

ATRP 在纤维素基材上接枝共聚的应用

王 璟, 周雪松*, 肖惠宁

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 随着纤维素应用领域的扩大, 对纤维素及其衍生物的接枝改性以提高其适用性变得尤其重要。原子转移自由基聚合(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)法用于纤维素接枝改性, 由于其可控性、活性, 且能引入多种接枝链段赋予纤维素不同的性能从而扩大纤维素的应用范围, 该方法已得到广泛的关注和研究。本文综述了近十年关于 ATRP 法用于纤维素接枝改性方面的报道, 以不同的纤维素基材为分类, 描述多种乙烯基单体在纤维素上进行 ATRP 接枝共聚的过程, 重点介绍纤维素接枝共聚物的新性能以及在不同领域的应用。

关键词: 纤维素; ATRP; 接枝改性

纤维素是世界上最丰富的可再生自然资源, 随着科学技术的发展, 其应用领域也从传统的纺织、造纸和食品工业发展到生物材料、智能材料和生物制药等新型产业^[1,2]。由于纤维素具有可降解、无毒、良好的生物相容性和来源广泛、可再生等优势, 因此在新材料领域具有良好的应用前景, 但要满足材料特定的使用性能要求, 如高强度、高耐磨、耐热性、良好的抗水抗油性、抗菌活性和对环境响应性等, 对其进行适当的接枝改性就变得尤为重要。

目前已有多种改性方法被成功用于新型纤维素衍生物及功能材料的制备中, 如自由基聚合^[3~14]、开环聚合^[15,16]、氮氧自由基调介聚合^[17]、可逆链段加成转移聚合^[18,19]和原子转移自由基聚合等, 其中原子转移自由基聚合由于兼具自由基聚合和活性聚合的优点, 适用单体范围广, 在较温和的条件下经过简单的合成路线就可合成指定分子结构、窄分子量分布的聚合物而得到广泛应用。

ATRP 法分别由王锦山、Matyjaszewski 和 Sawamoto 在 1995 年提出^[20], 它是以简单的有机卤化物(R-X)为引发剂、过渡金属配合物($M^{n+}Y/Ligand$)为卤原子载体, 通过氧化还原反应, 在活性种和休眠种之间建立可逆的动态平衡, 实现了对聚合反应的控制^[20](见图 1)。ATRP 方法提出两年后, Huang 和 Wirth^[21]在硅材料表面自组装 1-三氯硅基-2-邻/对氯甲基苯基乙烷, 利用 $CuCl/2, 2'$ -联吡啶作为催化体系, 引发丙烯酸酯的活性接枝聚合, 这是首次将 ATRP 方法引入材料表面接枝改性领域。随后 ATRP 方法被广泛用于对不同材料表面如金、硅石、硅等底材进行改性。



图 1 ATRP 聚合一般机理示意图^[20]

Figure 1 Mechanism of ATRP^[20]

2002 年, Carlmark 等^[22]首次运用 ATRP 法在纤维素表面接枝改性成功后, 近十年来 ATRP 法在纤维素接枝改性中得到广泛研究和应用。到目前为止, ATRP 法已经在许多类型的纤维素及其衍生物的接枝改性中得以应用。其中天然纤维素材料包括黄麻纤维、木浆纤维、棉纤维、微晶纤维素和纤维素纳米晶体等; 纤维素衍生物有乙基纤维素、羟丙基纤维素和醋酸纤维素。用于接枝改性的单体包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酸(叔)丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸酯、6-[4-(4-甲氧基苯基偶

基金项目: 863 重点项目(2007A A 100704);

作者简介: 王璟(1984-), 男, 广东湛江人, 博士, 从事纤维素智能材料研究;

* 通讯联系人: E-mail: xszhou@scut.edu.cn.

氮) 酚氧基] 己基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯和 *N*-异丙基丙烯酰胺等等。通过 ATRP 法得到的新型纤维素衍生物在感应元件、生物制药等领域都有着潜在应用前景。本文根据近十年来的文献报道, 以不同类型的纤维素及其衍生物基材为分类, 综述了 ATRP 法在纤维素及其衍生物的接枝改性中的应用研究。

1 天然纤维素

Carlmark 等^[22] 选用木浆滤纸为基材, 首先用 2-溴代异丁酰溴(2-bromoisobutyryl bromide, BiBB) 和滤纸在室温下反应 24 h 得到纤维素大分子引发剂, 然后以 Cu(I) Br 和三(*N,N*-二甲氨基乙基) 胺[tris(2-(dimethylamino) ethyl) amine, M₆TREN) 为催化体系, 用 ATRP 法在滤纸上接枝丙烯酸甲酯(MA)。其实验路线如图 2 所示。

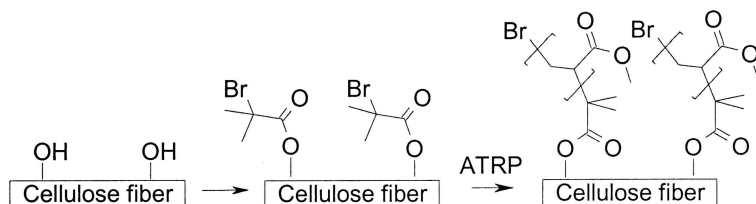


图 2 用 ATRP 法在滤纸表面接枝 MA 反应路线示意图^[22]

Figure 2 The synthetic pathway for the preparation of the PMA-grafted filter papers^[22]

通过测量改性前后的滤纸与水的静态接触角发现, 接枝改性后的滤纸与水的静态接触角到 133° , 远高于未改性滤纸与水之间的静态接触角。改性后的样品经 FT-IR 表征显示在谱图上出现羰基的伸缩振动峰(1730cm^{-1}), 且峰的强度和 PMA 的用量成正比, 由此证明采用 ATRP 法不但可在纤维素表面接枝乙烯基单体, 并且可控制接枝链段的长度。用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC) 法分析改性滤纸, 可观测到样品在 20°C 左右具有一个玻璃转变温度。此外, 研究人员曾尝试用水解法(KOH/MeOH) 将 PMA 接枝链段从纤维素主链上解离下来, 但由于接枝量太低而解离不成功。总的来说, 这次实验已成功用 ATRP 法在纤维素表面接枝 PMA 形成改性共聚物。

