

文章编号: 1001- 2486(2005) 01- 0001- 04

# PPQ-*b*-PEG 刚柔嵌段共聚物的合成及热稳定性\*

龙永福, 谢 凯, 许 静, 张学鹜, 肖加余

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要:**以聚乙二醇单甲醚、丁二酸酐、4-氨基苯乙酮、5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮为原料合成了以聚苯基喹啉(PPQ)为硬段、聚乙二醇(PEG)为软段的“刚棒-线团”两嵌段共聚物 PPQ-*b*-PEG, 通过 IR、<sup>1</sup>HNMR 对其结构进行了表征, 并对 PPQ-*b*-PEG 嵌段共聚物的热稳定性进行研究, 结果表明: PPQ-*b*-PEG(d) 的热稳定性高, PPQ-*b*-PEG 起始的分解温度为 250℃, 在 250~400℃ 失重很少, 其失重率小于 5%, 在 400~600℃ 才迅速失重, 到 620℃ 时彻底分解。

**关键词:**聚苯基喹啉; 聚乙二醇; 刚柔嵌段共聚物; 合成; 表征

**中图分类号:** O631.5 **文献标识码:** A

## Synthesis and Thermostabilities of Rod-coil Block Copolymers of Poly(phenylquinoline-*b*-glycol)

LONG Yong-fu, XIE Kai, XU Jing, ZHANG Xue-ao, XIAO Jia-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Rod-coil diblock copolymers of PPQ-*b*-PEG containing poly(phenylquinoline) (PPQ) as the rod block and the poly(ethylene glycol) (PEG) as the coil block were designed and synthesized from Methyl-PEG ( $M_w$ : 2000), butanedioic anhydride 4-Aminoacetophenone, 5-acetyl-2-aminobenzophenone. The structures of PPQ-*b*-PEG are characterized by IR, <sup>1</sup>HNMR. And thermostabilities are studied. The results show that the first decomposition temperature of PPQ-*b*-PEG is 250℃. The weight of PPQ-*b*-PEG is reduced by 5% at 250~400℃. It is reduced rapidly at 400~600℃.

**Key words:** poly(phenylquinoline); polyethylene glycol; rod-coil block copolymer; synthesis; characterization

刚柔嵌段共聚物由无规线团构象的柔性链高分子和易于采用伸直链构象的刚性高分子通过共价键连接而成。目前, 关于刚柔嵌段共聚物的合成与自组装研究较为广泛和深入, 聚合物胶束是很好的药物运输、靶向载体<sup>[1~3]</sup>, 该方面开展了大量开创性的工作, 采用的刚柔嵌段共聚物主要是 PPV(聚对苯乙烯)、PA(聚乙炔)、PTH(聚噻吩)、PPP(聚对苯)等, 柔性链段主要是 PS(聚苯乙烯)、PI(聚异戊二烯)、PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)等<sup>[4~8]</sup>。

刚柔嵌段共聚物自组装能形成形态、结构丰富的周期性的有序材料, 其有序微结构的尺寸可以通过分子和材料的设计从纳米级到亚微米级, 乃至微米级, 自组装嵌段共聚物已被大量用于纳米材料的制备, 如 Jenekhn 和 Chen 采用聚(苯基喹啉-*b*-苯乙烯)刚柔嵌段共聚物在选择性溶剂中自组装制备直径大于几个微米的空球形胶束, 采用适当的处理手段会形成均匀的有序大孔材料, 可作光子晶体<sup>[9, 10]</sup>。

根据文献[9]的合成思路, 设计合成新型刚性链段为聚苯基喹啉(PPQ), 柔性链段为聚乙二醇(PEG)的刚柔二嵌段共聚物(PPQ-*b*-PEG), 目的是通过引入 PEG 链段, 利用 PEG 在水中具有良好的溶解性来研究 PPQ-*b*-PEG 刚柔嵌段共聚物的自组装的特性, 从而发现可能产生新结构和新的性能。本文主要报道 PPQ-*b*-PEG 刚柔嵌段共聚物的合成、表征及其热稳定性。

