

原子转移自由基聚合在智能型水凝胶制备中的应用

蒋志飞, 张立武

(重庆大学 化学 化工学院, 重庆 400044)

摘要: 分别对原子转移自由基聚合和智能型水凝胶两者进行了综述, 分析总结了利用原子转移自由基聚合制备智能型水凝胶方面的应用情况, 并对其前景作了一定的展望。

关键词: 原子转移自由基聚合(ATRP); 智能型水凝胶; 功能高分子

分子设计是功能高分子制备的一个十分关键的研究内容, 设计一种能满足一定需要的功能高分子材料是高分子化学研究的一项主要目标。具有良好性质与功能的高分子材料的制备成功与否, 在很大程度上取决于设计方法和制备路线的制定。活性聚合等高分子合成新方法的出现, 为合成结构和分子量可控的聚合物提供了强有力的手段。然而, 活性聚合的反应条件苛刻、工艺过程相对复杂、单体覆盖面较窄, 从而大大限制了活性聚合技术在高分子材料领域中的应用。而传统的自由基聚合具有适用单体广泛、合成工艺多样、操作简单、工业化成本低等优点。但是自由基聚合存在链转移和双基终止反应, 使聚合反应过程难以控制。因此, 实现自由基的活性可控聚合, 是当今高分子合成化学要解决的主要课题之一。原子转移自由基聚合(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)就是这样一种自由基的活性可控聚合新方法^[1]。

在功能高分子材料中, 具有能感知环境变化并实时改变自身性能参数的智能材料日益受到人们的关注, 凝胶由于其特殊的理化性质和生物学性质在智能材料的研究中具有独特的地位。自1996年美国麻省理工学院物理学家 Toyochi Tanaka 发现智能型水凝胶(Intelligent Hydrogels 或 Smart Hydrogels)以来, 对智能型水凝胶的研究和开发工作得到了巨大的发展, 已广泛用于细胞分离与培养、物料萃取、固定化酶、药物的控制释放等领域, 有人甚至宣称智能材料世纪已经来临^[2]。

虽然功能高分子和 ATRP 是当今高分子科学领域中的两个重要研究热点, 但将这二者结合起来研究的报道尚不多见。本文分析和总结了近年来利用 ATRP 制备功能高分子中的智能型水凝胶的应用情况。

1 原子转移自由基聚合(ATRP)

ATRP 是 1995 年由王锦山等^[3]和 Sawamoto 等^[4]分别独立发现, 其基本原理就是在有机合成反应中应用很广的原子转移自由基加成反应(Atom Transfer Radical Addition, ATRA)。它是以简单的有机卤化物为引发剂, 过渡金属配合物为卤原子载体, 通过氧化还原反应, 在活性种与休眠种之间建立可逆的动态平衡, 实现了对聚合反应的控制。其聚合机理如图 1 所示。

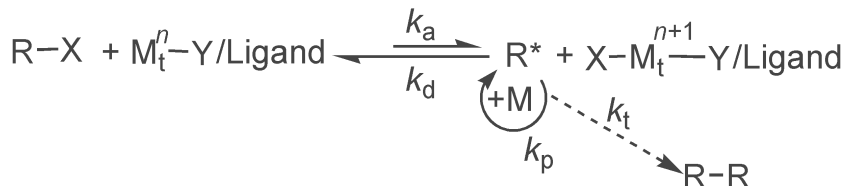


图 1 ATRP 聚合机理

Figure 1 The mechanism of atom transfer radical polymerization

ATRP 集活性聚合与自由基聚合优点于一体, 具有适用单体广泛、聚合条件温和、合成的聚合物分子量和分子结构可控、分子量分布较窄等显著优点, 一经发现便得到了广泛的关注。利用 ATRP 合成出结

构清晰和可控的无规、嵌段、星形、梯度、超支化、树枝状等多种复杂结构的聚合物,提高聚合物的性能或改进原来的聚合工艺,降低生产成本是其研究目的也是促进自身发展的动力^[5]。其产品在智能材料、高性能粘合剂、分散剂、表面活性剂、热塑性弹性体、绿色化学品、电子信息材料及新型含氟材料等高新技术领域都具有广泛的应用前景。

