

光学活性两亲性嵌段共聚物的合成与表征^{*}

赵发宝^{1,2} 刘志雷¹ 冯 良¹ 孙建平¹ 胡继文^{1**}

(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 以溴封端聚乙二醇单甲醚(MPEG-Br)为大分子引发剂,三(2-二甲氨基乙基)胺(Me₆TREN)/溴化亚铜(CuBr)为催化体系,通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应制备了不同嵌段比例且分子量分布较窄的光学活性聚乙二醇单甲醚嵌段聚(*N*-甲基丙烯酸-L-亮氨酸甲酯)(MPEG-*b*-PMALM)聚合物.以¹H-NMR表征了其化学结构以及两嵌段的比例.通过热重分析(TGA)和示差扫描量热仪(DSC)研究了嵌段共聚物的热学性能.相对于单体的旋光度,共聚物在聚合过程中旋光度发生了反转,其旋光度的绝对值显著增加,且随着 PMALM 嵌段含量的增加而增加.圆二色谱法(CD)结果表明,嵌段共聚物分子主链形成了一种无规卷曲的二级构象结构,其光学活性亦随 PMALM 含量的增加而增强.

关键词 嵌段共聚物,原子转移自由基聚合,光学活性聚合物

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^[1],主链或侧链含氨基酸单元的手性聚合物由于其特有的不对称结构以及生物相容性能,在手性聚合物膜拆分^[2]、手性识别电渗析^[3]及药物输送^[4]、生物降解材料^[5],手性不对称合成的催化剂^[6]以及金属离子的吸附剂^[7]等方面具有潜在的应用价值.L-亮氨酸作为人体必需氨基酸,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^[8].

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方法,具有反应条件温和,单体适用广泛,对杂质不太敏感等优势.迄今为止,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^[9].但到目前为止,利用 ATRP 反应制备旋光性聚合物的报道较少.van Hest 等^[10]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;Xu^[11]等利用 ATRP 反应合成了侧链或是端基含有孕烯醇酮等具有手性和光学活性的

均聚物和嵌段聚合物,并研究了该类聚合物的聚合动力学等.宛新华等^[12]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.最近,我们报道了以双溴封端的聚砜大分子引发剂,以 *N*-甲基丙烯酸-L-亮氨酸甲酯(MALM)为手性单体,通过 ATRP 制备并表征了旋光性的三嵌段共聚物 PMALM-*b*-PSF-*b*-PMALM^[13].同时,详细研究了 *N*-甲基丙烯酸-L-亮氨酸甲酯(MALM) ATRP 反应的规律和均聚物 PMALM 结构与性能^[14].

由于 MPEG 具有良好的亲水性能和生物相容性能,有大量的文献报道了有 MPEG 组成的嵌段共聚物的合成,由其组成的嵌段共聚物在膜分离、药物控释、磁性粒子等有重要的应用价值^[15].本文中,首先合成了溴封端聚乙二醇单甲醚(MPEG-Br)作为大分子引发剂,以 MALM 为手性单体,通过 ATRP 反应,制备不同嵌段比例的旋光性的二嵌段共聚物 MPEG-*b*-PMALM.同时,考察了所合成聚合物的结构、热性能和光学性能.

1 实验部分

1.1 试剂及纯化

三(2-二甲氨基乙基)胺,96%,Aldrich;甲酸(88%),分析纯,广州化学试剂厂,直接使用;甲醛

^{*} 2008-05-21 收稿,2008-07-18 修稿.国家自然科学基金(基金号 20474086)和中科院海外杰出青年及基金(基金号 2006-1-11)资助项目;

