

活性正离子聚合方法合成两亲性共聚物研究进展

黄 丽, 吴一弦^{*}, 邱迎昕, 武冠英

(北京化工大学教育部“可控聚合反应科学与技术基础”重点实验室, 北京 100029)

摘要: 综述由活性正离子聚合方法设计合成两亲性共聚物与两亲性聚合物网络的研究进展, 并进一步介绍这些两亲性聚合物在生物材料领域的应用。

关键词: 乙烯基醚; 活性正离子聚合; 两亲性共聚物; 两亲性聚合物网络; 异丁烯

前言

两亲性共聚物是同时含有亲油性与亲水性高分子链段的大分子物质, 具有独特的溶液性质、聚集特性、表面活性、生物相容性、溶液选择渗透性等, 通常用于乳化剂、分散剂、稳定剂、水溶液消泡剂、塑料表面改性剂、增容剂以及控制流变特性和溶液粘度等方面^[1~4]。此外, 纳米材料(L-B 膜)、侧链型高分子液晶、生物材料、药物载体、分离膜、三次采油等都与两亲性聚合物密切相关^[5]。两亲聚合物网络, 其中亲水性和疏水性的分子链段各自聚集形成微观相分离结构, 它既能在水中溶胀又能在有机溶剂中溶胀, 可用作药物控释体系、血溶性材料、组织相容性材料、分离材料以及有机反应催化剂载体等领域。在两亲聚合物网络中引入官能基团, 可制成智能型两亲性聚合物网络^[6]。

异丁烯和乙烯基醚类是可进行正离子聚合的典型单体, 两者均已实现活性正离子聚合。由活性正离子聚合方法合成的两亲性聚合物, 包括线型嵌段聚合物、星型聚合物、接枝聚合物与聚合物网络, 其中疏水性链段主要是聚异丁烯与非甲基乙烯基醚, 亲水性链段主要是聚甲基乙烯基醚、聚羟烷基乙烯基醚、聚丙烯酸、聚氧化乙烯与聚乙二醇。

1 线型两亲性嵌段共聚物

1.1 甲基乙烯基醚与烷基乙烯基醚的嵌段共聚物

自从甲基乙烯基醚(MVE)的活性正离子聚合实现以后^[7], 由 MVE 与其它烷基乙烯基醚, 如十六烷基乙烯基醚(CVE)、十八烷基乙烯基醚(ODVE)或异丁基乙烯基醚(IBVE)进行活性正离子嵌段共聚合, 制备两亲性嵌段共聚物^[7~11]。Higashimura 等^[7]采用 HI/I_2 为引发剂合成出最早的乙烯基醚类两亲性嵌段共聚物 PMVE-*b*-PCVE。此后, 他们^[9]又采用双官能引发体系 1, 4-双(1-碘乙氧基)丁烷/ I_2 顺序加料方式合成出 ABA 型两亲性共聚物 PMVE-*b*-PCVE-*b*-PMVE。同样, Goethals 等^[10]用二乙氧基乙烷/三甲基硅碘/ ZnI_2 为引发体系, 在 -40°C 下于甲苯溶剂中引发 ODVE 与 MVE 聚合得到 AB 型嵌段共聚物 PMVE-*b*-PODE。采用三甲基硅碘/1, 1, 3, 3-四甲氧基戊烷/ ZnI_2 为引发体系^[11], 在

作者简介: 黄丽(1976—), 女, 辽宁省锦州市人, 北京化工大学材料专业硕士研究生, 研究方向为正离子聚合合成聚异丁烯两亲性共聚物。

^{*} 通讯联系人, e-mail: yxwu@263.net

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

0℃于甲苯溶剂中先引发 ODVE 聚合得到双官能团的活性 PODVE,再引发 MVE 聚合,可以得到 ABA 型共聚物 PMVE-*b*-PODVE-*b*-PMVE。

如图 1 所示,采用乙烯基醚类的活性正离子聚合方法合成乙烯基醚的嵌段共聚物,该共聚物中的 R₁ 基团进一步水解为羟基、羧基或氨基等,从而可以得到一系列乙烯基醚类两亲嵌段共聚物—[CH₂CH(OCH₂CH₂X)]_m—[CH₂CH(OR)]_n—^[12,13],其中 X 为亲水性的羟基、羧基及氨基等,R 为疏水性基团-*n*-C₄H₉、-*i*-C₈H₁₇、-*n*-C₁₆H₃₃等,这些共聚物在化学结构、组成、链段长度等方面是可控的,且分子量分布窄。

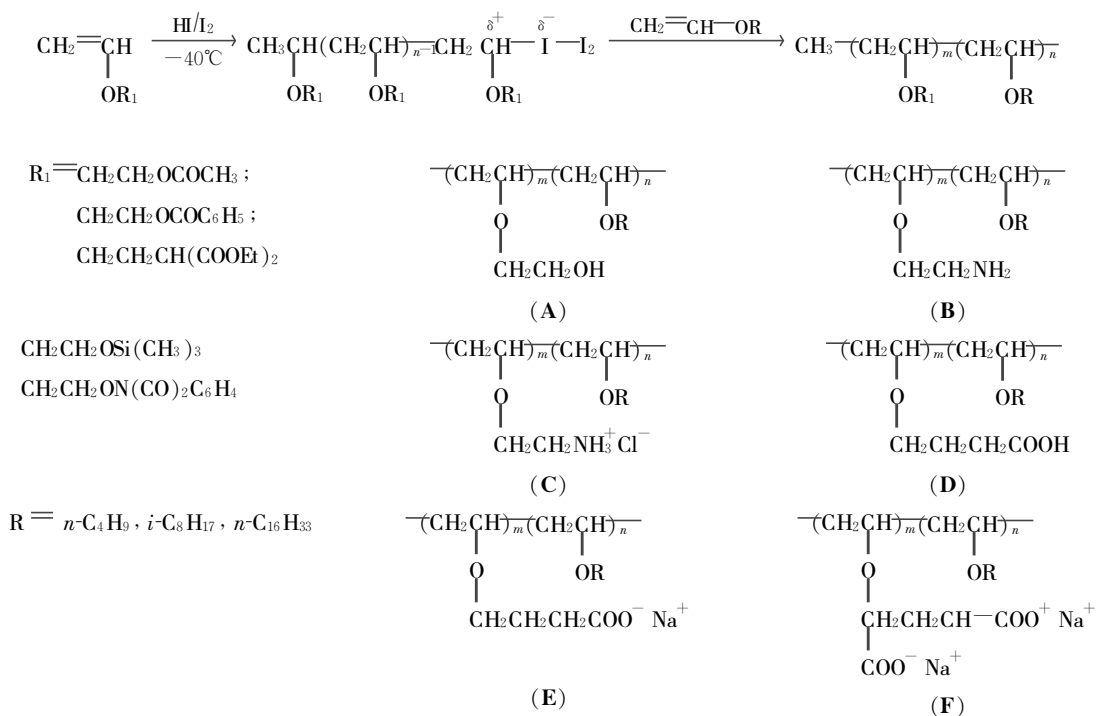


图 1 采用活性正离子聚合方法合成乙烯基醚类两亲性嵌段共聚物

Figure 1 Amphiphilic block copolymers based on vinyl ethers by living cationic polymerization

图 1 中结构式(A)和(B)是非离子型两亲性嵌段共聚物,结构式(C)是(B)经铵盐化后形成的阳离子型的两亲性共聚物,结构式(D)、(E)和(F)是阴离子型两亲性聚合物。这些两亲性聚合物的表面活性用其溶液的表面与界面张力来衡量。实验结果表明离子型两亲性共聚物的 $\gamma_{\text{空气/水}}$ 随稀释度的增加而增加,而表面活性更多地取决于疏水单元的性质。非离子型两亲共聚物的 $\gamma_{\text{空气/水}}$ 则不受溶液浓度影响,它们在溶液中的形态与表面活性依赖于其在空气/水界面上的堆积程度、侧基的极性、*m* 与 *n* 的比例,当疏水段碳原子数为 20~30 时,表面张力达最小值。这些共聚物都表现出极好的表面活性,将纯水的表面张力由 72.8mN/m 降到 30mN/m。Nakano 等^[14]采用小角中子散射方法对羟乙基乙烯基醚与正丁基乙烯基醚的嵌段共聚物的水溶液进行了研究,发现所形成的胶束形状主要依赖于共聚物的组成,随共聚物中疏水段比例增加,胶束的形状由椭圆形转变为棒状。

