

PDMS-MDI-PEG 多嵌段共聚物涂层表面微相分离行为研究*

方红霞^{1,2} 周树学¹ 武利民^{1**}

(¹复旦大学国家教育部先进涂料工程研究中心 上海 200433)

(²黄山学院化学系 黄山 245021)

摘 要 采用两步溶液聚合方法合成了一系列聚二甲基硅氧烷(PDMS)-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)-聚乙二醇(PEG)多嵌段共聚物.利用轻敲模式原子力显微镜(AFM)观察了嵌段共聚物的表明形貌,研究了退火、共聚物组成以及 PEG 分子量和不同的官能团对涂层表面微相分离行为的影响,同时对微相分离行为的形成机理也作了相应的探讨.研究表明,该嵌段共聚物即使在 PDMS 含量大于 50 wt% 时,涂层表面仍呈现出规整有序的纳米级相分离结构,其中疏水相和亲水相分别由 PDMS 链段和 MDI-PEG 组分构成.

关键词 PDMS-MDI-PEG, 多嵌段共聚物, AFM, 微相分离

由于聚合物材料表面的抗凝血性能、生物防污性能与材料表面的微相分离结构及其尺寸有关^[1~3],通过多组分聚合物的嵌段共聚或接枝共聚制备具有表面微相分离结构的聚合物材料已成为近年的研究热点.

聚氨酯弹性体由于具有良好的生物相容性和物理化学性能,已成为研究和应用最广的生物医用^[1]和生物防污高分子材料^[4],而聚二甲基硅氧烷(PDMS)由于具有优异的抗氧化性、热稳定性、良好的生物相容性和低的表面张力等,因此,近年来制备以 PDMS 作为软段的聚氨酯嵌段共聚物已成为最为活跃的研究领域之一^[4~13].由于 PDMS 与聚氨酯硬段有限的相容性,在 PDMS 基的聚氨酯共聚物本体中存在明显的微相分离结构.但由于 PDMS 的低表面能,即使少量的 PDMS 都倾向于向表面富集,很难在 PDMS 基聚氨酯嵌段共聚物表面观察到微相分离结构^[4,7,9,10].最近, Majumdar 和 Webster^[14]报道了采用异佛尔酮二异氰酸酯低聚物、三官能团的聚碳酸酯多元醇和羟基封端的 PDMS 合成交联的 PDMS 基聚氨酯,并在含 10 wt% PDMS 的聚合物涂层表面观察到明显的微相分离的结构,而当 PDMS 含量达 20 wt% 或 30 wt% 时,涂层表面由于 PDMS 富集非常平滑.本研究报道一种三元嵌段 PDMS 基的聚氨酯聚合物,即选用具有疏水性质的氨丙基封端的 PDMS 为软段,具有亲水性的半结晶聚乙二醇(PEG)其软化温度或熔点相对 PDMS 软段较高,故本体系中看作半硬段,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯

(MDI)为硬段,该共聚物涂层即使在 PDMS 含量大于 50 wt%,涂层表面仍呈现出规整有序的纳米级的亲水疏水相分离结构.

1 实验部分

1.1 原料

端羟基 PEG ($M_w = 200, 400, 600, 1000$ g/mol, 分别标记为 PEG200, PEG400, PEG600 和 PEG1000), 四氢呋喃(THF, 光学纯), 二月桂酸二丁基锡(DBTDL)购自于国药集团上海化学试剂公司. **端氨丙基 PDMS** (标记为 PDMS, $M_w = 2500$ g/mol) 购自 Aldrich. MDI(纯度 > 99.5%) 由拜尔公司提供. PEG 经真空 80℃ 干燥 12 h 后使用.

1.2 PDMS-MDI-PEG 多嵌段共聚物的合成

采用两步溶液法合成,即先在 250 mL 圆底四颈瓶中将 MDI 和 PEG(浓度 10 wt%, MDI:PEG = 2:1(摩尔比))搅拌溶解在 THF 中,升温至 50℃,视不同体系反应数小时制得 MDI-PEG 预聚物,降至室温,滴加入化学计量的 PDMS 的 THF 溶液(浓度 10 wt%),室温下反应 2 h 后升温至 50℃,继续反应 15 h 后得到 PEU 多嵌段共聚物.反应方程式分别如图 1 所示.

