

分子刷聚合物环境响应特性及应用的研究进展

程 华*, 李文强, 石 艳, 周益平, 方兰鑫

(合肥师范学院化学与化学工程学院, 合肥 230601)

摘要:近些年来,分子刷聚合物的研究受到了广泛关注,这种单分子尺度的聚合物的结构、体积及形状在纳米级别均可以得到精确、灵活的控制,同时,分子刷聚合物的独特结构使其在与不同溶液相互作用时,能够呈现出许多独特的分子形态,为研究溶液与聚合物的相互作用提供了一个理想的平台。本文对环境响应性分子刷聚合物的概念、分类、应用等内容进行了概述,介绍了环境刺激响应性聚合物因其物理化学性质可随外界环境的温度、pH 值或离子浓度等因素的变化而变化,这一性能使得它有望在药物输送、催化、制备纳米导线等领域得到广泛的应用。

关键词:分子刷聚合物; 刺激响应; 活性聚合; 自组装

引言

分子刷聚合物是一类特殊的接枝聚合物,由一条主链和很多侧链构成,主链被称之为骨架结构,侧链则为分支结构,由于侧链较高的接枝密度,空间位阻效应及分子链之间的斥力使得高分子链在垂直于表面或界面方向上充分伸展^[1],从而使整个聚合物分子形成类似于刷子的构型。与一般链状聚合物的无规线团构象相比,分子刷聚合物的构象独特,进而表现出独特的物理化学性质^[2]。通常,制备分子刷聚合物按照制备途径可分为“grafting to”^[3]、“grafting through”^[4]和“grafting from”^[5~6]三种方法。“grafting to”是利用聚合物端基与底物表面的官能团之间化学键合作用或者物理吸附作用,将聚合物直接接枝到底物表面生成聚合物刷。“grafting through”是利用相应的聚合方法把末端带有双键或反应基团的大分子单体聚合从而制备出聚合物刷。“grafting from”是首先在聚合物主链上利用化学反应引入聚合反应引发基团,然后再利用不同聚合方法,进行原位聚合,从而制备聚合物刷。在这三种方法中,“grafting from”方法由于单体选择性大,结构易于控制和调变,且实现聚合的方法多等特点而被广泛采用,是目前合成聚合物刷的一种最为常用的方法。对于分子刷聚合物,科学家们在聚合机理、结构控制、分子量与分子量分布控制等方面的研究已渐趋成熟,并逐渐将研究重点从聚合反应的控制转向了聚合物的形态研究及新型材料的制备与开发上。科学家们通过引入环境刺激响应性基团,制备出具有环境响应性的分子刷聚合物,并对聚合物所表现出的独特性能进行系统的研究。本文将对环境响应型分子刷聚合物的分类、刺激响应研究现状进行详细的阐述,并对其应用领域展开进一步的介绍与展望。

1 响应性分子刷聚合物的分类

1.1 pH 响应性分子刷聚合物

pH 是一个重要的可监测环境因素,通过引入酸度系数(pKa)在 3~10 之间的可电离聚合物可以使体系具有 pH 响应性^[7]。pH 响应性分子刷聚合物一般都带有可离子化的基团,当外界环境的 pH 变化时,这些离子化基团可以接受或者提供质子从而体现响应特性。由于羧酸、磷酸等弱酸和胺类等弱碱的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.12.003

收稿:2015-01-24;修回:2015-04-30;

基金项目:本研究获安徽省自然科学基金项目(1308085MB23,1408085MB30),合肥师范学院校级质量工程项目(2013syq01)资助;

作者简介:程华(1986—),女,硕士,从事刺激响应性聚合物的合成及自组装性能研究;

* 通讯联系人,E-mail: chenghua65@163.com.

