

温敏树枝状聚合物研究进展

王 滨, 陈 宇*

(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

摘要:温度敏感型树枝状聚合物是智能材料的一个非常重要的分支,它不但具有温度刺激响应的特点,而且结合了树枝状聚合物高度支化、多官能度、低粘度等特点,在生物医用材料、智能催化剂、智能传感器、多功能材料等研究领域有着重要的研究价值和应用前景。该类聚合物的制备方法较为多样,在树枝状聚合物端基引入特定基团,或者调节分子骨架中亲水和疏水片段的比例均可以制备温敏树枝状聚合物。本文综述了不同结构温敏树枝状聚合物的制备方法、温敏机理及其在智能传感器、智能催化剂、多功能材料等方面的应用研究。

关键词:树枝状聚合物;超支化聚合物;树形大分子;温敏聚合物;低临界溶解温度

引言

刺激响应行为广泛存在于自然界中,如变色龙遇到威胁时会改变自身颜色来躲避危险,含羞草受到触碰时会将叶面收缩起来等。这些刺激响应行为帮助动植物适应周围环境变化,有效地保护自己,从而造就了自然界物种的多样性与丰富性。受到大自然中刺激响应行为的启发,人们开始研究和制造各种智能材料。所谓智能材料是指能够感知外部环境变化,并能实时地改变自身某种性能参数,达到所期望的能适应变化后环境的材料。

环境刺激响应性聚合物是智能材料中非常重要的一类。环境刺激因素可分为温度、pH、光、电场、磁场、离子强度等,当这些刺激信号产生变化时,聚合物自身的某种性质如形状、水合状态、表面能、渗透速率或识别性能等会随之发生变化。自1967年Scarpa等^[1]报道了聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)水溶液具有温度诱导相转变行为以来,温度敏感型聚合物一直受到科研界的广泛关注。根据临界温度相转变行为的不同,温度敏感型聚合物可以分为具有高临界溶解温度(UCST, Upper critical solution temperature)和低临界溶解温度(LCST, Lower critical solution temperature)的两大类温敏聚合物^[2]。本文主要介绍了具有LCST的温敏聚合物。该类聚合物在温度小于LCST时,分子链段与水分子间存在大量氢键,分子链处于水合状态而均匀地分散于水中;当温度升高到接近或超过LCST时,链段与水之间的氢键受到破坏,聚合物分子内或分子间疏水-疏水相互作用增强,此时,链段开始排水,随之产生塌陷和聚集,相应的聚合物水溶液则从均相(澄清状态)转变为非均相(浑浊状态)。该过程通常具有可逆性,如图1所示。

目前为止,已有诸多类型的温敏聚合物被报道,包括PNIPAM及其衍生物^[3]、聚乙烯基甲基醚(PVME)^[4]、聚噁唑啉(POX)^[5]、聚乙二醇类聚合物(PEG)^[6]和聚N-乙烯基己内酰胺(PVCL)^[7]等。温敏聚合物的应用范围也已发展到包括药物控制释放^[8, 9]、生物分离提纯^[10]、智能界面^[11]、温控过滤^[12]和传感器^[13]等领域。

树枝状聚合物是一类新型的非线形聚合物,按照结构的不同主要分为树形大分子(Dendrimer)和超

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.09.008

收稿:2015-05-29;修回:2015-06-24;

基金项目:国家自然科学基金资助(项目编号21274106);

作者简介:陈宇(1973—),男,教授,博士生导师,2001年毕业于北京大学化学与分子工程学院,获得理学博士学位,2002~2005年在德国弗莱堡大学和美因茨大学做博士后研究,2005年9月到天津大学工作。E-mail: chenyu@tju.edu.cn;

* 通讯联系人。

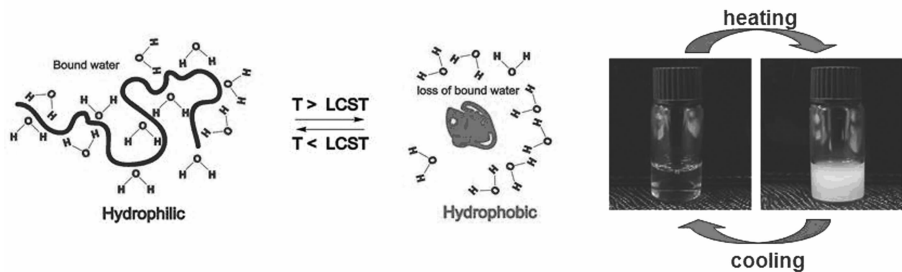


图 1 LCST 型温敏聚合物在溶解状态与聚集状态间相转变示意图

Figure 1 Illustration of the phase transition of LCST type thermoresponsive polymer in dissolved and aggregated state

支化聚合物(Hyperbranched polymer)两大类(见图 2)。树形大分子是通过支化基元逐步反应得到的、高度支化的、具有完美结构的大分子,其分子结构中仅包含支化单元和末端单元,支化度(Degree of branching, DB)为 100%,分子量分布为 1,具有良好的几何对称性,而且其分子体积、形状可通过分子设计得到精确控制。但由于制备树形大分子往往需要繁琐而冗长的合成、提纯步骤,使其很难规模化生产,并且合成成本高,这些因素制约了其可应用范围。相对于树形大分子,超支化聚合物结构并不完美,支化度 $DB < 100\%$,分子结构中包括支化单元、线形单元和末端单元,其分子量存在一定的分布宽度。但其制备方法却较为简练,往往仅需要一步反应即可以制备得到,因而不仅在学术界,而且在工业界受到了广泛的关注^[14~16]。树枝状聚合物的物理与化学性能与线形聚合物相比有了很大的变化,主要体现在:(1)活跃的反应特性:树枝状聚合物具有大量的末端基团,如羟基、氨基等,这为对其进行进一步修饰提供了大量的反应位点;(2)低粘度:与分子量相同的线形聚合物相比,树枝状聚合物通常具有较低的粘度。此外,树枝状聚合物与线形聚合物相比具有不同的粘度特性。例如,线形聚合物的熔融粘度随分子量的增大而线性增大,当达到临界分子量时粘度极度增大;树形大分子的特性粘度随分子量的增加而增加,经历一个最高值之后开始下降,而超支化聚合物的特性粘度虽随分子量的增大而增大,但其却较线形聚合物的增长幅度小很多;(3)结晶性:树枝状聚合物因其具有高度的支化结构,通常是无定形的,不结晶。

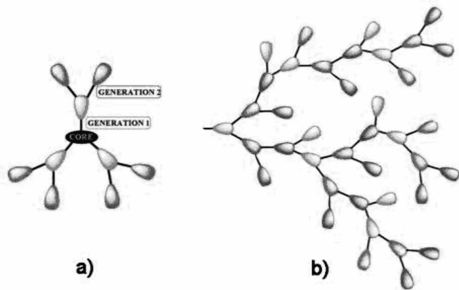


图 2 树枝状聚合物示意图

a) 树形大分子; b) 超支化聚合物

Figure 2 Illustrations of dendritic polymer

a) dendrimer; b) hyperbranched polymer

温敏树枝状聚合物由于结合了树枝状聚合物的特点和温敏聚合物的温度响应性能,近十年来,受到了科学界的广泛关注。本文将对温敏树枝状聚合物近年来的研究进展进行综述,重点介绍它们的合成方法、温敏机理、影响其温敏特性的因素以及其在不同领域中的应用。

1 温敏树枝状聚合物的制备方法

到目前为止,大量文献报道了不同温敏树枝状聚合物的制备方法,总结起来大体上可分为两种:第一

种是用特定功能基元对树枝状聚合物端基进行修饰改性,通过调节所用树枝状聚合物分子量、结构或末端基元取代度,对所得产物温敏性能进行调控;第二种方法为将恰当的亲水基元和亲油基元同时引入树枝状聚合物分子骨架中,调节两种单元比例实现对产物温敏性能的调节。

1.1 温敏树形大分子的制备

树形大分子由于其结构具有高度的规整性,末端基团仅仅存在于其分子最外层,采用恰当的功能基团对树形大分子进行表面改性,往往可以赋予其温敏特性^[17, 18]。在制备树形大分子的过程中,将特定的亲水和疏水基团同时引入大分子分子骨架中,调节二者的比例同样可以制得温敏树形大分子。

2004 年, Kono 课题组对水溶性的树形聚酰胺基胺(Polyamidoamine, PAMAM)进行改性,将其球形表面的亲水性伯胺端基转化成了疏水性的异丁酰胺(Isobutyramide, IBAm)基团(见图 3),所制备的 IBAm 基团封端树形 PAMAM 大分子(PAMAM-IBAm)仍保持了其结构的高度规整性^[17]。通过比较二代到五代的 PAMAM-IBAm 水溶液(缓冲溶液)发现,除二代大分子以外,其余各代树形 PAMAM-IBAm 的水溶液随着温度的升高均呈现出相分离行为,也就是说二代以上的树形 PAMAM-IBAm 在水中具有 LCST。并且,随着代数的增加,大分子 LCST 明显降低。这是由于代数的增加,分子表面 IBAm 基团堆积密度增加,使得分子表面疏水性明显增加,从而更容易脱水聚集,LCST 显著下降。与温敏线形聚合物相比,温敏树形大分子的 LCST 对分子量的变化更敏感。以线形 PNIPAM 为例,将其分子量从 5400 提高到 160000 时,其 LCST 仅仅降低了 2℃^[19],而树形 PAMAM-IBAm 分子量从 9150 提高到 37800 时,其 LCST 降低了约 30℃。此外,PAMAM-IBAm 也是 pH 敏感的,当 pH 低于 7.2 时,其水溶液的 LCST 随着 pH 的降低迅速升高。这可归因于 PAMAM-IBAm 内部氨基的季铵化导致了 PAMAM-IBAm 的极性增加,pH 越低,PAMAM-IBAm 内部氨基的季铵化程度就越高,从而导致 PAMAM-IBAm 的极性就越大,其水溶液的 LCST 就越高。

