

[研究简报]

两亲性三嵌段共聚物 PAA-PHB-PAA 的合成及表征

张雪勤¹, 郑云¹, 杨琥¹, 刘全伟¹, 谢鸿峰¹, 王治流¹, 程镭时^{1,2}

(1. 南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 高分子科学与工程系, 南京 210093;

2. 华南理工大学材料学院高分子研究所, 广州 510640)

关键词 原子转移自由基聚合(ATRP); 两亲性三嵌段共聚物; 合成; 表征

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)04-0784-03

聚 β -羟基丁酸酯(PHB)是一种具有良好的生物相容性和生物降解性能的热塑性聚酯^[1], 在环境降解材料^[2]、药物缓释^[3]等方面已有广泛的应用, 但是由于其性脆, 在熔点附近易分解, 阻碍了其大规模工业应用. 为了克服 PHB 的这些缺点, 很多学者利用物理共混^[4]、无规共聚^[5]、接枝共聚^[6]等方法对其进行改性, 得到了应用性能较好的材料. 近年来, 有些学者利用缩合聚合的方法得到了 PHB 的嵌段共聚物^[7], 但是利用原子转移自由基聚合(ATRP)方法对 PHB 作嵌段共聚改性的研究尚未见报道.

与 PHB 相比, 聚丙烯酸叔丁酯(PtBA)具有较高的玻璃化转变温度和较好的抗氧化能力, 作为软段与 PHB 共聚, 可以得到耐热性更好的共聚物^[8]. 由于 PtBA 容易水解生成聚丙烯酸, 通过水解理应得到两亲性的嵌段共聚物.

本文用 ATRP 方法, 以两端溴化的聚 β -羟基丁酸酯链段(Br-PHB-Br)作为大分子引发剂, 丙烯酸叔丁酯为单体, 合成了一种新的三嵌段共聚物聚丙烯酸叔丁酯-聚 β -羟基丁酸酯-聚丙烯酸叔丁酯(PtBA-PHB-PtBA). 在酸性条件下进一步水解, 得到了一种两亲性的聚丙烯酸-聚 β -羟基丁酸酯-聚丙烯酸(PAA-PHB-PAA)三嵌段共聚物.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 大分子引发剂 Br-PHB-Br 由本实验室合成^[8]. 溴化亚铜(CuBr)为化学纯, 用冰醋酸和甲醇洗涤, 干燥后使用. 丙烯酸叔丁酯和 *N,N,N',N''*-五甲基-二乙基三胺(PMDETA)为分析纯, 在 CaH₂ 中回流后蒸出. 二甲苯为分析纯, 先用 CaCl₂ 干燥, 再经 CaH₂ 回流蒸出. 其它试剂均为分析纯.

¹H NMR 及 ¹³C NMR 采用 Bruker MSL-300 核磁共振仪测试. PtBA-PHB-PtBA 的溶剂为 CDCl₃, PAA-PHB-PAA 的溶剂为 DMSO-d₆, 内标为 TMS. 聚合物的分子量及其分布采用 Waters 244 型 GPC 测试, 配有 R401 型示差检测器, 流动相为 THF, 流速为 1 mL/min, 用窄分布聚苯乙烯标样作色谱柱的校准.

1.2 聚合物 PtBA-PHB-PtBA 的 ATRP 合成 在 100 mL 单口烧瓶中, 将 1.0 g 大分子引发剂 Br-PHB-Br 溶于 30 mL 的二甲苯中, 然后加入 300 μ L PMDETA 和 5 mL 丙烯酸叔丁酯单体, 于室温下搅拌均匀. 反应液用液氮冻结, 抽真空后再通氮气直至熔融, 将这一操作过程循环 3 次以除去溶液中的氧气. 在冷冻状态下加入 300 mg CuBr, 重复上述操作 3 次后升至室温. 将反应混合液搅拌均匀后, 置于 50 $^{\circ}$ C 的油浴中反应特定时间. 反应结束后, 加入适量甲苯稀释, 然后将混合液通过 Al₂O₃ 吸附柱过滤以除去

收稿日期: 2005-06-10.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20204004, 20474026)和教育部博士学科点基金(批准号: 20030284003)资助.

联系人简介: 程镭时(1927 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事高分子溶液及高分子凝聚态物理研究.

