

多重环境响应性的三嵌段共聚物及其制备方法

申请号：[200710171239.5](#)

申请日：2007-11-29

申请(专利权)人 [上海交通大学](#)
地址 200240上海市闵行区东川路800号
发明(设计)人 [任艳蓉](#) [姜学松](#) [印杰](#)
主分类号 [C08F295/00\(2006.01\)I](#)
分类号 [C08F295/00\(2006.01\)I](#) [C08F2/38\(2006.01\)I](#)
公开(公告)号 101200526
公开(公告)日 2008-06-18
专利代理机构 [上海交达专利事务所](#)
代理人 [毛翠莹](#)



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101200526 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200710171239.5

(22) 申请日 2007.11.29

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 任艳蓉 姜学松 印杰

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 毛翠莹

(51) Int. Cl.

C08F 295/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

审查员 寿建宏

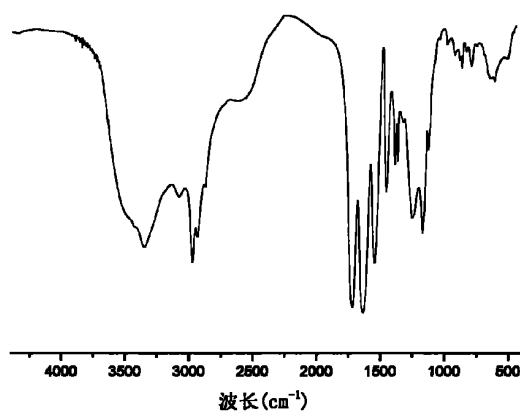
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

多重环境响应性的三嵌段共聚物及其制备方法

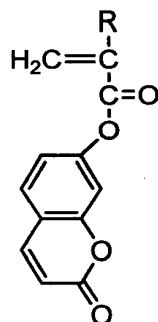
(57) 摘要

本发明涉及一种多重环境响应性的三嵌段共聚物及其制备方法,通过采用可逆加成-断裂链转移活性自由基聚合 RAFT 的方法,首先用引发剂和链转移剂引发温敏单体聚合,形成大分子链转移剂,然后用引发剂及大分子链转移剂依次引发光敏单体和 pH 值敏感单体聚合,制成三嵌段共聚物,从而将具有温度、pH 和光响应性的三种单体引入同一高分子链中,制得一种新型的多重环境响应性三嵌段共聚物,其水溶液同时具有对温度、pH 值及光的响应特性;根据其温度、pH 值响应特性可形成两亲性共聚物;根据其光响应特性可进行光交联与光解的可逆转换;根据其温度、pH 值及光的响应特性可形成多种聚集形态,使得该类三嵌段共聚物具有更为广泛的应用价值。



1. 一种多重环境响应性的三嵌段共聚物的制备方法,其特征包括如下步骤:

(a) 在带有搅拌的三口烧瓶中,将 7-羟基香豆素、三乙胺溶于 DMF,其中取摩尔比 7-羟基香豆素:三乙胺=1:1.2-4;在 0℃下,通 N₂ 保护,逐滴加入与三乙胺等摩尔量的(甲基)丙烯酸酐氯;滴加完毕后,继续在 0℃下反应 1-2 小时,然后体系升温至 20-30℃再反应 3-5 小时;反应结束后,过滤反应液,除去反应过程中生成的三乙胺盐酸盐,然后将滤液沉析到乙醚中,过滤并用乙醚清洗沉淀,真空干燥,制得光敏单体(甲基)丙烯酸香豆素基酯 CMA,其结构式为:



式中, R 为 H 或 CH₃;

(b) 将偶氮二异丁腈 AIBN, 链转移剂 CTA, 温敏单体异丙基丙烯酰胺 PNIPAAm 溶于 1,4-二氧六环中,配制成固含量为 10-30%的溶液,三者的摩尔比为 AIBN:CTA:PNIPAAm=1:3-10:400-1000,在 60℃-90℃下反应 40-80 小时;反应结束后,将溶液倒入乙醚中沉淀,过滤,真空干燥,制得大分子链转移剂聚异丙基丙烯酰胺 PNIPAAm-CTA;

