

聚苯乙烯-*b*-聚谷氨酸苄酯刚柔嵌段共聚物的合成 及其层状形貌考察*

吴进 王琴 汤双凤 颜竹君**

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘要 以末端带胺基的聚苯乙烯(PS-NH₂)为引发剂,利用 *N*-羧酸内酸酐(*N*-carbonyl anhydride, NCA)法制备一种刚柔二嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚(γ-苄基-L-谷氨酸酯)(polystyrene-*b*-poly(γ-benzyl-L-glutamate), PS-*b*-PBLG)杂化聚肽,并研究该聚肽嵌段共聚物的分子结构、热性能、液晶性与自组装形貌的溶剂效应.以氢核磁共振波谱(¹H-NMR)和凝胶渗透色谱仪(GPC)表征两嵌段的摩尔比、分子量及其分布.利用示差扫描量热分析仪(DSC)与光学显微镜(POM)考察材料的热性质与液晶性.由小角X射线散射(SAXS)分析得知,两嵌段组分呈交替分布层状结构,聚肽层中α螺旋链在不同溶剂中会发生不同程度折叠;通过透射扫描电镜(TEM)清楚观察到PS-*b*-PBLG在1,2-二氯乙烷(EDC)中α螺旋折叠形成了条纹式层状形貌,不同于1,1,2,2-四氯乙烷(TCE)中α螺旋完全伸展形成的锯齿式层状形貌.

关键词 杂化聚肽,刚-柔二嵌段共聚物,α螺旋链折叠,相分离,层状结构

由于二嵌段共聚物可以形成多种非传统式的形貌或多层次的超分子结构,近年来,关于二嵌段共聚物的研究引起了人们的极大兴趣^[1-8].其中的聚肽嵌合体是一个前景广阔的研究领域,它泛指以化学键方式将人工合成的高分子与自然界的肽高分子(聚肽)结合形成的二嵌段共聚物^[1,9].在固相或液相体系,这种材料承接了两方面的优势,除了具有一般高分子材料的高溶解性、熔融加工性、橡胶弹性等,同时也具有聚肽材料的结构多样性、生物降解性和生物相容性等.这些特性使聚肽嵌合体可应用于模板^[10]、黏合剂^[11]、薄膜^[12]等领域,也可应用于药物靶向释放^[13,14]与组织工程^[15,16]等医学领域.

Gallot等最早对各种聚肽嵌合体的固态结构进行了深入的研究.他以由分子内氢键作用形成的α螺旋二次结构^[17]为主题,合成并分析了多种刚柔嵌段共聚物的二嵌段杂化聚肽,特别是柔性段为无定形聚丁二烯(PB)或聚苯乙烯(PS)链,刚性内部为形成α螺旋的聚(γ-苄基-L-谷氨酸)(PBLG)或聚(Z-L-赖氨酸)(PZLLys)的刚柔二嵌段共聚物.这类共聚物在固态或液态体系中会发生微相分

离,形成两相交替的层状结构^[1,18].层结构中α螺旋为了抵消相互间双极子-双极子作用,形成相嵌式的层内排列,在层中呈六方堆积结构(hexagonal-in-lamellar)^[19].通过小角X射线散射(small-angle X-ray scattering, SAXS)对微相分离后的两嵌段层厚度与α螺旋的长度进行考察发现,聚肽层中的α螺旋会发生折叠,此时聚肽层厚度小于α螺旋链完全伸展状态下的长度^[20].图1为聚苯乙烯-*b*-聚(γ-苄基-L-谷氨酸酯)(polystyrene-*b*-poly(γ-benzyl-L-glutamate), PS-*b*-PBLG)的α螺旋段在完全伸展或折叠时所形成的层状相分离结构的示意.α螺旋段的折叠情况一般依赖于嵌段共聚物的聚合度和两嵌段的化学结构与性质^[1].在一般情况下,PBLG的折叠数比PZLLys多,这是因为PZLLys的α螺旋较为刚硬;另外,在以PS为柔性段时α螺旋链的折叠次数也较PB时多.

Helmut等在另一方面更进一步明确溶剂性质与α螺旋折叠结构间的关联性,通过SAXS研究了较易发生折叠的PB-*b*-PBLG体系,并提出了α螺旋的折叠次数和溶剂的相关性^[21].例如,在1,1,2,2-四氯乙烷(1,1,2,2-tetrachloroethane,

* 2012-12-10 收稿,2013-02-28 修稿;博士学科点专项科研基金新教师基金(基金号 200802461084)、国家自然科学基金(基金号 20904004)和上海青年科技启明星计划(项目号 10QA1400400)资助.

** 通讯联系人, E-mail: cyen@fudan.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12389

TCE)溶剂中 α 螺旋内较强的氢键作用使其维持较强的刚性而不易折叠.相较于此,在另外一些溶剂,如 N,N -二甲基甲酰胺(N,N -dimethylformamide, DMF)、1,4-二氧六环(1,4-dioxane, DIO)、苯甲醚(anisole)和1,2-二氯乙烷(1,2-ethylene dichloride, EDC)等中,溶剂将影响 α 螺旋内氢键作用使分子链软化而发生折叠.

