

光敏感三元共聚物的合成及溶液自组装^{*}

江金强^{1**} 冯 艳¹ 王红梅² 朱 叶¹ 张胜文¹ 陈明清¹ 刘晓亚^{1**}

(¹江南大学化学与材料工程学院 无锡 214122) (²北京药物化学研究所 北京 102205)

摘 要 以一端为肉桂酸酯光交联基元、中间为聚己内酯长柔性链的甲基丙烯酸酯类大单体 FM₅C 为第三单体,与马来酸酐(MAH)及苯乙烯(St)单体以 AIBN 引发共聚合,制备了光敏感三元共聚物 P(FM₅C-co-MAH-co-St)。该三元共聚物可在选择性溶剂中形成纳米胶体粒子,并可先利用肉桂酸酯基元的光照交联作用使胶体粒子内聚合物交联,进而利用羧酸酐基元与 2-氨基吡啶的室温氨解反应改变胶体粒子形态。用 FTIR、GPC、¹H-NMR 等对该聚合物及其氨解产物进行了结构表征。用动态激光光散射(DLS)、透射电镜(TEM)、苾探针等技术研究了该聚合物胶体粒子微观形态、粒径与微环境在光照交联后及氨解后的变化。实验结果表明,P(FM₅C-co-MAH-co-St)在选择性溶剂中可自组装成球形胶体粒子,肉桂酸酯光照交联作用使胶体粒子中的聚合物团聚得更加紧密,从而使其粒径更小、疏水区域更加集中,而进一步的室温氨解反应则使聚合物胶体粒子更松散、粒径变大。

关键词 三元共聚物, 肉桂酸酯, 光交联, 氨解, 苾探针

环境敏感型聚合物由于其特殊的‘智能化’以及广泛的用途而成为当前高分子学科领域研究的热点之一。该‘智能化’是指聚合物及其自组装体可在诸如温度、pH、离子强度(电解质)、电场、光等外界刺激的作用下可逆地发生变化,进而可调节其自组装体的微环境及负载释放性能。光敏感型聚合物是一类特殊的刺激响应型‘智能’双亲聚合物,在其分子中含有能够对外界光刺激(如紫外、近红外、双光子等)做出快速响应的光敏感基元。这些基元在适当的光波作用下会发生相应的物理化学性质变化,或发生可逆偶极变化(如偶氮苯类、吩萘类等)^[1-7]、或可逆二聚(如肉桂酸酯类、香豆素类、蒽等)^[8-16]、或发生单向解离(如苾酯类)^[17-21]。当光敏感基元的光诱导作用能够对双亲聚合物产生相应的作用时,聚合物自组装体微结构就能发生相应的转变、甚至突变。光刺激作为一种特殊的调控手段,其优越性表现在可以通过对照射频率、照射位置、照射强度及照射时间长短的‘智能’选择,‘定时、定点、定速’地调控嵌段聚合物自组装体结构。本文在前期光敏感聚合物自组装研究的基础上^[22],探索有关光交联作用及室温氨解反应对聚合物体系纳米胶体粒子形态的

影响。

以一端为肉桂酸酯光交联基元、中间为聚己内酯长柔性链的甲基丙烯酸酯类大单体 FM₅C 为第三单体^[22],以 AIBN 为热引发剂制备了光敏感三元共聚物 P(FM₅C-co-MAH-co-St)。该三元共聚物可在选择性溶剂中形成纳米胶体粒子,并可先利用肉桂酸酯基元的光照交联作用使胶体粒子内聚合物交联,进而利用羧酸酐基元与 2-氨基吡啶的室温氨解反应改变胶体粒子微环境。用 FTIR、GPC、¹H-NMR 等对该聚合物及其氨解产物进行了结构表征。用动态激光光散射(DLS)、透射电镜(TEM)、苾探针等技术研究了该聚合物胶体粒子微观形态、粒径与微环境在光照交联后及氨解后的变化。实验结果表明,P(FM₅C-co-MAH-co-St)在选择性溶剂中可自组装成球形胶体粒子,肉桂酸酯光照交联作用使胶体粒子中的聚合物团聚得更加紧密,从而使其粒径更小、疏水区域更加集中;而进一步的室温氨解反应则使聚合物胶体粒子更松散、粒径变大。

^{*} 2008-04-08 收稿,2008-06-18 修稿。国家自然科学基金(基金号 20704017,20374025,50673038)、复旦大学聚合物分子工程教育部重点实验室开放基金和江苏省高等学校优秀科技创新团队计划(《纳米颗粒材料的制备技术》,苏教科[2007]5号)资助项目;

^{**} 通讯联系人,E-mail: jiangjq@jiangnan.edu.cn; lxy@jiangnan.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂

马来酸酐(MAH)、苯乙烯(St)(减压蒸馏后使用)、四氢呋喃(THF)、二甲亚砜(DMSO)、2-氨基吡啶、无水乙醚,皆为分析纯,中国医药集团上海试剂公司;2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,日本和光公司,乙醇重结晶提纯后使用.光敏感甲基丙烯酸酯单体 FM_5C (见示意图 1) 由本试验室自制^[22].

