

一步法制备聚二甲基硅氧烷大分子偶氮引发剂 及其用于嵌段共聚物的合成*

冯利邦 方红霞 周树学 顾广新 武利民**

(复旦大学材料系 教育部先进涂料工程研究中心 上海 200433)

摘要 提出了一种简单易行的合成聚二甲基硅氧烷大分子偶氮引发剂的方法. 通过羟基封端的聚二甲基硅氧烷(HO-PDMS-OH)与4,4'-偶氮-二(4-氰基戊酸)(ACPA)在十分温和的条件下直接进行一步缩聚反应, 合成了含有PDMS链段的大分子偶氮引发剂. 用这种大分子引发剂来引发聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯大分子单体(PEGMA)进行自由基溶液聚合, 得到了一系列两亲性梳状嵌段共聚物(PDMS-PEG).

关键词 大分子引发剂, 聚二甲基硅氧烷, 缩聚, 嵌段共聚物

聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有良好的热稳定性、优异的抗氧化性能、较低的玻璃化转变温度和表面自由能, 尤其是其无毒和良好的生物相容性^[1~3], 使其在弹性体、表面活性剂、润滑剂、疏水改性剂和生物材料等方面得到广泛应用. 尽管PDMS的表面疏水性极强, 但蛋白质仍会被吸附到其表面^[4], 限制了其作为生物材料的应用领域. 因此, 需要对其进行亲水化改性以减少蛋白质的吸附, 提高其生物相容性. 由于聚乙二醇(PEG)能够很好地抑制蛋白质的吸附, 用PEG对PDMS进行改性, 如生成PDMS-PEG嵌段共聚物, 即可得到性能比较好的生物相容性材料^[5,6]. PDMS-PEG嵌段共聚物的合成以前主要采用活性负离子聚合^[7,8]和缩合聚合反应^[9,10]. 然而, 这些合成方法需要苛刻的实验条件或烦琐的试剂纯化过程. 相对比较方便的方法是利用热分解型的含PDMS的大分子引发剂来引发含有PEG链段的大分子单体进行聚合来合成PDMS-PEG.

在利用大分子引发剂来合成嵌段共聚物时, 最常使用的是具有偶氮官能团的大分子引发剂, 即大分子偶氮引发剂(MAI). 传统方法在合成MAI时, 需要首先制备偶氮酰氯等中间体, 如利用Smith方法^[11]通过4,4'-偶氮-二(4-氰基戊酸)(ACPA)与五氯化磷或亚硫酰氯反应合成4,4'-偶氮-二(4-氰基戊酰氯)(ACPC), 再利用ACPC与含有胺基或羟基封端的PDMS进行反应来制备

MAI. 由于制备ACPC和MAI的两步反应都首先需要于0~5℃下反应一段时间, 然后再于室温下反应^[12,13]. 其实验条件要求比较苛刻且步骤比较烦琐, 因而导致所得到的MAI产率比较低^[12,14]. 因此, 迫切需要探索一种简单易行的方法来合成MAI.

本文提出了一种简单易行的在室温下合成含有PDMS的大分子偶氮引发剂的方法. 该方法以二环己基碳化二亚胺为活化剂, 4-二甲氨基吡啶-对甲苯磺酸(DPTS)为催化剂, 通过羟基封端的聚二甲基硅氧烷与ACPA直接进行缩聚反应而得到大分子偶氮引发剂. 与传统合成MAI的方法相比, 该方法只需一步缩合反应, 而且不需要低温和严格的无水环境, 并且制备的MAI具有较高的产率, 可达到80%~90%. 我们进一步用所制备的MAI来引发PEGMA进行自由基溶液聚合, 得到了两亲性嵌段共聚物PDMS-PEG.