电离状态会随着环境 pH 值的变化而发生变化,所以含有这些基团的聚合物成为目前研究 pH 响应特性的主要研究对象。典型的 pH 响应性单体有丙烯酸(AAc)、甲基丙烯酸(MAAc)、顺丁烯二酸酐(MA)和甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(DMAEMA)。如聚丙烯酸(PAA)的分子量为 100kDa(1kDa=1000 摩尔质量)时,其 pKa 值在 6.8~7 之间[8],当溶液的 pH 值低于此值时,聚合物会以紧凑的收缩形态存在,当溶液的 pH 值高于 pKa 的时候,聚合物会因链间的静电排斥力呈伸展状态^[9]。pH 响应性聚合物的特性在于,溶液 pH 的变化可以促使离子间相互作用力及氢键的形成,进而引起聚合物可逆的微相分离或者自组装行为。相比于线性响应性聚合物,响应性分子刷聚合物具有更复杂明确的三维立体结构,能够形成独特的本体自组装或者溶液自组装^[10],从而更好的实现对生物大分子的仿生研究^[11]。如 Mueller 等制备了以聚 2-溴异丁基氧乙烯甲基丙烯酸酯(PBIEM)为主链,聚甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(PDMAEMA)为侧链的分子刷聚合物,并对它们的 pH 响应性进行了系统研究^[5,12]。结果显示,当溶液的 pH 值在 2~10 之间发生变化时,聚合物的形貌发生了相应的变化。当溶液的 pH=7 时,PDMAEMA 分子刷形成相当弯曲的蠕虫状,当 pH=2 时,大部分分子刷聚合物发生电离,处于质子化状态,呈现出伸展的形貌。当溶液 pH=10 的时候,由于非电离侧链 PDMAEMA 的收缩,分子刷聚合物的平均长度降至 110nm。

为了研究溶液 pH 变化对聚合物在单分子尺度上构象变化的影响,Matyjaszewski 及其研究小组通过原子转移自由基聚合技术(ATRP)和“grafting from”方式合成了一系列具有不同接枝密度的以聚丙烯酸(PAA)作为侧链的水溶性分子刷聚合物^[5,13]。他们通过原子力显微镜(AFM)研究了分子刷聚合物构象随溶液 pH 值变化的情况,当溶液从酸性变为碱性时,分子刷从球形变为伸展状态。他们还发现,分子构象的变化同时会受到接枝密度的影响,接枝度为 100% 的分子因其侧链间存在着很强的空间排斥力而在较宽的 pH 范围(pH=2~9)内始终保持伸展状态。

1.2 温度响应性分子刷聚合物

此类聚合物中一般含有最低临界共溶温度(LCST)或最高临界共溶温度(UCST)特性的功能性基团,当外界环境的温度变化时,该功能性基团的物理或化学性能将随之变化。具有温度响应性的功能性基团主要有醚键、取代酰胺、羟基等官能团,主要存在于下列物质中如聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)、聚甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(PDMAEMA)、聚乙二醇(PEG)、聚氧化乙烯(PEO)等^[14]。通常来说,温度响应性聚合物的溶解度会随着温度的变化而发生可逆转变,从而导致聚合物在溶液中的构象发生变化,聚合物在脱水时呈收缩状态,在水合作用下呈伸展状态。在临界溶解温度发生相转变的主要原因是由于聚合物分子之间的疏水作用及聚合物分子与溶剂(一般是水)分子间氢键相互作用的结果^[15]。许多研究小组已经成功合成了不同结构的温度响应性分子刷聚合物,并对聚合物的温度响应行为进行了广泛的研究^[14]。

Schmidt 等^[16]率先报道了其研究小组关于温度响应性分子刷的研究,他们通过“grafting from”方式,运用 ATRP 聚合技术合成了以聚 2-溴异丁基氧乙烯甲基丙烯酸酯(PBIEM)为主链,温度响应性聚合物聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)为侧链的分子刷聚合物。当温度到达 PNIPAM 侧链的最低临界共溶温度(LCST)时,所合成的 PNIPAM 分子刷聚合物在水溶液中呈收缩状态,且聚合物在很小的温度范围(20~38℃)内,经历了从柱状到球形的形貌转变。Zhu 等^[17]以氯甲基化聚苯乙烯(CMPS)为大分子引发剂引发甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(DMAEMA)的 ATRP 聚合,制备了一系列以聚苯乙烯(PS)为主链,聚甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯(PDMAEMA)为侧链的分子刷聚合物 PS-*g*-PDMAEMA,他们研究了 PS-*g*-PDMAEMA 在选择性溶剂中的自组装行为,发现聚合物在去离子水/丙酮(v/v=2/3)的混合溶液中所形成的胶束形貌随着温度的改变经历了从针状到微型正方体颗粒的转变。