1.3 嵌段共聚物薄膜的制备

将浓度 10 wt% 共聚物的 THF 溶液滴在经酸处理过的洁净硅片上,干燥后用于 AFM 测试.将浓度 10 wt% 共聚物的 THF 溶液涂覆在玻璃板上,用于其它测试.所有涂膜均按照下列顺序干燥,40℃ 鼓风烘箱中干燥 24 h 后,升温至 60℃ 继续干

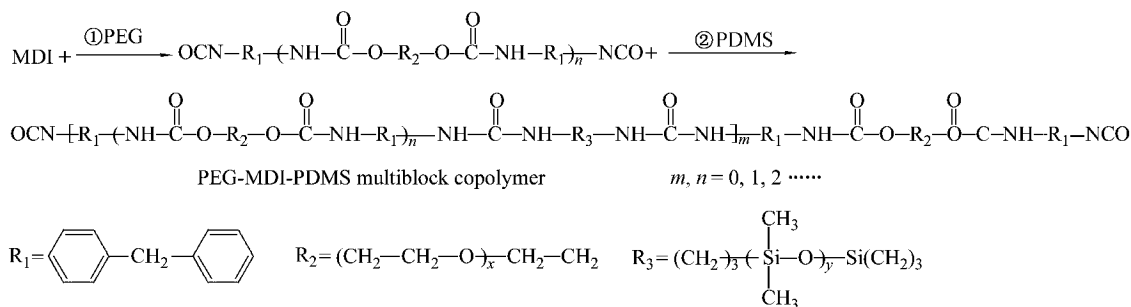


Fig. 1 Reaction equations and chemical structure of PEG-MDI-PDMS multiblock copolymer

干燥 24 h,然后在真空下 80℃干燥 24 h.

1.4 表征方法

共聚物薄膜表面形貌用 AFM (SPA 300HV-DFM, Seiko Instruments Industry, Co., Ltd, Japan) 在轻敲模式下进行测试

动态力学性能(DMA)分析采用 DMA242 型 (Netzsch Inc., 德国) 动态力学分析仪测定, 测定频率 1 Hz, 升温速度 3 K/min, 温度扫描范围从 -150°C 到 200°C .

ATR-FTIR 测试采用 Nicolet Instruments 仪器 (Madison, WI), 入射角 45° , 扫描速度为 32 次/s, 分辨率为 4 cm^{-1} .

差热分析(DSC)采用美国(TA Instrument)产的DSC Q100型仪器测定,升温速度 10 K/min,温度扫描范围从-100℃到200℃.

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物的合成

首先考察了不同溶剂对合成反应的影响。实验结果表明以 THF 和二甲基甲酰胺 (DMAC) 为反应介质时, 反应体系中始终保持透明溶液状态, 而以甲苯和乙酸丁酯为反应介质时, 在第一步 PEG-MDI 预聚物合成中就有凝聚物沉淀出来。但 DMAC 对 $-NCO$ 与羟基和水之间的反应具有催化作用^[15], 使得 $-NCO$ 被过量消耗。所以本研究选用了 THF 作为反应介质。

另外,实验发现,不同分子量 PEG 与 MDI 的反应条件有所不同,PEG200、PEG400、PEG600 与 MDI 反应时,在无催化剂条件下,50℃ 反应 1 h 就可以保证 PEG 链端的羟基反应完全(由红外光谱证实)而 PEG1000 与 MDI 反应时,需加入 0.05% (基于 PEG1000 和 MDI 的总质量)的 DBTDL,50℃ 反应 6 h 后才能得到羟基反应完全的 MDI-PEG 预聚物。这是由于随着 PEG 分子量的增加,端羟基

反应活性下降造成的。

2.2 表面微相分离行为

图 2 是用原子力显微镜观测到的共聚物膜表面(PDMS:MDI:PEG1000=52:16:32 W/W)的三维(3D)和相位(phase)图.由图可见,图中明暗区域区分明显,表明该 PEU 共聚物在 PDMS 含量高达 52 wt% 时涂层表面仍存在明显的微相分离结构.而且 3D 形貌图显示,其突起区域高度为 8 nm、相区尺寸 50~80 nm,因此,这种微相分离属于纳米尺度上的相分离.已有报道^[16]表明,在轻敲模式下,共聚物表面 0~5 nm 深度范围内的亲水区在相位图中为暗区,疏水区为亮区(在形貌图中则

