

光响应“线性-超支化”超分子嵌段共聚物的制备 及其对金表面的可逆亲疏水修饰*

江文峰 陈建新 吁松瑞 周永丰** 颜德岳

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 报道了一类新型的 α - ω_n 型“线性-超支化”超分子嵌段共聚物. 分别通过可控阴离子开环多支化聚合方法 (ROMBP) 和可逆加成-断裂链转移聚合方法 (RAFT) 合成了含有一个 β -环糊精基团的亲水超支化缩水甘油醚 (CD-*g*-HPG) 和含有一个偶氮苯基团的疏水性线性聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA-AZO). 两者可以通过 β -环糊精和偶氮苯基团之间的主客体识别作用形成两亲性线性-超支化超分子嵌段共聚物 PMMA-*b*-HPG. 由于线性 PMMA-AZO 残留有 RAFT 聚合时链转移剂中的三硫代酯结构, 超分子聚合物 PMMA-*b*-HPG 可以通过三硫代酯与金形成的硫-金键 (S-Au) 对金表面进行修饰形成自组装单分子层 (SAM). 修饰后的金表面呈现出光控的可逆亲疏水性能. 在紫外光下, 由于 β -环糊精/偶氮苯之间的主客体识别作用被破坏, 亲水的 CD-*g*-HPG 从表面脱离, 表面变为疏水; 在可见光下, 如果重新将金片浸泡在 CD-*g*-HPG 溶液中, 金表面的亲水性可以恢复.

关键词 超分子嵌段共聚物, 线性-树形, 主客体相互作用, 表面修饰, 亲疏水转变

嵌段共聚物由于其丰富的分子结构、独特的物理化学性质以及多样的制备方法而受到关注, 并在医学、药学、材料科学、生命科学等领域得到了广泛应用^[1-3]. 嵌段共聚物是指含有两段或多段不同结构聚合物链的大分子^[1]. 一般来讲, 传统嵌段共聚物是由共价键构建的; 如果用非共价键相互作用 (包括氢键、金属配位键、主客体相互作用等) 代替共价键将不同的聚合物链连接起来, 就形成了超分子嵌段共聚物^[4]. 与传统共价键嵌段共聚物相比, 超分子嵌段共聚物有以下两个优点: 一方面, 超分子嵌段共聚物将非共价键相互作用的动态可逆性与嵌段共聚物的特点 (比如, 微相分离等) 结合起来, 赋予超分子聚合物一些传统共价聚合物不具备的优异性能, 比如刺激响应性能、自修复性能、优异的加工性能等等; 另一方面, 超分子嵌段共聚物可以实现模块化聚合, 即大量的嵌段共聚物可以由不同聚合物链自组装在一起来制备, 从而避免一些繁琐复杂的合成步骤. 因此, 超分子嵌段共聚物吸引了越来越多学者的研究兴趣.

聚合物的性能与其拓扑结构密切相关. 结构

单元相同、拓扑结构不同的聚合物之间, 虽然化学性质相近, 然而物理性质却可能差异很大. 目前, 已经报道了多种具有不同拓扑结构的聚合物, 比如, 线性、支化、梳形、星形、树形、超支化等等. 近年来, 出现了一种新型的拓扑结构聚合物, 即“线性-树形”嵌段共聚物, 由于其独特的化学结构、优异的溶解性能、较强的界面作用等得到了广泛关注^[5]. 一般, “线性-树形”嵌段共聚物是指将线性聚合物与树形聚合物通过化学键连接起来形成的共聚物, 根据树形聚合物分子结构不同, 可以分为两类: “线性-树枝状”嵌段共聚物^[6,7] 和 “线性-超支化”嵌段共聚物^[8]. 根据 Frey 教授的展望^[5], “线性-树形”嵌段共聚物的进一步发展, 就是利用其制备新型的 α - ω_n 型聚合物. 所谓的 α - ω_n 型聚合物是根据端基的位置来定义的, 一个端基只含有一个功能基团 (α 端), 另外一个端基含有 n 个其他类型的功能基团 (ω_n 端). 这种分子可以通过 α 端的功能基团与纳米构件连接, 利用 ω_n 端的功能基团实现特定的功能. 因此, α - ω_n 型聚合物在生物催化、生物矿化以及微纳传感器、微纳检测器等方面有着良好的应用前景. 比如, Frey 等合成了一种

* 2014-01-29 收稿, 2014-03-20 修稿; 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 项目号 2013CB834506)、国家自然科学基金重点项目 (项目号 91127047) 和国家自然科学基金杰出青年基金 (基金号 21225420) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: yfzhou@sjtu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14039

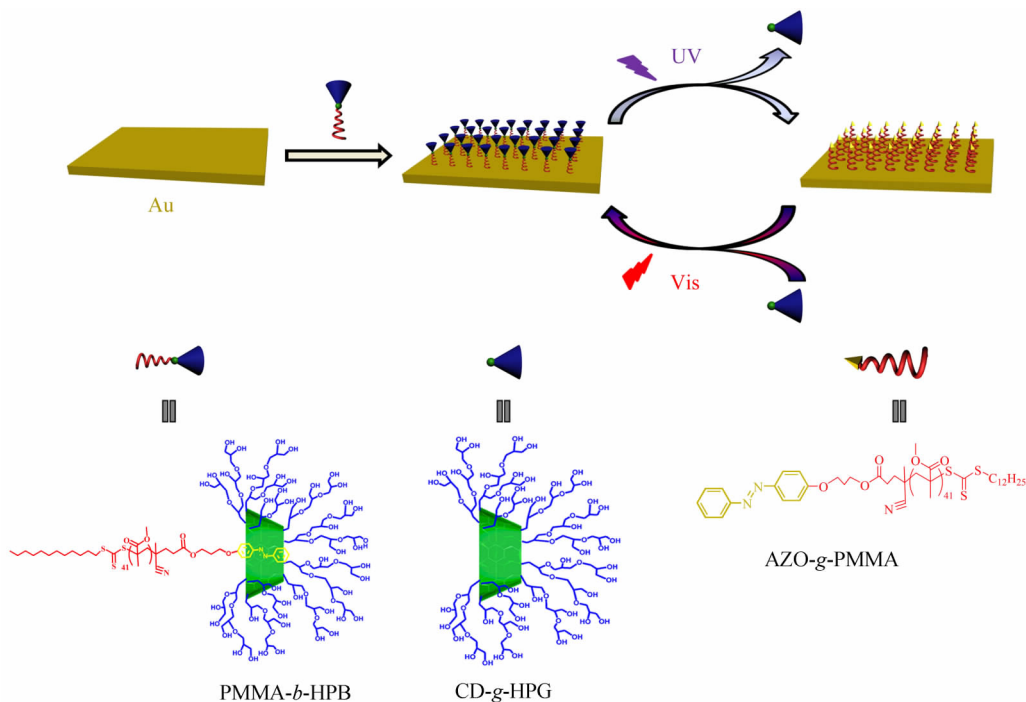
全亲水性 α - ω_n 型“线性-超支化”嵌段共聚物聚乙二醇- b -超支化缩水甘油醚 PEG- b -PG, 并利用线性 α 端的氨基将其与生物素结合形成生物杂化的嵌段共聚物^[9]. 结果表明 α - ω_n 型“线性-超支化嵌”段共聚物不但比同分子量的线性聚合物更好地保持了生物素的活性^[10], 并且 ω 端的众多羟基为进一步引入其他功能基团提供了可能. 然而, 尽管 α - ω_n 型聚合物已经展示出独特的性能和应用, 目前 α - ω_n 型聚合物的报道还比较少, 而且所报道的聚合物都是通过共价键来合成的, 往往涉及多步保护和去保护过程, 合成与纯化过程复杂繁琐^[9-12].

