

LCST可调的温度响应型核交联星型聚合物的合成与相变行为

董佳豪, 童杰祥, 罗 静*, 刘晓亚

(江南大学 化学与材料工程学院 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 通过“臂优先”的途径和可逆加成-断裂转移(RAFT)自由基聚合合成了以聚(聚乙二醇甲醚丙烯酸酯-co-丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯)(P(PEGA-co-DEGA))为线性外臂的温度响应型核交联星型聚合物(P(PEGA-co-DEGA) CCSP)。采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)等手段对合成产物进行了表征,同时以紫外-可见光谱(UV-vis)对该核交联星型聚合物的相变行为进行了研究。结果表明所制备的核交联星型聚合物具有可调控的低临界溶解温度(LCST),通过改变外臂温敏单体比例和聚合物溶液的pH,可控制所得P(PEGA-co-DEGA) CCSP的LCST在49~82 °C范围内可调。与线型外臂相比,P(PEGA-co-DEGA) CCSP由于其独特的拓扑结构具有更窄的相转变温度范围和更灵敏的相变过程。

关键词: 核交联星型聚合物; 温度响应性; LCST可调节

中图分类号: O63

文献标志码: A

Synthesis and Phase Transition Behavior of Temperature-Responsive Core Cross-linked Star Polymers with Tunable LCST

DONG Jiahao, TONG Jiexiang, LUO Jing*, LIU Xiaoya

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: A series of temperature-responsive core cross-linked star polymers (P(PEGA-co-DEGA) CCSP), in which poly(methoxypolyethylene glycol-co-di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate) (P(PEGA-co-DEGA)) served as the temperature-responsive arm, have been successively prepared via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization using the “arm-first” approach. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) have been applied to characterize the structure and composition of the resultant polymers. The molecular weight of the P(PEGA-co-DEGA) arm and the corresponding P(PEGA-co-DEGA) CCSP was obtained by gel permeation chromatography (GPC), which showed that the efflux

收稿日期: 2018-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(51573072)

作者简介: 董佳豪(1994-), 男, 硕士生, 主要研究方向为核交联星型聚合物。E-mail: 18861823027@163.com

通信联系人: 罗 静, E-mail: jingluo19801007@126.com

time of P(PEGA-*co*-DEGA) CCSP was significantly shortened compared with its corresponding arm, indicating the successful preparation of CCS polymer. The phase transition behavior of the resultant CCSP was evaluated through UV-vis spectroscopy. The results showed the low critical solution temperature (LCST) of P(PEGA-*co*-DEGA) CCSP showed a downward trend with the increasing DEGA content in the P(PEGA-*co*-DEGA) arm. The LCST of P(PEGA-*co*-DEGA) CCSP was also affected by the pH value of the solution due to the ionization of the carboxylic acid groups at the end of the polymer chains, which showed an upward trend with the increases of solution pH value. The experimental results indicated that the LCST of P(PEGA-*co*-DEGA) CCS could be controlled at a range of 49~82 °C by adjusting the moles ratios of PEGA and DEGA in the arm and the pH of solution. Furthermore, the prepared CCS polymer demonstrates a narrower temperature range of phase transition and thus faster phase separation process in comparison to the corresponding linear arm.

Key words: core cross-linked star polymer; temperature responsiveness; tunable LCST

温度响应型聚合物是一类溶解性可随温度变化而改变的“智能”聚合物，其中在低温下完全溶解而升温到临界溶解温度以上析出并产生沉淀的一类称为低临界溶解温度（LCST）型温度响应型聚合物^[1]。这种独特的相变行为，使其在生物医药、传感器及催化方面具有十分诱人的应用前景。聚*N*-异丙基丙烯酰胺（PNIPAM）由于制备简单，响应温度接近于人体温度，是目前最常用的温度响应型聚合物^[2-3]，但PNIPAM同样具有一定的缺陷，例如相转变过程存在一定的迟滞、与蛋白质黏结作用较强等^[4]。近年来报道的一些新的温度响应型聚合物，如聚乙二醇甲醚丙烯酸酯（PEGA）和聚丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯（PDEGA），具有相分离过程迅速，生物相容性好等特点^[5-6]，有效弥补了PNIPAM应用上的不足。

