup>a</sup>
PA [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	110	210	1.0	1.2	1.2	17
PB [PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	100	215	1.1	1.4	1.3	19

利用核磁共振方法, 研究了不同催化剂对聚合物链立构规整性的影响。图 1 为 PA 和 PB 的核磁谱图。单体中苯亚甲基氢(Ph=CH—)在  $\delta$  7.1 处的化学位移, 在 PB 出现  $\delta$  6.6 和 6.8 两组新峰。这是由于聚合物链的结构不均一性, 即头-尾和头-头两种单体单元的结构排列方式所造成的。用催化剂 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 制备的聚合物的链中, 这两组新峰的强度很弱。核磁共振研究结果表明, 同一单体使用不同的催化剂得到的聚合物的立构规整性不一样。使用催化剂 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 制备的聚合物的链具有高的立构规整性。

Fig. 1 <sup>1</sup>H NMR spectra of PA (A) and PB (B)

偏光显微镜观察表明, 不同的催化剂对聚合物的液晶态织构影响比较大。PA 在其液晶态温度范围内可以观察到清晰的液晶态的织构, PB 则不明显。图 2 是 PA 的液晶态织构照片。

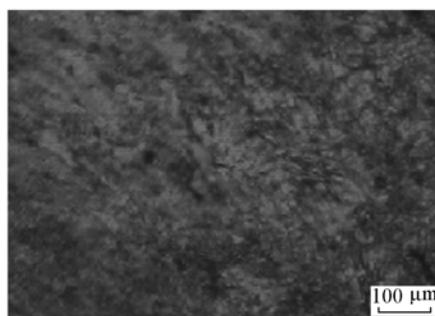


Fig. 2 POM photographs of PA observed at 90 °C in heating process

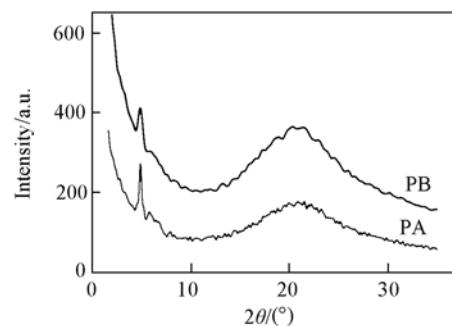
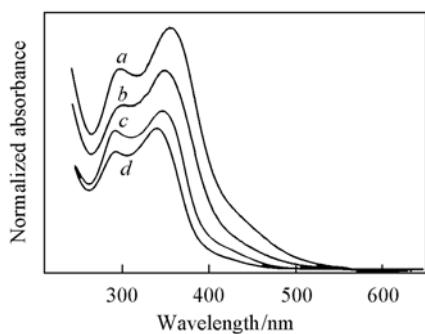
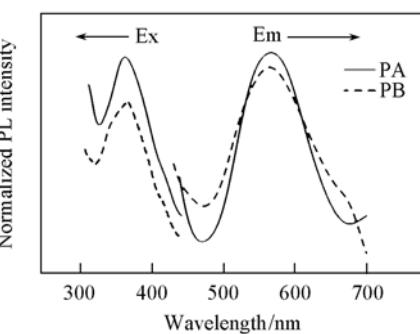


Fig. 3 WAXD results of PA and PB

大分子链中单体单元的结构排列上的差异是聚合物液晶态织构不同的一个原因。PA 的链具有较高的立构规整性, 有利于分子链的有序排列, 因此具有比较特征的液晶态织构。PB 则相反。在聚合物广角 X 射线衍射图(图 3)中, PA 和 PB 均在小角范围内有一明显的衍射峰, 证明聚合物存在有序的结构。PA 小角衍射强度比 PB 强, 这与其结构规整是一致的。聚合物链的立构规整性对其光学性质也有很大的影响。PA 链的有序结构有利于其主链的共轭, 因此 PA 的溶液及其固体膜的紫外最大吸收峰值都比 PB 高(图 4)。聚合物链的立构规整性对其荧光效率影响很大。以硫酸奎宁的硫酸稀溶液为参比测定的 PA 和 PB 溶液的荧光效率分别为 30.2% 和 8.1% (图 4)。图 5 是 PA 和 PB 固体膜的荧光激发和发射光谱, 从图 5 可见, 它们的荧光发射峰位置都在 565 nm 处, PA 半峰宽比 PB 半峰窄, 这是由于 PA 主链中单体的结构排列方式比 PB 较为单一。



**Fig. 4 UV-Vis spectra of PA and PB in different state**  
a. PA cast film; b. PB cast film; c. PA solution; d. PB solution.



**Fig. 5 Excitation and fluorescence spectra of PA and PB in film state**

## 参 考 文 献

- [1] Rost C., Karg S., Riess W., et al. Appl. Phys. Lett. [J], 2004, **85**: 1613
- [2] Schmidt-Mende L., Fechtenkötter A., Müllen K., et al. Science[J], 2001, **293**: 1119
- [3] Heeney M., Bailey C., Giles M., et al. Macromolecules[J], 2004, **37**: 5250

## Synthesis of Liquid Crystalline Poly(9-benzylidene-9H-fluorene) Derivates: Influence of the Catalysts on the Stereoregularity and Optical Properties

ZHANG Shi-Jun\*, WEN Gang, WANG Fang-Wen  
(College of the Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

**Abstract** Poly (fluorenylidene) derivates were synthesized by suzuki cross-coupling reaction using different catalyst in order to develop new organic materials used in organic light-emitting field-effect transistors. It is found that the stereoregularity of the polymer main chain has a great impact on the mesophase as well as optical properties of the polymers.

**Keywords** Fluorenylidene; Liquid crystalline conjugated polymer; Organic light-emitting field-effect transistor

# 含金属钉配合物的两嵌段共聚物的合成 与溶液自组装

林蔚然，宛新华\*

(北京分子科学国家实验室, 高分子化学与物理教育部重点实验室,  
北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系, 北京 100871)

关键词 双核钉配合物；两嵌段共聚物；自组装

通过构造分子以上层次的有序结构而对各种物理量进行有效调制往往可以获得在该层次上无序或无结构的材料所不具备的优异性质, 这是超分子化学发展的原动力之一。嵌段共聚物的胶束化是超分子化学领域研究得最为深透的一个主题。嵌段共聚物由化学结构不同的高分子链段通过共价键连接而成。这就造成一方面不相容嵌段倾向各自聚集产生相分离; 另一方面, 嵌段间的共价键连接会限制这种相分离向宏观发展, 从而形成种类繁多的纳米尺度上的有序结构。在选择性溶剂中, 嵌段共聚物自组装形成核壳结构的胶束, 其中不溶链段组成胶束核, 可溶段伸展在核外形成壳。核壳结构聚集体的热力学平衡主要取决于3个主要因素: (1) 核内不溶链段的伸展构象熵; (2) 壳中可溶段之间的排斥力; (3) 核和壳之间的界面能。通过改变自组装条件, 如溶液初始浓度、良溶剂种类、温度、离子强度等, 来影响以上3个因素, 可以达到调控聚集形态的目的<sup>[2~6]</sup>。现已观察到的形态有球、棒、片层、囊泡、大复合胶束以及其它一些复合结构。不同聚集体中分子排列方式及紧密程度也有所不同<sup>[7]</sup>。

改变分子的化学结构, 如改变链段的刚柔性, 是调控聚集形态的另一有效手段。若同时引入功能基团, 还可赋予聚集体不同的功能, 实现聚集体的功能化, 这也是当前超分子自组装中一个十分活跃的领域<sup>[8~11]</sup>。加拿大I. Manners等<sup>[10,11]</sup>在含二茂铁基的有机金属嵌段共聚物的合成和自组装方面开展了富有成效的研究工作, 得到多种具有新形态、新功能的新材料。如聚二茂铁二甲基硅烷-b-聚二甲基硅氧烷( $PFS_n$ -*b*-PDMS<sub>*m*</sub>)嵌段共聚物在正己烷中(PDMS的良溶剂)自组装成圆柱形蠕虫状胶束, 胶束含PFS圆柱核, 核外包裹绒毛状的PDMS。干燥时, 外层PDMS收缩为连续绝缘壳, 若核内PFS被氧化成氧化聚二茂铁后, 胶束成为一种潜在的纳米级自绝缘导线<sup>[10]</sup>。

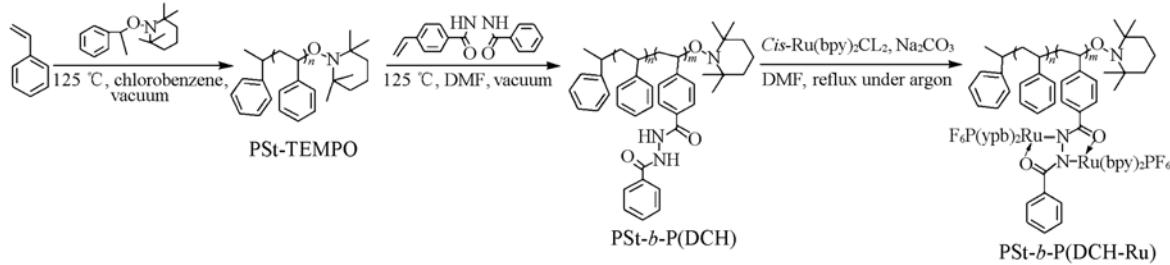
电致变色是指材料的光学性质在外加电压下发生的可逆改变<sup>[12]</sup>。双核钉配合物具有优异的近红外电致变色性质<sup>[13,14]</sup>。当双核的金属中心从Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>2+</sup>被氧化到Ru<sup>2+</sup>/Ru<sup>3+</sup>的时候, 其在近红外波段有强的吸收( $\varepsilon \sim 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), 最大吸收峰在1550 nm附近<sup>[14]</sup>。将双核钉引入高分子结构中可以克服小分子配合物结晶性好难以成膜的缺点。如果含钉基团位于高分子主链, 聚合物溶解性会很差, 难以提高分子量<sup>[15]</sup>。通过将功能基团引入到高分子侧链, 可以很好地解决这一问题, 得到高分子量的含双核钉聚合物。王圣等<sup>[16]</sup>合成了苯甲酰-N'-(4-乙烯基苯甲酰)肼(DCH)单体的自由基均合物及与带有咔唑基团苯乙烯类单体共聚的无规共聚物, 通过使聚合物与钉配位, 成功地将双核钉配合物引入到高分子侧链, 得到了具有近红外电致变色和电致发光性质的高分子材料, 其最大发射峰在800 nm左右。