超分子聚合物化学的发展为新型功能聚合物的合成和制备提供了新方法^[13-15]. 以“线性-树形”聚合物而言, 江明课题组分别合成了含一个环糊精端基的聚- N -异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 与含一个偶氮苯端基的聚苯醚树枝状聚合物, 并通过环糊精/偶氮苯的主客体识别形成了两亲性“线性-树枝状”超分子聚合物^[16]. 最近, 我们课题组合成了含有金刚烷的烷基链 (AD-C₁₈) 和含有环糊精的超支化缩水甘油醚 (CD- g -HPG), 两者通过环糊精/金刚烷的主客体识别作用形成两亲性“线性-超支化”超分子聚合物, 并研究了其在水中的自组装行为^[17]. 这些研究工作表明可以通过超分子聚合的方法构建“线性-树形”聚合物. 然而

需要指出的是, 这些研究工作尽管得到了“线性-树形”拓扑结构, 但由于所合成聚合物的线性端没有官能团, 因此不是 α - ω_n 型聚合物.

本文拟在前期工作基础上, 通过超分子聚合的方法合成 α - ω_n 型超分子聚合物. 分别合成了含有一个偶氮苯基团的线性聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA-AZO) 和 β -环糊精基团的超支化缩水甘油醚 (CD- g -HPG). 线性的 PMMA-AZO 中还含有一个 RAFT 聚合时链转移剂残留的三硫代酯端基, 而超支化的 CD- g -HPG 中含有大量的羟基. 当两者通过 β -环糊精和偶氮苯基团之间的主客体识别作用连接在一起时, 就形成了线性的 α 端含有一个三硫代酯基团, 超支化的 ω 端含有多个羟基的 α - ω_n 型“线性-超支化”超分子嵌段共聚物 PMMA- b -HPG. 据我们所知, 这类 α - ω_n 型超分子聚合物鲜见文献报道.

除了合成以外, 本文还以自组装单分子层的应用为例, 简单展示了所制备 α - ω_n 聚合物在改变金表面浸润性方面的应用. 固体表面的浸润性一直是工业应用和理论研究的一个重要方面^[18]. 在外界刺激下可以实现亲疏水可逆转变的固体表面由于其可在可控微流开关和可控分离体系中的潜在应用前景而吸引了学者们的研究兴趣^[19-23]. 以金表面的修饰为例, 张希课题组利用含有偶氮苯的烷基链与 α -环糊精形成的分子梭对金表面进行



Scheme 1 Reversible hydrophobic/hydrophilic transition of PMMA- b -HPG modified Au surface under UV-Vis irradiation

修饰,修饰后的金表面在紫外光照下呈现疏水性,而在可见光照下呈现亲水性^[24].初步的研究结果表明,本文中所制备的 α - ω_n 超分子“线性-超支化”聚合物也可以可逆改变金表面的亲疏水性.如示意图 1 所示,我们利用聚合物 α 端的三硫代酯结构把聚合物固定在金表面.在可见光下,金表面被 HPG 覆盖,是亲水的;在紫外光下,PMMA-*b*-HPG 超分子聚合物解离,金表面被 PMMA 覆盖展示出疏水性.该过程是可逆的.因此,我们通过超分子聚合物光控的可逆形成和解离,实现了对金表面亲疏水性的连续可逆调节.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

缩水甘油 (Aldrich, 96%), 使用前经分子筛干燥后减压蒸馏; β -环糊精 (β -CD, TCI, > 95%), 使用前用水重结晶 2 次后干燥; 18-冠-6 (Acros, 99%); 氢化钾 (KH, Acros, 25 ~ 35 wt%), 新蒸四氢呋喃洗掉矿油后真空干燥; 4-羟基偶氮苯 (Acros, 97%); 4-氰基-4-((十二烷基硫烷基硫羰基)硫烷基)戊酸 (Sigma-Aldrich, 97%); 3-溴-1-丙醇 (Acros, 97%); *N,N'*-二环己基碳二亚胺 (DCC, Acros, 99%); 4-二氨基吡啶 (DMAP, Acros, 99%); 偶氮二异丁腈 (AIBN, Acros, 98%); 甲基丙烯酸甲酯 (MMA, 国药集

团, 分析纯), 使用前减压蒸馏; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, Acros, 99.8%, Extra Dry); 甲苯 (国药集团, 分析纯), 使用前钠丝干燥回流; 二氯甲烷 (DCM, 国药集团, 分析纯), 使用前氢化钙干燥后回流; 其他常规试剂均购自国药集团并直接使用.

1.2 CD-g-HPG 的合成

参照本实验室之前报道的合成方法^[17], 以 β -环糊精为引发单元, 采用可控阴离子开环多支化聚合的方法 (ROMBP) 合成 (如图 1 所示). 具体合成方法如下: 取干净的 100 mL 茄型瓶, 放入磁力搅拌子, 用翻口塞封口, 在双排管上反复抽真空通氮气, 同时用明火烤瓶子, 以尽量除去瓶中的氧气和水分. 然后将瓶子放入手套箱, 依次加入 50 mL 干燥的 DMF、 β -CD (0.4 g, 0.35 mmol)、18-冠-6 (0.66 g, 2.5 mmol). 待完全溶解后, 加入 KH (0.11 g, 2.8 mmol), 并强烈搅拌 1 h. 随后将温度升至 80 °C, 用微量注射泵缓慢滴加 (0.3 mL/h) 缩水甘油单体 (3.2 g, 41 mmol), 滴加完后继续在 80 °C 反应 24 h. 反应结束后, 将茄瓶从手套箱中取出, 待溶液冷却至室温后, 把反应产物直接倒入透析袋中 (截留分子量为 2000), 在去离子水中透析 3 天, 以除去未反应的单体、环糊精及冠醚. 最后, 把透析袋中的溶液旋干得到淡黄色黏稠液体 (2.5 g, 产率为 63%).

