

## 卟啉四臂星型聚乳酸的制备与表征\*

李建忠\*\* 姜 飞 万晓波

(中国科学院青岛生物能源与过程研究所 青岛 266101)

**摘 要** 利用本体聚合方法,采用辛酸亚锡为催化剂,四氨基苯基卟啉为引发剂,引发丙交酯开环聚合,制备四臂星型聚乳酸功能高分子材料.采用<sup>1</sup>H-NMR, FTIR, GPC 等对星型聚合物的分子结构、分子量及其分布等进行了研究.利用溶液浇铸成膜方法,制备了聚乳酸薄膜材料;并利用 XRD 方法,研究了聚乳酸薄膜的结构.研究表明,利用四氨基苯基卟啉为引发剂,合成了以卟啉为核的四臂星型聚合物,其溶液浇铸薄膜具有正交晶系 α 晶型结构,而线型聚乳酸呈非晶态结构.利用紫外可见吸收光谱研究了星型聚乳酸的光谱性质,结果表明合成聚合物具有锡卟啉的光学特性.

**关键词** 星型聚合物, 卟啉, 聚乳酸, 开环聚合

聚乳酸是兼具生物可降解性、生物相容性的材料<sup>[1]</sup>,已在生物医学领域得到了广泛的应用<sup>[2]</sup>.但是,常见的线形聚乳酸(L-PLA)具有较高的溶液和本体黏度、高结晶度、高脆性和低降解速度,在一定程度上限制了其在医用、农业和包装等领域的广泛应用<sup>[3]</sup>.而星型结构聚乳酸(S-PLA)的结构紧凑、链段密度高,溶液黏度比相同分子量的线性聚合物小,这些性质使得聚合物结晶性能、热性能、力学性能和加工性能不同于线型结构的聚乳酸<sup>[4]</sup>,在流变学控制、药物传输体<sup>[5]</sup>等方面有重要的应用.多官能度卟啉化合物可以作为星型聚合物的核<sup>[6]</sup>,制备星型聚合物.尤其是卟啉的共轭结构,可导致形成聚合物微结构的变化,进而可望获得功能性聚乳酸,应用于药物载体<sup>[5]</sup>、光化疗<sup>[7]</sup>和 pH 响应<sup>[8]</sup>等领域.以卟啉为核制备星型聚乳酸的文献,多集中在醇羟基卟啉为引发剂,研究主要集中在医药领域,对材料聚集态结构未做研究<sup>[5]</sup>.此外,我们认为卟啉中心的氮原子可与金属原子配位形成金属卟啉配合物,具有光电性质,可作为目标分子,应用于聚乳酸薄膜降解检测.

基于上述考虑,本文旨在制备功能性星型聚乳酸材料,利用四氨基苯基卟啉为引发剂,选择辛酸亚锡为催化剂,引发丙交酯开环聚合,制备了以卟啉为核的星型聚乳酸高分子材料(图 1),并对材料聚集态结构和光学性质等进行了研究.研究

发现,该星型聚乳酸在溶液浇铸制备薄膜过程中易形成结晶性聚乳酸薄膜,该方法在诱导聚乳酸聚集态结构变化以及改善物理机械性能的方面具有重要的潜在应用.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂

辛酸亚锡(Sn(Oct)<sub>2</sub>),化学纯,国药集团化学品有限公司;二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯、乙醇,均为分析纯,天津化学试剂有限公司.四氨基苯基卟啉(TAPP)制备参照我们以前工作<sup>[9]</sup>,丙交酯制备参考文献[10],用乙酸乙酯重结晶 2 次,真空干燥 48 h.