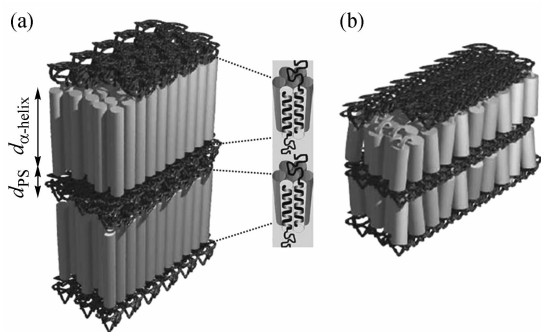


Fig. 1 Schematic illustration of PS-*b*-PBLG molecules packing in lamellar structure with α -helices (a) fully stretched and (b) folded

然而,具体的相分离形貌和溶剂的相关性尚未被考察.透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)法是观察两嵌段共聚物相分离形貌最直观有效的方法^[22-24]. Thomas 等以聚苯乙烯-*b*-聚异氰酸正己酯(polystyrene-*b*-polyhexylisocyanate, PS-*b*-PHIC)为研究对象,通过 TEM 对此刚柔二嵌段共聚物的相分离形貌进行了考察发现,刚性部分的体积分数 Φ_{PHIC} 与相分离形貌间有密切的关联^[25-28].分子量或体积分数的增加可使两相分离的层状形貌从交替式的波浪状(alternating wavy lamellar)向锯齿状(alternating zigzag lamellar)转移^[25, 26].

本文通过 SAXS 和 TEM 考察 PS-*b*-PBLG 体系中 α 螺旋折叠对此二嵌段共聚物相分离结构的影响.我们合成了 2 种不同组分和分子量的两嵌段聚合物样品 PS₉₂-*b*-PBLG₈₁ 和 PS₂₇₁-*b*-PBLG₇₂₄.首先通过凝胶渗透色谱仪(gel permeation chromatography, GPC)和氢核磁共振波谱仪(¹H-nuclear magnetic resonance, ¹H-NMR)分析具体的化学结构和组成;通过示差扫描量热分析仪(differential scanning calorimeter, DSC)分析热性质.由于 α 螺旋在有机溶剂中形成的是胆甾液晶相^[29, 30],通过偏光显微镜(polarizing microscope, POM)考察 PS-*b*-PBLG 溶致液晶的性质.此外,通过 SAXS 确立 PS₉₂-*b*-PBLG₈₁ ($\Phi_{\text{PBLG}} =$

0.621)在多种溶剂下形成的相分离结构及其周期长度.在确认 α 螺旋折叠的情况后,通过透射电镜(TEM)考察分子量较大的 PS₂₇₁-*b*-PBLG₇₂₄ ($\Phi_{\text{PBLG}} = 0.828$)的固态相分离形貌,并通过缓慢的溶剂干燥条件真实地模拟不同溶剂对聚合物形貌的影响.由 TEM 清楚地观察到 α 螺旋在不同溶剂中折叠造成的不同形貌,更进一步地表明溶剂对 PS-*b*-PBLG 相分离结构的影响.

1 实验部分

1.1 实验药品

正己烷、无水甲醇、苯甲醇、L-谷氨酸等均购自于国药集团化学试剂有限公司;三光气购自于 Alfa Aesar 公司;末端带胺基的聚苯乙烯(PS-NH₂)引发剂购自于 Polymer Source 公司;氯仿(以戊烯为稳定剂)和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)购自美国 TEDIA 公司;四氢呋喃(THF)、1,1,2,2-四氯乙烷(TCE)、1,2-二氯乙烷(EDC)和 1,4-二氧六环(DIO)等溶剂购自阿拉丁化学试剂公司;所有试剂未经过说明者均为分析纯.所用试剂在使用前均须经过干燥和纯化,四氢呋喃和正己烷先用硫酸镁干燥过滤后,加金属钠回流干燥,以常压蒸馏方式进行纯化后备用;DMF 用硫酸镁干燥过夜,加氢化钙进行回流干燥,在 100 °C 下进行减压蒸馏纯化后保存备用;对 TCE, EDC 用氯化钙干燥过夜,加入氢化钙进行回流干燥,然后减压蒸馏纯化后保存备用.

1.2 测试方法

¹H-NMR 为 BRUKER DMX500 型,溶剂为氘代氯仿,以四甲基硅烷(TMS)为内标,测试时加入约 3% 的三氟乙酸,将 α -螺旋结构解旋^[31];GPC 是 Waters 公司 Breeze 1525 型,以含有 0.05 mol/L 溴化锂的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为流动相;DSC 是采用美国 TA 公司 Q2000 型的示差扫描量热仪,升温速率为 10 K/min,测试范围为 -20 ~ 160 °C;采用偏光显微镜(Leica DM 2500 P)观察液晶织构;广角 X-射线衍射(Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)在由荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 仪器(40 kV, 40 mA)上进行;小角 X-射线衍射(SAXS)型号是 BRUKER NanoStar U SAXS System, 2θ 测试范围 0.2°~1.5°,X 射线波长 λ 为 0.1542 nm;TEM 是日立公司 H-600 型透射电子显微镜,电压为 75 kV.

