

多重氢键超分子聚合物

唐黎明*

(清华大学化工系, 北京 100084)

摘要:超分子聚合物是通过单体单元间的可逆非共价作用(包括氢键、 π - π 相互作用和金属配位作用等)形成的, 由于非共价键的方向性和强度, 这类聚合物显示了许多有趣的功能, 例如刺激响应性和纳米结构自组装。本文总结了近三年来多重氢键超分子聚合物在改善聚合物性能、形成复杂分子构造、自组装纳米结构等方面的作用, 并对超分子聚合物的应用进行了展望。

关键词:超分子聚合物; 自组装; 多重氢键; 纳米结构

引言

超分子聚合物(Supramolecular polymer)这一概念是由法国科学家 Lehn 于 1990 年首次提出的^[1]。1997 年, 荷兰科学家 Meijer 报道了图 1 所示带有两个脲基嘧啶酮(2-ureido-4-[1H]pyrimidone, 简称为 Upy)的单体, 并证明该单体基于自识别四重氢键组装成超分子聚合物, 首次证明超分子聚合物可形成高粘度的稀溶液, 并具有类似传统聚合物的流变性能^[2], 在这之后, 超分子聚合物的研究得到迅速发展。

根据 Meijer 的定义, 超分子聚合物是单体单元以可逆和高度取向的非共价相互作用结合而成的聚合物, 根据结合方式的不同, 可将超分子聚合物分为配位聚合物、 π - π 堆积聚合物和氢键结合聚合物三类^[3]。由于在单体、齐聚物和聚合物间存在着动态平衡过程, 体系的聚合度主要取决于结合常数、单体浓度及组装机理等, 并且这种平衡过程受到环境条件的影响, 使得这类材料具有刺激响应性等特点^[4]。

虽然氢键的键能比共价键约低一个数量级($4\sim 120\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 但对化合物性质影响却很大。尤其是几个氢键并列存在, 形成三重、四重、甚至更多重氢键时, 可大大加强氢键作用, 并形成严格的配对关系^[5], 例如, DNA 结构中嘌呤与嘧啶的严格互补配对形式。考虑到近期已有大量综述文章介绍氢键结合超分子聚合物^[6~11], 本文主要对近三年来该领域的进展进行评述。

1 利用多重氢键识别作用改善聚合物性能

在过去十年间已有很多文献报道多重氢键在聚合物材料中的作用, 近期研究进一步说明, 多重氢键在改善聚合物相容性等方面发挥了重要作用。

Kuo 等采用传统自由基聚合途径分别合成了乙烯基苯并胸腺嘧啶与甲基丙烯酸丁酯的共聚物、2-乙基-4, 6-二氨基-1, 3, 5-三唑与苯乙烯的共聚物^[12](见图 2), 采用多种分析技术表明, 由于聚合物间形成多重氢键超分子作用, 改善了两种聚合物的相容性。并证明这种三重氢键识别作用比腺嘌呤和胸腺嘧啶

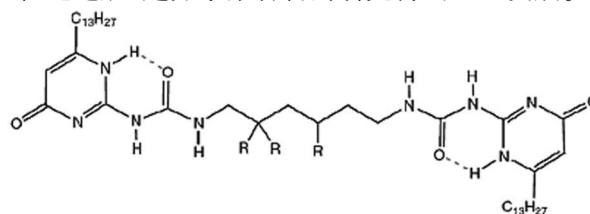


图 1 带有 Upy 基团的单体结构式
Figure 1 Structure of Upy monomer

基金项目:国家自然科学基金项目(20574041, 20874055), 国家 863 计划项目(2009AA062903);

作者简介:唐黎明(1967—), 男, 广西桂林人, 博士, 教授, 研究方向为超分子聚合物;

* 通讯联系人: E-mail: tanglm@tsinghua.edu.cn.

形成的双重氢键识别作用更强。

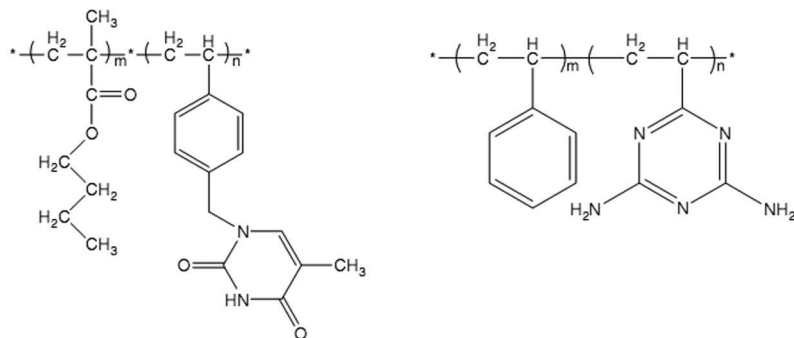


图2 具有相互匹配识别氢键单元的两无规共聚物

Figure 2 Two random copolymers bearing complementary hydrogen bonding units

Kuo 等还采用自由基聚合途径合成了分别带有胸腺嘧啶和 1,3,5-三唑的功能化的 PMMA 无规共聚物^[13], 相对于 PMMA 均聚物, 由于聚合物间形成了强的三重氢键识别作用, 将这些多重氢键识别单元结合到 PMMA 中提高了共混物的热性能和粘度。

