

刺激响应型聚合物刷的研究进展

马 军, 李海燕, 王 明*

(西南大学化学化工学院, 重庆 400715)

摘要:本文综述了刺激响应型聚合物刷的研究进展, 阐述了刺激响应型聚合物刷的分类、与基体表面的连接方式以及常规制备方法, 介绍了离子强度、温度、pH 值、光、溶剂等刺激响应型聚合物刷及其研究现状, 并对相应的刺激响应机理进行了探讨。此外, 本文还综述了多重刺激响应型聚合物刷的制备设计思路及其刺激响应特性, 概述了聚合物刷在响应外界刺激后对基体的弯曲作用以及利用该作用进行可控三维自组装, 并对刺激响应型聚合物刷的应用前景进行了展望。

关键词:刺激响应; 智能材料; 聚合物刷

近年来, 能够感知外界环境变化(pH 值、温度、离子强度、光、溶剂等)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。随着对智能材料研究工作的不断开展, 刺激响应型聚合物引起了科研工作者越来越浓的兴趣, 并成为这一前沿课题中重要的研究对象。

聚合物刷是由聚合物分子链的一端连接到基体表面或界面上, 另一端相对自由而形成的一种高密度“刷子”状的聚合物^[1], 由于位阻效应, 聚合物链为了避免相互重叠, 自由端向与界面相垂直的方向伸展, 分子链处于一定的拉伸状态, 如图 1 所示。

当受到外界环境刺激, 如溶剂、温度、离子强度、pH、光等发生变化时, 相应的刺激响应

型聚合物刷的分子链会产生构象的变化, 导致高分子刷和基体的相关性能的变化。本文将对刺激响应型聚合物刷的分类、制备方法、刺激响应机理以及研究现状进行详细的阐述, 并对其应用前景进行展望。

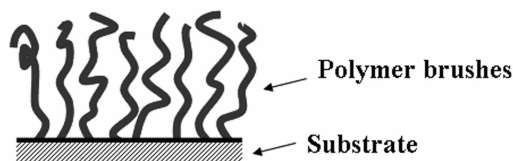


图 1 高分子刷结构模型^[2]

Figure 1 The schematic draw of the structure of polymer brushes

1 聚合物刷

1.1 聚合物刷的分类

聚合物刷可以是固定在固体或胶体表面或高分子膜上的聚合物分子, 也可以是介于液-液界面的嵌段聚合物分子。

根据聚合物的化学组成, 接枝在固体表面的聚合物刷可分成以下四类^[2]: (1)均聚物刷: 指组成聚合物刷的聚合物链只有一种重复性单元。均聚物刷又可进一步分为中性聚合物刷和带电聚合物刷两种; (2)混合聚合物刷: 指由两种或多种均聚物分子链构成的聚合物刷; (3)无规共聚物刷: 指聚合物分子链中含有两种不同的重复性单元, 且重复单元沿聚合物分子链无规分布; (4)嵌段聚合物刷: 指构成聚合物刷的聚合链由两种或多种均聚物链首尾端以共价键连接而成。

1.2 聚合物刷与表面的连接方式

聚合物刷中分子链与基体表面的连接方式有两种: 物理吸附和化学键接。

收稿: 2011-05-03; 修回: 2011-06-14;

基金项目: 高分子材料工程国家重点实验室开放课题基金(KF200905); 西南大学博士基金(SWU109024); 重庆市科委自然科学基金(CSTC, 2010BB4009);

通讯作者: 王明, 副教授, 主要从事聚合物加工过程中形态调控以及刺激响应型高分子刷的研究, E-mail: mwang@swu.edu.cn.

物理吸附法^[3]是指用物理吸附的方法将聚合物刷吸附到基体表面上,以达到基体表面改性的目的。物理吸附法可以通过高分子表面活性剂或聚合物的活性端与固体表面吸附,其余部分伸展于溶剂中形成“刷子”结构^[4],或通过嵌段共聚物、接枝共聚物在选择性溶剂或选择性固体表面进行选择性溶剂化作用或选择性吸附,形成聚合物刷^[5,6]。这种方法比较简单,但得到的聚合物刷不稳定,并且适用于这种方法的聚合物链种类较少。

化学键接法^[7]是通过化学键接的方法对基体表面进行化学改性,化学键的引入使得到的聚合物刷变得稳定。化学键接法包括“Grafting-to”和“Grafting-from”两种方法。“Grafting-to”法是先制备出带有活性端基的聚合物,然后通过聚合物的活性端基与基体表面发生反应得到聚合物刷,如图 2a 所示。由于存在空间位阻,使用这种方法不能得到高密度的聚合物刷^[8],且适用该法的聚合物种类较少。“Grafting-from”法是先先将引发剂锚接到基体表面,再在本体表面引发聚合生成聚合物刷^[9],如图 2b 所示。“Grafting-from”法可以获得较高密度的聚合物刷。

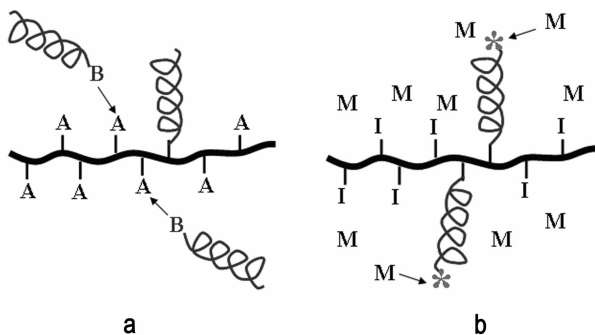


图 2 a. “Grafting-to”; b. “Grafting-from”聚合物刷示意图^[1]

Figure 2 The schematic draw of the “Grafting-to” (a) and the “Grafting-from” (b) polymer brushes

1.3 聚合物刷的制备方法

目前,制备聚合物刷的方法主要有光引发表面聚合、等离子体引发表面聚合、引发剂引发表面聚合等方法。近年来,用表面活性自由基聚合的方法来制备聚合物刷引起了人们的广泛关注。表面活性自由基聚合包括氮氧自由基调介聚合(NMP)^[10~12]、可逆加成-裂解链转移聚合(RAFT)^[13~15]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[16~19]等。

