

环境响应性聚合物刷的制备与应用

魏 忠*, 侯 华

(石河子大学化学化工学院, 新疆兵团化工绿色过程重点实验室-省部共建
国家重点实验室培育基地, 石河子 832003)

摘要: 聚合物在材料表面通过物理吸附或化学接枝所形成的刷子状单分子层被称为聚合物刷, 环境响应性聚合物刷能够根据环境微小变化可逆改变自身的物理化学性质, 高分子链构象呈现伸展或塌缩状态等, 显示了潜在的应用价值。本文综述了环境响应性聚合物刷的研究进展, 讨论了温度响应性、pH 值响应性、光响应性聚合物刷的结构特征和环境响应性机制, 以及聚合物刷的各种制备方法, 并着重介绍了其在智能膜、药物控释、催化、自组装、分子器件等领域的应用。

关键词: 环境响应; 聚合物刷; 制备; 应用

引言

聚合物刷(polymer brushes)是指将具有较高密度和一定长度的高分子链一端固定在某个基质或界面上而形成的一种特殊结构的聚合物, 其接枝密度可达每平方纳米 16 个分子链甚至更高^[1]。由于高密度接枝, 聚合物分子链之间的距离小于两倍的聚合物均方旋转半径(R_g)^[2], 空间位阻效应及分子链之间的斥力使得分子链在垂直于表面或界面的方向上充分伸展, 避免分子链的重叠, 形成类似刷子的结构(见图 1)。

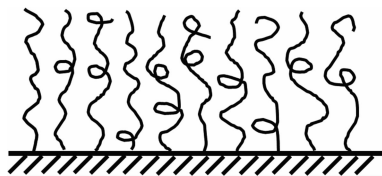


图 1 聚合物刷微观形态

Figure 1 Microcosmic form of polymer brush

从能量角度来说, 在特定环境条件下, 不管在聚合物刷狭窄的内部环境还是外部表面区域, 聚合物分子链的伸展都处在一种自然的能量平衡状态, 具有不同于本体无规线团的构象, 使其具有许多新奇的性质, 如超低摩擦力表面和“自憎水”行为等, 也使得聚合物刷在材料改性、表面修饰等方面具有潜在的应用, 能够改善材料的生物相容性、亲疏水性、粘附性、摩擦性能等。

环境响应性聚合物是指能够根据周围环境的微小变化而可逆地改变自身物理化学性质的聚合物^[3]。将具有环境响应性的高分子链接枝在基质或界面上形成的聚合物刷叫做环境响应性聚合物刷, 其既具有聚合物刷的特性又具有环境响应性, 赋予了聚合物智能的特性。

1 环境响应性聚合物刷分类

环境响应性聚合刷可根据环境的刺激, 如温度、pH 值、光等做出相应的响应, 高分子链发生构象的

收稿: 2011-08-31; 修回: 2011-10-09;

基金项目: 兵团博士资金项目(2008JC10); 石河子大学重大科技攻关计划项目(gxjs2010-zdgg06-02);

作者简介: 魏忠(1980—), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子材料的研究;

* 通讯联系人, E-mail: steven_weiz@sina.com.

可逆转变,从而改变材料的物理化学性质。下面对其中几种聚合物刷的响应机理作简单的介绍。

1.1 温度响应性聚合物刷

温度响应性聚合物刷也叫热响应性聚合物刷,能根据环境温度的变化而发生相应的变化,其具有相转变温度——最低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST)或最高临界溶解温度(Upper critical solution temperature, UCST)。温度响应性聚合物刷的典型代表是聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm),其 LCST 约为 32℃。当温度低于 32℃时,由于 PNIPAAm 链与水分子间的氢键作用,表现出亲水性;当温度高于 32℃时,分子链上的—C=O 和—NH 之间发生氢键交联,形成致密的疏水结构^[4](如图 2 所示),高分子链在溶液中塌陷。