如果将带有DCH配体基团的苯乙烯类单体引入嵌段共聚物中, 与钉配位后将使聚集体也具备近红外电致变色和电致发光的性质。并且通过简单地改变溶剂条件调控聚集形态, 将有可能实现聚集体

国家杰出青年科学基金(批准号: 20325415)和教育部高等学校博士学科点专项基金(批准号: 20060001029)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: xhwan@pku.edu.cn

光电性质的可控。于是合成了柔柔嵌段共聚物聚苯乙烯-聚{苯甲酰-N'-(4-乙烯基苯甲酰)阱}( $\text{PS}_m\text{-b-P(DCH)}_n$ )，其与金属Ru配位得到的以双核钌配合物为侧基的光电功能性单元构成刚性段的刚柔嵌段共聚物 $\text{PS}_m\text{-b-P(DCH-Ru)}_n$ ，合成步骤见Scheme 1。本文将对嵌段共聚物配位前后聚集行为的变化及调控做简要介绍。



**Scheme 1** Synthesis of ligand diblock copolymer  $\text{PS}_m\text{-b-P(DCH)}_n$  and complex diblock copolymer  $\text{PS}_m\text{-b-P(DCH-Ru)}_n$

嵌段共聚物 $\text{PS}_m\text{-b-P(DCH)}_n$ 的结构采用核磁、元素分析、凝胶渗透色谱等手段进行表征。表征结果总结于表1。对其中的 $\text{PS}_{2076}\text{-b-P(DCH)}_{417}$ 嵌段进行了配位，并用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)检测嵌段共聚物中Ru的配位率，结果总结于表2。

**Table 1** Characterization of ligand diblock copolymer  $\text{PS}_m\text{-b-P(DCH)}_n$

Copolymers <sup>a</sup>	$10^{-4} M_n^b / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$w[\text{P(DCH)}] (\%)$	$M_w/M_n^b$
$\text{PS}_{261}\text{-TEMPO}$	2.7	—	1.13
$\text{PS}_{261}\text{-b-P(DCH)}_{366}$	12.4	78.2	—
$\text{PS}_{261}\text{-b-P(DCH)}_{332}$	11.5	76.5	—
$\text{PS}_{261}\text{-b-P(DCH)}_{255}$	9.5	71.4	—
$\text{PS}_{261}\text{-b-P(DCH)}_{120}$	5.9	54.0	—
$\text{PS}_{261}\text{-b-P(DCH)}_{59}$	4.3	36.6	—
$\text{PS}_{832}\text{-TEMPO}$	8.7	—	1.18
$\text{PS}_{832}\text{-b-P(DCH)}_{1579}$	50.6	82.9	—
$\text{PS}_{832}\text{-b-P(DCH)}_{998}$	35.2	75.4	—
$\text{PS}_{832}\text{-b-P(DCH)}_{484}$	21.5	59.8	—
$\text{PS}_{832}\text{-b-P(DCH)}_{258}$	15.5	44.2	—
$\text{PS}_{2076}\text{-TEMPO}$	21.6	—	1.17
$\text{PS}_{2076}\text{-b-P(DCH)}_{2862}$	97.7	77.9	—
$\text{PS}_{2076}\text{-b-P(DCH)}_{2432}$	86.4	75.0	—
$\text{PS}_{2076}\text{-b-P(DCH)}_{1024}$	48.9	55.8	—
$\text{PS}_{2076}\text{-b-P(DCH)}_{417}$	32.7	33.9	—

a. Polymerization degrees of PS and P(DCH) segments determined by element analysis and  $^1\text{H}$  NMR; b. molecular weight and polydispersity of PS-TEMPO determined by GPC in THF( RI detector, calibrated with polystyrene standards).

**Table 2** Characterization of complex diblock copolymer  $\text{PS}_{2076}\text{-b-P(DCH-Ru)}_{417}$

Copolymers	$w(\text{Ru}) (\%)^*$	$10^{-4} M_n / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$w[\text{P(DCH-Ru)}] (\%)$
$\text{PS}_{2076}\text{-b-P(DCH)}_{417}$	—	32.7	—
$\text{PS}_{2076}\text{-b-P(DCH-Ru)}_{417}(\text{I})$	58.0	60.0	64.0
$\text{PS}_{2076}\text{-b-P(DCH-Ru)}_{417}(\text{II})$	92.6	76.3	71.7

\* The Ru content in the block copolymer determined by ICP-AES.

嵌段共聚物在选择性溶剂中的聚集形态用透射电子显微镜(TEM)表征。采用把一定初始浓度的嵌段共聚物溶解在两段的共溶剂DMF中，再逐滴加入其中一段的选择性溶剂的方法得到聚集体溶液。通过调整初始浓度、配位率、选择性溶剂种类等因素可对聚集体形态进行有效调控，观察到简单胶束、复合胶束及多孔球等多种形态。

通过紫外-可见光谱及循环伏安的研究发现，功能基团间的有序排列对电荷传递有较显著影响，与其无序状态有较大不同。同时，由于不同聚集体形态中分子排列方式不同，通过对聚集形态的调控非

常有利于实现光电功能性的可控。

## 参 考 文 献

- [1] Whitesides G. M., Mathias J. P., Seto C. T.. Science[J], 1991, **254**: 1312
- [2] Yu Y. S., Eisenberg A.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**: 8383
- [3] Choucair A., Lavigueur C., Eisenberg A.. Langmuir[J], 2004, **20**: 3894
- [4] Liu F., Eisenberg A.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 15059
- [5] Yuan G., Wang X., Han C. C., et al.. Macromolecules[J], 2006, **39**: 6207
- [6] Bhargava P., Tu Y., Zheng J. X., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 1113
- [7] Cameron N. S., Corbierre M. K., Eisenberg A.. Can. J. Chem. [J], 1999, **77**: 1311
- [8] Jenekhe S. A., Chen X. L.. Science[J], 1998, **297**: 1903
- [9] Metera K. L., Sleiman H.. Macromolecules[J], 2007, **40**: 3733
- [10] Massey J., Power K., Manners I., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 9533
- [11] Raez J., Manners I., Winnik M. A.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 10381
- [12] Electrochromism: Fundamentals and Applications[M]; Germany VCH: Weinheim, 1995
- [13] Handy E. S., Pal A. J., Rubner M. F.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 3525
- [14] Qi Y. H., Desjardins P., Meng X. S., et al.. Opt. Mater. [J], 2003, **21**: 255
- [15] Qi Y. H., Desjardins P., Wang Z. Y.. J. Opt A: Pure Appl. Opt. [J], 2002, **4**: S273
- [16] Wang S., Li X., Xun S., et al.. Macromolecules[J], 2006, **39**: 7502

## Synthesis and Self-assembly in Selective Solvent of Ruthenium Complex Containing of Diblock Copolymers

LIN Wei-Ran, WAN Xin-Hua \*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry & Physics of Ministry of Education,  
College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Diblock copolymers based on polystyrene( PS ) and poly[ benzoic acid *N'*-(4-vinyl-benzoyl)hydrazide ]( P(DCH) ) were synthesized by nitroxide-mediated radical polymerization. By subsequent complexation with Ru( bpy )<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>, near-infrared ( NIR ) electrochromic and electroluminescent block copolymers PS<sub>m</sub>-b-P(DCH-Ru)<sub>n</sub> were prepared. The aggregation morphologies of block copolymers containing metal or not in mixed solvent of DMF/dioxane were characterized by TEM. Different morphologies were obtained by adjusting the initial concentration and Ru content in the copolymer.

**Keywords** Dinuclear ruthenium complex; Diblock copolymer; Self-assembly

# 近红外电致变色离子液体聚合物的合成和表征

郑宜君, 宛新华\*

(高分子化学与物理教育部重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系, 北京 100871)

关键词 近红外电致变色; 离子液体聚合物电解质; 单层器件

电致变色(Electrochromism)是指材料的光学性质在外加电场作用下产生稳定、可逆变化的现象, 在外观上则表现为颜色及透明度的可逆变化<sup>[1]</sup>. 常见的电致变色器件(ECD)可视为一种电化学池, 主要是由透明导电层、电致变色层、电解质层和对电极组成. 其中, 透明导电层提供器件与外电源的电接触, 电致变色层是光学性质改变的关键, 电解质层提供离子在电致变色层之间的传输通道, 对电极起存储离子、平衡电荷的作用, 也被称为离子注入电极. ECD 从用途上可分为反射型和透射型二种. 反射型 ECD 的对电极和工作电极可以涂布相同的电致变色材料. 虽然一个电极染色时另一个电极漂白(反之亦然), 但不会影响从器件正面的观察. 透射型 ECD 要求对电极上的电致变色层为工作电极上的“互补”材料, 即当工作电极为氧化着色材料时对电极选用还原着色材料, 或者反过来, 这样有利于加强光学反差. 这样的多层结构虽然集各种功能性于一身, 但不利于实现器件的全固态、大面积和低成本, 主要原因是各功能膜的化学组成难以稳定、相邻两层材料需要匹配、制备工艺不易兼容, 五层中只要有一层有缺陷就会导致整个器件功能的丧失. 目前大量的研究工作集中于发展新的电致变色材料、电解质材料和透明导电材料, 只有少数几个小组进行了简化器件结构的研究. Michael 等<sup>[2]</sup>用普鲁士蓝制备了单层器件, 电压从 -8 V 变化到 0 V 时可以实现器件的染色和漂白, 但是离子的迁移仅依靠于膜中残留的水分, 器件性能调控难以实现且稳定性可能会受到水分蒸发的影响. Tsutsumi 等<sup>[3]</sup>将聚合物凝胶电解质与小分子电致变色材料混合成功地制备了单层器件, 由于电致变色材料与电解质只是单纯的物理混合, 电子的传输可能会受到混合均匀程度、材料的兼容性等诸多因素的限制, 因此器件的染色和漂白需要几十秒.