紧接第二年, Carlmark 等^[23] 报道以滤纸为基材, 用 ATRP 法在其表面进行接枝改性制备侧链为多嵌段的纤维素衍生物。首先以 BiBB 和纤维素上的羟基反应生成大分子引发剂, 然后以 M₆TREN/Cu(I) Br 为催化体系接枝丙烯酸甲酯, 再进一步接枝共聚甲基丙烯酸羟乙酯(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 得到嵌段结构的侧链, 合成路线如图 3 所示。

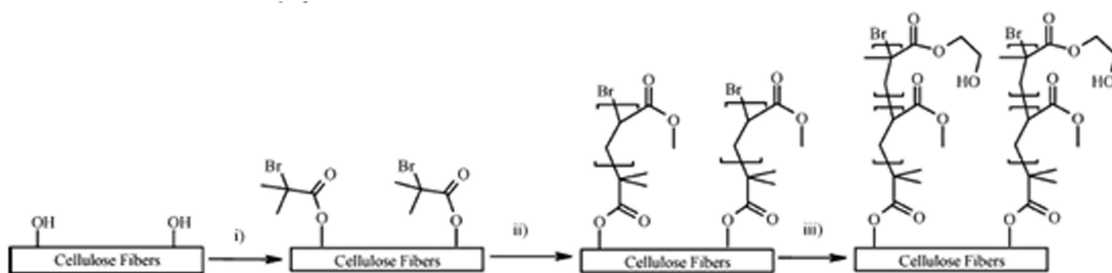


图 3 用 ATRP 法在滤纸表面接枝 MA-*b*-HEMA 反应路线^[23]

Figure 3 Formation of block-copolymer grafts on the cellulose fibers^[23]

经 X 射线光电子能谱法(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) 分析 BiBB 与纤维素反应后的产物表明, 纤维素表面的溴元素含量随着反应时间的延长而增加并在反应 6h 后达到最大值。用原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM) 观测不同反应阶段的样品, 结果发现纤维素分子链中引入 BiBB 后的滤纸表面和空白滤纸的表面形态结构没有差异(见图 4a, b), 但接枝 PMA 和 PHEMA 后的滤纸表面纤维形态结构产生明显变化(见图 4c), 即接枝改性后的滤纸中纤维素的原纤结构不再清晰, 由此

推测 PMA 被成功地引入纤维素的侧链中。此外, 研究中还发现接枝 PMA-*b*-PHEMA 的滤纸吸水率远大于接枝 PMA 的滤纸, 由此可以推断在滤纸表面形成了侧链为 PMA-*b*-PHEMA 的新型纤维素接枝共聚物。AFM 观测结果(见图 4d)显示纤维素的原纤结构完全被接枝物覆盖, 这进一步证明了嵌段侧链 PMA-*b*-PHEMA 的存在。本次研究证明了 ATRP 法在纤维素的接枝改性中具有可控性和活性, 并可通过 ATRP 法在纤维素上接枝不同性能的聚合物从而改变纤维素表面的亲水/疏水性能。

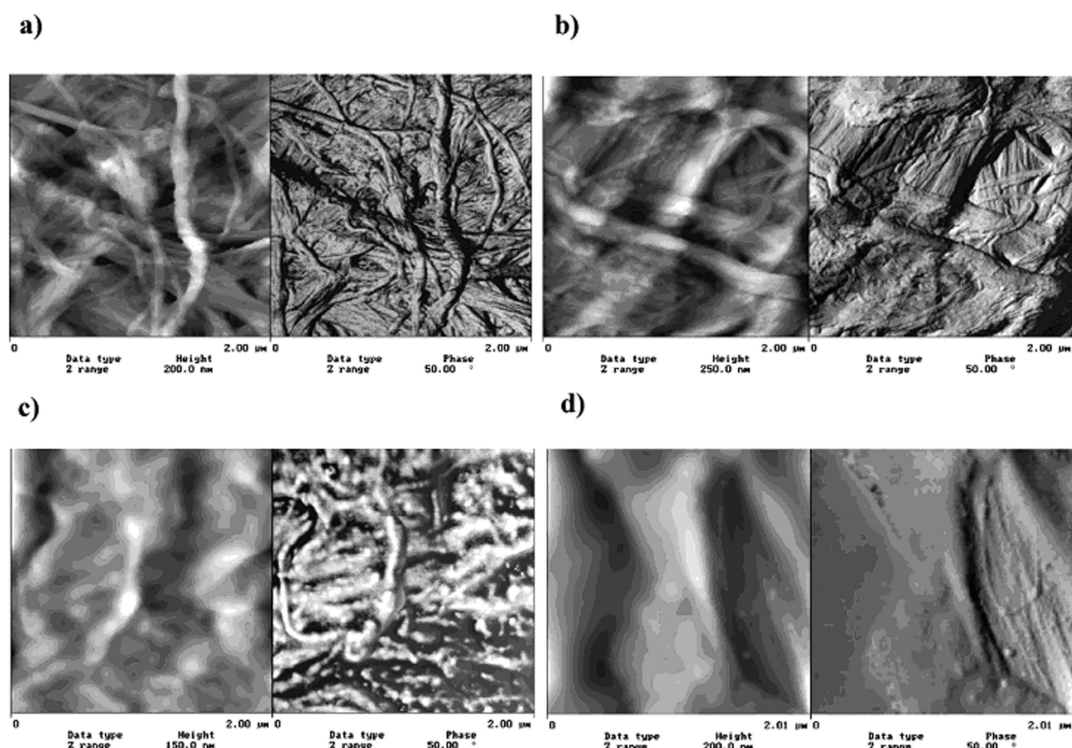


图 4 不同样品的 AFM 图像

(a) 原始滤纸; (b) 接枝 BiBB 滤纸; (c) 接枝 PMA 滤纸; (d) 接枝 PMA-*b*-PHEMA 滤纸^[23]

