

文章编号: 1004-4353(2015)03-0219-06

刚柔嵌段共聚物在水溶液中的温度响应自组装

冯永嘉^{1,2}, 温智廷^{1,2}, 陈铁¹, 金龙一^{1,2*}

(1. 长白山生物资源与功能因子教育部重点实验室(延边大学);

2. 延边大学理学院 化学系; 吉林 延吉 133002)

摘要: 环氧乙烷链具有低临界溶解温度(LCST)效应, 其在水溶液中会随着温度变化在水合作用-脱水作用之间进行可逆的转化, 从而引发分子构象的变化, 并最终改变分子聚集体的形貌和性质. 本文将介绍基于聚环氧乙烷链为柔性链段的刚柔嵌段小分子在水溶液中形成的多种热响应纳米结构以及它们的自组装行为原理, 为热响应纳米材料的制备和研究提供参考.

关键词: 嵌段共聚物; 热响应; 自组装

中图分类号: N533

文献标识码: A

Thermal-responsive self-assembly of rigid-flexible block copolymer in aqueous solution

FENG Yongjia^{1,2}, WEN Zhiting^{1,2}, CHEN Tie¹, JIN Longyi^{1,2*}

(1. *Key Laboratory of Natural Resources of Changbai Mountain & Functional Molecules*

(Yanbian University), Ministry of Education; 2. Department of Chemistry, College of Science,

Yanbian University; Yanji 133002, China)

Abstract: Among the LCST systems, flexible poly (ethylene glycol) (PEG) chains can be dehydrated reversibly with the change of temperature, which makes PEG as a good soft segment of flexible-rigid block molecules for the preparation of thermal-responsive supramolecular nanostructures. In this mini review, diverse thermal-responsive nanostructures, based on the poly (ethylene glycol) (PEG) chains, from self-assembly of rigid-flexible block molecules in aqueous solution will be described.

Key words: block copolymer; thermal-responsive; self-assembly

0 引言

研究水溶液中两亲性分子的自组装行为, 在制备环保材料方面具有很高的应用价值^[1]. 两亲性分子通常包括嵌段共聚物、表面活性剂、肽衍生物和脂质分子等^[2], 这些分子根据外部环境、分子结构和形状、亲水和疏水部分的相对体积分数变化, 可自组装形成多种超分子结构, 如球形或圆柱形胶束、囊泡、丝带、纳米管等. 此外, 一些两亲性

分子通过氢键、静电引力、亲疏水等弱的非共价键相互作用可构筑刺激响应性纳米材料, 而且该材料的聚集体结构变化是动态可逆的, 当它受到外部因素(如温度、光、pH、氧化还原电位等)刺激时其聚集体结构会发生变化^[3], 但如果移除外界刺激又会迅速恢复到原来的聚集体结构^[4].

在诸多自组装结构的单元中, 由刚性棒和柔性线团组成的刚柔嵌段分子, 在柔性侧链的良性溶剂中, 能够形成良好的超分子结构. 文献[5]表

明,在刚柔嵌段分子中,亲水的柔性链和疏水的刚棒的结合使得其在水溶液中形成了柔性亲水链包裹刚性疏水核的良好纳米结构.与线团-线团体系相比,即使是在结构单元分子量非常小的情况下,刚-柔线团体系也可以形成非常有序的纳米聚集体结构.这是因为刚棒部分坚硬的棒状构象使得其在空间上形成了定向排列的结构,当外界环境变化时,这些小分子刚棒部分的排列能够迅速转变到它们的平衡态,因此环境变化对响应性纳米结构的构建是一个非常重要的条件.

近年来,基于聚环氧乙烷链的刚棒-线团分子的自组装研究受到许多学者的关注.本文总结具有代表性的基于聚环氧乙烷链的不同形状刚棒-线团分子的热响应自组装行为,阐述体系温度对自组装结构的影响,为今后设计具有热响应自组装及功能性的刚棒-线团分子提供理论依据.

1 纳米环和穿孔纳米结构之间的变化

如图 1 所示,不对称哑铃型刚性两亲分子(1、2、3)的刚性部分的一端是亲水性低聚(乙二醇)树枝链,另一端是疏水的烷基树枝链.当疏水烷基链的长度增加时,这些哑铃状刚性两亲分子在水溶液中动态地改变自组装纳米聚集体结构,从球状到圆环,然后到平面网,最后到囊泡^[6-7].

