

摘 要

通过原子转移自由基聚合方法合成了环境敏感型嵌段共聚物聚乙二醇-*b*-聚(4-乙烯基吡啶) (PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇) 和聚(N-异丙烯基丙烯酰胺)-*b*-聚(4-乙烯基吡啶) (PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀)。表征结果表明得到了单分散、窄分布的嵌段共聚物。基于聚(4-乙烯基吡啶) (P4VP) 的pH值的敏感性, 制得了以P4VP为核的胶束, 并利用NMR技术分别研究了PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇和PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀在逐步降低P4VP链段质子化程度时的胶束化过程。结果表明: 当P4VP的质子化程度降为0.54时PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇在溶液中形成胶束; 而PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀则在P4VP的质子化程度降为0.58时开始形成胶束。随着P4VP质子化程度的降低, 吡啶环上氢原子的核磁信号强度逐渐减弱并最终消失, 这表明胶束核经历了从疏松到致密的过程。将分别由两种嵌段共聚物制得的胶束溶液相混合后, 观测到了PEG和PNIPAM链间的2D NOE信号, 这表明两种胶束体系均存在胶束与单分子链间的动态平衡, 并最终导致两种胶束发生链交换, 形成复合胶束。由PEG-*b*-P4VP和PNIPAM-*b*-P4VP两种链段共聚物制得的复合胶束在升温时PNIPAM链段会塌陷, 对此时测得的PEG的核磁信号进行高斯拟合, 其拟合结果为胶束壳层中通道的存在提供了证据。

关键词: 聚(4-乙烯基吡啶) 核磁 胶束

Abstract

Monodispersed stimu-sensitive block copolymers poly(ethylene glycol)-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇) and poly(N-isopropylacrylamide)-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀) were synthesized through Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Micelles with the core of P4VP were achieved through decreasing the degree of protonation of P4VP, due to its sensitivity to pH. And the micellization process of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ and PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ were investigated by NMR when the degree of protonation is tuned. The results of the Spin-Lattice Relaxation Time (T₁) experiments indicate that micelles from PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ has formed at the degree of protonation of 0.54, while the micelles from PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ can be achieved at the point of 0.58. The gradually disappearing of ¹H NMR signal of pyriding illustrates that the core of the micelle achieved changed from loose to compact with the decreasing of the degree of protonation. The detected 2D NOE signal between PEG and PNIPAM when the micelle solutions made separately from PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ and PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ are mixed, lends proof to the exchanges of macromolecules between micelles and the diblock copolymer in solution as well as the existence of compound micelle achieved through mixing of two different micelle from different diblock copolymer with loose core. The PNIPAM blocks of the compound micelle from PEG-*b*-P4VP and PNIPAM-*b*-P4VP would collapse when the temperature gets over the LCST of PNIPAM. The Gaussian simulation result of the ¹H NMR signal of PEG in such situation also suggests the formation of channel in the shell of micelle.

Keywords: P4VP, NMR, micelle

南开大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解南开大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：

年 月 日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：		学位论文作者签名：	
解 密 时 间：	年 月 日		

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

内部 5年（最长5年，可少于5年）

秘密★10年（最长10年，可少于10年）

机密★20年（最长20年，可少于20年）

南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：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。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

年 月 日

第一章 绪论

嵌段共聚物分子在选择性溶剂中形成的自组装结构即高分子胶束。在分子胶束中，球形胶束是最普通的自组装体，它通常由两亲性嵌段或接枝共聚物在选择性溶剂中形成，嵌段或接枝共聚物的不溶部分形成胶束的内核，可溶部分形成胶束的壳层。由于可溶性壳层的存在，一定浓度范围内的胶束可以长时间稳定地存在于选择性溶剂中^[1-3]。两亲性嵌段共聚物在稀溶液中的自组装不仅在学术研究上有着重要的研究价值，而且在生命科学、药学^[4-6]、材料科学^[7,8]以及环境保护^[9]等领域具有广泛的应用前景。两亲性嵌段共聚物自组装胶束的研究已成为高分子科学和材料科学的一个重要研究领域。

经典的制备嵌段共聚物胶束的方法是利用选择性溶剂，使不溶性链段聚集形成胶束的核，可溶性链段形成胶束的壳。一种方法是先将聚合物溶解于两嵌段的共溶剂中，然后加入某一嵌段的沉淀剂，使两嵌段的共溶剂变为该嵌段的不良溶剂^[10,11]。另一种方法是将嵌段共聚物直接溶解在某单一溶剂或混合溶剂中，反应过程中可能需要超声振荡或加热^[12]。这种方法一般只对制备“星形”胶束有效。

除了传统的利用选择性溶剂进行嵌段共聚物的胶束化的方法以外，近年来，科学家研究开发出一些新的嵌段共聚物胶束化的方法。一类方法是利用高分子的溶解性对一些环境因素（如温度、pH 值、离子强度、光照等）的依赖性来制备具有环境响应性的嵌段共聚物胶束。另一类方法是利用嵌段共聚物与其它物质通过静电力、配位、氢键等相互作用形成难溶的复合物，从而诱导嵌段共聚物胶束化。

第一节 环境响应性嵌段共聚物的自组装

环境敏感聚合物又称为智能聚合物或刺激响应性聚合物。这类聚合物对于外界环境的微小物理或化学刺激，如温度、pH 值、离子强度、电场、磁场、光或紫外光等，自身的某些物理和化学性质，如相、形状、光学、力学、表面能、反应速率、渗透速率和识别性能等也会发生相应的变化。环境敏感聚合物在生物材料、环境工程、分子开关等方面具有广泛的应用前景。

一般情况下，嵌段共聚物胶束的制备需要使用有机溶剂，但在生物医学领域的应用中，经常要求在全亲水环境下制备胶束，而且所制得的胶束最好具有环境响应性（如 pH、温度响应等），以实现胶束对药物在特定环境下的控制释放。通过改变环境条件来诱导嵌段共聚物进行胶束化自组装或解胶束化已成为高分子自组装领域中的一个重要的研究方面，对此已经大量的文献报道。多数的环境响应性自组装都在水溶液中进行。当环境条件改变时，会使聚合物中某一嵌段由可溶变得不溶或由不溶变得可溶，从而使嵌段共聚物在溶液中发生胶束或解胶束化。目前，两亲性嵌段共聚物对环境响应的研究主要集中在 pH 值、温度、离子强度、光等方面的响应。

1.1.1 pH 响应自组装

当双亲水性嵌段共聚物的某一嵌段是聚弱酸或聚弱碱时，可通过调节溶液的 pH 值，改变弱酸或弱碱性嵌段带电量，从而改变其在水中的溶解性。在适当条件下，弱酸或弱碱性嵌段会呈电中性，从而变得疏水，而另一嵌段则保持良好的水溶性。这时，嵌段共聚物就会自组装形成胶束。这类嵌段共聚物包括非离子-离子嵌段共聚物、聚酸-聚碱嵌段共聚物以及由两种 pK_a 值不同的聚酸或聚碱组成的嵌段共聚物。对这类体系研究最早的是聚乙二醇-*b*-聚(2-乙烯基吡啶) (PEG-*b*-P2VP) 的 pH 响应胶束化^[13]。在酸性条件下，P2VP 因质子化而溶解。当调节 pH 值至碱性时，P2VP 则由于去质子化而变得不溶解，因而 PEG-*b*-P2VP 便自组装形成以 P2VP 为核，以 PEG 为壳的胶束。

在嵌段共聚物的 pH 响应自组装方面, Armes^[14-18]及其所在的研究小组做出了突出的贡献。Armes 等研究了含有两种聚酸嵌段的聚(4-乙烯苯磺酸钠)-*b*-聚(4-乙烯苯甲酸钠) (PSSNa-*b*-PSCOONa)^[14]及含有两种聚碱嵌段的聚[甲基丙烯酸-2-(二甲基氨基)乙基酯]-*b*-聚[甲基丙烯酸-2-(二乙基氨基)乙基酯] (PDMAEMA-*b*-PDEAEMA)^[15]在水溶液中的 pH 响应自组装行为。Figure 1-1 为 PSSNa-*b*-PSCOONa 的可逆 pH 诱导胶束化过程。

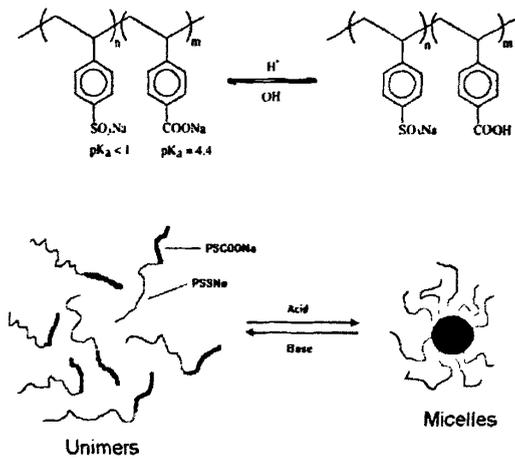


Figure 1-1. Schematic representation of pH-induced micelle formation by the PSSNa-*b*-PSCOONa acidic block copolymers.

此外, Armes 等还对在颜料分散^[19,20]以及蛋白质的分离和纯化^[21]方面有着潜在应用的、同时含有酸性链段与碱性链段的嵌段共聚物——聚(4-乙烯苯甲酸)-*b*-聚[甲基丙烯酸-2-(二乙基氨基)乙基酯] (VBA₆₀-*b*-DEA₆₆)^[16]及三嵌段共聚物 DPA-*b*-MPC-*b*-DPA^[22]进行了研究。

Armes 等^[23]还发现了表现出可逆的 pH 响应溶胀—退胀行为的壳交联胶束。此胶束由聚乙二醇-*b*-聚甲基丙烯酸甘油酯-*b*-聚[甲基丙烯酸-2-(二乙基氨基)乙基酯] (PEO-*b*-PGMA-*b*-PDEA) 三嵌段共聚物在 pH 为 7~8 时制得, 通过加入二乙烯亚砜 (DVS) 选择性地 将 PGMA 层交联起来, 形成壳交联胶束。此胶束可作为纳米反应器, 用于金纳米粒子的合成。

1.1.2 温度响应自组装

如果双亲水性嵌段共聚物的某一嵌段具有最低临界溶解温度 (LCST) 或最高临界溶解温度 (UCST), 那么, 溶液温度的改变就会导致嵌段共聚物在溶液中的胶束化或解胶束化。聚(*N*-烷基丙烯酰胺)是一类典型的具有 LCST 相行为的高分子, Figure 1-2 给出了一些不同烷基取代的聚(*N*-烷基丙烯酰胺)。

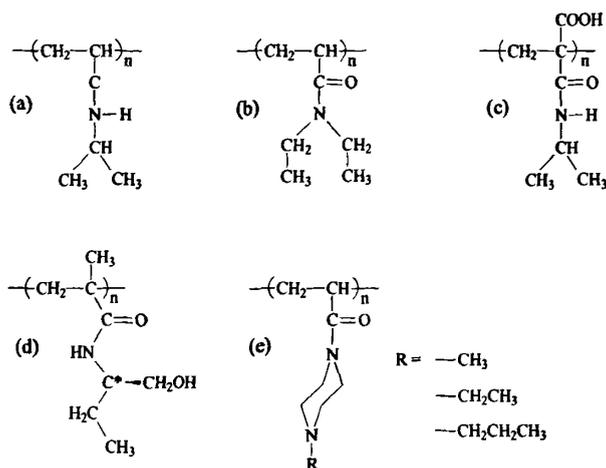


Figure 1-2. Chemical structures of poly(*N*-alkylacrylamide) with LCST phase behavior: (a) poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), (b) polymer(*N,N*-diethylacrylamide) (PDEAAm), (c) poly(2-carboxyl-*N*-isopropylacrylamide) (PCIPAAm), (d) poly[*N*-(*L*)-(1-hydroxymethyl)propylmethylacrylamide] (PLHMAAm), (e) poly(*N*-acryl-*N'*-alkylpiperazine)

Zhang等^[24]利用光散射方法研究了PEG₁₁₀-*b*-PNIPAAm₄₄在水溶液中的温度响应性胶束化行为。Armes等^[25]研究了聚[甲基丙烯酸-2-(*N,N*-二甲基胺基)乙基酯]-*b*-聚(甲基丙烯酸-2-*N*-吗啉基乙基酯)(PDMAEMA-*b*-PMEMA)在PDMAEMA嵌段选择性地季铵化的条件下, 其在水溶液中可逆的温度响应性自组装行为。另外, Armes等^[26]还研究了含有不同温度响应链段的三嵌段共聚物PPO-*b*-PDMAEMA-*b*-POEGMA。

1.1.3 其他环境响应自组装

(一) 离子强度响应自组装

有些聚合物在离子强度较低的水溶液中能够较好地溶解，但离子强度升高到一定程度以后，该聚合物便会由于盐析作用而变得不溶。利用聚合物的这种性质可制备具有离子强度响应性质的嵌段共聚物自组装体系。

Armes 等^[27]研究了聚甲基丙烯酸低聚乙二醇酯-*b*-聚甲基丙烯酸 (POEGMA-*b*-PMAA)，随着溶液体系中离子强度的增加，形成胶束的行为。Kataoka 等^[28,29]将聚乙二醇-*b*-聚天冬氨酸 (PEG-*b*-PAsp) 与溶解酵素 (lysozyme) 在电解质浓度较低的水溶液中通过静电复合得到了聚离子复合物 (PIC) 胶束，并研究了离子强度对包裹于胶束中的溶解酵素的控制释放及催化活性的影响。

(二) 光响应自组装

光响应自组装具有光敏性质的嵌段共聚物的自组装行为。Zhao 等在嵌段共聚物的光响应自组装方面做了大量工作。光响应性嵌段共聚物主要是通过将这些光敏性的基团连接到嵌段共聚物的某一段上来制备的。通过光照使这些光敏基团发生断裂或异构化，改变带有光敏基团的嵌段的溶解性，从而实现嵌段共聚物的光响应自组装。

Zhao 等^[30]制备了以带有侧基苣的聚甲基丙烯酸酯为核、PEG 为壳的胶束；并研究了紫外光照射下对尼罗河红 (Nile Red) 的释放行为。此外 Zhao 等^[31]合成了侧链含有光敏异构化性质的偶氮苯 (azobenzene) 的两亲性嵌段共聚物 PAzoMA-*b*-PAA，并研究了其完全可逆的光响应特性。

(三) 多重响应自组装

以上提到的嵌段共聚物自组装体系一般只对单一的环境因素具有响应性。近年来，科学家们研究报道了一些能够对多种环境因素产生响应的嵌段共聚物自组装体系。这种体系可能具有更广泛的应用前景。

Armes 等合成了同时具有 pH 响应性链段和离子强度响应性链段的双亲水性嵌段共聚物 (DHBC) 聚[甲基丙烯酸-2-(*N*-吗啉基)乙酯]-*b*-聚[甲基丙烯酸-2-(二乙胺基)乙酯] (PMEMA-*b*-PDEAEMA)，研究了其自组装行为对溶液的 pH 值和离子强度的响应^[32,33]。Xu 等研究了同时具有温度响应和 pH 响应^[34]的嵌段共聚物聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-*b*-聚(4-乙烯基吡啶) (PNIPAAm-*b*-P4VP) 的自组装行

为。

第二节 核磁技术及其应用简介

核磁共振波谱学自从1945年开始建立以来,在70多年的时间中得到了快速的发展。早在1945年美国的Purcell^[35]和Bloch等^[36]就分别独立地观察到了石蜡和水中质子的NMR信号,从而为核磁共振波谱学的发展提供了理论和实验的依据。随后,Proctor和Arnold等发现了化学位移现象^[37,38],Hahn等发现了自旋耦合现象^[39]。所有这些研究都表明核磁共振技术可以用于研究分子结构,因此核磁共振技术开始为化学家所重视。

20世纪70年代以前,核磁共振仪器主要采用是连续波技术(CW-NMR),所研究的核也局限于具有较高天然丰度和较大旋磁比的原子核,所有这些都大大限制了核磁共振的应用范围。1966年,Ernst和Andersen将脉冲傅立叶变换技术引入核磁共振(PFT-NMR)^[40]中来,核磁共振的研究得到了科学家更加广泛的重视,从此核磁共振技术得到了更加广泛的应用。脉冲傅立叶变换技术的引入大大缩短了实验的采样时间,使得一些天然丰度较低的稀核在多次累加的情况下可以被观测到。

一维脉冲傅立叶变换技术得到快速发展的同时,Jeener于1971年提出了核磁共振二维谱的概念^[41],三年之后,Ernst小组首次成功地实现了二维核磁共振实验^[42,43],核磁共振技术从此进入了一个全新的时代。上个世纪80年代是二维核磁共振飞速发展的时期,二维核磁共振在有机化合物的结构鉴定、溶液中分子的三维空间结构测定以及分子动态过程研究中都得到了广泛应用。