^{**} 通讯联系人,E-mail: hjw@gie.ac.cn

(36%),分析纯,广州市海珠区化学试剂厂,直接使用;L-亮氨酸,98%,上海惠兴生化试剂有限公司,直接使用;氯化亚砷(99%),分析纯,广州化学试剂厂,直接使用;甲基丙烯酸,分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心,使用前经减压蒸馏;N-乙基-3-(3-二甲胺丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl),98%,Acros,直接使用;三乙胺(99%),分析纯,天津永大化学试剂开发中心,氯化钙回流 12 h 后蒸馏即用;二氯甲烷,分析纯,天津永大化学试剂开发中心,氯化钙回流后蒸馏即用;三氯甲烷(99%),分析纯,广州化学试剂厂,氯化钙回流后蒸馏即用;聚乙二醇单甲醚(M_n 约 5000),用前甲苯脱水处理,98%,Fluka;甲苯(99%),分析纯,上海试剂一厂,使用前在钠存在下蒸馏;2-溴丙酰溴,99%,Acros,使用前经减压蒸馏;CuBr,98%,Fluka,依次经冰醋酸和无水乙醇洗 3 次,抽干后避光保存;三氟乙醇(99%),分析纯,上海荏苒贸易有限公司,使用前蒸馏。

1.2 测试仪器及条件

$^1\text{H-NMR}$ 测定采用 Bruker DMX-400 核磁共振仪,内标 TMS,溶剂 CDCl_3 ,样品浓度约 $w = 2\%$,室温(30℃),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 DMF 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 μm 膜过滤,柱温 25℃;玻璃化温度(T_g)及熔点采用 Perkin Elmer Diamond 差示扫描量热仪,在氮气气氛中测定,样品量 5 ~ 10 mg。具体过程是从室温以 10 K/min 的速率升温至 160℃(第一次升温),保持 3 min,然后从 160℃以 10 K/min 降温到室温(第一次降温),保持 5 min;从室温以 10 K/min 升温到 190℃(第二次升温)。以第二次升温过程中出现的温度变化计算玻璃化转变温度及熔点。热稳定性分析采用 Perkin Elmer Pyris 1 热失重分析仪,样品重 8 ~ 10 mg,氮气中,温度范围室温到 600℃,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 400 ~ 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,样品浓度 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,浓度 1 g/dL,温

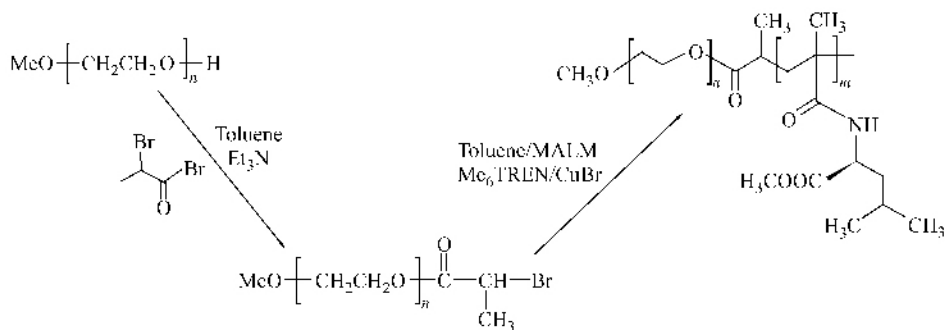
度 16℃。溴含量测定采用岛津 LC-10AT 离子色谱仪,带有 LC-A3 阴离子交换柱和非抑制型 CDD-6A 电导检测器,样品前处理采用碱熔融法,进样量 10 μL ,淋洗液 2.5 mmol/L 邻苯二甲酸和 2.5 mmol/L 三羟基氨基甲烷,流速 1.2 mL/min。

1.3 MPEG-Br 大分子引发剂的合成

往一个配有分水器的 500 mL 三口瓶中加入 15.0 g(3.0 mmol)聚乙二醇单甲醚(MPEG, M_n 约 5000)和 200 mL 无水甲苯,微热使 MPEG 溶解后,将油浴加热至 145℃,回流并用分水器除水 6 h 后蒸馏掉约 80 mL 甲苯。待溶液完全冷却至室温后加入 1.26 mL(0.91 g, 9.0 mmol)三乙胺,然后缓慢滴加 0.94 mL(1.94 g, 9 mmol)2-溴丙酰溴(30 min 加完),45℃反应 5 h。将反应混合物过滤除盐,减压蒸馏浓缩,然后滴至冷乙醚中,得到白色沉淀。将沉淀过滤、干燥后以适量的二氯甲烷溶解,再次滴至冷乙醚中,如此溶解—沉淀—干燥反复操作 3 次,得白色溴封端聚乙二醇单甲醚(MPEG-Br) 13.1 g。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.73 (3H, $\text{CHBr}-\text{CH}_3$), 3.36 (3H, CH_3-O), 3.62 ($4n-4\text{H}$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{n-1}-$), 4.30 (2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), 4.54 (1H, $\text{CHBr}-\text{CH}_3$)。