NMP 是通过传统的自由基引发剂或者通过分解所谓的单分子引发剂(可以同时分解为活性自由基和稳定的氮氧自由基的化合物)产生自由基,然后在稳定的氮氧自由基存在下,使活性自由基变稳定的聚合。在这类聚合过程中,增长链 $P_n\cdot$ 和一个稳定自由基 $X\cdot(Y)$ 反应,结果产生休眠链 P_n-X ,从而使其浓度大量减少,抑制了链终止和链转移反应。休眠链 P_n-X 也可再一次断裂重新产生增长链自由基 $P_n\cdot$,但反应速率常数较小^[11],如图 3 所示^[12]。

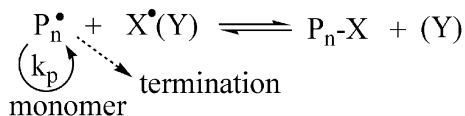


图 3 NMP 聚合机理^[12]

Figure 3 The polymerization mechanism of NMP

RAFT 过程实现了增长链自由基的可逆链转移,其控制聚合反应的机理是增长链自由基(活性种)与二硫代酯加成生成稳定自由基(非活性),避免了增长链自由基之间的不可逆双基终止副反应,使聚合反应得以有效控制,而且这种稳定自由基可自身裂解,产生活性自由基从而实现链增长,如图 4 所示^[15]。

原子转移自由基聚合(ATRP)以烷基卤代烃为引发剂,过渡金属为卤原子载体,通过氧化还原反应,在活性种和休眠种之间建立可逆动态平衡,实现对聚合反应的控制,其反应机理如图 5 所示^[19]。其中,原子转移自由基聚合(ATRP)因聚合过程和相对分子质量易于控制,聚合条件温和而得到最广泛的应用^[20]。

通过 ATRP 反应便可在基体表面接入具有刺激响应特性的聚合物刷。例如, Moya 等^[21]用 ATRP

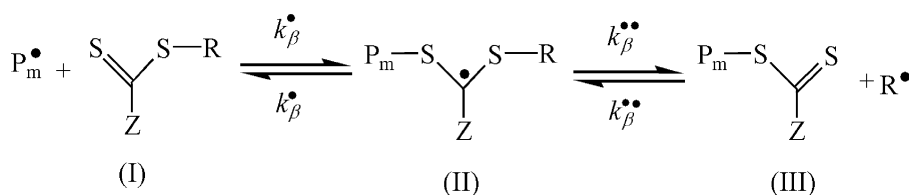
图4 可逆加成断裂链转移聚合平衡过程^[15]

Figure 4 The equilibrium process in reversible addition fragmentation chain transfer polymerization

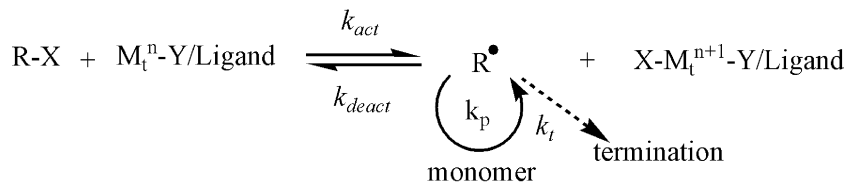
图5 ATRP 反应原理图^[19]

Figure 5 The reaction mechanism of the ATRP

法以 CuCl 、 CuCl_2 、2-2 联吡啶作为催化体系、在金片作为基体合成了具有离子强度响应性的聚电解质刷 $\text{Poly}[2\text{-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride}]$ (PMETAC)。Kitano 等^[22] 应用 ATRP 法以 CuBr 、2-2 联吡啶作为催化体系合成了具有温度响应的聚合物刷 $\text{Poly}[2\text{-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate}]$ (PMDM)。Van Camp 等^[23] 用 ATRP 法首先在金片上制备出 $\text{Poly}(1\text{-ethoxyethyl acrylate})\text{-S-S-Poly}(1\text{-ethoxyethyl acrylate})$ (PEEA-S-S-PEEA), 然后在 80°C 下将 PEEA-S-S-PEEA 加热 24h 得到 pH 值响应型聚合物刷 $\text{Poly}(\text{acrylic acid})\text{-S-S-Poly}(\text{acrylic acid})$ (PAA-S-S-PAA)。

2 刺激响应型聚合物刷的刺激响应特性

2.1 离子强度响应型聚合物刷

聚合物刷的厚度主要由两个因素决定:聚合物刷内部渗透压力的平衡和分子链结构的弹性。盐可以通过影响静电排斥作用、体积效应等来影响聚电解质分子刷(带电聚合物刷)内部的渗透压力,因此,环境的离子强度会影响聚电解质分子刷的厚度,进而影响聚电解质分子刷的性能。

研究发现聚合物分子间的静电排斥作用对聚电解质分子刷内部渗透压的影响占主导作用,盐的加入可以减轻静电排斥作用。当盐的浓度足够大时,静电排斥作用被屏蔽,聚合物刷内部的渗透压力降低,聚合物刷便会收缩,由“聚合物刷层”逐渐变为“平铺层”。例如, Kaewsaiha 等^[24] 成功制备出具有离子强度响应性的聚电解质聚合物刷 $\text{Poly}(\text{styrenesulfonate})$ (PSS), 加入的盐为 NaCl 溶液, 在一定的盐浓度范围内, 加入的盐的浓度越大, 聚合物刷的厚度降低得越多, 如图 6 所示。

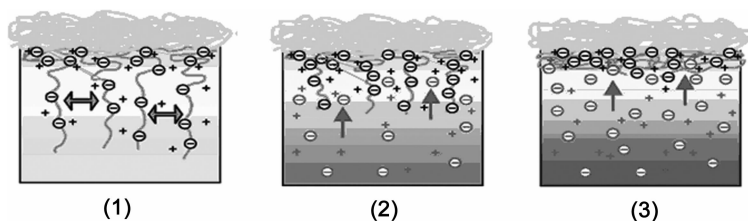


图6 (1)盐浓度低时,聚合物刷的微观结构不受盐的影响;(2)当盐的浓度超过临界浓度时,静电排斥作用被屏蔽,聚合物刷收缩;(3)进一步增加盐浓度,PSS 聚合物刷由“平铺层+聚合物刷层”变为只有“平铺层”^[24]

Figure 6 (1) The brush nanostructure is not influenced by salt addition in the bulk at low concentration; (2) A screening effect occurs at salt concentration higher than the critical salt concentration, which results in shrinking of the brush chains;

(3) Structural transition from the “carpet + brush” to “carpet” only PSS layer by further addition of salt.

