

• 研究简报 •

由聚丙二醇二缩水甘油醚和甘油制备温敏性超支化聚合物^{*}

陈 皞 贾志峰^{**} 颜德岳^{**}

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 由聚丙二醇二缩水甘油醚和甘油通过质子转移聚合(proton transfer polymerization)一步法制备了端羟基的温敏性超支化聚醚. 聚合产物的分子量(M_n)在 $1.76 \times 10^4 \sim 2.43 \times 10^4$ 之间, 玻璃化转变温度(T_g)在 $-31.5 \sim -26.7^\circ\text{C}$ 之间, 热分解温度(T_d)在 $367 \sim 376^\circ\text{C}$ 之间. 通过控制聚丙二醇二缩水甘油醚和甘油的投料比, 实现了对温敏性超支化聚醚最低临界溶解温度(LCST)的调节, LCST 可控制在 $28.3 \sim 39.6^\circ\text{C}$ 之间.

关键词 超支化聚合物, 温敏性聚合物, 质子转移聚合

以超支化聚合物、树枝状大分子为代表的高度支化聚合物, 由于其独特的分子结构、特殊的物理化学性质, 以及潜在的应用前景, 吸引了众多研究者的兴趣^[1~5]. 温敏性聚合物是自身能够对外界温度的细微变化做出响应, 产生相变的一类水溶性高分子, 在药物的可控释放体系、分离膜、传感器等领域有着广泛的应用前景^[6~8]. 当前对温敏性聚合物的研究主要集中在在线型聚合物和接枝聚合物上^[9~11], 对温敏性高度支化聚合物的研究较少. 由于温敏性聚合物和高度支化聚合物各自具有其独特的物理和化学性能, 因此近年来, 人们已经开始尝试制备新型的具有高度支化结构的温敏性聚合物. 新型的温敏性高度支化聚合物将同时具备温敏性聚合物和高度支化聚合物的特殊性能, 其用途将更为广泛.

目前对温敏性高度支化聚合物的报道主要集中在温敏性树枝状大分子的制备^[12~16]. 然而温敏性树枝状大分子的合成过程比较繁琐. 因此, 如何能够用商品化原料, 采用更简单的方法来制备温敏性高度支化聚合物, 将是很有意义的工作. 最近, 我们由 1,4-丁二醇二缩水甘油醚, 1,2,7,8-二环氧辛烷分别和多元醇等商品化单体合成了温敏性超支化聚合物^[17]. 该方法相对简便, 有利于大规模制备. 本文选用了新的商品化单体组合, 聚丙二醇二缩水甘油醚和甘油, 通过质子转移聚合(proton transfer polymerization)一步法制备了端羟基的温敏性超支化聚醚.

1 材料及试剂

聚丙二醇二缩水甘油醚(PPG-DGE), M_n 约 380, Aldrich; 甘油(Gly, Aldrich)直接使用; 氢化钾(KH), 悬浮在 30% 矿物油中, Acros; 四氢呋喃(THF)用二苯甲酮作指示剂, 用钠丝回流至紫色, 使用前蒸出; 732 型阳离子交换树脂(钠型, 中国医药集团上海化学试剂公司)经盐酸水溶液洗涤至氢型; 其它试剂均由中国医药集团上海化学试剂公司提供, 直接使用.

2 测试方法

样品的核磁采用 Varian Mercury Plus-400 MHz 核磁共振仪(NMR)测定, 采用氘代重水(D_2O)作溶剂. 在 DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer)谱测试中, ^1H 的倾斜角 θ 设为 135° , 得到的谱图显示为 CH 、 CH_3 在基线上方, 而 CH_2 在基线下方. 温敏性超支化聚醚的分子量由 Perkin-Elmer 的 series 200 凝胶渗透色谱仪(GPC)测定, 使用 $10 \mu\text{m}$ PL gel $300 \times 7.5 \text{ mm}$ mixed-B 及 mixed-C 色谱柱, 以示差折光指数(RI)为检测器, 淋洗剂为含有 0.01 mol/L 溴化锂(LiBr)的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF), 流速为 1.0 mL/min , 柱温 70°C . 以聚苯乙烯为标样进行普适校正. 玻璃化转变温度用 Perkin-Elmer Pyris-1 差示扫描量热仪(DSC)测定, N_2 保护, 升温速率为 10 K/min . 热分解温度用 Perkin-Elmer TGA 7 热分析仪(TGA)测定, N_2 保护, 升温速率为 20 K/min . 产物的最低临界溶解温度(LCST)采用 GBC 公司 Cintra 10 e 紫外

