

酶催化聚合与原子转移自由基聚合相结合的方法合成三嵌段共聚物

李冬霜 沙柯 李亚鹏 王书唯 王静媛*

(吉林大学化学学院, 长春 130023. * 联系人, E-mail: jingyuan@jlu.edu.cn)

摘要 固定化酶 Novozyme-435 催化 1, 10-癸二酸/1, 10-癸二醇酶促缩聚得到端基都是羟基的聚酯(PSD), 用 α -溴代丙酰溴将聚酯的端羟基官能化形成双官能度引发剂, 在 CuCl/bpy 体系中, 与苯乙烯进行原子转移自由基聚合反应(ATRP)得到三嵌段共聚物: 聚(苯乙烯)-聚(1,10-癸二酸/1,10-癸二醇酯)-聚(苯乙烯)(PSt-*b*-PSD-*b*-PSt), 通过核磁共振(NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)对其聚合物结构、分子量(分布)进行了表征.

关键词 Novozyme-435 原子转移自由基聚合 酶促缩聚 嵌段共聚物

近年来, 酶促聚合^[1-3]作为一种新型的聚合方法备受人们的关注. 与传统聚合工业中的金属有机催化剂相比, 天然的生物酶具有高效性、高选择性、绿色环保等优点, 催化生成的聚合物^[4-6]还具备了良好的生物可降解性. 原子转移自由基聚合是一种“活性”/可控的聚合方法, 由该体系合成的聚合物具有分子量分布窄、分子量可控的特点, 因其反应条件温和, 同时又适用于大多数(甲基)丙烯酸酯类和苯乙烯类单体^[7,8], 故具有强大的设计、合成功能化材料的能力. 这两种聚合方法相互结合可以合成具有特殊性质的功能高分子材料.

基于上述思想, 本文旨在将酶促缩聚和原子转移自由基聚合有机地结合起来, 合成 ABA 型三嵌段共聚物 PSt-*b*-PSD-*b*-PSt(图 1). 首先利用 Novozyme-435 催化癸二酸/癸二醇缩聚, 通过控制二酸和二醇

的物质的量得到端基都是羟基的聚酯, 然后将聚酯的端基官能化形成双官能度的大分子引发剂, 与苯乙烯进行 ATRP 反应生成三嵌段共聚物 PSt-*b*-PSD-*b*-PSt.

1 实验

() 材料及试剂. 所用试剂均为分析纯. Novozyme 435 由诺维信公司提供, 由脂肪酶 CALB(Lipase B from *Candida Antarctica*)被固定在大孔丙烯酸树脂上制成. 1,10-癸二酸(SA, 北京化学试剂厂, 甲醇重结晶), 1,10-癸二醇(DO, Fluck 公司)可直接使用, 苯乙烯(St, 沈阳市新西试剂一厂)在使用前, 经 5%氢氧化钠洗、水洗、无水硫酸钠干燥、氯化钙干燥, 减压蒸馏, -15 保存. 2,2'-联吡啶(bpy) (上海试剂一厂)和 α -溴代丙酰溴(Fluka 公司)可直接使用. 三乙胺(北京化学试剂厂)在氯化钙干燥下回流 12 h, 蒸馏