传统的刺激响应性聚合物大多为线型结构，近年来随着合成学的不断发展，越来越多具有复杂和特殊拓扑结构的聚合物被成功制备，例如梳型、树枝型、星型等^[7-10]。星型聚合物是指多个线型外臂连接到同一中心核上的一类聚合物，其中通过“臂优先”的途径所制备的星型聚合物由于中心内核的尺寸远大于其他的星型聚合物，因而被称为核交联星型聚合物（CCSP）^[11]。其具有核-壳分开的特点，可以在核心引入多条聚合物外臂，并通过改变共聚单体的种类以及调节各种结构单元在聚合物中的相对含量，从而获得不同种类和功能的星形聚合物。随着活性聚合技术的发展，可逆加成-断裂链转移（RAFT）自由基聚合由于操作简单、反应条件温和、分子量可控等特点，成为制备 CCSP 的一种常用聚合方法^[12-13]。

与传统的线型聚合物相比，CCSP 具有黏度低、功能性高的特点，在药物的负载、稳定乳液、催化、抗菌和防污等领域有着广泛的应用^[14-16]。近年来，具有温度响应性的 CCSP 吸引了学者的广泛关注^[17-18]，特别由于其独特的拓扑结构，温度响应型 CCSP 可实现更灵敏的相变过程和更窄的相变温度范围^[19-20]。例如，KANAOKA 等^[16]以 2 - (2-乙氧基) 乙氧基乙基乙烯基醚（EOEOVE）为温度响应型单体、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚（DVE-1）为交联剂，通过活性阳离子聚合制备了温度响应型 CCSP，但是该聚合物外臂只由一

种温度响应单体构成, 其 LCST 难以实现有效的调节, 因此在一定程度上限制了其应用范围。

基于上述研究背景, 本文选用甲氧基聚乙二醇甲醚丙烯酸酯(PEGA)和丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯(DEGA)为温度响应型单体, 代替传统的 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM), 通过“臂优先”的途径和 RAFT 聚合方法制备了 LCST 可调的温度响应型核交联星型聚合物(P(PEGA-*co*-DEGA) CCSP)。CCSP 外臂由 PEGA 和 DEGA 聚合而成, PEGA 与 DEGA 均聚物的 LCST 分别为 90 °C 和 26 °C [21-22], 因此控制 CCSP 外臂中 PEGA 与 DEGA 的摩尔比可改变 CCSP 的 LCST。另外溶液的 pH 会影响聚合物的带电情况从而改变其亲疏水性, 进而也会对所得 CCSP 的 LCST 起到调节作用。CCSP 内核由二乙烯基苯(DVB)交联得到, 同时引入柔性单体甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)以降低交联过程的空间阻力, 另外由于 DMAEMA 与一些金属粒子具有螯合作用, 后期可用于负载金属纳米粒子制备温度响应型催化剂[23]

1 实验部分

1.1 原料和试剂

PEGA: 分子量为 480, AR, 麦克林(Macklin); DEGA: AR; 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA): AR, 麦克林(Macklin); 二乙烯基苯(DVB): 80 wt%, 麦克林(Macklin); 偶氮二异丁腈(AIBN): 98 wt%, 麦克林(Macklin); 氯金酸(HAuCl_4): 48~50 wt%, 麦克林(Macklin); 链转移剂 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DMP): AR, 南京汇哲贸易有限公司。DVB 通过碱性氧化铝除阻聚剂后使用, AIBN 通过乙醇重结晶后使用。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱仪(NMR)(德国布鲁克有限公司 AVANCE III400 MHz 型): 以氘代氯仿为溶剂溶解聚合物, 配制成 10 mg/mL 溶液; 全反射红外光谱仪(FT-IR)(美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet 6700 型): 测试范围为 $4000 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$; 凝胶渗透色谱仪(GPC)(美国 Waters 有限公司 1515 型): 在 35 °C 下用配备有 Waters 2414 折射率检测器的 Waters 1515 色谱仪测定, 色谱柱为三根孔径为 10000Å, 500Å, 100Å 的聚苯乙烯型交联共聚物色谱柱的串联使用, 以聚苯乙烯为标样, 使用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)作为流动相, 流速为 1 mL/min; 动态光散射仪(DLS)(德国 ALV 公司 SLS-5022F 型): 检测激光波长为 633 nm, 检测角度 90°, 测试之前以 450 nm 的水系过滤器过滤, 重复测定 3 次取其平均值; 透射电子显微镜(TEM)(日本日立株式会社 JEM-2100 型): 将 CCS 聚合物溶解在超纯水中, 配制成 0.1 mg/mL 的水溶液滴涂到铜网上, 溶剂蒸发后在 200 kV 高压下观察; 双光束紫外可见分光光度计(UV-Vis)(日本岛静公司 UV-2700 型): 在波长 600 nm 处测定聚合物溶液(0.5 mg/mL)的透光率随温度的变化, 程序升温间隔为 1 K/min, 当透光率下降 90%, 此时的温度记为溶液的低临界溶解温度(LCST)值。

