

# 以环糊精为核的星形高分子合成及其温度、pH 敏感性研究\*

胡 晖 范晓东\*\* 黄 怡

(西北工业大学化学工程系 西安 710072)

**摘 要** 以不同用量的氯乙酰氯与  $\beta$ -环糊精反应,得到含有不同酰化度的氯乙酰化  $\beta$ -环糊精,以此化合物为引发剂,采用原子转移自由基(ATRP)引发甲基丙烯酸  $N,N$ -二甲氨基乙酯(DMAEMA)聚合,得到温度及 pH 敏感的以  $\beta$ -环糊精为核的星形聚合物.通过红外光谱、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^1\text{H-NMR}$  和氯元素滴定分析确定了酰化后的  $\beta$ -环糊精的结构,并采用红外光谱、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析、DSC 表征了以  $\beta$ -环糊精分子为核的星形聚甲基丙烯酸  $N,N$ -二甲氨基乙酯的大分子结构,紫外光谱研究表明聚合物水溶液具有明显的温度和 pH 敏感性.

**关键词**  $\beta$ -环糊精, 聚甲基丙烯酸  $N,N$ -二甲氨基乙酯, 星形高分子, 温度及 pH 敏感性

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -Cyclodextrin, 简称  $\beta$ -CD)是一个中空环状低聚糖化合物,具有腔内疏水、腔外亲水的两亲性特点,并可与各种客体化合物形成超分子包合物<sup>[1,2]</sup>,在医药食品、有机合成、分析化学等领域中都有广泛的应用. $\beta$ -环糊精经高分子化后,具有独特的物理化学性能,近年来已成为研究热点之一<sup>[3-6]</sup>.其中,以  $\beta$ -环糊精为核的星形聚合物由于其结构的独特性,备受关注<sup>[7-10]</sup>.聚甲基丙烯酸  $N,N$ -二甲氨基乙酯(PDMAEMA)是一种具有温度和 pH 敏感性的高分子<sup>[11,12]</sup>,分子结构中同时具有亲水性的叔氨基、羰基和疏水性的烷基基团,当环境改变时会造成氢键的形成与破坏,从而导致高分子相态的变化.若以  $\beta$ -环糊精分子为中心,接枝上若干具有温度和 pH 敏感性的 PDMAEMA,则可以通过这些功能性高分子来控制  $\beta$ -环糊精对客体化合物的包合与释放,可在生物医学和药学等领域有广泛的应用前景.本工作采用不同用量的氯乙酰氯与  $\beta$ -环糊精反应,得到不同酰化度的氯乙酰化  $\beta$ -环糊精,以此功能性化合物为引发剂采用原子转移自由基引发甲基丙烯酸  $N,N$ -二甲氨基乙酯聚合,制备得到温度及 pH 敏感的以  $\beta$ -环糊精为核的星形聚合物.合成路线及产物的分子结构如图 1 所示.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

甲基丙烯酸- $N,N$ -二甲氨基乙酯(DMAEMA),齐鲁石化研究院产品,在阻聚剂存在下减压精馏后使用; $\beta$ -环糊精,汕头市光华化学厂

(生化试剂),蒸馏水重结晶两次,110℃真空干燥 12 h;氯乙酰氯(CAC),化学纯,上海亨新化学试剂厂;氯化亚铜,分析纯,西安化学试剂厂;2,2'-联吡啶(bpy),分析纯,上海试剂一厂; $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF),西安化学试剂厂;其余试剂都为分析纯,直接使用.

精密 pH 计(PHS-3C),上海雷磁仪器厂;透析袋(分子量 10000),华美生物工程公司;傅立叶红外光谱仪,北京第二光学仪器厂 WQF-310 型,试样为 KBr 压片,测量范围 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ ;核磁共振仪,美国 Varian 公司 INOVA-400 型, $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  溶剂均为  $\text{D}_2\text{O}$ ;元素分析仪,德国 Vario EL III 型;紫外可见分光光度仪,北京瑞利公司 UV-1200 型,美国 TA 公司调制式 DSC-2910 型.