离子强度对聚电解质分子刷厚度的影响与盐离子半径也有很大关系。Moya 等^[21]发现,在 PMETAC 聚合物刷中加入体积大的离子 Benzyltributylammonium chloride (BTBAC)后聚合物刷并没有发生由“聚合物刷层”向“平铺层”转变的现象,聚合物刷的厚度不但没有减小反而增大了,如图 7 所示。这种现象产生的原因是 BTBA^+ 与 METAC^+ 相似, BTBA^+ 容易进入 PMETAC 聚合物刷中,而 BTBA^+ 的体积很大,空间位阻效应迫使聚合物刷进一步伸展,从而导致聚合物刷的厚度反而增加。

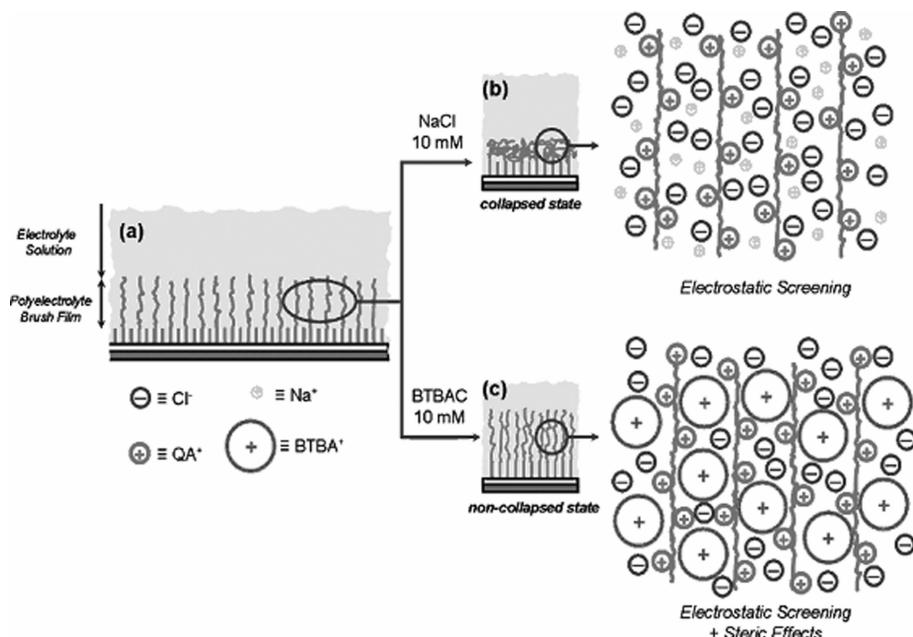


图 7 (a)描述 PMETAC 聚合物刷与电解质溶液相互作用的示意图; (b)在 10mM NaCl 下发生收缩的 PMETAC 聚合物刷的内部环境示意图; (c)在 10mM BTBAC 下未发生收缩的 PMETAC 聚合物刷的内部环境示意图^[21]

Figure 7 (a) Schematic cartoon describing the PMETAC brushes in contact with the electrolyte solution; (b) Scheme describing the inner environment of collapsed PMETAC brushes in the presence of 10mM NaCl; (c) Scheme describing the inner environment of the non-collapsed PMETAC brushes in the presence of 10mM BTBAC.

此外,Cao 等^[25]根据分子动力学的模拟结果指出聚电解质分子刷的离子强度响应性不仅与盐有关,与聚合物刷的分子链结构也有关。在其它条件保持一致的情况下,蜈蚣状聚电解质刷(centipede-like polyelectrolyte brushes)和线性聚电解质刷(linear polyelectrolyte brushes)相比,蜈蚣状聚电解质刷层更厚一些。产生这种现象的原因是:从热力学角度和聚合物刷的结构来看,蜈蚣状聚电解质刷(CPE)上的反离子比线性聚电解质刷(LPE)上的反离子更分散,其主链上的反离子相对减少,产生的静电屏蔽作用相对较弱,聚合物刷层相对较厚。

离子强度响应型聚合物刷对盐的响应除了可以体现在厚度变化上以外,还可以体现在被聚合物刷修饰后基体润湿性的改变上。Azzaroni 等^[26]制备出了阳离子型聚电解质刷 PMETAC(含有 Cl^-),通过改变反阴离子的种类(分别用 SCN^- 、 PO_4^{3-} 和 ClO_4^- 替代 Cl^-),他们发现,反阴离子不同,则体系中“离子成对”作用不同,被聚合物刷修饰后的基体的润湿性也不同(如图 8 所示),进一步研究还发现反离子的化学特性决定了聚合物刷的结构形貌和膨胀的程度。

2.2 pH 响应型聚合物刷

pH 响应型聚合物刷大多含有一个可以稳定存在的可离子化功能基团,当介质的 pH 发生变化时,这类聚合物的可离子化功能基团的物理性质或化学性质发生相应的改变。一般情况下,当介质的 pH 发生变化时,这些功能基团可以接受质子或释放质子。pH 响应型聚合物刷主要包括两类:弱酸性聚合物刷和弱碱聚合物刷^[27]。典型的弱酸性聚合物刷有聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸(PMA);典型的弱碱性聚合物刷有聚[甲基丙烯酸-2-(N,N-二甲氨基)乙酯](PDMAEMA)、聚 4-乙烯吡啶(Poly(4-vinylpyridine(P4VP))。例如, P4VP 在低 pH 值条件下,由于吡啶基的质子化, P4VP 能很好的溶解于水中;而当 pH 值超过其 pK_b 时,吡啶

