

两亲性含糖三嵌段共聚物的合成与自组装研究*

孟建强^{1, 2**} 董永全² 李子臣²

(¹ 天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室 天津 300160)

(² 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 以二(2-溴异丁酸)4,4'-联苯酯(BiBBP)为引发剂,采用顺序加料的方法,用原子转移自由基聚合(ATRP)合成了一系列窄分子量分布的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和6-O-甲基丙烯酰基-1,2;3,4-双-O-亚异丙基- α -D-吡喃半乳糖苷(MAIPGal)的三嵌段共聚物.用GPC和¹H-NMR表征了聚合物的相对分子量和链段组成.结果表明,通过改变投料顺序可以合成ABA和BAB型2种三嵌段共聚物,改变投料比和控制单体的转化率可以调控聚合物的链段组成.聚合物脱保护后得到两亲性含糖共聚物.用TEM考察了聚合物在水溶液中的自组装行为,表明具有不同链段组成的共聚物可以形成不同形态的聚集体,含糖段组成高的聚合物易于形成大尺寸的胶团,含糖段组成低的聚合物易于形成结构清晰的囊泡、胶束,其中,含糖段在两边的BAB型共聚物易于形成囊泡,含糖段在中央的ABA型共聚物易于形成胶束.

关键词 ATRP, 三嵌段共聚物, 含糖聚合物, 两亲性, 自组装

化学性质不同的均聚物通过共价连接构成的嵌段共聚物在本体条件下可发生微观相分离或在溶液中有序聚集,表现出特殊的性质和应用.因此,新型嵌段共聚物的合成和性质研究一直是高分子科学领域的重要课题.其中,由亲油链段和亲水链段组成的两亲性嵌段共聚物在乳液稳定剂、增塑剂、药物载体等方面的应用广泛^[1,2].活性自由基聚合的发展大大丰富了嵌段共聚物的类型,也拓展了嵌段共聚物的应用.其中,原子转移自由基聚合(ATRP)^[3]由于聚合条件简便,近年来得到快速发展,成为合成嵌段共聚物的一种重要手段^[4~10].

糖聚合物是指含有侧链糖基的一类聚合物,由于其良好的生物相容性和糖基的生物识别性,因此,广泛用于动植物凝集素的提纯、药物输送、组织工程材料等^[11~15].含糖嵌段共聚物的合成和聚集行为的研究仍是目前研究的前沿方向^[16~18],但因合成路线所限或聚合物应用需要,人们大多只是考察一种嵌段分布(ABA型)的聚合物的合成和性质,关于ABA和BAB三嵌段含糖共聚物的合成与性质研究报道较少.聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)不仅是一种重要的结构材料,而且因其良好的生物相容性也广泛应用于生物医用领域.我们曾详细考察了糖单体6-O-甲基丙烯酰基-1,2;3,4-双-O-亚异丙基- α -D-吡喃半乳糖苷

(MAIPGal)在溶液中的ATRP^[19],合成了一系列窄分布的含PMAIPGal链段的均聚物和两嵌段共聚物.本文利用MMA和MAIPGal聚合活性相近,其ATRP加料顺序不受限制的特点,用顺序加单体MMA和MAIPGal的ATRP,并最终脱除糖聚合物链段的保护基,合成得到以PMMA为疏水链段(A),聚(6-O-甲基丙烯酰基-D-吡喃半乳糖)(PGMA)为亲水链段(B)的两类两亲性三嵌段共聚物.通过改变投料比和控制单体转化率调控聚合物的链段组成,从而实现了在两亲性嵌段共聚物自组装行为的调控.

