

· 研究简报 ·

偶氮苯功能化两亲性共聚物的合成与其 纳米聚集体光响应行为的研究*

付 惠 陈思翀** 王玉忠**

(四川大学化学学院 环境友好高分子材料教育部工程研究中心 成都 610064)

摘 要 以4,4'-二羟乙氧基偶氮苯(BHEAZO)为引发剂引发对二氧环己酮(PDO)开环聚合,与羧基化的单羟甲基聚乙二醇(mPEG)偶联,制备了具有光响应性的两亲性三嵌段共聚物 mPEG-BHEAZO-PPDO-mPEG,并对其纳米聚集体的光响应行为进行了研究.采用紫外可见光谱(UV-Vis Spectroscopy)研究了纳米聚集体水溶液的吸光度随着光照时间的变化;用动态光散射(DLS)研究了辐射波长对纳米聚集体的粒径及粒径分布的影响;结合透射电子显微镜(TEM)的研究结果,提出了对纳米聚集体在不同波长光照下聚集行为改变的机理,即反式结构共平面的共轭体系更易形成稳定的低能级电子离域状态,从而使得纳米聚集体之间通过 π - π 堆积作用形成微聚集现象.

关键词 两亲性嵌段共聚物,偶氮苯,聚对二氧环己酮,光响应性

刺激响应聚合物是一类通过温度、pH 值、光等外界条件使得聚合物自身发生物理或化学性质转化的材料^[1-3],而其中刺激响应的两亲性共聚物受到特别的关注.主要基于两方面的原因:一方面,在选择性溶剂中它们能够聚集形成具有各种微观结构的粒子,并且具有可以非共价包覆客体分子的内核^[4,5];另一方面,外界刺激会引起这些粒子的形貌和大小发生智能的调控和转换,从而在一定程度上使得包覆的客体分子可以进行有效的释放^[6-8].具有光响应性的两亲性嵌段聚合物的胶束化研究更是在药物释放和相分离体系方面拥有良好的应用前景,通过控制光源波长可以有效地调控胶束微粒的大小.

近年来,芳香族偶氮、螺吡喃等光响应基团受到了关注,其中芳香族偶氮化合物由于其独特的光学性质而受到广泛研究^[9].偶氮苯基团在紫外和可见光的照射下,可以发生可逆的光致顺反异构化反应,使得分子极性和电子共轭体系的变化,达到引起聚合物某些性质发生变化的目的^[10].因此,偶氮苯基团的光敏性使其在非线性光学材料、功能高分子、可控药物释放、分子自组装以及光信

息储存方面具有广阔的应用前景^[11].

我们的前期研究表明^[12,13],聚对二氧环己酮(PPDO)链段的半结晶性和疏水性有利于聚集体保持良好的稳定性并形成具有特殊形貌的各向异性纳米聚集体.本研究中,我们采用 PPDO 为疏水链段,引入偶氮苯基团,制备了一种新的两亲性三嵌段共聚物 mPEG-BHEAZO-PPDO-mPEG,初步研究了该共聚物的纳米聚集体的光响应特性.

1 主要试剂

聚乙二醇单甲醚(mPEG, $M_n = 2000$),Sigma; 对二氧环己酮(PDO),实验室自制,纯度 99.9%;辛酸亚锡(stannous octoate),Sigma,纯度 95%;2-溴乙醇(2-bromoethanol),Alfar,纯度 98%; N,N' -二环己基碳化二亚胺(DCC),4-(N,N -二甲氧基)吡啶(DMAP),国药集团化学试剂有限公司,分析纯;其他试剂均购自成都科龙化学试剂公司,分析纯.

2 两亲性三嵌段共聚物的合成

2.1 预聚物的合成

引发剂4,4'-二羟乙氧基偶氮苯(BHEAZO)是由4,4'-二羟基偶氮苯(BHAZO)和2-溴乙醇制

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿;2013-01-07 收稿,2013-02-14 收稿;国家自然科学基金(基金号 51073176,21274093)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail: yzwang@scu.edu.cn; chen_sch@126.com

