

中国科学技术大学
博士学位论文



动态共价键在高分子
材料中的应用研究

作者姓名： 韦承莎
学科专业： 高分子化学与物理
导师姓名： 李良彬 教授
完成时间： 二〇一五年四月二十日



University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



**The application research of
dynamic covalent bond in
polymer materials**

Author's Name: Chengsha Wei
speciality: Polymer chemistry and physics
Supervisor: Professor Liangbin Li
Finished time: April 20th, 2015

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 韦承莎

签字日期: 2015.06.01

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (____年)

作者签名: 韦承莎

导师签名: 李良彬

签字日期: 2015.06.01

签字日期: 2015.6.1

摘 要

动态共价键在适合条件下能够可逆地断裂和形成,结合了超分子非共价键的可逆性与共价键的稳固性的优点,这使得其获得了广泛的应用,尤其是在高分子材料方面。作为动态共价键之一,众所周知,二硫键可以被许多的还原剂还原成巯基,还原成的巯基又可以被氧化成二硫键,巯基-二硫键之间存在着氧化还原可逆转化。由于该可逆转化的特性以及相对温和的转化条件,巯基-二硫键的可逆转化被广泛地用于制备可逆交联的聚合物胶束,有机/水凝胶等等。同时,特定结构的二硫键之间在一定条件下还可以发生交换反应,被广泛地应用于自修复高分子材料。在本论文中,基于巯基-二硫键的氧化还原可逆转化,我们以 CdS 纳米棒作为催化剂在共溶剂中制备了二硫键交联的核交联聚合物球形胶束,还制备了可回收的二硫键可逆化学交联的高韧高电导率聚合物离子液体凝胶;基于二硫键的交换反应,我们研究了上述聚合物离子液体凝胶通过破碎重组和重新成型实现的回收再利用性能。具体来说,本论文的工作包括以下几个方面:

1. 采用 CdS 纳米棒作为催化剂,催化氧化巯基形成二硫键,实现了两嵌段共聚物 **PS-b-polythiol** 中聚硫醇链段的交联,同时 CdS 纳米棒亦作为形成球形胶束的模板,实现了在嵌段共聚物 **PS-b-polythiol** 的共溶剂中,在较高浓度下 (2.3wt%) ,直接交联聚硫醇嵌段制备核交联 (CCL) 球形胶束簇。由于巯基与 RAFT 聚合不相容, **PS-b-polythiol** 通过先采用 RAFT 聚合方法制备出先驱体 **PS-b-P1**, 然后氨解的方法制备,该方法制备过程比较简便。我们通过 $^1\text{H-NMR}$ 手段研究对比加入 CdS 纳米棒与未加 CdS 纳米棒时 **PS-b-polythiol** 在其共溶剂中的氧化过程,并提出了催化过程的可能机理: 首先, **PS-b-polythiol** 通过聚硫醇嵌段吸附在 CdS 纳米棒表面, PS 嵌段则往外伸展; 然后,在 CdS 纳米棒的催化下,大部分巯基被氧化为二硫键,嵌段共聚物从 CdS 纳米棒表面脱离,并进一步氧化形成 CCL 球形胶束簇。我们通过 XPS 研究了催化氧化过程中 S2p 以及 Cd3d 轨道束缚能的变化情况,再加上 CCL 球形胶束的降解实验,进一步证实了这一可能机理。
2. 通过 ABA 型三嵌段共聚物聚硫醇-b-聚氧乙烯-b-聚硫醇 (SOS-SH) 在离子液体中的自组装以及氧化巯基形成二硫键实现交联的方式制备出了二硫键可逆化学交联的高韧性、高离子电导率聚合物离子液体凝胶。该 ABA 型三嵌段共聚物 SOS-SH 是通过 RAFT 聚合以及叠氮-炔 click 反应相结合的方式制备的。 $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, 拉曼光谱, XPS, GPC 等测试结果有力地证明了

SOS-SH 的成功合成以及其较低的多分散系数 (PDI)。动态剪切流变测试的结果 ($G' > G''$) 证明了凝胶的形成。交联后的离子液体凝胶显示出了较强的拉伸强度 (约 0.1MPa), 较大断裂伸长率 (约 6), 较高的离子电导率 (约 7mS/cm)。经过两次还原-氧化循环后, 该可逆化学交联的离子液体凝胶的性能 (断裂伸长率和离子电导率) 损失较小 (小于 25%), 强度甚至有些许提高 (约 5%), 表明该聚合物离子液体凝胶具有较好的可回收性能。拉曼光谱的测试结果为离子液体凝胶中二硫键的存在以及其在离子液体凝胶的交联和回收利用上扮演的重要作用提供了有力的直接的证据。

3. 展示了上述二硫键可逆交联的离子液体凝胶的另一奇异特性: 不需要溶剂和添加其它试剂 (如还原剂), 在加热加压条件下, 在凝胶状态下即可破碎重组和重新成型, 从而实现回收再利用。该离子液体凝胶可以经历至少六次凝胶状态下的破碎-重组-成型循环, 而性能损失却很少 (小于 10%), 即至少可以回收再利用六次, 表现出了很好的回收再利用性能。为了研究该离子液体凝胶破碎重组和重新成型的可能机理, 我们合成了与该离子液体凝胶中二硫键部分结构对应的两种细微差别的类脂肪族小分子二硫键化合物, 通过 ESI-MS 手段研究了不同条件下这两个小分子之间的二硫键交换反应, 结果证实了二硫键交换的可行性, 且只有在离子液体和铜盐同时存在的条件下, 大量二硫键的交换反应才会发生。由此我们认为我们的二硫键可逆交联的离子液体凝胶的破碎重组和重新成型可能的机理是离子液体和残留铜盐催化的离子液体凝胶中二硫键的交换反应。

关键词: 动态共价键 巯基-二硫键 氧化还原可逆转变 聚合物胶束 RAFT 聚合 CdS 纳米棒 离子液体凝胶 二硫键交换反应

ABSTRACT

Dynamic covalent bonds are the covalent bonds which could break and reform reversibly under suitable conditions, combining the reversibility of supra-molecular non-covalent bond and the robustness of covalent bond. Dynamic covalent bonds have received extensive applications, especially in polymer materials. As one of the dynamic covalent bonds, disulfide bonds are well-known to be reduced to thiols in the presence of various reducing agents. The resulting thiols can reversibly oxidated to disulfide bonds. Due to this reversible nature and mild transformation conditions, thiol-disulfide bond reversible exchange was widely used in preparing reversible polymer micelles, organo- or hydro-gel, and so on. Meanwhile, the metathesis of special disulfide bonds could occur under suitable conditions and have been extensively used in self-healing polymer materials. In this doctoral thesis, based on the reversible oxidation-reduction transformation of thiol-disulfide bond, we produced core crosslinking micellar clusters by thermal oxidation of polythiol segments of **PS-b-Polythiols** in their common solvent assisted by CdS nanorods, and prepared recyclable disulfide bond reversibly chemical cross-linking high toughness, high conductivity polymer ion gels. Meanwhile, based on the metathesis of disulfide bonds, we investigated the recyclability of the above polymer ion gels based on re-shaping and restructuring in gel state. This dissertation can be further categorized into three main parts as described below:

- 1 Degradable core cross-linking (CCL) micellar clusters of diblock copolymer, **PS-b-polythiols**, was prepared by CdS nanorods assisted thermal oxidation of polythiol segment of PS-b-polythiol, at high concentration (2.3wt%) in a common organic solvent (toluene). The CdS nanorods acted as not only catalysts, but also templates. Because the incompatible of RAFT polymerization and thiols, the diblock copolymer, **PS-b-polythiol**, was obtained by aminolysis of **PS-b-P1**, a block copolymer synthesized via RAFT polymerization using a macroRAFT transfer agent, **PS-CTA**, and a methacrylate monomer that possessed protected thiol group, in the presence of n-butyl amine and tri-butyl phosphine. Comparison of $^1\text{H-NMR}$ spectra of oxidation product of **PS-b-polythiol** with and without CdS nanorods was performed to investigate the oxidation process. The possible mechanism of CdS nanorods catalysing cross-linking of

PS-b-polythiols to form CCL micellar clusters was proposed as below: first, adsorption of polythiol segment of **PS-b-polythiol** on CdS nanorod via strong interaction between thiol and Cd, leaving the PS block outer side; second, oxidation of thiol to disulfide bond catalyzed by CdS nanorods and detachment of crosslinking copolymer because of the much weaker interaction between disulfide bond and CdS nanorod and high temperature to form CCL micelles. The XPS research of S2p and Cd3d of the oxidation procedure and the degradability of the CCL micelles further confirmed the proposed catalytic mechanism.

- 2 A disulfide bond reversible chemical cross-linking high toughness, high conductivity ion gels was prepared by sequential triblock copolymer self-assembly and subsequent oxidation of thiols. The triblock copolymer, **SOS-SH**, was synthesized by combining RAFT polymerization and click reaction. ¹H-NMR, FT-IR, Raman spectra, XPS, GPC, etc. strongly confirmed the successful synthesis and relative low DPI of **SOS-SH**. The results of dynamic shear rheological measurements confirmed the forming of gels ($G' > G''$). The first cross-linking ion gels showed high tensile strength (about 0.1 MPa), high ultimate elongation (about 6), high ionic conductivity (about 7 mS/cm). After twice reduction-oxidation cycles, the performance loss (toughness and ionic conductivity) of the ion gels were little (less than 25%) and the strength even increased by about 5%, inferring the good recyclability of this ion gel. The Raman spectra gave the direct evidence of the existing of the disulfide bond, confirming the key role of it playing on the cross-linking and recyclability of the ion gels.
- 3 Another outstanding feature of the above disulfide bond reversible chemical cross-linking ion gel was showed: the ion gels could be recycled based on re-shaping and restructuring under heat and pressure in gel state, without the need of solvent or other reagents (such as reducing agent). The ion gels could undergo broken-restructuring-reshaping cycles at least six times with little performance loss (less than 10%), exhibiting good recyclability. In order to illustrate the possible mechanism for restructuring of the ion gel, we synthesis two delicately different corresponding small molecular aliphatic-like disulfides as a model metathesis reaction and investigated their metathesis by ESI-MS. The

results indicated the feasibility of metathesis of the two corresponding small molecular disulfides and significant exchange would occur only when both IL and copper salt exist. So we considered the process of restructuring of the ion gel as a disulfide metathesis procedure catalysed by both IL and the residual copper salt.

Key Words: Dynamic covalent bond, Thiol-disulfide bond, Oxidation-reduction reversible transformation, Polymer micelles, RAFT polymerization, CdS nanorods, Ion gels, Disulfides metathesis

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 动态共价化学及其在 高分子材料中的应用.....	1
1.2 可控/“活性” 自由基聚合及其端基去除.....	2
1.2.1 氮氧自由基聚合.....	3
1.2.2 原子转移自由基聚合.....	3
1.2.3 可逆加成-断裂链转移自由基聚合.....	4
1.2.4 端基的去除.....	5
1.3 嵌段共聚物及其在溶液中的自组装.....	6
1.3.1 嵌段共聚物的合成.....	6
1.3.2 嵌段共聚物在溶液中的自组装.....	8
1.3.3 核交联或壳交联聚合物胶束的制备.....	10
1.4 点击化学.....	11
1.5 无机纳米粒子的催化作用.....	12
1.5.1 纳米粒子作为催化剂的特性.....	12
1.5.2 纳米粒子催化巯基的氧化.....	13
1.6 离子液体.....	13
1.7 聚合物离子液体凝胶.....	16
1.7.1 聚合物离子液体凝胶的应用.....	16
1.7.2 作为离子液体基聚合物电解质的关键要求.....	18
1.7.3 聚合物离子液体凝胶制备.....	18
1.8 本论文设计思想、研究内容和意义.....	21
参考文献.....	23
第 2 章 CdS 纳米棒催化氧化两嵌段共聚物 PS-b-polythiol 在其共溶剂中形成核交联的球形胶束簇.....	33
2.1 前言.....	33
2.2 实验部分.....	34
2.2.1 试剂及预处理.....	34

2.2.2	链转移试剂 CTA 1 的合成.....	35
2.2.3	单体的制备.....	36
2.2.4	合成两嵌段共聚物 PS-b-polythiol.....	38
2.2.5	CdS 纳米棒的制备.....	39
2.2.6	CdS 纳米棒催化氧化 PS-b-polythiol 在其共溶剂中形成核交联球形胶束.....	39
2.3	仪器与表征.....	40
2.4	结果及讨论.....	41
2.4.1	monomer 1, 嵌段共聚物 PS-b-P1, PS-b-polythiol 的合成.....	41
2.4.2	CdS 纳米棒的合成.....	43
2.4.3	CdS 纳米棒催化氧化 PS-b-polythiol 在其共溶剂中形成核交联的球形胶束以及催化过程的研究.....	44
2.5	本章小结.....	48
第 3 章 可回收的二硫键可逆化学交联的高韧高电导率聚合物离子液体凝胶的制备与回收性能的研究.....		54
3.1	前言.....	54
3.2	实验部分.....	55
3.2.1	试剂及预处理.....	55
3.2.2	链转移试剂 CTA2 的合成.....	56
3.2.3	O-乙基-S-炔丙基二硫代碳酸酯的制备.....	57
3.2.4	ABA 型三嵌段共聚物 SOS-SH 的合成.....	57
3.2.5	离子液体凝胶储存溶液的制备.....	59
3.2.6	离子液体凝胶的制备.....	59
3.2.7	离子液体凝胶的进一步交联.....	59
3.2.8	交联离子液体凝胶的还原再氧化.....	59
3.2.9	拉伸样条的制备.....	59
3.2.10	剪切流变与拉伸流变测试.....	60
3.2.11	离子电导率测试.....	60
3.3	仪器与表征.....	61
3.4	结果及讨论.....	61
3.4.1	CTA 2, CTA-PEO-CTA, 三嵌段共聚物 SOS-Cl, SOS-N ₃ , SOS-triazole, SOS-SH 的合成与表征.....	61
3.4.2	CTA-PEO-CTA, 三嵌段共聚物 SOS-Cl, SOS-N ₃ 的数均分子量 (Mn) 与多分散系数 (PDI) 的表征.....	66
3.4.3	二硫键可逆化学交联的离子液体凝胶的制备和表征.....	68
3.4.4	离子液体凝胶回收性能的研究.....	69

3.4.5 二硫键的拉曼光谱表征.....	71
3.5 本章小结	73
参考文献	74
第4章 基于凝胶状态下的重组和成型的回收性能的研究.....	78
4.1 引言	78
4.2 实验部分	79
4.2.1 试剂及预处理.....	79
4.2.2 离子液体凝胶的制备.....	80
4.2.3 拉伸样条的制备.....	80
4.2.4 模型二硫键小分子的制备.....	80
4.2.3 disulfide 1, disulfide 2 的二硫键交换对比实验.....	83
4.3 仪器与表征	84
4.4 结果及讨论	84
4.4.1 CTA-PEO-CTA, 三嵌段共聚物 SOS-Cl, SOS-N ₃ 的数均分子量 (Mn) 与多分散系数 (PDI) 的表征	84
4.4.2 离子液体凝胶的重新成型、破碎重组及机理研究.....	84
4.4.3 可回收性能的研究.....	88
4.5 本章小结	91
参考文献	92
致 谢.....	94
在读期间发表的学术论文与取得的其它研究成果.....	97



第1章 绪论

1.1 动态共价化学及其在高分子材料中的应用

Donald J.Cram, Jean-Marie lehn 和 Charles J.Pedersen 由于他们在分子识别领域做出的先驱性的工作获得了 1987 年的诺贝尔化学奖, 他们的工作奠定了今天的超分子化学的基础^[1]。超分子化学是基于非共价键的分子间的相互作用, 这些相互作用是可逆的。由于提供了分子识别以及分子识别引导的选择性自组装, 超分子化学在生物以及材料科学领域扮演着重要的作用。将超分子化学的动态特性引入分子内部, 就演化出了动态共价化学。超分子化学是分子之上的通过分子间的非共价键相互作用实现动态转化的, 而动态共价化学是分子内的通过共价键的可逆形成-断裂实现动态转化的。超分子化学和动态共价化学都能够改变超分子或者分子的成分, 因此都属于 Lehn^[2]所定义的组分动态化学 (constitutional dynamic chemistry, CDC)。另一个比较常用的术语, 动态组合化学 (dynamic combinatorial chemistry, DCC) 是由 Sanders 定义的, 指的是受热动力学控制的超分子或者分子化学^[3]。动态组合化学和动态共价化学经常被错误地认为是同义的, 其实动态组合化学包括动态共价化学和动态非共价(超分子)化学, 动态共价化学只是动态组合化学的一个分支。动态共价化学特征性的特点是: 这是一个动态的过程, 允许平衡时分子的组分交换以使得系统的热动力学最低; 系统的组分构成是反应环境响应的, 反应介质(溶剂), 物理因素(温度, 光, 电, 机械应力等), 或者稳定源(模板, 金属离子, 质子等)的有无等等, 都可以使得系统的组分发生变化, 因此, 动态共价化学是响应性化学。

动态共价反应 (dynamic covalent reactions) 的种类有很多, 比较常见的有二硫键 (-S-S-, disulfide bond), 四甲基哌啶 (TEMPO) 氮氧自由基反应, 烯烃复分解反应 (olefin metathesis), 酯交换反应 (ester exchange), 酰胺交换反应 (amide exchange), Diels-Alder 双烯加成反应, 可逆硼酸酯化反应 (boronic ester formation), 可逆肟键 (-HC=N-O-), 可逆酰肼键 (-HC=N-NH-CO-), 可逆亚胺键 (-C=N-, imine), 三硫代酯 (trithiocarbonate) 等等^[4]。动态共价键在适合的条件下能够可逆地断裂和形成, 且在该过程中副反应很少, 将超分子非共价键的可逆性与共价键的稳固性结合在一起, 这使得其获得了广泛的应用, 尤其是在高分子材料上。动态共价键已经广泛地用于构建多种多样的功能高分子, 例如热响应^[5], 化学响应, 机械响应, 光响应的高分子^[6]。例如, Amamoto Y, Matyjaszewski^[7]等制备了三硫代酯基团交联的聚丙烯酸丁酯凝胶, 在紫外光照条件下, 三硫代酯基团之间可以发生动态交换, 从而实现凝胶的自愈合。Xu J^[8]等制备了硼酸酯

基团交联的聚合物凝胶，凝胶中未反应二醇和硼酸基团的存在，会与硼酸酯基团发生交换反应，从而在室温条件下即可实现快速自愈合。Jean-Marie Lehn^[9]等通过醛基和酰肼的缩合反应制备了动态共价键酰肼基团连接的聚合物，该聚合物具有较低临界溶解温度，聚合物的分子量在酸性条件下具有温度响应性。

作为应用最广泛的动态共价键之一，众所周知，二硫键可以被许多还原剂还原成巯基，还原成的巯基又可以再次被氧化成二硫键。巯基-二硫键之间存在氧化还原的可逆转化^[10]。由于该可逆转化特性以及相对温和的转化条件，巯基-二硫键的可逆转变被广泛地应用于高分子材料、生物化学等多种领域中，不但可以用于制备可逆交联的聚合物胶束、凝胶，也可用于调控蛋白质的结构和性能等等。Zhang Ling^[11]等制备了具有生物相容性的二硫键可逆交联的核交联（core cross-linked, CCL）聚合物球形胶束，该胶束可以被还原剂 DDT 降解，可用于药物的缓释。Xiao Zheng Shu^[12]等制备了二硫键可逆交联的透明质酸水凝胶，该水凝胶可以通过二硫键的还原和巯基的氧化实现溶胶-凝胶转变，而且由于该水凝胶生物相容性比较好，亦可以用于药物的缓释。同时，特定结构的二硫键之间在一定条件下还可以发生交换反应。二硫键交换反应的难易程度与二硫键的结构有关，芳香型二硫键（与苯环直接相连的二硫键）通常比脂肪族型二硫键（与烷烃相连的二硫键）更易发生交换反应；在过渡金属等催化剂存在的情况下，二硫键之间也更容易发生交换反应。Alaitz Rekondo 等^[13]制备了芳香型二硫键交联的聚氨酯热固性弹性体，由于该芳香型二硫键不需要催化剂，在室温下即可发生交换反应，使得该聚氨酯热固性弹性体在室温下即可自愈合，是具有良好应用前景的自修复材料。Judith Canadell^[14]等制备了脂肪族型二硫键可逆交联的环氧树脂橡胶，在 60°C 下自然放置一小时后，橡胶上用小刀划出的割痕会完全消失，而且该自愈合过程可以重复多次。

1.2 可控/“活性”自由基聚合及其端基去除

“活性聚合（Living polymerization）”的概念是 M.Szwarc^[15]于 1956 年首先提出的，理想的活性聚合在聚合过程中是“完全没有链转移和链终止的”，然而在此概念提出后，在很长一段时间内，活性聚合发展缓慢，仍主要被应用于最初的离子聚合反应，并且受离子聚合方式反应条件苛刻，适用单体少等缺陷的影响，此时的活性聚合方法应用并不广泛。传统自由基聚合（Conventional free radical polymerization）相对于其它的聚合方法（如阴、阳离子聚合）有很多的优点，其工艺要求相对不那么苛刻，可以适用于大多数乙烯基单体的均聚或者共聚，接近 50% 的合成高分子商品都是通过自由基聚合方法制备的，为广泛的市场提供了一系列的高分子材料^[16]。然而，由于自由基不稳定，极易发生双自由基终止反应，

传统自由基聚合方法难以制备出具有指定分子量，多分散系数，组分，链结构，指定位点功能化的明确结构的高分子材料。在 20 世纪 80 年代之前，要实现自由基的活性聚合，被认为是几乎不可能的。随后，基于 T.Otsu^[17]等于 20 世纪 80 年代开创性地提出的通过“‘活性种’和‘休眠种’的可逆转化，使链增长自由基维持在一个足够低的浓度水平”观点的指导，人们发展出了各种各样高效的自由基活性聚合方法。与反应条件苛刻，应用单体少，适用范围小的离子活性聚合等聚合方式相比，后期发展起来的活性自由基聚合反应条件比较温和，而且适用的单体范围也比较广，而且更利于端基的官能化以及特定拓扑结构（如星形，树形，梳形），接枝共聚物，嵌段共聚物等各种结构确定、特殊功能化的聚合物的制备，所以获得了更为广泛的应用。然而，真正的活性聚合（包括活性阴、阳离子聚合）在实际情况中是不存在，虽然被最大限度地抑制了，但是聚合过程中始终存在着链终止反应，所以这些活性自由基聚合方法又被称为可控/“活性”自由基聚合（control radical polymerization）。比较常见且应用比较广泛的可控/“活性”自由基聚合方法主要有氮氧自由基调控聚合（Nitroxide Mediated Polymerization, NMP），可逆加成-断裂链转移（Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer, RAFT）聚合以及原子转移自由基聚合（atom transfer radical polymerization, ATRP）等。

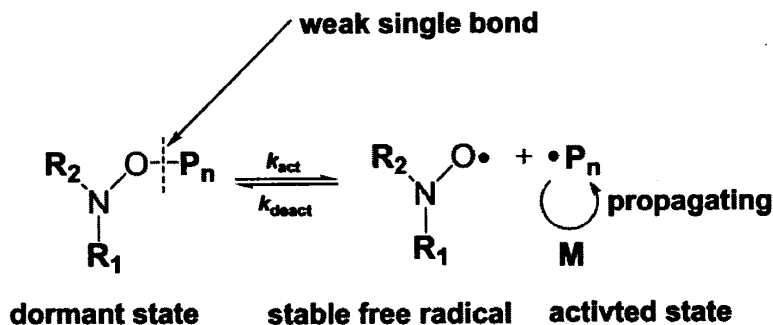
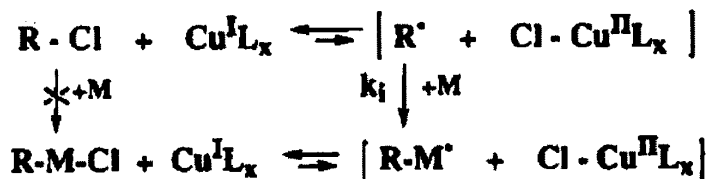
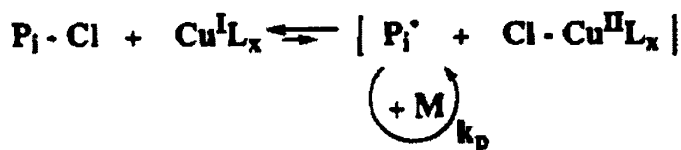
1.2.1 氮氧自由基聚合

氮氧自由基聚合（Nitroxide Mediated Polymerization, NMP）是通过离解-结合平衡体系实现“活性种”和“休眠种”之间的交换的，从而使得“活性种”浓度维持在一个较低的水平。氮氧自由基活性聚合起源于 1985 年^[18]，E.Rizzardo 等通过烷氧基胺类化合物实现了乙烯基类单体的自由基活性聚合，并通过该方法合成了嵌段聚合物。在此基础上，Georges^[19]等进一步地对该方法进行了研究，并于 1993 年发现 TEMPO 同样可以调控并实现苯乙烯的自由基活性聚合。随后，该活性自由基方法得到了迅速的发展。该方法由于聚合时没有凝胶效应^[20]，更是推广到了水相体系，亦可用于嵌段共聚物的合成。其机理如图 Fig-1.1 所示：当体系中链自由基浓度较低时，聚合物链末端能够分解为一个稳定的氮氧自由基（不会引发聚合）和一个链增长自由基，链自由基可以同单体加成而实现链增长，而当体系中链自由基浓度较高时，链自由基可以与氮氧自由基结合进入休眠状态，使得链自由基浓度维持在一个很低的水平。

1.2.2 原子转移自由基聚合

原子转移自由基聚合（ATRP）是应用最广泛的两大活性自由基聚合方法之一，是通过过渡金属复合物催化的可逆氧化还原过程实现“活性种”与“休眠种”之间的交换，从而使体系内的自由基维持在一个很低的浓度水平。20 世纪

90年代, Sawamoto^[21], Matyjaszewski^[22]分别以过渡金属复合物 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 和 $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}-2,2'$ -dipyridyl 为催化剂, 四氯化碳与 1-PECl 为引发剂, 分别实现了甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和苯乙烯 (St) 的活性自由基聚合。该活性自由基聚合方法被 Jinshan Wang, Matyjaszewski 等命名为原子转移自由基聚合 (atom transfer radical polymerization, ATRP)。此后, 原子转移自由基聚合被广泛地应用到合成结构确定的各种各样的拓扑结构、不同组成与功能化的聚合物以及有机/无机复合材料。适用于 ATRP 技术的单体有 (甲基) 丙烯酸酯、酰胺类单体, 丙烯腈, 乙烯基苯、吡啶类单体等。其基本聚合原理如图 Fig-1.2 所示。

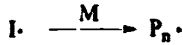
Fig-1.1 Mechanism of Nitroxide Mediated Polymerization^[23]**Initiation:****Propagation:**Fig-1.2 Schematic Mechanism of ATRP^[22]

1.2.3 可逆加成-断裂链转移自由基聚合

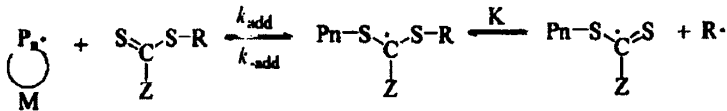
可逆加成-断裂链转移(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT)聚合方法是通过退化的链转移体系实现“活性种”与“休眠种”之间的交换的。20世纪80年代, 澳大利亚 CSIRO 的学者 E.Rizzardo^[24]等首先报道了采

用链转移平衡方式控制“活性种”和“休眠种”的交换,实现活性自由基聚合的方法。在对基于硫代碳酸酯为链转移剂的该活性自由基聚合方式的机理进行系统研究后, J.Chiefari、E.Rizzardo^[25]等于 1998 年将其命名为可逆加成-断裂链转移自由基聚合 (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT Polymerization)。其基本聚合原理如图所示:

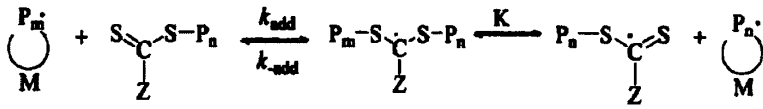
Initiation:



Chain Transfer:



Reinitiation:



Termination:



Fig-1.3 Schematic mechanism of RAFT polymerization^[26]

RAFT 聚合方法被认为是目前最为通用的可控“活性”自由基聚合方法之一,通过选择适当的链转移试剂(chain transfer agent, CTA),可以实现大多数单体的活性自由基聚合。与 ATRP 相比,RAFT 聚合方式更适合极性较大的单体(包括水溶性单体以及含离子基团的单体,如苯乙烯磺酸钠、乙烯基苄基胺等)。

1.2.4 端基的去除

采用 NMP 方式得到的聚合物的端基通常为 $[O-N(R_1R_2)]^{[23]}$,而 ATRP 的端基通常为 $[X(X=Br \text{ 或者 } Cl)]^{[22]}$,RAFT 聚合的端基通常为 $[S=C(Z)S]^{[26]}$ 基团,虽然这些端基使得聚合物可以再次进行增长(此时进行第二种单体的聚合反应,则可以得到嵌段共聚物),但是,这些活性的端基往往也有缺点(如 RAFT 聚合的端基往往使聚合物带有颜色,或者异味(分解产生硫化物)),而且活性端基的存在有时也会影响聚合物后继的修饰等等,这些都可能不利于聚合产物的应用,而且这些端基也可以转化为特定基团以对聚合物进行改性,因此,活性自由基聚合后残

留端基的去除或转化方法也被广泛研究^[27]。NMP 残留的[O-N(R₁R₂)]端基可以转变成羟基，溴或者叠氮等^[115]，而 ATRP 残留的端基[X(X=Br 或者 Cl)]则可以转化为羟基，叠氮，氨基，双键等等^[30]。而对于 RAFT 聚合残留的硫代酯基团的去除或转化，有热解^[31]，水解^[28]，胺解^[29]，自由基交换^[32]等多种方法，而且在很多情况下（例如，氨解，水解），反应后可以得到巯基，在纳米、生物材料^[33]的设计和应用上具备潜在的价值。

1.3 嵌段共聚物及其在溶液中的自组装

嵌段共聚物（block copolymers, BCPs）是指那些由化学结构不同的聚合物链段（blocks）的线性或者是非线性排列形成的聚合物^[34]，它可以将多种聚合物的优良性质结合在一起，得到性能比较优越的功能聚合物材料。距 1956 年 Szwarc 等^[15]采用活性阴离子聚合方法制备出第一个实验室嵌段共聚物样品至今已经过了 60 多年了，但是对嵌段共聚物材料的科学研究兴趣以及全球市场需求仍在增长。嵌段共聚物的研究是横跨现阶段高分子化学与高分子物理方方面面的研究热点之一，其研究内容从发展新颖的合成策略和分子结构一直延伸到先进的理论和计算机模拟方法的应用。包含两种不同单体 A 和 B 的嵌段共聚物可以有多种多样的结构，例如线型的两嵌段（AB），三嵌段（ABA），五嵌段（ABABA），多嵌段或者分段型嵌段共聚物 (AB)_n，以及多臂的星形两嵌段共聚物 (AB)_nX 等等。如果再引入第三种单体 C，则可以得到线型的 ABC，ACB，BAC 三嵌段共聚物以及多臂的星形三嵌段共聚物 (ABC)_nX。

1.3.1 嵌段共聚物的合成

结构明确的嵌段共聚物可以通过不含多余链转移和链终止的链式聚合方式（即活性聚合方式）制备。苯乙烯和异戊二烯的阴离子聚合可能是首个成功证明该种制备方法具备可行性的例子。如果聚合物的“活性”负碳末端可以引发第二单体的聚合，那么通过逐次加入单体的方式就可以得到 AB 型的两嵌段共聚物。这是最初发展活性阴离子聚合的动机之一，同时至今也仍然是所有的活性聚合方式的关键性的潜在优势之一。使用活性或者至少是可控的链式聚合方式，再加上对所使用试剂（单体，溶剂，耦合剂，添加剂等等）的合适的纯化方法以及可以避免在聚合系统中引入其它任何杂质的技术是合成结构明确的嵌段共聚物结构的必不可少的要求。在这种情况下，多余的链终止或者链转移会消失或者被最大限度的抑制，使得均一的化学和分子结构的合成得以实现。高分子合成方法的发展，尤其是阴离子聚合，活性自由基等可控聚合技术的出现，使得各种各样结构的高分子，例如线型嵌段共聚物，接枝共聚物，树状聚合物，星形聚合物，大环

聚合物等等，得以制备出来。这里主要介绍线型嵌段共聚物以及非线性嵌段共聚物中的星形嵌段共聚物的合成。

1.3.1.1 线型嵌段共聚物的合成

AB 型两嵌段共聚物的合成主要有两种方式：1, 逐次加入单体^[35]；2, 耦合具有合适链末端基团的两种聚合物链段^[36]。第一种方法是制备嵌段共聚物应用最广泛，最常用的方法。要想使用这种方法成功制备嵌段共聚物，必须要考虑的因素之一是单体的添加顺序，第一种单体的活性链必须足以有效地引发第二种单体的聚合。大多数的商用共聚物材料都是 ABA 型的三嵌段共聚物。ABA 型三嵌段共聚物的制备可以通过以下三种方式：1, 三步逐次加入三种单体法^[37]；2, 两步逐次加入两种单体，然后加入合适的双官能团偶联剂进行耦合^[38]；3, 使用双官能团引发剂，然后两步逐次加入两种单体^[39]。对三次逐次加入法说，合理纯化所用试剂是成功采用该法制备三嵌段共聚物的必然要求之一。这一方法虽然纯化步骤较多，但是采用该法可以制备出两端的 A 嵌段分子量不同的不对称的 ABA' 型三嵌段聚合物，同时也可制备出三个嵌段都不相同的 ABC 型三嵌段共聚物。第二种方法则是先制备出 AB' 型两嵌段共聚物，其中 B' 嵌段的分子量为所需要的 ABA 型三嵌段共聚物中 B 嵌段分子量的一半，然后再通过加入高效的双官能团偶联剂使 B' 嵌段有效而快速地耦合。然而，通常情况下，为了保证偶联剂完全反应，AB' 型两嵌段共聚物必须过量，这就不可避免地要求在反应完全后除去过量的两嵌段共聚物。这种方法只适用于合成对称型 (ABA 型) 三嵌段共聚物。第三种方法只适用于合成对称的 ABA 型三嵌段共聚物，但该方法更通用，因为其操作相对简单，只需要两次逐次加入两种单体，而不需要其它的分离纯化步骤。该方法的关键在于双官能团引发剂的选择，所选用的双官能团引发剂必须能在两个方向上以相同的速率引发所需要单体的聚合。其它更复杂线型共聚，三聚，四聚物，例如 ABC, ABCD, ABABA 型，均可以用上面所述方法制备。

后聚合化学改性法也是制备嵌段共聚物的重要手段，使用该方法的前提是化学改性反应条件要足够温和，不能引起原聚合物的链断裂，交联，或者降解，而且转化率要足够高，甚至是定量转化。加氢，水解，硅氢加成，成季碱反应是后聚合改性方法。

1.3.1.2 非线性嵌段共聚物的合成

这里主要介绍星型嵌段共聚物 (star-block copolymer) 的制备。星型嵌段共聚物指的是每条臂都是嵌段共聚物 (两嵌段或者三嵌段) 的星型聚合物。最常用的制备星型嵌段共聚物的策略如图 Fig-1.4 所示。