1 实验部分

1.1 试剂与纯化

溴化亚铜(CuBr), Aldrich公司,99.999%; 2,2'-联吡啶(bipy),北京昌平石鹰化工厂,分析纯;N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA),Aldrich公司,99%;4-(N,N-二甲氨基)吡啶(DMAP),日本东京化成公司;三乙胺(TEA),北京化学试剂厂,分析纯,KOH干燥后使用;氯仿,北京化学试剂厂,分析纯,在氢化钙存在下回流1天后蒸出;氯苯,北京化工厂,分析纯,用浓硫酸洗至无色,经饱和Na₂CO₃溶液洗至中性,水洗后用P₂O₅干燥,最后常压蒸出;2-溴异丁酰

* 2009-05-18 收稿,2009-07-01 修稿;** 通讯联系人, E-mail: jianqiang. meng@ hotmail. com

溴, Acros 公司, 98%; 4,4'-联苯酚, Aldrich 公司, 99+%. MAIPGal 的合成参见文献 [19].

1.2 测试仪器及条件

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 采用 Bruker-400 MHz 核磁共振波谱仪在室温下测定. 溶剂为 CDCl_3 或 $\text{DMSO-}d_6$ 时, 内标为 TMS; 溶剂为 D_2O 时, 内标为 HDO. 凝胶渗透色谱仪 (GPC) 使用 Waters 515 高效液相色谱泵, Waters 2410 示差折光检测器和 Styragel (HT-2 + HT-3 + HT-4) 凝胶柱, 用单分散线性聚苯乙烯做参比, THF 做淋洗剂, 样品配成 10 mg/mL 的 THF 溶液, 淋洗速率为 1 mL/min, 凝胶柱温度恒定在 35℃. 透射电子显微镜 (TEM) 使用日本 JEOL 公司的 JEM-100CXII 型透射电子显微镜, 加速电压为 100 kV.

1.3 二(2-溴异丁酸) 4,4'-联苯酯 (BiBBP) 的合成

将 1.1 g DMAP (8.9 mmol) 和 11 mL TEA (72 mmol) 溶于 50 mL 新蒸氯仿, 冰水浴下加入 11 mL 2-溴代异丁酰溴 (88 mmol), 氮气氛下滴加 3.3 g 4,4'-联苯酚 (17.6 mmol) 的氯仿溶液, 室温下反应 20 h, 浓缩, 抽滤, 固体用二次水洗 3 次, 无水甲醇洗 5 次, 室温真空干燥, 产率为 69%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): 7.56 ~ 7.62 和 7.15 ~ 7.26 (—Ph—Ph—, 8H, q), 2.10 (—OCO—C(CH_3) $_2$ Br, 6H, s).

1.4 PGMA-*b*-PMMA-*b*-PGMA 三嵌段共聚物 (BAB) 的合成

冰水浴下向聚合管中加入精确称重的 CuBr 和 bipy, 然后加入经过除氧处理 (用高纯氮鼓泡 10 min) 的 MMA 氯苯溶液, 最后用微量注射器加入 BiBBP. 向聚合管中继续鼓氮气 1 min 使聚合原料混合均匀, 经过 3 次“液氮冷冻—抽真空—熔融”循环操作, 真空条件下封管, 将聚合管放在

90℃ 并配有电磁搅拌的油浴中反应. 1 h 后液氮冷冻终止聚合, 用 THF 稀释聚合液, 通过 Al_2O_3 柱过滤除去铜盐络合物, 再用少量 THF 冲洗以减少聚合物在 Al_2O_3 上的吸附, 将合并的无色溶液浓缩, 沉入甲醇, 通过 3 次“溶解—沉淀”纯化, 抽滤, 得到 Br-PMMA-Br, 室温下真空干燥, 称重, 估算聚合的转化率. Br-PMMA-Br 引发 MAIPGal 聚合得到 PMAIPGal-*b*-PMMA-*b*-PMAIPGal, 聚合操作同上, 聚合物在石油醚 (60 ~ 90℃) 中沉出.