此外,还有其它因素影响分子刷聚合物的温度响应性能。如研究者发现,温度响应性聚合物刷的 LCST 可以通过含温敏功能性基团的嵌段长度来调整^[18]。对于两亲性温度响应性共聚物,Matyjaszewski 及其研究小组发现可以通过改变共聚物中亲水单体和疏水单体的含量对聚合物的 LCST

而进行调节^[19]。他们还发现,聚合物的 LCST 与溶液浓度密切相关。由于分子刷聚合物的紧凑结构,当分子间的平均距离大于单个分子的流体动力学尺寸时,会形成分子内的收缩。然而,当聚合物溶液的浓度升高到分子间的平均距离与单个分子的流体动力学尺寸相当时,会形成分子间的聚集。

1.3 离子响应性分子刷聚合物

分子刷聚合物侧链内部渗透压力和分子链结构的弹性会最终影响分子刷的形貌大小。由于阴离子和阳离子位点的结合能力可以使得聚合物的链优先结合成低分子量的电解质,以减小链之间的相互作用力,使得链在溶液中得以舒展。盐离子正是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形貌,进而影响聚电解质分子刷的性能。研究者发现,对于阳离子聚电解质分子刷,加入盐可屏蔽聚电解质内部的静电作用,使得聚合物的形貌从伸展状态变化为收缩状态^[5]。如吴旭等^[20]探究了不同用量氯化钠(NaCl)对刷型两亲性聚合物聚集形态的调控行为,借助于动态光散射、稳态荧光等先进检测仪器,研究结果显示 NaCl 会对刷型聚合物主链电荷之间的斥力起屏蔽作用。当盐离子浓度增加后,屏蔽作用增强,聚合物主链上的电荷斥力将减弱,聚合物的临界聚集浓度有着明显的降低。同时,盐离子浓度的改变也进一步影响了聚合物的聚集形态,由于主链上电荷斥力的减弱使得位于同一条主链上的疏水侧链更易聚集,聚合物将由分子间聚集向分子内聚集转变,最终聚集形态由大型多分子聚集集体转化为尺寸数百分之一的单聚体。

Mueller 等^[5,7]发现,当溶液中含有较高浓度一价盐离子的时候,分子刷聚合物会呈现收缩萎陷状态。当溶液中存在二价或者三价盐离子的时候,分子刷聚合物在到达塌陷状态前会经历螺旋结构这一中间状态。当溶液中有高价离子存在时,螺旋结构是由聚合物分子沿着主链长轴收缩形成的^[21]。他们还通过引入离子表面活性剂进一步研究了这些分子刷聚合物在溶液的形貌转变,结果显示,阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)和阳离子分子刷聚合物可以络合,使得聚合物分子收缩,从蠕虫状转变为球形^[22]。

此外,韩志超等^[23]发明了一种洗瓶刷状的阳离子响应型聚合物,这种聚合物显示出依赖于离子强度的刺激响应性。该刷子状的聚合物以降冰片烯作为骨架,含有季铵的聚己内酯酯共聚物作为侧链。在低离子强度的水中,阳离子季铵盐基团之间的静电排斥使得刷子状高分子可以溶解。随着盐的加入,溶液的离子强度逐渐增大,盐离子的屏蔽效应会将季铵基团之间的相互作用转变为疏水-疏水相互作用,因此单个刷子状聚合物会经历从舒展状态转变为团聚状态最后变成不溶状态。

