

一种光学活性三嵌段共聚物的 ATRP 合成及表征*

冯 良^{1,2} 胡继文^{1**} 肖定书¹ 赵发宝^{1,2} 刘志雷^{1,2}

(¹中国科学院广州化学研究所 广州 510650) (²中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 以溴代聚砜为大分子引发剂,三(2-二甲氨基乙基)胺(Me_6TREN)/ CuBr 为催化体系,通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备了结构预定且分子量分布窄的光学活性三嵌段共聚物,聚(*N*-甲基丙烯酰-L-亮氨酸甲酯)-嵌-聚砜-嵌-聚(*N*-甲基丙烯酰-L-亮氨酸甲酯)(PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM). 通过核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、凝胶渗透色谱(GPC)、端羟基滴定等方法,研究了所合成的三嵌段共聚物的结构. 利用差示扫描量热法(DSC)、热失重分析(TGA)以及圆二色谱(CD)研究了嵌段共聚物的热性能和旋光性能. 根据 TGA 计算出的 PMALM 链段与 PSF 链段的重复单元数之比,与 $^1\text{H-NMR}$ 计算的结果能较好的吻合. 共聚物在聚合过程中旋光度发生了反转,且比单体的旋光度的绝对值显著增加,这可能是由于聚合过程中分子主链感应出了手性的二级结构诱导出手性放大效应引起的. 在 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CCl}_4$ 混合溶剂中,共聚物比旋光度的绝对值随溶剂极性增大呈线性减小趋势,这一结果与 CD 一起证实了 PMALM 链段的无规卷曲结构.

关键词 原子转移自由基聚合, 聚砜, L-亮氨酸, 光学活性聚合物

手性聚烯烃(定义为主链由碳氢骨架构成)是一类重要的旋光性聚合物,根据其手性结构来源,可以分成两大类,聚合过程中由于结构的立体规整度诱导而形成的旋光性聚合物^[1],以及由含手性侧基的乙烯基单体如乙烯基醚^[2]、乙烯基酮^[3]、丙烯酸酯类^[4]、丙烯酰胺类^[5]等聚合形成的旋光性聚合物. 依据单体结构与性质,其制备方法除常用的普通自由基聚合^[5]外,还有配位聚合^[6]、离子聚合^[7]、加成聚合^[4]等. 这些聚合物在手性识别和对映体拆分方面得到广泛应用,并在手性催化剂、液晶、光开关、非线性光学材料和生物、医药等领域展现出良好的应用前景^[8].

氨基酸是一类天然的手性源,利用手性氨基酸合成手性聚合物的研究始于 20 世纪 60 年代^[9],带手性氨基酸侧基的聚烯烃由于其特有的不对称结构以及生物相容性能,在药物输送、生物降解材料^[10],手性识别色谱的固定相^[11]、手性不对称合成的催化剂以及金属离子的吸附剂等具有潜在的应用价值. 作为人体必需氨基酸,L-亮氨酸有许多优异的特性,如它能稳定多肽的 α -螺旋构象,其聚合物也可以通过分子内氢键形成稳定的螺旋结构,还可以制备性能优异的光活性聚合物材料和生物相容性材料,在医药、食品、饲料、化妆品等行业具有重要的用途^[10].

原子转移自由基聚合法(ATRP)是近年来发展起来的一种可控活性聚合,具有反应条件温和,单体适用广泛,对杂质不太敏感等优势. 采用 ATRP 已制备了分子量大小可控、分子量分布较窄的端官能基聚合物、嵌段共聚物、梯度共聚物、接枝共聚物以及结构复杂的星形聚合物、超支化聚合物等^[11]. 但到目前为止,对利用 ATRP 反应制备旋光性聚合物报道很少, van Hest 等^[12,13] 利用 ATRP 反应制备了侧基含弹性蛋白肽链的乙烯基均聚物以及中间为聚乙二醇(PEG)的 ABA 型三嵌段共聚物,观察到聚合物构象变化的温度依赖性;最近, Angiolini 等^[14] 报道了利用 ATRP 反应合成 (*S*)-3-甲基丙烯酰氧基-1-(4-偶氮苯基)吡咯烷的聚合物,并研究了该类聚合物的分子量对其旋光性及热性能等的影响;宛新华等^[15] 利用 ATRP 反应合成了中间为聚乙二醇(PEG)柔链、两端为聚{ (+)-2, 5-二 [4-((*S*)-2-甲基丁氧基)苯基] 苯乙烯} (PMBPS) 刚链的三嵌段共聚物,并研究了该共聚物在二氧六环/水中的自组装行为等.

双酚 A 型聚砜具有良好的机械性能和化学、热稳定性能,广泛应用聚合物分离膜材料^[16]. 本工作中,我们先制备双溴封端的聚砜大分子引发剂,以 *N*-甲基丙烯酰-L-亮氨酸甲酯为手性单体,通过 ATRP 制备了旋光性的三嵌段共聚物

* 2006-03-23 收稿,2006-05-12 修稿 国家自然科学基金(基金号 20474068)和广东省自然科学基金(基金号 021471)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: hjw@gic.ac.cn

PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM,同时,考察所合成聚合物的结构与性能,重点探讨由 ATRP 反应制备出的三嵌段共聚物的旋光性能与热稳定性,这些结果表明此嵌段共聚物在对映体的膜拆分和胶束拆分方面有潜在的应用前景.

