

AB₂星型杂臂共聚物的合成及其结晶行为

王康成¹, 黄卫², 周永丰², 颜德岳²

(1. 湖州师范学院化学系, 湖州 313000; 2. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 通过分子设计, 用过量丁二酸酐将单硬酯酸甘油酯的两个羟基转变为羧基, 再以辛酸亚锡为催化剂, 二苯醚为共沸脱水剂, 使其进一步与不同分子量的端羟基聚乙二醇在负压下共沸脱水偶联, 成功地制备了一系列 AB₂ 星型杂臂共聚物, 并采用 ¹H NMR、XRD、DSC、FTIR 和偏光显微镜等手段对产物及其结晶行为进行了研究. ¹H NMR 测试结果表明, 所得聚合物是以二丁二酸甘油酯为核, 一条硬酯酸烷基(GMS)臂和两条聚乙二醇(PEG)臂构成的 AB₂ 星型杂臂共聚物[GMS-(SA-PEG)₂]. DSC 和 XRD 测试结果表明, 在 GMS-(SA-PEG)₂ 中, GMS 臂和 PEG 臂都能结晶; GMS 臂的存在不仅影响 PEG 臂的结晶速度, 同时也影响其结晶的完善程度, 导致结晶温度和结晶熔融温度发生变化; GMS 臂相对含量越大, 对 PEG 结晶行为的影响也越大. 利用偏光显微镜对结晶过程的在线观察结果表明, GMS-(SA-PEG)₂ 的结晶形貌不同于线型聚乙二醇的大球晶, 其先形成细碎的束状晶核, 然后逐步出现生长中的球晶结构, 最后所形成的晶体尺寸有大幅度的减小, 而且其形貌和 PEG 臂的分子量密切相关. 可见 AB₂ 星型杂臂共聚物的结晶是先由 GMS 臂结晶形成小晶核, 然后再诱导 PEG 臂球晶的生长. 杂臂的引入对于控制星型多臂共聚物的晶形、晶貌具有重要意义.

关键词 星型共聚物; 杂臂; 单硬脂酸甘油酯; 聚乙二醇; 结晶

中图分类号 O633.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)07-1365-06

星型聚合物由 Flory 等^[1] 在 1948 年首次提出, 即由一个支化点或核引出几条或多条聚合物链的一类聚合物. 而杂臂星型共聚物是一类特殊的星型聚合物, 它将不同化学组成的臂连在同一个支化点上, 可以研究两种或多种组分的热力学不相容性对其在溶液或本体条件下性质的影响, 而且不相容的链段在分子水平上的相分离可形成复杂的纳米结构; 与线型嵌段共聚物相比, 非线型杂臂星型共聚物在组成或结构上的微小变化都会使形态发生很大改变, 具有潜在的应用前景, 受到科学界和工业界的广泛关注^[2]. 目前, 星型聚合物的合成主要有两种方法^[3]: (1) 先核后臂方法, 即采用多官能团引发剂引发单体聚合. 星型聚合物的臂数由引发剂中的引发基团数目确定; (2) 先臂后核方法, 即用预先合成好的臂(通常由活性聚合得到)与多官能团的偶联剂反应制得臂长一致的星型聚合物. 目前制备的星型聚合物一般都具有相同的臂, 对含有不同臂的杂臂星型共聚物的研究相对较少, 而且合成主要采用活性离子聚合^[4~13], 需要高真空技术, 聚合条件苛刻, 可选用的单体较少, 从而使研究受到了限制.

线性聚乙二醇(PEG)是一种具有生物相容性的结晶性聚合物材料, 在生物技术和药物学领域中得到广泛使用. 研究表明^[14~23], 相同分子量的支化聚合物的粘度比线性聚合物的小, 而其降解速率却比线性聚合物的大, 更有利于药物的负载和输送. 文献[24, 25]报道了以超支化聚醚多元醇或端羟基树枝状聚合物为核, 用环氧乙烷阴离子或阳离子开环聚合制备星型聚乙二醇或星型杂臂聚乙二醇. 本文用丁二酸酐将单硬酯酸甘油酯的另外两个羟基转变为羧基, 再以辛酸亚锡为催化剂, 二苯醚为共沸脱水剂, 使其进一步与不同分子量的端羟基聚乙二醇在负压下共沸脱水偶联, 制备了一系列结构明确的 AB₂ 星型杂臂共聚物. 研究表明, 直接用单硬酯酸甘油酯作为偶联剂来制备 AB₂ 星型杂臂共聚物是不可行的, 必须通过内核的改性, 引入一定长度的间隔基以降低官能团的空间密度, 才能

收稿日期: 2007-02-25.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB808000)、国家自然科学基金(批准号: 50503012, 50633010)和浙江省自然科学基金(批准号: Y404348)资助.