文献[8]表明,基于己烷链的哑铃型刚性分子 1,其形成的是横截面直径为 15 nm,平均直径约 115 nm 的圆环.随着烷基链的长度增加(由己烷链变为癸烷链),圆环结构转变为二维片状结构.冷冻 TEM 图显示,片状结构在平面上含有大量的纳米孔,这表明环形结构能够通过横向作用直接转变为平面网状结构.事实上,当体系温度加热到 70 ℃时,圆环结构合并成拥有许多纳米孔的大平面片状结构;体系温度冷却至室温后,平面网状结构完全恢复为环形结构,说明这种由温度导致的结构性变化是可逆的动态过程.此外,分子 2 形成的网状结构在 60 ℃时转变成多层壁的空心囊泡;当温度高于 LCST 时,¹H-NMR 结果表明低聚(乙二醇)树枝链中的氧原子和水分子之间的氢键相互作用消失,说明此时 PEG 链脱水,并导致各向异性刚性部分在内部以平行的方式紧密地堆

积,使纳米结构的疏水侧面更多地暴露到水中.为了减少这种不利接触,分子 2 通过横向疏水相互作用自行转变为二维多孔片状结构和封闭的二维囊泡结构.

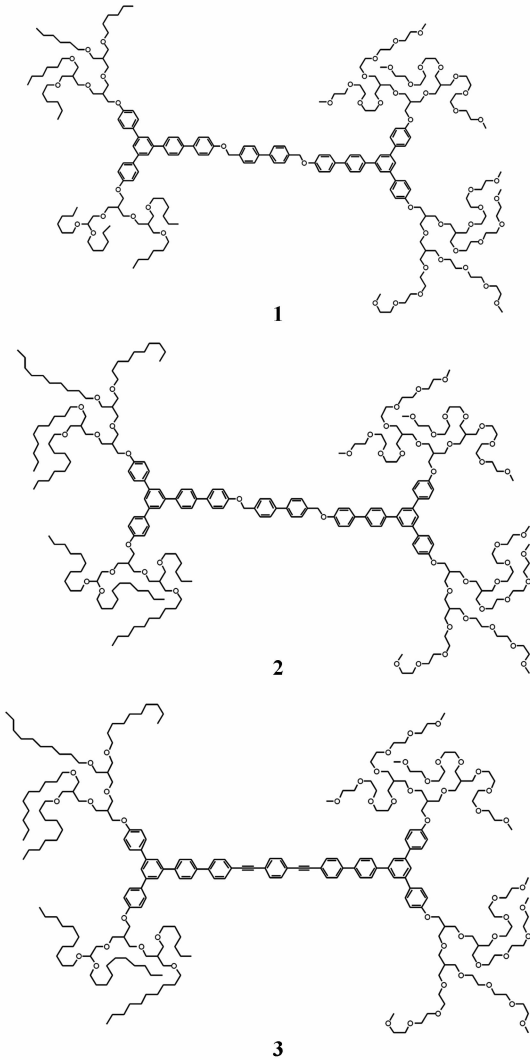


图 1 不对称哑铃型刚性两亲分子 1、2、3

文献[8]表明,哑铃型两亲分子 3 自组装成外壳具有纳米孔的空心球.加热时,这些孔可以从开放状态转变为封闭状态,既能够包裹小分子又不会破坏空心球状结构.冷冻 TEM 图像显示,分子 3 自组装成直径从几百纳米到几微米的囊泡结构,都具有大小约 25 nm 的均匀孔隙.当加热到 65 ℃(LCST)时,多孔囊泡自发转变成封闭囊泡,但仍然保持球形;当温度高于 65 ℃时,低聚(乙二醇)部分脱水转成分子小球,从而导致低聚(乙二醇)链的有效体积分数减小.这说明 PEG 柔性链

失水收缩,刚性部分之间的 π - π 堆积作用增加,使得原本具有高度弯曲的多孔结构转变成一个平坦界面的封闭结构,这种变化减小了刚性部分与链段间不利接触的界面自由能. 另外,分子 3 经过 12 h 的室温退火后,外壳上有孔隙形成,且孔隙数量逐渐增加,随着退火时间的延长,这些孔隙的大小变得更加均匀.

