

新型环境敏感嵌段聚合物在水溶液中的多重胶束化行为

葛治伸, 刘世勇

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 安徽合肥 230026)

摘要:采用三(2-二甲基氨基乙基)胺/氯化亚铜作催化剂,通过原子转移自由基聚合方法,合成了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-*b*-聚(2-羟乙基甲基丙烯酸酯)二嵌段聚合物。该聚合物和过量的丁二酸酐反应,得到了同时具有温度和pH敏感的嵌段聚合物聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-*b*-聚(2-琥珀酰氧乙基甲基丙烯酸酯)(PNIPAM-*b*-PSEMA)。该聚合物在水溶液中具有环境敏感多重胶束化行为。在pH9时,当温度高于嵌段聚合物中PNIPAM的最低临界溶解温度,自组装形成以PNIPAM为核,PSEMA为壳的胶束;在20℃和pH<7时,PSEMA嵌段的溶解性逐渐下降,逐渐形成以PSEMA为核,PNIPAM为壳的胶束。在pH3, 20℃和pH9, 40℃时,PNIPAM-*b*-PSEMA的临界胶束化浓度分别为0.032 g/L和0.025 g/L。

关键词:环境敏感性;胶束化;嵌段聚合物;最低临界溶解温度;临界胶束化浓度

中图分类号:TQ050.4+25 文献标识码:A

“Schizophrenic” micellization behavior of a novel stimuli-responsive diblock copolymer in aqueous solution

GE Zhi-Shen, LIU Shi-Yong

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Poly (*N*-isopropylacrylamide)-*b*-poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PNIPAM-*b*-PHEMA) diblock copolymer was synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP) using tris [2-(dimethylamino)-ethyl]amine (Me₆TREN) / CuCl as the catalysts. The pH- and thermo-responsive poly (*N*-isopropylacrylamide)-*b*-poly (2-succinylloxyethyl methacrylate) (PNIPAM-*b*-PSEMA) diblock copolymer was obtained by reacting PNIPAM-*b*-PHEMA with excess succinic anhydride in pyridine under mild conditions. In aqueous solution, the “schizophrenic” micellization behavior of PNIPAM-*b*-PSEMA was studied by ¹H NMR, temperature-dependent optical transmittance and laser light scattering (LLS). PNIPAM-*b*-PSEMA was molecularly soluble in water at pH9 and 20 °C. At pH9, it formed micelles with PNIPAM cores and PSEMA coronas at elevated temperatures; whereas at 20 °C, structurally “inverted” micelles with compact PSEMA cores and PNIPAM coronas were formed below pH7. The critical micellization concentrations (cmc) of PSEMA-core (pH3, 20 °C) and PNIPAM-core (pH9, 40 °C) micelles were estimated to be ca. 0.032 g/L and 0.025 g/L by surface tensiometry.

Key words: stimuli-responsive; micellization; block copolymer; lower critical solution temperature (LCST); critical micellization concentration (cmc)

收稿日期:2007-12-01;修回日期:2008-03-28

基金项目:中国科学院“百人计划”和国家杰出青年科学基金(50425310)资助。

作者简介:葛治伸,男,1982年生,博士生。研究方向:高分子化学。E-mail: gezs@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:刘世勇,博士/教授。E-mail: sliu@ustc.edu.cn

0 引言

双亲水性嵌段聚合物(DHBC)是一类新型的双亲性嵌段聚合物,在水溶液中,某些物理或化学条件如温度、pH 值、离子强度等发生变化时,DHBC 中的一个嵌段可以变得不溶,而另一个嵌段仍然可以溶解并稳定嵌段聚合物所形成的胶束聚集体^[1~3]. 另外,某些 DHBC 通过调节外部环境条件可以形成两种或多种具有反转结构的纳米尺度聚集体^[4~7].

聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)是一种近年来被广泛研究的温敏性聚合物,PNIPAM 均聚物在 32 ℃左右发生相转变^[8]. 有关 PNIPAM 的可控自由基聚合方式主要包括可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合^[9,10]和原子转移自由基聚合(ATRP)^[11,12]. 另一方面,2-羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)在工业上是一种十分重要的单体,被广泛应用于制造柔软的眼内接触性镜片^[13]. Robinson 等人在室温下以甲醇作溶剂,通过 ATRP 较好地实现了 HEMA 的可控自由基聚合^[14]. Armes 等制备了聚(乙二醇)-*b*-聚(*N,N*-二乙基胺乙基甲基丙烯酸酯)-*b*-聚(2-羟乙基甲基丙烯酸酯),用丁二酸酐将 PHEMA 嵌段中的羟基酯化,得到了一种含有聚酸的嵌段聚合物^[15]. 在此,我们首次用 ATRP 得到了两嵌段聚合物 PNIPAM-*b*-PHEMA,然后和过量的丁二酸酐反应,制得了同时含有温度和 pH 值敏感的 PNIPAM-*b*-PSEMA 二嵌段聚合物,并采用 GPC 和¹H NMR 对聚合物进行了表征. 另外,我们综合利用了¹H NMR、透过率、激光光散射和表面张力仪等手段,对 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 在水溶液中的多重胶束化行为进行了详细的研究.

1 实验部分

1.1 试剂

2-羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA, Aldrich)溶解于三倍体积的水中,用正己烷洗涤萃取四次,再加入 NaCl 将水相中的单体盐析出来. 用无水 MgSO₄ 干燥后减压蒸馏. *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM, 97%, Tokyo Kasei Kagyo Co.) 使用前,用正己烷和苯的混合溶液重结晶两次. 三(2-二甲基氨基乙基)胺(Me₆TREN) 的制备是按照文献方法合成^[16]. 氯化亚铜(CuCl) 和 2-溴异丁酸乙酯购于 Aldrich 公司,不经纯化直接使用. 其他试剂购于中国医药集团并直接使用.

1.2 ATRP 合成 PNIPAM-*b*-PHEMA

将 NIPAM (3.39 g, 30 mmol), Me₆TREN (0.046 g, 0.2 mmol) 和 2-溴异丁酸乙酯 (0.039 g, 0.2 mmol) 溶于 6 mL 异丙醇中冷冻脱气三次,然后等温度逐渐升至室温后,在氮气保护下,加入 CuCl (0.02 g, 0.2 mmol) 引发聚合. 7 小时后,¹H NMR 结果显示 NIPAM 的转化率达到了 90%. 将 HEMA (3.9 g, 0.03 mol) 的 50 vol% 甲醇溶液用氮气鼓泡 30 min 后,加入反应体系中. 整个反应过程都在氮气的保护下进行. 5 h 后,¹H NMR 显示 70% 的 HEMA 已经聚合. 反应瓶用液氮淬冷后,加入甲醇稀释,在空气中搅拌 4 h. 经硅胶柱用甲醇淋洗以除去铜盐. 旋转蒸发除去大部分甲醇后,将聚合物在乙醚中沉淀. 以上溶解/沉淀过程重复三次. 将产物放入真空干燥箱中干燥,获得最终产物 4.1 g.

1.3 PHEMA 嵌段的酯化

在无水吡啶中,按照丁二酸酐和 PHEMA 嵌段重复单元摩尔比为 2 : 1 的比例进行投料,溶质和溶剂的比例约为 1 : 4(w/v). 用¹H NMR 跟踪反应过程. 结果显示在 20 ℃反应 24 h 后,PHEMA 中的羟基已经被完全酯化. 向反应混合体系中加入过量的甲醇以将剩余的丁二酸酐全部酯化. 最后将产物在乙醚中沉淀,真空干燥得产物,产率为 86%