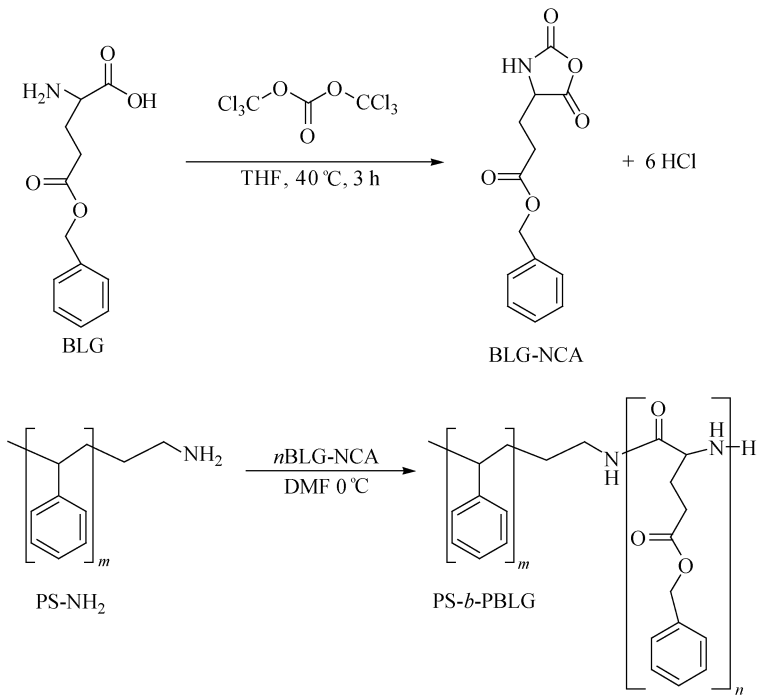
1.3 合成

在带有搅拌子的 150 mL 烧瓶中加入 25 g 的 L-谷氨酸 (0.17 mol) 与 26.3 mL 的苯甲醇 (0.26 mol), 在 65 ℃ 条件下缓慢滴加 18 mL 的 65% 的硫酸 (0.17 mol) 至溶液变清澈后, 在 65 ℃ 下继续反应 16 h, 反应结束后将反应液降温至室温, 并加入含有 28.56 g 碳酸氢钠 (0.34 mol) 水溶液使产物析出, 补加少量碳酸氢钠水溶液使溶液维持在 pH = 6 左右, 静置 1 h 后, 进行抽滤和水洗, 即得到粗产物; 将粗产物溶解于水中重结晶 3 次, 真空条件下 50 ℃ 烘干 24 h, 即得到纯化单体 γ -苄基-L-谷氨酸 (BLG), 磨成粉末备用。

在带搅拌子的 150 mL 反应瓶中加入 2 g (8.44 mmol) BLG 与 30 mL THF, 置入 40 ℃ 油浴锅中恒

温搅拌, 而后加入 1.08 g (3.66 mmol) 三光气, 反应约 2 h 后至溶液变清澈后再继续反应 1 h; 采用砂芯漏斗抽滤反应液, 向滤液中加入干燥的正己烷使 BLG-NCA 结晶析出, 在 -20 ℃ 下冷冻保存 12 h; 抽滤获得白色固体粗产物, 减压干燥, 重结晶 3 次以彻底除去三光气, 然后充分干燥待用^[32,33]。

在 500 mL 反应瓶中加入 BLG-NCA 和搅拌子, 抽真空充氩气反复 3 次. 在氩气气氛中加入干燥的 DMF, 溶解后在 0 ℃ 搅拌. 另在 250 mL 反应瓶中加入引发剂 PS-NH₂, 抽真空充氩气, 在氩气气氛中加入干燥的 DMF 充分溶解. 在干燥氩气气氛中, 将 PS-NH₂ 的 DMF 溶液加入 BLG-NCA 的 DMF 溶液中, 密封, 在 0 ℃ 温度下反应 14 天. 合成方程式如示意式 1.



Scheme 1 Synthetic routes of BLG-NCA and PS-*b*-PBLG

后处理是在反应结束后, 通过减压蒸馏除去大部分 DMF, 并将高浓度的溶液滴入甲醇中沉淀、洗涤、干燥后, 利用索氏提取器提馏粗产物, 于环己烷溶剂中回流 24 h, 使未反应的 PS 被溶剂萃取. 为进一步除去未反应的 PS, 将聚合物溶于 DMF/乙酸乙酯/环己烷三相的混合溶剂 (体积比 DMF: 乙酸乙酯: 环己烷 = 1:2:3) 中, 并用甲醇沉淀^[34,18]. 过滤干燥后即获得嵌段共聚物 PS-*b*-PBLG 产物。

1.3.1 剪切取向薄膜制备

将 PS-*b*-PBLG 溶解于 TCE 制备浓度 40 wt%

的溶液, 将溶液滴于玻璃基板上, 在 60 ℃ 挥发干燥并给予适当剪切力使 α 螺旋长轴沿剪切力方向取向. 干燥后薄膜经过蒸馏水浸泡可从玻璃壁上剥离获得. 薄膜的厚度范围为 0.01 ~ 0.02 mm, 在 85 ℃ 下经退火处理 12 h 后进行 WAXD 和 SAXS 测试, 以一次升降温消除结构变化的热历史. 其他溶剂的样品制备同 TCE.