Figure 4 AFM-images of (a) virgin filter paper, (b) paper with the initiating moiety attached, (c) paper grafted with PMA, and (d) paper grafted with PMA-block-PHEMA^[23]

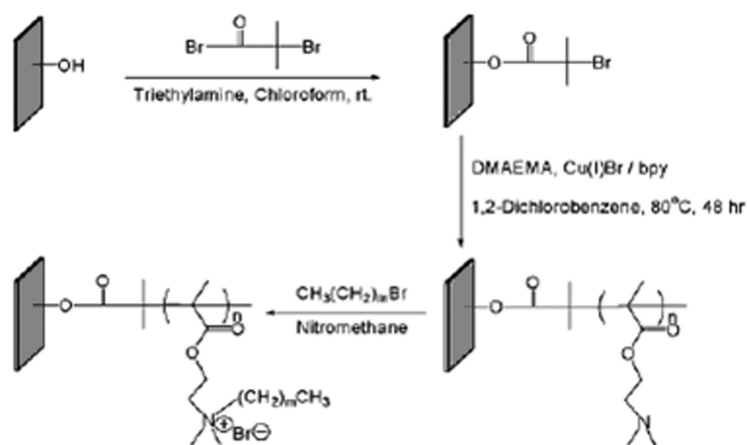


图 5 用 ATRP 法在滤纸上接枝 DMAEMA 路线^[24]

Figure 5 The synthetic pathway for the ATRP polymerization of DMAEMA on filter paper^[24]

同样采用滤纸作为基体材料, Lee 等^[24] 用 ATRP 法在其表面接枝甲基丙烯酸二甲氨基乙酯[2-(dimethylaminoethyl methacrylate), DMAEMA], 然后以甲基溴(methyl bromide)对接枝产物侧链进行

季铵化处理得到具有永久抗菌性的材料(见图5)。报道中尝试用“封闭剂”丙酰溴和纤维素表面羟基反应形成不聚合点,以期控制接枝共聚物的分子量及其分布。但用凝胶渗透色谱(GPC)对水解下来的接枝侧链进行测试,结果显示聚合链段长度和聚合分散指数并没有受丙酰溴用量的影响。

将改性滤纸和大肠杆菌或枯草杆菌一起孵化后发现, 6.25cm^2 滤纸能够在几分钟内杀死 10^9 个细菌,表明接枝改性后的材料具有良好的抗菌性能。该方法可广泛用于食品包装材料的表面抗菌处理。

最近 Lindqvist 等^[25] 以 ATRP 法在滤纸表面分别接枝 *N*-异丙基丙烯酰胺(*N*-isopropylacrylamide, NIPAAm)和 4-乙烯基吡啶(4-vinylpyridine, 4VP)制备出具有温度响应性和 pH 响应特性的新型纤维素衍生物。此外,采用此方法还可在滤纸表面先后接枝 NIPAAm 和 4VP 形成侧链具有嵌段结构的新型纤维素衍生物,赋予纤维素衍生物以双重响应特性(见图6)。

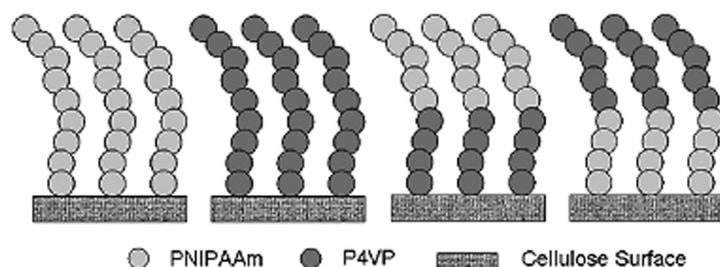


图6 在纤维素表面接枝 PNIPAAm, P4VP, P4VP-*b*-PNIPAAm 和 PNIPAAm-*b*-P4VP^[25]

Figure 6 Grafting of PNIPAAm, P4VP, P4VP-*b*-PNIPAAm, and PNIPAAm-*b*-P4VP from cellulose surface^[25]

由于 PNIPAAm 的最低临界溶解温度(lower critical solution temperature, LCST) 为 32°C , 当温度低于 LCST 时, PNIPAAm 链段是伸展开的, 可通过氢键与水分子结合, 从而表现出亲水行为。当温度达到 LCST 时, 链段的构象发生转变, 大分子链弯曲形成分子内的氢键结合从而使材料表面的亲水性下降。采用静态水接触角法(static water contact angle, CA)对接枝 PNIPAAm 的滤纸进行表征, 结果显示当温度低于 LCST 时, 改性滤纸表面接触角小于 90° , 呈现出亲水性; 当温度高于 LCST 时, 对水的接触角为 110° , 滤纸表面憎水(见图7)。

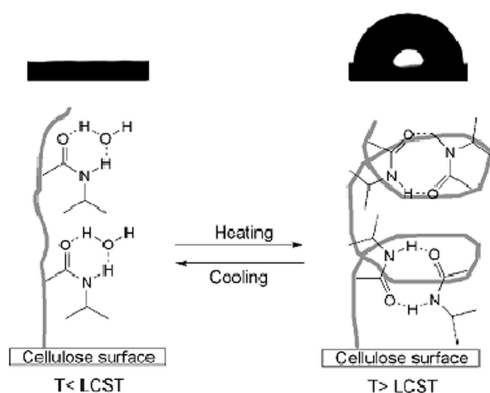


图7 PNIPAAm 改性滤纸的温度响应性^[25]