1.3 实验步骤

1.3.1 P(PEGA-*co*-DEGA)的合成 按单体摩尔比($n(\text{PEGA}): n(\text{DEGA})$)为 10:10 合成 P(PEGA-*co*-DEGA)

为例,称取 4.8 g 温敏单体 PEGA (10 mmol)、1.8 g 温敏单体 DEGA (10 mmol)、40 mg 引发剂 AIBN (0.134 mmol) 以及 500 mg RAFT 试剂 DMP (1.34 mol) 加入 100 mL 的圆底烧瓶中。加入 50 mL 乙腈作为反应溶剂,待充分溶解后,反复抽真空充氮气 3 次除去氧气。在 70 °C 的油浴锅中反应 10 h 后冰浴猝灭,得到黄色澄清溶液。旋蒸掉一半溶剂之后,用石油醚:乙酸乙酯= 3:1 作为混合沉淀剂沉淀产物。接着用少量的乙腈溶解沉淀物,再在上述混合沉淀剂中沉淀,如此反复纯化 3 次。真空干燥后制得具有温度响应性的外臂 P(PEGA-*co*-DEGA), 命名为 P(PEGA-*co*-DEGA)-1。

单体摩尔比 ($n(\text{PEGA}):n(\text{DEGA})$) 为 10:15、10:25 的外臂合成方法与 10:10 合成方法类似,所得到的外臂分别命名为 P(PEGA-*co*-DEGA)-2 和 P(PEGA-*co*-DEGA)-3。。

2.3.2 P(PEGA-*co*-DEGA) CCSP 的合成 以 P(PEGA-*co*-DEGA)-1 为例制备 P(PEGA-*co*-DEGA) CCSP,将 500 mg P(PEGA-*co*-DEGA)-1 (0.05 mmol)、195 mg 交联剂 DVB (1.5 mmol)、80 mg DMAEMA (0.5 mmol) 及引发剂 AIBN 依次加到 25 mL 的圆底烧瓶中,然后再加入 8 mL 的乙醇,待充分溶解后,反复抽真空充氮气 3 次,除去氧气。在 70 °C 的油浴锅中反应 24 h 后用冰浴猝灭,得到黄色澄清溶液。将反应液倒入截留分子量为 1.4×10^4 的透析袋中透析。首先选用乙醇为透析液,透析 3 d,每 8 h 换一次乙醇。最后再将透析液由乙醇换为水透析 3 d,每 8 h 换一次水,冷冻干燥便可以制得核交联星型聚合物,命名为 CCSP-1,制备过程如图 1 所示。

以相同的方法,分别以 P(PEGA-*co*-DEGA)-2 和 P(PEGA-*co*-DEGA)-3 (0.05 mmol) 代替 P(PEGA-*co*-DEGA)-1 与 DVB、DMAEMA 反应制备得到 CCSP,将其命名为 CCSP-2 和 CCSP-3。