联系人简介: 黄卫(1966年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事高分子合成方面的研究. E-mail: hw66@sjtu.edu.cn;

颜德岳(1937年出生), 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 从事高分子化学与物理方面的研究. E-mail: dyyan@sjtu.edu.cn

有效地合成所需要的星型杂臂共聚物. 这种引入间隔基的合成工艺对采用多官能度小分子核来制备星型聚合物的研究具有一定的指导意义. 同时, 由于硬脂酸烷基臂的存在, 不仅影响 AB_2 星型杂臂共聚物的结晶速度, 同时也影响结晶的完善程度, 导致结晶温度、结晶熔融温度和结晶形貌的变化.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

端羟基聚乙二醇 (PEG, Acros 公司) 平均分子量分别为 800, 2000, 4000; 单甲氧基聚乙二醇 (PEGm, Acros 公司) 平均分子量为 750; 单硬脂酸甘油酯 (GMS, 上海试剂总公司, 分析纯). 以上药品在含有 P_2O_5 的真空干燥箱中, 于 75 °C 干燥 12 h 备用; 丁二酸酐 (SA) 参照文献[25]方法提纯备用; 1,4-二氧六环和 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 用无水硫酸镁干燥后减压蒸馏; 二苯醚用 3A 分子筛干燥备用; 丙酮、甲苯、四氯化碳、乙醚、氯仿、辛酸亚锡等均为上海试剂总公司分析纯产品.

用 Varian 公司的 Mercury Plus 400 MHz 型核磁共振仪于室温测定产物的 1H NMR 谱 (TMS 为内标), 以 $CDCl_3$ 或 $DMSO-d_6$ 为溶剂. 采用 Perkin-Elmer 傅里叶变换红外分光仪, 测定产物的红外光谱, 溴化钾压片; 聚合物的熔融和结晶过程采用 Perkin Elmer Pyris-1 差热扫描仪在氮气中测定, 升温速率 10 °C/min, 同时采用 Leica DM LP 偏光显微镜进行在线观察. XRD 采用配备 $Cu K\alpha$ 辐射源 (40 kV, 20 mA) 的 Rigaku X 射线衍射仪 (D/MAX-2200/pc) 测试, 扫描速度 4.0°/min, 扫描范围 10° ~ 50° (2θ).

1.2 实验过程

1.2.1 单硬脂酸二丁二酸甘油酯 (GMS- SA_2) 的合成 在 150 mL 锥形瓶中, 将 18 g (0.05 mol) GMS 溶于 40 mL 无水丙酮中, 分批加入 20 g (0.20 mol) 丁二酸酐 (SA), 待大部分固体溶解后, 升温至 60 °C, 搅拌反应 12 h 后, 将装有初产物的锥形瓶转移至旋转蒸发仪上, 于 120 °C 下抽真空 (0.09 MPa) 至产物全部透明 (约需 0.5 h), 将产物冷却至室温后, 在常压下用 50 mL 无水丙酮溶解, 过滤, 将滤液缓缓倾入 400 mL 去离子水中, 室温下搅拌 0.5 h, 使过量的丁二酸溶解于水, 放入冰箱中冷藏 12 h, 抽滤后得到白色固体, 于 80 °C 真空干燥 12 h, 收率 88%. FTIR (KBr), $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 2955, 2918, 2850, 2657, 1729, 1714, 1693, 1471, 1419, 1311, 1247, 1196, 1180, 1115, 1045, 942, 801, 717, 640, 581. 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$), δ : 0.82, 1.20, 1.48, 2.26, 2.48, 3.30 (H_2O), 4.15, 5.25, 12.10.

