

·研究简报·

以四重氢键结合的超支化聚合物及其涂层材料^{*}

唐黎明^{1**} 王 宇¹ 邱义鹏¹ 关士友²

(¹清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084) (²日本三洋化成工业株式会社 京都 605-0995)

摘 要 合成了以 Upy(2-ureido-4[1H]-pyrimidone)封端的超支化聚合物并研究其涂层材料性能. 首先在哌嗪与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯摩尔比 2.25:1 条件下,合成了端仲胺基超支化聚(酯-胺)(HPEA),进而在仲胺基/异氰酸酯基官能团比 1:0.3、1:0.4 和 1:0.5 下,通过 HPEA 与单异氰酸酯基甲基异胞嘧啶反应,合成了一系列带有 Upy 基元的改性超支化聚合物. 由于 Upy 基元间形成了自识别四重氢键,改性聚合物比 HPEA 具有更高的玻璃化转变温度和热分解温度,并且改性聚合物涂层具有优良的力学性能,这表明分子间强氢键相互作用可有效改善超支化聚合物的性能.

关键词 四重氢键,超支化聚合物,涂层,性能

氢键是通过质子给体(D)与质子受体(A)的相互作用形成的,当多个氢键并列出现时,可大大加强氢键的强度,并形成精确的配对关系,因此,在超分子化学及分子自组装等方面都有重要应用^[1~3]. Meijer 等在 1998 年首次报道了可形成以四重氢键结合的 DDAA-AADD 型精确识别作用的脲基嘧啶酮(2-ureido-4[1H]-pyrimidone, Upy)体系,其结合常数高达 $6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ ^[4],使识别基元间形成非常稳定的结合. 研究表明,Upy 基元对聚合物本体及熔体的性能有很大影响,在常温下这种多重氢键结合起到物理交联点作用,随着温度升高,聚合物熔体粘度迅速降低^[5~7],这为其在热熔型材料和热塑弹性体等方面的应用奠定了基础. Long 等发现与 Upy 封端的线形聚合物相比,Upy 封端的星形聚合物具有更高的机械强度和更宽的橡胶态平坦区^[8].

相对于线形聚合物,超支化聚合物具有更高的溶解性、更低的溶液和熔融粘度、更多的末端官能团,因此,在过去的 10 年间,超支化聚合物已被成功设计成各种新型的涂层材料^[9,10],包括粉末涂料、辐射固化涂料、水性涂料、高固含量涂料及无溶剂涂料等. 利用末端官能团进行化学改性及固化反应,并通过对支化度、链结构等进行适当调节,可获得性能优异的涂层材料^[11~14]. 但有关分子间强氢键相互作用对超支化聚合物的影响尚鲜有报道. 最近,我们合成了一种带有 Upy 基元的超

支化聚酯,由于超支化核的刚性大,产物在室温下为脆性材料,不能用作涂层材料^[15]. 为了制备性能优异的涂层材料,本文尝试将 Upy 基元结合到柔性超支化聚(酯-胺)的端基,并测定改性聚合物的热性能及涂层力学性能,研究表明基于分子间强氢键相互作用可获得性能优异的超支化聚合物涂层材料.

1 超支化聚合物的合成及结构分析

Upy 改性超支化聚合物的合成反应见图 1,首先合成以仲胺基封端的超支化聚(酯-胺)(简称为 HPEA),然后通过 HPEA 与单异氰酸酯基甲基异胞嘧啶(monoisocyanato methylisocytosine,简称为 MI-MIS)反应,得到改性聚合物.

参考文献[16],在哌嗪(A_2)与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(简称 TMPTA)(B_3)摩尔比为 2.25:1 条件下进行 Michael 加成反应,得到初始聚合物 HPEA,其¹H-NMR 谱图如图 2 所示,各峰(δ)的归属为 0.85 ~ 0.92 (m, CH_3 -), 1.42 ~ 1.52 (m, CH_2CH_2 -), 2.35 ~ 2.37 (m, $\text{R}'\text{-OOCCH}_2\text{-CH}_2\text{NR}_2$), 2.47 ~ 2.53 (m, $\text{R}'\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{N-(CH}_2\text{R)}_2$), 2.62 ~ 2.65 (m, $\text{R}'\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$), 2.87 (t, $\text{HN(CH}_2\text{R)}_2$), 4.04 (s, $\text{RCH}_2\text{OOCR}'$). 在 δ 5.5 ~ 6.5 间没有出现共轭双键的氢峰,表明 TMPTA 基本完全参与反应. 由于 δ 2.87 出峰对应了聚合物中的仲胺基结构, δ 2.62 ~ 2.65 出峰对