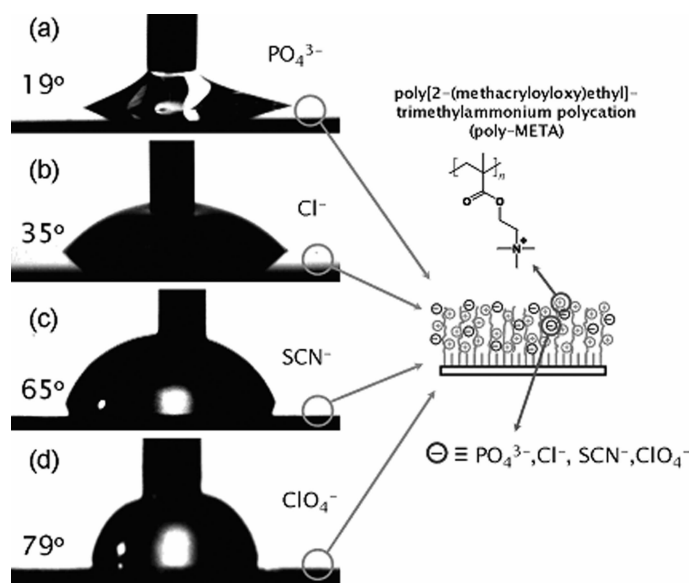


图 8 分别用 (a) PO_4^{3-} (b) Cl^- (c) SCN^- 和 (d) ClO_4^- 反离子处理后,金表面 PMETAC 聚合物刷润湿性的变化情况。右边为阳离子聚电解质分子刷的结构示意图^[26]

Figure 8 Changes in wettability corresponding to a Au surface modified with PMETAC brushes ($h=20\text{nm}$) when their corresponding counterions are: (a) PO_4^{3-} (b) Cl^- (c) SCN^- and (d) ClO_4^- . The schematic in the right depicts the structure of the cationic polyelectrolyte brush

基去质子化, P4VP 失去水溶性, 会发生相分离。水溶性的变化导致聚合物刷的厚度发生相应的变化。Motornov 等^[28] 制备出的 Polystyrene-*b*-Poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) 聚合物刷中包含 P4VP 链, P4VP 对环境 pH 值的变化具有明显的响应, pH 值越大, 聚合物链收缩程度越大, 聚合物刷的厚度越小。

Kurosawa 等^[29] 制备出了弱酸性聚合物刷 Poly(acrylic acid) (PAA), 研究发现, 在 $\text{pH}=4.0$ 时, PAA 上只有部分电荷比较活泼, PAA 表现为弱带电性, 聚合物刷分子链间的静电排斥作用比较弱, PAA 聚合物刷厚度较小; 但随着 pH 值的增大, PAA 上的活泼电荷数增加, 聚合物刷的厚度发生连续的增加, 如图 9 所示。

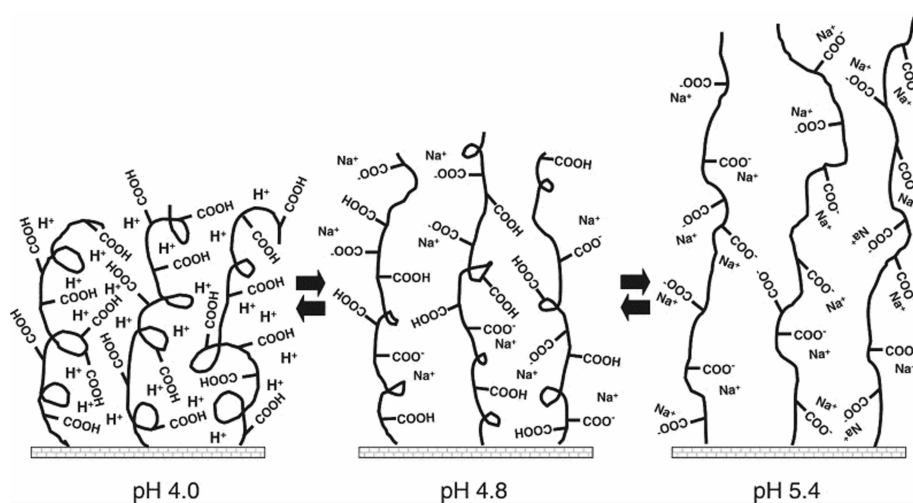


图 9 PAA 聚合物刷在不同 pH 值下的示意图^[29]

Figure 9 The Schematic diagram of PAA under different pH

2.3 温度响应型聚合物刷

温度响应型聚合物刷大多含有一个具有低临界析相温度(LCST)或最高临界互溶温度(UCST)特性的功能基团, 当介质的温度发生变化时, 这类聚合物的 LCST 或 UCST 特性化功能基团的物理性质或化

学性质将发生相应的改变,如聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)、PDMAEMA、PMEMA、PPO、PEO 等。

聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是一种典型的温敏性聚合物。单链聚 N-异丙基丙烯酰胺的低临界溶解温度(LCST)为 32℃左右,即在 LCST 以下聚合物具有良好的亲水性,能以单分子无规线团的形式存在于水中,当温度高于 LCST 时,PNIPAM 与水分子间的氢键被破坏,导致溶液发生相分离,聚合物由亲水变为疏水^[30]。因此,PNIPAM 聚合物刷随着温度的升高由亲水逐渐变为疏水,聚合物刷的厚度也逐渐变小,如图 10 所示^[31]。

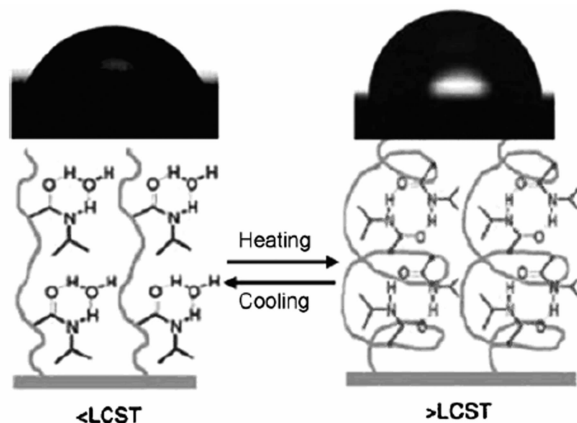


图 10 聚合物刷 PNIPAM 分别在 LCST 以下和 LCST 以上的接触角和结构示意图^[31]

Figure 10 The contact angle and the schematic structure of PNIPAM brushes below and above the LCST

聚合物刷的分子量对温度响应型聚合物刷有较大的影响。这种影响主要体现在两个方面。一方面,聚合物刷的 LCST 或者 UCST 会受到聚合物分子量的影响。例如,Kitano 等^[32]在水-空气界面上成功制备出温度响应型聚合物刷 PMDM,研究发现随着温度的升高,聚合物刷的厚度减小,体系由不吸收溶菌酶变为吸收溶菌酶。进一步研究还发现,随着聚合物分子量的增大,LCST 逐渐减小,如图 11 所示。Azzaroni 等^[33]也发现 Poly[2-(methacryloyloxy)ethyl]-dimethyl (3-sulfopropyl) ammonium hydroxide (PMEDSAH) 聚合物刷的 UCST 与聚合物的分子量有很大关系。另一方面,分子量还可以影响聚合物刷发生相转变的温度区间^[34]。

