

无规和嵌段聚丙烯酸酯类温敏共聚物的转变行为研究

糜磊, 钟齐, 王际平

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要:以2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO₂MA)和聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀)为单体,以1:1的比例采用原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization, ATRP)法合成分子量分布较窄的温敏无规共聚物(P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀))和嵌段共聚物(P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀))。利用核磁共振氢谱(¹H NMR)、凝胶渗透色谱仪(GPC)表征其结构;通过紫外-可见分光光度计(UV-Vis)分析聚合物在水溶液中的转变行为;采用白光干涉仪测试位于硅基底表面的温敏高分子薄膜的膜厚随温度的变化和薄膜的温敏性能。结果表明:具有不同链结构的温敏聚合物的转变行为存在显著的差异,P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)仅具有单一的低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST),而P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)则显示出两个LCST;P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)和P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)在薄膜中均表现出更宽的温度转变区间。

关键词:温敏高分子;无规共聚物;嵌段共聚物;薄膜;丙烯酸酯

中图分类号: TQ317.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 05-0278-06

0 引言

温敏聚合物能够对温度的改变做出响应,该响应在很短的时间就能完成,并且在整个过程中不需要添加其他化学助剂;温敏聚合物已经受到人们越来越多的关注,在生物医药、纺织工程和基因工程等领域有着广泛的应用前景^[1-3]。Chen等^[4]将温敏聚合物接枝到棉织物上制备智能透气、透湿纺织品;当外界温度改变时,接枝在棉织物上的聚合物的亲疏水性会发生转变,导致聚合物的体积发生改变,从而影响织物的孔隙,使织物具备透气、透湿的功能。这种智能纺织品可穿着性与原棉织物差距不明显。目前有关温敏聚合物的研究大部分是针对无规共聚物而展开的,无规共聚物由于聚合物单体在链中随机排列,其只含有一个低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST),对应的聚合物只有两种存在状态,即温度高于LCST和温度低于LCST^[5-7]。嵌段共聚物由于结构的原因,能在溶液当中形成胶束结构,因嵌段聚合物在转变过程中存在自组装行为,

对应的聚合物将存在更多可能的状态。

本文研究嵌段温敏聚合物在溶液中和薄膜上的温敏性能及转变行为,并和无规聚合物作比较,期望得出两者温敏性能的区别。以2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO₂MA)和聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀)为单体,以1:1的比例采用原子转移自由基聚合(ATRP^[8-10])法合成分子量分布较窄的温敏无规共聚物P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)和嵌段共聚物P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)^[11-12]。利用¹H NMR, GPC对其结构进行表征;通过UV-Vis研究聚合物在水溶液中的转变行为;采用白光干涉仪测试温敏高分子薄膜的膜厚随温度的变化,研究薄膜的温敏性能。

1 实验部分

1.1 化学试剂和仪器

化学试剂:2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO₂MA, 95%)、聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀, 95%)均来自Sigma Aldrich公司;2-溴

收稿日期: 2017-10-10 网络出版日期: 2018-01-10

作者简介: 糜磊(1993-),男,江苏镇江人,硕士研究生,主要从事温敏聚合物方面的研究。

通信作者: 王际平, E-mail: jpwang@zstu.edu.cn

异丁酸乙酯(EBiB, 98%)、N,N,N',N'',N'-五甲基二乙烯基三胺(PMDETA, 98%)、苯甲醚(分析纯)、氘代氯仿(CDCl_3 , 分析纯)均来自阿拉丁公司;溴化亚铜(CuBr , 98.5%)来自上海强顺化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF, 分析纯)、正己烷(分析纯)、1,4-二氧六环(分析纯)来自杭州高晶精细化工有限公司。

化学仪器: ML104/02 型电子天平(Mettler Toledo 公司), N-1200B 型旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司), DZF-7000 型真空干燥箱(杭州蓝天化验仪器厂), Lambda 35 型紫外-可见光分光光度计(Perkin Elmer 公司), Waters-breeze 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司), F20 型白光干涉仪(Filmetrics 公司)