#### 1.2 四臂星型聚乳酸(S-PLA)的合成

称取丙交酯(2.16 g, 15.0 mmol)、TAPP(10.1 mg, 0.015 mmol),和 Sn(Oct)<sub>2</sub>(30.4 mg, 0.075 mmol)于安瓿瓶中,真空脱氧 30 min 后真空封管.在 140℃下聚合 16 h,冷却至室温,用少量二氯甲烷溶解粗产物,在冷的无水乙醇中沉淀,得到星型聚乳酸.用二氯甲烷溶解,乙醇沉淀,往复 2 次.纯化的产物在真空烘箱中 40℃烘干至恒重,得到绿色纤维状固体.

#### 1.3 线型聚乳酸(L-PLA)的制备

参照星型聚乳酸的制备方法,在不加 TAPP 引发剂条件下,以相同 Sn(Oct)<sub>2</sub>浓度、聚合温度、时间进行聚合反应,得到白色纤维状固体.

\* 2012-03-02 收稿,2012-03-21 修稿;山东省自然科学基金(基金号 Y2008B03,BS2009CL026)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: lijz@qibebt.ac.cn

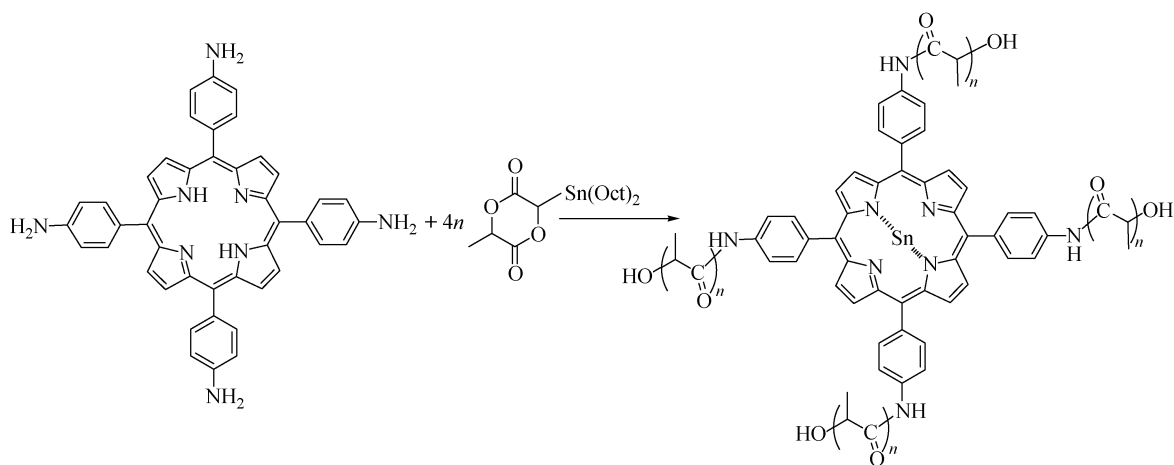


Fig. 1 Synthesis of star-shaped poly(lactic acid)