^{*} 2007-02-13 收稿; 2007-05-08 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50633010)、重点项目和上海市重大项目(项目号 05PD4005)资助; <http://www.cma.org.cn>

^{**} 通讯联系人, E-mail: dyyan@sjtu.edu.cn; jiazhifeng@sjtu.edu.cn

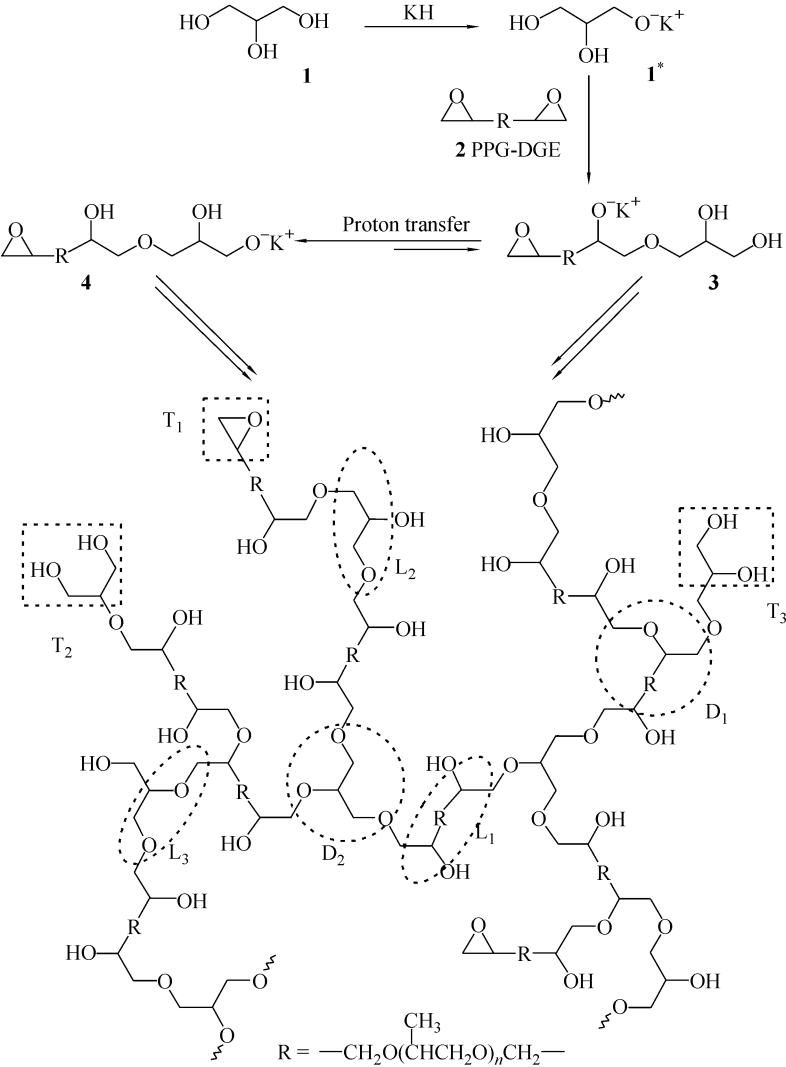
-可见光谱仪(UV-Vis)测定,温度采用 GBC 型控温装置控温.聚合物的水溶液浓度为 1.0 wt%,测定波长为 500 nm,升温速率为 1 K/min.LCST 定义为 90%透光率时对应的温度.