1.4 两嵌段共聚物 MPEG-*b*-PMALM 的合成

单体 *N*-甲基丙烯酰-L-亮氨酸甲酯(MALM)以及配基 Me_6TREN 合成方法参见我们已经报道的结果^[13, 14]。以 MPEG-Br 为大分子引发剂,采用 ATRP 反应,通过改变引发剂与单体的比例、单体的浓度等,合成不同嵌段比例的二嵌段共聚物 MPEG-*b*-PMALM(参见图 1 合成路线)。以其中一种嵌段聚合物合成为例,将 5.25 g(24.7 mmol)MALM、1.03 g(0.21 mmol)MPEG-Br、0.0295 g(0.21 mmol)CuBr 和搅拌子混合后密封,抽真空—填氩气反复操作 3 次,注入 4.5 mL 甲苯。微热使 MALM 和 MPEG-Br 完全溶解,液氮冷却—抽真空—填氩气—解冻,反复操作 2 次,每次解冻时都须加热使固体融化。最后一次解冻后边通氩气边注入 58.3 μL (0.21 mmol) Me_6TREN ,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 $(75 \pm 1)^\circ\text{C}$ 油浴中反应。48 h 后溶液黏度较大,将反应物冷却,以 CH_2Cl_2 稀释后通过中性 Al_2O_3 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。将固体再次溶于 CH_2Cl_2 ,沉至正己烷中,如此溶解—沉淀—干燥反

Fig. 1 Illustration of synthesis routes for MPEG-*b*-PMALM

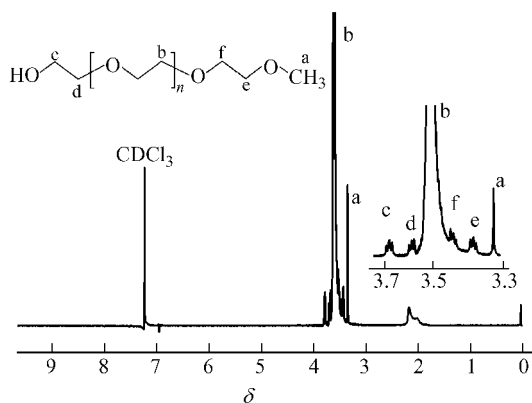
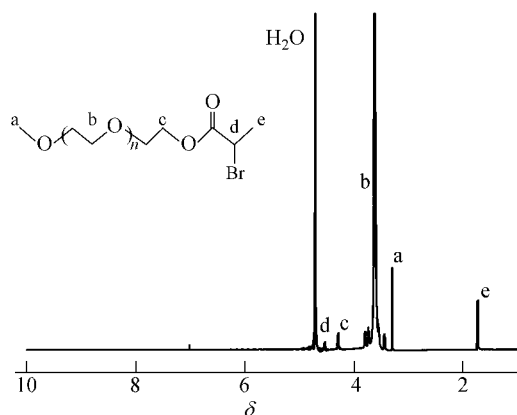
复操作 3 次,得白色的聚合物 2.32 g(反应结束后取样,由 $^1\text{H-NMR}$ 计算单体的转换率 $\text{Conv.} = 44.2\%$, $M_{n,\text{GPC}} = 15796$, $M_w/M_n = 1.17$), $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = -40.2^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1 \text{ g/dL}$), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ) $\delta 0.825 \sim 0.896$ ($9 \text{ m} + 3\text{H}$, $-\text{CH}-\text{CH}_3$), $1.39 \sim 1.92$ ($5 \text{ m} + 1\text{H}$, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 3.36 (3H , $-\text{O}-\text{CH}_3$), 3.70 (4nH , $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$), 4.26 (mH , $\text{CO}-\text{CH}-\text{NH}$), 7.81 (mH , $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}$).