1.4 表征

在 Bruker AV300 核磁共振波谱仪上测定核磁共振谱(¹H NMR),以 CD₃OD 或 D₂O 作溶剂. 聚合物的分子量及分子量分布是通过凝胶渗透色谱仪(GPC)来测定的. GPC 使用的是 Waters 1515 泵和 Waters 2414 示差检测器(温度设定在 30 ℃),洗脱剂为 DMF, 流速 1 mL/min. 激光光散射(LLS)测试实验采用德国 ALV 公司激光光散射光谱仪(ALV/DLS/SLS-5022F),配以 ALV-5000 型数字时间相关器和 He-Ne 激光光源(波长 632 nm, 输出功率 22 mW). 实验前样品溶液均经过除尘处理. 光学透过率是采用 Unico UV/vis 2802PCS 分光光度计来测定的,波长为 500 nm. 用 JK99B 表面张力仪进行表面张力的测定,通过循环水浴进行温控.

2 结果与讨论

2.1 PNIPAM-*b*-PHEMA 嵌段聚合物的制备

嵌段共聚物的制备是通过 ATRP 顺序加料完成的. 在异丙醇中,进行 NIPAM 的 ATRP 可以得到分子量分布较窄,转化率较高的产物^[12]. 然而,文

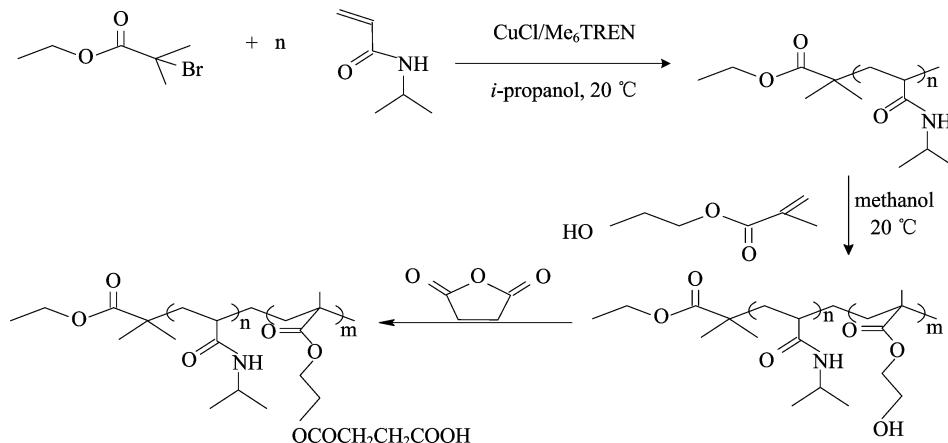


图 1 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-*b*-聚(2-琥珀酰氧乙基甲基丙烯酸酯)嵌段聚合物的合成路线

Fig. 1 Synthetic route for the preparation of poly(*N*-isopropylacrylamide)-*b*-poly(2-succinylmethacrylate) (PNIPAM-*b*-PSEMA) diblock copolymer

献[14]报道在甲醇中 HEMA 的 ATRP 聚合可以得到比较好的结果。我们设计的合成路线如示意图 1 所示：首先，用 2-溴异丁酸乙酯作引发剂，Me₆TREN/CuCl 作催化剂，以异丙醇作溶剂在 20 °C 进行 NIPAM 的聚合。当 NIPAM 的转化率达到比较高的程度时向其中加入 HEMA 的甲醇(50 vol %)溶液。5 h 后，当 HEMA 的转化率达到 70% 时，终止反应。¹H NMR 结果显示在 HEMA 的聚合过程中，NIPAM 的转化率增加了不到 2%。图 2 给出了 PNIPAM 和 PNIPAM-*b*-PHEMA 在 DMF GPC 中的测试结果。PNIPAM 的 GPC ($M_n = 15\,800$, $M_w/M_n = 1.10$) 是一个分布较窄的单峰，这表明 NIPAM 的 ATRP 聚合的确是可控的。嵌段聚合物 PNIPAM-*b*-PHEMA 的分子量分布虽然比较宽 ($M_n = 36\,000$, $M_w/M_n = 1.26$)，但不存在 PNIPAM 大分子前体的肩峰。PNIPAM 嵌段的聚合度由 GPC 估算为 140。PNIPAM-*b*-PHEMA 的¹H NMR 图谱如图 3 所示。由核磁结果可计算出 PHEMA 嵌段的聚合度为 113。因此所合成的二嵌段聚合物被标记为 PNIPAM₁₄₀-*b*-PHEMA₁₁₃。