在 DNA 和 RNA 中, 胸腺嘧啶 Thymine (T) 与腺嘌呤 adenine (A) 间、尿嘧啶 uracil (U) 与腺嘌呤 adenine (A) 间可分别形成稳定的氢键碱基对。Chang 等采用原子转移自由基聚合合成了一系列核苷碱基功能化的苯乙烯类聚合物和共聚物^[14], 采用 ^1H NMR 滴定分析 CDCl_3 中形成的复合物表明, T-A 和 U-A 复合物的结合常数可分别达到 534 和 671 M^{-1} , 在本体状态, 聚合物链通过生物识别作用形成的高度交联结构并提高了玻璃化转变温度。并且, 在苯乙烯类聚合物和共聚物中, U-A 碱基对的氢键强度要高于 T-A 碱基对。

Chang 等进一步分别采用原子转移自由基聚合和烷基化反应合成了聚[1-(4-乙烯基苯)胸腺嘧啶] (PVBT) 和 9-十六烷基腺嘌呤 (A-C16)^[15], 通过胸腺嘧啶与腺嘌呤间的分子识别作用, 形成了生物匹配的 PVBT/A-C16 超分子复合物, 在本体状态, 该复合物自组装成规整的层状结构(见图 3), 这表明这种复合物可以用来调节生物材料的形貌。

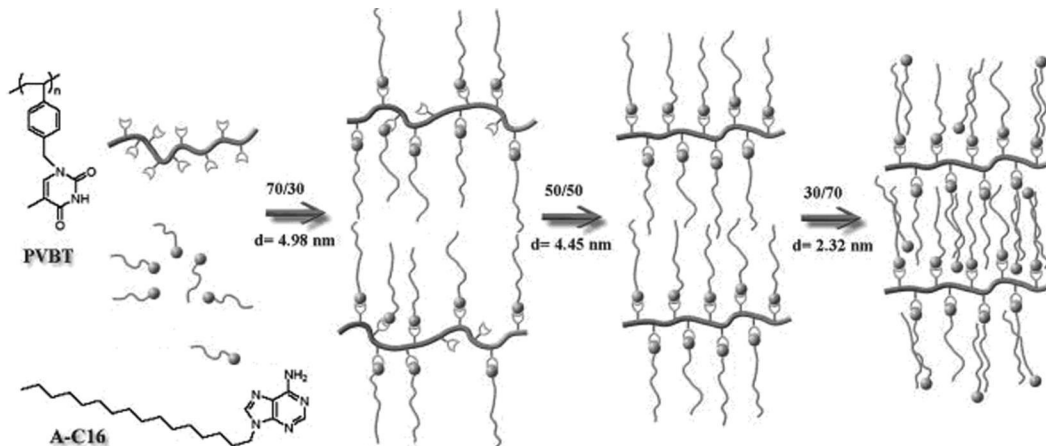


图3 PVBT/A-C16 超分子复合物在本体状态下形成的层状结构

Figure 3 Lamellar Structures of the PVBT/A-C16 complexes in the bulk state

Anthamatten 等结合原子转移自由基聚合和原子转移自由基偶合技术, 合成了单官能度 Upy 功能化和遥爪 Upy 功能化的聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯^[16] (见图 4)。

采用 SEC 证明 Upy 基团在溶液中相互聚集, 与非功能化母体共混物相比, 单官能度 Upy 功能化聚合物共混物的相容性变差, 而遥爪 Upy 功能化聚合物共混物的相容性降幅最大。

我们合成了 Upy 改性超支化聚合物 HPEA-U (见图 5) 并研究其流变学行为^[17], 由于 Upy 单元间形

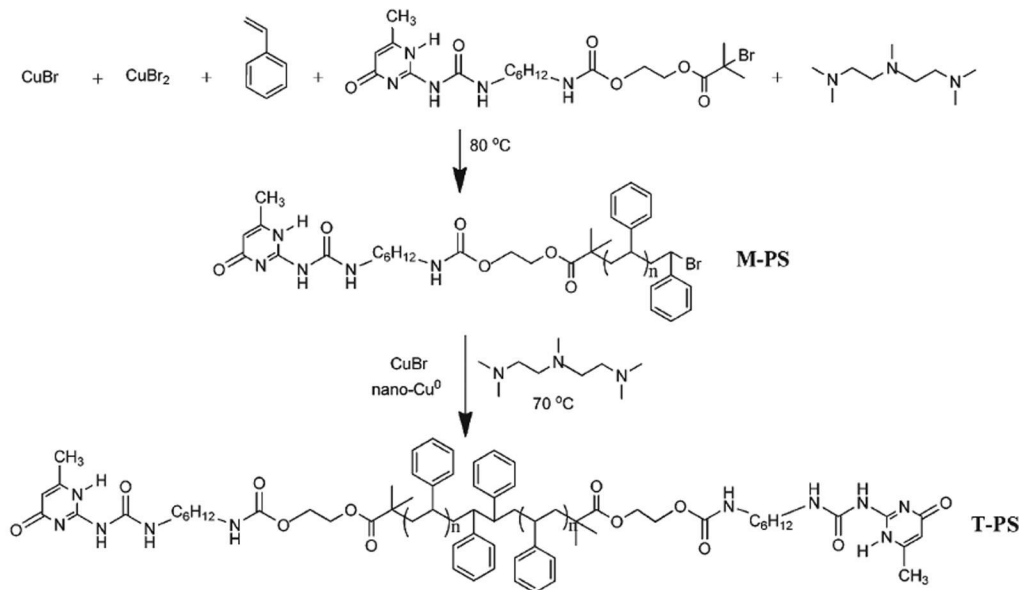


图 4 采用 Upy 功能化的溴代异丁酸酯合成单官能度(M-PS)和遥爪聚合物(T-PS)