Figure 7 Variations in wettability of the PNIPAAm-grafted cellulose^[25]

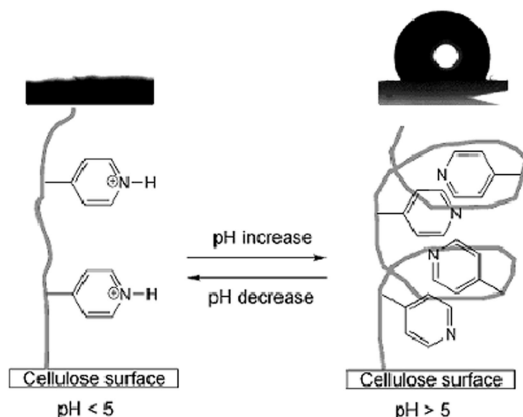


图8 P4VP 改性滤纸的 pH 响应性^[25]

Figure 8 Variations in wettability of the P4VP-grafted cellulose^[25]

当滤纸表面接枝 P4VP 后, 改性材料对 pH 的响应是通过侧链上吡啶基的质子化和去质子化过程实现的。在质子化状态下, 纤维素上的 P4VP 侧链由于吡啶盐链节上电荷的静电排斥作用而伸展呈现出直链构象, 在 pH 值为 3 时, 改性滤纸表面是亲水的($\text{CA} = 0^\circ$); 当 pH 大于 5 时, 吡啶基去质子化引起侧链收缩, 如 pH 值为 9 时, 滤纸表面变为憎水($\text{CA} = 125^\circ$)(见图8)。另外, 通过接枝 PNIPAAm-*b*-P4VP 或 PV4P-*b*-PNIPAAm 可得到对 pH 值和温度都响应的双响应型纤维素表面, 其响应性能根据 pH 和温度

的不同组合可分为四个区域, 测试结果还显示改性滤纸表面的响应性能具有可逆性。

无纺布也是一种常用作改性的基材, 如 Plackett 等^[26] 采用黄麻纤维无纺布为原料, 以 ATRP 法接枝苯乙烯以提高其机械性能。该研究中, 仍然首先以 BiBB 与黄麻纤维反应得到大分子引发剂, 然后以 Cu(I) Br/PMDETA 为催化体系接枝苯乙烯。产物经 SEM、DSC、TGA、FTIR、XPS 和元素分析等方法表征, 证明苯乙烯已成功引入黄麻纤维侧链, 但最终产物的抗张强度比未改性纤维反而略有下降, 因此, 尚需进一步研究以期达到提高纤维毡强度的目的。此外, Singh 等^[27] 以再生纤维素超滤膜为原料, 采用 ATRP 法在其表面接枝甲基丙烯酸乙二醇酯(EGMA) 以期提高超滤膜的防污性能。PEGMA 由于具有高链段活动性和高体积收缩性而使其涂层在水环境下可阻止生物分子的渗透。用连续水流法(water flux measurements) 和葡聚糖过滤法(dextran rejection) 研究经过接枝改性后的超滤膜, 结果显示改性超滤膜的过滤效率和防污能力均有提高, 且可通过控制接枝改性时间调整超滤膜孔径从而改变其分离能力。

此外, 棉纤维也经常作为改性基材。棉纤维中纤维素含量高达含有 88%~96%, 经标准洗涤方法除去蛋白质、果胶类碳水化合物、灰分和蜡等杂质后, 其纤维素含量可达到 99% 纤。棉纤维被广泛用于织物、包装和薄膜等领域, 对其进行接枝改性可赋予棉纤维更好的性能, 如抗水性、粘结性和一些特殊的表面性能, 从而扩展其应用范围。Castelvetto 等^[28] 用 ATRP 法在棉纤维上先接枝丙烯酸乙酯(EA) 再接枝苯乙烯(St) 得到侧链具有嵌段结构的纤维素衍生物。在 ATRP 接枝聚合反应中, 加入牺牲自由基引发剂 2-溴丙酸乙酯, 通过自由基偶合不可逆终止反应快速形成更高浓度的钝化剂 Cu(II), 这样可阻止形成大量的本体共聚物, 从而控制单体在纤维素上的接枝率, 在聚合过程中加入少量的 Cu(II) 也会达到同样的效果。DSC 和 NMR 观测结果显示最后的纤维素衍生物具有三明治形状的异质形态结构。Lin 等^[29] 用棉短纤为基材, 在离子液体中通过 ATRP 法接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA)。首先, 在温和条件下的离子液体 1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑(1-allyl-3-methylimidazolium chloride, AMIMCl) 中用氯乙酰氯和纤维素直接酯化反应得到纤维素大分子引发剂, 然后以 CuBr/二吡啶为催化体系接枝 MMA。离子液体是室温下呈液体的有机盐类, 其由于具有不挥发、不易燃、热稳定、化学惰性和可回收等性能而被认为是环境友好试剂。用离子液体作为反应介质进行 ATRP 接枝聚合, 不会发生副反应而形成均聚物, 并且接枝共聚物很容易从反应体系中分离出来。经¹H-NMR、AFM 和 GPC 对产物结构及分子量及其分布进行测试的结果显示, 采用 ATRP 方法对产物分子量和分子量分布具有良好的可控性。此外, 通过 AFM 观察接枝产物发现该接枝共聚物在溶液中可通过自组装形成球状结构。

