

·研究简报·

光学活性三嵌段刚柔共聚物的合成和在二氧六环/水中的自组装*

张洁 余燕 宛新华** 陈小芳 周其凤

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 刚柔嵌段聚合物, 螺旋链高分子, 原子转移自由基聚合, 自组装

刚柔嵌段聚合物作为多层次有序高级结构的构筑单元正受到广泛的关注. 与仅由柔性链段连接而成的嵌段聚合物相比, 一方面, 刚性链段和柔性链段的相分离与刚性链段倾向于有序取向间的竞争, 使其自组装能力增强; 另一方面, 可在刚性链段引入某些功能基团, 从而赋予超分子聚集体识别、传感、催化、光电等特殊的性质^[1]. 在这一领域里, 含有刚性螺旋主链结构的刚柔嵌段聚合物因其独特性质吸引了人们的注意, 例如 Cornelissen 等^[2]合成了含有聚异氰的二肽衍生物的嵌段聚合物 PS-*b*-PIAA 和 PS-*b*-PIAH, 它们在水中可形成球形、棒状胶束、囊泡等聚集体, 甚至形成螺旋结构超分子聚集体, 这对于人们探索从分子的二级螺旋结构到超分子手性结构的手性传递规律很有帮助. 又如由多肽构筑而成的刚柔嵌段共聚物具有生物活性, 可用在药物控释和基因治疗等方面^[3]. 然而由于合成上的困难, 目前含有刚性螺旋链的嵌段聚合物只有多肽^[4, 5]、聚异氰^[2]、聚异氰酸酯^[6, 7]和聚硅烷^[8]等几类.

最近我们用螺旋选择性自由基聚合反应合成了某一旋向过量的螺旋主链光学活性的聚{(+)-2, 5-二[4'-((s)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯} (PMBPS)^[9]. 在本文中我们采用原子转移自由基聚合(ATRP)合成了以聚乙二醇(PEO)为柔性链段和

以 PMBPS 为刚性链段的光学活性三嵌段共聚物 PMBPS_n-*b*-PEO_m-*b*-PMBPS_n, 并研究了其在二氧六环/水中的聚集行为.

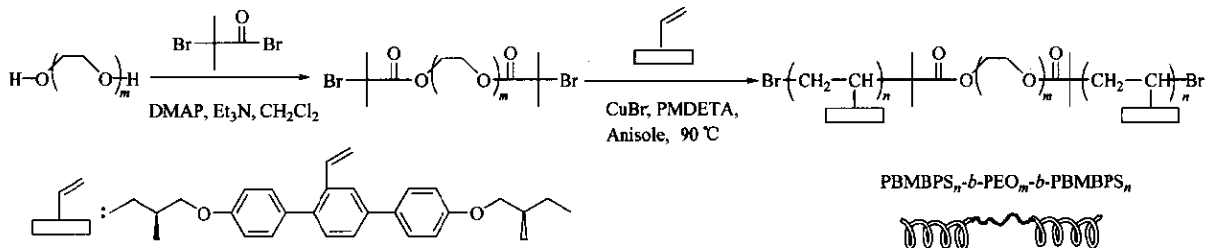
1 试剂和仪器

二氧六环和苯甲醚用 CaH₂ 回流一天, 然后蒸馏. 二氯甲烷用无水氯化钙干燥后过滤. PEO(分子量为 4600)、二甲氨基吡啶(DMAP)、2-溴异丁酰溴和二(二甲氨基乙基)甲基氨(PMDETA)为美国 Aldrich 公司产品, 未经纯化直接使用. 溴化亚铜参照文献[10]方法制备. 单体 (+)-2, 5-二[4'-((s)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯(MBPS)的合成见文献[9]. 其它试剂和溶剂均为国产分析纯.

Waters2410 凝胶渗透色谱仪, 配 Waters2410 示差折光检测器, 单分散的聚苯乙烯为标样, 流动相为四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min; Bruker ARX400 (400 MHz) 核磁共振谱仪(溶剂为 CDCl₃, TMS 作内标); JASCO P-1030 旋光仪; JOBINYVON-SPEX CD6 圆二色谱仪; JEM-100 CX II 透射电子显微镜; Varian Cary-1E 紫外可见光谱仪, 在 650 nm 波长下测定溶液的浊度, 二氧六环作为参比.

