

聚己内酯-*b*-聚乙二醇大分子单体的酶催化合成 及其原子转移自由基聚合

刘瑞雪 石 艳 付志峰*

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 以固定化的脂肪酶(Novozyme-435)为催化剂, 聚乙二醇单甲醚(MPEG)为引发剂, 丙烯酸乙烯酯(VA)为封端剂, 进行 ϵ -己内酯的酶催化开环聚合, 得到了 ϵ -丙烯酰氧基聚己内酯/聚乙二醇单甲醚嵌段共聚物型大分子单体(APCL-*b*-MPEG), 其分子量为 2510, 分子量分布系数为 1.11。对该大分子单体进行原子转移自由基聚合, 得到分子量为 22784、分子量分布系数为 1.19 的梳状接枝共聚物。

关键词: 酶催化开环聚合; 原子转移自由基聚合; ϵ -己内酯; 嵌段共聚物; 大分子单体

中图分类号: O631

通过大分子单体的均聚可得到主链上每一单体单元均含有一条侧链的结构规整的梳状聚合物^[1]。大分子单体可以通过活性聚合的方法制备, 如阴离子聚合、阳离子聚合、基团转移聚合、开环移位聚合以及活性自由基聚合等。酶作为一种生物催化剂, 与传统的化学催化剂相比具有环境友好、反应条件温和、反应效率高、作用底物专一和资源可再生等优点^[2], 近年来, 被广泛用于高分子合成的研究^[3-5]。

本文以聚乙二醇单甲醚(MPEG)为大分子引发剂, 在酶催化作用下先引发 ϵ -己内酯开环聚合(ROP), 获得两亲性的聚乙二醇-*b*-聚己内酯嵌段共聚物; 在同一反应体系中再加入丙烯酸乙烯酯(VA)进行端基置换, 从而获得了 ϵ -丙烯酰氧基聚己内酯/聚乙二醇单甲醚嵌段共聚物型大分子单体, 并对该大分子单体的原子转移自由基聚合(ATRP)进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 原料

ϵ -己内酯(ϵ -CL, ACROS 公司, 99.5%)经氢化钙干燥后减压蒸馏, 再脱空气、充氩气和密封后置于冰柜中储存。聚乙二醇单甲醚(MPEG, Aldrich

公司, $M_n = 2000$), 用甲苯共沸蒸馏 3 次, 去除所含的水分。丙烯酸乙烯酯(VA, Aldrich 公司, 98%)。Novozyme-435(Novozyme 公司, 丙烯酸树脂固定化的脂肪酶), 在室温下用 P_2O_5 减压干燥 2 d。甲苯(北京化工厂, 分析纯), 用氢化钙干燥后常压蒸馏, 加入钠丝干燥, 脱空气和充氩气后密封。N-正丙基-2-吡啶甲醛缩亚胺(NPPMA), 根据文献合成^[6]。溴异丁酸乙酯(Aldrich 公司, EB IB, 98%), 使用前减压蒸馏精制。溴化亚铜(CuBr, 上海振欣试剂厂, 分析纯), 用稀醋酸反复浸泡至上层清液为无色, 过滤除去稀醋酸, 用丙酮反复洗涤, 然后用布氏漏斗抽滤, 将滤得的溴化亚铜在室温下真空干燥, 避光保存。

1.2 ϵ -丙烯酰氧基聚己内酯-*b*-聚乙二醇单甲醚大分子单体(APCL-*b*-MPEG)的酶催化合成

预干燥的两口瓶中加入 MPEG (10 g, 5 mmol)、 ϵ -CL (2.85 g, 25 mmol)、Novozyme-435 (0.285 g)、甲苯(4.6 mL)和几粒活化的分子筛(0.4 nm)。体系在冰盐浴保护下经反复抽真空和充氩气排除体系中的氧后, 在氩气保护下密封, 置于 60 的恒温油浴振荡器(200 r/min)中。反应一定时间, 用注射器往体系中注入一定量的 VA (1.0 g, 10 mmol), 继续反应一定的时间。向体系中加入三氯甲烷, 停止反应, 抽滤除去酶, 用三氯甲烷洗涤酶 3 次, 合并有机相。浓缩有机相, 用正己烷为沉淀剂, 得到白色固体粉末, 室温下真空干燥至恒质量, 产率约 89%。