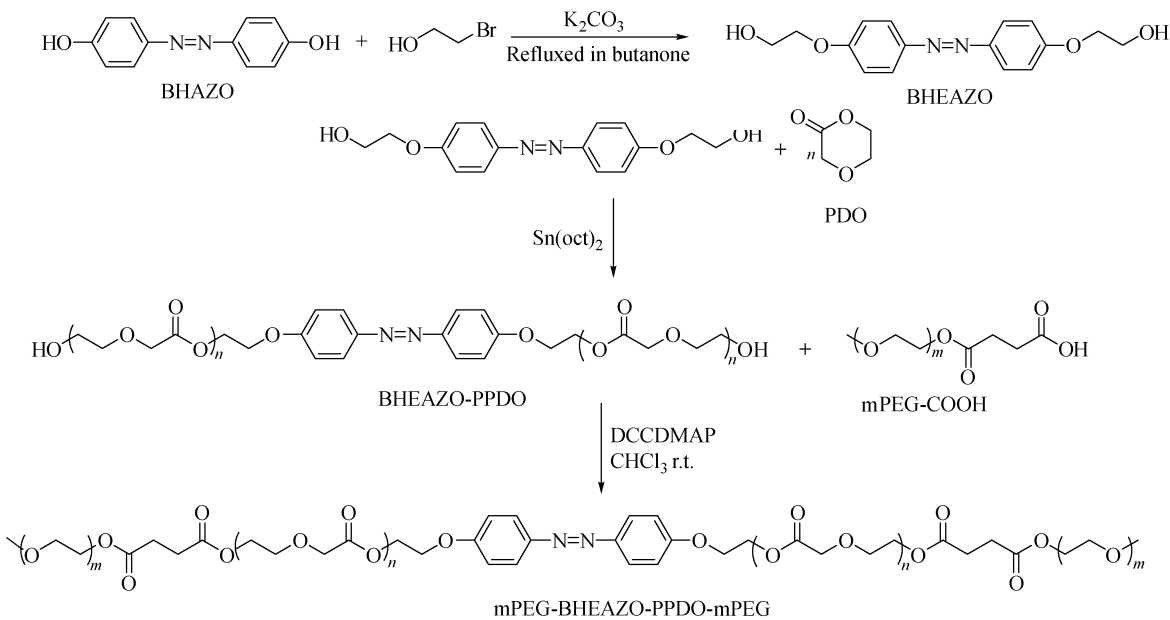
doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13012

备^[14, 15]:碳酸钾(0.3 mol),2-溴乙醇(0.3 mol),100 mL 丁酮加入圆底烧瓶中,在氮气保护下加热回流 12 h,过滤不溶物,旋蒸除去溶剂,粗产物加入乙醚重结晶. 产率 62%,¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 7.84 (d, 4H), 7.10 (d, 4H), 4.18 (t, 4H), 4.09 (t, 4H), 3.46 (s, 2H). 将 PDO (10.2 g, 0.10 mol) 和 BHEAZO 加入反应瓶中,加热至 60 ℃ 抽真空 2 h 除水. 在氮气保护下将体系加热至 80 ℃, 加入催化剂 Sn(Oct)₂ 甲苯溶液 (0.0002 mol), 反应 48 h. 产物溶于氯仿, 无水乙醚沉淀, 40 ℃ 真空干燥, 见反应式 1. 其中投料比 BHEAZO: PDO = 1: 10, 1: 18, 1: 32 (molar ratio), 得到不同聚合度的 BHEAZO-PPDO. ¹H-NMR (400

MHz, CDCl₃, δ): 7.85 (Ar—H), 6.99 (Ar—H), 4.65 (Ph—O—CH₂—), 4.28 (Ph—O—CH₂—CH₂—), 4.33 (—COCH₂OCH₂CH₂O—), 4.16 (—COCH₂OCH₂CH₂O—), 3.78 (—COCH₂OCH₂—CH₂O—).

2.2 共聚物的合成

将羧基化的 mPEG^[16] 置于反应瓶中加热至 60 ℃, 抽真空 3 h 除水, 降至室温后加入 BHEAZO-PPDO, 在 N₂ 保护下加入干燥过的氯仿, 加入 DCC 及 DMAP 的氯仿溶液, 室温下反应 24 h, 过滤除去副产物 DCU, 无水乙醚沉淀, 真空干燥, 见反应式 1. 其中 OH: DCC: DMAP = 1: 1.2: 0.5 (molar ratio).



