

新型钴酞菁接枝温敏聚合物的制备及性能^{*}

冯桂华 申晓媛 李 楠 赵宝艳 姚玉元 吕汪洋 陈文兴^{**}

(先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 浙江理工大学 杭州 310018)

摘 要 采用 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪对四氨基钴酞菁进行改性,并以共价键接枝到聚 *N*-异丙基丙烯酰胺上制得一种新型温敏性高分子催化剂——钴酞菁接枝温敏聚合物,并采用 UV-Vis、TG 等对其进行表征.对钴酞菁接枝温敏聚合物、温敏聚合物和小分子金属酞菁进行溶解性测试,结果表明与四氨基钴酞菁相比,所合成的钴酞菁接枝温敏聚合物能溶解于水和大多数有机溶剂,且该聚合物水溶液具有良好的温敏性,其最低临界溶解温度(LCST)为 34.5℃.采用浊度法考察了不同比例的混合溶剂(乙醇/水、DMF/水)对 LCST 的影响,结果表明随着有机溶剂含量的增加,LCST 先下降后升高,而当有机溶剂增加到一定程度时温敏性消失.本文还考察了钴酞菁接枝温敏聚合物对 2-巯基乙醇的催化活性,结果表明随着温度升高,催化活性也不断提高,而当温度超过 LCST 时催化活性急剧下降,聚合物从溶液中析出.基于这些特性,该温敏聚合物负载酞菁作为一种新型的催化剂可实现均相催化、异相分离.

关键词 聚合物,温敏性能,钴酞菁,共价接枝

金属酞菁(MPc)由于与生物体系中的 P450 的辅基卟啉具有类似的分子结构而具有良好的催化性能,因此广泛应用在降解有机污染物^[1,2]和催化有机合成^[3,4]等领域.但酞菁普遍难溶于水^[5],在一定程度上限制了其作为催化剂的进一步应用,因此 Liu 和 Ogunsipe 等^[6,7]在酞菁环上引入羧基、磺酸基等亲水性基团,极大提高了酞菁的水溶性.尽管这类酞菁在水中溶解,但是作为催化剂却存在不易回收利用的问题,为此将酞菁负载到活性碳^[8]、二氧化硅^[9,10]、纤维^[11,12]等载体上,取得了很好的效果.但由于与底物接触不够充分,此类非均相催化剂的催化活性及效率并不理想.因此开发一种既能均相催化,又便于分离的负载型金属酞菁催化剂具有重要的意义.

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)是典型的温敏性聚合物,其水溶液具有最低临界溶解温度(LCST).在 LCST 以下聚合物溶于水;在 LCST 以上溶液发生相分离,聚合物从溶液中析出.由于这种特性,使 PNIPAAm 在药物控释^[13]、生物降解^[14]、细胞培养分离^[15]以及催化剂载体等领域得到了广泛应用,尤其是催化剂载体的研究已受到越来越多的关注. Bergbreiter 等^[16,17]通过制备温敏型聚合物载体将接于其上的试剂、酶和催化剂均变为水溶性,且实现回收利用. Okhapkin 等^[18]将

乙烯基咪唑负载到 PNIPAAm 上制备了一种具有相转变温度($T > 35^{\circ}\text{C}$)的催化剂,研究了其对醋酸 *p*-硝基苯酯的水解作用,发现此催化剂催化反应时并不遵循 Arrhenius-type 行为,并从底物对聚合物/溶剂界面具有亲和力而被吸附在聚合物表面上进行解释. Ivanov 等^[19]通过将青霉素酰基转移酶与温敏性 PNIPAAm 聚合物进行交联,成功解决了 β -内酰胺类抗生素的扩散限制问题,为抗生素的合成提供了新方法.

