

葡聚糖接枝 *N*-乙烯基己内酰胺共聚物的 合成与温敏效应^{*}

时焕英, 程文娟, 张黎明

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用自由基溶液聚合法, 将疏水性 *N*-乙烯基己内酰胺单体接枝到亲水性葡聚糖主链上。以元素分析确定其组成, 以 FTIR 及 TGA 表征其结构。通过溶液透光率的测定, 发现该类接枝共聚物具有温度敏感特性, 且其最低临界溶液温度受接枝量及产物浓度的影响。

关键词: 智能聚合物; 多糖; 热响应行为; 两亲性共聚物

中图分类号: O 631.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 01-0050-04

具有最低临界溶液温度 (LCST) 特征的温敏聚合物是一类随外界温度变化可在其 LCST 附近发生可逆相转变的智能材料, 利用此温敏特性可使其在药物控制释放、组织工程支架、生物大分子分离和酶固定化等方面获得重要应用。目前, 有关研究主要集中在 *N*-异丙基丙烯酰胺均聚物及其与其它烯类单体共聚物方面^[1-4]。

致力于具有良好生物相容性及可生物降解性新型温敏聚合物功能材料的研究, 首次将疏水性 *N*-乙烯基己内酰胺单体接枝到亲水性葡聚糖主链上。本文着重报道该类新型接枝共聚物的合成、表征及其温度敏感效应。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

葡聚糖 (Dextran), AR, Acros 公司; *N*-乙烯基己内酰胺 (NVC1), AR, Aldrich 公司, 在 4 °C 下保存; 偶氮二异丁腈 (AIBN), CP, 天津大茂化学试剂厂, 用甲醇重结晶且在 4 °C 下保存; 二甲亚砜 (DMSO), AR, 天津大茂化学试剂厂; 无水乙醇, AR, 天津大茂化学试剂厂; 正庚烷, AR, 广州化学试剂厂。

1.2 试样制备

葡聚糖接枝 *N*-乙烯基己内酰胺共聚物 (Dextran-g-PNVC1) 的制备: 向装配有球形冷凝管、磁力搅拌和氮气导入管的三颈瓶中加入一定量的葡聚糖 (0.1020.5 g), 5 mL 水和 5 mL 二甲亚砜,

开动磁力搅拌并通入氮气; 待反应物完全溶解后, 将温度升至 75 °C 并加入 0.005 g AIBN; 10 min 后, 加入 1 g NVC1 水-二甲亚砜溶液, 使反应体系中 Dextran 与 NVC1 的投料质量比分别为 1:2、1:5 和 1:10; 然后在 75 °C 下持续反应 6 h。反应结束后, 将反应混合液滴加至 90 mL 无水乙醇中, 出现白色沉淀; 用水重新溶解此沉淀物, 重复以上过程 2 次, 在 50 °C 下干燥 12 h 得白色粉末状固体。由于单体 NVC1 及其均聚物 (PNVC1) 均易溶于乙醇, 故该后处理过程能保证所得产物为纯的接枝共聚物。

PNVC1 均聚物的制备: 按照上述步骤在不加葡聚糖条件下进行合成; 反应结束后, 通过减压蒸馏除去反应体系中的水, 用正庚烷沉淀蒸馏剩余物, 此沉淀物用无水乙醇-正庚烷提纯 2 次, 在 50 °C 下干燥 12 h, 得到无色透明固体试样。

1.3 结构表征

采用德国 Elementar 公司产元素分析仪测定试样中 N 元素含量; 采用美国 Nicolet 公司产 Nexus 670 型 FTIR 分析仪测定试样的红外光谱图 (KBr 压片法); 采用美国 Perkin-Elmer 公司产 TGS-2 型热重分析仪测定试样在 N₂ 气氛 (流速 20 mL/min)、温度为 20~900 °C 条件下的热失重曲线 (升温速率为 10.0 K/min)。

1.4 透光率测定及 LCST 确定

配制不同浓度、不同试样水溶液, 用上海精密

* 收稿日期: 2005-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30470476、20273086); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET-04-0810); 广东省科技资助项目 (021769、039184、2004B33101003)