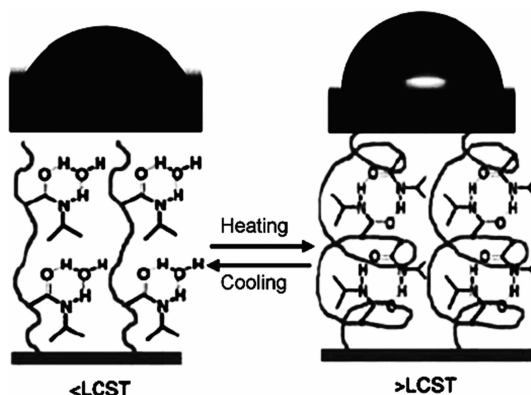


图 2 PNIPAAm 聚合物刷的温度响应性

Figure 2 Temperature-responsive of polymer brush PNIPAAm

多数温度响应性聚合物刷具有 LCST,而一些两性离子聚合物刷却具有 UCST。两性离子聚合物刷高分子链的每个单元同时含有正负电荷结构,其偶极矩约为 20~30Da,当温度低于 UCST 时,相邻高分子链由于正负离子之间的静电作用相互吸引,产生类似交联的效果,导致聚合物刷溶解性差析出;当温度高于 UCST 时,热能破坏了离子间的静电相互作用,使得聚合物刷溶解。Cheng 等^[5]在金基质表面接枝了侧链带有磺酸基团的季铵盐聚合物刷,其具有 UCST,20℃ 和 60℃ 时与水的表面接触角分别为 60° 和 25°。

温度响应性聚合物刷的相转变温度可以通过聚合物结构参数来调节,包括分子量、分子结构、链端基团等。温度是自然界最常见也是最容易控制和设计的信号,因而温度响应性聚合物刷是目前研究最广泛的聚合物刷。

1.2 pH 值响应性聚合物刷

pH 值响应性聚合物刷的高分子链中含有可离子化的弱酸或弱碱性基团,如—COOH、—PO₄³⁻、—SO₃H、—OH、—NH₂ 等,其高分子链的 pKa 值一般在 3~10 之间。pH 值响应聚合物刷能根据溶液体系 pH 值的变化接受或给予质子,从而导致基团解离程度发生相应的变化,引起不连续的溶胀收缩、体积变化或溶解度的改变。pH 值响应性聚合物的典型单体有:丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、马来酸酐(MA)、甲基丙烯酸 *N,N*-二甲基氨基乙酯(DMAEMA)等。Winnik 等^[6]制备了接枝 PDMAEMA 的聚合物刷,当在甲苯等良溶剂中时,其构象是蠕虫状;当在 pH 值为 8 的水溶液中时,骨架的疏水性导致其收缩,形成紧密的核-壳结构;当在 pH 值为 2 的水溶液中时,由于二甲基氨基的质子化,高分子链溶解性较好且存在静电排斥作用,形成刷的形态,其响应性行为如图 3 所示。

1.3 光响应性聚合物刷

光响应性聚合物刷以光作为刺激信号,具有低污染等优良特性,受到研究者的格外关注。如紫外光辐射时,光响应性聚合物刷的光敏感基团发生光异构化、光解离,从而导致基团构象和偶极距发生变化,常见的生色基团有偶氮苯、螺吡喃、二芳基乙烯类等。Locklin 等^[7]在氧化物表面通过表面引发开环聚合接枝聚(螺吡喃甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)(PSPMA)形成了光致变色的聚合物刷,当照射光波长为

