

• 研究简报 •

三嵌段共聚物 PS-PHB-PS 的原子转移自由基聚合

张雪勤*^a 张书彬^a 郑云^a 杨琥^a
谢鸿峰^a 王治流^a 程镭时*^{a,b}

(^a 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)

(^b 华南理工大学材料学院高分子研究所 广州 510640)

摘要 为了克服聚 β -羟基丁酸酯(PHB)的弱点, 得到性能良好的新材料, 本文利用原子转移自由基聚合方法, 以 Br-PHB-Br 为大分子引发剂, 苯乙烯为单体, 在 CuBr/*N,N,N',N'',N'''*-五甲基-二乙基三胺(PMDETA)催化体系作用下合成了一种新的三嵌段共聚物聚苯乙烯-聚 β -羟基丁酸酯-聚苯乙烯(PS-PHB-PS)。共聚物的链结构利用 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 进行了表征, 分子量特性和链段组成利用凝胶渗透色谱(SEC)方法进行了测定。聚合物的分子量随单体转化率的增加而线性增加, 分子量分布指数相对较窄。这些特征都满足原子转移自由基活性聚合的理想要求。所得到的共聚物 PS-PHB-PS 具有较好的生物相容性, 与 PHB 相比具有良好的耐热性。

关键词 原子转移自由基聚合; 聚 β -羟基丁酸酯; 三嵌段共聚物

Atom Transfer Radical Polymerization of PS-PHB-PS Triblock Copolymers

ZHANG, Xue-Qin*^a ZHANG, Shu-Bin^a ZHENG, Yun^a YANG, Hu^a
XIE, Hong-Feng^a WANG, Zhi-Liu^a CHENG, Rong-Shi*^{a,b}

(^a Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry, Ministry of Education; Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(^b College of Material Science and Engineering, Polymer Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract To overcome the drawback of poly(β -hydroxybutyrate) (PHB) and obtain some useful new materials based on PHB, a new ABA type triblock copolymer of PS-PHB-PS has been successfully synthesized by ATRP (atom transfer radical polymerization) method with Br-PHB-Br as macroinitiator, styrene as monomer and CuBr/PMDETA (*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine) as the catalyst system. The chain architectures of the triblock copolymers were confirmed by the ¹H NMR and ¹³C NMR spectra. SEC (size exclusion chromatography) analysis was used to estimate the molecular weight characteristics and the lengths of the PHB and PS blocks of the copolymers. The molecular weight M_p was increased linearly with conversion and these triblock copolymers showed relatively narrow polydispersities, indicating that the system displayed characteristics of a living radical polymerization. The obtained triblock copolymers had good biocompatibility and better thermal properties than those of PHB homopolymer.

Keywords atom transfer radical polymerization; poly(β -hydroxybutyrate); triblock copolymer

* E-mail: zxq_nju@yahoo.com.cn; rscheng@nju.edu.cn

Received August 25, 2005; revised November 30, 2005; accepted January 25, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 20204004, 20474026)和教育部博士点基金(No. 20030284003)资助项目。

聚 β -羟基丁酸酯(PHB)是一种由微生物合成的热塑性聚酯^[1]. 由于它具有良好的生物相容性和生物降解性能, 在环境降解材料^[2]、药物缓释^[3]、骨骼粘合^[4]及组织材料^[5]等方面已有广泛的应用. 尽管 PHB 有着与聚丙烯相似的性质, 但是由于其性脆, 在熔点附近易分解, 阻碍了它的大规模工业应用. 为了克服 PHB 的这些缺点, 很多学者利用物理共混^[6-8]、无规共聚^[9,10]、接枝共聚^[11]等方法对其进行改性, 得到了应用性能较好的材料. 近年来, 有学者利用缩合聚合的方法得到了 PHB 的嵌段共聚物^[12,13], 但是利用活性原子转移自由基聚合(ATRP)方法制备 PHB 嵌段共聚物的工作还未见有文献报道.

与离子型活性聚合相比, ATRP 可聚合的单体多, 反应条件温和, 易控制, 易于实现工业化生产, 已经成为实现分子设计, 合成嵌段、接枝、星型、梯状、超支化等特殊结构聚合物的重要手段^[14]. 本课题组首先合成了一种两端溴化的 PHB 链段(Br-PHB-Br)双官能团大分子引发剂, 并用它合成了聚丙烯酸叔丁酯-聚 β -羟基丁酸酯-聚丙烯酸叔丁酯(PtBA-PHB-PtBA)和聚丙烯酸-聚 β -羟基丁酸酯-聚丙烯酸(PAA-PHB-PAA)两种三嵌段共聚物^[15]. 本文以这种大分子引发剂引发苯乙烯单体聚合, 得到了一种聚苯乙烯-聚 β -羟基丁酸酯-聚苯乙烯(PS-PHB-PS)三嵌段共聚物, 并分别利用 NMR 和凝胶渗透色谱(SEC)方法对共聚物的结构和分子量作了全面的表征.