1.4 溶剂响应性分子刷聚合物

由于不同高分子嵌段对溶剂的亲性和不同,当分子刷聚合物侧链含有亲水-疏水的嵌段共聚物时,可选用不同溶剂来考察其特殊的溶剂响应性行为。如杨木泉等^[24]在硅基底上制备了聚苯乙烯-*b*-聚乙二醇(PS-*b*-PEG)两亲性嵌段共聚物刷,他们选用不同溶剂考察了聚合物刷的表面形态结构。当选用水处理聚合物刷时,由于水是 PEG 链段的良溶剂,是 PS 链段的劣溶剂,所以 PS 链段为避免与水接触将呈塌缩状,而 PEG 链段却能很好的伸展开来并覆盖在 PS 表面。当选用 PS 嵌段的良溶剂甲苯后,由于甲苯是 PEG 的劣溶剂,结果正好与上述形态相反,PS 呈伸展态并覆盖在呈塌缩态的 PEG 表面。最后选用两个链段的共溶剂二甲基甲酰胺处理后,硅基底表面比较平整,两个链段都呈伸展构象。Sidorenko 等^[25]合成了苯乙烯(PS)与聚-2-乙烯基吡啶(P2VP)二元聚合物刷,通过加入良性选择性溶剂,它们可表现出可逆开关性质,即靠选择性溶剂调控导致构象结构可逆变化。Mueller 等^[26]合成了侧链含有聚苯乙烯-*b*-聚叔丁基丙烯酸酯(PS-*b*-PtBA)、聚叔丁基丙烯酸酯-*b*-聚丁基丙烯酸酯(PtBA-*b*-PBA)的分子刷,伴随着叔丁基基团的水解形成丙烯酸基团,这些分子刷可形成类似于单分子的圆柱状胶束,相较于多分子胶束在临界胶束浓度之下易分裂,它们在稀溶液中不容易分裂。由于聚丙烯酸嵌段对不同种类的溶剂具有响应性,可以通过调整溶剂组成来观察分子刷的构象转变。

此外,Fischer 等^[27]合成了侧链为苯乙烯的分子刷,探讨了溶剂导向的分子刷长度改变机理。他们发现,分子刷长度会随着侧链溶剂组成的改变而改变,相较于良溶剂,在不良溶剂中,骨架链和侧链的长度伸展度略差因而显得更短一些。

1.5 光响应性分子刷聚合物

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、新化学键的生成或电离，从而导致聚合物刷性能的变化。常用的光响应材料可分为光致断键、光致电离、光致变形三类^[15]。光致断键基团主要是一些对紫外区域有强烈吸收的生色团，如硝基苄基，它也是疏水基团，当接受紫外光照射后，亚甲基与氧相连的共价键发生光致断键，该基团将会从聚合物中脱离出来，使得聚合物分子链从疏水性变成亲水性，由收缩状态变为伸展状态^[28]。Locklin 等^[29]研究了光致电离材料的特性，他们首先在氧化物表面制备出聚螺吡喃甲基丙烯酸酯-co-聚甲基丙烯酸甲酯(PSPMA)聚合物刷，然后用紫外光照射 PSPMA，由于螺吡喃类物质在紫外光照射下可发生电离，使聚合物分子刷带上电荷，在静电作用下聚合物分子量发生扩张，这样会使无色闭环的螺吡喃变为有色开环的吩菁，当换用可见光照射 PSPMA 后，聚合物链上电荷消失，分子链收缩，有色开环的吩菁又可以恢复成无色闭环的螺吡喃。此外，Menzel 等^[30]合成了 *N-N* 二甲基丙烯酰胺与 4-偶氮苯基丙烯酸酯的嵌段共聚物，该聚合物呈现出可调整的 LCST 性质，这是因为在紫外光照射下，偶氮苯基团由反式构象向顺式构象转变。由于顺式偶氮苯要比其反式构象更亲水，所以嵌段共聚物的最低临界共溶温度会随着紫外光照射而降低。