Figure 4 Formation of monofunctional (M-PS) and telechelic (T-PS) polymers by using a UPy-functionalized bromoisobutyrate initiator

成自识别四重氢键相互作用,改性超支化聚合物的熔体粘度表现出温度和频率依赖性。由于本体中存在 Upy 微区结构,在临界频率以上,随着频率升高,Upy 微区结构被剪切破坏,游离出来的 Upy 基团间形成新的氢键结合点,导致熔体出现储能模量迅速降低以及剪切变稠的现象。

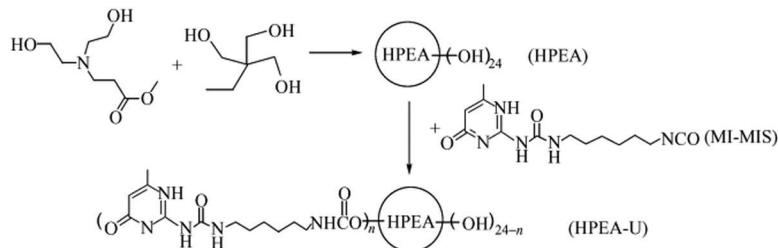


图 5 Upy 改性超支化聚合物 HPEA-U 的合成途径

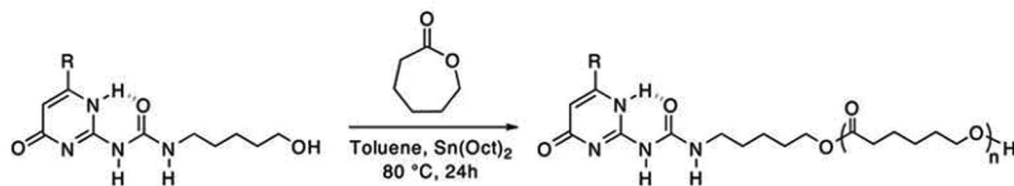
Figure 5 Scheme showing the preparation of Upy modified hyperbranched polymer HPEA-U

2 基于多重氢键组装形成复杂聚合物构造

近期不少文献涉及到以多重氢键识别基元改性聚合物的合成,采用特殊的聚合方法或采用功能化的引发剂,可以保证每个分子链上都带有这样的基元,利用氢键的自识别或异识别相互作用,可使功能化聚合物进一步组装成复杂分子构造,例如梳形聚合物、星形聚合物、嵌段共聚物等,为不同结构聚合物的合成提供了新的途径。

Scherman 等以自识别四重氢键 Upy 功能化的引发剂进行 ϵ -己内酯的可控阴离子开环聚合,合成出每条链的一端都带有一个 Upy 基团的聚己内酯(见图 6)^[18]。通过测定不同平均分子量下的粘度发现,在氯仿溶液中,聚合物通过 Upy 基团间相互作用自组装形成二聚体。

Bouteiller 等合成了一种在分子链中具有单个双二脲的聚异丁烯^[19](见图 7),在低极性溶剂中,该聚合物基于氢键识别作用自组装形成梳形聚合物,该梳形聚合物的中心骨架可以可逆地破坏,并且通过改变溶剂、浓度及温度,可以调节骨架结构的长度。同时,臂的体积也会影响组装方式和骨架结构的长度。

图6 采用 Upy 引发剂进行 ϵ -己内酯的开环聚合Figure 6 Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone with a Upy initiator

另外,通过加入适量的小分子双二脲,可以控制臂的数量。

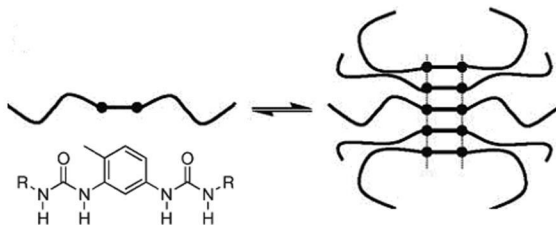


图7 组装形成梳形超分子聚合物

Figure 7 Formation of comb-shaped supramolecular polymer

Weck 等合成了两端分别带有汉密尔顿楔形受体和 2,7-二氨基-1,8-萘啉 DAAD 型四重氢键单元的遥爪聚(降冰片烯酰亚胺)PB、一端带有三聚氰酸基的单爪聚合物PA、一端带有脲基鸟苷(ureidoguanosine)ADDA 型四重氢键单元的单爪聚合物PC^[20],由于PB 两端可分别与PA 和PC 的一端形成强的异识别氢键作用,这些遥爪预聚物可以以逐步方式或一锅方式自组装形成ABC 三嵌段共聚物(见图8)。