1.2 实验过程

1.2.1 温敏无规共聚物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 的合成

无氧环境下向干燥洁净的试管中依次加入单体 MEO_2MA (0.554 mL, 3.00 mmol)、 OMEOMA_{300} (0.857 mL, 3.00 mmol)、配体 PMDETA (38 μL , 0.18 mmol)、溴化亚铜 CuBr (17.2 mg, 0.12 mmol)、引发剂 EBiB (17.2 μL , 0.12 mmol) 和苯甲醚 (5.000 mL), 密封试管中 70 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h。反应结束后, 将试管取出后置于冰水浴中, 并放置 20 min, 接着向上述试管中加入 2 mL 四氢呋喃; 以四氢呋喃为流动相, 经过中性三氧化铝柱子, 四氢呋喃淋洗 3 次, 除去催化体系, 得到无色黏稠的液体。通过旋转蒸发除掉大量的四氢呋喃(THF)溶剂, 并加入正己烷沉淀, 反复以四氢呋喃和正己烷溶解-沉淀纯化 3 次, 最后进行真空干燥至恒重, 得到无色透明的黏稠状物质 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 。

1.2.2 温敏嵌段共聚物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ 的合成

以单体、引发剂、配体、催化剂之比为 50.0 : 1.0 : 1.5 : 1.0 为例, 在手套箱中, 向试管中依次加入单体 OEGMA_{300} (2.860 mL, 10.00 mmol)、配体 PMDETA (63 μL , 0.30 mmol)、催化剂 CuBr (29.0 mg, 0.20 mmol)、引发剂 EBiB (34.0 mg, 0.20 mmol) 和苯甲醚 (5.000 mL); 试管密封后其手套箱中取出, 并且在 70 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中反应 2 h, 处理产物 ($\text{POEGMA}_{300}\text{-Br}$) 方式与无规共聚物一致。以遥爪预聚物 $\text{POEGMA}_{300}\text{-Br}$ 作为大分子引发剂, 通过 ATRP 法合成嵌段共聚物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ 。取约 0.6 g 遥爪预聚物 $\text{POEGMA}_{300}\text{-Br}$ 于密封管中, 将密封管转移到手套箱中, 向密封管加入 3.000 mL 苯甲醚, 待预聚物完全溶解后依次加入第二单体 MEO_2MA (4.00 mmol, 740 μL)、

PMDETA (0.12 mmol, 25 μL)、 CuBr (0.08 mmol, 12.0 mg), 苯甲醚 (3.000 mL)。将密封管移出手套箱, 70 $^{\circ}\text{C}$ 油浴反应, 反应时间为 4 h。用上述方式处理产物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ 。

1.2.3 薄膜样品的制备

将尺寸为 2.5 cm \times 2.5 cm 的硅片整齐地放置于聚四氟乙烯卡槽中, 将硅片置于二氯甲烷中, 并升温到 46 $^{\circ}\text{C}$, 煮 30 min 后, 取出硅片并静置于去离子水中, 然后将 33 mL 双氧水 (30%)、33 mL 氨水 (30%~35%) 和 380 mL 去离子水混合, 制备获得碱性水溶液并对其加热。待水溶液温度升高到 66 $^{\circ}\text{C}$ 时把硅片放入其中, 并继续升温至 76 $^{\circ}\text{C}$, 2 h 后取出硅片静置于去离子水中。制备薄膜样品前, 用镊子取出泡在去离子水中的硅片并用大量去离子水清洗, 清洗完后用氮气吹干^[13]。将温敏聚合物分别配置浓度为 10、15、20 mg/mL 的 1,4-二氧六环溶液, 通过旋涂仪把样品旋在清洗好的硅片上。旋涂时转速控制在 3000 r/min, 时间为 30 s, 以保证浓度相同的高分子每次旋涂的薄膜厚度一致。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振氢谱