2 响应性分子刷聚合物的应用

通过引入温度、pH、离子浓度、光照射等环境响应性单体，利用可控聚合方法可以得到具有确定组成、长度和末端功能基化的环境响应性分子刷聚合物，借助分子刷这一独特结构，此类响应性聚合物在与溶液作用时可呈现出许多独特的分子形态，聚合物可以将环境变化引起的构象、溶解度、胶束形貌等变化控制在单分子尺度上，这种独特的结构性能使得环境响应性分子刷聚合物在药物输送、传感器制备等领域具有广泛的应用前景。此外，在生物医用领域中，环境相应性分子刷聚合物还可以对器械及材料进行必要的表面改性，使其具有良好的生物相容性，避免蛋白质的吸附。因此，环境响应性分子刷聚合物有望成为一种全新的材料在生物技术、医学分析、药物控释系统等领域得到应用。

2.1 药物输送

Zhang 等^[31]制备了具有 pH 和温度响应性的水凝胶，并对 pH 和温度对水凝胶的平衡溶胀率的影响做了系统研究。当溶液的 pH 较高，温度较低的时候，水凝胶表现出较高的容胀率，水凝胶的相转变会受到组成和环境 pH 的共同影响。水凝胶的最低临界共溶温度会随着 pH 响应性嵌段含量的增高或者环境 pH 的增高而增高，在酶催化的情况下，可以通过控制水凝胶的组成来控制其生物降解能力和降解速率。生物体外关于牛血清白蛋白(BSA)的释放研究结果表明，在人造胃液中的药物释放速率会比人造肠液中的释放速率慢，这是由于水凝胶中 pH 响应性嵌段部分在酸性环境中的质子化作用导致的。以上研究结果表明，同时具有 pH 和温度响应性的水凝胶可以作为可控的药物释放载体应用于生物体内。

2.2 分子开关

Williams 等^[32]将聚磺丙基甜菜碱丙烯酸酯(PMPDSA)接枝在导电聚合物膜上制备出电子可控构象转变的聚合物膜，转变是由导电聚合物表面接枝的对界面离子组成非常敏感的两性离子聚合物刷的分子间相互作用引起的。因此，这一转变与导电聚合物的氧化状态、溶液中的离子强度以及温度有关。他们还将聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚磺丙基甜菜碱丙烯酸酯(PMMA-*b*-PMPDSA)接枝在导电聚合物膜上，研究证明，可在两性离子聚合物嵌段 PMPDSA 外侧接枝疏水性的 PMMA 嵌段来调控分子刷聚合物在溶液中构象转变行为。这种由环境变化引起的分子刷构象变化在微流体开关、传感器制备等方面有着重要的应用前景。

Ito 等^[33]通过辉光放电处理将聚甲基丙烯酸(PMAA)作为一种高分子电解质接枝于辉光放电形成的多孔聚碳酸酯薄膜(平均孔直径为 200nm)表面。在 pH 值较低时，PMAA 分子链被质子化，分子间发生缔合作用而收缩，分子链不会遮盖薄膜的孔，薄膜的水渗透流量较大；而当 pH 值较高时，PMAA 分子

链去质子化,形成的羧酸根离子因静电作用力而相互排斥,从而使得分子链伸展开来覆盖住孔,这时流量很小。因此高分子电解质刷通过打开和关闭微孔起到开关的作用。

2.3 新型生物医用材料

Huang 和 Wirth 以氯化亚铜/联二吡啶(CuCl/bpy)为催化剂,采用 ATRP 聚合技术在修饰了氯甲基苯的多孔硅胶上原位引发聚合制备了聚丙烯酰胺聚合物刷^[34],此微球可用于体积排阻法分离蛋白质。在 pH 为 4.7 时,这种微球可以成功地洗脱溶菌酶这种碱性蛋白质。在中性 pH 下,这种微球可以对四种蛋白质进行成功的分离,这说明蛋白质与硅之间已经没有强烈的静电作用力。这种接枝了聚合物刷的硅胶球可以作为一种新型色谱固定相来分离蛋白质。