1 实验部分

1.1 主要原料

羟基封端的聚二甲基硅氧烷(HO-PDMS-OH, 数均分子量 $M_n = 5600$ g/mol, 聚合度 $DP = 69$), 聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMA, 数均分子量 $M_n = 300$ g/mol, $DP = 4.5$)和4,4'-偶氮-二(4-氰基戊酸)(ACPA)等均购于Aldrich公司. PEGMA使用前经碱性氧化铝柱去除其中的阻聚剂; ACPA

* 2006-05-15 收稿, 2006-07-01 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: lxbw@fudan.ac.cn

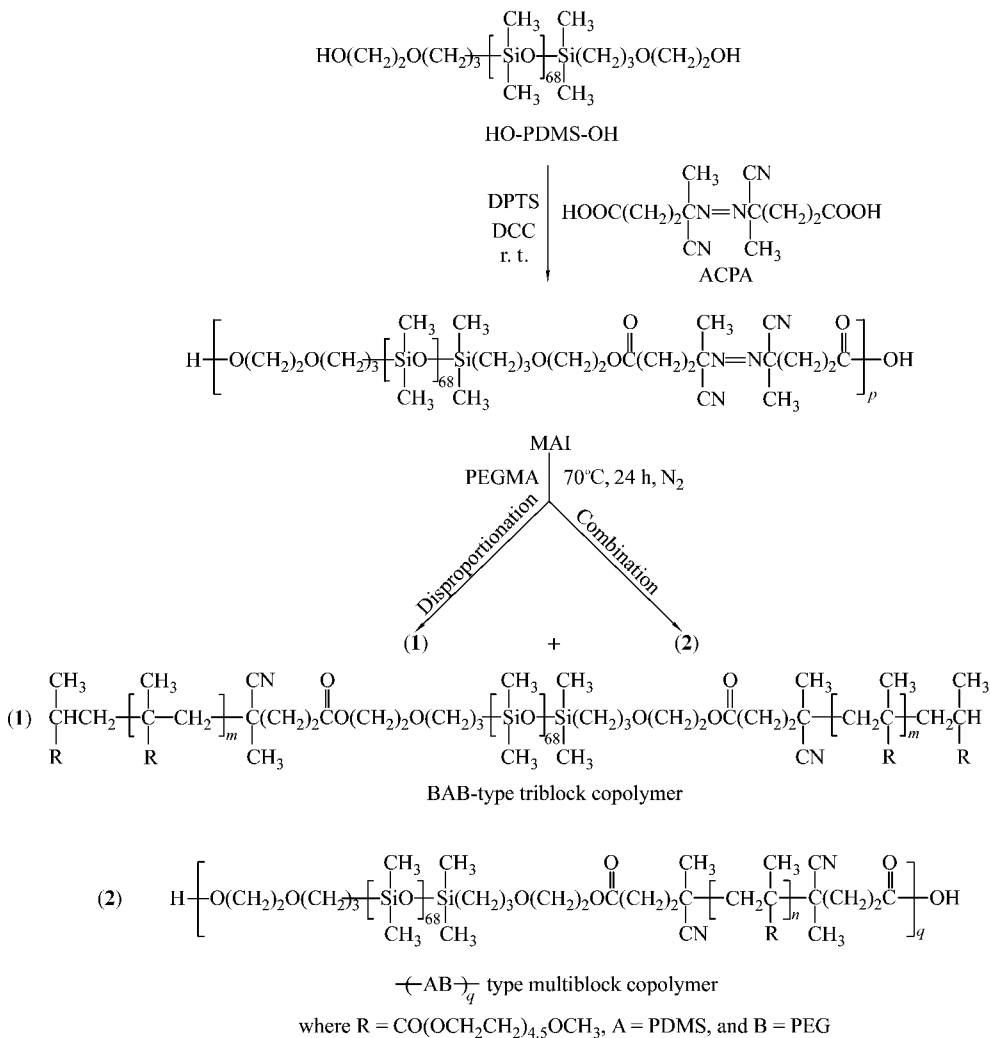
使用前经过深冷阱脱水处理 48 h;HO-PDMS-OH 未经任何处理而直接使用. 4-二甲氨基吡啶(DMAP),对甲苯磺酸(PTSA),二环己基碳化二亚胺(DCC)等,由国药集团上海试剂公司提供;二氯甲烷,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等用 0.3 nm 分子筛干燥;正己烷,苯,甲苯,甲醇等均为分析纯,购于国药集团上海试剂公司.