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物 MPEG-*b*-PMALM 的合成

2.1.1 MPEG-Br 大分子引发剂的合成 聚乙二醇单甲醚(MPEG)末端羟基与 2-溴丙酰溴在三乙胺存在的条件下反应,得到溴封端聚乙二醇单甲醚(MPEG-Br),溴含量测试结果为 1.56 wt%,表明 MPEG 末端羟基完全被溴取代.图 2 和图 3 分别是聚乙二醇单甲醚和溴封端聚乙二醇的在 CDCl_3 中的 $^1\text{H-NMR}$ 谱,各峰的详细归属见图示.对比两图可以看出聚乙二醇单甲醚增加了 $\delta 4.30$ 处的四重峰(1H , $-\text{CH}(\text{Br})-$)和 $\delta 1.73$ (3H , $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})-$)的二重峰,表明端羟基已经被 2-溴丙酰基取代.从 MPEG 和 MPEG-Br 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱,可以较准确的计算它们的数均分子量.例如,谱图上 $\delta 4.30$ (标记 c)处的三重峰为 MPEG-Br 分子主链上末端链节与酯基氧相连碳上的质子化学位移峰,由于所处化学环境的改变,其共振峰与其他链节上的亚甲基质子峰($\delta 3.62$)分离开来.因此,利用 $2/4n = I_{\delta 4.30}/I_{\delta 3.62}$, (其中 n 、 I 分别代表重复单元数和积分值),或者用 $\delta 3.62$ 和 3.36 两处的质子数目之比和积分比例 $3/4n = I_{\delta 3.56}/I_{\delta 3.62}$ 计算,结果表明,两种方法可以分别估算 MPEG 或 MPEG-

Br 的重复单元数基本相同,为 115.

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MPEG recorded in CDCl_3 at RTFig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of MPEG-Br recorded in CDCl_3

2.1.2 MPEG-*b*-PMALM 的合成与表征 我们以前报道了利用 ATRP 合成了光学活性的均聚物 PMALM,该类单体的聚合转化率低于 50%^[14].本文利用 MPEG-Br 为大分子引发剂, $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$ 为催化剂,甲苯作溶剂,通过改变引发剂与单体 MALM 摩尔比以及溶剂的添加比例,在 75°C 得到不同嵌段比例的二嵌段共聚物,具体反应投料比

见表 1. 同样,发现利用 MPEG-Br 作为引发剂,单体的转化率较低(30% ~ 44%). GPC 结果显示, MPEG 的分子量分布很窄($M_w/M_n = 1.07$),通过 ATRP 反应之后,所合成的 3 种二嵌段聚合物的分

子量分布较低(≤ 1.17),结合合成的嵌段共聚物典型的 GPC 曲线(见图 4),表明 ATRP 反应的可控性较好.

Table 1 Monomer conversion, molar mass (M_n), and polydispersity index (M_w/M_n) data for ATRP of MPEG-*b*-PMALM in toluene using MPEG-Br as macro-initiator

Entry	$[M]_0/[I]_0$	M/Solvent ^a (W/V) (g/mL)	Conv ^b (%)	$M_{n,th}$ ^c	$M_{n,GPC}$ ^d	$M_{n,NMR}$ ^e	M_w/M_n ^d	f_{MPEG} ^e (%)	$[\alpha]_D^{16}$ ^f
1	100/1	1.40	44.2	14562	15796	14520	1.07	35.1	-40.2
2	83/1	0.50	30.1	10469	11321	10047	1.16	50.7	-27.89
3	33/1	0.35	30.0	7257	8408	7065	1.13	72.1	-16.24

^a Total monomer weight (g) to solvent volume (ml) ; ^b Experimental conditions : MPEG-Br: CuBr: Me₆TREN = 1:1:1 ; Temperature (75 ± 1) °C, 48 h ;
^c $M_{n,th} = M_{MPEG} + M_{PMALM}$ $[M_{MALM}]_0 conv/[M_{MPEG}]_0$; ^d From GPC in 3 g/L LiBr/DMF ; ^e From ¹H-NMR spectroscopy (400 MHz) in CDCl₃ at 30 °C ;
^f Absolute optical value in unit deg dm⁻¹ · g⁻¹ · cm³