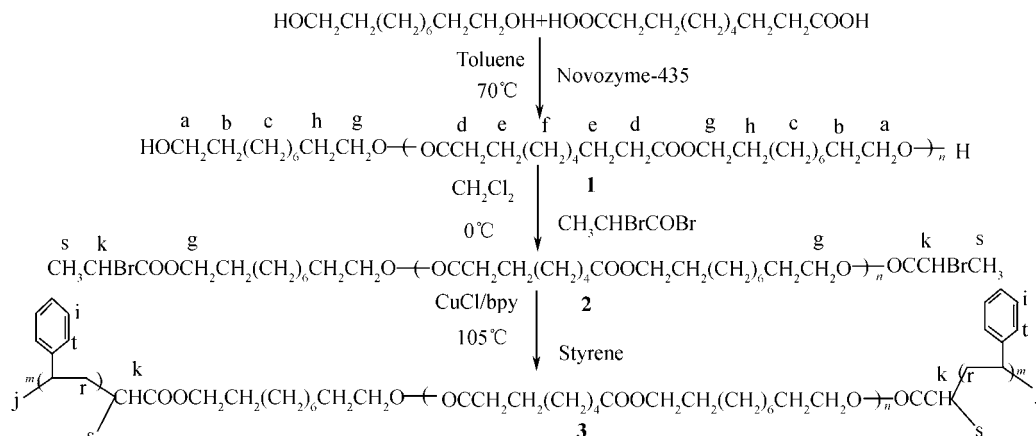


图 1 三嵌段共聚物 PSt-*b*-PSD-*b*-PSt 的合成路线

后避光保存. 甲醇(北京化学试剂厂)可直接使用. 氯化亚铜(CuCl)(北京化学试剂厂)经冰醋酸和甲醇反复洗涤, 烘干后密封保存. 其他溶剂用传统方法干燥, 重蒸提纯.

() 实验仪器. 样品的核磁共振(NMR)分析采用 Bruker ARX-500 核磁共振波谱仪, 氘代氯仿作溶剂, TMS 为内标. 聚合物的分子量及其分布在 Waters 410 型凝胶渗透色谱仪(GPC)上测定, 色谱仪带有 10- μm Styragel HT6E 柱(300 mm \times 7.8 mm), 四氢呋喃为流动相, 流速为 1 mL/min, 以单分散性的聚苯乙烯标样作普适校正.

() PSD(1)的合成. 197.3 mg 的 Novozyme-435 (单体总质量的 1%)置于装有 P_2O_5 的真空干燥器干燥 (13.3 Pa, 25 $^{\circ}\text{C}$, 24 h)后, 转移到充满氩气的圆底烧瓶中, 然后加入 1,10-癸二酸 1.010 g(5 mmol)和 1,10-癸二醇 0.963 g(5.5 mmol), 密封, 用针筒加入 2.5 mL 的溶剂甲苯, 70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 24 h, 反应结束后, 将聚合物溶于氯仿, 过滤酶, 滤液浓缩后倒入甲醇中沉淀, 过滤, 得到白色固体, 真空干燥.

() PSD 端基官能化, 形成大分子引发剂(2). 将 0.5 g 的 PSD 溶于 5 mL 干燥的二氯甲烷溶液, 加入 0.5 mL 的三乙胺, 冷却到 0 $^{\circ}\text{C}$ 滴加 0.3 mL 的 α -溴代丙酰溴, 0 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h, 而后室温反应 22 h, 过滤, 在甲醇中沉淀, 反复沉淀 3 次, 过滤得到白色固体, 真空干燥.

() 嵌段聚合物(PSt-PSD-PS)(3)的合成. 在氩气保护条件下, 加入 12 mg 催化剂 CuCl, 56 mg 配体 bpy 及 50 mg α -溴代丙酰氧端基大分子引发剂, 经 3 次真空脱气-充氩气后密封, 用针筒加入 1 mL 苯乙烯单体和 1 mL 甲苯, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应, 冷却结束反应, 聚合物用四氢呋喃溶解后, 过中性 Al_2O_3 柱子, 除去催化剂, 然后浓缩滤液在甲醇/水沉淀, 过滤, 真空干燥.

2 结果与讨论

生物酶催化带有活化基团(2,2,2-三氯乙基酯、乙炔基酯)二酯/二醇聚合的报道有很多, 但此种方法成本过高而限制了其应用. 最近由于高活性的固载酶 Novozyme-435 的出现, 二酸/二醇的酶促缩聚得以快速发展^[4-6]. 本文用 Novozyme-435 催化癸二酸/癸二醇常压缩聚, 当二酸和二醇的物质质量比是 1:1.1 时得到端基都是羟基的聚酯. 图 2(a)是 PSD(见图 1)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 如图所示, 在 δ 3.65 和 4.05 处出现两组化学位移特征峰, 分别归属于聚合物端羟基相连的亚甲基氢 a 和与酯基中氧相连的亚甲基氢 g 的化学

位移, 这说明获得了聚酯. 通常情况下羧基所连的亚甲基氢的化学位移是 2.35^[9], 在图 2(a)中没有此峰出现, 表明羧基不存在, 为了进一步证明 PSD 的端基都是羟基, 对聚酯进行了 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析(图 3), 如图所示, 173.8 是羰基碳 w 的化学位移, 63.05 是与羟基相连的碳 a 的化学位移, 而在 177.35^[9]所对应的端羧基碳的信号却没有出现. 图 2(a)和图 3 说明 Novozyme-435 能在常压下催化癸二酸/癸二醇缩聚得到端基都是羟基(大于 98%)的聚酯. 另外, 根据 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 2(a)中特征峰的积分面积的比例可以计算 PSD 的分子量(M_{nmr})是 3850 g/mol, GPC(图 4)分析 PSD 得到一个对称的单峰, 其聚酯的分子量(M_n)是 3940 g/mol, 其分子量分布(PDI)是 1.49.