1 实验部分

1.1 主要原料

大分子引发剂(Br-PHB-Br)由本实验室合成^[15], 本工作使用分子量 M_p (SEC)分别为 2200 和 3400 两种引发剂, $M_w/M_n=1.50$. 溴化亚铜(CuBr)为化学纯, 用冰醋酸和甲醇洗涤, 干燥后使用. 苯乙烯和 N,N,N',N'',N''' -五甲基-二乙基三胺(PMDETA)为分析纯, 加入 CaH₂ 经回流再蒸出后使用. 二甲基亚砜(DMSO)为分析纯, 用分子筛干燥后蒸出使用. 其它试剂均为分析纯, 未作处理, 直接使用.

1.2 仪器及测试

¹H NMR 及 ¹³C NMR 采用 Bruker MSL-300 核磁共振光谱仪测试. Br-PHB-Br 和 PS-PHB-PS 的溶剂为 CDCl₃, 内标为 TMS. 聚合物的分子量及其分布采用 Waters 244 型 SEC 仪测试, 配用 R401 型示差折光光检测器. 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.

1.3 聚合物 PS-PHB-PS 的 ATRP 合成

在 100 mL 单口烧瓶中, 将大分子引发剂 Br-PHB-Br 1.0 g 溶于 30 mL DMSO, 然后加入 300 μ L PMDETA 和 20 g 苯乙烯单体, 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, 这一操作过程循环三次以除去溶液中的氧气. 在冷冻状态下加入 300 mg 的 CuBr, 又重复上述操作三次后升至室温. 将反应混合液搅拌均匀后, 置于 50 $^{\circ}$ C 油浴中反应特定的时间. 待反应结束, 加入适量甲苯稀释, 再将混合液通过 Al₂O₃ 吸附柱过滤以除去催化剂. 然后将得到的无色溶液减压浓缩, 加入甲醇使产物沉淀, 过滤后的产物再在 80 $^{\circ}$ C 真空干燥 3 d, 得到呈粉末状的白色嵌段共聚物 PS-PHB-PS, 称其重量以计算转化率.

2 结果和讨论

将两端均有活性官能团的 Br-PHB-Br 作为大分子引发剂, 苯乙烯为单体, 在 CuBr/PMDETA 催化体系作用下, 于 50 $^{\circ}$ C 进行反应, 通过改变反应时间, 合成了一系列不同分子量的 PS-PHB-PS 三嵌段共聚物. 图 1 给出了 PS-PHB-PS 的分子结构和 ¹H NMR 谱图. 从图中的吸收峰的峰位及其所对应的化学结构可以看出, 它们既有 PHB 的特征峰, 也有 PS 的特征峰. ¹H NMR 谱中 δ 6.5~7.2 之间的峰对应于苯环上的质子的吸收峰. a, b, c 三个位置的质子的吸收峰与 PHB 的吸收峰基本一致. δ 4.1 和 3.8 两处吸收峰分别对应于分子式中 d, e 两处的质子, 由于相对于整个大分子来说 d, e 两处的质子数目是很少的, 所以相应的吸收峰也不太明显. h 处碳上的质子因为与苯环相连, 化学位移向高场移动, 所以 δ 1.9 附

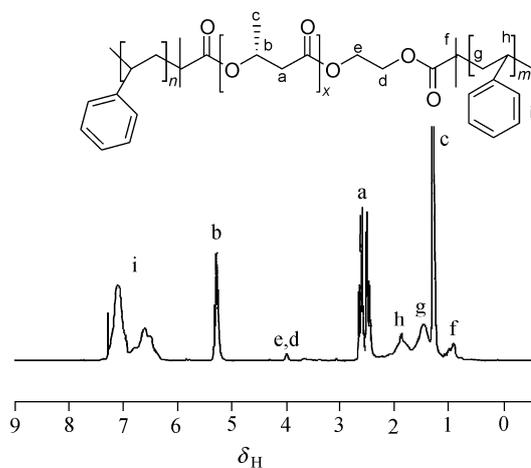


图 1 三嵌段共聚物 PS-PHB-PS 的 ¹H NMR 谱图
室温下测试, 溶剂为 CDCl₃

Figure 1 ¹H NMR spectrum for PS-PHB-PS triblock copolymer in CDCl₃ at room temperature

近的吸收峰对应的是 h 处的质子, 而 δ 1.5 附近的吸收峰对应于 g 处的质子. 另外, 从图 2 的 ^{13}C NMR 谱图中也可以看出, δ 125.0~130.0 处的吸收峰正是 PS 链段上苯环的吸收峰, 而 δ 169.5, 67.9, 42.2 和 20.1 处的吸收峰分别对应于 PHB 主链上 1, 3, 2 和 4 处碳原子的吸收峰. 这些结果说明反应得到了目标产物 PS-PHB-PS.