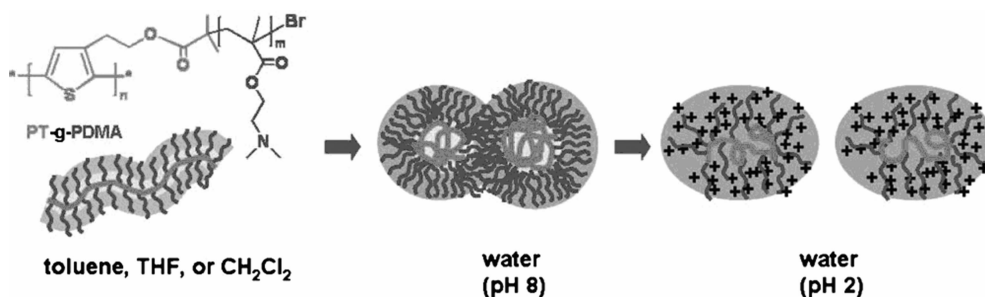


图3 PDMAEMA 聚合物刷的 pH 值响应性

Figure 3 pH-responsive of polymer brush PDMAEMA

365nm 时, 聚合物刷螺上的 C—O 键发生断裂, 从没有极性的螺变为有极性的两性离子异构体, 并呈现出一定的颜色; 由于两种同分异构体之间的偶极矩差异, 聚合物刷的表面能增大, 表面湿润角减小, 亲水性增强; 当照射波长大于 500nm 时, 聚合物刷表面又恢复疏水性, 其构象变化如图 4 所示。

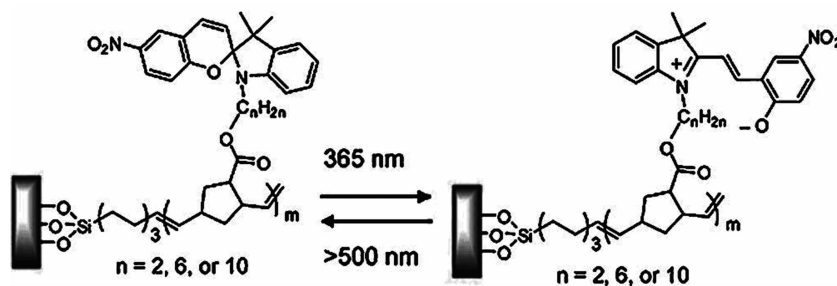


图4 PSPPMA 聚合物刷的光响应性

Figure 4 Photo-responsive of polymer brush PSPPMA

除了常见的温度、pH 值、光等响应性聚合物刷外, 离子强度、电场、磁场、力等也可以成为聚合物刷的环境响应性因素; 与此同时, 环境的变化不仅仅只是温度、pH 值、光等单一因素的变化, 往往同时伴随着多个刺激信号的变化, 单一响应性聚合物刷越来越难满足实际的应用需求, 因而设计能够同时对两种或两种以上外界刺激信号产生响应的聚合物刷, 是环境响应性聚合物刷的重要研究方向之一。

2 环境响应性聚合物刷的制备方法

环境响应性聚合物刷的制备方法与普通聚合物刷相同, 根据高分子链与基质或界面连接方式的不同, 聚合物刷的制备方法可分为物理吸附和化学键合两种。

2.1 物理吸附法

物理吸附法是利用具有表面活性或末端功能化的高分子链在基质表面进行吸附或自组装, 其余部分垂直伸展于溶液中形成聚合物刷。虽然物理吸附法制备聚合物刷工艺并不困难, 但由于高分子链与基质之间主要以范德华力或氢键等弱作用力相连, 当溶液体系或环境温度发生变化时, 高分子链容易从基质表面解吸下来, 因此目前采用物理吸附法制备聚合物刷的研究较少。

2.2 化学键合法

化学键合法中基质和高分子链以共价键相连, 形成的聚合物刷比较稳定, 该过程不可逆, 是目前制备聚合物刷的主要方法。根据高分子链的形成方式, 化学键合法可分为“Grafting to”、“Grafting through”和“Grafting from”, 如图 5 所示。

“Grafting to”即“接枝到表面”方法, 是将预先制备好的高分子链通过活性基团的化学反应直接接枝到基质表面, 从而形成聚合物刷的方法。Gao 等^[8]通过“Click”反应将高分子链接枝到线型聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯(PHEMA)上成功制备了聚合物刷。虽然“Grafting to”能够较好的控制高分子链的分子量和分子量分布, 但是然而随着高分子链接枝密度的增大, 已接枝的高分子链不仅会屏蔽基质表面的活性

