

杂臂星形共聚物研究的近期新进展

王 欣, 张小宇, 梁尹修, 刘郁杨*

(陕西省高分子科学与技术重点实验室, 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要:杂臂星形共聚物的臂由不同性质的聚合物链构成, 这赋予了杂臂星形共聚物独特的结构与性能。本文总结了杂臂星形共聚物研究的近期进展, 内容主要包括合成方法、微相分离与自组装及应用三个方面。

关键词:杂臂星形共聚物; 合成方法; 微相分离; 自组装; 应用

引言

聚合物性能主要受其化学组成和拓扑结构影响, 因此, 探索新型结构与功能是高分子科学研究的主要方向之一^[1~9]。星形聚合物是指从一中心核辐射出三条及以上大分子链的聚合物, 其独特的拓扑结构, 使其形态和性能与组成类似的线形聚合物相比有明显不同^[5, 10, 11]。在星形聚合物中, 杂臂星形共聚物更具特色, 因为它的臂至少由两种不同化学组成或分子量的聚合物链组成^[12~16]。特别是由不同化学组成所形成的臂, 其性质不同, 使杂臂星形共聚物表现出独特的性能^[17~19], 并可以形成许多有趣结构与形态的超分子自组装体。因此, 杂臂星形共聚物在诸如药物控制释放、荧光标记、纳米薄膜材料、界面连接、固态电解质等领域均有应用研究。Blencowe 等^[3]、Khanna 等^[4]及 Ren 等^[2]早先已经对星形聚合物的研究进展进行了综述。本文将着重综述杂臂星形共聚物研究的近期新进展, 内容主要包括合成方法、微相分离与自组装及应用三个方面。

1 杂臂星形共聚物的合成方法

相对于均臂星形聚合物而言, 杂臂星形共聚物的合成更复杂一些, 其涉及多种和多步化学反应。目前, 诸如原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合、开环聚合(ROP)、基团转移聚合(GTP)、苯乙烯辅助的原子转移自由基偶联(SA-ATRC)反应、碘转移自由基聚合(ITP)、光可控自由基聚合、同源聚合(Polyhomologation)、开环易位聚合(ROMP)及铜(I)催化的叠氮-炔环加成(CuAAC)反应等反应技术已被广泛应用于杂臂星形共聚物的合成中, 本节主要从先臂法、先核法及先臂法与先核法结合的角度综述合成杂臂星形共聚物研究的新进展。

1.1 先臂法

“先臂法”是指预先合成大分子臂链, 然后再通过交联臂链等反应以形成星形聚合物, 它是合成星形聚合物的常用方法^[2~4, 12, 15]。对于合成杂臂星形共聚物而言, 则需要预先合成出至少两种聚合物臂链, 然后再同时交联或偶联这些臂链以形成杂臂星形共聚物, 该方法包括以下主要类型。

1.1.1 用活性聚合方法先合成聚合物臂链, 然后加交联单体直接反应(核交联)以形成杂臂星形聚合物。例如, Chen 等^[20]使用 RGD 肽基 RAFT 试剂, 通过 RAFT 聚合反应分别合成了聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲基氨基乙酯(PDMAEMA)、聚甲基丙烯酸正丁酯(PBMA)和聚(低聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯)(POEGMA)三种聚合物链, 再以二甲基丙烯酸 2,2'-二硫二乙醇酯作交联剂继续在 RAFT 聚合反应条件

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.014

收稿:2019-06-19;修回:2019-07-26;

基金项目:国家自然科学基金(21871222);

作者简介:王欣(1995-),男,硕士研究生,主要从事功能高分子合成、结构与性能的研究;

* 通讯联系人, E-mail:liu_yyang1120@nwpu.edu.cn.

下同时交联这三种链,得到了一系列核交联杂臂星形共聚物。Zhang 等^[21]首先合成了聚甲撑(PE-Br)与聚甲基丙烯酸叔丁酯(PtBMA-Br)两种 ATRP 大分子引发剂,其中 PE-Br 是先以三乙基硼烷引发二甲亚砜亚甲基叶立德同源聚合合成出聚甲撑(PE),而后对 PE 端基进行 2-溴异丁酰氧化改性得到的;PtBMA-Br 由甲基丙烯酸叔丁酯(tBMA)的 ATRP 反应直接合成。然后用 1,2-二苯基-1,2-二(4-(4-乙烯基苄氧基)苯基)乙烯把 PE-Br 与 PtBMA-Br 交联合成出了杂臂星形共聚物 $PE_n-PtBMA_m$,在水解掉 PtBMA 臂上的侧基酯键后,得到了两亲性杂臂星形共聚物 PE_n-PMAA_m (PMAA 为聚甲基丙烯酸)。Shibuya 等^[22]首先通过端降冰片烯基聚乙二醇(PEG)或聚苯乙烯(PS)大分子单体的 ROMP 反应,合成出了两类刷状分子,然后采用双降冰片烯基单体作为交联剂,再次利用 ROMP 反应同时交联这两种刷状大分子,合成出了杂刷状臂星形聚合物,其合成过程如图 1 所示。