\* 收稿日期: 2004- 09- 20

基金项目: 国家 973 基金资助项目(5130702002)

作者简介: 龙永福(1966-), 男, 副教授, 硕士。

## 1 实验部分

### 1.1 溶剂和试剂

聚乙二醇单甲醚(MPEG、 $M_w = 2000$ ), 分析纯。磷酸二苯酯(DPP), 分析纯。m-甲酚, 分析纯。丁二酸酐, 分析纯。4-氨基苯乙酮, 分析纯。5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮自制<sup>[11]</sup>。

### 1.2 仪器和测试方法

IR 在 HITACHI 270-30 型 IR 光谱仪上绘制。<sup>1</sup>HNMR 在 FX-90Q 型核磁共振仪上绘制, 溶剂  $CDCl_3$ 。TGA 在 TG-DTA 热分析仪上测定, 升温速度  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 气氛:  $N_2$ 。

### 1.3 合成步骤

#### (1) PEG<sub>2000</sub>SA 的合成

10g(5mmol) PEG<sub>2000</sub>溶于 100ml 无水甲苯, 加热蒸馏出约 15ml 的甲苯, 以除去系统中的水。溶液冷却后, 加入 2.0g(20mmol) 丁二酸酐。混合物加热至  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 搅拌回流 5h。减压下将甲苯蒸出, 残余物溶于 50ml 浓度为 1mol/l 的  $NaHCO_3$  水溶液, 过滤, 滤液冷却至  $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。用 5% 的盐酸酸化、三氯甲烷萃取, 再用水洗涤, 经无水  $Na_2SO_4$  干燥, 过滤, 将滤液浓缩到 15ml 左右, 加入乙醚沉淀出产物, 过滤, 真空干燥至恒重, 得到白色固体。

#### (2) 端乙酰基 PEG<sub>2000</sub>的合成

5.0g(2.38mmol) 的 PEG<sub>2000</sub>SA 和 0.68g(5.0mmol) 的 4-氨基苯乙酮倒入 100ml 的甲苯溶液中, 并置于装有迪安-斯塔克分水器的三口瓶中,  $Ar$  气保护,  $130\text{ }^\circ\text{C}$  下回流搅拌 24h。反应后减压蒸馏去掉大部分甲苯, 倒入大量乙醚, 并使产物沉淀、过滤。向粗产品中加入 50ml 浓度 5% 的盐酸水溶液, 用三氯甲烷萃取, 再水洗, 经无水  $Na_2SO_4$  干燥, 过滤, 将滤液浓缩到 15ml 左右, 加入大量干燥乙醚沉淀出产物, 过滤, 真空干燥至恒重, 得到微黄色的固体。

#### (3) PPQ-b-PEG<sub>2000</sub>的合成

2.39g(10mmol) 5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮, 1.5g(0.67mmol) 功能化的端乙酰基 PEG, 倒入含有 5g 磷酸二苯酯(DPP) 和 20ml 新蒸的 m-甲酚的溶液。在反应温度缓慢达到  $140\text{ }^\circ\text{C}$  之前先通入  $Ar$  气 10min。随着反应混合物的粘度增大, 加入少量的 DPP, 加入的量为 20g。恒温  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Ar$  气保护, 搅拌 48h。反应后的桔黄色产物溶液在室温下冷却, 用 10% 的三乙胺/乙醇混合溶液进行沉淀。所得产品在索格利特萃取器中用 10% 三乙胺/乙醇混合溶液进行纯化 48h, 最后产品在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥 24h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PPQ-b-PEG 合成路线

聚乙二醇单甲醚和丁二酸酐生成单羧基聚乙二醇单甲醚, 然后与 4-氨基苯乙酮在羟基琥珀酰胺和环己基碳二亚胺的弱碱下生成端乙酰基的聚乙二醇单甲醚, 该产物再与 5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮在磷酸二苯酯(DPP)/m-甲酚的催化剂下共聚生成 PPQ-b-PEG, 路线如图 1 所示。