1.2.2 AB_2 星型杂臂共聚物的合成 以单硬脂酸二丁二酸甘油酯聚乙二醇酯 GMS-($SA-PEG2000$) $_2$ 的合成为例. 在 150 mL 锥形瓶中, 将 1.395 g (0.002 mol) GMS- SA_2 和 11 g (0.0055 mol) PEG2000 溶于 20 mL 丙酮和 5 mL $DMSO$ 的混合溶剂中, 再加入 0.02 g 辛酸亚锡 (催化剂), 10 mL 二苯醚 (共沸脱水剂), 将锥形瓶置于旋转蒸发仪上, 在负压 0.09 MPa 下反应 3 h 后, 再在负压 200 Pa, 160 °C 下继续反应 1 h, 待冷却后于常压下加入 15 mL 氯仿溶解产物, 在 300 mL 无水乙醚中沉淀, 析出白色固体, 抽滤, 于 80 °C 真空干燥 12 h, 收率 89%. FTIR (KBr), $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3456, 2889, 1968, 1732, 1644, 1468, 1360, 1343, 1281, 1241, 1147, 1112, 1060, 962, 842, 752, 693, 529. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 0.76, 1.15, 1.51, 2.21, 2.53, 3.48, 4.14, 5.16, 7.3. 产物组成列于表 1.

Table 1 Molar ratio in feed

Sample	F_w^a	GMS- SA_2		PEG		PEGm		Yield (%)	
		n/mol	m/g	M_w^b	n/mol	m/g	M_w^b		n/mol
1	558	0.005	2.79			750	0.011	8.25	82
2	558	0.005	2.79	800	0.011	8.8			84
3	558	0.0025	1.395	2000	0.0055	11.0			89
4	558	0.00125	0.698	4000	0.00275	11.0			88

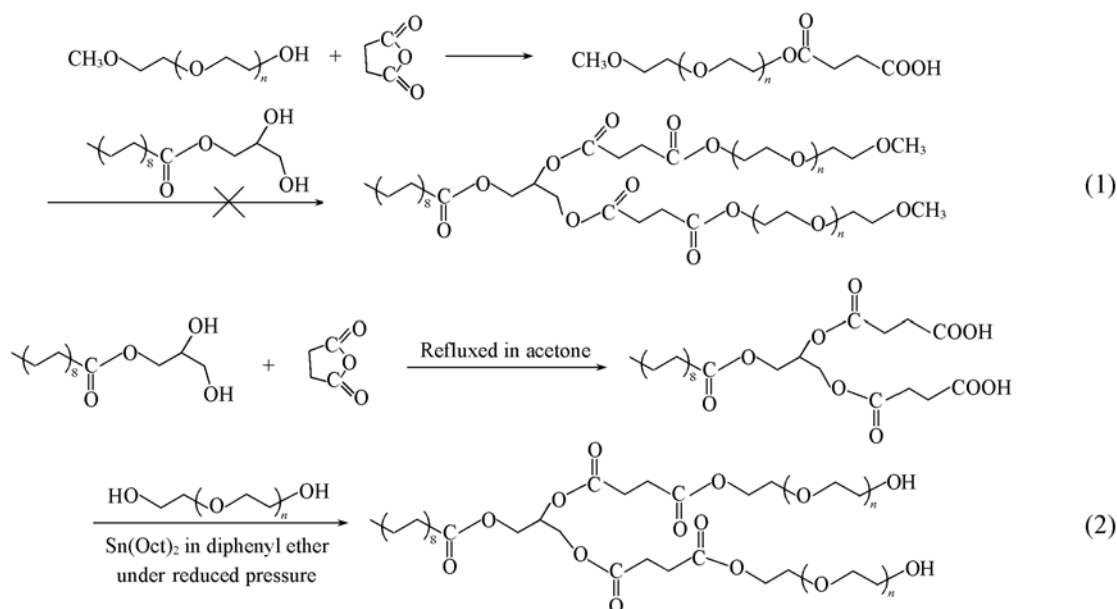
a. Formula weight; *b.* molecular weight in average.