3 共聚物的结构与分子量表征

BHEAZO 作为 PDO 开环的引发剂, 可根据苯环和 PPDO 上氢的积分面积比例计算产物的聚合度, BHEAZO-PPDO 下角标即为计算所得聚合度. 图 1 为预聚物和共聚物的¹H-NMR 图谱, PPDO 链端与羟基相连的亚甲基的质子峰消失, 以及以盐形式存在的羧基化 mPEG 中 DMAP 的质子峰消失^[17], 均表明了共聚物的成功合成.

采用 Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪, CHCl₃ 为溶剂, 测定了 BHEAZO-PPDO 预聚物和三嵌段共聚物的分子量及其分布(表 1), 预聚物分子量与通过核磁谱图计算所得结果基本一致. 此外, 产物分子量分布 PDI 值较小, 表明 mPEG 和 BHEAZO-PPDO 的偶联反应进行完全, 产物为

ABA 型三嵌段共聚物结构.

Table 1 Molecular characteristics of BHEAZO-PPDO and mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO-mPEG₄₅

Samples	<i>M</i> _n	<i>M</i> _w	PDI
BHEAZO-PPDO ₁₀	1400	1700	1.18
BHEAZO-PPDO ₁₆	1900	2200	1.16
BHEAZO-PPDO ₃₀	3700	4400	1.19
mPEG ₄₅ -BHEAZO-PPDO ₁₀ -mPEG ₄₅	5300	6400	1.20
mPEG ₄₅ -BHEAZO-PPDO ₁₆ -mPEG ₄₅	6100	7620	1.25
mPEG ₄₅ -BHEAZO-PPDO ₃₀ -mPEG ₄₅	7800	9200	1.17

4 光响应行为研究

两亲性嵌段共聚物各嵌段在水中能够发生微相分离, 聚集形成一定大小的纳米有序结构. 在共聚物中引入具有光响应性的 BHEAZO 基团, 通过

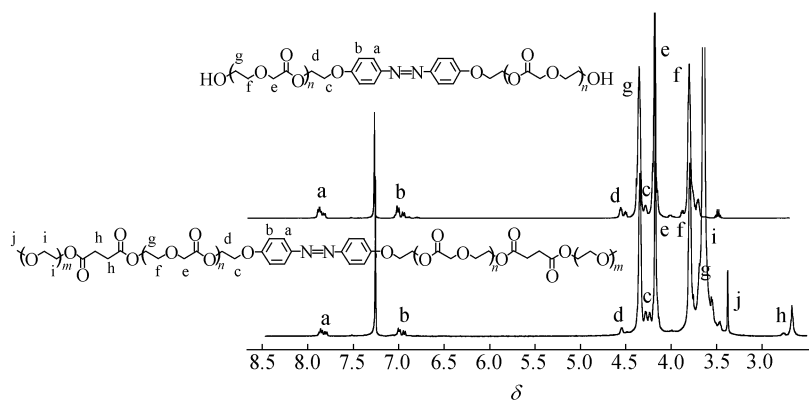


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of BHEAZO-PPDO₁₆ and mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₁₆-mPEG₄₅ in CDCl_3

控制外界光源波长,可以有效地改变共聚物纳米聚集体的组装行为.

采用 HITACHI U-1900 型分光光度计和 AU-LIGHT CEL-HXUV300 氙灯光源测定了共聚物在不同波长光照辐射下的紫外吸收光谱. 共聚物中 BHEAZO 构型变化导致其紫外可见光谱中相应特征吸收峰的吸光度也发生变化. mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₁₀-mPEG₄₅ 水溶液 (0.2 mg/mL) 的紫外可见光谱如图 2 所示,样品经过紫外光 (365 nm) 照射 10 min 后,用 450 nm 波长光照射,随光照时间递增 ($t = 5, 10, 15$ min),吸光度随之增大. BHEAZO 在波长 450 nm 的光照辐射下, BHEAZO 的顺式构型转化为反式构型,极性减小;而在 365 nm 波长光照辐射后,其构型由反式转变成顺式^[18]. 350 nm 左右的吸收峰增大表明 BHEAZO 发生了顺-反构型转化^[19].