1.3.2 TEM 样品制备

将 PS-*b*-PBLG 分别溶解于 TCE 和 EDC 中, 配置 6 mg/mL 的稀溶液, 用注射器注射一滴至镀有碳膜的铜网上. 将铜网置于密闭的玻璃容器中,

在溶剂饱和蒸汽压的氛围下使液滴以极缓慢的速度挥发干燥,约 12 h;将铜网抽真空干燥后置于 85 ℃ 温度下进行退火处理 12 h,然后进行测试.

2 结果与讨论

2.1 分子结构表征

利用¹H-NMR 和 GPC 对第一嵌段 PS-NH₂ 和两嵌段聚合物 PS-*b*-PBLG 的化学结构与组成进行表征. PS-*b*-PBLG 的¹H-NMR 图谱如图 2 所示,图 2(a)中除了出现了 PS-NH₂(图 2(b))中各氢的化学位移峰,还出现了 α、ε、α、γ 和 β 等与 PBLG 相关的特征峰,由此确立了二嵌段共聚物的化学结构. GPC 结果如图 3 所示,由 GPC 分析得知

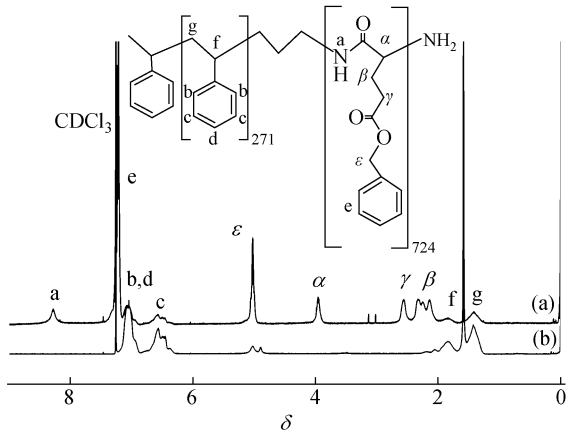


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of (a) PS-*b*-PBLG and (b) PS-NH₂

第一嵌段的分子量及其分布, S2 第一嵌段 PS-NH₂ 的数均分子量 (M_n) 为 28,210, 分子量分布 1.02, PS 的重复单元个数为 271; 共聚合后的 PS-*b*-PBLG 的分子量明显增大, 分子量分布约 1.80. 再依据¹H-NMR 中 PS 嵌段苯环上的信号峰 c 与 PBLG 侧链上 ε 的积分面积比获得两嵌段的组成比: 样品 S2 中的组分为 2.67, 相应的第二嵌段聚合度为 724, 因此将样品 S2 命名为 PS₂₇₁-*b*-PBLG₇₂₄. 若分散分布单一两嵌段聚合物 PS₂₇₁-*b*-PBLG₇₂₄ 分子量应为 186 776, 远大于 GPC 的测试结果 ($M_n = 48\ 620$), 这可能是因为两嵌段聚合物会在测试溶剂进行自组装从而影响其测试的精度. 样品 S1 和样品 S2 的相关信息见表 1.

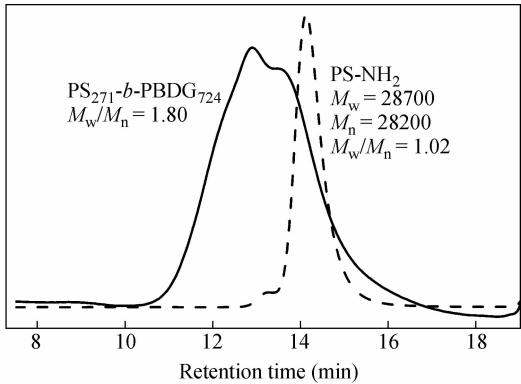


Fig. 3 Comparison of GPC spectra of PS-NH₂ and PS-*b*-PBLG (S2)

Table 1 Information of the synthesized compounds of PS-*b*-PBLG

Sample	PS-NH ₂		PS <i>m</i> - <i>b</i> -PBLG _{<i>n</i>}			<i>m</i> ^a	<i>n</i> ^b	Φ _{PBLG} ^d	<i>f</i> _{PBLG}
	<i>M</i> _n ^a	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^a	<i>M</i> _n ^a	<i>M</i> ^c	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^a				
S1	9,560	1.06	13,432	27,239	1.38	92	81	0.613	0.468
S2	28,210	1.02	48,620	186,776	1.80	271	724	0.828	0.728

^aBased on the GPC data; ^bBased on the¹H-NMR data; ^cMolecular weight calculated from the degree of polymerization; ^dVolume fraction calculated based on the density of PS and PBLG, *i. e.*, PS = 1.090 g/mL and PBLG = 1.274 g/mL.