1.2 仪器

TJ270-30 型红外光谱仪(IR),天津分析仪器厂制造;UV-1100 型紫外可见分光光度计(UV),北京瑞利分析仪器公司;ALV-5000 动态激光光散射仪(DLS),德国 ALV 公司,所用激光波长为 632.8 nm,散射角为 20°、温度为 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,样品用 0.5 μm 滤膜除尘;Bruker-DMX500 型核磁共振仪(NMR),英国 Bruker 公司;RF5301PC 荧光分光光度计,日本岛津公司;Agilent-1100 型凝胶渗透色谱仪(GPC),美国 Agilent 公司,以 DMF 为流动相,PS 为标准样,温度 35 $^\circ\text{C}$,流动速度为 0.6 mL/min. BST-365A/B/C UV 点光源系统(365 nm,150 mW),上海百思得仪器公司,光源距胶体粒子溶液正上方约 10 mm. Hitachi 7000 透射电子显微镜(TEM, 80 kV).

1.3 光敏感三元共聚物 P($\text{FM}_5\text{C-co-MAH-co-St}$)的合成

准确称量 St (2.080 g,0.02 mol)、MAH (1.960 g,0.02 mol)、 FM_5C ($1.662\text{ g}, 2 \times 10^{-3}\text{ mol}$) 溶于 THF (20 mL)中,加入引发剂 AIBN ($0.138\text{ g}, 8.4 \times 10^{-4}\text{ mol}$) (单体摩尔总量的 2%),液氮冷冻抽真空,溶解,反复 3 次,除去体系中的氧气.60 $^\circ\text{C}$ 下反应 48 h. 产物经无水乙醚沉淀 3 次后真空干燥 12 h,得到 5.4 g 白色三元共聚物 P($\text{FM}_5\text{C-co-MAH-co-St}$). $M_w = 8.44 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.81$. 元素分析, C 69.50%, H 6.02%, O 24.48%, 由此可推知聚合物单体比例 MAH/St/ FM_5C 约为 10/10/1.

1.4 光敏感三元共聚物的溶液自组装及胶体粒子溶液的光照交联、室温氨解反应

精确称取 10 mg P($\text{FM}_5\text{C-co-MAH-co-St}$)溶于 5 mL DMSO 中,搅拌下以 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速度逐滴加入 10 mL 去离子水. 继续搅拌 24 h,向体系中一次性加入 3 倍于 DMSO 溶剂量的去离子水使胶体

粒子溶液稳定. 继续搅拌 12 h,并将其转移至透析袋中,置于去离子水中透析 3 天,透析过程中多次更换去离子水.

另取 60% 透析后胶体粒子溶液置于 UV 点光源系统(BST-365A/B/C UV,365 nm,150 mW,光源距胶体粒子溶液正上方约 10 mm)下进行光照交联,使胶体粒子中的肉桂酸酯光交联基元发生光二聚反应,实现胶体粒子内聚合物的光交联. 通过肉桂酸酯光交联基元在 274 左右的特征峰变化跟踪光照交联过程,当其不再变化时视为完全交联^[22]. 因聚合物中含有的肉桂酸酯量相对较低,且位于粒子内部,因此采取 UV 跟踪操作,每隔一定时间取出部分胶体粒子溶液加入 2 mL THF 中(使聚合物浓度为 0.08 mg/mL),使聚合物完全溶解,检测肉桂酸酯吸收.

从已经光照交联后的胶体粒子溶液中取出一半、加入 100 mg(相对聚合物中羧酸酐基元已经大大过量)2-氨基吡啶进行胶体粒子的氨解反应,室温下反应 2 h 后停止搅拌,将体系转入透析袋中用去离子水透析除去有机溶剂和过量的 2-氨基吡啶. 透析过程持续 3 天,且多次更换去离子水. 为确保该室温氨解反应进行完全,另设计实验证明之. 取聚合物 100 mg 与 2-氨基吡啶 300 mg 在 DMSO 和水的混合溶液($V/V = 1/1$,30 mL)进行氨解反应,2 h 后停止搅拌,体系经旋转蒸发仪减压除去水,再经乙醚多次沉淀除去多量的 2-氨基吡啶得到氨解产物,并用 FTIR 表征.

所有胶体粒子溶液配制成终浓度为 0.08 mg/mL 胶体粒子溶液. 所有胶体粒子在光散射和透射电镜测试前均用 0.5 μm 滤膜除尘,且电镜样品用四氧化钨染色 2 h.

1.5 利用芘探针研究胶体粒子光交联前后的微环境变化

为研究肉桂酸酯光照交联对胶体粒子微环境的影响,设计通过胶体粒子溶液对芘探针的饱和负载表征胶体粒子微环境变化.