(c) 将 AIBN, PNIPAAm-CTA, 光敏单体 CMA 溶于 1,4-二氧六环中,配制成固含量为 10-30%的溶液,三者的摩尔比为 AIBN:PNIPAAm-CTA:CMA=1:3-8:400-1000,在 60℃-90℃下反应 6-20 小时;反应结束后,将溶液倒入乙醚中沉淀,过滤,滤饼用乙醇溶解,除去不溶物,蒸干溶液,真空干燥,制得目标产物大分子链转移剂 (PNIPAAm-b-PCMA)-CTA;

(d) 将 AIBN, (PNIPAAm-b-PCMA)-CTA, pH 值敏感单体丙烯酸 AA 溶于 1,4-二氧六环中,配制成固含量为 10-30%的溶液,三者的摩尔比为 AIBN:PNIPAAm-b-PCMA:AA=1:3-8:400-1000,在 60℃-90℃下反应 10-40 小时;反应结束后,将溶液倒入乙醚中沉淀,过滤,滤饼用乙醇溶解,除去不溶物,蒸干溶液,真空干燥,制得目标产物多重环境响应的三嵌段共聚物;

其中,步骤 (b) 所述的链转移剂为二硫代苯甲酸苯乙基酯、二硫代苯甲酸异丙基苯酯或二硫代苯甲酸异丁腈酯。

多重环境响应性的三嵌段共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多重环境响应性的三嵌段共聚物及其制备方法,具体涉及一种同时具有对温度、pH 值及光响应特性的多重环境响应性三嵌段共聚物及其制备方法。属于化学高分子材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 环境响应性聚合物是自身能够对外界环境的细微变化(刺激)做出响应,产生相应的物理结构和化学性质的变化甚至突变的一类高分子,外界刺激可以是温度、pH、离子强度(电解质)、电场、光等。环境响应性聚合物应用范围很广泛,如应用于传感器、执行元件、智能开关、驱动器、显示器、光通信、药物载体、生物催化、固定化酶、物料萃取、细胞培养、智能催化剂、智能织物、智能调光材料、智能黏合剂、人工肌肉、记忆材料等领域,引起世界各国众多研究者的兴趣。

[0003] 目前,环境响应性聚合物的研究多集中在单一或双重刺激响应聚合物的研究上,能够满足一定需要,如用聚异丙基丙烯酰胺固定化酶,能制备出对温度敏感的溶解-非溶解固定化酶,易于分离,又能重复使用,酶的稳定性也增加;又如将顺-反光异构化的偶氮苯基的单体与异丙基丙烯酰胺共聚,当此共聚物中偶氮苯基单体的含量为 2.6mol% 时,经紫外光照射后,反式的偶氮苯异构体转化为极性变大的顺式结构,溶液的低临界溶解温度 LCST 由 20℃ 升至 27℃,这样可制成“光开关”装置来控制聚异丙基丙烯酰胺的沉淀。但是对于更为复杂的环境,这些聚合物就不能很好的体现该类聚合物的特性。因此研究和开发多重响应性聚合物已经成为新的焦点。

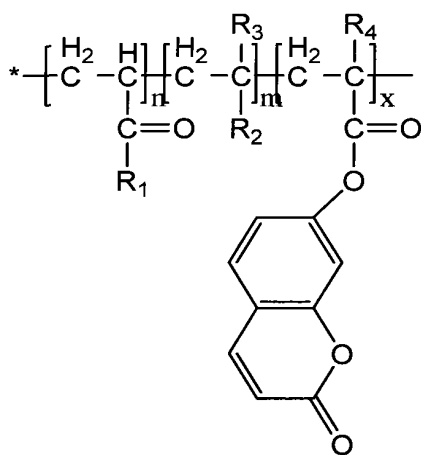
发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种多重环境响应性的三嵌段共聚物及其制备方法,制得的该类共聚物同时具有对温度、pH 值及光的响应特性,具有更为宽泛的应用范围。