1, 使用多官能团引发剂：选用可以同时引发多个臂聚合的多官能团引发剂，

可以制备星型聚合物 An (n 为星型聚合物的官能度), 然后这些臂的活性末端可以通过引发第二种单体 B 的聚合, 形成星型嵌段共聚物 $(A-b-B)_n$ 或者也可以通过与事先聚合好且末端官能化的 B 链段耦合形成相同的星型嵌段共聚物。

2, 使用多官能团偶联剂: 采用制备线型共聚物的方法制备出具有活性末端的线型嵌段共聚物 $A-b-B$, 适当对末端进行化学改性后, 与多官能团偶联剂反应, 即可得到星型嵌段共聚物 $(A-b-B)_n$ 。该方法的缺点在于, 为了保证多官能团偶联剂完全反应, 嵌段共聚物必须过量, 最后必须将星型嵌段共聚物与其分离。

3, 使用双官能团单体: 采用制备线型共聚物的方法制备出具有活性末端的线型嵌段共聚物, 然后用于引发少量适宜双官能团单体的聚合, 即可得到星形嵌段共聚物。但是采用该方法难以预测和控制臂的数目。

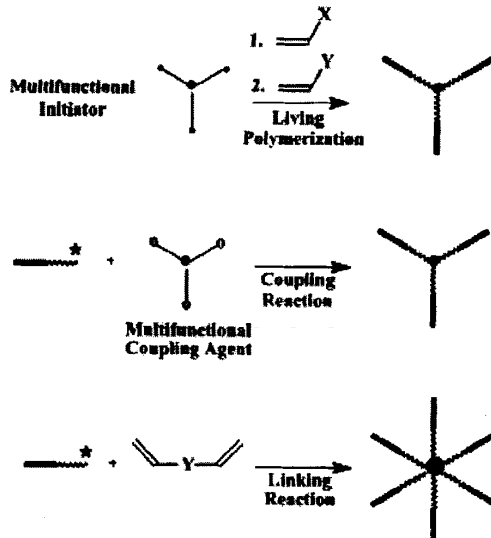


Fig-1.4 Schematic illustration of several methods used for the synthesis of star-block copolymers

1.3.2 嵌段共聚物在溶液中的自组装

分子自组装在自然以及日常生活中无处不在。细胞膜是由磷脂的自组装形成的, 而肥皂泡是由小分子表面活性剂的自组装形成的。这些可以形成自组装结构的小分子通常包含一个或更多的疏水的尾巴以及一个亲水的头部, 即双亲分子。这些小分子双亲分子在本体或者溶液中可以自组装成球形胶束, 柱状胶束, 双连续相, 层状结构, 囊泡等各种各样复杂的组装形态^[12]。类似的组装形态在嵌段共聚物的本体或者溶液自组装中同样能观察到, 而且具有更高的稳定性和耐久性。因此, 高分子自组装引起了人们广泛的兴趣, 不仅是因为其学术研究价值, 也是因为其在生物医学, 生物材料, 光电材料, 催化剂, 微电子等许多领域的潜在应用。在大多数情况下, 嵌段共聚物中的不同链段是不相容的, 使得其在本体或者

选择性溶液中可以形成一系列丰富的结构确定的自组装结构。这些自组装结构是将其应用于从热塑性弹性体到信息存储，药物输送，光电材料等方面的基础。

嵌段共聚物的自组装是研究得非常广泛而活跃的领域。嵌段共聚物的本体自组装的研究起源于上世纪 60 年代，研究得比较广泛而且透彻。而嵌段共聚物在溶液中的自组装的研究从 1995 年^[40]才刚刚开始，与本体自组装相比，其自组装形态更加多样，更加复杂。在这里我们主要介绍嵌段共聚物在溶液中的自组装行为及形态。水是最常用的选择型溶剂，广泛地用于绝大部分嵌段共聚物的自组装研究，所以这里我们主要介绍嵌段共聚物的在水中的自组装形态。根据嵌段在水中的溶解性，嵌段聚合物可以分为两亲型，双疏水型以及双亲水型三类，两亲型分子的自组装是研究得最多，应用最广的。嵌段共聚物在溶液中通常仍保持其不同嵌段间的不相容性，对两亲型嵌段共聚物更是如此。两亲型嵌段共聚物又可以分为对称（链段长度相同）型和不对称（链段长度不等）型两类。在两亲型嵌段共聚物自组装研究的早期，主要研究的是疏水链段比亲水链段长很多的不对称两亲型嵌段共聚物在水中的自组装行为。这类嵌段共聚物在选择型溶液中形成的是大核小壳的胶束，即所谓的平头（crew-cut）胶束^[41]。如果是亲水链段较长，则形成的是大壳小核的星型胶束。只有前者才会发生多种形态的变化，这里主要介绍 crew-cut 胶束。

两嵌段共聚物的自组装只有在临界胶束浓度（critical micelle concentration, CMC）以上才会发生^[42]。常见的自组装形态如图 Fig-1.5 所示：

1 简单球形胶束（spherical micelles）：如 Fig-1.5a 所示，通常由疏水链段形成的球形核以及包围着核的冠状亲水链段组成，冠状亲水链段使得球形胶束可以在水中良好分散，而疏水的核可用于封装疏水的药物^[43]，荧光探针^[44]等，可用于药物输送以及生物成像^[45]。球形胶束是最常见，通常也是最先形成的自组装形态，可以被当做其它聚集形态的起始形态。

2 棒状（rods）（蠕虫状，worm-like）胶束：如 Fig-1.5b 所示，由圆柱状的核以及围绕着核的冠状链段组成。棒状胶束实际上是由球形胶束转化来的^[46]，所以棒状胶束的直接与球形胶束接近，但是长度的范围却很宽，甚至可以超过 10 微米。棒状胶束为金属，半导体，磁性纳米粒子的排列提供了良好的模板^[47]。

3 双分子层结构（片层或者囊泡）：如 Fig-1.5c, d, e 所示，片层是平整的或者轻微弯曲的双分子层，而囊泡则是闭合的双分子层，即由两侧皆为亲水链段的双分子层组成的中空球型胶束^[48]。囊泡由于具有更高的热力学稳定性^[49]，所以比片层结构更为常见。除此之外，还有大复合胶束^[50]以及多层囊泡等更为复杂的双分子层结构^[51]。值得注意的是，双分子层通常是由两嵌段共聚物形成的，三嵌段或者多嵌段共聚物通常形成的是单分子层或者多分子层^[52]。

4 大复合球形胶束 (large compound micelles, LCMs): 如 Fig-1.5f 所示, 由反向胶束聚集而成, 外表面是一层亲水链段, 使得其可以在溶液中良好分散并稳定存在, 而在内部, 则是亲水链段组成的岛屿分散在疏水链段的连续相中^[53]。

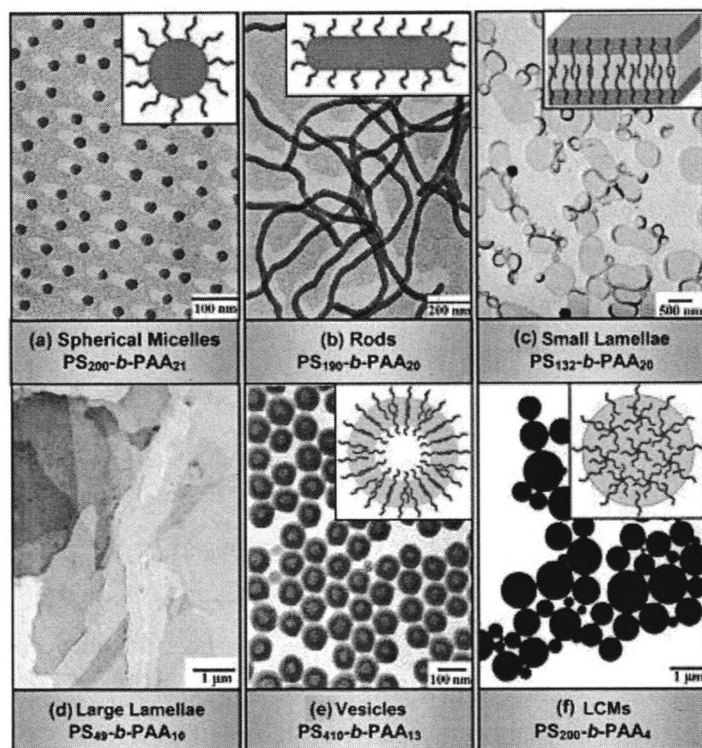


Fig-1.5 Transmission electron microscopy (TEM) micrographs and corresponding schematic diagrams of various morphologies formed from amphiphilic PSm-b-PAAn copolymers^[15].

1.3.3 核交联或壳交联聚合物胶束的制备

不论嵌段共聚物形成的胶束在动力学或者热力学上是否稳定, 在外界条件, 例如温度或者其他相关变量改变时, 它们的形态都可能发生变形或者转变成其它形态。因此, 为了适应某些需要强健稳定胶束结构的应用, 人们发展出了制备永久胶束的策略, 最典型的是化学交联法^[54]。按交联部位的不同, 可以分为核交联聚合物胶束^[55]和壳交联聚合物胶束^[56]。

制备交联聚合物胶束最常用的方法是两步法: 先在选择性溶液中形成胶束, 然后通过化学交联的方法使结构固定下来。该方法主要包括两种典型的策略: 1, 先形成胶束结构, 然后加入交联剂使胶束特定部位 (例如, 核或者壳) 发生化学交联^[57]; 2, 制备带有可自交联基团的嵌段共聚物, 使之形成胶束结构, 然后诱发这些基团的化学交联反应, 形成化学交联的胶束^[58]。两步法策略 (先在选择性溶液中形成胶束, 然后再交联) 的主要缺陷在于: 通常情况下, 在选择性溶剂中,

嵌段共聚物的自组装只能在较低浓度下(约 0.1 wt %)进行,由于不溶链段的存在,浓度过高会使得嵌段共聚物沉淀下来,这使得制备聚合物胶束的效率比较低。为了解决这个问题,所谓的一步(one-pot)法策略被开发了出来^[59]。一步法策略主要包括两种典型方式。方式一是加入双官能团单体,在嵌段共聚物的第二(三)嵌段的制备过程中直接形成该嵌段的交联结构,从而得到化学交联的胶束。Xiaoze Jiang 等^[60]以 RAFT 聚合方式得到的聚(N-(6-氨基己基)甲基丙烯酰胺盐酸盐)(PAEMA)为大分子 RAFT 试剂,对 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和双烯单体双(2-甲基丙烯酰基氧乙基)二硫醚(DSDMA)进行 RAFT 聚合,直接得到了以二硫键交联的胶束。二是在共溶剂中选择性交联嵌段共聚物的某一嵌段,从而得到化学交联胶束。Daoyong Chen 等^[61]制备了两嵌段共聚物聚苯乙烯-b-聚(4-乙烯基吡啶),然后通过交联剂 1,4-二溴丁烷交联在其共溶剂 DMF 中直接交联聚(4-乙烯基吡啶),使之形成核交联的胶束。一步法策略使得聚合物胶束的制备浓度得到了提高(高达 10wt%),从而提高了制备效率。但以两步法策略丰富多样的自组装胶束形态相比,一步法策略所得到的通常是核交联的球形胶束,形态比较单一。

1.4 点击化学

点击化学(click chemistry),是由化学家 Sharpless^[62]提出的一类高效的化学合成方法,该类反应模拟自然界中的反应,通过链接小的模块单元生成新的物质,该类反应通常快速,高效,原料易得,反应条件温和,sharpless 也因此获得了诺贝尔化学奖。Click 反应的种类有很多,大多都是为了实现碳与杂原子的链接,主要有 Huisgen 叠氮化物-炔烃环加成反应^[47], Diels-Alder 环加成反应, Sharpless 不对称双羟基化反应, 巯基-烯点击化学^[42], 异氰基与四嗪的[4+1]环加成反应^[63], 巯基-炔点击化学等等。其中,一价铜盐催化的炔基与叠氮的 Huisgen 1,3-偶极环加成反应是最常用的 click 反应之一,广泛应用于有机合成领域,其可能的机理如图 Fig-1.6 所示。该点击化学的出现有效地促进了功能性聚合物的制备,例如引进功能基团以对聚合物性能进行改性^[52]: Bu, Hang-Beom 等^[51]通过炔基-叠氮 click 反应在导电聚合物聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)上高效地修饰上了一系列的中性,电子受体,电子给体基团,采用该策略可以有效的调节其电化学性能;还可以在构筑特殊结构的高分子时充当链接基团,此时通常与活性聚合方法和其它改性方法联用,先通过活性聚合和后聚合改性在高分子的特定位置引入叠氮或者炔基: D. M. Eugene 等^[64]通过 ATRP 与炔基-叠氮 click 反应相结合的方式制备出了大环聚甲基丙烯酸甲酯-b-聚苯乙烯共聚物。

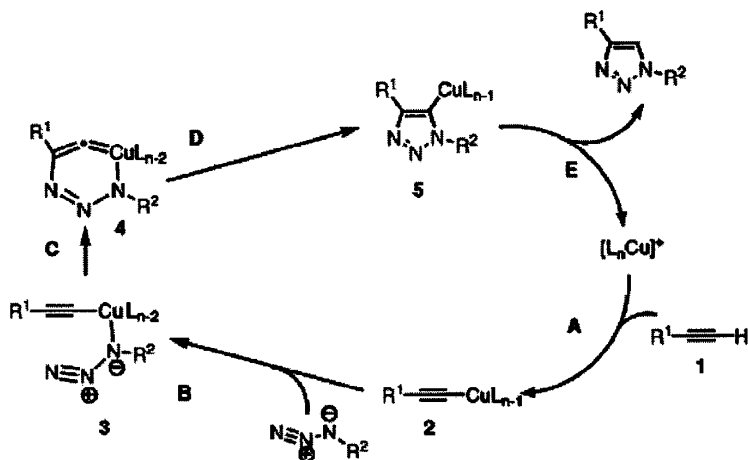


Fig-1.6 Schematic mechanism for the Click chemistry of Huisgen azide-alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition catalyzed by Cu(I) salt^[65].

1.5 无机纳米粒子的催化作用

纳米粒子 (nanoparticles) 的尺寸位于 1 纳米至 100 纳米之间, 由于小尺寸效应带来的诸多特性, 其具有本体物质的所不具有的诸多性质, 在催化、生物制药、光学、电学等广泛领域引起了人们强烈的科学研究兴趣, 尤其是在催化领域, 纳米粒子更是被称为第四代催化剂。

1.5.1 纳米粒子作为催化剂的特性

纳米粒子作为催化剂, 不仅具有均相催化剂的选择性和有效性^[64], 同时也具有异相催化剂易分离和可在高温下使用的优点。纳米粒子不仅可以作为催化剂在均相体系中适应, 也可以固定在硅, 氧化铝, 其它氧化物或者碳 (例如石墨烯, 碳纳米管) 等异相物质上作为异相催化剂使用, 所以纳米粒子催化剂有时又被称为“半异相 (semi-heterogeneous) ^[66] 催化剂”。纳米粒子作为催化剂具有如下特性:

表面效应。随着粒径的变小, 粒子表面原子数与总原子数之比急剧增大, 性质也会发生变化。对于纳米粒子, 由于其粒径很小, 所以其比表面积很大、表面原子占有率很高, 表面活性中心多, 具有很高的化学活性和催化效率。

体积 (小尺寸) 效应。当颗粒尺寸变小到一定程度, 如纳米级别, 其催化性能、光吸收、熔点等与本体物质相比将会有很大变化, 从而引起性质的质变, 这就是纳米粒子的体积效应。

量子尺寸效应。颗粒尺寸减小到一定值, 电子能级由准连续变为分立, 产生

量子尺寸效应。此时,纳米粒子会呈现出一些反常的与本体物质截然不同的特性,如高的光学非线性以及特异性催化等等。

其他特性。纳米粒子的晶体结构与制备条件有关,进而可以通过适宜的制备条件获得不同的催化活性和选择性。

1.5.2 纳米粒子催化巯基的氧化

二硫键在自然中占有很重要的地位,它们存在于蛋白质中,用于固定其折叠形态^[67],从而显示生物活性。二硫键的还原-氧化还与生物的新陈代谢以及基因表达有关^[68]。将巯基氧化成二硫键不仅在蛋白质的设计和加工上具有重要意义^[69],在制药和农药上也具有重要的应用^[70]。在实验室中,巯基可以通过许许多多的氧化剂和金属催化剂氧化成二硫键^[71],其中包括氧气^[72],过渡金属氧化物^[73],氯化铁^[74],卤素单质^[75],铈盐^[76],一氧化氮^[77]等等。然而,随着环境问题越来越受到重视,有毒和危险的氧化剂的处理以及大量副产物的产生对环境的损害成为人们不得不正视的问题,这使得对环境友好,无副产物的基于分子氧的催化氧化得到了很大的发展。纳米粒子由于其表面效应,体积效应,量子尺寸效应等诸多特性使之成为了最好的催化剂之一。Avelino Corma^[78]等运用沉积于 CeO₂ 表面的金纳米粒子实现了巯基在空气中快速而有效的异相催化氧化。该催化氧化反应在没有溶剂,在水溶液中,在中性 pH 条件下均可进行。Amit Saxena^[79]等使用镍纳米粒子作为绿色催化剂,以空气作为氧化剂,实现了脂肪族型,芳香型,环烷烃型以及杂环型巯基的催化氧化。该催化剂可以回收重复利用,而且不会产生过度氧化的产物。除此之外,含巯基的分子经常作为配体用于稳定半导体纳米粒子^[80]以及贵金属纳米粒子^[81]。然而,当巯基分子作为纳米粒子,尤其是半导体纳米粒子,例如 CdTe 等^[82],的配体时,在紫外光和氧气作用下,巯基会被氧化成二硫键,而纳米粒子则充当了催化剂的作用。

1.6 离子液体

离子液体 (ionic liquid) 是一类盐,由于其中的正负离子的耦合作用比较弱,使得这些盐在 100°C 以下是液态的,甚至有些离子液体在室温下也是液体 (room temperature ionic liquids, RTIL's),离子液体中只含有离子。离子液体中要求至少一种离子带有离域电荷,且至少含一种有机组分,这样才会使其不能形成稳定的晶格结构^[83],从而降低其熔点。离子液体与传统的熔盐有一定的相似性。但是通常熔盐的熔点和粘度都比较高,是一种具有强腐蚀性的介质,而离子液体在低温条件下 (<100°C) 就已经是液体了,其粘度也相对较低。可以粗略地认为熔点低于 100°C 的盐类才是离子液体。离子液体的发展起源于 1914 年。第一个关于离

子液体的研究是硝基乙胺型离子液体的合成^[84]，该盐在室温下即是液体。随后发展出了氯铝酸型离子液体^[17]。离子液体早期的研究和发展主要集中在电化学应用上^[19]。把离子液体作为有机合成的新型的反应介质和催化剂的报道首先出现于20世纪80年代末，氯铝酸型离子液体被证实是有效的 Friedel-Crafts 反应的催化剂^[85]；卤化磷型离子液体也成功地应用于催化苯环上的亲核取代反应^[20]。离子液体作为溶剂用于过渡金属的均相催化首次出现于1990年^[18]。Wilkes 课题组的1992^[86]的研究工作极大地推动了离子液体的概念确立。他们描述了对水解作用的稳定性具有极大提高的离子液体体系的合成。由此人们意识到许多阴离子/阳离子的组合都可以形成低熔点的盐，即离子液体。常见的阳离子有咪唑盐离子，吡啶盐离子，季铵盐离子，季磷盐离子等，常见的阴离子有卤素离子，三氟甲基磺酸根离子，双三氟甲基磺酰亚胺离子，六氟磷酸根离子，四氟硼酸根离子等等 (Fig-1.7)。

1.6.1 离子液体的合成

离子液体合成的第一步是通过氨或者磷等的成季碱反应制备阳离子。最重要的，报道最多的阳离子类型如图 Fig-1.7 所示。由成季碱化反应获得的盐的阴离子取决于所使用的烷基化试剂。有趣的是，通过该种反式可以得到不同阴阳离子组合的熔点低于100°C的离子液体 (Table-1.1)。

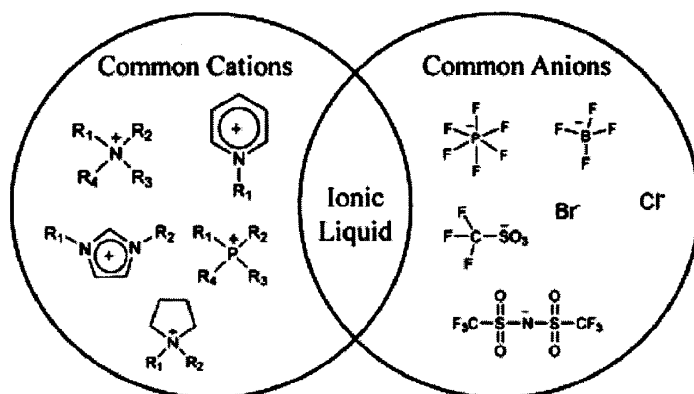


Fig-1.7 Important types of cations^[87] and anions^[88] in ionic liquids.

如果不能通过成季碱化反应直接得到所想要的阳离子，则需要进一步的后续反应 (如图Fig-1.8所示，合成路线IIa或者IIb)。以卤代铵 $[R'R_3N]^+X^-$ 为例，有两种可能的不同的改性的路线。首先，这一卤代盐 $[R'R_3N]^+X^-$ 可以先用路易斯酸 (Lewis acid) MX_y 处理，这样可以得到 $[R'R_3N]^+[MX_{y+1}]^-$ 类型的离子液体 (合成路线IIa)。另一方面，将卤离子 X^- 替换成所想要的阴离子也是可能的。这可以通过加入金属盐 $M^+[A]^-$ (形成 M^+X^- 沉淀) 进行离子交换或者通过加入强酸 $H^+[A]^-$

置换卤离子（释放出 H^+X^- ）实现（合成路线IIb）。

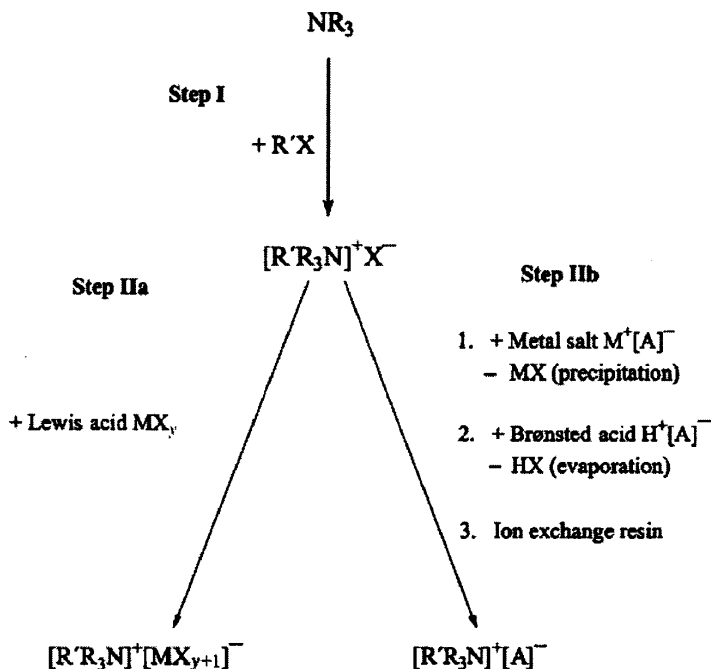


Fig-1.8 Synthesis paths for the preparation of ionic liquids exemplified for an ammonium salt.

Ionic liquid	Alkylation reagent	M. p. [°C]	Ref.
[EMIM]CF ₃ SO ₃ ^[a]	methyl triflate	-9	[16a]
[BMIM]CF ₃ SO ₃ ^[b]	methyl triflate	16	[16a]
[Ph ₃ POc]OTs ^[c]	OcOTs	70-71	[24]
[Bu ₃ NMe]OTs	MeOTs	62	[25]
[BMIM]Cl	chlorobutane	65-69	[6c]

[a] EMIM = 1-ethyl-3-methylimidazolium; CF₃SO₃ = triflate anion. [b] BMIM = 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium. [c] Oc = octyl; Ts = H₃CC₆H₄-SO₂ (tosyl).

Table-1.1 Examples of ionic liquids that can be formed by direct quaterinization.

1.6.2 离子液体的特性

通过选择合适的阴阳离子组合使得离子液体的物理化学性质可以在很宽的范围内进行调节。这使得通过逐步调节相关溶剂的性质来针对某一具体情况最优化离子反应介质成为可能。由于这一性质，离子液体被认为是“可设计的溶剂 (designer solvent)”^[89]。与传统电解质和有机溶剂相比，离子液体具有一系列突出的优点：(1) 液态范围宽，从低于或接近室温到300摄氏度以上，有高的热稳定性和化学稳定性；(2) 蒸汽压非常小，不挥发，在使用、储藏中不会蒸发散失，可以循环使用，消除了挥发性有机化合物 (VOCs, 即 volatile organic

compounds) 环境污染问题, (3) 电导率高, 电化学窗口大, 可作为许多物质电化学研究的电解液; (4) 通过阴阳离子的设计可调节其对无机物、水、有机物及聚合物的溶解性, 并且其酸度可调至超酸。(5) 具有较大的极性可调控性, 粘度低, 密度大, 可以形成二相或多相体系, 适合作分离溶剂或构成反应-分离耦合新体系; (6) 对大量无机和有机物质都表现出良好的溶解能力, 且具有溶剂和催化剂的双重功能, 可以作为许多化学反应溶剂或催化活性载体。由于离子液体的这些特殊性质和表现, 它被认为与超临界CO₂和双水相一起构成三大绿色溶剂, 具有广阔的应用前景。

1.7 聚合物离子液体凝胶

可以像柔软的薄膜一样便捷地组装的聚合物基电解质材料具有优异的性能, 例如可以使得电极与电解质良好接触, 在许多领域得到了越来越多的应用。聚合物基电解质的研究领域横跨了不同的发展阶段, 也就是从干的固态的聚合物基电解质系统发展到了塑形的凝胶、橡胶, 然后发展到了微米纳米复合聚合物基电解质。聚合物基电解质系统的使用避免了使用液体电解质遇到的问题, 例如溶剂挥发过程中产生的泄漏、容易形成气泡等, 一个完全由薄膜型电极和电解质材料组成的系统可以做得非常的紧凑, 轻便, 可靠性也很高。

被广泛地称为“绿色溶剂 (green solvent)”的离子液体, 最近引起了广泛地关注, 由于它们有趣的, 具有潜在应用的物理化学性能, 包括良好的化学与电化学稳定性, 不可燃烧性, 极低的蒸汽压, 很高的离子电导率。离子液体最引人注目的应用是作为绿色溶剂替代易挥发的有机溶剂。正由于其优异的性能, 离子液体被研究作为潜在的电解质材料应用于电化学设备, 例如锂离子电池, 燃料电池, 太阳能电池等等。然后, 它们液体的本性会引发泄漏且不可移植、难以微型化等问题, 在实际设备中的应用受到了限制。将离子液体与合适的聚合物结合, 形成离子液体凝胶, 使得在保持离子液体主要性质 (除了流动性) 的同时, 还易于成型, 大大扩展了离子液体的应用范围。将传统的介质, 也就是, 锂离子电池与DSSGs中的有机溶剂, 质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 中的水, 替换成极低蒸汽压, 不可燃烧的离子液体, 表现出的优点主要包括安全性、稳定性提高, 运行温度增大等等。

1.7.1 聚合物离子液体凝胶的应用

1.7.1.1 高温质子交换膜燃料电池

为了克服传统的质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs) 由于在 100°C 下运行所引起的问题, 例如: 铂催化剂的一氧化碳中毒,

复杂的水、热管理系统，氧化还原反应的低效率等，高温质子交换膜燃料电池近年来得到了许多的关注^[90]。然而，大多数传统的非氟代和氟代磺酸盐薄膜在 100°C 以上的温度时显示出很低的离子电导率，由于他们的温度与湿度依赖性，为了解决这个问题发展出了许多的方法。发展可以在高温下 (>100°C) 工作的离子交换膜是主要的研究方向。这些膜虽然可以在高温下 (>100°C) 工作，保持高的电导率，湿度仍然是需要的，这就需要有一个压缩的湿度系统。第二个方法是将水替换成具有更高沸点的溶剂，这样 PEMFC 就可以长期在更高温度、无水的环境下工作。离子液体是有应用前景的质子溶剂，有望取代 PEMFCs 系统的水，由于他们高离子电导率，高温时优异的热与电化学稳定性，可以忽略的蒸汽压。

1.7.1.2 锂离子电池

锂离子电池通常使用的电解质都是具有挥发性的、易燃的，因此安全问题的考虑严重限制了其应用性。20 世纪八十年代初，锂离子聚合物电池就被提出来成为该问题的可能的解决方法^[91]。然而，在室温时，这些材料的离子电导率很低 ($<10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$)，使得从电池输出的电流大大降低，这限制了其发展。几个方法被发展出来用于挺高其室温时的离子电导率：(1) 加入液体增塑剂（例如，碳酸亚乙酯 (EC)，碳酸丙烯酯 (PC)，或者低分子量的聚合物及其衍生物)^[92]；(2) 使用阴离子很大的、软的锂盐，例如，双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI)^[93]；(3) 加入高离子电导率的无机纳米填料^[94]。第一个方法增加了聚合物的非晶区和自由体积，使得电导率得到了提升，但是由于液体有机溶剂易燃，又牺牲了安全性。后两种方法对聚合物电解质的电导率提升有限，不足以满足实际应用。解决这些缺点的一个非常有希望的方法是在聚合物电解质中加入离子液体，既可以作为溶剂，也可以作为电解质。近几年，有报道显示，在聚合物电解质中加入离子液体，不仅可以提高其离子电导率和电化学稳定性，而且可以提高其容量和循环寿命。

1.7.1.3 染料敏化太阳能电池

近年来，染料敏化太阳能电池 (Dye-sensitized solar cells, DSSCs) 由于其制备容易且费用低，转化效率高等优点，得到了很多的关注。但是，由于太阳能电池的空穴导电原理，如此高的效率值只有在使用液体电解质时才能得到。液体电解质系统在实际应用中遇到了很严重的问题，例如，泄漏，燃料解吸附，电极腐蚀等，影响到了 DSSCs 的长期使用的稳定性，这阻碍了其在 DSSCs 系统中的实际应用^[95]。避免这些问题最重要的方法之一是使用易于制备，成本低廉，稳定性好的聚合物电解质替换液体有机电解质。然而，传统的聚合物电解质由于会结晶（例如，聚环氧乙烷，PEO）在室温时离子电导率很低。有研究组研究发现，掺入低粘度的离子液体，可以使得室温时的离子电导率得到很大提升^[96]。

1.7.2 作为离子液体基聚合物电解质的关键要求

高离子电导率。高的离子电导率是离子液体基聚合物电解质应用于 PEMFCs, 锂离子电池, DSSCs 的关键性要求和最主要的决定因素。聚合物电解质中离子液体的含量对其离子电导率有很重要的影响。虽然在聚合物电解质中加入更多的离子液体可以得到更高的离子电导率, 但是这通常也会伴随着机械强度和尺寸稳定性的降低, 尤其是在高温条件下。因此, 在设计新型离子液体基聚合物电解质时, 如何在降低离子液体含量的同时保持好的导电性, 对聚合物电解质的应用是很重要的。而且, 膜的形态也会影响其离子电导率。高度连续和连通的离子传输相将会有高的离子电导率, 反之亦然。在离子液体基聚合物电解质中引入具有有序微观结构的嵌段聚合物或者很高比表面积的纳米填料, 可以有效地调节聚合物电解质的形态, 使之满足这一要求。

良好的机械强度和尺寸稳定性。良好的机械强度和尺寸稳定性是对离子液体基聚合物电解质的要求。离子液体基聚合物电解质通常在高温或者高离子液体含量是表现出高离子电导率, 然而, 这样的膜通常比较粘, 而且机械强度不高。机械强度不高的聚合物电解质在实际应用中很容易引起阴极和阳极间的回路变短。此外, 在燃料电池中, 由于尺寸变化(也就是, 不规整的膨胀或收缩)引起电极和膜的脱离是不允许发生的。因此, 尺寸稳定性好的, 离子电导率高的离子液体基聚合物电解质的制备是现在的一个研究热点。

高离子液体保留率。众所周知, 离子液体已经被认为是高温 PEMFCs 的有效的质子传输载体。由于束缚了离子液体在其中, 离子液体基聚合物电解质在高温时可能会具有优异的热稳定性以及高的离子电导率。然而, 离子液体基聚合物电解质长期工作后通常会导致离子液体的逐渐流失, 这样会导致燃料电池性能的衰退。因此, 提高离子液体的保留率, 从而提高 PEMFCs 的性能和寿命, 是一个很重要的研究热点。

1.7.3 聚合物离子液体凝胶制备

热稳定性的离子液体作为潜在应用的质子导体得到了大量的关注, 是由于其不易挥发, 不易燃, 离子密度高, 离子电导率极高等诸多优点。这使得其在电解质基板中扮演着很重要的角色。然而, 离子液体在室温下通常为液态的, 要想应用在固态电解质设备, 例如燃料电池, 锂离子电池, 太阳能电池中, 则需要加工成固态或者是半固态的形式。为了解决离子液体的流动性问题, Angell^[97]等引入了“盐掺杂聚合物”的概念, 采用高离子电导率的聚合物电解质作为基质, 制备离子液体基聚合物电解质。离子液体基聚合物电解质的制备方法主要有三种(如图 Fig-1.9 所示): (1) 聚合物与离子液体掺杂法 (Fig-1.9 I); (2) 在离子液体中原位聚合或者交联单体 (Fig-1.9 II); (3) 合成聚合物型离子液体 (Fig-1.9 III)。前

两种方法包含了设计由传统聚合物和离子液体组成的聚合物电解质。第三种方法包含了设计具有部分离子液体特征功能性聚合物。

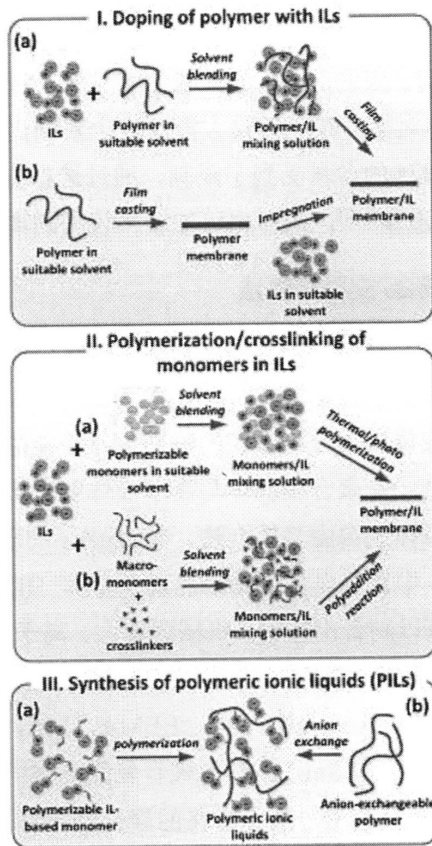


Fig-1.9 schematic representation showing preparation of IL-based polymer electrolytes.