1 实验部分

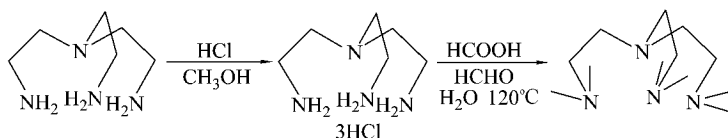
1.1 原料的制备及纯化

甲基丙烯酸(天津科密欧化学试剂开发中心,99%)和 2-溴丙酰溴(Acros,99%)使用前经减压蒸馏;三乙胺(天津永大化学试剂开发中心,99%)、吡啶(天津瑞金特化学品有限公司,99.5%)、二氯甲烷(天津永大化学试剂开发中心,99.5%)使用前都经过氢化钙回流 12 h 后蒸馏;四氢呋喃(天津百世化工,99%)经钠回流 12 h 后蒸馏即用;苯甲醚(上海试剂一厂,98%)使用前在钠存在下减压蒸馏;CuBr (Fluka, 98%)经冰醋酸洗 3 次,无水乙醇洗 3 次,高真空抽干后密封避光保存;三氟乙醇(威海新元化工有限公司,99%)使用前蒸馏;三(2-氨基乙基)胺(Aldrich,96%)、L-亮氨酸(上海惠兴生化试剂有限公司,98%)、1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl, Acros,

98%)、双酚 A(上海试剂一厂,98%)和 4,4'-二氯二苯砜(Alfa,99%)未经处理直接使用.

1.2 材料的制备

1.2.1 配基三-(*N,N*-二甲氨基乙基)胺(Me₆TREN)的制备 参考文献[17]的方法合成(反应式 1),向三-(2-氨基乙基)胺(4 mL,0.027 mol)和甲醇(50 mL)混合液中缓慢加入 30 mL (3 mol/L,0.090 mol)HCl/甲醇溶液,立即生成白色沉淀.加完后用 PH 试纸验证溶液呈酸性.室温下搅拌反应 1 h 后过滤,固体以甲醇洗涤 3 次,常温下真空干燥,得三-(2-氨基乙基)胺盐酸盐 6.72 g(产率 98.4%).将三-(2-氨基乙基)胺盐酸盐(6.72 g,0.026 mol)、水(10 mL)、甲酸(88%,50 mL)和甲醛溶液(36%,46 mL)混合,在 120℃油浴中反应 6h 至不再有气体生成,将反应物进行减压蒸馏至干,往残留固体中加入 100 mL 10% 的 NaOH 溶液,搅拌 10 min 后以无水乙醚萃取(100 mL×4 次).合并乙醚层,以 NaOH 固体干燥 24 h 后旋转蒸发除去乙醚,减压蒸馏,收集 62℃(133.3 Pa)馏分,得无色液体 Me₆TREN 1.50 g,产率 24.8%.



Scheme 1 Synthesis routes for ligand Me₆TREN

1.2.2 L-亮氨酸甲酯盐酸盐合成 将 90 mL (2.223 mol) 甲醇冷却至 0℃,缓慢滴加 20 mL (0.275 mol) 氯化亚砷,搅拌 15 min 后加入 12 g (0.091 mol) L-亮氨酸,室温下反应 18 h.将反应液旋转蒸发至干,固体以无水乙醚洗涤两次后常温下抽干,得针状 L-亮氨酸甲酯盐酸盐 15.50 g,产率 93.3%.

1.2.3 *N*-甲基丙烯酰-L-亮氨酸甲酯(MALM)合成 将 6.50 g(35.78 mmol) L-亮氨酸甲酯盐酸盐、7.49 g(39.07 mmol) EDC·HCl、3.62 g(35.78 mmol) Et₃N 和 70 mL CH₂Cl₂ 混合后冷却至 0℃,缓慢滴入 3.08 g(35.78 mmol) 甲基丙烯酸,继续搅拌 15 min 后升至室温反应 20 h.将反应混合物依次用以下液体洗涤,蒸馏水(100 mL×2 次),盐酸(1 mol/L,100 mL×2 次),饱和 NaHCO₃ 溶液(100 mL×2 次),蒸馏水(100 mL×1 次),洗毕分出油

层,以无水 MgSO₄ 干燥,过滤,旋转蒸发除去 CH₂Cl₂,得到针状固体 5.55 g,产率 72.82%. [α]_D¹⁶ = +5.3°(CHCl₃, *c* = 1 g/dL).

1.2.4 羟基封端聚砜合成 往一个配有分水器、温度计、氮气入口和磁力搅拌装置的 150 mL 三口瓶中,精确加入 6.55 g(28.69 mmol) 双酚 A、8.30 g(60.05 mmol) 无水碳酸钾、60 mL *N*-甲基吡咯烷酮和 30 mL 甲苯,常温下通氮气 30 min 以驱除空气,加热至 140℃,此时分水器内出现明显回流.3 h 后停止加热,当反应温度降至 90℃时,加入 7.49 g(26.08 mmol) 4,4'-二氯二苯砜.加热除尽甲苯后于 175℃油浴中搅拌 14 h.反应完毕,将反应混合物滴加至水:甲醇:乙酸(体积比)为 50:49:1 的 200 mL 混和溶剂中,得到的沉淀经过滤、干燥后,重新以四氢呋喃溶解,沉至甲醇中,反复操作 3 次,得到白色粉状羟基封端聚砜 11.70 g,转

化率 83% ($M_{n, GPC} = 4960$, $M_w/M_n = 1.63$, 羟值 17.07 mgKOH/g).