[0005] 为实现这一目的,本发明采用可逆加成-断裂链转移活性自由基聚合 RAFT 方法,首先用引发剂和链转移剂引发温敏单体聚合,形成大分子链转移剂,然后用引发剂及大分子链转移剂依次引发光敏单体和 pH 值敏感单体聚合,制成三嵌段共聚物,从而将具有温度、pH 和光响应性的三种单体引入同一高分子链中,制备出一种新型的多重环境响应性三嵌段共聚物,使该类共聚物同时具有对温度、pH 值及光的响应特性。

[0006] 本发明的多重环境响应性的三嵌段共聚物的重复结构单元如下:

[0007]



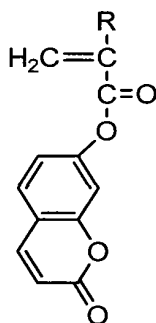
[0008] 其中, R_1 为 N-异丙基、N,N-二甲基、N,N-二乙基; R_2 为羧基、吡啶基、吡咯基、N,N-二甲基乙基、N,N-二乙基乙基; R_3 为 H 或 CH_3 ; R_4 为 H 或 CH_3 。

[0009] 本发明的多重环境响应性的三嵌段共聚物的制备方法如下:

[0010] 1、光敏单体甲基丙烯酸香豆素基酯 (CMA) 的制备

[0011] 在带有搅拌的三口烧瓶中, 将 7-羟基香豆素、三乙胺溶于有机溶剂, 其中二者摩尔比为 7-羟基香豆素: 三乙胺 = 1 : 1.2-4。在 0°C 下, 通 N_2 保护, 逐滴加入的与三乙胺等摩尔量的甲基丙烯酸酐氯。滴加完毕后, 继续在 0°C 下反应 1-2 小时, 然后体系升温至 $20-30^\circ\text{C}$ 再反应 3-5 小时。反应结束后, 过滤反应液除去反应过程中生成的三乙胺盐酸盐, 然后将滤液沉析到乙醚中, 过滤并用乙醚清洗沉淀, 真空干燥, 制得光敏单体甲基丙烯酸香豆素基酯 CMA。其结构式如下式所示:

[0012]



[0013] 其中, R 为 H 或 CH_3 。

[0014] 2、将偶氮二异丁腈 (AIBN), 链转移剂 (CTA), 温敏单体异丙基丙烯酰胺 (PNIPAAm) 溶于有机溶剂中, 配制成固含量为 10-30% 的溶液, 三者的摩尔比例为 $[AIBN] : [CTA] : [PNIPAAm] = 1 : 3-10 : 400-1000$, 在 $60^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$ 下反应 40-80 小时。反应结束后, 将溶液倒入乙醚中沉淀, 过滤, 40°C 真空干燥 48 小时, 得大分子链转移剂聚异丙基丙稀酰胺 (PNIPAAm-CTA)。

[0015] 3、将 AIBN, PNIPAAm-CTA, 光敏单体 CMA 溶于有机溶剂中, 配制成固含量为 10-30% 的溶液, 三者的摩尔比为 $AIBN : PNIPAAm-CTA : CMA = 1 : 3-8 : 400-1000$, 在 $60^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$ 下反应 6-20 小时。反应结束后, 将溶液倒入乙醚中沉淀, 过滤, 滤饼用乙醇溶解, 除去不溶物, 蒸干溶液, 真空干燥, 制得目标产物大分子链转移剂 (PNIPAAm-b-PCMA)-CTA。