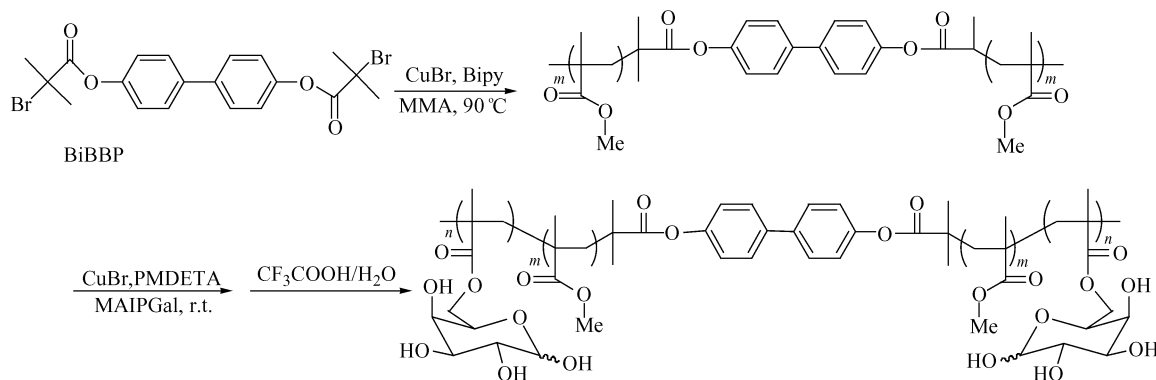
将 0.15 g PMAIPGal-*b*-PMMA-*b*-PMAIPGal 溶解在 1 mL TFA/ H_2O (9/1 V/V) 混合溶剂中, 室温搅拌过夜, 在甲醇中沉淀, 抽滤得到白色粉末, 室温真空干燥. 按此法得到一系列聚合物样品 PGMA-*b*-PMMA-*b*-PGMA (BAB).

1.5 PMMA-*b*-PGMA-*b*-PMMA 三嵌段共聚物 (ABA) 的合成

按照 1.4 节同样的办法用 BiBBP 依次引发 MAIPGal、MMA 的 ATRP, 脱保护后得到两边疏水、中间亲水的两亲性聚合物 PMMA-*b*-PGMA-*b*-PMMA (ABA).

2 结果与讨论

ATRP 是合成两亲性嵌段共聚物的主要手段之一. 由于目标聚合物各链段的溶解性不同, 在用 ATRP 合成两亲性嵌段共聚物时, 一般需要先先将一种单体保护. 由于 MAIPGal 和 MMA 都属于甲基丙烯酸酯类单体, 两者的聚合活性相近, 不存在明显的加料顺序问题. 因此, 以 BiBBP 为引发剂, 先进行 MMA 的 ATRP, 然后聚合 MAIPGal, 以及顺序相反的聚合过程, 可以分别得到 BAB 和 ABA 型 2 种结构的三嵌段共聚物, 脱保护后即分别得到中间疏水的三嵌段共聚物 BAB 和中间亲水的共聚物 ABA. 以 BAB 的合成为例, 其合成路线见示意图 1.



Scheme 1 Synthetic route of BAB type tri-block copolymers

引发剂 BiBBP 分子中心是一个刚性的联苯结构,由于其核磁氢谱的质子峰和聚合物上的特征质子峰没有重叠,所以便于用 $^1\text{H-NMR}$ 来确定聚合物的平均聚合度.

2.1 BAB 三嵌段共聚物的合成和表征

先用 BiBBP 引发 MMA 在 90°C 的 ATRP 得到大分子 ATRP 引发剂. 投料比分别为 $[\text{BiBBP}]/[\text{CuBr}]/[\text{Bipy}]/[\text{MMA}] = 1:1:2:150$ 和 $1:1:2:300$, $[\text{MMA}] = 0.47 \text{ mol/L}$. 为减少副反应的发生, 1 h 后终止聚合反应, 称重法确定单体的转化率分别为 59% 和 45%; GPC 测定聚合物的分子量分别为 11100 和 15700, 分散度分别为 1.29 和 1.23. 图 1 是 GPC 分子量为 11100 的聚合物的核磁图. $\delta = 7.60$ 处的双重峰为联苯单元上靠近酯键的 4 个氢的质子峰, 将其积分面积定为 4; $\delta = 3.8$ 处的峰为 MMA 单元上和酯甲基质子峰, 据此质子峰的积分面积可以确定 PMMA 的平均聚合度, 分别为 100 和 142.