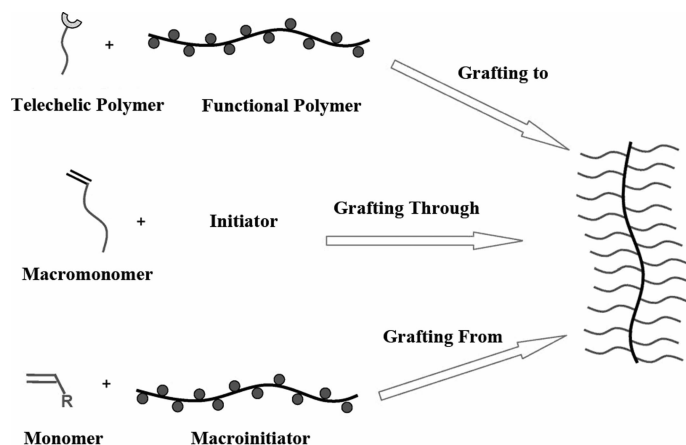


图 5 化学键合法制备聚合物刷示意图

Figure 5 Synthesis of polymer brush via chemical grafting method

点,还会对后来接枝的高分子链产生排斥和阻碍作用,难以得到高密度接枝的聚合物刷。

“Grafting through”即“大分子直接聚合”方法,通过对大分子末端功能基化,引入具有聚合能力的基团,如不饱和键等,合成大分子单体,然后直接引发聚合反应生成聚合物刷。Ohno 等^[9]通过引发端基为丙烯酰基的聚丙烯酸正丁酯大分子单体聚合制备了聚合物刷。“Grafting through”方法的优点在于能够很好地控制高分子链的接枝密度和结构的完整性,但由于大分子单体中较低的聚合基元浓度和较大的空间位阻效应,难以制备聚合度高、多分散性好的聚合物刷。

“Grafting from”即“从表面接枝”方法,其在基质表面修饰引发剂单分子层,合成大分子引发剂,然后在大分子引发剂表面直接引发其它单体原位聚合制备聚合物刷。Müller 等^[10]通过线型聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯(PHEMA)与 2-溴-异丁酰溴的反应合成了大分子引发剂,继而引发单体甲基丙烯酸 *N,N*-二甲基氨基乙酯(DMAEMA)的原子转移活性自由基聚合(ATRP),制备了聚合物刷。“Grafting from”方法通过在表面修饰引发中心,结合可控活性聚合方法,可以精确的控制聚合物刷的密度和长度,是制备高密度聚合物刷最常用和有效的方法。

3 环境响应性聚合物刷的应用

鉴于聚合物刷独特的刷形结构,其在制备环境响应性聚合物方面具有独特的优势。将具有环境响应性的高分子链接枝到材料表面制备聚合物刷,改变环境因素,材料的表面形态及物理化学性质将会随之变化,这一特性使得聚合物刷在智能膜、药物控释、催化、自组装、分子器件等方面都有着潜在的应用价值,成为目前研究的热点^[11]。

3.1 智能膜

传统多孔膜孔径大小和渗透性能等不受环境的影响,在多孔膜基质上接枝环境响应性聚合物刷后,可以通过环境因素变化引起高分子链构象的可逆转变,从而调节膜孔径的大小,控制膜的渗透率等,起到阀门开关的作用,形成智能膜(见图 6)。与普通凝胶膜相比,环境响应性智能膜具有较高的机械强度、稳定性以及快速的环境响应速度等特点。

Iwata 等^[12]通过接枝聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)及其共聚物高分子链制备了温度响应性聚合物膜,研究发现当温度高于 LCST 时,膜的渗透率是低于 LCST 条件下的十倍以上;李艳等^[13]在聚偏氟乙烯(PVDF)微孔膜上接枝了 PNIPAAm,当接枝率较低时,氯化钠扩散系数随温度升高而增大,而当接枝率较高时氯化钠扩散系数随温度升高而减小。

Ito 等^[14]采用等离子体填充技术在聚乙烯多孔膜上接枝了聚 *N*-异丙基甲基丙烯酰胺(PNIPMAM)聚合物刷,其能对乙醇浓度产生响应效果。当投料中乙醇浓度达到 8%(wt)时,膜的通量会从 0 突变到 100 kg/m²·h,该膜可应用于生物发酵制备乙醇,用以控制发酵罐中乙醇的浓度,从而保证最佳发酵效率。