Patrickios 等^[4]采用 1-异丁氧基乙基醋酸酯/Et_{1.5}AlCl_{1.5} 为引发体系进行甲基-三(乙二醇)基乙烯

基醚(MTEGVE)与异丁基乙烯基醚(IBVE)的活性正离子共聚合,合成 AB 型两亲性嵌段共聚物 PMTEGVE-*b*-PIBVE。Sugihara 等^[15]将苯氧乙基乙烯基醚(PhOVE)与 2-甲氧乙基乙烯基醚(MOVE)在同一体系中以顺序加料方式聚合得到嵌段共聚物。

Nuyken 等^[2]将 2-氯乙基乙烯基醚(CEVE)与 IBVE 进行活性正离子嵌段共聚合,并进一步将共聚物中的 PCEVE 段的氯基团进行取代反应,得到含有吡咯啉、琥珀酸或吡咯等侧基的乙烯基醚类两亲性嵌段共聚物。Yamaoka 等^[16]则将氟原子引入两亲共聚物,合成聚[2-(2,2,2-三氟乙氧基乙烯基醚)]-*b*-聚(2-羟乙基乙烯基醚)两亲性嵌段共聚物,并发现半氟化的两亲性嵌段共聚物表现出很高的表面活性,在水中形成水凝胶的能力极强。

以糖类聚合物作为亲水段的嵌段共聚物成为极其重要的新一类大分子两亲性聚合物。Yamada 等^[3]采用 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OiBu})\text{Cl}/\text{ZnI}_2$ 为引发体系,在甲苯溶剂中 -40°C 下进行 1,2:5,6-二-氧-异亚丙基-*D*-葡萄糖氧乙基乙烯基醚(IpGluVE)与 IBVE 的正离子共聚合反应,再用三氟乙酸将保护基团异亚丙基脱除,从而得到组成可控、分子量分布很窄($\text{MWD}\sim 1.1$)的两亲性嵌段共聚物。该共聚物在溶剂中的溶解度与形态主要取决于其组成比,其溶剂浇铸薄膜具有多种微相分离的表面形貌,如椭圆形、圆柱形薄层状。此后,又采用两种单体混合进料的方式合成了无规型共聚物^[17]。嵌段共聚物与无规型共聚物的结构式如图 2 所示。在选择性溶剂中,这种嵌段共聚物能形成以 PIBVE 段为核心的多分子胶束,而无规型共聚物在溶液中是分散的。

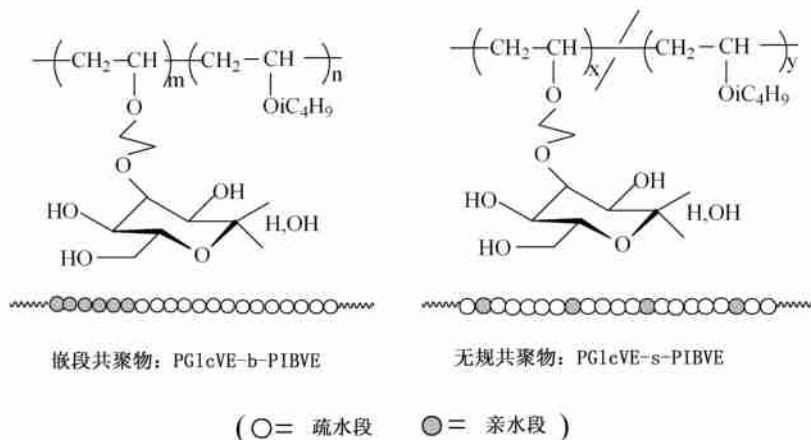


图 2 IBVE 与葡萄糖基乙烯基醚嵌段共聚物与无规型共聚物

Figure 2 Structures of block copolymer(PGluVE-*b*-PIBVE) and statistical copolymer(PGluVE-*s*-PIBVE)

1.2 乙烯基醚与异丁烯嵌段共聚物

Kennedy 等^[18]采用顺序加料方式合成聚异丁烯-*b*-聚甲基乙烯基醚(PIB-*b*-PMVE)嵌段共聚物。首先,由 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)/ $\text{TiCl}_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 体系引发异丁烯(IB)在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 或 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 混合溶剂中 -80°C 下进行活性正离子聚合,再加入第二单体 MVE 进行嵌段共聚合,只有当 $[\text{TiCl}_4] > [\text{MVE}]$ 时, MVE 才能完全聚合,合成出窄分子量分布 ($M_w/M_n < 1.27$) 的两亲性嵌段聚合物。

Faust 等^[8,19]采用 $\text{TMPCl}/\text{TiCl}_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}/2,6\text{-二叔丁基吡啶}(\text{DTBP})$ 体系引发 IB 进行活性正离子聚合,用 DPE(1,1-二苯基乙烯)^[8]、DTE(1,1-二甲苯基乙烯)^[8]、2-甲基咪唑(2-MeFu)或 2-叔丁基

呋喃(2-*t*BuFu)^[19]封端活性 PIB 链,形成稳定的碳正离子活性中心,如图3所示。之后,加入 Ti(OEt)₄ ([Ti(OEt)₄]/[TiCl₄]=0.6)或 Ti(OiPr)₄ 来降低路易斯酸的酸性。随后再加入 PMVE 并升温至 0℃,聚合反应 5h 后, MVE 完全转化,得到分子量分布很窄 ($M_w/M_n < 1.1$) 的 PIB-*b*-PMVE。实验结果表明:若采用 DPE 封端,则嵌段率约为 92%;若采用 DTE 封端,则嵌段率接近 100%。当共聚物质量组成为 1:1 时,该共聚物不溶于水;当共聚物中含 20% PIB 时,该共聚物溶于水,并表现出极好的表面活性,临界胶束浓度为 2.3×10^{-5} mol/L,形成稳定的水包油乳液。

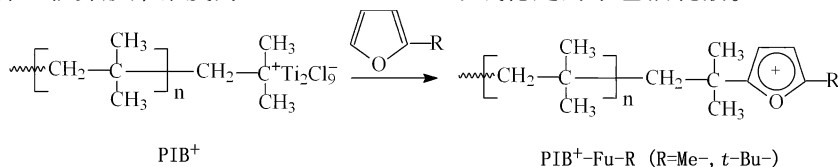


图3 2-烷基呋喃与聚异丁烯活性链的封端反应与活性中心稳定化

Figure 3 Capping reaction of living PIB chains with 2-alkylfuran and formation of the stable allylic cations

1.3 聚甲基乙烯基醚活性链的烷基封端

由 MVE 进行活性正离子聚合,得到 PMVE 活性链,之后直接加入脂肪族醇或羧酸,对活性聚合物 PMVE 活性链进行封端反应,以引入较短的疏水单元,也可得到两亲聚合物,这样疏水段链长相同,分子量分布接近单分散性 ($M_w/M_n \sim 1.10$)^[20]。