### 1.2 氯乙酰化 $\beta$ -环糊精的合成及纯化

5 g 的  $\beta$ -环糊精加入 30 mL 的 DMF 溶剂中,搅拌溶解,将一定量的氯乙酰氯与 20 mL 的 DMF 混溶均匀,室温下以每 15 滴/min 的滴加速度加入快速搅拌的  $\beta$ -环糊精 DMF 溶液中,滴加完成后在 80℃油浴下继续反应 12 h,反应后的产物滴加到大量丙酮溶液中,收集沉淀产物于真空干燥箱中 60℃干燥 24 h,其后用 30 mL 甲醇溶解产物(未酰化的  $\beta$ -环糊精不溶于甲醇),过滤后滤液用大量丙酮沉淀,沉淀产物于真空干燥箱中 60℃干燥 72 h. $^1\text{H-NMR}$ (399.75 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$ 5.03 ~ 4.88(7H, C(1)-H), 4.84 ~ 4.67( $\text{D}_2\text{O}$ ), 3.91 ~ 3.66(21H, C(3)-H, C(5)-H, C(6)-H), 3.66 ~ 3.60(— $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.59 ~ 3.40(14H, C(2)-H, C(4)-H); IR

\* 2003-09-15 收稿,2003-11-03 修稿;陕西省自然科学基金资助项目(基金号 2000H11); \*\* 通讯联系人

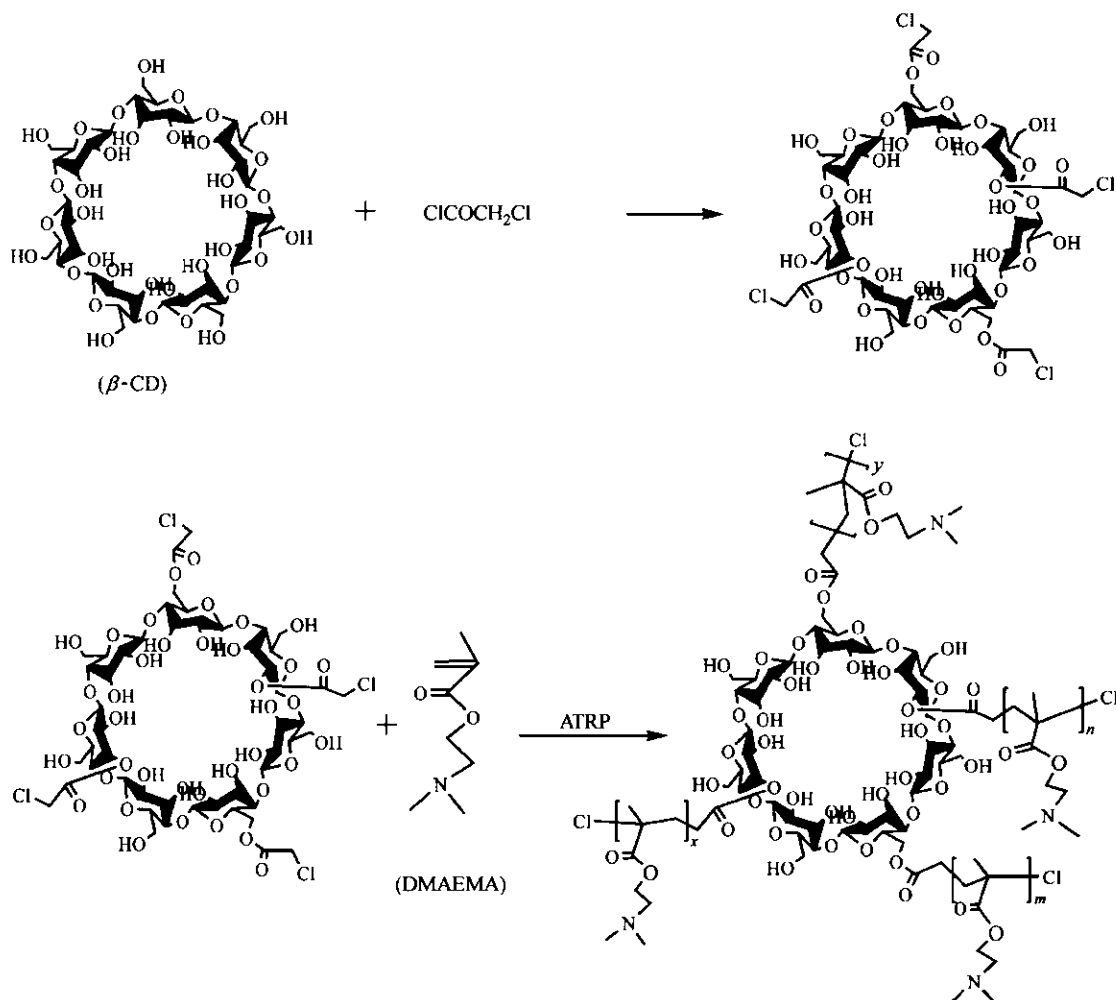


Fig. 1 Scheme of preparation of star-shaped PDMAEMA with a  $\beta$ -cyclodextrin core

$(\text{KBr})_{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1718 \text{ cm}^{-1}$ .