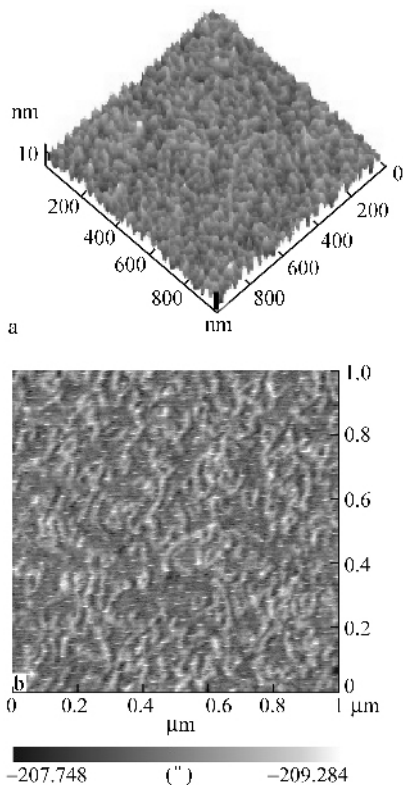


Fig. 2 The AFM images of copolymer coats with a weight ratio of 52:16:32 for PDMS:MDI:PEG1000
a) 3-D image ; b) Phase image

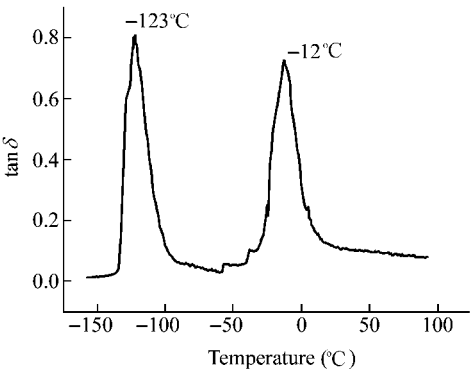


Fig. 3 The DMA profile of the copolymer with a weight ratio of 52:16:32 (PDMS:MDI:PEG1000)

可以推测得出亲水区是由 PEG-MDI 组分组成. 本文合成的 PEU 共聚物能在表面像本体一样显现微相分离结构应该是由 PEG 和 MDI 组成的硬段有效限制了 PDMS 软段运动造成的.

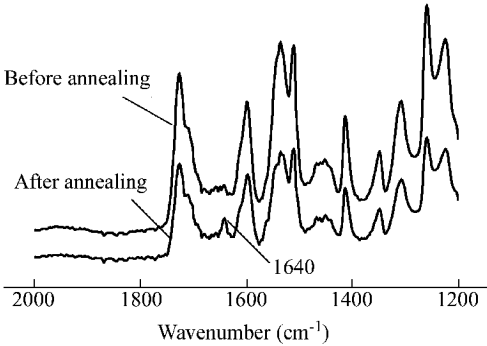


Fig. 5 ATR-FTIR spectra of copolymer with a weight ratio of 52:16:32 (PDMS:MDI:PEG1000)

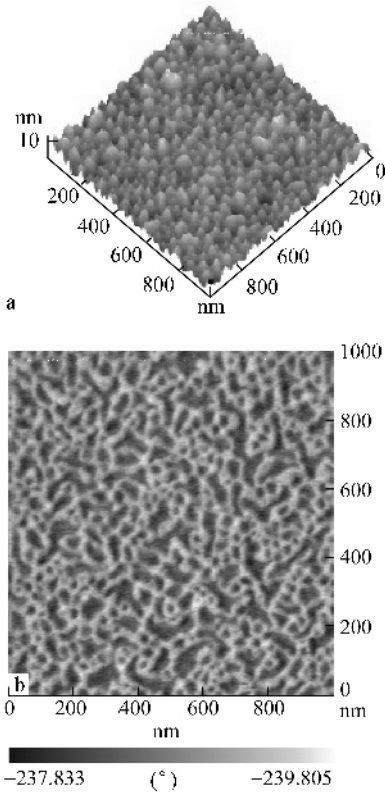


Fig. 4 The AFM images of copolymer coats with a weight ratio of 52:16:32 (PDMS:MDI:PEG1000) annealed under vacuum at 150°C 2 h
a) 3-D image ;b) Phase image