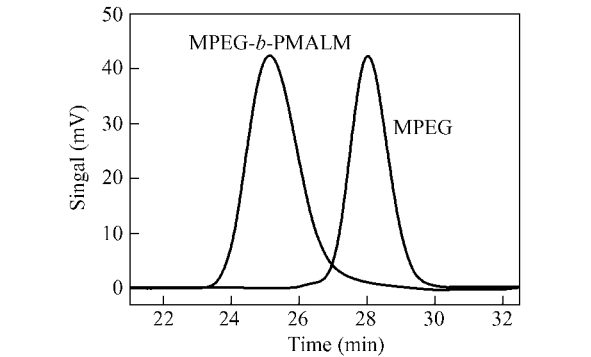


Fig. 4 Typical GPC traces of MPEG and MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄ (in 3 g/L LiBr/DMF)

同样,利用¹H-NMR对合成的聚合物结构进行了表征. 化学位移峰的详细归属见图 5. 由于二嵌段共聚物中 MPEG 嵌段的长度已经确定,因此,利用 NMR,可以较准确估算出另一嵌段的长度. 如根据图中 b (—CH₂—CH₂—) 和 g (—NH—CO—) 两处峰面积(*I*)之比等于 H 原子个数之比, $I_a : I_f = 456 : m$, 可以估算出所合成的嵌段共聚物中 PMALM 嵌段的长度分别为 44, 23, 9, 嵌段共聚物的分子量分别为 14520, 10047, 7065 等,比相应的 GPC 测得的结果略偏低,这是由于 PS 内标与被测物质的流体力学体积差别所致^[15]. 由¹H-NMR 的计算结果,可以确定所合成的 3 种二嵌段共聚物为 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄、MPEG₁₁₅-PMALM₂₃ 和 MPEG₁₁₅-PMALM₉,其中 MPEG 占所合成的二嵌段共聚物的重量分数分别为 35.1%, 50.7%, 72.1%, 嵌段共聚物溴含量分析结果分别为 0.48%, 0.74, 1.11%, 与理论值 0.55%, 0.80%, 1.14% 接近,进一步表明 MPEG-PMALM 的合成机

理是按 ATRP 进行.

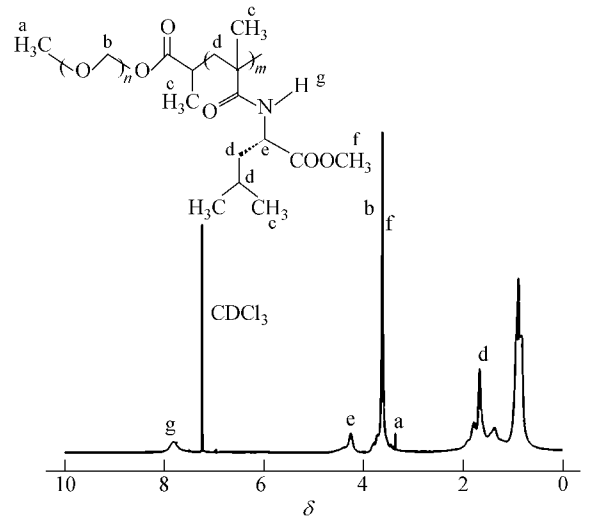


Fig. 5 ¹H-NMR spectra of MPEG-*b*-PMALM recorded in CDCl₃

2.2 MPEG-*b*-PMALM 的热学性能

利用示差扫描量热(DSC)、热重分析(TGA)等测试,研究了 MPEG 和 MPEG-PMALM 二嵌段共聚物的热性能. 从表 2 结果可以看出,在 80 ~ 200 °C 内,没有测到 MPEG 的玻璃化转变,这是因为均聚物是一种结晶度相当高的聚合物,非常容易结晶,它的非晶态部分较低,因此,采用一般的方法很难测定 PEG 的玻璃化转变温度^[16],所测得 MPEG 的溶化温度为 61.4 °C. 对于 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄ 在 80 ~ 200 °C 的升温过程中,同样没有检测到 MPEG 嵌段的玻璃化转变,也没检测到 MPEG 嵌段的熔融峰,而 PMALM 嵌段的玻璃化温度与 PMALM 均聚物相比下降了约 8 °C^[15],且玻璃化转变温度范围明显拉宽. 对于 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₂₃ 和 MPEG₁₁₅-