#### 1.4 溶液浇铸薄膜的制备

称取 0.1 g 聚乳酸,溶解于 20 mL 三氯甲烷中,倒入玻璃铸模容器中,室温干燥 6 h 后,真空干燥 24 h,脱模后得到聚乳酸可降解薄膜。

#### 1.5 聚合物的表征

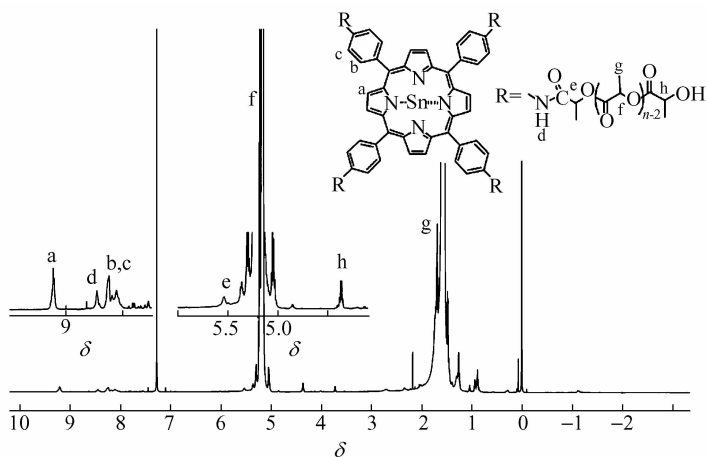
特性黏数测试使用乌氏黏度计,毛细管管径 0.38 mm,以一点法求得聚乳酸的特性黏数  $[\eta]$ ,氯仿为溶剂,测试温度 30°C<sup>[11]</sup>; <sup>1</sup>H-NMR 采用 BRUKER 公司 AVANCE 600 型核磁共振波谱仪,测试条件为 25°C,溶剂 CDCl<sub>3</sub>; GPC 分析采用美国 Agilent 1100 凝胶色谱仪测试,THF 为流动相; FTIR 采用 Nicolet iN10 红外光谱仪测试; X-射线衍射采用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物的结构表征

首先利用核磁共振氢谱研究了合成聚乳酸的

分子结构,图 2 为星型聚乳酸 S-PLA 的核磁共振谱图。由图 2 可知,在加入引发剂 TAPP 的情况下,PLA 在  $\delta = 1.59$  和 5.16 处出现的化学位移峰,对应为聚乳酸链结构中 CH<sub>3</sub>—和—CH—的化学位移,而在  $\delta = 4.36$  处位移峰为羟基封端的—CH—的位移峰。除上述各位移峰,在  $\delta = 5.56$  处出现位移峰为酰胺键连接的—CH—位移峰。在低场区  $\delta = 9.17, 8.44, 8.30 \sim 7.72$  处均出现了新的位移峰,该位移峰不同于 TAPP 分子结构的化学位移,为催化剂辛酸亚锡的金属锡原子与卟啉配位生成的金属卟啉<sup>[6]</sup>的位移峰。假定合成星型聚乳酸单臂的分子链与线性聚乳酸分子链聚合度相同,根据卟吩环上氢(a 峰)、酰胺基连接—CH—(e 峰)、羟基封端端基—CH—(h 峰)面积之间的关系,可以推测形成聚乳酸材料的分子结构。由 a、e 两峰面积之比为 2:1,表明 TAPP 的 4 个氨基都参与了引发聚合反应;同样,h 和 e 峰面

Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of star-shaped PLA (S-PLA2)

积之比也约为 1.20:1,表明体系中同时存在线型聚乳酸材料.在  $-2.7 \sim 2.9$  范围,未发现吡啶环 2 个吡咯的 N—H 位移峰;此外,在高场区  $\delta = -1.12$  处有一微弱的位移峰,可能为乳酸或辛酸等羧酸基团与锡吡啶配位,形成的组装结构<sup>[12]</sup>.

由图 3 聚乳酸的红外光谱图中可以看出,S-PLA 在  $3374 \text{ cm}^{-1}$  有一共振吸收峰,对应星型聚

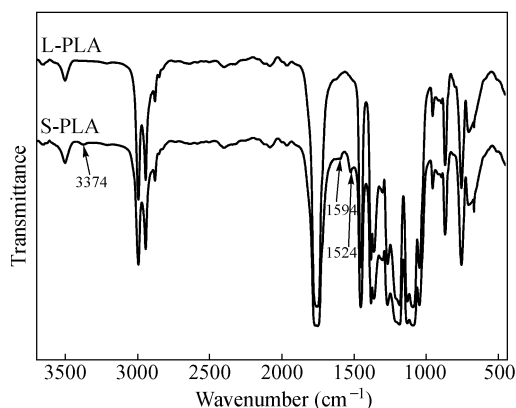


Fig. 3 The FTIR spectra of linear and star-shaped poly(lactic acid)