2.3 退火的影响

图 4 是共聚物 (组成与图 2 一样) 在真空 150℃退火 2 h 以后共聚物涂层表面的 3D 和相位图. 从图中可以发现退火后的表面呈现出更为清晰、更为均匀的微相分离结构, 并且疏水相区已演变为网状连续相, 表明在退火过程中又有部分 PDMS 链段迁移到涂层的表面. 图 5 为退火前后该共聚物的 ATR-FTIR 光谱, 发现经过退火后的样品光谱中出现一更为明显的 1640 cm⁻¹ 吸收峰, 表明在亲水相区形成了更为规整的脲氢键的长程有序结构^[17,18], 促进了微晶的形成并有利于微晶体的有序性和稳定性, 从而使两相分离更为完全. 图 6 的 DSC 结果也表明了该共聚物在 130 ~ 170℃存在较大的结晶放热峰, 且随着 MDI 含量的提高而愈加显著, 进一步证明了热处理加速了热力学平衡过程, 促进了脲基氢键作用诱导微晶的形成, 从而形成更清晰有序的微相分离的形貌.

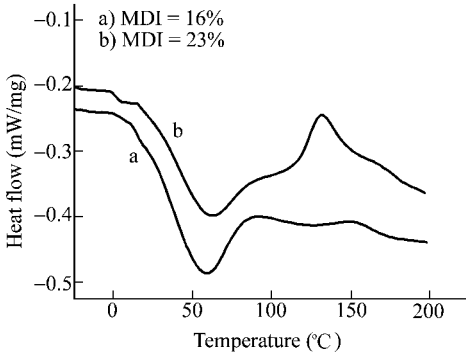


Fig. 6 DSC profiles of the copolymers with a weight ratio of PDMS:MDI:PEG1000
a) 52:16:32 ;b) 32:23:45

相反). 因此, 图 2 相位图中的明区为疏水区, 暗区为亲水区, 即 3D 图中的突起区域为亲水区. 图 3 中的 DMA 曲线显示该共聚物存在两个玻璃化转变温度 (T_g), 即 -123°C 和 -12°C , 表明 PEU 共聚物中确实存在微相分离结构, 在一定程度上也证实了图 2 中的表面图案是由共聚物的表面微相分离造成的. 由于纯 PDMS 的 T_g 是 -123°C ^[5], 因此, 可以断定, 疏水区是由纯 PDMS 链段组成. 再根据 MDI-PEG 共聚物的 AFM 图上没有观察到明显微相分离结构,

2.4 共聚物组成的影响

图 7 和图 4(b) 的 AFM 相位图表明了共聚物中不同的 PDMS 组成对表面形貌的影响. 可以明显看出随着 PDMS 含量的增加, 表面形貌从疏水相分散在连续亲水相的结构(图 7a)转变为疏水亲水相区的互穿双连续结构(图 7b), 最后转变为亲水相区(岛)均匀分散在连续的疏水相(海)中(图 4b). 而且, 在不同 PDMS 含量下, 所有共聚物

表面都显示出纳米尺度的微相分离结构.

图 8 是 PEG 分子量对共聚物 AFM 表面相位图的影响. 从图中可明显看出, 当 PDMS 含量为 50 wt% 时, 不同分子量的 PEG 合成的共聚物薄膜表面都出现出纳米尺寸的相分离结构. 随着 PEG 分子量的增加, 图 8 中亲水相区(暗区)从规整的岛状结构(图 8a 和 b)转为不规则的虫状结构(图 8c 和 d); PDMS 疏水微区从连续的海状结构转为