3 温敏性超支化聚合物的合成与讨论

所有的玻璃仪器在使用前放入 120℃的烘箱内干燥 12 h.聚合反应在无氧、无氧和干燥的氩气下进行.在氩气保护下,将 KH(30%的固含量悬浮在矿物油中)放入精确称量的 100 mL Schlenk 烧瓶中,迅速用磨口塞封口.用注射器注入 5 mL 干燥 THF,洗涤 KH,静置片刻,待 KH 固体沉入瓶底,用注射器吸出瓶内的 THF 浊液,重复洗涤 3~4 次以除去矿物油.然后减压干燥除掉 THF,待 KH 固体粉末干燥后称重,计算出烧瓶内的 KH 的精确质量.将 3 mL THF、一定计量的甘油依次注入反应瓶,磁力搅拌 20 min 使 KH 与甘油完全反

应,再次抽去体系内 THF.然后将聚丙二醇二缩水甘油醚通过恒压滴液漏斗缓慢加入到反应瓶中(滴加时间 2 h);于 90℃下反应 12 h,再升至 120℃反应 36 h.反应结束后,用无水甲醇溶解,通过 H⁺型阳离子交换树脂,除掉钾离子.将甲醇提浓后,用无水乙醚沉淀两次.得到的产物在 50℃下真空干燥 24 h.

1999 年,Fréchet 等^[18]报道了一种合成超支化聚合物的新方法,即质子转移聚合.本文由聚丙二醇二缩水甘油醚(PPG-DGE)和甘油通过质子转移聚合制备温敏性超支化聚合物.示意图 1 给出了 PPG-DGE 和甘油的质子转移聚合机理.在反应过程中,首先将甘油 1 和氢化钾(KH)反应生成醇钾盐 1*.随后 1* 引发 PPG-DGE 2 的环氧开环,形成醇钾盐 3.3 的仲醇钾(R(R')CHO⁻K⁺)可以通过质子转移形成更稳定的伯醇钾(RCH₂O⁻K⁺)



4.3、4进一步缩合聚合得到超支化聚合物. 聚合反应采用本体聚合, 反应一定时间后, 加入甲醇溶解, 然后通过 H^+ 型阳离子交换树脂除掉钾离子. 聚合得到的产物为黄色粘稠状液体, 可溶于甲醇、四氢呋喃(THF)、二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)等. PPG-DGE 和甘油的聚合反应条件及结果见表 1.

聚合物的分子量及其分布用以线型聚苯乙烯为标样的凝胶渗透色谱仪(GPC)来测定(如表 1 所示). 该法测定的超支化聚合物分子量受两种因素的影响, 超支化聚合物的流体动力学体积通常要比相同分子量的线性同系物低, 因此以线型聚苯乙烯为标样的 GPC 测定超支化聚合物的分子量比真实值小; 但如果超支化聚合物的末端官能团相互缔合, 则 GPC 测定的分子量又会偏高. 如示意式 1 所示, 由 PPG-DGE 和甘油制备的超支化聚合物含有大量的羟基基团, 分子间的相互缔合会使得由 GPC 测定的分子量大于其真实分子量. 在以往的研究中, 我们发现 1,4-丁二醇二缩水甘油醚和多元醇制备的温敏性超支化聚合物, 由于末端羟基的团聚导致由 GPC 测得的分子量比真实值大^[17].

超支化聚合物的玻璃化转变温度(T_g)由差示扫描量热仪(DSC)来测定, 所测得的 T_g 较低(见表 1). 这是因为得到的超支化聚合物含有大量的醚键, 所以聚合物具有较好的柔顺性. 热分解温度(T_d)由热重分析仪(TGA)来测定, 所测得的 T_d (见表 1)表明聚合物在常温下具有较好的热稳定性.

Table 1 Polymerization conditions and results of temperature-sensitive hyperbranched polyethers^a

Entry	Ratio ^b	Yield (%)	M_n^c	PDI ^c	T_g (°C) ^d	T_d (°C) ^e	Epoxide (%) ^f	LCST (°C) ^g
1	1.0	49	17600	1.53	-26.7	367	1.6	39.6
2	1.2	63	24200	1.94	-28.4	368	3.7	37.5
3	1.5	49	21300	1.67	-31.5	373	4.6	30.5
4	2.0	58	24300	1.72	-30.0	376	8.0	28.3

^aThe feed molar ratio of KH to Gly was 1:5; ^bThe ratio was defined as PPG-DGE/Gly; ^c M_n and PDI were determined by GPC against polystyrene standard; ^dDetermined by DSC; ^eDetermined by TGA; ^fDetermined by ^1H -NMR; ^gDetermined by UV-Vis

4 聚合物的结构分析

超支化聚醚的结构采用 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 进行表征. 图 1 给出了样品 1~4 的 ^1H -NMR 谱图.