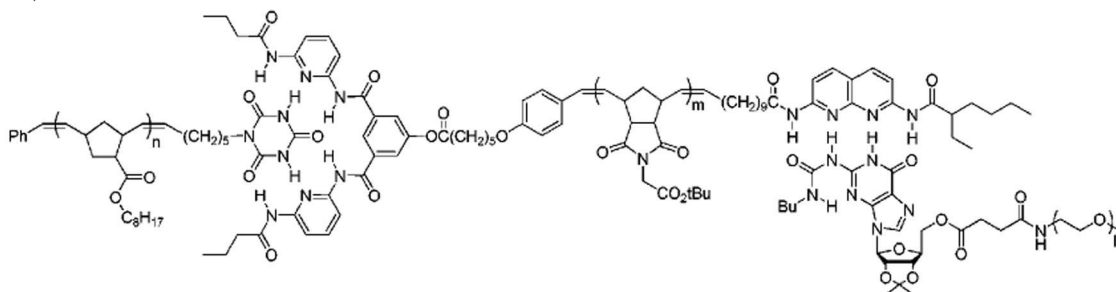


图8 ABC 三嵌段共聚物

Figure 8 ABC triblock copolymer

Weck 等还采用钉功能化引发剂和链终止剂,以开环易位聚合途径合成了两端具有两种不同的识别单元的聚合物,所合成的遥爪聚合物进一步与匹配的单爪聚合物间形成超分子三嵌段共聚物^[21](见图9)。

Bernard 等合成了分别带有胸腺嘧啶和二氨基吡啶单元的链转移剂,分别通过 RAFT 聚合合成了带有这两种氢键异识别单元的两种聚乙酸乙烯酯,这两种聚合物在氯仿溶液中通过氢键识别作用自组装形成超分子三臂星状物^[22](见图10)。

3 基于多重氢键作用形成纳米聚集体

聚合物基于超分子作用组装成各种纳米结构是倍受关注的话题,被认为是“由下而上”构建纳米结构的重要途径,并且这种超分子组装结构可以通过环境条件加以调控。最近,不少文献涉及到以多重氢键识别作用形成超分子纳米结构。

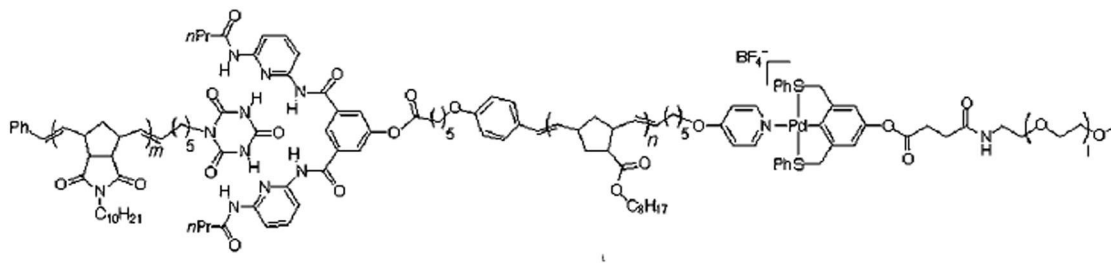


图 9 超分子三嵌段共聚物的结构式

Figure 9 Structure of supramolecular triblock copolymers

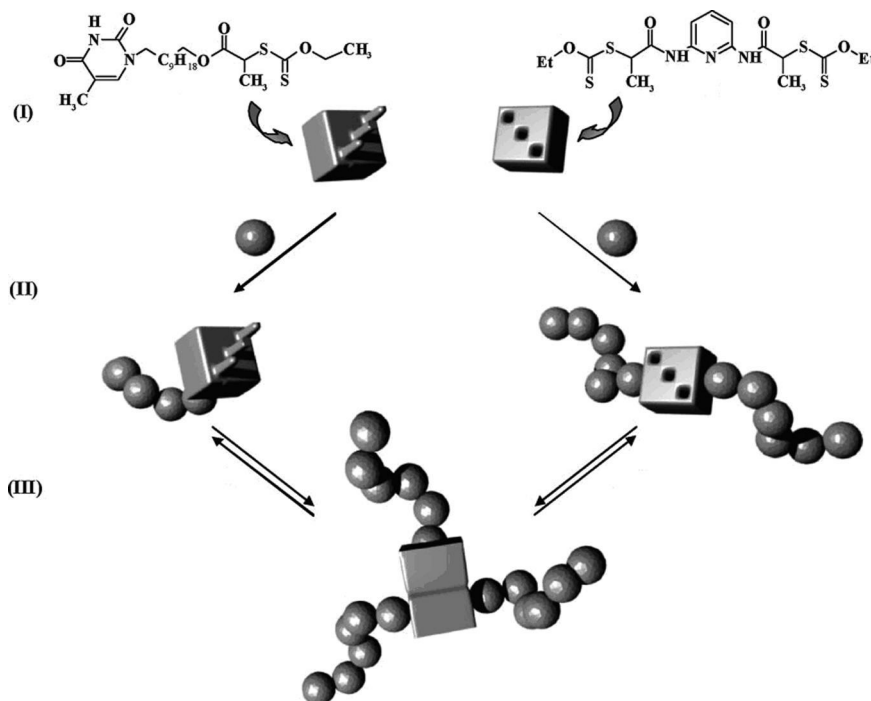


图 10 超分子三臂星状物的形成过程

Figure 10 Process for formation of supramolecular 3-arms stars

Meijer 等基于单根聚合物链的可逆非共价分子间交联途径组装聚合物纳米颗粒^[23], 该技术采用邻硝基苄基保护 U_{py} 基团, 形成一种潜四重氢键单元, 将该基团引入线形聚降冰片烯中形成了一类可以溶解并在 UV 照射下可以交联的超分子材料。采用原子力显微镜观察到该方法可用来制备具有窄分布的结构明确的纳米颗粒。如用甲酸破坏氢键, 则使纳米颗粒膨胀, 并转化为线团(见图 11)。