Sui 等报道^[30] 先用木浆纤维在离子液体中和 BiBB 反应得到纤维素大分子引发剂, 然后以 CuBr/PMDETA 为催化体系和 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂接枝甲基丙烯酸二甲基氨乙酯(DMAEMA)。采用¹H-NMR、FTIR 和 TGA 对接枝共聚物结构与性能进行表征, 其结果证实 PDMAEMA 被成功引入到木浆纤维素侧链上。进一步用 UV、动态激光光散射(DLS)、TEM 和 AFM 法研究改性纤维在水中的聚集情况, 结果表明 cellulose-g-PDMAEMA 共聚物具有 pH 和温度双重响应特性。这种纤维素衍生物在生物制药和生物工程等领域具有潜在的应用前景。Glaied 等^[31] 以硫酸盐法制浆得到的纸浆为原料, 通过 ATRP 法接枝阳离子单体—甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵[2-(methacryloyloxy) ethyl trimethylammonium chloride]。然后将改性后硫酸盐浆和未改性硫酸盐浆复配抄造纸张。通过测定纸张性能发现, 随着改性浆用量的增加, 除纸张的紧度提高外, 其抗张强度得以显著提高。Zampano 等^[32] 也以木浆纤维素纤维为原料, 探讨了在不同溶剂体系中(一种是以 THF 作为溶剂, 室温下进行接枝聚合反应; 另一种是以吡啶为溶剂, 在 85℃ 下进行聚合反应), 聚合条件对丙烯酸乙酯接枝率的影响。研究发现, 通过调整反应时间和聚合工艺可调控所制备的大分子引发剂中 BiBB 的接枝量, 从而实现对产物接枝率的调控。采用此方法可制备丙烯酸乙酯的接枝率从 3% 到 80% 的纤维素接枝共聚物。

为提高接枝单体与纤维素的接触界面, 粒径更小的微晶纤维素(microcrystalline cellulose, MCC) 或纳晶纤维素(cellulose nanocrystals, CNC) 在纤维素的 ATRP 法改性中也得到应用。Lindqvist 等^[33] 分别以微晶纤维素、滤纸、Lyocell 纤维、透析管和壳聚糖膜为原料, 通过 ATRP 法接枝聚丙烯酸甲酯和聚苯乙

烯, 并比较不同基材接枝改性的难易程度。研究表明, 天然纤维素似乎比改性纤维素更容易进行 ATRP 接枝改性, 这可能是由于不同基材的表面积不同, 还有再生纤维素的角质化影响反应。另外, 壳聚糖膜的单体接枝率相对较大, 这表明氨基比羟基在 ATRP 反应中更具活性。Meng 等^[34] 用微晶纤维素在离子液体 1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑中通过 ATRP 法接枝聚甲基丙烯酸甲酯或/和聚苯乙烯, 分别得到接枝共聚物 MCC-g-PMMA 和 MCC-g-PS 或嵌段结构支链共聚物 MCC-g-PMMA-*b*-PS。用动静态激光光散射法和透射电镜观测改性纤维素衍生物在水溶液中的形态, 发现改性纤维素衍生物可自组装聚集为半球形结构。

Morandi 等^[35] 报道以水解天然纤维素获得的纳米微晶纤维素为基材, 采用 ATRP 法在其表面接枝苯乙烯, 合成了一系列具有不同长度支链的纳米微晶纤维素-*g*-聚苯乙烯共聚物(理论聚合度为 27 ~ 171)。测试了纳米微晶纤维素-*g*-聚苯乙烯粒子从水中吸取 1, 2, 4-三氯代苯的能力, 结果表明其可从污染源中吸取相当自身重量 50% 的 1, 2, 4-三氯代苯, 而未改性的纳米微晶纤维素只能吸取 30%, 且改性纳米微晶纤维素吸取速率更快。Yi 等^[36] 以棒状纤维素纳米晶体(CNC)为原料, 采用 ATRP 法在其表面接枝苯乙烯以期提高纳米复合材料中 CNC 与基体树脂之间的界面结合。DSC 的测试结果显示, CNC 具有一个对应于 235 °C 的分解温度, 而 CNC-*g*-PS 的 DSC 曲线中呈现出位于 106 °C 的 PS 的玻璃化转变温度和对应于 172 °C 和 212 °C 的两个液晶相转变温度; 偏光显微镜观察发现, CNC 水悬浮液(3.1% (wt)) 呈现典型的胆甾型液晶的指纹织构(见图 9a), 而 CNC-*g*-PS 的 *N,N'*-二甲基甲酰胺悬浮液(5.7% (wt)) 中各向异性和各向同性平衡区域中可观察到球晶结构(见图 9b), 在各向异性区域具有和 CNC 类似的指纹织构, 但胆甾型液晶的螺距小于 CNC 的尺寸, 并且由于聚苯乙烯侧链的聚集导致材料对入射光折射减弱, 因而在液晶结构中出现了黑色的区域(见图 9c)。

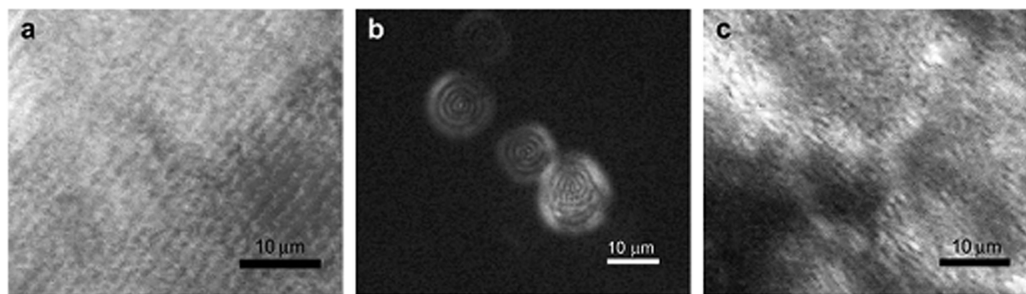


图 9 光学显微镜照片

(a) 纯 CNC 指纹纹理; (b) CNC-*g*-PS 球晶结构; (c) CNC-*g*-PS 指纹纹理^[36]

Figure 9 Optical micrograph (crossed polars)

(a) the fingerprint texture of pure CNC suspension; (b) the spherulitic structures of PS-grafted CNC suspension;

(c) the fingerprint texture of PS-grafted CNC suspension^[36]