峰 a 为 PPG-DGE 单元甲基的质子峰. 峰 b 为环氧基团的共振吸收峰. 峰 c 是与羟基和醚键相连的亚甲基和次甲基的质子特征峰. 由于靠近氧原子的亚甲基及次甲基质子的化学位移相近, 各峰相互重叠, 无法进行有效归属.

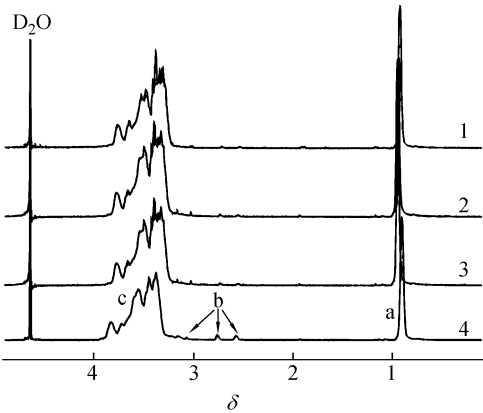


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of hyperbranched polyether

PPG-DGE 与甘油的投料比, 是控制聚合反应的一个重要条件. 它不仅对产物的温敏性有影响(见第 5 节), 而且对产物中末端环氧基团的含量也有影响. 通过 ^1H -NMR 计算得到的各样品中环氧基团的含量见表 1, 当 PPG-DGE 与甘油的投料摩尔比从 1.0/1 增加至 2.0/1, 聚合产物中环氧基团的含量从 1.6% 增加至 8.0%. 通过对末端的环氧基团进行改性和功能化修饰, 可以赋予温敏性超支化聚醚新的性能, 我们正在这方面做进一步的研究.

在 ^{13}C -NMR 谱图和 ^{13}C -DEPT135 NMR 谱图(图 2)中进一步可以看到, PPG-DGE 单元甲基碳原子的吸收峰出现在 $\delta=15.9$; 环氧基团的特征吸收峰在 $\delta=43.8$. 与氧原子相连的亚甲基、次甲基上碳原子的化学位移在 58.5~79.8 之间. 其中聚丙二醇链段中次甲基碳原子的化学位移在 75.5, 甘油的伯醇和仲醇引发环氧开环生成的次甲基碳原子(R_2CH-OH)的特征峰位于 $\delta=68.8$ 和 69.3 处. 甘油的伯醇和仲醇都引发环氧基团聚合, 这表明生成的聚合物具有超支化结构. 由 PPG-DGE 和甘油反应得到的产物含有 8 种结构单元(如示意式 1 所示), 包括 3 种线型单元(L_1 、 L_2 、 L_3)、3 种末端单元(T_1 、 T_2 、 T_3)及两种支化单元(D_1 、 D_2). 结构复杂, 无法进行有效归属, 因此无法计算出产物的支化度.

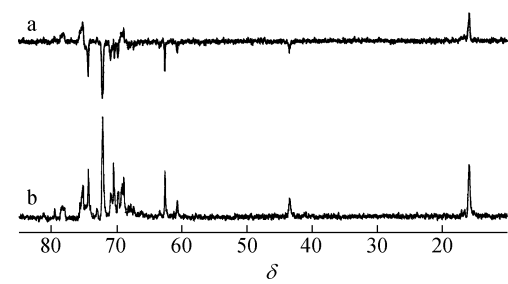


Fig. 2 ¹³C-DEPT NMR spectrum (a) and ¹³C-NMR spectrum (b) of entry 2

5 聚合物的温敏性

温敏性聚合物在结构上的共同点是聚合物链上都存在一定比例的亲水和疏水基团. 从化学结构上看, 由 PPG-DGE 和甘油制备得到的产物同时具有亲水性基团(如—OH 和—O—), 和疏水性基团(如—CH(CH₃)CH₂—), 它们的相互作用使得超支化聚醚的水溶液呈现出温敏性. 图 3 是不同温度下样品 2 水溶液的对比照片, 当温度低于 LCST 时, 水溶液呈无色透明; 当温度升高至 LCST 以上时, 水溶液由原来的无色透明溶液变为白色浑浊; 这一过程是可逆的. 此现象表明, 所得到的超支化聚醚具有温敏性.