1.4 聚异丁烯与聚氧化乙烯/聚乙二醇组成的嵌段共聚物

聚氧化乙烯^[21,22](PEO)或聚乙二醇(PEG)等非离子型聚合物不仅具有亲水性,而且还具有结晶性和络合碱金属离子的能力。在 SnCl₄ 存在下,PIB 活性碳正离子链与仲丁基苯酚进行反应,得到含有苯酚末端基的 PIB,然后再用 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)与 PIB 链端的 OH 反应,得到带有 NCO 官能端基的 PIB,进一步将 PIB 与 PEG 进行缩聚反应,可得到 PIB-PEO-PIB 三嵌段共聚物。Kennedy 等^[23]将带有 NCO 官能端基的 PIB 与甲氧基聚乙二醇(MPEG)偶联生成 PIB-PEO 和 PEO-PIB-PEO 嵌段共聚物,嵌段效率至少达到 75%~85%。Kennedy 等^[24]又将双端羟基的 PIB 与 OCNCOCl 反应得到两端为酰氯基异氰酸酯的 PIB,再与 PEG 偶合,同样合成出 PEG-PIB-PEG 三嵌段共聚物,但这种

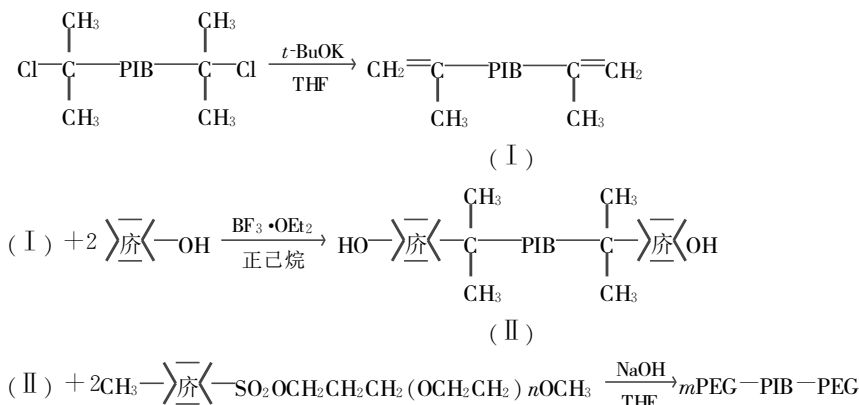


图4 两步法合成三嵌段共聚物 PEG-PIB-PEG 的反应式

Figure 4 Synthesis of triblock copolymer PEG-PIB-PEG by a two-step process

合成方法相当麻烦。于是, Gao 等^[25]在此基础上进行了改进, 采用两步法合成结构与性能可控的 PEG-PIB-PEG, 即用 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 为催化剂, 通过苯酚对 α, ω -叔氯聚异丁烯(Cl-PIB-Cl)封端再与甲苯磺酰化的甲氧基 PEG 偶合, 反应式如图 4 所示。

此后 Kennedy 等^[26]又以更简便有效的方法, 合成了由 PIB 和 PEG 组成的二、三和多臂星型嵌段共聚物, 反应式如图 5 所示。

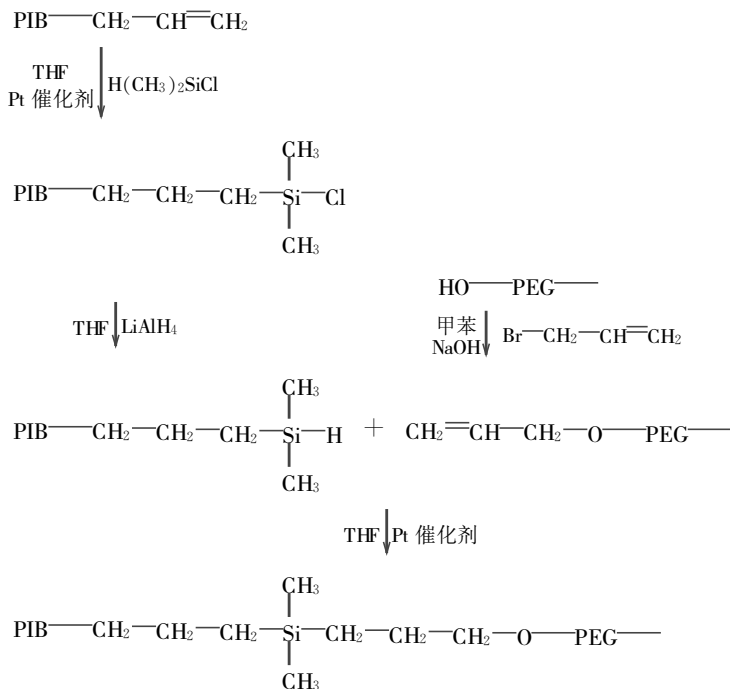


图 5 硅氢化偶联法制备 PIB-*b*-PEG 嵌段共聚物

Figure 5 Coupling by hydrosilation of PIB-SiH and PEG-allyl moieties

首先由枯基氯/ TiCl_4 /二甲基乙酰胺(DMA)体系引发 IB 于 -80°C 下进行活性正离子聚合, 并用烯丙基三甲基硅烷(ATMS)封端得到含有烯丙基端基的 PIB, 并将其溶于四氢呋喃(THF)中与二甲基氯硅烷 $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}]$ 反应, 烯丙基完全转化后再与过量的 LiAlH_4 反应得到 PIB-SiH、SiH-PIB-SiH 等, 最后与烯丙基 PEG 通过硅氢化作用偶联。含 50~70% (wt) PIB 的嵌段共聚物在水中溶胀形成凝胶, 其中 PIB 段形成凝胶的物理交联点。

1.5 异丁烯与甲基丙烯酸的嵌段共聚物

Iván 等^[27]将活性正离子聚合与活性负离子聚合相结合, 合成出含有 PIB 的嵌段共聚物。由活性正离子聚合得到的活性 PIB 链用 1, 1-二苯乙烯定量封端, 再通过金属化作用形成稳定的大分子碳负离子以引发甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA)进行活性负离子聚合得到 PIB-*b*-PtBMA 嵌段共聚物。酯基在酸性条件下水解, 得到聚异丁烯-*b*-聚甲基丙烯酸两亲性嵌段共聚物(PIB-*b*-PMAA), 反应式如图 6 所示。PIB-*b*-PMAA 在二氧六环(DOX)与水的溶液中($\text{pH}=12$)形成稳定的乳液。

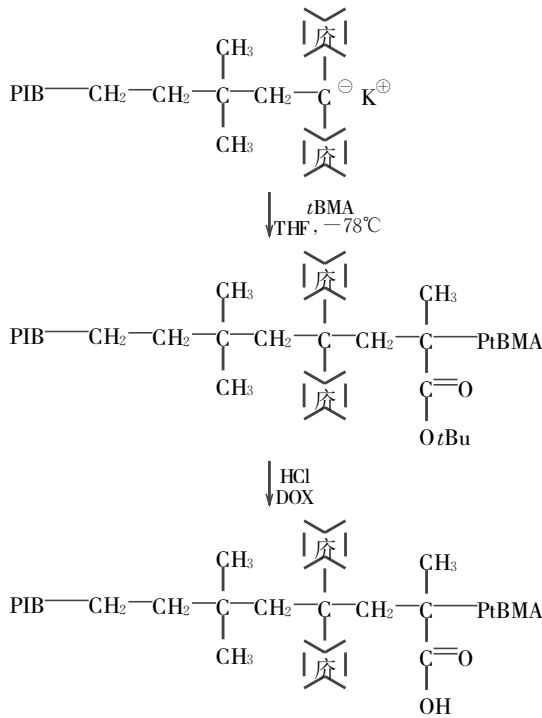
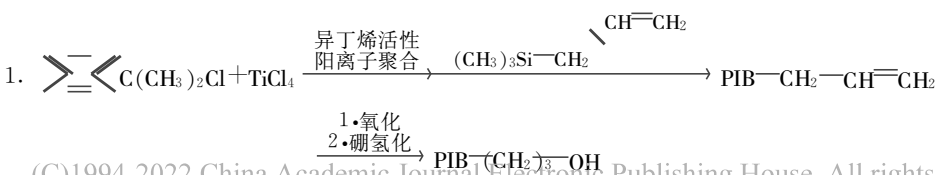