1.2 催化剂 4-二甲氨基吡啶-对甲苯磺酸(DPTS)的制备^[15]

首先,利用分水装置将 PTSA 的苯溶液进行恒沸蒸馏以脱除其中的水分,接着将等当量的预先经过加热的 DMAP 的苯溶液加入到无水的 PTSA 的苯溶液中,这时溶液立即变浑浊.将此悬浮液充分搅拌一会后冷却至室温,过滤,得到粉状粗产物.用 1,2-二氯乙烷将此粗产物进行重结晶,最后得到一种针状的晶体,其熔点为 165℃.

1.3 大分子偶氮引发剂(MAI)的合成

MAI 是由 HO-PDMS-OH 和 ACPA 在室温下经过一步反应直接制得,具体合成步骤如下(见示意图 1).首先,将 22.4 g HO-PDMS-OH,1.12 g ACPA 和 0.47 g DPTS 加入到 250 mL 圆底烧瓶中,接着加入 65 g 二氯甲烷和 13.3 g DMF;用磁力搅拌器充分搅拌使所有固体完全溶解后,再加入 2.48 g DCC(预先溶解在 15 g 二氯甲烷中),室温下搅拌反应 24 h 后得到粘稠的悬浮液.过滤以去除生成的二环己基脲(DCU),并用二氯甲烷将 DCU 充分洗涤数次.接着将滤液慢慢滴入大量的甲醇中以沉淀所生成的聚合物.除去上层清液后再用二氯甲烷溶解,接着再用甲醇沉淀后将得到的聚合物置于真空烘箱中,室温下脱除其中的溶剂直至恒重.最终得到的产物呈无色粘稠油状物,产率为 80%~90%.



Scheme 1 Formation of MAI, BAB-type triblock and (AB)_q type multiblock copolymers

1.4 梳状嵌段共聚物 PDMS-PEG 的合成

采用由一步法所得到的 MAI 来引发 PEGMA 进行自由基溶液聚合反应,合成了以 PDMS 为主链,PEG 为支链的梳状嵌段共聚物 PDMS-PEG (见示意图 1).聚合反应是在氮气保护下,于 70℃、固含量为 25 wt% 的甲苯溶液中反应 24 h.反应完成后,将甲苯溶液用正己烷沉淀得粗产物,粗产物再分别用正己烷和去离子水各萃取 3 次,以除去未反应的 MAI 和 PEGMA 大分子单体及其可能的均聚物.离心后于 50℃ 下真空干燥得到纯化的梳状嵌段共聚物.

MAI 及相应的嵌段共聚物 PDMS-PEG 的合成反应过程如示意图 1 所示.

1.5 仪器及表征

¹H-NMR 用德国 Bruker 公司的 VANCE DSX-500 型核磁共振仪测试.对 ACPA,所用溶剂为氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆),而其它样品所用溶剂均为氘代氯仿(CDCl₃);红外光谱(FTIR)用美国 Nicolet 公司的 Nexus 470 型傅立叶变换红外光谱仪测试;分子量和分子量分布用美国 Waters Breeze 1515 型高效凝胶渗透色谱仪(GPC)测定,以四氢呋喃为溶剂,以单分散的聚苯乙烯为标样.

共聚物的玻璃化转变温度用差示扫描量热法(DSC,美国 Perkin Elmer 公司的 Pyris 1 型仪器)进行测试.测试温度范围为 -140℃ ~ 20℃,升温速率为 20 K/min,用连续的液态氮气进行冷却和保护.