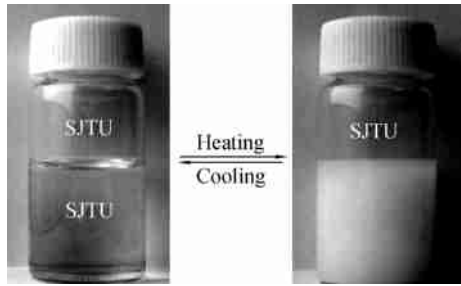


Fig. 3 Photographs of 1.0 wt% aqueous solution of entry 2 at 30°C (left) and 45°C (right)

以超纯水作参比, 采用变温紫外-可见光谱来表征聚合物水溶液的 LCST. 图 4 给出了样品 1~4 (详见表 1) 水溶液的透光率随温度变化的曲线. 从图中可以看出, 聚合物水溶液的透光率在 LCST 附近急剧下降, 表明超支化聚醚具有较强的温敏性. 产物的 LCST 见表 1.

获得不同的 LCST 是温敏性聚合物研究的一个重点. LCST 主要取决于聚合物中亲水基团与疏水基团的比例, 增加聚合物的亲水性, 可提高聚合物的 LCST; 而增加聚合物的疏水性, 可降低聚合物的 LCST. 从图 4 可以看出, 聚合反应中 PPG-DGE 和甘油的投料摩尔比对产物的 LCST 有重要

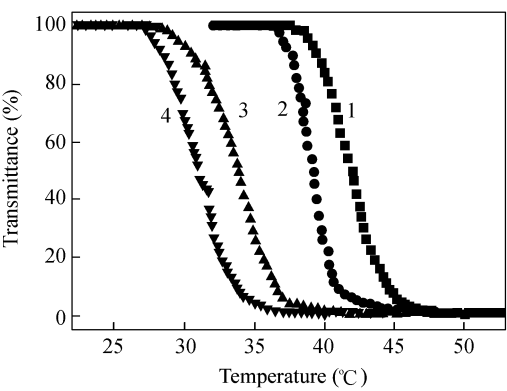


Fig. 4 Temperature dependence of the transmittance of hyperbranched polyethers (entry 1~4 in Table 1) aqueous solution

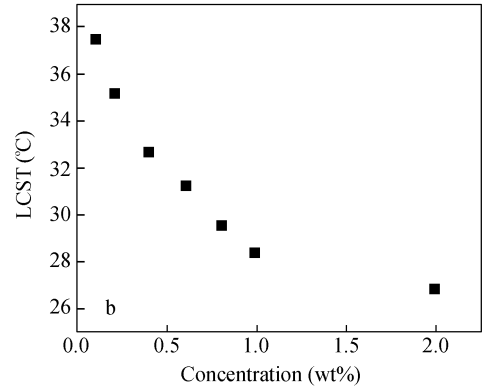
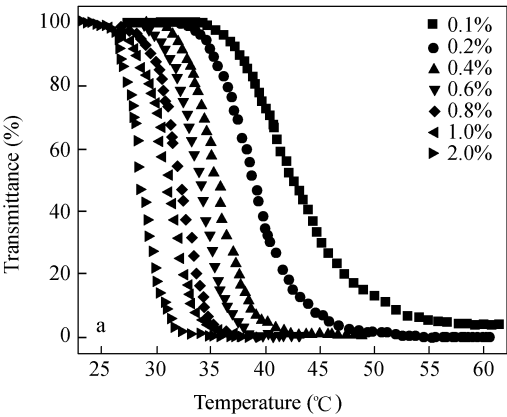


Fig. 5 Temperature dependence (a) and LCST dependence (b) of entry 4 aqueous solution with different concentrations