### 2.2 PPQ-b-PEG 嵌段共聚物的表征

#### 2.2.1 PPQ-b-PEG 嵌段共聚物及中间体的 IR 表征

PPQ-b-PEG 嵌段共聚物及中间体的 IR 谱图如图 2 所示。图中 a 为 MPEG 的 IR 谱图, b、c、d 分别为 PEG<sub>2000</sub>SA、端酰基 PEG 和 PPQ-b-PEG 的 IR 谱图。(1)MPEG 无羰基吸收峰, 而 b 谱线在  $1732\text{cm}^{-1}$  处有强的吸收峰, 这是  $\nu_{C=O}$  的伸缩振动, 同时在  $3500\text{cm}^{-1}$  处有一宽峰, 这是  $\nu_{O-H}$  的伸缩振动, 这表明分子 b 结构中有  $-COOH$  基团。(2)c 谱线在  $1730\text{cm}^{-1}$  和  $1641\text{cm}^{-1}$  处出现酯羰基和酰胺羰基的吸收, 此证实 4-氨基苯乙酮已经引入到 PEG 主链上。(3)d 谱线除了具有 c 谱线的基本特征峰以外, 还在  $1344\text{cm}^{-1}$  和  $1026\text{cm}^{-1}$  处有强吸收峰, 这是 PPQ 中喹啉结构的特征吸收峰<sup>[10]</sup>。