Table 1 Characterization of linear and star-shaped PLA

Sample	[Lactide]/Sn(Oct) <sub>2</sub> / [TAPP]	[ $\eta$ ]	$M_{n,TH}^a$ $\times 10^{-4}$ (Da)	$M_{n,NMR}^b$ $\times 10^4$ (Da)	$M_{n,GPC}$ $\times 10^{-4}$ (Da)	PDI	Conversion (%)
S-PLA	1000:5:1	1.12	13.25	12.80	7.50	1.97	93
L-PLA	1000:5:0	1.33	—	7.21	4.98	2.07	92

<sup>a</sup>  $M_{n,TH}$  denotes the theoretical number-average molecular weight,  $M_{n,TH} = [\text{Lactide}]/[\text{TAPP}] \times M_{\text{lactide}} \times \text{Yield}$ ; <sup>b</sup> Calculated molecular weight data via <sup>1</sup>H-NMR data<sup>[3]</sup>

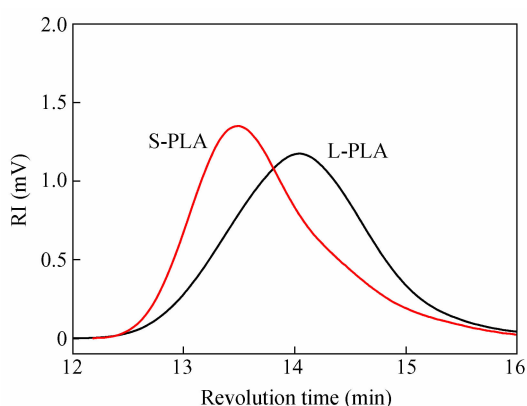


Fig. 4 GPC curves of L-PLA and S-PLA

### 2.3 聚集态结构表征

X-射线衍射(图 5)研究表明,L-PLA 与 S-PLA 在相同溶液铸膜条件下,L-PLA 溶液浇铸薄膜有一个宽的弥散晶面衍射峰,而无其它明显的吸收峰,表明其是非晶态结构<sup>[13]</sup>;而 S-PLA 呈明显的强结晶状态,类似于 PLA 在缓慢冷却过程形

合物的酰胺基 N—H 伸缩振动谱带; $1594 \text{ cm}^{-1}$  对应吡啶环的共振谱带, $1524 \text{ cm}^{-1}$  为酰胺 N—H 面内振动谱带.未检测到吡啶环中 N—H 在  $3316 \text{ cm}^{-1}$  处的振动峰,这与核磁共振氢谱证实形成金属吡啶配合物结果相吻合.

### 2.2 聚合物的分子量及其分布

我们利用 GPC、<sup>1</sup>H-NMR 等对合成聚乳酸的分子量及分布等进行了研究(见表 1).由表中可以看出,根据投料比理论推测分子量( $M_{n,TH}$ )与根据核磁共振谱图计算分子量( $M_{n,NMR}$ )基本吻合,进一步证实 TAPP 的氨基参加引发聚合反应,生成星型结构的聚乳酸高分子材料.同时可以看出,S-PLA 的  $M_{n,NMR}$  值是 L-PLA 的  $M_{n,NMR}$  值的 1.8 倍,表明其分子量远大于 L-PLA 的分子量,而前者特征粘数明显小于后者特征黏数,可以得出,相同分子量的两种聚乳酸,星型聚乳酸具有更低的特征粘数.GPC 曲线(图 4)可以看出,S-PLA 有显著拖尾峰,结合<sup>1</sup>H-NMR 计算结果,证实星型聚乳酸中存在一定量的线型聚乳酸.