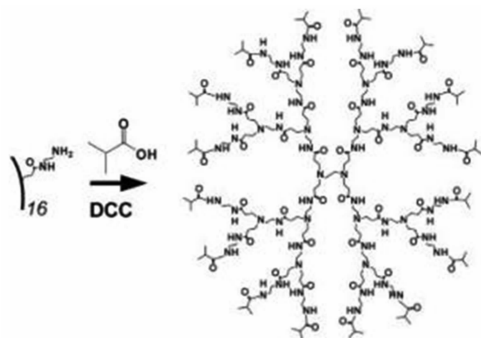


图 3 IBAm 基团封端的树形 PAMAM 的制备方法^[17]

Figure 3 Preparation of IBAm-terminated PAMAM dendrimer^[17]

采用同样方法,Kono 课题组对同样具有大量伯胺端基的树形聚丙烯亚胺(Polypropylene imine, PPI)进行了 IBAm 改性,制得了对温度敏感的 IBAm 基团封端的树形 PPI 大分子(PPI-IBAm)^[17]。与具有相同 IBAm 端基数量的 PAMAM-IBAm 相比,PPI-IBAm 具有更低的 LCST。树形大分子代数对 PPI-IBAm 的 LCST 的影响没有对 PAMAM-IBAm 那么显著,例如,树形大分子每增加一代,IBAm 封端的 PAMAM 和 PPI 的 LCST 分别降低了 15℃和 4℃。

在以上工作的基础上,Kono 课题组进一步研究了不同酰胺化封端基团对改性 PAMAM 温敏性质的影响,发现增加封端基团的碳链长度(正丙酰基→正丁酰基→正戊酰基)可以有效地降低所得温敏树形大分子的 LCST^[18],这符合大分子疏水性增加导致 LCST 降低的通常规律。除了封端基团碳链长度,他们还研究了封端基团碳链异构化(正丁酰基、异丁酰基和环丙烷基甲酰基)对改性 PAMAM 温敏性质的影响^[18],发现极性最强的环丙烷基甲酰基封端的 PAMAM 具有最低的 LCST,不符合大分子极性增加导致 LCST 升高的通常规律,其原因可归结为环丙烷基甲酰基具有较低的构象自由度,导致其在 PAMAM 球

形表面具有更高的浓度,使得整个温敏树形大分子更容易发生分子间聚集。此外,Kono 课题组发现,将疏水性苯丙氨酸基团^[20]或烷基寡聚乙二醇^[21]引入 PAMAM 末端同样可以制备温敏树形 PAMAM。

2005 年,Thayumanavan 课题组^[22]通过发散法制备了以五甘醇为亲水基元、正癸基为疏水基元、联芳烃醚为骨架的 0~3 代的两亲性 dendrons,其分子结构如图 4 所示。低温条件下,各代产物均能在水溶液中聚集形成胶束。高温条件下,除 0 代产物没有表现出温敏性外,其它代大分子的水溶液都呈现出温敏特性,代数从 1 增加至 2 时,LCST 从 42℃降低到 32℃,进一步增加代数至 3 代,其 LCST 仅略微下降至 31℃。

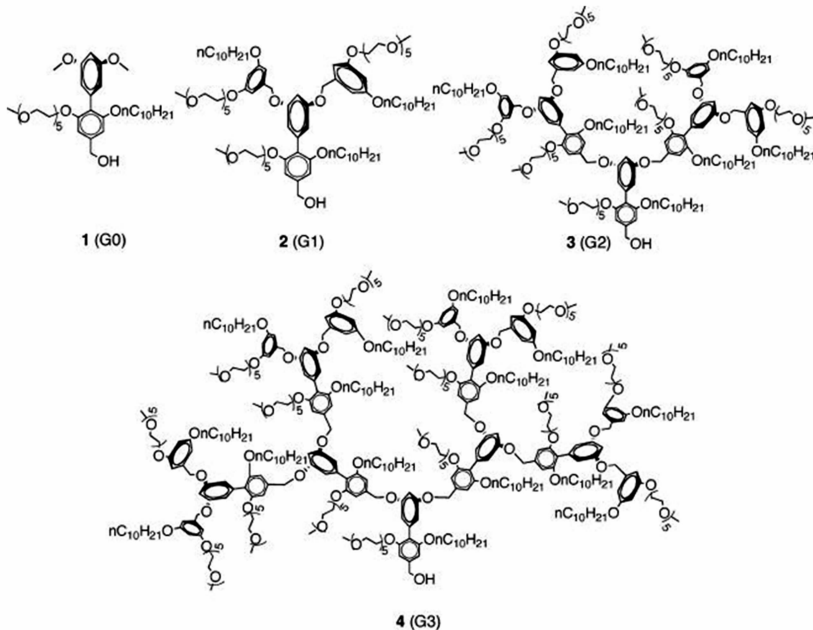


图 4 不同代数温敏树形联芳烃醚大分子结构^[22]

Figure 4 Structures of Dendrons G0-G3^[22]

2005 年,Alex Adronov 课题组通过发散法制备了不同代数的内部含有疏水性碳硼烷笼、表面为亲水性羟基的脂肪族聚酯树形大分子^[23],其分子结构如图 5 所示。通过在不同阶段引入碳硼烷笼基元,可以控制树形大分子具有相同的代数,但拥有不同的碳硼烷笼基元数目,发现相同代数的树形大分子中,碳硼烷笼基元数目多的树形大分子在水溶液中表现出了温敏性,但该类温敏树形大分子水溶液的相转变温度范围较宽(>5℃)。与前面所述温敏树形大分子不同,该类温敏树形大分子随着代数的增加 LCST 是升高的。

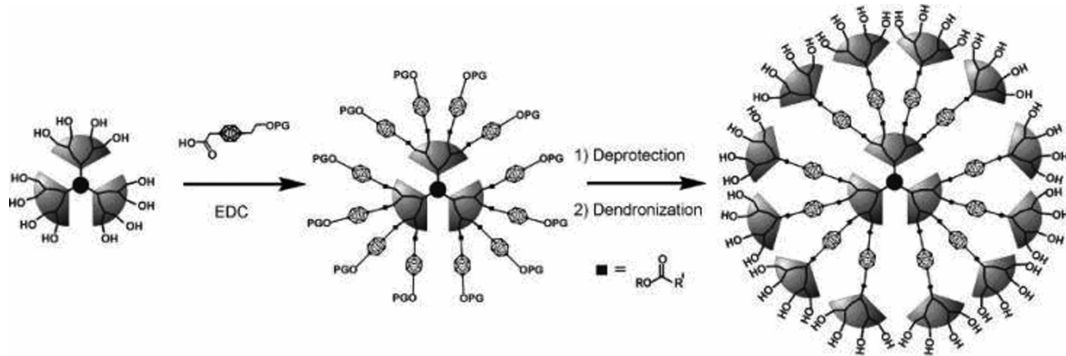


图 5 碳硼烷笼基元引入聚酯树形大分子的方案示意图^[23]

Figure 5 Schematic describing the strategy for incorporation of a carborane synthon into the polyester dendrimer^[23]

2008年,张阿方课题组采用支化寡聚乙二醇为温敏基元、1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷为核构筑了一系列一代和二代温敏树形大分子^[24],其结构如图6所示。该类分子表现出优异的温敏行为:相转变速度较快、相转变温度范围小于1℃;其加热冷却过程滞后现象不明显(<1℃);大分子 LCST 可以通过控制树形大分子代数以及端基亲疏水性在 27℃至 65℃范围内实现调节;端基结构对 LCST 影响尤为显著,当从甲基变为乙基时,其 LCST 可降低约 30℃。此外,与图5所示温敏树形大分子类似,该类温敏树形大分子的 LCST 随着代数的增加也是升高的。在其进一步工作中,将图6所示的支化寡聚乙二醇 dendron 转化成大单体,进而通过自由基聚合反应制备了一系列以甲基丙烯酸酯为主链、支化寡聚乙二醇 dendron 为侧链的温敏聚合物^[25, 26]。由于支化寡聚乙二醇 dendron 侧链的高度堆积以及空间位阻效应,使得整个聚合物呈现柱状结构。该类聚合物的 LCST 可以通过改变 dendron 侧链末端基团亲水疏水性,比如甲氧基、乙氧基等,或是改变 dendron 侧链代数进行调控。聚合物的分子量以及其在水溶液中的浓度对其 LCST 影响并不大。在此工作基础上,张阿方等采用带有多 β -环糊精(β -CD)基元的大分子或线形聚合物为主体,以核点位置带有金刚烷基团的支化寡聚乙二醇 dendron 为客体,通过主客体相互作用制备了侧链为支化寡聚乙二醇 dendron 的柱状聚合物^[27, 28]。与通过共价键连接的该类聚合物相比,通过主客体相互作用构筑的该类聚合物的 LCST 还可以方便地通过改变主体分子与客体分子的比例得到调控。