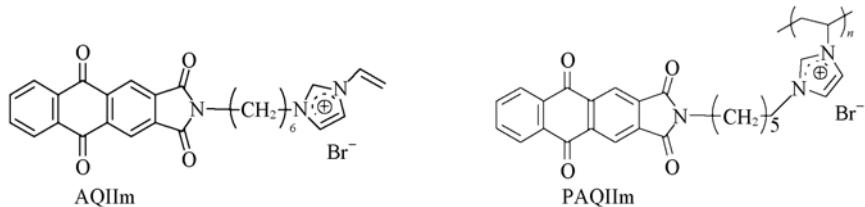
离子液体(Ionic liquids)是完全由阴、阳离子构成的液态有机盐, 化学稳定性好, 不易挥发, 不易燃, 具有较高的导电性和较宽的电化学窗口, 以前主要作为液态电解质用于电池和电化学电容器中. Mattes 等<sup>[4]</sup>在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和六氟磷酸盐离子液体中电化学聚合得到了共轭高分子并把其制成器件, 这种器件循环 100 万次以后其性能没有下降, 响应时间缩短到 100 ms. 最近, Ohno 等<sup>[5~9]</sup>将离子液体引入聚合物结构中制备了电导率高、力学性能较好的离子液体聚合物电解质. 这种基于离子液体的聚合物电解质, 由于没有溶剂挥发和漏液等缺点, 使得其应用的安全性和稳定性相对液体电解质得到进一步提高. Mecerreyes 等<sup>[10]</sup>首次研究了基于离子液体的聚合物电解质在电致变色器件中的应用, 并发现器件寿命比基于聚氧乙烯(PEO)的聚合物电解质的有显著提高.

近红外电致变色材料由于具有在光通讯、伪装与隐身、传感器、热控装置等领域的广阔应用前景而日益成为材料科学领域研究的热点. 在众多近红外电致变色材料中, 我们一直致力于蒽醌酰亚胺的研究<sup>[11]</sup>. 蒽醌酰亚胺可以在电场的调控下实现从中性态到自由基阴离子、二价阴离子的可逆转变, 并且其阴离子在近红外区有较宽波长范围的变色效应. 在最近的研究中, 我们成功地在蒽醌酰亚胺分子

国家杰出青年科学(批准号:20325415)和教育部高等学校博士学科点专项基金(批准号:20060001029)的资助.

\* 通讯联系人. E-mail: xhwan@ pku. edu. cn

结构的 6 位引入了可反应性取代基，并且发现不同的取代基对其近红外吸收有很大影响<sup>[12]</sup>。在这篇工作中，我们通过亚胺位置将蒽醌酰亚胺生色团引入到基于乙烯基咪唑的聚合物电解质中，得到集电荷传输和近红外电致变色于一身的聚合物，单体和聚合物的结构如图 1 所示。



**Fig. 1 Structure of the monomer and polymer**

用循环伏安和光谱电化学对单体(AQIIIm)和聚合物(PAQIIIm)的电化学性质进行了表征。聚合物的循环伏安曲线与单体具有相似的结果，有两对还原峰，分别对应蒽醌酰亚胺被还原成自由基阴离子和二价阴离子的过程。紫外-可见光谱中显示，中性态时，PAQIIIm 的 DMF 溶液在 330 和 400 nm 处有两个吸收峰，而在被还原成自由基阴离子时，在近红外区域有较强的吸收，最大吸收峰在 830 nm 左右。单体与聚合物的吸收最大吸收峰位置基本一致。薄膜的制备是通过将 PAQIIIm 的 DMF 溶液(5%~10% 质量分数)在 ITO 玻璃上浇铸成膜得到。聚合物膜还原后得到的自由基阴离子态的近红外吸收光谱与溶液的基本上相同。我们测试了 PAQIIIm 膜的光学衰减性质。一层约 500 nm 厚的聚合物膜浇铸在 ITO 玻璃上，通过 830 nm 的波长监测，当方波电压从 -0.4 到 +2 V，在 25 s 的调制周期内聚合物膜表现出 7.5% 的透过率变化(0.52 dB)。膜的调制能力约为 1.04 dB/μm，并且其随着施加电压和调制周期的变化连续可调。变色效率是表征电致变色材料性质的重要参数，它定义为光学密度的变化与单位面积的电荷量的比值，理想的电致变色材料应消耗小的电量达到大的光学密度变化，即具有较高的 CE 值<sup>[13]</sup>。计算得到了聚合物膜在溶液中的 CE 值高达 375 cm<sup>2</sup>/C(830 nm)。

作者在 ITO 玻璃上浇铸一层 PAQIIIm 聚合物膜，将另一片 ITO 玻璃压到膜上，制得单层器件，将器件放到 60 °C 真空烘箱中干燥 12 h。器件结构为三明治结构：ITO glass//PAQIIIm//ITO glass。电致变色膜的厚度约 500 nm。对处理后的器件进行了光谱电化学的测试，发现当所加电压为 -2 V 时，吸收光谱发生明显变化，在 540 和 830 nm 左右出现了新的吸收峰，这分别是蒽醌酰亚胺侧基一价阴离子和二价阴离子的吸收，同时膜的颜色由淡黄色变成了深紫色。在 -2 到 0 V 的方波电压下，器件在 830 nm 处表现出 8.8% 的透过率变化(0.48 dB)。器件的调制能力约为 0.96 dB/μm。在单层器件中，电荷的注入和转移非常有效，漂白和染色的速度都在 1 s 内。在普通的电致变色器件中，着色和漂白是不对称的动力学过程，离子注入时受电致变色层和电解质层界面势垒的限制，而离子抽取时受电致变速度至 ms 量级。在空气条件下，器件的循环寿命色层内部电荷层的限制，因此，染色和漂白的响应特性有区别。在我们的单层器件中，由于电解质材料和生色团构筑于同一个聚合物中，离子的注入和抽取不存在层间势垒限制，因此响应速度比较快。进一步改善器件的制备工艺、提高膜的均匀度，有望提高在 1000 次以上。

## 参 考 文 献

- [1] Monk P. M. S. M. R. J. R., *Electrochromism: Fundamentals and Applications*[M], VCH: Weinheim, 1995
- [2] Carpenter M. K., Conell R. S., *Applied Physics Letters*[J], 1989, **55**: 2245
- [3] Hiromori Tsutsumi Y. N., Koji Miyazaki, Masayuki Morita, et al., *Journal of Polymer Science: Part A; Polymer Chemistry*[J], 1992, **30**: 1725
- [4] Lu W., Gao J. P., Wang Z. Y., et al., *Macromolecules*[J], 1999, **32**: 8880
- [5] Ohno H., *Electrochimica Acta*[J], 2001, **46**: 1407
- [6] Mizumo T., Ohno H., *Polymer*[J], 2004, **45**: 861
- [7] Ogihara W., Sun J., Forsyth M., et al., *Electrochimica Acta*[J], 2004, **49**: 1797
- [8] Washiro S., Yoshizawa M., Nakajima H., et al., *Polymer*[J], 2004, **45**: 1577

- [ 9 ] Ohno H. , Yoshizawa M. , Ogiara W.. *Electrochimica Acta*[ J ] , 2004 , **50**: 255
- [ 10 ] Marcilla R. , Alcaide F. , Sardon H. , et al. . *Electrochemistry Communications*[ J ] , 2006 , **8**: 482
- [ 11 ] Todd E. K. , Wang S. , Wan X. , et al. . *Tetrahedron Letters*[ J ] , 2005 , **46**: 587
- [ 12 ] Qiao W. , Zheng J. , Wang Y. , et al. . *Org. Lett.* [ J ] , 2008 , **10**: 641
- [ 13 ] Gaupp C. L. , Welsh D. M. , Rauh R. D. , et al. . *Chem. Mater.* [ J ] , 2002 , **14**, 3964

## Synthesis and Near-Infrared Electrochromic Properties of Ionic Liquid Polymer Containing Anthraquinone Imides

ZHENG Yi-Jun, WANG Xin-Hua<sup>\*</sup>

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** In this paper, a new polymer poly{1-vinyl-3-[6-(1,3,5,10-tetraoxonaphtho[2,3-*l*]isoindolin-2-yl)hexyl]imidazole bromide} (PAQIIIm) containing an excellent ion-conductive matrix and a pendant anthraquinone imide moiety was synthesized. Two reversible redox peaks were revealed in the cyclic voltammetry (CV) curve of PAQIIIm. Spectroelectrochemical characterization indicated that the radical anions of PAQIIIm showed intense NIR absorptions in the range of 700—1200 nm. The optical attenuation of PAQIIIm film at 830 nm was 0.52 dB(1.04 dB/ $\mu$ m) and the relatively high CE value was 375 cm<sup>2</sup>/C. An all-solid single PAQIIIm film electrochromic device was prepared. The thickness of the film was about 500 nm. A reversible color change from light yellow to blue-violet was exhibited when the device underwent a voltage from 0 to -2 V. The response time between coloring and bleaching was less than 1 s. A stable switching number of up to 1000 times was shown.

