

· 快报 ·

具有可控温敏相变行为的四氢呋喃-缩水甘油超支化共聚醚的合成*

范伟伟 范晓东** 张 轩 王 罡 张万斌

(空间应用物理与化学教育部重点实验室 陕西省高分子科学与技术重点实验室
西北工业大学理学院 西安 710072)

摘 要 采用四氢呋喃(THF)和缩水甘油(glycidol)进行阳离子开环共聚,一步合成了主链中含有柔性聚四氢呋喃线型链段的温敏性超支化共聚醚.采用定量¹³C-NMR确定了共聚醚的超支化结构,同时计算了其支化度.利用体积排除色谱-多角度激光光散射(SEC-MALLS)对聚合物分子量及分布进行了表征.紫外-可见光光谱(UV)测试发现共聚醚水溶液透过率在最低临界溶解温度(LCST)附近呈现剧烈变化,但是其相变速率缓慢,相变平衡时间可达30 min;且聚合物溶液的相变速率和紫外光透过率变化具有温度依赖性.采用透射电镜(TEM)对相变过程观察后发现,这种缓慢相变过程是由于超支化共聚醚组装形成的胶束随温度升高发生不同程度聚集所致.

关键词 超支化聚合物,温敏性聚合物,缓慢相变

近年来,超支化聚合物引起了广泛的研究兴趣.与线型同系物相比,超支化聚合物具备良好的溶解性能和较低的黏度,而且不易结晶,在光电材料、催化、生物和医药等行业有着广泛的应用前景^[1,2].温敏性聚合物则是一类对温度刺激具有响应性的聚合物,当温度低于最低临界溶解温度(LCST)以下时聚合物能溶于水,而温度高于LCST时则相变析出^[3].鉴于超支化聚合物和温敏性聚合物各自独特的物理和化学性能,将两者结合合成出的温敏性超支化聚合物将同时具备温敏性聚合物和高度支化聚合物的优异性能.

在合成温敏性超支化聚合物时,通常用温敏性低聚物或官能团对超支化聚合物端基进行改性或接枝,达到一定程度的亲水-疏水平衡而赋予其温敏性^[4-6].最近,作者所在课题组将聚异丙基丙烯酸酯(PNIPAm)、聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(PDMAEMA)接枝到超支化聚合物外围制备出具有温度响应性的功能化核壳型聚合物^[7,8].但以上方法合成的超支化聚合物的主链均不具备温敏性.近年来,颜德岳等^[2,9,10,11]在骨架温敏性(backbone-thermoresponse)超支化聚合物的制备和研究中做了大量工作,他们以多种同时含有亲水、疏水结构的环氧衍生物为单体通过质子转移

开环聚合制备出多种主链具有温敏性的超支化聚合物.最近,Frey等^[12]采用环氧丙烷和缩水甘油共聚制备出带有线形聚环氧丙烷主链的低支化度温敏性超支化共聚醚.

目前,对骨架温敏性超支化的研究主要集中在新物种的合成以及LCST的调控上^[2,9-12],而对于相变过程的深入研究却鲜有报道.因此,本文采用四氢呋喃与缩水甘油进行阳离子开环共聚,制备出含有柔性 PTHF 链的骨架温敏性超支化共聚醚,并详细研究了其温敏相变过程.通过紫外分光光度计(UV-Vis)研究发现该聚合物具有缓慢、可控的温敏相变过程.通过透射电镜(TEM)对相变机理的研究表明,超支化聚合物组装形成的胶束随温度升高而发生不同程度的二次聚集,这直接导致了相变过程的缓慢、可控的进行.

1 实验原料

四氢呋喃(THF,AR,国药试剂)用二苯甲酮作指示剂,用金属钠回流至蓝紫色,使用前蒸出;缩水甘油(Glycidol,GC,Alfa Aesar)和三氟化硼乙醚(BF₃·Et₂O,CP,国药试剂)直接使用.其他试剂均为分析纯,直接使用.

2 超支化共聚醚的合成步骤

将10 mL四氢呋喃和一定量的缩水甘油加入

* 2013-01-25 收稿,2013-03-04 修稿;国家自然科学基金(基金号 21274116)和工业和信息化部重点项目(项目号 J142011A001)资助.