2.2 热性质分析

DSC 结果如图 4 所示. 样品 S2 薄膜的样品以 10 K/min 的升温速率从 -20 ℃ 加热到 150 ℃, 而后再以相同速率降温到 -20 ℃ 进行第二次的扫描. 在第二次扫描中发现 10 ~20 ℃ 有温度梯级, 应是 PBLG 嵌段的玻璃化转变温度^[35], 而另外在 70 ~80 ℃ 的温度梯级被视为是 PS 的玻璃化转变温度^[36]. S1 的热性质与 S2 类似. 在第一次升温过程中出现的较大的吸热峰并不可逆, 而且只发生在第一次的加热过程和降温过程, 在第二、三次

扫描时未出现. 因此推论此峰并非液晶相转变峰, 应是在固态下的一种分子结构转变, 即 PBLG 嵌段从 7/2 α 螺旋到 18/5 α 螺旋的结构转变^[37]. 由于 S2 中的 BLG 聚合度较 S1 中的大, 此吸热峰也因此从 95 ℃ 增加至 110 ℃.

2.3 液晶观察

样品 S2 及分子量相近的 PBLG 均聚物 ($M_w = 171\ 300$, $DP = 782$, $PDI = 1.08$) 在 20 wt% TCE 溶液下的液晶性质如图 5(a) 和 5(b). 与 PBLG₇₈₂ 出现视野明亮的胆甾液晶平面织构(图 5(a))相

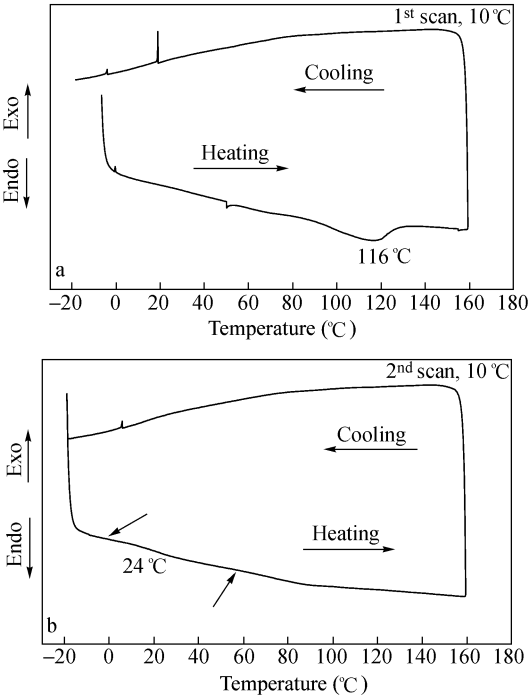


Fig. 4 The DSC thermograms of **S2** film in the (a) 1st and (b) 2nd scan
The rate of the scan is 10 K/min.

比,**S2** 的视野较暗(图 5(b)),球晶的黑十字说明微弱的双折射性质,这可能是由于分子链自身的热运动排列形成局部有序的胆甾液晶相所造成. 由于样品 **S2** 的分子量分布较宽的缘故,**S2** 未出现如文献报道中所述近晶织构的条纹或针织状纹理^[9].

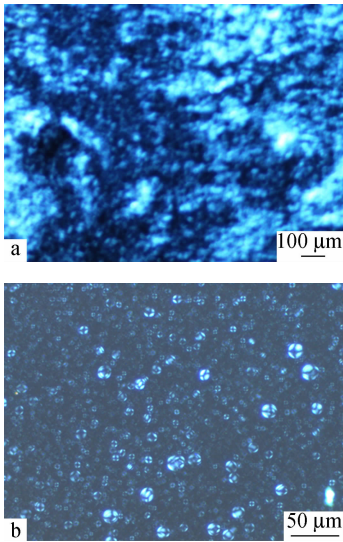


Fig. 5 Optical polarizing micrographs of the ~ 20 wt% concentrated solutions of PBLG₇₈₂ and **S2**

2.4 X 射线分析

由样品 **S1** 制备的剪切取向薄膜 A (TCE) 的 WAXD 和 SAXS 图像如图 6(a) 和 6(b) 所示. 此外,对不同溶剂下所制备的膜 A (TCE)、膜 B (THF)、膜 C(DMF)、膜 D(EDC) 和膜 E (DIO) 等非取向薄膜也进行了 X 射线结构鉴定,衍射或散射强度如图 7,横轴为散射矢量 (scattering vector, *s*),代表的是有序周期结构长度的倒数.