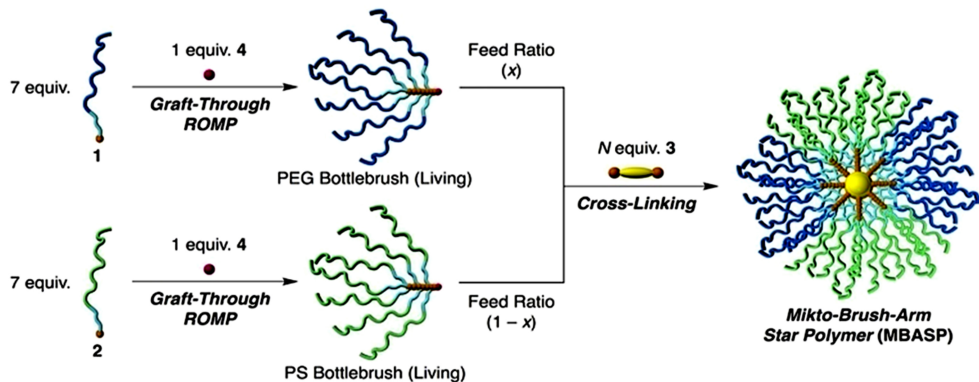


图 1 用 ROMP 合成杂刷臂状杂臂星形聚合物的示意图^[22]

Figure 1 Schematic illustration of mikto-brush-arm star polymers via cross-linking of dissimilar bottle brushes via ROMP^[22]

1.1.2 利用配位反应交联大分子臂链以合成杂臂星形共聚物。例如,Hosono 等^[23]利用端间苯二甲酸基 RAFT 试剂,分别合成出端间苯二甲酸基的聚丙烯酸正丁酯(PnBA)和聚丙烯酸叔丁酯(PtBA),再通过大分子链的端羧基与铜(II)离子的配位反应,合成出有机多面体核配位杂臂星形共聚物,如图 2 所示。

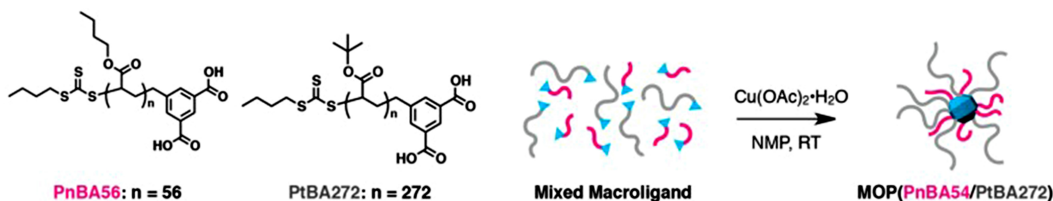


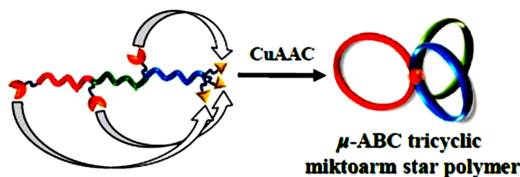
图 2 用配位交联合成杂臂星形共聚物的示意图^[23]

Figure 2 Schematic diagram of the PnBA/PtBA miktoarm star copolymer via coordination cross-linking^[23]

1.1.3 先合成具有反应活性端基的大分子臂链,然后通过端基间的化学反应合成出杂臂星形共聚物。例如,Park 等^[24]首先合成了 ω -叠氮基聚(3-十二烷基噻吩)(P3DDT)和一端含有两个炔基的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),然后通过 CuAAC 反应合成出了杂臂星形共聚物 $P3DDT_2-PMMA$ 。Shingu 等^[25]在磷腈配体 P_4 -叔丁基(t-Bu- P_4)催化下,以 6-叠氮基己醇引发癸基缩水甘油醚开环聚合,随后将产物的新端基改性为叠氮基与羟基,再以羟基引发 9-癸烯基缩水甘油醚开环聚合,将产物的端基再次改性为叠氮基与羟基,而后又用羟基引发 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙基缩水甘油醚开环聚合,最后再用 5-溴甲基-1,2,3-三(2-炔丙基-1-氧基)苯对聚合物链进行封端,得到含有三个叠氮基与三个炔基的三嵌段共聚物,在分子内 CuAAC 反应后得到环状杂臂星形共聚物,如图 3 所示。

1.2 先核法

“先核法”是指首先合成至少含两种不同类型活性基团的核试剂,然后由不同的活性基团引发不同单

图3 ABC三环杂臂星形聚合物合成示意图^[25]Figure 3 Schematic illustration of approaches for ABC tricyclic miktoarm star polymers^[25]