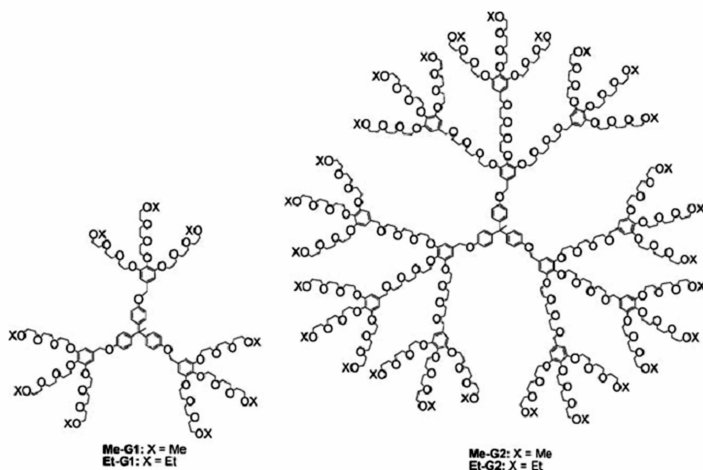


图6 支化寡聚乙二醇为骨架的温敏树形大分子结构^[24]

Figure 6 Chemical structures of dendrimers with branched poly(ethylene glycol) oligomers as the skeleton^[24]

1.2 温敏超支化聚合物的制备

温敏超支化聚合物也主要分为骨架型和末端改性型两种。2006年,颜德岳和朱新远课题组通过质子转移聚合法使1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDE)与三元醇,如三羟甲基丙烷(TMP)或三羟甲基乙烷(TME),进行聚合,成功制备了第一个骨架型温敏超支化聚醚(见图7)^[29]。通过调节不同三元醇(TMP或TME)的比例或BDE和TME的比例,所制备的温敏超支化聚合物的浊点可以在19.0℃至40.3℃范围内调控。由于所制备的温敏超支化聚醚分子外围存在大量的羟基和环氧基团,可对其分子表面进行进一步的功能化修饰改性。

2009年,颜德岳和朱新远课题组将不同聚合度的寡聚乙二醇(OEG)与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)在氢化钾催化下进行杂化聚合,成功制备了一种骨架型温敏超支化聚醚酯(见图8)^[30]。所得温敏超支化聚醚酯的浊点可以在较宽范围内精确调控,调控方法包括:控制聚合过程中二元醇投料比;控制聚合所用寡聚乙二醇聚合度;对所得超支化聚醚酯的大量端羟基进行乙酰酯化后处理,并控制乙酰化程度。

2011年,朱新远等利用缩水甘油与3-甲基-3-羟甲基环氧丁烷(MHO)的阳离子开环共聚合,成功制备了另一种骨架型温敏超支化聚醚(如图9所示)^[31]。通过调节共聚过程中MHO的投料比例(从0.3至

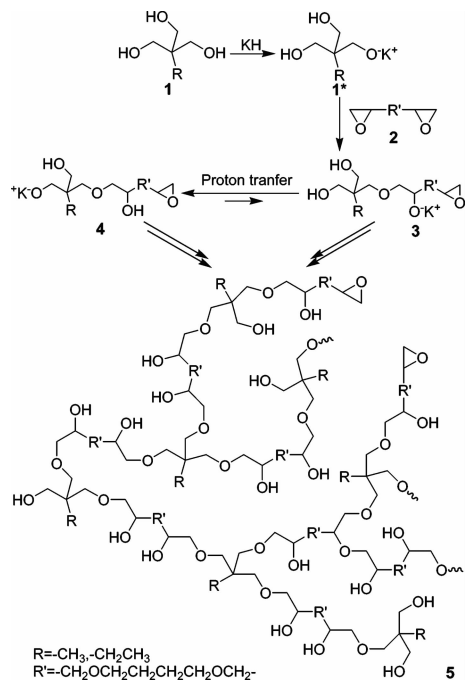


图 7 1,4-丁二醇二缩水甘油醚和三元醇的质子转移聚合示意图^[29]

Figure 7 Schematic representation of proton-transfer polymerization of 1,4-butanediol diglycidyl ether and triol^[29]

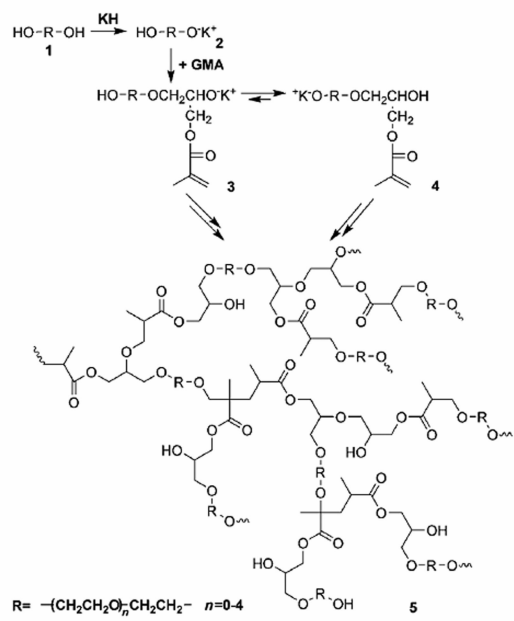


图 8 GMA 和寡聚乙二醇杂化聚合示意图^[30]

Figure 8 Schematic representation of the hybrid polymerization of GMA and oligo(ethylene glycol)^[30]

0.6), 聚合物浊点可从 40.2℃ 下降到 10.2℃, 进一步对所得聚合物进行细胞毒性测试可知其具有较低的毒性。

2012 年, Frey 课题组采用一步法, 利用环氧丙烷和缩水甘油阴离子开环共聚合, 成功制备了另一种骨架型温敏超支化聚醚醇(见图 10)^[32]。通过调控共聚单体投料比, 可以实现对聚合物结构以及其浊点温度的精确调控。同时, 所制备的一系列聚合物均具有较小的分散度(PDI<1.7)。由于所得聚合物外

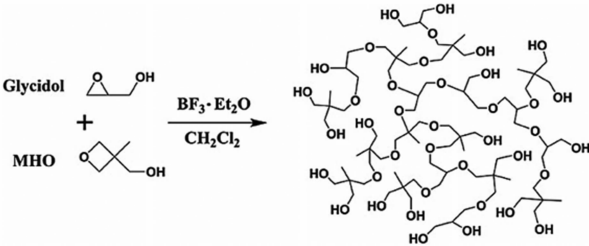


图 9 3-甲基-3-羟甲基环氧丁烷和缩水甘油阳离子开环共聚示意图^[31]

Figure 9 Synthesis scheme for the cationic ring-opening copolymerization of MHO and glycidol^[31]

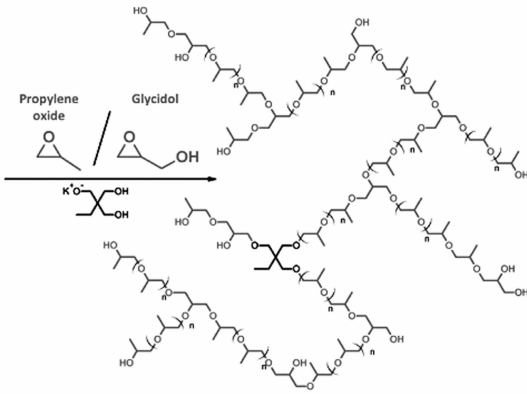


图 10 环氧丙烷和缩水甘油阴离子开环共聚示意图^[32]

Figure 10 Synthesis scheme for the anionic ring-opening copolymerization of propylene oxide and glycidol^[32]

层具有大量的羟基基团,同样可以对其进行进一步功能化改性。

2014 年,范晓东课题组利用缩水甘油和四氢呋喃在 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 引发下一步法阳离子开环聚合制备了另一种骨架型超支化温敏聚醚(如图 11 所示)^[33]。他们发现,该类温敏超支化聚合物在 LCST 附近相转变行为为十分缓慢,这是由于该聚合物的热致脱水行为是一个多步过程。首先,当环境温度低于 LCST 时,分子间发生自组装形成胶束;当温度上升至 LCST 之上时,胶束间发生聚集形成大聚集体。

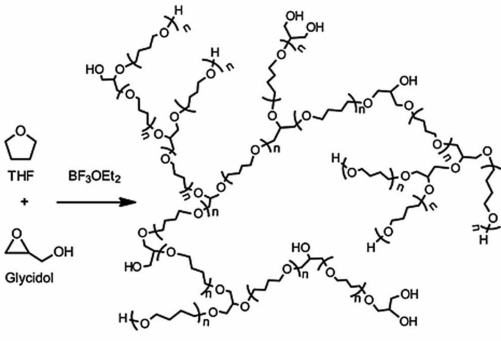


图 11 四氢呋喃和缩水甘油阳离子开环共聚示意图^[33]

Figure 11 Synthesis scheme for the cationic ring-opening copolymerization of tetrahydrofuran and glycidol^[33]