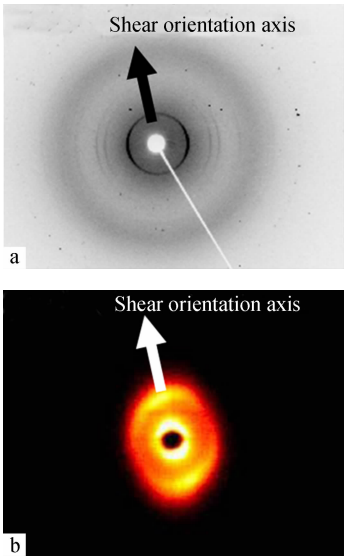


Fig. 6 The (a) WAXD and (b) SAXS patterns of **S1** with respect to the shear orientation axis

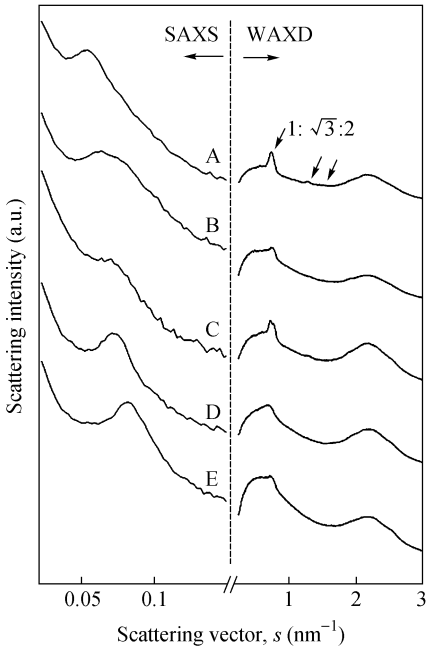


Fig. 7 The WAXD and SAXS intensity curves of film A ~ E (A: TCE, B: THF, C: DMF, D: EDC, E: DIO)

在图 6(a)中,广角图像中衍射峰垂直于剪切力的方向,这说明此结构有关于螺旋间的排列.膜 A 出现的广角衍射峰群的长度分布符合 $d_{100}:d_{010}:d_{200}=1:1/\sqrt{3}:1/2$,说明螺旋呈六方堆积的排列结构,螺旋间距离为 1.52 nm.然而膜 B-E 的二级衍射峰并不明显.另一方面,图 6(b)中出现的小角散射峰平行于剪切方向,即螺旋轴方向,周期长度远大于分子间的距离,因而此周期可视为是有较大周期长度的相分离结构周期.综上所述,样品 S1 在薄膜中形成的是层中六方堆积结构^[20],其中小角中的散漫散射峰说明了层的周期长度有一定的波动.基于简单的考虑,在两相接口面积固定的情况下,相分离结构中各组分层的厚度应与各自所占的体积分数呈正比^[1].我们依据所测的小角周期长度、由各自所占的体积分数计算出的各层的厚度 d_{PS} 和 d_{PBLG} ,链段的折叠情况整理于表 2.依据螺旋一个 BLG 单元长度为 0.15 nm 来计算^[38],在完全伸直的状态下 S1 的螺旋长约 12.15 nm.如表 2,膜 A 的周期长为 18.39 nm, d_{PBLG} 约 11.27 nm.由于完全伸展时的螺旋链长与 PBLG 层的厚度相当,推论样品 S1 的螺旋链在膜 A 中完全伸展,并以相互穿插的方式排列.结果整理如表 2,相较其它干燥溶剂,例如在膜 B-E 中所测的 d_{PBLG} 都相对较短,意指聚肽螺旋链在这些溶剂中发生了不

完全折叠(见图 1(b)).

2.5 TEM 观察

用 TEM 直观考察了 S2 的相分离结构.图 8(a)和(b)是 S2 分别在 TCE 与 EDC 溶液中经过缓慢干燥后的自组装形貌.其中黑色部分为衬度较高的 PS 相,白色部分则为衬度较低的 PBLG 相^[24].如图 8(a),S2 在 TCE 溶剂形成黑白交替的层状锯齿形貌,类似的形貌也出现在刚性部分体积分数较高($\Phi_{\text{PHIC}}=0.70.9$)的 PS-*b*-PHIC 刚柔二嵌段体系^[13].在 S2 中 724 个谷氨酸单元长约 109 nm,推算层周期长约 132 nm,基本符合 TEM 中黑白相间的层周期距离 130~140 nm.此结构中的分子排列应如图 8(c)所示,白色部分的螺旋相互穿插,螺旋轴方向(*n*)相对于锯齿层的两法线方向(*p*)呈约 45 度角排列.层的厚度分布不均可能由于分子量分布较宽($\text{PDI}=1.80$)所造成^[39].

在 EDC 干燥情况下的相分离形貌如图 8(b)所示,与 TCE 干燥的形貌相比,层的周期长度变短,约 60~65 nm,螺旋大约折叠 1 次,即 $d_{\text{PBLG}}\sim 54.5$ nm 和 $d_{\text{PS}}\sim 11.3$ nm,结构中的分子排列应如图 8(d)所示.折叠的情况呼应在 S1 体系中出现的结果,由于螺旋折叠缩短了层的周期宽度,相分离结构也由交替式的锯齿层状形貌转变为紧密的条纹式形貌. TEM 的形貌与 SAXS 的结果相吻合,相分离形貌的变化也说明了溶剂对于螺旋链段所造成的折叠效应.

