

文章编号:1673-9981(2010)04-0711-05

多巴胺改性聚丙烯酸酯的合成及性能研究*

张峰^{1,2}, 刘四委^{1,2}, 张艺^{1,2}, 许家瑞^{1,2}

(1. 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;
2. 新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 本文将海洋贻贝黏附蛋白中的黏附功能单元——多巴胺(Dopamine)接枝到聚丙烯酸酯上,从而得到了高性能的可降解的贻贝仿生聚丙烯酸酯。首先,将丙烯酸和丙烯酸正丁酯通过自由基聚合合成了聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯共聚物;然后,利用1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl)将多巴胺接枝到聚丙烯酸酯上,制备了含多巴胺的贻贝仿生聚丙烯酸酯。通过其核磁共振(NMR)谱图验证了多巴胺成功地引入到了聚丙烯酸酯上。拉伸强度测试分析表明,引入多巴胺后的丙烯酸酯比原丙烯酸酯粘接性得到了大幅度提高,从0.053 MPa提高到了0.124 MPa,提高幅度达2倍多。静态水接触角的分析表明,引入多巴胺后,增强了丙烯酸酯的亲水性。此制备方法简单易行,可用于各种丙烯酸酯胶黏剂改性修饰。

关键词: 多巴胺; 聚丙烯酸酯; 贻贝仿生; 降解

中图分类号: O632.52

文献标识码: A

近年来,丙烯酸酯胶黏剂在医用领域发展迅速,形成了适用于不同领域的系列化、多元化产品,如组织黏合剂、牙齿黏合剂和骨黏固剂等。常见的丙烯酸酯医用胶黏剂有 α -氨基丙烯酸酯类黏合剂和聚丙烯酸酯类黏合剂。其中,聚丙烯酸酯类黏合剂广泛用于口腔正畸、牙齿修补,以及在人工关节置换术中用于人工关节的固定、骨缺损的充填材料。目前,对医用丙烯酸酯胶黏剂的研究工作主要集中在提高其亲水性、生物相容性等方面^[1]。

海洋贻贝是一种水生生物,它通过分泌一种黏附蛋白而强力地附着在水下各种有机无机物的表面。研究表明,这种蛋白质中含量较高的多巴胺是起黏附作用的主要成份^[2-3]。许多引入了多巴胺的人工合成蛋白和聚合物都表现出很强的黏性^[2-5]。尽管对于多巴胺的黏附机理还不是很清楚,但是作为一种潜在的替代传统胶黏剂的生物胶水,无毒性、对各种材质的广泛适用性使得其具有较高的实用前景。

由于天然黏附蛋白提取困难,使得天然贻贝黏附蛋白的造价高昂。因此,寻找稳定、廉价的可替代

物显得十分有意义。我们选用了容易获得的丙烯酸和丙烯酸正丁酯通过自由基聚合得到了聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯共聚物,再利用EDC使氨基和羧基反应,把功能基元DOPA接枝到该聚合物上,从而得到一种具有较好黏性的生物可降解胶黏剂。

我们合成的这种胶黏剂使用乙醇为主要溶剂,大大降低了污染并可减少能源消耗和VOC排放,对于胶黏剂行业从源头抓起发展低碳经济具有重要的意义。

1 试剂和原料

多巴胺(DOPA)购自上海元吉化工有限公司;EDC,HOBT均购自Acros,直接使用;其它试剂均精制后使用。

2 实验方法

2.1 聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯共聚物的合成

收稿日期:2010-10-23

* 基金项目:国家自然科学基金(50903096 和 50873116);广东省自然科学基金(9451027501002566)

作者简介:张峰(1983—),男,湖北十堰人,博士研究生。

氮气保护下将 1.050 g 丙烯酸(0.015 mol), 2.697 g 丙烯酸正丁酯(0.021 mol), 偶氮二异丁腈(AIBN)0.037 g, 乙醇 30 mL 依次加入到反应瓶中, 升温至 60 °C 反应 12 h 后沉降在 100 mL 正己烷中, 抽滤, 沉降物用正己烷/乙醇反复沉降多次至上层清液无色, 于 50 °C 下真空干燥 24 h, 得到无色透明胶状物, 产率 89%。