与此同时,交叉极化(Cross Polarization, CP)和魔角旋转(Magic Angle Spinning, MAS)技术的出现,使得固体高分辨NMR谱的实现成为可能^[44],从而极大地拓展了NMR技术的应用领域。而作为核磁共振波谱学的另外一个研究领域,核磁共振影像学也得到了飞速发展,自从1973年Lauterber提出核磁

共振成像(Magnetic Resonance Imaging, MRI)思想以来, 经过不断的深入研究, 在上世纪八十年代初期出现了可用于临床诊断的 MRI 谱仪。

在核磁共振几十年来的发展过程中, 逐渐形成了核磁共振波谱学(包括液体和固体高分辨 NMR)和核磁共振影像学等研究领域和方向, 并且各个分支无论是在实验思想、实验方法还是硬件设备方面都得到了极大发展。核磁共振理论、方法和技术相辅相成的发展, 掀起了一个又一个发展的新高潮, 使得核磁共振在化学、生物、物理和医学材料科学研究中发挥着越来越重要的作用。

1.2.1 核磁共振原理简介

核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)现象是指核磁矩不为零的原子核在外加磁场的的作用下, 核自旋能级发生塞曼裂分(Zeeman Splitting), 如果在垂直于外磁场方向上施加射频场(radio frequency, rf), 当射频场的频率等于两相邻能级跃迁频率时, 原子核发生共振跃迁^[45-47]的物理过程。

具有自旋角动量P的原子核, 从量子力学的观点看, 同时也具有核磁矩 μ , 其在Z方向分量为 $\mu_z = m\gamma h$ 。其中 γ 为旋磁比, h 是Plank常数, m 是自旋量子数在Z方向的分量, 只能取一些不连续的特定值, 对于一个自旋量子数为I的原子核, m 有(2I+1)个取值, 即:

$$M = -I, -(I-1), \dots, I-1, I \quad (1.1)$$

当把磁矩 μ 置于强度为 B_0 , 方向为 Z 的静磁场中时, 磁矩与磁场将相互作用使得磁矩定向分布, 并且具有能量 $E = -\mu_z B_0 = -m\gamma h B_0$ (1.2)

对于自旋为 I 的原子核, 共有(2I+1)个能级, 每个能级对应于核磁矩在外磁场中的一种空间取向。两个相邻能级之间的能量差 ΔE 为:

$$\Delta E = |\gamma h B_0| \quad (1.3)$$

当在 B_0 的垂直方向用电磁波照射原子核时, 核可以吸收 ΔE 能量从低能级向高能级跃迁, 这种现象就叫核磁共振。吸收的能量 ΔE 与照射频率 ν 的关系遵从以下关系式:

$$\Delta E = h\nu \quad (1.4)$$

由式(1.4)和(1.3)可知:

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi \quad (1.5)$$

此频率 ν 称为拉莫尔频率或共振频率。原子核的共振频率一般在几十到几百 MHz, 属于无线电波段。对于同一种核, B_0 越大, 共振频率也越高; 对于不同核, γ 不同, 共振频率也不同。

1.2.2 弛豫时间

在一定温度下, 处在沿 z 方向的恒定磁场 B_0 中的核自旋系统达到 Boltzmann 平衡分布时, 宏观磁化强度为 M_0 , 并与 B_0 同向。在垂直于 B_0 方向的射频场 B_1 作用下, 体系受到了激发, M 被激发向 XY 平面。如果 B_1 为 90 度脉冲, M 倒在 XY 平面上, 这时核磁矩不再遵守 Boltzmann 平衡分布, 而且相位也不在 XY 平面上平均分布, 而是集中于 Y 轴 (H_1 施加于 X 轴) 上。当脉冲结束后, 体系要逐步恢复到 Boltzmann 平衡, 这个恢复过程就是弛豫过程。弛豫过程可分为以下两类:

(1) 自旋-自旋弛豫

位于 x - y 平面核磁矩的相位从集中到均匀消散的过程叫做自旋-自旋弛豫。

它的速率可用 $1/T_2$ 表征, 时间常数称为自旋-自旋弛豫时间常数。由于这个过程是在 XY 平面上相位的均匀消散, 故又称为横向弛豫或散相。这是自旋体系内部核与核能量的交换, 自旋体系的总能量不变。

(2) 自旋-晶格弛豫

核自旋系统由非平衡态时的纵向磁化强度 M 恢复到平衡态时的纵向磁化强度 M_0 的过程称为纵向弛豫。纵向弛豫过程的快慢可以用纵向弛豫时间常数 T_1 或纵向弛豫速率常数 $1/T_1$ 来表征。在此过程中, 核自旋系统通过与其周围的环境(晶格)发生能量交换而恢复到平衡态, 所以这个过程也叫自旋-晶格弛豫。

弛豫时间与分子的运动有着密切的联系; 核磁共振的弛豫方法是研究分子结构和分子运动的有效手段。Figure 1-3 所示为弛豫时间 T_1 , T_2 和分子运动相

关时间 τ_c 的关系图, T_1 值随相关时间 τ_c 的增加而首先变小, 达到一个最小值以后再随相关时间 τ_c 的增加而变大; 而 T_2 值则随相关时间 τ_c 的增加而单调变小。这里可以证明, T_1 曲线的极小值出现在 $\tau_c=1/\omega_0$ 的地方(ω_0 为质子的核磁共振频率)。此外, 由 Figure 1-3 也可以知道, 当 $\tau_c>1/\omega_0$ 时, T_1 曲线的变化趋势和 T_2 曲线的变化趋势是不同的, 这是由于一些低频的运动如扩散、化学交换等也对 T_2 弛豫有贡献, 因此在该区间内 T_2 随相关时间 τ_c 的增加而单调变短, 而 T_1 弛豫时间则随相关时间 τ_c 的增加而变长。

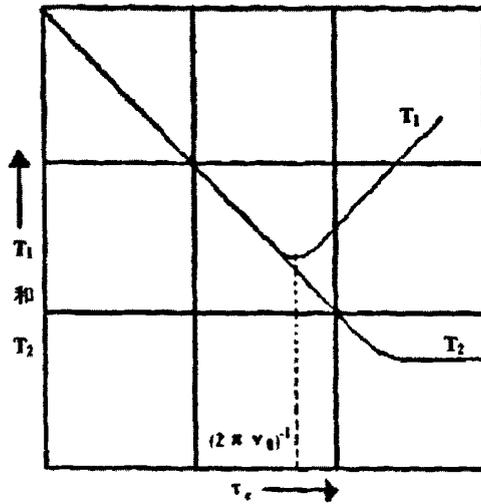


Figure 1-3. The relationship between Relaxation Time and molecular motional correlation time (τ_c)^[48]

纵向弛豫时间 T_1 的测量采用反转恢复法, 其具体脉冲序列^[49]见下图(Figure 1-4)所示。在反转恢复法中, 先用 p 脉冲使磁化强度反转, 然后等待一段时间(称为恢复期)使磁化强度沿纵向有一定的恢复, 再发出 $P/2$ 脉冲, 记录下 FID 并进行 Fourier 变换, 频域信号的强度就代表经过恢复的纵向磁化强度值 M_z 。逐渐改变恢复时间, 可得到一系列 M_z 值, 然后按照式(1.6)进行最小二乘法拟合, 就得到需测的 T_1 值。

$$M_z = M_0[1 - 2 \exp(-\tau/T_1)] \quad 1.6$$

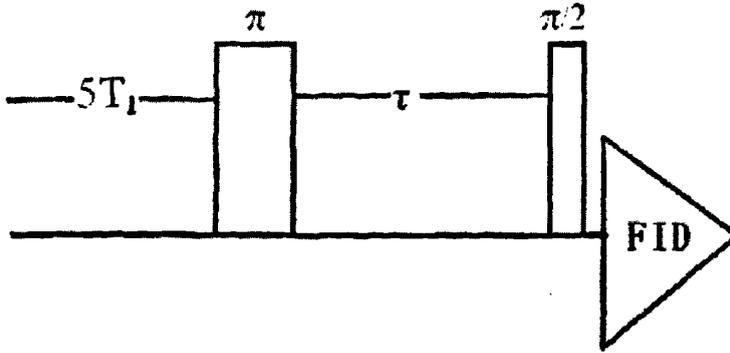


Figure 1-4. The sketch map of inversion recovery pulse sequence

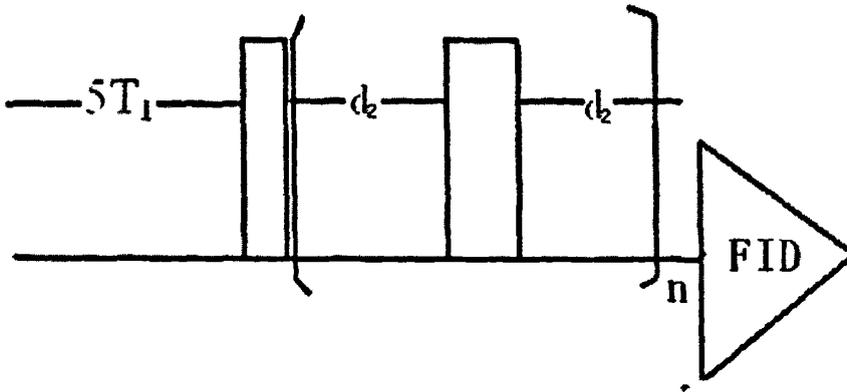


Figure 1-5. The sketch map of CPMG

横向弛豫时间 T_2 的测量采用 CPMG 方法，其具体脉冲序列^[50]见 Figure1-5 所示。在 CPMG 方法中，先用 $p/2$ 脉冲使磁化强度转向 xoy 平面，然后通过 $2n$ (n 为整数) 次自旋回波的方法消除掉分子自扩散效应和磁场不均匀效应，记录下 FID 并进行 Fourier 变换，频域信号的强度就代表衰减以后的横向磁化强度值 M_y 。逐渐地改变回波时间，得到一系列 M_y 值，然后按照式 (1.7) 进行最小二乘法拟合，就得到需测的 T_2 值。

$$M_y = M_0 \exp(-4\pi d^2 / T_2)$$

1.7

1.2.3 二维NMR方法

二维 NMR 实验能够直接地呈现出分子的微观结构和动力学过程, 以至成为分子科学研究中不可取代的重要工具^[45,51], 目前应用于研究高分子稀溶液体系的主要有 2D NOESY 和 2D ROESY 等方法。其中较为常用的是 2D NOESY 实验技术。

NOESY(nuclear overhauser enhancement spectroscopy)实验是探测核间空间距离的实验, 依据的是和质子间距离的 6 次方成反比的核 Overhauser 效应, 涉及纵向极化的交换。NOESY 中的质子谱之所以受到了广泛的重视, 因为仅仅当两个质子间的空间距离小于 0.5nm 时, 才会出现它们之间的交叉峰, 所以可以通过 2D NOESY 谱中的是否出现嵌段共聚物疏水链上的相距较远的两种亚甲基质子的交叉峰获得胶束形成的信息, 同时也可以直观地得出胶束中各类基团的空间相邻信息。通过交叉峰的强度随浓度的变化情况还可以反映出胶团随浓度发生的结构变化信息。例如当 TX-100 浓度较稀时(0.5cmc), 2D NOESY 谱图上仅仅只有碳氢链上相邻碳原子上质子间的交叉峰出现, TX-100 浓度上较浓时(10cmc)可以观察到相距较远的质子间的交叉峰, 说明此浓度下胶束已开始形成^[52]。

本论文着重于运用 NMR 方法对表面活性剂在水溶液中聚集行为进行研究。分别讨论了水溶液中不同烃链结构的表面活性剂聚集行为、混合表面活性剂体系以及表面活性剂与高聚物的相互作用。

1.2.4 核磁技术在研究高分子稀溶液微相分离行为中的应用

NMR 以及其他多种实验方法的采用为科学研究提供了非常重要的信息。已有相关报道利用 NMR 研究表面活性剂在水溶液中的自聚集行为和混合溶液中彼此间的相互作用用于了解表面活性剂的物理化学性质。

江明^[53]等曾经将酸性水缓慢滴至 PS-*b*-P4VP 的氯仿溶液中,并用核磁技术追踪了水分子逐渐扩散至氯仿溶液中并最终导致生成含有水溶性核的胶束 (PMACs)。并通过 ¹H NOESY 实验研究了不同水量的渗入对胶束结构与性质的影响,如 Figure 1-6 所示。

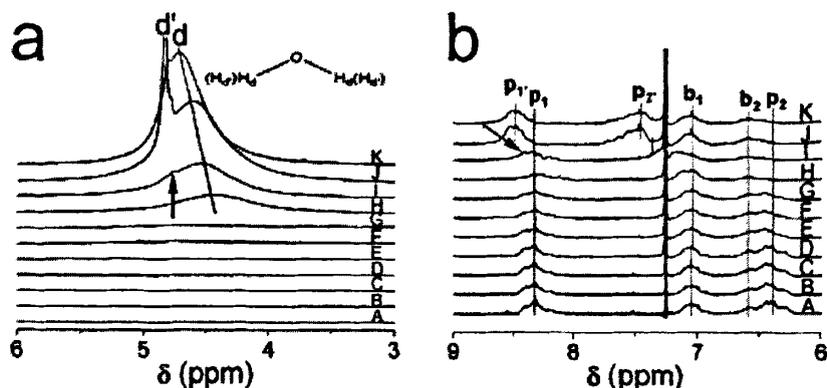


Figure 1-6. ¹H NMR spectra of the micelle solutions in CDCl₃ at different transfer time (t) (A: 1min; B: 3 min; C: 5min; D: 15 min; E:40 mins; F:90min G: 2h; H: 10h; I: 24h; J:120h; and K: 720h. (a) From 6 to 3 ppm and (b)from 9 to 6 ppm.

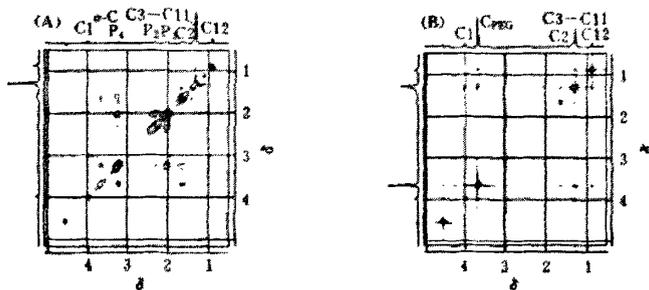


Figure 1-7. 2D NOESY NMR spectra of SDS-PVP and SDS-PEG clusters at 40°C

方云等^[54] (Figure 1-7), 运用 ¹H NMR, ¹³C NMR, 2D NMR 等多种 NMR 波谱技术研究了典型阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)与典型水溶性非离子大分子聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙二醇(PEG)间在水溶液中星形的胶束。NMR 综合分析结果表明, SDS 分子亲水头基邻近的 C1~C2 片段与 PVP 分子中内酰胺氮为中心的主链 α_2 C、五元环上羰基 C1 (记为 P1)及 C4 (记

为 P4) 片段给出了较强的作用信号，并由此推断 SDS 分子亲水头基与 PVP 分子中内酰胺氮及其两者的相邻区域可能为形成团簇时 SDS 束缚胶束与 PVP 间超分子作用的主要部位。而 SDS 束缚胶束与 PEG 形成团簇时，除极性部位及其相邻区域的相互作用外，部分 PEG 链节可能渗入到 SDS 束缚胶束的 C3 部位或更深的内部。

谭玉英，孙平川等^[55]采用 D₂O 的 ²H NMR 线型和弛豫分析了 PEO-*b*-PPO-*b*-PEO/D₂O/ 对二甲苯体系的层状和六角液晶相的动力学行为。通过实验测得了两个不同体系的自旋-晶格弛豫时间 T₁、自旋-自旋弛豫时间 T₂ 和 ²H-NMR 谱。采用 NMR 弛豫模型，通过调节动力学参数，使理论模拟的 ²H NMR 谱、弛豫时间、倒峰的大小与实验的对应量相吻合，求得了体系的动力学参数。

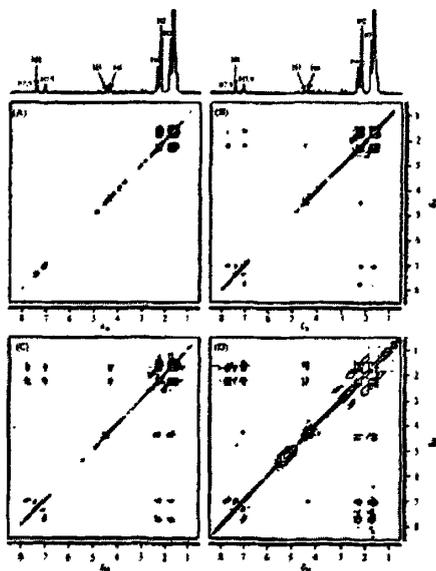


Figure 1-8. Contour plot of 2D NOESY maps of PAM/POEA solutions at concentrations (A) 2g/L, (B) 6g/L, (C) 8g/L, (D) 12g/L with a mixing times of 80ms.