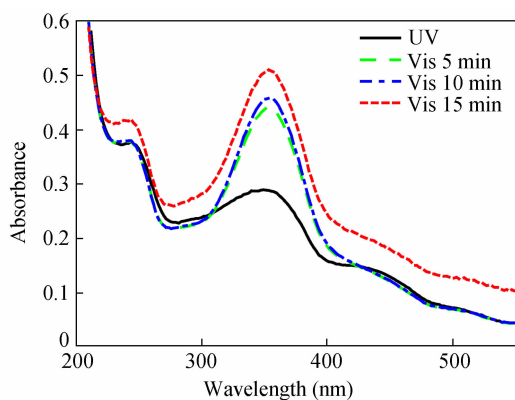


Fig. 2 UV-Vis spectra of mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₁₀-mPEG₄₅ in aqueous solution (0.2 mg/mL). After exposure to UV at 365 nm for 10 mins, the polymer aqueous solution was exposed to visible light at 450 nm.

光散射仪 ($\lambda = 532$ nm, 散射角 $\theta = 90^\circ$, NNLS 模式) 对两种波长辐照下纳米聚集体的粒径大小进行了表征. 研究体系的制备方法如下: 样品溶于蒸馏水中配成溶液, 梯度升温至 80°C 稳定 2 h, 自然冷却至室温过夜, $0.8\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤去杂质后进行光照. 先升温后冷却的目的是消除样品的热历史, 然后在同一条件下充分结晶. 图 3 为水溶液中共聚物纳米聚集体的粒径分布图, 样品 ($c = 2$ mg/mL) 光照时间均为 1 h. 图 3(a), 3(c), 3(e) 一组数据中, 聚集体粒径分别为 289.3 nm, 321.5 nm 和 327.6 nm, 粒径相差不大, 尺寸分布较窄, 表明体系中均为多分子聚集体^[20], 该结果与不含有光响应基团的三嵌段结构所测得的粒径大小相近^[21], 表明 BHEAZO 在顺式结构下对胶束的有序结构没有产生影响. 图 3(b), 3(d), 3(f) 为样品在波长 450 nm 的光照辐射下的粒径分布图, 结果表明可见光 450 nm 的光照使得聚集体粒径分布均有所增加. 与此同时, 对比两种波长光照后聚合物纳米聚集体粒径的变化, 可以发现分子量较小的聚合物粒径变化更为明显, 而分子量较大的样品 mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₃₀-mPEG₄₅ 的粒径在光照前后基本没有变化. 分子量较低的共聚物中 BHEAZO 结构单元的质量百分比更高, 即相同质量条件下其含有的 BHEAZO 结构单元数量更多. 因此结合相关文献报道^[15, 21], 推测造成这些变化的机理是由于偶氮苯的反式结构更加稳定, 平面共轭体系的电子离域范围大, 处于低能级状态^[9], 更容易产生 π - π 堆积作用. 这种共轭电子效应对于粒子可能有两种作用: 一是多分子聚集体尺寸的增大, 即单分子链段相互作用增强; 二是多个聚集体粒子之间的相互作用, 造成轻微的聚集现象. 共聚物分子量较低、疏水链段较短时,

BHEAZO 的含量更高、其构型转变受到分子链段运动干扰也较小,粒子之间的相互作用更为强烈,使得聚集体粒径变化较大.反之,较长的疏水链段使得分子链段运动变得困难,与此同时 PPDO 结晶性随着链长增加也有所提高,从而使得 BHEAZO 构型转化的难度增加,削弱了粒子间的聚集作用.

采用 Tecnai G2 F20 S-TWIN 电子显微镜研究了 2 种波长辐照的共聚物聚集体的形貌.图 4 中 (a) ~ (f) 为样品在不同光照下自组装而成的聚

集体,其形貌均呈现一种特殊的类八角茴香结构,这与我们以前研究的三嵌段共聚物相类似^[22].图 4(a),4(c)和 4(e)为样品在波长 365 nm 的光照辐射后的聚集体形貌.其粒子尺寸约 250 nm 左右,且相对分布较均匀,同 DLS 测试结果相比,略小于其测试结果,这是因为 TEM 测得的为干态的粒子直径,粒子由于脱水而尺寸收缩^[23].图 4(b),4(d)和 4(f)为经过波长 450 nm 光照辐射后形貌.随着疏水链段的的增长,聚集体微粒之间的微聚集的程度逐渐减小,同 DLS 所测得粒径变化的