2 结果与讨论

2.1 一步法合成大分子偶氮引发剂 MAI

图 1 为 HO-PDMS-OH 和所合成的大分子引发剂的红外光谱图.相对于 HO-PDMS-OH 的红外谱图(图 1a),在 HO-PDMS-OH 和 ACPA 的反应产物的红外谱图(图 1b)中新出现了 1740 cm⁻¹ 的羧基吸收峰;另外,此谱图中同时存在 1260 cm⁻¹ 的 Si-CH₃ 变形振动、1110 和 1020 cm⁻¹ 的 Si-O-Si 不对称伸缩振动以及 800 cm⁻¹ 的 Si-O 不对称伸缩振动吸收峰,表明 HO-PDMS-OH 和 ACPA 在 DCC 和 DPTS 分别作为活化剂和催化剂的条件下,在比较温和的条件下发生了酯化反应,从而合成出了大分子引发剂 MAI.

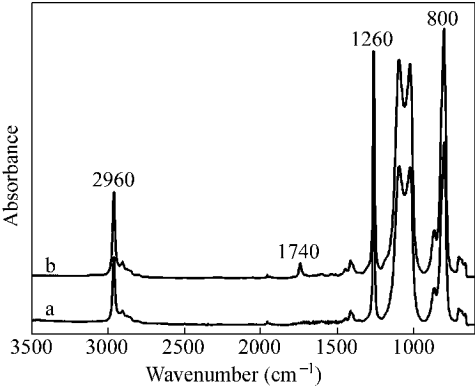


Fig. 1 FTIR spectra for (a) HO-PDMS-OH and (b) MAI

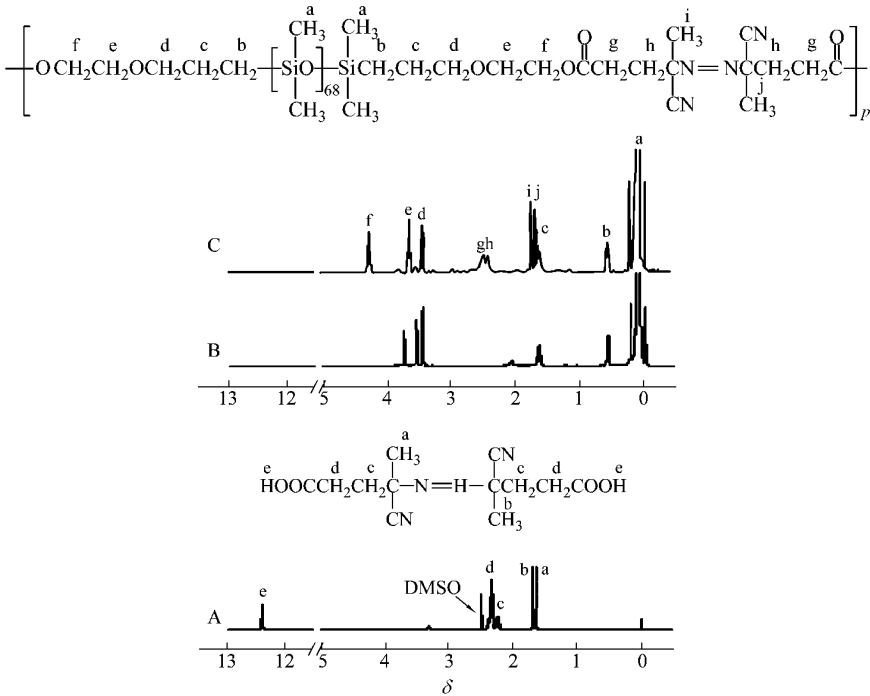


Fig. 2 ¹H-NMR spectra for (A) ACPA, (B) HO-PDMS-OH and (C) MAI

图 2 为 ACPA 和 HO-PDMS-OH 以及它们的反应产物 MAI 的 ¹H-NMR 谱图. 与 HO-PDMS-OH 的谱图(图 2b)相比较,MAI 的氢谱(图 2c)中在化学位移 1.66 和 1.72 处出现了两个单峰,这两个峰分别对应偶氮基团邻位的碳原子所连接的顺式和反式甲基上的氢.而且,聚二甲基硅氧烷中羟基邻位的亚甲基质子峰化学位移由 3.72(图 2b)向低场位移至 4.26(图 2c),所有这些现象进一步表明 ACPA 和 HO-PDMS-OH 之间确实发生了酯化反应.另外,图 2(a)的 ACPA 的氢谱中存在 δ = 12.4 处羧基氢的质子峰,而其在图 2(c)中未出现,表明 MAI 中不存在游离的 ACPA.

另外,由于少量未参与反应的 HO-PDMS-OH 用实验所采用的纯化方法难以去除,其仍然存在于最终的产物中.在 MAI 的 ¹H-NMR 谱中,由 CH₃—C—CN 基团中的质子强度可以得到已经反应了的 HO-PDMS-OH 的摩尔数.而由—OSi(CH₃)₂基团中的质子强度可以得到总的 PDMS 的摩尔数(包括已经反应了的 HO-PDMS-OH 和少量未参与反应的 HO-PDMS-OH).因此,通过比较 MAI 的 ¹H-NMR 谱中 CH₃—C—CN 和—OSi(CH₃)₂—中甲基质子的相对强度,便可以确定 HO-PDMS-OH 的转化率.结果表明 HO-PDMS-OH 的转化率达到约 95%,说明采用这种简便的方法合成 MAI 的效率比较高.