2 PMBPS-*b*-PEO-*b*-PMBPS 三嵌段聚合物的合成

PMBPS_n-*b*-PEO_m-*b*-PMBPS_n 三嵌段聚合物的合成路线如下:



* 2004-08-30 收稿, 2004-10-18 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20274001, 20325415, 20134010)、教育部优秀青年教师教学与科研奖励基金、高等学校博士学科点专项基金(基金号 99000136)资助项目; **通讯联系人

2.1 PEO 大分子引发剂的合成 在圆底烧瓶中加入 15 g PEO, 0.80 g DMAP, 1.0 g 三乙胺和 25 mL 二氯甲烷. PEO 完全溶解后, 冰浴冷却, 搅拌下缓慢滴加含 2.3 g 2-溴异丁酰溴的二氯甲烷溶液 10 mL, 搅拌过夜. 旋干溶剂, 过滤掉固体. 无水乙醇重结晶两次, 真空干燥得到白色固体, 产率为 75%.

2.2 ATRP 合成 $\text{PMBPS}_n\text{-}b\text{-PEO}_m\text{-}b\text{-PMBPS}_n$

聚合管中顺序加入 0.020 g PEO 大分子引发剂、0.46 g MBPS、0.0023 g CuBr 和 0.0017 g 二(二甲氨基乙基)甲基氨 (PMDETA) 的苯甲醚溶液 0.2 mL, 加料完毕后迅速用液氮冷却, 然后冷冻抽真空-溶解通氮气 3 次, 真空下封管, 90°C 聚合 3 h. 反应结束后用 10 mL THF 稀释, 用中性氧化铝柱过滤, 滤液加入大量无水甲醇中沉淀. 重复多次溶解沉淀, 以除掉均聚物. 真空干燥至恒重, 得到 0.28 g 白色粉末, 产率为 57.2%.

3 浊度法

嵌段聚合物溶于二氧六环中, 配制成各种浓度 (0.01 wt% ~ 0.1 wt%) 的溶液, 取一定量的溶液加入到特制的带磨口盖的石英吸收池中. 在搅拌下缓慢分次加入去离子水, 每次加入水量约占溶液总重的 0.2 wt% ~ 0.5 wt% 左右, 并且每次加完后立即用紫外光谱仪观察, 直至浊度不再随时间变化后, 测定此水含量下浊度.

4 透射电镜样品的制备

嵌段聚合物溶于二氧六环中, 配制成各种浓度 (0.01 wt% ~ 0.1 wt%) 的溶液, 在搅拌下缓慢加入去离子水 (0.2 wt% ~ 0.5 wt%/min), 每次加入的水量约占溶液总重的 0.4 wt%, 当水含量达到 25 wt% 后, 所得的乳液在水中透析两天, 每天换水两次. 取一滴透析后的溶液滴在铺有 Formvor 膜的铜网上, 放置数分钟后用滤纸把多余的溶液吸走, 空气中晾干.

5 PEO 大分子引发剂和 $\text{PMBPS}_n\text{-}b\text{-PEO}_m\text{-}b\text{-PMBPS}_n$ 三嵌段聚合物的表征

PEO 大分子引发剂经 $^1\text{H-NMR}$ 表征, 没有羟基的信号, 表明两端的羟基都反应完全. 两端甲基的特征吸收峰位于 δ 1.9 ~ 2.0, PEO 结构单元的特征峰位于 δ 3.4 ~ 4.3, 由两者强度的积分比可算出 PEO 大分子引发剂的聚合度为 106, 分子量为 4960. 图 1 为 PEO 大分子引发剂和合成的三嵌段聚合物的 GPC 曲线, 其分子量分布分别为 1.02 和 1.17, 三嵌段聚合物的峰形对称, 说明得到了

对称性好的三嵌段聚合物, 测得数均分子量为 52700, 计算得两端 PMBPS 的聚合度为 56. 另外, 根据单体的转化率以及单体、大分子引发剂的摩尔比计算两端 PMBPS 的聚合度为 77. 通过对不同分子量的 PMBPS 系列聚合物的研究发现, 由光散射测得的绝对分子量约是 GPC 分子量的两倍, 而转化率算得的分子量相对误差要小, 因此认为此三嵌段聚合物的 GPC 分子量可能比真实分子量小得多, 而由转化率算得的分子量更接近真实值.

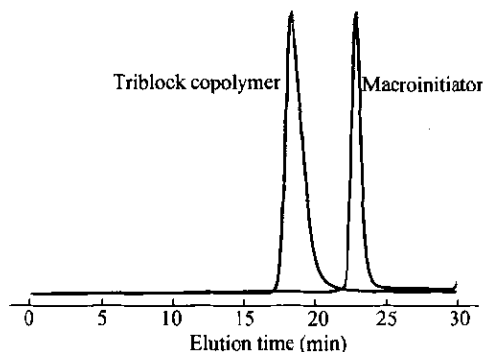


Fig. 1 GPC curves of PEO macroinitiator and the triblock copolymer

三嵌段聚合物的比旋光度 $[\alpha]_{365}^{20}$ 为 -117.0° , 与单体比旋光度 $+60.4^\circ$ 的相反, 这表明聚合物的光学活性不仅是由侧基的手性造成, 而是由高分子链的二级螺旋结构所致. 聚合物的圆二色光谱如图 2 所示, 对比单体的圆二色光谱发现, 单体在 283 nm 处出现正的 Cotton 效应, 对应于三联苯侧基的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁, 而聚合物在 304 nm 处出现负的 Cotton 效应, 这与均聚物的情况一致, 表明嵌段聚合物中的 PMBPS 段具有单向螺旋主链构象.