2 智能型水凝胶

所谓智能型水凝胶,是指对外界刺激能够感知、处理并可通过做功来应答的一类水凝胶,例如外界的温度、电场、磁场、光、pH、离子强度、压力等刺激信号发生变化时,凝胶的体积会发生非连续的体积变化,即发生体积相转变(溶胀相—收缩相),从而具有“智能”的特性^[2]。它是一些高聚物或共聚物吸收大量水分、溶胀交联而成的半固体。水凝胶与生物体的许多组织和器官相似,这一自然现象激发了人们对高分子凝胶特别是刺激响应性智能水凝胶的研究热情。

开发和合成一种智能型水凝胶一直是智能材料研究的目标之一,形成智能型水凝胶必须具备的两个前提:高分子链同时带有亲水基团和疏水基团,或有适当的交联网络结构。制备智能型水凝胶的起始原料可以是单体(水溶性或油溶性单体)、聚合物(天然或合成聚合物)、或者是单体和聚合物的混合物。目前智能型水凝胶制备方法主要有单体的交联聚合、接枝共聚、其它水溶性高分子的交联或转化等,其中单体的交联聚合是目前水凝胶的最主要方法之一。

3 ATRP 在智能型水凝胶中的应用

ATRP 以其对聚合物的结构和分子量可控等一系列优点为智能水凝胶的分子设计和制备提供了强有力的保障,自提出后不久,利用 ATRP 来制备具有性能优异的智能水凝胶就被人们所认识^[6]。

3.1 单体的交联聚合

这是指在交联剂存在的情况下,由化学引发剂或辐射技术引发的单体经自由基均聚或共聚而制得高分子水凝胶的方法。目前用于制备高分子水凝胶的单体主要有丙烯酸系列、丙烯酸酯系列、丙烯酰胺系列、乙烯衍生物系列等。常用交联剂的类别有:(1) 二醇(脂肪族的聚醚或聚酯)的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯;(2) 双丙烯酰胺;(3) 活性甲基丙烯酸缩水甘油酯和活性烯丙基甲基丙烯酸酯;(4) 双烯丙基的碳酸酯和丁二酸酯。最常用的交联剂是双乙烯基交联剂如 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺、双丙烯酸乙二醇酯、丙烯酸三甲基色氨酸三脂、四烯丙氧基乙烷等^[7]。交联剂一般占聚合体系总质量的 0.0001 ~ 10%,当交联剂不足时,则不利于凝胶的生成,当交联剂过量时,则凝胶的溶胀能力下降。

为了证实 ATRP 是制备具有均匀网络结构的有优异性能的水凝胶有效方法, Jiang 和 Wang 等分别用各自的实验得到了证明。Jiang 等利用甲基丙烯酸-2-(N, N -二甲氨基)乙酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为单体,采用溴化亚铜与 1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三乙基四胺为催化体系, 2-溴异丁酸乙酯为引发剂,制备了其共聚物的水凝胶^[8]。Wang 等在本体中同样用溴化亚铜与 1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三乙基四胺为催化体系, α -溴乙酸苯甲酯为引发剂,制备了甲基丙烯酸甲酯和乙二醇二甲基丙烯酸的共聚物,当 EGDMA 的浓度较高时,经聚合便得到凝胶,EGDMA 的交联效率高^[9]。两者实验在聚合物的凝胶化时,都能很好地符合 Flory 凝胶化理论,与其它活性自由基聚合制备的凝胶相比较,发现 ATRP 制得的凝胶可以对其结构可控、网络更为均匀,是合成具有性能优良的水凝胶一种有效方法^[8,9]。Kim 等在 50 °C 下,分别在水和水的四氢呋喃混合溶液(体积比 1:1)中用异丙基丙烯酰胺为单体,聚乙二醇的大分子引发剂,少量 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺(BIS)为交联剂,制备了聚乙二醇-*b*-异丙基丙烯酰胺的嵌段共聚物水凝胶微粒,其相转变温度为 38 °C,这种凝胶对温度敏感且能发生可逆相变,而且发现在水和四氢呋喃的混合溶液中制备的水凝胶微粒比在水溶液中制备的水凝胶微粒孔径大,从而可以通过控制混合溶液的比例来控制水凝胶微粒的大小,当四氢呋喃浓度增加时,凝胶颗粒的尺寸增大,这就为控制凝胶的颗粒大小提供了极大的方便^[10]。Kim 等还在不同溶剂、温度、催化剂条件下,对合成氨磺酰与异丙基丙烯酰胺无规或嵌段共聚的具有对 pH 值和温度的双重响应性智能型水凝胶进行了一系列的研究,实验过程中可以利用 ATRP