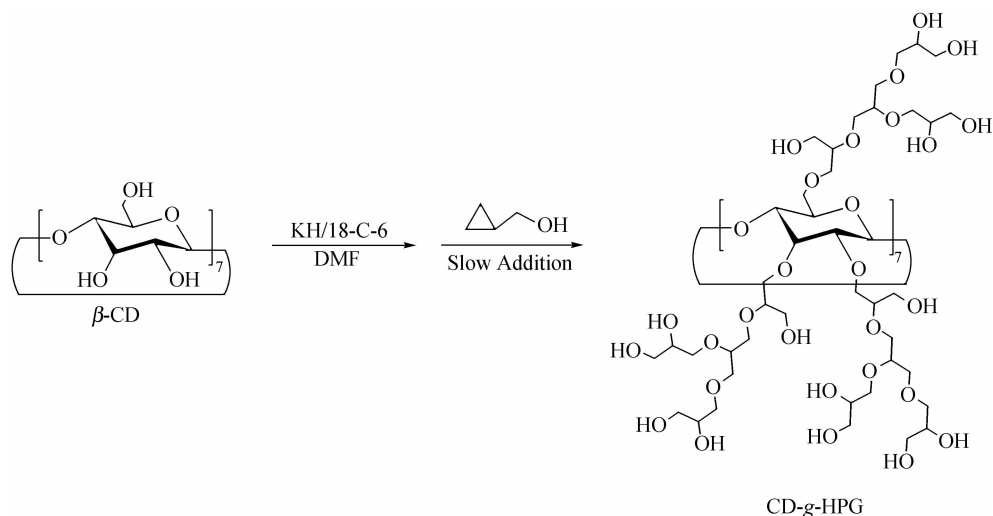


Fig. 1 Synthesis of CD-g-HPG

1.3 PMMA-AZO 的合成

PMMA-AZO 合成分为 3 步 (见图 2): (1) 3-羟丙氧基-4-偶氮苯的合成; (2) 含有偶氮苯官能团

的 RAFT 链转移剂 (CTA-AZO) 的合成; (3) CTA-AZO 调节甲基丙烯酸甲酯的 RAFT 聚合.

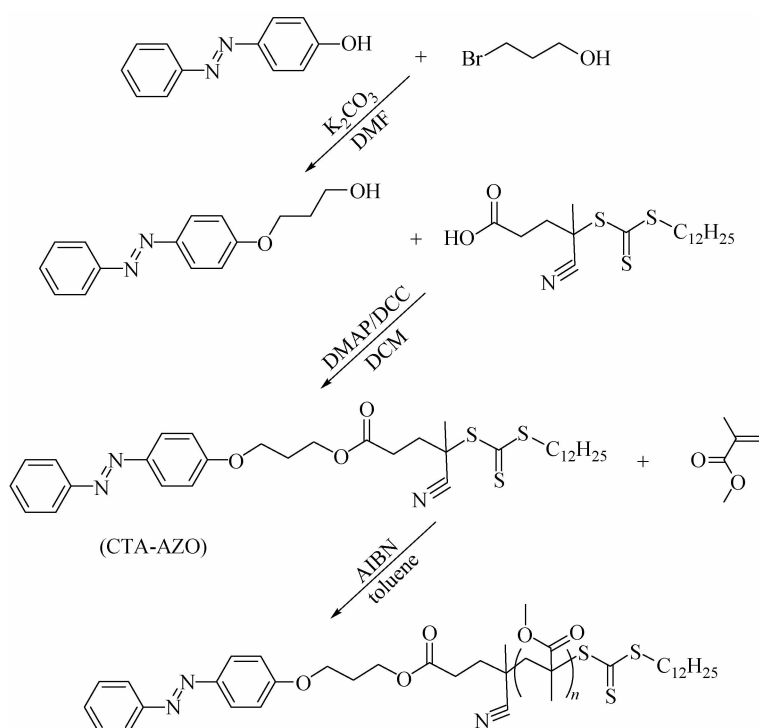


Fig. 2 Synthesis of PMMA-AZO

1.3.1 3-羟丙氧基-4-偶氮苯的合成

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 100 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),随后依次加入 4-羟基偶氮苯(4 g, 20 mmol)、3-溴-1-丙醇(3.34 g, 24 mmol)、无水碳酸钾(4.14 g, 30 mmol),搅拌下溶解,75 ℃反应 8 h.冷却至室温,倒入冷水,用氯仿萃取后,有机相依次用 1 mol/L 盐酸、饱和食盐水洗涤.分液后有机相用无水硫酸镁干燥,过滤,旋干后得到黄色固体.过硅胶柱($V(\text{CH}_2\text{Cl}_2):V(\text{EA})=6:1$, $R_f=0.27$)提纯,收集产物点溶液,旋干得到黄色固体(4.5 g,产率约 90%).

1.3.2 含有偶氮苯官能团的 RAFT 链转移剂(CTA-AZO)的合成

取 250 mL 带支管的茄型瓶,加入磁力搅拌子,用翻口塞封口,在双排管上反复抽真空一通氮气,并用明火烘烤,以除去瓶内的水分.在加大氮气流量的情况下,打开翻口塞,加入 4-氰基-4-((十二烷基硫烷基硫烷基)硫烷基)戊酸(5.43 g, 14 mmol), 3-羟丙氧基-4-偶氮苯(1.79 g, 7 mmol), DCC(2.88 g, 14 mmol), DMAP(0.35 g, 2.8 mmol),然后用翻口塞封口,抽真空一通氮气 3 次后,用注射器注入 120 mL 二氯甲烷,室温下反应 12 h.反应结束后,过滤除去反应生成的二环己基脲(DCU),然后旋蒸浓缩,再过滤,重复 3 次

后除去反应物中的绝大多数 DCU.最后将溶剂旋蒸干,得到黄色固体.将黄色固体过硅胶柱提纯($V(\text{CH}_2\text{Cl}_2):V(\text{hexane})=1:2$),收集产物溶液旋干得到黄色固体(3.5 g,产率约 80%).