1.7.3.1 聚合物与离子液体掺杂法

溶液混合法: 在该制备方法中, 首先是合成聚合物, 然后在共溶剂中与离子液体混合, 形成均一的混合溶液, 然后将该混合溶液倒入模具中, 待溶剂完全挥发后, 即可得到固化的离子液体。这里所使用的聚合物可以是均聚物, 共聚物, 碳氢化合物高分子, [98]以及嵌段聚合物[99]。这一方法提供了一个调节离子电导率的简便的方法, 通过调节离子液体的含量以及选择不同的聚合物, 实现对复合膜的离子电导率的调节。从运转的角度看, 聚合物电解质复合膜的离子电导率是最重要的参数之一, 因此, 离子液体的含量是决定最终的离子液体基聚合物电解质凝胶性能因素之一。然而, 离子液体的含量的增加只能在有限的范围内, 因为过多的离子液体不仅会使得膜的机械强度降低, 而且离子液体也容易浸出, 尤其是在离子液体和聚合物相容性不好的情况下。而且, 离子液体基聚合物电解质制备的好坏强烈依赖与离子液体/聚合物基体的比例以及它们的相容性。

浸渍法: 在该法中, 首先, 制备聚合物的膜, 然后将膜浸在离子液体中, 从而制备离子液体浸渍膜。可以通过旋涂均聚物, 共聚物, 嵌段聚合物, 或者聚合物混合溶液的方法制备出致密膜或者多孔膜^[100], 还可以使用共价/非共价交联技术^[101]。该法比较简便。但是, 聚合物的类型决定了最终膜的形态, 因此, 聚合物和离子液体的选择受到了限制, 也无法聚合物相与离子液体相的相互作用。此外, 组分范围受离子液体对聚合物膜的最大浸渍能力限制, 进而限制了膜的最大离子电导率。虽然离子液体的含量受到了限制, 通过选择合适的离子液体/聚合物组合^[102]或者提高浸渍温度^[103], 同样也可能获得较高的离子电导率。

1.7.3.2 在离子液体中聚合/交联单体法

在原位聚合法中, 离子液体与所有的反应物(乙烯基单体, 引发剂; 单体和交联剂)会事先混合。由于离子液体中单体的溶解度很大, 离子液体凝胶的直接形成使得可以对该离子液体基聚合物凝胶的物理化学性能进行经验性的控制。在该法中, 关键性的因素之一是聚合物基体与离子液体的相容性。

离子液体中乙烯基单体的自由基聚合法。 Watanabe 的研究组^[104]最先报道了通过在离子液体 BR-BF₄ 中原位自由基聚合乙烯基单体 HEMA 制备离子液体凝胶的方法。原位聚合物可以制备出透明、机械强度大、离子电导率很高的聚合物电解质薄膜。为了制备出高离子电导率的聚合物电解质, 该研究组通过原位聚合乙烯基单体(例如, MMA, AN, VA, ST, HEMA, MA, AAM)的方法制备出了一系列的包含离子液体 EMIm-TFSI 的聚合物复合膜^[105]。虽然所选择的所有乙烯基单体都溶于 EMIm-TFSI, 由于最终的聚合物与离子液体不相容, 相分离仍会发生。Winterton 等在离子液体聚合物溶液中也观察到了相分离^[106]。由于影响聚合物与离子液体相容性的因素很复杂, 很难预料离子液体与任意给定的聚合物的相容性。MA 与 MMA 可以在离子液体中原位聚合, 而不会引起宏观相分离; 最终的离子液体凝胶的离子电导率很高 (~1 mScm⁻¹), 柔韧而且透明。最显著的结果在于, 离子液体凝胶中 (EMIm-TFSI 的离子液体凝胶中的摩尔分数为 0.7) 总载流子数大于纯离子液体^[105]。

离子液体中单体/大分子单体逐步加成聚合法。 与上面所描述的原位聚合法不同, Rogers^[107]的研究组报道了首例交联反应: 在憎水离子液体, HmIm-TFSI, 中氨基封端四臂 PEG 交联剂与二琥珀酰亚胺基封端的 PEG 单体的交联。所形成的 PEO-离子液体凝胶的物理性质与行为(水化收缩膨胀)与它们的 PEG 水凝胶参照物具有可比性。PEO-离子液体凝胶的离子电导率 (1.87-2.14 mScm⁻¹) 与纯离子液体 (2.7 mScm⁻¹) 具有可比性。通过原位交联制备离子液体凝胶的离子还包括在离子液体中用胺类固化多官能团环氧类化合物。在聚合物电解质中引入基于环氧基的网络降低了聚合物链的移动性, 从而提高了离子液体凝胶的机械性

能。虽然聚合物链与离子液体的能动性都被网络结构减弱了,通过有效控制交联度与选择合适的交联结构,交联聚合物离子液体凝胶在室温时仍能显示出足够大的离子电导率 ($>1\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

1.7.3.3 合成聚合物型离子液体法

聚合物型离子液体 (polymeric ionic liquids, PILs) 可以通过以下两种方法制备。在第一种方法 (聚合法) 中, PILs 通过直接聚合含离子液体的单体 (如, 甲基丙烯酸酯型离子液体单体^[108], 苯乙烯型离子液体单体^[109], N-乙烯基咪唑型离子液体单体^[110]) 即可得到。第二种方法 (改性法) 则是直接对现有的聚合物, 如聚乙烯基咪唑 (PVI)^[111], 聚(4-氯甲基苯乙烯) (PCMSt)^[112] 进行改性直接获得聚合物型离子液体。虽然第一种方法在合成单体时要经过比较复杂的合成和纯化步骤, 而且还要求对不同的单体的聚合条件进行控制, 但该方法可以制备出各种各样结构 (如嵌段型^[113], 网络型^[114]) 的聚合物型离子液体, 所以应用得更广泛。

1.8 本论文设计思想、研究内容和意义

动态共价键是一类可逆的共价键, 既具有非共价相互作用的可逆性, 又具有共价键的稳固性, 被广泛地用于制备响应性或自修复等材料。由于其转化条件比较温和, 巯基-二硫键的氧化还原可逆转变是应用最广泛的动态共价键之一。同时特定结构的二硫键在一定条件下还可以发生交换反应。本论文主要研究了巯基-二硫键的氧化还原可逆转变以及二硫键的交换反应在核交联聚合物球形胶束以及聚合物离子液体凝胶等高分子材料中的应用。具体来说主要分为几个部分:

第二章研究了巯基与纳米粒子的相互作用: 硫化镉纳米棒催化氧化两嵌段共聚物 **PS-b-polythiol** 的聚硫醇链段在其共溶剂甲苯中形成二硫键核交联的球形胶束。由于巯基会干扰 RAFT 聚合, 所以我们事先制备了带保护巯基的单体 monomer 1, 然后通过两步 RAFT 聚合的方法制备前驱体嵌段聚合物 **PS-b-P1**, 然后通过氨解反应得到所需要的两嵌段共聚物聚苯乙烯-b-聚硫醇 (**PS-b-polythiol**)。将嵌段共聚物 **PS-b-polythiol** 与 CdS 纳米棒在共溶剂甲苯中共混, 然后在 80°C 氧化 16h 这一较简便的方法, 即可实现在较高浓度下制备二硫键核交联的球形聚合物胶束。通过 XPS 研究了催化氧化过程, 给出可能的三步氧化机理: 1 嵌段共聚物通过巯基吸附在 CdS 纳米棒表面; 2 在高温条件下, 大部分巯基被氧化成二硫键, 嵌段共聚物从 CdS 纳米棒表面脱落; 3 剩余的巯基进一步氧化形成二硫键交联的球形胶束。CdS 纳米棒充当催化剂和模板的角色。

第三章研究了二硫键在构筑可回收化学交联的高韧性、高离子电导率聚合物离子液体凝胶方面的应用。通过添加还原剂,可以使得二硫键交联后的离子液体凝胶重新溶解,氧化后又可以重新获得二硫键交联的离子液体凝胶,达到回收再利用的目的。通过在 PEO 两端接上 CTA,得到双官能团的大分子 RAFT 试剂 CTA-PEO-CTA,然后通过 RAFT 聚合的方法,在两端接上苯乙烯和对氯甲基苯乙烯的共聚物,得到三嵌段共聚物 SOS-Cl。将 Cl 用叠氮基取代后,通过 click 反应以及之后的氨解反应,得到三嵌段共聚物 SOS-SH。将 SOS-SH 与离子液体按一定比例混合,待溶剂挥发完全后高温氧化,即可得到二硫键交联的离子液体凝胶。该离子液体凝胶还原再氧化两次后,离子电导率,拉伸强度,断裂伸长率损失较小,表现出较好的再回收性能。

第四章则基于二硫键的交换反应,研究了与第三章类似的二硫键可逆化学交联的高韧性、高离子电导率聚合物离子液体凝胶的回收再利用性能。所不同的是,该离子液体凝胶不需要通过“添加还原剂还原溶解,再氧化”的步骤实现回收再利用,而是直接在高温、高压条件下即可实现破碎重组和重新成型,从而实现回收再利用。通过合成与离子液体凝胶中二硫键结构对应的模型二硫键小分子化合物,研究并证明了在离子液体中,在残留铜盐的催化下,该结构的二硫键可以发生交换反应。因此我们提出该离子液体凝胶的破碎重组与重新成型可能是基于离子液体和残留铜盐催化的二硫键的交换反应。由于不用经过溶剂的溶解以及挥发步骤,以及没有还原剂的残留,该离子液体凝胶具有很好的再回收性能,经过六次破碎重组-重新成型循环后,离子电导率,拉伸强度,断裂伸长率的损失很小,表现出很好的再回收性能。

参考文献

- [1] Jin Y, Yu C, Denman R J, et al. Recent advances in dynamic covalent chemistry [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(16): 6634-54.
- [2] Lehn J M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry [J]. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(2): 151-60.
- [3] Corbett P T, Leclaire J, Vial L, et al. Dynamic Combinatorial Chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9): 3652-711.
- [4] Maeda T, Otsuka H, Takahara A. Dynamic covalent polymers: Reorganizable polymers with dynamic covalent bonds [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(7): 581-604.
- [5] Amamoto Y, Higaki Y, Matsuda Y, et al. Programmed Thermodynamic Formation and Structure Analysis of Star-like Nanogels with Core Cross-linked by Thermally Exchangeable Dynamic Covalent Bonds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(43): 13298-304.
- [6] Belowich M E, Stoddart J F. Dynamic imine chemistry [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(6): 2003-24.
- [7] Amamoto Y, Kamada J, Otsuka H, et al. Repeatable photoinduced self-healing of covalently cross-linked polymers through reshuffling of trithiocarbonate units [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011, 50(7): 1660-3.
- [8] Xu J, Yang D, Li W, et al. Phenylboronate-diol crosslinked polymer gels with reversible sol-gel transition [J]. *Polymer*, 2011, 52(19): 4268-76.
- [9] Folmer-Andersen J F, Lehn J-M. Thermoresponsive Dynamers: Thermally Induced, Reversible Chain Elongation of Amphiphilic Poly(acylhydrazones) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(28): 10966-73.
- [10] Sun L, Liu J, Zhao H. Reactive polymeric micelles with disulfide groups in the coronae [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(22): 6584-92.
- [11] Zhang L, Liu W, Lin L, et al. Degradable Disulfide Core-Cross-Linked Micelles as a Drug Delivery System Prepared from Vinyl Functionalized Nucleosides via the RAFT Process [J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(11): 3321-31.
- [12] Fong C, Le T, Drummond C J. Lyotropic liquid crystal engineering-ordered nanostructured small molecule amphiphile self-assembly materials by design [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(3): 1297-322.
- [13] Rekondo A, Martin R, Ruiz de Luzuriaga A, et al. Catalyst-free room-temperature

- self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis [J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(2): 237-40.
- [14] Pepels M, Pilot I, Klumperman B, et al. Self-healing systems based on disulfide-thiol exchange reactions [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(18): 4955-65.
- [15] Szwarc M, Levy M, Milkovich R. POLYMERIZATION INITIATED BY ELECTRON TRANSFER TO MONOMER. A NEW METHOD OF FORMATION OF BLOCK POLYMERS1 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1956, 78(11): 2656-7.
- [16] Matyjaszewski K, Spanswick J. Controlled/living radical polymerization [J]. *Materials Today*, 2005, 8(3): 26-33.
- [17] T. Otsu, M. Yoshida, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 1982 3: 127.
- [18] Carlin R T, Wilkes J S. Complexation of Cp 2 MCl 2 in a chloroaluminate molten salt: relevance to homogeneous Ziegler-Natta catalysis [J]. *Journal of molecular catalysis*, 1990, 63(2): 125-9.
- [19] Hurley F H, Wier T P. The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1951, 98(5): 207-12.
- [20] Fry S E, Pienta N J. Effects of molten salts on reactions. Nucleophilic aromatic substitution by halide ions in molten dodecyltributylphosphonium salts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(22): 6399-400.
- [21] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris- (triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(5): 1721-3.
- [22] Wang J-S, Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(20): 5614-5.
- [23] K. Matyjaszewski, in *ACS Symp. Ser., Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT*, ed. K. Matyjaszewski, American Chemical Society, Washington, DC, 2000, vol. 768, pp. 2-25
- [24] Meijs G F, Rizzardo E. Chain transfer by an addition-fragmentation mechanism. The use of α -benzyloxystyrene for the preparation of low-molecular-weight poly(methyl methacrylate) and polystyrene [J]. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1988, 9(8): 547-51.
- [25] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, et al. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process [J]. *Macromolecules*, 1998,

- 31(16): 5559-62.
- [26] Moad G, Chiefari J, Chong Y K, et al. Living free radical polymerization with reversible addition – fragmentation chain transfer (the life of RAFT) [J]. *Polymer International*, 2000, 49(9): 993-1001.
- [27] Willcock H, O'Reilly R K. End group removal and modification of RAFT polymers [J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1(2): 149-57.
- [28] Hrubý M, Korostyatynets V, Beneš M J, et al. Bifunctional ion exchange resin with thiol and quaternary ammonium groups for the sorption of arsenate [J]. *Collection of Czechoslovak chemical communications*, 2003, 68(11): 2159-70.
- [29] Whittaker M R, Goh Y-K, Gemici H, et al. Synthesis of Monocyclic and Linear Polystyrene Using the Reversible Coupling/Cleavage of Thiol/Disulfide Groups [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(26): 9028-34.
- [30] Matyjaszewski K, Xia J. Atom Transfer Radical Polymerization [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(9): 2921-90..
- [31] Xu J, He J, Fan D, et al. Thermal Decomposition of Dithioesters and Its Effect on RAFT Polymerization [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(11): 3753-9.
- [32] Perrier S, Takolpuckdee P, Mars C A. Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization: End Group Modification for Functionalized Polymers and Chain Transfer Agent Recovery [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2033-6.
- [33] Lowe A B, Sumerlin B S, Donovan M S, et al. Facile Preparation of Transition Metal Nanoparticles Stabilized by Well-Defined (Co)polymers Synthesized via Aqueous Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization† [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(39): 11562-3.
- [34] Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Iatrou H. Synthesis of Block Copolymers [J]. 2005, 189(1-124).
- [35] Arotçaréna M, Heise B, Ishaya S, et al. Switching the Inside and the Outside of Aggregates of Water-Soluble Block Copolymers with Double Thermoresponsivity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(14): 3787-93.
- [36] Zhang C, Wang Q. Block copolymers prepared by polymeric radical addition cross-coupling reaction to different double bonds [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(13): 2817-23.
- [37] Li Q, Gao C, Li S, et al. Doubly thermo-responsive ABC triblock copolymer nanoparticles prepared through dispersion RAFT polymerization [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(8): 2961-72.

- [38] Liénafa L, Monge S, Robin J-J. Synthesis of novel oligoester-block-polyacrylate-block-oligoester ABA triblock copolymers by coupling methods [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50(16): 3407-14.
- [39] Taton D, Wilczewska A-Z, Destarac M. Direct Synthesis of Double Hydrophilic Statistical Di- and Triblock Copolymers Comprised of Acrylamide and Acrylic Acid Units via the MADIX Process [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, 22(18): 1497-503.
- [40] Zhang L, Eisenberg A. Multiple Morphologies of "Crew-Cut" Aggregates of Polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) Block Copolymers [J]. *Science*, 1995, 268(5218): 1728-31.
- [41] Halperin A, Tirrell M, Lodge T P. Tethered chains in polymer microstructures [M]. *Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties*. Springer Berlin Heidelberg, 1992: 31-71.
- [42] Riess G. Micellization of block copolymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(7): 1107-70.
- [43] Kabanov A V, Batrakova E V, Alakhov V Y. Pluronic® block copolymers as novel polymer therapeutics for drug and gene delivery [J]. *Journal of Controlled Release*, 2002, 82(2-3): 189-212.
- [44] Maysinger D, Lovrić J, Eisenberg A, et al. Fate of micelles and quantum dots in cells [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2007, 65(3): 270-81.
- [45] Blanazs A, Armes S P, Ryan A J. Self-Assembled Block Copolymer Aggregates: From Micelles to Vesicles and their Biological Applications [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30(4-5): 267-77.
- [46] Burke S E, Eisenberg A. Kinetics and Mechanisms of the Sphere-to-Rod and Rod-to-Sphere Transitions in the Ternary System PS310-*b*-PAA52/Dioxane/Water [J]. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 2001, 17(21): 6705-14.
- [47] Mai Y, Eisenberg A. Controlled Incorporation of Particles into the Central Portion of Block Copolymer Rods and Micelles [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 3179-83.
- [48] Discher D E, Eisenberg A. Polymer Vesicles [J]. *Science*, 2002, 297(5583): 967-73.
- [49] Chen L, Shen H, Eisenberg A. Kinetics and Mechanism of the Rod-to-Vesicle Transition of Block Copolymer Aggregates in Dilute Solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(44): 9488-97.
- [50] Zhang L, Eisenberg A. Morphogenic Effect of Added Ions on Crew-Cut Aggregates of Polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) Block Copolymers in Solutions [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(27): 8805-15.
- [51] Shen H, Eisenberg A. Control of Architecture in Block-Copolymer Vesicles [J]. *Angewandte*

- Chemie International Edition, 2000, 39(18): 3310-2.
- [52] Günay K A, Theato P, Klok H-A. History of Post-Polymerization Modification [M]. Functional Polymers by Post-Polymerization Modification. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2012: 1-44.
- [53] Cameron N S, Corbierre M K, Eisenberg A. 1998 E.W.R. Steacie Award Lecture Asymmetric amphiphilic block copolymers in solution: a morphological wonderland [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1999, 77(8): 1311-26.
- [54] O'Reilly R K, Hawker C J, Wooley K L. Cross-linked block copolymer micelles: functional nanostructures of great potential and versatility [J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(11): 1068-83.
- [55] Shuai X, Merdan T, Schaper A K, et al. Core-Cross-Linked Polymeric Micelles as Paclitaxel Carriers [J]. Bioconjugate Chemistry, 2004, 15(3): 441-8.
- [56] Read E S, Armes S P. Recent advances in shell cross-linked micelles [J]. Chemical Communications, 2007, 29): 3021-35.
- [57] van Hest J C M, Delnoye D A P, Baars M W P L, et al. Polystyrene-Dendrimer Amphiphilic Block Copolymers with a Generation-Dependent Aggregation [J]. Science, 1995, 268(5217): 1592-5.
- [58] Yan X, Liu G, Liu F, et al. Superparamagnetic Triblock Copolymer/Fe₂O₃ Hybrid Nanofibers [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(19): 3593-6.
- [59] Wan W-M, Pan C-Y. Atom Transfer Radical Dispersion Polymerization in an Ethanol/Water Mixture [J]. Macromolecules, 2007, 40(25): 8897-905.
- [60] Jiang X, Liu S, Narain R. Degradable Thermoresponsive Core Cross-Linked Micelles: Fabrication, Surface Functionalization, and Biorecognition [J]. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 2009, 25(23): 13344-50.
- [61] Chen D, Peng H, Jiang M. A Novel One-Step Approach to Core-Stabilized Nanoparticles at High Solid Contents [J]. Macromolecules, 2003, 36(8): 2576-8.
- [62] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(11): 2004-21.
- [63] Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y. Block copolymer micelles for drug delivery: design, characterization and biological significance [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2001, 47(1): 113-31.
- [64] Astruc D, Lu F, Aranzas J R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(48): 7852-72.

- [65] Himo F, Lovell T, Hilgraf R, et al. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(1): 210-6.
- [66] Lewis L N. Chemical catalysis by colloids and clusters [J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(8): 2693-730.
- [67] Kanda Y, Fukuyama T. Total synthesis of (+)-leinamycin [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(18): 8451-2.
- [68] Eckardt N A. Ferredoxin-thioredoxin system plays a key role in plant response to oxidative stress [J]. *The Plant Cell Online*, 2006, 18(8): 1782-.
- [69] Swaisgood H E. The importance of disulfide bridging [J]. *Biotechnology advances*, 2005, 23(1): 71-3.
- [70] Kühle E, Klauke E. Fluorinated Isocyanates and Their Derivatives as Intermediates for Biologically Active Compounds [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1977, 16(11): 735-42.
- [71] Capozzi G, Modena G. Oxidation of thiols [M]. *The Thiol Group* (1974). John Wiley & Sons, Ltd. 2010: 785-839.
- [72] Kwang-Ting L, Yung-Chien T. A facile conversion of thiols to disulfides [J]. *Synthesis*, 1978, 1978(09): 669-70.
- [73] Wallace T J. Reactions of Thiols with Metals. I. Low-Temperature Oxidation by Metal Oxides I [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1966, 31(4): 1217-21.
- [74] Tsunoo S, Junzo O, Hitosi N. Activation and synthetic applications of thiostananes. Efficient conversion of thiols into disulfides [J]. *Tetrahedron Letters*, 1990, 31(25): 3591-4.
- [75] Ali M H, McDermott M. Oxidation of thiols to disulfides with molecular bromine on hydrated silica gel support [J]. *Tetrahedron Letters*, 2002, 43(35): 6271-3.
- [76] Silveira C C, Mendes S R. Catalytic oxidation of thiols to disulfides using iodine and $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in graphite [J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48(42): 7469-71.
- [77] Pryor W A, Church D F, Govindan C K, et al. Oxidation of thiols by nitric oxide and nitrogen dioxide: synthetic utility and toxicological implications [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1982, 47(1): 156-9.
- [78] Corma A, Rodenas T, Sabater M J. Aerobic oxidation of thiols to disulfides by heterogeneous gold catalysts [J]. *Chemical Science*, 2012, 3(2): 398-404.
- [79] Saxena A, Kumar A, Mozumdar S. Ni-nanoparticles: An efficient green catalyst for chemo-selective oxidative coupling of thiols [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 269(1-2): 35-40.

- [80] Peng X, Wilson T E, Alivisatos A P, et al. Synthesis and Isolation of a Homodimer of Cadmium Selenide Nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1997, 36(1-2): 145-7.
- [81] Loweth C J, Caldwell W B, Peng X, et al. DNA-Based Assembly of Gold Nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(12): 1808-12.
- [82] Aldana J, Wang Y A, Peng X. Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(36): 8844-50.
- [83] Wasserscheid P, Keim W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(21): 3772-89.
- [84] Sugden S, Wilkins H. CLXVII.—The parachor and chemical constitution. Part XII. Fused metals and salts [J]. *J Chem Soc*, 1929, 1291-8.
- [85] Boon J A, Levinsky J A, Pflug J L, et al. Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1986, 51(4): 480-3.
- [86] Wilkes J S, Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992, 13): 965-7.
- [87] Putz A-M, Putz M V. Spectral-Structure Activity Relationship (Spectral-SAR) Assessment of Ionic Liquids' in Silico Ecotoxicity [M]. INTECH Open Access Publisher, 2013.
- [88] Joshi M D, Anderson J L. Recent advances of ionic liquids in separation science and mass spectrometry [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(13): 5470-84.
- [89] Freemantle M. DESIGNER SOLVENTS [J]. *Chemical & Engineering News Archive*, 1998, 76(13): 32-7.
- [90] Li Q, He R, Jensen J O, et al. Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(26): 4896-915.
- [91] Manuel Stephan A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(1): 21-42.
- [92] Chintapalli S, Frech R. Effect of Plasticizers on Ionic Association and Conductivity in the (PEO)₉LiCF₃SO₃ System [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(10): 3499-506.
- [93] Nishimoto A, Agehara K, Furuya N, et al. High Ionic Conductivity of Polyether-Based Network Polymer Electrolytes with Hyperbranched Side Chains [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(5): 1541-8.
- [94] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries [J]. *Nature*, 1998, 394(6692): 456-8.
- [95] Wang Y. Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells [J].

- Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(8): 1167-75.
- [96] Zhao J, Shen X, Yan F, et al. Solvent-free ionic liquid/poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(20): 7326-30.
- [97] Angell C A, Liu C, Sanchez E. Rubbery solid electrolytes with dominant cationic transport and high ambient conductivity [J]. Nature, 1993, 362(6416): 137-9.
- [98] Lee J, Panzer M J, He Y, et al. Ion Gel Gated Polymer Thin-Film Transistors [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(15): 4532-3.
- [99] Moon H C, Lodge T P, Frisbie C D. Solution-processable electrochemiluminescent ion gels for flexible, low-voltage, emissive displays on plastic [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(9): 3705-12.
- [100] Yun Y S, Kim J H, Lee S-Y, et al. Cycling performance and thermal stability of lithium polymer cells assembled with ionic liquid-containing gel polymer electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(16): 6750-5.
- [101] Matsumoto K, Endo T. Preparation and properties of ionic-liquid-containing poly(ethylene glycol)-based networked polymer films having lithium salt structures [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49(16): 3582-7.
- [102] Bennett M D, Leo D J, Wilkes G L, et al. A model of charge transport and electromechanical transduction in ionic liquid-swollen Nafion membranes [J]. Polymer, 2006, 47(19): 6782-96.
- [103] Schmidt C, Glück T, Schmidt-Naake G. Modification of Nafion Membranes by Impregnation with Ionic Liquids [J]. Chemical Engineering & Technology, 2008, 31(1): 13-22.
- [104] Noda A, Watanabe M. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(8-9): 1265-70.
- [105] Susan M A B H, Kaneko T, Noda A, et al. Ion Gels Prepared by in Situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(13): 4976-83.
- [106] Snedden P, Cooper A I, Scott K, et al. Cross-Linked Polymer-Ionic Liquid Composite Materials [J]. Macromolecules, 2003, 36(12): 4549-56.
- [107] Klingshirn M A, Spear S K, Subramanian R, et al. Gelation of Ionic Liquids Using a Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol) Gel Matrix [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(16): 3091-7.
- [108] Huang J, Tao C-a, An Q, et al. 3D-ordered macroporous poly(ionic liquid) films as

- multifunctional materials [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(6): 967-9.
- [109] Tang H, Tang J, Ding S, et al. Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43(7): 1432-43.
- [110] Mori H, Yahagi M, Endo T. RAFT Polymerization of N-Vinylimidazolium Salts and Synthesis of Thermoresponsive Ionic Liquid Block Copolymers [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 8082-92.
- [111] Green O, Grubjesic S, Lee S, et al. The Design of Polymeric Ionic Liquids for the Preparation of Functional Materials [J]. *Polymer Reviews*, 2009, 49(4): 339-60.
- [112] Tang J, Tang H, Sun W, et al. Poly(ionic liquid)s as new materials for CO₂ absorption [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43(22): 5477-89.
- [113] Vijayakrishna K, Jewrajka S K, Ruiz A, et al. Synthesis by RAFT and Ionic Responsiveness of Double Hydrophilic Block Copolymers Based on Ionic Liquid Monomer Units [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(17): 6299-308.
- [114] Diao H, Yan F, Qiu L, et al. High Performance Cross-Linked Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid)-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cells [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(15): 6398-405.
- [115] Guillaneuf Y, Dufils P-E, Autissier L, et al. Radical Chain End Chemical Transformation of SG1-Based Polystyrenes [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(1): 91-100.



第2章 CdS 纳米棒催化氧化两嵌段共聚物 PS-b-polythiol 在其共溶剂中形成核交联的球形胶束簇

2.1 前言

在过去的数十年中, 聚合物胶束在应用以及原理研究等领域均得到了越来越多的关注^[1, 2]。通常, 聚合物胶束是通过嵌段聚合物在其选择性溶剂中, 在足够高的浓度(大于或者等于其临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC))下自组装的方法制备的^[3-5]。然而, 这些自组装的方法制备出的纳米结构在高度稀释或者高的离子强度下, 会趋于自动解聚^[6], 这使得它们的应用范围受到了限制。为了稳定住这些胶束结构, 人们基于核交联或者壳交联的方式进行了大量的研究^[7, 8]。一个比较普遍的交联策略(三步法, three-step method)如下所述: 首先, 通过可控/活性聚合的方法制备包含可聚合或者可交联基团的嵌段共聚物, 然后让该嵌段共聚物在其选择性溶剂中自组装形成胶束, 最后, 通过聚合或者其它的交联方式在胶束的核或者壳中形成共价交联结构, 使胶束的结构被固定下来。该策略(先形成胶束, 然后再交联)主要的缺陷在于: 通常情况下, 在选择性溶剂中, 嵌段共聚物的自组装只能在稀溶液中进行, 这使得制备聚合物胶束的效率比较低。为了解决这个问题, 所谓的一步制备法(one-pot method), 包括在嵌段共聚物的嵌段聚合过程中直接形成该嵌段的交联结构^[9]以及在共溶剂中选择性交联嵌段共聚物的某一嵌段^[10]被开发了出来, 使得聚合物胶束的制备浓度得到了提高(高达10wt%), 从而提高了制备效率。

众所周知, 很多还原剂都能使得二硫键被还原成巯基。巯基又可以氧化成二硫键。这是一个可逆的还原氧化过程^[11]。由于这一可逆的还原氧化特性, 二硫键交联的聚合物胶束受到了人们很多的关注^[12, 13]。二硫键交联的聚合物胶束的制备同样经历了从三步法(three-step method)到所谓的一步法(one-pot approach)的发展过程。但是大多数的一步法制备策略都是基于在嵌段共聚过程中直接形成该嵌段的交联结构(运用包含有二硫键的双烯单体)^[14, 15], 很少有基于在嵌段共聚物的共溶剂中选择性交联聚硫醇链段(通过将巯基氧化成二硫键的方式实现交联)获得二硫键交联的聚合物胶束的报道, 这可能是因为共溶剂中, 嵌段共聚物浓度低时, 反应速率比较低, 而嵌段共聚物浓度高时, 则有可能形成大的交联网络, 而不是聚合物胶束, 该过程比较难以控制。通过异相催化剂, 例如, 金^[16], 铁^[17]等, 催化氧化小分子巯基化合物的形成二硫键化合物的报道已有很多。巯基在充当半导体纳米晶(semiconductor nanocrystals, NCs)的配体是, 在氧化环境下, 也会被氧化形成二硫键, 半导体纳米晶则充当了催化剂的角色^[18]。该催化

行为的原因之一是因为该半导体纳米晶与巯基有很强的相互作用。基于以上背景，我们通过使用半导体纳米晶催化氧化巯基形成二硫键的方式，实现半导体纳米晶催化包含有聚硫醇链段的嵌段聚合物的形成核交联胶束。半导体纳米晶既充当了催化剂，又充当了形成聚合物胶束的模板。

作为最重要的可控/活性自由基聚合方法之一，可逆加成断裂链转移 (RAFT) 聚合方法可以耐受大多数的官能团，可以制备出窄分子量分布，聚合度可控的聚合物。因此，许许多多的结构确定的聚合物结构，例如，嵌段共聚物，超支化聚合物，星形聚合物等，都可以通过 RAFT 聚合的方法获得。RAFT 聚合方法与巯基化学的结合具有互补性，对聚合物结构的设计很有成效。但不幸的是，巯基与 RAFT 聚合方法，以及其它大多数的可控/活性自由基聚合方法是不相容的。为了制备出结构确定的带有巯基侧基的共聚物，带有被保护巯基的单体被用于 RAFT 聚合^[19]以及 ATRP 聚合^[20]等活性聚合。基于此背景，在本章中，首先采用两步 RAFT 聚合的方法合成出带有被保护的巯基链段的前驱体两嵌段共聚物，然后通过氨解去保护，得到所需要的包含有聚硫醇嵌段的两嵌段共聚物。

总的来说，在本章中，我们采用半导体纳米晶，硫化镉纳米棒，作为催化剂催化氧化巯基形成二硫键，从而实现聚硫醇链段的交联，同时硫化镉纳米棒亦作为形成球形胶束的模板，实现在嵌段共聚物的共溶剂中，在较高浓度下 (2.3wt%)，直接交联聚硫醇嵌段制备核交联 (core cross-linking, CCL) 的球形胶束簇。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂及预处理

除了另外说明需要进行预处理的试剂外，其它所有的试剂都是不经过处理直接使用的。购自国药集团化学试剂有限公司的试剂有：甲醇（分析纯），苯乙烯 (St, 化学纯)，二氯甲烷（分析纯），三乙基胺（分析纯），乙醇（分析纯），偶氮二异丁腈 (AIBN)，乙基黄原酸钾（分析纯）。购自阿拉丁试剂（上海）有限公司的试剂：2-溴乙醇，甲基丙烯酰氯，三丁基磷，二硫苏糖醇 (DTT)。去离子水由实验室自己提供。

苯乙烯 (St) 预处理：在 100 ml 圆底烧瓶中，加入约 50 ml 苯乙烯，以及 0.02 g 对苯二酚，然后通过减压蒸馏装置，于 80 °C 减压蒸出，密封后置于冰箱下层保存。

二氯甲烷的预处理：在装配有球形冷凝管的 250 ml 圆底烧瓶中，加入约 150 ml 二氯甲烷，加入半勺氢化钙，于 60 °C 回流 6 小时，然后待温度稍降后，将回流装置改为常压蒸馏装置，于 60 °C 蒸出。蒸馏完成后，在接收瓶中加入烘干的 4A 分子筛，密封后保存于保干器中保存。

三乙胺的预处理：在装配有球形冷凝管的 100 ml 圆底烧瓶中，加入约 50 ml 三乙胺，加入适量氢化钙，于 100 °C 回流 6 小时，然后待温度稍降后，将回流装置改为常压蒸馏装置，于 110 °C 蒸出，接收瓶预先高温烘干。蒸馏完成后，在接收瓶中加入烘干的 4A 分子筛，密封后保存于保干器中保存。

2.2.2 链转移试剂 CTA 1 的合成

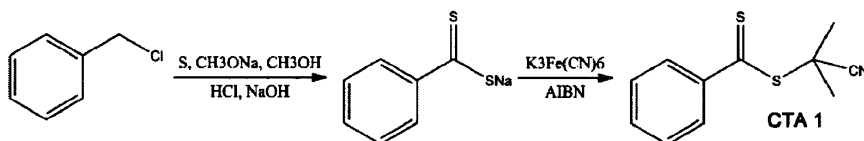


Fig-2.1 structure and synthesis steps of CTA 1

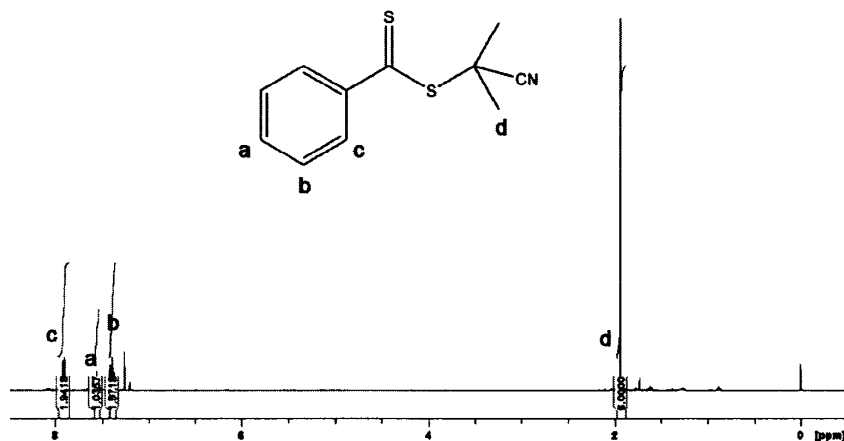


Fig-2.12 ¹H-NMR of CTA 1

链转移试剂 **CTA1** 的合成及结构如图 Fig-2.1 所示^[21]。称取 4.30g Na (0.187mol) (切去表面被氧化的钠，取内部的钠)，切成小块，依次放入装有 80g 甲醇的 250ml 圆底烧瓶中（注：将钠切成小块，每次放一小块到 80g 甲醇中），待 Na 块基本溶解后，升温回流 30min，然后用水冷却至室温。加入单质硫 6.4g (0.2mmol) 后，缓慢滴加苄氯 12.6g (0.1 mol)，1h 滴加完全，然后升温至 80 °C，反应过夜。过滤除去白色固体（氯化钠），减压蒸馏除去溶剂（甲醇），得到棕色固体。将其溶于 100ml 水中，用 150ml 乙醚洗涤三次后，再加入 50ml 乙醚，加入 36%~38% 的盐酸至水层紫色褪去，而乙醚层变成深紫色，用分液漏斗分液，取乙醚层（二硫代苯甲酸），加 120ml 水以及 240ml 1N 氢氧化钠溶液，将二硫代苯甲酸钠萃取至水层，该过程重复至少两次，最后得到二硫代苯甲酸钠的水溶液。取 140ml 该水溶液，在剧烈搅拌条件下，缓慢滴加 200ml (6.2wt%) 铁氰化钾水溶液，有红色沉淀产生，1h 滴加完全。过滤得到红色的滤渣，用去离子水洗

涤至洗液无黄色，冷冻真空干燥过夜，得到约 5g 中间体粗产物。将 AIBN 5.84g (0.021mol)，上述粗产物 4.25g (约 0.014mol) 溶于 80ml 乙酸乙酯中，加热回流 18h，然后减压蒸馏除去溶剂，得到红色油状液体。以正己烷/乙酸乙酯的混合液 (v/v=49/1) 为洗脱剂，通过通过硅胶柱 (200-300 目) 纯化，点板检测。待前端的黄色物质完全过完后，换用 v/v=30/1 的正己烷/乙酸乙酯混合液作为洗脱剂将产物冲出。减压蒸馏 (90°C) 除去溶剂，得到的紫色液体即是 **CTA1**。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, Fig-2.2): (δ =1.94 ppm (s, 6H); δ =7.4 ppm (t, 2H), δ = 7.55 ppm (t, 1H), δ = 7.9 ppm (d, 2H)).