和溶剂组成、温度等其它实验因素对凝胶的分子量和分子结构进行可控,与一般自由基聚合生成的凝胶相比,利用 ATRP 制备出来的凝胶具有催化剂脱除方便、凝胶网状交联均匀、响应时间短等更加优异的性能^[11]。

3.2 接枝共聚法

这是指由 α -烯烃类单体在载体侧链上共聚而制得高分子水凝胶的方法。制备这类水凝胶是将水溶性单体的聚合物,在其侧链上接枝最少含有两个或两个以上的疏水基团,研究较多的接枝共聚类单体有丙烯胺、丙烯酸和丙烯酰胺等。其中,在载体表面上产生活性自由基来制备接枝水凝胶是最主要最有效的接枝共聚方法。

Matyjaszewski 等利用原子转移自由基聚合制备了聚乙烯吡咯烷酮,用苯乙烯接枝到聚乙烯吡咯烷酮上从而制备了聚(*N*-乙烯吡咯烷酮-*g*-苯乙烯)接枝型的巨分子,由于其自身巨大的分子量从而物理交联形成水凝胶。其在水中的保水率一般在 95% 之上,其溶胀率与聚合物中的苯乙烯含量的多少有关系,当聚合物中苯乙烯组分增加时水凝胶溶胀率降低,而且它对溶剂具有选择性,可以通过改变溶剂来分离纯化这种接枝共聚物通过物理交联形成的水凝胶,并且这种水凝胶溶胀速率极快,只需几分钟就能达到溶胀平衡^[9]。Beers 等对利用 ATRP 制备了预定结构的接枝或梳形共聚物,通过共聚物水解形成水凝胶进行了研究,改变接枝共聚物的侧链长度和数量,当接枝共聚物的侧链长度很短或侧链过少时,聚合物水解难以形成水凝胶且其溶胀率也很小,没有人工智能性,要得到具有较好性能的水凝胶,接枝共聚物中就至少含有三个以上的接枝,侧链中至少为四个碳原子以上的线性分子链^[12]。Chen 等利用 ATRP 分别制得接枝聚合物聚(氯乙烯- ω -醋酸乙烯酯)-*g*-聚甲基丙烯酸甲酯(PVCAc-*g*-PMMA)和聚(氯乙烯-*co*-醋酸乙烯酯)-*g*-聚丙烯酸丁酯(PVCAc-*g*-PBA),将其水解之后依靠分子内羧基与羟基之间的氢键交联成凝胶。对这两种凝胶的溶胀性能进行研究时发现,PVCAc-*g*-PMMA 凝胶在水溶剂中的溶胀很小,PVC 的疏水性和 PMMA 的分子链长太短和甲基官能团疏水等因素造成其溶胀率小的主要原因。而 PVCAc-*g*-PBA 的凝胶由于羧基与羟基之间的氢键形成了物理交联网络,在水溶剂的溶胀率却比较理想,并且这种水凝胶对 pH 值敏感,随着 pH 值的增加,其溶胀率也增加^[13]。He 等利用 ATRP“从主干接枝法”将乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(BIEM)接枝到聚甲基丙烯酸异丁酯溴乙酯(PEOMA)从而制备了接枝共聚物 PBIEM-*g*-PEOMA,由于其聚合物自身包含配合物的 PEOMA 与 α -环式糊精的相互作用形成水凝胶,这种水凝胶有着一些独特的性质,它在水溶剂中呈结晶状结构并有光彩,而且对温度极其敏感,温度对其相转变影响很大,当温度发生变化时可以在溶胶与凝胶状态之间相互转换^[14]。Ryan 等利用 ATRP 在三嵌段共聚物表面上引入聚电解质刷,在这种刷形聚合物的疏水基团末端通过 X 射线散射交联形成的水凝胶对温度、pH 值、电场等外界环境敏感,水凝胶的响应性与聚电解质刷的长度和组成有关,从而可以通过改变聚合物刷的长度和组成制备具有预计性能和功能的智能型水凝胶^[15,16]。Hutchison 等利用 ATRP 对单烯烃聚合物的结构可控性与光聚合对多官能团单体交联形成网络结构的可控性结合起来,开辟了合成官能化水凝胶的新方法,为光交联形成的网络结构预聚物接枝提供了一条可靠途径。为了证实这种方法的可行性,Hutchison 首先将带有硝基氧官能团的水凝胶通过光聚合合成出来,然后利用 ATRP 将甲基丙烯酸接枝在这种松散交联的水凝胶表面上,这种接枝官能团化的水凝胶具有很好的化学、物理和机械性能,在传感器、催化作用、分离提纯、组合化学等方面有着广阔的应用前景^[17]。