1.3.3 CTA-AZO 调节甲基丙烯酸甲酯的 RAFT 聚合

取干净的 10 mL Schlenk 瓶,向其中加入磁力搅拌子,用明火烘烤后,加入 AIBN(11.2 mg, 0.07 mmol),链转移剂 CTA-AZO(77.4 mg, 0.123 mmol),用翻口塞封口并抽真空-通氮气 3 次.随后用注射器注入溶有 MMA 单体(617 mg, 6.16 mmol)的无水甲苯溶液(0.7 mL),并采用冷冻-抽真空一通氮气—溶解循环的方法进一步除去体系中的氧气.将温度升至 70 ℃,反应体系逐渐变黏稠,约 18 h 后用液氮淬灭,打开瓶盖,在乙醇中缓慢溶解.将产物溶剂旋干,用少量四氢呋喃溶解后,在 20 倍体积的冷甲醇中沉淀 3 次,除去未反应单体、链转移剂及小分子副产物.得到的产物在真空烘箱中 50 ℃干燥 24 h,最终产物为黄色固体 PMMA-AZO(460 mg,产率约为 63%).

1.4 金表面接枝“线性-超支化”超分子聚合物 PMMA-*b*-HPG

将表面镀金的硅片(以后统称金片)裁剪为 2 cm × 2 cm 的方形,然后在强酸洗液($V(98\%$ 浓

硫酸): $V(30 \text{ wt\% 双氧水}) = 70:30$ 中浸泡 30 min. 用大量的乙醇和去离子水反复清洗, 以确保表面无残留硫酸. 随后, 用高纯氮将金表面吹干, 保存在洁净的培养皿中备用. 取 PMMA-AZO (49.4 mg, 0.01 mmol) 和 CD-g-HPG (54.1 mg, 0.01 mmol) 置于带有干净搅拌子的洁净的 10 mL 样品瓶中, 随后加入 5 mL DMF. 待完全溶解后, 向其中加入 0.5 mL 的超纯水, 强烈搅拌 30 min 后, 将溶液用 450 nm 有机相滤头过滤, 以除去溶液中的杂质. 最后, 将金片浸泡在上述新鲜制得的 PMMA-AZO 和 CD-g-HPG 的溶液中 ($V(\text{DMF}):V(\text{H}_2\text{O}) = 10:1$), 低功率超声(避免金膜脱落) 15 min 后, 继续浸泡 12 h. 然后将金片取出, 用超纯水反复冲洗, 以除去物理吸附在表面的聚合物. 最后用超纯氮将金表面的水吹干, 即得到超分子聚合物 PMMA-*b*-HPG 改性的金表面.

1.5 紫外-可见光照下金表面亲疏水转变研究

将超分子聚合物改性的金片置于培养皿中, 加适量超纯水(没过金表面), 置于紫外灯(365 nm, 8 W)探头下照射 12 h 后, 用超纯水反复冲洗金表面. 然后用高纯氮将表面的水分吹干, 放入干燥器中保存.

将上述样品在可见光照下重新浸泡于溶有 CD-g-HPG 的溶液中 (50 mg/mL) ($V(\text{DMF}):V(\text{H}_2\text{O}) = 10:1$), 静置 12 h, 将金片取出, 用超纯水反复冲洗后高纯氮吹干, 放入干燥器中保存.

1.6 分析与表征

1.6.1 核磁共振(NMR)

$^1\text{H-NMR}$ 谱通过 Varian Mercury Plus 400 (400 MHz) 在 25 °C 下进行测试. 所用氘代试剂为重水 (D_2O , $\delta = 4.70$) 和氘代氯仿 (CDCl_3 , $\delta = 7.26$), 四甲基硅 (TMS) 为内标. 二维核磁 (2D NOESY 谱) 是将等摩尔比的 PMMA-AZO 与 CD-g-HPG 溶在 $\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}$ 混合溶剂中 (10:1, V/V), 在 Bruker AVANCEIII 400 MHz 核磁仪上记录的, 实验温度 300 K.

1.6.2 凝胶渗透色谱(GPC)

聚合物 PMMA-AZO 采用 Waters 1515 凝胶色谱仪, 以四氢呋喃为流动相, 流速 1.0 mL/min 时测得其时间淋洗曲线. 用线性聚甲基丙烯酸甲酯标准曲线校正后, 得到其分子量及分子量分布. 聚合物 CD-g-HPG 是通过 TSK HLC-8320GPC 测得其分子量及分子量分布. 测试温度为 40 °C, 以溶有 LiBr 的 *N,N'*-二甲基甲酰胺为流动相, 流速

0.6 mL/min, 实验结果用线性聚甲基丙烯酸甲酯标准曲线标定.

1.6.3 X 光电子能谱(XPS)

通过 Kratos Axis Ultra^{DL} 型 (日本岛津-Kratos) 光谱仪采集, 分析器模式为 hybrid magnification, 射线源为单色化 Al $K\alpha$ (1486.6 eV). 测试时, 检测器与样品表面呈 90° 角. 宽谱采集时通能为 160 eV, 射线源功率为 75 W; 窄谱采集时通能为 40 eV, 射线源功率为 150 W. 通过金的 Au 4f 峰 (84.1 eV 和 88.1 eV) 对元素能量位移进行校正.

1.6.4 接触角(CA)

通过 Contact Angle System OCA 20 (德国 DataPhysics) 在室温下测得. 每次测量所用水滴约为 3 μL .

2 结果与讨论

2.1 CD-g-HPG 的表征

图 3 是 CD-g-HPG 的核磁氢谱和 GPC 结果. 从 CD-g-HPG 的核磁氢谱中可以看出, 化学位移 4.9 ~ 5.1 为环糊精上 1 号位质子的信号峰, $\delta = 3.0 \sim 4.0$ 为环糊精 2 ~ 6 号位上质子和 HPG 上亚甲基和次甲基上质子的信号峰. 根据积分面积, 并参考我们之前报道的公式^[17] 可以算出 CD-g-HPG 的聚合度:

$$\text{DP} = \frac{(B - 6A)/5}{A/7}$$

其中 A 、 B 分别代表核磁中环糊精 1 号位质子信号的积分面积和 $\delta = 3.0 \sim 4.0$ 区间内信号的积分面积. 经过计算, 合成的 CD-g-HPG 的聚合度 $\text{DP} = 58$, 分子量为 5410. 从 GPC 结果中可以看出, GPC 淋洗曲线是很好的单峰, 说明产物很纯净. GPC 结果用线性 PMMA 标定, CD-g-HPG 的相对分子质量为 3300, 分子量分布为 1.3. GPC 结果和核磁结果不相符, 这主要是因为我们合成的 CD-g-HPG 是超支化结构的, 其流体力学半径比同分子量的线性聚合物要小, 所以其保留时间比线性聚合物要长. 用线性聚合物标准曲线标定, 结果会比实际偏小. 所以, CD-g-HPG 的分子量以核磁结果为准.