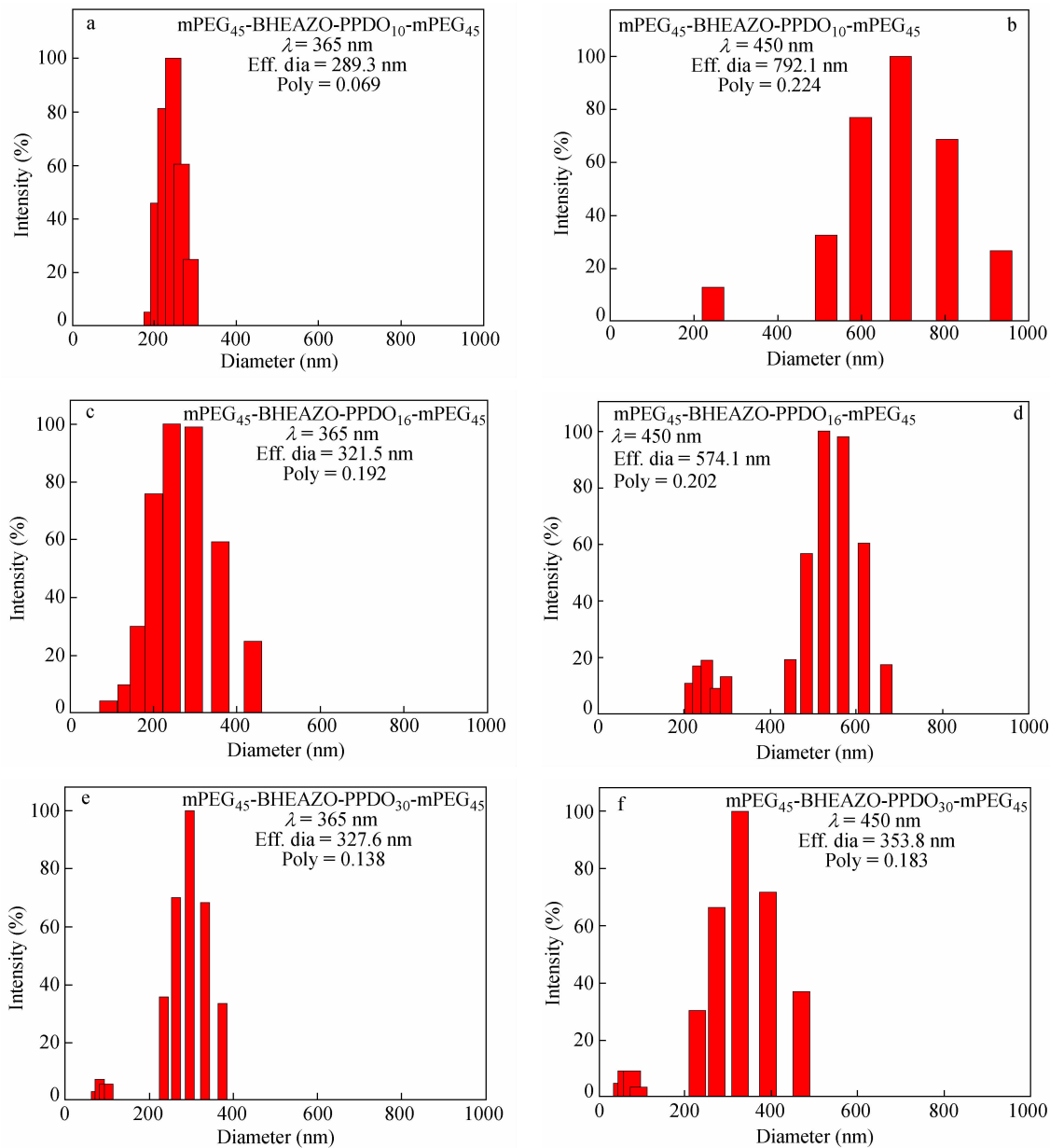


Fig. 3 Nanoparticle size distribution and efficient diameter of mPEG-BHEAZO-PPDO-mPEG copolymers in the aqueous solution(2 mg/mL)