姜雪松等用聚乙二醇二缩水甘油醚(PEO-526)、聚丙二醇二缩水甘油醚(PPO-640)和 *N*-乙基乙二胺(NEED)通过一步法环氧开环聚合制备了一种超支化聚醚胺(hPEAs)^[34],该类聚合物水溶液对温度、pH 值以及离子强度均能作出响应。改变聚合物中 PEO 链段含量、溶液 pH 值或溶液离子强度,聚合物浊点可在 35℃~100℃ 范围内调控。当 pH 值处于 6.6~8.0 范围内时,聚合物浊点温度与其 PEO 片段含量

呈线性关系。

在上述文献报道中,研究者大多通过环氧开环聚合制备聚醚型温敏超支化聚合物,通过调节聚合物中亲水单元与亲油单元比例来实现对聚合物浊点的调控。这类聚合物中,其分子外围往往存在大量羟基或环氧基团,这使得对其进行进一步功能化改性成为可能。同时,由于其分子骨架主要由聚醚链段构成,具有良好的生物相容性,从而使其在生物医用高分子领域具有较大的应用潜力。

除了采用烷氧基醚基元构造骨架型温敏超支化聚合物,将寡聚乙二醇丙烯酸酯单体通过适当方法与其它丙烯酸酯类单体共聚同样可以制备该类温敏聚合物。Davis 等^[35]以二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂,甲基丙烯酸二缩乙二醇酯(DEG-MA)和甲基丙烯酸寡聚乙二醇酯(OEG-MA)为共聚单体,利用可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)成功制备了一系列温敏超支化寡聚乙二醇类聚合物(如图 12 所示)。该类聚合物浊点温度可以在 25℃至 90℃范围内进行调节。将 OEG-MA 单体投料比从 10%增加至 20%,共聚物浊点将从 35℃升高至 46℃。Wang 课题组同样利用这三类单体,采用原子转移自由基聚合(ATRP)构筑了相似结构的温敏超支化聚合物^[36]。相较于 RAFT 法制备的超支化聚合物,运用 ATRP 法所得产物具有更小的分散度($PDI < 1.57$)。此后通过改变甲基丙烯酸酯单体侧链的聚醚结构,他们又通过 RAFT 聚合法了制备了类似结构的温敏超支化聚合物^[37]。

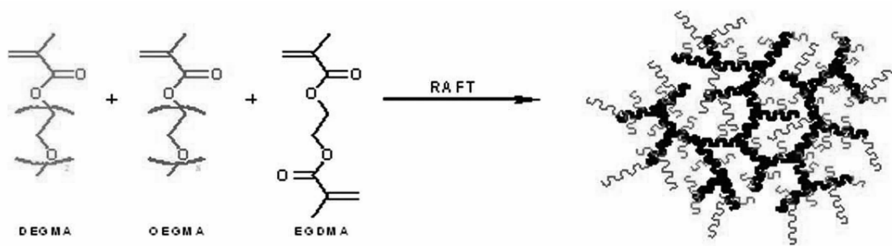


图 12 RAFT 法制备寡聚乙二醇类温敏超支化聚合物^[35]

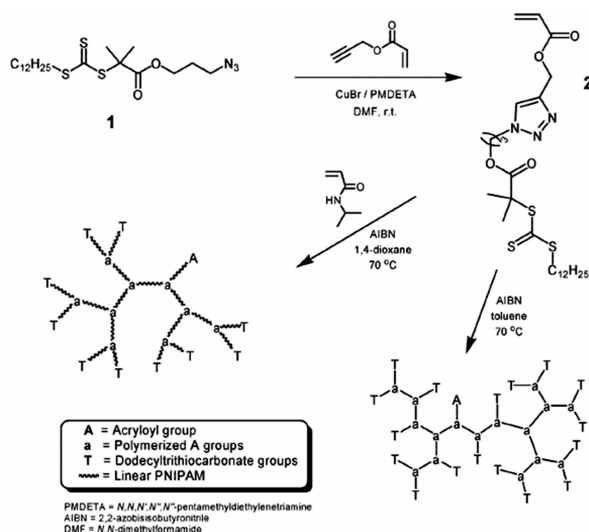
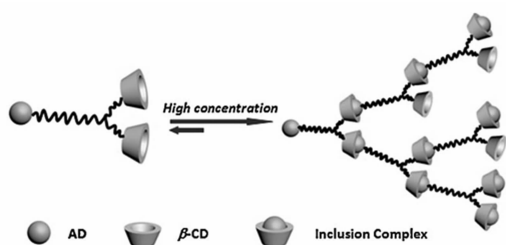
Figure 12 Synthesis of thermoresponsive hyperbranched polymers by RAFT polymerization of di(ethyleneglycol) methacrylate and oligo(ethylene glycol) methacrylate in the presence of ethylene glycol dimethacrylate^[35]

PNIPAM 是一种常见温敏线形聚合物,通过适当的聚合方法和分子结构设计,利用 NIPAM 单体聚合同样可以制得骨架型温敏超支化聚合物。Sumerlin 等利用 NIPAM 在乙烯基链转移试剂(CTA)存在条件下进行 RAFT 聚合,成功制备了超支化 PNIPAM(如图 13 所示)^[38]。改变反应过程中 CTA 与 NIPAM 化学计量关系可以实现对聚合物支化度以及支链长度的调控,增加聚合物支化度将提聚合物末端基团含量,由于聚合物末端基团为疏水性十二烷基,因而聚合物浊点温度迅速下降。Alli 等设计并制备了一种丙烯酸酯类 ATRP 引发剂,引发 NIPAM 聚合,同样成功制备了一种超支化温敏 PNIPAM^[39]。

刘世勇课题组通过 ATRP 聚合和点击反应成功制备了带有一个金刚烷基团和两个 β -CD 基团的 PNIPAM 型 AB_2 单体(AD-PNIPAM₁₁-CD₂),将该单体溶解在水中,金刚烷和环糊精分子将通过主客体相互作用形成超分子复合物,进而形成具有支化结构的 PNIPAM 大分子(见图 14)。随着溶液中 AD-PNIPAM₁₁-CD₂ 浓度的增加,所形成的支化大分子分子量将逐渐增大^[40]。

在上述文献报道中,主要是调节超支化聚合物骨架亲水亲油平衡或将温敏聚合物引入其超支化分子骨架使其具有温敏性。目前,另一种研究广泛的制备温敏超支化聚合物的方法是首先合成超支化聚合物,然后将特定基团引入超支化聚合物末端,通过调节引入基团比例或骨架聚合物分子量来调节超支化聚合物温敏性。

超支化聚乙烯亚胺(HPEI)是常见的商品化超支化聚合物,该聚合物中存在大量的一级、二级和三级胺基团,使得其具有良好的水溶性。2007 年,我们课题组对 HPEI 中存在的一、二级胺进行全部或部分 IBAm 改性,成功制备了一类端基改性的温敏超支化聚合物(HPEI-IBAm)(见图 15)^[41]。该聚合物浊点温度受到诸多因素的影响,包括前驱聚合物 HPEI 的分子量、异丁酰化程度、溶液的 pH 值等。HPEI-

图 13 RAFT 活性聚合制备超支化 PNIPAM^[38]Figure 13 Synthesis of hyperbranched PNIPAM by RAFT^[38]图 14 运用主客体相互作用制备超支化 PNIPAM^[40]Figure 14 Schematic illustration of the construction of supramolecular hyperbranched PNIPAM via host-guest interaction^[40]

IBAm 分子中 HPEI 前驱体分子量越小,所制备的聚合物浊点越高;聚合物中异丁酰化程度越高则浊点越低;降低溶液 pH 值则会使聚合物浊点升高。此后,对 HPEI-IBAm 的制备做了进一步的优化,把异丁酰化试剂由异丁酰氯改为异丁酸酐,所得产品质量、稳定性和可控性变得更好^[42, 43]。利用同样方法,又分别用乙酰胺(C2)、丙酰胺(C3)、正丁酰胺(C4)、异丁酰胺(*i*-C4)、异戊酰胺(*i*-C5)和特戊酰胺(*t*-C5)对 HPEI 进行端基改性^[44]。比较发现,除 C2 封端 HPEI 以外,其余各产物在水中均能呈现出温敏特性;相同取代度条件下,各基团降低聚合物浊点效率的顺序为 *i*-C5 > *t*-C5 > C4 > *i*-C4 > C3;同时在 12 至 51℃ 范围内,用支化度更高的 *i*-C4 和 *t*-C5 改性产物较其异构体 C4 和 *i*-C5 改性产物热致相转变过程更加迅速。

超支化聚合物与树形大分子一样具有类球形拓扑结构,树形大分子的端基仅分布于球形的表面,而超支化聚合物的端基不仅分布于类球形的表面,并且存在于类球形的内部。在进一步工作中,通过多步实验制备了一种 IBAm 基团位于 HPEI 分子内部,分子外围残留大量伯胺基团的温敏超支化聚合物(HPEI-IBAm_{0.80}-NH₂),将其温敏性能与用一步法制备的 HPEI-IBAm_{0.80} 对比发现, HPEI-IBAm_{0.80}-NH₂ 浊点更高,且相转变过程更加缓慢^[45]。