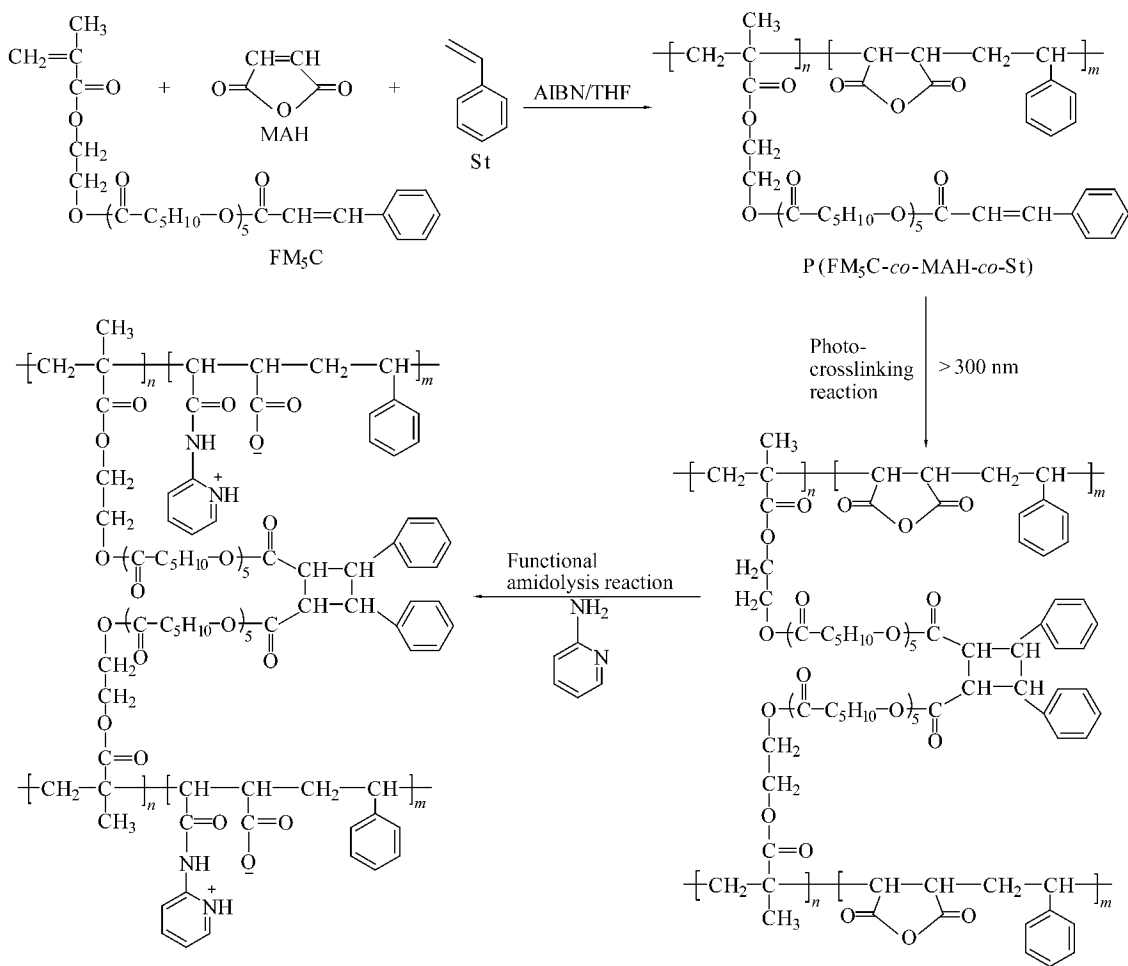
将芘溶于正己烷中配成饱和溶液,取 2 mL 与上述胶体粒子溶液 3 mL(聚合物浓度为 0.08 mg/mL)相混合,匀速搅拌使有机相中的芘被水相中的胶体粒子所负载;12 h 后停止搅拌使两相分离,取出有机相后另加入 2 mL 饱和芘溶液(为确保芘的被饱和负载),继续搅拌 12 h 使胶体粒子溶液能够吸收充分的芘探针. 停止搅拌后收集水相待各项测试.

2 结果与讨论

2.1 光敏感三元共聚物的合成与表征

如示意图 1 所示,甲基丙烯酸酯类光敏感单体 FM_5C 的一端为肉桂酸酯光交联基元,中间为聚己内脂长柔性链. 其中肉桂酸酯为聚合物提供光交联性能,而聚己内脂长柔性链则为聚合物胶体粒子形态变化(粒径增大)提供空间. 以少量 FM_5C 为第三单体, AIBN 为热引发剂自由基聚合合成光敏感三元共聚物. 用氢谱来作定量分析准

确度高,但由于 SMA 聚合物中各脂肪氢的信号峰重叠厉害,增加了定量的困难. 文献曾报道通过芳香烃的氢积分与非芳香烃的氢积分的比例算得苯乙烯与马来酸酐单体比例^[23,24]. 但由于该光敏感三元共聚物中引入了结构复杂的 FM_5C 大单体,使得定量计算更加困难. 本文利用 FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 等手段判断聚合物中可能由哪些单体聚合而成; 利用 GPC 测试表征其聚合物相对于聚苯乙烯标样的 M_n 、分散度 M_w/M_n 等参数. 最后利用元素分析推出聚合物单体比例.