由于 MAI 是由 HO-PDMS-OH 和 ACPA 在室温下直接进行聚缩合反应而得以合成,因此,MAI 是一种交替共聚物.为了进一步证实室温下此缩合反应的高效性,用 GPC 对 HO-PDMS-OH 以及所合成的大分子引发剂的分子量及其分布进行了测定,结果如图 3 和表 1 所示.可以看出,相对于 HO-PDMS-OH,MAI 具有比较高的分子量,并且其 GPC 曲线是对称的单峰,这表明在所采用的温和反应条件下,ACPA 和 HO-PDMS-OH 之间进行了有效地缩合,从而生成了较高分子量的大分子引发剂.而且,从表 1 还可以发现多次合成的 MAI

的分子量及其分布均比较接近,说明我们所提出的这种简单易行的合成大分子引发剂的方法有比较好的重复性.

Table 1 Characterization of hydroxyalkyl-terminated PDMS and MAI

Sample	Molecular weight ^a	
	<i>M_n</i>	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
HO-PDMS-OH	5300	2.24
MAI-1 ^b	36500	1.94
MAI-2 ^b	38100	1.98
MAI-3 ^b	38600	1.96

^a Determined by GPC; ^b The last Arabic numeral represents the repeated preparation of MAI

2.2 梳状嵌段共聚物 PDMS-PEG 的合成

用上述方法得到的 MAI 来引发 PEGMA 大分子单体进行自由基溶液聚合,用来合成两亲性嵌段共聚物 PDMS-PEG.在这种嵌段共聚物分子中,PDMS 作为聚合物主链而 PEG 以支链形式存在,因此而共聚物具有梳型结构,即为梳状聚合物.由于甲基丙烯酸酯类单体在 60℃ 以上的自由基聚合反应主要以歧化方式终止^[16],而我们所采用的 PEGMA 大分子单体是以甲基丙烯酸酯基进行单封端的,即其同样属于甲基丙烯酸酯类单体,所以共聚产物主要为 BAB 型三嵌段共聚物(其中 A 和 B 分别代表 PDMS 和 PEG 链段).同时,还有少部分单体不可避免地以偶合方式终止,因此,在所合成的共聚物中还应该存在少量的—(AB)_q—型多嵌段共聚物,正如示意图 1 所示.