随后用 $\text{Br-PMMA}_{100}\text{-Br}$ 作大分子引发剂在室温下引发 MAIPGal 的 ATRP, 投料比分别为 $[\text{BiBBP}]/[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}]/[\text{MAIPGal}] = 1:1:1:30$ 和 $1:1:1:200$, 聚合体系始终均相, 反应 24 h 后终止, 称重法确定单体的转化率分别为 95% 和 69%. 共聚物和大分子引发剂的 GPC 谱线叠加在图 2 中, 可以看到, 嵌段共聚后, 大分子引发剂的谱线明显向高分子量方向发生了移动. 嵌段共聚物的分布仍然较窄, GPC 给出的两个共聚物的分散度分别为 1.26 和 1.38, 分子量为 14800 和 29300.

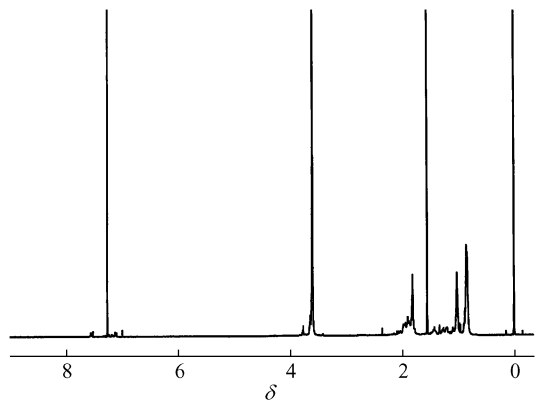


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{Br-PMMA}_{100}\text{-Br}$ in CDCl_3

图 3 为小分子量共聚物的核磁图, 将 $\delta = 3.8$ 处质子峰的积分定为 300, 根据 $\delta = 5.57$ 或 4.74

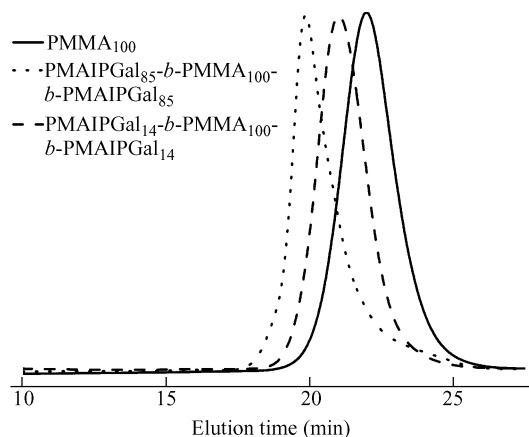


Fig. 2 GPC traces of $\text{PMAIPGal-b-PMMA-b-PMAIPGal}$

处质子峰 (分别对应吡喃环 1 位和 2 位碳上的氢) 的积分值可以确定 PMAIPGal 的聚合度. 2 个聚合物可分别表示为 $\text{PMAIPGal}_{14}\text{-b-PMMA}_{100}\text{-b-PMAIPGal}_{14}$ ($\text{PDI} = 1.26$) 和 $\text{PMAIPGal}_{85}\text{-b-PMMA}_{100}\text{-b-PMAIPGal}_{85}$ ($\text{PDI} = 1.38$).

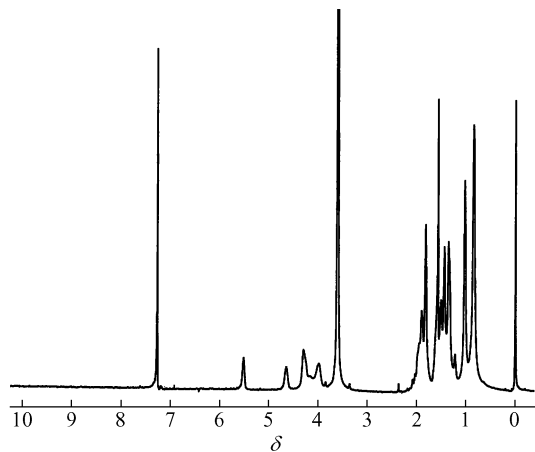


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PMAIPGal}_{14}\text{-b-PMMA}_{100}\text{-b-PMAIPGal}_{14}$ in CDCl_3