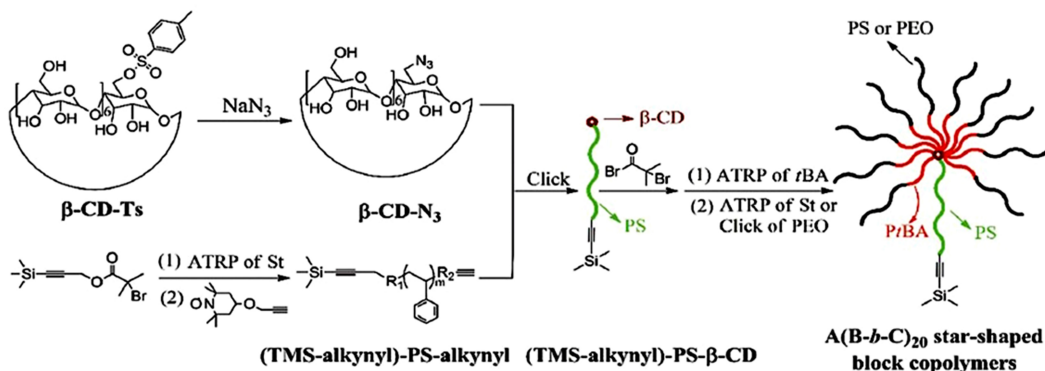
体聚合,以形成不同种类的臂链。例如,Mielańczyk等^[26]合成了一种含2个羟基与6个 ATRP 引发基团的功能核。用羟基引发 ϵ -己内酯(ϵ -CL)开环聚合形成聚己内酯(PCL)臂,以 ATRP 引发基团引发 tBMA 聚合合成 PtBMA 臂链,得到了 PCL₂-PtBMA₆ 杂臂星形共聚物。水解 PtBMA 臂侧基中的酯键后,可以得到 PMAA 臂,实现了杂臂星形共聚物的 pH 敏感性。Ramesh 等^[27]将 2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇改性为含两个 RAFT 反应基团和一个羟基的功能核,用羟基引发 L-丙交酯(LLA)ROP 反应形成疏水臂,用 RAFT 反应基团合成聚(*N*-丙烯酰吗啉)(PNAM)臂,得到了一系列 AB₂ 型杂臂星形共聚物。Zhang 等^[28]以 2-溴异丁酸-1,4-戊二烯-3-醇酯为核,结合硼化学、同源聚合和 ATRP 反应,合成出了含 PE 与 PS 的杂臂星形共聚物 PE₂-PS 与 (PE-*b*-PMMA)₂-(PS-*b*-PMMA) 型杂臂星形共聚物。

1.3 先核法与先臂法结合

所谓先核与先臂结合法,是指在所合成的杂臂星形共聚物中一部分臂预先合成而后再键接到核上,而另一部分臂则由核上的活性基团直接引发单体聚合形成。先核与先臂结合法包括以下主要类型。

1.3.1 先合成含不同类型活性基团的核试剂,一部分臂由核上活性基团直接引发单体聚合形成,而另一部分臂预先合成,然后再键接到核上。例如,Isono 等^[29]以含羟基与叠氮基的三官能团与四官能团化合物为核,用点击反应将麦芽七糖(MH)键接核上,然后再用核上的羟基引发 ϵ -CL 开环聚合,合成了一系列 MH-PCL_y ($y=2,3$)、MH₂-PCL₂ 型及 MH_x-PCL ($x=2,3$) 型杂臂星形共聚物。Yan 等^[30]以二溴新戊二醇为核,通过 ROP 反应及点击化学,合成出含左旋聚乳酸(PLLA)与 PCL 链的 PLLA₂-PCL₂ 与 (PCL-*b*-PLLA)₂-(PLLA-*b*-PCL)₂ 型杂臂星形共聚物。Pan 等^[31]首先合成了一个含 RAFT 反应基团、ATRP 引发基团、羟基及炔基的四官能团核,然后由 RAFT 反应、ATRP 反应,羟基引发的 ROP 反应分别合成出了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)、聚甲基丙烯酸二异丙基氨基乙酯(PDPA)及 PCL 臂,最后用 CuAAC 反应将端叠氮基聚乙二醇单甲醚(mPEG)键接到核的炔基位上,得到了 ABCD 型杂臂星形共聚物 PNIPAM-PDPA-PCL-mPEG,其中 mPEG 臂以乙缩醛键接到核上,在酸性条件可断裂。Patil 等^[32]以二溴新戊二醇为四臂核,将两个羟基改性为 ATRP 引发基团,将两个溴改性为叠氮基团。然后由 ATRP 反应与随后的 ITP 反应合成出 PS-*b*-PVDF(PVDF 为聚偏二氟乙烯)臂,再用 CuAAC 反应将 mPEG 链键接到核上,合成出 (PS-*b*-PVDF)₂-mPEG₂ 两亲性杂臂星形共聚物。Huang 等^[33]首先合成出单叠氮化 β -环糊精(β -CD)衍生物,用 CuAAC 反应将预先合成的端炔基聚苯乙烯链连接到叠氮位,再将 β -CD 上的其它羟基进行 2-溴异丁酰氧化改性后,引发 tBA(丙烯酸叔丁酯)单体 ATRP 反应合成出 PtBA 臂,由 PtBA 臂端继续引发苯乙烯(St)单体聚合形成 PS 段或将 PtBA 臂端叠氮化改性后用点击反应接上聚环氧乙烷(PEO)段,最后得到了 PS-(PtBA-*b*-PS)₂₀ 与 PS-(PtBA-*b*-PEO)₂₀ 杂臂星形共聚物,其合成过程如图 4 所示。Saito 等^[34]通过活性链增长 Suzuki-Miyaura 偶联聚合反应与活性 ROP 反应联用,合成了由聚[2,7-(9,9-二己基芴)](PF)和聚乳酸(PLA)为臂的 PF-PLA₂ 与 PF-PLA₃ 杂臂星形共聚物。

1.3.2 在预先合成的聚合物链端添加反应活性基团,然后用活性基团引发单体聚合反应合成出新臂。例如,Li 等^[35]在三氟甲磺酸镧(Lu(OTf)₃)催化下,端环氧基 mPEG 引发 ϵ -CL/THF(THF 为四氢呋喃)混合单体进行 Janus 聚合(阳离子和阴离子聚合结合),得到了 mPEG-PCL-P(ϵ -CL-*co*-THF)杂臂星形共聚物。Aykaç 等^[36]在磷腈配体 P₂-叔丁基(P₂-*t*-Bu)催化下用 *N,N*-二甲基乙醇胺与 *N*-甲基二乙醇胺中