Scheme 1 The synthetic route to the photo-sensitive terpolymer and its photo-crosslinking reaction under UV irradiation (> 300 nm) and the subsequent aminolysis reaction by 2-aminopyridine

图 1 为 $\text{P}(\text{FM}_5\text{C-co-MAH-co-St})$ 氢核磁谱图, 在 $\delta = 6.5 \sim 7.5$ 处的强吸收峰表明其聚合物结构中含有大量的苯环, 在 $\delta = 3.95$ 处的强吸收峰则是 FM_5C 大单体中 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 的氢吸收, 其余各峰由于含有不同程度的重叠不再进行进一步归属. 即可以从该聚合物的氢核磁谱图判断其结构中含有苯乙烯和 FM_5C 链节(此外, UV 图谱中在 274

nm 左右的吸收亦证明聚合物中含有 FM_5C 链节). 图 2 曲线 (a) 为其红外光谱图, 谱线在 1861 cm^{-1} 和 1778 cm^{-1} 处的吸收为羧酸酐 $\text{C}=\text{O}$ 反对称与对称伸缩振动的特征吸收峰, 表明存在 MA 单元. 综合以上可以得知该聚合物由苯乙烯、马来酸酐和 FM_5C 大单体聚合而成. 由 GPC 所测得的 M_n 为 4.66×10^4 , M_w/M_n 为 1.81. 而元素分析显

示该聚合物中 C 69.50%, H 6.02%, O 24.48%, 由此可推知聚合物单体比例 MA/St/FM₅C 约为 10/10/1.

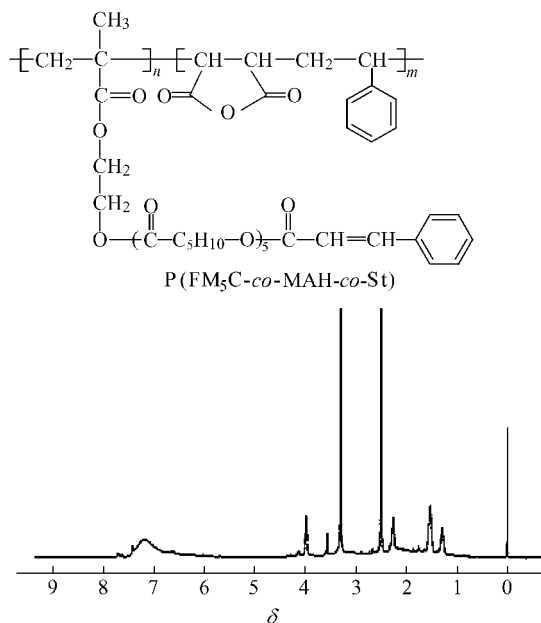


Fig. 1 The ¹H-NMR spectrum for the terpolymer in *d*-DMSO

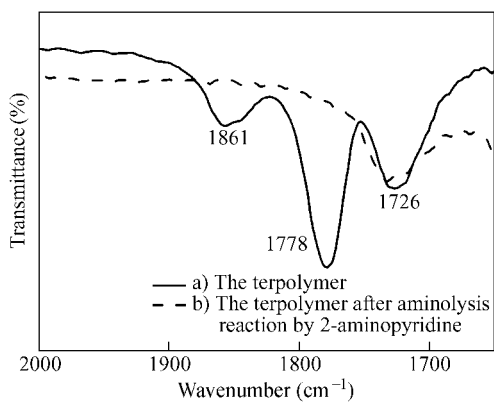


Fig. 2 The FTIR spectra of the terpolymer before and after aminolysis reaction by 2-aminopyridine

2.2 光敏感三元共聚物的溶液自组装及其光照交联、室温氨解反应

含马来酸酐交替聚合链段的聚合物可以在选择性溶剂中自组装得到纳米粒子;且利用马来酸酐的高反应活性,例如经水解形成亲水性更高的羧基、经醇解反应形成酯、经与仲胺或伯胺的氨解反应形成酰胺,且反应后所得羧酸还可以与碱性物质发生反应,从而改变该聚合物的亲疏水性能及其聚集体形态^[25~35]. 本文通过向该光敏感三元共聚物 P(FM₅C-co-MAH-co-St) 的 DMSO 溶液缓

慢滴加去离子水制备胶体粒子.如图 3 所示,在起始阶段,水的逐步加入起着稀释的作用,而在水含量达到 12.50% 后,聚合物溶液吸光度急剧增大,溶液出现蓝相,表明该聚合物开始形成聚合物胶体粒子.