1.2.5 双溴封端聚砜合成 将 6.2 g (1.25 mmol) 羟基封端聚砜、0.40 g (5.00 mmol) 吡啶以 70 mL 干燥的 THF 溶解后, 冷却至 0℃, 边搅拌边滴加 1.08 g (5 mmol) 2-溴丙酰溴, 加毕升至室温反应 20 h. 过滤除盐. 将滤液旋转蒸发浓缩至 30 mL 后滴至甲醇中, 得到的沉淀经过滤、干燥, 重新以 THF 溶解后沉至甲醇中, 如此反复操作 3 次, 得到白色粉状双溴封端聚砜大分子引发剂 5.10 g, 溴含量 2.44%.

1.2.6 三嵌段共聚物(PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM)合成 将 3.52 g (16.43 mmol) MALM、0.82 g (0.165 mmol) 聚砜大分子引发剂、0.0473 g (0.33 mmol) CuBr 和搅拌子混合后密封, 抽真空-填氩气反复操作两次, 注入 5 mL 苯甲醚, 待 MALM 和聚砜完全溶解后, 液氮冷却-抽真空-填氩气-解冻, 反复操作 2 次. 然后边通氩气边注入 93.6 μ L (0.33 mmol) Me₆TREN, 沉于瓶底的 CuBr 很快消失, 溶液颜色转为淡绿色. 继续通气 5 min 后密封, 置于 (90 $\pm$ 1)℃ 油浴中反应. 2 h 后溶液略显蓝色, 24 h 后蓝色加深, 48 h 后将反应物冷却, 以 THF 稀释后通过中性 Al₂O₃ 色谱柱, 滤液经旋转蒸发浓缩后滴至正己烷中, 得到白色沉淀, 过滤, 干燥, 得三嵌段共聚物 2.82 g (Conv = 61.7%, $M_{n, GPC} = 11031$, $M_w/M_n = 1.30$), $[\alpha]_D^{16} = -32.6^\circ$ (CH₃Cl, $c = 1$ g/dL).

1.3 测定仪器及条件

¹H-NMR 测定采用 Bruker DMX-400 核磁共振仪, 内标 TMS, 溶剂 CDCl₃, 样品浓度约 2 wt%, 扫描 32 次, 谱宽 $\delta = 10$.

聚合物分子量及其分布的测定采用 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪(附有 styragel HR6、HR4、HR3 3 根分离柱串联及示差折光检测器), 以 THF 或 LiBr 的 DMF 溶液 (5.8 mmol/L) 为流动相, 流动速率 1.0 mL/min, “单分散”聚苯乙烯(分子量范围 $1.31 \times 10^3 \sim 3.64 \times 10^6$) 作内标, 样品浓度 3 mg/mL, 进样前经 0.45 μ m 膜过滤, 柱温 25℃.

溴含量测定采用岛津 LC-10AT 离子色谱仪, 带有 IC-A3 阴离子交换柱和非抑制型 CDD-6A 电导检测器, 样品前处理采用碱熔融法, 进样量 10 μ L, 淋洗液 2.5 mmol/L 邻苯二甲酸和 2.4 mmol/L 三羟基氨基甲烷, 流速 1.2 mL/min.

玻璃化温度 (T_g) 测定采用 Perkin Elmer

Diamond 差示扫描量热仪, 氮气中, 升温速度为 10 K/min.

热稳定性分析采用 Netzsch TG-209/Bruker Vector-22 热重-红外光谱联用仪和 Perkin Elmer Pyris 1 热失重分析仪, 样品重 3 ~ 10 mg, 氮气中, 温度范围 RT-800℃, 升温速率 10 K/min.

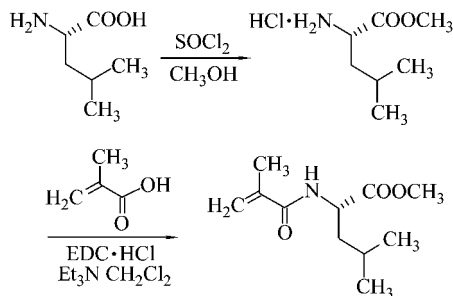
圆二色谱测定采用 JASCO-810 圆二色谱仪(带自动调温仪), 扫描波长 800 ~ 180 nm, 速率 50 nm/min, 扫描 4 次, 样品池光路长度 1 cm, 溶剂三氟乙醇, 浓度 0.025 g/L, 操作温度 20℃.

比旋光度的测定采用上海光学仪器修理厂 WZZ-1 自动指示旋光仪, 光源钠灯, 样品池长 2 dm, 溶剂为氯仿或 CH₃OH/CCl₄ 混合溶剂, 浓度 1 g/dL, 操作温度 16℃.

2 结果与讨论

2.1 三嵌段聚合物 PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM 的合成和表征

2.1.1 手性单体的结构表征 先由 L-亮氨酸制备 L-亮氨酸甲酯盐酸盐, 在 EDC·HCl 的存在下与甲基丙烯酸缩合制得 *N*-甲基丙烯酰-L-亮氨酸甲酯手性单体(反应式 2). 图 1(A) 中 $\delta = 3.79$