高红昌^[56]等用 ¹H NMR 谱和二维核 Overhauser 效应谱 (2D NOESY) 研究了 PAM/POEA 无规共聚物水溶液中的自聚集机制，表明疏水缔合丙烯酰胺/2-苯氧乙基酸酯无规共聚物(PAM/POEA)在水溶液中的自聚积主要发生在酚基间以及酚基与主链的相互作用上，在 PAM/POEA 自聚集体中酚基主要位于丙烯酰胺主链骨架附近。(Figure 1-8) 为 PAM/POEA 在不同浓度溶液测得的 NOE 谱图。

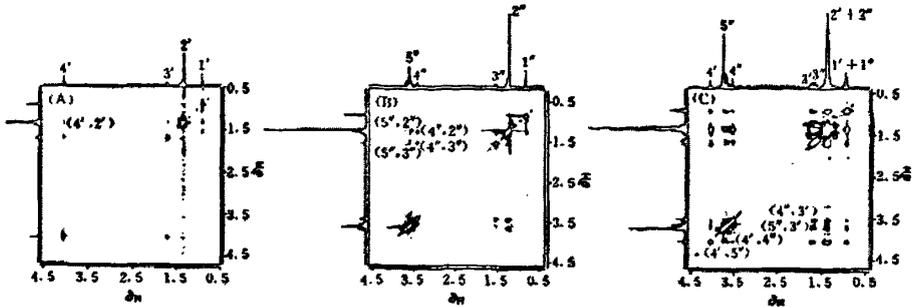


Figure 1-9. Contour plots of the 2D NOESY maps of STS aqueous solution (A), $C_{14}E_3$ chloroform solution (B) and STS/ $C_{14}E_3$ mixed surfactants aqueous solution (C)

毛诗珍^[57]等采用 1H NMR 弛豫、自扩散系数和二维相敏(2D NOESY) 实验研究了正十四烷基硫酸钠 [$n-CH_3(CH_2)_{13}OSO_3Na$ (STS)] 和正十四烷基聚氧乙烯醚(3) [$n-CH_3(CH_2)_{13}O(C_2H_4O)_3H(C_{14}E_3)$] 在溶液中的自聚集以及二者混合后的相互作用。2D NOESY 试验结果表明 (Figure 1-9), STS 与 $C_{14}E_3$ 混合后存在相互作用, 并形成混合胶束; 弛豫数据表明, 混合胶束中 STS 疏水链质子运动更加受阻, $C_{14}E_3$ 的 $A_2(4'')$ 和 $B_2CH_2(3'')$ 处链堆积紧密。 $C_{14}E_3$ 的亲水端 $(CH_2CH_2O)_3$ 链卷曲紧贴在疏水壳表面外链堆积较紧密处。作者同时还通过自扩散系数测量表明, 混合胶束比单一阴离子表面活性剂形成的胶束大。

方晓雯等^[58]利用核磁共振自旋-晶格弛豫时间(T_1)、自旋-自旋弛豫时间(T_2)、自扩散系数(D) 以及二维核Overhauser增强谱(2D NOESY) 技术研究了表面活性剂正十二烷基硫酸钠(SDS) 在聚丙烯酰胺(PAM) 浓度固定为 10 g/L 水溶液中的聚集行为。得到了关于 SDS 和 PAM 的一些动力学参数, 并确定了作用机理。Figure 1-10 即各基团的 T_1 与 T_2 随 SDS 浓度的对数变化曲线, 清晰地呈现了 SDS 随其浓度不断增加, 分子状态变化的三个阶段: (1) SDS 浓度较低时, T_1 、 T_2 和自扩散系数的数值较大, 呈现单个分子状态的运动性质; (2) SDS 在一个窄的浓度范围内, T_1 、 T_2 数值迅速下降, 出现明显转折点, 表明在此浓度区间 SDS

开始聚集；(3) SDS浓度继续增加，各参数值随浓度变化又很小，说明在此浓度之后再增加 SDS的浓度，单个SDS聚集体的聚集数目不再变化，溶液中 SDS聚集体的个数不断增加。

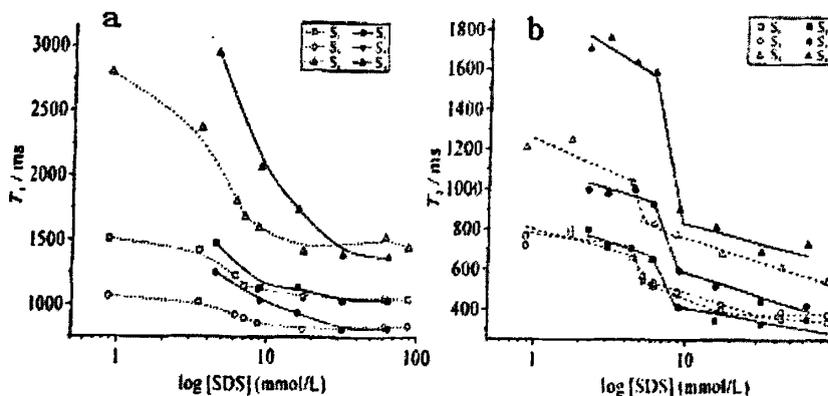


Figure 1-10. a: The T_1 values of SDS protons (S1, S3 and S4) vs. Log [SDS] in the presence or in the absence of PAM in the aqueous solutions (solid lines represent SDS aqueous solutions, dashed lines represent PAM + SDS mixed aqueous solutions); b: The T_2 values of SDS protons (S1, S3 and S4) vs. Log [SDS] in the presence or in the absence of PAM in the aqueous solutions (solid lines represent SDS aqueous solutions, dashed lines represent PAM + SDS mixed aqueous solutions).

Ilja K. Vrie de Keizer等^[59]通过聚丙烯酸-*b*-聚丙烯酰胺(PAA₄₂-*b*-PAAm₄₁₇)和聚乙二醇-*b*-聚(2-甲基乙基吡啶) (P2MVP₄₂-*b*-PEO₄₄₆) 在溶液中值得了双面的胶束 (Janus micelle), 如Figure 1-11所示。通过与聚丙烯酸-*b*-聚丙烯酰胺 (PAA₄₂-*b*-PAAm₄₁₇)及聚(N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)-*b*-聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PDMAEMA-*b*-PGMA) 所制得的胶束相比较, 为其两面型胶束结构提供了支持。Figure 1-12即两不同胶束的2D NOESY谱图, 在Figure 1-12 a中箭头所指区域没有NOE信号出现, 标示着在其所制得的两面型胶束壳层两种嵌段各自占据了胶束的一面。

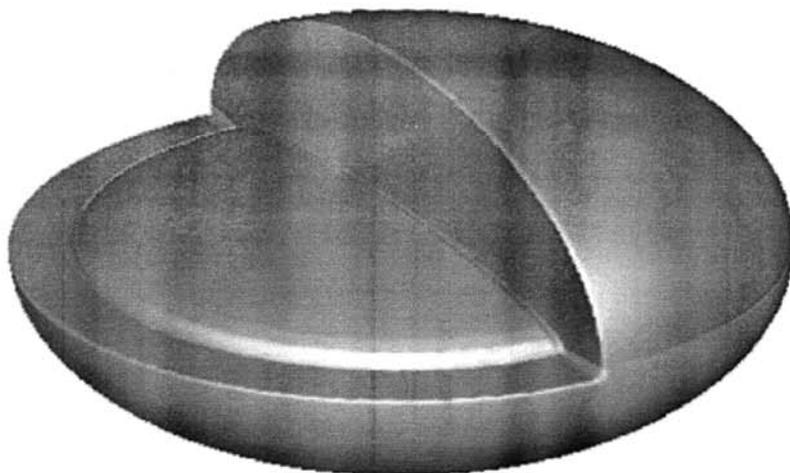


Figure 1-11. Representation of a disk-shaped micelle, Complex coacervate core (PAA and P2MVP):orange, coronal hemisphere: green (PEO) and blue (PAAm)

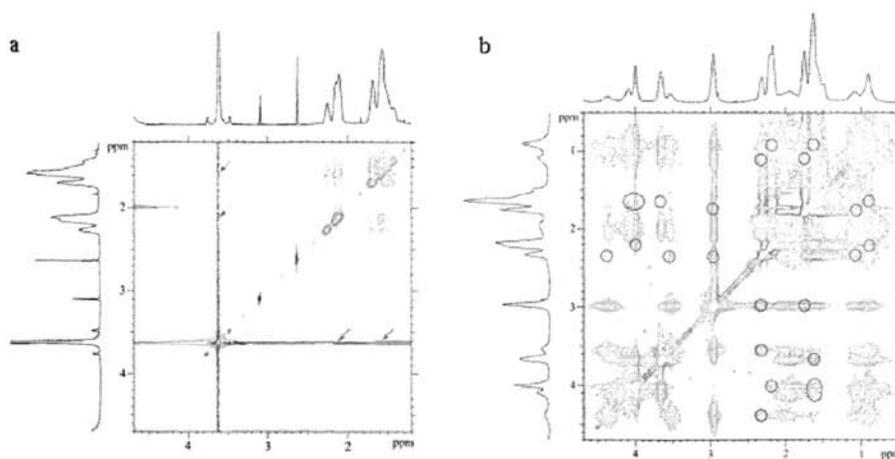


Figure 1-12. a: ^1H NMR 2D NOESY contour plot of $\text{PAA}_{42}\text{-}b\text{-PAAm}_{417}$ and $\text{P2MVP}_{42}\text{-}b\text{-PEO}_{446}$;
b: ^1H NMR 2D NOESY contour plot of $\text{PAA}_{42}\text{-}b\text{-PAAm}_{417}$ and $\text{PDMAEMA-}b\text{-PGMA}$.

第四节 研究课题的提出

由文献综述可以看出，两亲性嵌段共聚物的自组装，特别是环境敏感的双亲水性嵌段的自组装是当前高分子科学、材料科学等领域中的一个研究热点。聚(4-乙烯基吡啶) (P4VP) 由于其对pH的敏感特性，受到科研工作者的广泛关

注^[60-65]。这些工作大都着重于调节溶液的pH值（氢离子浓度）使P4VP完全沉淀，得到以P4VP链段为核的胶束，研究其形态、结构及相关应用，而对于胶束形成的过程及P4VP链段不同质子化程度时胶束结构的差异却鲜有报道。研究P4VP链段随着质子化程度的降低而形成胶束核的过程以及此过程中胶束结构的改变无疑有着重要的理论和应用价值。

一般认为当体系pH值大于P4VP的pKa值（约4.7）时，P4VP链变为不溶形成胶束的核，但P4VP的pH敏感特性本质上是其吡啶环的质子化，在pKa附近pH值的微小改变便能引起其质子化程度的很大变化，故质子化程度更能准确的描述P4VP链段在溶液中的状态。

核磁共振（NMR）波谱技术是获取分子结构与动力学特性的强有力工具，有着其他技术无法比拟的优势。由2D NOESY NMR技术可以获取大分子体系中空间距离小于0.5 nm的质子间相互作用的信息，而弛豫时间（ T_1 , T_2 ）则可以表征分子在溶液中的运动能力。因此，我们希望核磁技术能够对胶束形成的过程进行跟踪，并对胶束的结构进行表征与阐释。

随着人们对嵌段共聚物胶束研究的深入，胶束核层或壳层的微相分离现象引起了人们的极大兴趣。我们组曾报道了壳层同时含有PEG链段和PNIPAM链段（或P4VP链段）的复合胶束，在升温使PNIPAM塌陷（或改变pH值使P4VP塌陷）后，其PEG链段由于依然有良好的水溶性，能够穿透塌陷层形成小分子可以穿过的通道（channel）。与PNIPAM（或P4VP）未塌陷前的胶束相比，这种具有通道结构的胶束在药物缓释方面有着更好的应用前景。然而由于此通道的尺寸很小，无法对其进行直观的表征，因而为此种结构提供更强有力的证据便成为当前亟需解决的问题。而核磁技术能够表征处于不同环境中的PEG链段的运动性能，有望对此“通道”结构给出令人信服的证据。

第二章 原子转移自由基合成环境敏感性嵌段共聚物

通过原子转移自由基聚合(ATRP),合成了含有 pH 敏感的聚(4-乙烯基吡啶)的嵌段共聚物:聚乙二醇-*b*-聚(4-乙烯基吡啶) (PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇)与聚(N-异丙基丙烯酸酰胺)-*b*-聚(4-乙烯基吡啶) (PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀)。具体的合成过程分别如下:对于 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇用改性后的 PEG-Br 为大分子引发剂引发单体 4-乙烯基吡啶;对于 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀先合成聚 4-乙烯基吡啶大分子引发剂 (P4VP-Cl),再加入单体 N-异丙基丙烯酸酰胺 (NIPAM)得到聚 4-乙烯基吡啶-*b*-聚(N-异丙基丙烯酸酰胺) (P4VP-*b*-PNIPAM)嵌段共聚物。

第一节 实验部分

2.1.1 主要样品及试剂

1-氯苯基乙烷(1-PECl)	AR(97%), ACROS
氯化铜	AR, 天津市化学试剂一厂
亚硫酸钠	AR, 天津市化学试剂一厂
盐酸 (36%)	AR, 天津市化学试剂一厂
乙酸	AR, 天津市化学试剂二厂
无水乙醇	AR, 天津市化学试剂二厂
无水乙醚	AR, 天津市化学试剂二厂
二氯甲烷	AR, 天津市化学试剂二厂
甲苯	AR, 天津市化学试剂二厂
正己烷	AR, 天津市化学试剂二厂
异丙醇	AR, 天津市化学试剂二厂
丁酮	AR, 天津市化学试剂二厂

丙酮	AR, 天津市化学试剂二厂
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	AR, 天津市化学试剂二厂
甲酸 (88%)	AR, 天津市化学试剂二厂
甲醛 (37%)	AR, 天津市化学试剂二厂
三乙胺	AR, 天津市化学试剂二厂
4-乙烯基吡啶	95%, Acros Organics, 用前减压蒸馏
N-异丙基丙烯酰胺	99%, Acros Organics, 用前重结晶
三(2-氨基乙基)胺 (Tren)	96%, Acros Organics
聚乙二醇 (CH ₃ O-PEG114-OH)	M _n = 5000, PDI = 1.05, Fluka
2-溴异丁酰溴 (BMPB)	96%, Acros Organics

2.1.2 主要仪器

Varian UNITY plus-400核磁共振波谱仪 (1H NMR) (美国), 分别以CDCl₃和D₂O作溶剂。

Waters 600凝胶渗透色谱仪(GPC), THF为流动相, 柱温25 °C, 流速1 mL/min, 以单分散性的聚苯乙烯为标样。

透射电镜 (TEM), T20ST, 加速电压200 kV, 荷兰Philips公司。

TP100超声清洗机, 天鹏电子新技术 (北京) 有限公司。

2.1.3 ATRP催化体系的制备

2.1.3.1 催化剂氯化亚铜的制备

室温下, 将准确称量的 11.4 克亚硫酸钠溶解在 75 毫升蒸馏水中, 再把称量好的 15 克氯化铜溶于 15 毫升蒸馏水中备用。在电磁搅拌下, 将亚硫酸钠的水溶液逐滴滴加到事先配好的氯化铜的水溶液中去。滴加完毕后, 继续搅拌大约 25 分钟。然后将 1.5 克亚硫酸钠溶于 1500 毫升蒸馏水中, 在此亚硫酸钠的烯水溶液中滴加大约 2 毫升浓盐酸, 备用。搅拌结束后, 将其倒入刚才配好的

亚硫酸钠的烯水溶液中，并用玻璃棒充分搅拌。搅拌均匀后静置一会儿，倾出上层清液，把沉淀进行抽滤。抽滤得到的产物先用 36% 的乙酸洗涤四次（每次 10 毫升），再用无水乙醇洗涤四次（每次 30 毫升），然后用无水乙醚洗涤六次（每次 15 毫升）。最后抽滤的产物在 50℃ 下真空干燥 2 小时，得到白色粉末，真空条件下保存即可。^[66]

2.1.3.2 配体 Me₆TREN 的制备

在 1000 mL 的圆底烧瓶中加入 0.2mol (30mL) 三(2-氨基乙基)胺 (Tren)，将烧瓶置于冰水浴中，在电磁搅拌及回流条件下，逐滴（约 1d/s）加入 50 mL 的浓盐酸（36.5%），待反应完毕后，再分别加入 160 mL 甲酸（88%）和 120 mL 甲醛（37%），此时需要在 120 °C 的油浴中加热回流 6 小时。反应完毕后，减压蒸馏除去体系中所有的挥发性物质，得到固体 Me₆Tren·3HCl。然后再向烧瓶中加入 300 mL 10% 的 NaOH 水溶液，搅拌反应一段时间以后用乙醚萃取粗产物 Me₆Tren。然后将 Me₆Tren 的乙醚溶液用氢氧化钾干燥后加热除去乙醚，最后加热减压蒸馏得到纯净的 Me₆Tren。^[67]