Thgulu 等^[35]开发了一种新型蛋白质修饰的聚合物刷。他们采用表面引发 ATRP 聚合技术在玻璃表面合成了聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)、聚甲基丙烯酸寡聚乙二醇酯(POEGMA_6 、 POEGMA_{10})聚合物刷,这种改性的表面能够对烷基鸟嘌呤-DNA-烷基转移酶-酰基转移蛋白(AGT-ACP)熔融蛋白的非特异性吸附进行有效地控制。随后,基于之前的研究,他们以共价键形式固载了烷基鸟嘌呤-DNA-烷基转移酶(AGT),固载后的 AGT 仍然保持了其功能基团的活性。这种蛋白质修饰的聚合物刷在蛋白质微阵列的发展中有着良好的应用前景。

Feng 等^[36]采用 ATRP 方法在 Si(III)表面接枝了聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA),之后通过化学修饰固载了高浓度的肝素。这种肝素修饰的 P(PEGMA)-Si 复合材料可以很好地抑制蛋白质的吸附和血小板的凝结。由于 PEGMA 单元有着良好的生物相容性,它们充当了手臂,使固载的肝素在亲水环境中能有更多的运动空间,有利于其保持良好的生物活性。这种固载了肝素的 P(PEDMA)-Si 复合材料在灌流器材和组织工程中都有着良好的应用前景。

3 结论与展望

通过以上综述,不难看出,分子刷聚合物的研究已经引起了人们极大的兴趣,这种单分子尺度的聚合物的结构、体积及形状均可以在纳米级别得到精确、灵活的控制,同时分子刷聚合物的独特结构使其在与不同溶液相互作用时,能够呈现许多独特的分子形态,为研究溶液与聚合物的相互作用提供了一个理想的平台。而环境敏感性基团的引入,使得环境响应性分子刷聚合物能够根据温度、pH 值或离子浓度等外界环境因素的变化,改变自身的物理化学性质,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、生物传感器、蛋白质生物技术、医学分析及靶向药物控制释放等多种领域中都得到了重要应用。因此,有理由相信,环境响应性分子刷聚合物将成为一种可解决众多界面问题的全新材料。

研究表明,通过控制聚合物的分子量、组分分布、聚合物结构等因素可以改变聚合物的物理性质或者化学性质。对于分子刷聚合物,通过改变溶剂、聚合物侧链长度和接枝密度可以改变侧链之间的排斥作用进而对主链产生不同的作用力,最终影响聚合物在溶液中的自组装行为。通常,分子刷聚合物的接枝密度是在聚合过程中通过改变主链上的接枝位点来改变的。关于分子刷聚合物的主链结构对其溶液性质及其自组装形貌影响的研究甚少。因此,这可以成为今后的研究方向。

参考文献:

- [1] Wittemann A, Drechsler M, Talmon Y, Ballauff M. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(27): 9688~9689.
- [2] Lee H I, Matyjaszewski K, Yu S, Sheiko S S. *Macromolecules* 2005;38(20):8264~8271.
- [3] Ryu S W, Hirao A. *Macromolecules*, 2000, 33(13):4765~4771.
- [4] Lanson D, Ariura F, Schappacher M, Borsali R, Deffieux A. *Macromol Res*, 2007, 15(12): 173~177.
- [5] Lee H, Pietrasik J, Sheiko S S, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(1/2): 24~44.
- [6] Beers K L, Gaynor S G, Matyjaszewski K, Sheiko S S, Moller M. *Macromolecules*, 1998, 31(26): 9413~9415.
- [7] Xu Y Y, Bolisetty S, Drechsler M, Fang B, Yuan J Y, Ballauff M, Muller A H E. *Polymer*, 2008, 49(18): 3957~3964.
- [8] Liu F, Urban M W. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 2161~2167.