**Keywords** Near-infrared electrochromic; Ionic liquid polymer electrolyte; Single film device

# 甲壳型共聚物的合成、表征与器件研究

王 平, 靳 豪, 沈志豪, 范星河\*, 邹德春\*, 周其凤\*

(北京分子科学国家实验室, 教育部高分子化学与物理重点实验室,  
北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

关键词 甲壳型; 共聚芴; 电致发光

聚芴由于其具有大的能隙, 高的热稳定性, 高的载流子迁移率, 高的荧光量子效率及易加工处理等<sup>[1]</sup>优点而被人们广泛用于蓝色电致发光器件。然而, 聚芴器件的致命的缺点是在热处理或者通过电流后, 出现红移的绿带发射导致器件效率降低, 色纯度降低。有些研究认为是由于分子间的聚集导致形成的激基复合物的长波长的绿带发射<sup>[2]</sup>, 还有些研究认为是由于芴的 9 位形成芴酮导致的<sup>[3]</sup>。目前抑制芴的绿带发射的研究有很多, 包括与蒽共聚<sup>[4]</sup>、在 9 位引入大的位阻<sup>[5]</sup>及引入间位结构影响电子离域化和有序度减少芴酮的形成<sup>[6]</sup>等。另外, 聚芴是 P-型材料, 主要传输空穴<sup>[7]</sup>, 因此其电子的注入和传输比较差。因此, 我们的工作就是将含大甲壳结构单元的间位连接的共聚组分与聚芴共聚来减少绿带发射, 并且甲壳结构单元具有一定的电子传输性, 有利于载流子的平衡而提高器件效率。另外, 我们还将共聚物作为磷光的主体材料以期得到白光器件。

首先, 我们通过 Suzuki 偶联的方法合成了系列含甲壳结构单元 35C8{(3,5-二溴苯)-1-[2,5-双(对辛氧基-1,3,4-噁二唑苯)]}和芴的共聚物 PC8OFs。通过 GPC, <sup>1</sup>H NMR, EA 等对其进行了基本结构的表征, 这些共聚物的数均分子量(GPC 测得)在 1 万左右。我们还对系列共聚物进行了基本的热性能, 光物理和电化学的表征, 发现其具有较好的热稳定性(大于 410 °C, 5% 热失重)。溶液和膜中的紫外吸收, 荧光光谱说明聚合物发蓝光。电化学循环伏安的测试表明, 共聚组分的加入对芴的 HOMO 和 LUMO 能级的影响不大。

此外, 我们对系列共聚物制备了三种器件结构, 分别为器件 a 单层、b 双层 和 c 三层, 在器件 c 时得到了最好的性能, 在三种器件结构下都是 PC8OF5 和 P8OF25 的器件性能最好。图 1 是器件 c 的亮度对电压和电流效率曲线图。从图 1 可以发现, PC8OF25 和 PC8OF5 具有较高的亮度和效率。这可能是由于载流子的平衡和甲壳间位结构位阻减少了激基复合物的形成而提高了效率。

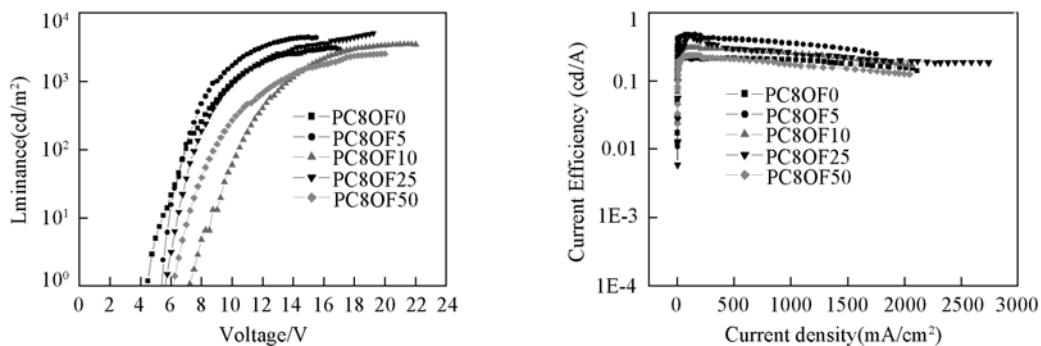


图 1 器件 ITO/PEDOT/PVK/Polymer/TPBI/Ca/Ag 亮度-电压(A)和电流效率-电流密度曲线

国家自然科学基金(批准号: 20634010, 20574002)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: fanxh@ pku. edu. cn; dczou@ pku. edu. cn; qfzhou@ pku. edu. cn

另外，我们还将 PC8OF25 作为主体材料，以 20% 质量分数的 IrMDPP<sup>[8]</sup> 为客体材料，制得了一定电压范围稳定的白光器件，图 2 是器件的电致发光光谱。

器件结构为：ITO/PEDOT/PC8OF25：IrMDPP (20%, wt)/TPBI/LiF/Al。

综合以上结果，甲壳结构单元的引入在一定程度上改善了聚芴的热稳定性和电致发光器件性能，通过三种器件结构的优化得到了较好的器件性能而且通过引入橙光的客体材料得到了较高效率的一定电压范围稳定的白光器件。

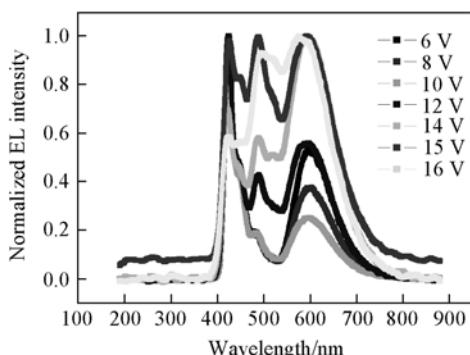


图 2 不同电压下的归一化的电致发光光谱

## 参 考 文 献

- [1] Scherf U., List E. J. W.. Adv. Mater. [J], 2002, **14**: 477
- [2] Zeng G., Lu W., Chua S. J., et al.. Macromolecules [J], 2002, **35**: 6907
- [3] Zhou X. H., Zhang Y., Xie Y. Q., et al.. Macromolecules [J], 2006, **39**: 3830
- [4] Klarner G., Davey M. H., Chen W. D., et al.. Adv. Mater. [J], 1998, **10**: 993
- [5] Jenekhe S. A., Osaheni J. A.. Science [J], 1994, **265**: 765
- [6] Ritchie J., Crayston J. A., Markham J. P. J., et al.. Mater. Chem. [J], 2006, **16**: 1651
- [7] Redecker M., Bradley D. D. C., Inbasekaran M., et al.. Appl. Phys. Lett. [J], 1998, **73**: 1565

## Synthesis, Photophysics and Blue Electroluminescence of Jacketed Copolymers

WANG Ping, JIN Hao, SHEN Zhi-Hao, FAN Xing-He\*, ZOU De-Chun\*, ZHOU Qi-Feng\*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics

of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering,

Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** New copolyfluorenes (PC8OF0-PC8OF50) of 9,9-diethylfluorene and 2,5-bis[(5-octyloxy-phenyl)-1,3,4-oxadiazole]-1-(3,5-dibromophenyl) benzene (35C8) were synthesized by palladium-catalyzed Suzuki coupling reaction. They were characterized by molecular weight determination, <sup>1</sup>H NMR, elemental analysis, DSC, TGA, absorption and emission spectroscopy, and cyclic voltammetry (CV). These copolymers exhibited high glass transition temperature and thermal stability (>410 °C). The copolymer films showed absorption peaks from 381 nm to 351 nm, and PL peaks from 432 nm to 421 nm with a blue shift originated from jacketed units. Both the HOMO energy levels and LUMO levels changed little as the content of jacketed units increased. Three electroluminescent devices were fabricated to investigate the influence of meta-linkage and jacketed contents and device architectures on emission characteristics. The maximum brightness and current efficiency of the PC8OF25 device (5097.8 cd/m<sup>2</sup> and 0.484 cd/A) surpassed those of the PC8OF0 device (3122.8 cd/m<sup>2</sup> and 0.416 cd/A). The EL emission of PC8OF0-PC8OF50 was pure blue originated from both 35C8 units and fluorene chromophores and was similar to the PL emission originated from the similar emission mechanism.

**Keywords** Mesogen-jacketed; Copolyfluorene; Electroluminescent

# 联苯型液晶聚氨酯增韧改性 环氧树脂的力学性能

蒋玉梅, 陆绍荣\*, 龚永洋, 韦春

(桂林工学院材料与化学工程系, 有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

**摘要** 本文采用联苯型液晶聚氨酯(LCPU)对环氧树脂进行了增韧改性, 研究了不同液晶含量对LCPU/EP复合材料力学性能的影响, 并采用SEM对冲击断裂形貌进行了观察。结果表明, 联苯型液晶聚氨酯(LCPU)的加入, LCPU/EP复合材料的冲击强度提高了2.7倍, 弯曲强度增加了57%, 拉伸弹性模量和断裂伸长率也有很大的提高。

**关键词** 液晶聚氨酯; 环氧树脂; 增韧改性; 力学性能

环氧树脂是一类重要的热固性树脂, 在胶黏剂、电子仪表、轻工、建筑、机械、航空航天、涂料、电子电气绝缘材料及先进复合材料等领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>, 但环氧树脂交联网络的最大缺点是固化后质脆、耐冲击和耐应力开裂的能力较差, 因此环氧树脂的增韧改性一直是高分子材料科学研究的重要内容。利用热致性液晶聚合物(TLCP)增韧环氧树脂, 不但能显著地提高环氧树脂的韧性, 而且还能改善环氧树脂的强度和耐热性, 被认为是今后用于环氧树脂增强增韧最有希望的方法之一<sup>[2,3]</sup>。本文采用自行合成的联苯型液晶聚氨酯(LCPU)来改性环氧树脂, 对LCPU改性环氧树脂复合材料断裂面的形态结构与力学性能之间的关系进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试 剂

参照文献[4]方法合成热致性联苯型液晶聚氨酯(LCPU)(Scheme 1); 环氧树脂E-51, 岳阳石油化工总厂环氧树脂厂; 4,4'-二氨基二苯砜(DDS), SCRC国药集团化学试剂有限公司。

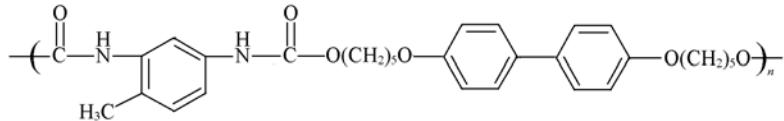


示意图 1 联苯型液晶聚氨酯(LCPU)结构示意图

### 1.2 联苯型液晶聚氨酯/环氧树脂复合材料的制备

将环氧树脂、固化剂DDS及液晶聚合物LCPU按一定比例称量好, 将LCPU和DDS加入到环氧树脂中加热至完全溶解, 然后倒入预热的模具中, 真空脱气20 min, 于设定温度固化, 即得LCPU/EP复合材料。