图 4 A(B-b-C)₂₀ 型杂臂星形嵌段共聚物的合成示意图^[33]Figure 4 Synthetic scheme of A(B-b-C)₂₀-type miktoarm star-shaped block copolymers^[33]

的羟基分别引发 ϵ -CL 单体 ROP 反应合成 PCL 臂，然后用甲胺基引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行 II 型光聚合，合成出 PCL-PMMA₂ 与 PCL₂-PMMA 两种杂臂星形共聚物。

1.3.3 在预先合成的聚合物链端添加至少两类反应活性基团，一类反应活性基团用于引发单体聚合反应而产生臂，而其它官能团用于连接预先合成的聚合物链。例如，Alizadeh 等^[37]通过对 mPEG 端羟基改性，在 mPEG 链一端添加了叠氮基与 ATRP 引发基团，然后在“一锅”(即 CuAAC 与 ATRP 反应同时进行)条件下，将端炔基 PCL 键接到叠氮基团位点，以 ATRP 引发基团引发 tBA 单体聚合合成出 PtBA 臂，得到了三杂臂星形共聚物 mPEG-PtBA-PCL，在水解 PtBA 臂上侧基酯键后得到了 mPEG-PAA-PCL 星形共聚物(PAA 为聚丙烯酸)。

1.3.4 先合成具有活性端基的聚合物链，然后进行化学反应偶联，并在偶联处产生新的反应基团，用于引发聚合反应而产生新臂。例如，Eric 等^[38]以 t -Bu-P₄ 为催化剂用 1-乙氧基-2-甲基-1-(三甲基硅氧基)-1-丙烯引发 MMA 的 GTP 反应，得到具有反应活性端基的 PMMA，然后用对苯二醛，间苯三醛与 PMMA 活性端基进行 Mukaiyamaaldol-type 反应，分别将两条与三条 PMMA 链偶联在一起，并在连接处产生 2 个与 3 个羟基，即 PMMA₂-(OH)₂ 与 PMMA₃-(OH)₃。用羟基引发 D-丙交酯(DLA)单体 ROP 反应形成了杂臂星形共聚物 PMMA₂-PDLA₂(PDLA 为右旋聚乳酸)与 PMMA₃-PDLA₃。Huang 等^[39]用链增长缩聚反应合成聚 N -辛基苯甲酰胺(PBA)，并对 PBA 的端基进行 2-溴异丁酰氧化改性，然后用 SA-ATRC 反应形成 PBA-(StOH)_m-PBA((StOH)_m 为低聚(4-乙基苄醇))结构聚合物链，再用苄醇基引发 ϵ -CL 单体 ROP 反应产生 PCL 链，合成出了 PCL_m-PBA₂ 型杂臂星形共聚物。类似地，Sathesh 等^[40]用 ROP 反应合成了 PCL 链，并对端羟基进行 2-溴异丁酰氧化改性，用 4-乙基苄氯(VBC)作为功能单体进行 SA-ATRC 反应得到 PCL-(VBC)₄-PCL 嵌段共聚物，用 VBC 上的苄氯引发 St 或 tBA 的 ATRP 反应合成了杂臂星形共聚物 PCL₂-PS₄ 和 PCL₂-PtBA₄。

1.3.5 由“先臂法”合成核交联星形聚合物，然后再利用核上的活性基团引发聚合以形成新的聚合物链而合成出杂臂星形共聚物。例如，McKenzie 等^[41]以三硫代碳酸酯(常规 RAFT 试剂)作为光控自由基聚合试剂，在不使用另外光引发剂或催化剂的条件下，由“先臂法”合成了核交联星形聚合物，然后再利用核表面三硫代碳酸酯的活性，光引发另一种单体聚合，得到杂臂星形共聚物，这种“由内而外”的方法，显示出较高的引发效率(95%)。

1.3.6 其它。例如，Wang 等^[42]将 β -CD 中羟基改性为 ATRP 引发基团，引发甲基丙烯酸乙酯聚合得到聚甲基丙烯酸乙酯星形聚合物，再将臂端的氯进行叠氮化改性。另外将 mPEG 的端羟基改性为炔基与 ATRP 引发基团，用 ATRP 基团引发甲基丙烯酸 N,N -二甲基氨基乙酯(DMAEMA)聚合后，用 CuAAC 反应将 mPEG- b -PDMAEMA 接到星形聚合物上，得到了以环糊精为核、具有 Y 形 ABC 杂臂的星形共聚物。

2 杂臂星形共聚物的微相分离与自组装

就杂臂星形共聚物而言,在分子中由于不同化学组成与性质臂链的共存,杂臂星形共聚物的臂链可以发生微相分离而产生有趣的自组装形态。如果臂链具有环境刺激响应性,杂臂星形共聚物的自组装则会受环境因素影响,其自组装体形态在外部环境变化的刺激下可能发生转变。