3.3 水溶性高分子的交联

化学交联法是此类高分子水凝胶制备的主要方法,交联剂必须是能与这种水溶性高分子功能基反应的多官能团化合物或多价金属离子。一般性水溶性高分子如聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚丙烯酸(PAA)、聚 *N*-甲基吡咯烷酮、聚胺等通过适度交联,就可制得高分子水凝胶。与其它方法相比,利用 ATRP 制备此类水凝胶的一个突出优点是能对交联度进行控制。

Buathong 等对自由基制备聚环氧乙烷的水凝胶做了系统的研究,发现凝胶的溶胀率、多孔性、机械强度等性质直接与大分子的分子量大小及其浓度有关系,且利用 ATRP 在水溶液中将大分子的聚环氧乙烷关联制备水凝胶,与其它聚合方法相比其关联速率更快,关联更有效、溶胀时间更短,可以对关联点的可

控,由此可缩短智能凝胶的响应时间,提高智能水凝胶的敏感性^[8]。Yin 等用甲醇与水的混合溶液中,用 2-氯丙酸甲酯为引发剂, $\text{CuCl-Me}_6\text{TREN}$ 为催化剂体系,合成了聚(*N,N*-二甲替丙烯酰胺- ω -*N*-苯基丙烯酰胺)热敏性水凝胶,并分析得出其相转变温度与聚合体的浓度、组成、分子量有关,其相转变温度随聚合物中亲水性单体含量、交联分子间质量的增加而增加^[9]。Vojtova 等利用 ATRP 合成了一系列具有低分子量、窄分子量分布的首尾带有烯丙基的大分子,以这种大分子为预聚物,在其末端交联便形成水凝胶,这种方法的一个重要优点是制备的预聚物的分子量分布较窄($M_w/M_n=1.16$),因此交联形成的水凝胶交联密度较均匀、响应时间短,避免了单体聚合时的过早凝胶化^[2]。Xu 等利用 ATRP 先制备了聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-*co*-甲基丙烯酸-2-羟乙酯)-*b*-聚(异丙基丙烯酰胺)-*b*-聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-*co*-甲基丙烯酸-2-羟乙酯) $\text{P(DMAEMA-}\omega\text{-HEMA)-}b\text{-P(NIPAAm)-}b\text{-P(DMAEMA-}\omega\text{-HEMA)}$ 的三嵌段共聚物,然后加入戊二醛做交联剂,在嵌段共聚物 HEMA 的末端形成交联点,得到的水凝胶具有对温度和 pH 双重敏感性,并且这种智能型水凝胶溶胀速率较快,在 30min 内就能溶胀吸水 80%,其最低临界溶解温度(LCST)不同于纯聚异丙基丙烯酰胺的 LCST(32℃),在 31~32℃之间随溶剂的 pH 值变化而变化,这是由于其含有 DMAEMA,当 pH 值减小时, DMAEMA 亲水性增加,因此 LCST 也减小^[21]。此外,可以充分利用 ATRP 的优点,轻松制备嵌段、接枝、梯度等多种复杂结构的共聚物,然后利用化学或物理交联方法将这种共聚物交联,从而得到双重或多重响应性智能型水凝胶。

以上的实验都证明, ATRP 是制备具有同等级网的聚合物一种有效的方法,其交联效率高。且可利用 ATRP 对聚合物的结构可控性,从而对凝胶的交联点可控,使智能型水凝胶的制备达到预计的结构和性能。