将 $\text{PMAIPGal-b-PMMA-b-PMAIPGal}$ 在酸性条件下脱保护后就得到 BAB 型三嵌段共聚物, 中间链段疏水. 图 4 为脱保护后得到的 $\text{PGMA}_{14}\text{-b-PMMA}_{100}\text{-b-PGMA}_{14}$ 核磁氢谱图. 与脱保护前相比, $\delta = 1.2 \sim 1.6$ 处亚异丙基的质子峰完全消失, $\delta = 0 \sim 2.0$ 处的质子峰都是聚合物主链上的峰; $\delta = 3.60$ 处仍然有一个大峰, 对应 PMMA 上与酯甲基质子峰; $\delta = 4.18$ 处出现一个更大的峰, 该峰是脱保护后半乳糖上羟基的质子峰, 由于 DMSO 是非质子溶剂, 羟基的峰非常明显; 脱保护后吡喃环上氢 (C1-C6) 的峰向高场移动, 和上述两个峰发生重叠, 但是在 $\delta = 4.98$ 处依然可看到 C1 上氢的

裂分峰 (α 构型). 采用的脱保护的条件使亚异丙基成功脱除, 对 PMMA 的酯键则没有影响.

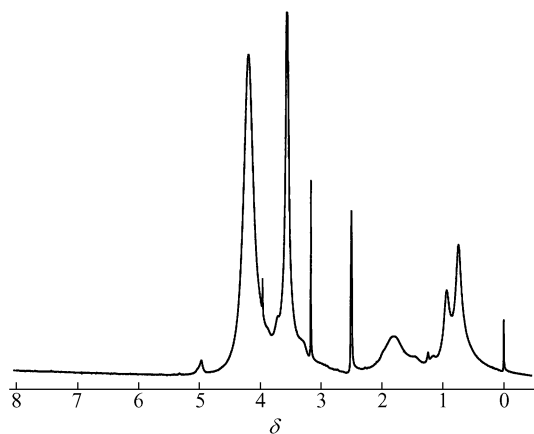


Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of $\text{PGMA}_{14}\text{-b-PMMA}_{100}\text{-b-PGMA}_{14}$ in $\text{DMSO-}d_6$

2.2 ABA 三嵌段共聚物的合成和表征

聚合物的合成方法与上述 BAB 的合成类似. 先用 BiBBP 引发 MAIPGal 聚合, 得到双官能团的大分子引发剂 $\text{Br-PMAIPGal}_{66}\text{-Br}$ ($\text{PDI} = 1.16$), 再引发 MMA 聚合, 同样用 ^1H -NMR 确定聚合物的嵌段组成, 制备得到 2 种三嵌段共聚物 $\text{PMMA}_{60}\text{-b-PMAIPGal}_{66}\text{-b-PMMA}_{60}$ ($\text{PDI} = 1.35$) 和 $\text{PMMA}_{110}\text{-b-PMAIPGal}_{66}\text{-b-PMMA}_{110}$ ($\text{PDI} = 1.34$). 它们的 GPC 谱线叠加在图 5 中, GPC 给出的共聚物的数均分子量分别为 15200 和 25000. 小分子量的三嵌段共聚物的 GPC 谱线在高分子量方向有 1 个肩峰, 可能是聚合时由于引发剂/单体配比比较大, 聚合初期速度过快, 自由基的双基终止带来的. 脱保护后得到 ABA 三嵌段共聚物, 中间链段亲水, 两边链段疏水.