### 1.3 氯乙酰化 $\beta$ -环糊精的氯含量

称取氯乙酰化  $\beta$ -环糊精样品 3~5 mg 包裹在小片定量滤纸中,以 10 mL 的 1% 氢氧化钠和 4 滴  $\text{H}_2\text{O}_2$  为吸收液,将滤纸夹在铂金丝中点燃后快速伸入充满氧气的燃烧瓶中,充分燃烧后无黑色小微粒.打开塞子用 15 mL 蒸馏水淋洗塞子、铂金丝和瓶壁,将吸收液煮沸出现大泡为止以破坏过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ .冷却后滴定方法按莫尔(Mohr)法进行,在中性或弱碱性溶液中,以  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  为指示剂,用  $\text{AgNO}_3$  标准溶液进行滴定,即可测定样品中氯元素的含量.

### 1.4 以 $\beta$ -环糊精为核的星形聚甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯聚合物的合成

称取适量的氯乙酰化  $\beta$ -环糊精溶解于 4 g DMF 溶液中,再加入氯化亚铜和 2,2'-联吡啶,待充分溶

解后加入 4 g 的 DMAEMA 单体.通高纯氮气 10 min,抽真空 10 min,反复 3 次除氧.保持真空状态密封反应装置,放置于  $80^\circ\text{C}$  油浴下反应 20 h.聚合产物用透析袋透析 72 h.透析后产物冷冻干燥,最后在真空干燥箱中  $60^\circ\text{C}$  下干燥 72 h 至恒重.

### 1.5 元素分析测试星形高分子平均支链长度

采用元素分析结果经过对 N 和 C 元素含量比值的计算(式 1、式 2)就可得到高分子中作为臂的 PDMAEMA 的聚合度,由于已测试的  $\beta$ -CD 酰化度确定了星形高分子的支链数,从而可以得到星形高分子平均支链长度.

$$\frac{M_N P}{M_C (42 + 8P + 2d)} = \frac{W_N}{W_C} \quad (1)$$

$$P = \frac{W_N M_C (42 + 2d)}{W_C M_N - 8 W_N M_C} \quad (2)$$

式中  $P$  为星形高分子中 PDMAEMA 的聚合度; $M_N$  为 N 元素的原子量; $M_C$  为 C 元素的原子量; $W_N$

为元素分析的 N 元素含量;  $W_c$  为元素分析的 C 元素含量;  $d$  为氯乙酰化  $\beta$ -环糊精的酰化度; 42 是  $\beta$ -环糊精的 C 原子个数; 8 是 DMAEMA 中 C 原子的个数; 2 是经氯乙酰氯反应后增加的两个 C 原子.

### 1.6 DSC 测定星形高分子 $T_g$

以 20 K/min 升温速率从  $-50^\circ\text{C}$  到  $200^\circ\text{C}$  作 DSC 分析, 确定其  $T_g$ .

### 1.7 紫外可见分光光度仪测试 LCST

用紫外可见分光光度仪测定波长 550 nm 的透光率. 样品池的温度通过样品池外恒温水浴的循环水来控制, 样品先放于恒温水浴中控制温度, 测量时放入样品池快速测量, 恒温水浴升温速率为 1 K/min. 样品 pH 值的改变通过在强烈搅拌下微量滴加 2 mol/L 浓度 NaOH 溶液来实现. 以透光率开始突变的温度定义为 LCST.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯乙酰化 $\beta$ -环糊精的合成和表征

2.1.1 合成 氯乙酰化  $\beta$ -环糊精的合成采用不同用量的氯乙酰氯与  $\beta$ -环糊精反应得到. 具体合成反应数据和酰化度见表 1.  $\beta$ -CD 是由 7 个葡萄糖残基以  $\alpha$ -1,4-糖苷键连接而成的中空筒状化合物, 对其进行酰化涉及分子中两种羟基, 即 6 位碳伯羟基和 2,3 位碳仲羟基, 酰化产物的结构不仅受反应试剂活性的影响, 还受环糊精包合效应的影响.