Yi 等^[37] 还以 ATRP 法把具有介晶基元的乙烯基单体 6-[4-(4-甲氧苯基偶氮) 酚氧基] 己甲基丙烯酸酯(PMAZO)接枝到 CNC 上。用 DSC 和 POM 法观测 PMAZO-*g*-CNC 的热致液晶行为, 结果显示在 95 °C 时 PMAZO-*g*-CNC 的晶体结构由近晶相转变为向列相, 而在 135 °C 时又由向列相转变为各向同性相。纤维素纳米晶体还可通过表面引发 ATRP 法接枝温敏共聚物聚甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯单体^[38], 得到聚甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯这种具有温敏性侧链的接枝共聚物 PDMAEMA-*g*-CNC, 在偏振光显微镜下该接枝共聚物的水悬乳液发现指纹织构随着温度的改变而改变, 当温度在 PDMAEMA 的 LCST 之上时指纹间距变窄, 而温度低于 LCST 时指纹间距变宽。

2 纤维素衍生物

近年来也有研究者以纤维素衍生物, 如醋酸纤维素、乙基纤维素和羟丙基纤维素等, 作为基材进行 ATRP 接枝改性研究。

Shen 等^[39] 以醋酸纤维素(cellulose diacetate, CDA)为基材, 通过 ATRP 法接枝甲基丙烯酸甲酯

(MMA)。研究中发现,延长 BIBB 和 CDA 的反应时间,增加 2-溴代异丁酰溴对纤维素的比例可以提高 BiBB 在纤维素表面的含量,但很难全部取代纤维素表面的羟基,因为酯化反应一般发生在 C-6 位,对 C-2-OH 和 C-3-OH 却不容易发生反应。另外反应动力学研究表明接枝聚合属于一级反应。Vlcek 等^[40]也以 CDA 为基材,通过 ATRP 法先接枝聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯,再以 PCDA-*g*-PSt 和 PCDA-*g*-PMMA 两类接枝共聚物为基础,进一步接枝丙烯酸丁酯,得到 PCDA-*g*-PSt-*b*-PBuA 和 PCDA-*g*-PMMA-*b*-PBuA 两种侧链具有嵌段结构的 CDA 接枝共聚物。研究结果显示 ATRP 法能很好地控制接枝长度和密度。

Kang 等^[41]在乙基纤维素(ethyl cellulose, EC)上用 ATRP 法接枝丙烯酸异丁酯得到接枝共聚物 EC-*g*-PtBA,然后水解异丁酯基团得到两亲性接枝共聚物 EC-*g*-PAA(合成路线如图 10 所示),其在水溶液中具有自组装功能,在 pH 值为 10 的水溶液中当共聚物浓度达到 1.0mg/mL 时,EC-*g*-PAA 可组装成半径为 5nm 到 100nm 的微囊泡。

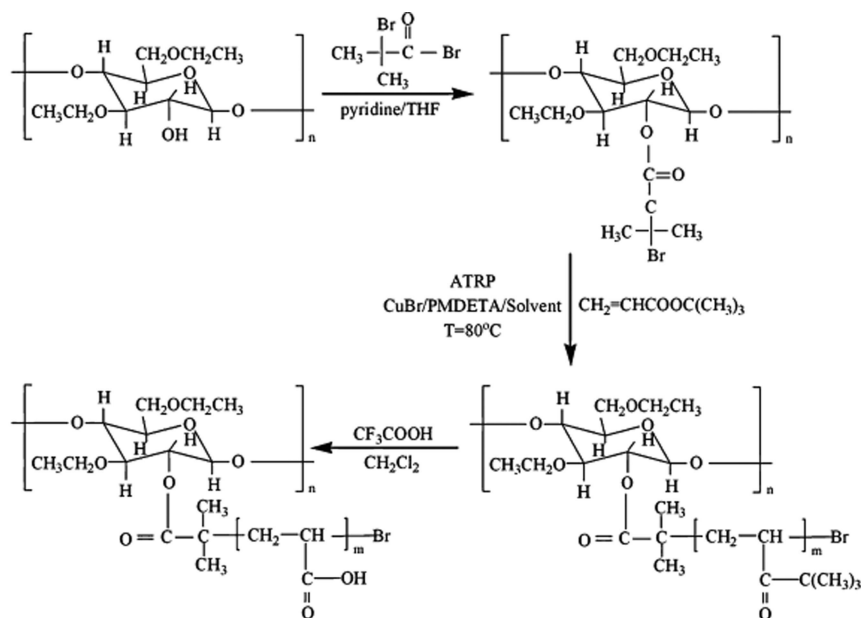


图 10 ATRP 法合成 EC-*g*-PAA 路线图^[41]

Figure 10 The synthetic pathway of EC-*g*-PAA^[41]

含偶氮苯聚合物由于在光学方面如光信息存储、光学转换和线性光学等有着潜在应用而得到广泛研究。TANG 等^[42]首次报道用 ATRP 法在乙基纤维素上接枝 6-[4-(4-甲氧基苯基偶氮) 酚氧基] 己基甲基丙烯酸酯(6-[4-(4-methoxyphenylazo) phenoxy] hexyl methacrylate, MMAzo) 得到接枝共聚物 EC-*g*-PMMAzo。该产物经¹H-NMR 表征,证实该接枝产物已被成功制备。此外, DSC 分析结果显示,接枝产物存在一个温度为 26℃的玻璃化转变,94℃对应的相转变为近晶相向向列相的转变,还有 134℃对应的向列相向各同性相转变的相变。同时,偏振光显微镜观察发现,当接枝共聚物冷却至 120℃时呈现出纹影织构,但当温度降至 90℃时,这种近晶型的织构因粘度过大而变得比较模糊。在 UV 光辐照下,接枝共聚物表现出光敏异构化特性,这一性质使其在传感器以及光学材料等方面具有潜在的应用前景。