b-PMALM₉ 两种聚合物都没有检测到 PMALM 应有的玻璃化转变温度,其原因可能是由于共聚物中 PMALM 的含量低,而且 PMALM 本身的热容也比较小,所得示差扫描曲线转变很不明显.而 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₂₃ 在第一次升温时伴随一个热历史可以测到一个变宽的熔融峰(44.2℃),与纯 MPEG 相比,下降了约 12℃,在第二次升温过程中其熔融峰消失.但对于 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₉ 第一次扫描和第二次扫描都可以检测到 MPEG 的熔点且下降了大约 5℃.样品是从良溶剂(CH₂Cl₂)滴加到非溶剂(正己烷)中,由于 PMALM 和 MPEG 在混合溶剂的溶解度差异,导致 MPEG 及 PMALM 嵌段以微相分离的状态先后沉淀出来,因而可以检测出 MPEG 的熔点.但基于溶度参数分析结果来看(见表 2 溶度参数数据),由于两嵌段聚合物链的部分相容性,熔点下降,PMALM 含量越高,其影响 MPEG 结晶越明显,甚至无法结晶(如 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄).第二次升温过程中,由于 MPEG 末端的 PMALM 嵌段阻碍 MPEG 链的折叠,不易结晶.但 PMALM 含量较低时(MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₉),末端的 PMALM 嵌段阻碍 MPEG 链的折叠作用较少,可以检测到 MPEG 的熔化峰.

Table 2 Thermo-properties of MPEG,MPEG-PMALM copolymer

Polymer sample	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)		Calculated hansen solubility parameter $\delta_t/(\delta_d, \delta_p, \delta_h)$	Starting decomposition temperature ($^{\circ}\text{C}$)
	MPEG/PMALM	First scan	Second scan		
MPEG (M_n <i>ca.</i> 5000)	—/—	61.2	61.4	20.1/(17.9, 1.04, 9.2) ^a	172/225
MPEG ₁₁₅ -PMALM ₄₄	—/155.0	—	—	17.6/(15.8, 0.72, 7.8)	250/280
MPEG ₁₁₅ -PMALM ₂₃	—/—	44.2	—	18.3/(16.4, 1.02, 7.9)	250/280
MPEG ₁₁₅ -PMALM ₉	—/—	56.0	56.0	18.3/(16.5, 1.43, 7.9)	180/250

^aReference data 19.9±2.2/(17.3±2, 3.0±1, 9.4±0.5)^[17]

图 6 分别是 MPEG 和 3 种二嵌段共聚物的热失重曲线. MPEG 的热分解曲线有明显的两个分解区.起始温度为分别为 172℃和 225℃,分别对应于以 C—O 键断裂和 C—C 键断裂为主的裂解机理^[18],500℃时 98% 已基本分解.所合成的三嵌段共聚物也有两个不太明显的热分解区间,500℃时,98% 以上也基本分解完全.对于 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄ 和 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₂₃,其两个热分解

起始温度都约为 250℃和 280℃,而对于 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₉,其两个热分解起始温度都约为 180℃和 250℃.相比与 MPEG 均聚物和 PMALM(PMALM 分解温度为 240℃,317℃,430℃ (98.3%)^[14]),嵌段共聚物的热分解起始温度,均有所提高,特别是 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₂₃ 和 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄,其起始分解温度提高了近 78℃.而 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₉ 的提高了约 10℃.这从另一方面也反应了 MPEG-*b*-PMALM 两种嵌段间存在相互作用力. MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₉ 中 PMALM 的含量低使得其热稳定性和 MPEG 相近,而其他两者热力学稳定性得到较大提高.