2 非共价大环形成的动态管

近年来,在利用自组装合成管状纳米结构方面虽然有一定的研究进展,但所得到的纳米管在动态响应特性方面仍有一定的不足. Lee 等^[9]报道一部分刺激响应管状纳米结构能够经历可逆的扩张-收缩运动和手性反转的自组装变化. 弯曲型芳香两亲性分子(对映体分子 4、5)在水溶液中自组装成 6 分子大环纳米结构,如图 2 所示. 随着溶液浓度的增加,分子 4 的 CD 光谱信号强度逐渐增加,这表明大环自发进行螺旋堆积,形成手性纳米管. 对映异构体 5 的 CD 光谱信号出现了相反的信号,说明低聚(乙二醇)树枝部分的分子手性转移到了自组装纳米结构中. 经高定向热解石墨(HOPG)原子力显微镜(AFM)证实,分子 4 与分子 5 具有手性和手性反转的差异. 加热后,低聚(乙二醇)链和吡啶单元因失去与水分子之间的氢键作用而脱水,导致芳香部分滑动至完全重叠的位置, π - π 相互作用增强,致使纳米管内外径及横截面积急剧减小. 文献^[9]表明,温度的变化能够引起扩张管和收缩管之间的手性反转,由此证明管状纳米结构的螺旋性对温度是高度敏感并且是动态可逆的. 随着温度的不断变化,手性和尺寸也能够发生变化,这种新颖的热响应手性纳米管将会有广泛的应用前景.

3 T 型分子形成的刺激响应凝胶

材料的光学性质通常可通过诱导构象转化来改变,利用热响应的方法可实现溶胶-凝胶的可逆转变进而影响其三维网状结构. 文献^[10]表明,连有低聚(乙二醇)树枝链的 T 型芳香两亲性分子 6 (如图 3 所示)可自组装形成纤维结构, T 形芳香部分以二聚体的形式聚集,使 π - π 堆积作用最大

化,且亲水性低聚(乙二醇)树枝部分裸露在水环境中. 两亲性分子 6 在水溶液(质量分数为 0.01%)中的最大发射峰与其在二氯甲烷溶液中的最大发射峰相比,发生了红移,但峰强度显著降低,这证明共轭芳香部分发生了聚集. 值得注意的是,上述纤维结构显示出热响应行为,即温度的升高引发其从流体到凝胶的转变. 此过程中,低聚糖(乙二醇)树枝状分子由于脱水转变成纳米纤维相互缠绕的三维网络结构凝胶,其中的特殊现象是:传统的纤维凝胶在加热时溶解,而这些热响应纤维加热时形成了凝胶.