2.2 N-丙烯酰基多巴胺(DMA)的合成^[3]

按照文献[3]的方法合成, 所得产物用 NMR 检验与文献一致, 证明得到了 DMA。

2.3 多巴胺改性聚丙烯酸酯的合成

氮气保护下将 0.262 g 聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯共聚物, 0.600 g DMA 溶于 8 mL 二氯甲烷/二甲基甲酰胺(1:1)混合液中, 加入 0.202 g EDC, 0.038 g HOBT 和 0.080 g 三乙胺, 室温下反应 12

h, 所得反应液用正己烷反复洗涤后于 50 °C 下真空干燥 24 h。反应路线如图 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 聚合物的结构表征

DOPA 接枝到聚合物中后, 在其核磁氢谱上 6.6~6.8 ppm 的位置出现了 DOPA 特征峰(图 2 和图 3), 表明 DOPA 成功地接枝到了聚合物上。通过计算可知, DOPA 的接枝率约为 80%。

对比接枝前后的红外图(图 4 和图 5), 接枝后在 1608.08 cm^{-1} , 1525.59 cm^{-1} , 1462.44 cm^{-1} 处出现了苯环骨架的特征峰, 证明 DOPA 成功接枝到了聚丙烯酸丙烯酸正丁酯共聚物上。