成的结晶结构<sup>[14]</sup>.其中,最强的衍射峰在  $2\theta = 16.7^\circ$ ,代表为正交晶系的  $\alpha$  晶型的(110)(200)晶面,在  $2\theta = 14.9^\circ$ 、 $19.1^\circ$  和  $22.4^\circ$ ,分别对应(010)、(203)和(210)晶面.基于 L-PLA 难于形成结晶态结构,我们推测为星型聚乳酸的吡啶平面之间的强  $\pi$ - $\pi$  相互作用,导致其面面堆积,形成几个吡啶堆积的结构,进而诱导周边聚乳酸的结晶,这与线型聚乳酸的溶液浇铸薄膜的非晶态结构显著不同<sup>[13,15]</sup>.由于合成的 S-PLA 仍含 L-PLA(质量百分比 16.7%),我们认为该研究可望应用于线型聚乳酸的结晶成核剂.

### 2.4 聚合物光谱性质研究

在图 6 所示的 TAPP、星型聚乳酸材料以及线型聚乳酸的紫外吸收光谱上,发现辛酸亚锡催化合成的线型聚合物没有吸收谱带.而星型聚乳酸在  $430 \text{ nm}$  处出现 1 个很强的吸收峰,归属吡啶的 B (Soret)带吸收,在  $560$ 、 $602 \text{ nm}$  分别出现 2 个较弱吸收峰,将其归属为 Q 带吸收;B 带和 Q 带

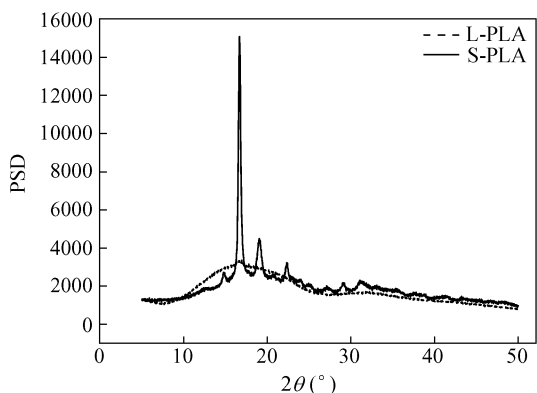


Fig. 5 X-Ray diffraction patterns of PLA films prepared via solution-casting method

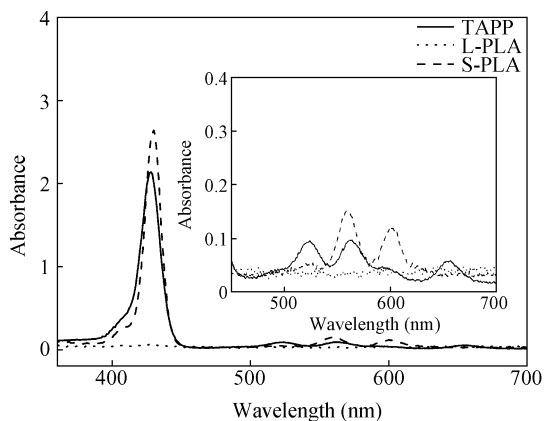


Fig. 6 UV-Vis spectra of TAPP, L-PLA and S-PLA

都属于金属卟啉化合物典型的紫外吸收<sup>[16,17]</sup>.证实合成星型聚合物是以锡卟啉为核心的星型聚乳酸高分子材料,这与 YUAN 等的报道结果相吻合<sup>[6]</sup>.

### 3 结论

采用开环聚合方法,制备了以卟啉为核的星型聚乳酸生物可降解材料.研究证实了合成聚合物的四臂星型分子结构,并表征了其分子量及其

分布.特征黏数测试、<sup>1</sup>H-NMR 等研究证实了该星型聚乳酸比同分子量的线型聚合物具有较低的溶液粘度,X-射线衍射研究发现该星型聚乳酸薄膜具有高的结晶结构.最后利用 UV-Vis 光谱研究了星型聚合物的光谱性质,证实聚合物具有锡卟啉的光学特性,可望应用于药物载体、可降解薄膜等领域.有关该星型聚合物的结晶性能与降解等正进行研究.