本文采用 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪对四氨基钴酞菁(Co-TAPc)进行改性,得到反应型的四(2,4-二氯-1,3,5-三嗪基)氨基钴酞菁(Co-TDTAPc),并通过与 PNIPAAm 进行接枝反应制得新型的高分子催化剂——钴酞菁接枝温敏聚合物(PNIPAAm-g-Co-TDTAPc).这种高分子催化剂既有良好的水溶性又具有温敏性,从而在催化时可实现均相催化、异相分离,有望在催化有机合成和降解有机污染物等领域得到广泛应用.

1 实验部分

1.1 主要试剂与实验仪器

4-硝基邻苯二甲酸,CP,江苏泰兴盛铭精细化工有限公司;尿素,AR,宁波化学试剂厂;钼酸铵,AR,中国医药集团化学试剂公司;六水合氯化钴,

^{*} 2007-09-12 收稿,2007-11-27 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20574061)、教育部“新世纪优秀人才支持计划”(项目号 NCET-04-0559)和教育部“长江学者与创新团队发展计划”(项目号 IRT 0654)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: chenwxg@yahoo.com.cn

AR, 上海恒信化学试剂有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), AR, 上海人民制药厂; *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm), CP, 日本东京化成株式会社; *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TEMED), AR, Sigma-Aldrich Chemie; 过硫酸铵(APS), AR, 上海爱建试剂厂. 其他常用试剂均为分析纯.

紫外可见光分光光度计(Lambda 900), 美国 Perkin Elmer 公司; 热重分析仪(Pyris 1), 美国 Perkin Elmer 公司; 酸度计(HANNA pH211), 意大利 HANNA 公司; 凝胶色谱(GPC)(waters 1500 系统), 美国 waters 公司.

1.2 改性氨基钴酞菁的制备

采用苯酞-尿素路线^[20]合成 Co-TAPc. 称取 0.002 mol Co-TAPc 溶于 100 mL DMF 中并加入 0.009 mol 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪, 控制温度在 0℃ 反应 4 h. 然后将反应产物取出加蒸馏水至 800 mL, 放置 1 h, 经离心分离取溶液部分, 向此溶液中加入 20 g NaCl, 再静置 2 h, 最后用离心机分离出沉淀, 将分离出的物质置于 25℃ 真空烘箱内烘干, 即得到 Co-TDTAPc.

1.3 PNIPAAm 的合成

将 NIPAAm 在甲苯/正己烷混合溶液中进行三次重结晶后, 称取 3.125 g NIPAAm 溶于 250 mL

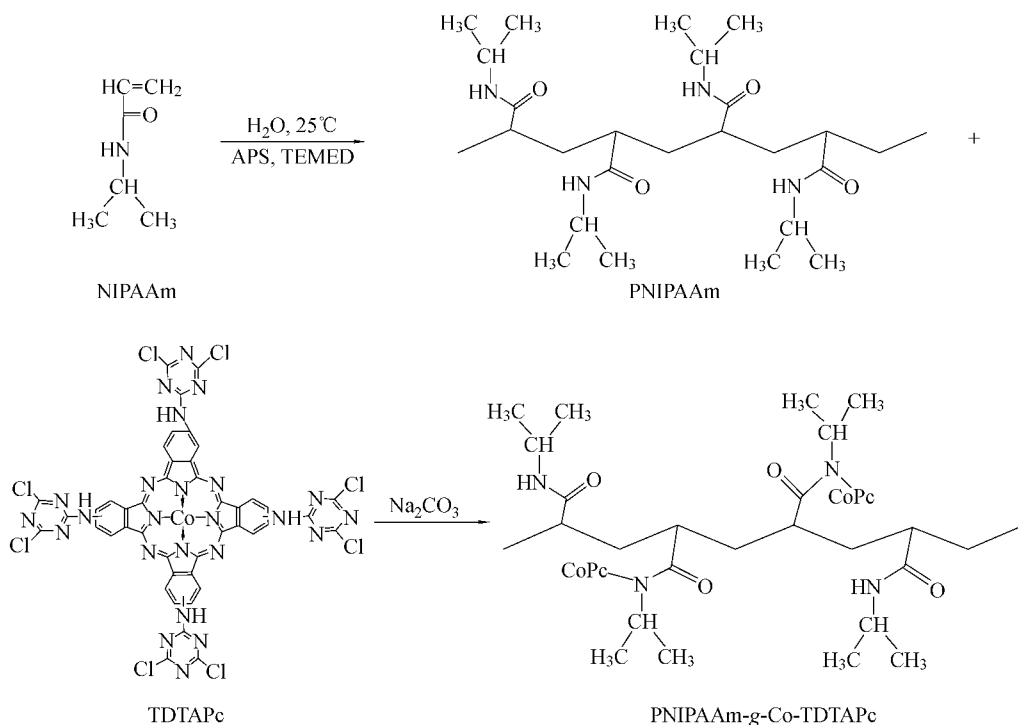
去离子水中, 氮气鼓泡 60 min, 加入引发剂 APS 和 TEMED, 反应 18 h. 离心分离, 将上层溶液加热到 50℃, 待聚合物以白色沉淀析出后, 离心分离, 沉淀再溶于 100 mL 去离子水中. 此溶解-沉淀过程重复 3 遍. 最终产物于 40℃ 下真空干燥.