2.1.4 嵌段共聚物 PEG-*b*-P4VP 的合成

2.1.4.1 大分子引发剂 PEG-Br 的制备

向 1000 mL 单口圆底烧瓶中加入约 650 mL 甲苯，并向其中加入一定量的钠粒和二苯甲酮，加热回流约 8 h 以除去甲苯中残留的水分，体系变为深蓝色。减压将甲苯蒸出，备用。将 30 g (0.006 mol) 单甲氧基封端的聚乙二醇 (CH₃O-PEG₁₁₄-OH) 加入 1000 mL 的三口烧瓶中，用 500 mL 干燥后的甲苯加热溶解。然后，再减压蒸出约 60 mL 的甲苯，以除去聚合物溶液中痕量的水分。将三口烧瓶移至水浴中恒温至 25℃。向三口烧瓶中加入 2.0 mL 的三乙胺（用 CaH₂ 干燥并经过减压蒸馏）。将 3.5 g (0.015 mol) 2-溴异丁酰溴溶解于约 80 mL 干燥甲苯中，然后在通氮气及电磁搅拌条件下，将该溶液用恒压滴液漏斗在 1 h 内加入三口烧瓶中。将关闭氮气，将反应体系密闭、恒温（25℃）并继续搅拌

48 h。反应结束后，将反应混合物用玻璃砂漏斗过滤，以除去生成的盐。然后将滤液旋蒸浓缩，除去大部分的甲苯，将浓缩液在 10 倍体积的冰乙醚中沉淀，抽滤后得到粗产品。将粗产物真空干燥后溶解于 pH 8~9 的水中，用二氯甲烷萃取。将收集到的二氯甲烷溶液用 $MgSO_4$ 干燥并过滤。然后将滤液旋蒸浓缩，并在 10 倍量的冰乙醚中沉淀。将沉淀抽滤后真空干燥，得到 27.6 g 大分子引发剂 PEG₁₁₄-Br。^[68,69]

2.1.4.2 嵌段共聚物聚乙二醇-*b*-聚(4-乙烯基吡啶)的合成

本文中，采用原子转移自由基聚合 (ATRP) 方法，以 $CuCl/Me_6TREN$ 为催化剂，以 PEG114-Br 为大分子引发剂，引发 4-乙烯基吡啶 (4VP) 聚合得到嵌段共聚物 PEG-*b*-P4VP，具体步骤如下。向反应管中分别加入 0.10 g $CuCl$ (0.01 mol)、0.23 g Me_6TREN (0.01 mol) 以及 2.0 mL 丁酮/异丙醇 (7:3, v:v) 的混合溶剂，超声振荡形成均相体系。然后，向反应管中加入 4.0 g PEG114-Br (0.008 mol) 及 6.0 mL 丁酮/异丙醇 (7:3, v:v) 的混合溶剂，超声振荡使 PEG114-Br 完全溶解。最后，向反应管中加入 12.0 g 4VP (0.048 mol)，将反应体系振荡摇匀。将反应管密封，并经过液氮冷冻—抽真空—通氮气—温水浴熔化三次循环后，在液氮冷冻及抽真空条件下，用酒精喷灯烧封反应管。将反应管置于 45℃ 水浴中反应 4 h。反应结束后，用二氯甲烷溶解反应混合物，将所得溶液流经中性氧化铝层析柱，以除去其中的铜离子。层析后的二氯甲烷溶液经旋蒸浓缩后于 10 倍量的冰乙醚中沉淀。将所得沉淀物经抽滤及室温真空干燥，最后得到 7.94 g 粉末状嵌段共聚物 PEG-*b*-P4VP。

2.1.5 嵌段共聚物 PNIPAM-*b*-P4VP 的合成

2.1.5.1 大分子引发剂 PNIPAM-Cl 的合成

把准确称量的氯化亚铜和配体 Me_6TREN 按照指定的摩尔比加入到干净的封管内，然后加入少许 2-丙醇和丁酮的混合溶剂后充分振荡封管，使催化剂和配体混合均匀。然后加入引发剂 1-PECl，最后加入单体 NIPAM。在液氮冷冻下抽真

空、充氮气三次，最后再抽真空并在真空条件下封闭反应管。反应管在40℃下反应6小时后取出封管并迅速冷却至0℃。把聚合物从封管内取出，用二氯甲烷溶解。待充分溶解后，将溶液通过三氧化二铝的层析柱以除去产物中的氯化亚铜，并用冷乙醚沉淀后抽滤。如此反复三次后于50℃真空干燥24小时即可。

2.1.5.1 嵌段共聚物 PNIPAM-*b*-P4VP 的合成

把准确称量的氯化亚铜和配体 Me₆TREN 按照指定摩尔比加入到干净的封管内后加入 2-丙醇和丁酮的混合溶剂少许并振荡，使催化剂和配体充分配位。然后加入大分子引发剂 P4VP-Cl，最后按照预先设计好的嵌段比例分别单体 NIPAM。在 0℃，抽真空、通氮气三次。最后再抽真空并在真空下封闭反应管。反应管在 40℃反应 48 小时。待反应完毕后，将封管迅速冷却至 0℃。

把聚合物从封管内取出，用二氯甲烷溶解。待聚合物充分溶解后，将溶液通过装有三氧化二铝的层析柱，并用正己烷和甲苯的混合溶剂沉淀后抽滤。如此反复三次，最后将产物在50℃真空干燥24小时即可。

第二节 结果与讨论

2.2.1 配体 Me₆Tren 的表征

在 ATRP 反应中，配体的主要作用是促进过渡金属盐在有机溶剂中的溶解，并调节过渡金属中心的氧化—还原电位，使其具有合适的反应活性和原子转移动力学。对于铜盐催化的 ATRP，配体与铜离子之间的配位作用对催化活性有重要影响^[24]。一般来说，含氮配体的配位能力随着配位点数的增加而增加^[70]。对于铜盐催化的苯乙烯的 ATRP 反应，以 2,2'-联吡啶 (bpy) 或 4,4'-烷基-2,2'-联吡啶为配体，即可获得可观的反应速率和良好的可控性^[71]。而对于像 4-乙炔基吡啶 (4VP) 这样的含氮单体，它本身能与铜离子发生较强的配位作用，在 ATRP 反应中，它会和加入的配体竞争与金属离子配合^[72]。已知吡啶与铜的配合物并非有效的 ATRP 催化剂^[73]，以 CuBr/bpy 催化的 4VP 的 ATRP 反应转化率

很低^[74]。因而，采用配位能力更强的配体，成为成功进行4VP的 ATRP反应的关键。三[2-(二甲基氨基)乙基]胺 (Me₆Tren) 是一种含四个氮原子的多啮配体，Matyjaszewski已利用它代替联吡啶成功实现了4VP的可控ATRP反应^[74]。

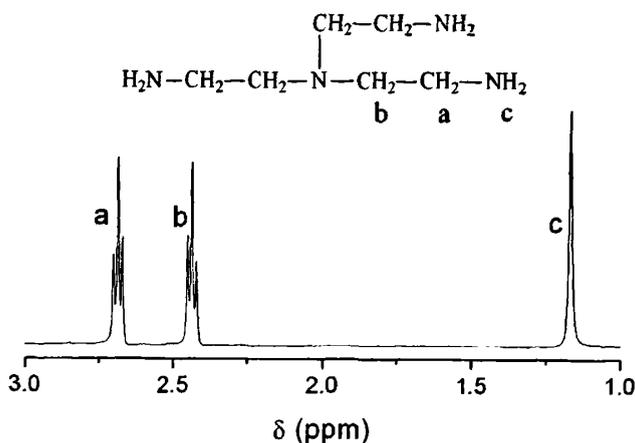


Figure 2-1. ¹H NMR spectrum of Tren recorded in CDCl₃.

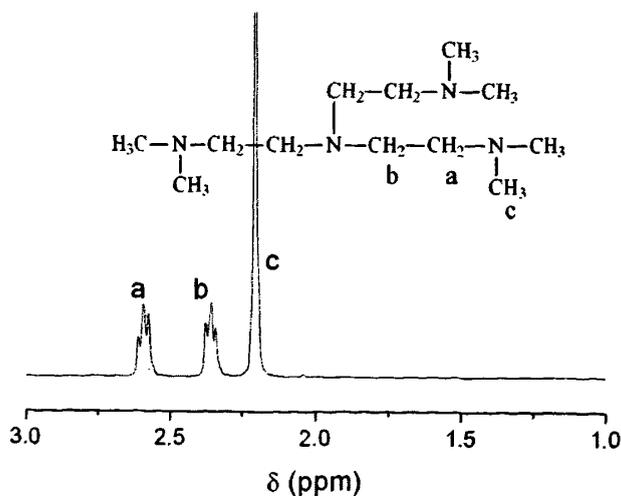


Figure 2-2. ¹H NMR spectrum Me₆Tren recorded in CDCl₃.

本文中以三(2-氨基乙基)胺 (Tren) 为原料，通过一步法合成了Me₆Tren，产率为72%。Figure 2-1和Figure 2-2分别为Tren和Me₆Tren的¹H NMR谱图。由

Figure 2-1可见Tren中的胺基的共振吸收峰位于 $\delta=1.32$ ppm处。而在产物的 ^1H NMR谱图中， $\delta=1.32$ ppm处的共振吸收峰消失，在 $\delta=2.82$ ppm处出现了甲基的共振吸收峰，如Figure 2-2所示。这表明Tren中的胺基已被充分甲基化，所得产物Me6Tren具有很高的纯度。

2.2.2 嵌段共聚物PEG-*b*-P4VP的表征

在本文中，首先将单氧基封端的聚乙二醇（ $\text{CH}_3\text{O}-\text{PEG}_{114}-\text{OH}$ ）与2-溴异丁酰溴反应，得到了末端带有溴原子的ATRP大分子引发剂 $\text{PEG}_{114}-\text{Br}$ ，反应产率89%。然后，以 $\text{CuCl}/\text{Me}_6\text{TREN}$ 的配合物为催化剂，由 $\text{PEG}_{114}-\text{Br}$ 引发4-乙烯基吡啶（4-VP）进行原子转移自由基聚合（ATRP）反应，得到嵌段共聚物PEG-*b*-P4VP，产率为88%。整体合成路线如Figure 2-3所示。

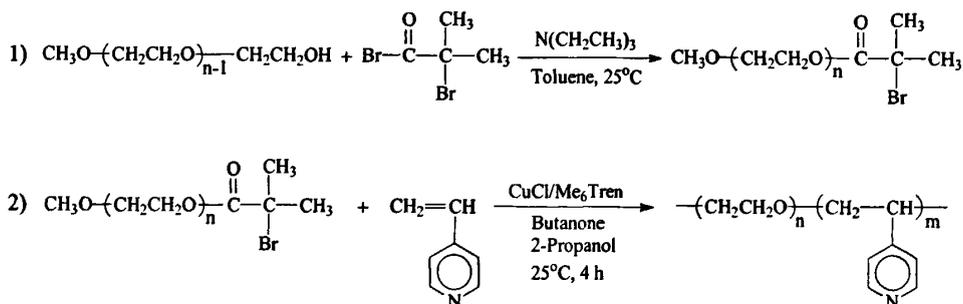


Figure 2-3. Synthesis of block copolymer PEG-*b*-P4VP.

Figure 2-4是大分子引发剂 $\text{PEG}_{114}-\text{Br}$ 在 CDCl_3 中的 ^1H NMR谱图。其中a、b和c三个峰分别归属于聚乙二醇甲氧端基一侧的甲基氢（ $\delta=3.37$ ppm）、主链亚甲基氢（ $\delta=3.63$ ppm）和溴端基一侧的两个甲基上的氢（ $\delta=1.93$ ppm）。经计算知c、a两峰的面积之比约为2:1，表明聚乙二醇中的端羟基已基本被2-溴异丁酰溴完全转化，所得产物纯度较高。

Figure 2-5为嵌段共聚物PEG-*b*-P4VP在 CDCl_3 中的 ^1H NMR谱图。由a、d两峰的面积比可计算出嵌段共聚物的相对组成，从而得到P4VP嵌段的聚合度

DP_{nmr} = 107, 非常接近理论计算聚合度 (DP_{th} = 100), 这表明该聚合反应具有良好的可控性, 单体4VP的转化率比较高。

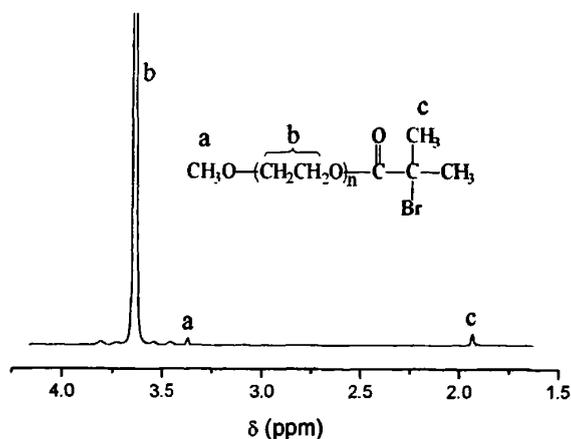


Figure 2-4. ¹H NMR Spectrum of PEG₁₁₄-Br in CDCl₃ at the room temperature.

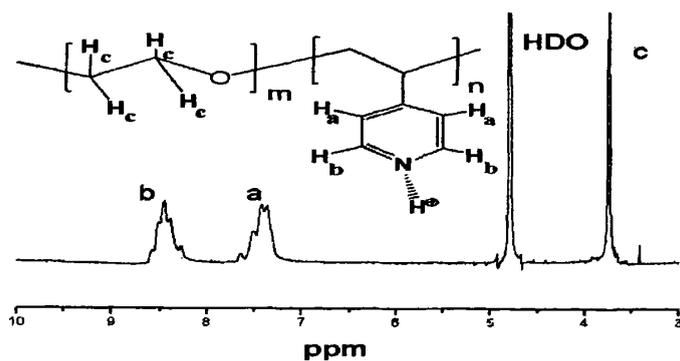


Figure 2-5. ¹H NMR Spectrum of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ in CDCl₃ at the room temperature.

Figure 2-6为均聚合物和嵌段共聚物的GPC曲线。由GPC得到PEG₁₁₄-Br的分散指数 (PDI) 为1.06, 而原料聚乙二醇的PDI为1.05, 两者非常接近。嵌段共聚物PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇的GPC曲线呈单峰, PDI = 1.15, 表明得到了单分散、窄分布的嵌段共聚物。

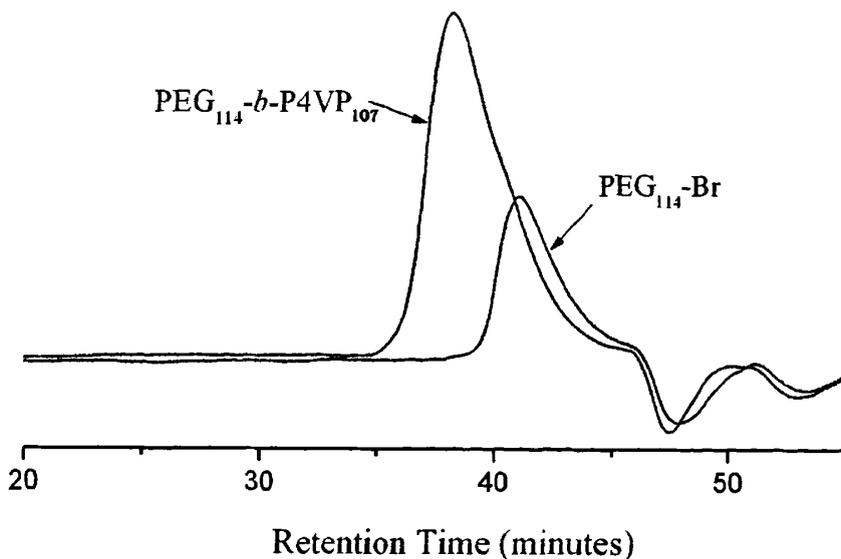


Figure 2-6. GPC traces for $\text{PEG}_{114}\text{-Br}$ and $\text{PEG}_{114}\text{-}b\text{-P4VP}_{107}$ in DMF at the room temperature with narrowly distributed polystyrene as the calibration standard.