图 6 活性正离子聚合与活性负离子聚合相结合法合成 PIB-*b*-PMAA 两亲性嵌段共聚物

Figure 6 Synthesis of amphiphilic block copolymer PIB-*b*-PMAA by combining living cationic and anionic polymerizations

Kennedy 等^[28, 29]将活性正离子聚合与原子转移自由基聚合相结合的方法,用疏水性聚异丁烯与可电离的水溶性聚合物甲基丙烯酸(MAA)或甲基丙烯酸-2-(*N,N*-二甲氨基)乙酯(DMAEMA)通过化学结合得到阴离子型或阳离子型的两亲性嵌段共聚物 PIB-*b*-PMAA⁻、PMAA⁻-*b*-PIB-*b*-PMAA⁻、PIB-*b*-PDMAEMA⁺和 PDMAEMA⁺-*b*-PIB-*b*-PDMAEMA⁺。其合成反应式如图 7 所示,分为四步反应:

- (1)用活性正离子聚合合法合成单遥爪、二遥爪端叔氯聚异丁烯(PIBs),然后将端-Cl 转化为端-OH;
- (2)用 2-溴异丁酰溴化物将-OH 原位转化,以此引入能够引发单体 *t*BMA 或 DMAEMA 进行原子转移自由基聚合(ATRP)的基团;
- (3)采用 PIB 大分子引发剂引发 *t*BMA 或 DMAEMA 进行原子转移自由基聚合,得到嵌段共聚物;
- (4)PtBMA 链段经过水解转化为 PMAA⁻,得到阴离子型两亲性嵌段共聚物 PIB-*b*-PMAA⁻和 PMAA⁻-*b*-PIB-*b*-PMAA⁻,而 PDMAEMA 链段通过甲基碘进行季铵化反应转化为 PDMAEMA⁺,得到阳离子型两亲性嵌段共聚物 PIB-*b*-PDMAEMA⁺和 PDMAEMA⁺-*b*-PIB-*b*-PDMAEMA⁺。



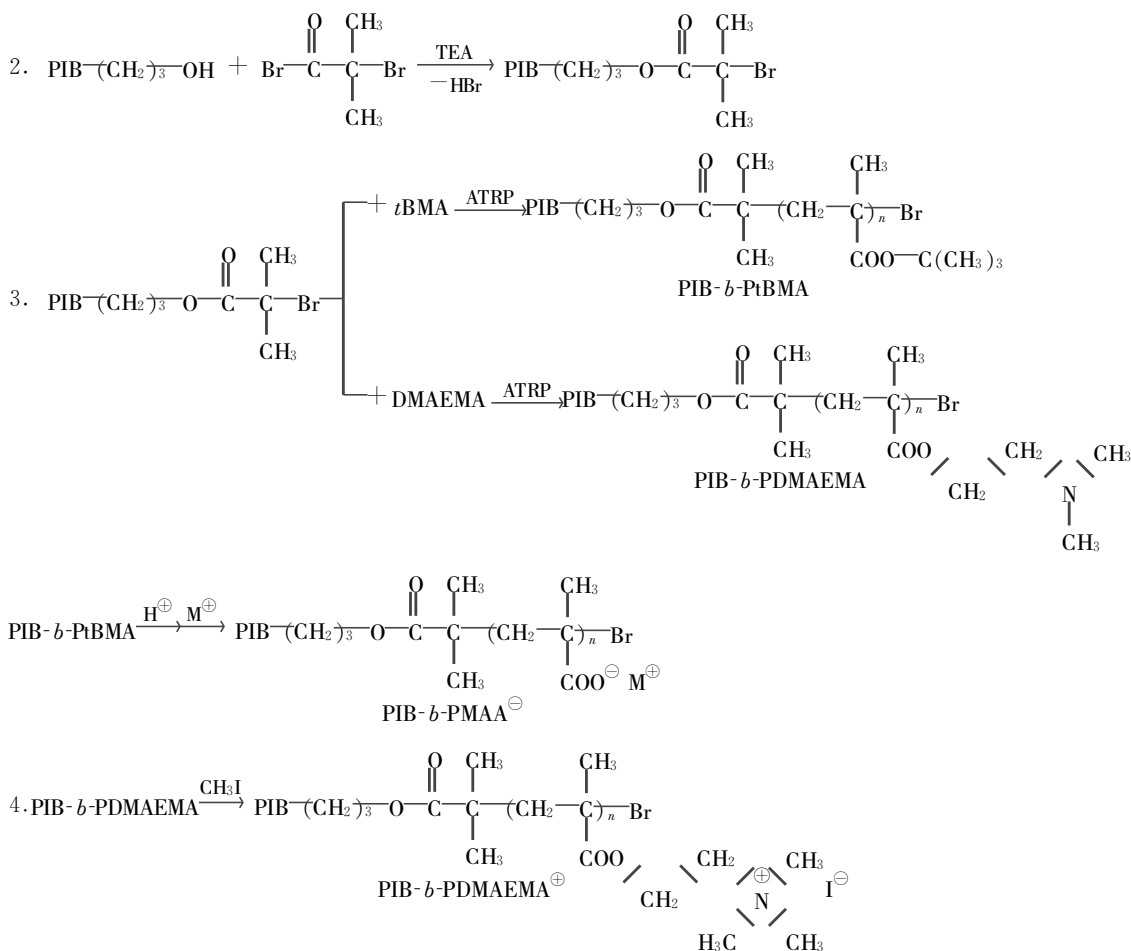


图 7 活性正离子聚合与原子转移自由基聚合相结合合成离子型两亲性嵌段共聚物

Figure 7 Synthesis of amphiphilic block ionomers by combining living cationic polymerization and ATRP

这种离子型两亲性嵌段共聚物形成的微观形态中,以 PIB 链段为连续相,少量的离子相均匀地分散在碳氢化合物的基质中,如图 8 所示,两嵌段共聚物形成反胶束,三嵌段共聚物形成由离散的离子分散相连接的无终止的聚合物网络。

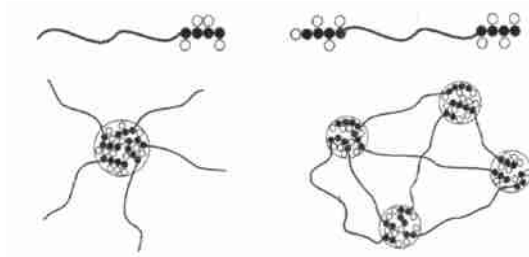


图 8 离子型两亲性嵌段共聚物的微观形态示意图

Figure 8 Microarchitectures of amphiphilic block ionomers

1.6 其它

MVE 与其它类单体也可合成两亲性嵌段共聚物。Higashimura 等^[30]在 -78°C 下, 先进行 MVE 的活性正离子聚合, 在 MVE 聚合结束后, 再加入 α -氯醚、 SnCl_4 、 $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 和第二单体苯乙烯, 升高温度至 -15°C 使苯乙烯聚合, 获得两亲性嵌段共聚物 PMVE-*b*-PS。Yamauchi 等^[31]采用同样的引发体系和正离子聚合方法, 先合成 PMVE-Cl, 再进一步与负离子活性链 PI-*b*-PS $^-\text{Li}^+$ 进行偶联反应, 从而合成出两亲性三嵌段共聚物 PMVE-*b*-PS-*b*-PI, 反应式如图 9 所示。此共聚物具有复杂的微观相行为, 由于 PS 和 PMVE 的临界溶液温度(LCST)较低, 而 PI 和 PS、PI 和 PMVE 的临界溶液温度(UCST)较高, 这样就形成梯状微观相分离的三相微区结构。