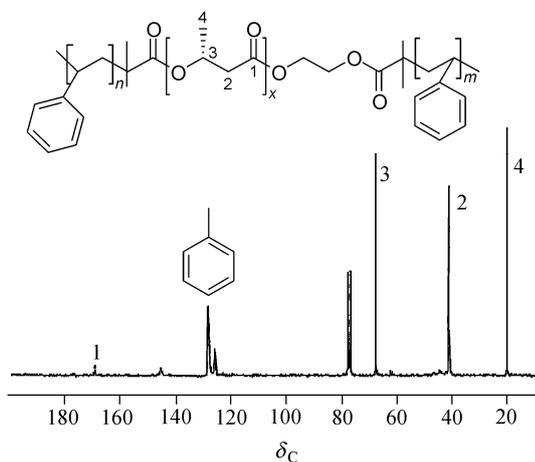


图 2 三嵌段共聚物 PS-PHB-PS 的 ^{13}C NMR 谱图
室温下测试, 溶剂为 CDCl_3

Figure 2 ^{13}C NMR spectrum for PS-PHB-PS triblock copolymer in CDCl_3 at room temperature

苯乙烯单体的转化率按下式计算,

$$\text{转化率} = \frac{\text{聚合产物实际质量} - \text{引发剂质量}}{\text{苯乙烯单体质量}} \times 100\%$$

所得结果列于表 1. 转化率随反应时间的变化如图 3. 从图 3 可以看出, 在反应初期, 转化率随反应时间的增加而快速增大, 当反应时间为 15 h 时, 转化率已达到 70%, 继续增加反应时间, 转化率增长缓慢.

不同反应时间得到的三嵌段共聚物的 SEC 实验谱图如图 4, 在图里同时也画出了大分子引发剂 Br-PHB-Br 的 SEC 谱图. 从图中可以看出, 所有的 SEC 曲线都是单峰, 所以在本文中, 直接用 SEC 谱图中峰值所

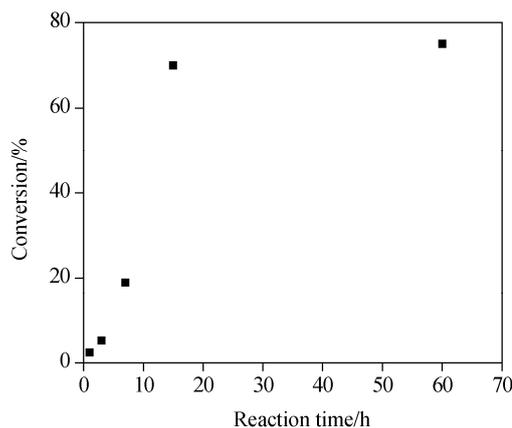


图 3 苯乙烯单体转化率随反应时间的变化关系
Figure 3 Curves of conversion vs. reaction time for polymerization of styrene monomer

对应的聚苯乙烯的分子量 M_p 作为聚合物的分子量. 分子量分布宽度指数即比值 M_w/M_n 则按聚苯乙烯的单分散校准关系计算, 并对色谱柱的加宽效应作了改正. 从大分子引发剂和三嵌段共聚物的分子量计算得到的 PHB 和 PS 链段大小都列在表 1 中. 由图 4 还可以看出, 随着反应时间的增加, SEC 曲线的峰形基本不变, 只是峰值向高分子量方向迁移, 这说明 Br-PHB-Br 大分子引发剂已经成功地引发了苯乙烯单体的聚合. 而且, 在聚合物的 SEC 实验谱图中没有任何残留有大分子引发剂的痕迹, 说明引发剂基本上全部参与了反应, 引发效率是很高的.

聚合物的分子量随苯乙烯单体的转化率作有规律的变化, 如图 5 所示. 聚合物的分子量随单体转化率的增加而增加, 两者间有很好的线性依赖性. 图 5 还显示, 聚合物的分子量分布指数在 1.55~1.67 范围内, 而大分子引发剂的分子量分布指数为 1.50, 二者相比变化不大, 这说明聚合物分子量分布指数相对较窄. 这些特征都满足原子转移自由基活性聚合的理想要求.