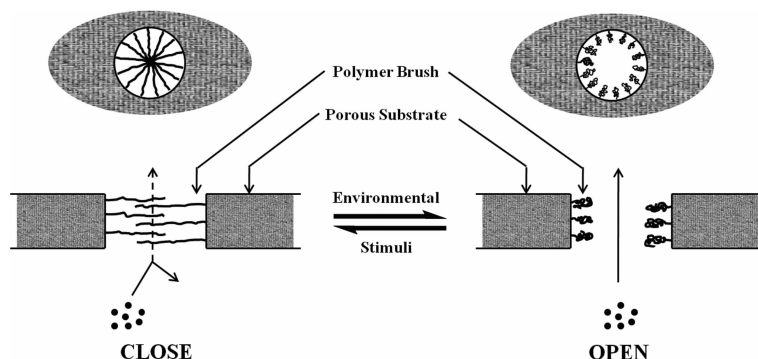


图6 环境响应性智能膜示意图

Figure 6 Schematic illustration of Stimuli-responsive intelligent membrane

Cao 等^[15]通过“Grafting from”方法在多孔纤维膜表面先后引发丙烯酸(AA)和 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)的 ATRP 活性聚合,接枝了 PAA-*b*-PNIPAAm 嵌段高分子链,制备了 pH 值/温度双重响应性纤维膜。由于两种嵌段结构相互影响,膜的 pH 值和温度响应性更为复杂,而并非两种响应性的简单叠加,为膜性能的进一步调节控制提供了可能。

3.2 药物控释

通过在微胶囊表面接枝环境响应性聚合物刷来控制药物分子的渗透和释放是一种很好的方法,是药物控释领域一个新的研究方向。纳米微胶囊可以储存和保护药物,在其表面接枝环境响应性聚合物刷,可以通过聚合物刷感知外界环境的变化,从而控制药物释放的速度。

Liu 等^[16]通过“grafting to”方法在介孔二氧化硅表面接枝了聚乙炔吡咯烷酮(PVP)聚合物刷,其具有 pH 值响应性。在 pH 值 7.4 条件下,疏水性的聚合物刷收缩塌陷控制负载模型分子的释放速度,当 pH 值降低至 4.0 时,聚合物刷发生质子化伸张开来,负载分子快速释放(见图 7),在 4h 内释放率接近 100%,该方法经验证对于电正性的 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ 和电负性的钙黄绿素同样适用。