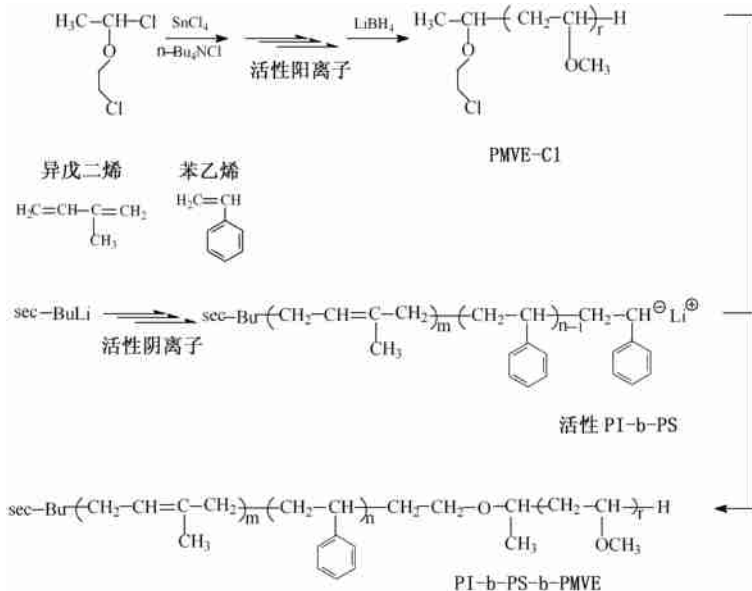


图9 活性正离子与负离子聚合结合法合成 PI-*b*-PS-*b*-PMVE

Figure 9 Synthesis of PI-*b*-PS-*b*-PMVE by combining living cationic and anionic polymerizations

Labeau 等^[32]合成了 St 与 1,2:5,6-二-氧-异亚丙基-*D*-葡萄糖氧乙基乙烯基醚(IpGluVE)的嵌段共聚物, 其中聚 St 由活性负离子聚合方法合成, 端基用氯羧酸衍生物进行官能化, 生成带有羧醛端基 PSt 聚合物与三甲基硅碘反应, 进一步转化为 α -磺醚官能端基, 从而可以作为大分子引发剂, 与 ZnCl_2 络合引发乙烯基醚类单体的聚合, 经处理得到含有侧糖基的两亲性嵌段共聚物。

此外, Kobayashi 等^[33]将烷基乙烯基醚与环亚胺醚进行顺序活性正离子聚合得到的共聚物具有很好的表面活性, 表面张力在 53.1 与 27.6mN/m 之间。Liu 等^[34]也合成了段与段之间靠氢键稳定的类似嵌段共聚物。

除了异丁烯和烷基乙烯基醚类两亲共聚物以外, 还有一些杂环化合物也可以通过正离子聚合方法得到两亲共聚物。如由盐酸·乙醚引发 δ -戊内酯(δ -VL)聚合可进行如下反应, 当反应式中的 $\text{R}-\text{OH}$ 为 α -甲氧基- ω -羟基聚(氧化乙烯)(MPEG)时可制得二嵌段共聚物 MPEG-*b*-P(δ VL), 而当 $\text{R}-\text{OH}$ 为 PEG 时可制得相应的三嵌段共聚物 P(δ VL)-*b*-PEG-*b*-P(δ VL)^[35], 反应式与结构式如图 10 所示。

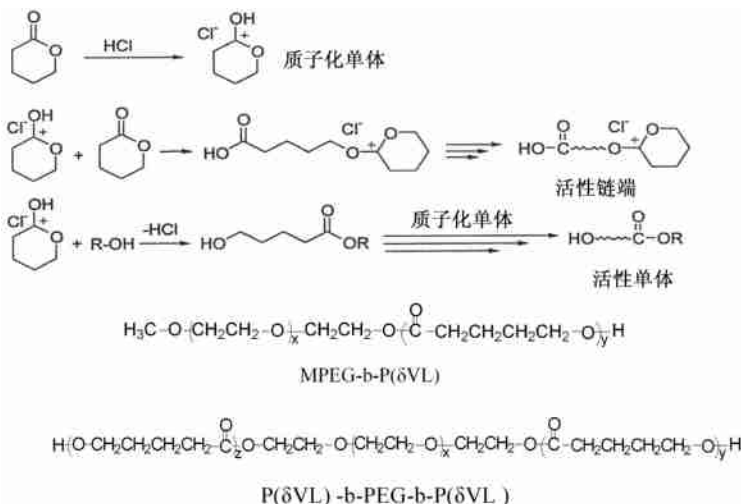


图 10 δ -戊内酯阳离子开环聚合制备两亲性共聚物反应式及其结构式

Figure 10 Synthesis and structures of amphiphilic copolymers by cationic ring-opening polymerization of δ -Valerolactone

2 星型、多臂两亲共聚物

星型聚合物和线型聚合物不同,星型聚合物至少由三个或更多的线型聚合物链交汇一处并由此核心向外辐射分布。由于星型聚合物多臂结构上的极性官能团高度集中使其性能与相应的线型聚合物有所不同。两亲星型共聚物除三臂、四臂星型外还指嵌段、杂臂、中心功能化的星型共聚物,结构见图 11。合成这样的聚合物可以使用多官能团引发剂,也可以将活性聚合物链进行偶联。

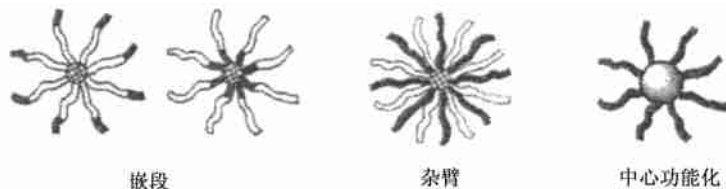


图 11 星型两亲性共聚物的结构示意图

Figure 11 Structures of amphiphilic star-shaped copolymers

2.1 乙烯基醚与乙烯基醚的星型共聚物

第一个星型乙烯基醚类聚合物是由三-乙基醚衍生得到的三官能团引发剂引发乙烯基醚正离子聚合得到的^[36],采用连续活性正离子聚合法将 2-AcOVE(乙酰氧乙基乙烯基醚)与 IBVE 聚合得到三臂两亲性嵌段共聚物。依加料顺序的不同,得到的星型共聚物核心可以是亲水段也可以是疏水段。Fukui 等^[37]报道合成了羟乙基乙烯基醚(HOVE)与 α -甲基苯乙烯(α -MeSt)四臂星型嵌段共聚物。

Kanaoka 等^[13,38,39]以 HI/ZnI_2 体系引发 2-AcOVE 与 IBVE 进行顺序活性正离子聚合,再加入少量的二乙烯基醚交联得到星型嵌段共聚物(见图 12)。在碱性条件下水解脱除 2-AcOVE 上的乙酰基,得相应的星型两亲性共聚物。同样依聚合顺序,得到的星型共聚物核心可以是亲水链段,也可以是疏水链段。

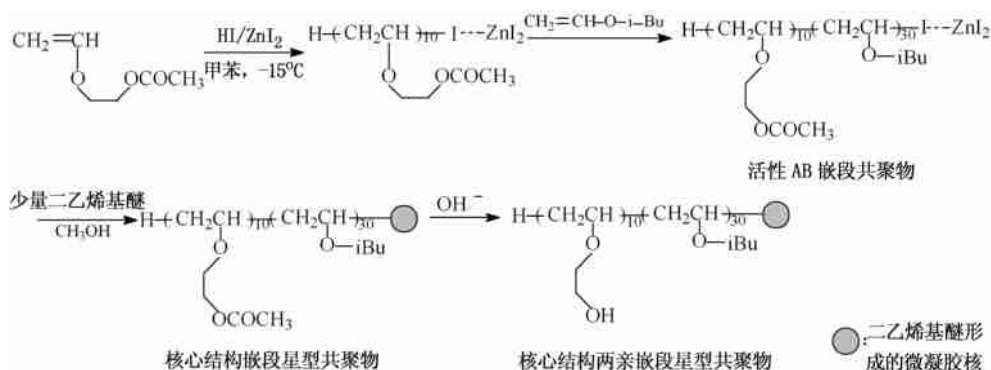


Figure 12 Synthesis of HOVE-IBVE star-block copolymer

杂臂星型两亲共聚物的制备方法与制备嵌段星型共聚物类似。Kanaoka 等采用同一引发体系制得聚 IBVE 正离子活性链, 然后与少量的二乙烯基醚反应, 再加入 2-AcOVE, 立即由中心的活性点进行定量引发聚合, 同样经酯基水解后得到星型杂臂两亲性共聚物。如果同时加入第二单体(如 2-AcOVE)与二乙烯基醚进行活性聚合与交联, 则可得到中心功能化的星型两亲性共聚物。但这种方法引入的官能团种类有限, 此后他们^[40]又采用逐步酯化、酰胺化等方法, 将多种官能团引入星型聚合物的核心(见图 13)。如将含有羟基的嵌段共聚物与适量的二异氰酸酯交联反应, 可以得到核心含有一定数目聚氨酯交联剂的星型聚合物, 这种星型聚合物核心可包藏金属离子, 用作聚合物催化剂。