1.4 钴酞菁接枝温敏聚合物的制备

Co-TDTAPc 与 PNIPAAm 的接枝如示意图 1 所示. 称取 2.8 g PNIPAAm 溶于 80 mL 水中, 加入 140 mL Co-TDTAPc 水溶液($0.388 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 控制 Na_2CO_3 的浓度为 $0.417 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 1 h. 离心分离, 将上层溶液加热到 50℃, 待聚合物以深绿色沉淀析出后, 离心分离, 沉淀再溶于 100 mL 去离子水中. 此溶解-沉淀过程重复 3 次, 于 40℃ 下干燥恒重可得产品. 凝胶色谱法测得聚合物数均和重均分子量分别为 40909 和 54499 (溶剂为 THF, 流速 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

1.5 钴酞菁接枝温敏聚合物的测试

1.5.1 溶解性能测试 称取 0.01 g PNIPAAm-g-Co-TDTAPc 溶于 50 mL 不同溶剂中, 本文选择四氢呋喃(THF)、乙醇(ethanol)、丙酮(acetone)、二甲基亚砜(DMSO)、DMF、水(H_2O)等溶剂. 在 25℃ 水浴中振荡 24 h, 滤除不溶物. 干燥至恒重(记为 m), 按下式计算样品的溶解率(η):



Scheme 1 Synthesis routine of PNIPAAm and PNIPAAm-g-Co-TDTAPc

$$\eta = \frac{0.01 - m}{0.01} \times 100\%$$

其中 $\eta < 0.1\%$,不溶 ; $0.1\% \leq \eta < 1\%$,微溶 ; $1\% \leq \eta$,可溶.

1.5.2 紫外光谱测试 将 PNIPAAm 和 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 溶于乙醇、THF 中,以 120 nm/min 的扫描速率,在 Lambda 900 紫外可见分光光度计上进行测试.

1.5.3 热重分析 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的热稳定性使用 Perkin Elemer Pyris 1 热重分析仪,在氮气环境中以 20 K/min 从室温升至 600℃,其中氮气流速为 100 mL/min.

1.5.4 温敏性能测试 将聚合物配成 1 mg/mL 的溶液,采用浊度法^[21]测试 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的 LCST.使用 Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR 型光谱仪,比色池外接 Julabo 5A 型水浴循环控温器,用以调节比色皿内聚合物溶液的温度.逐步升高外接水浴温度,待比色池内溶液温度稳定后,在 500 nm 处读取聚合物溶液的吸光度,绘制温度-吸光度曲线,LCST 即为最大吸光度和最小吸光度差值的一半所对应的温度.

