

一种以聚酰亚胺为主链的分子刷合成及表征^{*}

卢汝烽^{1,2} 胡继文^{1**} 张千伟¹ 肖定书¹

(¹ 中国科学院广州化学研究所 广州 510650) (² 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 以自制的侧基含溴的聚酰亚胺为大分子引发剂, 2,2'-联吡啶/氯化亚铜为催化体系, 通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应, 引发甲基丙烯酸三氟乙酯(TFEMA)和甲基丙烯酸2-(三甲基硅氧基)乙酯(HEMA-tms)共聚, 制备了以聚酰亚胺为主链的分子刷, 聚酰亚胺-接枝-聚(甲基丙烯酸三氟乙酯-共-甲基丙烯酸2-(三甲基硅氧基)乙酯), (PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-tms)). 对其中甲基丙烯酸2-(三甲基硅氧基)乙酯进行水解得到侧链含羟基的聚酰亚胺分子刷(PI-g-P(TFEMA-co-HEMA)), 最后通过羟基与氯磷酸二乙酯反应, 得到含亚磷酸酯基团的聚酰亚胺分子刷(PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)). 利用核磁共振氢谱(¹H-NMR)、红外等方法, 表征了所合成分子刷的结构. 利用示差扫描量热法(DSC)、热失重分析(TGA)研究了聚合物分子刷的热性能. 根据TGA计算出的分子刷组成与¹H-NMR计算结果能较好的吻合.

关键词 嵌段共聚物, 自组装, 表面粘弹性, 分子聚集体

蛋白多糖是自然界中一类特殊结构的生物大分子, 它是一种以蛋白质分子为主链, 而聚多糖分子链为侧链的一种聚电解质刷子型大分子, 如人体关节连接位置的黏液、肺泡的黏膜纤毛等, 它们对于细胞的信号传递、细胞表面的保护起着重要作用^[1]. 聚合物分子刷作为这种生物大分子刷的类似物, 即是指侧链的一端高密度地化学键合于大分子主链上而形成的一种高分子聚合体系^[2-4]. 这种支链尺寸较规整的接枝聚合物, 当支链的接枝密度足够大时, 由于空间位阻的原因而使这些支链与聚合物主链垂直向外伸展, 以避免支链间的重叠, 从而使整个聚合物分子形成类似于刷子的构型. 聚合物刷子的广泛深入的研究对聚合物科学发展和新材料的发现具有重大的理论意义和应用前景. 近年来, 聚合物刷的研究主要集中在化学通道、生物传感器材料、重金属离子探测、环境敏感材料以及有机/无机杂化材料等领域^[5,6].

聚合物分子刷大致可分为3种不同的制备路线^[7]: 第一种是大单体聚合法(grafting through), 是由带有聚合物侧链的大单体通过均聚制得; 第二种是从主链接出法(grafting from); 第三种是接

到主链法(grafting to). 从主链接枝法是指首先利用化学反应在聚合物主链上引入聚合反应引发基团, 然后再利用不同聚合方法, 进行原位聚合, 从而制备聚合物刷^[8]. 该方法聚合侧链的长度逐步增长, 因此, 相对于另外2种方法, 位阻效应相对较少, 但是, 该法对侧链的分子量分布及接枝密度的控制仍存在一定的不足. 然而, 由于该路线单体选择性大、结构易于控制及调变、且实现的聚合反应方法多等特点而被广泛采用.

原子转移自由基聚合法(ATRP)是近年来发展起来的一种可控活性聚合, 具有反应条件温和, 单体适用广泛, 对杂质不太敏感等优势. 采用ATRP已制备了分子量大小可控、分子量分布较窄的端官能基聚合物、嵌段共聚物、梯度共聚物、接枝共聚物以及结构复杂的星形聚合物、超支化聚合物等. 鉴于常规自由基聚合对聚合物分子刷结构控制较差的缘故, 不同研究小组开始尝试利用可控自由基聚合来控制主链以及侧链的聚合度, 并取得了较好的结果. 近年来, 利用ATRP制备大分子刷已有较多报道, 特别是利用从主链接枝法, 已报道了包括(甲基)丙烯酸酯类、丙烯酰胺、丙烯腈、苯乙烯等多种单体制备的大分子

^{*} 2011-05-17 收稿, 2011-07-06 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20474068, 51173204)和广东领军人才计划项目资助; ** 通讯联系人, E-mail: hjw@gic.ac.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.11149

刷^[9~15].