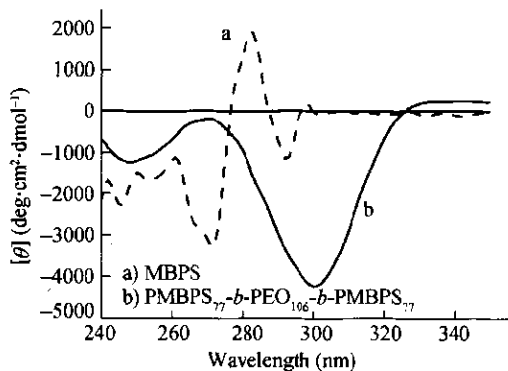


Fig. 2 Comparison of the CD spectra of the monomer MBPS (a) and the triblock copolymer (b) Recorded at 20°C with the concentration of 2 g/L in dioxane

6 三嵌段聚合物在二氧六环/水体系中的自组装

合成的三嵌段聚合物亲水性 PEO 链段的含量低,不能直接溶在水中发生聚集,因此采用了先溶于对两段溶解性良好的二氧六环中,再逐步加水诱导聚集的方法.用浊度法初步研究了水含量与聚集形态转变的关系.浊度法是一种简易有效的光谱方法,它常被用来观察溶液聚集相态的变化.Eisenberg^[11]利用浊度法研究了 $PS_{310}-b-PAA_{52}$ 在二氧六环/水体系中的聚集行为,随水含量升高浊度曲线上顺序出现了 3 次跃升过程,即对应着 3 次相态转变.TEM 观察证实随水含量增加发生了由单分子溶液到球形胶束,再到棒状胶束,最后到囊泡的相态转变过程.

对于三嵌段聚合物 $PMBPS_n-b-PEO_m-b-PMBPS_n$,不同浓度时的浊度曲线如图 3 所示.由图可知,发生聚集时的临界水含量约在 2 wt% 左右.聚合物的初始浓度越高,发生聚集的临界水含量越低.在水含量为 10 wt% 左右,聚集体的形态被固定下来,浊度不再变化.水含量高于 20 wt% 后,浊度曲线呈现下降趋势,这可能由于体系中有大粒子进一步聚集产生沉淀的趋势.在研究的浓度范围内,浊度曲线均只有一个跃升过程,由此可推测加水过程中只有一种稳定的聚集相态出现.

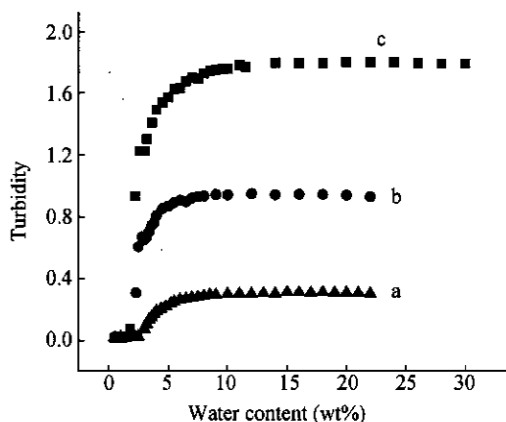


Fig. 3 Morphological transition examined by turbidity measurement for the triblock copolymer solution in dioxane upon addition of water with the different initial concentrations a) 0.01 wt%; b) 0.04 wt%; c) 0.1 wt%

另外,通过观察一定水含量下浊度随时间的变化情况来判断体系是否达到平衡状态.以初始浓度为 0.1 wt% 的聚合物溶液为例,见图 4,当水含量由 1.8 wt% 跃升到 2.2 wt%,达到临界水含量(CWC),聚合物开始发生聚集,此时达到平衡所需的时间长,为 30 min;而当水含量稍稍升高,由

2.6 wt% 跃升到 3.0 wt% 时,平衡时间很短,小于 5 min.在临界水含量处,聚合物链段要发生构象调整,PEO 链段采取弯折构象,形成核壳结构的聚集体,单链和聚集体之间的链交换快,可以达到热力学平衡;而水含量逐渐升高时,溶剂从聚集体核中抽提出来,刚性段 PMBPS 的溶解性降低,由于 PMBPS 的强疏水性以及具有很高的 T_g (186 °C),因此链段运动困难,链交换的速度变慢,于是聚集体的形态很快被冻结下来.