2.2 PMMA-AZO 的表征

图 4 是 PMMA-AZO 合成的中间产物和最终产物核磁图以及 PMMA-AZO 的 GPC 结果. 从图 4 中可以看出, 核磁峰均有归属且无杂峰, 说明各步

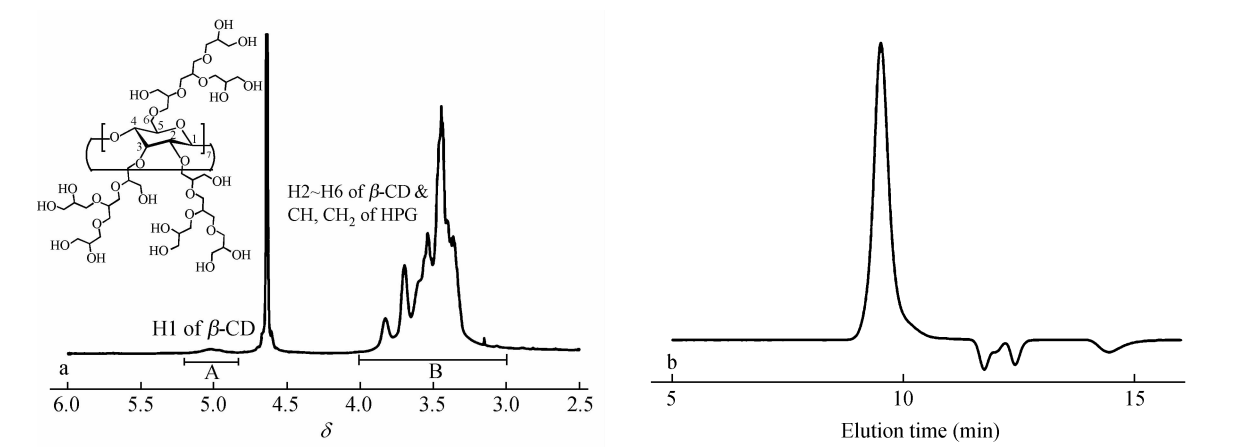


Fig. 3 (a) ^1H -NMR spectrum (D_2O , 298 K) and (b) GPC trace (THF) of CD-g-HPG

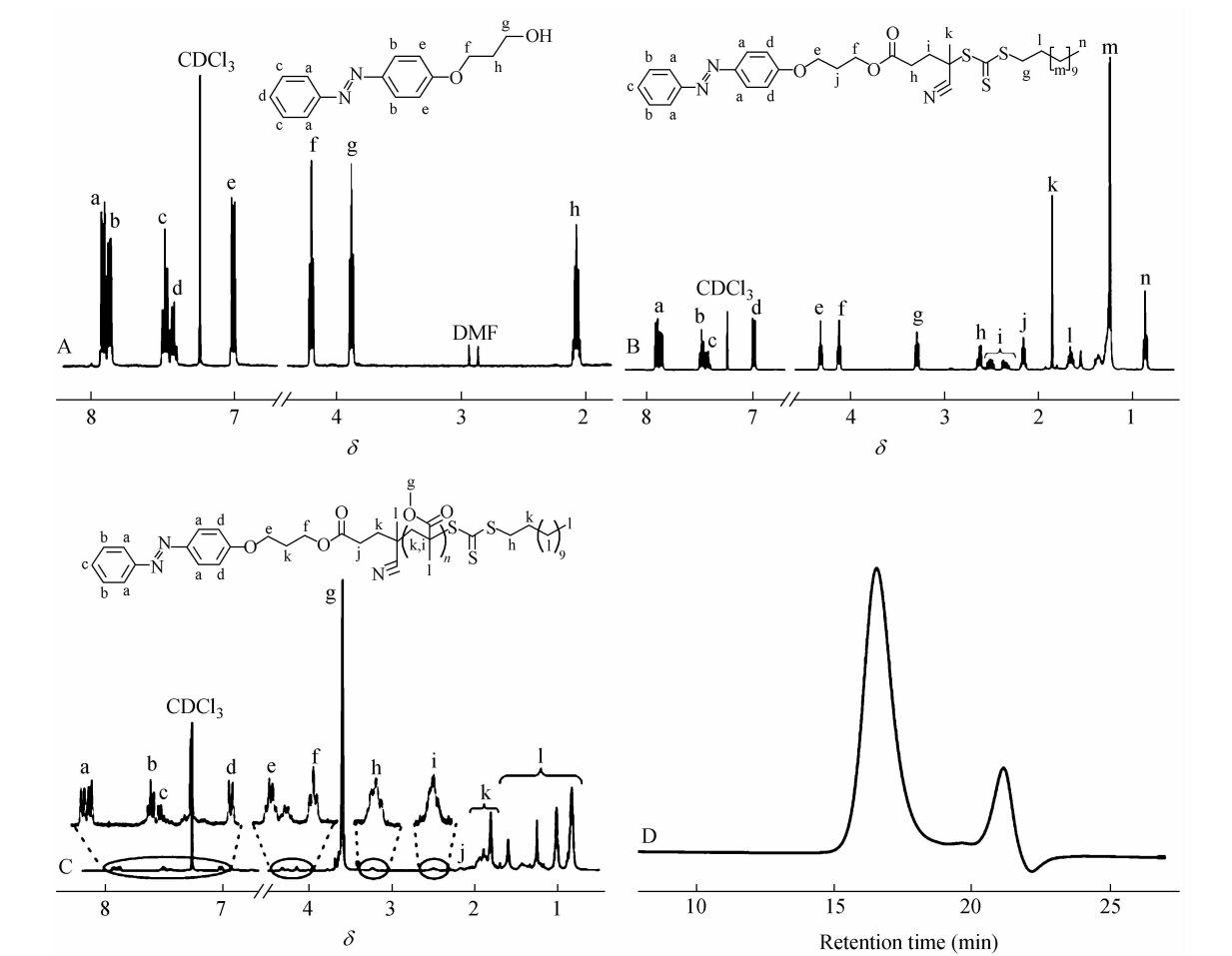


Fig. 4 ^1H -NMR spectra of 4-(3-hydroxypropyloxy)-azobenzene (A), CTA-AZO (B) and PMMA-AZO (C) at 300 K; (D) GPC curve of PMMA-AZO