本工作为合成 PHB 的嵌段共聚物提供了一种新的方法. 所得到的共聚物 PS-PHB-PS 具有较好的生物相

表 1 三嵌段共聚物 PS-PHB-PS 的反应时间、分子量、分子量分布及链段组成和苯乙烯单体转化率

Table 1 Molecular weight characteristics and reaction time of PS-PHB-PS triblock copolymers and conversion of styrene

Copolymer	Reaction time/h	Conversion of styrene/%	M_p	M_w/M_n	Block length	
					PHB	PS
PS-PHB-PS1	1	2.4	4600	1.67	2200	2400
PS-PHB-PS 2	3	5.2	6100	1.55	2200	3900
PS-PHB-PS 3	7	19.0	14600	1.76	2200	12400
PS-PHB-PS 4	15	70.0	46400	1.56	3400	43000
PS-PHB-PS 5	60	75.0	47500	1.61	3400	44100

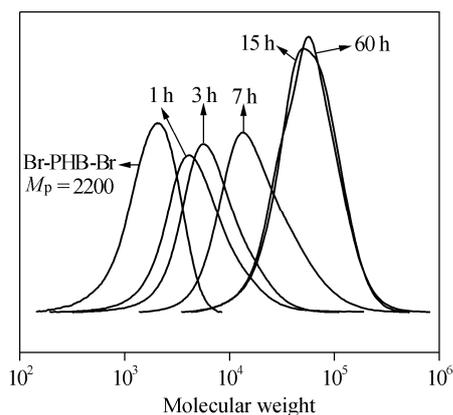


图 4 不同反应时间所得 PS-PHB-PS 三嵌段共聚物和 Br-PHB-Br 大分子引发剂的 SEC 曲线

Figure 4 SEC traces of PS-PHB-PS triblock copolymers obtained at different reaction time and its PHB macroinitiator

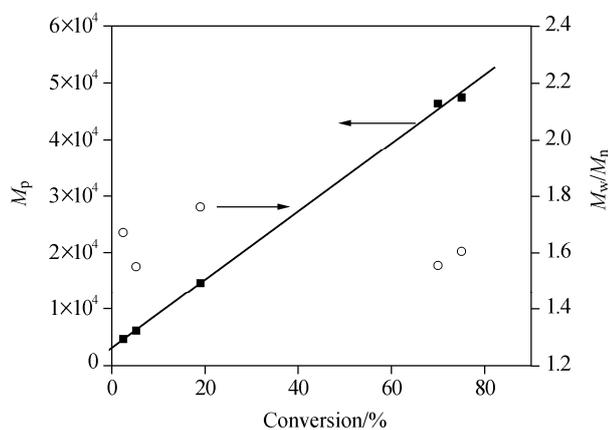


图 5 三嵌段共聚物的 M_p 和 M_w/M_n 随苯乙烯单体转化率的变化关系

Figure 5 M_p and M_w/M_n of triblock copolymers versus conversion of styrene monomers

容性, 与 PHB 相比具有良好的耐热性, 与 PS 相比具有一定的结晶性, 这两者的结合将会赋予共聚物以较特殊性能. ATRP 容易实施和控制, 对制备具有不同应用性能的聚合物材料将会有重要意义.

References

- 1 Dio, Y. *Microbial Polyesters*, VCH Publishers, New York, **1990**, p. 55.
- 2 Saad, G. R.; Seliger, H. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *83*, 101.
- 3 Pouton, C. W.; Akhtar, S. *Adv. Drug Delivery Rev.* **1996**, *18*, 133.
- 4 Jiang, Y.; Roby, M. *US 5847046*, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *130*, 788760].
- 5 Boeree, N. R.; Pore, J.; Cooper, J. J. *Biomaterials* **1993**, *14*, 793.
- 6 Greco, P.; Martuscelli, E. *Polymer* **1989**, *30*, 1475.
- 7 Lotti, M.; Pizzoli, M.; Ceccorulli, G. *Polymer* **1993**, *34*, 4935.
- 8 Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M. *Polymer* **1993**, *34*, 3234.
- 9 Doi, Y.; Tamaki, A.; Kunioka, M. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, *28*, 330.
- 10 Nakamura, S.; Doi, Y.; Scandola, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4237.
- 11 Nguyen, S.; Marchessault, R. H. *Macromolecules* **2005**, *38*, 290.
- 12 Saad, G. R.; Lee, Y. J.; Seliger, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 703.
- 13 Andrade, A. P.; Witholt, B.; Chang, D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9830.
- 14 Matyjaszewski, K.; Xia, J. H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- 15 Zhang, X. Q.; Yang, H.; Cheng, R. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4857.

(A0508251 SONG, J. P.; LING, J.)