2.2.3 单体的制备

带有被保护巯基的单体 (monomer 1) 的制备过程如图 Fig-2.3 所示。

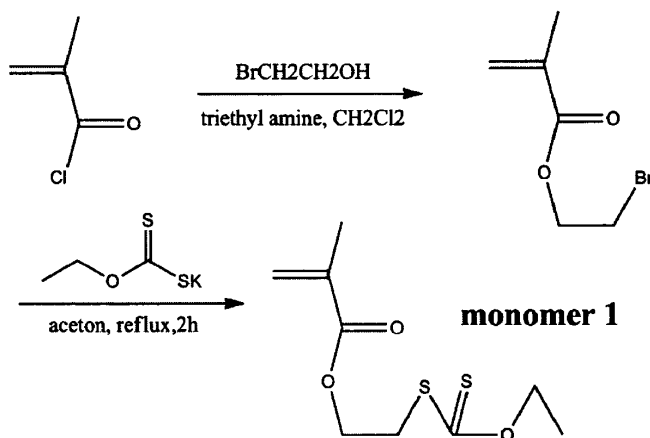


Fig-2.3 Structure and synthesis steps of monomer 1

2.2.3.1 合成甲基丙烯酸溴乙醇酯

甲基丙烯酸溴乙醇酯的制备基本如文献^[22]所述，有细微改动。在 50ml 三口瓶中，加入 2-溴乙醇 4.04g (32mmol)，三乙胺 3.42g (34mmol)，10ml 二氯甲烷，将圆底烧瓶放入冰水浴中，通氮气，搅拌，然后缓慢滴加甲基丙烯酰氯 (3.38g, 32mmol) 的二氯甲烷溶液 (10ml)，滴加完全后，升温至室温，在搅拌条件下反应 18h 后，过滤，用 30ml 二氯甲烷洗涤滤渣，将洗液与滤液合并，用 120ml 去离子水洗涤三次后，加无水硫酸镁干燥过夜，过滤，室温减压除去溶剂后，得到粗产物。以石油醚 (30°C-60°C) /二氯甲烷的混合液 (v/v=10:1) 为洗脱剂，通过硅胶柱 (200-300 目) 纯化，点板检测，最前面的点即是产物。室温下减压除去溶剂后，得到约 3g 甲基丙烯酸溴乙醇酯 (淡黄色油状液体)。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, Fig-2.4): (δ =1.94 ppm (s, 3H), δ =3.56 ppm (t, 2H), δ =4.46ppm (t, 2H), δ =5.62 ppm (t, 1H), δ =5.59 ppm (t, 1H), δ =6.13 ppm (t, 1H)).

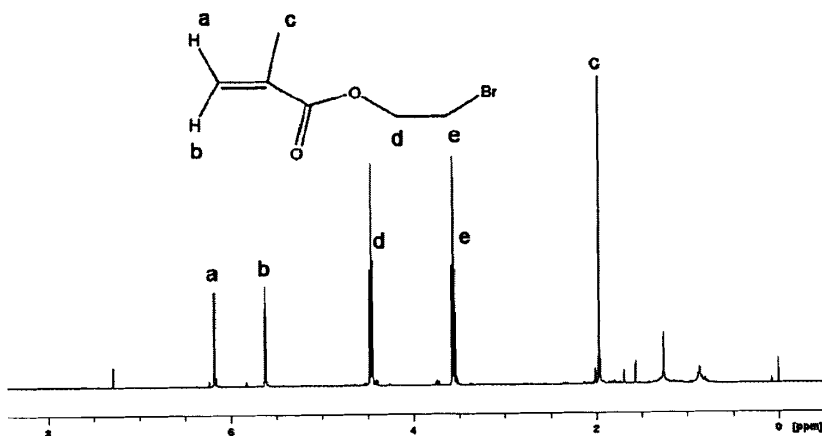


Fig-2.4 $^1\text{H-NMR}$ of 2-bromoethyl methacrylate

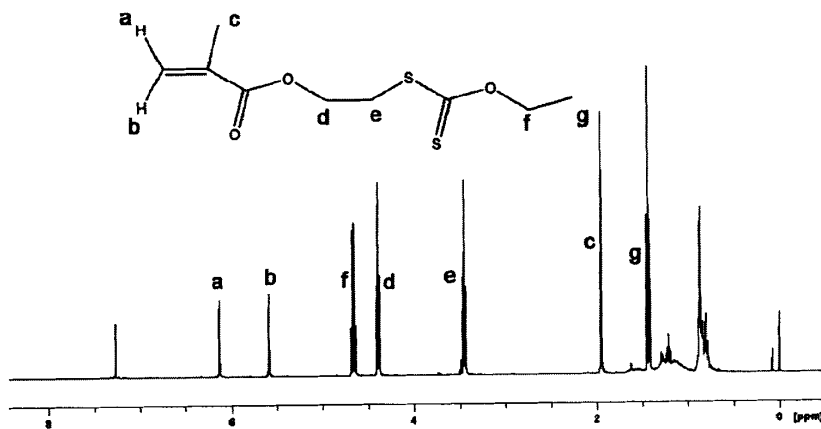


Fig-2.5 $^1\text{H-NMR}$ of monomer 1

2.2.3.2 合成单体(monomer 1)

Monomer 1 的制备基本如文献^[23]所述，有细微改动。在 50ml 圆底烧瓶中，加入甲基丙烯酸溴乙醇酯 3.50g (18.2mmol)，乙基黄原酸钾 3.20g (20mmol)，丙酮 20ml，放置于油浴锅中回流 2.5h 后，倒入 100ml 去离子水中，用 70ml 乙醚萃取，用分液漏斗分液，取有机层，用 200ml 去离子水洗涤二次后，加入无水硫酸镁干燥过夜，过滤后，室温下减压除去溶剂，得到约 5g 粗产物（油状液体）。以石油醚（30°C-60°C）/二氯甲烷的混合液（v/v=50:1）为洗脱剂，通过硅胶柱（200-300 目）纯化，点板检测，待前面的两个点出来以后，换用 v/v=4:1 的石油醚（30°C-60°C）/二氯甲烷的混合液为洗脱剂，将产物冲出，室温下减压除去溶剂，得到的淡黄色油状液体，即为单体 1 (monomer 1)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 图 Fig-2.5): ($\delta=1.43$ ppm (t, 3H), $\delta=1.95$ ppm (s, 3H), $\delta=3.45$ ppm (t, 2H), $\delta=4.38$ ppm (t, 2H), $\delta=4.66$ ppm (q, 2H), $\delta=6.17$ ppm (t, 1H)).

2.2.4 合成两嵌段共聚物 PS-b-polythiol

两嵌段共聚物聚苯乙烯-b-聚硫醇 (PS-b-polythiol) 的合成方法如图 Fig-2.6 所示。

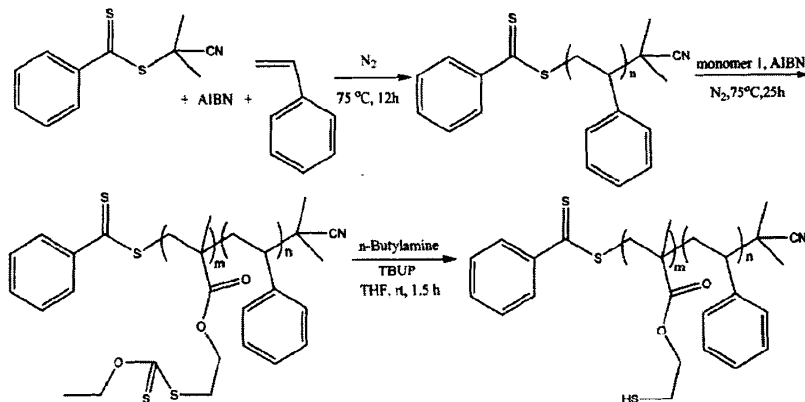


Fig-2.6 structure and synthesis steps of diblock copolymer, PS-b-P1 and PS-b-polythiol

2.2.4.1 合成大分子 RAFT 试剂 PS-CTA

在 25ml 三口瓶中加入 AIBN 0.0080g (约 0.05mmol), RAFT 试剂 CTA1 0.0520g (0.235mmol), 苯乙烯(St) 6ml, 完全溶解后, 在室温下, 通氮气鼓泡 30min 后, 将温度升至 75°C, 反应 12h。然后在通氮气的条件下, 在冰浴中冷却至室温, 在甲醇中沉淀两次, 过滤后, 在真空条件下冷冻干燥 24 小时, 得到淡红色的粉末状固体, 即为所需要的大分子 RAFT 试剂 PS-CTA。

2.2.4.2 合成前驱体两嵌段共聚物聚苯乙烯-b-聚(单体 1) (PS-b-P1)

在 25ml 三口瓶中加入 AIBN 0.0033g (约 0.02mmol), 大分子 RAFT 试剂 PS-CTA 1.0g (约 0.1mmol), 苯甲醚 6ml, 0.7045g (3.0mmol) 单体 1, 完全溶解后, 在室温下, 通氮气鼓泡, 30min 后, 将温度升至 75°C, 反应 24h。然后在通氮气的条件下, 在冰浴中冷却至室温, 在甲醇中沉淀两次, 过滤后, 在真空条件下冷冻干燥 24 小时, 得到淡红色的粉末状固体, 即为所需要的前驱体两嵌段共聚物 PS-b-P1。

2.2.4.3 巯基去保护(氨解 PS-b-P1) 制备两嵌段共聚物聚苯乙烯-b-聚硫醇 (PS-b-PSH)。

在 25ml 三口瓶中, 加入前驱体两嵌段共聚物 PS-b-P1 0.50g, 四氢呋喃(THF) 3ml, 完全溶解后, 通氮气, 20min 后, 加入正丁胺 0.5 ml, 加入三丁基膦 100 ul, 搅拌条件下, 室温反应 1.5 小时, 然后在甲醇中沉淀, 微孔滤膜过滤, 滤渣用甲醇洗涤后, 在真空条件下冷冻干燥 24 小时, 得到的白色粉末状固体, 即为所需要的两嵌段共聚物聚苯乙烯-b-聚硫醇 (PS-b-PSH)。

2.2.5 CdS 纳米棒的制备

硫化镉 (CdS) 纳米棒的合成过程如图 Fig-2.7 所示^[24-26]:

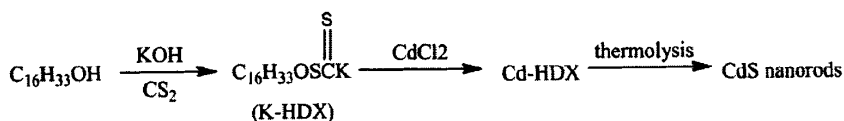


Fig-2.7 synthesis steps of CdS nanorods

2.2.5.1 合成十六烷基黄原酸钾 (K-HDX)

在 250ml 圆底烧瓶中, 加入十六醇 9.70g (0.04mol), 氢氧化钾 2.25g (0.04mol), 加热至 150°C, 保持约 20min, 待所有固体都完全融化后, 降温至 100°C, 加入甲苯 25ml, 剧烈搅拌 10min, 然后降温至室温, 在剧烈搅拌条件下, 缓慢滴加二硫化碳 5.03g (0.066mol), 滴加完毕后, 剧烈搅拌 1 小时, 然后加入石油醚 100ml 稀释, 再搅拌反应 2 个小时后, 抽滤, 滤渣用石油醚洗涤, 真空条件下冷冻干燥 24 小时后, 得到的白色粉末即是十六烷基黄原酸钾(K-HDX)。

2.2.5.2 合成十六烷基黄原酸镉 (Cd-HDX)

在 250ml 圆底烧瓶中, 加入 0.05 M 的十六烷基黄原酸钾的甲醇溶液 100ml, 然后缓慢滴加 0.1M 二水合氯化镉的水溶液 25ml (为了保证 K-HDX 完全转化, 氯化镉有些许过量), 有淡黄色沉淀产生, 室温搅拌 30min 后, 用微孔滤膜过滤, 滤渣先用 v/v=1:3 的水/甲醇混合液洗涤, 然后再用甲醇洗涤, 真空条件下冷冻干燥 24 小时后, 所得到的淡黄色粉末即是十六烷基黄原酸镉 (Cd-HDX)。

2.2.5.3 热分解 Cd-HDX 法制备硫化镉纳米棒

在干净的干试管中, 加入 2.27g 油胺, 十六烷基黄原酸镉 0.25g, 然后放入油浴锅中, 搅拌条件下, 加热至 60°C, 完全溶解后, 升温至 70°C, 保持 30min 后, 升温至 120°C, 保持 90min, 反应液变成亮黄色, 然后冷却至 70°C, 加入约 10ml 甲醇使硫化镉纳米棒沉淀下来, 然后 12000rpm 离心分离, 再用甲醇洗涤二遍。真空条件下冷冻干燥 24 小时, 所得到的黄色粉末即是所需要的硫化镉纳米棒 (CdS nanorods)。

2.2.6 CdS 纳米棒催化氧化 PS-b-polythiol 在其共溶剂中形成核交联球形胶束

2.2.6.1 核交联球形胶束的制备

在干净的干试管中, 加入 20mg 硫化镉纳米棒, 40mg 聚苯乙烯-b-聚硫醇 (PS-b-polythiol), 2ml 甲苯, 待完全溶解后, 将试管放置于预先升温至 80°C 的

油浴锅中，搅拌条件下反应 16 小时后，冷却至室温，加入 5ml 正己烷沉淀产物，然后 12000rpm 离心分离，得到 CdS 纳米棒与核交联球形胶束的混合物，再加入 5ml 二氯甲烷，超声溶解，12000rpm 离心分离，取上层清液，浓缩后，在正己烷中沉淀，然后 12000rpm 离心分离，真空条件下冷冻干燥 24 小时，所得到的淡黄色粉末即是核交联的 **PS-b-polythiol** 的球形胶束。

2.2.6.2 催化过程的研究

在干净的干试管中，加入 20mg 硫化镉纳米棒，40mg **PS-b-polythiol**，2ml 甲苯，待完全溶解后，将试管放置于预先升温至 80°C 的油浴锅中，搅拌条件下反应，分别于反应 0h，4h，12h，16h 时用移液管取出 0.5ml 溶液，减压条件下除去甲苯后，进行核磁共振谱 ($^1\text{H-NMR}$)，拉曼光谱 (Raman spectra)，X 射线光电子能谱 (XPS) 的研究。

2.2.6.3 对照实验

在干净的干试管中，加入 40mg 聚苯乙烯-b-聚硫醇，2ml 甲苯，待完全溶解后，将试管放置于预先升温至 80°C 的油浴锅中，搅拌条件下反应，分别于 12h，16h，54h，72h，用移液管取出 0.5ml 溶液，减压条件下除去甲苯后，进行核磁共振谱 (HNMR)，拉曼光谱 (Raman spectra)，X 射线光电子能谱 (XPS) 的研究。

2.2.6.4 二硫键交联的核交联球形胶束的还原降解

将 2.2.6.1 中所得到的 CdS 纳米棒与核交联球形胶束的混合物重新溶解于 THF/H₂O(1.5ml/0.5ml)的混合液中，加入 DTT 30mg 后，搅拌条件下室温反应 5 天。12000rpm 离心分离除去 CdS 纳米棒，取上层清液，在甲醇/正己烷中沉淀两次后，真空条件下冷冻干燥 24 小时，产物进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析。

2.3 仪器与表征

核磁共振: 样品的化学结构通过核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 表征，采用的是 Bruker Avance 400 核磁共振谱仪 (400 MHz)，以四甲基硅烷 (TMS) 为内标，氘氯仿 (CDCl_3) 为溶剂。

透射电镜 (TEM): 样品微观形貌通过场发射透射电镜进行观察，采用的是 JEM-2100 (JEOL, Japan) 透射电子显微镜，加速电压 200 kV。样品配成溶液，滴于超薄铜网上，待溶剂挥发完全后进行观察。

紫外-可见光谱 (UV-vis): 采用 UV-2401PC (Shimadzu Corp) 紫外可见分光光度计进行测试。

荧光光谱: 采用 F-4600 (Hitachi) 荧光光谱仪进行测试，激发波长 370nm。

凝胶渗透色谱 (GPC): 聚合物的重均分子量 (M_w) 和分子量分布 (PDI, M_w/M_n) 通过 Agilent Technologies 1100 series GPC 分析系统进行测试, 采用的部件为 PLgel Mixed-C 柱, RI-G1362 示差折光检测器, G1310 等度泵。以四氢呋喃 (THF) 为流动相, 流速 1.0ml/min, 柱温 35°C, 样品浓度约 5mg/ml, 以相对分子质量分布很窄的聚苯乙烯 (PSt) 标准样校正。

粉末 X 射线衍射 (XRD): 采用 X'Pert Pro (Philips) D/Max-Ra X 射线衍射仪进行测试, X 射线源为 Cu-K α 辐射 ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$)。

X 射线光电子能谱 (XPS): 采用 Thermo-VG Scientific ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪进行测试, 以 Mg-K α 为 X 射线源 (1253.6 eV)。

拉曼光谱 (Raman spectra): 采用 RAMALOG 6 (SPEX, USA) 拉曼光谱仪进行测试, 以氩离子激光器激发, 激发波长 519nm。

2.4 结果及讨论

2.4.1 monomer 1, 嵌段共聚物 PS-*b*-P1, PS-*b*-polythiol 的合成

monomer 1 的合成方法如 Fig-2.3 所示。中间产物甲基丙烯酸溴乙醇酯以及最终产物 monomer 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 的表征与核磁峰的归属分别如图 Fig-2.4, Fig-2.5 所示。前驱体两嵌段共聚物 PS-*b*-P1 通过两步 RAFT 聚合的方法制备 (图 Fig-2.6): 首先通过 RAFT 聚合的方法制备 PS 嵌段, 然后以其为大分子 RAFT 试剂 (PS-CTA), 进行 monomer1 的 RAFT 聚合, 从而得到前驱体两嵌段共聚物 PS-*b*-P1。因为巯基与 RAFT 聚合方式不相容, 所以在第二步的 RAFT 聚合中, 选用的是带有被保护巯基的单体 (甲基丙烯酸 2-(O-乙基黄原酸) 乙酯, monomer 1)。该单体中的乙基黄原酸部分在第二步 RAFT 聚合过程中, 并不会像 RAFT 试剂一样诱发链转移反应, 是很好的巯基保护基^[27]。目标两嵌段共聚物 PS-*b*-polythiol 通过巯基去保护 (氨解前驱体 PS-*b*-P1) 获得。大分子 RAFT 试剂 (PS-CTA) 与前驱体两嵌段共聚物 PS-*b*-P1 的重均分子量 (M_w) 以及分子量分布 (PDI) 由凝胶渗透色谱 (GPC) 确定, 其结果如图 Fig-2.7 所示。PS-CTA 的 M_w 为 13550g/mol, PDI 为 1.19, PS-*b*-P1 的 M_w 为 16719g/mol, PDI 为 1.26。

PS-*b*-P1 和 PS-*b*-polythiol 的成功合成可以由其 $^1\text{H-NMR}$ 证明 (分别为图 Fig-2.8 和图 Fig-2.9)。如 PS-*b*-P1 的 $^1\text{H-NMR}$ (图 Fig-2.8) 所示, 在 6-8ppm 之间的宽峰来自于聚苯乙烯嵌段的苯环, 而在 4.67ppm, 4.20ppm, 3.42ppm 均出现了宽峰, 与 monomer 1 的 $^1\text{H-NMR}$ (Fig-2.5) 中的 f, d, e 三峰相对应, 表明已经成功地通过第二步 RAFT 聚合在 PS 嵌段上接上了 monomer1 的嵌段, 获得了前驱体两嵌段共聚物 PS-*b*-P1, 4.67ppm, 4.20ppm, 3.42ppm 三处的宽峰对应的是 P1 嵌段。而在 PS-*b*-polythiol 的 $^1\text{H-NMR}$ (图 Fig-2.9) 中, 与图 Fig-2.8 相比,

对应乙基黄原酸部分的 c 处的宽峰消失了，a 处的宽峰位置基本不变，而 b 处的宽峰往高场方向移动，表明了经过去保护反应（氨解）后，巯基的保护基团（乙基黄原酸基）脱掉了，PS-b-P1 中的 P1 嵌段变成了 polythiol 嵌段，形成了目标两嵌段共聚物 PS-b-polythiol。为了进一步证实 polythiol 嵌段的形成，我们对去保护后形成的产物做了拉曼测试（巯基在拉曼光谱中信号比较强，其它基团的信号干扰也小），结果如图 Fig-2.10 所示。在 Fig-2.10 中，大约 2580 cm^{-1} 处出现了清晰的散射峰，这对应着巯基的特征伸缩振动峰，证实了去保护反应后巯基的形成，从而为目标两嵌段共聚物 PS-b-polythiol 的成功制备提供了直接的证据。

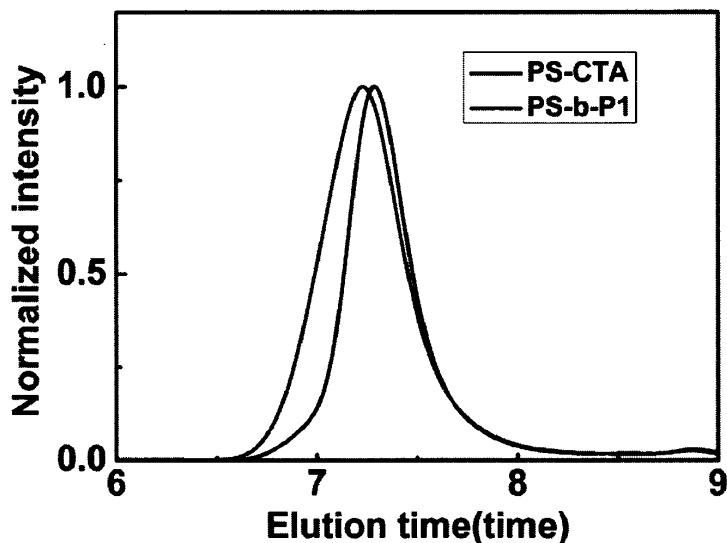


Fig-2.7 Gel permeation chromatography (GPC) traces of PS-CTA and PS-b-P1.

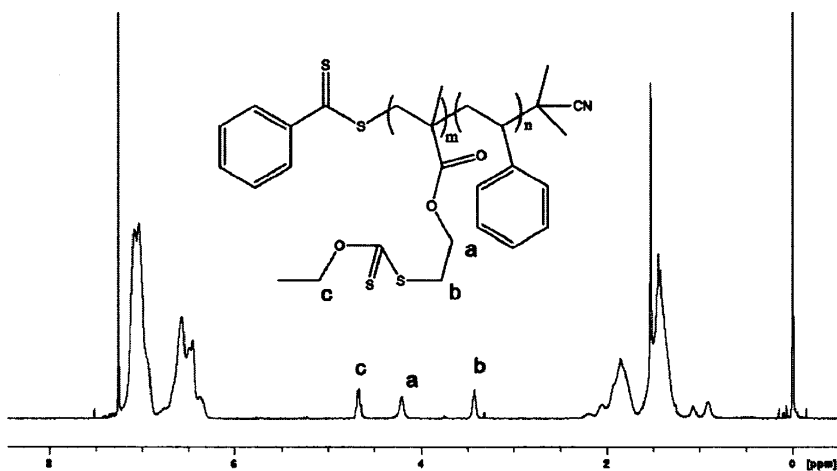


Fig-2.8 $^1\text{H-NMR}$ of PS-b-P1

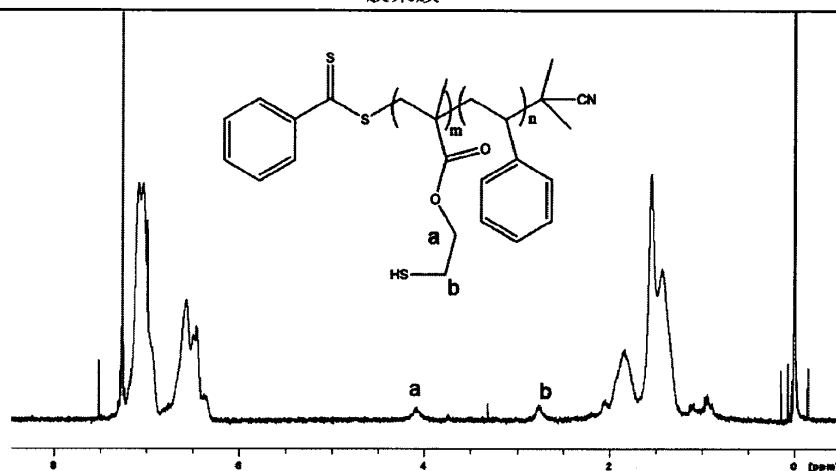


Fig-2.9 $^1\text{H-NMR}$ of PS-b-polythiol

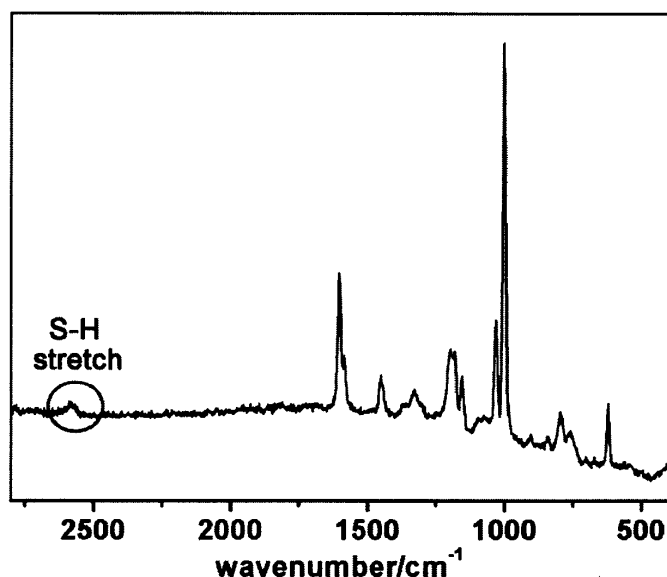


Fig-2.10 RAMAN spectrum of the synthesized PS-b-Polythiol (the peak in the red ellipse (about 2580 cm^{-1}) clearly showed the characteristic peak of the stretch of S-H)

2. 4. 2 CdS 纳米棒的合成

CdS 纳米棒的合成是通过一个比较简便的方法：在较低温度下（ 120°C ）在油胺中热解单一前驱体（Cd-HDX）实现的。与其它制备无机纳米离子需要高温高压条件不同，该制备方法不需要高压，可以直接敞口于空气中反应。CdS 纳米棒的成功合成通过紫外可见光谱（UV-vis），荧光光谱（FL），粉末 X 射线衍射（XRD），透射电镜（TEM）表征，分别如图 Fig-2.11a, b, c 所示。如图 Fig-2.11a 所示，与本体 CdS 的吸收带隙值不同（ 517nm ），由于量子尺寸效应，所制备的 CdS 纳米棒吸收峰蓝移，出现在大约 473nm 处。该 CdS 纳米棒的激发峰相对较宽，中心位于约 520nm 处，与本体 CdS 激发峰位相比（约 510nm ），有大约 10nm

的红移，这可能是由于部分纳米棒的聚集^[28]。在 CdS 纳米棒的 XRD 图案中 (Fig-2.11b)，(103) 面衍射峰的强度与 (110)，(112) 面的相比相对较低，表明所制备的 CdS 纳米棒是六方相与立方相的混合物^[29]。CdS 纳米棒的 TEM 图案 (Fig-2.11c) 显示，所制备的纳米棒长度为 10~16nm，直径 5~8nm，同时也有很少量的 CdS 球形粒子存在。该 CdS 纳米棒可以很好地分散在甲苯，正己烷，二氯甲烷等有机溶剂中，形成澄清的溶液。

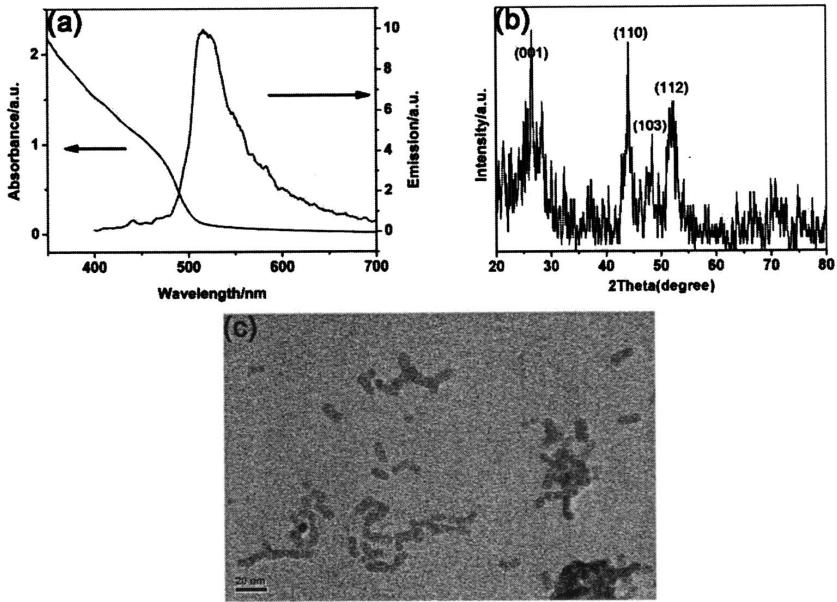


Fig-2.11 (a) room temperature UV-visible absorption and FL spectra (excited at 370 nm), (b) XRD pattern, (c) TEM micrograph of the CdS nanorods.

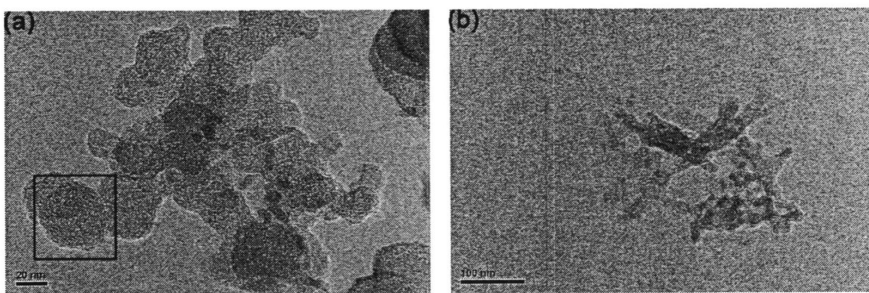


Fig-2.12 TEM images of (a) OP_{CdS} (16h, 80 °C) (the micelle in the black rectangle showed circular shape, for example) and (b) OP (144 h, 80 °C).

2. 4. 3 CdS 纳米棒催化氧化 PS-b-polythiol 在其共溶剂中形成核交联的球形胶束以及催化过程的研究

通过在 CdS 纳米棒催化下氧化 PS-b-polythiol，从而制备核交联球形胶束的实验操作比较简便：将一定量的两嵌段共聚物 PS-b-polythiol 与 CdS 纳米棒在甲

苯中混合，然后在 80°C 下保持 16 小时即可完成氧化过程。然后根据 2.2.6.1 的步骤进行离心分离和纯化，即可获得 CCL 球形胶束。为了避免 PS-b-polythiol 在其选择性溶剂中自组装的干扰，在制备 TEM 样品时，所获得的 CCL 球形胶束簇重新溶于共溶剂甲苯中，然后滴加在超薄铜网上，让甲苯自然挥发或者真空条件下挥发。如图 Fig-2.12a 所示，CCL 球形胶束簇的 TEM 图案清楚地显示出该产物的球形胶束簇结构，尤其是黑色方框中，显示出了完整的球形胶束结构。

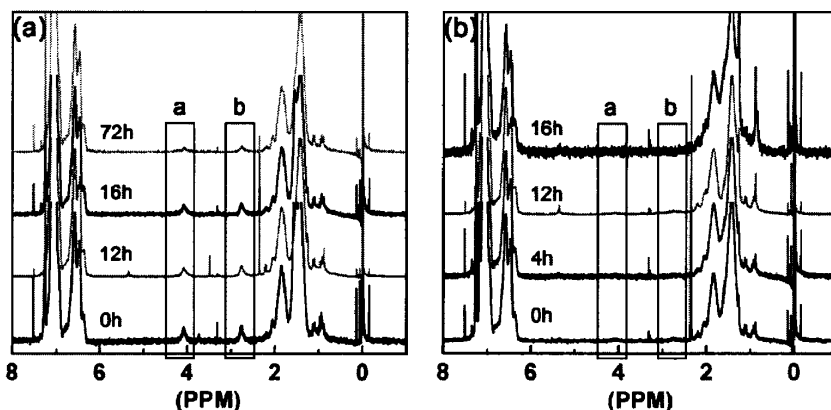


Fig-2.13 $^1\text{H-NMR}$ spectra (in CDCl_3) of (a) oxidative products of PS-b-polythiol without CdS nanorod (denoted as OP) of different thermal oxidation time (0h, 12h, 16h, 72h), (b) oxidative products of PS-b-polythiol catalyzed by CdS nanorods (denoted as OPcas) of different thermal oxidation time (0h, 4h, 12h, 16h). All of the $^1\text{H-NMR}$ spectra were normalized with the peak value at about 6.57 ppm as reference.