影响. 随着 PPG-DGE 与甘油的投料摩尔比的增加, 产物的 LCST 从 39.6°C 降低至 28.3°C. 这主要是因为, 随着 PPG-DGE 与甘油的投料摩尔比的增加, 得到的产物中—CH(CH₃)CH₂—的含量相应增加, 也即产物的疏水性增强, 导致 LCST 下降. 此外, 超支化聚合物水溶液的浓度对 LCST 也有重要影响, 如图 5 所示, 当 PPG-DGE 与甘油的投料

摩尔比为 2.0 时,溶液浓度从 2.0 wt% 稀释至 0.1 wt%,其相应的 LCST 从 26.9℃ 至 37.5℃.这是因 为,当浓度降低时,聚合物分子的溶剂化程度增大,亲水性增强,导致 LCST 升高.

REFERENCES

1 Gao C, Yan D Y. Prog Polym Sci, 2004, 29, 183~275
2 Kim Y H. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1998, 36, 1685~1698
3 Dong Y Q, Zhen L, Lamb J W Y, Dong Y P, Feng X D, Tang B Z. Chinese J Polym Sci, 2005, 23(6), 665~669
4 Su Y L, Li X R, Tong X J, Li Y S. Chinese J Polym Sci, 2004, 22(1), 5~9
5 Wang X, Feast W J. Chinese J Polym Sci, 2002, 20(6), 585~590
6 Kikuchi A, Okano T. Prog Polym Sci, 2002, 27, 1165~1193
7 Ma Juntao(马俊涛), Zhao Lin(赵林), Huang Ronghua(黄荣华). Chemical World(化学世界), 2001, 42, 608~614
8 Gil E S, Hudson S M. Prog Polym Sci, 2004, 29, 1173~1222
9 Zhang Jiantao(张建涛), Huang Shiwen(黄世文), Wang Luling(汪璐玲), Zhuo Renxi(卓仁禧). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25, 2370~2374
10 You Y Z, Hong C Y, Pan C Y, Wang P H. Adv Mater, 2004, 16, 1953~1957
11 Ni Peihong(倪沛红), Cao Xinpei(曹新培), Yan Deyue(颜德岳), Hou Jian(候健), Fu Shoukuan(府寿宽). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2001, 46, 1774~1778
12 Haba Y, Harada A, Takagishi T, Kono K. J Am Chem Soc, 2004, 126, 12760~12761
13 Haba Y, Kojima C, Harada A, Kono K. Macromolecules, 2006, 39, 7451~7453
14 Tono Y, Kojima C, Haba Y, Takahashi T, Harada A, Yagi S, Kono K. Langmuir, 2006, 22, 4920~4922
15 Aathimaniandan S V, Savariar E N, Thayumanavan S. J Am Chem Soc, 2005, 12, 14922~14929
16 Parrott M C, Marchington E B, Valliant J F, Adronov A. J Am Chem Soc, 2005, 127, 12081~12089
17 Jia Z F, Chen H, Zhu X Y, Yan D Y. J Am Chem Soc, 2006, 128, 8144~8145
18 Chang H T, Fréchet J M J. J Am Chem Soc, 1999, 121, 2313~2314

PREPARATION OF TEMPERATURE-SENSITIVE HYPERBRANCHED POLYMERS FROM POLY(PROPYLENE GLYCOL) DIGLYCIDYL ETHER AND GLYCEROL

CHEN Hao, JIA Zhifeng, YAN Deyue

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract The hyperbranched polyethers with hydroxyl end groups were prepared by one-step proton transfer polymerization of commercially available monomer poly(propylene glycol) diglycidyl ether and glycerol. The molecular structure of the hyperbranched polyethers was analyzed by ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy. The molecular weight of the obtained polymers ranges from 17600 to 24300, and the glass temperature ranges from -31.5℃ to -26.7℃, while the *T*_d ranges from 367℃ to 376℃. The obtained hyperbranched polyethers exhibited a LCST-type phase separation in water. The lower critical solution temperature (LCST) values can be tuned by controlling the feed molar ratio of poly(propylene glycol) diglycidyl ether to glycerol and the concentration of the polymer aqueous solutions.

Key words Hyperbranched polymer, Temperature-sensitive polymer, Proton transfer polymerization