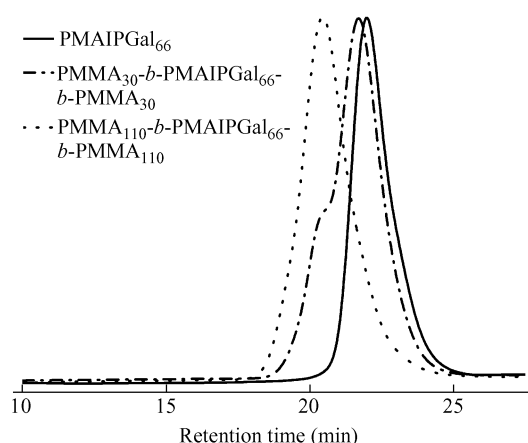


Fig. 5 GPC traces of $\text{PMMA-b-PMAIPGal-b-PMMA}$

2.3 两亲性三嵌段共聚物在水中的自组装行为

两亲性嵌段共聚物在水中可以形成聚集体. 如果两亲性嵌段共聚物的亲水链段非常长, 直接把共聚物溶解在水中并平衡一段时间, 就可以形成星形胶束型聚集体; 如果两亲性嵌段共聚物的亲水链段比较短, 通常先把聚合物溶解在两链段的共溶剂中, 而后逐渐滴加疏水链段的不良溶剂-水诱导共聚物聚集形成“crew-cut”型聚集体^[20,21]. 此外也可以将共聚物溶解在两链段的共溶剂中制成高浓度的溶液, 而后缓慢地滴加到水中, 通过扩散法制备聚集体; 或者将共聚物溶液直接在水中透析制备聚集体. 本文用选择性溶剂法制备 2 种 BAB 和 2 种 ABA 三嵌段两亲性共聚物的聚集体, 为简便起见, 4 种共聚物分别命名为 $\text{PGMA}_{14}\text{-b-PMMA}_{100}\text{-b-PGMA}_{14}$ (P1), $\text{PGMA}_{85}\text{-b-PMMA}_{100}\text{-b-PGMA}_{85}$ (P2), $\text{PMMA}_{60}\text{-b-PGMA}_{66}\text{-b-PMMA}_{60}$ (P3) 和 $\text{PMMA}_{110}\text{-b-PGMA}_{66}\text{-b-PMMA}_{110}$ (P4). 首先将三嵌段共聚物溶解在两链段的共同溶剂 DMF 中, 而后缓慢滴加 PMMA 段的不良溶剂—水, 随着水的加入, PMMA 段的运动受到限制, 疏水性相互作用使 PMMA 段相互靠近, 形成不同形态的聚集体, 溶液有乳光出现. 聚集体溶液用醋酸双氧铀染色, 负载于铜网上用 TEM 观察聚集体的形态. 由制备聚集体的方法和共聚物不同链段的结构和性质可以断定, 制备的聚集体的疏水内核是 PMMA 段, 糖聚合物链段为聚集体的亲水外壳.

图 6 为样品 P1 聚集体的电镜照片. 可以看到, 不论样品的初始浓度是 4 mg/mL 还是 2 mg/mL, 都可以得到结构类似的囊泡结构, 直径 200 ~ 400 nm 不等; 壁厚为 50 nm 左右. 而样品 P2 则形成粘连在一起的巨大胶团 (微米级), 没有观察到清晰规整的聚集体形态. 原因可能是 P2 中 PGMA 段的百分含量比较高, 且位于聚合物链的两端, PGMA 段本身由于强氢键作用而发生缠结, 当加入水时, PGMA 段发生聚集, 这样, 聚合物就很容易粘连在一起形成大的胶团. 图 7 (a) 为样品 P3 在起始浓度为 2 mg/mL 时的聚集体照片, 可以看到, 虽然有粘连和叠加, 但仍可观察到其精细结构为球形胶束, 胶束直径 20 ~ 30 nm, 大小比较均一. 当样品 P3 的起始浓度增加到 4 mg/mL 时, 聚集体的粘连也比较严重. 图 7 (b) 为样品 P4 在 2 mg/mL 起始浓度下形成的聚集体照片, 但结果表明, 在 2, 3, 4 mg/mL 3 个起始浓度下制样, 形