目标产物纯净. 根据偶氮苯的特征峰面积与甲基丙烯酸甲酯单元中的特征峰面积,由 PMMA-AZO 的核磁氢谱可以计算出聚甲基丙烯酸甲酯的聚合度. 因此,根据以下公式计算得到了 PMMA-AZO 的聚合度为 41,分子量为 4700:

$$\text{DP} = \frac{B/3}{A/4}$$

其中 A,B 分别代表 PMMA-AZO 核磁氢谱中化学位移为 $\delta = 7.8$ 处和 $\delta = 3.5 \sim 3.8$ 之间的峰的峰面积. 随后,用凝胶渗透色谱(GPC)对其分子量和分子量

分布进行了表征. PMMA-AZO 随时间的淋洗图 为较窄的单峰,说明聚合物纯净没有低聚物. GPC 结果用线性 PMMA 标定后,其相对分子质量为 4700, 分子量分布(PDI)为 1.09. GPC 结果与核磁结果吻 合,说明了聚合物 PMMA-AZO 的成功合成.

2.3 超分子聚合物 PMMA-*b*-HPG 的表征

用超分子聚合物 PMMA-*b*-HPG 对金表面进行 修饰,首先需要证明 CD-*g*-HPG 与 PMMA-AZO 可 以通过环糊精/偶氮苯之间的主客体识别作用

形成超分子聚合物 PMMA-*b*-HPG. 因此,将等摩尔 的 CD-*g*-HPG 和 PMMA-AZO 溶于氘代二甲基亚 砜和重水的混合溶剂中 ($V(\text{DMSO-d}_6):V(\text{D}_2\text{O}) = 10:1$),并检测其 2D-NOESY 信号. 从图 5 中可 以看到,环糊精疏水内腔的质子(H3&H5)与偶氮 苯环上的质子之间有明显的相关信号峰(图中方 框标注),证明了环糊精与偶氮苯之间发生了主 客体复合,也进一步说明了超分子聚合物 PMMA- *b*-HPG 的形成.

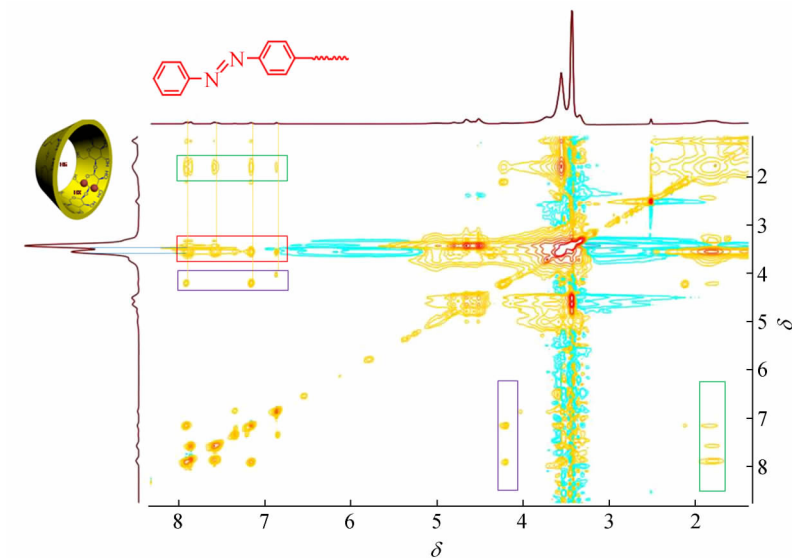


Fig. 5 2D-NOESY spectrum of PMMA-AZO and CD-*g*-HPG in mixed solvents ($V(\text{DMSO-d}_6):V(\text{D}_2\text{O}) = 10:1$) at 300 K

2.4 金表面接枝超分子聚合物 PMMA-*b*-HPG 的表征

对在超分子聚合物 PMMA-*b*-HPG 溶液中浸 泡过的金表面进行光电子能谱(XPS)分析,从图

6 中可以看出,金表面由 C、O、N、S、Au 元素组成, 说明金表面是含有聚合物的. 由于在超分子聚合 物溶液中浸泡后,金表面用大量的超纯水冲洗过, 所以物理吸附到表面的聚合物可以忽略不计,而

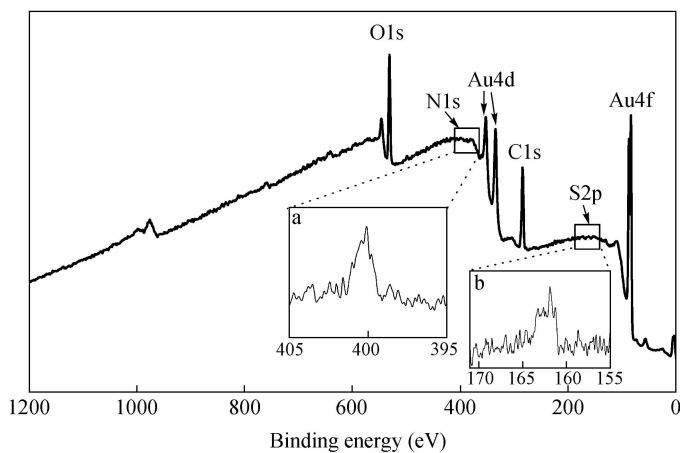


Fig. 6 XPS spectrum of Au surface modified by supramolecular PMMA-*b*-HPG (90°) (Insets (a) and (b) are the magnified signals of N1s and S2p, respectively.)

XPS 结果中显示有很强的碳、氧的信号,说明超分子聚合物已经成功的接枝到了金表面. 氮、硫元素的信号比较弱,是由于氮、硫原子存在于线性 PMMA-AZO 聚合物中,含量很少并被 CD-*g*-HPG 中大量的碳、氧原子覆盖造成的. 另外我们还注意到,硫元素的信号峰出现在 162 eV 附近,这是 S—Au 键的特征峰^[25,26],进一步证实了聚合物是通过化学键链接在金表面的.