### 1.3 性能测试

采用承德材料试验机厂的XJJ250冲击试验机按GB1043279测试冲击强度。采用日本岛津公司AG-201型电子万能试验机测试弯曲性能, 三点弯, 实验速率2 mm/min, 跨距60 mm; 拉伸速率2 mm/min, 按GB1040-79测试拉伸性能。采用日本JEOL公司JSM-6380LV型扫描电子显微镜测试冲击断面的形貌, 样品表面喷炭。

国家自然科学基金(批准号: 50763001, 50473060)、广西应用基础研究专项(批准号: 桂科基0836016)及广西研究生教育创新基地资助。

\* 通讯联系人。E-mail: lushaor@163.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 联苯型液晶聚氨酯(LCPU)/环氧树脂力学性能

对于不同 LCPU 含量的改性体系，测得其冲击强度、拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率、弯曲强度和弯曲模量，结果列表 1。随着 LCPU 加入量的增加，冲击强度均有所提高，在 LCPU 添加量为 13.0wt% 时，改性体系的冲击强度是纯环氧固化物的 2.7 倍，这可能是在 LCPU 周围存在许多环氧网络分子链，LCPU 中的刚性液晶基元能够吸收一部分冲击能，改善了共混物的韧性。复合材料的拉伸强度从 52.73 MPa 提高到 79.49 MPa，当 LCPU 的添加量为 5.0wt% 时，弯曲强度由原来的 93.29 MPa 提高到了 146.52 MPa，增加了 57%，拉伸模量和断裂伸长率也有很大的提高，说明 LCPU 的液晶的介晶结构单元对环氧树脂有增强和增韧作用。

Table 1 Mechanical properties of the LCPU/EP system

LCPU content( wt% )	Impact strength/ ( kJ · m <sup>-2</sup> )	Tensile strength/( MPa )	Tensile elastic modulus/( GPa )	Elongation percentage( % )	Bending strength/( MPa )
0	11.58	52.73	1.02	2.00	93.29
2.5	26.87	75.70	2.41	3.19	132.20
5.0	28.17	75.11	1.83	3.96	146.52
10.0	21.64	72.77	1.78	3.99	140.75
13.0	31.57	79.49	1.81	4.44	136.92

### 2.2 联苯型液晶聚氨酯(LCPU)/环氧树脂的冲击断面微观形貌

图 1 为不同 LCPU 加入量改性体系的 SEM 照片，图 1(A) 为未改性空白试样断面的形态结构，冲击断裂面非常平滑，断口棱角尖锐，断裂后产生的应力条纹方向单一，未出现应力分散现象，属于典型的脆性断裂。随着 LCPU 含量的增加，如图 1(B) ~ (D)，断裂面渐趋圆滑，且断裂方向趋于分散，渐呈韧性断裂特征，呈现出扭曲的花状，使材料趋向于剪切变形，产生了微塑性变形，改变了试样断裂时裂纹的扩展方向，增加了基体材料的耗能途径，从而提高了材料的冲击强度。

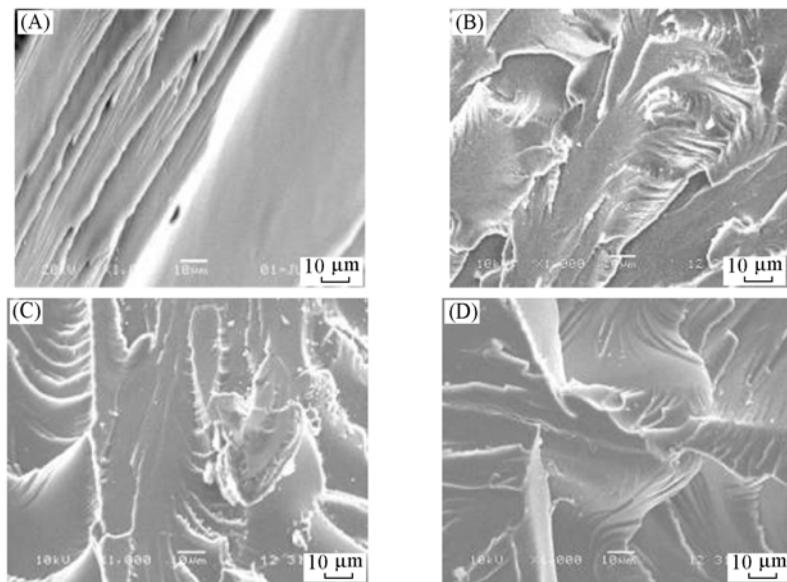


Fig. 1 SEM micrographs of the impact fracture surfaces for the blends

(A) Pure epoxy; (B) 2.5 wt% LCPU; (C) 5.0 wt% LCPU; (D) 13.0 wt% LCPU.

## 3 结 论

通过对 LCPU/EP 的力学性能和微观相结构进行了研究，结果表明，改性环氧树脂体系的韧性成倍增长，拉伸强度和弯曲强度也有了不同程度的提高，SEM 分析表明改性体系呈现了明显的韧性断裂特征。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 郑瑞琪, 余云照. 合成胶黏剂丛书[M], 北京: 化学工业出版社, 1985: 125—154
- [ 2 ] Lee J. , Yee A. F. . Polymer[ J] , 2001 , **42**: 589—597
- [ 3 ] Lee D. K. , Tsai H. B. . J. Apply. Polym. Sci. [ J] , 2000 , **75**: 167—174
- [ 4 ] Jong Back Lee,Takashi Kato, Takashi Yoshida, *et al.* . Macromolecules[ J] , 1993 , **26**: 4889—4893

# Mechanical Properties of Biphenyl Type Liquid Crystalline Polyurethane Toughening Epoxy Resin

JIANG Yu-Mei, LU Shao-Rong<sup>\*</sup>, GONG Yong-Yang, WEI Chun

(Department of Material and Chemical Engineering, Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

**Abstract** Biphenyl type liquid crystalline polyurethane( LCPU) was synthesized in the laboratory , the effects of LCPU contents on the mechanical properties of LCPU/EP composites were studied. The fracture surface was observed by scanning electrical microscope( SEM) . The results show that the impact strength of LCPU/EP composites was increased to 2.7 times of the value of cured pure epoxy resin after addition of LCPU , flexural strength was increased by 57% , tension modulus and fracture elongation percentage was increased too.

**Keywords** Liquid-crystalline polyurethane; Epoxy Resin; Toughening; Mechanical property

# Biosensors Based on AIE Fluorophores

Tang Ben-Zhong\*

(Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology,  
Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong)

While biosensing processes such as molecular beacons require nontrivial effort to covalently label or mark biomolecules, I here present a label-free DNA assay system using a simple dye with aggregation-induced emission (AIE) characteristics as the fluorescent bioprobe. 1,1,2,2-Tetrakis[4-(2-bromoethoxy)phenyl]ethene is nonemissive in solution but becomes highly emissive when aggregated. This AIE effect is caused by restriction of intramolecular rotation, as verified by a large increase in the emission intensity by increasing viscosity and decreasing temperature of the aqueous buffer solution of 1,1,2,2-tetrakis[4-(2-triethylammonioethoxy)phenyl]ethene tetrabromide (TTAPE). When TTAPE is bound to a guanine-rich DNA strand (G1) *via* electrostatic attraction, its intramolecular rotation is restricted and its emission is turned on. TTAPE is detached and its emission is turned off, when a competitive cation is added to G1 solution. TTAPE works as a sensitive post-staining agent for PAGE visualization of G1. The dye is highly affinitive to a secondary structure of G1 called G-quadruplex. The bathochromic shift involved in the G1 folding process allows spectral discrimination of the G-quadruplex from other DNA structures. The strong affinity of TTAPE dye to G-quadruplex structure is associated with a geometric fit aided by the electrostatic attraction. The distinct AIE feature of TTAPE enables real-time monitoring of folding process of G1 in the absence of any pre-attached fluorogenic labels on the DNA strand. TTAPE can be used as a K<sup>+</sup> biosensor because its specificity to K<sup>+</sup>-induced and stabilized quadruplex structure.

\* Corresponding author. E-mail: tangbenz@ust.hk

# Design and Synthesis of Supramolecule-based Artificial Enzymes

LIU Jun-Qiu \*

(State Key Lab of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012)

Design of artificial enzymes is a fundamental goal for chemists. In recent years there were increasing interests in mimicking the functions of this important selenoenzyme, and several attempts had been made to produce synthetic selenium/tellurium compounds which mimic the properties of glutathione peroxidase(GPx).

Based on the structural understanding for GPx, the nature of enzyme for molecular recognition and catalysis, we conceived that the generation of specific binding ability for substrate or transition state and correct incorporation of the functional groups should be critical approaches for the construction of effective models. Herein, several supramolecule-based artificial enzymes were designed and synthesized. These models displayed significant high activities. Study reveals that the generation of substrate and correct orientation of catalytic moiety should be main factors for the design of efficient artificial enzymes.

## 参 考 文 献

- [1] Liu J. Q., Wulff G.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2008, in press
- [2] Liu L., Mao S. Z., Liu X. M., et al.. Biomacromolecules[J], 2008, **9**: 363—368
- [3] Dong Z. Y., Li X. Q., Liang K., et al.. J. Org. Chem. [J], 2007, **72**(2): 606—609
- [4] Huang X., Dong Z. Y., Liu J. Q., et al.. Langmuir[J], 2007, **23**(3): 1518—1522
- [5] Dong Z. Y., Huang X., Mao S. Z., et al.. Chem. Eur. J. [J], 2006, **12**: 3575
- [6] Yu H. J., Liu J. Q., Bock A., et al.. J. Biol. Chem. [J], 2005, **280**: 11930
- [7] Mao S. Z., Dong Z. Y., Liu J. Q., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 11588
- [8] Dong Z., Liu J., Mao S., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 16395
- [9] Zhang X., Xu H., Dong Z., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 10556
- [10] Liu J. Q., Wulff G.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 7452
- [11] Liu J. Q., Wulff G.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2004, **43**: 1287

Supported by the Natural Science Foundation of China (Nos. 20534030, 20471023), the National Basic Research Program (No. 2007CB808006), and the Innovative Research Team in University (No. IRT0422).