以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, 室温下用超导傅里叶数字化核磁共振波谱仪(Avance AV 400 MHz, Bruker)测定聚合物的 ^1H NMR 谱图。

1.3.2 凝胶渗透色谱仪

以四氢呋喃(THF)为流动相, 聚苯乙烯为标样, 流速为 1 mL/min, 温度为 30 $^{\circ}\text{C}$, 通过凝胶渗透色谱仪(GPC, Waters-breeze, 美国 Waters 公司)测定得到产物的分子量和聚合物分散性指数(Polymer dispersity index, PDI)。

1.3.3 紫外吸收光谱测试

将温敏聚合物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 和 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ 溶于去离子水中分别配置浓度为 4 mg/mL 和 8 mg/mL 的水溶液, 在连有恒温控制仪的紫外-可见光分光光度计上测定高分子水溶液在 500 nm 处的透光率。

1.3.4 白光干涉仪

在薄膜转变行为测试过程中, 首先将 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 和 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ 薄膜分别置于定制的铝合金样品室内, 并将温度控制在 LCST 以下。而后在样品室的水槽中注入纯净水, 使薄膜处在饱和的水蒸汽环境下膨胀。在薄膜膨胀过程中, 薄膜厚度的测试频率为 1 min/次。待膨胀达到平衡后(注入水后约 120 min), 利用水浴循环

槽对样片室进行升温。在升温过程中,每升高 2°C 后需等待 15 min,以使温度达到平衡值,然后测量薄膜厚度,直到温度高于 LCST。

2 结果与讨论

2.1 温敏聚合物的表征

2.1.1 核磁谱图分析

图 1 为 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 的核磁共振氢谱 (^1H NMR) 图,图 2 为 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-b-OEGMA}_{300})$ 的核磁共振氢谱 (^1H NMR) 图,图中 $\delta = 0.67 \sim 1.3$ (图中 f, f' 表示 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$); $\delta = 1.75 \sim 2.0$ (图中 e, e' 表示 $\text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$); $\delta = 3.3 \sim 3.4$ (图中 d 表示 $\text{H}-\text{O}-\text{CH}_3$); $\delta = 3.5 \sim 3.8$ (图中 b, c 表示 $\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); $\delta = 4.0 \sim 4.25$ (图中 a, a' 表示 $\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_2-$)^[14]。通过对比两种聚合物的核磁氢谱,发现谱图无明显差异,因为合成单体一致,核磁氢谱无法体现单体在聚合物中的排列方式,并且谱图中无明显杂峰,以上结果表明,合成的聚合物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 的纯度较高。

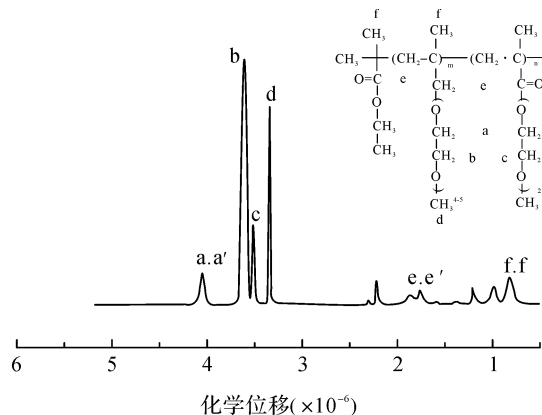


图 1 无规共聚物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 的核磁氢谱图

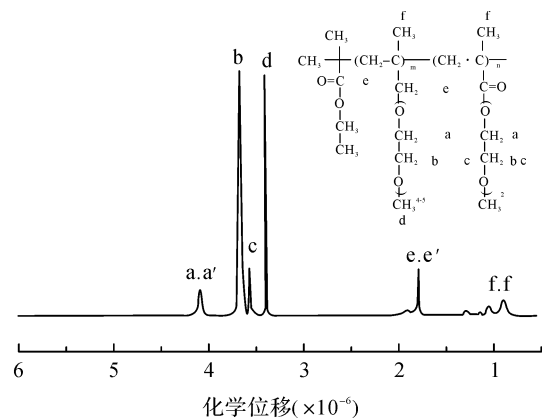


图 2 嵌段共聚物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-b-OEGMA}_{300})$ 的核磁氢谱图