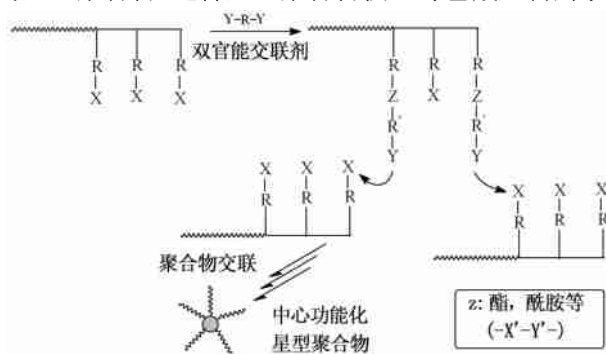


Figure 13 Synthesis of amiphilic core-functionalized star-shaped polymer by two-step linking reaction

Kanaoka 等^[40,41]在对星型两亲性聚合物进行深入研究后指出, 星型杂臂两亲性聚合物不在水/空气界面上堆积, 却几乎以任意浓度溶于水, 但只能稍微降低水的表面张力, 而线型两亲聚合物可明显降低水的表面张力。与线型两亲性嵌段共聚物相比, 含有较短的内层疏水段的星型杂臂两亲性聚合物更易溶解疏水性染料, 由此表明星型聚合物形成单分子胶束或反胶束; 另一方面, 具有较长疏水段的两亲星型聚合物与有机小分子反应要优于相应的线型两亲聚合物。此外, 他们^[42]将 2-AcOVE 与 IBVE 通过顺序活性正离子法聚合之后用 2-乙烯氧乙基丙二酸二乙酯(VOEM)封端, 由此得到大分子单体, 再进行活性正离子聚合, 得到星型接枝嵌段两亲性共聚物。这种两亲性共聚物可溶于甲苯和氯仿, 但不溶于正己烷和甲醇。在极性溶剂中星型的亲水臂围绕疏水段中心向外辐射分布。

2.2 异丁烯与乙烯基醚类星型共聚物

在合成线型嵌段共聚物的基础上, Faust 等^[43] 合成了 A_2B_2 星型两亲性共聚物 ($A = \text{PIB}$, $B = \text{PMVE}$)。首先由 $\text{TMPCl}/\text{TiCl}_4/\text{DTBP}$ 体系引发 IB 在 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (50/50, v/v) 中 -80°C 下进行正离子聚合, 反应完全后, 加入一定量的偶联剂 2,2-二[4-(1-甲苯乙烯)苯基]丙烷(BDTEP), 使 PIB 活性链与之发生偶联反应, 并在大分子链的中心部分产生两个新的引发活性点, 进一步引发 MVE 进行正离子聚合, 得到 A_2B_2 星型两亲性嵌段共聚物, 如图 14 所示。DSC 测定结果表明所得共聚物存在两个 T_g 。而此共聚物比相应的线型共聚物不易形成胶束。

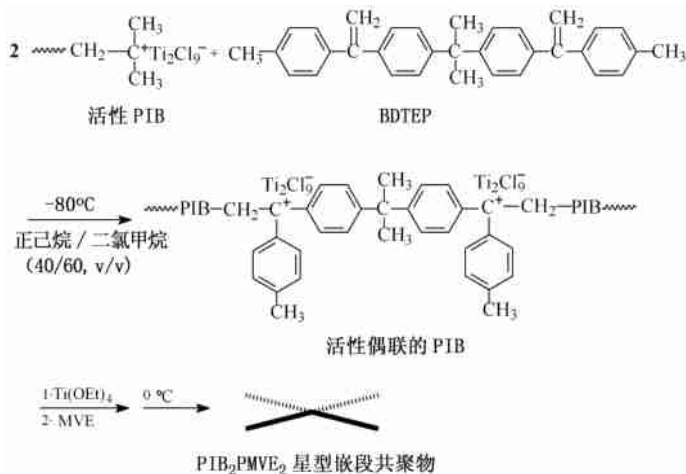


图 14 顺序正离子聚合方法合成 A_2B_2 星型两亲性共聚物

Figure 14 Synthesis of amphiphilic A_2B_2 star-block copolymer by sequential cationic polymerization

Faust 等^[44] 又在类似于 2-*t*BuFu 对 PIB^+ 封端反应的条件下, 将 2- Bu_3SnFu 与 PIB^+ 定量反应得到 2- PIB-Fu , 再与 PIB 活性链加成, 并将最终得到的 $\text{PIB-Fu}^+-\text{PIB}$ 成功用于进一步引发 MVE 聚合, 得到 $AA'B$ 三臂星型两亲性共聚物, 如图 15 所示。

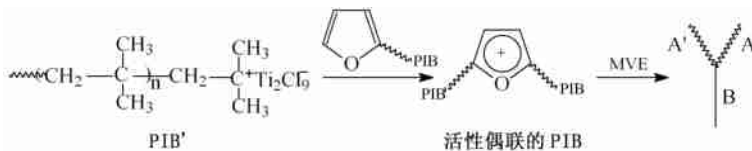


图 15 活性正离子聚合方法合成 $AA'B$ 三臂星型两亲性共聚物

Figure 15 Synthesis of amphiphilic three-arm star-block copolymer by living cationic polymerization

2.3 异丁烯与甲基丙烯酸组成的离子型三臂星型嵌段共合物

Kennedy 等^[28] 采用三官能引发剂 1,3,5-三枯基氯引发 IB 正离子聚合, 得到三遥爪叔氯端基的聚异丁烯, 再经过原子转移自由基聚合方法, 合成出三臂星型两亲性嵌段聚合物 $\phi(\text{PIB-}b\text{-PMAA}^-)_3$ 。三臂星型嵌段聚合物可自组装成由两种不同交联点(一种源于三臂星型大分子引发剂, 另一种是自组装的离子分子)相连接的网络, 如图 16 所示。

2.4 环氧乙烷与异丁烯组成的接枝共聚物

Kennedy 等^[45] 从环氧氯丙烷与含对-羟基苯端基的 PIB 反应得到 α -(对-苯基缩水甘油醚)- ω -氯

聚异丁烯大单体, 再与环氧乙烷(EO)进行开环共聚, 得到规整的两亲性接枝共聚物。

3 网络型两亲共聚物

聚异丁烯(PIB)具有优异的化学稳定性、耐老化性、气密性、水密性以及耐酶惰性等等一系列性质, 将聚异丁烯链段引入两亲性聚合物, 赋予材料独特的性能, 更适用于生物医学领域。Kennedy 研究组早在 17 年之前就开始研究基于 PIB 的两亲性共聚物及其应用, 并已取得很大进展, 如 PIB 与聚(甲基)丙烯酸酯类组成的两亲性聚合物网络, 因水合作用而柔软富有弹性, 与生物组织类似, 用于生物医学领域。