为了对 CdS 纳米棒催化氧化两嵌段共聚物 PS-b-polythiol 形成 CCL 球形胶束的可能的机理进行研究，我们对加了 CdS 纳米棒与未加 CdS 纳米棒的 PS-b-polythiol 的氧化过程进行了对比研究。当两嵌段聚合物 PS-b-polythiol 通过聚硫醇嵌段吸附在 CdS 纳米棒表面，或者形成以聚硫醇嵌段为核的胶束时，由于这些聚硫醇链段的运动受到了限制，会使得这些 PS-b-polythiol 的 $^1\text{H-NMR}$ 中聚硫醇嵌段的 $^1\text{H-NMR}$ 信号消失^[30]。所以我们通过 $^1\text{H-NMR}$ 对加了 CdS 纳米棒与未加 CdS 纳米棒的 PS-b-polythiol 的氧化产物（分别记为 OP 与 OPcas）进行分析， $^1\text{H-NMR}$ 结果分别如图 Fig-2.13a, b 所示（所有的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图均经过以位于大约 6.57 ppm 处的核磁峰的峰值为基准的归一化）。我们就 $^1\text{H-NMR}$ 信号中聚硫醇嵌段的 $^1\text{H-NMR}$ 信号（a 峰和 b 峰，Fig-2.13）进行分析。对于 OPcas 来说（Fig-2.13b），刚一混合（0h），与纯的未氧化的 PS-b-polythiol 的 $^1\text{H-NMR}$ （Fig-2.13a, 0h）相比，聚硫醇嵌段的 $^1\text{H-NMR}$ 信号（a 峰和 b 峰）变弱了很多，这可以归咎于混合后 PS-b-polythiol 通过聚硫醇嵌段（巯基与 Cd 有很强的相互作用）快速吸附于 CdS 纳米棒的表面，但是聚硫醇嵌段的 $^1\text{H-NMR}$ 信号并没有完全消失，这表明溶液中存在自由的 PS-b-polythiol，也就是说 PS-b-polythiol

是过量的。随着反应时间的推移，聚硫醇嵌段的 $^1\text{H-NMR}$ 信号越来越弱，直至 16 小时后，该信号完全消失 (Fig-2.13b, 16h)。而对于 OP 来说 (Fig-2.13a)，氧化 16h 后，聚硫醇嵌段的 $^1\text{H-NMR}$ 信号与 0h 时相比，略有减弱，但直至 72h 后，强度仍约有 0h 时的一半。氧化 6 天 (144h) 后，在其 TEM 图像 (Fig-2.12b) 中，仍未观察到胶束结构。

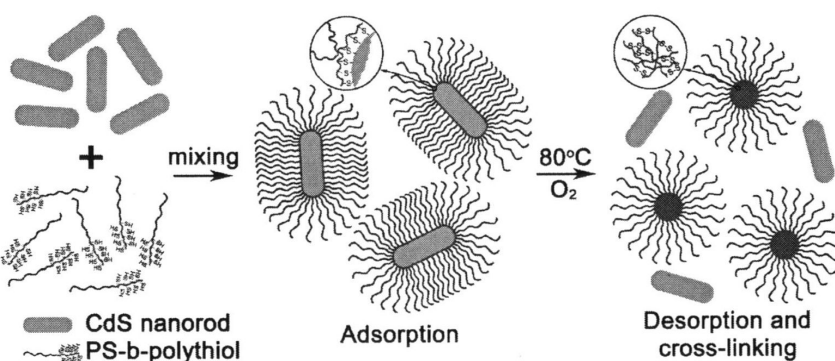


Fig-2.14 A schematic showing the mechanism of CdS nanorods catalyzing cross-linking of PS-b-Polythiol to form CCL micelles

根据上面对 OP 和 OP_{CdS} 的 $^1\text{H-NMR}$ 的对比分析，我们认为 CdS 纳米棒催化氧化 PS-b-polythiol 在其共溶剂中形成 CCL 球形胶束簇的可能的机理包含两个步骤 (如图 Fig-2.14 所示)：首先，PS-b-polythiol 通过聚硫醇嵌段与 CdS 纳米棒的强烈的相互作用吸附在 CdS 纳米棒表面，聚硫醇嵌段吸附在 CdS 纳米棒上，而 PS 嵌段则往外伸展；然后，在 CdS 纳米棒的催化下，大部分巯基被氧化为二硫键，而二硫键与 CdS 纳米棒的相互作用较弱，同时由于温度较高 (80°C)，该嵌段共聚物会从 CdS 纳米棒表面脱离，然后进一步氧化，形成 CCL 球形胶束簇。

为了更清楚地揭示 CdS 纳米棒催化氧化 PS-b-polythiol 的聚硫醇嵌段的过程，我们采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 的手段研究了 OP_{CdS}，PS-b-polythiol，CdS 的 S2p 与 OP_{CdS}，CdS 的 Cd3d，结果分别如图 Fig-2.15a, b 所示^[31]。因为峰有所重叠，我们使用一个名为 XPS peak 的软件通过三对自旋-轨道耦合双峰 (spin-orbit doublets, 大约 1.1eV 的间隔) 对 OP_{CdS}，PS-b-polythiol，CdS 的 S2p 轨道的 XPS 谱图进行拟合，从低束缚能到高束缚能分别归属于 CdS 中的 S²⁻ (峰 I, II)，-SH 或 -S-S- (峰 III, IV)，-SO₃- (峰 V, VI)，如图 Fig-2.15a 所示。拟合参数 (峰位，峰面积，耦合双峰间隔，峰面积比) 列于表 Table-2.1。如图 Fig-2.15a, b 所示，PS-b-polythiol 与 CdS 刚一混合，OP_{CdS} 的 S2p 和 Cd3d 轨道几乎所有的 XPS 峰都移向高束缚能方向。随着反应时间的推移，除了 S2p 的峰 III, IV (-SH 或 -S-S-) 外，S2p 的峰 I, II, V, VI 与 Cd3d 的所有峰的峰位均几乎保持不变。我们着重分

析 S2p 的 XPS 峰 III, IV (-SH 或-S-S-)。PS-b-polythiol 与 CdS 刚混合时, OP_{CdS} (0h) 的 S2p 的峰 III、IV 的峰位(163.44eV, 164.54eV)与 CdS 的 S2p 峰 III、IV 的峰位(163.44eV, 164.44eV)基本相同, 但都比纯净的未氧化的 PS-b-polythiol 的 S2p 的峰 III、IV 的峰位要低很多, 这表明了混合后, 嵌段共聚物迅速吸附在 CdS 纳米棒的表面, 形成了 Cd-thiolate (Cd-S-H)。催化氧化 16 小时后, 峰 III、IV 的峰位移动到了更高束缚能的位置(分别从 163.44eV, 164.54eV 移动到了 163.76eV, 164.86eV), 与纯的未氧化的 PS-b-polythiol 的 S2p 的峰 III、IV 的峰位(163.9eV, 165.12eV)更接近了(-SH 与-S-S-的 S2p 的束缚能是相等的^[32]), 所以我们将纯的未氧化的 PS-b-polythiol 的 S2p 的峰 III、IV 的峰位做为氧化过程中 -SH 的 S2p 轨道的束缚能的极限值)。由于催化氧化反应 16 小时后的 S2p 的 area(V+VI)/area(I+II)的值(0.22)与刚开始时(0h)的该比值几乎相同(0.21), 由此, 我们认为, 在催化氧化过程中, 只有很少量的-SH 被氧化成了-SO₃⁻, 大部分都被氧化成了二硫键, 然后从 CdS 纳米棒表面脱离。

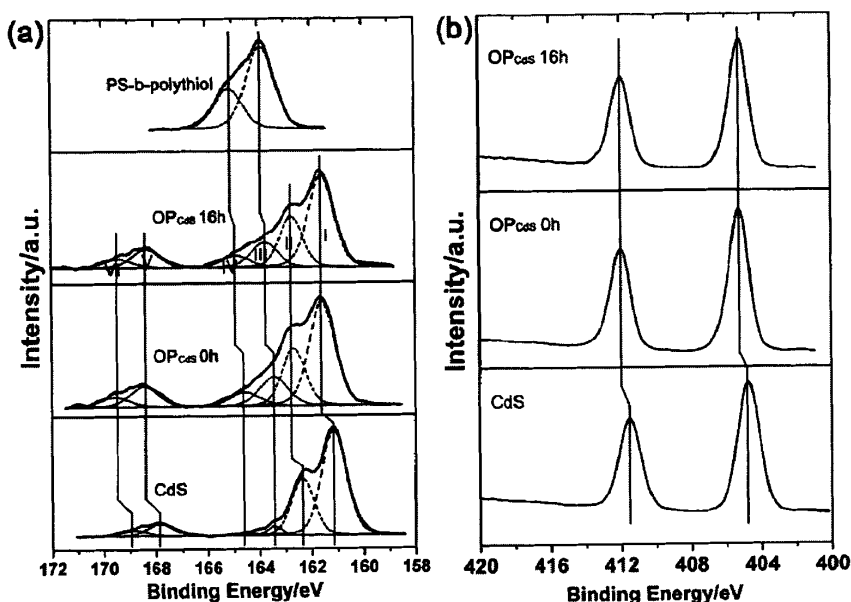


Fig-2.15 XPS of (a)S2p of CdS, PS-b-polythiol, OP_{CdS} (0h, 16h), the experimental data were fitted with a software called XPS peak (see Table.S1, ESI†) and the resulting curves are plotted as dotted lines as well, (b)Cd3d of CdS, OP_{CdS} (0h, 16h).

由于所制备的 CCL 球形胶束簇中残留着少量 CdS 纳米棒, 其荧光很强, 对样品的拉曼光谱造成了很强的干扰, 所以我们无法通过拉曼光谱测试得到二硫键存在于 CCL 球形胶束簇的直接证据。为了进一步证明我们提出的催化氧化过程的机理, 同时也为了该 CCL 球形胶束的可降解性, 我们在 CCL 球形胶束的

THF/H₂O 溶液中，加入了一种很温和的二硫键的还原剂（二硫苏糖醇，DTT），然后在室温下搅拌反应了 5 天，纯化后，所得产物的 ¹H-NMR 如图 Fig-2.16 所示。由图 Fig-2.16 可以看到，该还原产物的 ¹H-NMR 在 2.76ppm 与 4.08ppm 出现了与纯净的未氧化的 PS-b-polythiol 的 ¹H-NMR (Fig-2.9) 峰位与强度均几乎相同的核磁峰，表明了聚硫醇嵌段的重新出现，同时也证明了 CCL 球形胶束的可降解性，进而间接证明了 CCL 球形胶束中存在二硫键。

以上所有测试与分析为我们提出的 CdS 纳米棒催化氧化 PS-b-polythiol 形成 CCL 球形胶束的可能的机理 (Fig-2.14) 提供了强有力的证据支持。

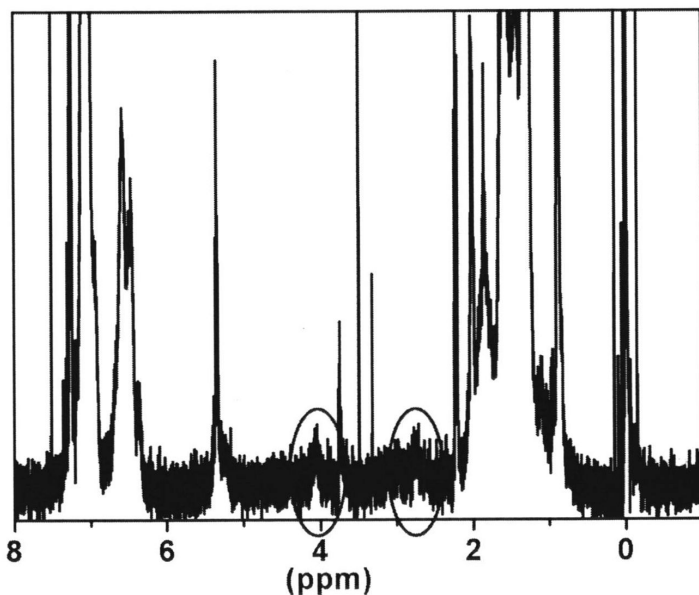


Fig-2.16 ¹H-NMR of DDT reduced CCL micelles.

2.5 本章小结

在本章中，我们采用 CdS 纳米棒作为催化剂，催化氧化巯基形成二硫键，实现了两嵌段共聚物 PS-b-polythiol 中聚硫醇链段的交联，同时硫化镉纳米棒亦作为形成球形胶束的模板，实现在嵌段共聚物 PS-b-polythiol 的共溶剂中，在较高浓度下 (2.3wt%)，直接交联聚硫醇嵌段制备 CCL 球形胶束簇。该方法制备过程比较简便。通过 ¹H-NMR 手段研究对比加入 CdS 纳米棒与未加 CdS 纳米棒时 PS-b-polythiol 在其共溶解（甲苯）中的氧化过程，我们提出了催化过程的可能机理：首先，PS-b-polythiol 通过聚硫醇嵌段与 CdS 纳米棒的强烈的相互作用吸附在 CdS 纳米棒表面，聚硫醇嵌段吸附在 CdS 纳米棒上，而 PS 嵌段则往外伸展；然后，在 CdS 纳米棒的催化下，大部分巯基被氧化为二硫键，而二硫键与 CdS

纳米棒的相互作用较弱，同时由于温度较高（80°C），该嵌段共聚物会从 CdS 纳米棒表面脱离，然后进一步氧化，形成 CCL 球形胶束簇。我们通过 XPS 研究了催化氧化过程中 S2p 以及 Cd3d 轨道束缚能的变化情况，以及 CCL 球形胶束的降解实验，进一步证实了这一可能机理。

Peak	Position (eV)			
	CdS	OP _{CdS} (0h)	OP _{CdS} (16h)	PS-b-polythiol
I	161.14	161.57	161.58	
II	162.35	162.67	162.74	
III	163.44	163.44	163.76	163.9
IV	164.44	164.54	164.86	165.12
V	167.84	168.43	168.33	
VI	168.84	169.53	169.39	

Peak	Area (eV)			
	CdS	OP _{CdS} (0h)	OP _{CdS} (16h)	PS-b-polythiol
I	20434.1	6993.5	3731.9	
II	10217	3496.8	1866	
III	1082.5	2123.7	1054	2792.1
IV	538	1061.8	527	1384.6
V	2462.8	1487.9	814.4	
VI	1231.4	744	407.2	

Doublet	Area ratio			
	CdS	OP _{CdS} (0h)	OP _{CdS} (16h)	PS-b-polythiol
Area(II)/Area(I)	2	2	2	
Area(IV)/Area(III)	2	2	2	2
Area(VI)/Area(V)	2	2	2	

Doublet	Separation (eV)			
	CdS	OP _{CdS} (0h)	OP _{CdS} (16h)	PS-b-polythiol
BE(II)-BE(I)	1.21	1.1	1.16	
BE(IV)-BE(III)	1	1.1	1.1	1.22
BE(VI)-BE(V)	1	1.1	1.06	

Doublet	Area ratio			
	CdS	OP _{CdS} (0h)	OP _{CdS} (16h)	PS-b-polythiol
(Area(IV)+Area(III))/ ((Area(II)+Area(I)))	0.05	0.3	0.28	
(Area(IV)+Area(III))/ ((Area(II)+Area(I)))	0.12	0.21	0.22	

Table-2.1 Peaks' parameters of XPS of S2p fitted with a software called XPS peak (fitted with Lorentzian-Gaussian shaped peaks, L/G=20%), (peak I, II), (peak III, IV) and (peak V, VI) were assigned to S²⁻, -SH or -S-S-, -SO₃⁻, respectively.

参考文献

- [1] Chen D, Peng H, Jiang M. A Novel One-Step Approach to Core-Stabilized Nanoparticles at High Solid Contents [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(8): 2576-8.
- [2] Jiang X, Liu S, Narain R. Degradable Thermoresponsive Core Cross-Linked Micelles: Fabrication, Surface Functionalization, and Biorecognition [J]. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2009, 25(23): 13344-50.
- [3] Tu Y, Wan X, Zhang D, et al. Self-Assembled Nanostructure of a Novel Coil-Rod Diblock Copolymer in Dilute Solution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(41): 10201-5.
- [4] Mai Y, Eisenberg A. Self-assembly of block copolymers [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(18): 5969-85.
- [5] Meier W. Polymer nanocapsules [J]. *Chemical Society Reviews*, 2000, 29(5): 295-303.
- [6] Read E S, Armes S P. Recent advances in shell cross-linked micelles [J]. *Chemical Communications*, 2007, 29): 3021-35.
- [7] Sun R, Luo Q, Gao C, et al. Facile fabrication of reduction-responsive nanocarriers for controlled drug release [J]. *Polymer Chemistry*, 2014,
- [8] Lai T C, Cho H, Kwon G S. Reversibly core cross-linked polymeric micelles with pH- and reduction-sensitivities: effects of cross-linking degree on particle stability, drug release kinetics, and anti-tumor efficacy [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(5): 1650-61.
- [9] Wan W-M, Pan C-Y. Atom Transfer Radical Dispersion Polymerization in an Ethanol/Water Mixture [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(25): 8897-905.
- [10] Jiang X, Zhang J, Zhou Y, et al. Facile preparation of core-crosslinked micelles from azide-containing thermoresponsive double hydrophilic diblock copolymer via click chemistry [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46(3): 860-71.
- [11] Capozzi G, Modena G. Oxidation of thiols [M]. *The Thiol Group (1974)*. John Wiley & Sons, Ltd. 2010: 785-839.
- [12] Li Y, Lokitz B S, Armes S P, et al. Synthesis of Reversible Shell Cross-Linked Micelles for Controlled Release of Bioactive Agents† [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(8): 2726-8.
- [13] Kakizawa Y, Harada A, Kataoka K. Environment-Sensitive Stabilization of Core-Shell Structured Polyion Complex Micelle by Reversible Cross-Linking of the Core through Disulfide Bond [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(48): 11247-8.
- [14] Tsarevsky N V, Matyjaszewski K. Combining Atom Transfer Radical Polymerization and

- Disulfide/Thiol Redox Chemistry: A Route to Well-Defined (Bio)degradable Polymeric Materials [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(8): 3087-92.
- [15] Zhang L, Liu W, Lin L, et al. Degradable Disulfide Core-Cross-Linked Micelles as a Drug Delivery System Prepared from Vinyl Functionalized Nucleosides via the RAFT Process [J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(11): 3321-31.
- [16] Corma A, Rodenas T, Sabater M J. Aerobic oxidation of thiols to disulfides by heterogeneous gold catalysts [J]. *Chemical Science*, 2012, 3(2): 398-404.
- [17] Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Aerobic oxidation of thiols to disulfides using iron metal-organic frameworks as solid redox catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(35): 6476-8.
- [18] Aldana J, Wang Y A, Peng X. Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(36): 8844-50.
- [19] Hrsic E, Zografou I, Schulte B, et al. Amphiphilic block copolymers with pendant thiol groups in side chains by RAFT polymerization [J]. *Polymer*, 2013, 54(2): 495-504.
- [20] Liras M, García O, Guarrotxena N, et al. Versatile thiolated thermosensitive polymers synthesized by ATRP of MEO2MA and AcSEMA, a new methacrylic monomer with a protected thiol group [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(24): 5751.
- [21] Perrier S, Barner-Kowollik C, Quinn J F, et al. Origin of Inhibition Effects in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Acrylate [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(22): 8300-6.
- [22] Ye Y, Elabd Y A. Anion exchanged polymerized ionic liquids: High free volume single ion conductors [J]. *Polymer*, 2011, 52(5): 1309-17.
- [23] Nakayama Y, Takatsuka M, Matsuda T. Surface Hydrogelation Using Photolysis of Dithiocarbamate or Xanthate: Hydrogelation, Surface Fixation, and Bioactive Substance Immobilization [J]. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 1999, 15(5): 1667-72.
- [24] Sawant P, Kovalev E, Klug J T, et al. Alkyl Xanthates: New Capping Agents for Metal Colloids. Capping of Platinum Nanoparticles [J]. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2001, 17(10): 2913-7.
- [25] Pradhan N, Katz B, Efrima S. Synthesis of High-Quality Metal Sulfide Nanoparticles from Alkyl Xanthate Single Precursors in Alkylamine Solvents [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(50): 13843-54.
- [26] Pradhan N, Efrima S. Single-Precursor, One-Pot Versatile Synthesis under near Ambient Conditions of Tunable, Single and Dual Band Fluorescing Metal Sulfide Nanoparticles [J].

- Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(8): 2050-1.
- [27] Nicolay R. Synthesis of Well -Defined Polythiol Copolymers by RAFT Polymerization [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(2): 821-7.
- [28] Sanyal A, Bala T, Ahmed S, et al. Water dispersible semiconductor nanorod assemblies via a facile phase transfer and their application as fluorescent biomarkers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(47): 8974.
- [29] Zhang G, He P, Ma X, et al. Understanding the "tailoring synthesis" of CdS nanorods by O₂ [J]. *Inorganic chemistry*, 2012, 51(3): 1302-8.
- [30] Zhang Z, Yin L, Tu C, et al. Redox-Responsive, Core Cross-Linked Polyester Micelles [J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 2(1): 40-4.
- [31] Nakanishi T, Ohtani B, Uosaki K. Fabrication and Characterization of CdS-Nanoparticle Mono- and Multilayers on a Self-Assembled Monolayer of Alkanedithiols on Gold [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(9): 1571-7.
- [32] Castner D G, Hinds K, Grainger D W. X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces [J]. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 1996, 12(21): 5083-6.



第3章 可回收的二硫键可逆化学交联的高韧高电导率聚合物离子液体凝胶的制备与回收性能的研究

3.1 前言

近年来, 聚合物离子液体凝胶-大量离子液体 (ionic liquid) 溶胀的聚合物网络-由于其优异的物理化学特性, 例如高离子电导率, 薄膜成型性能, 柔性, 透明性, 不挥发型, 不易燃性, 较宽的电化学窗口, 以及优异的热与电化学稳定性等, 在包括致动器, 超级电容器, 固态电解质, 电化学设备, 晶体管, 锂离子电池, 太阳能电池, 气体分离膜, 有机栅电介质在内的电化学设备方面的潜在的应用引起了人们的广泛的兴趣^[1-4]。此外, 不同的离子液体与聚合物组合的多样性, 以及聚合物的易改性, 使得聚合物离子液体凝胶可以用于制备不同性能需求的材料。制备离子液体凝胶的方法有很多, 例如在离子液体中原位聚合单体与交联剂^[5], 双官能团聚合物与多官能团交联剂的反应^[6], 弹性体薄膜的溶胀^[7]等。其中, 通过三嵌段聚合物在离子液体中自组装形成聚合物离子液体凝胶的方法是比较常用的方法, 且已经被证明是有效以及多才多艺的方法^[8-10]。通常, 所采用的三嵌段聚合物是 ABA 型的。不溶于离子液体的 A 前段聚集形成交联点, 溶于离子液体的 B 前段连接这些交联点形成网络, 与离子液体共同形成连续相。通过简单的调节亲离子液体的 B 嵌段与疏离子液体的 A 嵌段的长度比, 以及嵌段聚合物的浓度以及序列, 可以很方便的调节聚合物离子液体凝胶的凝胶模量, 最小凝胶浓度以及离子电导率。通常情况下, 采用 ABA 型三嵌段聚合物在离子液体中自组装的方法制备出来的离子液体凝胶是物理交联的离子液体凝胶。这些物理交联的离子液体凝胶可以像液体一样加工, 然后原位固化成型, 还可以做成对光^[11], 热^[12]等响应的凝胶。但是正因为这可逆的非共价键的交联, 使得物理交联的离子液体凝胶在受到大的形变时由于不溶于离子液体的 A 嵌段从 A 区域中被拉出而缺乏韧性^[13, 14]。为了解决这个问题, Yuanyan Gu 等通过在 ABA 型三嵌段聚合物在离子液体中自组装形成物理交联离子液体凝胶后, 永久化学交联 A 区域。由于化学交联只限定在不导电的 A 区域, 离子在 B 嵌段与离子液体区域的传输未受到很大影响, 离子电导率基本保持不变, 但是模量, 韧性获得了很大的提升^[8]。但正因为这不可逆的永久化学交联, 使得离子液体凝胶不再可以回收再利用了。

动态共价键是那些在适合的条件下可以可逆的断裂和形成的共价键, 副反应很少^[15, 16]。这些动态共价键将超分子非共价键的可逆性与共价键的稳固性结合在一起, 虽然键的断裂和生成相对比较慢。动态共价键已经广泛地用于构建多种多样的功能高分子, 例如热响应, 化学相应, 机械相应, 光响应的高分子^[17-19]。作

为动态共价键之一,二硫键已经被广泛地知道在许多还原剂存在的条件下会被还原成巯基。还原成的巯基又可以再次被氧化成二硫键。巯基-二硫键存在氧化还原的可逆转化^[20]。由于该可逆转化特性以及相对温和的转化条件,巯基-二硫键的可逆转变被广泛地用于制备可逆交联的聚合物胶束,水凝胶等等^[21]。由于二硫键可以可逆断裂和形成,通过二硫键制备出具有高韧性,高离子电导率,同时又具有再回收利用性的可逆化学交联的离子液体凝胶是可能的,也是具有重要意义的。

可逆加成-断裂链转移(Reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)聚合是最重要的活性/可控自由基聚合方法之一,被广泛地用于制备各种各样结构的聚合物(嵌段共聚物,星形聚合物,树状聚合物等等)以及功能高分子^[22]。作为最常用的 click 反应之一,Cu(I)催化的叠氮与炔的 Huisgen 1,3-偶极环加成反应具有广泛的应用,包括对合成高分子的功能化,修饰等等,这是由于该 click 反应产率高,反应条件适宜,可在多种溶剂中进行,反应专一性好,副反应很少,而且不会受到大部分官能团的干扰^[23, 24]。将 RAFT 聚合与叠氮-炔 click 反应相结合,已经成为了一种合成复杂且确定结构的功能高分子的非常有效的手段^[25]。

在本章节中,我们通过 ABA 型三嵌段共聚物在离子液体中的自组装以及氧化巯基形成二硫键实现交联的方式制备出了二硫键可逆化学交联的高韧性、高离子电导率聚合物离子液体凝胶。该 ABA 型三嵌段共聚物 SOS-SH 是通过 RAFT 聚合以及叠氮-炔 click 反应相结合的方式制备的。该可逆化学交联的离子液体凝胶与少量温和的还原剂 DDT 在二氯甲烷中混合并剧烈搅拌 24 小时后,可以重新溶解于二氯甲烷,待溶剂完全挥发后,又可以重新形成聚合物离子液体凝胶,进一步氧化交联后,可以重新形成二硫键可逆化学交联的离子液体凝胶。我们制备的该化学交联的离子液体凝胶可以经历至少两次这样的还原-再氧化循环,而离子电导率以及韧性、强度的损失却不打(少于 25%),表现出良好的可逆再回收性能。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂及预处理

除了另外说明需要进行预处理的试剂外,其它所有的试剂都是不经过处理直接使用的。购自国药集团化学试剂有限公司的试剂有:苯乙烯(St,化学纯),二氯甲烷(分析纯),正己烷(分析纯),乙基黄原酸钾(分析纯),氯化亚砷(分析纯),叠氮钠(分析纯)。购自阿拉丁试剂(上海)有限公司的试剂:炔丙基溴(80%甲苯溶液),4-氯甲基苯乙烯(VBC),二硫苏糖醇(DTT),离子液体 1-

乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐 (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethyl sulfonyl) amide, [EMI][TFSA], 97%), CuI (AR, 99.5%), 五甲基二乙烯三胺 (PMDETA, 99%)。购自 sigma-aldrich 试剂公司的试剂有: 聚环氧乙烷 (PEO, $M_n=35\text{kDa}$, $D=1.04$)。去离子水由实验室自己提供。

PEO 的预处理: PEO 在真空条件下冷冻干燥 24 小时以除去大部分水分, 然后置于保干器中备用。

苯乙烯 (St) 预处理: 在 100 ml 圆底烧瓶中, 加入约 50 ml 苯乙烯, 以及 0.02 g 对苯二酚, 然后搭建减压蒸馏装置, 于 80°C 减压蒸出, 密封后置于冰箱下层冷冻保存。

二氯甲烷的预处理: 在装配有球形冷凝管的 250 ml 圆底烧瓶中, 加入约 150 ml 二氯甲烷, 加入半勺氢化钙, 于 60°C 回流 6 小时, 然后待温度稍降后, 再通过常压蒸馏装置, 于 60°C 蒸出。蒸馏完成后, 在接收瓶中加入烘干的 4A 分子筛, 密封后保存于保干器中保存。

三乙胺的预处理: 在装配有球形冷凝管的 100 ml 圆底烧瓶中, 加入约 50 ml 三乙胺, 加入适量氢化钙, 于 100°C 回流 6 小时, 然后待温度稍降后, 将回流装置改为常压蒸馏装置, 于 110°C 蒸出, 接收瓶预先高温烘干。蒸馏完成后, 在接收瓶中加入烘干的 4A 分子筛, 密封后保存于保干器中保存。

4-氯甲基苯乙烯 (VBC) 预处理: 以二氯甲烷为洗脱剂, 通过活性氧化铝柱子除去阻聚剂, 然后真空条件下除去溶剂, 密封后, 置于冰箱下层冷冻保存。

3.2.2 链转移试剂 CTA2 的合成

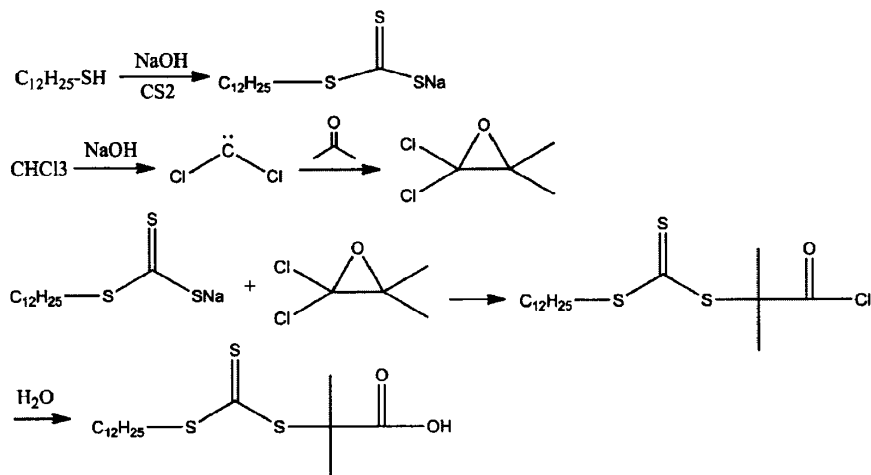


Fig-3.1 structure and synthesis steps of CTA 2

CTA 2 的合成方法如图 Fig-3.1 所示^[26]。在 500ml 三口烧瓶中, 加入十二硫醇 8.08g (0.04mol), 丙酮 19.24g(0.331mol), 三辛基甲基氯化铵 0.65g

(0.0016mol), 冰浴条件下, 通氮气, 滴加 50wt% 氢氧化钠溶液 3.35g (0.042mol), 滴加完成后, 再反应 15min, 然后滴加二硫化碳的丙酮溶液, 反应液颜色变红。10min 后, 一次性加入三氯甲烷 7.13g (0.06mol), 然后缓慢滴加 50% 氢氧化钠溶液 16g (0.2mol), 滴加完全后, 再在室温条件下反应 20h 后, 加入 60ml 去离子水, 10ml 浓盐酸, 过滤, 在 200ml 异丙醇中搅拌溶解, 过滤, 减压蒸馏除去大部分异丙醇溶剂, 以乙酸乙酯为洗脱剂, 通过硅胶柱 (200-300 目) 纯化, 减压蒸馏除去溶剂后, 将粗产物溶于适量正己烷中, 室温放置, 溶剂缓慢挥发, 析出黄色晶体, 过滤, 真空条件下冷冻干燥 24 小时后, 所得黄色晶体即是所需要的 CTA 2。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Fig-3.4A): ($\delta=0.88$ ppm (t, 3H), $\delta=1.18-1.46$ ppm (m, 18H), $\delta=1.61-1.78$ ppm (t, 8H), $\delta=3.29$ ppm (t, 2H))。

3.2.3 O-乙基-S-炔丙基二硫代碳酸酯的制备

O-乙基-S-炔丙基二硫代碳酸酯的制备基本如文献^[27]所述, 有细微改动。在 25ml 用锡箔纸包裹的圆底烧瓶中, 加入乙基黄原酸钾 1g (6mmol), 炔丙基溴 (80% 甲苯溶液, 1.02g, 7mmol), 四氢呋喃 10ml, 混合均匀后, 室温下搅拌过夜, 有白色沉淀产生 (KBr), 过滤后, 加入 100ml 去离子水, 用 150ml 乙醚萃取三次后, 合并乙醚层, 加入无水硫酸镁干燥过夜, 浓缩后, 以正戊烷为洗脱剂, 通过硅胶柱 (200-300 目) 纯化, 减压蒸馏除去溶剂后, 真空条件下冷冻干燥过夜, 得到的黄色油状有刺激性气味的液体, 即是所需要的 O-乙基-S-炔丙基二硫代碳酸酯。¹H-NMR (in CDCl₃): ($\delta=1.44$ ppm (t, 3H), $\delta=2.23$ ppm (t, 1H), $\delta=3.87$ ppm (d, 2H), $\delta=4.67$ ppm (q, 2H))。

3.2.4 ABA 型三嵌段共聚物 SOS-SH 的合成

ABA 型三嵌段共聚物聚硫醇-b-聚环氧乙烷-b-聚硫醇 (SOS-SH) 的合成步骤如图 Fig-3.2 所示^[8]。

3.2.4.1 聚环氧乙烷的除水处理

取 40g 分子量为 35000g/mol 聚环氧乙烷 (PEO) 置于 100ml 烧杯中, 真空条件下冷冻干燥 24 小时, 然后保存在保干器中备用。

3.2.4.2 双官能团大分子 RAFT 试剂 CTA-PEO-CTA 的制备

在 50ml 圆底烧瓶中, 加入 CTA 2 1.62g (4.4mmol), 经过除水处理的二氯甲烷 10ml, 再加入 1 滴 DMF, 冰浴条件下, 缓慢滴加草酰氯 7.0ml, 滴加完全后, 温度升至室温, 搅拌反应 3 小时后, 用水泵减压除去多余的草酰氯和二氯甲烷, 并一直保持水泵抽真空状态, 5 小时后, 换用油泵抽真空, 保持 30min 后, 加入 50ml 经过除水处理的二氯甲烷溶解, 然后将其加入已放有 16.0g 经过处理的聚环

氧乙烷(PEO), 60ml 经过除水处理的二氯甲烷的 250ml 三口瓶中, 通氮气 30min 后, 再在室温条件下反应 48 小时, 然后用水泵减压条件下除去大部分溶剂后, 在 200ml 正己烷中沉淀, 过滤后, 再用 40ml 二氯甲烷溶解后, 在 200ml 正己烷中沉淀, 重复三次后, 真空条件下冷冻干燥 24 小时后, 所得到的淡黄色粉末状固体即是所需要的双官能团大分子 RAFT 试剂 CTA-PEO-CTA。产物进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征。

3.2.4.3 ABA 型三嵌段聚合物 SOS-Cl 的制备

在 5ml 干净的封管中, 加入双官能团大分子 RAFT 试剂 CTA-PEO-CTA 2.00g (约 0.057mmol), 加入苯乙烯 (St) 2.196g (0.021mol), 加入 4-氯甲基苯乙烯 (VBC) 0.806g (0.0053mol), 经过冷冻-抽真空-解冻循环三次后, 封管, 然后将其放置于 60°C 的油浴锅中 30min, 待封管中形成均一的溶液后, 将温度升至 140°C , 保持 42min 后, 将该封管取下, 在冰水浴中冷却, 然后加入 10ml 二氯甲烷溶解稀释, 在正己烷中沉淀, 过滤, 再次溶于 10ml 二氯甲烷, 沉淀溶解两次后, 真空条件下冷冻干燥 24 小时, 所得淡黄色粉末状固体即是所需要的 ABA 型三嵌段聚合物聚(苯乙烯-co-4-氯甲基苯乙烯)-b-聚环氧乙烷-b-聚(苯乙烯-co-4-氯甲基苯乙烯) (SOS-Cl)。产物进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征。