Rotello 等通过二氨基吡啶氢键识别单元接枝的无规二嵌段共聚物与具有胸腺嘧啶单元的单嵌段共聚物混合后, 通过非共价交联作用自组装为微球, 通过选择嵌段长度, 可以获得不同尺寸的微球^[24]。自组装微球进一步通过光化学 $[2\pi_s + 2\pi_s]$ 环加成反应, 可进行有效地交联, 并转变为囊泡结构(见图 12)。

Zhao 等合成了两种新的酰肼类四重氢键单元(见图 13), 基于这两种结构单元的二齿化合物可以形成超分子聚合物, 并在烃类溶剂中进一步聚集成囊泡和/或有机凝胶^[25]。

我们采用活性自由基聚合及侧基改性技术合成了侧基带有 U_{py} 单元、结构明确的两嵌段共聚物 PSUEA^[26](见图 14), 由于分子间形成强的四重氢键相互作用, PSUEA 的玻璃化转变温度大大高于嵌段共聚物母体 PSHEA。

在非极性溶剂中, PSUEA 基于四重氢键识别作用自组装成新的雪花状纳米尺寸聚集体, PSUEA-1 和 PSUEA-2 中的 U_{py} 含量不同, 它们在甲苯溶液中具有不同的聚集体尺寸和结构^[27](图 15)。

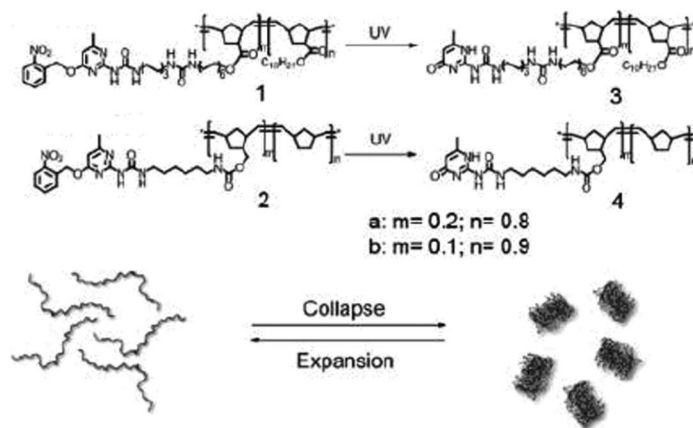


图 11 聚合物 3a,b 和 4a,b 的纳米粒子组装, 紫外照射引起折叠和通过加酸引起膨胀

Figure 11 Nanoparticle fabrication for polymers 3a,b and 4a,b; the collapse by UV irradiation and expansion on the addition of acid

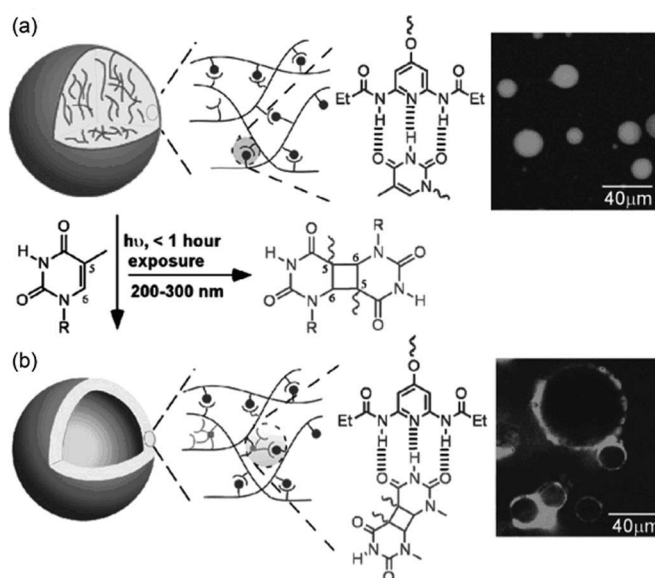


图 12 微球的形成及通过光二聚交联使形貌转化为囊泡结构

Figure 12 Formation of microspheres and crosslinking via photodimerization, leading to morphology change into vesicular structures