图 4 为 PEGMA 大分子单体、大分子引发剂 MAI 和所合成的共聚物的红外光谱图. PEGMA 谱图(图 4a)中存在 1725 cm⁻¹ 的—O—C=O 振动峰、1635 cm⁻¹ 的—C=C—振动峰以及 1000 ~ 1200 cm⁻¹ 之间的—C—O—C—振动峰.图 4(b)的 MAI

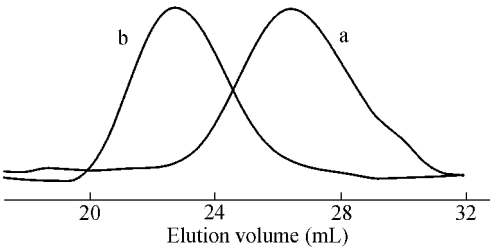


Fig. 3 GPC curves of (a) HO-PDMS-OH and (b) MAI

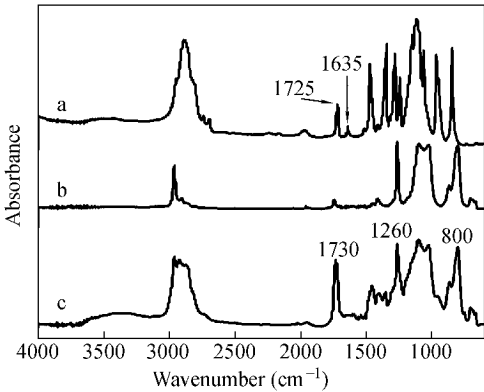


Fig. 4 FTIR spectra
a) PEGMA; b) MAI; c) PDMS-PEG

光谱图中出现了 1260 cm^{-1} 的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 变形振动、 1110 和 1020 cm^{-1} 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 不对称伸缩振动和 800 cm^{-1} 的 $\text{Si}-\text{O}$ 不对称伸缩振动吸收峰. 与图 4(a)相比,在图 4(c)中, 1635 cm^{-1} 的 $-\text{C}=\text{C}-$ 振动峰消失,而 $-\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 振动峰稍微发生了部分蓝移.此外,与图 4(b)相比,图 4(c)中 PDMS 的特征吸收峰依然存在.从这些结果可以初步确定合成得到的聚合物是 PDMS-PEG 共聚物.

$^1\text{H-NMR}$ 分析进一步证实了合成了 PDMS-PEG 共聚物,如图 5 所示.对照图 5(a)中 PEGMA 和图 2(c)中 MAI 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,图 5(b)共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 中存在化学位移为 0.07 的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 和 $3.4(-\text{OCH}_3)$ 、 $3.5\sim 3.7(-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ 以及 $4.1(-\text{CO}_2\text{CH}_2-)$ 的质子信号,说明共聚物中同时包含有 PDMS 链段和 PEG 链段,从而表明合成了 PDMS-PEG 嵌段共聚物.通过对照 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{OCH}_3$ 峰的积分面积,可以确定嵌段共聚物的组成,具体计算结果列于表 2 中.

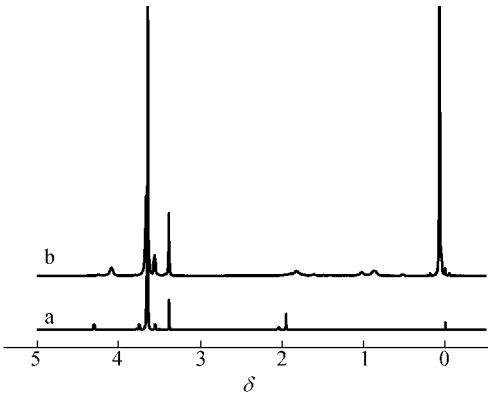


Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) PEGMA and (b) PDMS-PEG copolymer (Sample B in Table 2)