[0016] 4、将 AIBN, (PNIPAAm-b-PCMA)-CTA, pH 值敏感单体丙烯酸 AA 溶于有机溶剂

中,配制成固含量为 10-30% 的溶液,三者的摩尔比为 AIBN : PNIPAAm-b-PCMA : AA = 1 : 3-8 : 400-1000,在 60°C -90°C 下反应 10-40 小时。反应结束后,将溶液倒入乙醚中沉淀,过滤,滤饼用乙醇溶解,除去不溶物,蒸干溶液,真空干燥,制得目标产物多重环境响应的三嵌段共聚物。。

[0017] 本发明涉及的多重环境响应性三嵌段共聚物的水溶液同时具有对温度、pH 值及光的响应特性。根据其对温度、pH 值响应特性可形成两亲性共聚物;根据其光响应特性可进行光交联与光解的可逆转换;根据其对温度、pH 值及光的响应特性可形成多种多样的聚集形态,使得该类三嵌段共聚物具有更为广泛的应用价值。

附图说明

[0018] 图 1 是实施例 1 多重环境响应性的三嵌段共聚物的红外光谱。

[0019] 图 2 是实施例 1 多重环境响应性的三嵌段共聚物的核磁氢谱。

具体实施方式

[0020] 以下结合附图和实施例对本发明的技术方案作进一步描述。以下实施例是对本发明的进一步说明,而不是限制本发明的范围。

[0021] 实施例 1

[0022] (a) 在带有搅拌的三口烧瓶中,加入 20mlDMF、75mmol (7.67g) 三乙胺和 30mmol (4.86g) 7-羟基香豆素,在 0°C 下,通 N₂ 保护,逐滴加入 75mmol (7.84g) 甲基丙烯酰氯的 20mlDMF 溶液,控制滴加速度,在 1 小时内滴完。继续在 0°C 下反应 1 小时,然后体系升温至室温再反应 3 小时。反应结束后,过滤反应液除去三乙胺盐酸盐,而后沉析到 400ml 乙醚中,在室温下搅拌 5 小时,过滤并用乙醚清洗沉淀,于 40°C 下真空干燥 48 小时,得到甲基丙烯酸香豆素酯 (CMA)。

[0023] (b) 将 AIBN0.02g,二硫代苯甲酸苯乙基酯 0.13g,异丙基丙稀酰胺 (NIPAAm) 7.00g 溶于 25ml 1,4-二氧六环中,在 60°C 下反应 80 小时。反应结束后,将溶液倒入乙醚中沉淀,过滤,40°C 真空干燥 48 小时得目标产物 PNIPAAm 大分子链转移剂。

[0024] (c) 将 AIBN12.3mg,PNIPAAm4.5g,CMA0.25g 溶于 20ml 1,4-二氧六环中,在 60°C 下反应 30 小时。反应结束后,将溶液倒入乙醚中沉淀,滤饼用乙醇溶解,除去不溶物,蒸干溶液,40°C 真空干燥 48 小时得目标产物 PNIPAAm-b-PCMA 大分子链转移剂。

[0025] (d) 将 AIBN8.2mg,PNIPAAm-b-PCMA3.4g,丙烯酸 AA1.8g 溶于 30ml 1,4-二氧六环中,在 60°C 下反应 15 小时。反应结束后,将溶液倒入乙醚中沉淀,过滤,滤饼用乙醇溶解,除去不溶物,蒸干溶液,40°C 真空干燥 48 小时得目标产物多重环境响应性三嵌段共聚物。

[0026] 图 1 为多重环境响应性三嵌段共聚物的红外谱图,用 KBr 盐片法测得,图中 3366cm⁻¹ 处为 N-H 振动吸收峰,2978cm⁻¹ 处为 C-H 振动吸收峰,1724cm⁻¹ 处为酯键 C=O 振动吸收峰,1626cm⁻¹ 处为酰胺键 C=O 振动吸收峰。

[0027] 图 2 为多重环境响应性三嵌段共聚物的 ¹H 核磁谱图 (溶剂为 DMSO,振动频率为 400MHz): δ = 12.41-12.26 为 COOH 氢的化学位移,δ = 7.95-7.05 为苯环及酰胺键上氢的化学位移,δ = 3.90-1.15 为主链上 -CH, -CH₂ 氢的化学位移,δ = 1.15-0.76 为 N-异丙基基团上上 -CH₃ 氢的化学位移。