通过端基改性方法,又制备了具有温敏性的 IBAm 端基改性的超支化聚酰胺基胺(HPAMAM-IBAm)^[46],与树形 PAMAM-IBAm 大分子相比,HPAMAM-IBAm 具有较低的浊点温度。此外,用异丁酰氯分别对甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸改性制备了三种氨基酸衍生物 Gly-IBAm、Ala-IBAm 和 Val-IBAm (如图 16 所示),分别用这三种氨基酸衍生物对超支化聚缩水甘油醚醇(HPG)进行端基酯化改性,控制在适当的端基取代度范围,所得产物水溶液均呈现出温敏性^[47]。提高氨基酸衍生物的接枝量,所得温敏

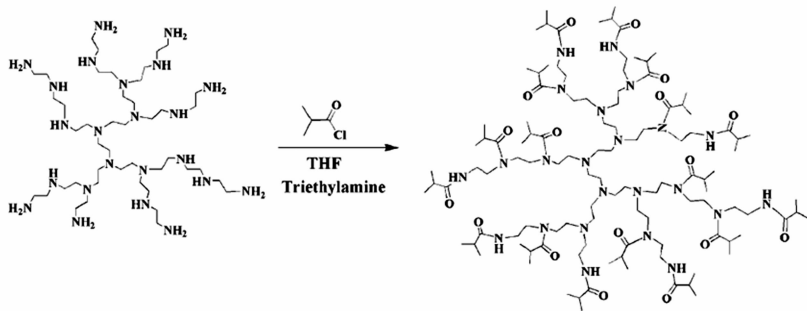


图 15 温敏超支化聚合物 HPEI-IBAm 的制备^[41]

Figure 15 Synthesis of thermoresponsive hyperbranched polymer HPEI-IBAm^[41]

HPG 浊点将降低,当达到相同的浊点温度时,所需氨基酸衍生物接枝量的顺序为 Gly-IBAm>Ala-IBAm>Val-IBAm。这是由于 Val-IBAm 分子结构中含有两个异丙基,疏水能力更强,因而赋予亲水性 HPG 温敏性能所需接枝量更低。进一步用 Val-IBAm 对 HPEI 外围氨基改性同样可以制备温敏超支化 HPEI。

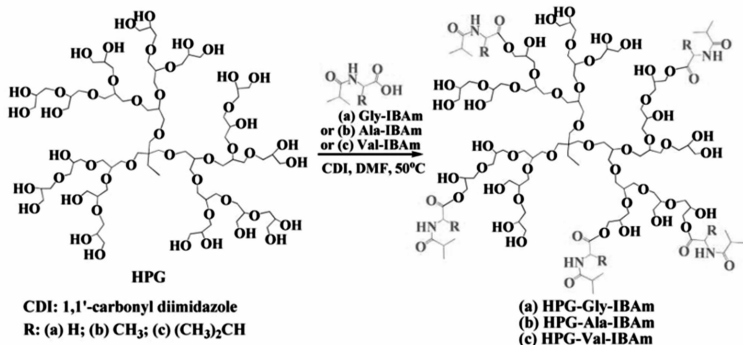


图 16 氨基酸衍生改性 HPG^[47]

Figure 16 Preparation of thermoresponsive HPG by a one-step modification with Gly-IBAm, Ala-IBAm, Val-IBAm^[47]

Frey 课题组采用三步法把 HPG 的端羟基转化成伯胺基团,然后通过氨基与双键的迈克尔加成反应把 NIPAM 分子接枝到改性的 HPG 上,成功地制备了一种新的温敏超支化聚合物^[48]。李悦生课题组通过迈克尔加成一步法制备了一种具有多羟基的超支化聚醚酰胺,再通过进一步的羟基与 NIPAM 的迈克尔加成反应,制得了具有温敏性的超支化聚合物,其浊点温度随 NIPAM 基团接枝度上升而下降,且热致相变过程亦随之变窄^[49]。颜德岳和周永丰课题组用金刚烷(AD)对 HPAMAM^[50]和 HPG^[51]进行端基改性,成功制备了两种温敏超支化聚合物,聚合浊点温度可以通过改变聚合物在水溶液中浓度以及 AD 基团取代度来实现调控,此外还可以通过外加 β -CD 的量来控制。Kojima 等将琥珀酸和异丁胺^[52]或寡聚乙二醇^[53]接枝到 HPG 上同样可以制备温敏超支化 HPG。

2 外添加物质对温敏树枝状聚合物温敏性质的影响

温敏树枝状聚合物温敏性质是在水环境下考察的,因此,水介质中存在的其它物质是否会影响温敏树枝状聚合物的温敏性质也是一个很重要的研究方向。我们课题组曾考察了无机盐离子对 HPEI-IBAm 水溶液浊点温度的影响^[42, 43],发现高浓度无机阴离子对 HPEI-IBAm 的盐析效应顺序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- \sim \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$,符合经典的 Hofmeister 规律;而低盐浓度下无机阴离子对 HPEI-IBAm 的盐析顺序为: $\text{PO}_4^{3-} \sim \text{CO}_3^{2-} \sim \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^-$,与经典的 Hofmeister 规律相差很大。无机阳离子对 HPEI-IBAm 溶液浊点温度的影响不如阴离

子显著,但也存在明显的不同于温敏线形聚合物的规律,其盐析顺序为: $\text{Sr}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^{+} \sim \text{K}^{+} \sim \text{Rb}^{+} > \text{Cs}^{+} > \text{NH}_4^{+} \sim \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^{+} \sim \text{Mg}^{2+}$ 。相对于传统温敏线形聚合物,HPEI-IBAm 水溶液的浊点温度对盐的存在更敏感。除了 HPEI-IBAm,还考察了无机盐对 IBAm 改性的 HPAMAM 的浊点温度的影响,得到了与 HPEI-IBAm 相似的规律^[43]。此外,还系统研究了饱和脂肪酸对 HPEI-IBAm 相变温度的影响^[54],发现短碳链的脂肪酸($\text{C} \leq 8$)的存在可以使 HPEI-IBAm 的浊点温度升高,而具有长碳链的脂肪酸($\text{C} > 8$)则使其浊点温度降低。

Kono 课题组研究了水溶性的玫瑰红染料对 PAMAM-IBAm 温敏性质的影响^[55],发现玫瑰红能降低 PAMAM-IBAm 的相转变温度。玫瑰红之所以能影响 PAMAM-IBAm 的相转变温度,主要是因为玫瑰红与 PAMAM-IBAm 之间存在非共价相互作用力(主要包括静电相互作用和氢键相互作用),使得玫瑰红被包裹于 PAMAM-IBAm 内部形成一个超分子复合物。

3 温敏树枝状聚合物温敏机理研究

Kono 课题组研究了 NIPAM 修饰的树形 PAMAM 温敏行为机理^[56]。该类型温敏树形大分子具有规整的几何结构,NIPAM 基团均匀地分布于球形 PAMAM 分子的外层,其分子结构示意图如图 17 所示。通过与线形 PNIPAM 进行对比研究,发现二者温敏聚集机理截然不同。他们用聚合物溶液中熵变来解释其相分离和沉淀现象。低温下,酰胺键同水分子之间存在较强的氢键,使得分子中异丙基团能均匀地分散在水中。当温度升高后,疏水异丙基团间相互作用加强,而酰胺键同水分子间氢键作用减弱,这就出现了熵增诱导的聚合物结构坍塌,体系吸收热量,与聚合物相互作用的结合水游离出来,从而出现相分离行为。他们通过示差扫描量热法(DSC)来监测整个聚合物相分离过程。比较发现,线形 PNIPAM 相分离过程中吸收热量为 $21.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,而 NIPAM 修饰的树形 PAMAM 仅为 $0.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,整整低出两个数量级。同样,当平均到每个 NIPAM 基团吸收热量值时,二者仍差出两个数量级。这是由于线形 PNIPAM 分子具有较大的构象自由度,能保证其在 LCST 之下时与水分子间存在充分的水合作用,当温度升高到 LCST 之上时,大量的结合水从分子链中剥离,吸收较多的热量。对于 NIPAM 修饰树形 PAMAM 分子,分子高度的支化结构导致 NIPAM 基团密集地堆砌在球形分子表面,NIPAM 基团构象自由度受到限制,不能很好地进行水合及脱水过程,因而相变过程焓变非常微弱。由此说明,此类温敏树形大分子的温敏行为仅仅限于其分子表层,而整个分子结构在相分离过程中并没有明显的受到影响。

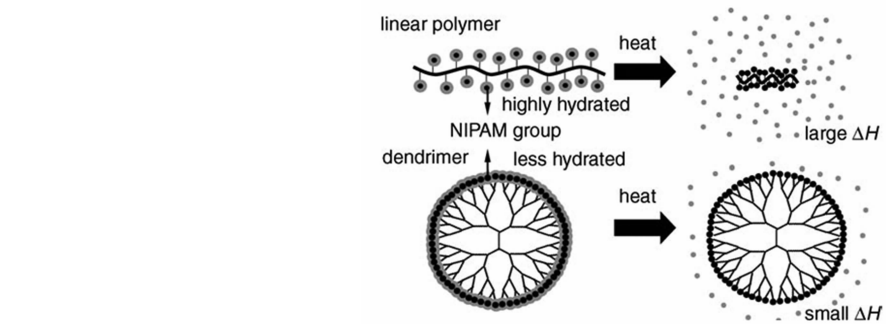


图 17 具有 NIPAM 基元的球形和线形聚合物温敏行为机理示意图^[56]

Figure 17 Schematic illustration of the phase transition of NIPAM-bearing polymer with globular and linear structure^[56]