在无水吡啶中，将 PNIPAM₁₄₀-*b*-PHEMA₁₁₃ 与过量的丁二酸酐在 20 °C 下反应，PHEMA 嵌段中的羟基就被完全酯化，这样就得到了最终产物 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃(示意图 1)。从图 3 所示的¹H NMR 中，可以看出 PHEMA 中与羟基相连的亚甲基的峰($\delta = 3.8 \sim 3.9$ ppm)完全消失。

2.2 温度和 pH 值响应的嵌段共聚物 PNIPAM-*b*-PSEMA 的多重胶束化

在水溶液中，PNIPAM 均聚物的最低临界溶

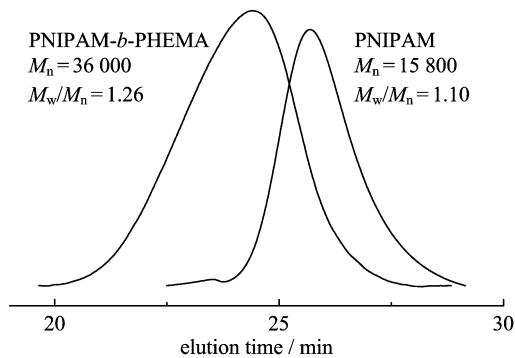


图 2 PNIPAM 和 PNIPAM-*b*-PHEMA 的 DMF GPC 图谱

Fig. 2 DMF GPC traces of PNIPAM and PNIPAM-*b*-PHEMA

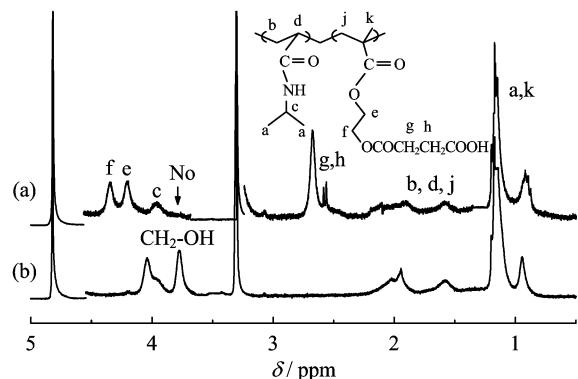


图 3 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ (a) 和 PNIPAM₁₄₀-*b*-PHEMA₁₁₃ (b) 在 CD₃OD 中的¹H NMR 谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectra recorded for PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ (a) and PNIPAM₁₄₀-*b*-PHEMA₁₁₃ (b) in CD₃OD

解温度(LCST)在 32 °C 左右，在此温度以上，PNIPAM 将不溶于水。另外，PSEMA 的 pK_a 在 5.5 左右，在小于 pH5.5 时，PSEMA 没有水溶性。因此，PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 在水溶液中不同条件

下,应该具有丰富的多重胶束化行为。

在 pH9 和 20 °C 的条件下, PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 嵌段共聚物是分子溶解的,因为 PNIPAM 和 PSEMA 嵌段在该条件下都具有水溶性。因此,在图 4(a)所示的 NMR 图谱中,两个嵌段所有质子的信号都清晰可见,并且其嵌段聚合物特征峰的积分面积之比与在 CD₃OD 中的结果相一致。当温度升至 40 °C 时,核磁共振图谱见图 4(b)。我们可以看到 PNIPAM 的信号($\delta=3.9$ 和 1~2 ppm)相对强度与图 4(a)相比大大降低。此时 PNIPAM 嵌段变得疏水,因此嵌段聚合物形成了以 PNIPAM 为核,PSEMA 为壳的胶束。在图 4(c)中,当温度固定在 20 °C,而 pH 值降至 3 时,PSEMA 嵌段中质子的信号($\delta=0.9, 2.5\sim2.7$ 和 4.2~4.4 ppm)几乎完全消失,说明此时嵌段共聚物形成了以 PNIPAM 为壳,PSEMA 为核的胶束聚集体。