Table 1 Parameters of  $\beta$ -CD-3 and  $\beta$ -CD-5

Sample	Feed ratio		Synthesis condition	Product yield (wt%)	Sample state	Acylation degree	
	$\beta$ -CD (mol)	CAC (mol)				By titration	By $^1\text{H-NMR}$ analysis
$\beta$ -CD-3	1	7	$80^\circ\text{C}$ , 12 h	36.6	White	3.24	3.55
$\beta$ -CD-5	1	10	$80^\circ\text{C}$ , 12 h	18.8	White	4.45	4.33

2.1.2 傅里叶红外光谱 图 2 是  $\beta$ -CD 和经化学改性后的  $\beta$ -CD-3 和  $\beta$ -CD-5 的红外谱图, 图中, 波数  $3375\text{ cm}^{-1}$  显示  $\beta$ -CD 中  $-\text{OH}$  的伸缩振动;  $2930\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2$  的反对称伸缩振动吸收峰;  $1157\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $1035\text{ cm}^{-1}$  显示  $\beta$ -CD 中  $\text{C}-\text{O}$  和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动;  $1630\text{ cm}^{-1}$  附近为  $\beta$ -CD 中羟基面内弯曲振动的吸收峰. 经氯乙酰氯反应的环糊精  $\beta$ -CD-3 和  $\beta$ -CD-5, 对比纯环糊精, 发现在  $1716\text{ cm}^{-1}$  位置多了一个峰, 归属为  $\text{C}=\text{O}$  的振动吸收峰, 表明所得环糊精产物具有酯基基团,  $\beta$ -

CD 通过酯基成功接上了烷基氯.

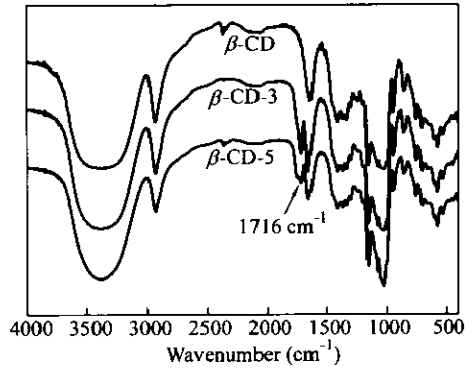


Fig. 2 IR spectra of  $\beta$ -CD,  $\beta$ -CD-3 and  $\beta$ -CD-5

2.1.3 核磁共振光谱 图 3 是氯乙酰化  $\beta$ -环糊精的  $^1\text{H-NMR}$  谱图, 谱图中各谱峰与结构式中氢的对应关系如图中所示. 从图 3 中可以看出,  $\beta$ -环糊精分子中的各个 H 原子分布明确, 但在化学位移 3.63 处多了一个强峰, 可解析为酰化后  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  上的 H 原子, 这也表明了  $\beta$ -CD 成功接上了烷基氯.

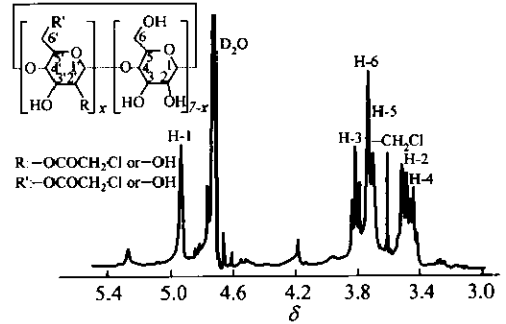


Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum for  $\beta$ -CD-5 in  $\text{D}_2\text{O}$

图 4 是氯乙酰化  $\beta$ -环糊精的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图, 从图 4 中可以看到 C-1、C-2、C-3、C-5 和 C-6 的化学位移都有少量的偏移.  $\beta$ -环糊精分子中如果碳原子上的羟基发生酰化反应, 其  $^{13}\text{C-NMR}$  中的化学位移会移向低场, 如果相邻碳原子上的羟基发生酰化反应, 则其  $^{13}\text{C-NMR}$  中的化学位移会移向高场. 从图 4 中可见, C-4 的化学位移没有发生偏移, 这表明其相邻的 C-3 没有发生酰化反应. C-1、C-3 和 C-5 化学位移部分移向高场, 这表明了它们相邻的 C-2 和 C-6 上的羟基发生了酰化反应, 谱图中 C-2 和 C-6 化学位移部分移向低场, 也验证了这一点. 因此,  $^{13}\text{C-NMR}$  的数据证实,  $\beta$ -环糊精酰化反应发生在  $\beta$ -环糊精的六位碳伯羟基和二位碳仲羟基上.