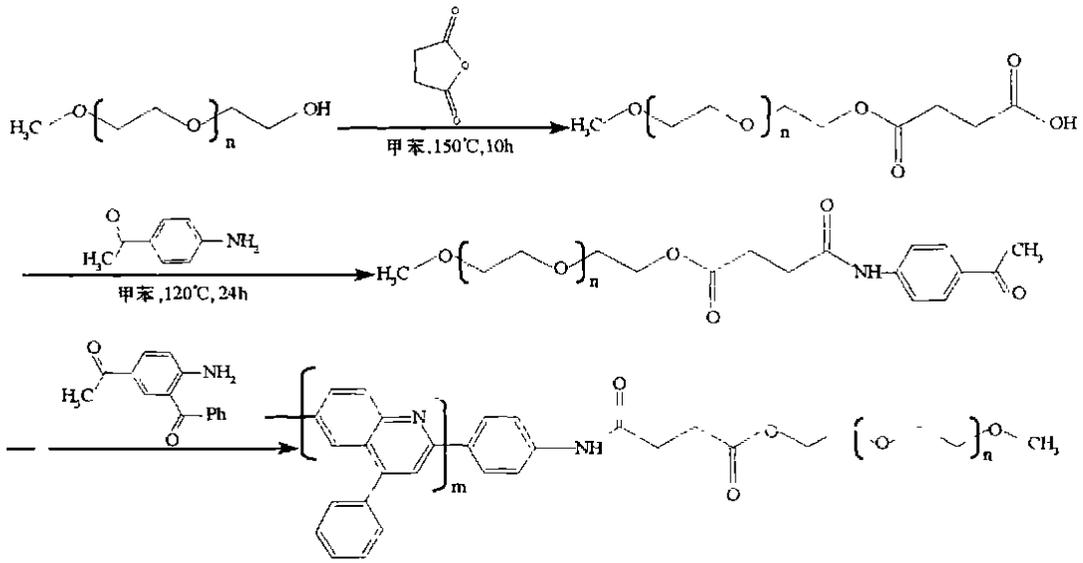


图1 PPQ-b-PEG 嵌段共聚物的合成路线

Fig. 1 The synthesis line of PPQ-b-PEG

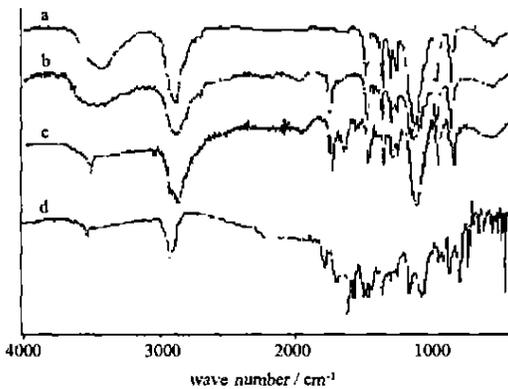
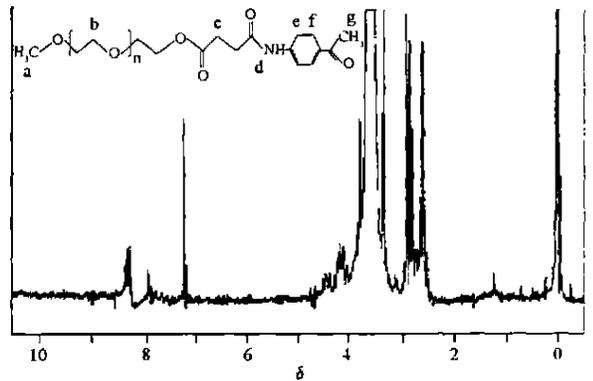


图2 PPQ-b-PEG 嵌段共聚物及中间体的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of PPQ-b-PEG and intermediate products

图3 端乙酰基 PEG<sub>2000</sub>的<sup>1</sup>H NMR 谱图Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectra of ketone methylene-terminated PEG<sub>2000</sub>

### 2.2.2 PPQ-b-PEG 嵌段共聚物的<sup>1</sup>H NMR 谱

PPQ-b-PEG 嵌段共聚物的<sup>1</sup>H NMR 谱图如图3所示。图中2.5~2.6(4H, 多重峰)的吸收归属于-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-上H(c), 2.9(3H, 单峰)吸收归属于-COCH<sub>3</sub>上H(g), 3.37(3H, 单峰)吸收归属于-OCH<sub>3</sub>上H(a), 2.8(1H, 单峰)吸收归属于-NH-上H(d), 3.6(4H, 单峰)吸收归属于-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-上H(b), 8.0(2H)吸收归属于苯环上H(e), 8.4(2H)吸收归属于苯环上H(f)。图4是PPQ-b-PEG<sub>2000</sub>的<sup>1</sup>H NMR 谱图。比较图3和图4, 两者的区别在于图4多了7.6~9.0的一系列吸收峰, 其它峰类似, 说明后者的分子结构中含有PEG。而7.6~9.0的吸收峰, 也即是PPQ嵌段的氢谱, 与文献[10]相符。综合PPQ-b-PEG的IR谱图、<sup>1</sup>H NMR谱图的结果说明PPQ-b-PEG已经合成出来。

### 2.3 PPQ-b-PEG<sub>2000</sub>嵌段共聚物的热稳定性

图5是PPQ-b-PEG(d)以及PEG(a)、PEG<sub>2000</sub>SA(b)、端乙酰基PEG<sub>2000</sub>(c)的TGA曲线。从图中可以看出PEG(a)、PEG<sub>2000</sub>SA(b)和端乙酰基PEG<sub>2000</sub>(c)起始的分解温度分别为155℃、170℃和175℃。PEG(a)在300℃已经彻底分解, PEG<sub>2000</sub>SA(b)、端乙酰基PEG<sub>2000</sub>(c)二种物质约在350℃彻底分解。PPQ-b-PEG(d)起始的分解温度250℃, 但在250~400℃失重很少, 在400℃时, 其重量百分比为95%, 在400~600℃迅速失重, 到640℃时彻底分解。PPQ-b-PEG(d)的热稳定性大大提高, 这是因为PPQ-b-PEG分子中含有

PPQ 刚性嵌段, PPQ 刚性嵌段存在大的  $\pi$ - $\pi$  共轭体系, 使得 PPQ-b-PEG 分子的稳定性大大提高。而 PEG (a)、PEG<sub>2000</sub>SA (b)、端乙酰基 PEG<sub>2000</sub> (c) 三种物质都是线性分子, 因此他们的热稳定性较差。

