

H 型两亲嵌段共聚物 $\text{PSt}_2\text{-PEG-PSt}_2$ 的合成

唐新德, 韩念凤, 周德杰

(山东交通学院新材料研究所, 山东 济南 250023)

摘要:设计合成了结构对称的 H 型两亲嵌段共聚物二(聚苯乙烯)-聚乙二醇-二(聚苯乙烯)($\text{PSt}_2\text{-PEG-PSt}_2$)。聚乙二醇与 2,2-二氯乙酰氯通过酯化反应合成的大分子引发剂, 引发苯乙烯(St)单体的原子转移自由基聚合反应, 得到一系列 H-型嵌段共聚物。并表征了产物的分子量及其分布与结构。

关键词:H 型两亲嵌段共聚物; 聚苯乙烯; 聚乙二醇; 原子转移自由基聚合

中图分类号: O634.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)04-0044-02

Synthesis of H-type amphiphilic block copolymers $\text{PSt}_2\text{-PEG-PSt}_2$

TANG Xin-de, HAN Nian-feng, ZHOU De-jie

(Institute of New Materials, Shandong Jiaotong University, Jinan 250023, China)

Abstract: H-type amphiphilic block copolymers, $\text{PSt}_2\text{-PEG-PSt}_2$, are designed and synthesized. Macroinitiator prepared by the esterification between poly(ethylene oxide) (PEG) and 2,2-dichloroacetyl chloride is used to initiate the atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene. A series of H-type block copolymers are obtained. And the resulting macroinitiator and block copolymers are characterized.

Key words: H-type amphiphilic block copolymer; PEG; PSt; ATRP

两亲性嵌段共聚物在溶液中能自组装形成聚集体, 并呈现不同形态, 在纳米反应器、靶向药物传输、对比增强成像和模拟生物膜、催化及纳米技术等领域具有重要的潜在应用价值^[1-2]。通过原子转移自由基聚合(ATRP)技术可得到嵌段、星形和 H 型等多种构型聚合物^[3-4]。H 型嵌段共聚物具有空间对称结构, 通过两对称侧臂与主链两端连接, 将性质不同的 2 种嵌段构筑 H 型嵌段共聚物, 可望具有独特性能^[5-8]。聚乙二醇(PEG)具有良好的生物相容性和亲水性, 而聚苯乙烯则具有良好的疏水性, 2 者结合可形成典型的两亲嵌段共聚物。笔者以基于 PEG 的大分子引发剂引发苯乙烯的 ATRP 聚合, 得到一系列 H 型两亲嵌段共聚物。

ARX 400 MHz 核磁共振仪, 聚合物分子量及其分布采用 Waters 2410 凝胶色谱(GPC)测定, 流动相为四氢呋喃, 流速 1.0 mL/min, 柱温 35℃。

1.2 大分子引发剂的合成

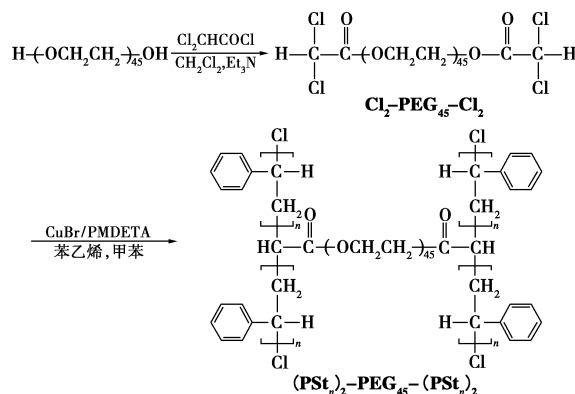


图 1 H 型两亲嵌段共聚物的合成示意图

合成路线如图 1 所示。50 mL 三角瓶中加入 6.0 g(0.003 mol) PEG 2000、30 mL 二氯甲烷和 4.2 mL(0.03 mol)三乙胺。25 mL 恒压滴液漏斗加入 3.0 mL(0.03 mol)2,2-二氯乙酰氯与 4 mL 二氯甲烷的混合物, 电磁搅拌下缓慢逐滴加入三角瓶, 加完后继续在室温下反应 12 h。产物过滤, 滤液分别用去离