** 通讯联系人,E-mail:xfand@126.com

干燥的 100 mL 单口烧瓶中,在冰水浴中磁力搅拌数分钟后,逐滴加入占单体摩尔数 0.2% 的三氟化硼乙醚,于冰水浴中密闭反应 2 h 后加入 10 mL 水终止反应,最后旋转蒸发除去水和未反应的单体得到目标产物.产物经 300 D 透析袋透析 24 h 纯化后冷冻干燥备用.

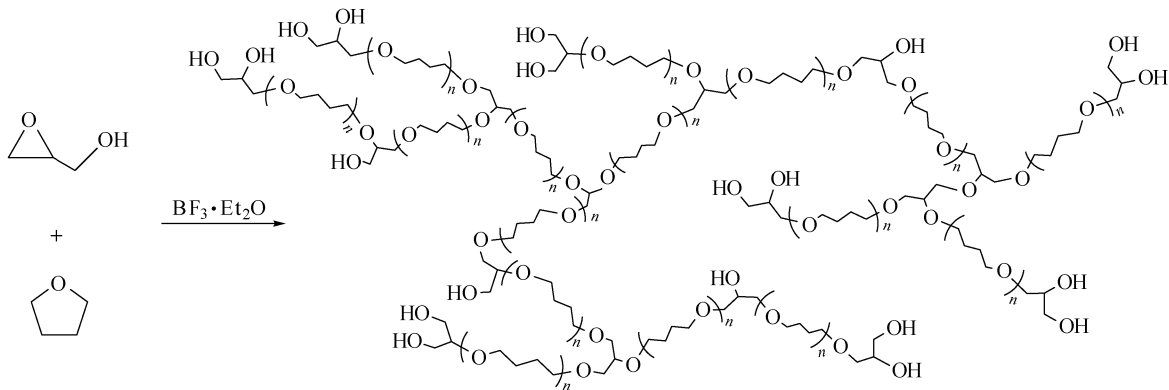
3 表征方法

样品核磁采用 Bruker AM300 核磁共振仪测定,TMS 为内标.温敏性超支化聚醚的分子量由凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用仪(SEM-MALLS)测定,使用 5 μm 500 \AA MZ-Gel SDplus 色谱柱,四氢呋喃为流动相,流速 0.5 mL/min,柱温 25 $^{\circ}\text{C}$.聚合物的 LCST 采用岛津 UV-2550 型紫外分光光度计测定,采用低温加热循环水槽控温.聚合物溶液浓度为 1.0 wt%,测定波长 500 nm.聚

合物水溶液组装形貌采用 Hitachi H-7650 透射电镜进行观察,加速电压 80 kV.

4 超支化聚醚的合成与表征

采用四氢呋喃和缩水甘油进行阳离子开环共聚,经一步法简便地制备出超支化共聚醚,如示意图 1 所示.首先,缩水甘油和三氟化硼乙醚形成二级阳离子,进而和四氢呋喃反应生成三级氧鎓离子引发聚合.链增长过程中,四氢呋喃和缩水甘油进行无规共聚.由于缩水甘油单元上的羟基可以进攻氧鎓正离子活性中心发生耦合脱去质子,聚合物增长链会以缩水甘油单元为支化点不断接枝侧链,同时侧链上的羟基也不断捕捉活性链进行接枝,最终形成超支化共聚醚^[13].通过改变四氢呋喃和缩水甘油的投料比,制备出了如表 1 所示的 3 种超支化聚醚.



Scheme 1 Schematic representation of random copolymerization of THF and glycidol

Table 1 Synthesis and characterization data of hyperbranched polyethers

Sample	Monomer feed THF: Gly (V:V)	M_n^a	M_w^a	M_w/M_n^a	G (%)	DB _{Frey}	DB _{Frechet}
HP 1	10:2.5	6190	8720	1.41	43.0	0.20	0.21
HP 2	10:3.0	11050	17210	1.56	46.8	0.22	0.22
HP 3	10:3.5	11440	17200	1.50	50.2	0.23	0.24

^aDetermined by SEC-MALLS

超支化共聚醚的结构通过定量¹³C-NMR 进一步分析,参考 Penczek^[13], Satoh^[14] 及 Frey^[15] 等的研究,超支化聚醚分子中存在 6 种结构单元,分别为线型的 THF 单元(L_T)、支化的缩水甘油单元(D_G)、2 种线型的缩水甘油单元(L_{G12} , L_{G13})及 2 种缩水甘油末端单元(T_{G1} , T_{G2}).各种单元的结构及归属如图 1 所示.