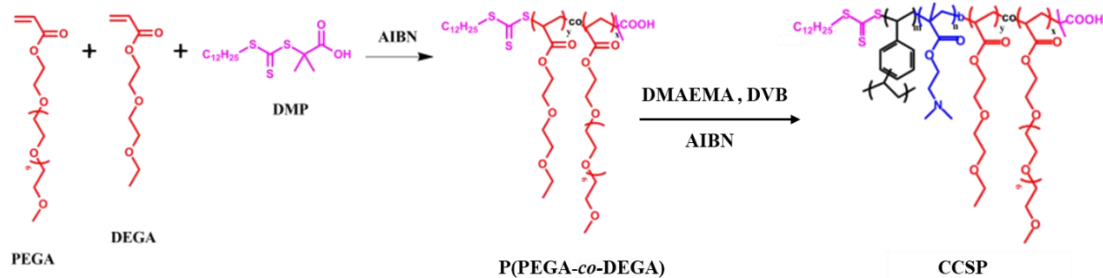


图 1 P(PEGA-*co*-DEGA)和 CCSP 的合成示意图

Fig.1 Synthetic routes of P(PEGA-*co*-DEGA) and CCSP

2 结果与讨论

2.1 P (PEGA-*co*-DEGA) 和 CCSP 的表征

图 2 是 P(PEGA-*co*-DEGA)-1 和 CCSP-1 的全反射红外光谱。由图 2 可以看出外臂 P (DEGA-*co*-DEGA)-1 在 1730 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 处出现了两个峰,分别为温敏单体 PEGA 和 DEGA 中酯基 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$)和醚键 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 的伸缩振动吸收峰。加入 DVB 和 DMAEMA 聚合形成的 CCSP-1 在 835 cm^{-1} 处出现了 对位取代苯的面外变形振动,在 796 cm^{-1} 和 709 cm^{-1} 这两处出现了 间位取代苯的面外变形振动所引起的峰,并在 2927 cm^{-1} 和 2860

cm^{-1} 处出现了归属于 DMAEMA 中 C-CH_3 和 C-CH_2 中 C-H 键的特征振动峰, 以及在 1150 cm^{-1} 处出现了叔氨基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 的振动吸收峰^[24], 说明了 CCSP 的成功制备。

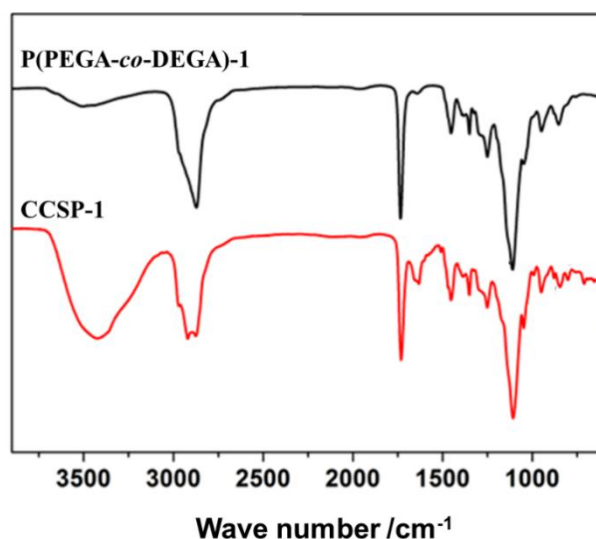


图 2 P(PEGA-*co*-DEGA)-1 和 CCSP-1 的全反射红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of P(PEGA-*co*-DEGA)-1 and CCSP-1

图 3 是 P(PEGA-*co*-DEGA)-1 和 CCSP-1 的核磁共振氢谱。两者在化学位移为 4.27 (a)、3.71 (b)、3.36 (c) 和 1.21 (d) 出现的峰分别归属于 PEGA 和 DEGA 链段上亚甲基和甲基的化学位移^[25]。与线型外臂相比, 核交联星型聚合物在 6.5~7.2 (e)处出现了 DVB 苯环上质子的化学位移, 在 2.43 (h)和 2.59 (f)也出现了两个质子峰, 分别归属于 DMAEMA 中甲基 ($-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 和亚甲基 ($-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 上氢的化学位移, 进一步说明了外臂含有温敏单体 PEGA 和 DEGA 以及内核含有 DVB 和 DMAEMA 的核交联星型聚合物的成功合成。