2.2.3 嵌段共聚物PNIPAM-*b*-P4VP的合成与表征

通过原子转移自由基聚合, 先以 1-PECl 为引发剂, 以 $\text{CuCl}/\text{Me}_6\text{TREN}$ 的配合物为催化剂, 合成了 PNIPAM 均聚物。再以 PNIPAM 为大分子引发剂, 以 $\text{CuCl}/\text{Me}_6\text{TREN}$ 的配合物为催化剂, 合成嵌段共聚物 PNIPAM-*b*-P4VP。合成路线如 Figure 2-7 所示。

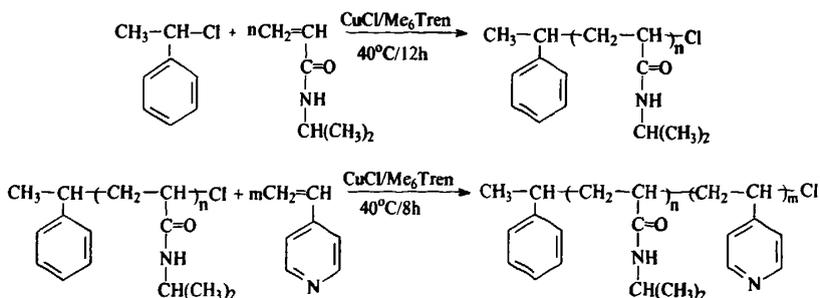


Figure 2-7. Synthesis of block copolymer PNIPAM-*b*-P4VP

合成的大分子引发剂 PNIPAM-Cl 和嵌段共聚物的 PNIPAM-*b*-P4VP 均为单

分散聚合物, GPC 检测所得聚合物的峰均为单峰。两者的核磁谱图如 Figure 2-8 所示。Figure 2-8a 是 PNIPAM 大分子引发剂的核磁图 (溶剂为 CDCl_3), Figure 2-8b 是嵌段共聚物 $\text{PNIPAM}_{53}\text{-b-P4VP}_{260}$ 的核磁谱图。图中 $\delta=1.190$ (a) 的峰是 PNIPAM 中两个甲基上氢的吸收峰, $\delta=4.156$ (b) 的峰是两个甲基所连叔碳上氢的吸收峰。图中 $\delta=6.4$ (c) 和 $\delta=8.3$ (d) P4VP 上吡啶环上四个氢的吸收峰。

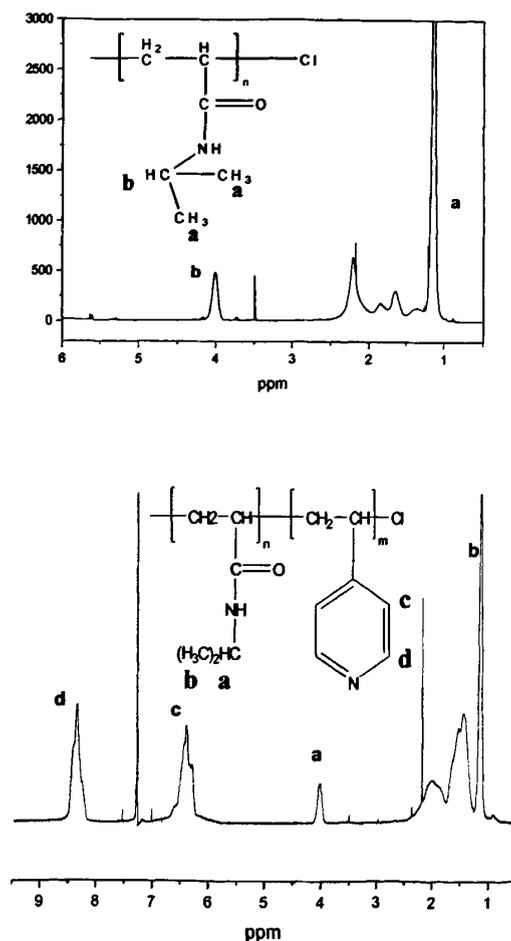


Figure 2-8. NMR spectrum of PNIPAM-Cl (a) and NMR spectrum of $\text{PNIPAM}_{53}\text{-b-P4VP}_{260}$ (b)

根据各个特征峰的峰面积比可以得到特征氢个数比。已知大分子引发剂的

分子量或重复单元数，根据特征氢的个数比就可以得到第二嵌段的分子量，从而求出嵌段共聚物的分子量。根据这种方法由 Figure 2-8 b 中的两个甲基所连叔碳上的氢和吡啶环上四个氢的个数比，可以求出嵌段共聚物 PNIPAM-*b*-P4VP 中 PNIPAM 和 P4VP 的重复单元数分别为 53:260

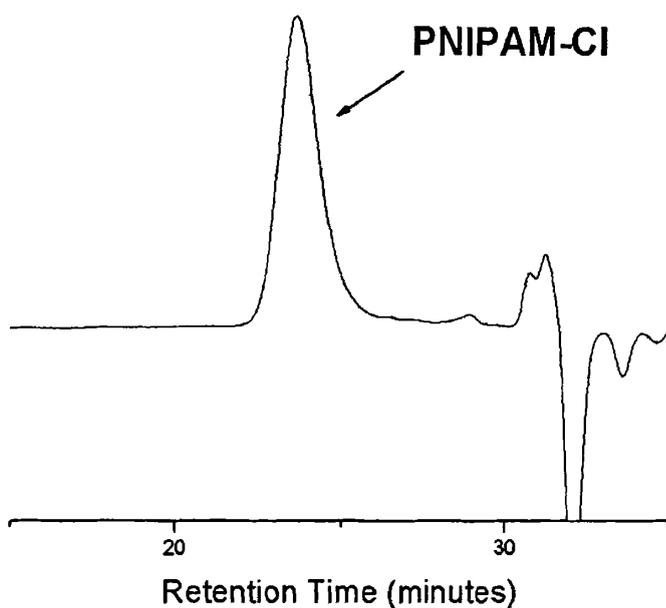


Figure 2-9. GPC traces of block copolymer PNIPAM-Cl

Figure 2-9为大分子引发剂PNIPAM-Cl的GPC曲线，其分散指数（PDI）为1.10。数均分子量为5699，均聚合物中重复单元个数为53。

第三节 结论

通过对单甲氧基封端的 PEG 进行改性, 成功制备了大分子引发剂 PEG-Cl, 通过原子自由基聚合 (ATRP) 选择特殊的配体 Me_6TREN 和合适的溶剂, 合成了环境敏感嵌段共聚物 $\text{PEG}_{114}\text{-}b\text{-P4VP}_{107}$ 。通过以 1-氯苯基乙烷 (1-PECl) 为引发剂, 以 $\text{CuCl}/\text{Me}_6\text{TREN}$ 的配合物为催化剂, 合成了 PNIPAM 均聚物, 并以 PNIPAM 均聚物为大分子引发剂通过 ATRP 合成了嵌段共聚物 $\text{PNIPAM}_{53}\text{-}b\text{-P4VP}_{260}$ 。对两种嵌段共聚物的表征表明, 通过 ATRP 成功合成了两嵌段共聚物。

第三章 胶束化过程及壳层微相分离的表征

文献报道聚(4-乙烯基吡啶) (P4VP) 的 pKa 约为 4.7^[75,76], 其质子化程度可以通过调节溶液的 pH 值来调节。不同质子化程度的 P4VP 在溶液中的溶解能力及运动能力不同, 故而在调节体系 pH 值过程中含 P4VP 的两嵌段共聚物能够形成以 P4VP 为核的胶束。本章中就通过核磁技术跟踪了通过改变 P4VP 的质子化程度形成胶束的过程。

第一节 实验部分

3.1.1 主要样品及试剂

氘代盐酸	氘代纯度 99.5%(DCI 浓度 33%-36%), 北化崇熙公司
氘代氢氧化钠	氘代纯度 95%, 北化崇熙公司
氘代水	氘代纯度 99.5%, 北化崇熙公司
丙酮	AR, 天津市化学试剂二厂
二甲基甲酰胺(DMF)	AR, 天津市化学试剂二厂
二次蒸馏水	自制
荧光黄 (Pyranine)	東京化成工業株式会社 (TCI)
聚乙二醇- <i>b</i> -聚(4-乙烯基吡啶) (PEG ₁₁₄ - <i>b</i> -P4VP ₁₀₇) 和聚(N-异丙烯基丙烯酰胺)- <i>b</i> -聚(4-乙烯基吡啶) (PNIPAM ₅₃ - <i>b</i> -P4VP ₂₆₀) 均为第二章所合成。	

3.1.2 主要仪器

Varian UNITYplus-400 型 NMR 谱仪

透射电镜 (TEM T20ST, 加速电压 200kV, 荷兰 Philips 公司)

TP100 超声清洗机, 天鹏电子新技术 (北京) 有限公司。

3.1.3 核磁样品的制备

所有核磁试剂管均通过如下清洗流程: 将核磁试剂管浸泡于 DMF 并同时超声 25 分钟, 重复两次; 再将核磁试剂管浸泡于丙酮中并同时超声 25 分钟, 重复两次; 最后将核磁试剂管在干燥箱中烘干, 保存以便后期实验需要。

(一)、用于胶束化过程研究的样品

将氘代盐酸溶于氘代水中配置浓度为 $3.53 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 的 DCl 溶液, 同时将氘代氢氧化钠溶于氘代水中配置浓度为 $6.06 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 的 NaOD 溶液。将 PNIPAM_{53-b-P4VP₂₆₀} 和 PEG_{114-b-P4VP₁₀₇} 分别溶于 DCl 溶液中, 得到 5.3 mg/ml 的 PNIPAM_{53-b-P4VP₂₆₀} 溶液及 4.8mg/ml 的 PEG_{114-b-P4VP₁₀₇} 溶液。

取定量的嵌段共聚物的溶液, 缓慢加入定量的 NaOD 溶液, 过程中不断振荡使均匀, 25°C 放置 2 天时间。取约一毫升溶液放入已清洗烘干的核磁管内, 进行核磁实验。

将已完成核磁实验的 P4VP 质子化程度基本相同的 PNIPAM_{53-b-P4VP₂₆₀} 和 PEG_{114-b-P4VP₁₀₇} 各自制得的胶束溶液取相同体积相混合, 摇匀, 25°C 放置 2 天时间, 待测。

(二)、用于胶束壳层微相分离的样品

将氘代盐酸溶于氘代水中配置浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 的 DCl 溶液, 将 PNIPAM-*b*-P4VP 和 PEG-*b*-P4VP 按照摩尔比约 1/1 溶于 DCl 溶液中, 制得 1mg/ml 的高分子溶液, 将荧光黄也溶于 DCl 溶液中。将过量荧光黄溶液加入高分子溶液中, 待混合溶液逐渐由澄清变成半透明状态即结束。放置待测。

3.1.4 透射电镜样品的制备

将完成核磁实验的胶束溶液用蒸馏水稀释 500 倍。将一滴稀释后胶束溶液小心滴在备好的铜网上，静置 5 min 后用滤纸条吸去铜网上多余的溶液，再在相同温度下静置 10 min 至铜网基本干燥，最后在真空烘箱中室温干燥 12 h，待测。调整加速电压为 200 kV，TEM 观察胶束样品的形态。

第二节 胶束化过程研究的结果与讨论

本实验中，P4VP 链段的质子化程度 (α) 等于溶液中已质子化的 4VP 单元的摩尔数与 4VP 单元的总摩尔数之比，即 $\alpha = [\text{VPH}^+] / ([\text{VPH}^+] + [\text{VP}])$ 。借助 P4VP 在水溶液中的表观离解常数 $\text{pK}_a \approx 4.7$ 可以计算出溶液中的 P4VP 链段的质子化程度。 $\text{pK}_a = \text{pH} + \log(\alpha / (1 - \alpha))$ ， α 为质子化程度 (degree of protonation)。在本实验平衡后所得的确定 pH 溶液中，VP 和 VPH^+ 的浓度和为一定值，可设为 M_0 ，则 VP 和 VPH^+ 的浓度分别为 $M_0 \cdot (1 - \alpha)$ 和 $M_0 \cdot \alpha$ ；氢离子浓度 ($[\text{H}^+]$) 和 VPH^+ 的浓度和也为一定值，可设为 M_1 ，则有 $M_1 = M_0 \cdot \alpha + [\text{H}^+]$ 。通过计算可以得到中和过程中不同 pH 值下的质子化程度。

在通过核磁来对胶束进行表征之前，先用此核磁仪器对预先配置的 DCI 溶液与 NaOD 溶液进行表征，观测水峰是否因溶液的 pH 值不同而发生共振频率的漂移。在未锁场情况下，获得的实验数据表明：水峰的共振频率并未因水溶液中氢离子浓度的不同而发生漂移。故而在本系列实验中，可以对水峰采取锁场操作。

测定自旋-晶格弛豫时间实验中，延迟时间 (d_1) 均为 60 秒以上。

3.2.1 嵌段共聚物 $\text{PEG}_{114}\text{-}b\text{-P4VP}_{107}$ 胶束化过程的核磁表征

将预先配置的 NaOD 慢慢加入 $\text{PEG}_{114}\text{-}b\text{-P4VP}_{107}$ 溶液中，平衡 48 小时后，将加入不同量 NaOD 溶液的高分子溶液进行核磁实验。

Figure 3-1 为 $\text{PEG}_{114}\text{-}b\text{-P4VP}_{107}$ 在逐步降低质子化程度过程中的核磁谱图，a、b 两峰为嵌段共聚物上吡啶环的特征峰，c 为嵌段共聚物中 PEG 链段上亚甲

基氢的特征峰。Figure 3-1 中吡啶环上的氢原子的化学位移随着质子化程度的降低明显的移向高场。这是由于在酸性条件下，吡啶环上氮原子被质子化，减弱了吡啶环上电子对外磁场的抗磁性^[77]，故而相对未质子化时吡啶环上氢原子的化学位移向低场漂移；吡啶环的质子化程度越高，吡啶环上电子的抗磁性就越弱，化学位移的漂移就越大。

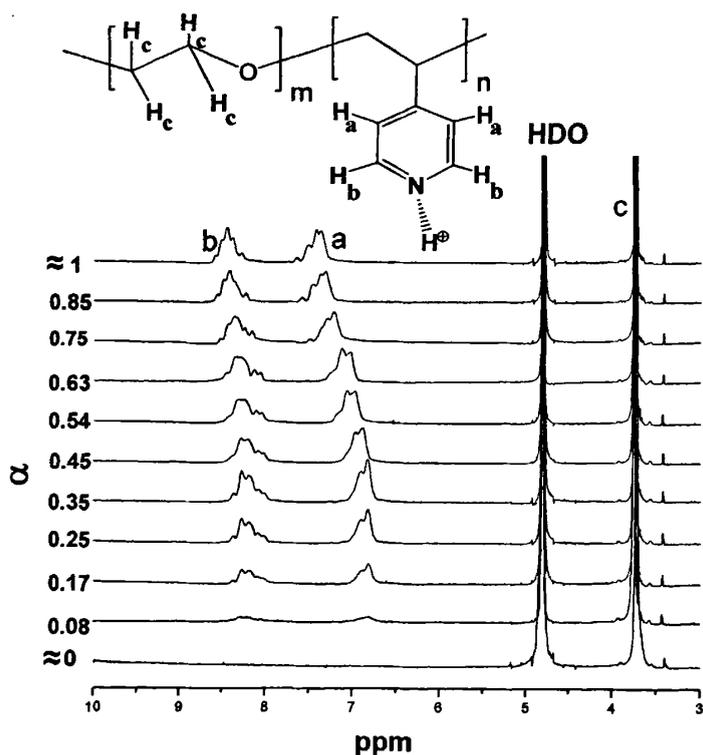


Figure 3-1. ^1H NMR spectra of $\text{PEG}_{114}\text{-}b\text{-P4VP}_{107}$ in D_2O at different degree of protonation. The degree of protonation of each spectrum is indicated on the left side. Signal a is assigned to H_a of $\text{PEG}_{114}\text{-}b\text{-P4VP}_{107}$. Signal b is assigned to H_b of $\text{PEG}_{114}\text{-}b\text{-P4VP}_{107}$. Signal at ppm 4.8 is assigned to HDO

由 Figure 3-1 可知，在质子化程度降低至 0.54 之前，信号强度没有变化，这表明在此时尚没有胶束生成；在质子化程度达到 0.54 时，此时 pH 值为 4.62，参照光散射数据表明此时已有胶束生成，但其信号强度变化很小，我们认为这

是由于在刚形成胶束时 P4VP 链段仅仅形成了比较疏松的核，链运动还有很大的自由度，故而其信号强度几乎不受影响；之后其信号强度才有了明显降低，这是由于随着质子化程度的继续降低，P4VP 链段组成的核紧密度有所增加，P4VP 链段的活动空间受到更大限制致使其活动能力不断减弱，部分信号因展宽而消失，至质子化程度为 0 时所有 4VP 单元全部形成了紧密的核，不再能观测到溶液中的核磁信号^[78,79]。一般认为在 pH 值大于 4.7 时 P4VP 链段变得不溶形成胶束的核，信号完全消失，但我们的试验结果表明在刚形成胶束时 P4VP 链段的信号强度没有明显变化，之后随着质子化程度的降低仍能观测到部分核磁信号，至质子化程度为 0 时才完全消失。