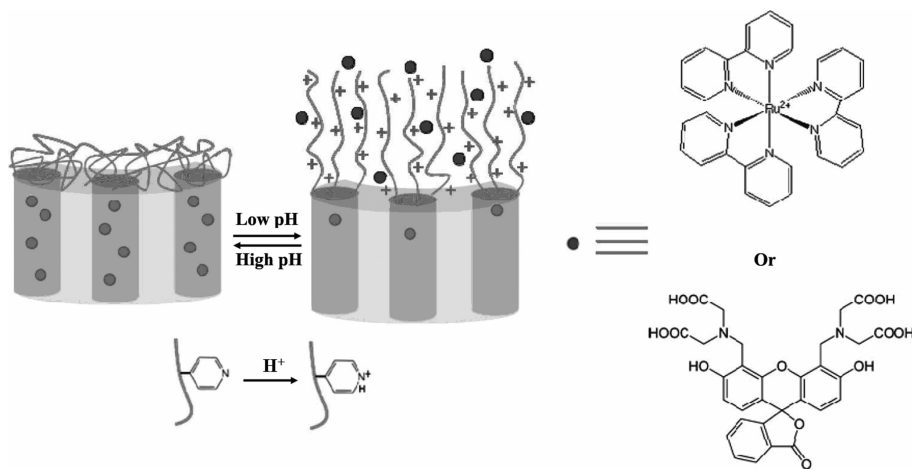


图7 pH 值响应性聚合物刷控制释放

Figure 7 pH-controlled release from responsive polymer brush

Sun 等^[17]在介孔二氧化硅表面接枝了甲基丙烯酸 *N,N*-二乙基氨基乙酯(PDEAEMA)聚合物刷,并研究了其 pH 值响应性和控制释放过程。研究结果显示,随着溶液体系 pH 值的升高,纳米粒子的粒径逐渐减小,从 580nm 将至 250nm 左右,聚合物刷收缩塌陷;同时 pH 值为 2 条件下负载模型分子罗丹明 B(RhB)的平衡浓度达到 pH 值 8 时的 10 倍,说明聚合物刷的伸张状态有利于分子渗透率的提高。鉴于癌细胞组织呈弱酸性,以上两种对酸性刺激响应的药物控释体系在抗癌药物控释方面具有潜在的应用价值。

3.3 催化

金属纳米粒子由于其纳米效应在催化领域的应用十分广泛,而单纯的金属纳米粒子易于出现聚集现象,大大影响其催化性能。利用聚合物刷高分子链稳定纳米金属,可以较好地解决纳米粒子聚集的问题(见图 8);同时利用聚合物刷的环境响应性,通过环境变化调节高分子链的构象,可以控制催化剂表面金属纳米粒子的分布和表面密度,从而调节催化过程。

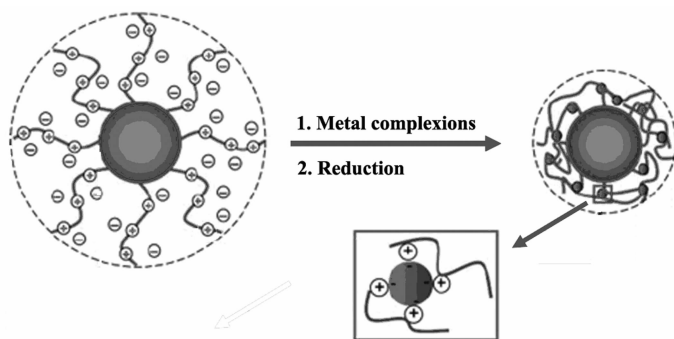


图 8 聚合物刷纳米金属催化剂的制备

Figure 8 Synthesis of polymer brush nano-metal catalyst

Xu 等^[18]在二氧化硅纳米粒子表面修饰制备了大分子引发剂,通过 ATRP 活性聚合方法接枝了光响应性的聚 4,4'-联吡啶衍生物(PBpyClCl)聚合物刷,利用紫外辐射 PBpyClCl 发生电子转移还原金和铂络合离子,得到了纳米级($<5\text{nm}$)的金、铂粒子,为金属纳米粒子的制备提供了简便快捷的方法。

Schrinner 等^[19]在聚苯乙烯微球表面接枝了聚甲基丙烯酸氨基乙酯(PTAM)聚合物刷,利用氨基的静电作用稳定带负电的金、铂络合离子,并通过金属离子的还原反应制备了纳米金属催化剂,该催化剂可将醇选择性氧化成醛酮,具有较高的催化活性和选择性。

Yuan 等^[20,21]以交联硅氧烷为核,聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA)高分子链为壳,在壳层进行氯铂酸的还原反应得到纳米金属粒子,尺寸约为 1.96nm ,该催化剂具有环境响应性并对 4-硝基苯酚的还原反应有良好的催化活性和稳定性。

3.4 自组装

在纳米粒子表面接枝环境响应性聚合物刷,利用高分子链之间的相互作用不仅可以稳定纳米粒子的悬浮溶液,还可通过调节环境影响因素控制纳米粒子的自组装行为,如尺寸、形态等,为控制和制备新颖的自组装结构提供了有效的手段。

Morinaga 等^[22]在二氧化硅纳米粒子表面接枝了高密度的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)高分子链,利用 PMMA 链的长度和环境响应性控制二氧化硅粒子之间的距离,单分子层的二氧化硅可以在水-空气界面自组装形成二维排列规整的晶体结构(见图 9)。