Kennedy 等^[46~49]采用线性双端基官能化大分子单体与另一亲核性相反的小分子单体进行共聚的方法, 合成了聚甲基丙烯酸-2-(*N,N*-二甲氨基)乙酯(PDMAEMA)-*l*-PIB、聚 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(PDMAAm)-*l*-PIB 和 PDMAAm-*l*-三臂星型 PIB 等的两亲性聚合物网络, 合成方法如图 17 所示。他们首先通过一系列反应合成 HO-PIB-OH, 目的是为了较大程度地引入与甲基丙烯酸-2-(*N,N*-二甲氨基)乙酯(DMAEMA)结构相似且能发生自由基共聚的功能化端基甲基丙烯酰氧基(MA)。用分子量较低的双甲基丙烯酰氧端基聚异丁烯(MA-PIB-MA)与 DMAEMA 进行自由基共聚, 分别得到了不同组成的两亲性聚合物网络。

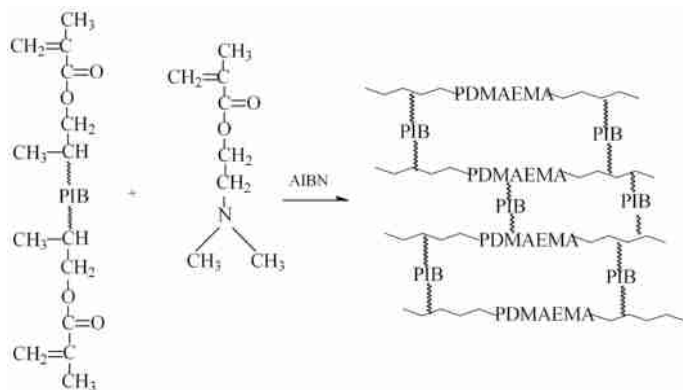


图 17 两亲性网络聚合物 PDMAEMA-*l*-PIB 的合成

Figure 17 Copolymerization of MA-PIB-MA with DMAEMA and the resulting network

一般用三个符号来表示此类两亲性聚合物网络, 如 A-10-50, 其中 A=DMAAm(*N,N*-二甲基丙烯酰胺), 10 表示 10 的 1000 倍即为 PIB 的数均分子量, 50 表示疏水组分的重量分数。如用三臂星型 $\phi(\text{PIB-MA})_3$ 作为交联剂, 网络聚合物则表示为 A*-10-50。对两亲性聚合物网络的溶胀行为研究表明, 其在水中的溶胀程度随 PIB 含量的增加而降低, 在正己烷中的情况则相反。将烘干的两亲性网络聚合物浸入茶碱溶液中, 恒重后干燥可以得到含有两亲网络的药物控释体系, 而药物释放动力学研究表明菲克扩散或特殊行为依赖于 PIB 链段的分子量。

对于 PDMAAm-*l*-三臂星型 PIB 两亲性聚合物网络(见图 18), 其中两个不同组分交联点间的

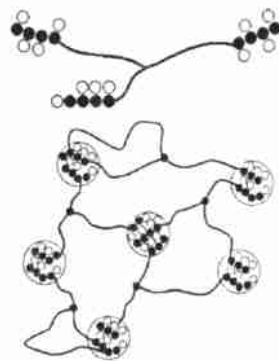


图 16 三臂两亲性嵌段共聚物 $\phi(\text{PIB-}b\text{-PMAA}^-)_3$ 的微观形态示意图

Figure 16 Microarchitecture of amphiphilic three-arm star blocks [$\phi(\text{PIB-}b\text{-PMAA}^-)_3$]

PDMAAm 的分子量 $M_{c,PDMAAm}$, 随 PIB 含量增加而降低, 随 PIB 分子量增加而增加; 交联度则随 PIB 含量增加而提高, 随 PIB 分子量增加而降低。对其进行膨胀动力学研究表明, 由于 $\phi(PIB-MA)_3$ 的两亲网络较 MA-PIB-MA 的网络有较短的 $M_{c,PDMAAm}$ 和较高的交联度, 在水中溶胀状态下仍具有较高的强度, 这是使之成为生物材料的重要特征。在对血小板粘附与激活的实验结果表明, 与 PE 和 PVC 等这些常用于和血液接触的材料相比, 由 PIB 交联的 PDMAAm 的两亲网络聚合物材料具有明显的优越性, 更不易产生血栓^[50]。

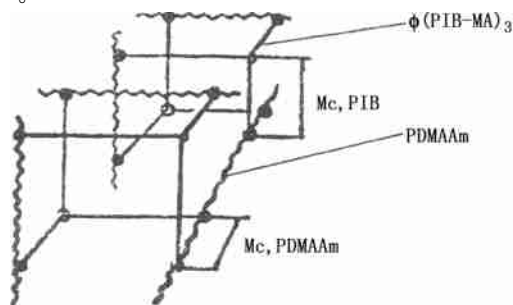


图 18 PDMAAm-*l*-三臂星型 PIB 两亲性聚合物网络的结构示意图

Figure 18 Scheme of amphiphilic networks based on $\phi(PIB-MA)_3$

Kennedy^[51]指出, 他们研究的第一个目标是将 $\phi(PIB-MA)_3$ 通过共价键使橡胶与脆性的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基体相连接, 以提高基体/改性体界面的强度, 从而代替单纯的具有内在脆性的 PMMA, 用作坚韧的骨骼粘合剂。另一个目标是原位合成 PIB 基椎间盘。首先合成带有氰基丙烯酸酯端基(CA-)的 PIB(CA-PIB, CA-PIB-CA 等), 然后将这些预聚物注入脊骨的空隙, 在水分与蛋白质的作用下发生原位聚合, 成为空隙的填充材料和剩余组织的粘合剂。他的研究组在近年的研究中发现亲水性的(甲基)丙烯酸酯类(如甲基丙烯酸-2-羟乙酯, 甲基丙烯酸-2-(*N,N*-二甲氨基)乙酯)与 MA-PIB-MA, $\phi(PIB-MA)_3$ 共聚交联可制备两亲性隔离膜。这种水凝胶态的两亲性隔离膜, 具有独特的半透性, 可用作免疫膜, 尤其是开发人造胰腺来治疗糖尿病, 将人工合成胰腺植入到患高血糖的小鼠体内, 人工胰腺开始释放胰岛素, 从而小鼠血液中糖的浓度明显下降。当人工胰腺被取出后, 小鼠体内血糖浓度又升高。此外, 他们^[52]由 DMAAm 与 MA-PIB-MA 在四氢呋喃(THF)中交联/共聚得到两亲性聚合物网络, 在长 20~25cm、内径约 4.0mm 的玻璃管内于 63℃ 左右旋转, 离心力将物料推向管壁, 制备具有一定尺寸(内径约 0.25cm, 壁厚约 0.02cm)的两亲性管膜, 其上的小孔可使胰岛素与糖类迅速扩散入内, 但可阻止球蛋白进入, 适用于胰腺组织的移植与免疫。

此后, 他们^[53]进一步用 Stokes 半径(R_s)来评价膜的渗透性, 这个参数较好地描述了可渗透性分子的形状、尺寸及膜的空隙率。 $M_{c,hydrophilic}$ 与膜的可渗透性分子量范围非常吻合, 当 $M_{c,hydrophilic} > 3000$ 时, 两亲性膜对糖类与胰岛素表现出极好的渗透性。基于 $\phi(PIB-MA)_3$ 的膜有较好的扩散与机械特性, 可用它作为生物人造器官或包埋装置植入生物体。将含有猪胰岛的 1% 藻酸盐溶液包在 A*-4.5-40 管膜中, 管膜所在的介质环境中糖的正常浓度是 50mg/dL。当介质环境中糖浓度升高至 300mg/dL 时, 管膜装置向外释放出胰岛素(大约 6Pg/min), 试验表明随环境中糖浓度的变化, 管膜装置向外释放出胰岛素可以持续 4 个月。