在实验过程中 PEG 链段的水溶性不受影响，故其氢原子的化学位移和信号强度没有变化。

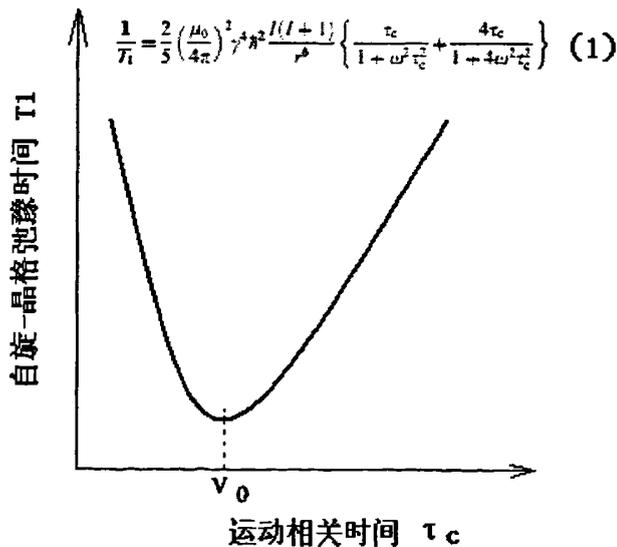


Figure 3-2. The sketch map of Spin-Lattice Relaxation Time (T_1) vs correlation time τ_c

正如在第一章中所述，自旋-晶格弛豫时间 T_1 能够表征分子在溶液中运动

能力的强弱，运动能力不同则高分子链的相关时间 τ_c 不同， T_1 也相应变化，反映了分子的动态信息，被应用于胶束聚集行为的研究。Figure 3-2 中方程(1)即表明了 T_1 与相关时间 τ_c 的数学关系，方程下方即 T_1 随着 τ_c 的增大而变化的示意图^[80]。由图中可知，当 τ_c 小于 $1/\nu_0$ 时 ($\omega_0=2\pi*\nu_0$, ν_0 为 Larmor 频率)，随着分子的运动激烈程度不断减小，相关时间 τ_c 相应变大， T_1 相应变小；当 τ_c 等于 $1/\nu_0$ 时， T_1 出现最小值；若分子运动激烈程度持续减弱 τ_c 继续增大， T_1 值则会相应的变大。

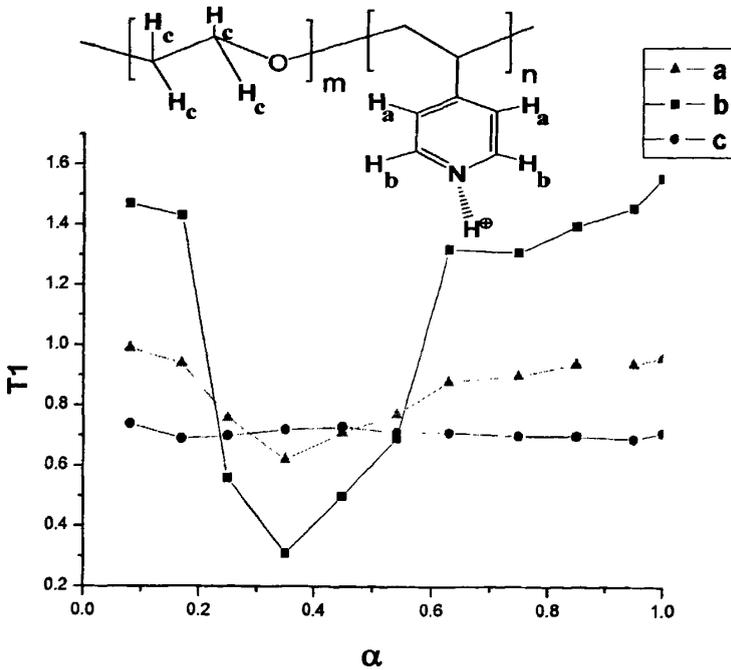


Figure 3-3.. T_1 of H_a (a) and H_b (b) of the pyridyl and H_c (c) of the methylene in PEG chain of the diblock copolymer $PEG_{114}\text{-}b\text{-}P4VP_{107}$ at different degree of protonation at 25°C.

本实验中，嵌段共聚物 $PEG_{114}\text{-}b\text{-}P4VP_{107}$ 在改变 P4VP 链段的质子化程度形成胶束的过程中，P4VP 链段上的吡啶环的氢原子的自旋-晶格弛豫时间 T_1 表现出类似的变化规律。Figure 3-3 为 $PEG_{114}\text{-}b\text{-}P4VP_{107}$ 在质子化程度降低过程中吡啶环上的氢 (H_a , H_b) 和 PEG 上的氢 (H_c) 的 T_1 的变化曲线。本实验中，P4VP

链段在其质子化程度逐渐降低至 0.63 时，由于其水溶性逐步降低 τ_c 逐渐增大， T_1 值缓慢下降，与 Figure 3-2 中 T_1 随着 τ_c 而变化的规律相一致，表明此时没有发生相分离（生成胶束）；在质子化程度处于 0.63 至 0.54 间， T_1 的急剧降低对应着在此范围内有胶束生成，这是因为此时 P4VP 链段的运动空间被限定在胶束核区域，运动受限，使得 τ_c 较大幅度的增加，导致了 T_1 的急剧降低；随着质子化程度继续降低 P4VP 链段由于其水溶性越来越差，兼活动空间受限，运动能力持续变弱。在此过程中， τ_c 恰巧经过了 $\tau_c=1/v_0$ 这个转折点， T_1 出现极小值，之后随着 τ_c 的继续增大 T_1 值开始逐渐变大^[80]，与 Figure 3-2 相对照，其 T_1 的变化规律揭示了随着 P4VP 链段质子化程度的逐渐改变，嵌段共聚物形成胶束的过程。

由实验结果可知 60 秒的延迟时间（d1）远远大于所测得的 T_1 值的五倍，故而本系列实验中设定延迟时间（d1）大于或等于 60 秒是正确、合理的。

在本实验 pH 值范围内 PEG 链段由于其水溶性不受影响， T_1 值基本没有变。

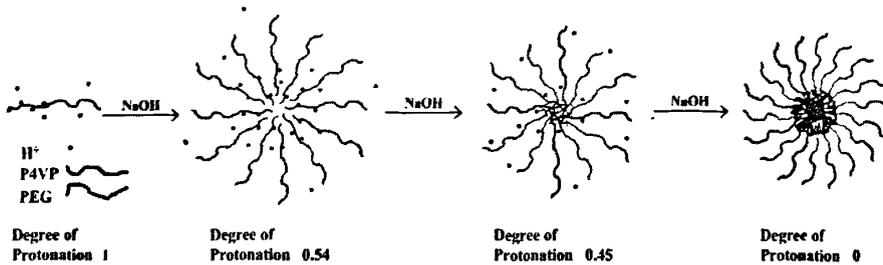


Figure 3-4. Schematic diagram of self-assembly of micelles from PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇

Figure 3-4 即 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 在 P4VP 链段的质子化程度逐步改变过程的示意图。在质子化程度为 0.54 时已有胶束生成，胶束的核比较疏松；之后，胶束的核逐渐紧实，直至质子化程度为零时已无法探测到 P4VP 在溶液中的核磁信号。在质子化程度为 0.54 时，初始氢离子浓度为 $3.53 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 的 DCl 溶液中已有 49% 的氢离子被中和，即 4.8mg 的 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 溶入 1ml pH 值为

1.74 ($-\log(3.53 \times 10^{-2} \times 0.51) = 1.74$) 的酸液中便有胶束生成。根据 Figure 3-3 中数据可知, 在质子化程度为 0.63 时尚没有胶束生成, 此时初始氢离子浓度为 $3.53 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 的 DCI 溶液中已有 42% 的氢离子被中和, 即 4.8mg 的 $\text{PEG}_{114}\text{-}b\text{-P4VP}_{107}$ 溶入 1ml pH 值为 1.69 ($-\log(3.53 \times 10^{-2} \times 0.58) = 1.69$) 的酸液中不会有胶束生成。

3.2.2 嵌段共聚物 $\text{PNIPAM}_{53}\text{-}b\text{-P4VP}_{260}$ 胶束化过程的核磁表征

同样将预先配置的 NaOD 溶液定量加入 $\text{PNIPAM}_{53}\text{-}b\text{-P4VP}_{260}$ 的酸性氘代水溶液中, 平衡 48 小时, 进行核磁实验。

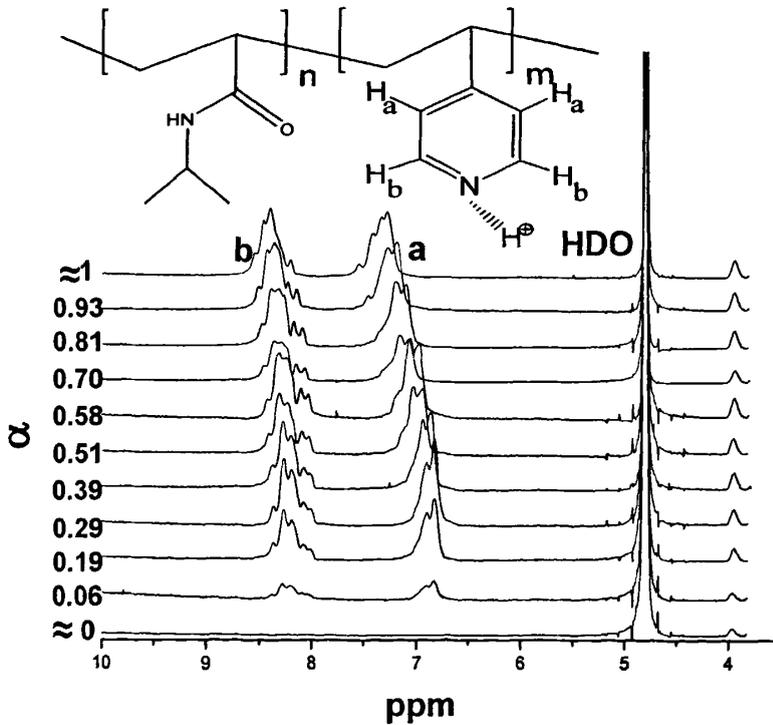


Figure 3-5. ^1H NMR spectra of $\text{PNIPAM}_{53}\text{-}b\text{-P4VP}_{260}$ in D_2O at different degree of protonation. The degree of protonation of each spectrum is indicated on the left side. Signal a is assigned to H_a of $\text{PNIPAM}_{53}\text{-}b\text{-P4VP}_{260}$. Signal b is assigned to H_b of $\text{PNIPAM}_{53}\text{-}b\text{-P4VP}_{260}$. Signal at ppm 4.8 is assigned to HDO

Figure 3-5 为 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在逐步降低质子化过程中的核磁谱图。与 Figure 3-1 类似，吡啶环上的氢原子由于处于酸性溶液中，其化学位移随着质子化程度的降低明显的移向高场。吡啶环的质子化程度越高，吡啶环上电子的抗磁性就越弱，化学位移的漂移就越大。

同样的，在质子化程度降低至 0.58 之前，吡啶环上氢原子的信号强度没有变化，这可以解释为此时尚且没有胶束生成；在质子化程度达到 0.58 时，此时 pH 值为 4.56，参照光散射数据表明此时已有胶束生成，但其信号强度变化很小，我们认为这是由于在刚形成胶束时 P4VP 链段仅仅形成了比较疏松的核，链运动还有很大的自由度，故而其信号强度几乎不受影响；随后其变化规律与 Figure 3-1 中 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 核磁谱图的变化相似：随着质子化程度的继续降低，P4VP 链段组成的核紧密度有所增加，P4VP 链段的活动空间受到更大限制致使其活动能力不断减弱，部分信号因展宽而消失，使得其信号强度才有了明显降低，至质子化程度为 0 时所有 4VP 单元全部形成了紧密的核，不再能观测到溶液中的核磁信号。

Figure 3-6 为 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在质子化程度降低过程中吡啶环上的氢 (H_a , H_b) 和 PNIPAM 上的氢 (H_d) 的 T_1 的变化曲线。其变化规律与嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 非常相似。P4VP 链段在其质子化程度逐渐降低至 0.69 时，由于其水溶性逐步降低 τ_c 逐渐增大， T_1 值缓慢下降，表明此时没有发生相分离（生成胶束），分子运动相关时间变化较小；在质子化程度处于 0.69 至 0.58 间， T_1 的急剧降低对应着在此范围内有胶束生成，这是因为此时 P4VP 链段的运动空间被限定在胶束核区域，运动受限，使得 τ_c 较大幅度的增加，导致了 T_1 的急剧降低，这与 Figure 3-3 的结果相一致；随着质子化程度继续降低 P4VP 链段由于其水溶性越来越差，兼活动空间受限，运动能力持续变弱，在经历 τ_c 等于 $1/\nu_0$ 处时 T_1 出现极小值，之后随着 τ_c 的继续增大 T_1 值开始逐渐变大。

本实验所测得的自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 的五倍值也远远小于实验中延迟时间 (d_1) 的设定值，故而，大于等于 60 秒的 d_1 值在本系列实验中是正确、

合理的。

在本实验 pH 变化范围内 PNIPAM 链段由于其水溶性基本不受影响，其 T_1 值基本保持恒定值。

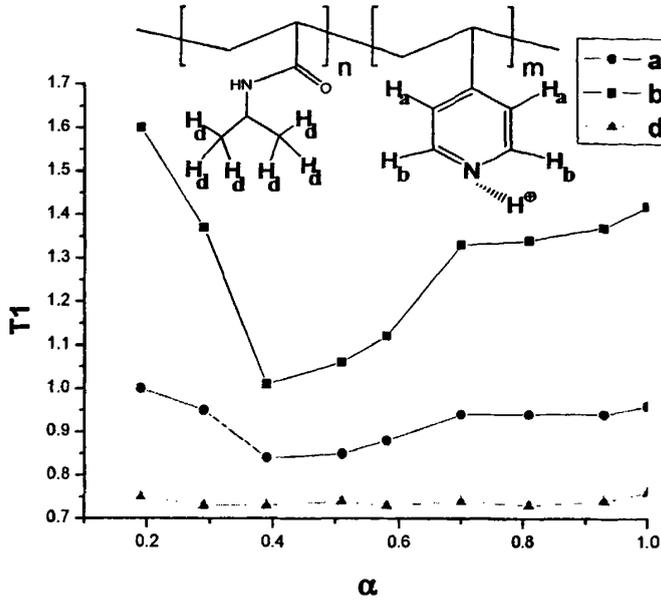


Figure 3-6. T_1 of H_a (a) and H_b (b) of the pyridyl and H_d of the methyl of PNIPAM of the diblock copolymer PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ at different degree of protonation at 25 °C

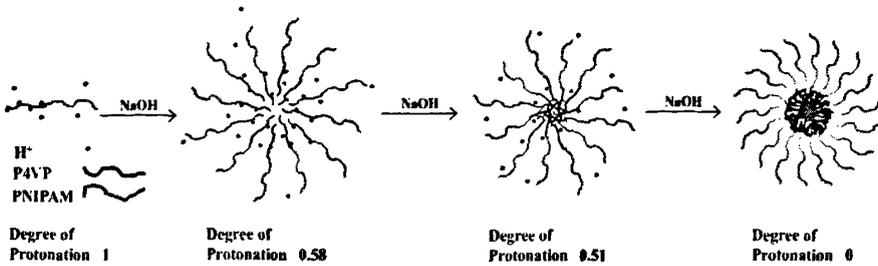


Figure 3-7. Schematic diagram of self-assembly of micelles from PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀

Figure 3-7 即 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在质子化改变时生成胶束的示意图：在质子化程度为 0.58 时有胶束的生成，并且其核比较松散；随后在质子化程度为 0.51 时，胶束核已经有一定程度的紧密；直至质子化程度为零时，P4VP 链段全

部包裹于紧密的核中。

本实验中，在 P4VP 的质子化程度为 0.58 时，嵌段聚合物 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 溶液中已有胶束形成，此时初始氢离子浓度为 $3.53 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 的 DCl 溶液中已有 38% 的氢离子被中和，即 5.3mg 的 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 溶于 1ml pH 值为 1.66 ($-\log(3.53 \times 10^{-2} \times 0.62) = 1.66$) 的酸液中便有胶束生成。在质子化程度为 0.69 时尚没有胶束生成，此时初始氢离子浓度为 $3.53 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 的 DCl 溶液中已有 26% 的氢离子被中和，即 5.3mg 的 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 溶于 1ml pH 值为 1.59 ($-\log(3.53 \times 10^{-2} \times 0.74) = 1.59$) 的酸液中不会有胶束生成

3.2.3 嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 与 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 所形成胶束的透射电镜表征

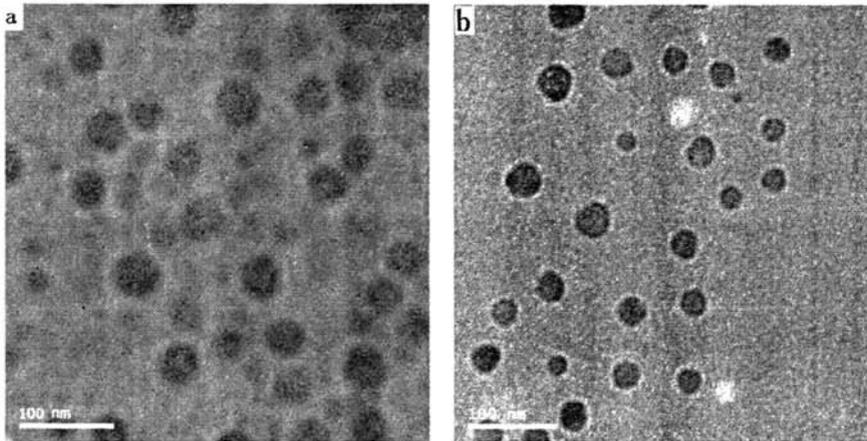


Figure 3-8. TEM images of: (a) PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ micelles prepared with about 92% 4VP units are deprotonized; (b) PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ micelles prepared with about 81% 4VP units are deprotonized.