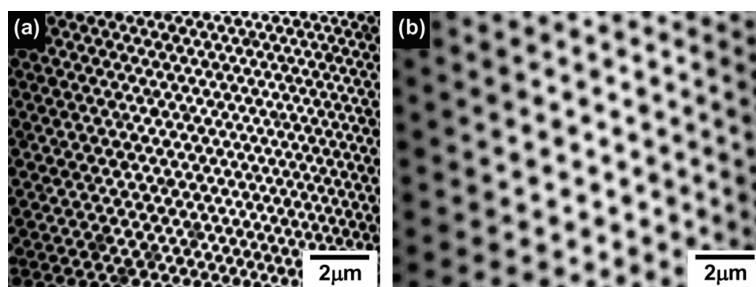


图 9 二氧化硅接枝 PMMA 聚合物刷在空气-水界面上的自组装 PMMA 链分子量

(a) 69000; (b) 304000

Figure 9 Self assembly of silica grafted PMMA polymer brush on air-water interface PMMA molecular weight

(a) 69000; (b) 304000

Zubarev 等^[23]在金纳米粒子表面接枝了两亲性的 V 型聚乙烯-*b*-环氧乙烷(PE-*b*-PEO)聚合物刷,其在水溶液中自组装形成圆柱形状,以金纳米粒子为界面,疏水的 PE 部分为核,亲水的 PEO 部分为壳,通过调节溶液体系的极性,可以方便地控制自组装的形态和尺寸的大小(见图 10)。

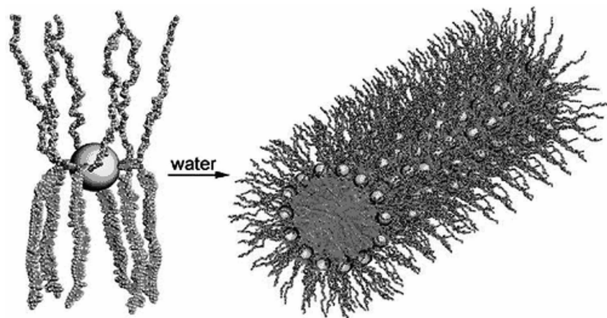


图 10 金纳米粒子表面接枝 V 型聚合物刷在水中的自组装

Figure 10 Self assembly of gold nanoparticles grafted V-polymer brush in water

3.5 分子器件

环境响应性聚合物刷高分子链的伸展和构象塌陷等变化还可作为驱动手段,应用于微米或纳米驱动装置等分子器件的研究。

Abu-Lail 等^[24]在弹性悬梁臂上接枝了聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)等聚电解质高分子链,通过溶液 pH 值变化调节高分子链的形态和相互之间的排斥力,使得基质表面压力发生改变从而导致基质的弯曲变化,产生的表面应力范围可达 25~78N/m,表明环境响应性聚合物刷具有放大刺激信号并把这些信号转变为机械力的潜力(见图 11)。

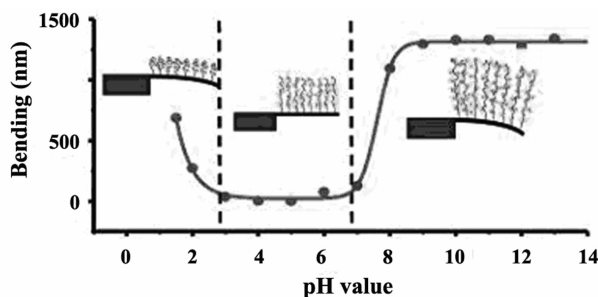


图 11 修饰聚合物刷悬梁臂随 pH 值变化弯曲形变示意图

Figure 11 Bending of brush-modified cantilever with changing pH

4 结语

聚合物刷一端接枝在基质表面或界面上,另一端自由地伸展于溶液中,具有很高的接枝密度,刷子型的奇异构象使其具有许多新奇的性质。环境响应性聚合物刷开创了制备智能型或响应性材料的新道路,在纳米材料的构筑设计、材料表面改性、药物控释、分离、传感器等多种领域中都有广阔的应用前景。环境响应性聚合物刷将成为可能解决众多界面问题的一种新材料。

参考文献:

- [1] Uhrig D, Mays J W. *Macromolecules*, 2002, 35(19): 7182~7190.
- [2] Kizhakkedathu J N, Norris-Jones R, Brooks D E. *Macromolecules*, 2004, 37(3): 734~743.
- [3] Xu F J, Neoh K G, Kang E T. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(8): 719~761.
- [4] Sun T L, Wang G J, Feng L, Liu B Q, Ma Y M, Jiang L, Zhu D B. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(3): 357~360.
- [5] Cheng N, Brown A A, Azzaroni O, Huck W T S. *Macromolecules*, 2008, 41(17): 6317~6321.
- [6] Wang M F, Zou S, Guerin G, Shen L, Deng K Q, Jones M, Walker G C, Scholes G D, Winnik M A. *Macromolecules*, 2008, 41(19): 7482~7491.

- 6993~7002.
- [7] Samanta S, Locklin J. *Langmuir*, 2008, 24(17): 9558~9565.
- [8] Gao H F, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(20): 6633~6639.
- [9] Ohno S, Matyjaszewski K. *Polym Chem*, 2006, 44(19): 5454~5467.
- [10] Xu Y Y, Bolisetty S, Drechsler M, Fang B, Yuan J Y, Ballauff M, Müller A H E. *Polymer*, 2008, 49(18): 3957~3964.
- [11] Chen T, Ferris R, Zhang J M, Ducker R, Zauscher S. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(1-2): 94~112.
- [12] Iwata H, Oodate M, Uyama Y, Amemiya H, Ikada Y. *J Membr Sci*, 1991, 55(1-2): 119~130.
- [13] 李艳. 正相与反相感温型开关膜的制备及其感温特性的研究. 四川大学, 2004.
- [14] Ito Y, Ito T, Takaba H, Nakao S I. *J Membr Sci*, 2005, 261(1-2): 145~151.
- [15] Pan K, Zhang X W, Ren R M, Cao B. *J Membr Sci*, 2010, 356(1-2): 133~137.
- [16] Liu R, Liao P H, Liu J K, Feng P Y. *Langmuir*, 2011, 27(6): 3095~3099.
- [17] Sun J T, Hong C Y, Pan C Y. *J Phys Chem C*, 2010, 114(29): 12481~12486.
- [18] Xu F J, Su F B, Deng S B, Yang W T. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2630~2633.
- [19] Schrunner M, Proch S, Mei Y, Kempe R, Miyajima N, Ballauff M. *Adv Mater*, 2008, 20(10): 1928~1933.
- [20] Yuan J Y, Schacher F, Drechsler M, Hanisch A, Lu Y, Ballauff M, Müller A H E. *Chem Mater*, 2010, 22(8): 2626~2634.
- [21] Yuan J Y, Müller A H E. *Polymer*, 2010, 51(18): 4015~4036.
- [22] Morinaga T, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. *Eur Polym J*, 2007, 43(1): 243~248.
- [23] Zubarev E R, Xu J, Sayyad A, Gibson J D. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(47): 15098~15099.
- [24] Abu-Lail N I, Kaholek M, LaMattina B, Clark R L, Zauscher S. *Sens Actuators B*, 2006, 114(1): 371~378.

Synthesis and Applications of Stimuli-responsive Polymer Brush

WEI Zhong* , HOU Hua

(*School of Chemistry and Chemical Engineering , Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan , Shihezi University , Shihezi 832003 , China*)

Abstract: Polymer chains attached onto materials surface by physical adsorption or chemically grafting and formed brush-like polymer monolayer is called as polymer brush. Stimuli-responsive polymer brushes display reversible changes on the physical and chemical properties in accordance with the small external changes in their environment. The polymer chains conformation could stretch or collapse, which has shown great potential application in recent years. The development of stimuli-responsive polymer brushes, including pH-responsive, temperature-responsive, and photo-responsive polymer brushes and different synthesis methods, were reviewed. Their applications in intelligent membrane, drug delivery, catalysis, self assembly, molecular device, and so on were introduced with some emphasis.

Key words: Stimuli-responsive; Polymer brush; Synthesis; Applications