1.5.5 催化性能测试 为了测试 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的催化活性,在 pH 为 11 时测试了不同温度下其对 2-巯基乙醇(MEA)催化氧化的反应速率.由于 2-巯基乙醇氧化反应需消耗氧气,所以通过测定体系中氧气的消耗量,可以表征氧化反应中 2-巯基乙醇的氧化速率,则 2-巯基乙醇初始氧化速率为(其中 2-巯基乙醇浓度的减少量可由氧气的消耗量计算得到):

$$V_0 = \left. \frac{-d[MEA]}{dt} \right|_{t=0}$$

2 结果与讨论

2.1 溶解性能测试

表 1 列出了 Co-TAPc、Co-TDTAPc、PNIPAAm 以及 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 在不同溶剂中的溶解性.从表中可以看出,Co-TAPc 能溶于 DMSO、DMF 中 经 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪改性后的 Co-TDTAPc 溶解性有所增加,能溶解于 DMSO、DMF、水中;而 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 能溶于 DMSO、DMF、水、丙酮、乙醇和 THF 等溶剂中,这表明将酞菁接枝到 PNIPAAm 上可大大提高酞菁的溶解性.

Table 1 Solubility test of MPc, PNIPAAm and PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc

Samples	THF	Ethanol	Acetone	DMSO	DMF	H ₂ O
Co-TAPc	-	-	-	+	+	-
Co-TDTAPc	-	-	-	+	+	+
PNIPAAm	+	+	+	+	+	+
PNIPAAm- <i>g</i> -Co-TDTAPc	+	+	+	+	+	+

“+”soluble;“-”insoluble

2.2 紫外光谱分析

图 1 为 PNIPAAm 与 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 在乙醇(a)、THF(b)中的紫外光谱图.从图中可以看出,PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 在乙醇、THF 中存在钴酞菁的特征吸收峰(B 带:280 ~ 330 nm;Q 带:620 ~ 700 nm),而 PNIPAAm 在这些区域均无吸收;另一方面 Co-TDTAPc 在乙醇、THF 中是不溶的.因此,PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 出现的钴酞菁吸收峰可以证明 Co-TDTAPc 已成功接枝到 PNIPAAm 上.

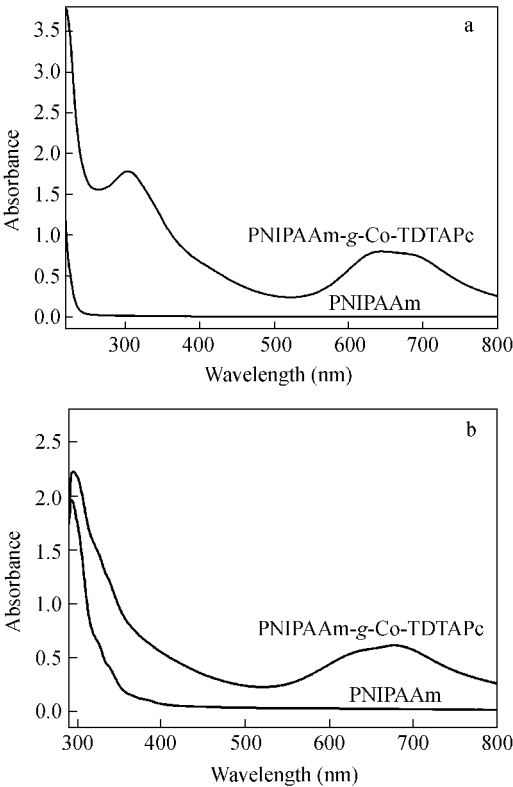


Fig. 1 UV/Vis spectra of PNIPAAm and PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc in different solvents
a) Ethanol ; b) THF

2.3 热重分析

图 2 为 Co-TDTAPc、PNIPAAm 及 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的热重分析曲线.Co-TDTAPc 的分解温度始于 484℃ ;PNIPAAm 的分解温度始于 401℃ ;

PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的分解温度始于 407℃. 可见 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的热稳定性较高.