[0028] 实施例 2

[0029] (a) 在带有搅拌的三口烧瓶中, 加入 20mlDMF、75mmol (7.67g) 三乙胺和 30mmol (4.86g) 7-羟基香豆素, 在 0℃下, 通 N₂ 保护, 逐滴加入 75mmol (7.84g) 甲基丙烯酰氯的 20mlDMF 溶液, 控制滴加速度, 在 1 小时内滴完。继续在 0℃下反应 1 小时, 然后体系升温至室温再反应 3 小时。反应结束后, 过滤反应液除去三乙胺盐酸盐, 而后沉析到 400ml 乙醚中, 在室温下搅拌 5 小时, 过滤并用乙醚清洗沉淀, 于 40℃下真空干燥 48 小时, 得到甲基丙烯酸香豆素酯 (CMA)。

[0030] (b) 将 AIBN0.02g, 二硫代苯甲酸苯乙基酯 0.18g, 异丙基丙稀酰胺 NIPAAm7.00g 溶于 30ml 1,4-二氧六环中, 在 80℃下反应 50 小时。反应结束后, 将溶液倒入乙醚中沉淀, 过滤, 40℃真空干燥 48 小时得目标产物 PNIPAAm 大分子链转移剂。

[0031] (c) 将 AIBN12.3mg, PNIPAAm5.1g, CMA0.25g 溶于 30ml 1,4-二氧六环中, 在 80℃下反应 20 小时。反应结束后, 将溶液倒入乙醚中沉淀, 滤饼用乙醇溶解, 除去不溶物, 蒸干溶液, 40℃真空干燥 48 小时得目标产物 PNIPAm-b-PCMA 大分子链转移剂。

[0032] (d) 将 AIBN8.2mg, PNIPAAm-b-PCMA3.8g, 丙烯酸 AA1.6g 溶于 30ml 1,4-二氧六环中, 在 70℃下反应 10 小时。反应结束后, 将溶液倒入乙醚中沉淀, 过滤, 滤饼用乙醇溶解, 除去不溶物, 蒸干溶液, 40℃真空干燥 48 小时得目标产物多重环境响应性三嵌段共聚物。

[0033] 实施例 3

[0034] (a) 在带有搅拌的三口烧瓶中, 加入 20mlDMF、75mmol (7.67g) 三乙胺和 30mmol (4.86g) 7-羟基香豆素, 在 0℃下, 通 N₂ 保护, 逐滴加入 75mmol (7.84g) 甲基丙烯酰氯的 20mlDMF 溶液, 控制滴加速度, 在 1 小时内滴完。继续在 0℃下反应 1 小时, 然后体系升温至室温再反应 3 小时。反应结束后, 过滤反应液除去三乙胺盐酸盐, 而后沉析到 400ml 乙醚中, 在室温下搅拌 5 小时, 过滤并用乙醚清洗沉淀, 于 40℃下真空干燥 48 小时, 得到甲基丙烯酸香豆素酯 (CMA)。

[0035] (b) 将 AIBN0.02g, 二硫代苯甲酸苯乙基酯 0.26g, 异丙基丙稀酰胺 NIPAAm8.00g 溶于 30ml 1,4-二氧六环中, 在 90℃下反应 40 小时。反应结束后, 将溶液倒入乙醚中沉淀, 过滤, 40℃真空干燥 48 小时得目标产物 PNIPAAm 大分子链转移剂。

[0036] (c) 将 AIBN12.3mg, PNIPAAm4.9g, CMA0.27g 溶于 25ml 1,4-二氧六环中, 在 90℃下反应 10 小时。反应结束后, 将溶液倒入乙醚中沉淀, 滤饼用乙醇溶解, 除去不溶物, 蒸干溶液, 40℃真空干燥 48 小时得目标产物 PNIPAm-b-PCMA 大分子链转移剂。