肉桂酸酯类基元可以在紫外光照下 (> 300 nm) 发生光二聚反应, Liu 等曾利用肉桂酸酯基元设计合成了系列光敏感双亲聚合物,并得出了许多有趣并有价值的研究结果^[8~10]. 本文则是考察光照交联对胶体粒子微环境、粒径等的影响.如示意图 1 所示,在 UV 光照下 (365 nm), 聚合物中的肉桂酸酯基元可发生光二聚,从而使聚合物胶体粒子发生相应的变化.该光照交联过程可利用肉桂酸酯在 274 nm 左右的强吸收变化得到检测,图 4 为聚合物光照前后 UV 图谱,肉桂酸酯基元在 274 nm 处的特征吸收峰的消失说明聚合物的溶液预交联已经进行完全.

马来酸酐具有高反应活性,与仲胺或伯胺可进行定量反应^[35].如示意图 1 所示,本文是利用聚合物中的羧酸酐与 2-氨基吡啶的室温氨解反应形成羧酸-吡啶型的弱酸弱碱^[36],进而改变光照交联后聚合物胶体粒子的微环境与形态.图 2 曲线 (b) 是聚合物与 2-氨基吡啶在 DMSO 和水混合溶液中反应后的红外谱图,谱线在 1861 cm⁻¹ 和 1778 cm⁻¹ 处 MAH 单元的特征吸收峰的消失、在 1726 cm⁻¹ 处酰胺特征吸收的出现证明聚合物可在 DMSO 和水混合溶剂中进行完全的室温氨解反应,说明聚合物胶体粒子在交联后的氨解反应是完全可行的.

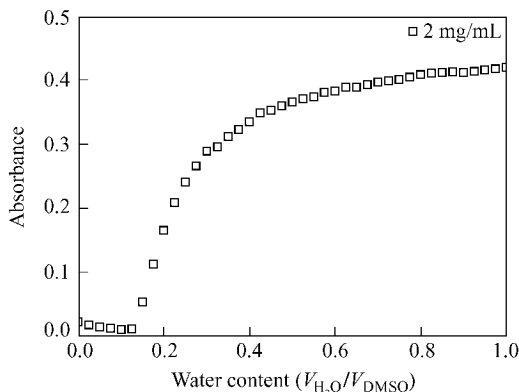


Fig. 3 Plots of the absorbance against the water content for the terpolymer in DMSO

2.3 光敏感三元共聚物胶体粒子形态表征

动态激光光散射 (DLS) 是研究聚合物胶体粒

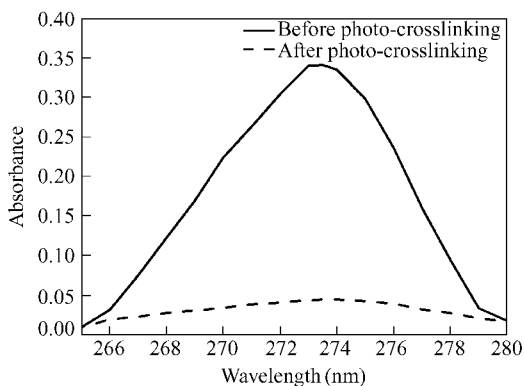


Fig. 4 UV spectra of the terpolymer before and after photo-crosslinking reaction (0.08 mg/mL in THF)

子溶液的有效方法之一,可以通过改变聚合物溶液条件或反应对 R_h 、平移扩散系数等参数的影响,得到聚合物及其聚集体的溶液行为信息. 本文通过动态激光光散射研究聚合物胶体粒子粒径在光照交联前后的形态变化. 图 5、图 6 和图 7 是光敏感三元共聚物胶体粒子水溶液在光照交联前后及室温氨解反应后的动态光散射研究结果. 从图中可知,该聚合物可在水中形成胶体粒子,粒径呈高斯分布,光照交联后胶体粒子中的聚合物应交联团聚的更加紧密,胶体粒子粒径从 155 nm 降低至 129 nm,而交联后的胶体粒子再经室温氨解反应则在聚合物中引入了水溶性良好的羧酸-吡啶基(见示意图 1),从而使胶体粒子的水溶性增加,但又由于交联对聚合物的束缚使得聚合物无法进一步分离,因此胶体粒子粒径变大至 200 nm.

通过电子显微镜技术可以直接观察到聚合物胶体粒子的形态结构. 图 8 为该聚合物胶体粒子在光照交联前后的 TEM 照片,如图所示胶体粒子在交联前后均为球形聚集体,交联前粒径大小约为 140 nm,交联后胶体粒子的粒径相对减小至 120 nm 左右,而氨解后胶体粒子粒径增大至 180 nm 左右,其结果与激光光散射测试的结果相一致.