2 结果与讨论

2.1 AB_2 星型杂臂共聚物的合成及表征

采用先臂后核方法来合成 AB_2 星型杂臂共聚物, 即先用丁二酸酐处理平均分子量为 750 的单甲氧

基聚乙二醇(PEG_m), 将其端羟基转变成端羧基, 然后用单硬脂酸甘油酯为偶联剂与其缩合制备 AB₂ 星型杂臂共聚物, 见合成路线(1). 结果表明产物收率低, 核磁共振测试结果表明, 很难得到预期的聚合物. 其主要原因在于第二步偶合反应中, 作为偶联剂单硬脂酸甘油酯的两个羟基比较接近, 空间位阻较大, 使得分子量相对较大的 SA-PEG_m 臂分子的端羧基难以与其充分接近并发生缩合反应, 即使强化反应条件, 也难以得到理想的结果.



改用合成路线(2), 即先用过量的丁二酸酐与单硬脂酸甘油酯反应, 再将单硬脂酸甘油酯的端羟基转变为端羧基, 同时增加了偶联剂官能团之间的空间距离, 减小下一步偶合反应时官能团之间的空间位阻. 然后, 直接用分子量为 750 的 PEG_m 与其偶合. 核磁共振结果表明, 制得了 AB₂ 星型杂臂共聚物(见图 1). 用此偶联剂直接与不同分子量的 PEG 偶联, 制得不同臂长的 AB₂ 星型杂臂共聚物.

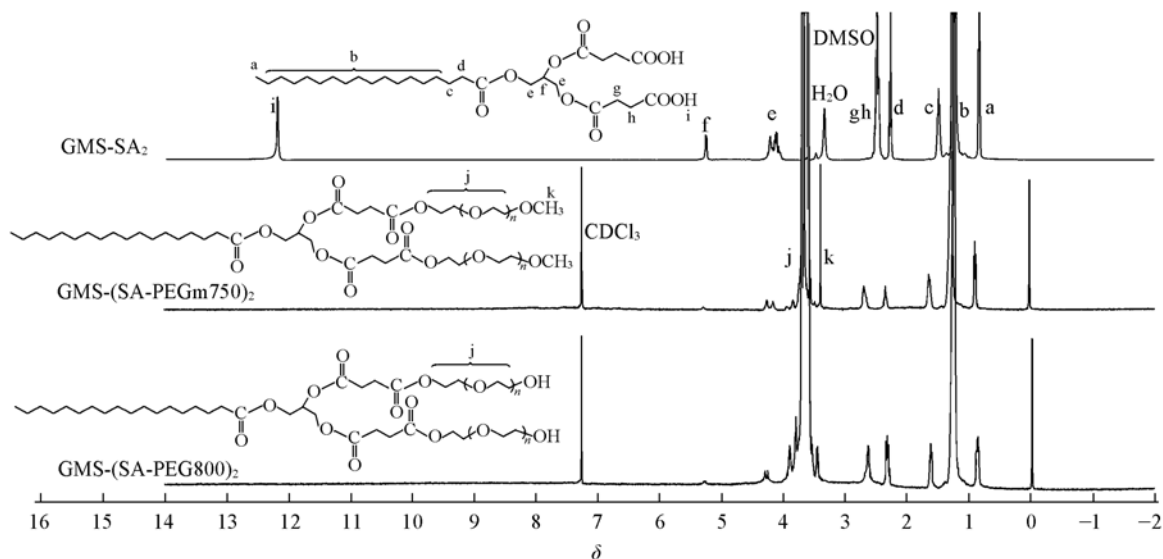


Fig. 1 ¹H NMR spectra of the intermediate and AB₂ star-shaped miktoarm polymers

引入间隔基丁二酸后的中间体单硬脂酸二丁二酸甘油酯 GMS-SA₂ 和 AB₂ 星型杂臂共聚物 [GMS-(SA-PEG_m750)₂ 和 GMS-(SA-PEG_m800)₂] 的 ¹H NMR 谱图见图 1, 谱图中用字母 a~k 对各类质子峰进行标注并作了归属. 在 GMS-SA₂ 的 ¹H NMR 谱图中, 端羧基峰 i 的面积与甲基峰 a 的面积积分之比接近 2/3, 其余各峰的面积与甲基峰面积之比也与理论值基本一致, 表明硬脂酸甘油酯的另外两个羟基被成功酯化, 生成了端羧基的中间体单硬脂酸二丁二酸甘油酯.