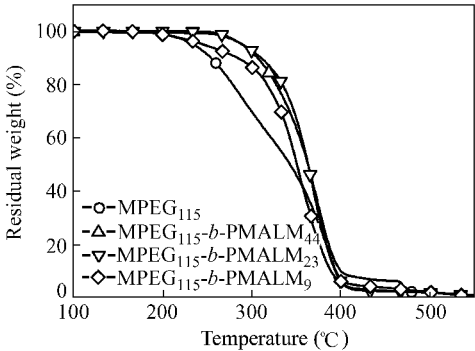


Fig. 6 TGA curve of the MPEG₁₁₅ and MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄, MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₂₃,MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₉

2.3 MPEG-*b*-PMALM 的光学性能

MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₄₄、MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₂₃ 和 MPEG₁₁₅-*b*-PMALM₉ 的旋光度分别为 -40.2°、-27.89°和 -16.24°(见表 1),这表明聚合物的旋光性与单体($[\alpha]_D^{16} + 5.3^{\circ}$)^[14] 相比都发生了反转,且比旋光度的绝对值也显著增加,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所引起.

图 7 进一步表明 3 种两嵌段共聚物有相似的

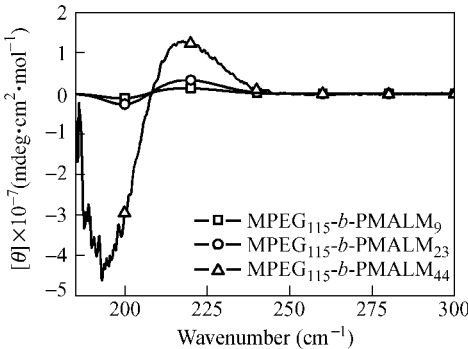


Fig. 7 Circular dichroism spectra of the block copolymer

圆二色性,如相似的曲线形状以及 Cotton 效应最大吸收波长.嵌段共聚物在 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,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,表明所合成的嵌段共聚物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、 β -折叠或 β -转角等.

尽管在 195 nm(接近 180 nm)负 Cotton 效应数据可能不会很准确,但还是可以得出正、负 Cotton 峰摩尔椭圆度与两嵌段聚合物中 PMALM 的含量的关系(见图 8),从中可以看出其摩尔椭圆度随摩尔含量的增加而增大,这与 Angiolini 等^[12]研究结果相似,即随着聚合物中单体重复单元的增加其旋光度增强.同时我们可以看到摩尔椭圆度与两嵌段聚合物中 PMALM 的含量并不成线性关系,说明其所形成的二级结构的聚集数是不同的或者各种二级结构的含量不同,他们对摩尔椭圆度的贡献也是不尽相同.

3 结论

以溴封端聚乙二醇单甲醚为引发剂,Me₆TREN/

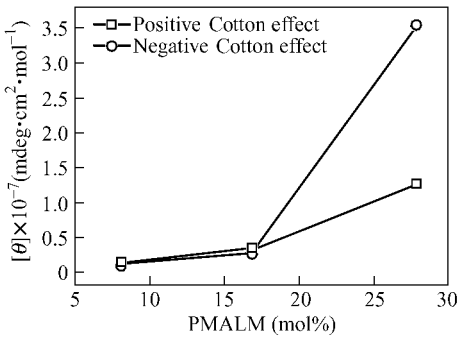


图 8 The molar ellipticity of the positive cotton effect and the negative Cotton effect via the PMALM content of the block copolymer

CuBr 为催化体系,通过 ATRP 反应制备了 MPEG_w 含量在 35% ~ 72% 且分子量分布窄(≤ 1.17)的 MPEG-*b*-PMALM 嵌段共聚物.由于两嵌段有一定的相容性,随着 PMALM 嵌段含量的增加,MPEG 段的熔点降低甚至消失,嵌段共聚物的热稳定性提高.圆二色谱证实所合成的聚合物分子主链在空间形成了一种手性的无规卷曲的二级结构.