Kennedy 等^[54]最近由 DMAAm 与 $\phi(PIB-MA)_3$ 原位交联共聚制成一种非常薄(厚度为 ~200μm)的大分子胶囊式管膜, 可以容纳 ~280 个产生胰岛素的胰岛细胞, 将这种装置植入皮下使用, 具有

非常好的生物相容性、机械强度,溶胀后其上的小孔可使氧、营养物质、代谢物质在膜的两侧进行交换,而免疫细胞、抗体等则被隔开,而且植入体内 1.5 月后,膜仍然完好无损、表面清洁,包埋的细胞依然存活。

此外,Kennedy 等^[55]在 1994 年就合成了具有环境敏感性的含有磺酸基的两亲性聚合物网络聚(甲基丙烯酸-2-磺酸乙酯)-*l*-PIBs。含有磺酸基的两亲性聚合物网络,与具有抗凝结作用的天然肝磷脂相似,在生物医药装置、生物移植、凝胶提取、药物缓释等应用领域尤为重要。Scherble 等^[56]采用原位共聚方法与大分子交联方法相结合,在氮气保护下于聚四氟乙烯模具中,由 AIBN 引发使得 MA-PIB-MA 与甲基丙烯酸-2-三甲基硅氧基乙酯(TMSEMA)进行自由基共聚,之后将硅醚基水解,制备纳米级微观相分离的聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯(PHEMA)-*l*-PIB 两亲性聚合物网络。干燥的聚合物网络具有疏水与亲水相分离结构,两相的平均微区尺寸为 8~10 nm。此聚合物网络在水和庚烷中均可溶胀。

除上述采用大分子单体与另一小分子单体原位共聚反应的方法合成相应的两亲网络外,也可采用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为交联剂,将亲水性大分子 PHEMA 与疏水性大分子 PIB 进行交联反应制得 PHEMA-*l*-PIB 两亲性聚合物网络^[47,57]。

参考文献:

- [1] Lu Y, Hu Y, Wang Z M, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40, 3416~3425.
- [2] Nuyken O, Ingrisich S. Macromol Chem Phys, 1998, 199, 711~716.
- [3] Yamada K, Yamaoka K, Minoda M, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35, 255~261.
- [4] Costas S, Patrickios C F, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34, 1529~1541.
- [5] 易昌凤,徐祖顺,程时远,等.湖北化工,1999,2,1~3.
- [6] 彭宇行,关英,姜位文,等.合成化学,1999,7,329~333.
- [7] Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1984, 17, 2228~2230.
- [8] Hadjikyriacou S, Faust R. Macromolecules, 1996, 29, 1526~1527.
- [9] Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1985, 18, 123~127.
- [10] Lievens S S, Goethals E J. Polymer Int, 1996, 41, 437~441.
- [11] Goethals E J, Reijnders W, Zhang X C, et al. Macromol Symp, 2000, 157, 93~99.
- [12] Minoda M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1987, 20, 2045~2049.
- [13] Velichkova R S, Christova D C. Prog Polym Sci, 1995, 20, 820~884.
- [14] Nakano M, Matsuoka H, Yamaoka H. Physica B, 1998, 241~243, 1038~1040.
- [15] Sugihara S, Matsuzono S, Sakai H, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 3190~3197.
- [16] Matsumoto K, Nishimura R, Mazaki H, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 3751~3760.
- [17] Yamada K, Minoda M, Fukuda T, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 459~467.
- [18] Kennedy J P, Pernecker T, Iván B. Macromolecules, 1992, 25, 1642~1647.
- [19] Hadjikyriacou S, Faust R. Macromolecules, 1999, 32, 6393~6399.
- [20] Patrickios C, Forder C, Ames S P, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36, 2547~2554.
- [21] 谢洪泉. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1), 1~6.
- [22] Rooney J M. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1981, 19, 2119~2122.
- [23] Kennedy J P. Polym J, 1985, 17, 29~35.
- [24] Wondraczek B H, Kennedy J P. Polym Bull, 1981, 4, 445~450.
- [25] Gao B, Kops J. Polym Bull, 1995, 34, 279~286.
- [26] Kurian P, Zschoche S, Kennedy J P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38, 3200~3209.
- [27] Feldhusen J, Iván B, Müller A H E. Macromolecules, 1998, 31, 578~585.

- [28] Zheng F, Kennedy J P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40, 3662~3678.
- [29] Zheng F, Kennedy J P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40, 3679~3691.
- [30] Ohmura T, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1994, 27, 3714~3720.
- [31] Yamauchi K, Hasegawa H, Hashimoto T, et al. *Polymer*, 2002, 43, 3563~3570.
- [32] Labeau M P, Cramail H, Deffieux A. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199, 335~342.
- [33] Kobayashi S, Uyama H, Liu D R, et al. *Macromolecules*, 1990, 23, 5057~5078.
- [34] Liu Q, Konas M, Davis R M, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1993, 31, 1709~1717.
- [35] Lou X L, Detrembleur C, Jérôme R. *Macromolecules*, 2002, 35, 1190~1195.
- [36] Sawamoto M, Higashimura T. *Macromol Symp*, 1991, 47, 67~81.
- [37] Fukui H, Yoshihashi S, Sawamoto M, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 1862~1866.
- [38] Reyntjens W, Goethals E J. *Polym Adv Technol*, 2001, 12, 107~122.
- [39] Kanaoka S, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1991, 24, 5741~5745.
- [40] Kanaoka S, Koyama C, Nakata S, et al. *Polym Prepr*, 2002, 43, 498~499.
- [41] Kanaoka S, Nakata S, Yamaoka H. *Macromolecules*, 2002, 35, 4564~4566.
- [42] Kanaoka S, Sueoka M, Sawamoto M, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1993, 31, 2513~2521.
- [43] Bae Y C, Faust R. *Macromolecules*, 1998, 31, 2480~2487.
- [44] Yun J, Hadjikyriacou S, Faust R. *Polym Prepr*, 1999, 40, 1041~1042.
- [45] Kennedy J P, Carter J D. *Macromolecules*, 1990, 23, 1238~1243.
- [46] Chen D, Kennedy J P, Allen A J. *J Macromol Sci-Chem*, 1988, A25, 389~401.
- [47] 关英, 彭宇行. 化学进展, 1999, 11(1), 86~91.
- [48] Iván B, Kennedy J P, Mackey P W. *J Polym Prepr*, 1990, 31, 215~216.
- [49] Keszler B, Fenyvesi G, Kennedy J P. *Polym Bull*, 2000, 43, 511~518.
- [50] Blezer R, Lindhout T, Keszler B, et al. *Polym Bull*, 1995, 34, 101~107.
- [51] Kennedy J P. *Macromol Symp*, 2001, 175, 127~131.
- [52] Kennedy J P, Fenyvesi G, Keszler B. *Polym Prepr*, 2000, 41, 710~711.
- [53] Kennedy J P, Fenyvesi G, Levy R P, et al. *Macromol Symp*, 2001, 172, 56~66.
- [54] Isayeva I S, Kasibhatla B T, Rosenthal K S, et al. *Biomaterials*, 2003, 24, 3483~3491.
- [55] Keszler B, Kennedy J P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1994, 32, 3153~3160.
- [56] Scherble J, Thomann R, Iván B, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2001, 39, 1429~1436.
- [57] Iván B, Kennedy J P, Mackey P W. *J Polym Prepr*, 1990, 31, 217~218.

Progress in the Amphiphilic Copolymers by Living Cationic Polymerization

HUANG Li, WU Yi-xian^{*}, QIU Ying-xin, WU Guan-ying

(*Beijing University of Chemical Technology, Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing 100029, China*)

Abstract: The progresses in the synthesis of amphiphilic copolymers with topology of linear, star and network by living cationic polymerization (LCP) and by the combination of LCP with living anionic or free radical polymerization and the development of these amphiphilic copolymers as biomaterials were reviewed with 57 references.

Key words: Cationic polymerization; Amphiphilic copolymers; Amphiphilic networks; Vinyl ether; Isobutylene