2.1.2 分子量表征

$\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 的数均分子量为 9001,重均分子量为 13033。 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-b-OEGMA}_{300})$ 的数均分子量为 13666,重均分子量为 9938。两者的 PDI 分别为 1.44 和 1.45,均小于 1.50。因此采用 ATRP 合成的聚合物分子量分布较窄,LCST 值固定,符合本实验要求。

2.2 温敏聚合物水溶液的转变行为分析

图 3(a)是 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 水溶液透光率随温度的变化曲线,根据 4 mg/mL 的 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 溶液的透光率曲线可知,当温度低于 50°C 时,透光率接近 100%,当温度超过 52°C 后,溶液的透光率急剧下降,当温度到达 54°C 后,透光率降到 0%。因此,4 mg/mL 的 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 水溶液的 LCST 为 52°C 。当溶液浓度升高到 8 mg/mL 时,LCST 值与 4 mg/mL 的值相比略微降低。在低浓度时,溶液中高分子含量较少,需要较高的温度以加剧分子的热运动,使得分子与分子更容易发生碰撞而聚集,从而发生相转变。当浓度提高时,单位体积溶液中所含高分子个数显著增大,只需要较低的温度,高分子就能实现碰撞而发生聚集,并进而形成较大的颗粒,表现为 LCST 值降低^[15]。

图 3(b)是 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-b-OEGMA}_{300})$ 水溶液透光率随温度的变化曲线,与 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 的透光率随温度的变化曲线不同的是其有两个转变温度,即两个 LCST (LCST₁ 和 LCST₂)。当温度低于 LCST₁ 时,透光率接近 100%(溶液呈透明),当升高温度使得温度大于 LCST₁ 小于 LCST₂ 时,透光率降低(溶液呈半透明),当温度大于 LCST₂ 时,透光率降低到 0%(溶液变浑浊),此时 POEGMA_{300} 链段由亲水转变为疏水,整个高分子链收缩,高分子开始聚集,形成尺寸为几百纳米的较大颗粒,从而透光率急剧降低。并且,随着溶液浓度的升高,LCST 值呈现下降的趋势。

2.3 温敏聚合物薄膜的膨胀与转变行为分析

图 4(a)为 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ 薄膜在 40°C 的水汽环境下薄膜厚度(膜厚与起始膜厚的比值)随着时间变化的曲线。向铝合金样品室中注入水后,在短时间内,铝盒内湿度迅速升高,高分子与水容易形成氢键,从而使得水蒸汽进入薄膜,使得膜厚增加^[16]。起始膜厚为 75 nm 的薄膜,在 10 min 到 20 min 阶段,薄膜厚度膨胀率增长明显,由 100

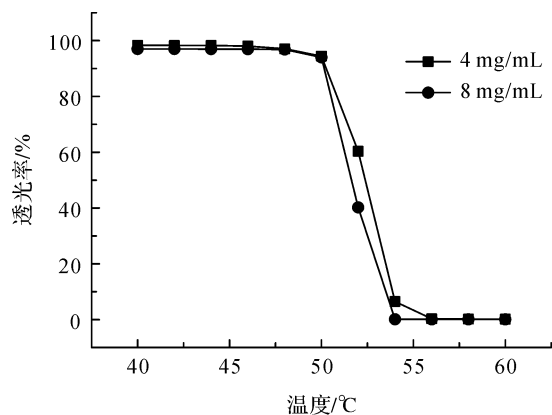
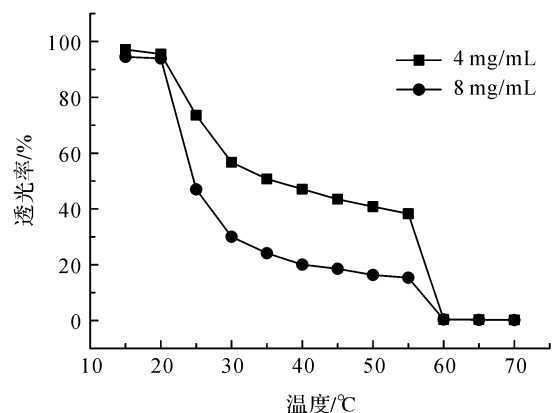
(a) P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)(b) P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)