在 GMS-(SA-PEG_m750)₂ 的 ¹H NMR 中, 原中间体的羧基峰 i 完全消失, 其余各峰仍然存在, 并发

生了轻微的位移, 在 δ 3.7 附近和 3.4 处分别出现了一个新的强峰和一个弱峰, 前者为 PEG m 臂上的氢质子峰 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 后者为 PEG m 臂顶端甲氧基上的氢质子峰. 同样在 $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}800)_2$ 的 ^1H NMR 谱图中, 只在 δ 3.7 附近出现了一个新的强峰, 为 PEG800 臂上的氢质子峰 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$). 由此可见, 采用合成路线(2)制备 AB_2 星型杂臂共聚物是成功的, 内核间隔基的引入对于采用小分子核合成星型聚合物至关重要.

2.2 AB_2 星型杂臂共聚物的分子量

由于 AB_2 星型杂臂共聚物分子结构相对简单, 故可以通过 ^1H NMR 谱图对共聚物的分子量进行分析计算, 具体结果列于表 2.

Table 2 Molecular weights of AB_2 star-shaped miktoarms copolymers

Sample	$M_{n,\text{th}}$	$M_n(\text{NMR})$	Sample	$M_{n,\text{th}}$	$M_n(\text{NMR})$
$\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}750)_2$	2000	1800	$\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}2000)_2$	4500	4100
$\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}800)_2$	2100	2200	$\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}4000)_2$	8500	7800

每一个 AB_2 星型杂臂共聚物的硬脂酸臂部分都有一个甲基, 可以作为根据 ^1H NMR 谱进行分子量定量计算的基准. 对于端羟基的 AB_2 星型杂臂共聚物:

$$M_n(\text{NMR}) = (S_b/S_a) \times (3/2) \times 14 + 15 + (S_j/S_a) \times (3/4) \times 44 + 313$$

对于端甲氧基 AB_2 星型杂臂共聚物:

$$M_n(\text{NMR}) = (S_b/S_a) \times (3/2) \times 14 + 15 + (S_j/S_a) \times (3/4) \times 44 + (S_k/S_a) \times 15 + 313$$

其中, S_a 为硬脂酸烷基臂上甲基的氢质子峰面积; S_b 为硬脂酸烷基臂 $-\text{CH}_2-$ 氢质子峰面积; S_j 为 PEG 臂上氢质子峰面积, 44 为 PEG 结构单元的式量, 313 为支化结构单元(二丁二酸甘油酯)的式量, S_k 为甲氧基氢质子的峰面积, 15 为甲基的式量.

根据表 2 中的结果可知, 通过 ^1H NMR 谱进行分析计算得到的 AB_2 星型共聚物的分子量与理论计算值基本吻合, 这表明 AB_2 星型杂臂共聚物的设计和合成是成功的.

2.3 AB_2 星型杂臂共聚物的结晶性能

采用差热扫描仪(DSC)、X 射线衍射仪(XRD)和偏光显微镜等手段对 AB_2 星型杂臂共聚物结晶行为进行了研究. 图 2 为线型 PEG800, PEG2000, PEG4000 及其相应 AB_2 星型杂臂共聚物 $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}800)_2$, $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}2000)_2$ 和 $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}4000)_2$ 的 DSC 升温曲线. 由图 2 可以看出, $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}800)_2$ 和 $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}2000)_2$ 的升温曲线上分别出现了两个熔融峰, 其中在 25 $^\circ\text{C}$ 附近出现一个较尖锐的熔融峰, 可以归属为 AB_2 星型杂臂共聚物中硬脂酸甘油酯烷基臂(GMS)的熔融峰, 而另一个相对较宽的熔融峰则对应于 PEG 臂. 但是在 $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}4000)_2$ 的 DSC 升温曲线上 25 $^\circ\text{C}$ 附近未观察到较尖锐的熔融峰, 这是由于 $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}4000)_2$ 中 PEG 臂的分子量较大, 使得硬脂酸甘油酯烷基臂的相对含量偏低而未检出. 由此可知, 在 AB_2 星型杂臂共聚物中, 硬脂酸烷基臂和 PEG 臂都发生了结晶. 另外, 从图 2 中还可以看出, 与线型 PEG 比较, 由于硬脂酸烷基臂和支化结构的存在, 使得 AB_2 星型共聚物中 PEG 的熔融温度与相应的线型 PEG 相比均有所降低, 平均降低幅度约 5 ~ 10 $^\circ\text{C}$, 且随着 PEG 臂分子量的增加, 平均降低幅度减小.