\* Corresponding author. E-mail: junqiu@jlu.edu.cn

# 生物马达 $\text{CF}_0\text{F}_1$ -ATP 合成酶的分子组装

齐 伟, 段 荔, 李峻柏\*

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

**摘要** ATP 合酶是生物体内能量代谢的关键酶, 也是自然界中最小的生物分子马达, 具有从生物能量的产生到纳米器件构建等一系列潜在的应用价值, 成为当前诸多领域的研究热点。 $\text{F}_0\text{F}_1$ -ATP 合成酶是跨膜蛋白, 磷脂膜是它存在和发挥功能的天然环境。我们将含 ATP 合成酶的蛋白脂质体组装到中空微胶囊表面, 胶囊为脂质体提供支撑, 克服了蛋白脂质体不稳定和寿命短的缺陷, 为 ATP 合酶的功能化研究构建了一个新型的分子仿生体系。本文综述了我们研究小组在生物马达仿研究方面的系列工作。在质子势差驱动下, 对重构在胶囊外层膜内的 ATP 合酶的旋转催化功能进行了详细研究。当胶囊内外有一定的质子梯度存在时,  $\text{CF}_0\text{F}_1$ -ATP 合酶旋转并合成 ATP。利用荧光光谱仪跟踪监测了 ATP 合成过程中膜内外质子的变化, 借助微弱发光测量仪跟踪检测了 ATP 的产生。实验结果证明, ATP 合酶重构在微胶囊外层后, 表现出了很强的酶催化活性, 保留了其生物功能。

**关键词** 生物分子马达  $\text{CF}_0\text{F}_1$ -ATP 合酶; 微胶囊; 脂质体; 葡萄糖氧化酶

近年来, 随着分子生物学研究的不断深入, 人们逐步认识到每一个细胞都是一个微观生物工厂, 它们拥有多种复杂的蛋白机器, 利用这些蛋白的功能来完成多项与生命活动相关的任务, 诸如细胞分裂、物质输送及信息传递等等。其中一种执行特殊功能的蛋白就是马达蛋白, 它们包含运动部分, 可以在生物刺激下呈现相应的运动, 按其运动形式可分为线性运动马达(如肌球蛋白、驱动蛋白、动力蛋白)和旋转运动马达(如 ATP 合成酶、细菌鞭毛)<sup>[1]</sup>。而 ATP 合成酶的旋转运动能够催化合成 ATP, 为细胞活动提供能量, 是能量转化的核心酶, 因此激发人们的兴趣开展生物马达 ATP 合成酶的仿生研究, 以期构筑具有信息存储与能量转化功能的纳米机器<sup>[2,3]</sup>。

ATP 合成酶又被称为  $\text{F}_0\text{F}_1$ -ATP 合酶, 由  $\text{F}_0$  与  $\text{F}_1$  两部分组成,  $\text{F}_0$  是脂溶性的, 跨膜存在, 作为质子(离子)通道;  $\text{F}_1$  是水溶性的, 主要负责合成与水解 ATP<sup>[4~6]</sup>。以  $\text{H}^+$ -ATP 合成酶为例, ATP 生物合成的主要机理是通过跨膜质子动力势的产生来驱动 ATP 的合成。当质子流过  $\text{F}_0$  的质子通道时,  $\text{F}_0$  的亚基旋转而带动  $\text{F}_1$  的亚基旋转, 从而导致  $\text{F}_1$  的构象改变, 这种构象的改变随着 ATP 的合成。反之, 当 ATP 存在时,  $\text{F}_1$  能够水解 ATP 并带动  $\text{F}_0$  亚基旋转, 在膜两侧产生质子梯度<sup>[7,8]</sup>。

ATP 合成酶是跨膜蛋白, 磷脂膜是它存在和发挥功能的天然环境。含 ATP 合成酶的蛋白脂质体是研究合酶结构与功能的理想体系<sup>[9~11]</sup>, 但是蛋白脂质体化学和机械强度较差, 这在一定程度上限制了它的应用。因此人们试图寻找合适的材料和手段改善蛋白脂质体的稳定性。

我们研究小组通过层层组装技术将蛋白脂质体铺展在组装的微胶囊外表面, 模拟细胞膜的结构和功能<sup>[12]</sup>。微胶囊可为脂质体提供支撑, 改善脂质体稳定性, 同时也可利用胶囊内部空腔, 为合成的 ATP 提供存储空间。

Decher 较早地提出了基于聚合物阴阳离子静电作用的层层自组装概念, 到了 1998 年, Möhwald 等将这种自组装技术应用到可被去除的胶体颗粒表面, 在胶体粒子表面层层沉积聚电解质, 然后将作为模板的胶体颗粒溶除, 制备了一类聚合物中空微胶囊。层层组装中空微胶囊的显著优越性在于能够对胶囊的组成、厚度、结构性态、通透性能以及表面功能进行调控, 所以在很短的时间内已得到了飞速发展。到目前为止, 组装的驱动力已从静电作用延伸到共价作用、氢键作用和疏水作用, 组装的组分

国家自然科学基金(批准号: 20403022, 20520130213)和国家基础研究项目(批准号: 2007CB935900)资助。

\* 通讯联系人。E-mail: jbl@iccas.ac.cn

也从最初的聚电解质拓展至无机纳米粒子、DNA 和蛋白质等生物大分子。另外，近年来层层组装微胶囊的应用研究也备受关注，尤其在作为药物或材料载体、微反应器及生物传感器等方面<sup>[13~15]</sup>。

我们的研究组首先从菠菜叶绿体中提取了  $\text{CF}_0\text{F}_1$ -ATP 合成酶，然后利用表面活性剂介导的方法将 ATP 合成酶重组到磷脂膜中，得到的蛋白脂质体再与层层组装的微胶囊结合，将含有 ATP 合酶的脂质体组装到微胶囊表面。组装过程如图 1 所示。通过在膜两侧提供质子梯度，ADP 与磷酸盐便可在合成酶的旋转催化下合成 ATP，实验中借助荧光素-荧光素酶体系测定 ATP 的合成量<sup>[16,17]</sup>。

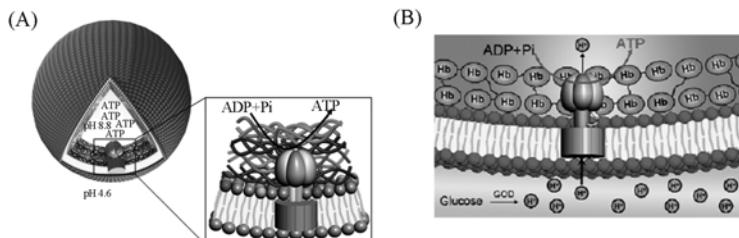


图 1 含有 ATP 合酶的脂质体组装到微胶囊表面的组装过程

目前我们主要开展了三部分工作，首先采用胶囊内外 pH 值的变化产生质子梯度的方法，检测到重组的 ATP-合酶能够保持其生物功能，催化并合成了 ATP(图 2 所示)，随后合成的 ATP 存储在中空胶囊内，使其成为 ATP 的存储器，在需要时释放出 ATP，作为能量的供给源<sup>[17]</sup>。进一步地，我们引入了一种新的产生质子梯度的方法，就是利用葡萄糖氧化酶对葡萄糖催化水解，生成葡萄糖酸，并产生质子，为合酶的催化合成 ATP 提供跨膜质子动力势。为了制备生物兼容性的微胶囊体系，借助戊二醛的交联作用，我们制备了血红蛋白的中空微胶囊。同样将蛋白脂质体组装到血红蛋白胶囊上，加入葡萄糖和葡萄糖氧化酶溶液后，同步检测到合成的 ATP。实验证实借助葡萄糖反应产生质子的手段，可以驱动 ATP 合酶旋转合成 ATP<sup>[18]</sup>。此外，我们把葡萄糖氧化酶固定在微胶囊的壁上，在体系加入葡萄糖时，囊壁上会通过葡萄糖氧化酶催化水解葡萄糖产生质子，质子的跨膜运动由内而外产生，这样组装在胶囊壁上的 ATP 合酶，可以在与上面相反的方向上合成 ATP。具体地在葡萄糖氧化酶胶囊表面铺展蛋白脂质体后，向悬液中加入葡萄糖溶液，立即测定 ATP 的生成量。实验可以检测到 ATP 的合成，并且膜外的 ATP 浓度远高于膜内，说明膜内产生的质子能够容易地扩散到膜外，驱动 ATP 合酶旋转合成 ATP。

综上所述，在微胶囊表面组装蛋白脂质体，形成了一种新的仿生膜模拟体系，并且在细胞外的人工设计的环境中实现 ATP 的生物合成过程，推动了 ATP 合酶在生物纳米器件方面的应用。将天然的生物功能材料与人工设计体系相结合，是基于分子水平的分子仿生，这类组装体有可能在制备结构与功能的超分子仿生体系与微纳系统，制备智能材料或分子机器等方面取得重大进展。

## 参 考 文 献

- [1] van den Heuvel M. G. L., Dekker C.. Science[J], 2007, **317**: 333
- [2] Wendell D. W., Patti J., Montemagno C. D.. Small[J], 2006, **2**: 1324
- [3] Capaldi R. A., Aggeler R.. Trends Biochem. Sci. [J], 2002, **27**: 154
- [4] Kinbara K., Aida T.. Chem. Rev. [J], 2005, **105**: 1377
- [5] Yoshida M., Muneyuki E., Hisabori T.. Nat. Rev. Mol. Cell Bio. [J], 2001, **2**: 669
- [6] Choi H. J., Montemagno C. D., Nano Lett. [J], 2005, **5**: 2538
- [7] Luo T. J. M., Soong R., Lan E., et al.. Nature Mater. [J], 2005, **4**: 220