作者简介: 时焕英 (1974 年生), 女, 博士生; 通讯联系人: 张黎明; E-mail: ceszhm@zsu.edu.cn

科学仪器有限公司产 721 型分光光度计测定其从 25 ~ 50 ℃ 的透光率; 测试波长为 540 nm, 参比溶液为水, 试样溶液在每个测试温度下平衡 10 min. LCST 定义为试样溶液透光率为 50% 时所对应的测试温度^[3]。

2 结果和讨论

2.1 合成与表征

图 1 分别给出了葡聚糖、PNVC I 和接枝共聚物 (Dextran-g-PNVC I 1, 见表 1) 的红外光谱图。在接枝共聚物图谱 (图 1c) 上, 不仅出现了葡聚糖结构单元位于 3 436 和 1 016 cm^{-1} 处的羟基伸缩振动峰 (与图 1a 对比), 且出现了 PNVC I 结构单元位于 1 600 ~ 1 650 cm^{-1} 处的酰胺基第一吸收带^[3] (与图 1b 对比), 表明在本实验条件下葡聚糖与 NVC I 单体发生了接枝共聚反应。

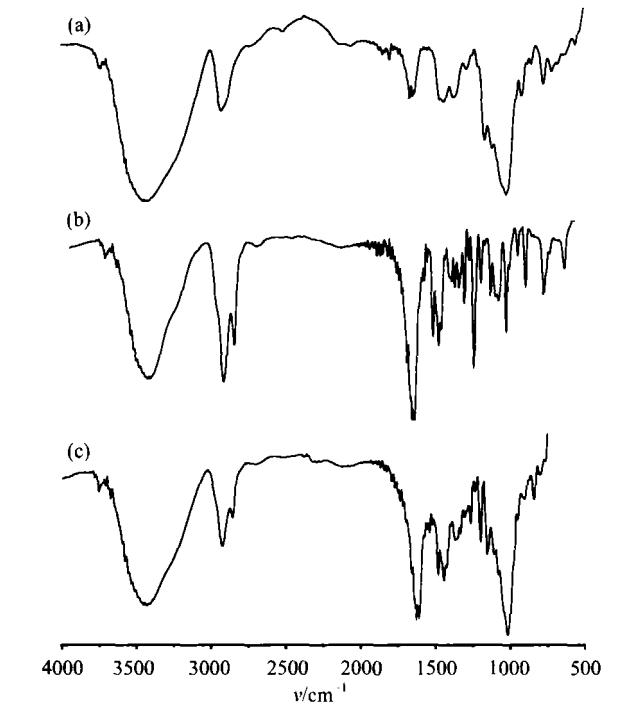


图 1 葡聚糖 (a)、PNVC I (b) 和 Dextran-g-PNVC I (c) 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of Dextran (a), PNVC I (b) and Dextran-g-PNVC I (c)

图 2 为葡聚糖、PNVC I 和 Dextran-g-PNVC I 1 的热失重曲线。3 个试样在 55 ℃ 之前均失重约 5%, 该阶段的失重主要是失水所致; PNVC I 均聚物在 55 ℃ 之后仍然缓慢失重, 在 346 ~ 473 ℃ 出现一个主要的失重台阶, 最快分解温度为 436 ℃; 葡聚糖在 55 ~ 210 ℃ 之间质量基本不变, 其后出现一个主要的失重台阶, 最快分解温度为 315 ℃; 而接枝共聚物则有两个主要的失重台阶, 最先发生分解

的是葡聚糖链段, 且最快分解温度比纯葡聚糖的分解温度高约 6 ℃, 另一个失重台阶对应 PNVC I 接枝支链的分解, 最快分解温度为 437 ℃, 与 PNVC I 均聚物测定的最快分解温度基本一致。TG 分析结果进一步确证了合成产物为 Dextran-g-PNVC I 接枝共聚物。