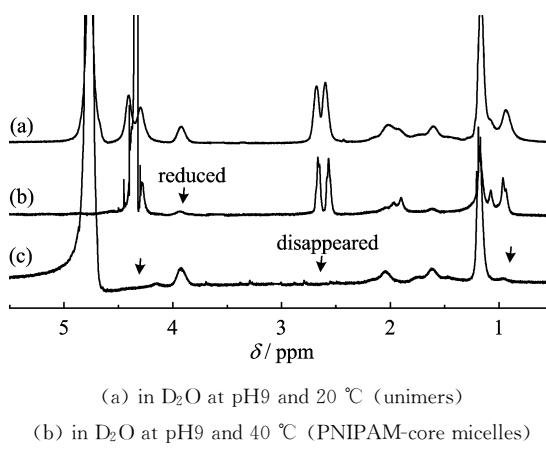


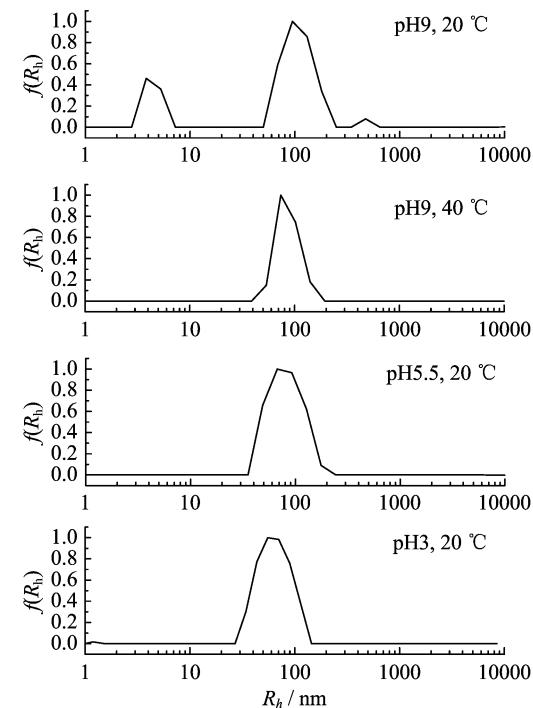
Fig. 4 ¹H NMR spectra recorded for PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ in D₂O 中不同条件下的¹H NMR 图谱
(a) in D₂O at pH9 and 20 °C (unimers)
(b) in D₂O at pH9 and 40 °C (PNIPAM-core micelles)
(c) in D₂O at pH3 and 20 °C (PSEMA-core micelles)

图 4 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 在 D₂O 中不同条件下的¹H NMR 图谱

Fig. 4 ¹H NMR spectra recorded for PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃

我们还在不同的温度和 pH 值下进行了动态光散射测试。在图 5 中,pH9 和 20 °C 时,嵌段共聚物是分子溶解的,散射光强很弱。在流体力学半径(R_h)分布函数中,我们可观察到三个峰,它们应分别对应着单分子、聚集体和更大的聚集体。较大粒径的聚集体的形成应该是 PNIPAM 和 PSEMA 之间的氢键相互作用造成的。在光散射的 CONTIN 分析时,采用的是光强平均,大粒子的贡献所占权重较大。流体力学半径分布图中虽然可观察到三个峰,绝大部分二嵌段聚合物应当以单链形式存在。在 pH9 和 40 °C,嵌段聚合物发生胶束化, R_h 分布图中只能观察到单峰,并且散射光强显著增强。所形成的