图 7 是金表面接枝超分子聚合物前后的水接

触角. 从图 7 中可以看出,改性前金表面的水接触角为 73°,接枝聚合物后金表面的水接触角为 63°,修饰后的金表面呈亲水性且较修饰前亲水性有所改善. 这是由于超分子聚合物接枝在金表面后,含有三硫代酯结构的疏水的 PMMA 链段排布在内层,而亲水的 HPG 链段则会排布在表面的外层,使得表面亲水性增强. 这也进一步证明了金表面接枝了超分子聚合物 PMMA-*b*-HPG.

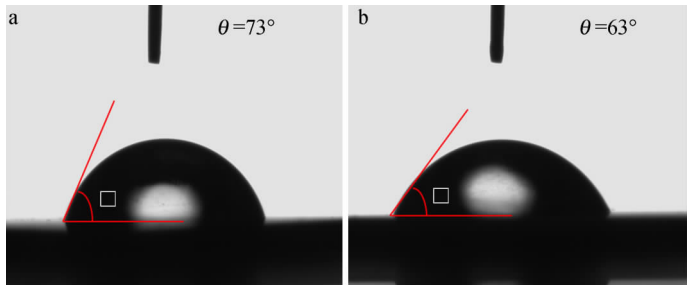


Fig. 7 Water-contact angle images of Au surface before (a) and after (b) modification

2.5 紫外-可见光照下金表面亲疏水性质的转变

众所周知,偶氮苯是一种具有顺反异构体的光致变色分子,会在紫外光照下发生异构化,由反式转变为顺式,在可见光照下,又可以由顺式恢复到反式. 而由于尺寸效应,反式偶氮苯可以与环糊精发生主客体识别形成复合物,而顺式偶氮苯却不能^[27,28]. 因此,紫外光照会引起环糊精偶氮苯之间的主客体识别作用被破坏,进而引起超分子聚合物 PMMA-*b*-HPG 的解离. 图 8 是紫外光照后金片表面的 X 光电子能谱. 从图 8 中可以看出,光照后金表面仍然是由 C、O、N、S、Au 元素组成的,说明金表面仍然有聚合物. 样品经过紫外光照后用大量的超纯水冲洗过,所以避免了聚合物物理吸附在金表面,而且 S 的信号峰出现在 162 eV 附近,也证明了聚合物是通过 S—Au 键接枝在金表面的. 综上所述,紫外光照不会破坏聚合物与金表面相互作用的 S—Au 键,聚合物仍可以通过三硫代酯键固定在金表面.

同时对紫外光照后的金表面进行水接触角测试. 如图 9(a) 所示,紫外光照后金表面的接触角由 63°变为 91°,即金表面由亲水变为了疏水. 近 30°的水接触角的变化说明,紫外光照后亲水的 CD-*g*-HPG 从表面脱落,疏水的 PMMA-AZO 暴露在金表面. 这个接触角变化比理论的值要小,我们认为这是由于空间位阻效应,超分子聚合物在金

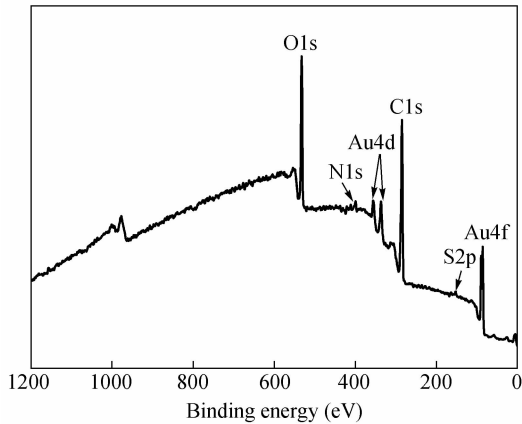


Fig. 8 XPS spectrum of Au surface after UV irradiation (90°)

表面的接枝不够致密所导致的. 随后,我们将紫外光照后的金片在可见光照射下重新浸泡在溶有 CD-*g*-HPG 的溶液中,测试其接触角的变化. 从图 9(b)中可以看出,经过重新浸泡在 CD-*g*-HPG 的溶液中后,金表面的水接触角可以恢复到 65°. 这说明在可见光照射下,金表面的偶氮苯基团与溶液中 CD-*g*-HPG 上的 β -环糊精仍可以发生主客体识别,将 CD-*g*-HPG 重新固定在金表面,从而恢复其亲水性.

反复对金表面进行紫外光照射-可见光下浸泡处理后,测得其表面水接触角的变化,如图 10 所示. 从图 10 中可以看出,经过多次处理后,金表

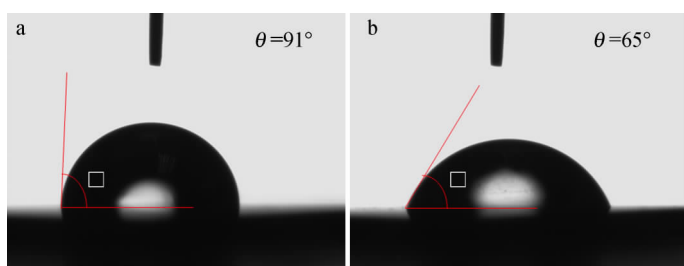


Fig. 9 Water-contact angle images of Au surface after UV irradiation (a) and further immersing into CD-*g*-HPG solution under visible light (b)

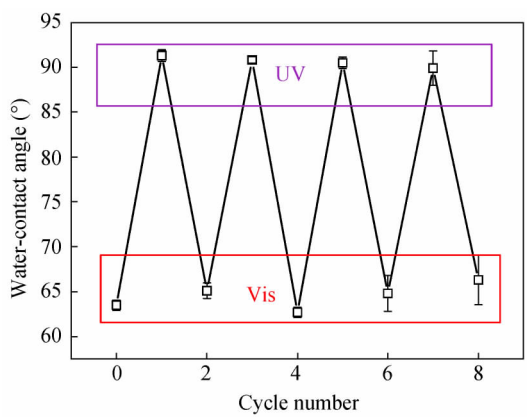


Fig. 10 Water-contact angle of polymer modified surface with the increasing number of interchangeable UV-Vis irradiation cycles

面仍能保持较好的亲疏水间的转变.这也说明了,经过多次紫外-可见光照射后,S—Au键仍然稳定,并且环糊精与偶氮苯仍能发生主客体识别作用.