- [8] Pitard B., Richard P., Dunach M., et al. Eur. J. Biochem. [J], 1996, **235**: 779
- [9] Steinberg-Yfrach G., Rigaud J. L., Durantini E. N., et al. Nature [J], 1998, **392**: 479
- [10] Seigneuret M., Rigaud J. L. FEBS Lett. [J], 1985, **188**: 101
- [11] Moya S., Donath E., Sukhorukov G. B., et al. Macromolecules [J], 2000, **33**: 4538
- [12] Ge L. Q., Möhwald H., Li J. B. Biochem. Biophys. Res. Comm. [J], 2003, **303**: 653
- [13] An Z. H., Lu G., Möhwald H., et al. Chem. Eur. J. [J], 2004, **10**: 5848
- [14] Duan L., He Q., Yan X. H., et al. Biochem. Biophys. Res. Comm. [J], 2007, **354**: 357
- [15] Wang K. W., He Q., Yan X. H., et al. J. Mater. Chem. [J], 2007, **17**: 4018
- [16] Duan L., He Q., Wang K. W., et al. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2007, **46**: 6996
- [17] Qi W., Duan L., Wang K. W., et al. Adv. Mater. [J], 2008, **20**: 601
- [18] He Q., Duan L., Qi W., et al. Adv. Mater. [J], in press

## Molecular Assembly of Biomolecular Motor $\text{CF}_0\text{F}_1$ -ATP Synthase

QI Wei, DUAN Li, LI Jun-Bai<sup>\*</sup>

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** ATP synthase is a key enzyme for energy metabolism and the smallest biomolecular motor in nature. The functionality of ATP synthase has attracted great interests in the last decades. Numerous potential applications from the generation of bio-energy to the fabrication of nanodevices have been suggested. Here we summarized our recent work on the molecular assembly of molecular motors involved. We reconstituted  $\text{CF}_0\text{F}_1$ -ATPase in the outer shell of assembled several microcapsules containing a lipid bilayer. The activity and rotation of  $\text{CF}_0\text{F}_1$ -ATPase in lipid-modified microcapsules was studied under the driven force of proton gradients. The proton transportation across membranes through  $\text{CF}_0\text{F}_1$ -ATPase during the synthesis of ATP from ADP and phosphate was detected by fluorescence spectrophotometer. The amounts of ATP were measured by employing the Luciferin-Luciferase system under an Ultra-small luminescence analyzer as a function of time. The results show that  $\text{CF}_0\text{F}_1$ -ATPase reconstituted into lipid-coated microcapsules remains high activity and has capabilities to synthesize ATP.

**Keywords** Molecular motor;  $\text{CF}_0\text{F}_1$ -ATPase; Microcapsule; Liposome; Glucose oxidase

# 含聚胜肽共聚物的合成与性质

涂侑良<sup>1</sup>, 王振乾<sup>2</sup>, 陈志勇<sup>1\*</sup>

(1. 成功大学化学工程学系, 台南 710; 2. 南台科技大学化学工程与材料工程学系, 台南 710)

**摘要** 以开环聚合 *N*<sup>ε</sup>-benzyloxycarbonyl-*L*-lysine *N*-carboxyanhydride (*Z-L*-lysine NCA) 单体制得 poly(*Z-L*-lysine), 接着利用 poly(*Z-L*-lysine) 末端的—NH<sub>2</sub> 与 glycidyl methacrylate (GMA) 经开环反应制得巨单体; 最后, 此巨单体以 2,2'-azobis (4,4'-dimethylvaleronitrile) (ADVN) 为起始剂经自由基聚合反应成功地制得 poly(GMA)-grafted-poly(*Z-L*-lysine). 其中, *Z-L*-lysine NCA, Poly(*Z-L*-lysine) 与巨单体分别由 FTIR 及<sup>1</sup>H NMR 鉴定. 而共聚合物则以<sup>1</sup>H NMR, AFM 和 TEM 鉴定. 由 FT-IR 光谱分析结果得知 *Z-L*-lysine NCA 单体行开环聚合后不饱和环确实消失. *Z-L*-lysine NCA 的产率约为 74%. <sup>1</sup>H NMR 的实验结果表明 poly(*Z-L*-lysine) 及其巨单体均已合成出来. poly(*Z-L*-lysine) 及巨单体的产率分别为 68% 及 70% ~ 80%. 本实验制备数种不同比例的接枝共聚合物, 其比例可由<sup>1</sup>H NMR 结果计算出其中分别含有 43% 到 60% 的 GMA 单位. 共聚物由 AFM 观察到不同于高分子混掺物的相位高低图. 共聚物呈现较规则的条状排列结构表面型态, 而高分子混掺物并无特殊型态.

**关键词** 接枝共聚物; poly(*Z-L*-lysine); 巨单体

仿生材料包括结构仿生、过程仿生和功能仿生<sup>[1]</sup>. 近年来由于细胞工程、基因工程等领域的迅速发展, 使得材料科学应用能扩展到细胞及基因操作的研究范畴, 显示仿生材料在未来有很好的发展前景. 仿生高分子为仿生学中的重要材料, 仿生聚合物可模拟生物高分子, 以期能够于生物组织功能上发挥其应有的效能. 其中, 团链及接枝共聚物由于其于结构中可引入更多不同性质与功能的高分子, 所以在仿生材料中有更大的发展潜力.

聚胜肽是由胺基酸聚合而成, 胺基酸是组成蛋白质的基本单位, 其中 *L*-lysine(离胺酸)为人体必备胺基酸, 同时也是二十种胺基酸中最亲水的一种. Poly(*L*-lysine)最早于 1944 年由 E. Katchalski 等合成出来<sup>[2]</sup>, 详细的合成步骤于 1948 年发表. 1961 年, Fasmanm 等<sup>[3]</sup>首度合成出超过百万分子量的 poly- $\epsilon$ -carbobenzyloxy-*L*-lysine.

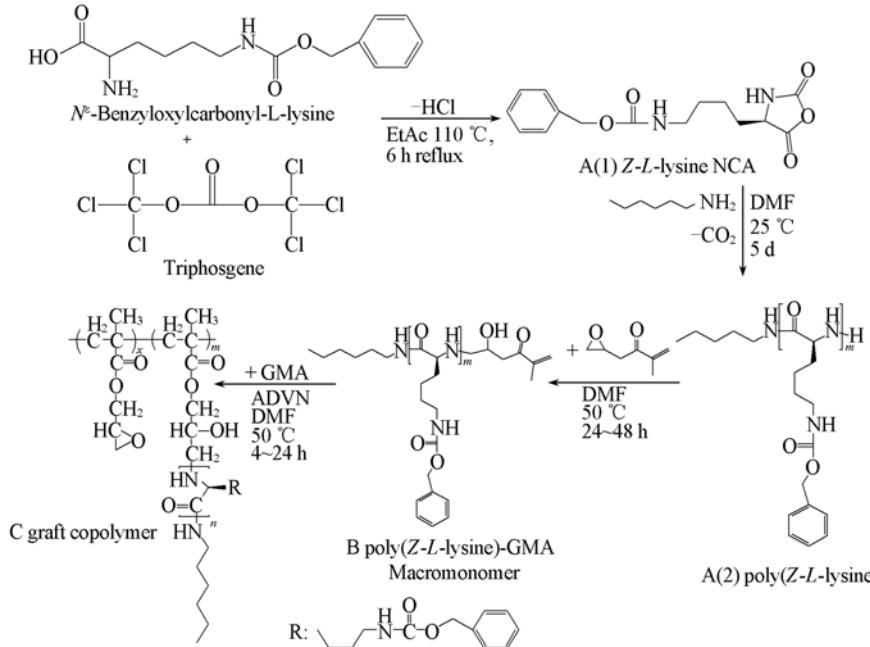
Gallot 等<sup>[4]</sup>于 1976 年在蛋白质中选择水溶性的高分子蛋白质, [如 polylysine 及 poly(glutamic acid)], 与聚苯乙烯或聚丁二烯合成具有亲疏水两性的团链共聚合物. 此种团链共聚物可用来仿真薄膜结构的两性蛋白质.

近年来亦有不少学者着手于合成此类型的团链、接枝共聚物. 2002 年 H. Schlaad 等<sup>[5]</sup>以聚苯乙烯(或聚丁二烯)及 potassium *N,N*-bis(trimethylsilyl) amide 等合成一末端具 amine 官能基的化合物, 再以此化合物做为巨起始剂, 以开环聚合方式聚合 *Z-L*-lysine NCA 单体, 以合成线状、瓶刷状等团链共聚合. 2005 年, Fan 等<sup>[6]</sup>合成 poly(*L*-lactide)-b-poly(*N*-(*Z*)-*L*-lysine) (PLLA-b-PZLys) 团链共聚物, 此团链共聚物是由 *L*-Phe-terminated PLLA 做为巨起始剂. 以此巨起始剂上的氨基开环聚合 *Z-L*-lysine NCA 单体而得 PLLA-b-PZLys 团链共聚物. 2006 年 Dimitrov 等<sup>[7]</sup>合成以 poly(oxyethylene) 为主链, poly(*Z-L*-lysine) 为分枝的复合性高分子.

本实验室利用 poly(*Z-L*-lysine) 制备巨单体后与 Glycidyl methacrylate (GMA) 共聚合制得接枝共聚物. 其中, 侧链 poly(*Z-L*-lysine) 水解成 poly(*L*-lysine) 后具良好的生物兼容性及阳离子特性, 主链 poly(GMA) 具环氧基可改质, 其于生医材料、组织工程、基因治疗及药物输送的应用上皆有相当大的发展潜力.