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

2,2-二氯乙酰氯、聚乙二醇(PEG 2000), 化学纯; 二氯甲烷、三乙胺、甲苯, 分析纯; *N, N, N', N'', N'''*-五甲基二亚乙基三胺(PMDTA), Adrich; 苯乙烯(St)与溴化亚铜(CuBr)经精制后备用。

核磁共振氢谱(¹H-NMR)的测试利用 Bruker

收稿日期: 2008-02-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20134020); 山东省高校优秀青年教师国内访问学者资助项目

作者简介: 唐新德(1968-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子合成与性能研究, xdtang8033@163.com。

子水、10%碳酸钠稀溶液洗涤、10%稀盐酸溶液、去离子水各洗3次,无水硫酸镁干燥过夜。旋蒸出大部分溶剂,在冷乙醚中沉淀,得油状黏稠液体4.2 g,产率63%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 6.0 (s, 2H, HCCl_2), 4.4 (t, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 3.73.6 (m, 232H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)。GPC: $M_n = 2900$, $M_w/M_n = 1.03$ 。

1.3 H型嵌段共聚物的合成

聚合物的分子结构如图1所示,其结构通式为 $(\text{PSt}_n)_2\text{-PEG}_{45}\text{-(PSt}_n)_2$, 当 $n = 13, 27, 40$ 时,分别对应于聚合物 P1、P2 和 P3。

以聚合物 P1 的合成作为例。10 mL 干燥聚合管内加入 PMDETA (16 μL , 0.08 mmol)、CuBr (5.8 mg, 0.04 mmol)、大分子引发剂 (22.0 mg, 0.01 mmol)、苯乙烯 (0.5 mL, 5.0 mmol) 和甲苯 (2.5 mL)。迅速混合均匀并在液氮中冷却,经冷冻—抽真空—融化三次循环,真空封管,在预热 110 $^\circ\text{C}$ 的油浴中反应 4 h。产物用二氯甲烷稀释,通过活性氧化铝柱过滤除去催化剂,在冷正己烷中沉淀,重复 3 次除去单体,室温下真空干燥 24h,得浅黄色油状黏稠物 0.08 g,产率 15%。GPC: $M_n = 7800$, $M_w/M_n = 1.14$ 。

保持其他条件不变,改变苯乙烯单体与甲苯用量,分别加入 1.0 mL 苯乙烯、2.0 mL 甲苯与 1.5 mL 苯乙烯、1.5 mL 甲苯,依次得到聚合物 P2、P3。

2 结果与讨论

大分子引发剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上 $\delta = 6.0, 4.4$ 处分别为含 2 个氯原子的甲基、与酯基相连的亚甲基的质子特征吸收峰,二者积分比为 1:2,与预期分子结构相吻合。从嵌段共聚物 P3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,由相应特征峰面积积分计算得出嵌段共聚物的分子结构组成为 $(\text{PSt}_{40})_2\text{-PEG}_{45}\text{-(PSt}_{40})_2$ 。

大分子引发剂与嵌段共聚物的 GPC 曲线均为单峰,对称性好,分子量分布窄,说明其结构规整。从大分子引发剂与共聚物分子量表征数据(表 1)可以看出,由 GPC 得到的嵌段共聚物相对分子质量 ($M_{n,\text{GPC}}$) 与 $^1\text{H-NMR}$ 得到的分子质量 ($M_{n,\text{NMR}}$) 存在一定差异,主要原因在于:一是由于 GPC 采用线性

聚苯乙烯为校准,与 H 型嵌段共聚物的体型结构存在明显差别所致;二是 H 型聚合物在溶液中的聚集态比线性聚合物更复杂,特别是分子质量大(P3)的 H 型聚合物,其分子链缠结现象更加突出。