2.4 苝探针法研究聚合物胶体粒子光交联前后的微环境变化

双亲聚合物在水中形成稳定的纳米聚集体结构,其疏水部分可从水溶液中或其它有机相中吸收疏水性小分子. 苝在水中的溶解度极低(3.8×10^{-7} mol/L),作为一种具有特征荧光发射谱的典型的疏水化合物,其荧光光谱分析灵敏度高、可获得分子水平的信息,常被用作探针来研究胶体粒

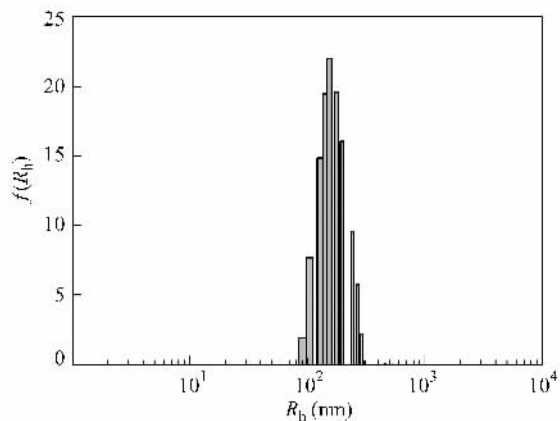


Fig. 5 R_h of terpolymer colloid particles before photo-crosslinking reaction in aqueous solution

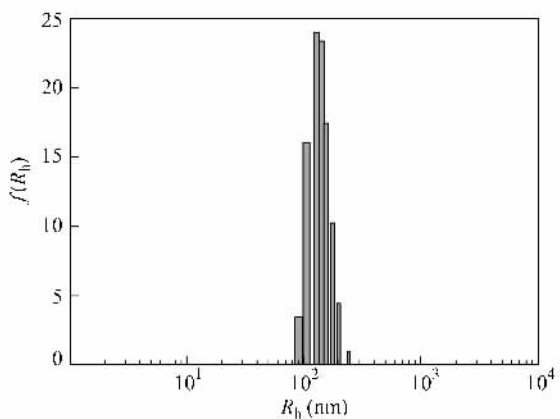


Fig. 6 R_h of photo-crosslinked colloid particles in aqueous solution

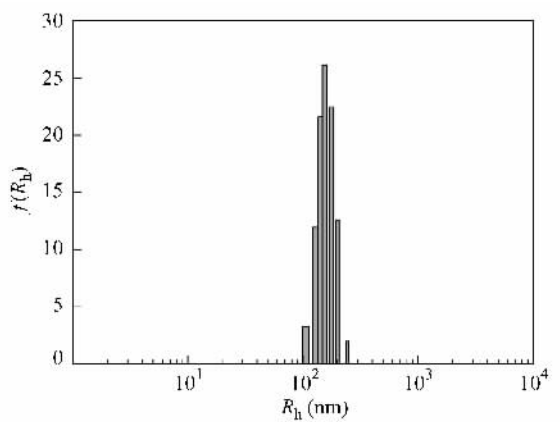


Fig. 7 R_h of photo-crosslinked colloid particles after aminolysis reaction by 2-aminopyridine

子的形成与微环境. 我们利用苝作为荧光探针研究了 P(FM₅C-co-MAH-co-St) 水溶液胶体粒子在光照交联前后的微环境变化. 测定的依据是苝的荧光谱中,第一和第三峰的比值 I_1/I_3 对于环境极

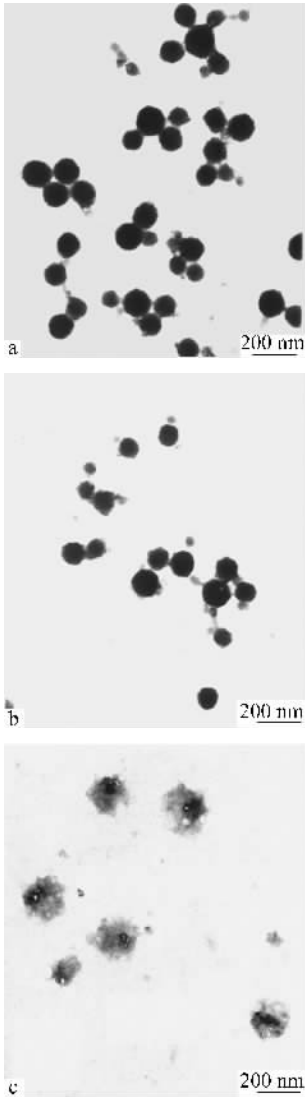


Fig. 8 TEM images of colloid particles in aqueous solutions

All the TEM samples were stained with OsO_4 for 2 h ;
a) For the terpolymer colloid particles ; b) For photo-crosslinked colloid particles (PCCPs) ; c) For PCCPs after amidolysis reaction by 2-aminopyridine

性敏感的特性,其值越大表明芘探针所处微环境的极性越大,纳米聚集体结构越松散;反之,若 I_1/I_3 越小则表明芘探针所处微环境的极性越小,纳米聚集体结构越紧密^[37-42].

