γ -环糊精包结折叠双链 PEG 聚准轮烷材料的性能研究

高鹏 王培境 耿雪 叶霖 张爱英 冯增国*

(北京理工大学材料学院 北京 100081)

摘要 基于环糊精(CD)的单链与双链包结聚准轮烷(PPR)和聚轮烷(PR)的研究引起人们的极大兴趣. 大量证据表明聚乙二醇(PEG)链段能够以折叠双链或双链并行的方式穿过 γ -CD 空腔. 利用双 2-溴异丁酰为端基的 PEG 与 γ -CD 进行自组装能形成双链包结聚准轮烷, 并可作为大分子引发剂引发甲基丙烯酸正丁酯(BMA)发生本体原子转移自由基聚合(ATRP), 聚合产物与其作为大分子引发剂的聚准轮烷都为 PEG 折叠双链包结结构的聚准轮烷. 聚合产物能够在三氯甲烷中流延成膜. 由于加入的 γ -CD 以管道结晶形式存在, 与 PBMA-PEG-PBMA 三嵌段共聚物相比, 该材料表现出较高的力学强度, 但延伸性明显降低. 与 PBMA 均聚物相比, 其静态接触角有显著降低, 却比 PBMA-PEG-PBMA 有少许增加. 如将其溶于二氯甲烷中, 可通过电纺丝加工成结构均匀的无纺布纤维, 纤维形貌受到溶液浓度的影响.

关键词 γ -环糊精; 折叠双链包结; 原子转移自由基聚合; 力学性能; 电纺丝

A Study on Properties of PEG Bent Double Chain Stranded Polypseudorotaxanes with γ -Cyclodextrins

Gao, Peng Wang, Peijing Geng, Xue Ye, Lin
Zhang, Aiyang Feng, Zengguo*

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Recently a variety of cyclodextrin (CD)-based polypseudorotaxanes (PPRs) and polyrotaxanes (PRs) have attracted tremendous attention as building blocks for hierarchical nanostructured materials. γ -CDs are known to include two chains of poly(ethylene glycol) (PEG) into their cavity, either bent double chains or two parallel chains to create PPRs or PRs. A distal 2-bromoisobutryl end-capped PEG ($M_n=4000$) was found to self-assemble with γ -CDs to form PEG bent double chain stranded PPRs which are stable enough to further initiate the bulk atom transfer radical polymerization (ATRP) of n-butyl methacrylate (BMA) to give rise to the same conformational PPR-based block copolymers. As attached PBMA possesses good processing and mechanical properties, the resulting copolymers were soluble in chloroform to be cast into films. Due to added γ -CDs in the conformation of PEG bent double chain remaining the characteristic channel-type crystal structure, the higher mechanical strength was noted in the copolymers, while the elongation ratio was remarkably got down. The static contact angle was substantially decreased as compared to the homopolymer PBMA, but was slightly enhanced with regard to the triblock copolymer PBMA-PEG-PBMA. Furthermore, they were electrospun into uniform non-woven fibers in a solution of dichloromethane, and morphology of fibers was affected by the polymer solution concentration.

Keywords γ -cyclodextrin; double chain stranded; ATRP; mechanical property; electrospinning

1 引言

1990 年, Harada 等^[1,2]报道了环糊精(CD)能够与多种聚合物发生选择性包结或自组装, 所形成的包结物表现出独特的结构和性质. 通常情况下, 由于 CD 空腔尺寸大小不同, α -和 β -CD 与链段尺寸匹配的聚合物链可形成 1:1 包结物, 即 1 个 CD 空腔包结一条聚合物链. 而 γ -CD 空腔较大, 既能与链段尺寸较大的聚合物链(聚丙二醇, 聚异丁烯, 聚碳酸酯等)形成 1:1 包结物^[3~5], 又能与尺寸较小的聚合物链形成 1:2 包结物, 即在一

个 γ -CD 空腔包结两条聚合物链(聚乙二醇(PEG)^[6], 聚己二酸乙二醇酯^[7], 聚四氢呋喃, 聚 ϵ -己内酯^[8]等). 这种具有双链包结结构的聚(准)轮烷由于将两条聚合物链包结在同一环化合物空腔内, 拉近了两聚合物链段间的距离, 势必将引起材料本身聚集态结构与性能的改变, 从而能产生出一类结构新颖的超分子聚合物材料^[9].