近年来,我们正在探索利用大分子刷制备功能聚合物膜材料,考虑到膜的力学性能、功能化以及膜孔结构的可调性,选择耐温性好、力学性能佳的聚酰亚胺为基体,在聚酰亚胺大分子链上接枝较短的两种单体的共聚物侧链,以期在保持大分子刷主链性能的基础上,通过该共聚物侧链中其中一链段含有或潜含有活性基团(如羟基)进一步的功能化,同时,利用另一种链段(如全氟丙烯酸酯链)与前一种链段的不互溶,在大分子刷两侧分子链段中相分离形成各自的相畴,从而有利于利用该大分子刷制备出的膜具有特殊的结构和赋予特殊的性能.

本工作中,首先合成了带羟基的聚酰亚胺,将聚酰亚胺上羟基与酰溴反应制备出带溴的聚酰亚胺,进一步以侧基含溴的聚酰亚胺为大分子引发剂,以 2,2'-联吡啶/氯化亚铜为催化体系,通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应,引发甲基丙烯酸三氟乙酯(TFEMA)和甲基丙烯酸 2-(三甲基硅氧基)乙酯(HEMA-tms)单体共聚,其中,在侧链中引入甲基丙烯酸三氟乙酯可作为全氟链段的替代模型,而通过甲基丙烯酸 2-(三甲基硅氧基)乙酯链段的水解,可在分子刷中引入可进一步功能化的羟基.另外,通过 ATRP 反应合成带有功能羟基的分子刷 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA),其侧链结构包括链的长度、组成、功能基的含量等可通过合成配方方便调节.

另外,磷脂具有一定的药理活性,而且无毒无不良作用,由磷脂和胆固醇制成的双分子层模拟生物膜已经在医药领域中广泛应用.在近 30 年中,磷脂类聚合物的合成及其性能的研究得到广泛重视,如由磷脂聚合物制作模拟生物膜^[16]、磷脂类似物接枝修饰的嵌段型聚氨酯^[17],表面接枝的磷脂基团聚乙烯等^[18].于谦等^[19]通过表面引发原子转移自由基聚合(ATRP)在硅表面接枝了聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺)(PNIPAAm)聚合物刷,并考察了 PNIPAAm 改性表面在单一蛋白质溶液以及血浆中与血浆蛋白质之间的相互作用.蛋白质吸附测试表明,与未改性的硅表面相比,改性后的表面对纤维蛋白原的吸附量大大降低.因此,本文还报道了利用大分子刷上的羟基,尝试进一步合成侧链含亚磷酸酯基团的分子刷(PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)),并考察了所合成聚合物分子刷的结构和性能.

1 实验部分

1.1 试剂及纯化

对羟基苯甲醛,分析纯,天津市光复精细化工研究所,直接使用;苯胺,分析纯,江苏强盛化工有限公司,锌粉回流后减压蒸馏使用;均苯四甲酸,实验室自制,将均苯四甲酸二酐水解后制得,用前 50℃ 真空干燥 12 h^[20];2-溴异丁酰溴,99%,Acros,使用前减压蒸馏;甲基丙烯酸三氟乙酯,≥98.0%,哈尔滨雪氟佳硅化学有限公司,先用正己烷萃取除去其中含有的油溶性的杂质,然后加入饱和 NaHCO₃ 溶液中和单体中含有的阻聚剂,再加入 NaCl 至饱和,使 TFEMA 层析出,收集 TFEMA 层,用无水硫酸镁干燥 4 h 后,减压蒸馏;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),≥96.0%,阿拉丁试剂,单体处理方法与 TFEMA 相同;甲基丙烯酸 2-(三甲基硅氧基)乙酯(HEMA-tms),实验室自制,甲基丙烯酸羟乙酯溶解在乙醚中,加入三乙胺,冰浴下慢慢滴加三甲基氯硅烷,25℃ 下反应 12 h,使用前减压蒸馏;CuCl,99%,Aldrich,在冰醋酸中加热至 80℃ 搅拌 8 h,然后用无水乙醇洗涤 15 次至溶液 pH = 7,常温真空干燥过夜;CuCl₂,99%,广东省化学试剂工程技术研究开发中心,直接使用;2,2'-联吡啶(2,2'-bipyridine),分析纯,国药集团化学试剂有限公司,直接使用;氯磷酸二乙酯,≥98%,上海巴迪生物科技有限公司,使用前减压蒸馏;三乙胺,分析纯,广州化学试剂厂,氢化钙回流 12 h 后蒸馏即用;*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司,无水硫酸镁干燥后减压蒸馏使用;二氧六环,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司,氢化钙回流 12 h 后蒸馏使用;*N*-甲基吡咯烷酮,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司,氢化钙回流 12 h 后减压蒸馏使用;二甲苯,分析纯,江苏强盛化工有限公司,使用前减压蒸馏.