温度响应聚合物刷的温度响应性还与其它因素有关。Stile 等^[35]将 N-isopropylacrylamide (NIPAAm)与不同类型单体共聚所制备的温度响应型聚合物刷,发现亲水单体能够促进聚合物链与水分子水合作用,使 LCST 升高,而引入疏水性单体可降低 LCST。曹堃等^[36]合成了温度响应性 P(NIPA-co-AA)刷,研究发现随着体系 pH 值的增大,P(NIPA-co-AA)刷具有较高的溶胀倍率,相转变温度升高;离子强度增大,则 P(NIPA-co-AA)刷的相变区域趋宽,相转变温度先增大后减小。

2.4 溶剂响应型聚合物刷

溶剂响应型聚合物刷一般都是混合聚合物刷或者嵌段聚合物刷。在不同的溶剂中,溶剂响应型聚合物刷发生不同的相分离,使聚合物刷外部区域的聚合物分子链种类不同,从而使聚合物刷的形态和润湿性也发生相应的变化。

Vyas 等^[37]制备出了由 PS 和 Poly(2-vinylpyridine)(P2VP)组成的混合聚合物刷,其中,PS 可以溶于甲苯,P2VP 可以溶于酸性水溶液。当溶剂是甲苯时,PS 分子链伸展并占据了聚合物刷大部分的外部

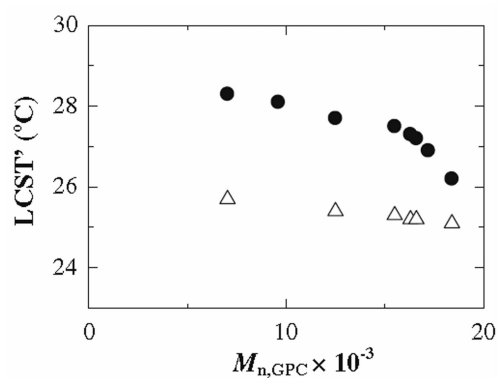


图 11 不同介质中,分子量对 E-PMDM 的 LCST 的影响,其中●代表水,△代表 PBS 缓冲液(pH=7.4)^[32]

Figure 11 Effect of molecular weight of E-PMDM on the LCST in different medium, ● for water, △ for PBS (pH=7.4)

区域,此时聚合物刷表现为 PS 的润湿性,即疏水性。而当溶剂换成酸性水溶液时,P2VP 分子链伸展并占据了聚合物刷大部分的外部区域,此时聚合物刷表现为 P2VP 的润湿性,即亲水性,如图 12 所示。

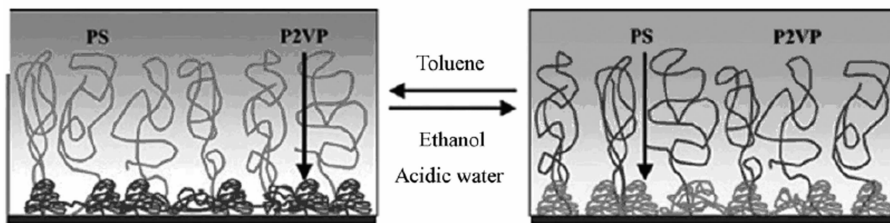


图 12 在不同溶剂中二元聚合物刷的结构变化示意图^[37]

Figure 12 The Schematic diagram showing switching behavior of binary polymer brushes upon treatment with selective solvents

Zhao 等^[38] 则制备出了一端被固定在基体上的嵌段聚合物刷 Polystyrene-*b*-Poly(methyl methacrylate)(PS-*b*-PMMA)。研究发现,PS-*b*-PMMA 在不同的溶剂中也会表现出不同的微观结构及润湿性,如图 13 所示。当干燥的 PS-*b*-PMMA 被浸入 CH_2Cl_2 后,PMMA 层与 PS 层的厚度均有所增加,但它们的相对位置并没有发生变化,PMMA 仍位于外层,因此,PS-*b*-PMMA 的润湿性未发生变化(仍与 PMMA 的润湿性相同)。而当干燥的 PS-*b*-PMMA 被浸入环己烷后,PMMA 层会通过收缩的方式使其自身被 PS 层包裹。PMMA 与 PS 相对位置的变化最终会导致 PS-*b*-PMMA 的润湿性发生变化(PS-*b*-PMMA 的润湿性最终与 PS 的润湿性相同)。

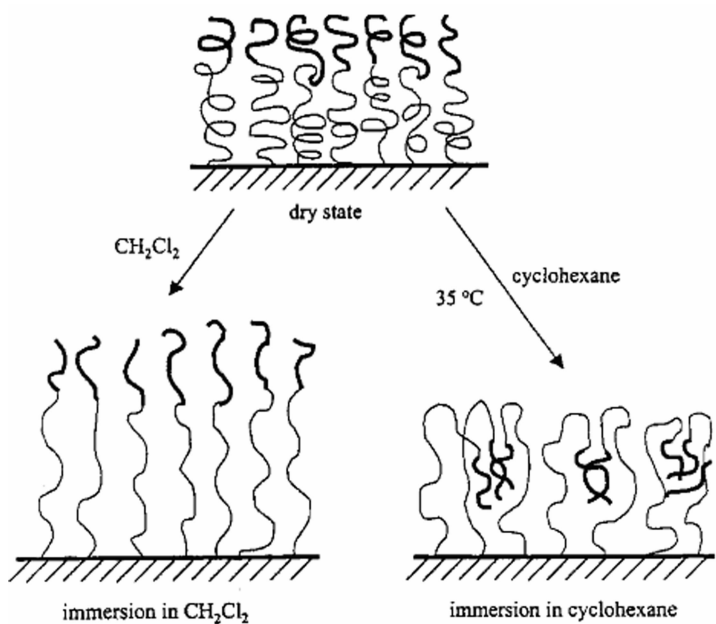


图 13 在不同溶剂中嵌段聚合物刷 PS-*b*-PMMA 的结构变化示意图^[38]

Figure 13 Schematic diagram showing switching behavior of PS-*b*-PMMA upon treatment with selective solvents