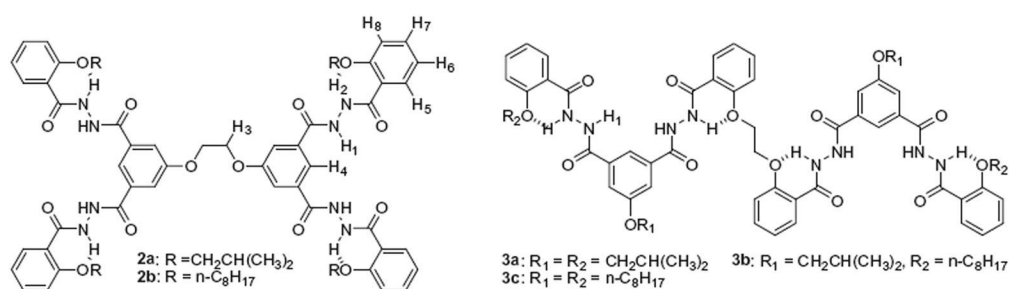


图 13 两类新型的四重氢键单元

Figure 13 Two novel quadruple hydrogen-bonding motifs

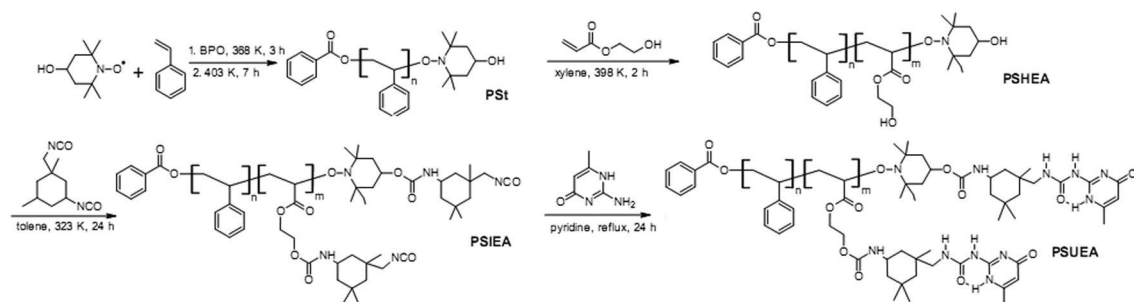


图 14 侧基带有 Upy 单元两嵌段共聚物的合成过程

Figure 14 General procedure for diblock copolymer with pendant Upy sites

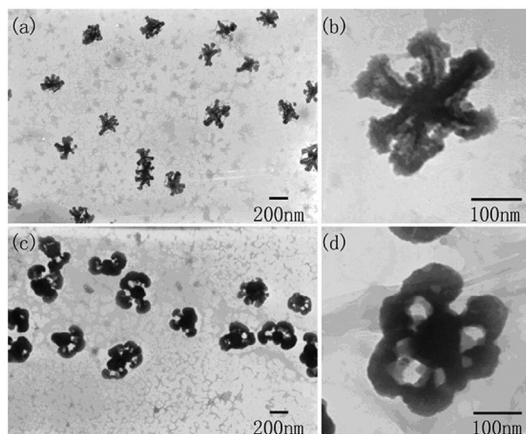


图 15 稀甲苯溶液中 PSUEA 聚集体的 TEM 照片:

(a)和(b)为PSUEA-1 聚集体;(c)和(d)为PSUEA-2 聚集体

Figure 15 TEM images of PSUEA aggregates in dilute toluene solution

(a), (b) aggregates of PSUEA-1; (c), (d) aggregates of PSUEA-2

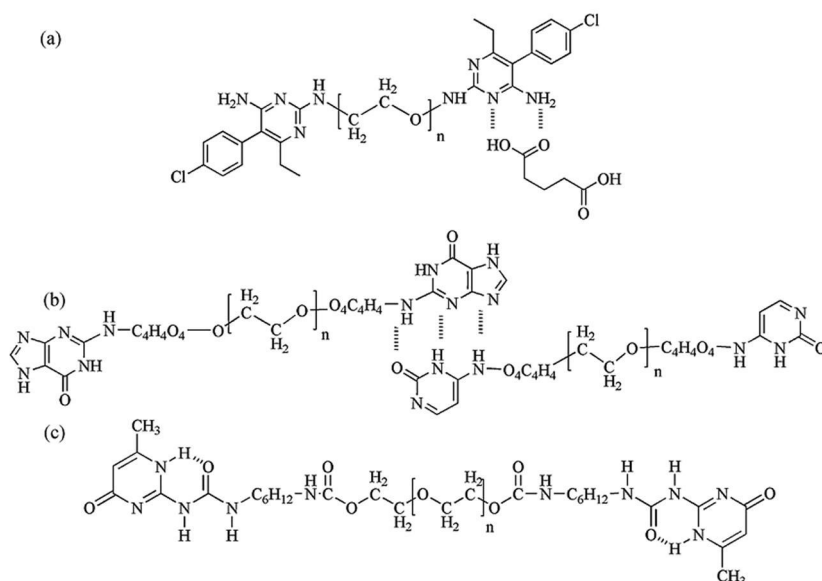


图 16 超分子聚电介质的结构式

(a) 两重氢键聚合物(2H-P); (b) 三重氢键聚合物(3H-P); (c) 四重氢键聚合物(4H-P)

Figure 16 Structures of supramolecular polymer electrolytes: (a) double hydrogen bonding polymer ($^2\text{H-P}$);

(b) triple hydrogen bonding polymer (${}^3\text{H-P}$); and quadruple hydrogen bonding polymer (${}^4\text{H-P}$)