图 3 为线型 PEG2000、含烷基臂的单硬脂酸二丁二酸甘油酯分子 $\text{GMS}-\text{SA}_2$ 和 AB_2 星型杂臂共聚物 $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}2000)_2$ 的 XRD 图谱. 通过对比可以发现, $\text{GMS}-\text{SA}_2$ 本身是结晶物. 在 $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}2000)_2$ 的图谱中还可以看到, $\text{GMS}-\text{SA}_2$ 微弱的结晶衍射峰(如图 3 中 * 所指).

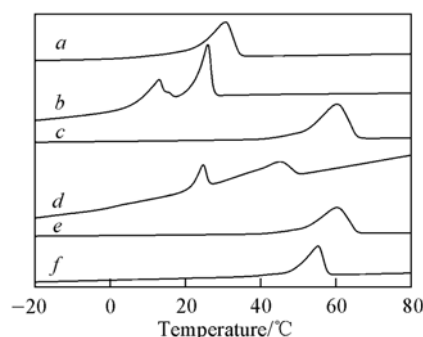


Fig. 2 DSC curves of AB_2 star-shaped miktoarms copolymers and the corresponding linear PEGs with different molecular weights, at a heating rate 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$

a. PEG800; b. $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}800)_2$; c. PEG2000; d. $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}2000)_2$; e. PEG4000; f. $\text{GMS}-(\text{SA}-\text{PEG}4000)_2$.

因此, GMS-(SA-PEG2000)₂ 的 XRD 图谱和线型 PEG2000 的 XRD 图谱相似, 表明该杂臂星型共聚物的结晶行为主要取决于 PEG 臂.

为了进一步研究杂臂和支化结构对星型共聚物结晶行为的影响, 采用偏光显微镜对单硬脂酸甘油酯, 线性 PEG4000, GMS-(SA-PEG2000)₂ 和 GMS-(SA-PEG4000)₂ 的结晶过程进行了在线观察, 结果如图 4 所示. 熔融后的结晶过程显示, 单硬脂酸甘油酯主要形成不规则的细小束状结晶, 而线性聚乙二醇主要形成大球晶, 即先由晶核开始, 向外成发散状生长, 最后得到比较规则的大球晶结构. 而通过分子设计, 将两者结合得到的 AB₂ 星型杂臂共聚物, 由于硬脂酸烷基杂臂的存在, 其结晶行为发生了有趣的变化. 当 PEG 臂的分子量较低时[如 GMS-(SA-PEG2000)₂], 其结晶开始时形成的晶体形貌与单硬脂酸甘油酯的结晶形貌非常相似, 因此可以认为在 AB₂ 星型杂臂共聚物中, 单硬脂酸甘油酯烷基臂首先结晶, 形成晶核, 再进一步诱导 PEG 结晶, 最后得到的是一系列介于束状晶和球晶之间的不规则的小晶体. 而当 PEG 臂的分子量较高时[如 GMS-(SA-PEG4000)₂], 对于一个大分子, 其单硬脂酸甘油酯烷基臂部分相对含量减少, 虽然结晶开始时也形成了细小的束状晶核, 但晶核数量明显减少, 而且很快出现明显的小球晶形貌, 并且逐步生长. 无论是 GMS-(SA-PEG2000)₂, 还是 GMS-(SA-PEG4000)₂ 最后所得到的晶体尺寸和线性 PEG 相比均有大幅度的减小. 由此可见, 对于多臂共聚物而言, 可以通过引入杂臂和改变其含量来控制共聚物的结晶形貌和晶体尺寸. 在本研究体系中, GMS 杂臂的引入明显改变了 PEG 的结晶行为, GMS 含量大, 主要形成细小的束状结晶, 而 GMS 含量较小时, 主要形成不规则的球晶.