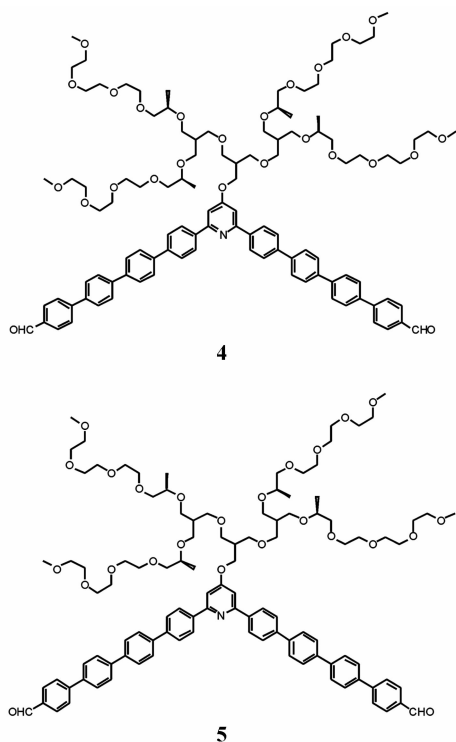


图 2 弯曲型芳香两亲性分子 4、5

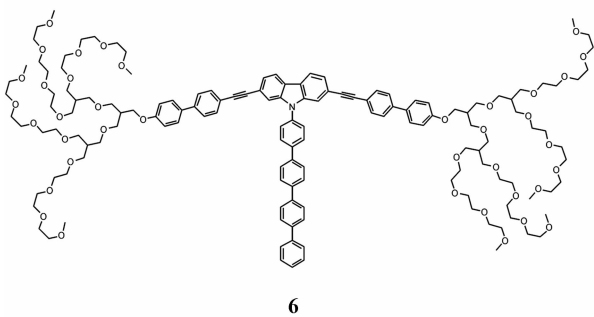


图 3 T 型芳香两亲性分子 6

4 可切换手性的纳米纤维

分子自组装能够产生手性信息的转变,对这一转变加以利用,可构建长螺旋纳米结构^[4],其中重要方法之一是使含有手性树枝链的刚性芳香部分扭转堆积排列.近年来,虽然有很多研究团队对一维螺旋纤维纳米结构进行了研究,但是,如何施加外界刺激才能构筑具有完好形状和尺寸的纳米聚集体却仍是一个难题^[11].哑铃型分子 7 (如图 4 所示)以咔唑封端的菲作为刚性核心,以带有手性的低聚(乙二醇)树枝链作为柔性链,能在室温下自组装成非手性纳米纤维,其水溶液的 TEM 图像显示该纳米纤维无螺旋结构,但有 5 nm 的均一直径,并且 CD 光谱无活性信号^[12-13].

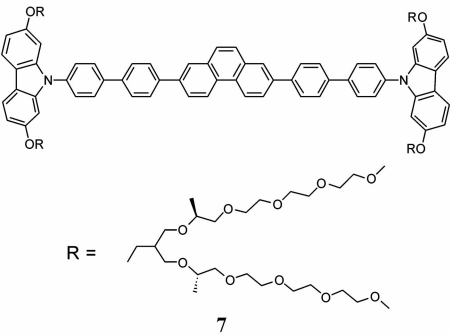


图 4 哑铃型分子 7

文献^[13]研究表明,体系温度的升高能够引发原本非手性纳米纤维可逆地转变为手性纤维,并且 CD 光谱显示出强的科顿效应,表明此时纤维含有螺旋结构.这种纤维的手性转变归因于低聚(乙二醇)树枝链在水介质中的 LCST 行为.当温度高于 LCST 时,低聚物链脱水,体系为了避免疏水部分与水接触,相邻分子间排列变得更加紧密,进而增强了 π - π 堆积相互作用强度,促进了相邻刚棒之间的螺旋堆积.值得注意的是,加热时,该体系显示出了很强的螺旋性,这与传统的现象截然不同^[14].

5 侧链接枝的刚性两亲分子形成的动态纳米结构

近年来,研究人员发现分子自组装形成的空心管在光电器件以及生物通道等领域有潜在的应用^[15].文献^[16]研究发现,刚性的环状分子自组

装后较容易形成空心管.另外一种构建空心的一维管状纳米聚集体方法是使二维薄片沿一个方向卷起,例如刚性两亲分子 8 (如图 5 所示)自组装形成的二维平面薄片受热卷曲形成中空管状结构.两侧接枝的刚性两亲分子 8 的刚棒部分由 7 个对苯基组成,中间苯环两侧分别连有亲水的低聚(乙二醇)树枝链和疏水的树枝化庚基链.冷冻 TEM 和 AFM 数据表明,在室温条件下,分子 8 在水溶液中自组装形成双分子层排列的二维平面薄片,其厚度约为 5.4 nm;当加热至 60 ℃ 时,分子 8 的平面薄片受热弯曲成管状卷轴.这是因为脱水的低聚醚链的疏水性增加了表面能,使得平面薄片变得不稳定,进而沿刚棒的轴线方向卷起,以尽量减少疏水表面与水的接触,直至完全卷曲成空心管状结构.冷却至室温后,管状结构完全恢复成平面薄片,表现出纳米结构的可逆热响应行为.