4 其它

Kang 等将两端具有双重(2H-P)、三重(3H-P)和四重氢键 4H-P 单元的分子量为 2000 的 PEG 分子(见图 16)成功用于增强固态染料太阳能电池的能量转换效率。对能量转换效率的增加主要是由于液态齐聚超分子电解质更易于深入到 TiO_2 层的纳米孔中,然后通过多重氢键的原位自聚合并提高了离子传导性。表明齐聚超分子是提高固态染料增感太阳能电池转换效率的有效途径^[28]。

Breedveld 等采用开环易位聚合合成了含有氰尿酸识别单元的无规共聚物,并研究它们在非极性溶剂中通过匹配氢键作用的交联行为^[29]。所研究的交联体系是基于聚合物骨架上的氰尿酸识别单元与基于 2,4-二氨基三脲或 Hamilton 楔形单元的小分子交联剂(见图 17)。通过简单改变分子结构和交联剂的浓度,基于非共价交联技术,低粘度的母体共聚物可以转化为热可逆高粘性液体或弹性凝胶。本研究表明基于交联剂的分子构造来改变网络维结构,使材料设计成为可能。

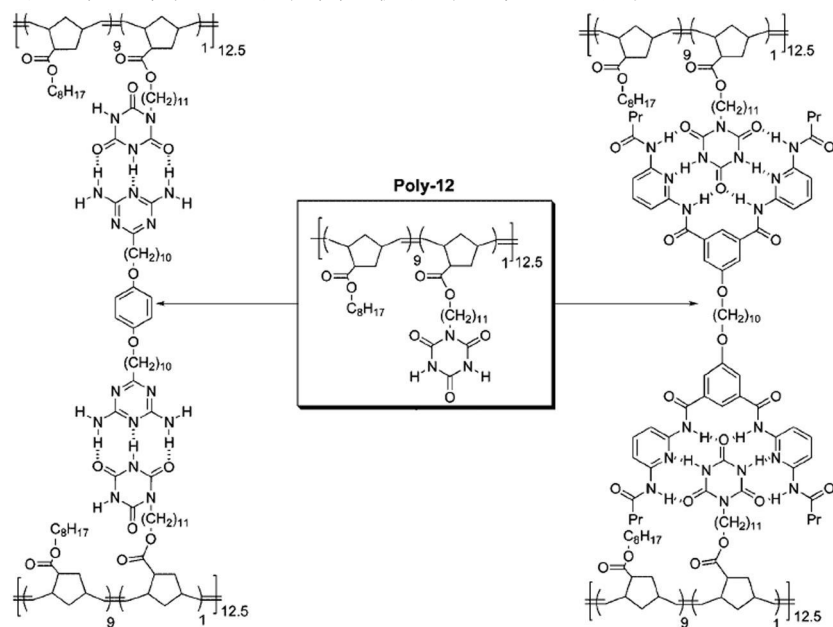


图 17 通过加入交联剂形成网络结构

Figure 17 Formation of networks via the addition of cross-linking agents

裴坚^[30]等基于六重氢键首尾相连,将三维羧酸单体组装成超分子聚合物纳米线(见图 18),并在非常稀的溶液中获得单分子纳米线。由于不存在 π - π 相互作用,其生色团保持了较好的固态荧光量子效率(22%),为实现高荧光效率的纳米线器件提供了一种全新的思路。

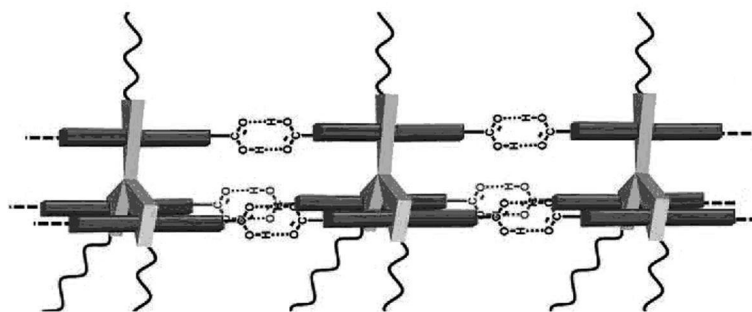


图 18 基于多重氢键构建的聚合物纳米线

Figure 18 polymeric nanowires constructed through multiple hydrogen bonding

Creton 等研究了图 7 所示聚合物的流变学和粘接性能, 基于分子间的氢键作用, 聚合物在室温下在数天内自组装形成规则的组装结构, 在 80℃ 下, 这种规则结构可被温度破坏, 材料转变为高粘度流体, 当冷却到室温并退火 20h 后, 该聚合物恢复其规则结构和凝胶性能。这种缓慢的分子动态行为使得该聚合物在发生形变时具有高度损耗特性。这种将超分子作用结合到共价交联网络的技术非常适合制备新的损耗性软粘合剂^[31]。

我们将 Upy 单元结合到超支化聚合物分子表面, 研究其溶液聚集体行为, 并将其用于涂层材料^[32~34]。由于 Upy 基元间形成了自识别四重氢键相互作用, 改性聚合物比母体聚合物具有更高的玻璃化转变温度和热分解温度。基于改性超支化聚合物形成的涂层具有优良的附着力、抗冲击和柔韧性, 而涂层的硬度随着改性程度的增加而逐步提高。