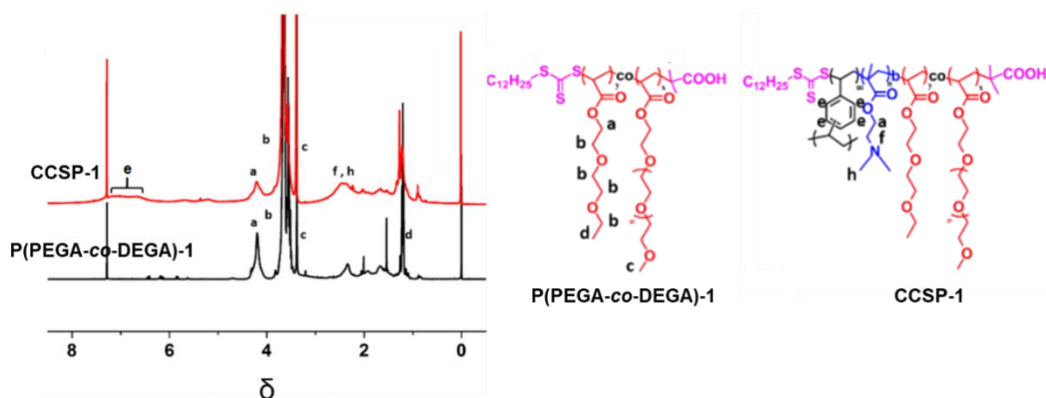


图 3 P(PEGA-*co*-DEGA)-1 和 CCSP-1 的核磁共振氢谱

Fig.3 ^1H -NMR spectra of P(PEGA-*co*-DEGA)-1 and CCSP-1

图 4(a)是 P(PEGA-*co*-DEGA)-1 及 CCSP-1 提纯前后的 GPC 曲线。相比于外臂, CCSP-1 的流出时间明显缩短, 分子量相比 P(PEGA-*co*-DEGA)-1 提高了 10 倍以上, 说明外臂与 DVB、DMAEMA 发生了进一步的聚合, 从而形成 CCSP-1。经过透析提纯之后 CCSP-1 的 GPC 流出曲线相比提纯前的峰型更加对称, 可能是因为在一些未反应的外臂和单体通过透析被除掉, 获得了较为纯净的 CCSP-1。图 4(b)为 CCSP-1 室温下的粒径分布以及 TEM 图, 所制备的 CCSP-1 的粒径呈单峰分布, 且分布较窄, DLS 测量其水动力学直径为 16

nm, TEM 显示所制备的 CCSP-1 呈球形结构, 统计所得的粒径为 10 nm。TEM 统计所得的粒径比 DLS 所测得的略小, 可能是由于 TEM 测试的是干态下的粒径, 而 DLS 测试的是湿态下的水动力学直径。

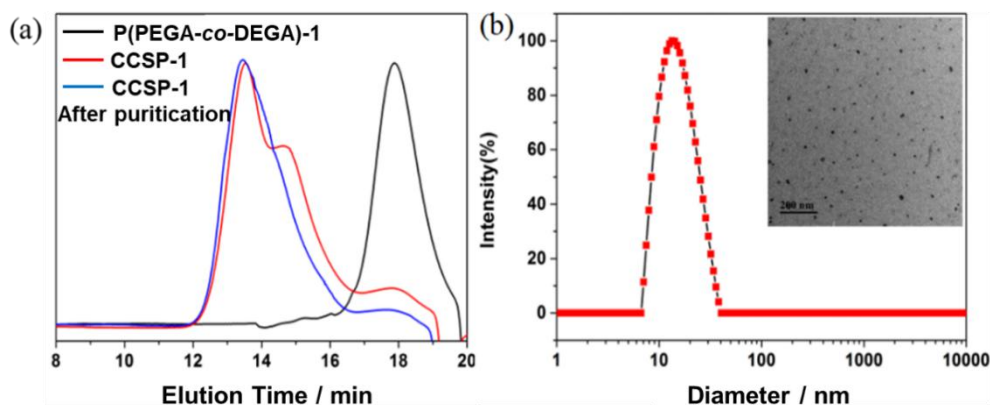


图 4 P(PEGA-*co*-DEGA)-1 以及 CCSP-1 提纯前后的 GPC 曲线 (a); CCSP-1 的粒径分布及 TEM 照片 (b)。

Fig.4 GPC traces of P(PEGA-*co*-DEGA)-1 and CCSP-1 before and after purification(a); Size distribution and TEM image (inset) of CCSP-1 (b)