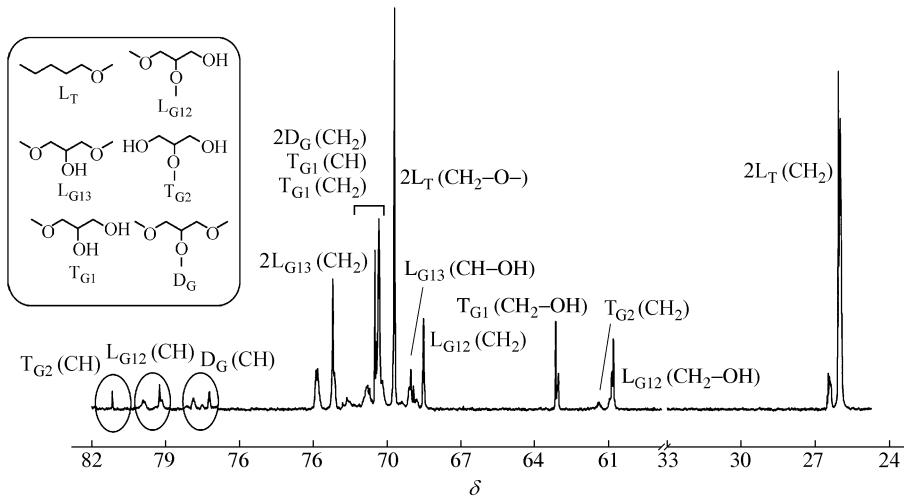
超支化共聚醚由线型单体 THF 和支化单体缩水甘油共聚制备,其分子结构中缩水甘油单元含量[G]通过公式(1)计算,支化度 DB 的计算类似于 AB/AB₂ 模型^[15],通过公式(2)或公式(3)^[16]

计算:

$$[G] = \frac{(D_G + L_{G13} + L_{G14} + T_{G1} + T_{G2})}{(L_T + T_T + D_G + L_{G13} + L_{G14} + T_{G1} + T_{G2})} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{DB}_{\text{Frey}} &= \frac{2D}{(2D + L)} \\ &= \frac{2D}{(2D + L_T + L_{G12} + L_{G13})} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{DB}_{\text{Frechet}} = \frac{(D + T)}{(D + T + L)}$$

Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum of HP 1

$$= \frac{(D + T_{G1} + T_{G2})}{(D + T_{G1} + T_{G2} + L_T + L_{G12} + L_{G13})} \quad (3)$$

通过对不同结构单元的特征峰进行积分,带入上述公式计算出超支化共聚醚中缩水甘油含量及支化度,如表 1 所示.通过对表 1 进行分析,可知共聚物中缩水甘油单元含量 G 明显大于投料中缩水甘油含量.由此说明缩水甘油具有更高的反应活性,可能是由于缩水甘油含有的三元环张力大,在共聚竞争中能较多的参与开环反应.

5 超支化共聚醚的可控温敏相变行为研究

一般来讲,温敏性聚合物在大分子结构上都存在一定比例的疏水基团和亲水基团,二者能形成亲水-疏水相互作用^[2,9-11].本文所合成的超支化共聚醚中同时具有亲水性基团(—OH 和 —O—)和疏水性基团(—CH₂CH₂CH₂CH₂—),它们相互作用赋予聚合物温敏性.本文中,采用变温紫外光谱表征了超支化共聚醚水溶液的 LCST.图 2 是 HP1 水溶液紫外透过率随温度的变化趋势,采用 1 K/min 的速率升温时,溶液紫外光透过率在温度达到 27.8 °C 后迅速下降,呈现典型的 LCST 相转变行为(如曲线(a)所示).

鉴于测试过程中发现制备的温敏性超支化共聚醚水溶液在 LCST 附近小幅升温后透过率呈缓慢下降的趋势,为了深入研究相变过程并消除相变速率对 LCST 测定的影响,研究中采用逐步升温的方法对 LCST 做了进一步表征,即在每一步升温 0.2 °C 时让相变彻底平衡,紫外光透过率恒定后作为该温度下的溶液透过率.用聚合物水溶