Higashihara 等^[43]发现,在 ABCD 型杂臂星形共聚物 PI-PS-P α S-P3HT(PI 为聚异戊二烯;P α S 为聚 α -甲基苯乙烯;P3HT 为聚(3-己基噻吩))薄膜中发生微相分离,形成有周期性的边朝上且高度结晶的 P3HT 纳米纤维形态,在纤维中没有其它组分所形成的纳米区域。Phinjaroenphan 等^[44]报道 PHIC(5k)-PCL₁₋₃(17k)和 PHIC(10k)-PCL₁₋₃(10k)(PHIC 为聚正己基异氰酸酯)杂臂星形共聚物,无论 PHIC 臂长以及 PCL 臂长和臂数量如何,其在甲苯和氯仿退火膜中发生相分离形成层状结构。Aissou 等^[45]研究了杂臂星形共聚物 PDMSB-PS-PLA(PDMSB 为聚(1,1-二甲基硅杂环丁烷))定向形成多级层状形态的自组装,他们利用拓扑基质模板化分子使其达到优异的取向顺序。随着 PLA 体积分数的增加,形成了六边形[6.6.6]阿基米德铺砌,它与亚稳方形对称[4.8.8]铺砌共存。掠入射小角 X 射线散射(GISAXS)测量,证明了[6.6.6]铺砌在[4.8.8]铺砌中的稳定性。Chernyy 等^[46]利用 PDMS-PI_{1,4}-PMMA(PDMS 为聚二甲基硅氧烷,PI_{1,4}为聚(1,4-异戊二烯))杂臂星形共聚物,发现其平衡本体形态范围从[6.6.6]铺砌模式到交替层状和交替圆柱形态。用氧等离子体去除 PI_{1,4}和 PMMA 之后,在硅片上形成 PDMS 方形纳米点和空芯柱的阵列结构。

两亲性杂臂星形共聚物会在水性溶液中发生微相分离而形成不同形态的自组装体,例如,Xu 等^[47]报道,ABC 型杂臂星形共聚物 PCL-PDMAEMA-PNIPAM 在 THF/甲醇混合溶剂中自组装形成多层纳米片。该纳米片在水溶液中显示 pH 响应性的形态转变,在不同 pH 下转变为 2D 六边形聚集体、补丁型纳米纤维和囊泡形态。纳米片还具有热响应性,当温度高于 PNIPAM 段的低临界溶液温度时,其转变为补丁状胶束,PCL-PDMAEMA-PNIPAM 的自组装及自组装体的形态转变如图 5 所示。Huo 等^[48]报道了一系列两亲性三杂臂星形共聚物 mPEG-PS-PDMAEMA 自组装形态的 CO₂ 调控性。研究发现,PDMAEMA 链分子量的增加可以强化 mPEG-PS-PDMAEMA 自组装的 CO₂ 响应性。用 CO₂ 刺激后,当 mPEG-PS-PDMAEMA 中 PDMAEMA 臂的分子量为 9.3k,12.2k 与 25k 时其组装从球形/囊泡向片层转变。随着 PDMAEMA 的分子量从 9.3k 到 25K,自组装体的形态由“大肠杆菌形”纳米片演化为纳米带,再到纳米盘。Zhao 等^[49]报道 P(NIPAM-co-TAHB)-PCL-PAA(TAHB 为 4-(2-(2,2,2-三氟乙基氨基甲酰基)乙硫基)-2-丙烯酰胺基-N-(2-羟乙基)丁酰胺)型杂臂星形共聚物可以在环境温度下自组装成多室囊泡(pH 为 3.0),囊泡(pH 为 5.9)和小胶束/囊泡混合物(pH 10)。在热、氧化还原和氧气的刺激下,在不同 pH 所形成的自组装可以进一步转化为一些其它形态,例如复合胶束和具有空洞的纳米胶囊。

Pati 等^[50]合成了含糖多肽和 PCL 链的杂臂星形共聚物,该共聚物在水中自组装成表面为糖残基的纳米棒、囊泡和胶束。结果显示,形成的纳米结构可以通过的臂的链长来调控,但不受糖残基类型的影响。Liu 等^[51]合成了 pH/氧化还原刺激的杂臂星形共聚物 mPEG-PS-PCL-PAA,其中 PAA 臂以双硫键连向核。mPEG-PS-PCL-PAA 可以自组装形成空心纳米胶囊,其尺寸和形态取决于 pH 和还原刺激性。Gaitzsch 等^[52]报道,杂臂星形共聚物 PMPC-PDPA-PEG(PMPC 为聚甲基丙烯酸酯基磷酸胆碱)能形成补丁型囊泡,补丁的尺寸能通过 PMPC-PDPA-PEG 与二嵌段共聚物 PMPC-PDPA 混合比例来调控。Alizadeh 等^[37]发现,pH 敏感性杂臂星形共聚物 mPEG-PAA-PCL 可以在水中形成复合壳胶束。当 pH<5 时,由于 PAA 与 mPEG 之间的氢键作用,形成的是弱亲水壳和疏水性 PCL 核的胶束。

3 杂臂星形共聚物的应用研究

3.1 在药物控制释放方面

Huo 等^[53]以杂臂星形共聚物 mPEG-PNBM-PNIPAM (PNBM 为聚(甲基丙烯酸-2-硝基苄酯))自

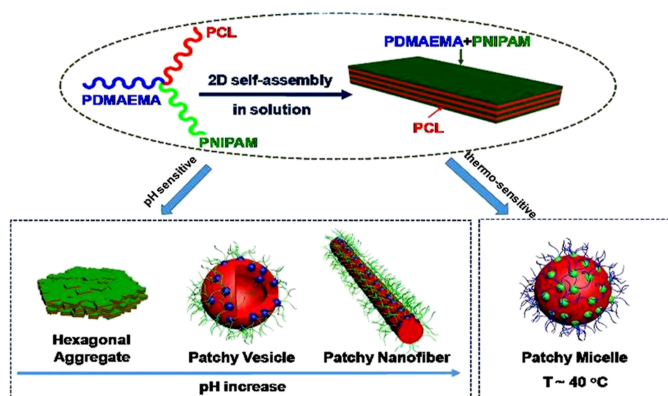


图 5 PCL-PDMAEMA-PNIPAM 杂臂星形共聚物自组装及自组装体的形态转变^[47]