图3 两种聚合物透光率随温度变化的曲线

增加到140左右,在20 min至120 min阶段,增长趋于平缓直至120 min趋于稳定。50 nm、75 nm和100 nm的在饱和水汽环境下膜厚随时间的变化曲线的结果表明,不同厚度的薄膜的最大膨胀倍数是不同的,随着薄膜厚度的增加,最大膨胀倍数降低。图4(b)为P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)薄膜在20℃水汽环境下薄膜膨胀率(膜厚与起始膜厚的比值)随着时间变化的曲线,与图4(a)对比可知,相同起始膜厚的P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)薄膜最终膨胀率高于P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)薄膜。该行为可能与其嵌段结构有关,之前有学者对温敏高分子与水分子的相互作用做过研究,表明高分子的链结构对其水合作用有影响^[17-19],具体的影响为水分子与侧链上的C=O中的氧原子形成氢键,对于嵌段聚合物来说,在某一个嵌段链上,水分子与一个侧链形成氢键后,会导致侧链的构象发生变化,从而导致其邻近的位置会形成空隙,使得邻近的侧链与水分子更容易形成氢键。此过程类似于日常生活中的“拉链”行为。而对于无规聚合物来说,由于邻近的侧链长短不一,所以该“拉链”行为会受到影响^[20]。

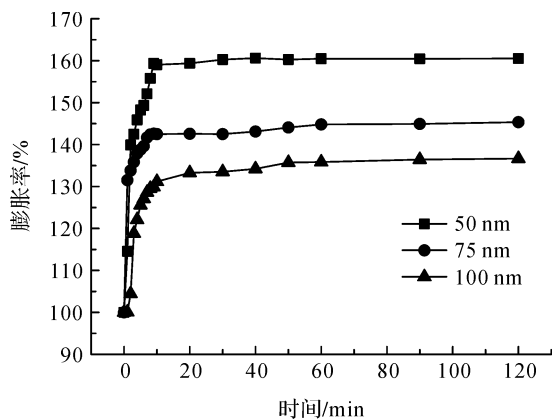
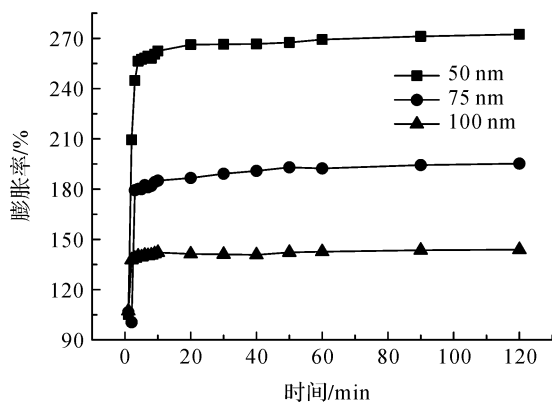
(a) P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)(b) P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)

图4 两种聚合物薄膜在饱和水汽环境下膜厚随时间的变化曲线

图5(a)为P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)薄膜在达到膨胀平衡状态后,升高温度,薄膜厚度的变化。以起始膜厚为75 nm的薄膜为例,当温度升高并接近其LCST时,薄膜厚度逐渐降低;当温度到达其LCST时,聚合物薄膜厚度减少的程度最大;继续升高温度,膜厚逐渐趋于稳定。并且根据图像可知,薄膜的转变温度(即曲线变化最大处)随着膜厚的增加而降低。图5(b)为P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)薄膜在达到膨胀平衡后,升高温度,薄膜厚度随温度的变化曲线。与图5(a)的P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)薄膜不同,P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)薄膜并未呈现出一个比较清晰、明显的转变区间,只能观察到薄膜厚度随着温度升高而降低。