3 结论

通过 NCA 开环聚合法制备 PS₉₂-*b*-PBLG₈₁ 和 PS₂₇₁-*b*-PBLG₇₂₄ 2 种二嵌段杂化聚肽.除了对其化学组分、热性能和液晶性质进行表征外,通过 X

Table 2 The period length of film A-E detected from SAXS data

Film	Solvent	<i>d</i> (nm)	<i>d</i> _{PS} (nm)	<i>d</i> _{PBLG} ^a (nm)	<i>n</i> ^b
A	TCE	18.39	7.12	11.27	0
B	THF	15.76	6.10	9.66	0.5
C	DMF	14.24	5.51	8.73	1
D	EDC	13.38	5.18	8.20	1
E	DIO	12.26	4.74	7.52	1

^a Based on the calculation of $d_{\text{PS}}/d_{\text{PBLG}}=\Phi_{\text{PS}}/\Phi_{\text{PBLG}}$ and $d=d_{\text{PS}}+d_{\text{PBLG}}$; ^b *n* is the number of PBLG folds.

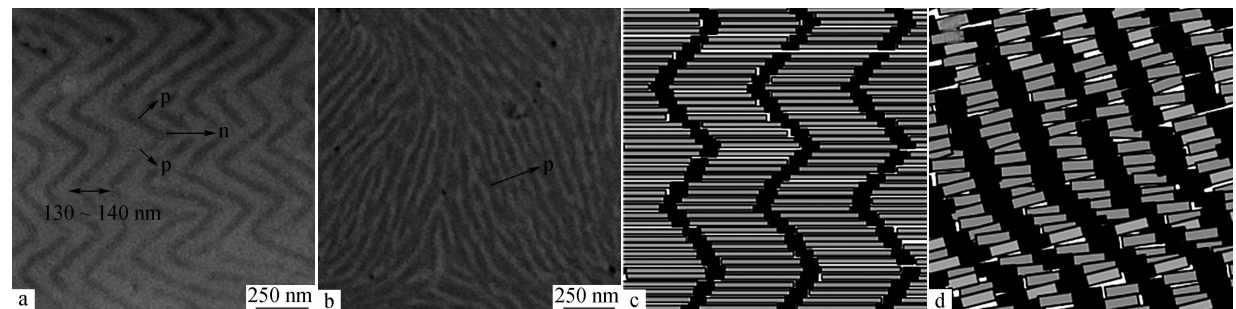


Fig. 8 The TEM micrographs of the solid-state morphologies of by PS-*b*-PBLG (S2) rod-coil diblock copolymers dried from (a) TCE and (b) EDC, respectively; The schematic packing model showing the packing arrangement of (c) the in interdigitated and unfolded α -helical rod (gray) and coil (black) segments in zigzag morphologies and (d) on molecules with folded α -helical rods

射线衍射确认其相分离结构,及在不同溶剂干燥条件下的相分离周期长度. 此外,通过 TEM 直接观察了 PS₂₇₁-*b*-PBLG₇₂₄ 在 TCE 和 EDC 2 种溶剂中的相分离形貌,发现相较于在 TCE 中层状交替

式锯齿形貌,在 EDC 中由于 α 螺旋折叠使形貌变化成条纹式图案,说明溶剂效应对 PS-*b*-PBLG 相分离行为产生了重要的影响.

REFERENCES

1 Gallot B. ProgPolymSci,1996,21:1035 ~1088

2 Muthulumar M, Ober C K, Thomas E L. Science,1997,277:1225 ~1232

3 Klok H A, Lecommandoux S. Adv Mater,2001,13:1217 ~1229

4 Lee M, Cho B Ki, Zin W C. Chem Rev,2001,101:3869 ~3892

5 Li W, Gersappe D. Macromolecules,2001,34:6783 ~6789

6 Ikkala O, Brinke G. Science,2002,295:2407 ~2409

7 Elemans JA AW, Rowan A E, Nolte R J M. J Mater Chem,2003,13:2661 ~2670

8 Olsen B D, Segalman R A. Mater Sci Eng R,2008,62:37 ~66

9 Schlaad H, Antonietti M. EurPhys J E,2003,10:17 ~23

10 Cha J N, Stucky G D, Morse DE, Deming T J. Nature,2000,403:289 ~292

11 Yu M, Deming T J. Macromolecules,1998,31:4739 ~4745

12 Yoda R, Komatsuzaki S, Hayashi T. Biomaterials,1995,16:1203 ~1209

13 Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y. Adv Drug Deliv Rev,2001,47:113 ~131