Scheme 2 Synthesis routes for *N*-methacryloyl-L-leucine methyl ester

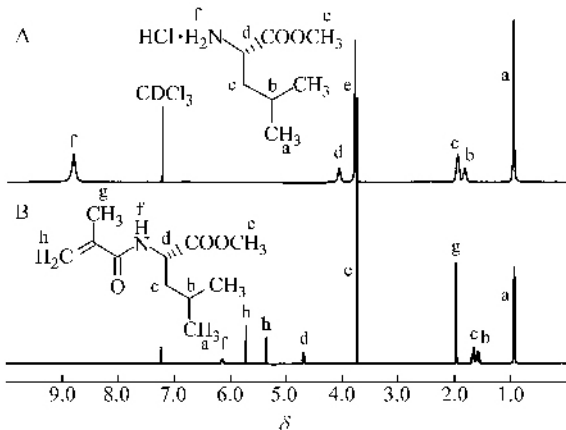
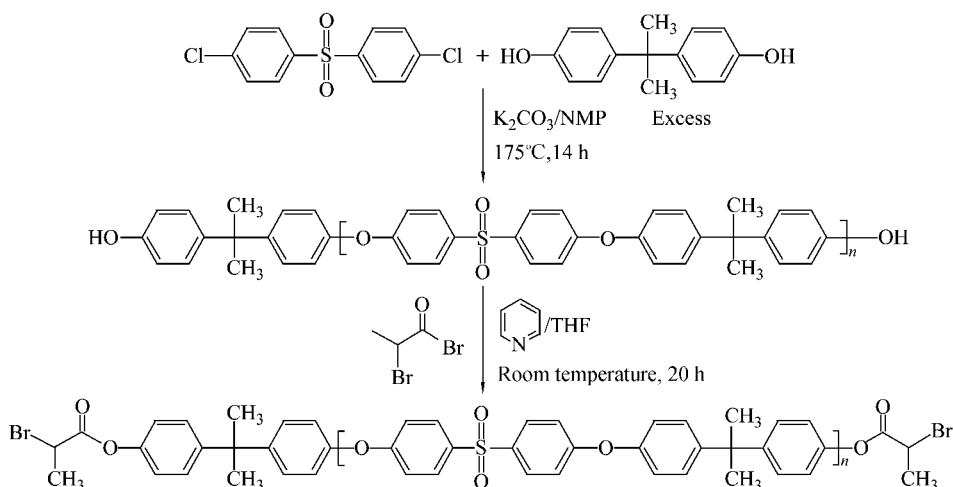


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of (A) L-leucine methyl ester hydrochloride and (B) *N*-methacryloyl-L-leucine methyl ester

($-\text{OCH}_3$) 和 $\delta = 8.82$ ($-\text{N}^+ \text{H}_3$) 两处峰表明了 L -亮氨酸已经甲酯化并生成铵盐. 图 1(B) 中 $\delta = 5.35$ ($\text{CH}_2=\text{C}<$) 和 $\delta = 5.72$ ($\text{CH}_2=\text{C}<$) 为双键的两个末端氢峰, $\delta = 6.15$ ($-\text{CONH}-$) 为酰胺基氢峰, 证实了 N -甲基丙烯酰- L -亮氨酸甲酯的结构.

2.1.2 聚砜大分子引发剂的结构表征 以 4,4'-二氯二苯砜与过量 10% 的双酚 A 在 175°C 合

成出羟基封端的聚砜, 再经酰溴反应制备出双溴封端的聚砜大分子引发剂 (反应式 3). 图 2(A) 中 $\delta = 6.73$ (a, Ph-H) 代表聚砜两端苯环上靠近羟基的 4 个质子, 而在图 2(B) 中可以明显地看到这个峰已经消失, 同时产生了 $\delta = 4.55$ ($-\text{CH}(\text{Br})-$) 处的四重峰和 $\delta = 1.91$ ($>\text{C}(\text{Br})-\text{CH}_3$) 处的二重峰, 表明聚砜端羟基已经被 2-溴丙酰基取代.



Scheme 3 Synthesis routes for polysulfone macroinitiator

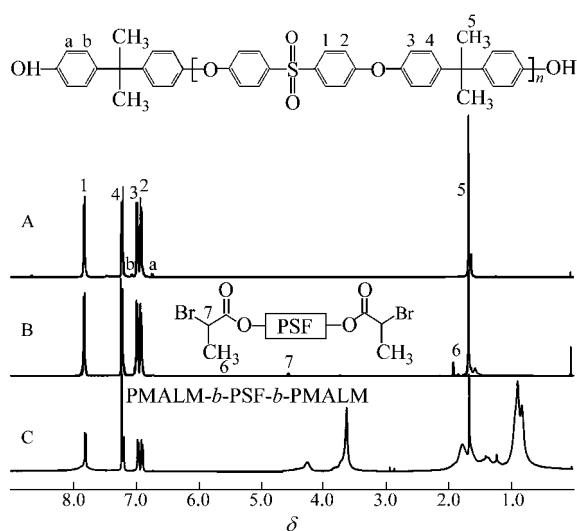


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of (A) polysulfone, (B) macroinitiator and (C) triblock copolymer

双官能团的单体进行缩聚反应时, 产物的重复单元数 X_n 与原料的摩尔比 r 遵循 Carothers 方程^[18] $X_n = (1 + r)/(1 - r)$, 因此通过双酚 A 和 4,4'-二氯二苯砜的摩尔比 ($r = 1.1$) 可以计算出聚砜的理论聚合度 X_n 为 21, M_n 为 9282, 但是在实际

反应过程中, 由于加料误差、反应动力学问题及其他一些因素会导致聚砜的分子量有一定的偏差, 其实际数均分子量 (M_n) 可以用端羟基滴定法、 ^1H -NMR 和 GPC 分别确定 (表 1). 端羟基滴定法是用一定量的乙酰/吡啶 (体积比 1/10) 乙酰化试剂将聚砜端羟基酰化, 再将剩余的乙酰水解, 在酚酞指示下用 NaOH 的甲醇标准液滴定乙酸, 由此测得聚砜的数均分子量 $M_{n,\text{Tit}}$ 为 6572; ^1H -NMR 是利用图 2 (A) 中 1 峰与 a 峰的积分比等于 H 原子数目之比这一关系, 求出聚砜的数均分子量 $M_{n,\text{NMR}} = 442I_1/I_a = 6050$. 由此可见, 端基滴定与 ^1H -NMR 测定的结果相近, 两者都大于 GPC 的测定结果 4960, 这说明聚苯乙烯与聚砜的流体力学体积差别导致 GPC 测量的分子量有偏差. 比较滴定与核磁计算结果, 所合成的聚砜的聚合约为 14. 从溴代聚砜的溴含量 (2.44%) 可以估算出聚砜酰溴化反应的转化率. 以滴定结果 $M_{n,\text{Tit}}$ 6572 作参照时转化率约 100%, 以 ^1H -NMR 测定结果 $M_{n,\text{NMR}}$ 作参照时转化率为 92.26%, 虽然这两种方法计算出的结果有一些差距, 但可以看出溴含量与滴定结果能很好的吻合, 表明溴化反应已经取代完全.