Table 2 Characterization of PDMS-b-PEG copolymers						
Block copolymer	PEG units (wt%)		Molecular weight ^b		T_g (°C) ^c	
	Feed	Co-polymer ^a	M_n	M_w/M_n	T_{g1}	T_{g2}
A	33.3	34.6	11100	1.74	-125.9	-58.2
B	50.0	53.7	12800	1.84	-125.2	-57.6
C	66.7	68.2	15600	1.87	-124.9	-57.1
D	80.0	78.1	20100	1.96	-124.7	-56.7
E	90.0	87.6	25700	2.05	-124.6	-56.3

^a Determined by $^1\text{H-NMR}$; ^b Determined by GPC ; ^c Determined by DSC

表 2 同时给出了共聚物的分子量及其分布,可以看出,共聚物中的 PEG 含量与反应加入的 PEG 量比较接近,表明所合成的大分子引发剂有比较高的引发效率.同时发现,随着大分子单体加

入比例的增加(即大分子引发剂加入比例的减少),共聚物的分子量逐渐增大,这完全符合热引发型自由基聚合的一般规律,即聚合物分子量随着引发剂加入量的减少而增大.另外,所合成的共聚物的 GPC 曲线(见图 6)均为对称的单峰,这进一步表明得到的聚合物是嵌段共聚物.

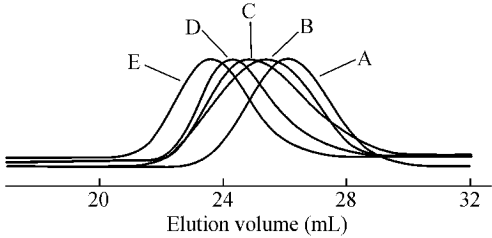


Fig. 6 GPC curves of PDMS-PEG block copolymers

同时,用差热分析对所得到的聚合物进行了热分析,得到的 DSC 曲线和玻璃化转变温度 T_g 分别如图 7 和表 2 所示.可以看出,所有共聚物都存在两个比较明显的玻璃化转变温度, T_{g1} 和 T_{g2} , 分别在 -125°C 和 -57°C 左右,分别对应于 PDMS 和 PEG 组分的玻璃化转变,进一步表明共聚物具有 PDMS 和 PEG 两相结构,说明所合成的共聚物的确为 PDMS-PEG 嵌段共聚物.由于 PDMS 和 PEG 链段之间较大的极性差异,其构成的嵌段共聚物具有强烈的微相分离形态.值得注意的是,共聚物中 PDMS 链段的玻璃化转变温度 T_{g1} 随着 PDMS 质量分数的减小而略有增加;而共聚物中 PEG 链段的玻璃化转变温度 T_{g2} 随着 PEG 质量分数的减小而逐渐降低,这也正好符合多组分聚合物 T_g 的变化规律,即随着某一组分含量的降低,其玻璃化转变温度逐渐向另一组分的玻璃化转变温度靠近.

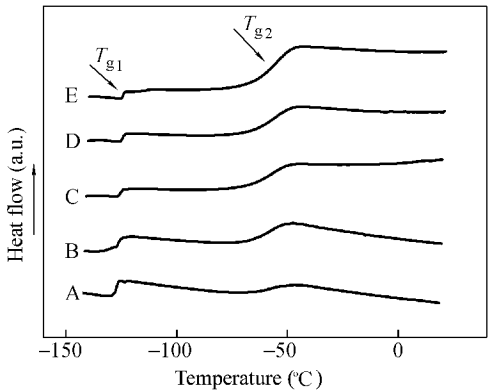


Fig. 7 DSC traces of PDMS-PEG copolymers

由于我们所提出的这种合成大分子偶氮引发剂的方法十分简便,并且具有普遍性,可以将其进一步推广使用.只要用 DCC 和 DPTS 分别作为活化剂和催化剂,用具有羟基封端的其它聚合物与

ACPA 进行反应,便可以在极其温和的条件下很方便地合成其它种类的大分子偶氮引发剂.进一步用这些大分子引发剂来引发其它种类的单体进行聚合,便可以得到更多种类的嵌段共聚物.