Yan 等^[43]用 ATRP 法结合开环聚合法(ring opening polymerization, ROP)在乙基纤维素上接枝 ε-己内酯(ε-caprolactone, CL)和甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯(DMAEMA)得到 EC-*g*-PDMAEMA-*g*-PCL(见图 11)。这种新型梳状聚合物由于其独特的拓扑结构而表现出特有的物理化学性质。在水溶液中,这种生物相容性的共聚物能够自组装为胶束。随着 pH 值的改变,单个胶束进一步团聚成胶束聚集体(如图 12 所示),这种胶束聚集体在药物控释中可作为优秀的药物纳米载体。报道中用化疗抗癌药物瘤可宁(chlorambucil)测试接枝共聚物的药物控释功能,当 pH 值为 10 时,PDMAEMA 支链完全去质子化变得憎水而形成紧密的胶束聚集体,这导致药物释放的数量和速度都大为降低;当 pH 值低于 2 时,胶

束聚集变为单个胶束从而提高药物释放的数量和速度。测试结果显示在酸性环境下载体释放的药物量比在碱性环境下的释放量要大三倍。

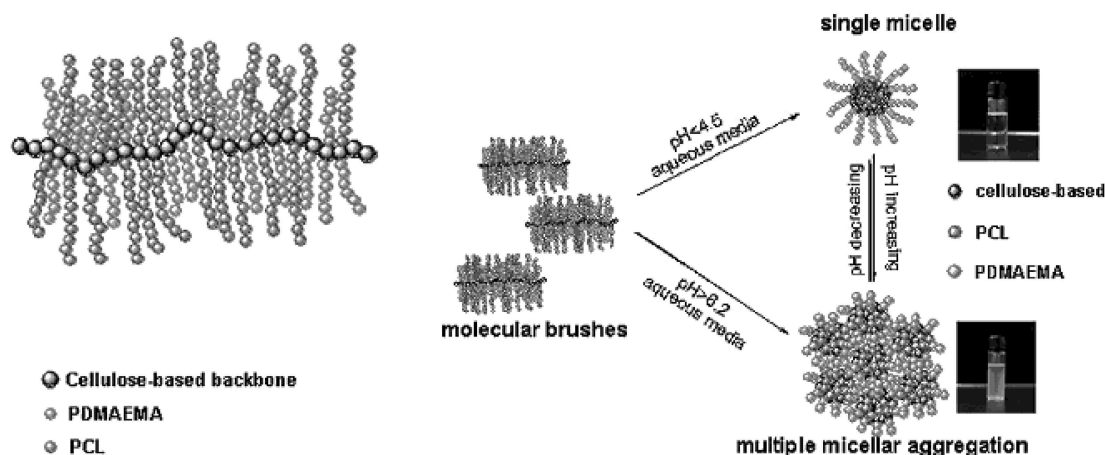


图 11 EC-g-PDMAEMA-g-PCL 结构^[43]

Figure 11 The structure of the PDMAEMA-g-PCL

图 12 EC-g-PDMAEMA-g-PCL 自组装行为^[43]

Figure 12 The process of Ph-induced formation EC-g-PCL of single micelles and multiple^[43] micellar^[43]

Stmark 等^[44]用羟丙基纤维素(hydroxypropyl cellulose, HPC)和 BiBB 反应得到大分子引发剂, 再在 ATRP 条件下接枝甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸异丁酯, 得到侧链具有嵌段结构的共聚物 HPC-g-PMMA-*b*-PtBA, 然后选择性水解异丁酯基得到具有两亲性嵌段侧链的接枝共聚物 HPC-g-PMMA-*b*-PAA。此外, 也可以先通过己内酯的开环聚合与 HPC 进行接枝反应得到 HPC-g-PCL, 接着以 BiBB 与该接枝产物反应得到大分子引发剂 HPC-g-PCL-BiBB, 然后在 ATRP 条件下继续接枝丙烯酸异丁酯得到侧链具有嵌段结构的接枝共聚物 HPC-g-PCL-*b*-PtBA, 最后水解异丁酯基得到两亲性接枝共聚物 HPC-g-PCL-*b*-PAA。通过酰胺化反应使该两亲性接枝共聚物交联。当两亲性接枝共聚物浓度高于 0.21 mg/mL 且交联度大于 25% 时, 此两亲性接枝共聚物可通过自组装形成尺寸为 89 ~ 320 nm 的胶束, 所形成的胶束在水中化合物芘(pyrene)具有增溶作用。

最近 Xu 等^[45]用 HPC 为基材, 通过 ATRP 法接枝 PDMAEMA 得到梳状阳离子聚合物 HPC-g-PDMAEMA (HPDs), 再进一步季铵化得到 QHPDs。HPDs 和 QHPDs 作为基因载体能够高效地和 DNA 质体结合形成 150 ~ 200 nm 的纳米粒子, 和 DMAEMA 的均聚物相比, 接枝共聚物 HPDs 和 QHPDs 不仅具有更低的细胞毒性, 还具有更好的基因转染能力。这为设计新型基因载体用阳离子共聚物提供了独特和多样化的手段。

3 展望

近十年来, ATRP 法在纤维素的接枝改性中得到了迅速发展, 用于改性的基材从单纯的天然纤维素到纤维素的衍生物, 基材的形态也从木浆滤纸、棉纤维到更小尺度的纤维素粉末、微晶纤维素以及纳晶纤维素粉末; 用于改性的纤维素衍生物包括羟丙基纤维素、醋酸纤维素、乙基纤维素。用于接枝改性用的单体从简单的乙烯基单体发展到功能性更强的 DMAEMA、MMAzo 和 PNIPAAm 等单体。接枝共聚物的应用从单一提高纸页强度到先进的纳米药物传输材料。其应用领域包括制浆造纸、生物制药、基因工程和复合材料等。但是目前的研究还限制于实验室, 离工业化尚有距离。随着科学技术的发展, 不断优化合成工艺, 有望实现纤维素的 ATRP 改性工业化生产。