REFERENCES

1 Pino P. Adv Polym Sci,1965,4 393 ~ 456
2 Hestekin J A L,Bachas G,Bhattacharyya D. Ind Eng Chem Res,2001,40 2668 ~ 2678
3 Bluhm L,Huang J M,Li T Y, Anal Bioanal Chem,2005,382 592 ~ 598
4 Huang Yueshan(黄岳山),Zhao Xiuhua(赵修华). Chin J Med Phys(中国医学物理学杂志),2003,(20) 39 ~ 42
5 Xie D,Chung I D,Wu W,Lemons J,Puckett A,Mays J. Biomaterials,2004,25 1825 ~ 1830
6 Cecilia B,Stefano B,Federica L. J Am Chem Soc,2004,126 13354 ~ 13362
7 Hopkins T E,Wagener K B. Adv Mater,2002,14 1703 ~ 1715
8 Sanda F,Endo T. Macromol Chem Phys,1999,200 2651 ~ 2661
9 Krzysztof M,Xia J H. Chem Rev,2001,101 2921 ~ 2990
10 Ayres L,Vos M R J,Adams P J H M,Shklyarevskiy I O,Van Hest J C M. Macromolecules,2003,36 5967 ~ 5973
11 Xu W J,Zhu X L,Zhu J,Cheng Z P. J Polym Sci,Part A Polym Chem,2006,44 1502 ~ 1513
12 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
13 Feng Liang(冯良),Hu Jiwen(胡继文),Xiao Dingshu(肖定书),Zhao Fabao(赵发宝),Liu Zhilei(刘志雷). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(5) 413 ~ 421
14 Feng L,Hu J W,Liu Z L,Zhao F B. Polymer,2007,48 3616 ~ 3623
15 Ayres L,Vos M R J,Adams P J H M,Shklyarevskiy I O,van Hest J C M. Macromolecules,2003,36 5967 ~ 5973
16 Kalfoglou N K,Sotiropoulou D D,Margaritis A G. Eur Polym J,1988,4 389 ~ 394
17 Brandru J. Polymer Handbook, 4th ed. New York :Wiley,1975. 2186 ~ 2188
18 Obert P L. J Anal Appl Pyrolysis,2000,56 61 ~ 78

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF OPTICALLY ACTIVE AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMER

ZHAO Fabao^{1,2}, LIU Zhilei¹, FENG Liang¹, SUN Jianping¹, HU Jiwen¹

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

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

Abstract Nowadays, synthetic optically active polymers are of great interests, since they might mimic the fascinating functions of naturally occurring polymers, such as nucleic acid, protein, and polysaccharide, and leading extensive studies being conducted on their synthesis, conformations and functions. In this publication, Optically active diblock copolymers poly(ethylene glycol) monomethyl ether-*b*-poly(*N*-methacryloyl L-leucine methyl ester)s (MPEG-*b*-PMALM)s, with different mole ratios for the two blocks and narrow molecular weight distribution, were synthesized *via* atom transfer radical polymerization (ATRP), using Bromine terminated poly(ethylene glycol) monomethyl ether (MPEG-Br) as macroinitiator and tris[(2-dimethylamino) ethyl] amine (Me₆TREN)/CuBr as catalytic system. The chemical structure and the mole ratio of the two blocks were verified by ¹H-NMR. The molecular polydispersity, as evaluated from SEC, as well as the bromine content in the prepared block copolymer, as analyzed from anion chromatography, indicate that the reaction is followed the mechanism of ATRP. Thermogravimetry analysis (TGA), and differential scanning calorimetry (DSC) were used to evaluate the thermal properties of the prepared polymers. The specific rotation of the prepared polymers reversed against that of the monomer, and its absolute value was obviously larger than that of the monomer. It was found that the absolute value increased with the increase of weight ratio of PMALM blocks in the prepared polymers. The random conformation of the copolymer was verified by CD spectra, and it was found that the optical activity of the block copolymer was promoted with the increase of the ratio of PMALM block to MPEG block in the block copolymers.

Keywords Block copolymer, Atom transfer radical polymerization, Optically active polymer