\* 通讯联系人. E-mail: ccy7@ccemail.ncku.edu.tw

Scheme1 为整个实验的反应流程:



Scheme 1 Synthesis of poly(GMA)-graft-poly(Z-L-lysine)

(A) poly(benzylloxycarbonyl-L-lysine)[poly(Z-L-lysine)]的合成

(1). *N*<sup>ε</sup>-benzylloxycarbonyl-L-lysine *N*-carboxyanhydride monomer(Z-L-lysine NCA monomer)的合成: 反应结束溶液以去离子水及NaHCO<sub>3</sub>水溶液清洗后以硫酸镁除水。过滤后溶液滴入n-Hexane中析出,保存在4 °C静置沉淀后使用。

(2). [poly(Z-L-lysine)]的合成: 反应结束后,滴入去离子水中析出,过滤后烘干保存于干燥箱中。

(B) poly(benzylloxycarbonyl-L-lysine)-GMA(poly(Z-L-lysine)-GMA)与(C) poly(GMA)-graft-poly(Z-L-lysine)合成后产物以去离子水析出,再以甲醇清洗数次后,过滤烘干保存于干燥箱。

由FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR分析得知已成功合成出Z-L-lysine NCA单体,而由Z-L-lysine NCA及poly(Z-L-lysine)的FT-IR(Fig. 2)可知Z-L-NCA的不饱和五元环确实开环聚合成poly(Z-L-lysine),并可由<sup>1</sup>H-NMR计算poly(Z-L-lysine)的分子量;另外,由<sup>1</sup>H-NMR分析结果确认poly(Z-L-lysine)是由正己胺聚合而成(Fig. 1)。由<sup>1</sup>H-NMR分析得知Z-L-lysine NCA的产率约为74%,poly(Z-L-lysine)的产率为68%。由<sup>1</sup>H-NMR分析结果可看到poly(Z-L-lysine)-GMA末端的双键,并可由其与另一端的甲基计算得转化率为70%~80%(Fig. 3)。

由<sup>1</sup>H-NMR分析共聚物中可看到GMA的环氧基特征吸收峰,并可由积分面积计算出GMA与Z-L-lysine单位在接枝共聚物中所占的比例(Fig. 4)。于AFM的结果我们发现以合成的接枝共聚物所得的AFM图(Fig. 5),和混掺的高分子样本所得的

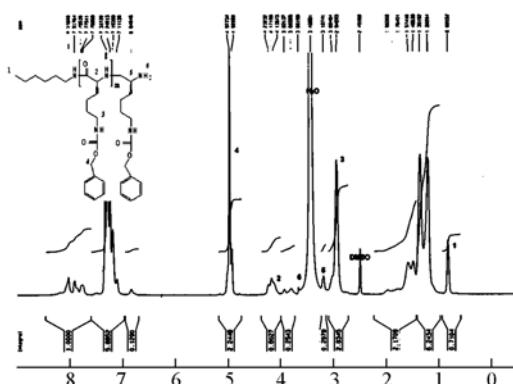


Fig. 1 <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(Z-L-lysine),

DMSO-d6, 25 °C

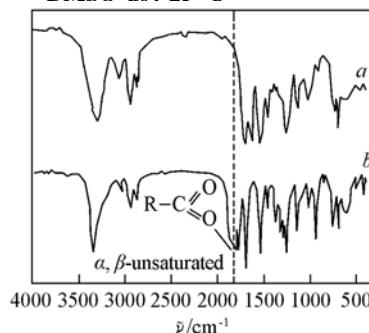


Fig. 2 FT-IR spectra of Z-L-lysine NCA and poly(Z-L-lysine)

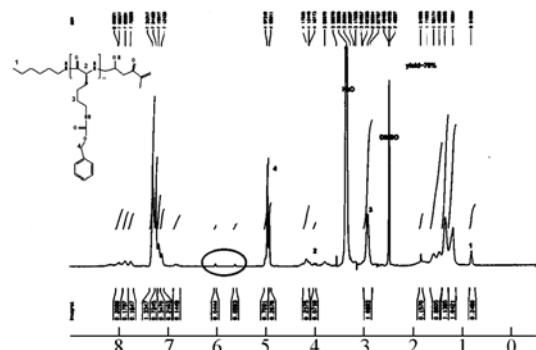


Fig. 3  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(Z-L-lysine)-GMA, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C

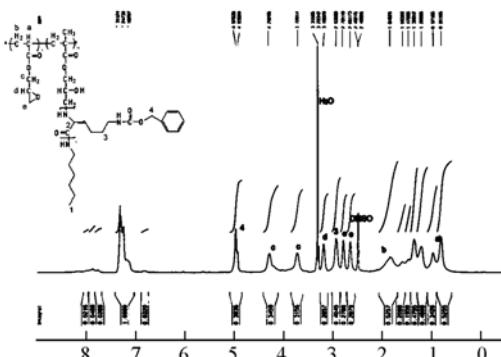


Fig. 4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(GMA)-graft-poly(Z-L-lysine), DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C

结果有相当大的差异。即使是不同比例的接枝共聚物，皆会自行排列形成有规则的条状排列结构，混掺的样本则没有一定的规则。

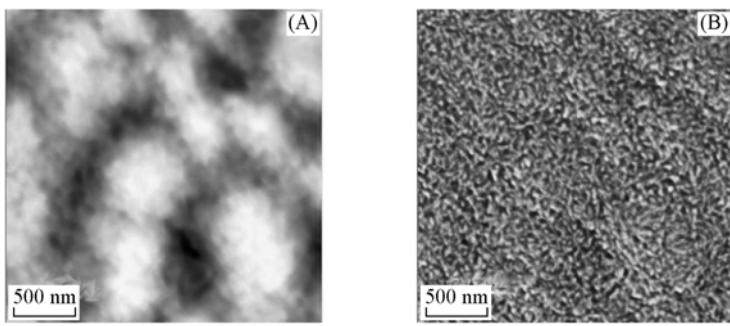


Fig. 5 Tapping-mode AFM image of poly(GMA)-graft-poly(Z-L-lysine) contain 43mol% of GMA units

(A) Topographic image; (B) phase image. Solvent: co-solvent DMF/THF; conc.: 1wt%, scale bar: 500 nm.

## 参 考 文 献

- [1] CUI Fu-Zhai(崔福斋), ZHENG Chuan-Lin(郑传林), Bionic Materials(仿生材料)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [2] Katchalski E., Grossfeld I., Frankel M.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1948, **70**: 2094
- [3] Fasman G. D., Idelson M., Blout E. R.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1961, **83**: 709
- [4] Billot J. P., D. A., Gallot B.. Makromol. Chem. [J], 1976, **177**: 1889
- [5] Schlaad H., Kukula H., Smarsly B., et al.. Polymer[J], 2002, **43**: 5321
- [6] Fan Y., Chen G., Tanaka J., et al.. Biomacromolecules[J], 2005, **6**: 3051
- [7] Dimitrov I. V., Berlinova I. V., Vladimirov N. G.. Macromolecules[J], 2006, **39**: 2423

## Synthesis and Characterization of Poly(Z-L-lysine) Graft Copolymer

You-Liang Tu<sup>1</sup>, Cheng-Chien Wang<sup>2</sup>, Chuh-Yung Chen<sup>1</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, National Cheng Kung University, Tainan 701;

2. Department of Chemical and Materials Engineering, Southern-Taiwan University, Tainan 710)

**Abstract** Poly(benzyloxycarbonyl-L-lysine) [poly(Z-L-lysine)] prepared by the ring-opening polymerization of  $N^{\epsilon}$ -benzyloxycarbonyl-L-lysine  $N$ -carboxyanhydride (Z-L-lysine NCA), and then, the macromonomer was obtained by the ring-opening reaction of the epoxy group of glycidyl methacrylate (GMA) and the amine group in the poly(Z-L-lysine) chain-end. Finally, 2,2'-azobis(4,4'-dimethylvaleronitrile) (ADVN) was used to in-

itiate the free radical polymerization to obtain the grafted copolymers in this study. *Z-L*-lysine NCA, poly(*Z-L*-lysine), the macromonomers and grafted copolymer were identified with proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR) and Fourier Transform Infrared Spectrometer(FT-IR), respectively. In addition, the morphology of the copolymers was characterized by using atomic force microscopy(AFM). FT-IR shows that the unsaturated ring in *Z-L*-lysine NCA was disappear after polymerization. The yield of *Z-L*-lysine NCA was 74%. The experimental results show that poly(*Z-L*-lysine) and the macromonomer were successfully synthesized. The yields of poly(*Z-L*-lysine) and the macromonomers were 68% and 70%—80%, respectively. In this study, we prepared grafted copolymers which have different ratios of monomer units. The <sup>1</sup>H-NMR results show that the GMA units ratio in grafted copolymers are in the range of 43% to 60%. The AFM topographical images of the copolymer were different from that of the polymer blending sample. Compare to the blending sample, the AFM images show that the grafted copolymers have regular worm-like morphology.

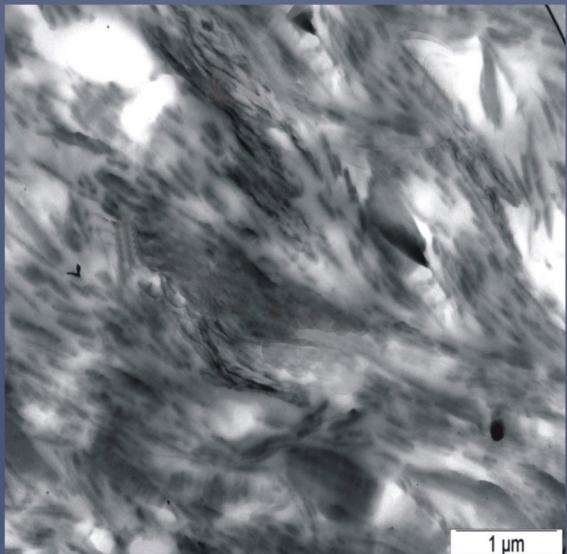
**Keywords** Graft copolymer; Poly(*Z-L*-lysine); Macromonomer

书名：高分子液晶态与超分子有序结构最新进展  
作者：杨柏 张恺 主编

责任编辑、责任校对：赵洪波  
吉林大学出版社出版、发行  
开本：880×1230 毫米 1/16  
印张：15.125 字数：460 千字  
ISBN 978-7-5601-3235-8

封面设计：三明广告  
吉林省保隆冠彩印刷有限公司 印刷  
2008年7月第1版  
2008年7月第1次印刷  
定价：125.00元

版权所有 翻印必究  
社址：长春市明德路421号 邮编：130021  
发行部电话：0431-88499826  
网址：<http://www.jlup.com.cn>  
E-mail：[jlup@mail.jlu.edu.cn](mailto:jlup@mail.jlu.edu.cn)



封面图片：表面活性剂包埋的杂多酸复合物（吉林大学吴立新课题组提供）

封底图片：液晶聚合物诱导剥离黏土片层沿 着剪切力场方向取向  
(华中科技大学解孝林课题组提供)

# 高分子液晶态与超分子有序结构最新进展

Advance in Polymer Liquid Crystals and Supramolecular Ordered structures

ISBN 978-7-5601-3235-8

9 787560 132358 >

定价：125.00元