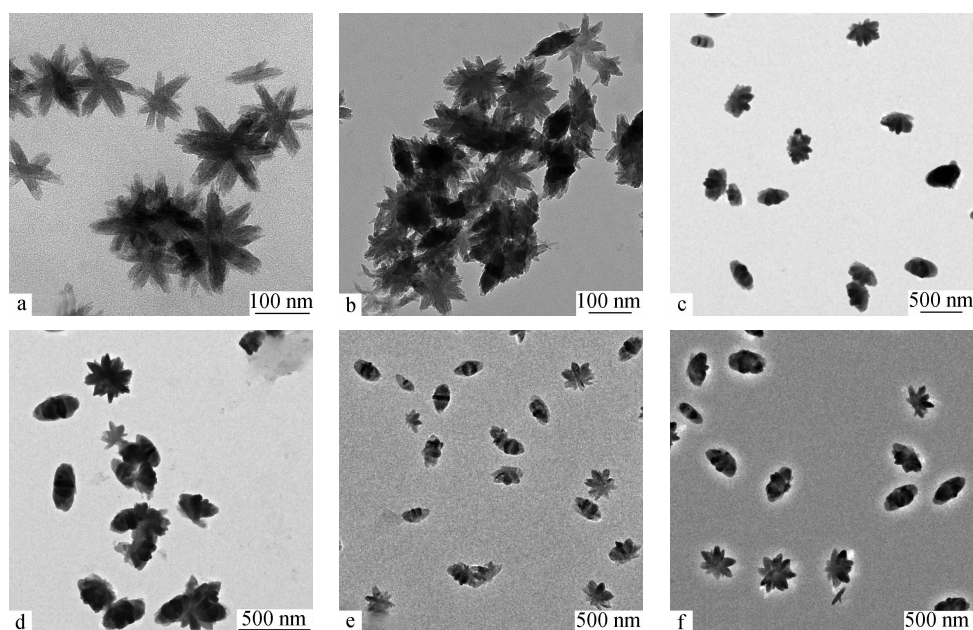


Fig. 4 TEM images of mPEG-BHEAZO-PPDO-mPEG: (a) mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₁₀-mPEG₄₅ $\lambda = 365$ nm, (b) mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₁₀-mPEG₄₅ $\lambda = 450$ nm, (c) mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₁₆-mPEG₄₅ $\lambda = 365$ nm, (d) mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₁₆-mPEG₄₅ $\lambda = 450$ nm, (e) mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₃₀-mPEG₄₅ $\lambda = 365$ nm and (f) mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₃₀-mPEG₄₅ $\lambda = 450$ nm

差异相同。图 4(e) 和 4(f) 中 mPEG₄₅-BHEAZO-PPDO₃₀-mPEG₄₅ 经 2 种波长光的照射后,其粒径和形貌几乎没有变化。这一现象进一步说明了当共聚物中疏水链段较短时,BHEAZO 的含量更高,其构型转变受到分子链段运动干扰也较小, π - π 堆积效应^[24] 较强,使得已形成的单个聚集微粒更易于同附近粒子形成微聚集的现象。

4 结论

本文合成了 PPDO 为疏水段、PEG 为亲水段

的含有 BHEAZO 的两亲性三嵌段共聚物 mPEG-BHEAZO-PPDO-mPEG。DLS 和 TEM 均表明光响应性 BHEAZO 的引入可以有效调控共聚物纳米聚集体的聚集行为。BHEAZO 反式结构共平面稳定的共轭体系,使得纳米聚集体之间通过 π - π 堆积作用形成微聚集现象。有关 mPEG-BHEAZO-PPDO-mPEG 纳米聚集体的光响应行为的微聚集机理及 π - π 堆积效应的影响将做进一步的深入研究。

REFERENCES

- Mikhail M, Yuri R, Ihor T, Sergi M. Prog Polym Sci, 2010, 35: 174 ~ 211
- Yang K K, Wang X L, Wang Y Z. J Macromol Sci Polym Rev, 2002, C4: 373 ~ 398
- Zurita R, Puiggali J, Rodriguez G A. Macromol Biosci, 2006, 2: 207 ~ 212
- Zhou Z, Li Z, Ren Y, Hillmyer M A, Lodge T P. J Am Chem Soc, 2003, 125: 10182 ~ 10183
- Neiser M W, Muth S, Kolb U, Harris J R, Okuda J, Schmidt M. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 3192 ~ 3195
- Li Y Y, Cheng H, Zhu J L, Yuan L, Dai Y, Cheng S X, Zhang X Z, Zhuo R X. Adv Mater, 2009, 21: 2402 ~ 2406
- Cai Y, Aubrecht K B, Grubbs R B. J Am Chem Soc, 2011, 133: 1058 ~ 1065
- Meng F H, Zhong Z Y, Jan F J. Biomacromolecules, 2009, 10: 197 ~ 209
- Yang Y, Yue L, Li H L, Eamonn M, Li Y G, Wang Y Z, Wu Li X, Vivian W Y. Small, 2012, 8(20): 3105 ~ 3110
- Wang Dongrui (王东瑞), Wang Xiaogong (王晓工). CIESC Journal (化工学报), 2010, 61: 1713 ~ 1719
- Wang Dongrui (王东瑞), Zhu Yu (朱煜), Wang Xiaogong (王晓工). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (3): 288 ~ 292
- Shi Jing (石静), Chen Sichong (陈思翀), Wang Yuzhong (王玉忠). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, 10: 1157 ~ 1162
- Chen S C, Wu G, Shi J, Wang Y Z. Chem Commun, 2011, 47: 4198 ~ 4200.
- Wei W H, Takenori T, Masato K, Hiroaki O. J Org Chem, 2000, 65: 8979 ~ 8987
- Yu B, Jiang X S, Wang R, Yin J. Macromolecules, 2010, 43: 10457 ~ 10465