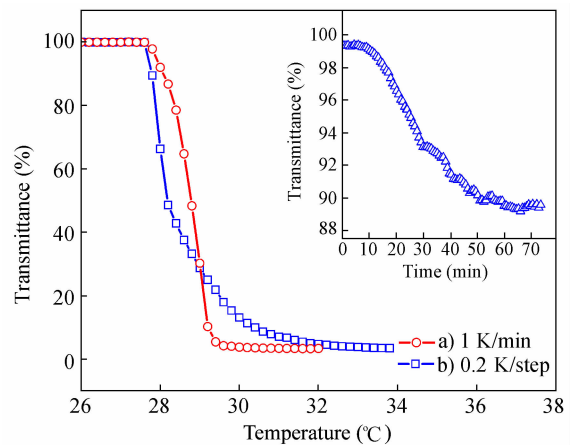


Fig. 2 Trend of transmittance of HP1 in aqueous solution (1 wt%) versus temperature

液相变平衡后的透过率对温度作图,得到类似于常规温敏性聚合物的 LCST 紫外透过率表征曲线,如图 2 中曲线(b)所示.由图 2 中插图可知,HP1 水溶液在第一步从 27.6 °C 升温至 27.8 °C 的过程中,透过率由 100% 缓慢下降至 89.5% 后趋于平稳,平衡时间约 40 min,并且在后续的升温过程中均出现了透过率缓慢下降的过程.由此可见,超支化共聚醚的相变平衡速率远远低于一般温敏性聚合物.对于大多数温敏性聚合物,其相变时间大都小于 1 min^[17].例如聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)类温敏性聚合物相变时间在毫秒级^[18].可定义溶液紫外光透过率开始下降的温度为 LCST,随着共聚醚中缩水甘油含量的增加,LCST 呈升高的趋势.对于缩水甘油含量逐渐升高的 3 种聚合物 HP1, HP2 和 HP3, LCST 分别为 27.8, 34.4 和 42.6 °C,在逐步升温的过程中其透

过率随温度变化曲线如图 3 所示. 由图 2 和图 3 可知, 制备的温敏性超支化共聚醚虽然相变过程缓慢, 但是对温度仍然具有较高的敏感性, 反映在溶液紫外光透过率能在较小的温度变化范围内出现剧烈变化.

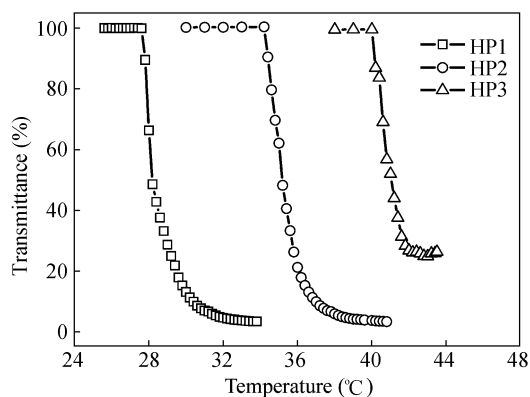


Fig. 3 Temperature dependence of the final transmittance of hyperbranched polyethers aqueous solution

不同温度下 HP1 的水溶液的相变行为如图 4 所示, 当温度从 25 °C (LCST 以下) 快速升温至 27.8 °C 时, 溶液发生极其缓慢的相变过程, 紫外光透过率需要 40 min 才能下降至平衡, 平衡透过率在 89.5%. 随着相变温度的升高, 相变过程加快, 最终的平衡紫外光透过率也降低. 当温度升高至 28.6 °C 时, 相变可在 5 min 内完成, 最终紫外光透过率可降至 15%. HP2 和 HP3 的水溶液也表现出类似的特点. 由此证明超支化共聚醚的温敏相变过程具有可控性.

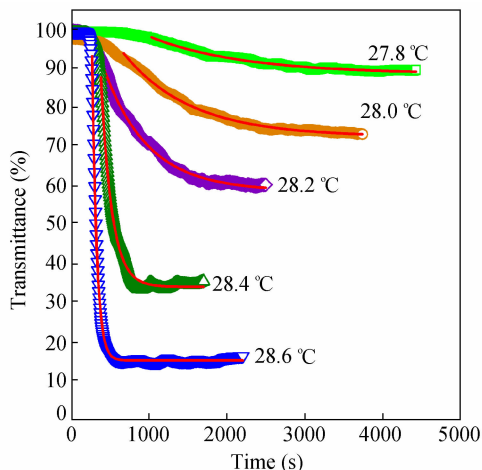


Fig. 4 Phase transition dynamics of HP1 aqueous solution (1 wt%) as temperature jumped to different temperatures from 25 °C