相对于树形大分子,超支化聚合物末端功能基团不仅存在于其分子最外层,同时也大量分布于其分子结构内层中。为探讨分子结构内层末端修饰基团对温敏超支化聚合物温敏性能的影响,姜松子等^[57]制备了两种 IBAm 修饰的 HPEI 聚合物,一种是在球形 HPEI 分子表面修饰少量 IBAm 基团(HPEI-IBAm-15),另一种是在 HPEI 分子表面及内部修饰大量 IBAm 基团(HPEI-IBAm-81)。两种聚合物分子结构如图 18 所示。通过各种核磁技术,揭示了 IBAm 基团如何影响 HPEI-IBAm 分子的相转变行为。

在高于和低于聚合物浊点温度下检测 HPEI-IBAm 分子中 IBAm 基元中的异丙基疏水基团与 HPEI 骨架中亚乙基疏水基元之间的核 Overhauser 效应(NOE),发现当温度升高到浊点以上时,HPEI-IBAm-15 分子内疏水基团间 NOEs 无明显变化,而 HPEI-IBAm-81 分子中疏水-疏水相互作用明显增强,这表明聚合物分子内部 IBAm 基团对于疏水-疏水相互作用的形成至关重要。作者进一步运用 PFG 扩散技术对 HPEI-IBAm 分子在不同温度下聚集过程进行了研究。对扩散系数(β)进行分析可知,HPEI-IBAm-81 在 1mg/mL 和 10mg/mL 浓度下,当温度升高到 323K 时,样品均能发生聚集,而对于 HPEI-IBAm-15,温度升高,样品分子间不会发生聚集。同样证明了分子内部的 IBAm 基团对超支化聚合物温敏行为有着重要的影响。

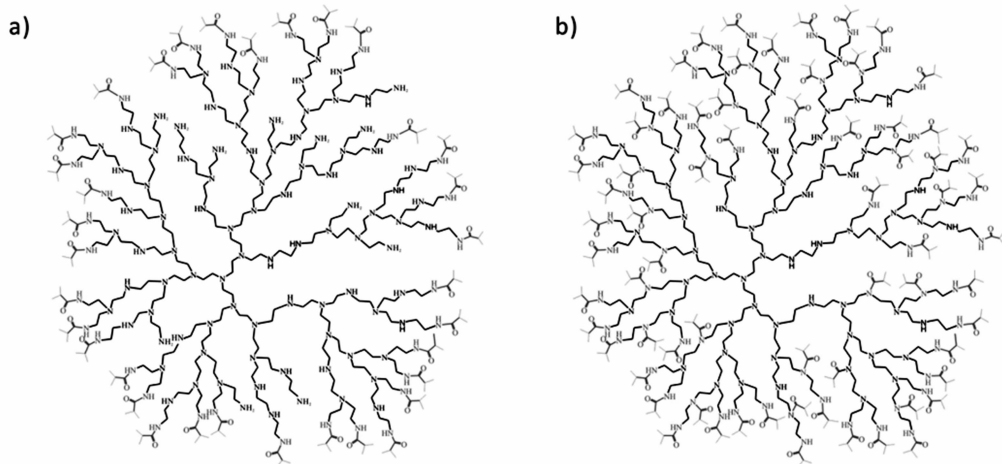


图 18 聚合物分子结构:

a) HPEI-IBAm-15; b) HPEI-IBAm-81^[57]

Figure 18 Chemical structure of a) HPEI-IBAm-15, b) HPEI-IBAm-81^[57]

武培怡等^[58, 59]运用动态光散射(DLS)和 FT-IR 原位追踪技术进一步对 HPEI-IBAm 温度诱导相转变过程进行了研究。用 DLS 测定 HPEI-IBAm 水溶液在不同温度下粒子流体力学半径发现,随着温度的升高,粒子半径逐渐减小,当温度超过浊点温度后,粒子半径又迅速增大。这是由于在最初的升温过程中,HPEI-IBAm 发生分子内部排水,分子收缩从而使分子体积变小;进一步升高温度到浊点,聚合物分子间发生剧烈聚集形成大聚集体,粒子半径迅速增大。将 HPEI-IBAm 溶解在氘代水(D_2O)中进行红外分析,他们发现,升温过程中, $C=O \cdots D-N$ 间氢键逐渐形成,随后 $C=O \cdots D_2O$ 间氢键开始解离,聚合物分子内部开始向外排水。继续升温, $C-H$ 基团脱水,进一步促进 $C=O \cdots D_2O$ 间氢键的减弱。降温过程中, CH_2 基团率先出现水合行为,为 $C=O \cdots D_2O$ 间氢键的形成做准备,在这之后, $C=O \cdots D-N$ 间氢键开始解离, $C=O \cdots D_2O$ 间氢键作用迅速增强(见图 19)。

骨架型温敏型树枝状聚合物是一类重要的温敏树枝状聚合物,Hinderberger 等运用电子顺磁共振技术(CW EPR)对一种基于寡聚乙二醇类树形大分子的柱状聚合物温敏行为进行了研究,采用 TEMPO 作为探针分子^[60~62]。图 20 为 TEMPO 在不同温度下 EPR 图,其中图 20a 为聚合物溶液在远高于或低于其浊点温度(32℃)条件下测得的 CW EPR 谱图。比较发现,高场处不同温度条件下谱图信号峰发生明显变化。E1 峰表明探针(氮氧自由基)处于亲水性微环境中,而 E2 峰表明其处于水合程度更低、疏水性更强的微环境中。升高温度,E2 峰的出现表明聚合物分子疏水性增强,形成大量疏水微区。在低于 32℃ 条件下逐渐升温(见图 20b),E1 峰出现轻微但持续的线性变化,且向低场偏移,这表明探针超精细耦合常数略微变小,其所处微环境极性变小。通过进一步实验研究者得出结论:该类温敏超支化聚合物温度诱导相分离过程可分为两个不同的阶段,在温度远低于浊点温度时,被结合水包覆的聚合物分子开始出现轻微的脱水行为,聚合物分子中形成疏水空腔;当体系温度升高到仅低于浊点温度 4℃ 时,聚合物分子

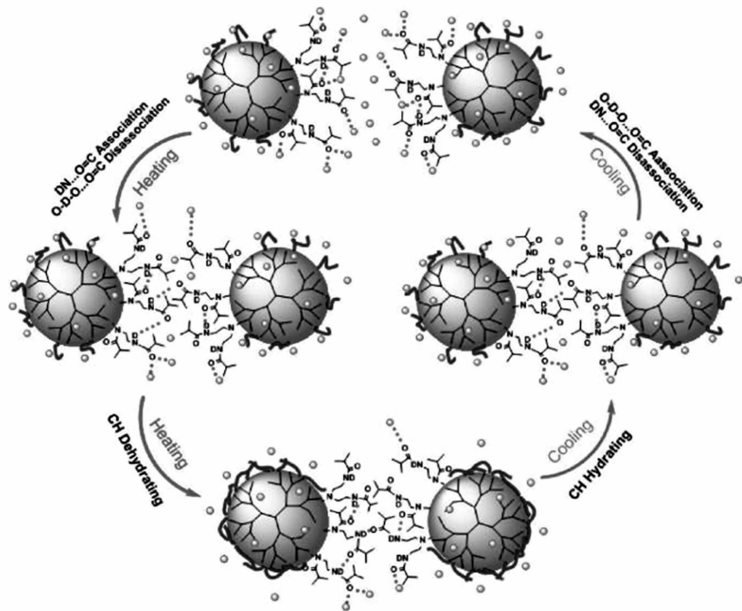


图 19 HPEI-IBAm 温敏行为机理示意图^[58]

Figure 19 Supposed chain collapse and revival thermodynamic mechanism of HPEI-IBAm aqueous solution^[58]

开始出现剧烈的脱水,发生在分子表层的脱水导致球形分子表面疏水性显著增强,从而使分子间聚集形成大的聚集体;当温度升高到高于浊点温度 7℃时,脱水过程完成。

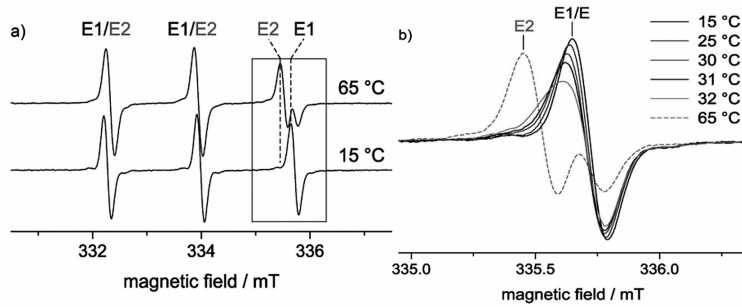


图 20 (a) 15℃和 65℃时 0.2×10^{-3} M TEMPO 在 10% (wt) PG1(ET)水溶液中的 CW EPR 谱图;

(b) 在临界温度($T_c=32^\circ\text{C}$)或低于临界温度时高场过渡线的详细谱图^[60]

Figure 20 (a) CW EPR spectra for 0.2×10^{-3} M TEMPO in an aqueous solution of 10% (wt) PG1(ET) at 15 and 65 °C; (b) Detailed plot of the high field transition line at selected temperatures below and at the critical temperature $T_c=32^\circ\text{C}$ ^[60]