利用原子转移自由基聚合(ATRP)制备乙烯基聚合物链段用于聚准轮烷的封端可以获得具有嵌段共聚物性质的聚轮烷材料. 但由于 CD 分子外部亲水、内部疏水的性质, 目前用于 ATRP 封端的乙烯基单体绝大部分

* E-mail: sainfeng@bit.edu.cn; Tel.: 0086-010-68912650; Fax: 0086-010-68912650

Received December 3, 2012; published January 31, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20974015) and the Doctoral Program Foundation of Ministry of Education of China (No. 20091101110029).

项目受国家自然科学基金(No. 20974015)和中国教育部博士点基金项目(No. 20091101110029)资助.

为亲水性单体^[10~13], 仅有少数利用疏水乙烯基聚合物封端制备聚轮烷材料的报道^[14,15]. 因此, 如何借助疏水性乙烯基单体的 ATRP 将聚准轮烷转化为聚轮烷嵌段共聚物是聚轮烷材料化研究的重要内容之一.

甲基丙烯酸正丁酯(BMA)是一种常见的疏水性乙烯基单体, 其均聚物——聚甲基丙烯酸正丁酯(PBMA), 具有良好的溶解性、柔韧性、加工性、较高的黏合性且毒性小等优点而被广泛应用于生物医用材料等领域. 在前期工作中, 我们利用双 2-溴异丁酰基取代的 PEG (BriB-PEG-iBBR)与 γ -CD 在水中形成折叠双链包结结构的聚准轮烷, 发现该聚准轮烷能够稳定地引发 BMA 发生本体 ATRP 制得具有同种包结结构的聚准轮烷嵌段共聚物^[16], 并得到 ^1H 和 ^{13}C NMR, WXR, DSC, FT-IR 等分析表征手段的证实. 本文报道了该聚准轮烷材料的成膜性能、力学性能、表面亲疏水性能和电纺丝加工性能研究.

2 结果与讨论

2.1 制备过程

利用 ATRP 作为 CD 聚准轮烷的一种封端方法, 可以将乙烯基聚合物连接到聚准轮烷的两端使之转化为聚轮烷, 从而开辟了聚轮烷材料化的一条新途径. 虽然在利用亲水性乙烯基单体 ATRP 封端 CD 聚准轮烷的研究方面取得了进展^[10~13], 但在疏水乙烯基单体 ATRP 封端方面仍存在诸多困难, 如聚合度不易控制、大量 CD 滑脱、产率低等^[14]. 作者在试图利用 BMA 发生本体 ATRP 将由 BriB-PEG-iBBR 与 γ -CD 形成的聚准轮烷转化为聚轮烷的过程中, 发现无论是聚合前聚准轮烷, 还是聚合后产物, 都为 PEG 折叠双链包结型聚准轮烷, 其制备路线和结构示意图如图 1 所示^[16]. 然而经 BMA 聚合后, 发现其 γ -CD 含量几乎与聚合前保持一致, 产率高达 65%~86%, 结果如表 1 所示. 表明所形成的折叠双链结构是稳定的, 并能够引发 BMA 发生本体 ATRP 制备得到具有同种包结结构的聚准轮烷嵌段共聚物.

图 1 通过 ATRP 制备折叠双链包结型聚准轮烷 PBnPPRm 合成路线示意图

Figure 1 Preparative pathway for PEG bent double chain conformational γ -CD-based PPRs

为描述方便, 以 iBPPRm 表示由 BriB-PEG-iBBR 与

表 1 PBnPPRm 聚准轮烷与对应三嵌段共聚物 BPBn 的投料及产率
Table 1 Compositions and yields of PBnPPRm and BPBn copolymers

样品名	摩尔比[PEG]:[CD]:[BMA]		产率 $b/\%$
	投料比	实测比 a	
PB400PPR20	1:20:400	1:18:556	85
PB600PPR20	1:20:600	1:21:819	65
PB800PPR20	1:20:800	1:19:987	73
BPB400	1:0:400	1:0:470	71
BPB600	1:0:600	1:0:713	77

a 通过 ^1H NMR 计算得到, 聚准轮烷溶剂为 DMF- d_7 , BPB 共聚物溶剂为 CDCl_3 ; b 通过后处理计算干燥产物重量得到.