E-mail: rscheng@nju.edu.cn

催化剂. 得到的无色溶液经减压浓缩, 再用体积分数为 70% 的甲醇/水溶液使产物沉淀, 过滤后将产物在 60 °C 真空干燥 2 d, 得到粉末状的白色嵌段共聚物 PtBA-PHB-PtBA.

1.3 嵌段共聚物 PtBA-PHB-PtBA 的水解 将 1.5 g PtBA-PHB-PtBA 溶于 20 mL CH_2Cl_2 中, 加入 5 mL 三氟乙酸, 加热回流, 有白色絮状沉淀析出. 反应结束后取出反应产物, 在 60 °C 真空下干燥 3 d, 得白色固体粉末.

2 结果与讨论

以 Br-PHB-Br 作为大分子引发剂, 丙烯酸叔丁酯为单体, 在 $\text{CuBr} / \text{PMDTA}$ 催化体系的作用下, 合成了一系列不同分子量的 PtBA-PHB-PtBA 三嵌段共聚物. 从 GPC 测量得到三嵌段共聚物的分子量及链段组成列于表 1. 其中 M_w/M_n 的计算由于未对色谱柱的加宽效应进行校正, 所得计算值比实测值偏大. 图 1 和图 2 分别为三嵌段共聚物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图. 由图 1 和图 2 可以看出, 它们即有 PHB 的特征峰, 也有 PtBA 的特征峰, 说明反应得到了目标产物 PtBA-PHB-PtBA.

Table 1 Molecular weight characteristics and component of PtBA-PHB-PtBA (ABA) triblock copolymers

Copolymer	M_n	M_w/M_n^*	Block length (M_n)		$n(\text{PtBA})/n(\text{PHB})$	PHB content (%)
			PHB	PtBA		
ABA1	47 400	1.56	3 000	22 200	4.97	6.3
ABA2	17 400	2.17	3 600	7 400	1.38	20.7
ABA3	13 000	2.23	3 600	4 700	0.88	27.7

* The widening effect of chroma to graphic column has not been corrected.

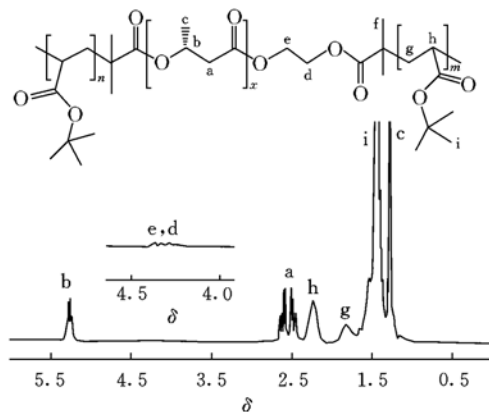


Fig. 1 ^1H NMR spectrum for PtBA-PHB-PtBA triblock copolymer in CDCl_3 at room temperature

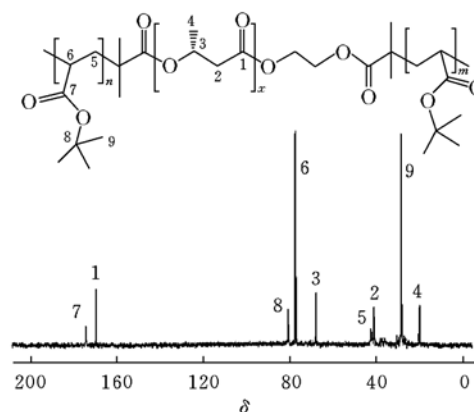


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum for PtBA-PHB-PtBA triblock copolymer in CDCl_3 at room temperature

PtBA-PHB-PtBA 三嵌段共聚物在三氟乙酸存在下, 进一步水解得到两亲性的 PAA-PHB-PAA 三嵌段共聚物, 它们的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱如图 3 和图 4 所示. 从 ^1H NMR 谱(图 3)可以看出, 在 δ 1.5