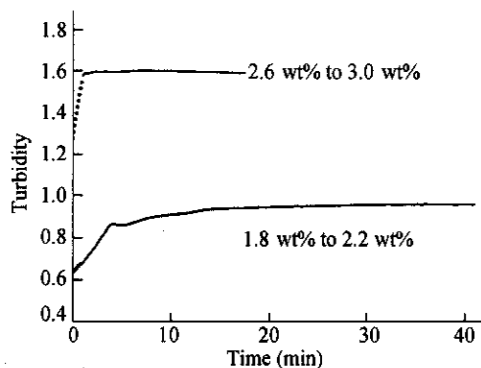


Fig. 4 Plots of the turbidity against time for the triblock copolymer with the initial concentration of 0.1 wt%. The dotted lines are the extension of the curves to zero time

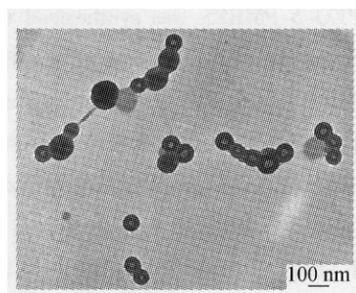


Fig. 5 The typical TEM image of the triblock copolymer aggregates in water with the initial concentration of 0.1 wt%

透射电镜观察可知 $PMBPS_n-b-PEO_m-b-PMBPS_n$ 在二氧六环/水体系中形成了囊泡形聚集体,包括单层和多层的囊泡,如图 5 所示.囊泡的大小分布很宽,但是壁厚很均匀,为 (27 ± 3) nm,并且聚合物初始浓度对囊泡的尺寸无明显影响.根据现有的 $PMBPS_n-b-PEO_m-b-PMBPS_n$ 三嵌段聚合物的分子量数据,聚合物采取完全伸直构象时 PEO 段的长度约为 33 nm,两端 PMBPS 约为 16 nm,由此推测可能聚集体中 PMBPS 段为交叉式排列.

REFERENCES

- 1 Lee M, Cho B K, Zin W C. *Chem Rev*, 2001, 101: 3869 ~ 3892
- 2 Cornelissen J J L M, Fischer M, Sommerdijk N A J M, Nolte R J M. *Science*, 1998, 280: 1427 ~ 1430
- 3 Pratten M K, Lloyd J B, Horpel G, Ringsdorf H. *Makromol Chem*, 1985, 186: 725 ~ 733
- 4 Gallot B. *Prog Polym Sci*, 1996, 21: 1035 ~ 1088
- 5 Klok H A, Langenwalter J F, Lecommandoux S. *Macromolecules*, 2000, 33: 7819 ~ 7826
- 6 Wu J, Pearce E M, Kwei T K. *Macromolecules*, 2001, 34: 1828 ~ 1836
- 7 Ober C, Wang J G, Mao G P, Kramer E J, Chen J T, Thomas E L. *Macromol Symp*, 1997, 117: 141 ~ 152
- 8 Sommerdijk N A J M, Holder S J, Hiorns R C, Jones R G, Nolte R J M. *Macromolecules*, 2000, 33: 8289 ~ 8294
- 9 Yu Zhenning, Wan Xinhua, Zhang Hailiang, Chen Xiaofang, Zhou Qifeng. *Chem Commun*, 2003, 8: 974 ~ 975
- 10 Furniss B S, Hannaford A J, Smith P W G, Tatchell A R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed. London: Longman Scientific & Technical, 1989. 428
- 11 Shen H W, Eisenberg A. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 9473 ~ 9487

SYNTHESIS OF AN OPTICALLY ACTIVE TRIBLOCK COPOLYMER AND ITS SELF-ASSEMBLY BEHAVIOR IN DIOXANE/WATER

ZHANG Jie, YU Yan, WAN Xinhua, CHEN Xiaofang, ZHOU Qifeng

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract An optically active rod-coil-rod triblock copolymer containing poly(ethylene oxide) (PEO) as the flexible segment and poly { (+)-2, 5-bis [4'-(s)-2-methyl butoxy] phenyl } styrene (PMBPS) as the rigid segment, PMBPS-*b*-PEO-*b*-PMBPS, was synthesized via atom-transfer radical polymerization. The PMBPS block had a stable helical conformation with an excess of screw sense in solution. The self-assembly behavior of the triblock copolymer in dioxane/water mixed solvents was examined by means of TEM and turbidity measurements. The triblock copolymer molecules aggregated when water content in the system was about 2wt%. The higher the initial polymer concentrations, the lower the critical water content. They formed vesicles with highly dispersed outside diameters, but they had a relatively uniform wall thickness of (27 ± 3) nm.

Key words Rod-coil copolymer, Helical, Atom-transfer radical polymerization, Self-assembly