2.2 CCSP 的温度响应性

2.2.1 PEGA 和 DEGA 的对比对 CCSP 温度响应性的影响

图 5 所示为外臂和对应的 CCSP 的变温紫外。随着 DEGA 含量的增加, P(PEGA-*co*-DEGA)-1、P(PEGA-*co*-DEGA)-2、P(PEGA-*co*-DEGA)-3 和所对应的 CCSP-1、CCSP-2、CCSP-3 的透光率随温度变化的曲线向低温方向移动。当 n(PEGA): n(DEGA) 为 10:10 时, 所得外臂 P(PEGA-*co*-DEGA)-1 的 LCST 约为 86 °C; 当 n(PEGA): n(DEGA) 降低到 10:15 时, 所得外臂 P(PEGA-*co*-DEGA)-2 的 LCST 下降到 71 °C, 进一步降低 n(PEGA): n(DEGA) 到 10:25, 所得外臂 P(PEGA-*co*-DEGA)-3 的 LCST 下降为 56 °C。同时相应 CCSP 的 LCST 值也呈现同样的下降趋势, CCSP-1、CCSP-2、CCSP-3 的 LCST 分别为 82 °C、59 °C、56 °C。另外, 由于 CCSP 的特殊拓扑结构, 同外臂相比, 聚合物相转变温度的范围明显变窄。以外臂 P(PEGA-*co*-DEGA)-3 为例, 透光率从 56 °C 开始下降, 到达 67 °C 基本保持不变, 相变过程温度变化范围为 11 °C; 而对应的 CCSP-3 透光率从 56 °C 开始下降, 到 58 °C 基本稳定, 温度的变化值仅为 2 °C。这也证实了温度响应型的 CCSP 可实现更灵敏的相变过程和更窄的相变温度范围。值得注意的是, 与目前报道^[22, 26-27, 28]的一些温度响应型聚合物相比, 所合成的核交联星型聚合物在相转变温度范围上同样具有一定的优势。

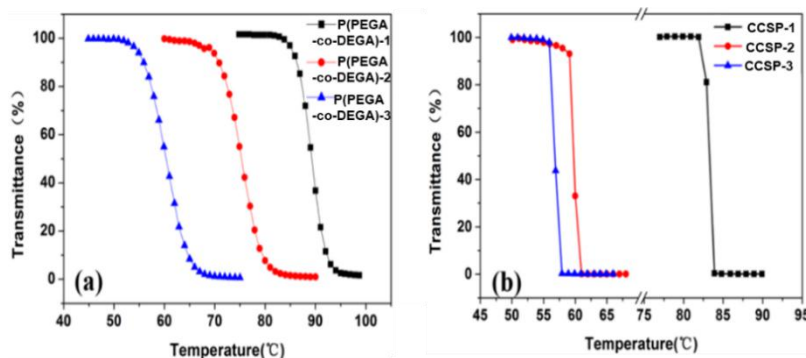


图 5 单体配对外臂 (a) 和相应 CCSP (b) 温度响应性的影响

Fig.5 Effect of the monomer ratio on the temperature responsiveness of P(PEGA-co-DEGA) (a) and corresponding P(PEGA-co-DEGA) CCSP (b)

表 1 一些文献中报道的温度响应型聚合物的相转变温度范围

Table 1 Temperature range of phase transition of previously published temperature responsive polymers

Polymers	Temperature range of phase transition (°C)	Reference
P(MEO ₂ MA-co-OEGMA)	5	[22]
P(OEGA-co-DEGEEA)	10	[26]
Thermo-3HF	8	[27]
P(NIPAM-co-FITC)-b-P(OEGMA-co-RhBAM)	10	[28]

2.2.2 pH 对 CCSP 温度响应性的影响 本文中选用的 RAFT 试剂 DMP 分子中羧酸基团质子化和去质子化 (羧酸的 pKa 在 3~5 左右) 会改变末端基团的亲疏水性, 因而将会影响外臂和核交联星型聚合物的温度响应性。图 6 是 pH 对 P(PEGA-co-DEGA)-1 和 CCSP-1 温度响应性的影响, 从图中可以很明显的看出, 随着 pH 的增加, 外臂和所对应的核交联星型聚合物的透过率随温度变化的曲线向高温方向移动。当溶液 pH 为 3 时, P(PEGA-co-DEGA)-1 的 LCST 约为 51 °C, 随着溶液 pH 升高到 5 时, 其 LCST 升高到 64 °C, 进一步提高 pH 到 7, LCST 升高到 86 °C。同时对应的 CCSP 溶液的 LCST 也具有同样的上升趋势, 分别为 49 °C、50 °C、82 °C。主要是因为 pH 的增加将会促使聚合物末端越来越多的羧基电离, 从而使得聚合物链的亲水性增强。因而随着 pH 的增加, 外臂以及所对应的核交联星型聚合物的 LCST 也会相应提高。