研究发现嵌段聚合物刷对溶剂的响应性与各嵌段的相对长度有很大关系。Xu 等^[39] 制备出了厚度分别为 4.4nm、9.7nm 和 14.1nm 的聚合物刷 Poly(*n*-butyl methacrylate)(PBMA),然后在每种厚度的 PBMA 聚合物刷上再次引发聚合反应,控制聚合时间,使每种厚度的 PBMA 聚合物刷上面都生成出具有厚度梯度的 PDMAEMA 刷。对制备的 PBMA-*b*-PDMAEMA 共聚聚合物刷的溶剂响应性研究发现同种嵌段聚合物刷,各嵌段的相对长度不同,对同种溶剂响应性也不同。

2.5 光响应型聚合物刷

光响应型聚合物刷的响应机理是:在光的照射下,聚合物刷出现化学键的断裂或新化学键的生成,从

而导致聚合物刷性能的变化。例如, Locklin 等^[40,41]在氧化物表面制备出 PSPMA (poly(spiropyran methacrylate-co-methyl methacrylate)) 聚合物刷, 用紫外光照射 PSPMA 会导致螺环 C-O 键的侧链断裂, 使无色闭环的螺吡喃(spiropyran)变为有色开环的吩菁(merocyanine), 且基体表面的接触角变小; 再换用可见光照射 PSPMA 后, 有色开环的吩菁恢复成无色闭环的螺吡喃, 基体表面的接触角也恢复到原来的大小, 如图 14 所示。

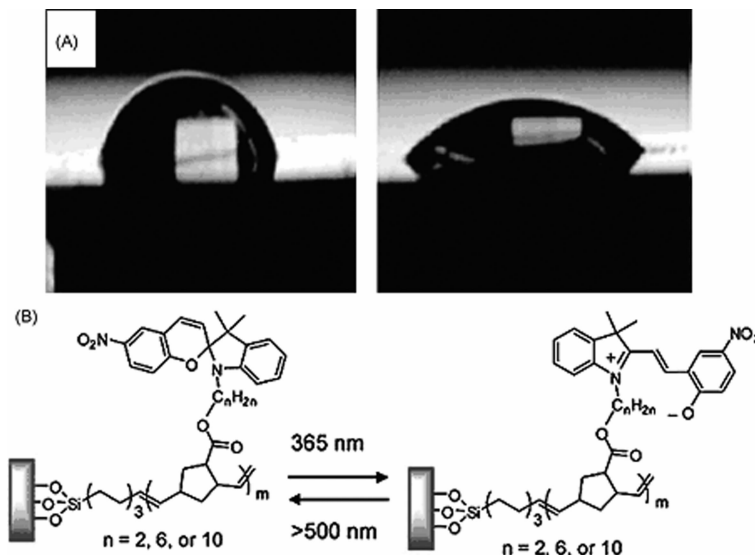


图 14 (A)被光敏聚合物刷修饰过的基体经过可见光(左)和紫外光(右)照射后表面的水滴形状

(B)光响应型聚合物刷主链上的 SP 和 MC 的结构^[41]

Figure 14 (A) Characteristic shape of water drops on a photosensitive polymer brush-coated surface after visible (left) and after UV (right) irradiation. (B) Structures of SP and MC in light responsive polymer brush chains

2.6 多因素响应型聚合物刷

单因素响应型聚合物刷只能对某一种刺激做出响应, 其应用前景受到一定的限制; 为了寻求更广泛的应用前景, 人们把目光投向了多因素响应型聚合物刷上。多因素响应型聚合物刷一般可分为以下两种: (1) 能响应多种刺激的单一聚合物刷; (2) 具有不同刺激响应性的多种聚合物刷组合形成多组分聚合物刷, 包括混合聚合物刷、共聚聚合物刷。

Zhang 等^[42]采用第一种方法制备出了可以同时响应 pH 变化和温度变化的 PDMAEMA 聚合物刷。研究发现, 在温度不变的情况下, pH 值越大, 该聚合物刷的厚度越小; 在 pH 值不变的情况下, 温度越高, 该聚合物刷的厚度越小, 如图 15 所示。

Zhang 等^[43]则是采用了第二种方法, 利用接枝聚合的方式制备出温度和 pH 双响应型聚合物 PEG-b-P(NIPAM-g-DMAEMA) 刷。研究发现, 在 pH=5 时, PEG-b-P(NIPAM-g-DMAEMA) 刷表现出弱的温度响应特性, 其 LCST 大于 40℃; 当 pH 上升至 7 时, PDMAEMA 质子化程度减弱, 亲水性减弱, PEG-b-P(NIPAM-g-DMAEMA) 刷呈现出明显的温度响应特性, 其 LCST 下降至 34℃。pH=9 时, PDMAEMA 去质子化, 亲水性进一步减弱, LCST 进一步下降至 28℃。研究发现其主要原因是由于, 在 pH 值较小时, PDMAEMA 质子化程度高, 可以很好地溶解于水中, 伸展的 PDMAEMA 分子链会阻碍 PEG-b-P(NIPAM-g-DMAEMA) 分子形成胶束; 另一方面, PDMAEMA 分子链带电, 静电排斥作用也会阻碍 PEG-b-P(NIPAM-g-DMAEMA) 分子形成胶束。因此可以看出, 利用接枝聚合的方式制备出的温度和 pH 双响应型聚合物刷的温度响应特性与 pH 值的大小有很大关系, 通过调节 pH 值的大小可以调节其 LCST 的大小。