[0037] (d) 将 AIBN8.2mg, PNIPAAm-b-PCMA3.2g, 丙烯酸 AA1.5g 溶于 20ml 1,4-二氧六环中, 在 90℃下反应 8 小时。反应结束后, 将溶液倒入乙醚中沉淀, 过滤, 滤饼用乙醇溶解, 除去不溶物, 蒸干溶液, 40℃真空干燥 48 小时得目标产物多重环境响应性三嵌段共聚物。

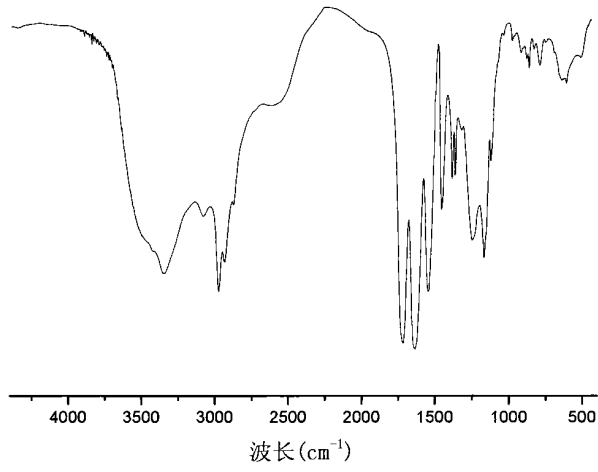


图 1

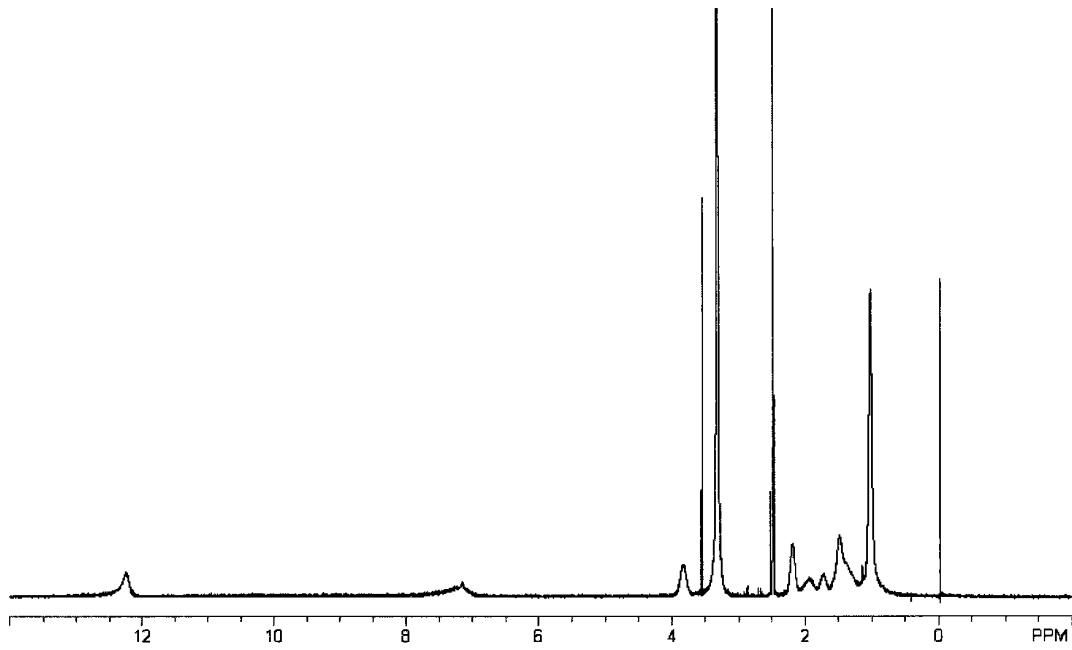


图 2