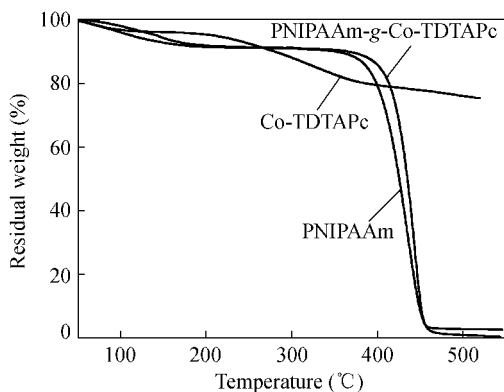


Fig. 2 Dynamic thermogravimetric analytical curves of Co-TDTAPc, PNIPAAm and PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc

2.4 温敏性能测试

2.4.1 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的 LCST 测试

图 3 为不同温度时 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc、PNIPAAm 水溶液在 500 nm 处的吸光度曲线. 由图可知, 两者吸光度随着温度的升高, 在 34.0 ~ 34.5℃ 左右出现急剧上升. 这是由于 PNIPAAm 的酰胺基和周围的水分子形成氢键, 并与疏水部分的疏水力构成平衡. 低温时氢键起主要作用, 表现为 PNIPAAm 能溶于水. 温度升高时, 氢键被破坏, 疏水力逐渐起主要作用, 当温度达到 LCST 之上时, 聚合物链与水发生相分离, 由溶解状态的线团型转变为坍塌的球型, 导致聚合物分相, 从溶液中析出, 吸光度上升. 从图中还可知 PNIPAAm 的 LCST 为 34.19℃, PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的 LCST 为 34.5℃, 比 PNIPAAm 略高. 这是由于 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的酞菁环上带有亲水基团, 增加了接枝聚合物的亲水性, 因而其 LCST 较 PNIPAAm 高.

2.4.2 混合溶剂对 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc LCST 的影响 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的溶解性与自身及溶剂的极性相互作用参数有密切关系, 所以溶液的性质对 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的 LCST 有着重要的影响. 本文采用浊度法分别考察了乙醇/水、DMF/水的混合溶剂中 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的 LCST 在 0 ~ 100℃ 范围内的变化情况, 结果如图 4、图 5 所示. 图 4 中, 当乙醇含量小于 27.5% 时, LCST 随着乙醇含量的增加而降低; 乙醇含量在 27.5% ~ 59.5% 范围内, LCST 都在 0℃ 以下; 当乙醇含量超过 59.5% 以后, LCST 急剧上升直至

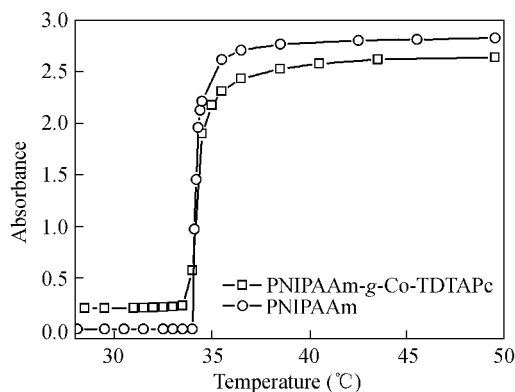


Fig. 3 Cloud point curves for PNIPAAm and PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc at 500 nm

The concentration of PNIPAAm or PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc : 1 mg/mL

温敏性消失. 由 PNIPAAm 温敏性的疏水相互作用理论^[22]可知, PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 分子链在纯水中中和周围的水分子形成氢键连接的、有序化程度较高的溶剂化层, 使高分子表现出伸展的线团结构. 加入乙醇则在溶液中引入疏水基团, 同时减小了溶液的极性, 破坏了 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 与水之间的氢键作用, 同时使 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 分子链内及分子间疏水相互作用增强, 分子线团收缩, 导致 LCST 降低; 另外根据 Yousuke^[23]的研究, 我们推断也可能是 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 分子链周围脱去水分子使得分子链形成内氢键, 从而导致分子链收缩, 使 LCST 下降. 由于 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 在纯的乙醇中溶解性很好, 且不表现温敏现象, 故当混合溶剂中乙醇含量增加到一定程度时, PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 与乙醇之间的作用占主导地位, 溶液温敏性消失.