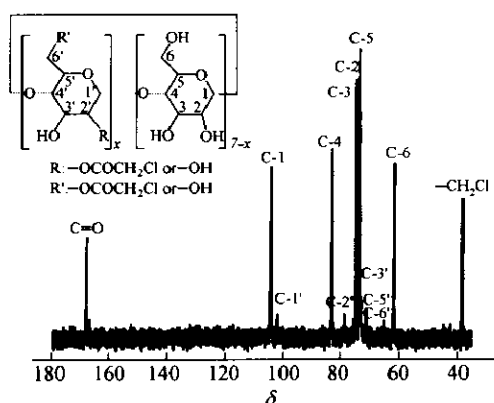


Fig. 4  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum for  $\beta$ -CD-5 in  $\text{D}_2\text{O}$

2.1.4 氯乙酰化  $\beta$ -环糊精酰化度 由红外光谱和核磁共振的数据可知,以不同用量的氯乙酰氯与  $\beta$ -环糊精反应可以得到预期结构的氯乙酰

化  $\beta$ -环糊精,且酰化反应发生在  $\beta$ -环糊精的六位碳伯羟基和二位碳仲羟基上,为了较精确地测定其酰化度,我们从两个途径进行了测定.一是采用氧瓶燃烧法分解氯乙酰化  $\beta$ -环糊精,然后滴定测定其氯含量,二是根据  $^1\text{H}$ -NMR 谱图中特征谱峰计算得到.两种方法的测定结果见表 1,可以看出两种方法测定的结果比较接近.经比较确定了两种改性  $\beta$ -环糊精酰化度分别为 3.2 和 4.5.

## 2.2 星形聚甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯聚合物的合成和表征

星形 PDMAEMA 的合成是以氯乙酰化  $\beta$ -环糊精为引发剂,氯化亚铜为催化剂,2,2'-联吡啶为配位剂,进行原子转移自由基聚合来得到.聚合物配方和部分参数见表 2.

Table 2 Feed composition and polymer composition of star-shaped PDMAEMA<sup>\*</sup>

Sample	Feed ratio		Polymer			LCST ( $^{\circ}\text{C}$ )
	DMAEMA/ $\beta$ -CD-3 or $\beta$ -CD-5 (g/g)	DMAEMA/ $\beta$ -CD-3 or $\beta$ -CD-5 (mol/mol)	DMAEMA/ $\beta$ -CD-3 or $\beta$ -CD-5 (mol/mol)	Average number of arms	Average arm length	
$\beta$ -CD-3-p1	4.01/0.20	176.2/1	197.1/1	3.2	9670	34.4
$\beta$ -CD-3-p2	4.01/0.40	88.1/1	180.3/1	3.2	8850	35.3
$\beta$ -CD-3-p3	4.00/0.60	58.6/1	166.6/1	3.2	8170	37.1
$\beta$ -CD-3-p4	4.00/0.80	43.9/1	159.4/1	3.2	7820	39.2
$\beta$ -CD-5-p1	5.60/0.20	265.2/1	291.6/1	4.5	10170	34.8
$\beta$ -CD-5-p2	4.00/0.41	91.9/1	193.1/1	4.5	6740	37.0
$\beta$ -CD-5-p3	4.02/0.60	63.1/1	162.1/1	4.5	5660	40.1

\* General condition of polymerization:  $\beta$ -CD-3 (or  $\beta$ -CD-5)/CuCl/bpy = 100/1/2 (molar ratio); 80  $^{\circ}\text{C}$ /20 h.

2.2.1 傅里叶红外光谱 从图 5 中可见,以环糊精  $\beta$ -CD-3 为引发剂的聚合产物红外谱图对比紫外光引发聚合的 PDMAEMA,绝大部分谱峰都完全一致,这表明两种聚合产物中基团结构是基本一致的,由此也说明了以环糊精  $\beta$ -CD-3 为引发剂经原子转移自由基聚合得到的产物是星形 PDMAEMA.另外,从图 5 中还发现以环糊精  $\beta$ -CD-3 为引发剂的聚合产物在  $3400\text{ cm}^{-1}$  (波数  $3400\text{ cm}^{-1}$  显示的是  $\beta$ -CD 中  $-\text{OH}$  的伸缩振动)附近吸收峰的强度比紫外光引发聚合的 PDMAEMA 明显增强,在  $1630\text{ cm}^{-1}$  (波数  $1630\text{ cm}^{-1}$  可解析为  $\beta$ -CD 中羟基面内弯曲振动的吸收峰)附近增加一个峰,这个峰的强度随着  $\beta$ -CD-3 含量的增加而增大,这都表明了聚合物中环糊精结构的存在.