1.3 APCL-*b*-MPEG的原子转移自由基聚合

在带有磁力搅拌子的干燥两口瓶中加入 APCL-

收稿日期: 2006-04-27

第一作者: 女, 1971 年生, 博士生

*通讯联系人

E-mail: fuzf@mail.buct.edu.cn

b-MPEG (2.5 g, 1 mmol)、铜粉 (2.1 mg, 0.03 mmol)、NPPMA (30 mg, 0.2 mmol)、CuBr (10 mg, 0.06 mmol)、EBIB (13 mg, 0.06 mmol) 和甲苯 (1 mL)。密封后,液氮冷冻反应体系,抽真空、通氩气和熔融数次。反应于 90 °C 恒温油浴中进行,一定的时间后,用注射器从两口瓶中取出一定量的聚合物溶液,稀释后进行凝胶渗透色谱 (GPC) 测试。最终的聚合物溶液加入氯仿稀释,用氧化铝柱吸附除去催化剂,正己烷为沉淀剂,得到粉末状共聚物,真空干燥至恒定质量。

1.4 聚合物的表征

聚合物的分子量及其分布用 GPC 测定,温度为 30 ℃,淋洗剂为四氢呋喃,流速 1.0 mL/min,柱子为 Styragel HR1、HT3 和 HT4, Waters 515 泵, Waters 2410 示差检测器,用聚苯乙烯标样对色谱柱进行校正。用 ¹H-NMR (Bruker AC-600) 表征聚合物的分子结构, CDCl₃ 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物型大分子单体 APCL-*b*-MPEG 的合成

制备 APCL-*b*-MPEG 大分子单体的反应步骤及其聚合所得产物的结构如图 1 所示。

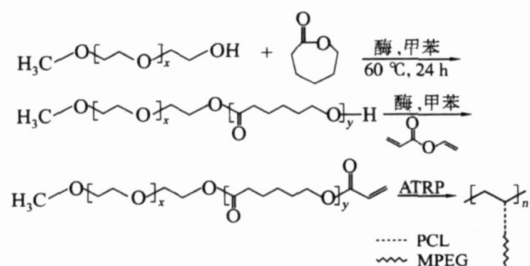


图1 酶促内酯开环聚合与活性自由基聚合相结合制备
密接枝 APCL-*b*-MPEG 共聚物刷

Fig. 1 Synthesis of the amphiphilic APCL-*b*-MPEG copolymer brush by a combination of enzymatic ROP and ATRP

图2是APCL-*b*-MPEG与大分子引发剂MPEG的GPC谱图叠加。从GPC谱图中可观察到,APCL-*b*-MPEG的分子量向高分子量方向平行位移,说明MPEG完全引发了-CL开环聚合,所得APCL-*b*-MPEG的分子量呈单峰分布,分子量分布较窄($\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为1.11,见图2)。

图3为APCL-*b*-MPEG的核磁氢谱。 $\delta = 3.36$ 处的化学位移峰(a)代表MPEG端甲氧基的3个氢

原子 (3H , $-\text{O}-\text{CH}_3$) ; $\delta = 4.13$ 处的化学位移峰 (d)

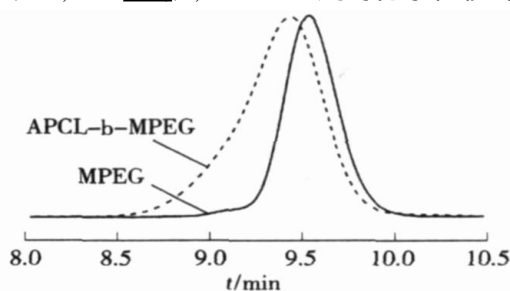


图 2 MPEG和 APCL-b-MPEG的 GPC 谱图

Fig. 2 GPC trace of the copolymer of APCL-*b*-MPEG and MPEG

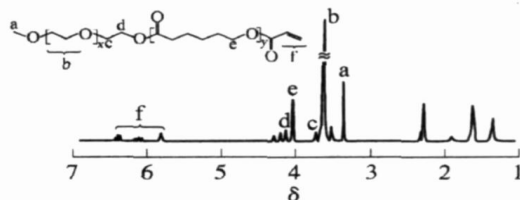


图 3 酶催化聚合所得 APCL-*b*-MPEG 的核磁谱图

Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of APCL-*b*-MPEG via enzyme-catalyzed ROP

代表 MPEG 与 $-CL$ 单元反应形成的酯键的亚甲基质子 ($2H, -OCH_2 \underline{CH_2} OOC$) ; $\delta = 4.02$ 处的化学位移峰 (e) 代表 PCL 重复单元中形成酯键的亚甲基质子 ($2H, -(CH_2)_4 \underline{CH_2} OOC$) ; $\delta = 5.79 \sim 6.40$ 处的化学位移峰 (f) 代表与 PCL 相连的端丙烯酰氧基的三个不饱和质子 ($2H, -OOC \underline{CH=CH_2}$) 。因 a 与 f 峰的积分面积的比值约等于它们所代表的质子个数的比值, 所以认定所有的末端羟基均与 VA 发生了酯交换反应, 得到了末端为丙烯酰氧基的大分子单体 APCL-*b*-MPEG。由 e 峰的积分面积 S_e 与 a 或 f 的积分面积 S_a 或 S_f 的比值, 即可计算出 PCL 段的链节数, 从而可计算出 PCL 链段的数均分子量。计算式如下

$$\overline{M}_{n, \text{PCL}} = \frac{3 \times S_c}{2 \times S_a(S_f)} \times M_{\text{-CL}}$$