Figure 5 Self-assembly of miktoarm star polymer PCL-PDMAEMA-PNIPAM and transition of the self-assemblies^[47]

组装胶束对尼罗红进行包载,用温度变化与紫外光刺激可触发包载物释放。Pandey 等^[54]合成了 PCL_2 -(Pr-gly-*b*-GP) (Pr-gly 为聚炔丙基甘氨酸,GP 为糖多肽) 杂臂星形共聚物,其在自组装形成胶束时,其炔基位于胶束核-壳界面,用双(叠氮乙基)二硫化物(BADS)为交联剂,以点击反应在壳核界面对胶束进行交联。BADS 赋予胶束氧化还原响应特性,而 PCL 使胶束具有酶可降解性。研究发现,交联胶束比未交联胶束稳定 2-3 周,交联胶束在氧化还原反应与酶的双刺激下阿霉素(Dox)的释放量明显增加。细胞毒性数据显示,交联胶束与未交联胶束均是无毒的,但在 HepG2 细胞内 Dox 从交联胶束的释放是受控的。Wang 等^[55]制备了四种不同的两亲性杂臂星形共聚物 PCL_2 -POEGMA₁、 PCL_2 -POEGMA₂、 PCL_3 -POEGMA₁ 和 PCL_1 -POEGMA₃。结果表明,在这四种共聚物中 PCL_3 -POEGMA₁ 的临界胶束浓度(CMC)最低,载药容量(DLC)最高,这可能是由于其具有最高支化度和高的 PCL 含量。另外,与同分子量的线性或低支化同源物相比,高支化度疏水片段的杂臂星形共聚物会带来更好的治疗效果。

3.2 在荧光基团标记方面

杂臂星形共聚物的臂上链接荧光、发光色团,可以实现对杂臂星形共聚物跟踪。Offenloch 等^[56]在杂臂分子中引入苊发色团,形成具有荧光功能的杂臂星形共聚物,进而能自组装为有荧光功能的稳定胶束。Huang 等^[57]制备了具有荧光和醛基团功能化核的星形聚合物。然后将核上的醛基与氨基基封端的聚(γ -苊基 L-谷氨酸)(PBLG-ONH₂)偶联以产生荧光标记的 PBLG_n - $m\text{PEG}_m$ 杂臂星形共聚物。用 β -羟乙基乙二胺氨解 PBLG 臂上的苊氧基后使杂臂星形共聚物臂上带正电荷,它能够通过静电相互作用捕获带负电荷的 siRNA,因此该杂臂星形共聚物其可作为细胞示踪探针。

3.3 在聚合物-蛋白质络合方面

Nieto-Orellana 等^[58]研究了 $m\text{PEG}(2k)$ -(polyGA)₃ (polyGA 为聚谷氨酸)与蛋白质的复合。研究表明,合成的共聚物能够通过非共价作用在最佳 pH 条件下络合模型蛋白溶菌酶,其复合效率取决于共聚物组成和分子结构,在聚合物络合时,蛋白质结构构象能被保持,没有观察到可检测的变性。

3.4 在高阻燃性方面

Qiu 等^[59]以三种不同的磷酸酯单体合成出了 ABC 杂臂星形聚磷酸酯。结果表明,所得共聚物显示出良好的热稳定性,具有较高的分解温度和较高残余焦炭质量(在 800℃ 下为 19.8%),其极限氧指数数值高达 35.6,这表明该类型的聚合物是潜在的防火材料。

3.5 在固态电解质方面

Lee 等^[60]将四杂臂星形共聚物 PS-PEO₃ 用作固态电解质,研究发现,杂臂星形共聚物 PS-PEO₃ 与二嵌段共聚物 PS-PEO 相比,其离子电导率和机械强度提高了 2~30 倍。这可能是在 PS-PEO₃ 中 PEO 链伸展域明显减小所致。另外,对于 PS-PEO₃ (PEO 的 $M_n = 2\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) 在锂盐下降到 $[\text{Li}]/[\text{EO}] =$

0.06 时,其熔融温度消失,这引起其导电率在室温下提高 1 个数量级。Glynos 等^[61]将 PS₃₀-PEO₃₀ 杂臂星形共聚物的纳米结构聚合物颗粒作为液态电解质的添加剂,以制作固态聚合物电解质。他们发现,与纯液态电解质相比,固态聚合物电解质的机械性能得到显著改善,而离子电导率保持接近纯液态电解质的值。

3.6 改性膜方面

Pulyalina 等^[62]合成了由富勒烯 C₆₀ 为核含 6 个 PS 臂与 6 个聚 2-乙烯基吡啶(P2VP)臂的星形共聚物,用于改性聚苯醚膜。结果显示,改性膜可提高对水的选择性,应用于酯化反应时可以提高产率。