为了验证核磁的实验结果，我们还是用透射电镜对嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 与 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 所形成的胶束进行了表征。Figure 3-8 中 a 为 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 在质子化程度为 0.08 时的 TEM 图片，胶束直径在 45nm

左右；b 为 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在质子化程度为 0.19 时的 TEM 图片，胶束直径在 37nm 左右。可知，在本实验质子化程度降低的过程中形成了球形胶束。

3.2.4 嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 与 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 所形成胶束混合后的 2D NMR 表征

核 Overhauser 效应（简称 NOE）是指空间距离 0.5 nm 范围内的磁性原子核之间发生偶极耦合，当对其中一个核进行辐射达到跃迁饱和和态时，另一个核的 NMR 谱峰强度会发生改变的现象。借助于交叉弛豫完成磁化传递而进行二维实验可以得到二维核 Overhauser 效应 NMR 谱。

在对两个嵌段共聚物随着 P4VP 链段的质子化程度逐步降低分别形成胶束的过程进行表征后，我们将质子化程度相近的两种胶束溶液按照体积比为 1: 1 混合，放置 48 小时后，进行二维实验。

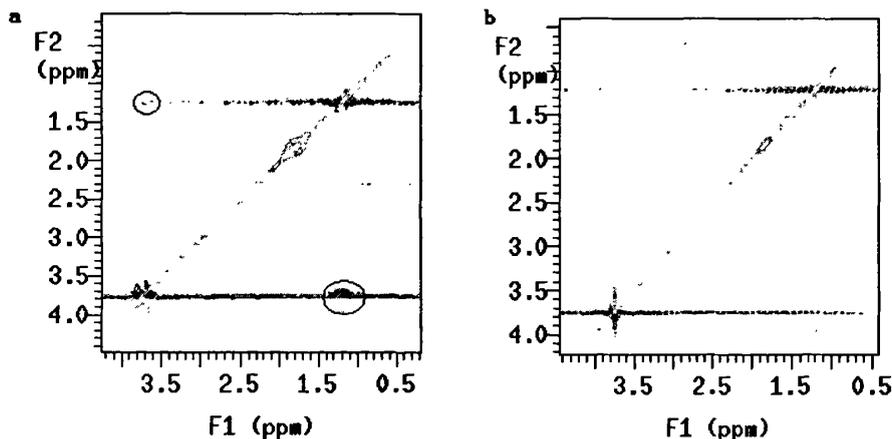


Figure 3-9. (a) contour plot of 2D ¹H-¹H NOESY spectrum of the 1:1 (v:v) mixture of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ micelles with the degree of protonation of 0.54 and PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ micelles with the degree of protonation of 0.58. Circles indicate where cross peaks between PEG and PNIPAM should occur in case of close proximity. (b) contour plot of 2D ¹H-¹H NOESY spectrum of the 1:1 (v:v) mixture of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ micelles with the degree of protonation of 0.45 and PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ micelles with the degree of protonation of 0.51.

Figure 3-9a 是将 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 和 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在质子化程度分

第三节 壳层微相分离研究的结果与讨论

由两种嵌段共聚物 PNIPAM-*b*-P4VP 与 PEG-*b*-P4VP 制得的复合胶束,其壳层由 PNIPAM 和 PEG 两种链段组成,一般认为两种链段共聚物为均匀分散在壳层。在体系逐渐升温过程中,当温度高于 PNIPAM 的 LCST 时,PNIPAM 链段会逐渐塌陷。由于 PEG 链段在塌陷后仍然具有良好的水溶性,故而认为 PEG 链段会穿透塌陷层,形成可容小分子通过的通道(channel)。若此通道存在,则 PEG 链段会处于两种不同环境中:其一为在塌陷层外,在溶液中自由伸展,如 Figure 3-11 放大图中浅红色区域所示;另一被塌陷层包裹,运动有所受限,但由于 PEG 链段的水溶性,其核磁信号应当没有展宽至消失,如 Figure 3-9 放大图中浅绿色区域所示。

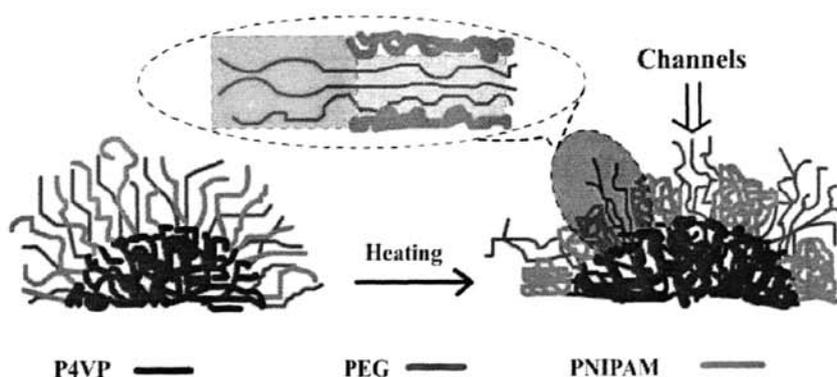


Figure 3-11. Schematic map of the form of channel in the shell of compound micelle.

3.3.1 PNIPAM链段塌陷后PEG链段的 T_1 表征

在体系温度逐渐升温至 46℃后,PNIPAM 链段已经完全塌陷。由 Figure 3-12 可知,在 46℃时 PNIPAM 链段上的甲基特征峰(化学位移为 1.23)因为塌缩而完全消失。26℃时 PEG 主链上的亚甲基的特征峰(化学位移 3.79)在温度升至 46℃时因为温度升高的缘故而移向低场。

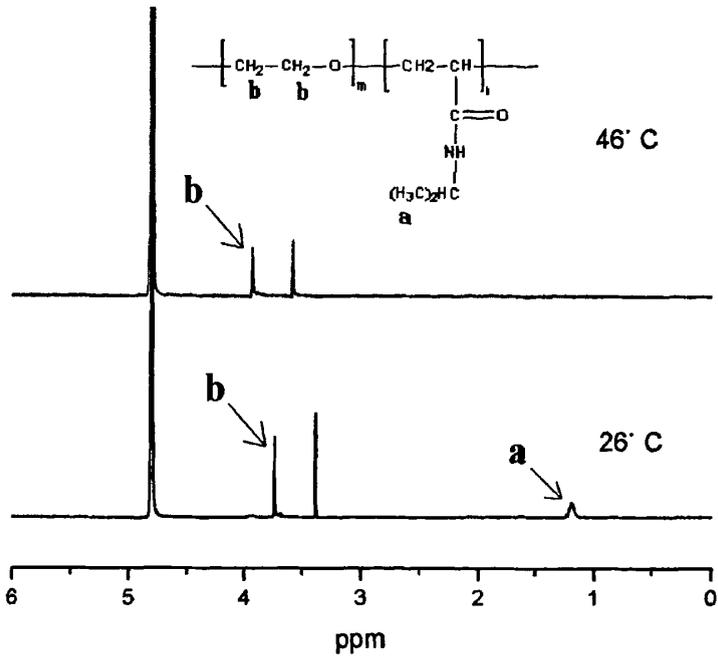


Figure 3-12. NMR spectra of compound micelle of PNIPAM-*b*-P4VP 与 PEG-*b*-P4VP at different temperature.

当 PEG 链段在 PNIPAM 链段塌陷后，处于不同环境中，故而采用第一章中所述的反转恢复法，测定 PEG 链段在不同环境中的自旋-晶格弛豫时间 T_1 。通过改变 180 度脉冲与 90 度脉冲间的等待时间 τ ，测得一系列的 ^1H NMR 谱图。表 3.1 即不同 τ 值时 PEG 信号峰的积分面积及相应修正值。

表 3.1 不同等待时间 τ 时积分面积的原始值与修正值

τ (s)	积分面积	积分面积+115	积分面积+120	积分面积+150
0.01	100	215	220	250
0.02	98.34	213.34	218.34	248.34
0.04	95.04	210.04	215.04	245.04
0.05	93.09	208.09	213.09	243.09
0.07	88.62	203.62	208.62	238.62
0.1	82.87	197.87	202.87	232.87
0.13	78.02	193.02	198.02	228.02
0.18	69.3	184.3	189.3	219.3
0.25	59.41	174.41	179.41	209.41
0.3	52.33	167.33	172.33	202.33

0.4	38.51	153.51	158.51	188.51
0.5	26.67	141.67	146.67	176.67
0.6	14.32	129.32	134.32	164.32
0.75	-0.33	114.67	119.67	149.67
0.95	-18.89	96.11	101.11	131.11
1.3	-41.92	13.08	78.08	108.08
1.8	-66.34	48.66	53.66	83.66
2.5	-87.69	27.31	32.31	62.31
3.5	-102.58	12.42	17.42	47.42
5	-109.56	5.44	10.44	40.44
7	-112.34	2.66	7.66	37.66
15	-112.75	2.25	7.25	37.25
35	-114.67	0.33	5.33	35.33

由于要通过进行指数拟合来求得 PEG 峰在两个不同环境中的弛豫时间，故需要对积分面积加以常量使其值为正（指数拟合需要 Y 值为正）。双指数方程为 $f(\tau) = a \times \exp(-x \div T_1) + b \times \exp(-x \div T_1')$ ， T_1 与 T_1' 分别为 PEG 在不同环境中的自旋-晶格弛豫时间， $f(\tau)$ 为处理后的积分面积值。若在 PNIPAM 链段他先后，PEG 信号没有出现裂分则应当用单指数拟合，单指数方程为 $f(\tau) = a \times \exp(-x \div T_1)$ 。可以对单指数拟合与双指数拟合的结果进行对比，采用结果明显优于另一个的拟合的数据，并认为此拟合结果是对 PEG 链段的弛豫时间的正确拟合。

在所加常量为 115 时，对于双指数拟合，其在 95% 的可信度下双指数拟合所得结果的误差为 $RMSE=0.6637$ ，与在 95% 的可信度下单指数拟合的误差 $RMSE=1.16$ 相比，可知双指数拟合结果要稍好于单指数拟合结果；但 a 与 b 值相差过于悬殊 ($a:b=212.9:3.44$)，如 Figure 3-13 所示。

为了考察在为了满足进行指数拟合的要求而对积分面积进行了处理对结果的可信度带来的影响，我们分别对积分面积加上了不同的常量 (115、120、150)。Figure 3-14 为在原始数据上所加值为 120 时的单指数拟合 (Figure 3-14b) 及双指数拟合 (Figure 3-14a)；同样在 95% 的可信度下与单指数拟合的误差

RMSE=3.234 相比, 双指数拟合的误差 RMSE=0.6573 明显改善, 由图中也可看出单指数拟合曲线明显偏离原始数据而双指数拟合曲线与原始数据吻合则很好。

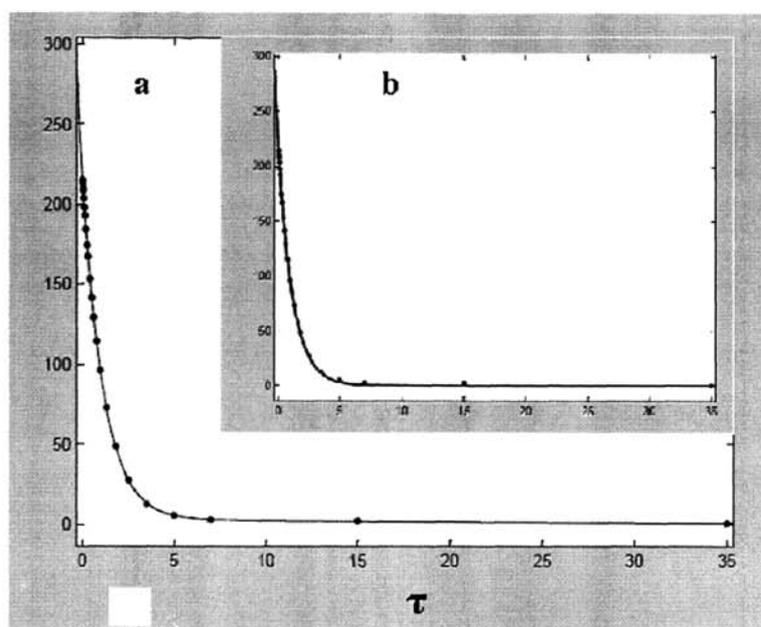


Figure 3-13. a: the second order exponential fitness when the added constant is 115; b: the first order exponential fitness when the added constant is 115.

Figure 3-15 为在原始数据上所加值为 150 时的单指数拟合 (Figure 3-15b) 曲线及双指数拟合 (Figure 3-15a) 曲线; 同样在 95% 的可信度下与单指数拟合的误差 RMSE=15.88 相比, 双指数拟合的误差 RMSE=0.6563 显著改善, 由图中也可看出单指数拟合曲线明显偏离原始数据而双指数拟合曲线与原始数据吻合的非常好。综合上面三组拟合数据的比较可以看出, 后期对积分面积的处理对结果影响很大。同时考虑到在 Figure 3-13 中的双指数拟合结果中 a 与 b 的巨大差距, 可以认为弛豫时间 T_1 在本体系中不能较好的用于对塌陷层中 PEG 的表征; 原因可能是被包裹于塌陷层中的 PEG 单元个数与未被包埋的 PEG 单元个数相比太小。

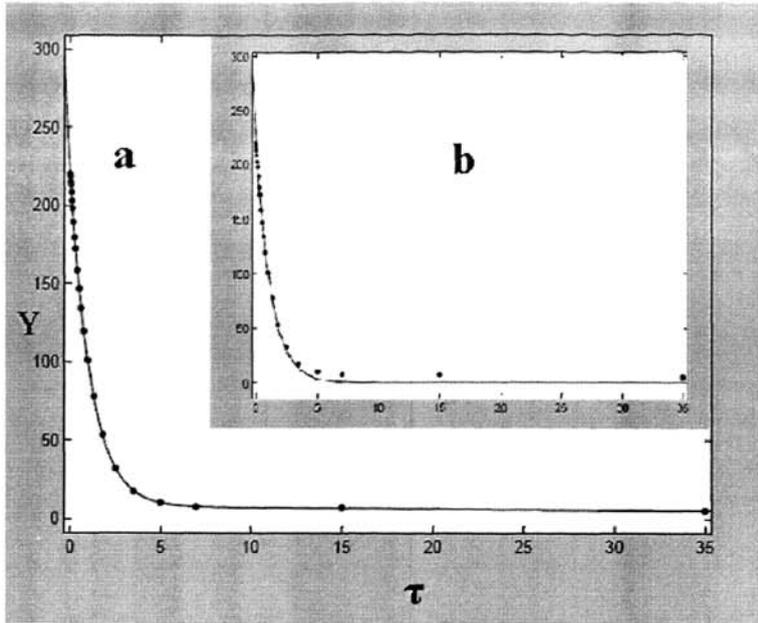


Figure 3-14. a: the second order exponential fitness when the added constant is 120; b: the first order exponential fitness when the added constant is 120.

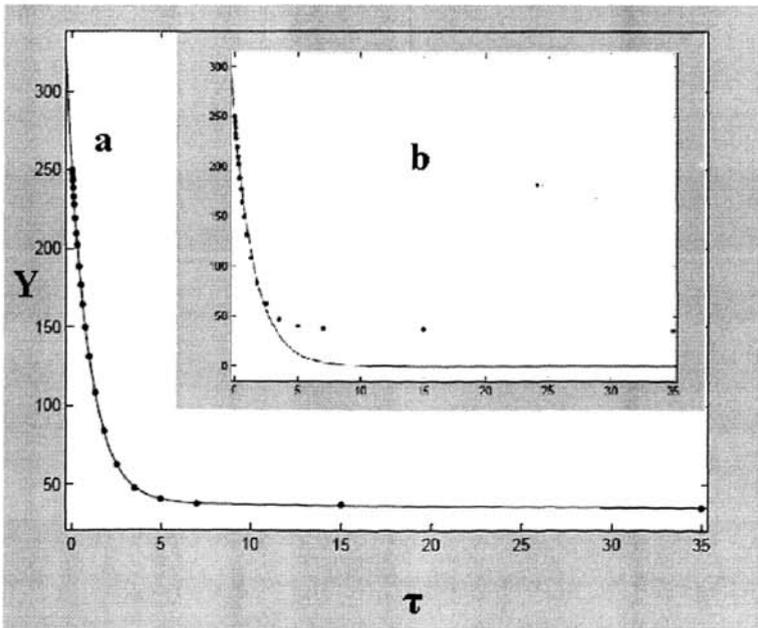


Figure 3-15. a: the second order exponential fitness when the added constant is 150; b: the first order exponential fitness when the added constant is 150.