进一步进行了观察. 样品制备采用能较好保持胶束形貌的冷冻干燥法^[19], 1 wt% 的 HP2 水溶液在不同温度下相变至平衡后浸润在碳膜上, 经液氮淬冷固定形貌并冷冻干燥. 由于分子结构上存在一定比例的疏水和亲水基团, 共聚醚表现出两亲性, 在 LCST 以下时能组装、聚集成 50 ~ 200 nm 的胶束. 但是超支化共聚醚分子结构中亲水和疏水基团呈无规分布, 其组装特性与两亲性嵌段共聚醚相比, 形成的胶束尺寸分布较宽, 如图 5 (a) 所示. 当温度升高至 LCST 以上时, 胶束发生聚集, 出现大量尺寸超过 1 μm 的聚集体. 但是胶束聚集体内部的初级胶束未能较好的融合, 呈现大复合胶束, 如图 5 (b) 所示. 分析此结果可能是由于随着温度升高胶束外围亲水区域中亲水基团和水的相互作用减弱, 亲水性下降, 胶束之间通过聚集来形成了外围更加亲水的大复合组装体. 随着温度继续升高, 聚集体外围亲水性继续下降, 胶束聚集体通过进一步的团聚来形成新的亲水-疏水平衡, 导致聚合物溶液中聚集体尺寸进一步增大. 同时, 聚集体内部区域随着温度升高也会出现脱水、塌缩, 导致胶束内部结构更为密实, 如图 5 (c) 所示.

颜德岳、Frey 等在骨架温敏性超支化聚醚的合成和研究中已做了大量开创性工作^[2, 9-11], 但是这种相变缓慢的过程尚鲜见详细报道. 与文献合成的温敏性超支化共聚醚进行比较, 本文制备的超支化聚醚分子链中含有柔性的 PTHF 链段并且支化度较低, 其缓慢相变的特可能来自于这一特殊的超支化分子结构. 对于高度支化的树枝状温敏性聚合物, 由于空间位阻作用, 其分子构象在升温过程中变化不大, 相变过程中分子外围的部分发生去水合作用导致大分子链间较快的聚集、析出^[20]. 而对于本文制备的超支化共聚醚, 由于柔性 PTHF 链段的存在, 且具有较低的支化度, 可能使大分子链具有一定的构象调整空间. 在相变过程中, 分子链构象的变化不仅能调节分子内部亲疏水区域的分布, 还能影响亲水部位与水分子氢形成键的能力, 进而导致不同程度的水合作用^[21]. 同时, 分子构象的不断变化导致超支化聚合物拓扑结构的改变, 由于基于亲水-疏水平衡温敏性超支化聚合物的相变行为和其拓扑结构有着密切联系^[22], 一种缓慢、可控的温敏相变过程最终形成.

超支化共聚醚水溶液的相变过程通过 TEM

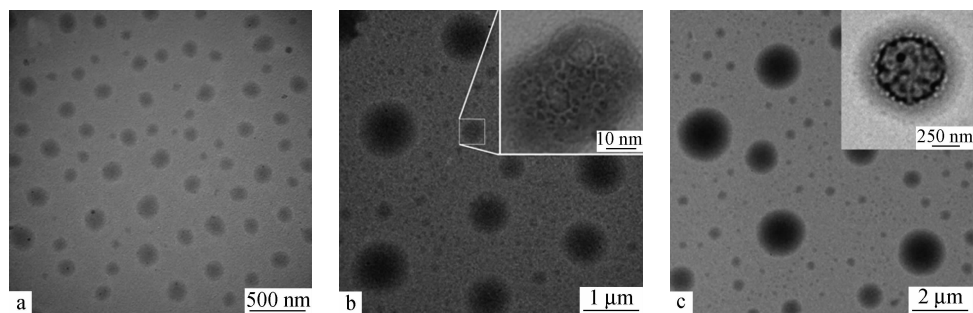


Fig. 5 TEM images of the aggregates of HP-2 in aqueous solution at 34.0 °C (a), 34.4 °C (b) and 34.8 °C (c), respectively

6 结论

采用四氢呋喃与缩水甘油进行阳离子开环共聚,一步法制备出骨架温敏性超支化聚共聚醚.超支化聚醚在水溶液中随温度升高发生不同程度的聚集,进而可形成大复合胶束,这将导致聚合物水

溶液紫外光透过率在 LCST 附近缓慢下降,呈现出一种缓慢的温敏相变行为.通过对相变温度进行精确控制还可有效调节所形成胶束的尺寸和形态.