Table 1 Characterization of polysulfone and triblock copolymer

Sample	$M_{n,Tit}^a$	$M_{n,NMR}^b$	$M_{n,GPC}^c$	M_w/M_n^c	PMALM _{a/2} -PSF _b -PMALM _{a/2}			T_g
	(g/mol)	(g/mol)	(g/mol)		a/b^d	a/b^e	a/b^f	(℃)
Polysulfone	6572	6050	4960	1.63	2.54	4.96	5.22	175
Triblock polymer	—	20500	11031	1.30				161,174

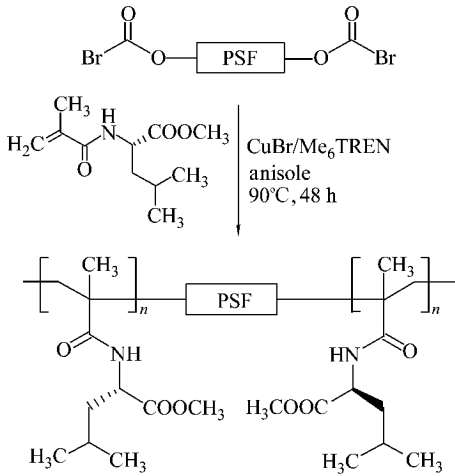
^a Determined by end group titration ; ^b Calculated from ¹H-NMR : $M_{n,NMR} = 442I_1/I_a$, where I refers to the integration value ; ^c Determined by GPC ; a/b stands for the mole ratio of PMALM block to PSF block ; ^{d,e,f} Calculated from GPC, ¹H-NMR and TGA, respectively

2.1.3 三嵌段聚合物 PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM 的结构表征 用 ATRP 法已经合成了大量结构可控的(甲基)丙烯酸酯类和苯乙烯类聚合物^[11,19]。但对于(甲基)丙烯酰胺类单体来说,其 ATRP 可控聚合比上述单体困难,以线型胺或(取代)bpy 催化此类单体的 ATRP 聚合时普遍存在转化率低的问题,而以 1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11 杂氮环十四烷(Me₄Cyclam)作配基则反应太快且过程不可控^[20~24],这可能是由于以下几个原因造成的^[20]。(1)聚(甲基)丙烯酰胺与 Cu^I 的络合常数大,在聚合过程中会取代络合常数小的配基并与 Cu^I 络合,从而减慢或终止聚合。Brittain 等^[21]则认为这种取代效应稳定了自由基并阻止去活化反应,使自由基浓度剧增从而导致自发的终止反应;(2)聚(甲基)丙烯酰胺休眠种链端的 C—Br 键很强,导致聚合平衡常数比其他乙烯基单体小,反应慢;(3)聚(甲基)丙烯酰胺休眠种接近链端的氮原子和羰基氧原子会亲核取代端基溴,生成没有反应活性的五元环从而终止了聚合等。

但是也有一些文献报道了通过 ATRP 法聚合(甲基)丙烯酰胺类单体的例子。Teodorescu 和 Matyjaszewski^[25]以 Me₆TREN 为配体合成了 DMAA、*t*-BAA 的均聚物,虽然反应转化率只能达到一个限度,但产物分子量分布窄($M_w/M_n < 1.2$) ;Mays 等^[26]采用水溶性引发剂/CuBr/bpy 为催化体系,水或水/甲醇为溶剂,通过 ATRP 法在 20℃ 下制备了高转化率且分子量分布窄的 *N*-丙烯酰-β-丙氨酸

聚合物;另外,从烷氧基胺类引发剂或表面固定引发剂引发丙烯酰胺类单体的 ATRP 反应也取得了很好的效果^[27,28]。

N-甲基丙烯酰-L-亮氨酸甲酯从结构上来看是一种含氨基酸的甲基丙烯酰胺类单体,在以溴代聚砜($M_{n,GPC} = 4960$)为引发剂,苯甲醚为溶剂的条件下,我们用合成出的 Me₆TREN 为配体进行 MALM 的 ATRP 聚合(反应式 4),并在相同的反应条件下与 PMDETA、bpy 作了比较(表 2),结果表明 Me₆TREN 的效果较好(Conv = 61.7%, $M_w/M_n = 1.30$)。但是反应只能达到一定的转化率,至于到底是由于反应过程中自由基失活还是催化剂失活造成的,还有待进一步探索。



Scheme 4 Synthesis of triblock copolymer via ATRP

Table 2 ATRP of N-Methacryloyl-L-leucine methyl ester using different ligands

Ligand	M:I: CuBr: Ligand	Temperature (℃)	Time (h)	Conversion (%)	$M_{n,cal}^a$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n
bpy	100:1:1:3	90	48	2	5386	—	—
PMDETA	100:1:1:1	90	48	17	8581	6915	1.39
Me ₆ TREN	100:1:1:1	90	48	61.7	18102	11031	1.30