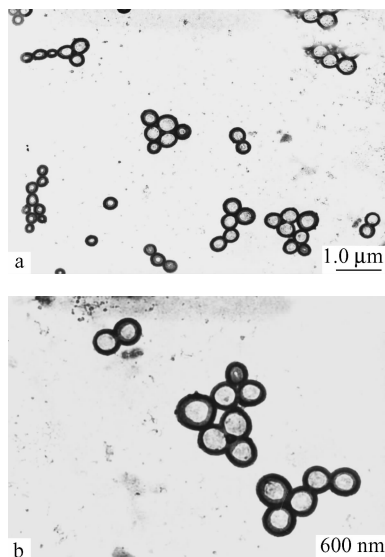


Fig. 6 TEM photos of $\text{PGMA}_{14}\text{-}b\text{-PMMA}_{100}\text{-}b\text{-PGMA}_{14}$ aggregates prepared from DMF with initial concentration of (a) 4 mg/mL and (b) 2 mg/mL

成的聚集体都是比较均一的胶束,直径只有 10 ~ 15 nm. 胶束之间有轻微交联,应该是含糖链段的分子间氢键造成的.

可见,就嵌段共聚物亲疏水段的分布而言,亲水段 PGMA 段位于聚合物链两端的 BAB 三嵌段共聚物,易于形成大尺寸的聚集体,原因可能是两端的亲水段使聚合物在水和 DMF 的混合溶剂中比较稳定,在水含量逐渐增加时,聚合物链有足够的时间调整链构象形成较大的聚集体;而亲水段位于链中央的 ABA 三嵌段共聚物形成的聚集体尺寸较小. 第二,就嵌段共聚物亲疏水段的含量而言,PGMA 百分含量比较低的聚合物 P1、P4,可以得到均一的聚集体;而 PGMA 百分含量比较高的 P2、P3,形成的聚集体粘连比较严重. 第三,就嵌段共聚物溶液的起始浓度而言,其对本文聚合物

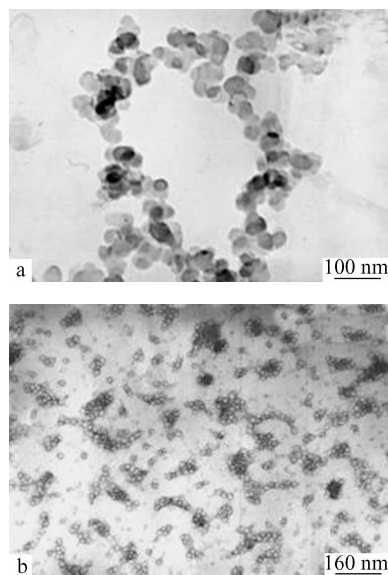


Fig. 7 TEM photo of (a) $\text{PMMA}_{60}\text{-}b\text{-PGMA}_{66}\text{-}b\text{-PMMA}_{60}$ and (b) $\text{PMMA}_{110}\text{-}b\text{-PGMA}_{66}\text{-}b\text{-PMMA}_{110}$ aggregates prepared from DMF with initial concentration of 2 mg/mL

体系最终形成的聚集形态影响不大.

3 结论

用顺序加单体的 ATRP 方法合成了 2 类窄分子量分布的 PMMA 与 PMAIPGal 的 ABA 和 BAB 型三嵌段含糖共聚物,通过改变投料比和单体的转化率可以调节聚合物的链段组成,脱保护后得到 ABA 和 BAB 型两性亲嵌段共聚物. TEM 结果表明相同条件下具有不同链段组成和分布的共聚物可以形成不同形态的聚集体,含糖段组成高的聚合物易于形成大尺寸的胶团,含糖段组成低的聚合物易于形成结构清晰的囊泡、胶束,其中,含糖段在中央的 ABA 型共聚物易于形成囊泡,含糖段在两边的 BAB 型共聚物易于形成胶束.