2.7 聚合物刷响应外界刺激时对特殊基体形态的影响

刺激响应型聚合物刷在受到外界刺激时, 聚合物刷分子链构象发生变化, 导致聚合物刷对基体的作

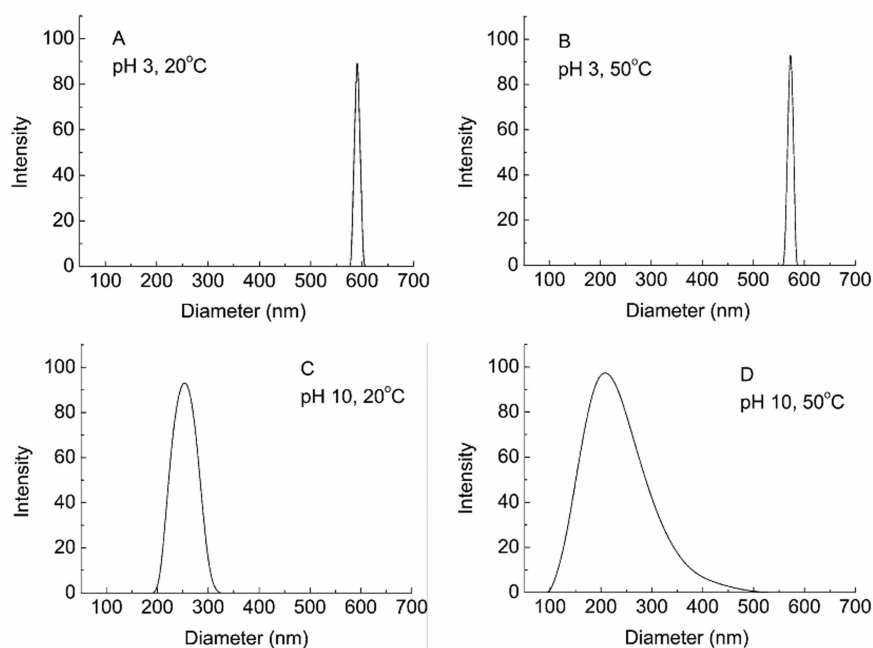


图 15 不同的温度和 pH 下,PDMAEMA 聚合物刷接枝粒子的尺寸及尺寸分布情况^[42]

Figure 15 Size and size distributions of PDMAEMA grafted particles at different temperatures and pHs

用发生改变,当基体模量较小时或者足够薄时,基体将发生可逆形变^[44]。周峰等^[45,46]在原子力探针表面成功修饰了响应性高分子刷,研究发现高分子刷响应变化将使基体发生一定程度的弯曲,增强了原子力的信号强度,如图 16 所示。Kelby 等^[47]将响应性高分子刷引入到二维金表面,通过高分子刷的响应性观察到了纳米金基体的弯曲变形。随后他们利用这种基体形变作为三维自组装的驱动力将二维结构材料可控组装成微纳米级三维结构材料,如图 17 所示^[54]。

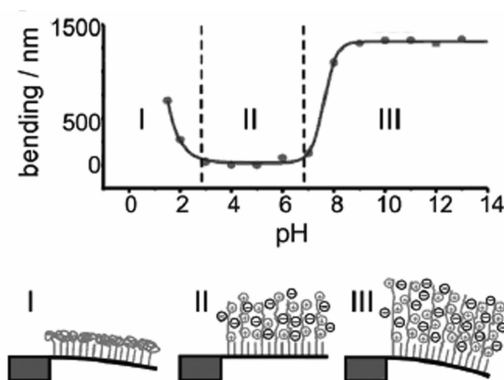


图 16 一侧覆盖 pH 响应型 PMEP 聚合物刷的探针弯曲行为以及高分子刷结构变化的示意图^[45]

Figure 16 Bending of a cantilever coated on one side with a pH-responsive PMEP brush and cartoon depiction of the conformational changes of the brush

3 结束语

聚合物刷的应用涉及物理、化学、材料科学及工程等诸方面,它在基体表面形成的界面在吸附、粘附、润滑以及润湿方面有着突出的特点,特别是刺激响应型聚合物刷能够对外界环境的变化(如温度、盐、pH、光、溶剂等的变化)作出响应,用刺激响应型聚合物刷对材料表面进行改性,就可以得到能够响应外

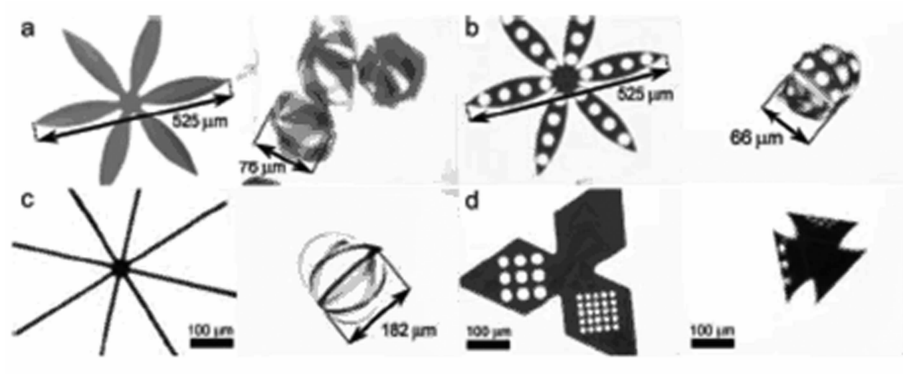


图 17 星形的 Au-聚合物刷双层结构材料在光学显微镜下未发生折叠的形态(左)和发生折叠后的形态(右): a,b) 星形的 Au-PGMA c)星形的 Au-PMETAC d)被穿孔的三角形 Au-PGMA,折叠顺序可控,可形成一个微型容器^[54]

Figure 17 Star-shaped Au-polymer brush bilayers showing optical micrographs of the unfolded (left) and the folded conformations (right): a,b) Au-PGMA star shapes; c) an Au-PMETAC star shape; d) a triangular Au-PGMA object perforated to control the order of folding in order to form a microcontainer

界环境变化的智能材料,拓宽材料的应用范围。刺激响应型聚合物刷已经广泛地应用于生物医学上,如药物和基因的传递^[48,49]、酶的生物结合^[50,51]、细胞培养基^[52,53]等。

本文仅论述了聚合物刷对 pH 值、温度、盐、光、溶剂的响应性,但是能使聚合物刷产生响应的刺激因素还有很多,且对于不同的体系其响应机理也不尽相同,很多有关刺激响应性聚合物刷的理论研究还处于探索阶段。具有独特性能的刺激响应型聚合物刷也越来越受到科学家们的重视。随着对刺激响应型聚合物刷的进一步研究,我们相信将会有更多类型的刺激响应型聚合物刷被设计、合成,并被应用到更广阔的领域。

参考文献:

- [1] 徐群娜,马建中,鲍艳. 材料导报,2010,24(6):85~88.
- [2] Zhao B, Brittain W J. Prog Polym Sci, 2000, 25: 677~710.
- [3] Milner S T. Science, 1991, 251(4996): 905~914.
- [4] Bug A L R, Cates M E, Safran S A, et al. J Chem Phys, 1987, 87(3): 1824~1833.
- [5] Parsonage E, Tirrell M, Watanabe H, et al. Macromolecules, 1995, 24(8): 1987~1995.
- [6] Marra J, Hair M L. Colloids Surf, 1989, 34(3): 215~226.
- [7] Tsubokawa N, Hosoya M, Yanadori K, et al. J Macromol Sci Chem, 1990, 27(4): 445~457.
- [8] Zhao J, Chen M, An Y, et al. Appl Surf Sci, 2008, 255: 2295~2302.
- [9] 赵磊, 沈永丰, 陈莉. 技术进展, 化工文摘, 2009(1): 31~37.
- [10] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. Chem Rev, 2001, 101: 3661~3689.
- [11] 曹键, 张可达. 化学研究与应用, 2005, 17(1): 19.
- [12] 丁尧, 万灵书, 徐志康. 高分子通报, 2008(3): 58.
- [13] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 1998, 31: 5559~5562.
- [14] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Aust J Chem, 2005, 58: 379~410.
- [15] 蒋波, 易玲敏, 詹晓力, 等. 化学进展, 2008, 20(7/8): 1129.
- [16] Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614.
- [17] Matyjaszewski K, Xia J. Chem Rev, 2001, 101: 2921.
- [18] Braunecker W A, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2007, 32: 93.
- [19] 金桥, 徐建平, 计剑, 等. 高分子通报, 2006(5): 1~6.
- [20] Kowalski A, Duda A, Penczek S. Macromolecules, 2000, 33: 7359~7370.
- [21] Moya S E, Azzaroni O, Kelby T, Donath E, Huck W T S. J Phys Chem B, 2007, 111: 7034~7040.
- [22] Kitano H, Kago H, Matsuura K. J Colloid Interface Sci, 2009, 331: 343~350.
- [23] Van Camp W, Du Prez F E, Alem H, Demoustier-Champagne S, Willet N, Grancharov G, Duwez A S. Eur Polym J, 2010, 46: 195~201.
- [24] Kaewsaiha P, Matsumoto K, Matsuoka H. Langmuir, 2007, 23: 7065~7071.
- [25] Cao Q Q, Zuo C C, Li L J. Eur Phys J E, 2010, 32: 1~12.
- [26] Azzaroni O, Brown A A, Huck W T S. Adv Mater, 2007, 19: 151~154.

- [27] 杨兴兵,张立武,刘静. 现代涂料与涂装,2010,13(4):14~16.
- [28] Motornov M,Sheparovych R,Lupitsky R,MacWilliams E,Minko S. J Colloid Interface Sci,2007,310(2):481~488.
- [29] Kurosawa S,Aizawa H,Talib Z A,et al. Biosens Bioelectron,2004,20(6):1165~1176.
- [30] 李万超,赵义平,陈莉,等. 材料导报,2008,22(10):108~111.
- [31] Sun T,Wang G,Feng L,et al. Angew Chem Int Ed,2004,43:357~360.
- [32] Kitano H,Kondo T,Suzuki H,et al. Science,2010,345:325~331.
- [33] Azzaroni O,Brown A A,Huck W T S. Angew Chem Int Ed,2006,118(11):1802~1806.
- [34] 储鸿,宋晓青,Donald E Brooks,杨成. 化学研究与应用,2008,20(10):1357.
- [35] Stile R A,Burghardt W R,Healy K E. Macromolecules,1999,32:7370~7379.
- [36] 曹堃,杨明涛,姚臻. 高分子材料科学与工程,2005,21(5):280.
- [37] Vyas M K,Schneider K,Nandan B,et al. Soft Matter,2008,4:1024~1032.
- [38] Zhao B,Brittain W J. Macromolecules,2000,33:8813~8820.
- [39] Xu C,Wu T,Drain C M,Batteas J D,Fasolka M J,Beers K L. Macromolecules,2006,39:3359~3364.
- [40] Fries K,Samanta S,Orski S,et al. Chem Commun,2008:6288~6290.
- [41] Samanta S,Locklin J. Langmuir,2008,24:9558~9565.
- [42] Zhang M,Liu L,Zhao H,et al. J Colloid Interface Sci,2006,301:85~91.
- [43] Zhang B Y,He W D,Li W T,et al. Polymer,2010,51:3039~3046.
- [44] Bunsow J,Kelby T S,Huck W T S. Acc Chem Res,2010,43:466~474.
- [45] Zhou F,Biesheuvel P M,Choi E Y,et al. Nano Lett,2008,8:725.
- [46] Zhou F,Shu W M,Welland M E,et al. J Am Chem Soc,2006,128:5326.
- [47] Kelby T S,Huck W T S. Macromolecules,2010,43:5382~5386.
- [48] Cammas S,Suzuki K,Sone C,et al. J Controlled Release,1997,48:157~164.
- [49] Alvarez-Lorenzo C,Concheiro A. J Chromatogr B,2004,804:231~245.
- [50] Zhu Q Z,Liu F,Li D H,et al. Anal Chem Acta,1998,375:177~185.
- [51] Matsukata M,Aoki T,Sanui K,et al. Bioconjugate Chem,1996,7:96~101.
- [52] Yamada N,Okano T,Sakai H,et al. Makromol Chem Rapid Commun,1990,11:571~576.
- [53] Mizutani A,Kikuchi A,Yamato M,et al. Biomaterials,2008,29:2073~2081.
- [54] Kelby T S,Wang M,Huck W T S. Adv Funct Mater,2011,21(4):652~657.

Research Progress of the Stimulus-responsive Polymer Brushes

MA Jun, LI Hai-yan, WANG Ming*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The research progress of the stimulus-responsive polymer brushes was summarized in this article. The classification, the way to connect with the substrate and the conventional preparation of the polymer brushes were discussed. The ionic strength-responsive, temperature-responsive, pH-responsive, light-responsive and solvent-responsive polymer brushes and their current research progress were introduced in details, and the corresponding stimulus-responsive mechanism was also discussed. The design and preparation procedure of the multiple stimulus-responsive polymer brushes and their multiple stimulus-responsive properties were summarized. The bending behavior of the substrate resulting from polymer bushes responding to the external stimulus was discussed, and the 3D controllable self-assembling behavior by the bending was presented. The future of the stimulus-responsive polymer bushes was also prospected in this article.

Key words: Stimulus responsive; Smart materials; Polymer brushes