参考文献:

- [1] Klemm D, Heublein B, Fink H P, Bohn A. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3358 ~ 3393.
- [2] Nishio Y. *Adv Polym Sci*, 2006, 205: 97 ~ 151.
- [3] Khan F. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1078 ~ 1088.
- [4] Khan F. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 78 ~ 89.
- [5] Casinos I. *Polymer*, 1992, 33: 1304 ~ 1315.
- [6] Ghosh P, Dev D. *Eur Polym J*, 1996, 32: 165 ~ 171.
- [7] Gupta K C, Khandekar K. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101: 2546 ~ 2558.
- [8] Okieimen F E, Ogbefun D E. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59: 981 ~ 986.
- [9] Okieimen F E. *Angew Makromol Chem*, 1998, 260: 5 ~ 10.
- [10] Okieimen F E. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 913 ~ 923.
- [11] Pourjavadi A, Zohuriaan-Mehr M J, Pouraghabar A, Hosseinzadeh H. *J Polym Mater*, 2004, 21: 351 ~ 359.
- [12] Pourjavadi A, Mahdavinia G R. *J Polym Mater*, 2005, 22: 235 ~ 243.
- [13] Srivastava A, Behari K J. *Macromol Sci Part A Pure Appl Chem*, 2006, 43: 1065 ~ 1081.
- [14] Gupta K C, Khandekar K. *Biomacromolecules*, 2003, 4: 758 ~ 765.
- [15] Teramoto Y, Ama S, Higeshiro T, Nishio Y. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 1904 ~ 1915.
- [16] Hafren J, Cordova A. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 82 ~ 86.
- [17] Daly W H, Evenson T S, Iacono S T, Jones R W. *Macromol Symp*, 2001, 174: 155 ~ 163.
- [18] Roy D, Guthrie J T, Perrier S. *Macromolecules*, 2005, 38: 10363 ~ 10372.
- [19] Perrier S, Takolpuckdee P, Westwood J, Lewis D M. *Macromolecules*, 2004, 37: 2709 ~ 2717.
- [20] Kzy sztof Maty jaszewski, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 ~ 2990.
- [21] Huang X, Wirth M J. *Macromolecules*, 1999, 32: 1694 ~ 1696.
- [22] Carlmark A, Malmström E. *J AM CHEM SOC*, 2002, 6: 900 ~ 901.
- [23] Carlmark A, Malmström E. *Biomacromolecules*, 2003, 4: 1740 ~ 1745.
- [24] Lee S B, Koepsel R R, Scott W. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 877 ~ 882.
- [25] Lindqvist J, Nyström D, Ostmark E, Antoni P, Carlmark A, Johansson M, Hult A, Malmström E. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2139 ~ 2145.
- [26] Plackett D, Jankova K, Egsgaard H, Hvilsted S. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2474 ~ 2484.
- [27] Singh N, Chen Z, Tomer N. *J Membrane Sci*, 2008, 311: 225 ~ 234.
- [28] Castelvetro V, Geppi M, Giaiacopi S, Mollica G. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 498 ~ 508.
- [29] Lin C X, Zhan H Y, Liu M H, Fu S Y, Zhang J J. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78: 432 ~ 438.
- [30] Sui X F, Yuan J Y, Zhou M, Zhang J, Yang H J, Yuan W Z, Wei Y, Pan C Y. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2615 ~ 2620.
- [31] Glaied O, Dube M, Chabot B. *J Colloid Int Sci*, 2009, 333: 145 ~ 151.
- [32] Zampano G, Bertoldo M, Bronco S. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 22 ~ 31.
- [33] Lindqvist J, Malmström E. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100: 4155 ~ 4162.
- [34] Tao M, Gao X, Zhang J. *Polymer*, 2009, 50: 447 ~ 454.
- [35] Morandi G, Heath L, Thielemans W. *Langmuir*, 2009, 25: 8280 ~ 8286.
- [36] Yi J, Xu Q X, Zhang X F, Zhang H L. *Polymer*, 2008, 49: 4406 ~ 4412.
- [37] Xu Q X, Yi J, Zhang X F, Zhang H L. *Eur Polym J*, 2008, 44: 2830 ~ 2837.
- [38] Yi J, Xu Q X. *Cellulose*, 2009; DOI 10.1007/s10570-009-9350-9.
- [39] Shen D W, Huang Y. *Polymer*, 2004, 45: 7091 ~ 7097.
- [40] Vlcek P, Janata M, Latalova P, Kriz J, Cadova E, Toman L. *Polymer*, 2006, 47: 2587 ~ 2595.
- [41] Kang H L, Liu W Y, He B Q, Shen D W, Ma L, Huang Y. *Polymer*, 2006, 47: 7927 ~ 7934.
- [42] TANG X, GAO L, FAN X. *J Polym Sci; Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 1653 ~ 1660.
- [43] Yan Q, Yuan J Y, Zhang F B, Sui X F, Xie X M, Yin Y W, Wang S F, Wei Y. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2033 ~ 2042.
- [44] Stmark E, Harrison S, Karen L, Wooley. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 1138 ~ 1148.
- [45] Xu F J, Ping Y, Ma J, Tang G P, Yang W T, Li J, Kang E T, Neoh K G. *Bioconjugate Chem*, 2009, 20: 1449 ~ 1458.

The Application of ATRP in Cellulose Graft Polymerization

WANG Jing, ZHOU Xue-song, XIAO Hui-ning

(*State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University
of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: With the development of the application of cellulose, it is getting more and more importantly for the modification of cellulose and its derivatives. Atom transfer radical polymerization (ATRP) has been studied widely because it's a live/controllable polymerization. The various cellulose grafted copolymers with some unique properties have been synthesized via ATRP. This paper summarized almost ten years literatures on preparing such new cellulose derivatives by ATRP and previewed their potential applications as well.

Key words: Cellulose; ATRP; Grafted polymerization