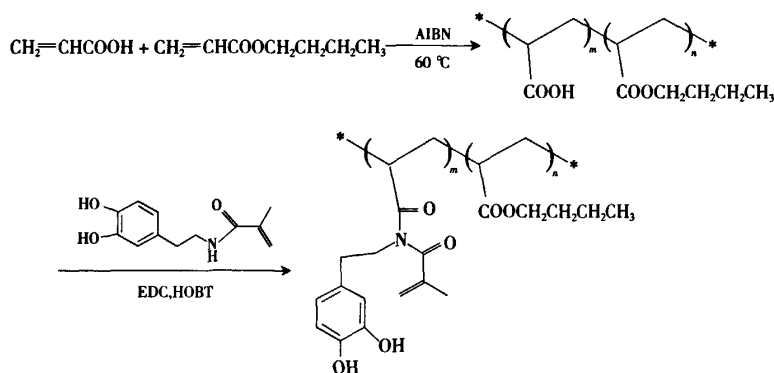


图 1 多巴胺改性聚丙烯酸酯的合成

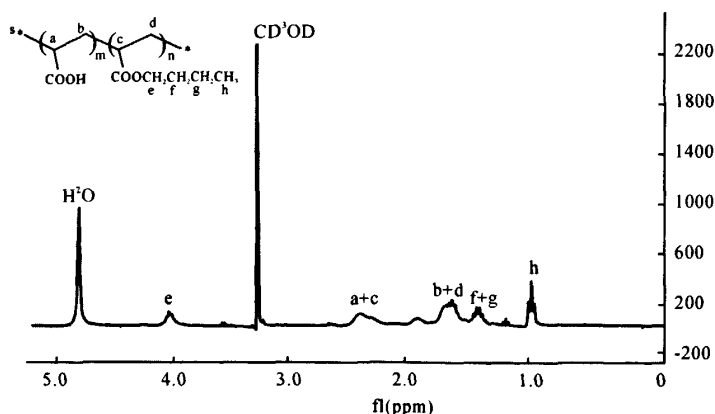


图 2 聚丙烯酸丙烯酸正丁酯共聚物的¹H NMR 图

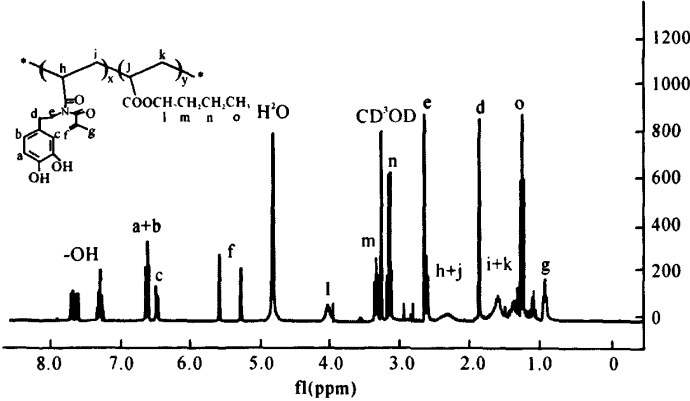


图3 多巴胺接枝共聚物的 ^1H NMR图

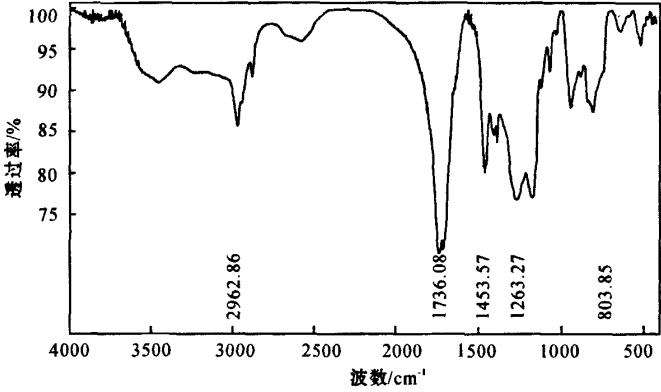


图4 聚丙烯酸丙烯酸正丁酯共聚物的FT-IR图

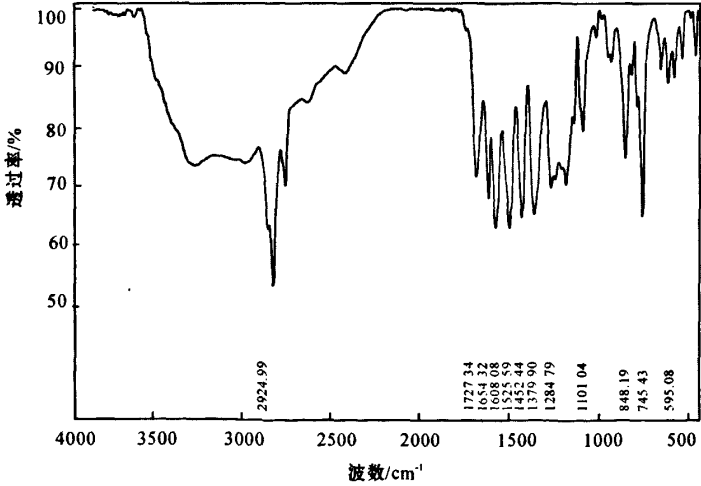


图5 多巴胺接枝共聚物的FT-IR图

3.2 聚合物的分子量

用 GPC(淋洗液 DMF, 标准物 PS) 测定了聚合物和接枝后聚合物的分子量. 聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯共聚物的 $M_n=82935$, 分散指数 $PDI=1.19$; 多巴胺改性聚丙烯酸酯的 $M_n=122034$, $PDI=1.35$. 可能由于多巴胺改性聚丙烯酸酯的亲水性要强于聚丙烯酸酯, 在用正己烷洗涤产物时, 许多较低分子量的多巴胺改性聚丙烯酸酯也留在了产物中, 这使得改性后产物的分子量分布较宽.

3.3 聚合物的玻璃化转变温度

聚合物的玻璃化转变温度通过差示扫描量热仪进行测定. 多巴胺改性聚丙烯酸酯的 $T_g=-7.8^{\circ}\text{C}$, 聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯的 $T_g=9.8^{\circ}\text{C}$, 由此可见, 改性使得聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯的玻璃化转变温度降低了 17°C , 这有利于增加其作为胶黏剂使用时的流动性和润湿性.

3.4 拉伸强度的测定

拉伸强度的测定在电子万能实验机上进行, 将聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯和多巴胺改性聚丙烯酸酯分别配置成 1 mg/mL 的乙醇溶液, 取 1 mL 滴加在 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的骨片上(自制猪骨), 待溶剂挥发 20 min 后取另一片 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的骨片覆盖其上, 施加 4 N 的力约 5 min , 后用电子万能实验机拉开, 所得力-位移曲线如图 6 所示, 按式(1)计算拉伸强度 σ_t .

$$\sigma_t = p / (a \times b) \quad (1)$$

式(1)中, σ_t 为拉伸强度, MPa ; p 为最大负荷, N ; a 为试样长度, mm ; b 为试样宽度, mm . 聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯和多巴胺改性聚丙烯酸酯的最大拉伸强度分别为 0.053 MPa 和 0.124 MPa . 多巴胺改性后

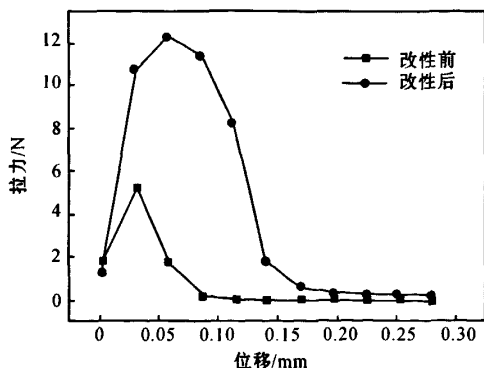


图6 力-位移曲线

聚合物的拉伸强度提高了 2 倍多, 可见多巴胺的引入大大地提高了聚合物的黏性.