PNIPAM 为核的胶束的平均流体力学半径, $\langle R_h \rangle$,为 73 nm。



The polymer concentrations were fixed at 5×10^{-4} g · mL⁻¹

图 5 在不同条件下,PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 在水溶液中的流体力学半径分布

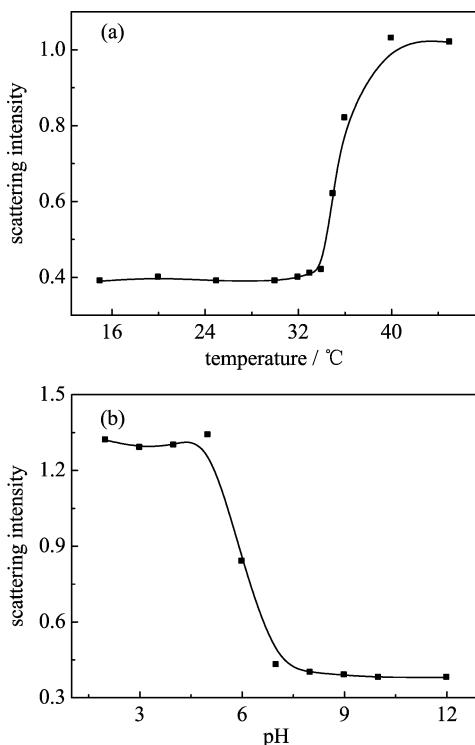
Fig. 5 Hydrodynamic radius distributions of PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ aqueous solution at different pH and temperatures
(CONTIN analysis at a scattering angle of 90°)

当温度固定在 20 °C 时,随着 pH 值逐渐降低,在 pH5.5 时,PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 形成的 PSEMA 为内核的胶束的 $\langle R_h \rangle$ 为 74 nm。当 pH 值进一步降低至 3 时, $\langle R_h \rangle$ 进一步降至 66 nm。当 pH 值在 PSEMA 的 pK_a附近时,只有一半的 PSEMA 重复单元是质子化的,所以形成的胶束比较疏松, $\langle R_h \rangle$ 相对较大。在 pH3 时,PSEMA 嵌段完全质子化,形成的胶束的内核更加紧密。

我们利用静态光散射进一步研究了分别以 PNIPAM 和 PSEMA 为核时胶束的结构。在 pH3, 20 °C 和 pH9, 40 °C 分别形成以 PSEMA 和 PNIPAM 嵌段为核的胶束。它们的表观摩尔质量($M_{w,app}$)分别为 7.55×10^7 和 9.54×10^7 。由在 pH9, 20 °C 时,嵌段聚合物单分子溶解时的表观分子量为 6.58×10^4 ,我们可以得到上述两种胶束的聚集数 N_{agg} 分别为 1 150 和 1 450。根据方程 $\langle \rho \rangle = M_w / (4/3\pi N_a \langle R_h \rangle^3)$,可以计算出以 PNIPAM 和 PSEMA 为核的胶束的平均密

度分别为 0.11 和 0.097 g/cm^3 . 然而, 胶束密度远小于聚合物固态时的密度($\sim 1.0 \text{ g/cm}^3$).

图 6(a) 给出了在 pH9 时, PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 的水溶液的散射光强随温度的变化曲线. 当温度高于 34 °C 时, 随着温度的升高, 溶液的散射光强急剧增大, 聚合物形成以 PNIPAM 为核的胶束. 图 6(b) 给出了在 20 °C 时, PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 的水溶液的散射光强随溶液 pH 值的变化曲线. 随着溶液 pH 值的逐渐增加, 当 pH 值大于 5 时, 溶液的散射光强迅速减小, 溶液变得澄清. 聚合物由以 PSEMA 为核的胶束转变成了单分子溶解.