γ -CD 通过折叠双链包结形成的聚准轮烷, 其中 m 表示体系中 γ -CD 与 PEG 的投料摩尔比; 以 PBnPPRm 表示通过 iBPPR 引发 BMA 发生 ATRP 制得的聚准轮烷, 其中 m 表示 γ -CD 与 PEG 的投料摩尔比, n 表示 BMA 与 PEG 的投料摩尔比; 以 BPBn 表示由 BriB-PEG-iBBR 引发 BMA 发生 ATRP 制得的 PBMA-PEG-PBMA 三嵌段共聚物, n 表示 BMA 与 PEG 的投料摩尔比.

2.2 力学实验

通常情况下, 由于 CD 间存在强烈的氢键相互作用, 聚(准)轮烷呈现出高结晶性和刚性, 几乎不溶不熔, 因而不便于材料成型加工和性能研究. 可借助修饰 CD 上羟基, 如将甲基转换为甲氧基来改善其溶解性或使用特殊溶剂将其与某些聚合物共混来进行成型加工研究^[17~19]. 由于 PBMA 有着良好的溶解性能和可加工性能, 将其引入聚准轮烷结构中后可使其能够在常温下流延成半透明、具有韧性的薄膜. 室温下对该薄膜材料进行了应力-应变性能测试, 具体数值见表 2.

表 2 折叠双链聚准轮烷与三嵌段共聚物的应力-应变性能
Table 2 The stress-strain performance of iBPPRm and BPBn polymer

样品	σ_m/MPa	F_b/N	$\varepsilon_b/\%$
PB400PPR20	19.52	19.31	14.89
PB600PPR20	17.24	20.85	123.45
BPB400	14.05	13.67	244.63
BPB600	10.32	11.45	313.28

图 2 所示是三嵌段共聚物与折叠双链结构聚准轮烷的应力-应变测试曲线. 据文献报道, PBMA 均聚物的拉伸强度一般在 6 MPa 左右^[20~22]. 而由表 2 和图 2 看出, 双链折叠结构聚准轮烷共聚物的最大拉伸强度可高达 19 MPa 以上, 明显高于 PBMA-PEG-PBMA, 并远高于 PBMA 均聚物的拉伸强度. 这是因为 γ -CD 与 PEG 链段进行双链包结形成了管道结晶结构, 该结构以纳米状态分散在材料基体中起到力学增强作用. 不过由于 γ -CD 形成的管道结晶结构与 PBMA 链段的相容性差, 随着管道结晶结构含量的增加, 材料的断裂延伸率降低, 明显看出该管道结晶结构起到了力学增强作用, 而没有起到增韧作用. 如通过链上 γ -CD 的羟基引入较长的脂肪

图2 BPB600 (A), BPB400 (B), PB400PPR20 (C)和PB600PPR20 (D)样品的应力-应变测试曲线图

Figure 2 The stress-strain curves of samples BPB600 (A), BPB400 (B), PB400PPR20 (C) and PB600PPR20 (D)

侧链,有可能使聚准轮烷中管道结晶结构起到既增强,又增韧的作用。

2.3 表面静态接触角实验

材料的亲水性好坏对其作为生物材料应用是十分重要。由于 PBMA 聚合后所得到的折叠双链型聚准轮烷有良好的成膜性能,可以通过水接触角测试实验获得材料的表面亲水能力的变化规律。水接触角越小,材料表面的亲水性越好。PBMA 是疏水单体聚合物,因而为疏水材料,而引入亲水型的 PEG 链段与 CD 后,应该能够改善材料的亲疏水性,使材料更加适应生物体内含水环境使用的要求^[23]。