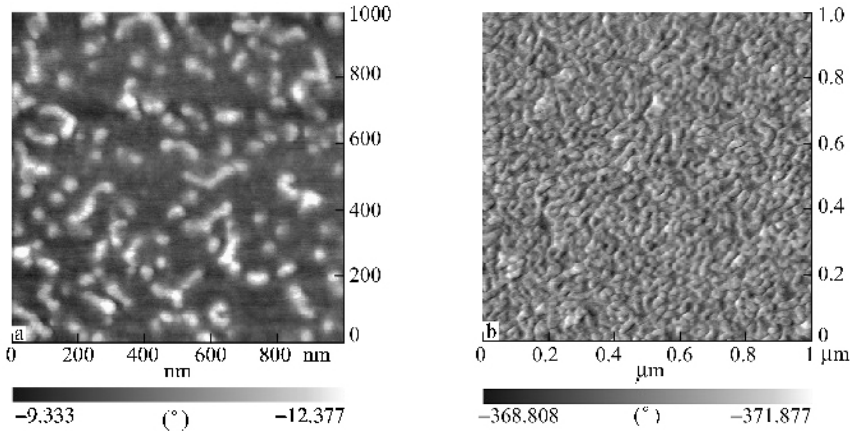


Fig. 7 AFM phase images of the block copolymer coats with a weight ratio of PDMS :MDI :PEG1000 : (a)32:23:45 ; (b)44:18:38

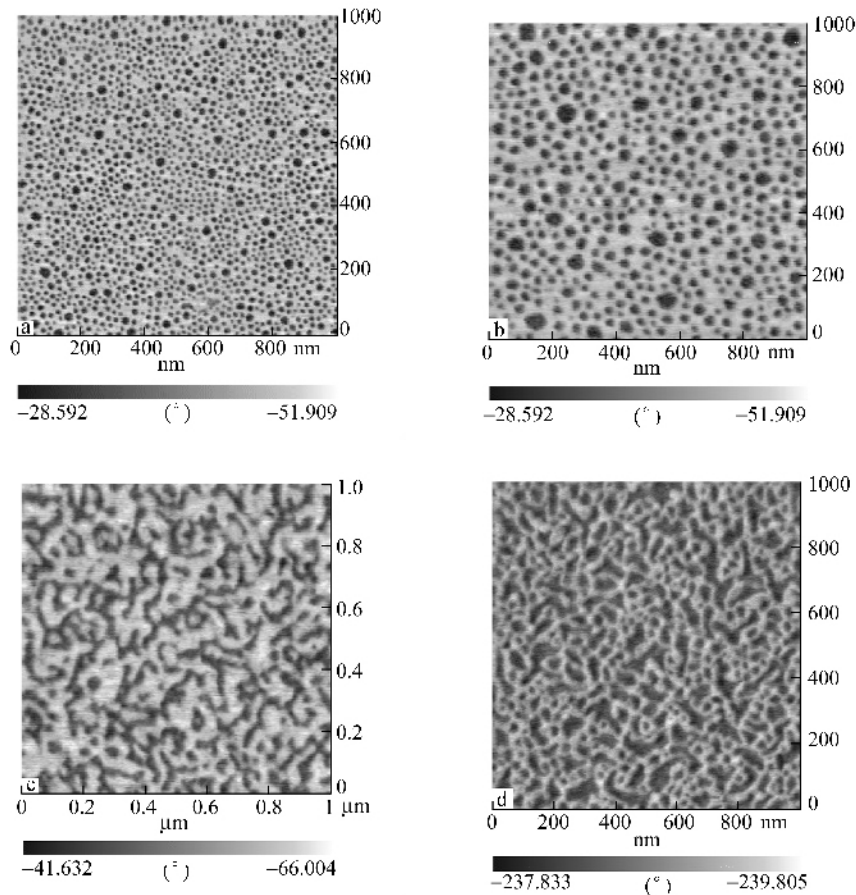


Fig. 8 The AFM phase images of PEU copolymer coats with PDMS around 50 wt% and different PEG weight
a) PEG200 ; b) PEG400 ; c) PEG600 ; d) PEG1000 ; Scan dimensions : 1000 nm × 1000 nm

连续的网状结构. 因此, 在 PDMS 含量相同条件下, 亲水组分的结构也能极大影响共聚物的表面形貌. 其机理可能在于构成亲水相区的不同分子量 PEG 和 MDI 组分导致了不同的氢键作用力以及不同结晶行为. 另外, 图 8(a) 中的亲水相区尺寸为 6 ~ 12 nm, 正好位于对抗凝血效果最佳的尺寸范围, 可望具有较好的抗生物玷污价值^[19].

综上所述, 以 THF 为溶剂, 采用两步溶液聚合方法成功合成了 PDMS-MDI-PEG 多嵌段共聚

物. 研究结果表明, 即使 PDMS 含量高达 50%, 该嵌段共聚物涂层表面仍具有纳米尺度的微相分离结构, 其中疏水相由 PDMS 链段组成, 亲水相由 MDI-PEG 组分组成. 多嵌段共聚物的微相分离结构可通过改变聚合物中 PDMS 软段含量和 PEG 分子量来进行调节. 退火有助于得到更为清晰的表面微相分离形貌. 该嵌段共聚物有望作为生物医用和生物防污材料.