Synthesis condition : monomer/solvent = 1/1.5 (g/mL), using anisole as solvent and Br-PSF-Br as macroinitiator ; ^a Calculated from the following equation : $M_{n,cal} = 213([M]/[I]) \times conversion(\%) / 100 + M_{n,GPC}(initiator)$

图 2(C)为 PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM 三嵌段聚合物的核磁共振氢谱。δ = 6.8 ~ 7.9 是 PSF 链段的苯环质子峰,δ = 0 ~ 4.7 包含了 PSF 链段异亚

丙基的质子峰和 PMALM 链段除亚胺基氢以外所有的质子峰,因此,通过两种嵌段特征峰的积分比等于 H 原子数目之比这一关系,可以求出 PMALM

链段与 PSF 链段的摩尔分数之比 a/b 为 4.96(表 1),与后面由热失重计算出的嵌段摩尔分数之比 5.22 接近,两者都大于 GPC 的计算值 2.54,同样也表明了聚苯乙烯与三嵌段聚合物的流体力学体积差别导致 GPC 测量的分子量有偏差.比较 $^1\text{H-NMR}$ 和 TGA 的计算结果,可以确定所合成三嵌段共聚物为 PMALM35-*b*-PSF14-*b*-PMALM35.

图 3 为 PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM 三嵌段聚合物的凝胶渗透色谱图.可以看出,三嵌段共聚物的 GPC 峰形较对称.宽分布的聚砜($M_w/M_n = 1.63$)经 ATRP 反应后,产物的分子量分布明显变窄($M_w/M_n = 1.30$),这表明了 PMALM 链段 ATRP 反应是可控的^[29].

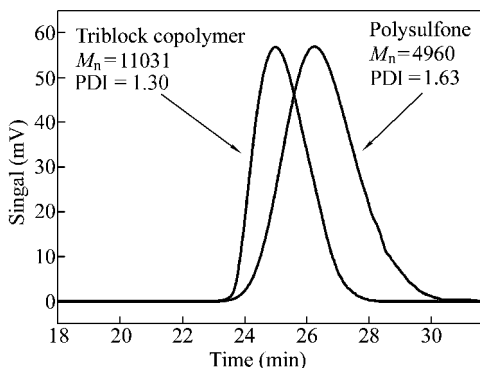


Fig. 3 GPC traces of polysulfone and triblock copolymer

2.2 三嵌段共聚物 PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM 的物理-化学性能

2.2.1 热稳定性 图 4 为聚砜和三嵌段共聚物的差示扫描量热曲线.聚砜的玻璃化温度 T_g 为 175°C ,共聚物则有两个玻璃化转变温度,PSF 链段为 174°C ,PMALM 链段为 161°C ,显示了各嵌段性能的独立性,表明各链段之间存在微相分离结构.

图 5 为聚砜和三嵌段聚合物的热失重曲线.在 $RT-800^\circ\text{C}$ 之间有两个明显的热失重过程, $220 \sim 460^\circ\text{C}$ 为 PMALM 链段的裂解区间,失重 74% (其中 $220 \sim 307^\circ\text{C}$ 失重 7.8%, $307 \sim 460^\circ\text{C}$ 失重 66.2%) ; $450 \sim 600^\circ\text{C}$ 为 PSF 链段的裂解区间,失重 15% ;最后剩余残碳 11% .对于 PMALM 链段在 $220 \sim 307^\circ\text{C}$ 小量的失重,Endo^[30] 也有类似的报道,但温度稍有不同,这可能是从 PMALM 侧链脱去小分子导致失重所致,具体的裂解方式还不清楚.由于 PSF 主链中苯环和砜基形成了稳定的共轭体系,能有效的分散从外部环境吸收的能量,因

此 PSF 链段较 PMALM 链段有更高的热稳定性.

通过聚合物的结构可以计算出热失重残碳量的理论值^[31],聚砜的理论残碳量为 35.3%,聚(*N*-甲基丙烯酸酯-*L*-亮氨酸甲酯)的理论残碳量为 0.实际测得的聚砜的残碳量(30.3%)与理论值相差 5%,这可能是由于原料中含有热分解温度相对较低的低聚物及其他杂质,且这些杂质热解后不产生残碳所致,这也是聚砜 TGA 曲线在 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 出现少量失重(8.5%)的原因.根据各嵌段的理论残碳量和聚砜中低聚物的失重量,可以近似地求出 PSF 链段在共聚物中所占的质量百分比为 $W(\text{PSF}) = 15\% + 11\% + (15\% + 11\%) \times 8.5\% / 91.5\%$,得到 PSF 链段的质量百分含量为 28.42%,PMALM 链段为 71.58%,嵌段摩尔分数之比 a/b (见表 1)为 5.22,和 $^1\text{H-NMR}$ 的计算结果($a/b = 4.96$)非常接近,一方面表明 PMALM 链段和 PSF 链段的热解温度区间基本上没有重叠,另一方面表明 TGA 分析可以较好的估算出此三嵌段共聚物各链段的长度.