^{*} 2008-06-24 收稿,2008-08-22 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20574041,20204005,20874055)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

tanglm@tsinghua.edu.cn

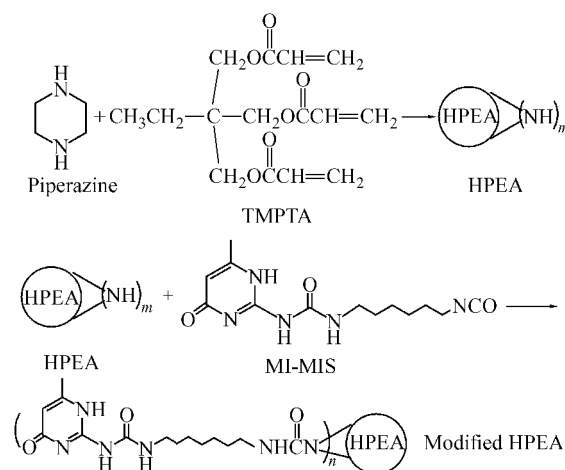


Fig. 1 Synthetic procedure for Upy modified hyperbranched polymer

应了所有的叔胺基结构, δ 4.04 出峰对应了 TMPTA 单元, 因此, 通过这些峰的相对强度, 可求出聚合物中末端哌嗪单元、内部哌嗪单元及 TMPTA 的相对量, 基于这三种结构单元的分子量, 可进一步求出聚合物中端仲胺基的含量^[16]. 经计算, 该聚合物中哌嗪单元与 TMPTA 单元的相对数量比为 2.15:1, 接近投料比 2.25:1, 而端仲胺基的含量为 2.55 mmol/g. 以聚苯乙烯为标样, 采用 GPC 测定 HPEA 的分子量, 结果表明其 M_n 为 3600, $M_w = 8100$, 多分散性指数(即 M_w/M_n)为 2.25.

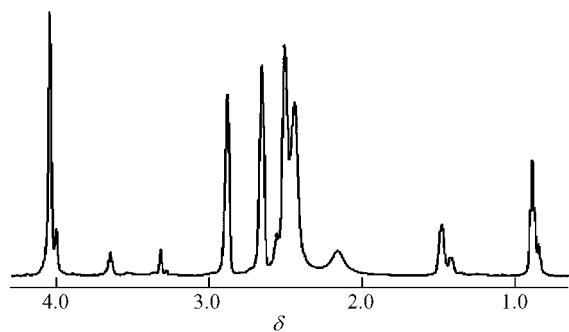


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of HPEA

将适量 HPEA 溶于氯仿中, 分别按照仲胺基/异氰酸酯基官能团比 1:0.3、1:0.4 和 1:0.5 加入 MI-MIS, 于 65°C 下反应 8 h 后, 得到黏稠状溶液, 将其沉淀于大量乙醇溶液中, 并用乙醇洗涤沉淀物 3 次, 于 70°C 下真空烘箱中烘干至恒重, 得到白色粉末状改性聚合物, 分别记为 HPEA-1、HPEA-2 和 HPEA-3, 收率均高于 90%. 经沉淀及干燥处理后, 产物不能溶于氯仿、丙酮等溶剂中, 但

可部分溶于 DMSO、DMF 等强极性溶剂.

改性聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 3 所示, 其中, δ 13.1、11.8 和 10.1 处出峰分别对应 Upy 基元中的 a、b 和 c 氢(见图 3), 3 个峰的积分值比约为 1:1:2, 说明 Upy 基元被引入超支化聚合物端基. 同时, δ 2.87 处峰为超支化聚合物中 $\text{HN}-(\text{CH}_2)_2$ 的出峰, 由该峰的积分值可计算出聚合物中剩余端仲胺基的含量. 而 δ 5.8 处出峰为 Upy 基元中 d 氢的特征峰, 根据该峰的积分值可计算出聚合物中 Upy 的含量. 由于每引入一个 Upy 基元, 就会减少一个仲胺基, 改性程度可由式 $A_{5.8}/(A_{5.8} + A_{2.87}/4)$ 求出, 其中 $A_{5.8}$ 和 $A_{2.87}$ 分别为 δ 2.87 和 5.8 处峰的积分值. 经计算, 这 3 种聚合物的改性程度分别为 0.36、0.42 和 0.55, 与投料比较一致.