表 1 大分子引发剂与 H 型两亲嵌段共聚物表征数据

样品	结构组成	$M_{n,\text{NMR}}$	$M_{n,\text{NMR,PS}}$	$M_{n,\text{GPC}}$	M_w/M_n
引发剂	$\text{Cl}_2\text{-PEG}_{45}\text{-Cl}_2$	2200	0	2900	1.03
聚合物 P1	$(\text{PSt}_{13})_2\text{-PEG}_{45}\text{-(PSt}_{13})_2$	7000	4800	7800	1.14
聚合物 P2	$(\text{PSt}_{27})_2\text{-PEG}_{45}\text{-(PSt}_{27})_2$	12000	9800	10400	1.25
聚合物 P3	$(\text{PSt}_{40})_2\text{-PEG}_{45}\text{-(PSt}_{40})_2$	16900	14700	11700	1.39

从 H 型嵌段共聚物的分子构型看,其中间嵌段为亲水性的聚乙二醇(PEG),而两侧的 4 个对称嵌段为疏水的聚苯乙烯,为典型的两亲性聚合物,在选择性溶液中可自组装,形成以聚苯乙烯为核、聚乙二醇为壳的胶束。胶束的一个重要性质是它的增溶作用,能增加油溶性药物在水中的溶解能力,因而可成为输送油溶性药物的重要载体。

参考文献

- [1] Discher D E, Eisenberg A. Polymer vesicles [J]. Science, 2002, 297 (5583): 967 - 970.
- [2] Pochan D, Chen Z, Cui H, et al. Toroidal triblock copolymer assemblies [J]. Science, 2004, 306(5693): 94 - 97.
- [3] Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization [J]. Chem Rev, 2001, 101(9): 2921 - 2990.
- [4] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Metal-catalyzed living radical polymerization [J]. Chem Rev, 2001, 101(12): 3689 - 3746.
- [5] Shie S C, Wu C T, Hua C C. Nonlinear stress relaxation of H-shaped polymer melt revisited using a stochastic pom-pom model [J]. Macromolecules, 2003, 36(6): 2141 - 2148.
- [6] Li Y G, Shi P J, Pan C Y. Synthesis, characterization, and thermal behavior of H-shaped copolymers prepared by atom transfer radical polymerization [J]. Macromolecules, 2004, 37(14): 5190 - 5195.
- [7] Yu X, Shi T, Zhang G, et al. Synthesis of asymmetric H-shaped block copolymer by the combination of atom transfer radical polymerization and living anionic polymerization [J]. Polymer, 2006, 47(5): 1538 - 1546.
- [8] Tang X, Gao L, Fan X, et al. Synthesis and characterization of H-type amphiphilic liquid crystalline block copolymers by ATRP [J]. Chin Chem Lett, 2008, 19(2): 237 - 241. ■

(上接第 43 页)

- [4] 程冬萍, 于方博, 夏成才, 等. 头孢匹罗的合成 [J]. 应用化工, 2006, 35(3): 2006 - 2007.
- [5] 刘宝友, 韩菊, 董建芳, 等. 离子液体载催化剂和载试剂在有机合成中的应用 [J]. 有机化学, 2007, 27(10): 1236 - 1243.
- [6] 杨文龙, 许丹倩, 刘宝友, 等. 酰胺功能化咪唑型离子液体的合

成、性能及应用 [J]. 精细化工, 2007, 24(8): 737 - 742.

- [7] 刘宝友, 刘冉, 赵地顺. 离子液体在多相转移催化有机合成中的应用 [J]. 现代化工, 2006, 26(S2): 371 - 374.
- [8] Frissen A E, Marcelis A T M, Geurtsen G, et al. Intramolecular Diels-Alder reactions of 2-(alkynyl)pyrimidines and 2-(alkynyl)pyridines [J]. Tetrahedron, 1989, 45(16): 5151 - 5162. ■