3.7 在界面连接方面

Beziau 等^[63]用 PnBA/POEGMA 杂臂星形共聚物作为增溶剂,用于 PBMA 凝胶与 PDMAEMA 凝胶的连接以制备多层凝胶。

3.8 在二维光子晶体方面

Antoine 等^[64]研究了杂臂星形共聚物 PS-P2VP-PI 薄膜的自组装形成阿基米德铺砌图案。溶剂退火的 PS-P2VP-PI 薄膜排列成[4. 6. 12]阿基米德铺砌的纳米柱。根据耐蚀刻性低的 PI 臂的尺寸和选择促进 PS-P2VP-PI 薄膜自组装的溶剂,蚀刻后产生的空柱带在[4. 6. 12]图案中的正方形或十二边形位置,这一形态结构有望构建 2D 光子晶体,它具有完整的光子带隙而能完全禁止光的传播。

4 结语

杂臂星形共聚物独特的分子结构,赋予其独特的性能。相信在科研工作者的努力下,将合成出结构更为多样、复杂的功能多重化的杂臂星形共聚物,以期在超分子科学与应用方面取得实质性进展。

参考文献:

- [1] Li Z, Kesselman E, Talmon Y, Hillmyer M A, Lodge T P. *Science*, 2004, 306: 98.
- [2] Ren J M, McKenzie T G, Fu Q, Wong E H H, Xu J X, An Z, Shanmugam S, Davis T P, Boyer C, Qiao G G. *Chemical Reviews*, 2016, 116: 6743.
- [3] Blencowe A, Tan J F, Goh T K, Qiao G G. *Polymer*, 2009, 50: 5.
- [4] Khanna K, Varshney S, Kakkar A. *Polym Chem*, 2010, 1: 1171.
- [5] Inoue K. *Prog Polym Sci*, 2000, 25: 453.
- [6] Wu W, Wang W, Li J. *Prog Polym Sci*, 2015, 46: 55.
- [7] Michalski A, Brzezinski M, Lapienis G, Biela T. *Prog Polym Sci*, 2019, 89: 159.
- [8] Goseki R, Ito S, Hirao A. *Polymer*, 2017, 124: 284.
- [9] Goseki R, Ito S, Akemine E, Hirao A. *Polym Chem*, 2016, 7: 6170.
- [10] Gadwal I, Wadgaonkar P P, Ichake A B, Mane S R. *J Polym Sci Pol Chem*, 2018, 57: 146.
- [11] Hawker C J, Wooley K L. *Science*, 2005, 309: 1200.
- [12] Gao H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2008, 41: 4250.
- [13] Doganci E, Tasdelen M A, Yilmaz F. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216: 1823.
- [14] Zhu J, Liu Y, Xiao L, Zhou P. *Macromol Chem Phys*, 2016, 217: 773.
- [15] Gao H, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 11828.
- [16] Liu H, Pan W, Tong M, Zhao Y. *Polym Chem*, 2016, 7: 1603.
- [17] Zhang J, Zhang Q, Zhou S, Liu Y, Huang W. *Polym Chem*, 2018, 9: 203.
- [18] Iatridi Z, Lencina M M S, Tsitsilianis C. *Polym Chem*, 2015, 6: 3942.
- [19] Liu Y, Lan S, Xiao L. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216: 749.
- [20] Chen C, Guo X, Du J, Choi B, Tang H, Feng A, Thang S H. *Polym Chem*, 2019, 10: 228.
- [21] Zhang Z, Hadjichristidis N. *ACS Macro Lett*, 2018, 7: 886.
- [22] Shibuya Y, Nguyen H V T, Johnson J A. *ACS Macro Lett*, 2017, 6: 963.
- [23] Hosono N, Gochomori M, Matsuda R, Sato H, Kitagawa S. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6525.