REFERENCES

- Gao C, Yan D Y. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(3): 183 ~ 275
- Chen Hao (陈焱), Jia Zhifeng (贾志峰), Yan Deyue (颜德岳). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (11): 1097 ~ 1101
- Bajpai A K, Shukla S K, Bhanu S, Kankane S. *Prog Polym Sci*, 2008, 33(11): 1088 ~ 1118
- Haba Y, Harada A, Takagishi T, Kono K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(40): 12760 ~ 12761
- You Y Z, Hong C Y, Pan C Y, Wang P H. *Adv Mater*, 2004, 16(21): 1953 ~ 1957
- Gillies E R, Jonsson T B, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(38): 11936 ~ 11943
- Tian W, Lv X, Mu C, Zhang W, Kong J, Liu Y, Fan X. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50(4): 759 ~ 771
- Tian W, Lv X, Huang L, Ali N, Kong J. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213(23): 2450 ~ 2463
- Chen H, Jia Z, Yan D, Zhu X. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208(15): 1637 ~ 1645
- Jia Z, Chen H, Zhu X, Yan D. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(25): 8144 ~ 8145
- Xia Y, Wang Y, Wang Y, Wang D, Deng H, Zhuang Y, Yan D, Zhu B, Zhu X. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212(10): 1056 ~ 1062
- Schömer M, Seiwert J, Frey H. *ACS Macro Lett*, 2012, 1(7): 888 ~ 891
- Tokar R, Kubisa P, Penczek S, Dworak A. *Macromolecules*, 1994, 27(2): 320 ~ 322
- Satoh T, Tamaki M, Taguchi T, Misaka H, Hoai N T, Sakai R, Kakuchi T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49(11): 2353 ~ 2365
- Wilms D, Schömer M, Wurm F, Hermans M I, Kirkpatrick C J, Frey H. *Macromol Rapid Comm*, 2010, 31(20): 1811 ~ 1815
- Hawker C J, Lee R, Frechet J M J. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(12): 4583 ~ 4588
- Tsuboi Y, Kikuchi K, Kitamura N, Shimomoto H, Kanaoka S, Aoshima S. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213(4): 374 ~ 381
- Tsuboi Y, Yoshida Y, Okada K, Kitamura N. *J Phys Chem B*, 2008, 112(9): 2562 ~ 2565
- Burke S E, Eisenberg A. *Langmuir*, 2001, 17(21): 6705 ~ 6714
- Haba Y, Kojima C, Harada A, Kono K. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(1-2): 234 ~ 237
- Tasaki K. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(35): 8459 ~ 8469
- Cheng H, Xie S, Zhou Y, Huang W, Yan D, Yang J, Ji B. *J Phys Chem B*, 2010, 114(19): 6291 ~ 6299

SYNTHESIS AND CONTROLLED PHASE TRANSITION BEHAVIOR OF THERMOSENSITIVE HYPERBRANCHED POLY (TETRAHYDROFURAN-*co*-GLYCIDOL)

Wei-wei Fan, Xiao-dong Fan, Xuan Zhang, Gang Wang, Wan-bin Zhang

(*The Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education and Shaanxi Key Laboratory of Macromolecular Science and Technology, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072*)

Abstract Backbone-thermosensitive hyperbranched polyethers were synthesized in one step by the cationic ring-opening copolymerization of tetrahydrofuran and glycidol. The hyperbranched polyethers had soft polytetrahydrofuran segments in the backbones, and their structures were characterized by quantitative ^{13}C -NMR. Then the degree of branching and the ratio of glycidol units incorporated into the structure were also calculated. The molecular weight and molecular weight distribution were characterized by size exclusion chromatography-multi-angle laser light scattering (SEC-MALLS). The thermoresponsive phase transition behavior of the hyperbranched polyether in aqueous solution was intensively investigated by UV-Vis spectrometer equipped with a thermocell. It was found that the UV transmittance of the aqueous solution of the hyperbranched polyethers decreased dramatically when the temperature was increased above LCST, but the balance of phase transition was very slow and the phase transition time was up to 30 min. At the same time, the kinetics of phase transition and final value of UV transmittance were dependent on the temperature, which suggested that the phase transition process could be effectively controlled by adjusting the temperature. TEM inspection showed that the hyperbranched polyethers in aqueous solution could assemble to form micelles at low temperatures. And then, the micelles gradually aggregated as the temperature was increased above LCST, which caused the slow and controlled phase transition process.

Keywords Hyperbranched polymer, Thermosensitive polymer, Slow phase transition