REFERENCES

- 1 Laschewsky A. Adv Polym Sci, 1995, 124: 1 ~ 86
- 2 Zhu Hui (朱蕙), Liu Shiyong (刘世勇), Jiang Ming (江明). Chem J Chin Univ (高等学校化学学报), 2002, (1): 138 ~ 142
- 3 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 4 Braunecker WA, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2007, 32: 93 ~ 146
- 5 Lu Jiang (卢江), Liang Hui (梁晖), Li Baoen (黎宝恩), Zhang Wei (张伟). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (3): 357 ~ 360
- 6 Feng Liang (冯良), Hu Jiwen (胡继文), Xiao Dingshu (肖定书), Zhao Fubao (赵发宝), Liu Zhilei (刘志雷). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (5): 413 ~ 420
- 7 Zhu Liping (朱利平), Wang Jianyu (王建宇), Zhu Baoku (朱宝库), Xu Youyi (徐又一). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (4): 309 ~ 317
- 8 Qu Gang (屈刚), Jiang Fusong (江复松), Zhang Shuyan (张姝妍). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (6): 541 ~ 547

- 9 Zhang Jie(张洁), Yu Yan(余燕), Wan Xinhua(宛新华). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2005, (2): 305 ~ 308
- 10 Hua Man(华曼), Chen Mingqing(陈明清), Liu Xiaoya(刘晓亚), Yang Cheng(杨成). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2007, (6): 541 ~ 547
- 11 Okada M. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 67 ~ 101
- 12 Ladmira V, Melia E, Haddleton D M. *Eur Polym J*, 2004, 40: 431 ~ 449
- 13 Spain S G, Gibson M I, Cameron N R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 2059 ~ 2072.
- 14 Tian Jing(田静), Wan Lingshu(万灵书), Xu Zhikang(徐志康). *Chemistry*(化学通报), 2008, (2): 102 ~ 109
- 15 Meng Jianwen(孟建文), Tan Yebang(谭业邦), Wang Chengwei(王成威). *Polym Bull*(高分子通报), 2002, (10): 66 ~ 72
- 16 Deng Z C, Ahmed M, Narain R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 614 ~ 627
- 17 Suriano F, Coulembier O, Degee P, Dubois P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 3662 ~ 3772
- 18 Wang J Y, Qian Y L, Zhang F, Zhu B K, Xu Y Y. *Chin Sci Bull*, 2008, 53: 1343 ~ 1351
- 19 Meng J Q, Du F S, Liu Y S, Li Z C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 43: 752 ~ 762
- 20 Zhang L F, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728 ~ 1731
- 21 Zhang L F, Eisenberg A. *Polym Adv Technol*, 1998, 9: 677 ~ 699

SYNTHESIS AND SELF-ASSEMBLY OF AMPHIPHILIC TRI-BLOCK COPOLYMERS CONTAINING GLYCOPOLYMER SEGMENTS

MENG Jianqiang^{1,2}, DONG Yongquan², LI Zichen²

(¹ Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Material and Membrane Process, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

(² College of Chemistry and molecular engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A series of tri-block copolymers of methyl methacrylate (MMA) and 6-O-methacryloyl-1,2;3,4-di-O-isopropylidene-D-galactopyranose (MAIPGal) were synthesized by sequential atom transfer radical polymerization (ATRP) of MMA and MAIPGal, using 4,4'-biphenol di(2-bromoisobutyrate) (BiBBP) as the initiator. The chemical composition and molecular weights of the copolymers were characterized by ¹H-NMR and GPC. It was demonstrated that the block chain length of both PMMA and PMAIPGal can be tuned by the feed molar ratio and monomer conversion. After de-protecting the isopropylidene groups of PMAIPGal, amphiphilic tri-block copolymers were obtained. Their self-assembly behavior in water was investigated by TEM. We investigated the effects of polymer structure, composition and initial concentration in good solvents on the final morphologies of the aggregates. For BAB copolymers, with the hydrophobic PMMA in the center, when the hydrophilic PGA was short, they tended to form vesicle like assemblies at lower polymer concentration. Increasing the chain length of the PGA chain, large irregular micelles were obtained. For ABA copolymers, small sized micelles were the main morphologies, but they were connected with each other due to the interaction of the PGA segments. The difference of self-assembly behavior was attributed to the polymer structure, which dominates the molecular packing as well as the chain segregation of the glycopolymer chains.

Keywords ATRP, Tri-block copolymer, Glycopolymer, Amphiphilic, Self-assembly