- [9] Kaneider N C, Dunzendorfer S, Wiedermann C J. *Biochemistry*, 2004, 43(1): 237~244.
- [10] Lee H I, Pietrasik J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2006, 39(11): 3914~3920.
- [11] Langer R, Tirrell DA. *Nature*, 2004, 428(13): 487~492.
- [12] Xu Y, Bolisetty S, Ballauff M, Muller A H E. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(5): 1640~1641.
- [13] Pietrasik J, Sumerlin B S, Lee R Y, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208(1): 30~36.
- [14] Lutz J-F, Akdemir O, Hoth A. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(40): 13046~13047.
- [15] 崔巍. 离子自组装制备环境响应性聚合物超分子纳米粒子. 上海: 上海交通大学博士学位论文, 2011.
- [16] Li C, Gunari N, Fischer K, Janshoff A, Schmidt M. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(9): 1101~1104.
- [17] Hu D, Cheng Z, Zhu J, Zhu X. *Polymer*, 2005, 46(18): 7563~7571.
- [18] Lutz J F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46(11): 3459~3470.
- [19] Pietrasik J, Sumerlin B S, Lee R Y, Matyjaszewski K. *Macro Chem Phys*, 2007, 208(1): 30~36.
- [20] 吴旭, 蔡晓新, 王金本, 杨慧, 史学峰. *物理化学学报*, 2013, 29(2): 341~345.
- [21] Xu Y, Bolisetty S, Drechsler M, Fang B, Yuan J. *Soft Matter*, 2009, 5(2): 379~384.
- [22] Xu Y, Bolisetty S, Ballauff M, Mueller A H E. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(5): 1640~1641.
- [23] 韩志超, 许杉杉. 中国, CN103626905A. 2014-03-12.
- [24] 杨木泉, 毛俊, 董志鑫, 王大鹏, 姬相玲. *高等学校化学学报*, 2012, 33(12): 2816~2821.
- [25] Sidorenko A, Minko S, Schenk-Meuser K, Duschner H, Stamm M. *Langmuir*, 1999, 15(24): 8349~8355.
- [26] Zhang M, Breiner T, Mori H, Muller A H E. *Polymer*, 2003, 44(5): 1449~1458.
- [27] Fischer K, Schmidt M. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(10): 787~791.
- [28] Jiang J Q, Tong X, Morris D, Zhao Y. *Macromolecules*, 2006, 39(13): 4633~4640.
- [29] Samanta S, Locklin J. *Langmuir*, 2008, 24(17): 9558~9565.
- [30] Kroeger R, Menzel H, Hallensleben M L. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195(7): 2291~2298.
- [31] Zhang Z, Chen L, Deng M X, Bai Y Y, Chen X S, Jing X B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49(13): 2941~2951.
- [32] Pei Y W, Travas-Sejdic J, Williams D E. *Langmuir*, 2012, 28(21): 8072~8083.
- [33] Ito Y, Park Y S, Imanishi Y. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(11): 2739~2740.
- [34] Huang X, Wirth M J. *Anal Chem*, 1997, 69(22): 4577~4580.
- [35] Tugulu S, Arnold A, Sielaff I, Johnsson K, Klok H A. *Biomacromolecules*, 2005, 6(3): 1602~1607.
- [36] Feng W, Zhu S, Ishihara K, Brash J L. *Langmuir*, 2005, 21(13): 5980~5987.

Advance in Stimuli-Responsive Characteristics and Application of Brush Copolymers

CHENG Hua*, LI Wen-qiang, SHI Yan, ZHOU Yi-ping, FANG Lan-xin

(*Department of Chemistry & Chemical Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230601, China*)

Abstract: Brush copolymers have received significant attention over the past decade. The structure, size and shape of these copolymers can be accurately controlled in nanoscale, and their unique structure can lead to unusual hierarchical nano-assemblies in bulk and aqueous medium. Especially it can provide an ideal platform for the study of interaction behavior between solvents and polymers. In this article, we review the concepts, classification, preparation, and application of stimuli-responsive brush copolymers. It was found that dramatic property variations would happen due to small external changes of temperature, pH, and ion concentration. Such property could let stimuli-responsive copolymers have attractive applications in the fields of drug delivery, catalysis, synthesis of nanowire, etc.

Key words: Brush copolymers; Stimuli-responsive; Controlled/living radical polymerization; Self-assembly