4 发展与展望

由于 ATRP 与智能型水凝胶各自的特点,将两者结合起来研究是可以取长补短的。一方面可以利用 ATRP 的优点,轻松制得具有优良性能的水凝胶。例如可以利用 ATRP 在合成聚合物中对聚合物结构和分子量可控优点,实现对水凝胶的结构可控、交联度可控、交联点可控等。另外还可以利用 ATRP 易于合成各种复杂结构聚合物的特点,从而制备各种复杂结构的水凝胶。另一方面,可以利用水凝胶的特点,弥补 ATRP 在某方面的不足。例如 ATRP 过程中存在一定的自由基终止和其它副反应,且这种影响随着聚合物分子量的变大而更加明显,使合成的聚合物分子量一般只能在 1000 至 150000 之间^[3],从而限制了 ATRP 的应用。可以利用水凝胶对聚合物的分子量要求不高的特点,弥补 ATRP 在这方面的不足,从而可以推进 ATRP 的工业化。相信随着两者研究的进一步发展,将两者相辅相成结合起来研究,利用 ATRP 的优点应用在制备具有快速响应性、良好机械强度等优良性能的智能型水凝胶是大有可为的。

参考文献:

- [1] Matyjaszewski K, et al. USP, 6538091, 2003.
- [2] Anthony E, Tanaka Toyochi, Elaze R. J Chem Phys, 1996, 105(23): 10606 ~ 10613.
- [3] Wang J S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1995, 28(22): 7572.
- [4] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. Macromolecules, 1995, 28(5): 1721 ~ 1723.
- [5] Matyjaszewski Kr, Xia J H. Chem Rev, 2001, 101: 2921 ~ 2990.
- [6] Matyjaszewski Krzysztof, Beers Kathryn L, Kem Alison, et al. J Polym Sci, 1998, 36(5): 823 ~ 830.
- [7] Tanaka, et al. USP, 5789507, 1998.
- [8] Jiang C, Shen Y, Zhu S, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39(21): 3780 ~ 3788.
- [9] Wang A R, Zhu S. Polym Eng Sci, 2005, 45(5): 720 ~ 727.
- [10] Kim K H, Kim J, Jo W H. Polymer, 2005, 46(9): 2836 ~ 2840.
- [11] Kim K H, et al. USP, 6784266, 2004.
- [12] Beers K L, Kem A, Matyjaszewski K. Proceedings of the 1997 ACS San Francisco Meeting, 1997, 695 ~ 696.
- [13] Chen G, Zhu X, Cheng Z, et al. J Appl Polym Sci, 2005, 96(1): 183 ~ 189.
- [14] He L, Huang J, Chen Y, et al. Macromolecules, 2005, 38(9): 3845 ~ 3851.

[15] Ryan A J, Crook C J, Howse J R, Topham P, et al. J Macromol Sci Phys, 2005, 44(6): 1103 ~ 1121.
 [16] Idota N, Kikuchi A, Kobayashi J, et al. Langmuir, 2006, 22(1): 425 ~ 430.
 [17] Hutchison J B, Stark P F, Hawker C J, et al. Chem Mater, 2005, 17(19): 4789 ~ 4797.
 [18] Buathong S, Peruch F, Isel F, et al. Des Monomers Polym, 2004, 7(6): 583 ~ 601.
 [19] Yin X C, Stover H D H, Macromolecules, 2005, 38(6) , 2109 ~ 2115.
 [20] Vojtova L, Turro N J, Koberstein Jeffrey T. Mater Res Soci Symp Proc, 2003, 774: 59 ~ 73.
 [21] Xu F J, Kang E T, Neoh K G. Biomaterials, 2006, 27(14): 2787 ~ 2797.

Applications of ATRP in Intelligent Hydrogels

JIANG Zhi-Fei, ZHANG Li-Wu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: This paper atom transfer radical polymerization and intelligent hydrogels were introduced briefly, the new progresses of ATRP in prepare intelligent hydrogels was emphatically reviewed, as well as the promising potential of applications ATRP to prepare intelligent hydrogels was forecasted also.

Key words: Atom transfer radical polymerization(ATRP) ; Intelligent hydrogels; Functional polymers