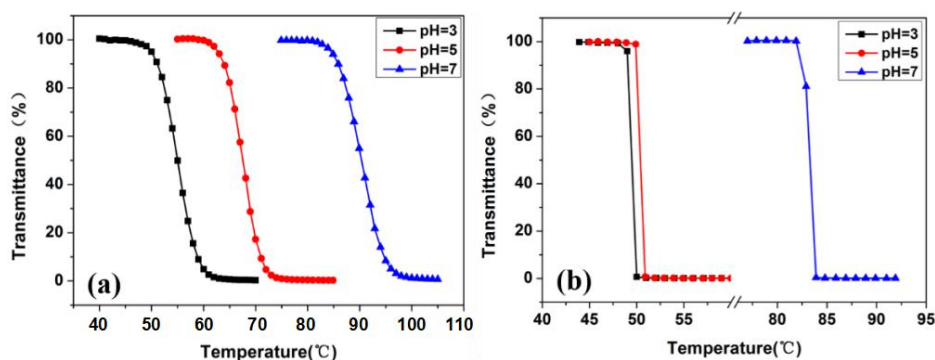


图 6 pH 对 P(PEGA-co-DEGA)-1 (a) 和 CCSP-1 (b) 的温度响应性的影响

Fig.6 Effect of pH on temperature responsiveness of P(PEGA-co-DEGA)-1 (a) and CCSP-1 (b)

3 结 论

(1) 通过“臂优先”的途径和 RAFT 聚合制备了外臂为温度响应型聚合物 P(PEGA-co-DEGA)的温度响应型 CCSP。

(2) 通过调节外臂中两种单体的比例和聚合物溶液的 pH 可对其 LCST 进行有效的调控: 调节单体的比例可控制 CCSP 的 LCST 在 56~82 °C 之间变化, 调节溶液的 pH 可控制 CCSP 的 LCST 在 49~82 °C 变化。

(3) CCSP 具有更窄的相变温度范围 (2~3 °C), 与线型温度响应型聚合物相比, 其响应更灵敏, 相分离过程迅速, 因此更能满足催化、药物控释、生物传感等领域广泛的应用要求。

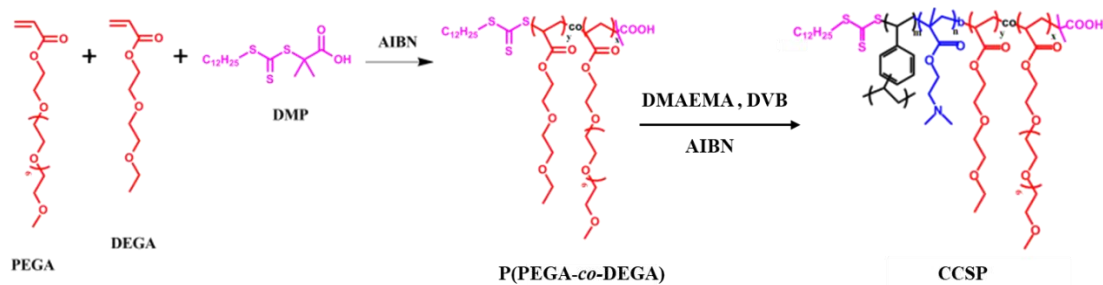
参考文献:

- [1] SMETTS N M B, HOARE T. Designing responsive microgels for drug delivery applications [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2013, 51 (14): 3027-3043.
- [2] 邓字巍, 易昌凤, 徐祖顺. 聚(N-异丙基丙烯酰胺)类材料的应用[J]. *功能高分子学报*, 2004, 17(2):317-324.
- [3] 王国明, 刘文博, 蔡晴,等. 温敏性嵌段共聚物纳米胶束的制备及其稳定性[J]. *功能高分子学报*, 2008, 21(3):242-247.
- [4] SUN S, WU P. On the thermally reversible dynamic hydration behavior of oligo(ethylene glycol) methacrylate-based polymers in water [J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (1): 236-246.
- [5] ZHANG Q, Vancoillie G, Mees M A, et al. Thermoresponsive polymeric temperature sensors with broad sensing regimes [J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6 (13): 2396-2400.
- [6] CHEN N, XIANG X, TIWARI A, et al. Importance of placement of amphiphilic end groups on the diblock copolymers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 391: 60-69.
- [7] TOKUYAMA H, HISAEDA J, NII S, et al. Removal of heavy metal ions and humic acid from aqueous solutions by co-adsorption onto thermosensitive polymers [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 71 (1): 83-88.
- [8] LIU L, LI W, LIU K, et al. Comblike thermoresponsive polymers with sharp transitions: synthesis, characterization, and their use as sensitive colorimetric sensors [J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (21): 8614-8621.