3 结论

运用 ATRP 法合成不同结构的温敏聚合物 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)和 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀),分析聚合物在溶液中,薄膜上的温敏性能。研究发现无规共聚物 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)和嵌段共聚物 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)具有不同的温

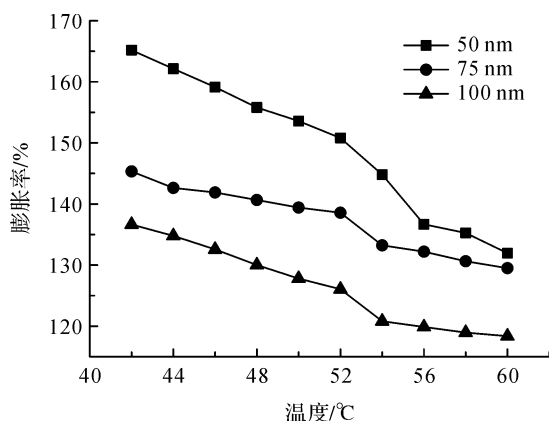
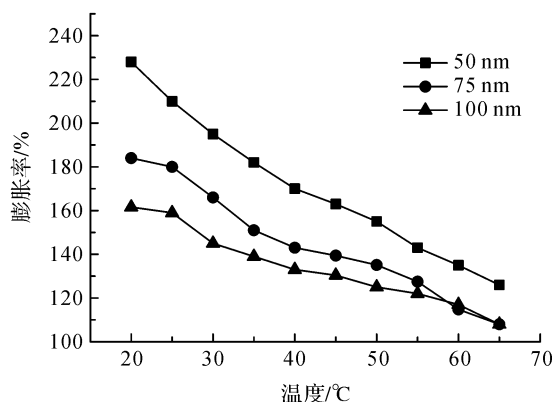
(a) P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)(b) P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)

图5 两种聚合物薄膜厚度随温度的变化曲线

敏性能和转变行为,主要结果如下:

a) ATRP法适用于聚丙烯酸酯类温敏聚合物的合成,且合成的聚合物分子量分布较窄,产率较纯净。

b) 在溶液中无规共聚物 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 只含有一个 LCST,而嵌段共聚物 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 含有两个 LCST。并且两种聚合物的 LCST 值均随着浓度的提高而降低。

c) 制成薄膜后,相同起始膜厚的 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 薄膜的膨胀性能高于 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 薄膜。升高温度, P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 薄膜具有明显的转变区间,在该区间内薄膜厚度显著降低;而 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 薄膜厚度随温度的变化仅仅表现出逐渐降低的行为,并未观察到明显的转变区间。

因此在实际应用当中,可以根据实际所需要的功能选择不同的温敏高分子。

参考文献:

[1] 万智勇,张磊,卢子瑄,等. 温敏药物缓释栓塞剂行兔肝动脉栓塞的实验研究[J]. 介入放射学杂志,2011,20

(7):559-562.