大分子引发剂(见图 1)紧接着被用于引发 ATRP 反应. 由于 PSD 的端羟基与 α -溴代丙酰溴发生酯化反应, 在三乙胺催化条件下, 生成 α -溴代丙酰氧端基

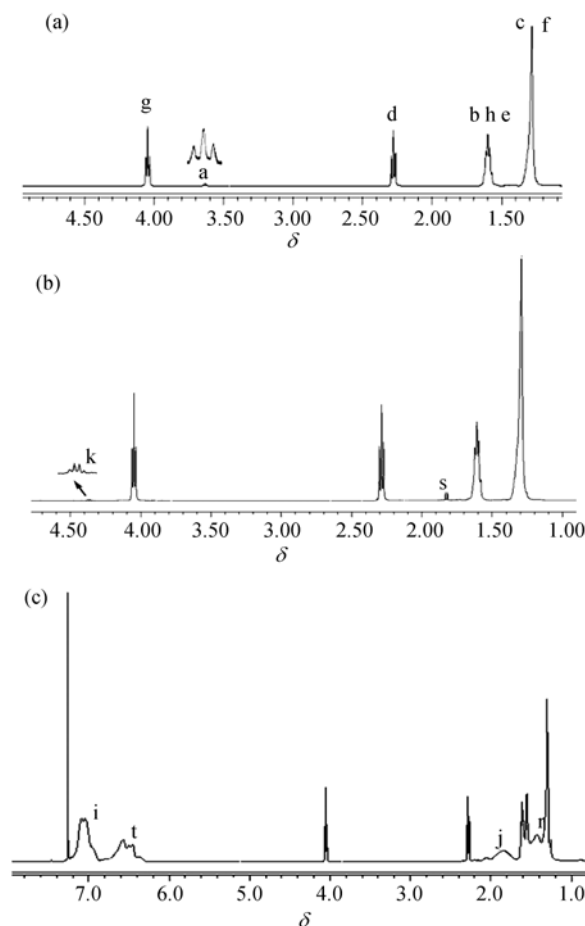


图 2 聚合物的氢核磁共振谱

(a) PSD; (b) 双官能度大分子引发剂; (c) 三嵌段聚合物 PSt-*b*-PSD-*b*-PSt

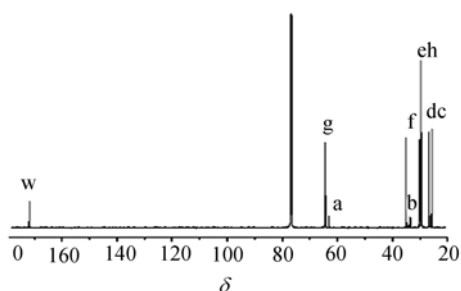


图 3 PSD 的碳谱

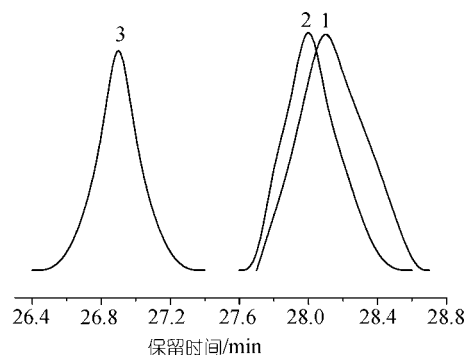


图 4 聚合物的 GPC 谱图

1, 聚酯 PSD; 2, 大分子引发剂; 3, 三嵌段共聚物 PSi-b-PSD-b-PS

表 1 合成聚合物的分子量(分布)及产率

	<i>t</i> /h	M_{nmr}^a /g·mol ⁻¹	$M_n(GPC)^b$ /g·mol ⁻¹	M_w/M_n^b	产率(%)	端基官能化程度 ^{a)}	SD/St ^{c)}
1	6	3850	3940	1.49	82		
2			4170	1.35	90	98%	
嵌段聚合物 3	6	15980	16520	1.21			10/40
嵌段聚合物 4	11	22450	23040	1.19			10/60

a) 通过 ¹H-NMR 谱计算; b) 通过 GPC 测定; c) ¹H-NMR 聚合物中重复单元的比例(SD/St)