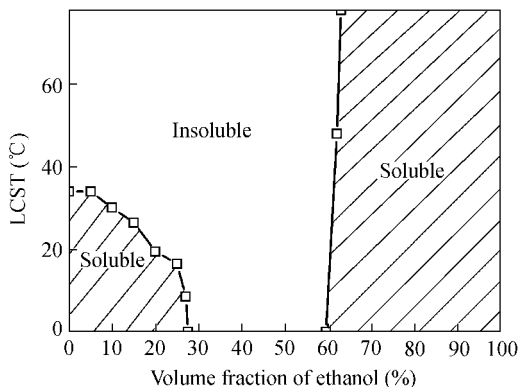


Fig. 4 The effect of volume fraction of ethanol in water/ethanol mixture on the LCST of PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc

The concentration of PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc : 1 mg/mL

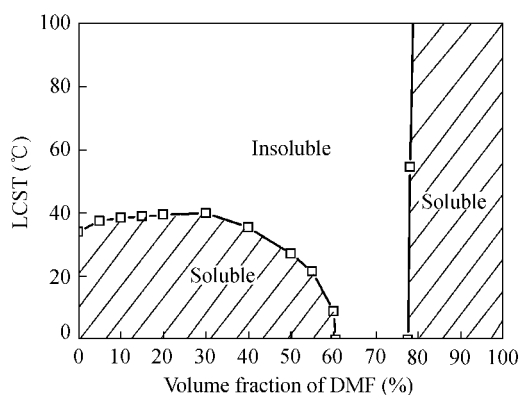


Fig. 5 The effect of volume fraction of DMF in water/DMF mixture on the LCST of PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc

The concentration of PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc : 1 mg/mL

DMF 对 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 的 LCST 的影响类似于乙醇(图 5). 不同的是,当乙醇含量为 27.5% 时其临界点降至 0°C 以下;而 DMF 含量为 60.5%,才降至 0°C 以下. 这可能是由于 DMF 相对乙醇来说,DMF 中的亲水键极性较强,随着 DMF 含量的增加,DMF 中少量的疏水基团(甲基)基本上不起作用,故其临界点比乙醇的临界点要高,从而出现 0°C 以下的临界点也较晚.

2.5 催化性能测试

图 6 是 pH 为 11 时 PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 在不同温度下对 2-巯基乙醇的催化氧化速率图. 由图可知,PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 在 22.5 ~ 34.5°C 之间初始速率 V_0 随着温度的升高而快速升高;当温度大于 34.5°C 时, V_0 急剧降低. 继续升高温度, V_0 缓慢升高. 其原因是当温度高于

34.5°C 时,PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc 发生沉淀,形成凝胶,活性中心 CoPc 被包埋其中,阻碍 $-SCH_2CH_2OH$ 与钴酞菁分子进行配位,导致钴酞菁的催化效率下降,氧化速率降低.

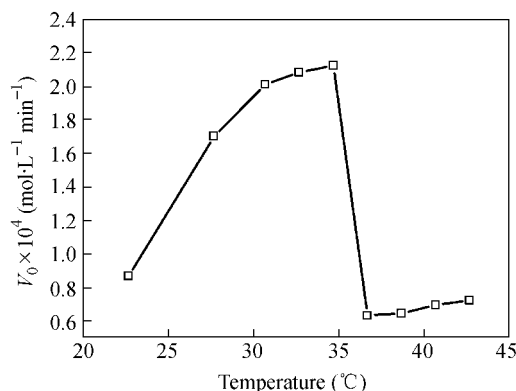


Fig. 6 Temperature dependence of initial rate V_0 of oxidation of 2-mercaptoethanol catalyzed by PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc
[Cat.] = 1×10^{-5} mol $\cdot$ L $^{-1}$; [2-mercaptoethanol] $_0$ = 0.1 mol $\cdot$ L $^{-1}$; pH = 11.0