14 Deming TJ. Adv Drug Deliv Rev,2001,54:1145 ~1155

15 Nowak A P, Breedveld V, Pakstis L, Ozbas B, Pine D J, Pochan D, Deming T J. Nature,2002,417:424 ~428

16 Breedveld V, Nowak A P, Sato J, Deming TJ, Pine D J. Macromolecules,2004,37:3943 ~3953

17 Pauling L, Corey R B. Proc Natl Acad Sci USA,1951,37:241 ~250

18 Douy A, Gallot B. Polymer,1982,23:1039 ~1044

19 Schlaad H, Kukula H, Smarsly B, Antonietti M, Pakula T. Polymer,2002,43:5321 ~5328

20 Schlaad H, Losik M, Smarsly B. EurPhys J E,2004,15:407 ~411

21 Schlaad H, Smarsly B, Below I. Macromolecules,2006,39:4631 ~4632

22 Minich E A, Nowak A P, Deming T J, Pochan D J. Polymer,2004,45:1951 ~1957

23 Zhu Guoquan(朱国全), Chen Tao(陈涛), Lin Jiaping(林嘉平), Dong Xiubin(董秀斌). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(5):732 ~735

24 Zhang Xiaozhong(章晓中). Electron Microscopy and Analysis(电子显微分析). Beijing(北京):Tsinghua University Press(清华大学出版社),2006. 132 ~135

25 Thomas EL, Ober C K, Chen J T. Science,1996,273:343 ~346

26 Chen J T, Thomas E L, Ober C K, Hwang S S. Macromolecules,1995,28:1688 ~1697

27 Li C Y, Tenneti K K, Zhang D, Zhang H L, Wan H X, Chen E Q, Zhou Q F, Carlos A O, Igos S, Hsiao B S. Macromolecules,2004,37:2854 ~2860

28 Tenneti K K, Chen X F, Li C Y, Tu Y F, Wan X H, Zhou Q F, Sics I, Hsiao B S. J Am Chem Soc,2005,127:15481 ~15490

29 Flory P J. Proc R Soc London,1956, A234:73 ~89

30 Robinson C. Trans Faraday Soc,1956,52:571 ~592

31 Duke R W, Du Pre D B, Hines W A, Samulski E T. J Am Chem Soc,1976,98(11):3094 ~3101

32 Blout E R, Karlson R H. J Am ChemSoc,1956,78:941 ~946

33 Poche D S, Moore M J, Bowles, J L. Synth Commun,1999,29:843 ~854

34 Billot T P, Douy A, Gallot B. MakromolChem,1977,178:1641 ~1650

35 Papadopoulos P, Floudas G. Biomacromolecules,2004,5:81 ~91

36 Lecommandoux S, Achard M F, Langenwalter J F, Klok H A. Macromolecules,2001,34:9100 ~9111

37 Watanabe J, Uematsu I. Polymer,1984,25:1711 ~1717

38 Block H. Poly(γ -benzyl-L-glutamate) and other glutamic acid containing polymers. New York:Gordon and Breach,1983. 215

39 Schlaad H, Bernd S, Magdalena L. Macromolecules,2004,37:2210 ~2214

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHASE-SEPARATED LAMELLAR MORPHOLOGIES OF ROD-COIL TYPE POLYSTYRENE-*b*-POLY(γ -BENZYL-L-GLUTAMATE) POLYPEPTIDE HYBRIDS

Jin Wu, Qin Wang, Shuang-feng Tang, Chu-chun Yen

(*Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract Using the primary amino-ended polystyrene (PS-NH₂) as the macroinitiator, diblock copolymers of polystyrene-*b*-poly(γ -benzyl L-glutamate) (PS-*b*-PBLG) polypeptide hybrids were synthesized by the ring opening polymerization of *N*-carbonyl anhydride (NCA) method. The molecular weight and its distribution ($M_w/M_n = 1.4 \sim 1.8$) were characterized by GPC. Comparing with the first segment, the molar ratios of the compound could be confirmed by ¹H-NMR. The thermoproperties characterized by differential scanning calorimetry (DSC) indicate two temperature step changes at 10 ~ 20 °C and 70 ~ 80 °C, corresponding to the two glass transitions of PBLG and PS, respectively. The texture of PS-*b*-PBLG in 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) under a polarizing microscope (POM) shows relatively weak birefringence comparing with that of the PBLG homopolymer, but it still maintains some cholesteric liquid crystalline properties. In structure of the shear-oriented solid film, α -helical segments were arranged in hexagonal packing, while another larger period parallel to the helical axis was found in small-angle X-ray scattering (SAXS) pattern, indicating a phase-separated structure of alternative lamellar. The morphologies were observed through the transmission scanning electron microscope (TEM). Unlike the zigzag-lamellar texture of films from TCE, the texture of films dried from 1,2-dichloroethane (EDC) is stripe-shaped. The different morphology is due to the solvent effects on the rigidity of α -helix, which means the shorter cycle length should be attributed to the α -helical folding. It is therefore concluded the self-assembled structure of PS-*b*-PBLG is changed by the solvents.

Keywords Polypeptide hybrids, Rod-Coil diblock copolymers, α -helix chain folding, Phase separation, Lamellar structure