

两亲性线型 - 梳型共聚物 PEO-b-[P(St-co-HEMA)-g-PCL]

的合成与表征

徐学伟 贾中凡 李钟玉 黄骏廉

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程教育部重点实验室, 上海, 200433)

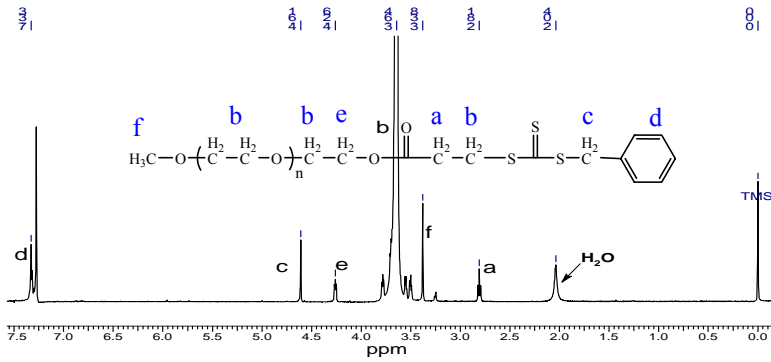
关键词: 可逆加成-裂解链转移聚合, 两亲性, 自组装

最近十年来, 由于 ATRP (原子转移聚合)、SFRP (稳定自由基聚合) 和 RAFT (可逆加成裂解链转移聚合) 等活性自由基聚合的飞速发展和其他活性聚合 (如阴离子、阳离子和基团转移聚合) 的继续应用, 设计、合成和表征具有复杂结构的共聚物以及研究这些共聚物的自组装形态是目前高分子科学的研究热点之一。

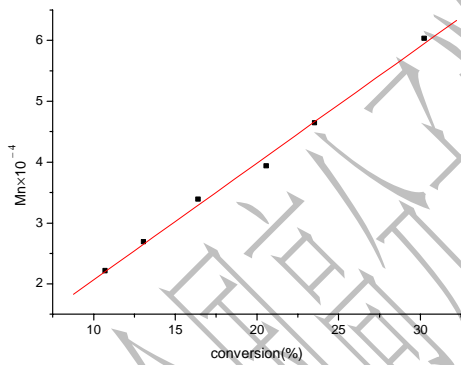
在我的工作中, 通过活性阴离子聚合、RAFT(可逆加成-裂解链转移聚合)和 ROP(配位-插入开环聚合)的顺利结合, 合成了一种新型的两亲性线型 - 梳型共聚物 PEO-b-[P(St-co-HEMA)-g-PCL], 它由亲水的线型 PEO 和疏水的梳型的 [P(St-co-HEMA)-g-PCL]组成。这种线型 - 梳型的两亲性聚合物的合成与自组装行为研究的文献报道不多, 我们希望这种特殊结构的共聚物在自组装方面有着与众不同的形态。它的合成主要分为三步: 第一步, 利用活性阴离子的聚合机理, 合成甲氧基封端的单羟基聚乙二醇 MPEG。第二步, MPEG 与 BSPA (3 - 苄基三硫酯丙酸) 通过缩合反应耦合成大分子 RAFT 试剂 MPEG-BSPA。在 60 °C 下, 利用 RAFT 的聚合机理, AIBN 为引发剂, MPEG-BSPA 为链转移剂, 合成了分子量可控的多羟基嵌段共聚物 PEO-b-P(St-co-HEMA)。第三步, 以合成的多羟基嵌段共聚物 PEO-b-P(St-co-HEMA)为母体, 其上的 HEMA 单元的羟基在 Sn(Oct)₂(辛酸亚锡)催化下引发 ε-CL(ε-己内酯)聚合, 合成了 PCL 侧链长度不同的线型 - 梳型共聚物 PEO-b-[P(St-co-HEMA)-g-PCL]。用 GPC(凝胶渗透色谱)表征了共聚物的分子量及分子量分布, UV (紫外分光光度计) 和 ¹H NMR(核磁共振)表征了 BSPA 的耦合效率, ¹H NMR 还用来表征共聚物的结构组成以及计算共聚物的真实分子量。