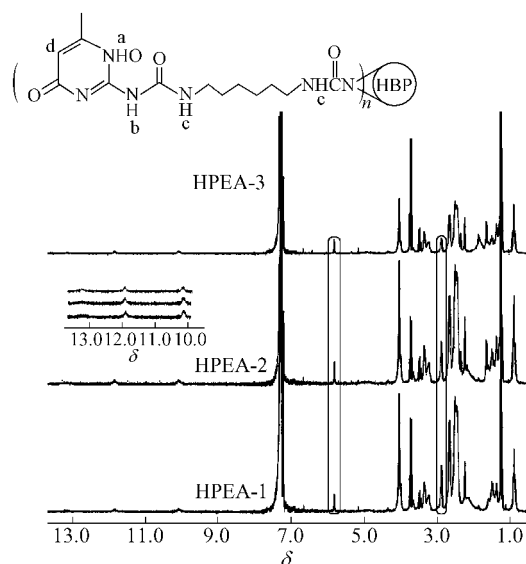


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of HPEA-1, HPEA-2 and HPEA-3

2 超支化聚合物的性能

采用 DuPont 2400 型示差扫描量热分析仪(DSC)和 TGA-2050 型热重分析仪(TGA)分别测定样品的玻璃化转变温度(T_g)及热分解温度(T_d). 经测定, HPEA 的 T_g 和 T_d 分别为 -26.37°C 和 175.3°C , 表明初始聚合物是一种柔顺性分子. 3 种改性聚合物的 DSC 和 TGA 分析结果分别见图 4 和图 5, 可见, HPEA-1、HPEA-2 和 HPEA-3 的 T_g 分别为 18.99°C 、 45.60°C 和 51.66°C , T_d 分别为 235.6°C 、 245.2°C 和 260.2°C , 改性聚合物的 T_g 及 T_d 均大大高于初始聚合物, 并且随着分子中 Upy 含量的增加, T_g 和 T_d 均不断提高.

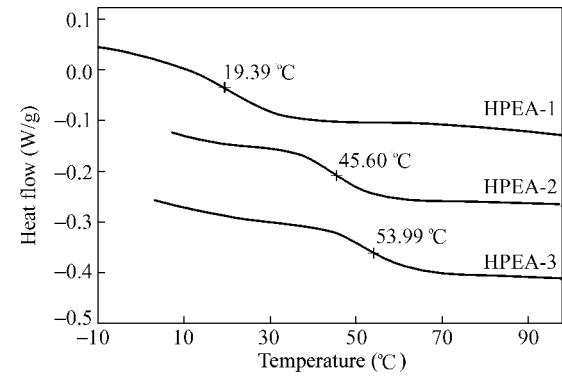


Fig. 4 DSC curves of the modified polymers

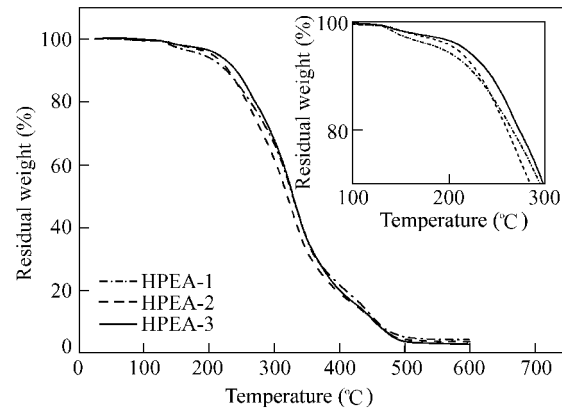


Fig. 5 TGA curves of the modified polymers

室温下,初始聚合物 HPEA 是一种黏稠状的液体,且不能成膜. 改性反应结束后,反应体系仍为黏稠状透明溶液,将该溶液直接涂布在基材上,经室温放置 24 h 后,形成坚硬的涂层. 采用 GB/T

1730-93、GB1720-79、GB/T 1732-93 和 GB/T 1731-93 标准分别测定涂层的硬度、附着力、冲击强度和柔韧性. 由表 1 结果可以看出,涂层的附着力、抗冲击和柔韧性均达到测量项目的最佳值,而涂层的硬度随着改性程度的增加而逐步提高,其中 HPEA-3 涂层的硬度高达 0.81,涂层的综合性能与热固性超支化聚合物涂层相当^[16].