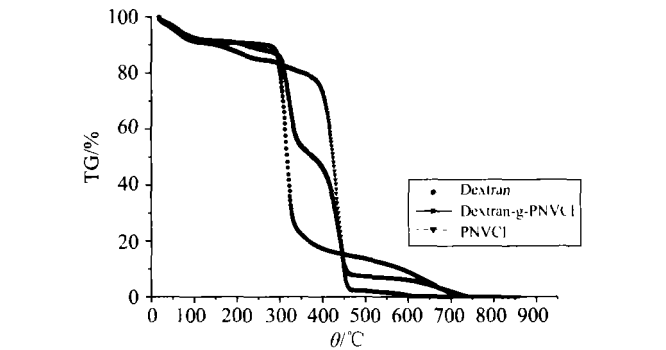


图 2 葡聚糖、PNVC I 和 Dextran-g-PNVC I 的热重曲线
Fig. 2 TG curves of Dextran, PNVC I and Dextran-g-PNVC I

表 1 列出了实验用 3 个接枝共聚物试样的合成条件及单体接枝量。随合成时 Dextran 与 NVC I 投料比的增加, 合成产物的单体接枝量随之增大, 由此亦表明通过原料投料比的改变可有效调控接枝共聚反应程度。

表 1 Dextran-g-PNVC I 的制备及单体接枝量¹⁾
Tab. 1 The preparation and monomer grafting content for dextran *N*-vinylcaprolactam graft copolymers

试样	$\frac{m(\text{Dextran})}{m(\text{NVC I})}$	$\frac{w(\text{N})}{\%}$ ²⁾	$\frac{w(\text{单体接枝量})}{\%}$ ³⁾
Dextran-g-PNVC I 1	1 : 2	4.688	46.6
Dextran-g-PNVC I 2	1 : 5	4.887	48.6
Dextran-g-PNVC I 3	1 : 10	7.141	71.0

1) 其它条件: 引发剂, 0.005 g; 溶剂体系, 5 mL DMSO + 5 mL H_2O_2 ; 反应温度, 75 ℃; 反应时间, 6 h 2) 元素分析结果; 3) 用试样中 NVC I 百分含量表示, 元素分析结果

2.2 溶液温敏效应

图 3 给出了浓度各为 0.87 g/L 的葡聚糖、PNVC I 和接枝共聚物水溶液的透光率与温度的关系。对于未接枝的葡聚糖, 其水溶液透光率在考察的温度范围内基本上不随温度变化而变化。然而对于考察的接枝共聚物试样, 其水溶液透光率则随温度变化而改变, 表现出与 PNVC I 水溶液相似的温度敏感性能。换言之, 接枝共聚物水溶液在 30 ℃ 以下为基本透明的黏稠溶液, 随温度升高在 31 ℃ 左右开始发生混浊, 亦即发生了相分离现象, 随温度进一步增加, 其混浊度逐渐增大, 直到 40 ℃ 左右混浊度达到稳定; 而当温度由 40 ℃ 降低至 30 ℃

以下时, 混浊的溶液重新变透明。由于接枝共聚物中葡聚糖主链具有亲水性, 使得接枝物溶液在 PNVC1 支链发生相分离后只是混浊, 而不产生沉析, 支链相分离的结果致使接枝共聚物分子链间发生物理缔合^[9]。与 PNVC1 水溶液相比, 接枝共聚物水溶液有较低的 LCST 值, 且其 LCST 值随接枝量的增大而有所升高。通常, 无规共聚物的 LCST 值随温敏单体含量的增加而降低。本实验出现这种反常现象可能是该接枝共聚物出现了轻度交联。

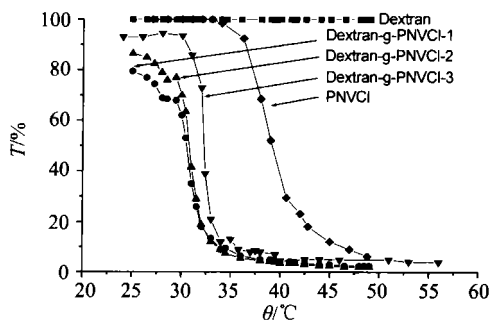


图 3 不同试样水溶液在不同温度下的透光率

Fig 3 Transmittance of aqueous solutions of different samples under various temperatures
波长: 540 nm; 浓度: 0.87 g/L