5 总结与展望

近年来, 超分子聚合物已成为聚合物科学领域重要的研究方向, 超分子聚合物不仅具有传统聚合物的性能, 而且由于超分子体系的动态可逆特性, 这类聚合物的性能可以通过外界刺激加以调控, 并赋予材料特定的功能。多重氢键结合超分子聚合物已在改善聚合物性能、形成复杂分子构造、自组装纳米结构等方面显示出重要作用, 已成为一类广受关注的超分子聚合物。通过对超分子作用机理、组装过程控制、结构功能关系等的深入研究, 将会出现更多新奇的超分子聚合物。

参考文献:

- [1] Fouquey C, Lehn J L, Levelut A M. *Adv Mater*, 1990, 2 (5): 254~257.
- [2] Sijbesma R P, Beijer F H, Brunsveld L, Folmer B J B, Hirschberg J H K K, Lange R F M, Lowe J K L, Meijer E W. *Science*, 1997, 278: 1601~1604.
- [3] Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. *Chem Rev*, 2001, 101: 4071~4098.
- [4] Justin D F, Stuart J R. *Macromolecules* 2009, 42: 6823~6835.
- [5] Wilson A J. *Soft Matter*, 2007, 3: 409.
- [6] Harada A, Takashima Y, Yamaguchi H. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 875.
- [7] Binder W H, Zirbs R. *Adv Polym Sci*, 2007, 207: 1.
- [8] Rieth S, Baddeley C, Badjic J D. *Soft Matter*, 2007, 3: 137.
- [9] De Greef T F A, Smulders M M J, Wolffs M, Schenning A P H J, Sijbesma R P, Meijer E W. *Chem Rev*, 2009, 109: 5687~5754.
- [10] 王毓江, 唐黎明. *化学进展*, 2006, 18 (2/3): 308~316.
- [11] 王宇, 唐黎明. *化学进展*, 2007, 19 (5): 769~778.
- [12] Kuo S W, Hsu C H. *Polym Int*, 2010, 59: 998~1005.
- [13] Kuo S W, Tsai H T. *Macromolecules*, 2009, 42, 4701~4711.
- [14] Cheng C C, Yen Y C, Ye Y S, Chang F C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 6388~6395.
- [15] Cheng C C, Huang C F, Ye Y S, Chang F C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 6416~6424.
- [16] Wrue M H, McUmber A C, Anthamatten M. *Macromolecules* 2009, 42, 9255~9262.
- [17] 李勃天, 唐黎明, 邱义鹏, 王宇. *高分子学报*, 2009, (6): 581~585.
- [18] Feldman K E, Kade M J, Meijer E W, Hawker C J, Kramer E J. *Macromolecules*, 2010, 43: 5121~5127.
- [19] Sandrine P, Nicolas N, Audrey G, Costantino C, François B, Laurent B. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2529~2534.
- [20] Yang S K, Ambade A, Weck M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(5): 1637~1645.
- [21] Ambade A V, Yang S K, Weck M. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2894~2898.
- [22] Bernard J, Lortie F, Fenet B. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 83~88.
- [23] Foster E J, Berda E B, Meijer E W. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(20): 6964~6966.
- [24] Uzun O, Sanyal A, Jeong Y, Rotello V M. *Macromol Biosci*, 2010, 10: 481~487.
- [25] Du P, Wang G T, Zhao X, Li G Y, Jiang X K, Li Z T. *Tetrahedron Lett*, 2010, 51: 188~191.
- [26] Cao Y, Wang Y, Li B T, Wang Y, Tang L M. *Chin J Polym Sci*, 2008, 26: 767~774.
- [27] Wang Y, Cao Y, Qiu Y P, Tang L M. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 258~263.
- [28] Jeon L S, Kim S Y, Kim S J, Lee Y J, Kang M S, Kang S O. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2010, 212: 88~93.

- [29] Nair K P, Breedveld V, Weck M. *Macromolecules*, 2008, 41, 3429~3438.
- [30] Luo J, Lei T, Wang L, Ma Y G, Cao Y, Wang J, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2009, 131, 2076~2077.
- [31] Courtois J, Baroudi I, Nouvel N, Degrandi E, Pensec S, Ducouret G, Chanéac C, Bouteiller L, Creton C. *Adv Funct Mater*, 2010, 20, 1803~1811.
- [32] 邱义鹏, 唐黎明, 王宇. *高分子学报*, 2007, (11), 1073~1077.
- [33] Qiu Y P, Tang L M, Wang Y, Guan S Y. *Chin Chem Lett*, 2008, 19, 868~870.
- [34] 唐黎明, 王宇, 邱义鹏, 关士友. *高分子学报*, 2009, (1), 93~96.

Multiple Hydrogen Bonding Supramolecular Polymers

TANG Li-ming^{*}

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Supramolecular polymers are formed of monomeric units via reversible non-covalent bonds, including hydrogen bonds, π - π interactions, metal ligand binding and so on. Owing to the directionality and strength of the supramolecular bonding, such polymers exhibit many useful functional properties, such as stimuli-responsiveness and self-assembly of nanostructures. This paper described the advances of multiple hydrogen bonding supramolecular polymers in modifying polymer properties, self-assembling molecular architectures, self-assembling nanostructures and so on during the past three years. The application of such polymers was mentioned as well.

Key words: Supramolecular polymer; Self-assemble; Multiple hydrogen bonding; Nanostructure