为了研究 $\text{P}(\text{FM}_5\text{C-co-MAH-co-St})$ 胶体粒子在光照交联前后的微环境变化,采取胶体粒子对芘的最大饱和负载实验,即第一使用芘的饱和有机溶液,使芘能够顺利从有机相中转移到胶体粒子中;第二采取二次负载,以破坏芘在有机相和胶体粒子相中的吸附平衡,使胶体粒子对芘的吸附负

载达到饱和.图 9 是该聚合物胶体粒子在光照交联前后对芘的饱和负载荧光图,如图所示,交联前胶体粒子的 I_1/I_3 比值为 1.75、接近芘在水中 I_1/I_3 比值,说明该聚合物胶体粒子结构相对非常松散,疏水区域集中度弱,这些特点与其聚合物的交替聚合结构相适应.在光照交联后,胶体粒子中的聚合物因光照交联而紧密相连,疏水区域集中度增加,其 I_1/I_3 比值降低至 1.40;而交联后胶体粒子再经室温氨解反应,因在聚合物中引入了水溶性良好的羧酸-吡啶基(见示意图 1),从而使胶体粒子的水溶性增加, I_1/I_3 比值升高至 1.56.

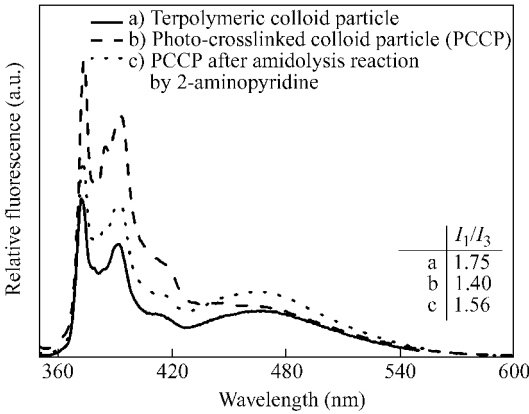


Fig. 9 Fluorescence spectra of pyrene absorbed into the polymeric nano-spheres in aqueous solutions

The terpolymer concentrations were 0.08 mg/mL.

3 结论

利用加入含有肉桂酸酯光敏感基元的甲基丙烯酸酯类单体作为第三单体、合成了光敏感三元共聚物 $\text{P}(\text{FM}_5\text{C-co-MAH-co-St})$, FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 GPC 表征结果证明其聚合反应成功性.该三元共聚物可在选择性溶剂中形成纳米聚集体,并可利用肉桂酸酯基元的光照交联作用、进而利用羧酸酐基元与 2-氨基吡啶的室温氨解反应改变其胶体粒子微环境.动态激光光散射(DLS)、透射电镜(TEM)、芘探针等实验结果表明, $\text{P}(\text{FM}_5\text{C-co-MAH-co-St})$ 在选择性溶剂中可自组装成胶体粒子,肉桂酸酯光照交联作用使胶体粒子中的聚合物团聚得更加紧密,从而使其粒径更小、疏水区域更加集中;而进一步的室温氨解反应则使聚合物胶体粒子更松散、粒径变大.

REFERENCES

1 Jiang D L,Aida T. Nature,1997,388 454 ~ 456

2 McGrath D V,Li S. J. Am Chem Soc,2000,122 6795 ~ 6796

3 Georg C D,Kenji T,Bert W M,Frans C S. Angew Chem Int Ed,2001,40 1710 ~ 1714

4 Li Y B,Tong X L,He Y N,Wang X G. J Am Chem Soc,2006,128 (7) 2220 ~ 2221

5 Liu B,He Y N,Wang X G. Langmuir,2006,22 (24) 10233 ~ 10237

6 Li Y,Deng Y,Tong X,Wang X G. Macromolecules,2006,39 (3) 1108 ~ 1115

7 Wang G,Tong X,Zhao Y. Macromolecules,2004,37 8911 ~ 8917

8 Stewart S,Liu G J. Chem Mater,1999,11 (4) 1048 ~ 1054

9 Tao J,Guo A,Stewart S,Birss V I,Liu G J. Macromolecules,1998,31 172 ~ 175

10 Yan X H,Liu G J,Li Z. J Am Chem Soc,2004,126 (32) 10059 ~ 10066

11 Chrissopoulou K,Papoutsakis L,Anastasiadis S H,Fytas G,Fleischer G,Gallot Y. Macromolecules,2002,35 522 ~ 528

12 Trenor S R,Shultz A R,Love B J,Long T E. Chem Rev,2004,104 3059 ~ 3077

13 Kim H C,Kreiling S,Greiner A,Hamp N. Chem Phys Lett,2003,372 899 ~ 903

14 Andreas L,Hongyan J,Oliver J,Robert L. Nature,2005,434 879 ~ 882

15 Nawal K M,Masahiro F,Yuko T. Nature,2003,421 350 ~ 353

16 Jiang J Q,Qi B,Lepage M,Zhao Y. Macromolecules,2007,40 (4) 790 ~ 792

17 James A P. Acc Chem Res,1997,30 43 ~ 49

18 Goodwin A P,Mynar J L,Ma Y Z,Fleming G R,Fréchet J M J. J Am Chem Soc,2005,127 (28) 9952 ~ 9953

19 Critchley K,Jeyadevan J P,Fukushima H,Ishida M,Shimoda T,Bushby R J,Evans S D. Langmuir,2005,21 (10) 4554 ~ 4561

20 Jiang J Q,Tong X,Morris D,Zhao Y. Macromolecules,2006,39 (13) 4633 ~ 4640

21 Jiang J Q,Tong X,Zhao Y. J Am Chem Soc,2005,127 8290 ~ 8291

22 Shi Dongjian(施冬健),Liu Xiaoya(刘晓亚),Chen Mingqing(陈明清),Yang Cheng(杨成),Gu Zhengbiao(顾正彪). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2004,(4) 600 ~ 604