本文所观察到 PNVC1 Dextran-g-PNVC1-1, Dextran-g-PNVC1-2, Dextran-g-PNVC1-3 的 LCST 值分别为 39.1, 30.5, 31.0, 31.9 °C。Sam 等^[7]曾对 PEO-g-PNVC1 接枝共聚物体系进行研究, 发现随单体接枝量增加, 其分子链间交联密度增大、葡聚糖链段与水的相互作用减弱, 致使 LCST 值略有升高, 这与本文的实验结果相一致。

图 4 显示了不同浓度接枝共聚物 (Dextran-g-PNVC1-3) 水溶液的透光率随温度的变化情况。从图中看出, 溶液浓度对接枝共聚物相转变温度有很大影响: 当溶液浓度从 0.87 g/L 减至 0.5 g/L 时, 其 LCST 值由 31.9 °C 升高至 32.4 °C; 而当浓度降至 0.1 g/L 时, 其溶液透光率随温度升高仅缓慢下降; 且更低浓度的共聚物溶液的透光率在实验范围内基本不变。

3 结 论

以偶氮二异丁腈为引发剂、水-二甲亚砜混合溶液为反应介质, 可使具有良好生物相容性的 *N*-乙烯基己内酰胺功能单体 (NVC1) 与可生物降解的亲水性葡聚糖 (Dextran) 发生接枝共聚, 而通过改变合成时 Dextran 与 NVC1 投料比, 则可有效调控接枝共聚产物的接枝程度。该类接枝共聚物可在溶液中表现出单一葡聚糖所不具备的温度敏感特

性, 而产物接枝量和浓度的不同则可明显地改变其最低临界溶液温度。

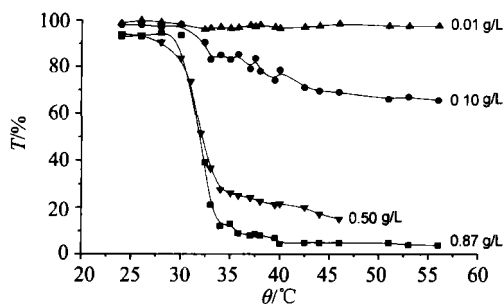


图 4 不同浓度 Dextran-g-PNVC1-3 水溶液在不同温度下的透光率

Fig 4 Transmittance of aqueous solutions of Dextran-g-PNVC1-3 with different concentrations under various temperatures
波长: 540 nm

参考文献:

- [1] PISKIN E. Molecularly designed water soluble intelligent nanosize polymeric carriers [J]. *International J Pharmaceutics* 2004 277: 105-118.
- [2] KESM H, RZAEV Z M O, DINCER S et al. Functional bioengineering copolymers II. Synthesis and characterization of amphiphilic poly(*N*-isopropyl acrylamide-co-maleic anhydride) and its macrobranched derivatives [J]. *Polymer* 2003 44: 2897-2909.
- [3] TURK M A, DINCER S, YULUG I G et al. *In vitro* transfection of HeLa cells with temperature sensitive polycationic copolymers [J]. *J Controlled Release* 2004 96: 325-340.
- [4] DESHMUKH M V, VADYA A A, KULKARNI M G et al. LCST in poly(*N*-isopropylacrylamide) copolymers: high resolution proton NMR investigations [J]. *Polymer* 2000 41: 7951-7960.
- [5] SHITANKO N I, LEQUEU W, GOETHALS et al. Phase and thermo-responsive properties of poly(*N*-vinylcaprolactam-co-acrylic acid) copolymers [J]. *Polymer International* 2003 52: 1605-1610.
- [6] 郭睿威, 吴大成, 方道斌. 热缔合接枝物 HPAM-g-PNIPAm 的温敏增稠性能 [J]. *石油化工*, 2003 32 (8): 690-694.
- [7] VERBRUGGHE S, BERNAERTS K, FILP E et al. Thermo-responsive and emulsifying properties of poly(*N*-vinylcaprolactam) based graft copolymers [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2003 204 (9): 1217-1225.