- 16 Yang Z, Liu J, Huang Z, Shi W. Eur Polym J, 2007, 43: 2298 ~ 2307
- 17 Wang X L, Mou Y R, Chen S C, Shi J, Wang Y Z. Eur Polym J, 2009, 45: 1190 ~ 1197
- 18 Zhang W Q, Xie J D, Shi W F. Eur Polym J, 2007, 43: 2387 ~ 2400
- 19 Pietsch C, Schubert U S, Hoogenboom R. Chem Commun, 2011, 47: 8750 ~ 8765
- 20 Irfan M, Seiler M. Ind Eng Chem Res, 2010, 49: 1169 ~ 1196
- 21 Jeong S Y, Moon H J, Joo M H, Park M K, Jeong B. Polym Chem, 2012, 50: 3184 ~ 3191
- 22 Wu G, Chen S C, Zhan Q, Wang Y Z. Macromolecules, 2011, 44: 999 ~ 1008
- 23 Tu Y F, Wan X H, Zhang H L, Fan X H, Chen X F, Zhou Q F, Chau K C. Macromolecules, 2003, 36, (17): 6565 ~ 6569
- 24 Olivier B, Han D H, Luc T, Zhao Y. Soft Matter, 2011, 7: 9410 ~ 9415

SYNTHESIS AND PHOTO-RESPONSIVE BEHAVIOR OF AN AZOBENZENE-CONTAINING AMPHIPHILIC TRIBLOCK COPOLYMER

Hui Fu, Si-chong Chen, Yu-zhong Wang

(Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials, College of Chemistry, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract A photo-responsive amphiphilic triblock copolymer has been synthesized. The hydrophobic segment of copolymer was prepared by ring-opening polymerization of *p*-dioxanone (PDO) using 4, 4'-bis-(hydroxyethylether) azobenzene (BHEAZO) as an initiator and stannous 2-ethylhexanoate [Sn(Oct)₂] as a catalyst. The hydroxyl terminated poly(*p*-dioxanone) (PPDO) precursors were then coupling-reacted with the carboxyl group terminated hydroxymethyl polyethylene glycol (mPEG-COOH) to give the mPEG-BHEAZO-PPDO-mPEG triblock copolymer. The photo-responsive behavior of the copolymer was studied by UV-Vis spectroscopy, dynamic laser scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM). The configurational change of the azobenzene group contained in the copolymer nano-aggregate was investigated by the UV-Vis spectroscopy. The absorbance of the nano-aggregate aqueous solution increased with the growth of the irradiation time. The size of nano-aggregate particle and particle size distribution after exposure to light with different wavelengths were measured by DLS. The size of the copolymer nano-aggregate after exposure to 450 nm light was getting bigger than that to 365 nm, and the size distribution was getting wider at the same time. The TEM images of the nano-aggregate aqueous solution were consistent with the DLS results. According to the analyses above, a hypothetic mechanism was proposed for explaining the changes of the nano-aggregates after exposure to lights with different wavelengths. A single nano-aggregate particle easily tended to aggregate with the particles nearby since the trans configuration of azobenzene groups in the copolymer was more likely to form a stable electron delocalization state of low level, which could lead to a stronger π - π stacking effect.

Keywords Amphiphilic block copolymers, Azobenzene, Poly(*p*-dioxanone), Photo-responsive