表 3 列出了材料样品的表面静态接触角测试数据。据文献报道, PBMA 的表面静态接触角为 85°左右,本文测试结果与其相符^[24]。而从表中可以看到,当 PBMA 中引入亲水 PEG 链段后,表面静态接触角显著下降,说明材料的亲水性都得到了显著改善。在所有的折叠双链结构聚准轮烷样品中,其表面静态接触角与 PBMA 相比也都有了明显下降,但略高于 PBMA-PEG-PBMA。这可能是由于 PEG 链段不仅亲水性好,并且与 PBMA 链段相容,从而导致三嵌段共聚物样品的静态接触角显著降低。而引入环糊精后,虽然其表面有大量羟基,不过其刚性管道结晶结构的存在,使得其亲水性能与 BPB600 相比反而有所增加。这也同时说明,虽然所得到的聚准轮烷为双链折叠结构,该结构仍具有足够高的稳定性保证顺利成膜和相应的水接触角测试实验。如果对链上 γ -CD 进行甲基化或磺酸化改性,有望能大幅度增加材料的亲水性能和抗凝血性能。

表3 PBMA, BPB 和 PBnPPR20 材料的表面静态接触角

Table 3 Surface static contact angle of PBMA, BPBn and PBnPPRm

样品	PBMA	BPB600	PB400PPR	PB600PPR	PB800PPR
接触角/(°)	85	64 ± 1.0	67 ± 2.2	68.3 ± 1.4	68.7 ± 0.3

2.4 静电纺丝制备研究

静电纺丝技术作为加工组织工程支架的有效方法受到人们越来越多的关注。通过电纺丝技术可加工出相互联接的多孔网络结构,具有比表面积大、纤维细、尺寸与细胞外基质(ECM)的纤维结构十分接近的性质,非常有利于细胞在材料表面的粘附和生长以及营养与废物的交换,从而促进组织的再生^[25]。人们以 PEG 为基质首次实现了对聚轮烷的电纺丝加工^[26]。最近,还报道了直接进行甲基化 β -CD 包结物的电纺丝加工的研究工作^[27]。但是,直接进行 CD 聚轮烷电纺丝加工仍然是一个有待解决的难题^[28]。由于 PBMA 在氯仿和二氯甲烷等有机溶剂有良好的溶解性,从而有望实现折叠双链结构聚准轮烷的直接电纺加工,而不需添加其它聚合物组分。本实验中除 PB400PPR20 样品中 PBMA 链段含量较低,无法进行电纺丝外,样品 PB600PPR20 和 PB800PPR20 均可成功进行电纺丝加工。这是因为聚合物溶液的分子量决定了其电纺丝的可纺性,即溶液必须具有足够高的分子量以便于高分子链之间发生相互缠结^[29]。

图3 浓度为 0.12 g/mL 下 PB600PPR20 (A)和 PB800PPR20 (B, C)电纺丝扫描电镜图

Figure 3 The SEM pictures of PB600PPR20 (A) and PB800PPR20 (B, C) electrospun fibers in 0.12 g/mL

观察到在纺丝浓度过低时,不能形成丝,这是因为静电纺丝溶液在电场力作用下分裂,只能形成电喷雾。此外分子链间缠结作用较小,主要靠表面张力来保持细流的形态,因此很难维持喷丝细流的连续性,而只会形成喷射液滴。此时溶剂量相对过多,在到达收集板前没有完全挥发掉,到收集板后才缓慢蒸发,因此影响了纤维丝的形态和直径。随着浓度的变大珠丝逐渐变成纤维体,同时丝的直径变大。当浓度合适的时候,电纺丝直径均匀,形成的纤维为无纺锤形的单丝,且纤维与纤维间只有搭接点,无粘结现象,结果如图 3 所示。由 PB600PPR20 和 PB800PPR20 样品电纺丝后的扫描电镜图

可以明显的看到,前者由于纺丝浓度不够高,聚合物链之间的缠结和重叠不够,导致大量珠状颗粒的产生.而后者则成丝均匀,效果明显改善.通过放大图 3C 可以清楚的看到,具有双链折叠结构的聚准轮烷的成丝直径大约在 3 μm 左右.

以上结果表明,具有折叠双链包结结构的聚准轮烷材料有较好的电纺丝加工性能.由于电纺丝产品无论在组织工程支架材料,还是在医用辅料等领域目前都得到了广泛应用,所以由折叠双链包结型聚准轮烷通过电纺丝得到的微纤维,对链上 γ -CD 进行适当化学改性后将具备潜在的应用价值.