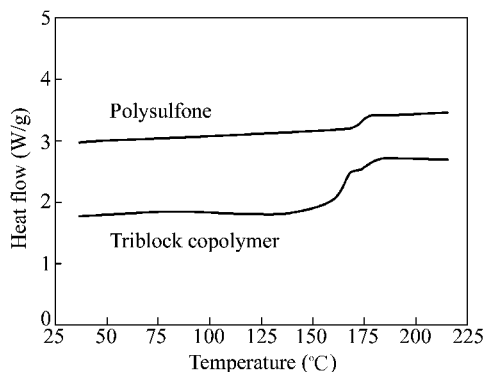


Fig. 4 DSC curves of polysulfone and triblock copolymer

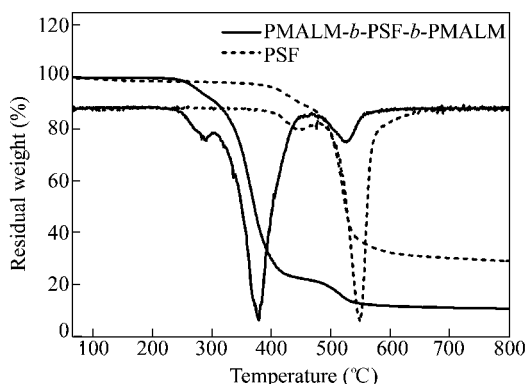


Fig. 5 TGA and DTGA curves of polysulfone and triblock copolymer

2.2.2 光学性质 *N*-甲基丙烯酸酯-*L*-亮氨酸甲酯的比旋光度 $[\alpha]_D^{16}$ 为 $+5.3^\circ$.与之相比,三嵌段聚合物($[\alpha]_D^{16}$ 为 -32.6°)的旋光性发生了反转,且

旋光度绝对值显著增加,有许多研究者也观察到了这一现象^[8,32],这是因为高分子的旋光性和旋光能力与结构单元中所含的不对称因素有关.对于整体旋光性而言,构型并不是唯一有贡献的因素,由构型不对称性所衍生的构象不对称性对高分子整体旋光性有关键的影响^[33].因此,除了不对称碳原子的构型对此共聚物的旋光性有贡献外,可能在聚合过程中分子主链感应出了手性的二级结构,导致了此共聚物旋光性的反转和增强^[8].

图 6 是 *N*-甲基丙烯酰-L-亮氨酸甲酯和三嵌段共聚物的圆二色谱.单体 $\lambda_{\max}$ 248 nm 和 227 nm 分别有一个弱的正、负 Cotton 效应峰,峰的强度比三嵌段共聚物的小得多,这可能也是由于聚合物主链因分子内氢键作用而形成特定的空间构象所致.三嵌段共聚物在 $\lambda_{\max}$ 218 nm 和 195 nm 处分别有一个较弱的正 Cotton 效应峰和一个强的负 cotton 效应峰,分别对应于酰胺基团的 $n-\pi^*$ 电子跃迁和 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁吸收峰,其最大吸收波长和峰型与 Greenfield^[34] 报道的无规卷曲聚(L-赖氨酸)的最大吸收波长(+CE/217 nm, -CE/197 nm)及 CD 曲线形状很相近,表明这种三嵌段共聚物的 PMALM 链段也可能呈无规卷曲的二级结构(random coil),而并没有形成有序的二级结构如 α -螺旋等.为了进一步证实这一结果,我们在不同

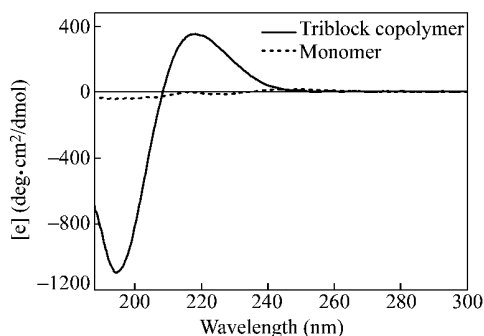


Fig. 6 CD spectra of monomer and triblock polymer measured in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($c = 0.025 \text{ g/L}$) at 20°C

极性的 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CCl}_4$ 混合溶剂中研究了三嵌段共聚物比旋光度的变化.

CH_3OH 或 CCl_4 能较好的溶解 PMALM,而对 PSF 是非良溶剂,因此共聚物在 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CCl}_4$ 混合溶剂中可能会形成胶束.通过调节两种溶剂的体积比而改变混合溶剂的极性,从图 7 可以看出,随着甲醇含量的增加,混合溶剂的极性增加,聚合物的比旋光度(绝对值)减小,这是由于质子溶剂的加入破坏了聚合物酰胺基团之间的氢键,影响了聚合物的旋光能力.另一方面,此共聚物的比旋光度与溶剂极性的变化呈较好的线性关系,这是 PMALM 链段没有形成 α -螺旋结构而呈无规卷曲状态的证据之一^[35,36].

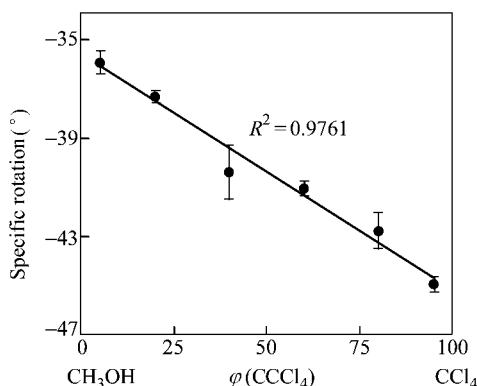


Fig. 7 Specific rotation of triblock copolymer in solvent mixture of $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CCl}_4$ with different volume ratio at 16°C

以溴代聚砜为引发剂, $\text{Me}_6\text{TREN}/\text{CuBr}$ 为催化体系,通过 ATRP 技术制备了 $\text{PMALM}_{35}-b\text{-PSF}_{14}-b\text{-PMALM}_{35}$, $M_w/M_n = 1.3$.与采用的单体相比,聚合过程中分子主链感应出了手性的二级结构并产生了手性放大效应,导致所合成三嵌段共聚物的旋光性发生反转且旋光能力明显增加.嵌段共聚物中 PMALM 链段在溶液中呈无序卷曲结构,而不形成有序的二级结构如 α -螺旋结构.有关这种三嵌段共聚物对外消旋体膜拆分和胶束拆分的研究正在进一步进行之中.