2.2.2 核磁共振光谱 参照文献[13~14], $\beta$ -CD-5-p2 的  $^1\text{H}$ -NMR 核磁共振谱图中各谱峰可与 PDMAEMA 结构式中氢呈对应关系(如图 6 中所示),由于星形 PDMAEMA 聚合物中主要的链段结构就是 DMAEMA 结构,由此也表明了  $\beta$ -CD-5-p2 的主要组成为 PDMAEMA.此外图 6 在化学位移

3.5 附近有微小较平滑的谱峰,可解析为  $\beta$ -环糊精的 H 所致,但由于  $\beta$ -环糊精在聚合物中所占比例很小,其谱峰在此核磁共振谱图中不明显.

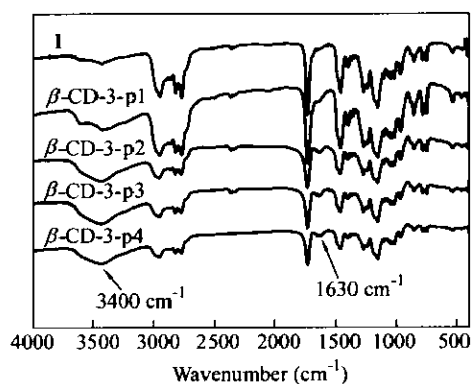


Fig. 5 IR spectra of star-shaped PDMAEMA with  $\beta$ -CD-3 core (1: IR spectra of linear PDMAEMA by UV-irradiation)

2.2.3 元素分析 对得到的星形 PDMAEMA 进行了元素分析,通过元素分析结果可以得到星形高分子臂长平均分子量是基于此高分子结构两个特点.其一,在星形高分子中作为核的  $\beta$ -CD 不含有 N 元素,而作为臂的 PDMAEMA 中含有 N 元

素;其二,高分子中作为核的  $\beta$ -CD 只有一个,分子量确定.采用元素分析中 N, C 两元素含量的比值,经过计算就可得到高分子中作为臂的 PDMAEMA 链的分子量.由于氯乙酰化  $\beta$ -环糊精上的烷基氯接在  $\beta$ -环糊精的六位碳伯羟基和二位碳仲羟基上,在 ATRP 聚合过程中,其反应活性有可能不同,因此聚合得到的星形聚合物的支链长度也有可能存在差异.如果假设  $\beta$ -环糊精的烷基氯在 ATRP 反应中都可以成为引发点,则根据前面对氯乙酰化  $\beta$ -环糊精的酰化度的表征结果,可以得到星形 PDMAEMA 聚合物支链的平均链节数和平均支链长度.具体结果见表 2.

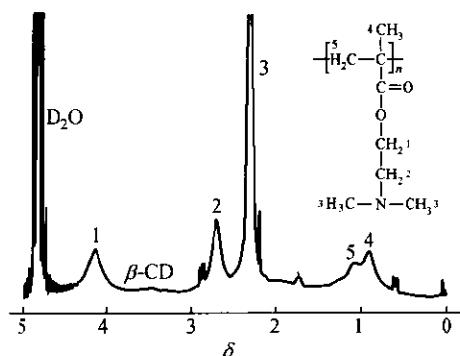


Fig. 6  $^1\text{H-NMR}$  spectrum for  $\beta$ -CD-5-p2 in  $\text{D}_2\text{O}$

**2.2.4 热分析表征** 图 7 是星形 PDMAEMA 的 DSC 谱图,从图 7 中可见,以  $\beta$ -环糊精为核的星形聚合物平均支链长度减小时,其  $T_g$  增大.这是由于,在这系列的星形聚合物中,作为核的  $\beta$ -环糊精是一个中空筒状化合物,与 PDMAEMA 相比为刚性结构.当这类星形聚合物分子量逐渐减少时,作为核的  $\beta$ -环糊精在分子链中的比例将增大,可大大增加分子链的刚性.因此,当支链的分子量减小时,  $T_g$  随之增大. DSC 分析结果证明,作为核的  $\beta$ -环糊精对聚合物的性能有着显著的影响,这一点从后面此聚合物水溶液的温度和 pH 敏感性能也可看出.