3 结论

分别通过可控负离子开环多支化聚合方法 (ROMBP) 和可逆加成-断裂链转移聚合方法

(RAFT)合成了含有 β -环糊精结构单元的亲水超支化缩水甘油醚(CD-*g*-HPG)和含有偶氮苯结构单元的疏水线性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA-AZO).两者可以通过 β -环糊精和偶氮苯分子之间的主客体识别作用形成 α - ω_n 型“线性-超支化”超分子两亲性嵌段共聚物PMMA-*b*-HPG.通过线性 α 端的三硫代酯结构与金形成的S—Au键把超分子聚合物固定在金表面,使金表面呈现亲水性.当对其进行紫外光照后,环糊精/偶氮苯主客体识别作用被破坏,超分子聚合物解离,亲水的CD-*g*-HPG从金表面脱落,疏水的PMMA-AZO暴露出来,表面呈现疏水性.当进一步在可见光照射下将金片浸泡在含有CD-*g*-HPG的溶液后,CD-*g*-HPG可以通过环糊精/偶氮苯的主客体识别作用重新固定在金表面,使其恢复亲水性,并且这种亲疏水性之间的转变是连续可逆的.此外,由于我们成功地在金表面引入了大量 ω_n 型亲水性HPG,HPG表面的众多羟基官能团可以进一步改性,从而实现对基因、蛋白等目标分子的高效识别,而且这些识别点可以在紫外光作用下可逆解离.因此有望在智能检测和纯化方面取得新应用.

REFERENCES

- 1 Riess G. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1107 ~ 1170
- 2 Mai Y, Eisenberg A. Chem Soc Rev, 2012, 41: 5969 ~ 5985
- 3 Nakashima K, Bahadur P. Adv Colloid Interface Sci, 2006, 123 ~ 126: 75 ~ 96
- 4 Yang S K, Ambade A V, Weck M. Chem Soc Rev, 2011, 40: 129 ~ 137
- 5 Wurm F, Frey H. Prog Polym Sci, 2011, 36: 1 ~ 52
- 6 Gitsov I, Wooley K L, Fréchet J M J. Angew Chem Int Ed, 1992, 31: 1200 ~ 1202
- 7 Ge Z, Luo S, Liu S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44: 1357 ~ 1371
- 8 Kricheldorf H R, Stukenbrock T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1998, 36: 31 ~ 38
- 9 Wurm F, Klos J, Ráder H J, Frey H. J Am Chem Soc, 2009, 131: 7954 ~ 7955
- 10 Wurm F, Dingels C, Frey H, Klok H-A. Biomacromolecules, 2012, 13: 1161 ~ 1171
- 11 Wurm F, Hofmann A M, Thomas A, Dingels C, Frey H. Macromol Chem Phys, 2010, 211: 932 ~ 939
- 12 Nuhn L, Schüll C, Frey H, Zentel R. Macromolecules, 2013, 46: 2892 ~ 2904

- 13 Wang C, Wang Z, Zhang X. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 608 ~ 618
- 14 Wang Y, Xu H, Zhang X. *Adv Mater*, 2009, 21: 2849 ~ 2864
- 15 Liu K, Kang Y, Wang Z, Zhang X. *Adv Mater*, 2013, 25: 5530 ~ 5548
- 16 Zou J, Guan B, Liao X, Jiang M, Tao F. *Macromolecules*, 2009, 42: 7465 ~ 7473
- 17 Tao W, Liu Y, Jiang B, Yu S, Huang W, Zhou Y, Yan D. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 762 ~ 764
- 18 Yu X, Wang Z, Jiang Y, Shi F, Zhang X. *Adv Mater*, 2005, 17: 1289 ~ 1293
- 19 Feng X, Feng L, Jin M, Zhai J, Jiang L, Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 62 ~ 63
- 20 Sun T, Wang G, Feng L, Liu B, Ma Y, Jiang L, Zhu D. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 357 ~ 360
- 21 Wang S, Song Y, Jiang L. *J Photochem Photobiol C*, 2007, 8: 18 ~ 29
- 22 Minko S, Müller M, Motornov M, Nitschke M, Grundke K, Stamm M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 3896 ~ 3900
- 23 Wang X, Kharitonov A B, Katz E, Willner I. *Chem Commun*, 2003, (13): 1542 ~ 1543
- 24 Wan P, Jiang Y, Wang Y, Wang Z, Zhang X. *Chem Commun*, 2008, (44): 5710 ~ 5712
- 25 Rodriguez J A, Dvorak J, Jirsak T, Liu G, Hrbek J, Aray Y, Gonzlez C. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 276 ~ 285
- 26 Wyszogrodzka M, Haag R. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 1043 ~ 1054
- 27 Jin H, Zheng Y, Liu Y, Cheng H, Zhou Y, Yan D. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10352 ~ 10356
- 28 Nalluri S K M, Voskuhl J, Bultema J B, Boekema E J, Ravoo B J. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9747 ~ 9751

An Amphiphilic Linear-hyperbranched Supramolecular Block Copolymer and Its Application in Rendering Phototuning Wettability to Gold Surface

Wen-feng Jiang, Jian-xin Chen, Song-rui Yu, Yong-feng Zhou*, De-yue Yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Herein, the synthesis of an α - ω_n “linear-hyperbranched” supramolecular block copolymer was reported. First, a linear polymer PMMA-AZO composed of poly (methyl methacrylate) with an azobenzene group at the end was synthesized *via* reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. Secondly, a hyperbranched polymer CD-*g*-HPG composed of hyperbranched polyglycerol with a β -cyclodextrin group at the focal point was synthesized by ring-opening multibranching polymerization (ROMBP). Then, the linear PMMA-AZO and hyperbranched CD-*g*-HPG were conjugated together through the specific CD/AZO host-guest interactions, leading to the formation of amphiphilic linear-hyperbranched supramolecular block copolymer PMMA-*b*-HPG. The supramolecular polymer of PMMA-*b*-HPG can be grafted onto gold surface to form self-assembled monolayer through S—Au bond generated from the α end of trithiocarbonate group, which is introduced into PMMA-AZO by chain transfer agent used in RAFT polymerization. As a result, the modified surface exhibits a hydrophilic feature. When exposed to UV light, however, the hydrophilic CD-*g*-HPG polymers are dropped off from the surface because of the dissociation of AZO/CD complex, and then the surface turns into hydrophobic. Further immersing the gold surface into CD-*g*-HPG solution, a hydrophilic surface can be restored. In this way, a modified gold surface which can be tuned reversibly between hydrophilic and hydrophobic under light stimuli was prepared.

Keywords Supramolecular block copolymers, Linear-hyperbranched, Host-guest interactions, Surface modification, Hydrophilic-hydrophobic transition

* Corresponding author: Yong-feng Zhou, E-mail: yfzhou@sjtu.edu.cn