3.2.4.4 三嵌段聚合物 SOS-N₃ 的制备

在 250ml 圆底烧瓶中, 加入 SOS-Cl 1.80g, 叠氮钠 0.33g, DMF 120ml, 然后放置于 60°C 的油浴锅中, 搅拌反应 40 小时后, 减压蒸馏除去大部分溶剂, 然后加入 50ml 二氯甲烷, 混合均匀后, 用氯化钠水溶液洗涤三次后, 减压除去大部分溶剂, 在 100ml 无水乙醚中沉淀, 过滤, 再次溶于 50ml 二氯甲烷中, 过滤除掉残余的钠盐, 然后再减压除去大部分溶剂, 在正己烷中沉淀两次, 真空条件下冷冻干燥 24 小时后, 得到的白色粉末状固体即是所需要的三嵌段共聚物 SOS-N₃。产物进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征。

3.2.4.5 通过叠氮-炔点击化学法制备 SOS-triazole

在 10ml 圆底烧瓶中, 加入 SOS-N₃ 0.50g, O-乙基-S-炔丙基 二硫代碳酸酯 65.1mg (0.4mmol), PMDETA 34.4mg (0.20mmol), DMF 10ml, 混合均匀后, 加入碘化亚铜约 20mg, 室温下搅拌反应 24 小时后, 在无水乙醚中沉淀, 过滤, 滤渣用乙醚洗涤, 然后在真空条件下冷冻干燥 24 小时后, 得到的淡紫色固体, 即是所需要的三嵌段共聚物 SOS-triazole。产物进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征。

3.2.4.6 氨解 SOS-triazole 法制备 SOS-SH

在 100ml 圆底烧瓶中, 加入三嵌段共聚物 SOS-triazole 0.20g, 二氯甲烷 50ml

(SOS-triazole 的浓度不能太高, 否则氨解过程中会交联形成有机凝胶), 正丁胺 0.5ml, 混合均匀后, 室温条件下搅拌反应 1.5 小时, 然后室温下减压除去大部分溶剂, 然后在无水乙醚中沉淀, 过滤, 用无水乙醚洗涤滤渣, 真空条件下冷冻干燥 24 小时后, 得到的灰色固体, 即是所需要的最终的 ABA 型三嵌段共聚物聚硫醇-b-PEO-b-聚硫醇 (SOS-SH)。

3.2.5 离子液体凝胶储存溶液的制备

在 50ml 圆底烧瓶中, 加入 ABA 型三嵌段共聚物 SOS-SH 0.20g, 二氯甲烷 25ml, 超声溶解 (如果不能完全溶解, 则加入少量二硫苏糖醇 (DTT) (约 2mg), 继续超声溶解), 待完全溶解后, 加入离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐 ([EMI][TFSA]) 2g ($m/m=1:10$), 混合均匀后, 放于保干器中保存备用。该储存溶液中 $m(\text{SOS-SH}):m([\text{EMI}][\text{TFSA}])=1:10$ 。

3.2.6 离子液体凝胶的制备

在 10ml 干净的小烧杯中, 加入聚合物离子液体凝胶储存溶液 5ml, 放置于保干器中, 让溶剂自然挥发 (约 48 小时), 待溶剂完全挥发后, 得到棕色的初步交联的聚合物离子液体凝胶 (less cross-linking ionic gels)。

3.2.7 离子液体凝胶的进一步交联

将 3.2.6 中所得到的初步交联的聚合物离子液体凝胶, 放置于已升温至 60°C 的真空烘箱中进一步氧化离子液体凝胶中未交联的巯基, 24 小时后, 得到进一步交联的聚合物离子液体凝胶 (after cross-linking (0) ionic gels)。

3.2.8 交联离子液体凝胶的还原再氧化

在样品瓶中, 放入 0.3g 交联的聚合物离子液体凝胶, 10ml 二氯甲烷, 以及约为凝胶中共聚物 SOS-SH 的含量的 1wt% 的还原剂二硫苏糖醇 (DTT), 加入磁子, 室温条件下, 剧烈搅拌 24 小时后, 该聚合物离子液体凝胶会完全溶解, 重新得到储存溶液。将该溶液放置于保干器中, 让溶剂自然挥发 (约 48 小时), 待溶剂完全挥发后, 将得到的聚合物离子液体凝胶放置于已升温至 60°C 的真空烘箱中进一步氧化离子液体凝胶中未交联的巯基, 24 小时后, 重新得到交联的聚合物离子液体凝胶 (after cross-linking (1) ionic gels 和 after cross-linking (2) ionic gels)。

3.2.9 拉伸样条的制备

将交联后的聚合物离子液体凝胶, 压入内部尺寸为 40mm×5mm×1mm 的模具后, 放置于已升温至 60°C 的真空烘箱中, 24 小时后, 取出, 将样条切割成

8mm×5mm×1mm 的小段，然后在实验室自制的微型拉伸仪上进行拉伸测试。

3.2.10 剪切流变与拉伸流变测试

动态剪切流变测试是在 TAAR2000EX 旋转流变仪 (TA Instruments, New Castle, DE) 上进行的。平行盘的直径为 25mm，测试时的间隙大约 1mm，在氮气氛中进行。动态频率扫描测试在离子液体凝胶的弹性形变范围内，在 100°C 下进行，应变为 3%，剪切速率为 10rad/s，频率扫描从 100rad/s 到 0.1rad/s。

伸展流变测试 (拉伸测试) 是在实验室自制的微型拉伸装置上，于室温下进行的。该自制的微型拉伸装置的示意图如图 Fig-3.3 所示^[28]。样品两端分别固定在两个夹头上，通过马达和齿轮驱动夹头往相反方向移动实现样品的拉伸。拉力大小通过连接夹头与伸展臂的传感器进行测量。测试时的拉伸速率为 20 μ m/s，仪器记录从开始拉伸到样品断裂这一过程的应力变化。

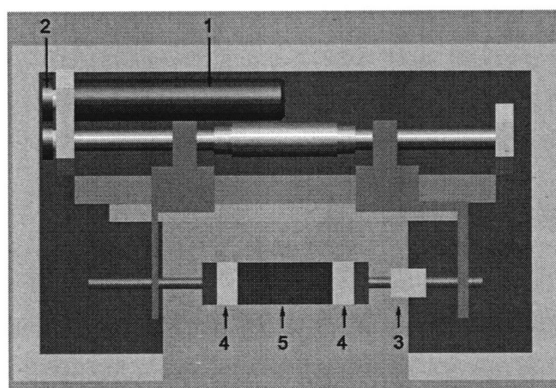


Fig-3.3 Scheme of homemade miniature tensile tester: 1, 2, 3, 4, and 5 are motor, gears, sensor, clamps, and sample, respectively

3.2.11 离子电导率测试

聚合物离子液体凝胶离子电导率 (ionic conductivity) 的测试是通过交流阻抗法 (AC impedance method)，使用自制的阻塞电池模具，在 CHI660C 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 上进行的。频率扫描范围 1-10⁵Hz，交流振幅为 10mV。自制的阻塞电池模具是由两个不锈钢电极夹着一个环状的聚四氟乙烯垫片组成的。该聚四氟乙烯垫片内圈直径为 0.7cm，厚度 t 为 0.24cm。测试时将一定量的离子液体凝胶放入聚四氟乙烯的内圈中。将该阻塞电池模具置于真空烘箱中，通过真空烘箱控制测试时的温度。离子电导率的测试在 30-100°C 的一系列温度点 (大约每 10°C 一个点) 下进行，在每个温度点平衡至少 5 分钟后方可进行测试。该离子液体凝胶的阻抗-频率曲线在高频时会出现阻抗最小值的平台。聚合物离子液体凝胶的离子电导率由该平台对应的复阻抗的实部，通过 3.1) 式：

$$\text{conductivity} = \frac{t}{AZ'} \quad 3.1)$$

计算得到, 其中 t 为样品厚度, A 为样品横截面积, Z' 为复阻抗的实部。

3.3 仪器与表征

核磁共振: 样品的化学结构通过核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 表征, 采用的是 Bruker Avance 400 核磁共振谱仪 (400 MHz), 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 氘氯仿 (CDCl_3) 为溶剂。

凝胶渗透色谱 (GPC): 聚环氧乙烷 (PEO), 三嵌段共聚物 SOS-Cl、SOS-N₃ 的分子量分布 (PDI, M_w/M_n) 通过 Agilent Technologies 1100 series GPC 分析系统进行测试, 采用的部件为 PLgel Mixed-C 柱, RI-G1362 示差折光检测器, G1310 等度泵。以四氢呋喃 (THF) 为流动相, 流速 1.0 ml/min, 柱温 35°C, 样品浓度约 5 mg/ml, 以相对分子质量分布很窄的聚苯乙烯 (PSt) 标准样校正。

X 射线光电子能谱 (XPS): 采用 Thermo-VG Scientific ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪进行测试, 以 Mg-K α 为 X 射线源 (1253.6 eV)。

拉曼光谱 (Raman spectra): 采用 RAMALOG 6 (SPEX, USA) 拉曼光谱仪进行测试, 以氦离子激光器激发, 激发波长 519 nm。

傅立叶变换红外光谱 (FT-IR): 采用 TENSOR 27 (Bruker, Germany) 红外光谱仪进行测试, 分辨率为 1cm^{-1} 。室温测试。

流变及阻抗测试则分别如 3.2.11 以及 3.2.12 所述。

3.4 结果及讨论

3.4.1 CTA 2, CTA-PEO-CTA, 三嵌段共聚物 SOS-Cl, SOS-N₃, SOS-triazole, SOS-SH 的合成与表征

双官能团大分子链转移试剂 CTA-PEO-CTA, ABA 型三嵌段共聚物 SOS-Cl, SOS-N₃, SOS-triazole, SOS-SH 的合成方法如图 Fig-3.2 所示。

CTA-PEO-CTA 是通过羟基和酰氯的酯化反应制备的。CTA-PEO-CTA 的成功合成可以通过比较 CTA 2 与 CTA-PEO-CTA 的 $^1\text{H-NMR}$ (分别为 Fig-3.4A, Fig-3.4B) 证明。如 CTA-PEO-CTA 的 $^1\text{H-NMR}$ (图 Fig-3.4B) 所示, 多重峰 f (3.22-4.29 ppm) 归属于 PEO 链段中的亚甲基 (-O-CH₂-), 同时, 在 CTA-PEO-CTA 的 $^1\text{H-NMR}$ 中还存在着与 CTA 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 对应的核磁峰 (位于大约 3.27, 1.71, 1.67, 1.26, 0.88 ppm 处的峰, 分别与 Fig-3.4A 中的 e, c, d, b, a 各峰相对应),

这表明 CTA 2 分子已经成功地连接到了 PEO 链的两端，形成了双官能团大分子链转移试剂 CTA-PEO-CTA。

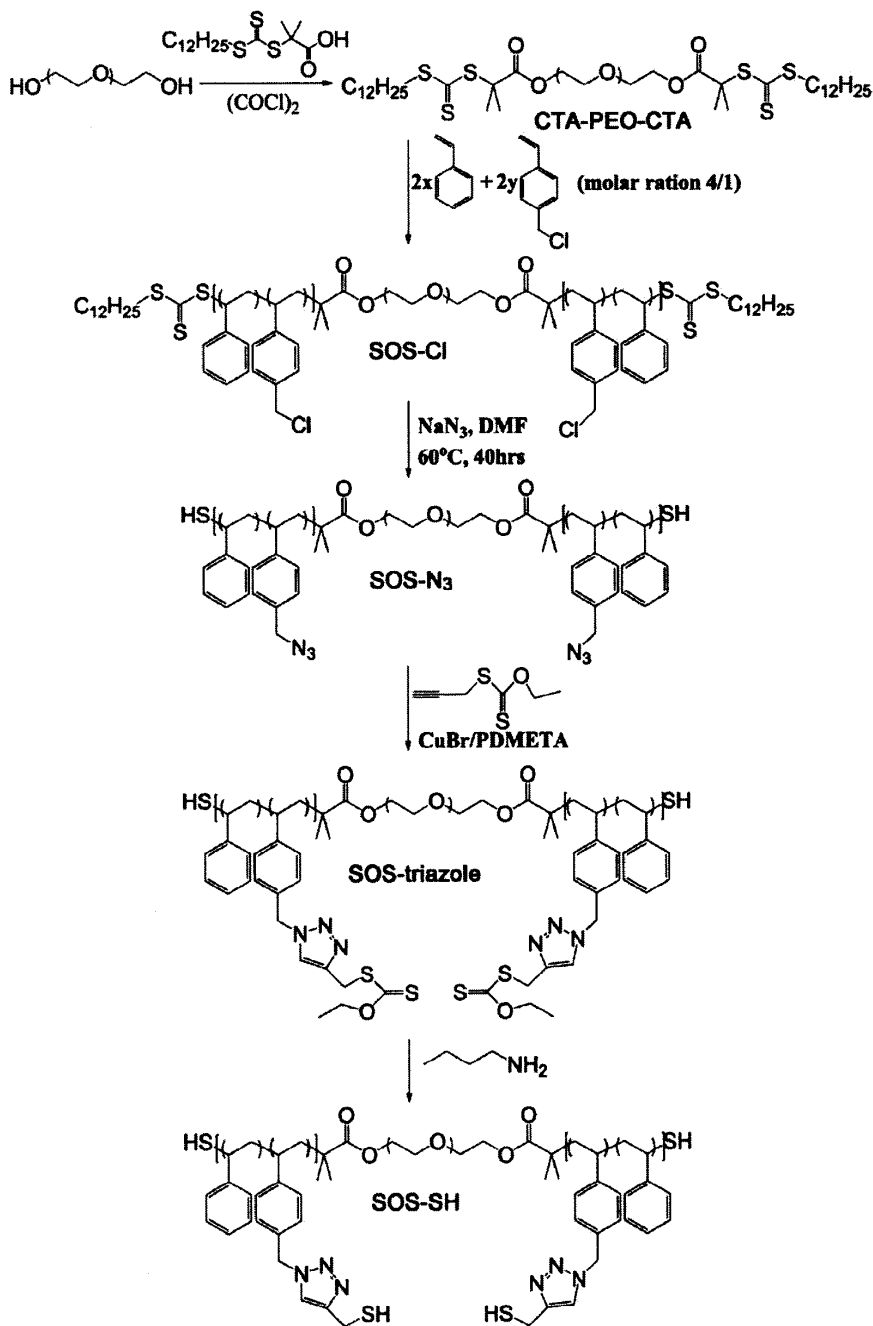


Fig-3.2 structure and synthesis steps of ABA type triblock copolymer, SOS-Cl, SOS-N₃, SOS-triazole, SOS-SH.

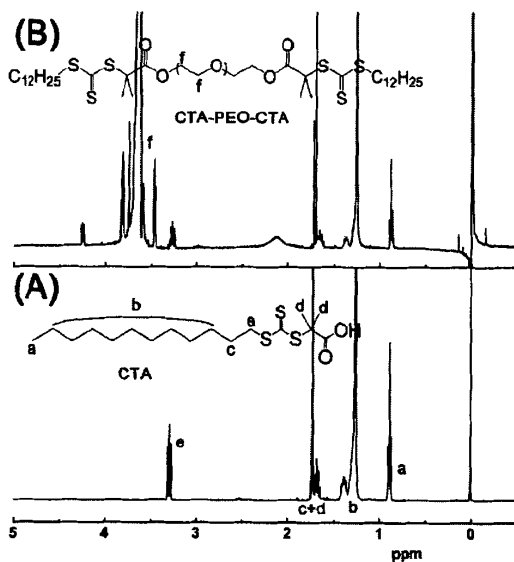


Fig-3.4 ¹H-NMR (in CDCl₃) of (A) chain transfer agent (CTA) and (B) bi-functional macroRAFT agent, CTA-PEO-CTA.

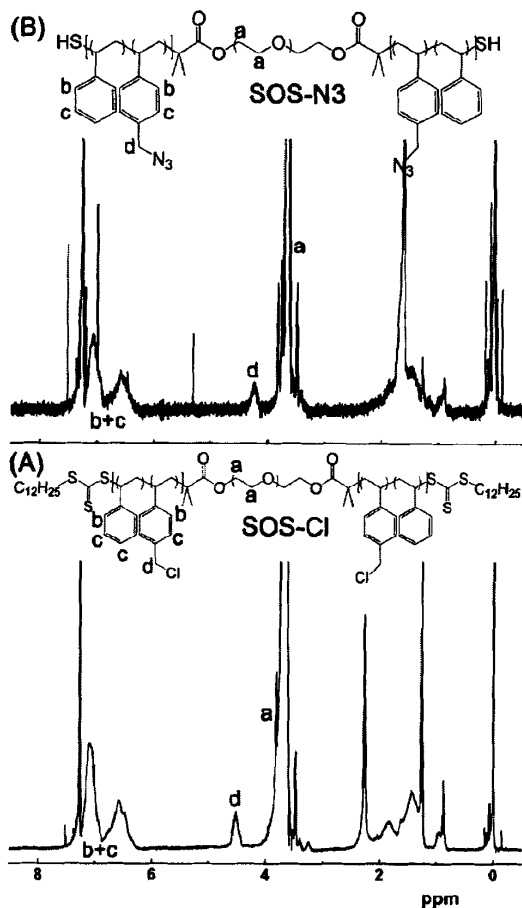


Fig-3.5 ¹H-NMR (in CDCl₃) spectra of triblock copolymers: (A) SOS-Cl and (B) SOS-N₃.

ABA 型三嵌段共聚物 SOS-Cl 的合成是通过以 CTA-PEO-CTA 为双官能团大

分子 RAFT 试剂, 采用 RAFT 聚合的方式在 PEO 两端接上苯乙烯 (St) 与 4-氯甲基苯乙烯 (VBC) 的共聚物的方法得到的。SOS-Cl 的成功合成可以通过其 $^1\text{H-NMR}$ (Fig-3.5A) 证明。与 CTA-PEO-CTA 的 $^1\text{H-NMR}$ (Fig-3.4B) 相比, 在 Fig-3.5A 上, 除了归属于 PEO 链段的核磁峰 (大约 3.64ppm 处) 之外, 同时还额外存在着两处宽峰 (大约 4.516ppm 处和 6.23-7.23ppm 处)。这两处宽峰分别归属于连接在 PEO 两端的 poly (St-co-VBC) 链段中的亚甲基 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$) 和苯环。这表明我们成功制备出了 ABA 型三嵌段共聚物 SOS-Cl。

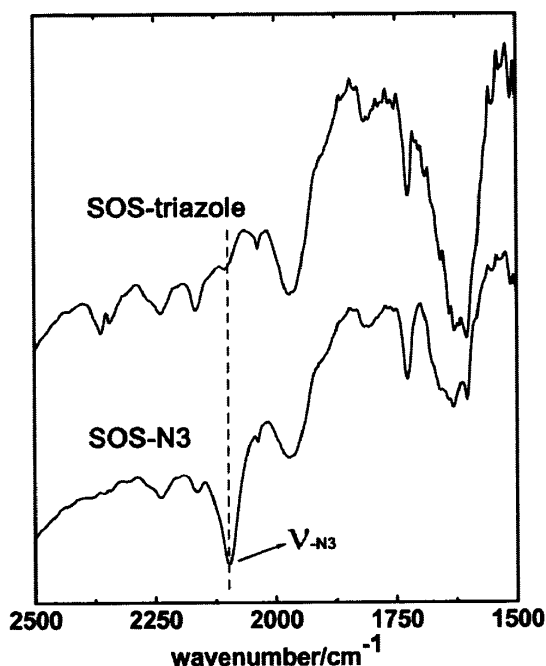


Fig-3.6 FT-IR spectra of SOS- N_3 (bottom) and SOS-triazole (upper).

ABA 型三嵌段共聚物 SOS- N_3 是通过用 NaN_3 将 SOS-Cl 中的氯原子取代成 $-\text{N}_3$ 基团实现的。通过比较 SOS-Cl 和 SOS- N_3 的 $^1\text{H-NMR}$ (分别为 Fig-3.5A, Fig-3.5B) 可以证明 SOS-Cl 中的氯原子已经成功地被取代成 $-\text{N}_3$ 基。我们主要讨论 Fig-3.5 中的 d 峰 (归属于与苯环相连的亚甲基, 取代反应前与氯原子相连, 即 $-\text{CH}_2-\text{Cl}$)。d 峰在 Fig-3.5A 中峰位大约为 4.52ppm, 反应后, 位移到了 Fig-3.5B 中的大约 4.28ppm 处, 这表明了原本与氯原子相连的亚甲基的环境发生了变化, 即氯原子被 $-\text{N}_3$ 基取代, 形成了 $-\text{CH}_2-\text{N}_3$ 。通过 FT-IR 的手段也可以证明氯原子被 $-\text{N}_3$ 基取代。如图 Fig-3.6 所示, 底部的谱图为 SOS- N_3 的 FT-IR, 在该谱图上出现了 $-\text{N}_3$ 基团的红外特征吸收峰 (位于大约 2100cm^{-1} 处), 这为 $-\text{N}_3$ 基取代氯原子提供了直接的证据。

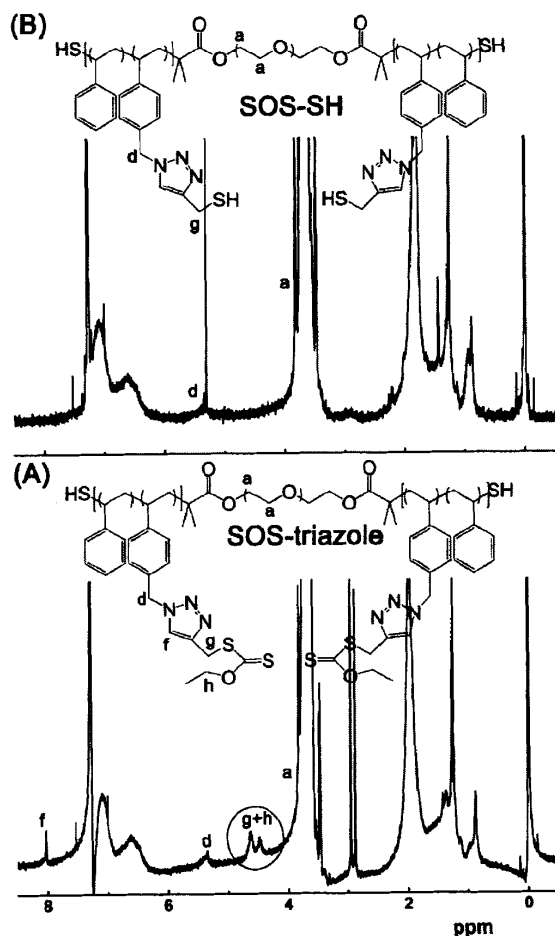


Fig-3.7 $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3) spectra of ABA type triblock copolymers, (A) SOS-triazole and (B) SOS-SH

ABA 型三嵌段共聚物 SOS-triazole 是通过 Cu(I) 催化的 SOS- N_3 的- N_3 基与 O-乙基-S-炔丙基 二硫代碳酸酯的炔基的 click 反应制备的。SOS-triazole 的成功合成可以通过其 $^1\text{H-NMR}$ 和 FT-IR 证明。如 SOS-triazole 的 $^1\text{H-NMR}$ (Fig-3.7A) 所示, 亚甲基的峰 (d 峰) 从 4.28ppm (Fig-3.5B) 位移到了 5.36ppm, 同时 SOS-triazole 的 FT-IR (Fig-3.6, upper) 中, $-\text{N}_3$ 的特征红外吸收峰 (位于大约 2100 cm^{-1} 处) 消失了, 这表明 click 反应后与亚甲基相连的- N_3 转化成了别的官能团。在 SOS-triazole 的 $^1\text{H-NMR}$ 中还出现了三氮唑基团的特征核磁峰 (f 峰, 8.03ppm), 以及一些与 O-乙基-S-炔丙基 二硫代碳酸酯的 $^1\text{H-NMR}$ 对应的峰 (g 峰与 h 峰, 分别位于 4.49ppm 与 4.63ppm), 这表明了 click 反应后与亚甲基相连的- N_3 基转化成了三氮唑, 同时, 也表明成功地接上了 O-乙基 二硫代碳酸酯基团。以上所有这些表征有力地证明了 SOS-triazole 的成功合成。

最终的 ABA 型三嵌段共聚物, SOS-SH, 是通过 SOS-triazole 的氨解反应制备的。SOS-SH 的成功合成可以通过比较 SOS-triazole 与 SOS-SH 的 $^1\text{H-NMR}$ (分

别为 Fig-3.7A 与 Fig-3.7B) 证明。如 SOS-SH 的 $^1\text{H-NMR}$ (Fig-3.7B) 所示, g 峰的位移(位移后的 g 峰被巨大的 a 峰掩盖了)和 h 峰的消失表明了 SOS-triazole 的成功氨解。由于 click 反应残留铜盐催化氧化作用的影响, 氨解后生成的巯基在空气中很容易被空气中的氧气氧化成二硫键^[29]。所以在 SOS-SH 的拉曼谱图中未出现巯基的特征拉曼散射峰(大约位于 2600cm^{-1} , Fig-3.7) 处, 而是出现了二硫键的特征拉曼散射峰(大约位于 460cm^{-1} 处, Fig-3.8 和 Fig-3.15)。这一峰位值比通常的二硫键的拉曼散射峰位值相对要小一些, 详细的讨论将在后面给出。

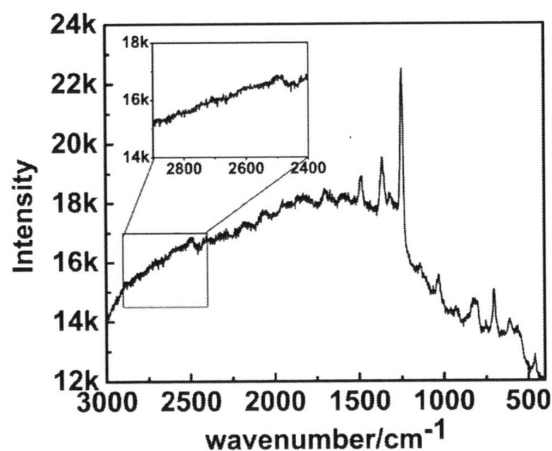


Fig-3.8 Raman spectroscopy of triblock copolymer, SOS-SH. The enlarged drawing showed the spectroscopy of the region from $2400\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$. There was no obvious characteristic scattering peak of S-H stretching vibration at about 2600 cm^{-1} .

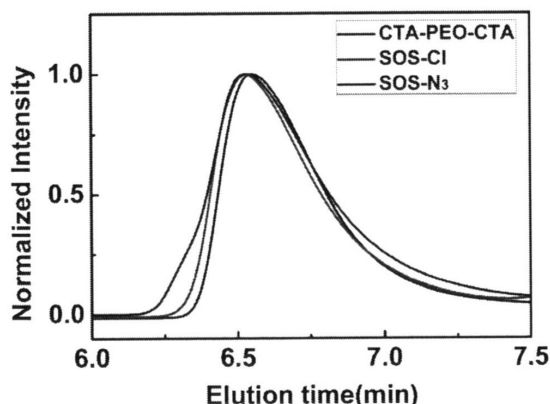


Fig-3.9 Gel permeation chromatography (GPC) traces of CTA-PEO-CTA, SOS-Cl and SOS- N_3 .

3.4.2 CTA-PEO-CTA, 三嵌段共聚物 SOS-Cl, SOS- N_3 的数均分子量(M_n)与多分散系数(PDI)的表征

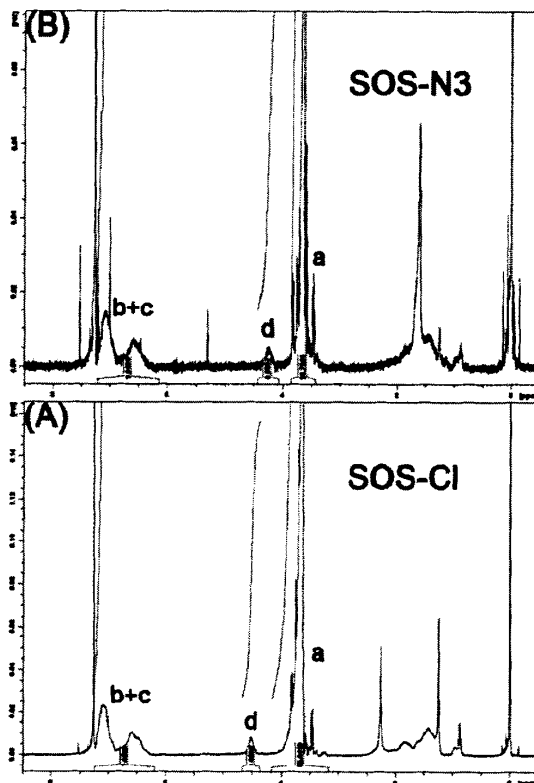


Fig-3.10 Integration of peaks a, b+c and d of $^1\text{H-NMR}$ spectra of triblock copolymer (A) SOS-Cl and (B) SOS- N_3 .

Table-3.1 M_n and PDI of CTA-PEO-CTA, SOS-Cl and SOS- N_3

polymer	M_n (kDa) poly (St-co-VBC)	M_n (kDa) PEO	PDI
CTA-PEO-CTA	/	35	1.17
SOS-Cl	3.5 ^a	35	1.19
SOS- N_3	3.5	35	1.27

^aThe M_n of each end-block.

ABA 型三嵌段共聚物 SOS-Cl 与 SOS- N_3 的数均分子量 (M_n) 由其 $^1\text{H-NMR}$ (Fig-3.10) 谱图得到。如图 Fig-3.10 所示, 以中间的 PEO 链段的亚甲基的核磁峰 (a 峰) 的积分面积 (对应 35000g/mol 的数据分子量) 为基准, 通过对两端的 poly (St-co-VBC) 链段上苯环的核磁峰 (b+c 峰) 以及亚甲基 (- $\text{CH}_2\text{-Cl}$ or - $\text{CH}_2\text{-N}_3$, d 峰) 的核磁峰进行积分得到积分面积, 然后通过与 a 峰积分面积的比值计算出两端的 poly (St-co-VBC) 链段的分子量。CTA-PEO-CTA, SOS-Cl, SOS- N_3 的多分散系数 (polydispersity index, PDI, M_w/M_n) 则由凝胶渗透色谱 (GPC) 确定,

其结果如图 Fig-3.9 所示。CTA-PEO-CTA, SOS-Cl, SOS-N₃ 的数均分子量 (M_n) 和多分散系数 (PDI) 的最终结果列于表 Table-3.1。

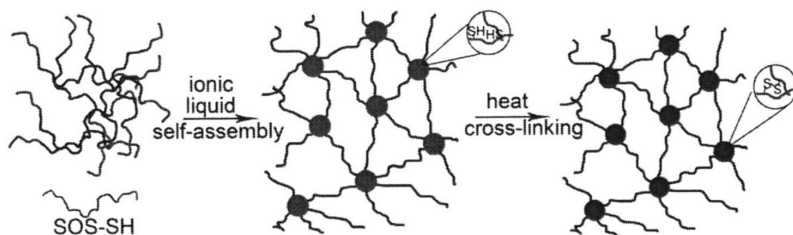


Fig-3.11 Schematic preparation procedure of disulfide bond cross-linking ion gel combining self-assembly of ABA type triblock copolymer in ionic liquid and reversible chemical cross-linking.

3.4.3 二硫键可逆化学交联的离子液体凝胶的制备和表征

二硫键可逆化学交联的聚合物离子液体凝胶的制备过程如图 Fig-3.11 所示：首先将一定量的三嵌段共聚物 SOS-SH 与一定量的离子液体在二氯甲烷中均匀混合，然后待溶剂自然挥发完全后，初步交联的离子液体凝胶 (less cross-linking ion gels) 就形成了，再经过在 60°C 退火 24 小时，则可形成完全交联的离子液体凝胶 (after cross-linking(0) ion gels)，其详细制备过程如上文的 3.2.5, 3.2.6, 3.2.7 所述。通过动态剪切流变测试，离子电导率测试，拉伸测试对初步交联与完全交联的离子液体凝胶的力学性能以及电性能进行表征。其结果分别如图 Fig-3.12, Fig-3.13, Fig-3.14 所示。在 Fig-3.12, Fig-3.13, Fig-3.14 中，括号中的 0, 1, 2 代表离子液体凝胶经历的还原-氧化循环的次数。

动态剪切流变测试在平行盘旋转流变仪上进行。我们测试的是 100°C 下离子液体凝胶的储能模量 (storage modulus, G') 与损耗模量 (loss modulus, G'') 随频率的变化，其结果如图 Fig-3.12 所示。如图 Fig-3.12 所示，初步交联与完全交联的聚合物离子液体凝胶的储能模量均高于损耗模量，均显示出了凝胶的特点 ($G' > G''$)。完全交联 (after cross-linking(0)) 的离子液体凝胶的储能模量高于初步交联 (less cross-linking) 的离子液体凝胶的储能模量。离子液体凝胶的不同温度下的离子电导率通过交流阻抗法得到，其结果如图 Fig-3.13 所示。在该图中可以看到，完全交联后的离子液体凝胶的离子电导率 (ionic conductivity) 在测试温度范围内均略微高于初步交联的离子液体凝胶，这可能是由于交联后不导电区域的收缩 (巯基只存在于不导电区域)。值得注意的是，完全交联后的离子液体凝胶 (after cross-linking (0)) 显示出与纯离子液体 ([EMI][TfSA]) 几乎差不多的离子电导率，具有很强的离子传导能力。离子液体凝胶的拉伸测试在实验室自制的微型拉伸仪上进行，其结果如图 Fig-3.14 表 Table-3.2 所示：完全交联 (after cross-linking(0)) 后的离子液体凝胶与初步交联 (less cross-linking) 的离子液体

凝胶的断裂伸长率基本相等（分别为 5.86、5.90），但前者的平均拉伸强度（约 93.8kPa）高于后者的（约 75.0kPa）。

3.4.4 离子液体凝胶回收性能的研究

我们的离子液体凝胶的可回收性能可以从两方面进行评价：1、允许经历还原-氧化循环的次数；2、每次经历还原-氧化循环后性能损失的程度。我们的二硫键可逆化学交联的聚合物离子液体凝胶与还原剂 DDT 在二氯甲烷中混合后，在剧烈搅拌下可以重新溶于二氯甲烷，待溶剂完全挥发后，又可以重新氧化成可逆化学交联的离子液体凝胶，该过程可以重复至少两次，这意味着我们的离子液体凝胶可以回收至少两次。第一和第二次还原-氧化循环后离子液体凝胶的性能损失可以通过动态剪切流变、离子电导率以及拉伸测试进行评价（以完全交联后的离子液体凝胶（after cross-linking (0)）的性能作为参照），其结果分别如图 Fig-3.12, Fig-3.13, Fig-3.14 所示。

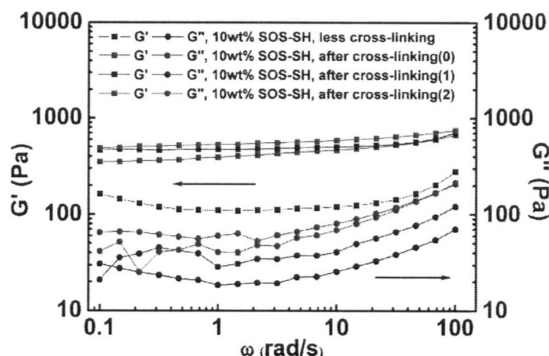


Fig-3.12 Variations of storage modulus (G' ,) and loss modulus (G'') as functions of angular frequency (ω) at 100 °C for less cross-linking (black), after cross-linking (0) (red), after cross-linking (1) (blue), and after cross-linking (2) (dark cyan) 10wt% SOS-SH ion gel. The numbers (0, 1, 2) in the brackets above indicated the times of reduction-oxidation cycle.