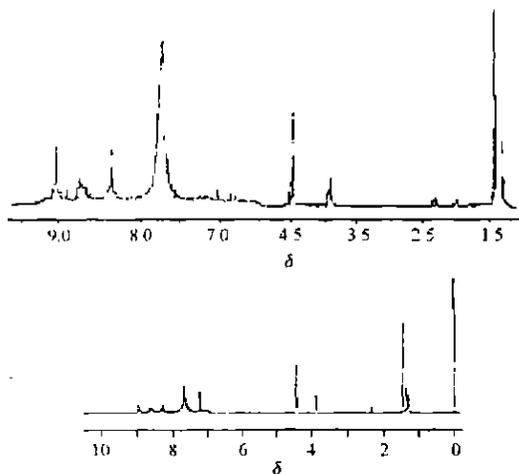


图4 PPQ-b-PEG<sub>2000</sub>的<sup>1</sup>H NMR谱图

Fig. 4 <sup>1</sup>H NMR spectra of PPQ-b-PEG<sub>2000</sub>

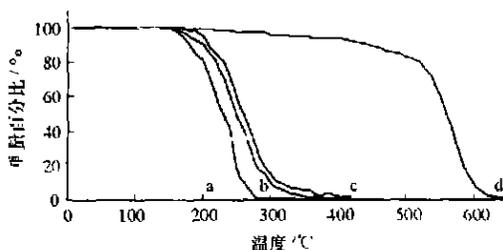


图5 PPQ-b-PEG及单体的热重分析示意图

Fig. 5 The TG spectra of PPQ-b-PEG and intermediate products

### 3 结论

设计以聚乙二醇单甲醚、丁二酸酐、4-氨基苯乙酮、5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮为原料, 经过多步反应, 获得“刚棒-线团”刚柔两嵌段共聚物 PPQ-b-PEG<sub>2000</sub>。IR、<sup>1</sup>H NMR 研究结果证明所得产物的结构和目标分子一致。由于 PPQ-b-PEG 分子中含有 PPQ 刚性嵌段的, 存在大的  $\pi$ - $\pi$  共轭体系, 使得 PPQ-b-PEG 分子的热稳定性大大提高。

### 参考文献:

- [1] 袁建军, 程时远. 嵌段共聚物自组装及其在纳米材料制备中的应用(下)[J]. 高分子通报, 2002, 2: 9-28.
- [2] Chen J T, Thomas E L, Ober C K, et al. Self-Assembled Smectic Phase in Rod-coil Block Copolymers[J]. Science, 1996, 273(5273): 343-346.
- [3] Comelissen J L M, Rowan A E, Nolte R J M, et al. Chiral Architectures from Macromolecular Building Block[J]. Chem Rev., 2001, 101(12): 4039-4070.
- [4] Booth C, Atwood D. Effects of Block Architecture and Composition on the Association Properties of Poly (oxalalkylene) Copolymers in Aqueous Solution Macromol[J]. Rapid Commun., 2000, 21: 501-527.
- [5] Patri A, Majoros I, Baker J R, et al. Dendritic Polymer Macromolecular Carriers for Drug Delivery[J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2002, 6: 466-471.
- [6] Savic R, Luo L-bin, Eisenberg A, et al. Micellar Nanocontainers Distribute Defined Cytoplasmic Organelles[J]. Science, 2003, 300: 615-618.
- [7] Radziowski J L, Wu J L, Stupp S I. Monodisperse “Rod-coil” Copolymers[J]. Macromolecules, 1993, 26: 5879-882.
- [8] Lee M S, Cho B K, Zin W C. Supermolecular Structure from Rod-coil Block Copolymers[J]. Chem Rev., 2001, 101: 3869-3892.
- [9] Jenekhe S A, Chen X L. Self assembled Aggregates of Rod-coil Block Copolymer and Their Solubilization and Encapsulation of Fullerene[J]. Science, 1998, 279: 1903-1907.
- [10] Jenekhe S A, Chen X L. Self-assembled of Order Microporous Materials of Rod-coil Block Copolymer[J]. Science, 1999, 283: 373-375.
- [11] 张学鹭, 龙永福, 谢凯. 5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮的超声合成[J]. 精细化工, 2003, 20(10): 638-640.