3.5 静态水接触角的测定

用乙醇和丙酮将载玻片清洗干净, 各取 1 片分别浸没在 1 mg/mL 的聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯和多巴胺改性聚丙烯酸酯的乙醇溶液中 1 h , 然后在真空下放置 72 h . 测试结果显示, 聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯的水接触角为 78.2° , 多巴胺改性聚丙烯酸酯的水接触角为 73.8° . 多巴胺改性后水接触角降低, 可见多巴胺改性增强了聚合物的亲水性.

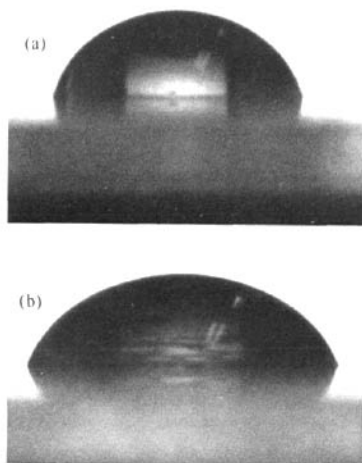


图7 水接触角实验

(a) 聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯; (b) 多巴胺改性聚丙烯酸酯

4 结论

用丙烯酸和丙烯酸正丁酯通过自由基聚合得到了聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯共聚物, 再利用多巴胺对此聚合物进行修饰, 大大地提高了聚合物的黏附性、亲水性和生物相容性, 为医用丙烯酸酯胶粘剂的改性提供了一种简单易行的方法. 改性所使用的多巴胺是一种天然、无毒、可降解和高黏附性的功能组分, 它的引入既提高了医用丙烯酸酯胶粘剂的生物相容性, 使得其毒副作用大大降低, 又提高了医用丙烯酸酯胶粘剂的亲水性和黏附性, 使得其更有利于在生物体内应用. 通过此方法, 我们有望在将来得到一系列高黏性、无毒、高生物相容性和可降解的多巴胺改性医用丙烯酸酯胶粘剂.

此外,采用乙醇作为主要溶剂,最大限度地减少了污染,降低了能源消耗和 VOC 排放量,在以低碳经济为核心的产业革命即将到来的时刻无疑具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 刘沛. 丙烯酸树脂在医用黏合剂中的应用[J]. 热固性树脂, 2005, 20(2): 44-46.
- [2] YU M, HWANG J, DEMING T J. Role of L-3, 4-dihydroxyphenylalanine in mussel adhesive proteins [J]. J

Am Chem Soc, 1999, 121: 5825-5826.

- [3] LEE H, SCHERER N F, MESSERSMITH P B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2006, 29: 12999-13003.
- [4] WESTWOOD G, HORTON T N, WILKER J J. Simplified polymer mimics of cross-linking adhesive proteins [J]. Macromolecules, 2007, 40: 3960-3964.
- [5] LIN Q, OURDON D G, SUN C, et al. Adhesion mechanisms of the mussel foot proteins mfp-1 and mfp-3[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2007, 104: 3782-3786.

Synthesis and properties of dopamine modified polyacrylate

ZHANG Feng^{1,2}, LIU Si-wei^{1,2}, ZHANG Yi^{1,2}, XU Jia-rui^{1,2}

(1. Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Key Laboratory of Designed Synthesis and Application of Polymer Material, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In this work, we grafted polyacrylate with a functionality of adhesive proteins in mussels, 3,4-dihydroxyphenylalanine(DOPA), to obtain a mussel-mimic and biodegradable polyacrylate with high-performance. Firstly, poly (acrylate-co-N-butyl acrylate) was synthesized with acrylate and N-butyl acrylate via free radical polymerization; then dopamine was grafted to poly (acrylate-co-N-butyl acrylate) in the presence of N-(3-dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimide hydrochloride(EDC · HCl). The product was characterized by NMR, which confirm that dopamine was grafted in the polymer. Analysis of tensile strength test revealed the adhesive was improved of up to 2 times after polyacrylate was modified with dopamine, from 0.053 MPa to 0.124 MPa. Analysis of the static water contact angle suggested that, after it was grafted with dopamine, the hydrophilic of polyacrylate was enhanced. This method is ease of application and capacity for modification of varied acrylic adhesive.

Key words: dopamine; polyacrylate; mussel-mimic; biodegradable