### 2.3 星形 PDMAEMA 的温度和 pH 敏感行为

图 8 是 1% 星形 PDMAEMA 水溶液的透光率随温度变化的曲线.从图 8 中可见,当温度升高到某一值时,星形 PDMAEMA 的水溶液透光率骤然减小,表现出明显的温度敏感性.在线型 PDMAEMA 分子结构中同时具有亲水性的叔氨基、羰基和疏水性的烷基基团.当温度改变时会造成极性基团间与水氢键的形成与破坏、疏水基团

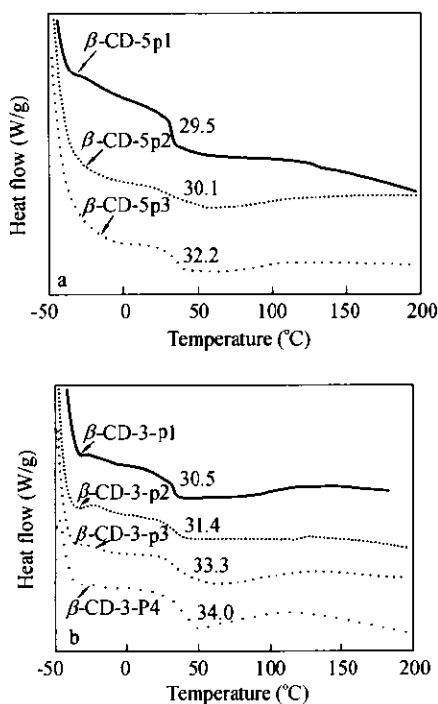


Fig. 7 DSC thermograms of star PDMAEMA for  $\beta$ -CD-5 (a) and  $\beta$ -CD-3 (b)

间的缔合形成和解体,而导致高分子相态的变化.以  $\beta$ -环糊精为核,线型 PDMAEMA 为支链的星形高分子的温度敏感性能呈现出其独特的行为.若以透光率开始突变的温度定义为聚合物的 LCST,随着星形聚合物支链长度的减少,LCST 逐渐升高. DMAEMA 结构单元的 ( $N, N$ -二甲氨基)乙基既是一个疏水性基团,也是一个很强的氢键接受体<sup>[15]</sup>.环糊精结构单元的键入,使得 ( $N, N$ -二甲氨基)乙基既能与环糊精中的羟基以氢键结合也能与其疏水性空腔相互作用,减弱了 ( $N, N$ -二甲氨基)乙基与水分子间的相互作用<sup>[16]</sup>,从而形成具有疏水倾向的核.当这个核周围的 PDMAEMA 分子链较长时,大分子间的缠结也就更易于形成疏水缔合,产生相分离.因此,星形聚合物支链长度越长,LCST 越低.此外,在图 8 中还可发现,随着星形聚合物支链长度的减少,透光率骤变的速率趋于缓慢,表明其对温度的敏感性在逐渐降低.其原因在于星形聚合物支链长度的减少使得  $\beta$ -环糊精在整个聚合物中的比例增大,而  $\beta$ -环糊精本身不具有温度敏感性能,从而使整个聚合物的温敏性能降低.

图 9 是在  $25^\circ\text{C}$  下 pH 值对星形 PDMAEMA 水溶液透光率的影响示意图.从图 9 中可看到,随 pH 值的增加,系列星形 PDMAEMA 聚合物水溶液

的透光率在某一 pH 值时急剧下降,表现出对 pH 值的敏感性.这是因为,在恒定温度下,pH 值的变化会造成链结构中叔氨基团亲水性的变化,引起疏水缔合的形成和解体,从而导致高分子相态的变化,表现出 pH 敏感性.此外,星形 PDMAEMA 支链长度越长,pH 敏感点越低,其原因与支链长度对 LCST 的影响一致.