动态剪切流变的测试结果如图 Fig-3.12 所示：经过第一（after cross-linking (1)）和第二次（after cross-linking (2)）还原-氧化循环后，该离子液体凝胶在 100°C 时，在测试时的频率范围内，仍然显示出凝胶的特性（ $G' > G''$ ）；第二次循环后的离子液体凝胶的储能模量（ G' ）稍高于第一次循环后的离子液体凝胶的储能模量，而且，两者均稍高于完全交联后（after cross-linking (0)）的离子液体凝胶的储能模量。拉伸测试的结果如图 Fig-3.14 表 Table-3.2 所示：与完全交联的离子液体凝胶相比，经历了一次还原-氧化循环的离子液体凝胶的平均拉伸强度略有下降（从 93.8kPa 下降到了 86.5kPa），而平均断裂伸长率下降了 13%（从 5.9 下降到了 5.1）；然而与完全交联的离子液体凝胶相比，经历了二次还原-氧化

循环的离子液体凝胶的平均拉伸强度上升了 4% (从 93.8kPa 上升到了 97.5kPa), 但平均断裂伸长率下降了 15% (从 5.9 下降到了 5)。这可能说明, 经过还原-氧化循环后, 离子液体凝胶的强度 (拉伸强度和储能模量) 会略有上升 (少于 5%), 但韧性 (断裂伸长率) 会稍有下降 (低于 15%)。离子电导率的测试结果如图 Fig-3.13 所示: 经历了一次和二次还原-氧化循环的离子液体凝胶的离子电导率在稍高温时 (50°C-100°C) 几乎与完全交联的离子液体凝胶保持一致, 但在较低温度时 (25°C-40°C), 则略有下降 (少于 25%)。

所有这些可以表明, 经过两次还原-氧化循环后, 我们的离子液体凝胶的性能损失比较小 (少于 25%), 升至强度会略有提升 (约 5%), 具有较好的可回收性能。

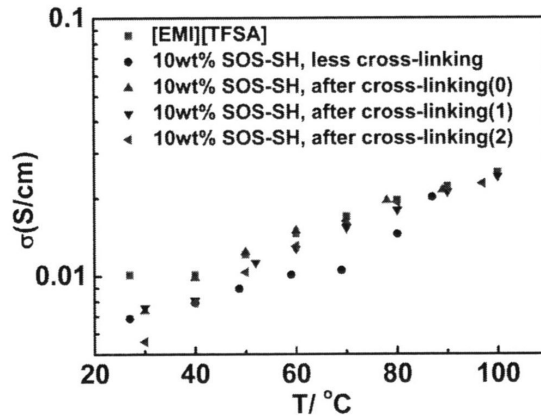


Fig-3.13 Temperature dependence of ionic conductivity for ion liquid ([EMI][TFSA]) (magenta), less cross-linking (black), after cross-linking (0) (red), after cross-linking (1) (blue), and after cross-linking (2) (dark cyan) 10wt% SOS-SH ion gel. The numbers (0, 1, 2) in the brackets indicated the times of reduction-oxidation cycle.

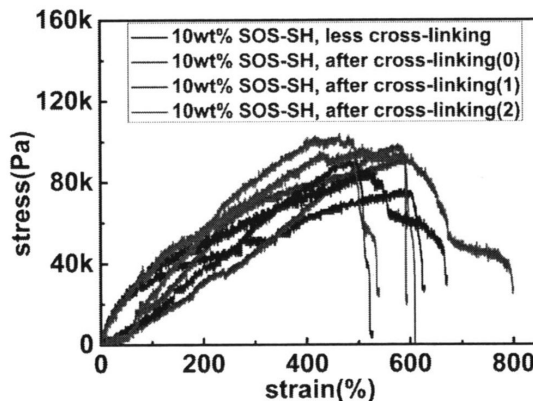


Fig-3.14 Stress-strain relationships for less cross-linking (black), after cross-linking (0) (red), after cross-linking (1) (blue), and after cross-linking (2) (dark cyan) 10wt% SOS-SH ion gel at room temperature. The numbers (0, 1, 2) in the brackets indicated the times of reduction-oxidation cycle.

Ion gels	average tensile strength (kPa)	average ultimate elongation
less cross-linking	75.0	5.86
after cross-linking (0)	93.8	5.9
after cross-linking (1)	86.5	5.1
after cross-linking (2)	97.5	5.0

Table-3.2 Results of tensile tests for less cross-linking, after cross-linking (0), after cross-linking (1), and after cross-linking (2) 10wt% SOS-SH ion gel at room temperature. The numbers (0, 1, 2) in the brackets indicated the times of reduction-oxidation cycle.

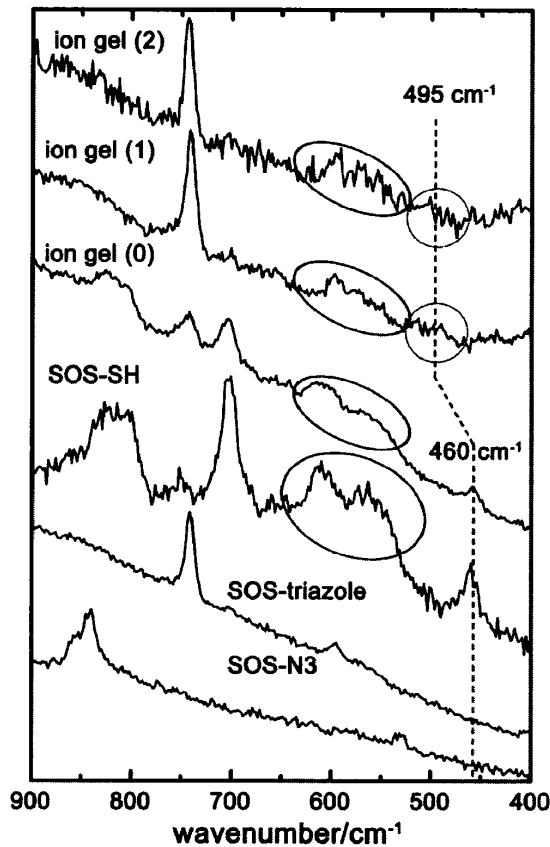


Fig-3.15 Raman spectra of SOS-N₃, SOS-triazole, SOS-SH, ion gel (0), ion gel (1), ion gel (2). The numbers (0, 1, 2) in the brackets indicated the times of reduction-oxidation cycle.

3.4.5 二硫键的拉曼光谱表征

虽然“交联后的离子液体凝胶无法重新溶解于二氯甲烷，但与温和的还原剂 DTT 混合搅拌后可重新溶解”这一现象为“交联是由于形成了二硫键”的观点提供了有力的支持，我们仍然需要更直接的证据证明离子液体凝胶中二硫键的

存在。由于二硫键的对称性，其在拉曼光谱有比较强的信号，拉曼光谱是证明二硫键存在的一种很重要的手段。为了证明离子液体凝胶中二硫键的存在，以及其所扮演的重要角色，我们对大部分的中间产物进行了拉曼光谱的测试，其结果如图 Fig-3.15 所示。二硫键 (-S-S-) 的伸缩振动的特征拉曼散射峰位于 $430\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ ^[30]，现在我们主要讨论拉曼光谱这一区域的谱图。

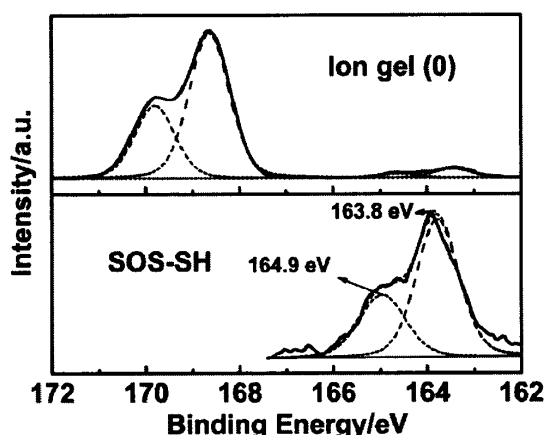


Fig-3.16 XPS of S2p of SOS-SH and ion gel (0). The experimental data were fitted with a software called XPS peak and the resulting curves are plotted as dotted lines as well. The right spin-orbit doublet were assigned to S2p of S-S or S-H.^[33] The number 0 in the brackets indicated the times of reduction-oxidation cycle.

如图 Fig-3.15 所示，SOS-N3 与 SOS-triazole 的拉曼光谱在这一区域并没有显现出明显的散射峰，这与其结果中不存在二硫键吻合。首先在这一区域出现明显散射峰的是 SOS-SH 的拉曼光谱，该散射峰位于约 460 cm^{-1} 处。由于 click 反应残留铜盐的存在，氨解后产生的巯基在空气中很容易被氧气氧化成二硫键，所以其拉曼光谱 (Fig-3.8) 并没有出现巯基 (S-H) 的伸缩振动的特征拉曼散射峰 (约 2600 cm^{-1} 处)。虽然这一峰位值相对要小于通常的二硫键的拉曼散射峰峰位 (约 500 cm^{-1})，我们仍然认为其是二硫键的散射峰，这是因为该峰出现在 $430\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ 的区域内，同时 SOS-SH 的 S2p 的 XPS 谱图 (Fig-3.16, bottom) 出现了归属于 -S-S- 或 S-H 的峰^[31]。交联后的离子液体凝胶 (ion gel (0)) 的 S2p 的 XPS 谱图 (Fig-3.16, upper) 在形同位置也出现了该 XPS 峰。经历一次和二次还原-氧化循环的离子液体凝胶 (分别记为 ion gel (1) 和 ion gel (2)) 的拉曼光谱在 $430\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ 区域同样出现了拉曼散射峰，虽然位移到了 495 cm^{-1} (Fig-3.9 中圆圈内的拉曼散射峰)。虽然受离子液体的影响，这两个拉曼散射峰不是特别的明显，但是如果把 ion gel (1), ion gel (2) 与 SOS-SH 和 ion gel (0) 的拉曼光谱，尤其是椭圆内的拉曼散射峰进行比对的话，我们有理由认为圆圈内的二硫键的拉曼散射峰。与 SOS-SH 和 ion gel (0) 的二硫键的拉曼散射峰相比 (位于 460 cm^{-1}

处), ion gel (1), ion gel (2) 的二硫键的拉曼散射峰出现了一定的位移 (位移到了 495cm^{-1}), 这可能是由于加入 DTT 还原再氧化后, 二硫键的结构从 Fig-3.17A 所示的结构变成了 Fig-3.17B 所示的结构, 二硫键的二面角发生了变化^[32]。以上所有这些谱图及分析为证明离子液体凝胶中二硫键的存在以及二硫键在交联和再回收方面扮演着重要的作用提供了直接的有力的证据。

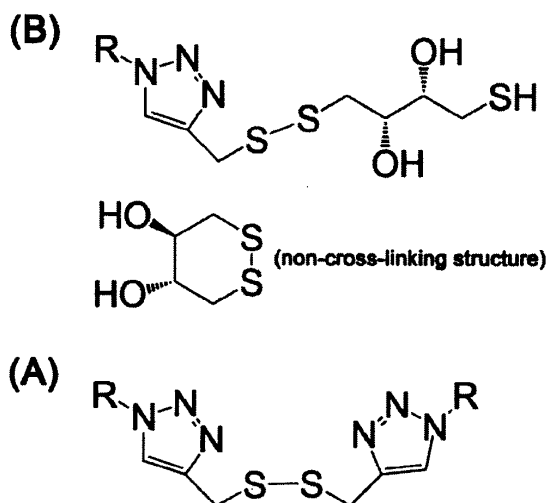


Fig-3.17 Disulfide bond structure of (A) SOS-SH and ion gel (0) and (B) ion gel (1) and ion gel (2).

3.5 本章小结

在本章中, 我们通过 ABA 型三嵌段聚合物聚硫醇-b-聚苯乙烯-b-聚硫醇在离子液体中的自组装以及氧化巯基形成二硫键实现交联的方式制备出了二硫键可逆化学交联的高韧性、高离子电导率聚合物离子液体凝胶。该 ABA 型三嵌段共聚物 SOS-SH 是通过 RAFT 聚合以及叠氮-炔 click 反应相结合的方式制备的。HNMR, FT-IR, 拉曼光谱, XPS, GPC 等测试结果有力地证明了 SOS-SH 的成功合成以及其较低的多分散系数 (PDI)。动态剪切流变测试的结果 ($G' > G''$) 证明了凝胶的形成。完全交联的离子液体凝胶显示出了较强的拉伸强度 (约 0.1MPa), 较大断裂伸长率 (约 6), 较高的离子电导率 (约 7mS/cm)。经过两次还原-氧化循环后, 该可逆化学交联的离子液体凝胶的性能 (断裂伸长率和离子电导率) 损失较小 (小于 25%), 强度甚至有些许提高 (约 5%), 表明该聚合物离子液体凝胶具有较好的可回收性能。拉曼光谱的测试结果为离子液体凝胶中二硫键的存在提供了有力的直接的证据, 同时也证实了其在离子液体凝胶的交联以及回收利用上扮演的重要作用

参考文献

- [1] Imaizumi S, Kokubo H, Watanabe M. Polymer Actuators Using Ion-Gel Electrolytes Prepared by Self-Assembly of ABA-Triblock Copolymers [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(1): 401-9.
- [2] Zhang S, Lee K H, Sun J, et al. Viscoelastic Properties, Ionic Conductivity, and Materials Design Considerations for Poly(styrene-*b*-ethylene oxide-*b*-styrene)-Based Ion Gel Electrolytes [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(22): 8981-9.
- [3] Ye Y-S, Rick J, Hwang B-J. Ionic liquid polymer electrolytes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(8): 2719-43.
- [4] Shaplov A S, Vlasov P S, Armand M, et al. Design and synthesis of new anionic "polymeric ionic liquids" with high charge delocalization [J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2(11): 2609-18.
- [5] Susan M A B H, Kaneko T, Noda A, et al. Ion Gels Prepared by in Situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(13): 4976-83.
- [6] Klingshirn M A, Spear S K, Subramanian R, et al. Gelation of Ionic Liquids Using a Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol) Gel Matrix [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(16): 3091-7.
- [7] Jansen J C, Friess K, Clarizia G, et al. High Ionic Liquid Content Polymeric Gel Membranes: Preparation and Performance [J]. *Macromolecules*, 2010, 44(1): 39-45.
- [8] Gu Y, Zhang S, Martinetti L, et al. High toughness, high conductivity ion gels by sequential triblock copolymer self-assembly and chemical cross-linking [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(26): 9652-5.
- [9] Lee J, Panzer M J, He Y, et al. Ion Gel Gated Polymer Thin-Film Transistors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(15): 4532-3.
- [10] He Y, Boswell P G, Bühlmann P, et al. Ion Gels by Self-Assembly of a Triblock Copolymer in an Ionic Liquid† [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 111(18): 4645-52.
- [11] Ueki T, Nakamura Y, Yamaguchi A, et al. UCST Phase Transition of Azobenzene-Containing Random Copolymer in an Ionic Liquid [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(17): 6908-14.
- [12] He Y, Lodge T P. A thermoreversible ion gel by triblock copolymer self-assembly in an ionic liquid [J]. *Chemical Communications*, 2007, 26): 2732-4.
- [13] Seitz M E, Burghardt W R, Faber K T, et al. Self-Assembly and Stress Relaxation in Acrylic Triblock Copolymer Gels [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(4): 1218-26.

- [14] Tae G, Kornfield J A, Hubbell J A, et al. Ordering Transitions of Fluoroalkyl-Ended Poly(ethylene glycol): Rheology and SANS [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(11): 4448-57.
- [15] Xu J-F, Chen Y-Z, Wu L-Z, et al. Dynamic Covalent Bond Based on Reversible Photo [4 + 4] Cycloaddition of Anthracene for Construction of Double-Dynamic Polymers [J]. *Organic Letters*, 2013, 15(24): 6148-51.
- [16] Jin Y, Yu C, Denman R J, et al. Recent advances in dynamic covalent chemistry [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(16): 6634-54.
- [17] Amamoto Y, Higaki Y, Matsuda Y, et al. Programmed Thermodynamic Formation and Structure Analysis of Star-like Nanogels with Core Cross-linked by Thermally Exchangeable Dynamic Covalent Bonds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(43): 13298-304.
- [18] Folmer-Andersen J F, Lehn J-M. Thermoresponsive Dynamers: Thermally Induced, Reversible Chain Elongation of Amphiphilic Poly(acylhydrazones) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(28): 10966-73.
- [19] Belowich M E, Stoddart J F. Dynamic imine chemistry [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(6): 2003-24.
- [20] Sun L, Liu J, Zhao H. Reactive polymeric micelles with disulfide groups in the coronae [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(22): 6584-92.
- [21] Lai T C, Cho H, Kwon G S. Reversibly core cross-linked polymeric micelles with pH- and reduction-sensitivities: effects of cross-linking degree on particle stability, drug release kinetics, and anti-tumor efficacy [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(5): 1650-61.
- [22] Haven J J, Guerrero-Sanchez C, Keddie D J, et al. One pot synthesis of higher order quasi-block copolymer libraries via sequential RAFT polymerization in an automated synthesizer [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(18): 5236-46.
- [23] Ranjan R, Brittain W J. Tandem RAFT Polymerization and Click Chemistry: An Efficient Approach to Surface Modification [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28(21): 2084-9.
- [24] Orski S V, Sheppard G R, Arumugam S, et al. Rate Determination of Azide Click Reactions onto Alkyne Polymer Brush Scaffolds: A Comparison of Conventional and Catalyst-Free Cycloadditions for Tunable Surface Modification [J]. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2012, 28(41): 14693-702.
- [25] Li M, De P, Gondi S R, et al. Responsive Polymer-Protein Bioconjugates Prepared by RAFT Polymerization and Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Click Chemistry [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, 29(12-13): 1172-6.

- [26] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(18): 6754-6.
- [27] Akeroyd N, Pfukwa R, Klumperman B. Triazole-Based Leaving Group for RAFT-Mediated Polymerization Synthesized via the Cu-Mediated Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 3014-8.
- [28] Chen W, Li X, Li H, et al. Deformation-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ FTIR imaging study [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(14): 4925-33.
- [29] Hiniker A, Collet J F, Bardwell J C. Copper stress causes an in vivo requirement for the Escherichia coli disulfide isomerase DsbC [J]. *The Journal of biological chemistry*, 2005, 280(40): 33785-91.
- [30] Lim V, Peh K, Sahudin S. Synthesis, Characterisation, and Evaluation of a Cross-Linked Disulphide Amide-Anhydride-Containing Polymer Based on Cysteine for Colonic Drug Delivery [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14(12): 24670-91.
- [31] Castner D G, Hinds K, Grainger D W. X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces [J]. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 1996, 12(21): 5083-6.
- [32] Van Wart H E, Lewis A, Scheraga H A, et al. Disulfide Bond Dihedral Angles from Raman Spectroscopy [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1973, 70(9): 2619-23.
- [33] Nakanishi T, Ohtani B, Uosaki K. Fabrication and Characterization of CdS-Nanoparticle Mono- and Multilayers on a Self-Assembled Monolayer of Alkanedithiols on Gold [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(9): 1571-7.



第4章 基于凝胶状态下的重组和成型的回收性能的研究

4.1 引言

近年来, 聚合物离子液体凝胶-大量离子液体 (ionic liquid) 溶胀的聚合物网络-由于其优异的物理化学特性, 例如高离子电导率, 柔性, 以及优异的热与电化学稳定性等, 在包括固态电解质, 锂离子电池, 太阳能电池在内的电化学设备方面的潜在的应用引起了人们的广泛的兴趣^[1-3]。作为制备离子液体凝胶的重要方法之一, 通过三嵌段聚合物在离子液体中自组装形成聚合物离子液体凝胶的方法是比较常用的方法, 且已经被证明是有效以及多才多艺的方法^[4-6]。通常, 所采用的三嵌段聚合物是 ABA 型的。不溶于离子液体的 A 前段聚集形成交联点, 溶于离子液体的 B 前段连接这些交联点形成网络, 与离子液体共同形成连续相。通常情况下, 采用 ABA 型三嵌段聚合物在离子液体中自组装的方法制备出来的离子液体凝胶是物理交联的离子液体凝胶, 这使得离子液体凝胶在受到大的形变时由于不溶于离子液体的 A 嵌段从 A 区域中被拉出而缺乏韧性^[7, 8]。为了解决这个问题, Yuanyan Gu 等通过在 ABA 型三嵌段聚合物在离子液体中自组装形成物理交联离子液体凝胶后, 永久化学交联 A 区域。由于化学交联只限定在不导电的 A 区域, 离子在 B 嵌段与离子液体区域的传输未受到很大影响, 离子电导率基本保持不变, 但是模量, 韧性获得了很大的提升^[9]。但正因为这不可逆的永久化学交联, 使得离子液体凝胶不再可以回收再利用了。

作为动态共价键之一, 二硫键已经被广泛地知道在许多还原剂存在的条件下会被还原成巯基。还原成的巯基又可以再次被氧化成二硫键。巯基-二硫键存在氧化还原的可逆转化^[10]。由于该可逆转化特性以及相对温和的转化条件, 巯基-二硫键的可逆转变被广泛地用于制备可逆交联的聚合物胶束, 水凝胶等等^[11, 12]。在第三章中, 我们将二硫键引入离子液体凝胶, 制备了二硫键可逆化学交联的可回收的高韧性、高离子电导率的聚合物离子液体凝胶^[13]。该离子液体凝胶与还原剂 DTT 在二氯甲烷中混合搅拌后可以重新溶解, 待溶剂挥发完全并再次氧化后, 又可以重新形成。但由于还原剂 DTT 的残留, 该离子液体凝胶可回收的次数较少 (两次)。

在本章中, 我们将展示该二硫键可逆交联的离子液体凝胶的另一奇异特性: 不需要溶剂和添加其它试剂 (如还原剂), 在加热加压条件下, 该离子液体凝胶在凝胶状态下即可以破碎重组和重新成型, 从而实现回收再利用。我们的离子液体凝胶可以经历至少六次凝胶状态下的破碎-重组-成型循环, 而性能损失却很少, 即至少可以回收再利用六次, 表现出了很好的回收再利用性能。为了研究我们的离子液体凝胶在凝胶状态下破碎重组和重新成型的可能机理, 同时再结合特

殊结构二硫键（芳香族型二硫键或者脂肪族型二硫键）的可逆交换在某些自修复体系的关键作用的背景，我们合成了与我们的离子液体凝胶中二硫键部分结构对应的两种具有细微差别的小分子二硫键化合物作为模型分子，通过 ESI-MS（电喷雾质谱）手段研究了不同条件下这两种模型小分子二硫键化合物的二硫键交换反应。

4.2 实验部分

4.2.1 试剂及预处理

除了另外说明需要进行预处理的试剂外，其它所有的试剂都是不经过处理直接使用的。购自国药集团化学试剂有限公司的试剂有：苯乙烯（St,化学纯），二氯甲烷（分析纯），正己烷（分析纯），乙基黄原酸钾（分析纯），氯化亚砷（分析纯），叠氮钠（分析纯）。购自阿拉丁试剂（上海）有限公司的试剂：炔丙基溴（80%甲苯溶液），4-氯甲基苯乙烯（VBC），二硫苏糖醇（DTT），离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐（1-Ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethyl sulfonyl) amide, [EMI][TfSA], 97%），CuI（AR, 99.5%），五甲基二乙烯三胺（PMDETA, 99%），4-甲基苄基氯（99%），苄基叠氮（97%）。购自 sigma-aldrich 试剂公司的试剂有：聚环氧乙烷（PEO, Mn=35kDa, Đ=1.04）。去离子水由实验室自己提供。

PEO 的预处理：PEO 在真空条件下冷冻干燥 24 小时以除去大部分水分，然后置于保干器中备用。

苯乙烯（St）预处理：在 100 ml 圆底烧瓶中，加入约 50 ml 苯乙烯，以及 0.02 g 对苯二酚，然后搭建减压蒸馏装置，于 80°C 减压蒸出，密封后置于冰箱下层冷冻保存。

二氯甲烷的预处理：在装配有球形冷凝管的 250 ml 圆底烧瓶中，加入约 150 ml 二氯甲烷，加入半勺氢化钙，于 60°C 回流 6 小时，然后待温度稍降后，再通过常压蒸馏装置，于 60°C 蒸出。蒸馏完成后，在接收瓶中加入烘干的 4A 分子筛，密封后保存于保干器中保存。

三乙胺的预处理：在装配有球形冷凝管的 100 ml 圆底烧瓶中，加入约 50 ml 三乙胺，加入适量氢化钙，于 100°C 回流 6 小时，然后待温度稍降后，将回流装置改为常压蒸馏装置，于 110°C 蒸出，接收瓶预先高温烘干。蒸馏完成后，在接收瓶中加入烘干的 4A 分子筛，密封后保存于保干器中保存。

4-氯甲基苯乙烯（VBC）预处理：以二氯甲烷为洗脱剂，通过活性氧化铝柱子除去阻聚剂，然后真空条件下除去溶剂，密封后，置于冰箱下层冷冻保存。

4.2.2 离子液体凝胶的制备

二硫键可逆化学交联的聚合物离子液体凝胶是通过 ABA 型三嵌段共聚物在离子液体中的自组装以及氧化巯基形成二硫键实现交联的方式制备的。三嵌段共聚物 SOS-SH 的合成以及离子液体凝胶的制备步骤与第三章所述基本相同，只是制备 SOS-SH 所使用的前驱体 SOS-Cl 的聚合温度和时间与第三章所述略有不同，其具体制备过程如 4.2.2.1 所述。

4.2.2.1 三嵌段共聚物 SOS-Cl 的制备

在 5ml 干净的封管中，加入双官能团大分子 RAFT 试剂 CTA-PEO-CTA 2.00g (约 0.057mmol)，加入苯乙烯(St)2.20g(0.021mol)，加入 4-氯甲基苯乙烯(VBC) 0.80g (0.0053mol)，经过冷冻-抽真空-解冻循环三次后，封管，然后将其放置于 60°C 的油浴锅中 30min，待封管中形成均一的溶液后，将该封管置于已升温至 140°C 的油浴锅中，反应 60min 后，将该封管取下，在冰水浴中冷却，然后加入 10ml 二氯甲烷溶解稀释，在正己烷中沉淀，过滤，再次溶于 10ml 二氯甲烷，沉淀溶解两次后，真空条件下冷冻干燥 24 小时，所得淡黄色粉末状固体即是所需要的 ABA 型三嵌段聚合物聚(苯乙烯-co-4-氯甲基苯乙烯)-b-聚环氧乙烷-b-聚(苯乙烯-co-4-氯甲基苯乙烯)(SOS-Cl)。产物进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征。

4.2.3 拉伸样条的制备

将破碎(拉伸断裂或者人为切割)的聚合物离子液体凝胶放入圆柱形的小模具中，加压(约 0.04MPa)，然后放置于已升温至 60°C 的真空烘箱中，24 小时后，取出，即可得到整块的完整的聚合物离子液体凝胶。

将重新得到的整块的完整的聚合物离子液体凝胶，压入一定尺寸的模具，如内部尺寸为 40mm×5mm×1mm 的拉伸样条模具后，放置于已升温至 60°C 的真空烘箱中，24 小时后，取出，将样条切割成 8mm×5mm×1mm 的小段，然后在实验室自制的微型拉伸仪上进行拉伸测试。

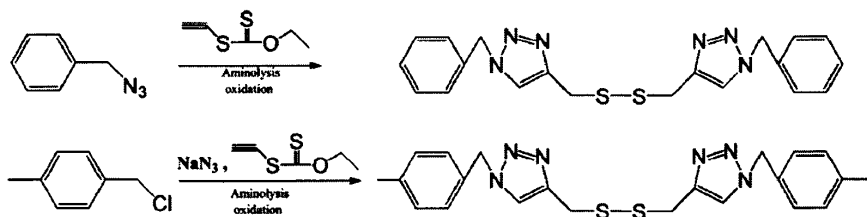


Fig-4.1 Structure and synthesis steps of model small molecular disulfide 1 and disulfide 2.

4.2.4 模型二硫键小分子的制备

模型二硫键小分子 disulfide1 和 disulfide2 的结构以及合成方法如图 Fig-4.1

所示。

4.2.4.1 点击化学法制备苜基三氮唑前驱体 triazole 1

在 10ml 圆底烧瓶中，加入苜基叠氮 0.2g (1.5mmol)，O-乙基-S-炔丙基 二硫代碳酸酯 0.25g (1.54mmol)，PMDETA 80mg (0.46mmol)，DMF 6ml，待混合均匀后，加入碘化亚铜约 60mg，室温下搅拌反应 24 小时后，反应液倒入氯化钠水溶液中沉淀，用无水乙醚萃取（虽然产物不溶于乙醚，但是可以以固体的形式迁移到乙醚相），用分液漏斗分液，取乙醚层，减压条件下于室温除去乙醚溶剂后，将粗产物溶于少量二氯甲烷中，以二氯甲烷/乙酸乙酯 (v/v=100:1) 的混合液为洗脱剂，通过硅胶柱 (200-300 目) 纯化，点板检测，第三个点即是所需要的产物，减压条件下除去溶剂后，再在真空条件下冷冻干燥过夜，得到的棕色的固体，即是所需要的苜基三氮唑前驱体 **triazole 1**。¹H-NMR (400MHz, in CDCl₃, Fig-4.2, bottom): ($\delta=1.38$ ppm (t, 3H), $\delta=4.47$ ppm (s, 2H), $\delta=4.63$ ppm (m, 2H), $\delta=5.52$ ppm (s, 2H), $\delta=7.20-7.42$ ppm (m, 5H), $\delta=7.49$ ppm (s, 1H)).

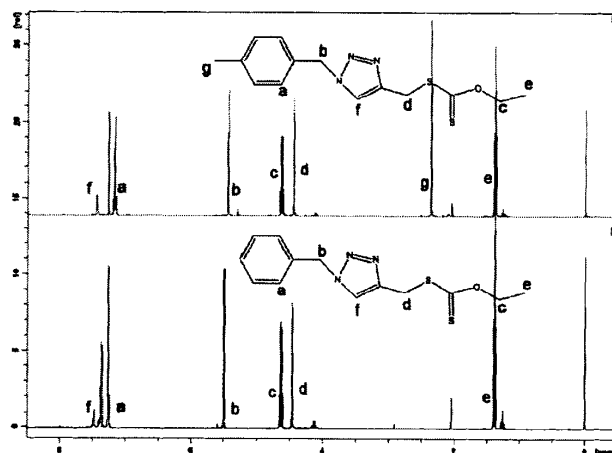


Fig-4.2 ¹H-NMR (in CDCl₃) of triazole 1 (bottom) and triazole 2 (top).

4.2.4.2 前驱体的氨解与氧化制备二硫键化合物 disulfide 1

在 10ml 圆底烧瓶中，加入 0.15g (0.5mmol) 按 4.2.4.1 所述步骤得到的 click 反应的产物苜基三氮唑前驱体 **triazole 1**，6ml 二氯甲烷以及 0.25ml 正丁胺，混合均匀后，室温条件下搅拌反应 1.5 小时后，然后室温条件下减压除去溶剂，得到白色固体，然后加入 DMF 6ml，PMDETA 60mg (0.35mmol)，混合均匀后，加入碘化亚铜约 40mg，室温下搅拌氧化反应 36 小时后，将反应液倒入氯化钠水溶液中沉淀，用无水乙醚萃取出来（虽然产物不溶于乙醚，但是可以以固体的形式迁移到乙醚相），然后用分液漏斗分液，抽滤，滤渣用乙醚洗涤，在真空条件下冷冻干燥 24 小时后，所得到的白色粉末即是所需要的模型小分子二硫键化合

物 **disulfide 1**。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, in CDCl_3 , Fig-4.3, top): ($\delta=3.80$ ppm (s, 4H), $\delta=5.52$ ppm (s, 4H), $\delta=7.23-7.39$ ppm (m, 10H), $\delta=7.46$ ppm (s, 2H))

4.2.4.3 一步法制备甲基苄基三氮唑前驱体 **triazole 2**

在 10ml 圆底烧瓶中, 加入 4-甲基苄氯 0.41g (2.9mmol), 叠氮钠 0.25g (3.9mmol), DMF 7ml, 混合均匀后, 升温至 80°C , 搅拌条件下反应 3 小时, 然后将反应液倒入氯化钠水溶液中沉淀, 用无水乙醚萃取, 用分液漏斗分液后, 取乙醚层, 减压条件下除去溶剂后, 加入 O-乙基-S-炔丙基 二硫代碳酸酯 0.45g (2.8mmol), PMDETA 100mg (0.58mmol), DMF 8ml, 混合均匀后, 加入碘化亚铜约 80mg, 室温条件下搅拌反应 24 小时后, 将反应液倒入氯化钠水溶液中沉淀, 用无水乙醚萃取 (虽然产物不溶于乙醚, 但是可以以固体的形式迁移到乙醚相, 不过颗粒较小), 然后不经过分液漏斗分液, 直接减压条件下除去乙醚后, 会形成较大块的棕色固体, 抽滤, 滤渣用乙醚洗涤, 然后将滤渣再次溶于少量二氯甲烷中, 以二氯甲烷/乙酸乙酯 (v/v=100:1) 的混合液为洗脱剂, 通过硅胶柱 (200-300 目) 纯化, 点板检测, 第二个点即是所需要的产物, 真空条件下除去溶剂, 然后再真空条件下冷冻干燥 24 小时后, 得到棕色的固体即是所需要的甲基苄基三氮唑前驱体 **triazole 2**。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, in CDCl_3 , Fig-4.2, top): ($\delta=1.38$ ppm (t, 3H), $\delta=2.35$ ppm (s, 3H), $\delta=4.45$ ppm (s, 2H), $\delta=4.63$ ppm (m, 2H), $\delta=5.44$ ppm (s, 2H), $\delta=7.17$ ppm (m, 4H), $\delta=7.44$ ppm (s, 1H)).

4.2.4.4 前驱体的氨解与氧化制备二硫键化合物 **disulfide 2**

在 10ml 圆底烧瓶中, 加入 0.15g (0.49mmol) 按 4.2.4.3 所述步骤得到的 click 反应的产物甲基苄基三氮唑前驱体 **triazole 2**, 6ml 二氯甲烷以及 0.25ml 正丁胺, 混合均匀后, 室温条件下搅拌反应 1 小时, 然后室温条件下减压除去溶剂, 得到白色固体, 然后加入 DMF 6ml, PMDETA 60mg (0.35mmol), 混合均匀后, 加入碘化亚铜 40mg, 室温下搅拌氧化反应 36 小时后, 将反应液倒入氯化钠水溶液中沉淀, 用无水乙醚萃取 (虽然产物不溶于乙醚, 但是可以以固体的形式迁移到乙醚相, 不过颗粒较小), 然后不经过分液漏斗分液, 直接减压条件下除去乙醚后, 会形成较大块白色固体, 抽滤, 滤渣用乙醚洗涤, 将滤渣在真空条件下冷冻干燥 24 小时后, 所得到的白色粉末即是所需要的模型小分子二硫键化合物 **disulfide 2**。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, in CDCl_3 , Fig-4.3, bottom): ($\delta=2.35$ ppm (s, 6H), $\delta=3.78$ ppm (s, 4H), $\delta=5.47$ ppm (s, 4H), $\delta=7.17$ ppm (s, 8H), $\delta=7.43$ ppm (s, 2H)).