REFERENCES

- 1 Fragouli P G, Iatrou H, Hadjichristidis N, Sakurai T, Hirao A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 614 ~ 619
- 2 Duan Qinghua(段庆华), Deng Kuilin(邓奎林), Zhang Taoyi(张韬毅), Zhang Xiaojing(张晓静), Xie Ping(谢萍), Zhang Rongben(张榕本). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (6): 898 ~ 902
- 3 Peng Y, Du R N, Fu Q, Wang Y L. *Chinese J Polym Sci*, 2005, 23: 411 ~ 416
- 4 Bartzoka V, McDermott M R, Brook M A. *Advanced Materials*, 1999, 11: 257 ~ 259
- 5 Chen H, Brook M A, Sheardown H. *Biomaterials*, 2004, 25: 2273 ~ 2282
- 6 Chen H, Brook M A, Chen Y, Sheardown H. *J Biomater Sci: Polymer Edn*, 2005, 16: 531 ~ 548
- 7 Wu Ningjing(吴宁晶), Huang Likun(黄礼侃), Zheng Anna(郑安呐), Hu Fuzeng(胡福增), Guan Yong(管涌). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (1): 137 ~ 141
- 8 Rheingans O, Hugenberg N, Harris J R, Fischer K, Maskos M. *Macromolecules*, 2000, 33: 4780 ~ 4790
- 9 Rutnakornpituk M, Ngamdee P, Phinyocheep P. *Polymer*, 2005, 46: 9742 ~ 9752
- 10 Kickelbick G, Bauer J, Hüsing N, Andersson M, Palmqvist A. *Langmuir*, 2003, 19: 3198 ~ 3201
- 11 Smith D A. *Makromol Chem*, 1967, 103: 301 ~ 306
- 12 Simon J, Bajpai A. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 2922 ~ 2933
- 13 Bertolucci M, Galli G, Chiellini E. *Macromolecules*, 2004, 37: 3666 ~ 3672
- 14 Holappa S, Karesoja M, Shan J, Tenhu H. *Macromolecules*, 2002, 35: 4733 ~ 4738
- 15 Moore J S, Stupp S I. *Macromolecules*, 1990, 23: 65 ~ 70
- 16 Cowie J M G. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. 2nd edition. Cheltenham: Stanley Thorne Ltd, Ellenborough House, 1998. 58 ~ 59

SYNTHESIS OF PDMS-CONTAINING MACROAZOINITIATOR BY ONE STEP METHOD AND ITS APPLICATION IN PREPARATION OF BLOCK COPOLYMERS

FENG Libang, FANG Hongxia, ZHOU Shuxue, GU Guangxin, WU Limin

(Department of Materials Science, The Advanced Coatings Research Center of China

Educational Ministry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract A one step method approach for synthesis of polydimethylsiloxane (PDMS)-containing macroazoinitiator (MAI) was developed by direct polycondensation of hydroxyalkyl-terminated PDMS with 4,4'-azobis-4-cyanopentanoic acid (ACPA) under mild conditions by the use of dicyclohexylcarbodiimide (DCC) as the activating agent and 4-(dimethylamino) pyridinium-*p*-toluenesulfonate (DPTS) as the catalyst. The resulted MAI was then used as an initiator for polymerization of poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA) macro-monomers, and amphiphilic PDMS-PEG block copolymers were successfully synthesized. Results from the characterization of block copolymers showed that the resulted MAI had very high initiation efficiency and the block copolymers had microphase-separated structure.

Key words Macroazoinitiator (MAI), Polydimethylsiloxane (PDMS), Polycondensation, Block copolymers