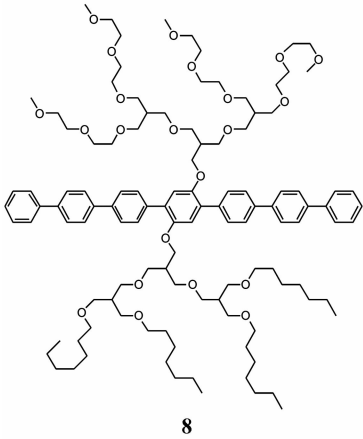


图 5 刚性两亲分子 8

6 纳米纤维自组装形成的响应型向列相凝胶

纳米纤维的构建可以利用分子量小的两亲性分子,这些纤维能相互缠绕而形成水凝胶,这类水凝胶可应用在组织工程和可控药物输送等领域.自组装纳米纤维可以形成向列相液晶,也可以在取向状态下自发地固定,形成各向异性的凝胶.文献^[17]表明,横向接枝的刚性两亲分子 9 (如图 6 所示)可自组装形成热响应凝胶.分子 9 的 TEM 图像显示,其形成的纳米纤维直径均约为 8 nm,长为几微米.经 DLS 实验进一步证实,分子 9 在

溶液中形成的是细长的纤维.值得注意的是,分子 9 溶液的荧光光谱与氯仿溶液相比出现了一个增强的发射峰,而且红移的吸收峰以及增强的荧光强度都具有生色团 J 型聚集的特点,因此,该分子的刚棒部分是沿着纤维轴互相平行且错开排列,从而形成强荧光的纳米纤维.这个结果与基于共轭刚棒的纳米纤维的强荧光猝灭现象不同,这为构建无荧光猝灭的一维纳米结构提供了一种新的途径.

加热分子 9 的水溶液可使其从流体状态转变成各向异性凝胶,这种热响应溶液行为与熵驱动的低聚(乙二醇)链脱水有关.其原因是热响应体系的脱水作用使得纳米纤维表面的疏水能力增强,从而导致相邻纳米纤维之间的疏水相互作用增强而形成凝胶.超分子纳米纤维的形成是由于沿纤维轴方向排列的刚棒部分呈向列型次级结构,可以利用这种分子的次级结构诱导构建不同种类的超分子聚集体结构^[17].

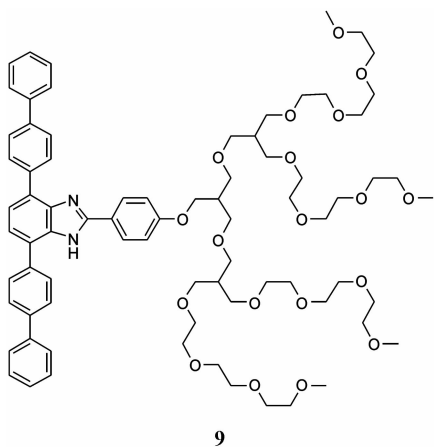


图 6 横向接枝的刚性两亲分子 9

7 螺旋线圈和线型刚棒之间的转换

在自组装领域中,众多的大环分子通常会自组装成空心柱状胶束^[18-19]. Lee 等^[20]报道了刚性环状分子的刺激响应自组装行为,并设计合成了基于椭圆大环的构象可控的两亲性椭圆型分子 10 (如图 7 所示).大环分子 10 的水溶液 TEM 图像显示,分子 10 自组装成横截面直径约 3 nm 的圆柱形纤维,随后纤维高度弯曲形成横截面的直径约 30 nm、螺距为 10 nm 的高度弯曲的螺旋线

圈^[20].大环分子 10 所得螺旋聚集体的 CD 光谱显示出强的科顿效应,这表明分子 10 在室温下,自组装成了手性的螺旋聚集体.当此体系的温度增加至 50 °C (LCST) 时,冷冻 TEM 图显示其聚集体结构转变为约 3 nm 直径的直线棒状结构,这表明螺旋线圈自发地展开并形成了直线棒状结构.螺旋线圈和直线棒状结构之间的转变是由于在室温下 PEO 链亲水的原因.分子模拟实验证实椭圆形大环分子采取船式构象,这种构象使非平面大环之间以轻微滑动交错的取向堆积,进而形成高度弯曲的螺旋线圈.当温度高于 LCST 时,疏水的低聚(乙二醇)侧链驱使船式构象的环状分子转变为平面构象,使体系的刚棒部分平行堆积,进而形成直线棒状纤维.这种螺旋结构的热响应特性与一般螺旋纤维的形貌变化明显不同.