- [24] Park J, Moon H C, Choi C, Kim J K. *Macromolecules*, 2015, 48: 3523.
- [25] Shingu T, Yamamoto T, Tajima K, Isono T, Satoh T. *Polymers*, 2018, 10: 877.
- [26] Mielanczyk A, Odrobinska J, Grzadka S, Mielanczyk Ł, Neugebauer D. *Int J Pharmaceut*, 2016, 515: 515.
- [27] Ramesh K, Thangagiri B, Mishra A K, Ahn B H, Gal Y S, Lim K T. *React Funct Polym*, 2018, 132: 112.
- [28] Zhang Z, Altaher M, Zhang H, Wang D, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2016, 49: 2630.
- [29] Isono T, Miyachi K, Satoh Y, Nakamura R, Zhang Y, Otsuka I, Tajima K, Kakuchi T, Borsali R, Satoh T. *Macromolecules*, 2016, 49: 4178.
- [30] Yan X, Li J, Ren T. *e-Polymers*, 2018, 18: 559.
- [31] Pan W, Liu H, Zhang H, Zhao Y. *Polym Chem*, 2016, 7: 2870.
- [32] Patil Y, Bilalis P, Polymeropoulos G, Almahdali S, Hadjichristidis N, Rodionov V. *Mol Pharmaceut*, 2018, 15: 3005.
- [33] Huang B, Chen M, Zhou S, Wu L. *Polym Chem*, 2015, 6: 3913.
- [34] Saito K, Isono T, Sun H S, Kakuchi T, Chen W C, Satoh T. *Polym Chem*, 2015, 6: 6959.
- [35] Li Y, von der L  he M, Schacher F H, Ling J. *Macromolecules*, 2018, 51: 4938.
- [36] Aykac F S, Aydogan C, Yagci Y. *Eur Polym J*, 2018, 109: 499.
- [37] Alizadeh R, Ghaemy M. *Polymer*, 2015, 66: 179.
- [38] Eric O T, Chen Y, Takada K, Sato S i, Satoh T, Kakuchi T. *Polym Chem*, 2015, 6: 7841.
- [39] Huang C F, Aimi J, Lai K Y. *Macromol Rapid Comm*, 2017, 38: 1600607.
- [40] Sathesh V, Chen J K, Chang C J, Aimi J, Chen Z C, Hsu C C, Huang Y S, Huang F F. *Polymers*, 2018, 10: 858.
- [41] McKenzie T G, Wong E H H, Fu Q, Sulistio A, Dunstan D E, Qiao G G. *ACS Macro Lett*, 2015, 4: 1012.
- [42] Wang Y, Liu Y, Liang J, Zou M. *RSC Adv*, 2017, 7: 11691.
- [43] Higashihara T, Ito S, Fukuta S, Miyane S, Ochiai Y, Ishizone T, Ueda M, Hirao A. *ACS Macro Lett*, 2016, 5: 631.
- [44] Phinjaroenphan R, Kim Y Y, Ree B J, Isono T, Lee J, Rugmai S, Kim H, Maensiri S, Kakuchi T, Satoh T, Ree M. *Macromolecules*, 2015, 48: 5816.
- [45] Aissou K, Kwon W, Mumtaz M, Antoine S g n, Maret M, Portale G, Fleury G, Hadzioannou G. *ACS Nano*, 2016, 10: 4055.
- [46] Chernyy S, Kirkensgaard J J K, Mahalik J P, Kim H, Arras M M L, Kumar R, Sumpter B G, Smith G S, Mortensen K, Russell T P, Almdal K. *Macromolecules*, 2018, 51: 1041.
- [47] Xu F, Wu D, Huang Y, Wei H, Gao Y, Feng X, Yan D, Mai Y. *ACS Macro Lett*, 2017, 6: 426.
- [48] Huo M, Du H, Zeng M, Pan L, Fang T, Xie X, Wei Y, Yuan J. *Polym Chem*, 2017, 8: 2833.
- [49] Zhao X, Wu W, Zhang J, Dai W, Zhao Y. *Polym Chem*, 2018, 9: 1095.
- [50] Pati D, Das S, Patil N G, Parekh N, Anjum D H, Dhaware V, Ambade A V, Sen Gupta S. *Biomacromolecules*, 2016, 17: 466.
- [51] Liu H, Zhang J, Dai W, Zhao Y. *Polym Chem*, 2017, 8: 6865.
- [52] Gaitzsch J, Chudasama V, Morecroft E, Messenger L, Battaglia G. *ACS Macro Lett*, 2016, 5: 351.
- [53] Huo H, Ma X, Dong Y, Qu F. *Eur Polym J*, 2017, 87: 331.
- [54] Pandey B, Patil N G, Bhosle G S, Ambade A V, Gupta S S. *Bioconjugate Chem*, 2019, 30: 633.
- [55] Wang M, Zhang X, Peng H, Zhang M, Zhang X, Liu Z, Ma L, Wei H. *ACS Biomater Sci Eng*, 2018, 4: 2903.
- [56] Offenloch J T, Mutlu H, Barner Kowollik C. *Macromolecules*, 2018, 51: 2682.
- [57] Huang J, Liang H, Cheng D, Lu J. *Polym Chem*, 2016, 7: 1792.
- [58] Nieto-Orellana A, Di Antonio M, Conte C, Falcone F H, Bosquillon C, Childerhouse N, Mantovani G, Stolnik S. *Polym Chem*, 2017, 8: 2210.
- [59] Qiu J, Zhang J, Yu F, Wei J, Ding L. *J Polym Sci Pol Chem*, 2016, 54: 692.
- [60] Lee D, Jung H Y, Park M J. *ACS Macro Lett*, 2018, 7: 1046.
- [61] Glynos E, Papoutsakis L, Pan W, Giannelis E P, Nega A D, Mygiakis E, Sakellariou G, Anastasiadis S H. *Macromolecules*, 2017, 50: 4699.
- [62] Pulyalina A, Porotnikov D, Rudakova D, Faykov I, Chislova I, Rostovtseva V, Vinogradova L, Toikka A, Polotskaya G. *Chem Eng Res Des*, 2018, 135: 197.
- [63] Beziau A, Singh A, de Menezes R N L, Ding H, Simakova A, Kuksenok O, Balazs A C, Kowalewski T, Matyjaszewski K. *Polymer*, 2016, 101: 406.
- [64] Antoine S, Aissou K, Mumtaz M, Pecastaings G, Buffeteau T, Fleury G, Hadzioannou G. *Macromol Rapid Comm*, 2019, 40: 1800860.

Recent Progress in Miktoarm Star Copolymers

WANG Xin, ZHANG Xiao-yu, LIANG Yin-xiu, LIU Yu-yang*

(Key Laboratory of Macromolecular Science & Technology of Shaanxi Province, Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: The miktoarm star copolymers may exhibit unique architectures and properties, because of their arms consisting of polymer chains with different structures and properties. This paper will review recent progress in miktoarm star copolymers in terms of synthesis methodologies, microphase separation and self-assembly and their applications.

Key words: Miktoarm star copolymer; Synthesis methodologies; Microphase separation; Self-assembly; Applications