综上所述,本文制备的新型高分子催化剂——钴酞菁接枝温敏聚合物既有水溶性又具有温敏性,其低临界溶解温度为 34.5°C. 通过 UV-Vis 光谱表明改性钴酞菁已成功接枝到温敏聚合物上,且其热稳定性较好. 钴酞菁接枝温敏聚合物对 2-巯基乙醇具有较高的催化氧化活性,随着温度的升高,催化活性不断提高,但当温度超过 LCST 时催化活性急剧下降,钴酞菁接枝温敏聚合物从溶液中析出,从而成功实现催化剂的均相催化和异相分离.

REFERENCES

- Pirkanniemi K, Sillanpää M, Sorokin A. The Science of the Total Environment, 2003, 307(1-3): 11 ~ 18
- Zalomaeva O V, Kholdeeva O A, Sorokin A B. Comptes Rendus Chimie, 2007, 10(7): 598 ~ 603
- Fox J P, Goldberg D P. Inorg Chem, 2003, 42(25): 8181 ~ 8191
- Odobel F, Zabre H. Inorg Chem, 2005, 44(16): 5600 ~ 5611
- Iliev V, Ilieva A. J Mol Catal A Chem, 1995, 103(3): 147 ~ 153
- Liu W, Jensen T J, Fronczek F R, Hammer R P, Smith K M, Vicente M G H. J Med Chem, 2005, 48(4): 1033 ~ 1041
- Ogunsipe A, Nyokong T. J Photochem Photobiol A Chem, 2005, 173(2): 211 ~ 220
- Jiang D E, Zhao B Y, Huang H Z, Xie Y C, Pan G C, Ran G P, Min E. Applied Catalysis A General, 2000, 192(1): 1 ~ 8
- González L M, Villa de P A L, Montes de C C, Sorokin A. Tetrahedron Letters, 2006, 47(36): 6465 ~ 6468
- Zou J L, Chen X L. Microchemical Journal, 2007, 86(1): 42 ~ 47
- Chen W X, Lu W Y, Yao Y Y, Xu M H. Environ Sci Technol, 2007, 41(17): 6240 ~ 6245
- Chen Wenxing(陈文兴), Zhang Li(张利), Yao Yuyuan(姚玉元), Zhao Baoyan(赵宝艳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (9): 1069 ~ 1073
- Zhang X Z, Zhuo R X, Cui J Z, Zhang J T. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 235(1): 43 ~ 50
- Wu Nianqiang(吴年强), Pan Chunyue(潘春跃), Zhang Baojin(张报进), Rao Yanping(饶燕平), Yu Dian(于典). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (9): 1069 ~ 1073

学报),2007,(6) 497 ~ 502

- 15 Guan Yanqing(关燕清). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(6) 656 ~ 661
- 16 Berghreiter D E. Chem Rev,2002,102(10) 3345 ~ 3384
- 17 Berghreiter D E,Osburn P L,Frels J D. J Am Chem Soc,2001,123(44) 11105 ~ 11106
- 18 Okhapkin I M,Bronstein L M,Makhaeva E E,Matveeva V G,Sulman E M,Sulman M G,Khokhlov A R. Macromolecules,2004,37(21) 7879 ~ 7883
- 19 Ivanov A E,Edink E,Kumar A,Galaev I Y,Arendsen A F,Bruggink A,Mattiasson B. Biotechnol Prog,2003,19(4) 1167 ~ 1175
- 20 Sakamoto K,Ohno E. Dyes and Pigment,1997,35(4) 375 ~ 386
- 21 Boutris C,Chatzi E G,Kiparissides C. Polymer,1997,38(10) 2567 ~ 2570
- 22 Gil E S,Hudson S M. Prog Polym Sci,2004,29(12) 1173 ~ 1222
- 23 Ono Y,Shikata T. J Am Chem Soc,2006,128(31) 10030 ~ 10031