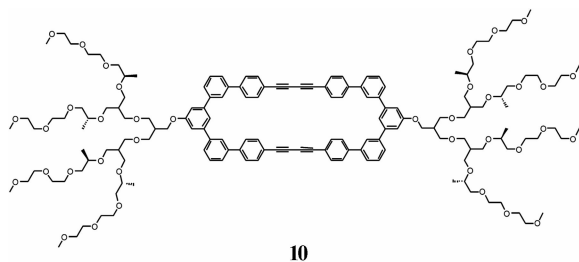


图 7 两亲性椭圆型分子 10

8 结论

在水溶液中,带有刺激响应功能的基于 PEG 链的两亲性分子可自组装成不同的热响应动态纳米聚集体结构,并伴随聚集体的光、电、磁性质变化,这种独特的行为主要归因于亲疏水作用和环氧乙烷链的 LCST 作用.通过设计、合成具有新颖刚棒构筑单元的基于 PEG 链的两亲性刚柔嵌段分子,可制备出对光、客体分子及温度敏感的刺激响应纳米材料,这种纳米材料将在纳米器件和纳米生物材料的制备及应用等领域具有广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] Lim Y, Moon K S, Lee M. Recent advances in functional supramolecular nanostructures assembled from bioactive building blocks[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38: 925-934.

- [2] Reynhout I C, Cornelissen J J L M, Nolte R J M. Synthesis of polymer-biohybrids: from small to giant surfactants[J]. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 681-692.
- [3] Yagai S, Kitamura A. Recent advances in photoreponsive supramolecular selfassemblies[J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 1520-1529.
- [4] Ajayaghosh A, Praveen V K. π -Organogels of self-assembled *p*-phenylene-vinylenes: soft materials with distinct size, shape, and functions[J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 644-656.
- [5] Palmer L C, Stupp S I. Molecular self-assembly into one-dimensional nanostructures[J]. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1674-1684.
- [6] Lee E, Jeong Y H, Kim J K, et al. Controlled self-assembly of asymmetric dumbbell-shaped rod amphiphiles: transition from toroids to planar Nets [J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 8355-8360.
- [7] Lee E, Kim J K, Lee M. Interconversion of planar networks and vesicles triggered by temperature[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 975-979.
- [8] Kim J K, Lee E, Lim Y B, et al. Supramolecular capsules with gated pores from an amphiphilic rod assembly[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4662-4666.
- [9] Huang Z, Kang S K, Banno M, et al. Pulsating tubules from noncovalent macrocycles[J]. *Science*, 2012, 337: 1521-1526.
- [10] Moon K S, Kim H J, Lee E, et al. Self-assembly of T-shaped aromatic amphiphiles into stimulus-responsive nanofibers [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 6807-6810.
- [11] Bae J, Choi J H, Yoo Y S, et al. Helical nanofibers from aqueous self-assembly of an oligo (*p*-phenylene)-based molecular dumbbell[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 9668-9669.
- [12] Jonkheijm P, van der Schoot P, Schenning A P H J, et al. Probing the solvent assisted nucleation pathway in chemical self-assembly[J]. *Science*, 2006, 313: 80-83.
- [13] Yang W Y, Lee E, Lee M. Tubular organization with coiled ribbon from amphiphilic rigid-flexible macrocycle[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 3484-3485.
- [14] Van der Schoot P, Michels M, Brunsveld L, et al. Helical transition and growth of supramolecular assemblies of chiral discotic molecules[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 10076-10083.
- [15] Hong D J, Lee E, Jeong H, et al. Solid-state scrolls from hierarchical self-assembly of T-shaped rod-coil molecules [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 1664-1668.
- [16] Lee E, Kim J K, Lee M. Reversible scrolling of two-dimensional sheets from the self-assembly of laterally grafted amphiphilic rods [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3657-3660.
- [17] Huang Z, Lee H, Lee E, et al. Responsive nematic gels from the self-assembly of aqueous nanofibres[J]. *Nature Commun*, 2011, 2: 459.
- [18] Zhang W, Moore J S. Shape-persistent macrocycles: structures and synthetic approaches from arylene and ethynylene building blocks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4416-4439.
- [19] Chan J M W, Tischler J R, Kooi S E, et al. Synthesis of J-aggregating dibenz[a, j] anthracene-based macrocycles[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5659-5666.
- [20] Kim J K, Lee E, Kim M C, et al. Reversible transformation of helical coils and straight rods in cylindrical assembly of elliptical macrocycles[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17768-17770.