聚(癸二酸/癸二醇酯)的大分子引发剂。如图 2(b)所示, 由于端羟基的酯化反应, 端羟基相连的亚甲基氢 a 的信号由 3.65 变成 4.05, 在 4.30~4.40 及 1.8 处分别出现四重峰和二重峰, 是与溴相连的 α 位及 β 位的 k, s 碳上氢的化学位移, 与图 2(a)相比较, 说明聚酯的两个端羟基被 α-溴代丙酰溴官能化, 成功地制备了双官能度大分子引发剂, 其端基官能化的程度大于 98%。GPC(图 4)测试 2 的分子量(M_n)是 4170 g/mol, 其分子量分布(PDI)是 1.35, 双官能度大分子引发剂 2 和聚酯 1 相比, 分子量略有增加, 多分散性减小, 这是由于酯化后在沉淀过程中聚合物不可避免的分选造成的, 也可能是由于聚酯的端基结构使分子链聚集态结构发生变化, 引起色谱柱中的流动行为变化造成多分散性减小。

CuCl/bpy 作为催化体系, 甲苯为溶剂, 大分子引发剂 2 在 105 条件下引发 St 的 ATRP 反应, 合成 ABA 型的三嵌段共聚物 3(见图 1), 其单体的转化率为 13%, 图 2(c)是嵌段共聚物 3 的 ¹H-NMR 谱, δ 6.20~7.00 是苯环 t, i 氢的特征峰, 与苯环相连的 α 位碳上的氢 j 的化学位移是 1.85, 表明三嵌段共聚物被合成。另外, 根据嵌段共聚物 3 的 ¹H-NMR 谱(图 2(c))中特征峰的积分面积的比例可以计算 3 的分子量(M_{nmr})是 15980 g/mol, GPC(图 4)测试 3 的分子量(M_n)是 16520 g/mol, 其分子量分布(PDI)为 1.21, 双官能度大分子引

发剂 2 与嵌端共聚物 3 相比, 3 的分子量明显增加, 多分散性明显减小, 这一方面体现了 ATRP“活性”/可控的聚合特点, 另一方面也说明了大分子引发剂成功引发了苯乙烯的 ATRP 反应。双官能度大分子引发剂引发苯乙烯的 ATRP 反应的数据见表 1。

参 考 文 献

- Gross R A, Kalra B. Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 2002, 297: 803~805 [DOI]
- Odian G. Principles of Polymerization. New York: John Wiley & Sons, 1981
- Gross R A, Kumer A. Polymer synthesis by in vitro enzyme catalysis. *Chem Rev*, 2001, 101: 2097~2124 [DOI]
- Chaoliang H, Jingru S. Study of the synthesis, crystallization, and morphology of poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone) diblock copolymers. *Biomacromolecular*, 2004, 5: 2042~2047 [DOI]
- Mahapatro A, Gross R A. Solvent-free adipic acid/1,8- octanediol condensation polymerizations catalyzed by *Candida antarctica* Lipase B. *Macromolecules*, 2004, 37: 35~40 [DOI]
- Mahapatro A, Gross R A. Lipase-catalyzed polycondensations: Effect of substrates and solvent on chain formation, dispersity, and end-group structure. *Biomacromolecules*, 2003, 4: 544~551 [DOI]
- Ursula M, Heise A. Enzymatic ring-opening polymerization and atom transfer radical polymerization from a bifunctional initiator. *Macromolecules*, 2002, 35: 2873~2875 [DOI]
- Peeters J, Heise A. Cascade synthesis of chiral block copolymers combining lipase catalyzed ring opening polymerization and atom transfer radical polymerization. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1862~1868 [DOI]
- Kulshreastha A S, Gross R A. Glycerol copolyesters: control of branching and molecular weight using a lipase catalyst. *Macromolecules*, 2005, 38: 3193~3204 [DOI]

(2005-06-16 收稿, 2005-12-15 接受)