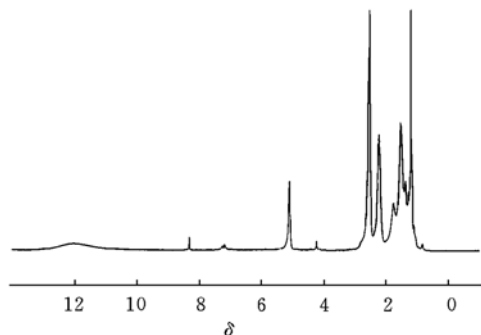


Fig. 3 ^1H NMR spectrum for PAA-PHB-PAA triblock copolymer in DMSO-d_6 at room temperature

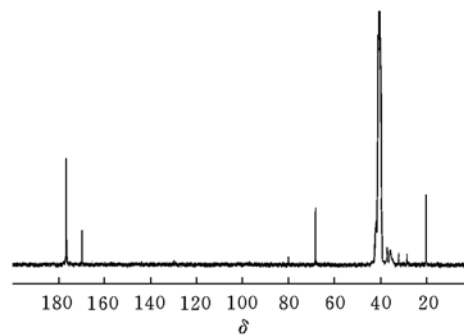


Fig. 4 ^{13}C NMR spectrum for PAA-PHB-PAA triblock copolymer in DMSO-d_6 at room temperature

附近的叔丁基的吸收峰并没有完全消失,只是相对强度降低,但是在 δ 12附近出现了一个很宽的吸收峰,这是水解后得到的羧基吸收峰.另外,从 ^{13}C NMR谱(图4)也可以看出,叔丁基位于 δ 80和28附近的吸收峰也没有完全消失,但是相对强度降低.这说明PtBA-PHB-PtBA发生了水解,但是水解并不十分彻底,在共聚物链上还有少量的酯基存在.

本实验所得到的两亲性三嵌段共聚物PAA-PHB-PAA具有很好的生物相容性,无细胞毒性.更重要的是它具有亲水的特征,可以溶于水中,在特殊的选择性溶剂中可以形成胶束结构,在药物缓释领域将会有很好的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Dio Y. . Microbial Polyesters[M], New York: VCH Publish, 1990: 55
- [2] Saad G. R. , Seliger H. . Polym. Degrad. Stab. [J], 2004, **83**: 101—110
- [3] Pouton C. W. , Akhtar S. . Adv. Drug. Delivery Rev. [J], 1996, **18**(2): 133—162
- [4] Avella M. , Martuscelli E. , Raimo M. . Polymer[J], 1993, **34**: 3234—3240
- [5] Doi Y. , Tamaki A. , Kunioka M. *et al.* . Appl. Microbiol. Biotechnol. [J], 1998, **28**: 330—334
- [6] Nguyen S. , Marchessault R. H. . Macromolecules[J], 2005, **38**: 290—296
- [7] Andrade A. P. , Witholt B. , Chang D. *et al.* . Macromolecules[J], 2003, **36**: 9830—9835
- [8] Zhang X. Q. , Yang H. , Cheng R. S. *et al.* . J. Polym. Sci. : Polym. Chem. [J], 2005, **43**: 4857—4869

Synthesis and Characterization of Amphiphilic Triblock Copolymers PAA-PHB-PAA

ZHANG Xue-Qin¹, ZHENG Yun¹, YANG Hu¹, LIU Quan-Wei¹,
XIE Hong-Feng¹, WANG Zhi-Liu¹, CHENG Rong-Shi^{1,2*}

- (1. Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Department of Polymer Science & Engineering, College of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;
- 2. Polymer Institute, College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract A new biodegradable PtBA-PHB-PtBA triblock copolymer was successfully synthesized by ATRP method with Br-PHB-Br as macroinitiator, *tert*-butyl acrylate as monomer and CuBr/PMDETA as the catalyst system. Cleavage of the *tert*-butyl ether groups of the PtBA-PHB-PtBA triblock copolymer was then performed *via* hydrolysis with trifluoroacetic acid as the catalyst in dichloromethane to afford the amphiphilic PAA-PHB-PAA triblock copolymer. The hydrolysis is successful but trace *tert*-butyl ether groups still remain in the backbone. The molecular weight characteristics and chain structures were conformed by GPC and NMR, respectively. Because of hydrophilic and biocompatibility, the amphiphilic triblock copolymers have potential applications in the field of drug release.

Keywords Atom transfer radical polymerization; Amphiphilic triblock copolymer; Synthesis; Characterization

(Ed. : Y, Z)