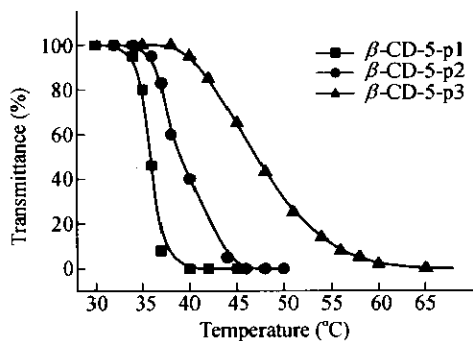


Fig. 8 Effect of temperature on transmittance of aqueous solution of star-shaped PDMAEMA

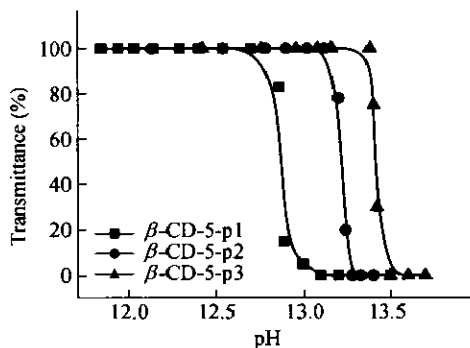


Fig. 9 Effect of pH value on transmittance of aqueous solution of star-shaped PDMAEMA at 25°C

综上所述,采用不同用量的氯乙酰氯与  $\beta$ -环糊精反应得到不同酰化度的氯乙酰化  $\beta$ -环糊精引发剂,通过原子转移自由基聚合可得到可控支链长度的以  $\beta$ -环糊精分子为核的星形 PDMAEMA,其水溶液具有明显的温度和 pH 敏感性能.

## REFERENCES

- 1 Breslow R, Dong S D. *Chem Rev*, 1998, 98: 1997 ~ 2011
- 2 Hirayama F, Uekama K. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 1999, 36: 125 ~ 141
- 3 Liu Yuyang(刘郁杨), Fan Xiaodong(范晓东). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (5): 618 ~ 622
- 4 Huh K M, Tomita H, Lee W K, Ooya T, Yui N. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 179-182
- 5 Liu Y Y, Fan X D. *Polymer*, 2002, 43: 4997 ~ 5003
- 6 Ruebner A, Statton G L, James M R. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 1185 ~ 1188
- 7 Tomoyuki N, Yasushi M, Kensaku I. *Macromolecules*, 1995, 28: 522 ~ 524
- 8 Takuro H, Yasushi M, Hiromi K. *Macromolecules*, 1998, 31: 4480 ~ 4485
- 9 Martina H S, Thomas P D. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 24: 4498 ~ 4512
- 10 Kakuchi T, Narumi A, Matsuda T. *Macromolecules*, 2003, 36: 3914 ~ 3920
- 11 Jean-François Gohy, Sayed Antoun, Robert Jérôme. *Macromolecules*, 2001, 34: 7435 ~ 7440
- 12 Hu Hui(胡晖), Fan Xiaodong(范晓东). *Fine chemicals(精细化工)*, 2003, 2: 65 ~ 68
- 13 Vural Büttin, Steven P A, Norman C B. *Macromolecules*, 2001, 34: 1148 ~ 1159
- 14 Shen Youqing, Zeng Faquan, Zhu Shiping, Robert Pelton. *Macromolecules*, 2001, 34: 144 ~ 150
- 15 McCormick C L, Blackmon K P, Elliott D L. *Polymer*, 1986, 27: 1976 ~ 1980
- 16 H Yi(黄怡), F Xiaodong(范晓东), H Hui(胡晖). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (2): 177 ~ 183

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE THERMO- AND pH SENSITIVE STAR POLYMERS WITH A RIGID CORE OF $\beta$ -CYCLODEXTRIN

HU Hui, FAN Xiaodong, HUANG Yi

(*Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

**Abstract** Two kinds of chemical modified  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) with different acylation degree were synthesized relying on the content of chloroacetyl chloride agent used. The structures of  $\beta$ -CD with different degree of acylation were characterized using infrared spectroscopy,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR and titration analysis. Infrared spectroscopy and  $^{13}\text{C}$ -NMR indicated that acylations occurred at C-2 and C-6 position in  $\beta$ -CD,  $^1\text{H}$ -NMR and titration analysis suggested that the acylation degrees of  $\beta$ -CD are 3.2 and 4.5, respectively. A series of star polymers having different average length of poly (*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) using anterior acylated  $\beta$ -CD as the initiator. The branch chain structure and their compositions were characterized using infrared spectroscopy,  $^1\text{H}$ -NMR, element analysis and DSC. The star polymers prepared here had a hard  $\beta$ -CD core with the potential to form inclusion complexes with certain small organic compounds, and also their aqueous solutions were studied by UV spectroscopy in order to explore their thermo- and pH sensitivities. The results showed that the novel star polymers exhibited clearly thermo- and pH respondings in accordance with the change of the environment.

**Key words**  $\beta$ -Cyclodextrin, Poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate), Star-shaped polymer, Thermo- and pH sensitivities