1, 大分子 RAFT 试剂的制备

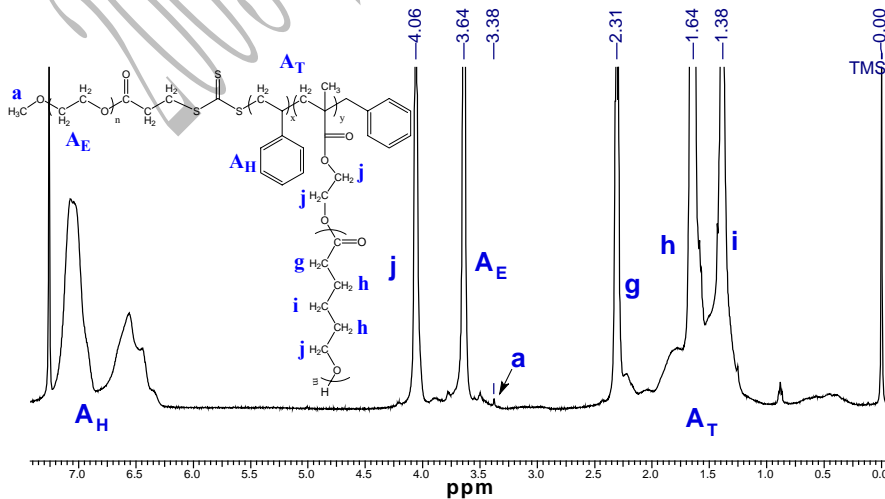
先用阴离子活性聚合合成了单羟基的聚乙二醇 (MPEG), 按照文献¹合成了带有羧基的三硫酯 BSPA, 用 DCC 缩合的方法使之耦合, 合成了具有一个三硫酯端基的 PEO (MPEG-BSPA)。并且用两种方法测量了三硫酯的耦合效率, 都是 100%。



2, 在大分子 RAFT 试剂 MPEG-BSPA 的调控下, AIBN 引发苯乙烯 (St) 和甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 共聚, 合成出多羟基母体共聚物 PEO-b-P(St-co-HEMA)。对 MPEG-BSPA 调控 St 和 HEMA 共聚的可控性进行了研究, 证明了该聚合过是活性聚合。



3, 以多羟基 PEO-b-P(St-co-HEMA)为母体, 在 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化下, 引发了 ϵ -CL 开环聚合, 得到了目标共聚物 PEO-b-[P(St-co-HEMA)-g-PCL]。根据 NMR 数据计算了 PCL 侧链的平均长度。



参考文献：

1. Stenzel, M. H.; Davis, T. P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2002, 40, 4498.

Synthesis and Characterization of Amphiphilic Linear-comb like diblock Poly(ethyleneoxide)-b-[Poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(ϵ -caprolactone)] using Sequential Controlled Polymerization

Xuwei Xu, Zhongfan Jia, Zhongyu Li and Junlian Huang

Keywords: RAFT, Amphiphilic, Self-assembly

ABSTRACT: A well-defined amphiphilic linear-comb like diblock poly(ethylene oxide)-b-[poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(ϵ -caprolactone)] was synthesized by combination of ring-opening anionic polymerization, reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) with coordination-insertion ring-opening polymerization (ROP). First, MPEG with 3-benzylsulfanylthiocarbonylsulfanylpropionic acid (BSPA) end group (MPEG-BSPA) was synthesized by the condensation reaction of MPEG and BSPA, which can be used as a macro-RAFT agent. $^1\text{H-NMR}$ and UV data demonstrated the condensation was quantitative. Second, the copolymerization of styrene (St) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was carried out at 60 °C in the presence of MPEG-BSPA using AIBN as initiator. The molecular weight of PEO-b-poly(St-co-HEMA) calculated from $^1\text{H-NMR}$ data increased with the monomer conversion, which indicated that the polymerization courses are under control. Third, the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone was then initiated by the hydroxyl groups of the PEO-b-poly(St-co-HEMA) precursors in the presence of stannous octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). The real molecular weight of the total copolymer and the individual PCL side chain were calculated from the $^1\text{H-NMR}$ data. Thus, the amphiphilic linear-comb like diblock copolymer PEO-b-[P(St-co-HEMA)-g-PCL] was obtained and its self-assembly behavior in the selective solvents was going to be researched.