Table 1 Coating performances of Upy modified polymers

Sample	Hardness ^a	Adhesive (grade)	Impact strength (kg·m)	Flexibility (grade)
HPEA-1	0.36	1	0.5	7
HPEA-2	0.68	1	0.5	7
HPEA-3	0.81	1	0.5	7

^a Compared to standard glass

由于 Upy 基元间可形成精确、稳定的四重氢键结构^[4],不同分子相互结合在一起形成网络状结构,使分子链的运动能力大大减弱,提高了材料的热性能和力学性能. 随着 Upy 含量的增加,分子间可形成更为致密的网状结构,聚合物的 T_g 、 T_d 及涂层硬度均逐渐提高. 该结果表明,通过向超支化聚合物中引入强的氢键识别作用,可大幅度改善材料的性能.

3 结论

由于 Upy 基元间可形成自识别四重氢键作用,相对于不带 Upy 基元的超支化聚(酯-胺),以 Upy 封端的改性聚合物具有更高的玻璃化转变温度和热分解温度,并且具有优良的涂层力学性能,为改善超支化聚合物的性能提供了新的途径.

REFERENCES

1 Prins L J,Reinhoudt D N,Timmerman P. Angew Chem Int Ed,2001,40 2382 ~ 2426

2 Sijbesma R P,Meijer E W. Chem Commun,2003,1 5 ~ 16

3 Wolfgang H B,Ronald Z. Adv Polym Sci,2007,207 1 ~ 78

4 Beijer F H,Sijbesma R P,Kooijman H,Spek A L,Meijer E W. J Am Chem Soc,1998,120 6761 ~ 6769

5 Folmer B J B,Sijbesma R P,Versteegen R M,van der Rijt J A J,Meijer E W. Adv Mater,2000,12 874 ~ 878

6 McKee M G,Elkins C L,Long T E. Polymer,2004,45 8705 ~ 8715

7 Elkins C L,Park T,McKee M G,Long T E. J Polym Sci,Part A Polym Chem,2005,43 4618 ~ 4631

8 Elkins C L,Viswanathan K,Long T E. Macromolecules,2006,39 3132 ~ 3139

9 Gao C,Yan D. Prog Polym Sci,2004,29 183 ~ 275

10 Voit B. J Polym Sci,Part A Polym Chem,2005,43 2679 ~ 2699

11 Hong X Y,Chen Q D,Zhang Y M,Liu G R. J Appl Polym Sci,2000,77 1353 ~ 1356

12 Johansson M,Glauser T,Jansson A,Hult A,Malmstrom E,Claesson H. Prog Org Coat,2003,48 194 ~ 200

13 Huang Z G,Shi W F. Eur Polym J,2007,43,1302 ~ 1312

14 Tang Liming(唐黎明),You Hu(由虎),Qi Dongchao(齐东超). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(1) 189 ~ 192

- 15 Qiu Yipeng(邱义鹏), Tang Liming(唐黎明), Wang Yu(王宇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (11): 1073 ~ 1077
- 16 Tang L. M., Feng J., Wang Y. *Chinese J Polym Sci*, 2007, 25: 545 ~ 553

QUADRUPOLAR HYDROGEN BONDED HYPERBRANCHED POLYMERS AND THEIR COATING MATERIALS

TANG Liming¹, WANG Yu¹, QIU Yipeng¹, GUAN Shiyu²

(¹ *Laboratory of Advanced Materials, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

(² *Sanyo Chemical Industries, LTD., Kyoto 605-0995, Japan*)

Abstract 2-ureido-4[1H]-pyrimidone (Upy) telechelic hyperbranched polymers were prepared and their coating performances were investigated. First, a secondary amine terminated hyperbranched poly(ester-amine) (HPEA) was prepared from piperazine and trimethylolpropanetriacrylate at secondary amine/acrylate group ratio of 2.25/1. At secondary amine/isocyanate stoichiometric ratios of 1:0.3, 1:0.4 and 1:0.5, HPEA was further reacted with monoisocyanato methylisocytosine to give three modified hyperbranched polymers bearing terminal Upy units. Based on the ¹H-NMR spectra of the modified polymers, the degree of modification was calculated, which agreed well with the feeding composition of the components. Due to the formation of self-complementary quadruple hydrogen bonding of Upy groups, the Upy modified polymers possessed improved glass transition temperature (T_g) and decomposing temperature (T_d) compared to HPEA. The coating materials of the modified polymers displayed good mechanical properties. The T_g , T_d and coating hardness became higher as increasing the Upy content. All the coatings possessed impact strength of 0.5 kg·m and flexibility of grade 7. This investigation demonstrated that hyperbranched polymers with improved performances could be obtained *via* incorporating strong hydrogen bonding, which is helpful for designing new dynamic materials.

Keywords Quadrupolar hydrogen bond, Hyperbranched polymer, Coating, Property