The polymer concentrations were fixed at $5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

图 6 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 在 pH9 水溶液中的散射光强随温度(a)与在 20 °C 水溶液中的散射光强随 pH 值(b)的变化曲线

Fig. 6 The temperature dependence of scattering light intensities at pH9 (a) and the pH dependence of scattering light intensities at 20 °C (b)

图 7 给出了 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 的水溶液在 pH9 和 pH3 时, 透过率随温度的变化曲线. 在 pH9 时, 当温度高于 PNIPAM 嵌段的 LCST 时, 透过率略有下降, 这是由于聚合物形成以 PNIPAM 为核的稳定胶束粒子, 入射光束依然可以部分的透过溶液. 在 pH3 时, 温度逐渐升高时, 透过率从 75% 逐渐下降到低于 5%. 这是因为在 pH3 时, 嵌段聚

合物形成了以 PSEMA 为内核, PNIPAM 为外壳的胶束. 当温度高于 PNIPAM 外壳的相变温度时, 胶束间发生了聚集, 逐渐生成尺寸较大的不稳定聚集体.

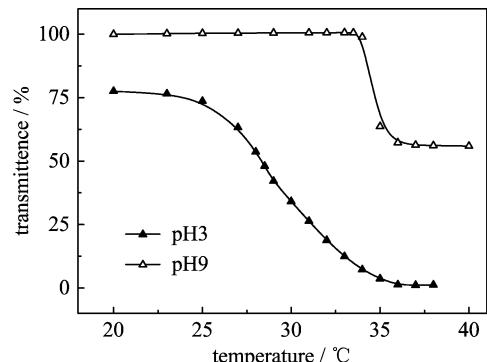


图 7 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 在不同 pH 值的水溶液中, 透过率随温度的变化曲线

Fig. 7 Temperature-dependent turbidimetry obtained for aqueous solutions of PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ at pH9 and pH3, respectively

从图 7 中, 我们还可以观察到在 pH9 和 pH3 时, 透过率变化的临界点是不同的. PNIPAM 均聚物的 LCST 通常在 32 °C 左右; 然而在 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 的水溶液中, PNIPAM 嵌段的 LCST 在很大程度上受到了 PSEMA 嵌段的影响. 在 pH9 时, 由于离子化的 PSEMA 嵌段稳定了 PNIPAM 嵌段, 使 PNIPAM 嵌段的 LCST 升至 34.5 °C 左右. 而在 pH3 时, PSEMA 嵌段不溶于水, 受到疏水的 PSEMA 嵌段的影响, 仅仅当温度高于 28 °C 时, PNIPAM 外壳即开始变得疏水, 胶束间的聚集使得溶液的透过率急剧下降.

通过表面张力的测试, 我们可以测出 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 在 pH3, 20 °C 和 pH9, 40 °C 的水溶液中所形成的两种胶束的临界胶束化浓度(cmc). 图 8 给出了在 pH3, 20 °C 和 pH9, 40 °C 的水溶液中, 溶液表面张力随 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 浓度变化的曲线. 通过这两条曲线可以得到嵌段聚合物 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ 在 pH3, 20 °C 和 pH9, 40 °C 的水溶液中的 cmc 分别为 0.032 g/L 和 0.025 g/L.

3 结论

采用 Me₆TREN/CuCl 作催化剂, 在异丙醇中通过 ATRP, 我们合成了 PNIPAM₁₄₀-*b*-PHEMA₁₁₃

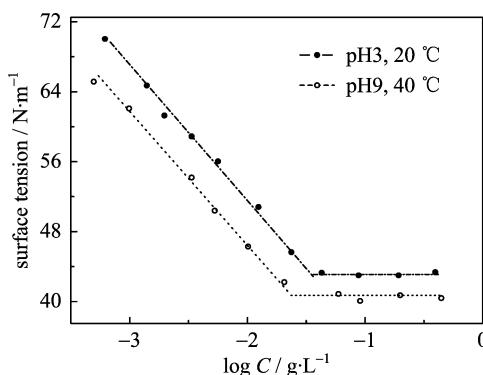


图 8 PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃的水溶液表面张力随浓度的变化曲线

Fig. 8 Surface tension versus the concentrations of PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃ aqueous solution

嵌段聚合物。该聚合物进一步和过量的丁二酸酐反应后,便得到了同时具有温度和pH敏感的PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃嵌段聚合物。用GPC和¹H NMR对聚合物的结构进行了表征。通过¹H NMR、透过率、激光光散射和表面张力仪,详细研究了PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃在水溶液中多重胶束化行为表明:在pH9时,当温度高于聚合物中PNIPAM嵌段的LCST时,聚合物就形成了以PNIPAM为核,PSEMA为壳的胶束;在20 °C,逐渐降低溶液的pH值,当pH<7时,嵌段PSEMA的溶解性逐渐下降,逐渐形成以PSEMA为核,PNIPAM为壳的胶束。在水溶液中,在pH3,20 °C和pH9,40 °C时,PNIPAM₁₄₀-*b*-PSEMA₁₁₃胶束的cmc分别为0.032 g/L和0.025 g/L。

参考文献(References)

- [1] Evans D F, Wennerstrom H. The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet[M]. New York: VCH Publishers, 1994.
- [2] Gohy J F. Block copolymer micelles[J]. Advances in Polymer Science, 2005, 190: 65-136.
- [3] Riess G. Micellization of block copolymers[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28 (7): 1 107-1 170.
- [4] Liu S Y, Armes S P. Polymeric surfactants for the new millennium: A pH-responsive, zwitterionic, schizophrenic diblock copolymer [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2002, 41(8): 1 413-1 416.
- [5] Liu S Y, Billingham N C, Armes S P. A schizophrenic water-soluble diblock copolymer [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2001, 40 (12): 2 328-2 331.
- [6] Schilli C M, Zhang M F, Rizzardo E, et al. A new double-responsive block copolymer synthesized via RAFT polymerization: Poly(*N*-isopropylacrylamide)-block-poly(acrylic acid)[J]. Macromolecules, 2004, 37(21): 7 861-7 866.
- [7] Zhang W Q, Shi L Q, Ma R J, et al. Micellization of thermo-and pH-responsive triblock copolymer of poly(ethylene glycol)-*b*-poly(4-vinylpyridine)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide)[J]. Macromolecules, 2005, 38 (21): 8 850-8 852.
- [8] Schild H G. Poly(*N*-Isopropylacrylamide)-experiment, theory and application[J]. Progress in Polymer Science, 1992, 17(2): 163-249.
- [9] Ge Z S, Luo S Z, Liu S Y. Syntheses and self-assembly of poly(benzyl ether)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) dendritic-linear diblock copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(4): 1 357-1 371.
- [10] Hu T J, You Y Z, Pan C Y, et al. The coil-to-globule-to-brush transition of linear thermally sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) chains grafted on a spherical microgel[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(26): 6 659-6 662.
- [11] Xia Y, Burke N A D, Stover H D H. End group effect on the thermal response of narrow-disperse poly(*N*-isopropylacrylamide) prepared by atom transfer radical polymerization[J]. Macromolecules, 2006, 39 (6): 2 275-2 283.
- [12] Xia Y, Yin X C, Burke N A D, et al. Thermal response of narrow-disperse poly(*N*-isopropylacrylamide) prepared by atom transfer radical polymerization[J]. Macromolecules, 2005, 38 (14): 5 937-5 943.
- [13] Montheard J P, Chatzopoulos M, Chappard D. 2-hydroxyethyl methacrylate (hema)-chemical-properties and applications in biomedical fields[J]. Journal of Macromolecular Science: Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 1992, C32(1): 1-34.
- [14] Robinson K L, Khan M A, Banez M V D, et al. Controlled polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate by ATRP at ambient temperature[J]. Macromolecules, 2001, 34(10): 3 155-3 158.
- [15] Cai Y L, Armes S P. A zwitterionic ABC triblock copolymer that forms a “Trinity” of micellar aggregates in aqueous solution[J]. Macromolecules, 2004, 37 (19): 7 116-7 122.
- [16] Queffelec J, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Optimization of atom transfer radical polymerization using Cu(I)/tris(2-(dimethylamino)ethyl) amine as a catalyst[J]. Macromolecules, 2000, 33(23): 8 629-8 639.