3 结论

利用折叠双链结构聚准轮烷作为大分子引发剂直接引发 BMA 单体发生本体 ATRP,成功制得了具有相同包结结构的聚准轮烷.该聚准轮烷具有良好的流延成膜性能,成膜后能够顺利进行力学拉伸测试. γ -CD 管道结晶结构的存在明显增强了材料的力学强度,改善 PBMA 的亲水性能.同时,该聚准轮烷能够进行静电纺丝加工,得到直径均匀,无纺锤形液滴的单丝.该折叠双链包结聚准轮烷材料显示出作为生物医用材料应用的潜力.

References

- [1] Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5698.
- [2] Harada, A.; Kamachi, M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2821.
- [3] Harada, A.; Li, J.; Suzuki, S.; Kamachi, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5267.
- [4] Uyar, T.; Rusa, C. C.; Hunt, M. A.; Aslan, E.; Hacaloglu, J.; Tonelli, A. E. *Polymer* **2005**, *46*, 4762.
- [5] Kawasaki, J.; Satou, D.; Takagaki, T.; Nemoto, T.; Kawaguchi, A. *Polymer* **2007**, *48*, 1127.
- [6] Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Nature* **1994**, *370*, 126.
- [7] Harada, A.; Nishiyama, T.; Kawaguchi, Y.; Okada, M.; Kamachi, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7115.
- [8] Li, J.; Chen, B.; Wang, X.; Goh, S. H. *Polymer* **2004**, *45*, 1777.
- [9] Yan, X. Z.; Wang, F.; Zheng, B.; Huang, F. H. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042.
- [10] Zhang, X. W.; Zhu, X. Q.; Tong, X. M.; Ye, L.; Zhang, A. Y.; Feng, Z. G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5283.
- [11] Tong, X. M.; Gao, P.; Zhang, X. W.; Ye, L.; Zhang, A. Y.; Feng, Z. G. *Polymer Int.* **2010**, *59*, 917.
- [12] Wang, J.; Gao, P.; Wang, P. J.; Ye, L.; Zhang, A. Y.; Feng, Z. G. *Polymer* **2011**, *52*, 347.
- [13] Li, S.; Wang, J.; Jiang, L.; Ye, L.; Zhang, A. Y.; Feng, Z. G. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2453.
- [14] San-Miguel, V.; Gonzalez, M.; Pozuelo, J.; Baselga, J. *Polymer* **2009**, *50*, 5884.
- [15] Wang, J.; Gao, P.; Jiang, L.; Ye, L.; Zhang, A. Y.; Feng, Z. G. *Polymer* **2012**, *53*, 2864.
- [16] Gao, P.; Wang, J.; Ye, L.; Zhang, A. Y.; Feng, Z. G. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2319.
- [17] Araki, J.; Kataoka, T.; Ito, K. *Soft Matter* **2008**, *4*, 245.
- [18] Araki, J.; Ito, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 532.
- [19] Araki, J.; Kataoka, T.; Katsuyama, N.; Teramoto, A.; Ito, K.; Abe, K. *Polymer* **2006**, *47*, 8241.
- [20] Ghazaly, H. M.; Daniels, E. S.; Dimonie, V. L.; Klein, A.; Sperling, L. H.; El-Aasser, M. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 42.
- [21] Martin-Gomis, L.; Fernandez-Garcia, M.; de la Fuente, J. L.; Madruga, E. L.; Cerrada, M. L. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 2007.
- [22] Chen, J. D.; Carrot, C.; Chalamet, Y.; Majeste, J. C.; Taha, M. J. *Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 1376.
- [23] Hsu, S. H.; Chen, W. C. *Biomaterials* **2000**, *21*, 359.
- [24] Araki, J.; Ito, K. *Soft Matter* **2007**, *3*, 1456.
- [25] Rockwood, N.; Woodhouse, A. *J. Biomater. Sci.: Polymer Edn.* **2007**, *18*, 743.
- [26] Uyar, T.; Kingshot, P.; Besenbacher, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9108.
- [27] Celebioglu, A.; Uyar, T. *Langmuir* **2011**, *27*, 6218.
- [28] Yan, X. Z.; Zhou, M.; Chen, J. Z.; Chi, X. D.; Dong, S. Y.; Zhang, M. M.; Ding, X.; Yu, Y. H.; Shao, S.; Huang, F. H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7086.
- [29] Shenoya, L.; Batesa, D.; Frischb, L.; Wnek, G. E. *Polymer* **2005**, *46*, 3372.

(Lu, Y.)