### REFERENCES

- 1 Ignjatovic N, Uskokovic D. *Appl Surf Sci*, 2004, 238: 314 ~ 319
- 2 Hsu S H, Chan S H, Chiang C M, Chen C C C, Jiang C F. *Biomaterials*, 2011, 32: 3764 ~ 3775
- 3 Wang L, Dong C M. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2006, 44(7): 2226 ~ 2236
- 4 Cai Q, Zhao Y L, Bei J Z, Xi F, Wang S G. *Biomacromolecule*, 2003, 4(3): 828 ~ 834
- 5 Ren T, Wang A, Yuan W, Li L, Feng Y. *J Poly Sci Polym Chem*, 2011, 49: 2303 ~ 2313
- 6 Inoue K. *Prog Polym Sci*, 2000, 25(4): 453 ~ 571
- 7 Lai P S. Star-shaped porphyrin-poly(lactide) formed nanoparticles for chemo-photodynamic dual therapies. In: Lim C T, James C H Goh, eds. 13th International Conference on Biomedical Engineering (Oslo, 2008). Singapore: Springer, 2009. 1447 ~ 1450
- 8 Zhang G D, Nishiyama N, Harada A, Jiang D L, Aida T, Kataoka K. *Macromolecules*, 2003, 36: 1304 ~ 1309
- 9 Li J, Xin H, Li M. *Liq Cryst*, 2006, 33: 913 ~ 919
- 10 Liu Lizhu (刘立柱), Feng Song (冯松), Ma Hongjie (马红杰). *J Harbin Univ Sci Tech (哈尔滨理工大学学报)*, 2007, 12(1): 126 ~ 132
- 11 Cai Qing (蔡晴), Bei Jianzhong (贝建中), Wang Shenguo (王身国). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (5): 719 ~ 725
- 12 Hawley J C, Bampos N, Sanders J K M. *Chem Eur J*, 2003, 9: 5211 ~ 5222
- 13 Chiu W M, Chang Y A, Kuo H Y, Lin M H, Wen H C. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108: 3024 ~ 3030
- 14 Barrau S, Vanmansart C, Moreau M, Addad A, Stoclet G, Lefebvre J M, Seguela R. *Macromolecules*, 2011, 44: 6496 ~ 6502
- 15 You Y, Lee S J, Min B M, Park W H. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99: 1214 ~ 1221
- 16 Christiana A P, Yoshitaka G, Shirley N. *Electroanalysis*, 2002, 14: 1072 ~ 1076
- 17 Ricciardi G, Rosa A, Baerends E J, Gisbergen S A J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(41): 12319 ~ 12334

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FOUR ARMED STAR POLYLACTIC ACID WITH PORPHYRIN CORE

Jian-zhong Li, Fei Jiang, Xiao-bo Wan

(Qingdao Institute of Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101)

**Abstract** Star poly(lactic acid) was successfully synthesized *via* bulk ring opening polymerization of lactide using *meso*-tetra(*p*-aminophenyl)porphyrin (TAPP) as initiator and stannous octanoate ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) as catalyst under vacuum. Molecular structure of the four armed poly(lactic acid) was characterized *via*  $^1\text{H-NMR}$  and FTIR. It was confirmed that the star poly(lactic acid) was comprised with four-armed polymer chain and a tin porphyrin core. The molecular weight was also studied *via* GPC and  $^1\text{H-NMR}$ , and molecular weight distribution was also characterized ( $M_w/M_n = 1.97$ ). Both star poly(lactic acid) film and linear poly(lactic acid) film were prepared using solution-casting method. Structural analysis *via* X-ray diffraction indicates that the star poly(lactic acid) films display the orthorhombic  $\alpha$ -crystalline form, while linear poly(lactic acid) films display amorphous structure. The photoelectron study of the functional poly(lactic acid) *via* UV-Vis absorption spectra reveals that the star poly(lactic acid) displays photoelectric property of tin porphyrin.

**Keywords** Star polymer, Porphyrin, Polylactic acid, Ring opening polymerization