23 Wang M T,Zhu X G,Wang S X,Zhang L D. Polymer,1999,40 (26) 7387 ~ 7396

24 Shashidhar G V S,Ranga R K,Satyanarayana N,Sundaram E V. Polym Sci,Part C Polym Lett,1990,28 (5) 157 ~ 161

25 Yue Ling(岳玲),Tao Silu(陶斯禄),Zhang Xiaohong(张晓宏),Wu Shikang(吴世康). Journal of Functional Polymer(功能高分子学报),2005,8 (2) 248 ~ 254

26 Croll L M,Stover H D H. Langmuir,2003,19 (24) 10077 ~ 10080

27 Zhu M Q,Wei L H,Li M,Jiang L,Du F S,Li Z C,Li F M. Chem Commun,2001,4 365 ~ 366

28 Li F M,Zhu M Q,Zhang X,Wei L H,Du F S,Li Z C. ACS Symp Ser,2003,854 342 ~ 351

29 Davies M C,Dawkins J V,Hourston D J. Polymer,2005,46 1739 ~ 1753

30 Kahraman G,Beskardes O,Rzaev Z M O,Piskin E. Polymer,2004,45 5813 ~ 5828

31 Chernikova E,Terpugova P,Bui C,Charleux B. Polymer,2003,44 4101 ~ 4107

32 Kesim H,Rzaev Z M O,Dincer S,Piskin E. Polymer,2003,44 2897 ~ 2909

33 Davies M C,Dawkins J V,Hourston D J,Meehan E. Polymer,2002,43 4311 ~ 4314

34 Iyer A K,Greish K,Fang J,Murakami R,Maeda H. Biomaterials,2007,28 (10) 1871 ~ 1881

35 Zhang Y H,Huang J,Chen Y M. Macromolecules,2005,38 5069 ~ 5077

36 Sfika V,Tsitsilianis C. Macromolecules,2003,36 4983 ~ 4988

37 Bromberg L E,Barr D P. Macromolecules,1999,32 3649 ~ 3657

38 Fischer A,Brembilla A,Lochon P. Polymer,2001,42 1441 ~ 1448

39 Wei X,Hamley I W,Castelletto V. Eur Polym J,2004,40 47 ~ 56

40 Kagej K,Skerjanc J. Langmuir,1999,15 4251 ~ 4258

41 Cser A,Nagy K,Biczok L. Chem Phys Lett,2002,360 473 ~ 478

42 Honda C,Itagaki M,Takeda R,Endo K. Langmuir,2002,18 (6) 1999 ~ 2003

SYNTHESIS AND SELF-ASSEMBLING OF A NEW PHOTO-SENSITIVE TERPOLYMER

JIANG Jinqiang¹, FENG Yan¹, WANG Hongmei², ZHU Ye¹, ZHANG Shengwen¹,
CHEN Mingqing¹, LIU Xiaoya¹

(¹ School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

(² Beijing Institute of Pharmaceutical Chemistry, Beijing 102205)

Abstract A new photo-sensitive polymaleic anhydride terpolymer (P(FM₅C-co-MAH-co-St)) was synthesized using radical terpolymerization of maleic anhydride (MAH), styrene (St) and the macromonomer (FM₅C, a methacrylate derivate) with a photo-crosslinkable cinnamate pendent. The terpolymer was characterized by GPC, FTIR and ¹H-NMR. The self-assembling of the terpolymer was carried out in aqueous solutions. The basic strategy is to form photo-crosslinked colloid particles (PCCPs) by the photo-dimerization of the cinnamate groups under UV irradiation (> 300 nm), and then to regulate the morphology of PCCPs by the functional aminolysis reaction between maleic anhydride unit and 2-aminopyridine. It was found that the terpolymic colloid particles (TCPs) would gain a much closer morphology and a more hydrophobic local environment after the photo-crosslinking reaction, and the hydrophilic environment and the average size of PCCPs would increase after the aminolysis regulation. DLS analysis and TEM images showed that TCPs and PCCPs formed well defined solid nano-spheres in aqueous solutions with the average size of 100 nm, but after aminolysis reaction, the average size for PCCPs dramatically increased to about 150 nm. The pyrene probe technique showed that TCPs would gain a much closer morphology and a more hydrophobic local environment after photo-crosslinking with a low I_1/I_3 (1.40) against the high I_1/I_3 (1.75) before photo-crosslinking reaction, but after aminolysis reaction, the PCCPs expanded and the ratio increased to 1.67.

Keywords Terpolymer, Cinnamate, Photo-crosslinking, Aminolysis, Pyrene probe