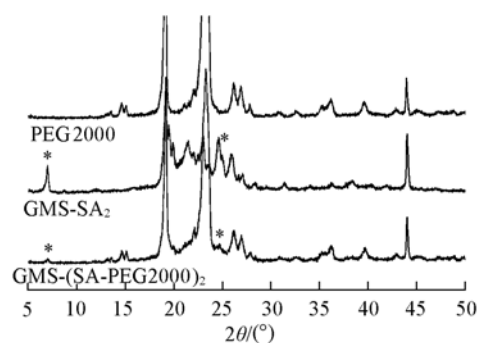


Fig. 3 XRD patterns of PEG2000, GMS-SA₂ and GMS-(SA-PEG2000)₂

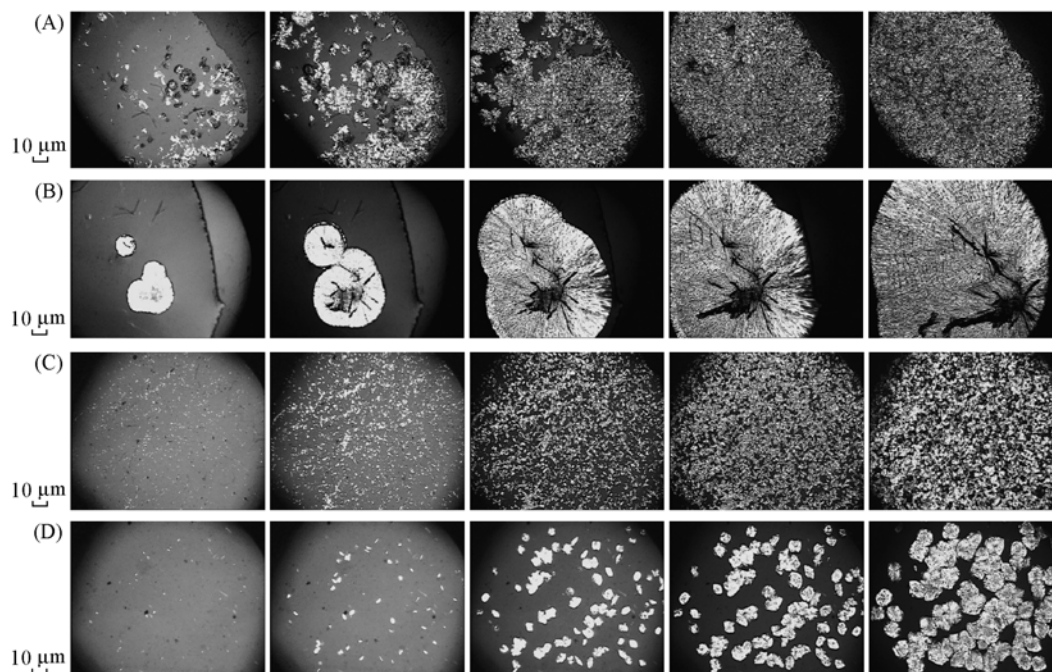


Fig. 4 Crystallization process *in situ* of GMS(A), linear PEG4000(B), GMS-(SA-PEG2000)₂(C) and GMS-(SA-PEG4000)₂(D)

The crystal morphology at different crystallization time(s): (A) 15, 17, 19, 21, 23; (B) 240, 243, 249, 255, 265; (C) 212, 222, 227, 232, 237; (D) 21, 56, 105, 133, 158.