带入相应数据得到 $\overline{M}_{n, \text{GPC}}$ 值 (为 456), 已知 MPEG 的分子量为 2000, 考虑到端丙烯酰氧基的分子量为 54, 则 APCL-*b*-MPEG 的数均分子量 $\overline{M}_{n, \text{NMR}} = 456 + 2000 + 55 = 2510$ 。GPC 检测结果为 $\overline{M}_{n, \text{GPC}} = 3686$, 比实际分子量大, 这是由于 GPC 所测分子量是以单分散的线性聚苯乙烯为标准测定的, 故 GPC 所得的分子量是相对于聚苯乙烯的分子量。

2.2 两亲性大分子单体进行原子转移自由基聚合初探

以 $\text{CuBr}/\text{Cu}/\text{NPPMA}$ 为催化体系进行 APCL-*b*-MPEG 的 ATRP, 发现该大分子单体具有很高的反应活性。反应仅进行了 20 h, 体系的黏度已很大, GPC 的检测结果如图 4 所示, 仅有 3.2 % 的大分子单体残留。

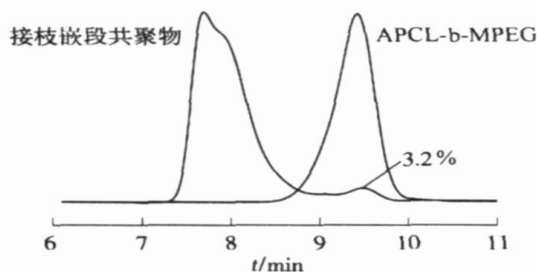


图 4 APCL-*b*-MPEG 及由 ATRP 制备的密接枝共聚物的 GPC 谱图

Fig. 4 GPC trace of APCL-*b*-MPEG and the densely grafted block copolymer

3 结论

(1) 在脂肪酶的催化作用下, 经过引发和封端法一步制备了两亲性聚乙二醇-*b*-聚己内酯嵌段共聚物型大分子单体, 其分子量为 2510, 分子量分布为 1.11。

(2) 该大分子单体在 $\text{CuBr}/\text{Cu}/\text{NPPMA}$ 催化

体系的催化作用下进行原子转移自由基聚合, 得到了分子量为 22784、分子量分布窄 (分子量分布系数为 1.19) 的梳状接枝共聚物。

参考文献:

- [1] NEISER M, OKUDA J, SCHMIDT M. Polymerization of macromonomers to cylindrical brushes initiated by organolanthanides[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (15): 5437 - 5439.
- [2] MATSUMURA S. Enzyme-catalyzed synthesis and chemical recycling of polyesters[J]. *Macromol Biosci*, 2002, 2 (3): 105 - 126.
- [3] KOBAYASHI S, UYAMA H, KIMURA S. Enzymatic polymerization[J]. *Chem Rev*, 2001, 101 (12): 3793 - 3818.
- [4] GROSS R A, KUMAR A, KALRA B. Polymer synthesis by in vitro enzyme catalysis[J]. *Chem Rev*, 2001, 101 (7): 2097 - 2124.
- [5] VARMA I K, ALBERTSSON A C, RAJ KHOWA R, et al. Enzyme catalyzed synthesis of polyesters[J]. *Prog Polym Sci*, 2005, 30 (10): 949 - 981.
- [6] HADDLETON D M, DUNCALF D J, KUKULJ D, et al. [N-Alkyl-(2-pyridyl) methanimine]copper() complexes: characterisation and application as catalysts for atom transfer radical polymerization[J]. *Eur J Inorg Chem*, 1998 (11): 1799 - 1806.

Lipase-catalyzed synthesis of poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly (ethylene glycol) monomethyl ether macromonomer and its atom transfer radical polymerization

LIU RuiXue SHI Yan FU ZhiFeng

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An amphiphilic block-macromonomer, ϵ -acryloyloxy poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly (ethylene glycol) monomethyl ether (APCL-*b*-MPEG) was prepared in a "one-pot" synthesis by lipase-catalyzed ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone with poly (ethylene glycol) monomethyl ether (MPEG) as the macro-initiator followed by in situ enzymatic acrylation with vinyl acrylate as the acyl donor. Atom transfer radical polymerization (ATRP) of the resulting macromonomers which has \overline{M}_n of 2510 and $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ of 1.11 led to a comb-like grafted copolymer having \overline{M}_n of 22784 and $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ of 1.11.

Key words: lipase-catalyzed ring-opening polymerization; atom transfer radical polymerization (ATRP); ϵ -caprolactone; block-copolymer; macromonomers