- [9] LI W, ZHANG A, FELDMAN K, et al. Thermoresponsive dendronized polymers [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(10): 3659-3667.
- [10] LAMBETH R H, RAMAKRISHNAN S, MUELLER R, et al. Synthesis and aggregation behavior of thermally responsive star polymers [J]. *Langmuir*, 2006, 22 (14): 6352-6360.
- [11] REN J M, MCKENZIE T G, FU Q, et al. Star polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116 (12): 6743-6836.
- [12] 童杰祥, 罗静, 董佳豪, 等. 双重响应性核交联星型聚合物的合成及其性能研究[J]. *高分子学报*, 2018 (6): 674-681.
- [13] WANG X, WANG L, YANG S, et al. Construction of multifunctionalizable, core-cross-linked polymeric nanoparticles via dynamic covalent bond [J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (6): 1999-2009.
- [14] 王蔼廉, 郑涛, 周倩, 等. 超支化/星型双亲性聚合物作为药物载体研究新进展[J]. *高分子通报*, 2015(12): 1-14.
- [15] 刘德新, 汪小平, 韩树柏, 等. 星型聚合物合成方法与应用研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(8): 176-180.
- [16] KANAOKA S, YAGI N, FUKUYAMA Y, et al. Thermosensitive gold nanoclusters stabilized by well-defined vinyl ether star polymers: reusable and durable catalysts for aerobic alcohol oxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(40): 12060-12061.
- [17] 张文建, 范澈, 李敏, 等. 多重响应性超支化星形聚合物的合成与组装以及控制释放研究[J]. *化学学报*, 2012, 70(16): 1690-1696.
- [18] HOU L, MA K, AN Z, et al. Exploring the volume phase transition behavior of POEGA-and PNIPAM-based core - shell nanogels from infrared-spectral insights [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(3): 1144-1154.
- [19] WANG B, XIAO T, FU X B, et al. Thermoresponsive hyperbranched polymers with spatially isomerized groups: NMR implication to their thermoresponsive behaviors [J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (24): 9647-9655.
- [20] LIU P, XIANG L, TAN Q, et al. Steric hindrance effect on thermoresponsive behaviors of pyrrolidone-based polymers [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4 (4): 1068-1076.
- [21] LUTZ J F, ÖZGÜR AKDEMİR, HOTH A. Point by point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: is the age of poly(NIPAM) over? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (40): 13046-13047.
- [22] SUN G, GUAN Z. Synthesis and investigation of core - shell dendritic nanoparticles with tunable

- thermosensitivity [J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (23): 9668-9673.
- [23] LIU G, WANG D, ZHOU F, et al. Electrostatic self - assembly of Au nanoparticles onto thermo-sensitive magnetic core-shell microgels for thermally tunable and magnetically recyclable catalysis [J]. *Small*, 2015, 11(23): 2807-2816.
- [24] 阳林.四臂聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯星形聚合物及嵌段共聚物的合成与性能研究[D]. 西安:陕西师范大学, 2007.
- [25] DING H, PARK S, ZHONG M, et al. Facile arm-first synthesis of star block copolymers via ARGET ATRP with ppm amounts of catalyst [J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (18): 6752-6760.
- [26] 黄成, 申迎华, 吴鹏, 等. LCST可调无规共聚物的相行为及聚集行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(2):51-55.
- [27] CHEN C Y, Chen C T. A PNIPAM-based fluorescent nanothermometer with ratiometric readout [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(3):994-996.
- [28] Hu J M, ZHANG X Z, et al. Ultrasensitive ratiometric fluorescent pH and temperature probes constructed from dye-labeled thermoresponsive double hydrophilic block copolymers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(47):19030-19038.

图文摘要



A kind of temperature-responsive core cross-linked star polymers (P(PEGA-*co*-DEGA) CCS) have been successively prepared via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization using the “arm-first” approach, which showed adjusted LCST value between 49~82 °C and a narrow temperature range of phase transition.