REFERENCES

- 1 Nakano T. *Chromatographia A*, 2001, 906 205 ~ 225
- 2 Pino P, Lorenzi G P. *Makromol Chem*, 1961, 47 242 ~ 246
- 3 Thièn N, Suter U, Pino P. *Makromol Chem*, 1983, 184 2335 ~ 2346
- 4 Ogiri S, Kanazawa A, Shiono T. *Macromolecules*, 1998, 31 1728 ~ 1734
- 5 Sanda F, Abe T, Endo T. *J Polym Sci, Part A Polym Chem*, 1997, 35 2619 ~ 2629

6 Bailey W,Yates E.J Org Chem,1960,25 1800 ~ 1804

7 Nakano T,Matsuda A,Okamoto Y. Polym J,1996,28 556 ~ 558

8 Hopkins T E,Wagener K B. Adv Mater,2002,14 1703 ~ 1715

9 Pino P. Adv Polym Sci,1965,4 393 ~ 456

10 Sanda F,Endo T. Macromol Chem Phys,1999,20 2651 ~ 2661

11 Matyjaszewski K,Xia J H. Chem Rev,2001,101 2921 ~ 2990

12 Ayres L,Vos M R J,van Hest J C M. Macromolecules,2003,36 5967 ~ 5973

13 Ayres L,Koch K,van Hest J C M. Macromolecules,2005,38 1699 ~ 1704

14 Angiolini L,Benelli T,Giorgini L,Salatelli E. Polymer,2005,46 2424 ~ 2432

15 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

16 Liu G J,Lu Z H. Macromolecules,2004,37 4218 ~ 4226

17 Ciampolini M,Nardi N. Inorganic Chemistry,1966,5 41 ~ 44

18 Cao J K,Su W C,Wu Z W,Hatada K. Polymer,1994,35 3549 ~ 3556

19 Coessens V,Pintauer T,Matyjaszewski K. Prog Polym Sci,2001,26 337 ~ 377

20 Teodorescu M,Matyjaszewski K. Macromolecules,1999,32 4826 ~ 4831

21 Rademacher J T,Baum M,Pallack M E,Brittain W J. Macromolecules,2000,33 284 ~ 288

22 Jewrajka S K,Mandal B M. Macromolecules,2003,36 311 ~ 317

23 Jewrajka S K,Mandal B M. J Polym Sci,Part A Polym Chem,2004,42 2483 ~ 2494

24 Konak C,Ganchev B,Teodorescu M,Matyjaszewski K. Polymer,2002,43 3735 ~ 3741

25 Teodorescu M,Matyjaszewski K. Macromol Rapid Commun,2000,21 190 ~ 194

26 Chung I,Britt P,Xie D,Harthd E,Mays J. Chem Comm,2005,1046 ~ 1048

27 Benoit D,Chaplinski V,Braslau R,Hawker C J. J Am Chem Soc,1999,121 3904 ~ 3920

28 Luo N,Husson S M,Hirt D E,Schwark D W. J Appl Polym Sci,2004,92 1589 ~ 1595

29 Gaynor S G,Matyjaszewski K. Macromolecules,1997,30 4241 ~ 4245

30 Sanda F,Nakamura M,Endo T. Macromolecules,1994,27 7928 ~ 7929

31 van Krevelen D W. Polymer,1975,16 615 ~ 620

32 Sanda F,Nakamura M,Endo T. Macromolecules,1996,29 8064 ~ 8068

33 Liu Yinfeng(刘引峰),Zhang Rongqun(张荣群),Zhang Kejian(章科健). Chinese Polym Bull(高分子通报),1995,(3) 159 ~ 162

34 Greenfieldi N,Fasman G D. Biochemistry,1969,8 4108 ~ 4116

35 Oishi T,Okamoto N,Fujimoto M J. Makromol Sci Chem,1988,A25 1039 ~ 1053

36 Liu J H,Tsai F R. Polymer International,1996,40 219 ~ 225

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AN OPTICAL ACTIVE TRIBLOCK COPOLYMER *via* ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

FENG Liang^{1,2}, HU Jiwen¹, XIAO Dingshu¹, ZHAO Fabao^{1,2}, LIU Zhilei^{1,2}

(¹ Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract An optical active triblock copolymer poly(*N*-methacryloyl-L-leucine methyl ester)-*b*-polysulfone-*b*-poly(*N*-methacryloyl-L-leucine methylester) (PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM) with predetermined structure and narrow molecular weight distribution was synthesized *via* atom transfer radical polymerization (ATRP) using polysulfone macroinitiator and CuBr/Me₆TREN complex system. The structure was verified by ¹H-NMR, GPC and end group titration techniques. DSC, thermogravimetry analysis (TGA) and circular dichroism (CD) were used to study the thermal and optical properties. The mole ratio of PMALM block to PSF block calculated from TGA has a good agreement with the result calculated from ¹H-NMR. Both a reversion and an increase of the absolute value of specific rotation in the transformation from MALM to PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM were observed, which were probably caused by some kind of stereostructure of the main chain formed during the polymerization due to the intermolecular hydrogen-bonding. The random conformation of PMALM blocks was verified by CD spectra and the linear relationship between the specific rotation and the polarity of CH₃OH/CCl₄ mixed solvent.

Key words Atom transfer radical polymerization (ATRP), Polysulfone, L-Leucine, Optical active polymer