4 树形温敏聚合物的功能化及应用

树枝状聚合物由于其特殊的支化结构,分子内部存在大量空腔,这一特点可使其用于小分子包裹等^[63, 64]。将一些特定功能性小分子包裹于温敏树枝状聚合物分子内部,则可以赋予聚合物更多的功能。偶氮苯是一类光敏小分子,通常情况下,其以反式构型存在,当受到紫外光照射时,其反式构型可转变为顺式构型^[65, 66]。张静等^[67]曾使用 HPEI-IBAm 分子包裹偶氮苯甲酸分子(PABA),所形成的超分子复合物不但具有温敏特性,同时也表现出了光敏性。紫外光照射条件下,PABA 分子由反式变为顺式构型,分子极性发生变化,从而导致复合物分子亲水亲油平衡改变,体系浊点温度发生变化。进一步在该体系中加入 α -环糊精(α -CD),体系温敏变化规律发生了明显变化^[68]。由于 α -CD 可与 PABA 分子能通过主客体相互作用形成稳定复合物,在 $\text{pH} \approx 7$ 时, α -CD 和 HPEI-IBAm 在 PABA 分子桥联作用形成三元超

分子复合物,调节 pH 至 9 时,三元超分子复合物体系将发生解离,此外,不同 pH 条件下光照也可使体系发生不同形式的解离,这些变化也对体系温敏性质产生了极大的影响。张阿方等将具有溶致变色特征的染料分子分散红 1(DR1)引入到由温敏超支化聚醚构成的梳形分子中,所得聚合物水溶液颜色对体系温度具有响应性^[69]。当温度在浊点之上时,聚合物溶液由均相转变为非均相,染料分子所处微环境发生变化导致其颜色发生变化,由棕黄色变为橙黄色。姜雪松等制备了一种基于 hPEAs 的有机硅杂化纳米粒子($\text{SiO}_{1.5}$ -hPEA NPs)^[70],该纳米粒子能对温度、pH 以及离子强度作出响应。通过主客体相互作用,可将 $\text{SiO}_{1.5}$ -hPEA NPs 用于分离亲水性有机染料,增加 hPEAs 中 PEO 片段含量,主体 $\text{SiO}_{1.5}$ -hPEA NPs 与客体染料分子作用力将增强。由于其对不同染料分子结合能力存在较大差异,也可将其用于选择性分离染料混合液。

将温敏树枝状聚合物与发光材料相结合则可使聚合物获得光学性能。殷静媛等用 HPEI 与甘油通过微波法制备了 HPEI 修饰的碳量子点,进一步在量子点外围修饰上 IBAm 基团,则可以赋予产物温敏特性^[71]。该产物不仅具有温敏性,其对盐浓度、pH、客体有机小分子均能做出响应。当用 350nm 紫外光对其进行照射时,聚合物水溶液将发出强烈的蓝色荧光。刘星等用 HPEI 与氧化石墨烯进行水热反应,然后对 HPEI 进行修饰,同样制备了具有荧光特性的超支化温敏复合物^[72]。朱佳莉等用特戊酰基改性的 HPEI 来制备银纳米簇,所得银纳米簇复合物不仅具有荧光特性,还对多种刺激具有响应性,例如温度、pH 值、无机盐和有机客体分子^[73]。

金纳米粒子基于其独特的光学、电化学性质以及较高的化学稳定性,在诸多方面受到了研究者的关注,包括自组装、生物标记、相转移催化、晶体生长、DNA 测定等^[74]。使用温敏聚合物对金纳米粒子表面进行修饰可制得温敏金纳米粒子,其温敏特性高度依赖于所用聚合物。Frey 等^[48]通过静电作用将温敏超支化聚合物 HPG-NIPAM 吸附于大粒径(12nm)金纳米粒子的表面,制得了具有温敏特性的金纳米粒子复合物。将该金纳米粒子复合物水溶液升高温度到 35℃,溶液从红色变为不透明紫色,进一步升温到 40℃,金纳米粒子 zeta 电位下降,开始生成大聚集体(>900nm)。这种聚合物-金纳米粒子体系 LCST 可以通过改变溶液 pH 值以及所用聚合物分子量进行调控。将体系 pH 值从 11 调至 9,复合物 LCST 从 24.2℃升高到 30.1℃,进一步调节至 pH 5,复合物温敏性质消失。同样,减小所用 HPG 分子量,所得金纳米粒子 LCST 也将显著升高。

刘训惠等^[75]采用 HPEI-IBAm 来稳定金纳米粒子,成功制备了另一种温敏金纳米粒子。该类金纳米粒子水溶液可用作指示环境温度的颜色传感器。在体系升温过程中,溶液颜色从透明红色转变为透明紫红色,进而转变为浑浊的紫红色。体系发生颜色变化的温度区间可通过改变所用聚合分子量以及聚合物异丁酰化程度进行调节。在研究者的进一步工作中,发现该类温敏金纳米粒子可作为一种良好的可回收催化剂使用^[76]。当温度在 LCST 之下时,其可催化 NaBH_4 还原对硝基酚,反应结束后,升温至 LCST 之上,离心即可回收金纳米粒子催化剂。催化反应超过六次时,其仍具有良好的催化活性。

Kono 等^[77]用丙氧基二甘醇封端树形 PAMAM,并用其稳定小粒径金纳米粒子(2nm),成功制备了一种温敏金纳米粒子(PDEG-G5-Au)。将该金纳米粒子用于治疗杀死癌细胞实验,发现 30℃(低于浊点)条件下,用 532nm 激光照射体系 30 分钟不能有效杀死癌细胞,当在 37℃(高于浊点)条件下用激光照射时,癌细胞大量死亡。究其原因,研究者认为在 30℃条件下,PAMAM 表面呈现出亲水性,导致金纳米粒子不能与癌细胞结合,当温度升高到 37℃时,PAMAM 表面疏水性明显增强,与细胞结合能力大大提高,当用激光进行照射时,金纳米粒子产生大量热量,有效地杀死癌细胞。

Narain 等^[78]制备了两种离子型温敏 PNIPAM,其中一种为线形结构,另一种为超支化结构。将两种聚合物用于絮凝高岭土悬浮液,研究者发现在 25℃条件下,二者在较高浓度条件下才能分离高岭土,而当温度升高到 40℃时,用于絮凝高岭土所需聚合物最小剂量大大降低。这是由于当温度升高到 LCST 之上时,聚合物与高岭土间具有更强的疏水-疏水作用,从而使温敏 PNIPAM 具有更好的絮凝能力。更为有趣的是,超支化结构的 PNIPAM 比线形 PNIPAM 在 20℃时具有更强的絮凝能力。而当温度升高

到 40℃ 时,二者絮凝能力差距则更为明显。Corrales^[79]将线形和超支化温敏 HPG 用于处理水溶液中 Cr(VI),比较发现,当温度升高到聚合物 LCST 之上时,其具有更高的分离能力,同时超支化结构 HPG 比线形 HPG 分离能力更强。

5 结论和展望

综上所述,温敏树枝状聚合物不仅体现出温敏响应特性,同时也结合了树枝状聚合物高度支化、分子结构可调等特点,是智能材料中重要的一种。树枝状温敏聚合物的制备方法丰富多样,包括用特定基团修饰聚合物末端、调节聚合物骨架亲水亲油平衡和将线形温敏聚合物引入分子骨架中等。调节树枝状聚合物分子量、末端修饰基团数量及种类、分子骨架亲水亲油片段比例等均能有效地调控聚合物 LCST。相较于温敏线形聚合物,温敏树枝状聚合物由于其特有的拓扑结构,温敏机理存在着较大的差异。同时,不同结构类型的温敏树枝状聚合物温敏行为机理也有不同。

到目前为止,温敏树枝状聚合物的制备方法已有大量文献报道,但其应用研究却相对较少。少量文献报道主要集中在用温敏树枝状聚合物制备传感器、可回收催化剂和多功能材料方面,而对于目前比较热门的生物医用材料、光电材料等领域却鲜有报道。因此,进一步拓宽其在不同领域的应用研究则值得关注。

参考文献:

- [1] Scarpa J S, Mueller D D, Klotz I M. J Am Chem Soc, 1967, 89: 6024~6030.
- [2] Roth P J, Davis T P, Lowe A B. Macromolecules, 2012, 45: 3221~3230.
- [3] Cooperstein M A, Canavan H E. Langmuir, 2010, 26: 7695~7707.
- [4] Maeda Y. Langmuir, 2001, 17: 1737~1742.
- [5] Hoogenboom R, Thijs H M L, Jochems M J H C, van-Lankvelt B M, Fijten M W M, Schubert U S. Chem Commun, 2008: 5758~5760.
- [6] Lutz J F. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 3459~3470.
- [7] Vihola H, Laukkanen A, Valtola L, Tenhu H, Hirvonen J. Biomaterials, 2005, 26: 3055~3064.
- [8] Bajpai A K, Shukla S K, Bhanu S, Kankane S. Prog Polym Sci, 2008, 33: 1088~1118.
- [9] Hoffman A S. Adv Drug Delivery Rev, 2013, 65: 10~16.
- [10] Hoffman A S, Stayton P S. Prog Polym Sci, 2007, 32: 922~932.
- [11] Wischerhoff E, Uhlig K. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 5666~5668.
- [12] Lokuge I, Wang X, Bohn P W. Langmuir, 2006, 23: 305~311.
- [13] Pietsch C, Schubert U S, Hoogenboom R. Chem Commun, 2011, 47: 8750~8765.
- [14] Voit B. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 2505~2525.
- [15] Sunder A, Heinemann J, Frey H. Chem Eur J, 2000, 6: 2499~2506.
- [16] Voit B. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 2679~2699.
- [17] Haba Y, Harada A, Takagishi T, Kono K. J Am Chem Soc, 2004, 126: 12760~12761.
- [18] Haba Y, Kojima C, Harada A, Kono K. Macromolecules, 2006, 39: 7451~7453.
- [19] Schild H G, Tirrel D A. J Phys Chem, 1990, 94: 4352~4356.
- [20] Tono Y, Kojima C, Haba Y, Takahashi T, Harada A, Yagi S, Kono K. Langmuir, 2006, 22: 4920~4922.
- [21] Li X, Haba Y, Ochi K, Yuba E, Harada A, Kono K. Bioconjugate Chem, 2013, 34: 282~290.
- [22] Aathimanikandan S V, Savariar E N, Thayumanavan S. J Am Chem Soc, 2005, 127: 14922~14929.
- [23] Parrott M C, Marchington E B, Valliant J F, Adronov A. J Am Chem Soc, 2005, 127: 12081~12089.
- [24] Li W, Zhang A, Chen Y, Feldman K, Wud H, Schlüter A D. Chem Commun, 2008: 5948~5950.
- [25] Li W, Zhang A, Schlüter A D. Chem Commun, 2008: 5523~5525.
- [26] Li W, Zhang A, Feldman K, Walde P, Schlüter A D. Macromolecules, 2008, 41: 3659~3667.
- [27] Yan J, Zhang X, Li W, Zhang X, Liu K, Wu P, Zhang A. Soft Matter, 2012, 8: 6371~6377.
- [28] Yan J, Li W, Liu K, Wu D, Chen F, Wu P, Zhang A. Chem Asian J, 2011, 6: 3260~3269.

- [29] Jia Z, Chen H, Zhu X, Yan D. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8144~8145.
- [30] Jia Z, Li G, Zhu Q, Yan D, Zhu X, Chen H, Wu J, Tu C, Sun J. *Chem Eur J*, 2009, 15: 7593~7600.
- [31] Xia Y, Wang Y, Wang Y, Wang D, Deng H, Zhuang Y, Yan D, Zhu B, Zhu X. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212: 1056~1062.
- [32] Schömer M, Seiwert J, Frey H. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 888~891.
- [33] Fan W W, Fan X D, Tian W, Zhang X, Wang G, Zhang W B, Bai Y, Zhu X Z. *Polym Chem*, 2014, 5: 4022~4031.
- [34] Yu B, Jiang X, Yin G, Yin J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 4252~4261.
- [35] Luzon M, Boyer C, Peinado C, Corrales T, Whittaker M, Tao L, Davis T P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 2783~2792.
- [36] Dong Y, Gunning P, Cao H, Mathew A, Newland B, Saeed A O, Magnusson J P, Alexander C, Tai H, Pandita A, Wang W. *Polym Chem*, 2010, 1: 827~830.
- [37] Tai H, Tochwin A, Wang W. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2013, 51: 3751~3761.
- [38] Vogt A P, Sumerlin B S. *Macromolecules*, 2008, 41: 7368~7373.
- [39] Allh S, Allh A, Hazer B. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 536~548.
- [40] Ge Z, Liu H, Zhang Y, Liu S. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 68~73.
- [41] Liu H, Chen Y, Shen Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 1177~1184.
- [42] Liu X, Cheng F, Liu H, Chen Y. *Soft Matter*, 2008, 4: 1991~1994.
- [43] Liu X Y, Mu X R, Liu Y, Liu H J, Yu Chen, Cheng F, Jiang S C. *Langmuir*, 2012, 28: 4867~4876.
- [44] Qin H W, Liu H J, Chen Y. *Chin J Polym Sci*, 2014, 32: 1338~1347.
- [45] Liu H J, Dong R H, Chen Y. *Chin J Polym Sci*, 2014, 32: 961~968.
- [46] Liu Y, Liu X Y, Liu H J, Cheng F, Chen Y. *Macromol Res*, 2012, 20: 578~584.
- [47] Wang R C, Fu X B, Liu X, Liu H J, Chen Y, Cui J. *RSC Adv*, 2013, 3: 17016~17020.
- [48] Shen Y, Kuang M, Shen Z, Nieberle J, Duan H, Frey H. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2227~2230.
- [49] Lin Y, Gao J W, Liu H W, Li Y S. *Macromolecules*, 2009, 42: 3237~3246.
- [50] Guo Z, Zhang Y, Huang W, Zhou Y, Yan D. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 1746~1751.
- [51] Sun X, Zhou Y, Yan D. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211: 1940~1946.
- [52] Kojima C, Yoshimura K, Harada A, Sakanishi Y, Kono K. *Bioconjugate Chem*, 2009, 20: 1054~1057.
- [53] Kojima C, Yoshimura K, Harada A, Sakanishi Y, Kono K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 4047~4054.
- [54] Mu X R, Tong J G, Liu Y, Liu X Y, Liu H J, Chen Y. *Polymer*, 2013, 54: 2341~2346.
- [55] Kono K, Miyoshi T, Haba Y, Murakami E, Kojima C, Harada A. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7222~7223.
- [56] Haba Y, Kojima C, Harada A, Kono K. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 234~237.
- [57] Jiang S, Yao Y, Chen Q, Chen Y. *Macromolecules*, 2013, 46: 9688~9697.
- [58] Wang H, Sun S, Wu P. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 8832~8844.
- [59] Liu Y, Li W, Hou L, Wu P. *RSC Adv*, 2014, 4: 24263~24271.
- [60] Junk M J N, Li W, Schlüter A D, Wegner G, Spiess H W, Zhang A, Hinderberger D. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212: 1229~1235.
- [61] Junk M J, Li W, Schluter A D, Wegner G, Spiess H W, Zhang A, Hinderberger D. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 5683~5687.
- [62] Junk M J, Li W, Schlüter A D, Wegner G, Spiess H W, Zhang A, Hinderberger D. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 10832~10838.
- [63] Kramer M, Stumbe F, Turk H, Krause S, Komp A, Delinau L, Prokhorova S, Kautz H, Haag R. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 4252~4256.
- [64] Chen S, Zhang X Z, Cheng S X, Zhuo R X, Gu Z W. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2578~2585.
- [65] Natansohn A, Rochon P. *Chem Rev*, 2002, 102: 4139~4175.
- [66] Muraoka T, Kinbara K, Aida T. *Nature*, 2006, 440: 512~515.
- [67] Zhang J, Liu H J, Yuan Y, Jiang S, Yao Y, Chen Y. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 67~71.
- [68] Wang B, Liu H J, Fu X B, Yao Y, Chen Y. *Chem Asian J*, 2015, 10: 1690~1697.
- [69] Liu L, Li W, Liu K, Yan J, Hu G, Zhang A. *Macromolecules*, 2011, 44: 8614~8621.
- [70] Wang R, Yu B, Jiang X, Yin J. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2606~2616.
- [71] Yin J Y, Liu H J, Jiang S, Chen Y, Yao Y. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 1033~1037.
- [72] Liu X, Liu H J, Cheng F, Chen Y. *Nanoscale*, 2014, 6: 7453~7460.
- [73] Zhu J L, Liu Y, Liu X Y, Liu H J, Chen Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 8146~8151.
- [74] Sardar R, Funston A M, Mulvaney P, Murray R W. *Langmuir*, 2009, 25: 13840~13851.

- [75] Liu X Y, Cheng F, Liu Y, Li W G, Chen Y, Pan H, Liu H J. J Mater Chem, 2010, 20: 278~284.
- [76] Liu X Y, Cheng F, Liu Y, Liua H J, Chen Y. J Mater Chem, 2010, 20: 360~368.
- [77] Kono K, Takeda K, Li X, Yuba E, Harada A, Ozaki T, Mori S. RSC Adv, 2014, 4: 27811~27819.
- [78] Wang Y, Kotsuchibashi Y, Liu Y, Narain R. Langmuir, 2014, 30: 2360~2368.
- [79] Luzon M, Corrales T. J Therm Anal Calorim, 2014, 116: 401~409.

Progress in Thermoresponsive Dendritic Polymers

WANG Bin, CHEN Yu*

(*Department of Chemistry, School of Sciences, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: Thermoresponsive dendritic polymer is one of the important sub-units of smart materials. It possesses not only the character of thermoresponsive properties, but also the characters of high branching degree, high functionality, low viscosity etc. Such characters endow thermoresponsive dendritic polymers to attract wide attention and show wide potential applications in many fields, such as biomedical materials, smart catalysts, smart sensors, multifunctional materials. The synthetic methods of preparing such thermoresponsive dendritic polymers are versatile, which includes the introduction of specific units into the terminal groups of dendritic polymers or the variation of the ratio of the hydrophilic and hydrophobic units in the backbone of the polymers. This article reviews the preparation routes of different thermoresponsive dendritic polymers, their thermoresponsive mechanism and their potential applications in smart sensors, smart catalysts and multifunctional materials.

Key words: Dendritic polymer; Hyperbranched polymer; Dendrimer; Thermoresponsive polymer; Lower critical solution temperature