(下转第 57 页)

第 1 吸收带小, 具有 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收特征, 通常, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收强度低, ϵ 小, 吸收波长较长; $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收强度较高, ϵ 大, 吸收波长相对较短。对第 1 吸收带在乙腈溶液中吸收则略有红移现象, 红移了 3 ~ 8 nm, 且胺的不同在乙醇溶液中对吸收有影响。

以上现象表明, 从乙醇溶液到乙腈溶液, 溶剂极性增加, 化合物的主要吸收带最大吸收波长“红移”, 这表明吸收带具有明显 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁性质。因处于 π, π^* 激发态的分子较基态分子极性增大, 溶剂极性增大时, 溶剂分子与 π, π^* 激发态分子作用越强烈, π^* 轨道能量降低, 极性越大能量降低越显著。

参考文献:

[1] KOLESKE J V. Radiation Curing of Coatings[P]. West Conshohocken PA. USA. 2002 1.

[2] 陈用烈, 曾兆华, 杨建文. 辐射固化材料及基应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003 22

[3] SHIRRA IM, TSUNOOKA M. Photoacid and photobase generator prospects and their use in the development of polymeric photosensitive systems[J]. Bull Chem Soc Jpn 1998 71: 2483.

[4] KUTAL C, WILLSON C G. Photoinitiated cross linking and image formation in thin polymer films containing a transition metal compound[J]. J Electro Chem Soc 1987 134: 2280.

[5] TACHIH, YAMAMOTO T, SHIRAIM, et al Photobchemical reactions of quaternary ammonium dithiocarbamates as photobase generators and their use in the photoinitiated thermal crosslinking of poly glycidyl methacrylate[J]. J Polym Chem 2001 39: 1329.

[6] 钟荣, 曾兆华, 陈用烈. 光产碱反应及其应用 [J]. 高分子通报, 2003 2: 43.

[7] HASSOON S, SARKER A M, NECKERS D C. Photochemistry of benzophenone methyl tri *n*-butylammonium triphenylbutylborate. Inter and intra ion pair electron photo-reduction electron transfer[J]. J Am Chem Soc 1995 117: 11369.

[8] KANEKO Y, SARKER A M, NECKERS D C. Mechanistic studies of photobase generation from ammonium tetraorganyl borate salts[J]. Chem Mater 1999 11: 170.

[9] SARKER A M, KANOKO Y, NECKERS D C. Synthesis of tetraorganyl borate salts photogeneration of tertiary amines[J]. Chem Mater 2001 13: 3493.

[10] 钟荣, 曾兆华, 陈用烈. 苯乙酮衍生物四苯硼季铵盐光产碱剂的合成 [J]. 合成化学, 2004(1): 3.

Synthesis of Quaternary Ammonium Salt Photobase Generator with Arone

ZHONG Rong, YANG Jian-wen, ZENG Zhao-hua, CHEN Yong-lie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Twelve quaternary ammonium salt photobase generators with arone were synthesized by three step method. The conditions of synthesis and spectral properties of these photobase generators were investigated. Their structures were confirmed by FT-IR, ¹HNM R and elemental analysis.

Key words arone; quaternary ammonium salt; tetraphenyl borate; photobase generator; synthesis

(上接第 52 页)

Synthesis and Temperature-Sensitive Effect of the Graft Copolymers of Dextran and *N*-vinylcaprolactam

SHI Huang-ying, CHEN Wei-juan, ZHANG Lim-ing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Hydrophobic *N*-vinylcaprolactam monomer was grafted onto hydrophilic dextran main chains by free radical solution polymerization. The composition of the resulting graft copolymers was determined by elementary analysis, and their structure was characterized by FTIR and TGA. Based on the measurement of solution transmittance, it was found that the graft copolymers could have a temperature-sensitive property and their lower critical solution temperature was affected by their grafting extent and concentration.

Key words intelligent polymers; polysaccharides; thermo-responsive behavior; amphiphilic polymers