REFERENCES

- 1 Ji Jian (计剑), Qiu Yongxing (邱永兴), Yu Xiaojie (俞小洁), Feng Linxian (封麟先). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1995, (8): 225 ~ 235
- 2 Omae L. *Applied Organometallic Chemistry*, 2002, 17: 31 ~ 105
- 3 Gudipati C S, Finlay J A, Callow J A, Callow M E, Wooley K L. *Langmuir*, 2005, 21: 3044 ~ 3053
- 4 Sheth J P, Aneja A, Wilkes G L, Yilgor E, Atilla G E, Yilgor I, Beyer F L. *Polymer*, 2004, 45: 6919 ~ 6932
- 5 Yilgor E, Yilgor I. *Polymer*, 2001, 42: 7953 ~ 7959
- 6 Yilgor E, Yurtsever E, Yilgor I. *Polymer*, 2002, 43: 6561 ~ 6568
- 7 Chen X, Gardella J A Jr, Ho T, Wynne K J. *Macromolecules*, 1995, 28: 1635 ~ 1642
- 8 Ho T, Wynne K J, Nissan R A. *Macromolecules*, 1993, 26: 7029 ~ 7036
- 9 Yoon S C, Ratner B D, Iván B, Kennedy J P. *Macromolecules*, 1994, 27: 1548 ~ 1554
- 10 Bae Y H, Park K D, Park J H. *Biomaterials*, 1999, 20: 943 ~ 953
- 11 Liao S K, Jang S C, Lin M F. *Journal of Polymer Research*, 2005, 12: 103 ~ 112
- 12 Chun Y C, Kim K S, Shin J S, Kim K H. *Polymer*, 1992, 27: 177 ~ 185
- 13 Yigler I, Sha'aban A K, Steckle W P, Tyagi J D, Wilkes G L, McGrath J E. *Polymer*, 1984, 25: 1800 ~ 1806
- 14 Majumdar P, Webster D C. *Macromolecules*, 2005, 38: 5857 ~ 5859
- 15 Thomas P. *Polyurethanes: Waterborne & Solvent Based Surface Coating Resins and Their Applications*. London: John Wiley and Sons, 1998. 140 ~ 141
- 16 Sauer B B, Mclean R S, Thomas R R. *Langmuir*, 1998, 14: 3045 ~ 3051
- 17 Luo N, Wang D N, Ying S K. *Macromolecules*, 1997, 30: 4405 ~ 4409
- 18 Luo Ning (罗宁), Wang Dening (王得宁), Ying Shengkang (应圣康). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1996, (4): 423 ~ 428
- 19 Huang H Y, Hu Z, Chen Y Z, Zhang F J, Gong Y M, He T B. *Macromolecules* 2004, 37: 6523 ~ 6530

MICRO SEPARATION BEHAVIOR OF PDMS-MDI-PEG MULTIBLOCK COPOLYMER COATING SURFACE

FANG Hongxia^{1,2}, ZHOU Shuxue¹, WU Limin¹

(¹ Advanced Coatings Research Center of China Educational Ministry, Fudan University, Shanghai 200433)

(² Department of Chemistry, Huangshan College, Huangshan 245021)

Abstract A series of poly(ethylene glycol) (PEG)-4,4'-diphenylmethanediisocyanate (MDI)-poly(dimethylsiloxane) (PDMS) multiblock copolymers were synthesized by employing two step growth polymerization technique. Surface phase separation behavior of these multiblock copolymer coatings was studied by atomic force microscopy (AFM) with ultra-light tapping mode. The results showed that nanoscopically well-organized phase-separated surfaces consisting of hydrophilic domains of PEG and MDI segments and hydrophobic domains of PDMS segments were clearly observed even the concentration of PDMS segments in the copolymer was more than 50 wt%, and the microphase separation pattern depended on the annealing, weight fraction of hydrophilic domains or hydrophobic domains and composition of hydrophilic domains. Formation mechanism of surface phase separation was also discussed.

Key words PEG-MDI-PDMS, Multiblock copolymer, Atomic force microscopy, Microphase separation