参 考 文 献

- [2] HONG Chun-Yan(洪春雁), PAN Cai-Yuan(潘才元). Chemistry(化学通报)[J], 2004, (6): 408—417
- [3] Latisha E. S., Derrick D., Terry L. B. Polymer[J], 2006, **47**: 310—318
- [4] Sioula S., Selikas Y. T., Hadjichristidis N. Macromolecules[J], 1997, **30**: 1518—1520
- [5] Xie H., Xia J. Macromol. Chem. [J], 1987, **188**: 2543—2552
- [6] Iatrou H., Hadjichristidis N. Macromolecules[J], 1993, **26**: 2479—2484
- [7] Allgaier J., Young R. N., Efstratiadis V., *et al.* Macromolecules[J], 1996, **29**: 1794—1797
- [8] Hobcker H., Latterman G. J. J. Polym. Sci. Symp. [J], 1976, **54**: 361—371
- [9] Quirk R. P., Lee B., Schock L. E. Makromol. Chem. Makromol. Symp. [J], 1992, **53**: 201—210
- [10] Quirk R. P., Yoo T., Lee B. J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A[J], 1994, **A31**(8): 911—926
- [11] Femyhough C. M., Young R. N., Tack R. D. Macromolecules[J], 1999, **32**: 5760—5764
- [12] Wright S. J., Yoang R. N., Croucher T. G. Polym. Int. [J], 1994, **33**: 123—128
- [13] YU Xi-Fei(于喜飞), ZHANG Guo(张国), SHI Tong-Fei(石彤非), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(12): 2435—2437
- [14] Moniruzzaman M., Ronald N. Y., Fairclough J. P. A. Polymer[J], 2004, **45**: 4121—4131
- [15] Chen L. G., Liu Z. L., Zhuo R. X. Polymer[J], 2005, **46**: 6274—6281
- [16] Zhao Y. L., Chen Y. M., Chen C. F., *et al.* Polymer[J], 2005, **46**: 5808—5819
- [17] Comanita B., Noren B., Roovers J. Macromolecules[J], 1999, **32**: 1069—1072
- [18] Sung G. A., Guang H. L., Chang G. C. Polymer[J], 2006, **47**: 4154—4162
- [19] Bianca S. S., Lon J. M. Eur. Polym. J. [J], 2004, **40**: 651—665
- [20] Xie H. Q., Xie D. Prog. Polym. Sci. [J], 1999, **24**: 275—313
- [21] CHEN Jian-Fang(陈建芳), ZHANG Hai-Liang(张海良), LIU Min-Na(刘敏娜), *et al.* Acta Polymerica Sinica(高分子学报)[J], 2006, (2): 314—319
- [22] CHENG Shi-Yuan(程时远), XU Zu-Shun(徐祖顺), YUAN Jian-Jun(袁建军). Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2000, **58**, 368—370
- [23] Knischka R., Lutz P. J., Sunder A., *et al.* Macromolecules[J], 2000, **33**: 315—320
- [24] Yan D. Y., Zhou Y. F. Hou J. Science[J], 2004, **303**: 65—67
- [25] Young H. K., Sao H. K., Ki D. P., *et al.* Biodegradable Triblock Copolymers and Process for Their Preparation, US Patent, 6476156 [P], 2002

Synthesis of AB₂ Star-shaped Miktoarms Copolymers and Their Crystallization Behavior

WANG Kang-Cheng¹, HUANG Wei^{2*}, ZHOU Yong-Feng², YAN De-Yue^{2*}

(1. Department of Chemistry, Huzhou Teacher College, Huzhou 313000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract A small molecule (GMS-SA₂) with one alkyl chain and two terminal carboxyl groups was synthesized successfully *via* the reaction of glyceryl monostearate with excessive succinic anhydride. Then, the small molecule was used as a coupling agent to condensate with polyethylene glycols (PEG) with different molecular weights or polyethylene glycol monomethyl ether (PEGm) in the presence of stannous octoate as the catalyst and diphenyl ether as azeotropic agent to remove water. Thus, the AB₂ star-shaped miktoarms copolymers were obtained successfully, and were characterized *via* ¹H NMR, DSC, GPC, XRD, FTIR and micropolariscope, *etc.* DSC and XRD measurements indicate that the crystallizing temperature and the melting temperature of the AB₂ star-shaped miktoarms copolymers were different from those of the corresponding linear PEGs because the existing of GMS-SA₂ altered its crystallizing velocity and the perfect degree of crystal. It is very important to control the crystal shape of the star-shaped copolymers through introducing the miktoarms into the copolymers and changing its content in copolymers.

Keywords Star-shaped copolymer; Miktoarms; Glyceryl monostearate; PEG; Crystallization

(Ed.: D, Z)