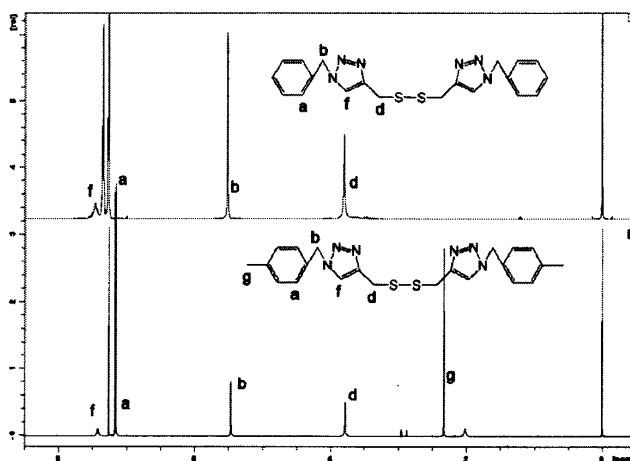


Fig-4.3 $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3) of disulfide 1 (top) and disulfide 2 (bottom).

4.2.3 disulfide 1, disulfide 2 的二硫键交换对比实验

模型小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 和 **disulfide 2** 的二硫键交换实验分三种反应条件（分别为 **model 1**, **model 2**, **model 3**）进行：

model 1: 在 10ml 的圆底烧瓶中，加入模型小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 12.0mg (0.029mmol)，以及几乎相同数量的模型小分子二硫键化合物 **disulfide 2** 14.0mg (0.032mmol)，再加入 DMF 2ml, PMDETA 6mg，混合均匀后，加入碘化亚铜 2mg，然后将其放入已设置温度为 60°C 的油浴锅中，搅拌反应 24 小时后，将反应液倒入氯化钠水溶液中沉淀，用无水乙醚萃取（虽然产物不溶于乙醚，但是可以以固体的形式迁移到乙醚相，不过颗粒较小），然后不经过分液漏斗分液，直接减压条件下除去乙醚后，会形成较大块白色固体，抽滤，滤渣用乙醚洗涤，将滤渣在真空条件下冷冻干燥 24 小时后，所得到的白色粉末即是所需要的二硫键交换产物 **product 1**，然后进行 ESI-MS 测试；

model 2: 在 10ml 的圆底烧瓶中，加入模型小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 12.0mg (0.029mmol)，以及几乎相同数量的模型小分子二硫键化合物 **disulfide 2** 14.0mg (0.032mmol)，再加入离子液体[EMI][TFSA] 2ml，混合均匀后，将其放入已设置温度为 60°C 的油浴锅中，搅拌反应 24 小时。由于难以将二硫键交换产物与离子液体分离，故该反应产物混合液直接用于 ESI-MS 测试。该反应产物混合物记为 **product 2**；

model 3: 在 10ml 的圆底烧瓶中，加入模型小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 12.0mg (0.029mmol)，以及几乎相同数量的模型小分子二硫键化合物 **disulfide 2** 14.0mg (0.032mmol)，再加入离子液体[EMI][TFSA] 2ml, PMDETA 6mg，混合均匀后，加入碘化亚铜 2mg，然后将其放入已设置温度为 60°C 的油浴锅中，搅拌反应 24 小时后。由于难以将二硫键交换产物与离子液体分离，故该反应产物

混合液同样直接用于 ESI-MS 测试。该反应产物混合物记为 **product 3**。

4.3 仪器与表征

电喷雾质谱 (ESI-MS): 采用 Thermo LTQ 液相色谱-质谱联用仪进行质谱测试, 采用电喷雾电离方式, 且只记录正电谱图。

$^1\text{H-NMR}$, 动态剪切流变测试, 拉伸测试, 离子电导率测试, 凝胶渗透色谱 (GPC) 测试所使用的仪器跟第三章所述一致。

4.4 结果及讨论

4.4.1 CTA-PEO-CTA, 三嵌段共聚物 SOS-Cl, SOS-N₃ 的数均分子量 (M_n) 与多分散系数 (PDI) 的表征

与第三章类似, ABA 型三嵌段共聚物 SOS-Cl 与 SOS-N₃ 的数均分子量 (M_n) 由其 $^1\text{H-NMR}$ (Fig-4.4) 谱图得到。如图 Fig-4.4 所示, 以中间 PEO 链段的亚甲基的核磁峰 (a 峰) 的积分面积 (对应 35000g/mol 的数据分子量) 为基准, 通过对两端的 poly (St-co-VBC) 链段上苯环的核磁峰 (b+c 峰) 以及亚甲基 (-CH₂-Cl or -CH₂-N₃, d 峰) 的核磁峰进行积分得到积分面积, 然后通过与 a 峰积分面积的比值计算出两端的 poly (St-co-VBC) 链段的分子量。CTA-PEO-CTA, SOS-Cl, SOS-N₃ 的多分散系数 (polydispersity index, PDI, M_w/M_n) 则由凝胶渗透色谱 (GPC) 确定, 其结果如图 Fig-4.5 所示。CTA-PEO-CTA, SOS-Cl, SOS-N₃ 的数均分子量 (M_n) 和多分散系数 (PDI) 的最终结果列于表 Table-4.1。

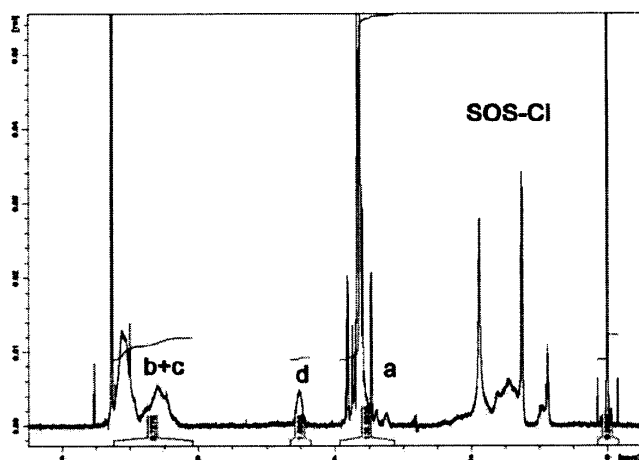


Fig-4.4 Integration of peaks a, b+c and d of $^1\text{H-NMR}$ spectra of triblock copolymer SOS-Cl of 60 min.

4.4.2 离子液体凝胶的重新成型、破碎重组及机理研究

如图 Fig-4.6 所示，我们的二硫键可逆交联的离子液体凝胶在凝胶状态下，在加热加压条件下，可以通过模具重新加工成所需要的形状和尺寸，具有良好的再加工性能。这一特性对于将回收的离子液体凝胶重新成型以符合新的应用要求是有利而方便的。

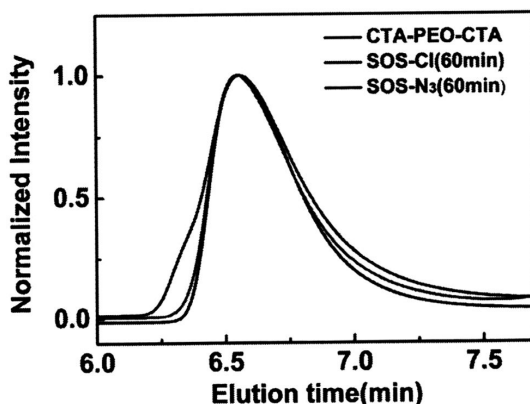


Fig-4.5 Gel permeation chromatography (GPC) traces of CTA-PEO-CTA, SOS-Cl and SOS-N₃ of 60min.

Table-4.1 Mn and PDI of CTA-PEO-CTA, SOS-Cl and SOS-N₃

Polymer	Mn (kDa) poly (St-co-VBC)	Mn (kDa) PEO	PDI
CTA-PEO-CTA	/	35	1.17
SOS-Cl	2.4 ^a	35	1.21
SOS-N ₃	2.4	35	1.28

^aThe Mn of each end-block.

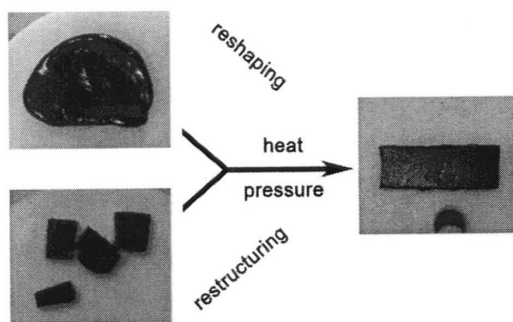


Fig-4.6 Re-shaping and restructuring of the disulfide bond chemical cross-linking ion gel

我们的二硫键可逆交联的离子液体凝胶的另一更突出特性是切碎或者拉伸断裂后的离子液体凝胶碎块在凝胶状态下，在加热加压条件下，可以重组成一块完整的离子液体凝胶（如图 Fig-4.6 所示）。这一特性为离子液体凝胶的回收再利用提供了最关键性的保障。该离子液体凝胶的破碎重组

可以在凝胶状态下实现，并不需要溶剂或者添加其它的试剂。

离子液体凝胶的破碎重组的可能的机理如图 Fig-4.7 所示：在离子液体和残留铜盐的催化下，在加热加压条件下，离子液体凝胶中二硫键发生了交换反应，从而实现了离子液体凝胶的破碎重组。基于芳香族型二硫键或者脂肪族型二硫键在室温或者加热或者光照条件下的交换反应的自愈合体系已有报道，但是在其原有状态（如凝胶状态）下证明这些系统中的二硫键的交换反应是比较困难的^[14, 15]。取而代之地，Alaitz Rekondo^[16, 17]等通过采用与系统中的二硫键部分结构对应的模型小分子芳香型二硫键化合物证明了该芳香型二硫键的可交换性，从而间接地证明了系统的自修复是基于芳香型二硫键的交换反应。而我们离子液体凝胶中的二硫键并非芳香型二硫键，而是类脂肪族型二硫键。为了揭示我们的二硫键可逆化学交联的离子液体凝胶在凝胶状态下破碎重组的可能机理，我们采取了同样的方法，研究与我们的离子液体凝胶中二硫键部分结构对应的两种具有细微差别的模型小分子二硫键化合物（类脂肪族型二硫键化合物 **disulfide 1** 和 **disulfide 2**）的交换反应。

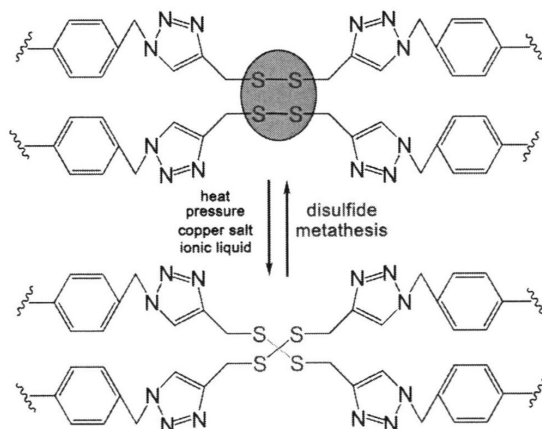


Fig-4.7 Schematic representation of disulfides metathesis in the ion gel under heat and pressure catalyzed by both IL and the residual copper salt.

模型小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 和 **disulfide 2** 的合成步骤如 4.2.4.1, 4.2.4.2, 4.2.4.3, 4.2.4.4 所述，其结构如图 Fig-4.8b 所示。**disulfide 1** 和 **disulfide 2** 的成功合成可通过 ¹H-NMR (Fig-4.3)，ESI-MS (分别为 Fig-4.9a, Fig-4.9b) 证明。如图 Fig-4.9a 所示，模型小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 的 ESI-MS 谱图在 $m/z=409.06$ 处出现了质谱峰，这与 $[\text{disulfide 1}+\text{H}]^+$ 对应^[18]。类似的，如图 Fig-4.9b 所示，模型小分子二硫键化合物 **disulfide 2** 的 ESI-MS 谱图在 $m/z=437.12$ 处出现了质谱峰，这与 $[\text{disulfide 2}+\text{H}]^+$ 对应。我们将几乎等量的模型小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 和 **disulfide 2** 混合，比较三种不同反应条件下的产物(如 4.2.3

所述): 1, 在 DMF 中反应, 加铜盐作催化剂 (**model 1**), 产物记为 **product 1**; 2, 在离子液体 (IL) 中反应, 不加铜盐 (**model 2**), 产物记为 **product 2**; 3, 在离子液体中反应, 加铜盐作催化剂 (**model 3**), 产物记为 **product 3**。各反应条件下的产物通过 ESI-MS (Fig-4.9) 进行研究。由于难以将交换产物与离子液体分离, **product 2** 和 **product 3** 的反应混合液不经过分离直接用于 ESI-MS 测试。如果 **disulfide 1** 和 **disulfide 2** 发生二硫键的交换反应, 将会生成新的小分子二硫键化合物 **disulfide 3**, 其结构如 Fig-4.8a 所示。

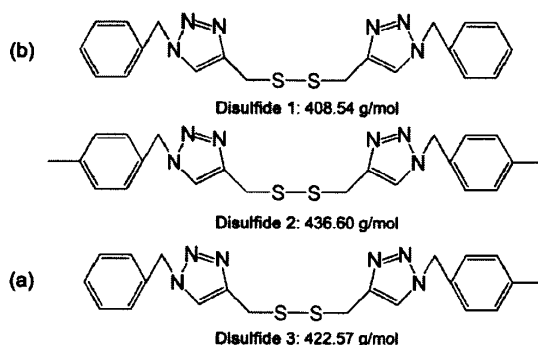


Fig-4.8 Chemical structures and mol. wt. of the three corresponding small molecular disulfides: (a) disulfide 3, (b) disulfide 1 and 2.

现在, 我们将注意力集中于 **product 1**, **product 2** 和 **product 3** 的 ESI-MS 谱图 (分别为 Fig-4.9c, Fig-4.9d, Fig-4.9e)。对于在 DMF 中反应, 且加了铜盐作催化剂的反应产物 **product 1** 和在离子液体中反应, 未加铜盐的反应产物 **product 2**, 其 ESI-MS 谱图 (分别为 Fig-4.9c, Fig-4.9d) 在 $m/z=409.06$ 和 $m/z=437.12$ 处均出现了质谱峰, 分别对应于 $[\text{disulfide 1}+\text{H}]^+$ 和 $[\text{disulfide 2}+\text{H}]^+$, 但是并未在 $m/z=423.12$ 处 (对应于 $[\text{disulfide 3}+\text{H}]^+$) 观察到与 $m/z=409.06$ 和 $m/z=437.12$ 处的质谱峰强度可比的质谱峰。这意味着在这两种反应条件 (**model 1** 和 **model 2**) 下, 模型小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 和 **disulfide 2** 的二硫键的大量交换反应仍未发生。对于在离子液体中反应, 且加了铜盐作催化剂 (**model 3**) 的反应产物 **product 3**, 其 ESI-MS 谱图 (Fig-4.9e) 也均出现了对应于 $[\text{disulfide 1}+\text{H}]^+$ 和 $[\text{disulfide 2}+\text{H}]^+$ 的质谱峰 (分别位于 $m/z=409.06$ 和 $m/z=437.12$ 处), 虽然 $m/z=409.06$ 处的质谱峰与 $m/z=437.12$ 处的质谱峰的强度比要比 Fig-4.9c 和 Fig-4.9d 的要低一些。值得注意的是, 在 **product 3** 的谱图 (Fig-4.9e) 中, 在 $m/z=423.12$ 处出现了一个新的质谱峰 (图中椭圆中的质谱峰), 该质谱峰与 $m/z=437.12$ 处的质谱峰强度可比。Fig-4.9e 中位于 $m/z=423.12$ 处的这个质谱峰对应于 $[\text{disulfide 3}+\text{H}]^+$, 这意味着在离子液体中反应, 且加了铜盐作催化剂的反应条件下, 模型小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 和 **disulfide 2** 发生了大量二硫键的

交换反应。

所有这些谱图和分析表明，模型小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 和 **disulfide 2** 之间可以发生二硫键的交换反应，但只有在离子液体和铜盐都存在的情况下，大量二硫键的交换反应才会发生。因此，我们认为：我们的离子液体凝胶的破碎重组过程是在离子液体和残留铜盐的催化下离子液体凝胶中的二硫键在加热加压条件下的交换过程。

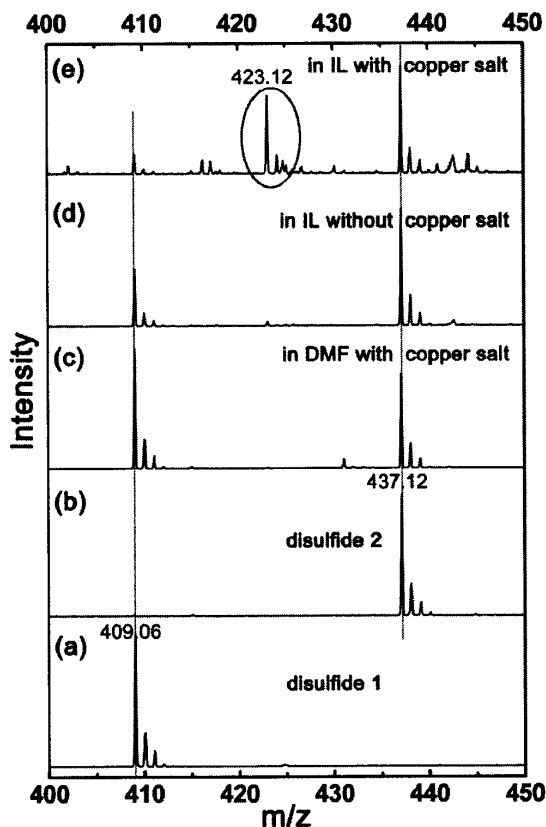


Fig-4.9 ESI-MS (positive) of (a) disulfide 1, (b) disulfide 2, (c) product in DMF with copper salt, (d) product in IL without copper salt (without separation and purification), (e) product in IL with copper salt (without separation and purification).

4.4.3 可回收性能的研究

我们的离子液体凝胶的可回收性能可以从两方面进行评价：1、允许的经历破碎-重组-重新成型循环的次数；2、每次经历破碎-重组-重新成型循环后性能损失的程度。我们的二硫键可逆化学交联的聚合物离子液体凝胶切割成小块或者拉伸断裂后的碎块在凝胶状态下，在加热加压条件下，可以重组成一块完整的离子液体凝胶，然后在加热加压条件下重新成型成所需要的形状，该过程可以重复至少六次，这意味着我们的离子液体凝胶可以回收至少六次。第一 (ion gel (1)) 和第六次 (ion gel (6)) 破碎-重组-重新成型循环后离子液体凝胶的性

能损失可以通过动态剪切流变、离子电导率以及拉伸测试进行评价（以交联后的初始离子液体凝胶（ion gel (0)）的性能作为参照），其结果分别如图 Fig-4.10, Fig-4.11, Fig-4.12 所示。

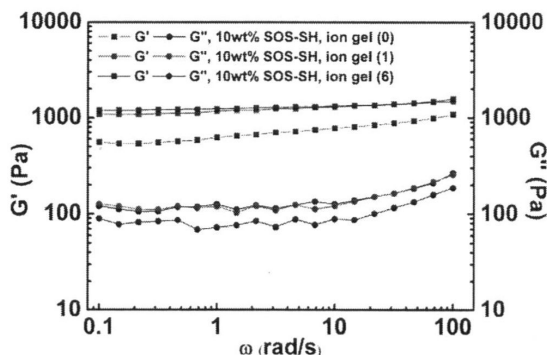


Fig-4.10 Variations of storage modulus (G') and loss modulus (G'') as functions of angular frequency (ω) at 100 °C for original cross-linking (ion gel (0), black), first reforming (ion gel (1), red), sixth reforming (ion gel (6), blue) 10wt% SOS-SH ion gels. The numbers (0, 1, 6) in the brackets indicate the time of broken-restructuring-reshaping cycle.

动态剪切流变的测试结果如图 Fig-4.10 所示：经过第一（ion gel (1)）和第六次（ion gel (6)）破碎-重组-重新成型循环后，该离子液体凝胶在 100°C 时，在测试时的频率范围内，仍然显示出凝胶的特性 ($G' > G''$)；第六次破碎-重组-重新成型循环后的离子液体凝胶的储能模量 (G') 稍高于第一次循环后的离子液体凝胶的储能模量 (G')，而且，两者均高于交联后（ion gel (0)）的初始离子液体凝胶的储能模量。拉伸测试的结果如图 Fig-4.11 和表 Table-4.2 所示：与交联后的离子液体凝胶（ion gel (0)）相比，经历了一次破碎-重组-重新成型循环后的离子液体凝胶的平均拉伸强度提升了约 120%（从 30.2kPa 上升到了 66.4kPa），而平均断裂伸长率下降了 18%（从 5.1 下降到了 4.2）。这可能是由于交联后的初始离子液体凝胶（ion gel (0)）并未完全交联。然而与经历了一次破碎-重组-重新成型循环后的离子液体凝胶（ion gel (1)）相比，经历了六次破碎-重组-重新成型循环的离子液体凝胶（ion gel (6)）的平均拉伸强度只下降了约 8%（从 66.4kPa 下降到了 61.1kPa），平均断裂伸长率下降了约 3%（从 5.9 下降到了 5）。这可能说明，经历最初破碎-重组-重新成型循环（第一次循环）后，离子液体凝胶的强度（拉伸强度和储能模量）会有较大提升（分别为 120%，50%），但韧性（断裂伸长率）只是稍有下降（低于 18%）。但是此后，离子液体凝胶强度和韧性的变化迅速放缓下来。第六次破碎-重组-重新成型循环后，离子液体凝胶的强度和韧性与第一次循环后的相比下降的幅度很小（小于 10%）。离子电导率的测试结果如图 Fig-4.12 所示：经历了一次（ion gel (1)）和六次（ion gel (6)）破碎-重组-重新成型循环的离子液体凝胶的离子电导率在测试温度范围内

(30°C-100°C) 几乎与交联后的初始离子液体凝胶 (ion gel (0)) 保持一致, 最大降幅少于 10%。值得注意的是, 所有的离子液体凝胶 (ion gel (0), ion gel (1), ion gel (6)) 的离子电导率与纯的离子液体 ([EMI][TFSA]) 几乎相等, 显示出良好的离子传导能力。

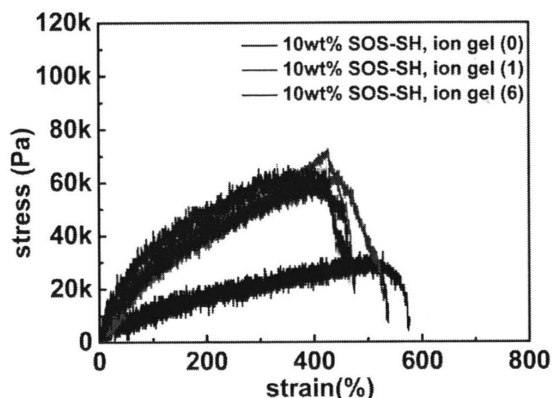


Fig-4.11 Stress-strain relationships for original cross-linking (ion gel (0), black), first reforming (ion gel (1), red), sixth reforming (ion gel (6), blue) 10wt% SOS-SH ion gels at room temperature. The numbers (0, 1, 6) in the brackets indicate the time of broken-restructuring-reshaping cycle.

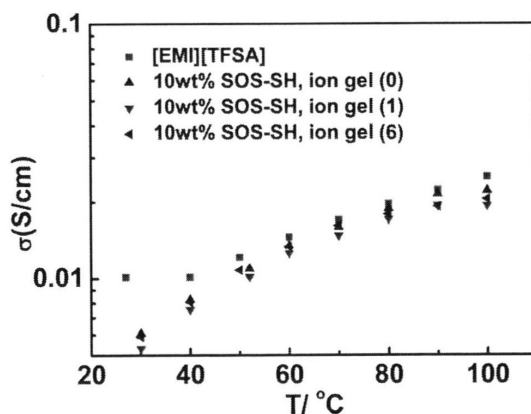


Fig-4.12 Temperature dependence of ionic conductivity for ion liquid ([EMI][TFSA]) (magenta) and original cross-linking (ion gel (0), black), first reforming (ion gel (1), red), sixth reforming (ion gel (6), blue) 10wt% SOS-SH ion gel at room temperature. The numbers (0, 1, 6) in the brackets indicate the time of broken-restructuring-reshaping cycle.

	average tensile strength (kPa)	average ultimate elongation
Ion gel (0)	30.2	5.1
Ion gel (1)	66.4	4.3
Ion gel (6)	61.1	4.2

Table-4.2 Results of tensile tests for ion gel (0), ion gel (1), ion gel (6) at room temperature. The numbers (0, 1, 6) in the brackets indicate the time of broken-restructuring-reshaping cycle.

所有这些可以表明, 经历了第一次破碎-重组-重新成型循环后强度(拉伸强度和储能模量)的较大幅度提升之后, 我们的离子液体凝胶的性能损失迅速放缓下来, 甚至在经历六次破碎-重组-重新成型循环后仍很少(小于 10%)。基于破碎重组和重新成型实现回收再利用的该离子液体凝胶表现出很好的可回收性能。

4.5 本章小结

在本章中, 我们展示了我们第三章制备的二硫键可逆交联的离子液体凝胶的另一奇异特性: 不需要溶剂和添加其它试剂(如还原剂), 在加热加压条件下, 该离子液体凝胶在凝胶状态下即可以破碎重组和重新成型, 从而实现回收再利用。我们的离子液体凝胶可以经历至少六次凝胶状态下的破碎-重组-成型循环, 而性能损失却很少(小于 10%), 即至少可以回收再利用六次, 表现出了很好的回收再利用性能。为了研究我们的离子液体凝胶在凝胶状态下破碎重组和重新成型的可能机理, 我们合成了与我们的离子液体凝胶中二硫键部分结构对应的两种具有细微差别的类脂肪族小分子二硫键化合物 **disulfide 1** 和 **disulfide 2** 作为模型分子, 通过 ESI-MS(电喷雾质谱)手段研究了不同条件下这两种模型小分子二硫键化合物的二硫键交换反应, 结果表明 **disulfide 1** 和 **disulfide 2** 之间会发生二硫键的交换反应, 且只有在离子液体和铜盐同时存在的情况下, 大量二硫键的交换反应才会发生。由此我们认为我们的二硫键可逆交联的离子液体凝胶的破碎重组和重新成型可能的机理是离子液体和残留铜盐催化的离子液体凝胶中二硫键的交换反应。

参考文献

- [1] Ye Y-S, Rick J, Hwang B-J. Ionic liquid polymer electrolytes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(8): 2719-43.
- [2] Shaplov A S, Vlasov P S, Armand M, et al. Design and synthesis of new anionic "polymeric ionic liquids" with high charge delocalization [J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2(11): 2609-18.
- [3] Zhang S, Lee K H, Sun J, et al. Viscoelastic Properties, Ionic Conductivity, and Materials Design Considerations for Poly(styrene-*b*-ethylene oxide-*b*-styrene)-Based Ion Gel Electrolytes [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(22): 8981-9.
- [4] He Y, Boswell P G, Bühlmann P, et al. Ion Gels by Self-Assembly of a Triblock Copolymer in an Ionic Liquid† [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 111(18): 4645-52.
- [5] He Y, Lodge T P. A thermoreversible ion gel by triblock copolymer self-assembly in an ionic liquid [J]. *Chemical Communications*, 2007, 26): 2732-4.
- [6] Lodge T P. A Unique Platform for Materials Design [J]. *Science*, 2008, 321(5885): 50-1.
- [7] Tae G, Kornfield J A, Hubbell J A, et al. Ordering Transitions of Fluoroalkyl-Ended Poly(ethylene glycol): Rheology and SANS [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(11): 4448-57.
- [8] Seitz M E, Burghardt W R, Faber K T, et al. Self-Assembly and Stress Relaxation in Acrylic Triblock Copolymer Gels [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(4): 1218-26.
- [9] Gu Y, Zhang S, Martinetti L, et al. High toughness, high conductivity ion gels by sequential triblock copolymer self-assembly and chemical cross-linking [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(26): 9652-5.
- [10] Sun L, Liu J, Zhao H. Reactive polymeric micelles with disulfide groups in the coronae [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(22): 6584-92.
- [11] Ferris C, Violante de Paz M, Aguilar-de-Leyva A, et al. Reduction-sensitive functionalized copolyurethanes for biomedical applications [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(7): 2370-81.
- [12] Nottelet B, Tambutet G, Bakkour Y, et al. Redox and thiol-ene cross-linking of mercapto poly([ϵ -caprolactone) for the preparation of reversible degradable elastomeric materials [J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(10): 2956-63.
- [13] Wei C, Chen M, Liu D, et al. Synthesis of recyclable, chemically cross-linked, high toughness, high conductivity ion gels by sequential triblock copolymer self-assembly and disulfide bond cross-linking [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(29): 22638-46.
- [14] Canadell J, Goossens H, Klumperman B. Self-Healing Materials Based on Disulfide Links [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2536-41.

- [15] Otsuka H, Nagano S, Kobashi Y, et al. A dynamic covalent polymer driven by disulfide metathesis under photoirradiation [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(7): 1150-2.
- [16] Martin R, Rekondo A, Ruiz de Luzuriaga A, et al. The processability of a poly(urea-urethane) elastomer reversibly crosslinked with aromatic disulfide bridges [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(16): 5710-5.
- [17] Rekondo A, Martin R, Ruiz de Luzuriaga A, et al. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis [J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(2): 237-40.
- [18] Chen M, Wei C, Tao J, et al. Supramolecular Polymers Self-Assembled from trans-Bis(pyridine) Dichloropalladium(II) and Platinum(II) Complexes [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2014, 20(10): 2812-8.

致 谢

在科大的五年研究生生活是充实而幸福的！在博士论文完成之际，我要向所有支持、帮助、关心我的尊师、同窗、亲人们表示最真诚的谢意。

首先要感谢的是我的授业恩师，李良彬教授。本论文的所有工作都是在李老师的精心指导下开展、完成，是他为我开启了科学的大门，并带领我走入这个神奇而有趣的领域。李老师在学术上渊博的知识、敏锐独特的眼光，求是创新的作风、务实开明的态度、执着进取的精神都是我终生学习的榜样。李老师在生活中正直踏实、平易近人、积极乐观、热心助人、永远都有一颗年轻的心。无论是组内还是组外、校内还是校外，凡了解李老师的人无不深有同感。从传道、授业，到解惑，李老师像春风化雨一般，培育着每一个学生的科研能力和综合素质，使我在这五年中获得了人生最大的成长。在此，谨向恩师表示我最诚挚的谢意和祝福！

感谢其他无私奉献的老师。化学与材料科学学院刘和文老师，国家同步辐射实验室黄宁东老师，化学与材料科学学院何卫东老师对我的耐心指导。感谢中科院长春应用化学研究所的韩艳春老师，中科院北京化学研究所的胡文平老师，香港理工大学胡金莲老师对我的指导和帮助。

感谢我的其他老师和同窗好友。感谢化学与材料科学学院白如科老师、刘晓红老师、葛学武老师，国家同步辐射实验室詹玉华老师、戚泽明老师、周银贵老师、陈亮老师、张文华老师、汪啸老师、邱友凤老师、曹田老师、吴利徽老师，等对我学习和生活的悉心关怀；感谢已经毕业的许璐、王道亮、田楠、陈炜、马鹏举、沈冉、李长林、夏常磊等师兄，刘艳萍、杨婷、周俊晖、周清清、聂慧等师姐对我的耐心指导和无私帮助；感谢已经毕业的陶娇娇、朱珊珊、周卫青、李海龙，陈栋等师妹或同学给予我的无私的帮助；感谢实验室同一届的陈明明、周韦明、刘栋、崔昆鹏、Majid，同班的邓义鹏、翁汉钦、李明光、贺晨、曾来、李军配等同学，以及实验室的孟令蒲、纪又新、苏凤梅、杨浩然、魏升慧、吴喜波、王震、刘红利、卢杰、李静、李薛宇、吕飞、林元菲、Sarmad、胡婷婷、万彩霞、张瑞等师弟师妹的帮助、理解、支持、宽容，你们既是我的好朋友，也是我学习的榜样。

感谢我的父母。是你们从小教会我做人做事的方法和道理，以求是、求实、宽容、坚韧、勇敢、感恩的品格标准要求我，并且给予我一如既往的信任与支持，让我在人生路上充满了勇气，坚定地迈向理想。感谢我的女朋友一直以来的陪伴，对我生活与学习的支持与帮助。

本论文工作是在国家杰出青年科学基金(“同步辐射原位研究高分子加工过

程中的物理问题”，批准号：51325301)、国家自然科学基金青年科学基金项目(“溶液中纳米尺度疏水相互作用的 X 射线散射研究”，批准号：11204285)支持下完成的，在此一并表示感谢。

最美丽的校园，最钦佩的老师，最出色的同学，还有我最美好的时光和最难忘的回忆，在这里我所看到、听到、学到、想到的必将成为最珍贵而隽永的人生财富。

在读期间发表的学术论文与取得的其它研究成果

学术论文:

1. **Chengsha Wei**, Mingming Chen, Jiaojiao Tao, Xibo Wu, Majid Khan, Dong Liu, Ningdong Huang and Liangbin Li “CdS nanorods assisted thermal oxidation of polythiol segments of PS-b-Polythiols to produce core cross-linking micellar clusters”. *Polymer chemistry*, 5 (2014), 7034 – 7041.
2. **Chengsha Wei**, Mingming Chen, Dong Liu, Weiming Zhou, Majid Khan, Xibo Wu, Ningdong Huang and Liangbin Li “A recyclable disulfide bond chemical cross-linking high toughness, high conductivity ion gels based on re-shaping and restructuring in gel state”. *Polymer chemistry*, 2015, 6, 4067 - 4070.
3. **Chengsha Wei**, Mingming Chen, Dong Liu, Weiming Zhou, Majid Khan, Xibo Wu, Ningdong Huang and Liangbin Li “Recyclable reversible high toughness, high conductivity ion gels by sequential triblock copolymer self-assembly and disulfide bond cross-linking”, *RSC Advances*, 2015, 5, 22638 – 22646.
4. **Chengsha Wei**, Wanjiang Pan, Shouhua Sun, Hewen Liu. “Irradiation effects on a glycidylamine epoxy resin system for insulation in fusion reactor”. *Journal of Nuclear Materials*, 429 (2012) 113–117.
5. Mingming Chen, **Chengsha Wei**, Jiaojiao Tao, Xibo Wu, Ningdong Huang, Guobin Zhang, and Liangbin Li. “Supramolecular Polymers Self-Assembled from trans-Bis(pyridine) Dichloropalladium(II) and Platinum(II) Complexes”. *Chemistry – A European Journal*, 20(2014) 2812–2818.
6. Mingming Chen, **Chengsha Wei**, Xibo Wu, Majid Khan, Ningdong Huang, Guobin Zhang, Liangbin Li. Metallogels Self-Assembled from Linear Rod-Like Platinum Complexes: Influence of the Linkage. *Chem. Eur. J.* 2015, 21: 4213–4217.
7. Jiaojiao Tao, Ningdong Huang, Junjun Li, Mingming Chen, **Chengsha Wei**, Liangbin Li, and Ziyu Wu “Modulating the Arrangement of Charged Nanotubes by Ionic Strength in Salty Water”. *The journal of physical chemistry letters*, 2014, 5, 1187–1191.