PREPARATION AND PROPERTIES OF A NOVEL THERMOSENSITIVE POLYMER CONTAINING COBALT PHTHALOCYANINE

FENG Guihua, SHEN Xiaoyuan, LI Nan, ZHAO Baoyan, YAO Yuyuan, LÜ Wangyang, CHEN Wenxing

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract Metallophthalocyanine has attracted considerable attention as oxidation catalyst because its structure similar to the active center of cytochrome P-450, and it can promote many reactions through oxidase-like, catalase-like, as well as peroxidase-like mechanism, whereas it has the following problems: low solubility, high aggregation tendency, difficulty in catalyst recovery and recycling, which restrict its further application as catalyst. Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) is a typical thermosensitive polymer, and it can be homogeneous below its lower critical solution temperature (LCST) and completely precipitated above LCST, which makes it become an attractive polymer support for catalyst. A novel reactive and aqueous soluble metallophthalocyanine derivative, cobalt tetra(2,4-dichloro-1,3,5-triazine) aminophthalocyanine (Co-TDTAPc), was synthesized by the modification of cobalt aminophthalocyanine with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and immobilized on PNIPAAm by covalent bond to obtain a thermosensitive polymer catalyst, PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc. The polymer catalyst was characterized by UV-Vis spectrometer in ethanol and THF, and the results showed that PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc had characteristic absorption peaks of cobalt phthalocyanine (B band: 280 ~ 330 nm; Q band: 620 ~ 700 nm) in both ethanol and THF, while PNIPAAm had no absorption in these area, which proved that the Co-TDTAPc had been successfully grafted on PNIPAAm. The thermal stability of the polymers were also tested by heating from room temperature to 600 °C at a rate of 20 K/min in a nitrogen environment with flow rate of 100 mL/min. The results indicated that the beginning decomposition temperature of PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc was 407 °C, which confirmed that the polymer catalyst had high thermal stability. The solubility of small molecular cobalt phthalocyanine, PNIPAAm and PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc was investigated in different solvents. The results showed that PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc could dissolve in water and most organic solvents, while the small molecule cobalt phthalocyanine only dissolve in DMSO and DMF, which proved that the solubility of cobalt phthalocyanine was improved significantly after immobilization on PNIPAAm. The thermosensitive property of PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc was investigated by cloud point measurements, and the results showed that PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc exhibited excellent thermosensitive property in aqueous solutions, and its LCST was 34.5 °C. The LCST of PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc in the mixture of water and organic solvents (ethanol and DMF) was also studied, and the experimental results showed that the LCST of PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc first decreased when the volume fraction of ethanol in mixed solvents increased below 27.5% and then sharply increased above 59.5% until the thermosensitivity of PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc disappeared. The experimental results in DMF/water mixed solvents were similar to those in water/ethanol. Furthermore, the catalytic activity of PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc on 2-mercaptoethanol was investigated by the consumption of oxygen at different

temperature and pH 11. The results indicated that PNIPAAm-*g*-Co-TDTAPc had a high catalytic oxidation activity on 2-mercaptoethanol, and the reaction rate was first increased with the temperature increasing and then rapidly decreased when temperature was over LCST due to the precipitation of this catalyst from the solution. In conclusion, a novel high efficient polymer catalyst was prepared, which has both good solubility and excellent thermosensitive properties. Based on the above properties, it can be served as a homogeneous catalyst and separated just by heating, having potential applications in the fields of organic synthesis and degradation of organic pollutants.

Keywords Polymer, Thermosensitivity, Cobalt phthalocyanine, Covalent grafting