- [2] 李爱华. 温敏聚合物复合材料的制备以及在生物检测和药物缓释方面的应用[D]. 济南:山东大学,2016:60-64.
- [3] 李敏. 温敏型生物降解水凝胶载体防癌基因疫苗经不同途径免疫新西兰大白兔的实验研究[D]. 遵义:遵义医学院,2013:934-938.
- [4] Chen Y, AN J, Zhong Q. Smart control of cotton fabric comfort by cross-linking thermo-responsive poly(2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate-co-ethylene glycol methacrylate) [J]. Textile Research Journal, 2016,87(13):1620-1630.
- [5] Chen T, Fang Q, Zhong Q. Synthesis and thermosensitive behavior of polyacrylamide copolymers and their applications in smart textiles[J]. Polymers,2015,7(5):909-920.
- [6] 吴金丹,钟齐,王际平. 温敏智能纺织材料的研究进展[J]. 中国材料进展,2014,33(11):649-660.
- [7] Diehl C, Schlaad H. Thermo-responsive polyoxazolines with widely tuneable LCST [J]. Macromolecular Bioscience,2009,9(2):157-161.
- [8] 牟思阳,郭静,于春芳,等. ATRP 大分子引发剂的合成及应用[J]. 化学进展,2015,27(5):539-549.
- [9] Acik G, Tasdelen M A. Synthesis and characterization of sugar-based methacrylates and their random copolymers by ATRP[J]. Express Polymer Letters,2017,11(10):799-808.
- [10] Katja S, Julliane K, Andre' L. Design, synthesis, and aqueous aggregation behavior of nonionic single and multiple thermoresponsive Polymers [J]. Langmuir, 2007,23(1):84-93.
- [11] Cody R B, Fouquet T. Paper spray and kendrick mass defect analysis of block and random ethylene oxide/propylene oxide copolymers [J]. Analytica Chimica Acta,2017,989(5):38-44.
- [12] Rebeck N T, Li Y F. Poly(phenylene oxide) copolymer anion exchange membranes [J]. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2013, 51(24):1770-1778.
- [13] 刘红艳,万关良,闫志瑞. 硅片清洗及最新发展[J]. 中国稀土学报,2003,21(1):144-149.
- [14] Lutz J F, Hoth A. Point by point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: is the age of poly (NIPAM) over? [J]. Macromolecules, 2005,39(2):893-896.
- [15] Furyk S, Zhang Y J, Ortiz-Acosta D. Effects of end group polarity and molecular weight on the lower critical solution temperature of poly (N-isopropylacrylamide) [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,

- 2006, 44(4):1492-501.
- [16] 陈杨轶. 基于聚丙烯酸酯类温敏聚合物的柔性智能纺织品的研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2017:38-58.
- [17] 管淑琳. 具有线性响应特征的温敏微凝胶的结构设计及其响应机理研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2016:81-81.
- [18] Maeda Y, Nakamura T, Ikeda I. Changes in the hydration states of poly (Nalkylacrylamide) s during their phase transitions in water observed by FTIR spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2002, 34(23):1391-1399.
- [19] Okada Y, Tanaka F. Cooperative hydration, chain collapse, and flat LCST behavior in aqueous poly (N-isopropylacrylamide) solutions [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(4):4465-4471.
- [20] Jeong B, Gutowska A. Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications [J]. *Trends Biotechnology*, 2002, 20(7):360-360.

Study on transformation behavior of random and block polyacrylate thermosensitive copolymers

MI Lei, ZHONG Qi, WANG Jiping

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: 2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate (MEO_2MA) and Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate(OEGMA_{300}) with a molar ratio of 1 : 1 were applied as monomers to synthesize random copolymer poly(2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate-co-poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) and block copolymer poly(2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate-block-poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) by applying atom transfer radical polymerization (ATRP). The copolymers had narrow molecular weight distribution. ^1H NMR and GPC were applied to characterize their structure. UV-Vis spectroscopy was used to investigate the transition behaviors in aqueous solution. White light interferometry was used to test the change of thermo-responsive polymer film located on the surface of silicon substrate in film thickness with the temperature and thermosensitivity of the film. The results show that, the transition behaviors of thermo-responsive polymers with different chain structure have significant differences. $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ only has single Lower critical solution temperature (LCST), while $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ shows LCST; $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-co-OEGMA}_{300})$ and $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ present wider temperature transformation internal in the film.

Key words: thermo-responsive polymer; random copolymer; block copolymer; thin film; acrylate

(责任编辑: 廖乾生)