3.3.2 对¹H NMR谱图中PEG峰的高斯拟合

虽然弛豫时间 T_1 对胶束壳层通道存在未能提供支持，我们依然可以从 ¹H NMR 谱图中观测出 PEG 链段的特征峰在不同温度下峰形的差异。在未受其他邻近峰影响时，¹H NMR 核磁谱图中峰形为一高斯曲线。当两个峰由于过于邻近而导致峰形由于加和而变形时，可以通过高斯曲线拟合使两个临近峰得以分离。

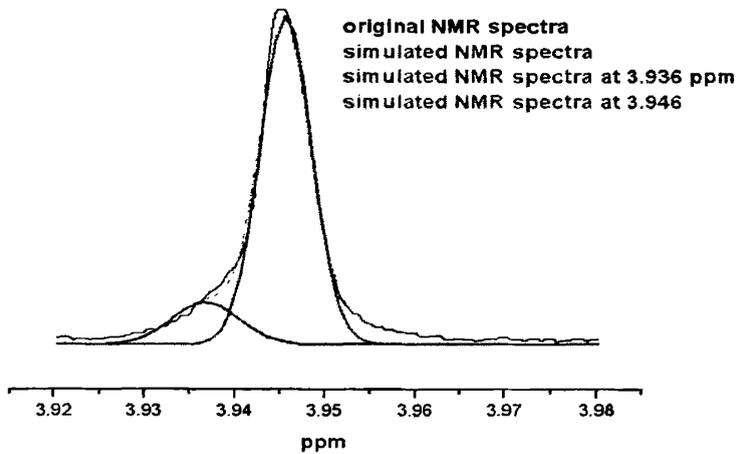


Figure 3-16. Solid black line: the original spectrum of PEG before PNIPAM collapses; Dashed red line: the Gaussian simulated spectrum of PEG; Solid red line: the Gaussian simulated spectrum of PEG in the channel; Solid green line: the Gaussian simulated spectrum of PEG out of the channel.

基于 PEG 特征峰的峰形在 26℃ 与 46℃ 时的明显差异，利用高斯拟合对 46℃ 时的 PEG 特征峰进行了分析。如 Figure 3-16 所示，黑色实线表示所测得的 PEG 特征峰 ¹H NMR 信号；红色虚线表示高斯模拟的理论 PEG 特征峰的 ¹H NMR 信号，由图中可以看出实测峰形与理论模拟峰形吻合很好；红色实线是利用高斯拟合，对 PEG 特征峰进行拆分后得到的一个峰，我们认为这是在 PNIPAM 塌陷后处于 channel 中的 PEG 链段的核磁信号；绿色实线是利用高斯拟合拆分出的未处于 channel 中的 PEG 链段的核磁信号。由图中可知，根据拟合结果处于

channel 中的 PEG 链段的核磁信号相较未处于通道中的 PEG 链段的核磁信号出现了向低场的漂移和峰形的展宽; 这可以解释为在通道这一受限空间内 PEG 链段出现了相对较规整的排列及运动能力的降低。

第四节 结论

我们通过核磁 (自旋-晶格弛豫时间 (T_1), 2D NOESY) 与透射电镜等手段详尽的考察了嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 和 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在逐步降低 P4VP 链段的质子化程度的过程中形成胶束的过程, 并对随后的溶液相混合后得到的胶束进行了表征。实验结果表明 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 在 P4VP 链段的质子化程度降到 0.54 时生成核疏松的胶束, 而且此时成核的 P4VP 嵌段的核磁信号强度没有改变, 之后, 随着质子化程度的降低胶束的核逐渐紧实使得 P4VP 链段的核磁信号强度有所减弱直至展宽消失。对于 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 链段, 在 P4VP 链段的质子化程度降到 0.58 时已有核疏松的胶束形成, 之后有着与 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 相似的变化。并通过 2D NOESY 实验证实了本实验所研究的体系在刚形成的有松散核的胶束和高分子单链间存在动态平衡, 在适合的质子化程度下将胶束溶液混合后可以得到壳层含有 PEG 和 PNIPAM 两种链段的复合胶束。

通过对 46°C 时 PEG 链段的特征峰进行高斯拟合, 对在 PNIPAM 链段塌陷后, 处于不同环境的 PEG 链段的核磁信号得到了拆分。高斯拟合结果对胶束壳层通道结构的存在提供了强有力的证据。

第四章 全文结论

1. 逐步改变 P4VP 链段的质子化程度，使得两个嵌段共聚物均形成以 P4VP 为核的胶束。对此胶束化过程通过核磁技术进行了表征。得到了两个嵌段共聚物形成胶束的临界质子化程度的范围；并观测到在形成有疏松核的胶束后 P4VP 链段的核磁信号强度并未改变而是随着质子化程度的不断增大信号强度不断减弱直至消失。
2. 将两嵌段共聚物各自单独形成的胶束相混合，放置至平衡。2D NOESY 实验结果表明在质子化程度相对较高时形成的胶束有着疏松的核，且此胶束与溶液中单分子链间存在动态平衡；具有松散核的 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆ 胶束溶液与 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 胶束溶液相混合后能够得到壳层含有 PEG 与 PNIPAM 两种链段的复合胶束。
3. 在 46℃时，由 PEG-*b*-P4VP 与 PNIPAM-*b*-P4VP 制得的复合胶束壳层中的 PNIPAM 链段塌陷，通过对 PEG 链段的特征峰进行高斯拟合，可知 PEG 的 ¹H NMR 共振峰在 PNIPAM 塌陷后发生了分裂。证实了胶束壳层存在“通道”结构。

参考文献

1. Zhang, L., Yu, K., Eisenberg, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 3168-3181.
2. Lu, Z., Liu, G., Liu, F. Macromolecules, 2001, 34, 8814-8817.
3. Yu, Y., Zhang, L., Eisenberg, Macromolecules, 1998, 31, 1144-1154.
4. Liu, G., 2005 National Academic Report in Polymer Science, Beijing, 2005, 10
5. Li, Z., Kesselman, E., Talmon, Y., et al. Science, 2004, 306, 98-101.
6. Bader, H., Ringsdorf, H., Schmidt, B. Angew. Makromol. Chem., 1984, 123, 457-485.
7. Nagasaki, Y., Okata, T., et al., Macromolecules, 1998(31), 1473-1479.
8. Iijima, M., Nagasaki, Y., et al. Macromolecules, 1999(32), 1140-1146.
9. Minoura, N., Higuchi, M. Macromolecules, 1997(30), 1023-1027.
10. Zhao, J., Allen, C., Eisenberg, A. Macromolecules 1997, 30, 7143.
11. Tao, J., Liu, G., Ding, J., Yang, M. Macromolecules 1997, 30, 4084.
12. Lodge, T. P., Pudil, B., Hanley, K. J. Macromolecules 2002, 35, 4707.
13. Martin, T. J., Prochazka, K., Munk, P., Webber, S. E. Macromolecules 1996, 29, 6071.
14. Gabaston, L.I., Armes, S. P. Polymer 1999, 40, 4505.
15. Bütün, V., Billingham, N. C., Armes, S. P. Chemical Communications 1997, 1997, 671.
16. Liu, S. Y., Armes, S. P. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 41, 1413.
17. Ma, Y., Armes, S. P. Biomacromolecules 2003, 4, 864.
18. Liu, S. Y., Armes, S. P. Langmuir 2002, 18, 8350.
19. Creutz, S., Jerome, R. Langmuir 1999, 15, 7145.
20. Hoogeveen, N. G., Stuart, M. A. C., Fleer, G. J. Colloids Surf. A 1996, 117, 77.
21. Patrickios, C. S., Armes, S. P. Langmuir 1999, 15, 1613.
22. Ma, Y., Armes, S. P. Biomacromolecules 2003, 4, 864.

23. Liu, S. Y., Armes, S. P. *Langmuir* 2002, 18, 8350.
24. Zhang, W. Q., Shi, L. Q., Wu, K., An, Y. L. *Macromolecules* 2005, 38, 5743.
25. Butun, V., Billingham, N. C., Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12135.
26. Liu, S. Y., Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 9910.
27. Butun, V., Vamvakaki, M., Billingham, N. C., Armes, S. P. *Polymer* 2000, 41, 3173.
28. Harada, A., Kataoka, K. *Macromolecules* 1998, 31, 288.
29. Harada, A., Kataoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9241.
30. Jiang, J. Q., Tong, X., Zhao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 8290.
31. Wang, G., Tong, X., Zhao, Y. *Macromolecules* 2004, 37, 8911.
32. Butun, V., Billingham, N. C., Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 11818.
33. Butun, V., Armes, S. P., Billingham, N. C., et al., *Macromolecules* 2001, 34, 1503.
34. Xu, Y., Shi, L., Ma, R., et al., *Polymer* 2007, 48, 1711.
35. Purcell E.M., Torrey H.C. and Pound R.V., *Phys. Rev.*, 1946. 69: 37-38.
36. Bloch F., Hansen W.W. and Packard M., *Nuclear Induction. Phys. Rev*, 1946. 69: 127-127.
37. Proctor W.G. and Yu F.C., *Phys. Rev*, 1950. 77: 716-717.
38. Arnold J.T., Dharmatti S.S. and Packard M.E., *J.Chem. Phys*, 1951. 19: 507-507.
39. Hahn E.L. and Maxwell D.E., *Phys. Rev*, 1952. 88: 1070-1084.
40. Ernst R.R. and Anderson W.A., *Rev. Sci. Instr*, 1966. 37: 93-102.
41. Jeener J., *Ampere International Summer School, Basko, Polje, Yugoslavia*. 1971.
42. Ernst R.R., *Vith International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, Kandersey, Switzerland*. 1974.
43. Ernst R.R., *Two-Dimensional Spectroscopy. Chimia*, 1975. 29:179.
44. Schaefer J. and Stejskal F.O., *J. Amer. Chem. Soc*, 1976. 98, 1031-1032.
45. Ernst R.R., Bodenhausen G. and Wokaun A., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. 1987: Clarendon Press, Oxford.
46. 裘祖文, 裴奉奎, *核磁共振波谱*. 1989: 科学出版社.

参考文献

47. Ernst R.R. 等著, 毛希安译, 一维和二维核磁共振原理. 1997: 科学出版社.
48. 裘祖文, 裴奉奎, 核磁共振波谱. 1989:科学出版社. p:256
49. 毛希安, 现代核磁共振使用技术与应用. 2000: 科学出版社. p:80
50. 毛希安, 现代核磁共振使用技术与应用. 2000: 科学出版社. p:91
51. Macura S., Ernst R.R., Mol. Phys, 1980, 41: 95
52. Yuan H.Z., Cheng G.Z., Zhao S, Langmuir, 2000, 16: 3030
53. Cheng Fei, Yang Xiaogang, Jiang Ming, et al., Macromolucures, 2007, 40: 8007-8014
54. 方云 chemical journal of chinese universities vol27, 2006, 731-734
55. 谭玉英, 孙平川等 Chinese Journal of Magnetic Resonance Vol.22 No.3 Sep.2005
56. 高红昌, Chinese Journal of Magnetic Resonance, Vol.21 No.1 Mar.2004
57. 毛诗珍, Chemical Journal of Chinese Universities, Vol.24, Feb.2003, No.2 293-296
58. 方晓雯等, Chinese Journal of Magnetic Resonance, Vol.20 No.2 Jun.2003
59. Ilja K. Vrie de Keizer, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 6673-6676
60. Burillo G, Bucio E, Arenas E, et al., Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292:214-219
61. Qi B, Zhao Y. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44:1734-1744
62. Ma R J, Wang B L, Liu X J, et al., Langmuir, 2007, 23:7498-7504
63. Zheng P W, Jiang X W, Zhang X, et al., Langmuir, 2006, 22:9393-9396
64. Zhang W Q, Ma R J, An Y L, et al., Macromolecules, 2005, 38:8850-8852
65. Fujii S, Armes S P, Binks B P, et al., Langmuir, 2006, 22:6818-6825
66. 杜满泉. 南开大学高分子所硕士毕业论文, 1999 年
67. Xia, J., Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1998, 31, 5958-5959.
68. Liu, S. Y., Weaver, J. V. M., Save, M., et al. Langmuir 2002, 18, 8350-8357.
69. Zhang, W. Q., Shi, L. Q., Gao, L. C., et al. Macromolecules 2005, 38, 899-903.
70. Xia, J., Zhang, X., Matyjaszewski, K. ACS Symp. Ser. 2000, 760, 207.
71. Patten, T. E., Xia, J., Matyjaszewski, K., et al., Science 1996, 272, 866.
72. Yang, R. M., Wang, Y. M., Wang, X. G., et al., Eur. Polym. J. 2003, 39, 2029.

参考文献

73. Matyjaszewski, K., Patten, T. E., Xia, J. J. *Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 674.
74. Xia, J. H., Zhang, X., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1999, 32, 3531.
75. Kirsh Y E, Komarova O P. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1976, 18:223-228
76. Satoh M, Yoda E, Hayashi T, Komiyama J. *Macromolecules*, 1989, 22:1808-1812
77. Barboiu V, Holerca M N, Streba E, Luca E. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996, 34:261-270
78. Chen D Y, Peng H S, Jiang M. *Macromolecules*, 2003, 36:2576-2578
79. Cheng F, Yang X G, Peng H S, et al., *Macromolecules*, 2007, 40:8007-8014
80. 裘祖文, 裴奉奎. *核磁共振波谱*. 北京: 科学出版社, 1989. 253 -257

致 谢

本论文是在史林启教授悉心指导下完成的。史老师严谨的治学态度，求实的工作作风，渊博的专业知识，丰富的科研工作经验令人敬佩。在我三年的研究生工作期间，史林启教授在我的学习和生活上都给予了我巨大的关怀和帮助。我不仅学到了科研的方法，更懂得了许多做人的道理，在此谨向史林启教授表示衷心的感谢和深深的敬意！

由于我在实验过程中需要经常使用核磁仪器，孙平川老师对我进行了耐心的培训。从仪器的开关、操作到各种细微的注意事项，每一个枝节孙老师都讲述得细致、详尽。我之所以在实验中能够取得大量准确的数据，是与孙老师热心的指导分不开的。

感谢安英丽老师，张望清老师，他们对我的工作给予了热情的指导与帮助。感谢实验室的马如江老师、陈熙、王欢、熊德安师兄和李岩、王蓓蕾、赵冬云、李哲、赵丽芝、武承林、刘阳，他们在我的实验过程中给我提供了许多有价值的建议，他们优秀的研究品质一直是我学习的榜样。我还要感谢实验室里的各位师弟师妹，感谢孙平川老师组的各位成员，他们在我的工作期间给了我巨大的帮助。

我还要感谢我的父母与兄嫂，数年坎坷起伏，是他们一直在身后的默默支持，让我没有后顾之忧、在面临困难时有了坚持下去的动力。在论文完成之际，谨将此文献给我的父母，愿他们与我共同分享所有的欢悦。

感谢我所有的朋友，感谢所有给予我帮助的人。

何振平

二零零八年五月于南开大学

个人简历及研究成果

何振平，出生于 1981 年 11 月，河北省无极县人。1997 年进入省重点中学河北辛集中学；2000 年高中毕业，进入南开大学求学，攻读化学专业并取得学士学位；2005 年被保送入南开大学高分子国家重点实验室攻读硕士学位，2008 年夏季毕业被授予硕士学位。

研究成果：

何振平，孙平川，熊德安等，含 pH 敏感聚(4-乙烯基吡啶)的嵌段共聚物成核胶束化过程的 NMR 研究, *ACTA POLYMERICA SINICA*, No.7 Jul., 2008, pages:691-696

Zhang WQ, Jiang XW, He ZP, et al., Thermoresponsive core-shell-corona micelles of poly(ethyleneglycol)-*b*-poly(N-isopropylacrylamide)-*b*-polystyrene, *POLYMER*, NOV 8 2006, Vol:47, Issue:24, pages:8203-8209

Li GY, An YL, He ZP, et al., Synthesis and self-assembly of temperature- and pH-sensitive diblock copolymer of poly(acrylic acid)-*b*-poly(N-isopropylacrylamide), *CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES-CHINESE*, May 10 2006, Vol:27, Issue:5, pages: 956-960