1.2 测试仪器及条件

FTIR,美国 Analect 公司 RFX-65A 傅立叶变换红外光谱仪;¹H-NMR,用 Bruker DMX-400 核磁共振仪,常温 25℃,样品浓度为 1 wt% ~ 3 wt%;熔点仪,SGX X-4 显微熔点仪,上海物理光学仪器厂,常温 25℃,测量重复性,±1℃;TGA,热稳定性分析采用 Perkin Elmer Pyris 1 热失重分析仪,样品重 5 ~ 8 mg,氮气,温度范围 30 ~ 800℃,升温速率 20 K/min. DSC,美国 TA 公司

Q200 示差扫描量热仪,样品重 4 ~ 7 mg,氮气氛,具体过程是从 -50℃ 以 10 K/min 的速率升温至 150℃ 或 300℃ (第一次升温),保持 3 min,然后从 150℃ 或 300℃ 以 50 K/min 降温到 -50℃ (第一次降温),保持 5 min,消除热历史,然后从 -50℃ 以 10 K/min 升温到 150℃ 或 300℃ (第二次升温).以第二次升温过程中出现的温度变化计算玻璃化转变温度.

1.3 4,4'-二氨基-4"-羟基三苯甲烷(DHTM)的合成及纯化

参照文献[21]的方法合成如图 1,三颈瓶在油浴预热,温度保持 50℃,通氮气 30 min,加入对羟基苯甲醛 12.212 g (0.10 mol),苯胺 37.252 g (0.40 mol)和盐酸苯胺 1.296 g (0.01 mol),然后

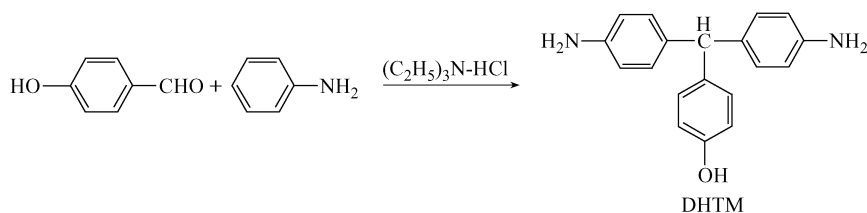


Fig. 1 Synthesis of DHTM

1.4 聚酰亚胺 PI 的合成

图 2 为聚酰亚胺的合成方法.双颈瓶中通氮气 30 min,加入二胺单体 DHTM 5.807 g (0.02 mol),*N*-甲基吡咯烷酮 50 mL,搅拌使二胺单体完全溶解.均苯四甲酸 5.082 g (0.02 mol)在室温下加入到二胺溶液中,搅拌反应 3 h.加入 25 mL 二甲苯,混合物在 200℃ 油浴中加热回流反应 12 h 以上直到生成的水通过 Dean-Stark 装置完全

温度升至 135℃,在氮气中反应 3 h.反应结束后降至室温,加入 20 mL 乙醇,加热至 80℃,溶解块状产物,冷却,放置过夜,析出紫色结晶.过滤,干燥后得紫红色粉末,得红色粉末粗产品,初产率为 61.5%.粗产物用乙醇洗涤多次以除去未反应的苯胺,用去离子水洗涤以除去盐,再乙醇重结晶(乙醇用量为依据 DHTM 的回流溶解性,约 40 g/500 mL),经三次重结晶操作,得到紫色针状透明产物 DHTM.产物室温真空干燥 24 h,产率为 5.598 g (38.6%),熔点为 202.5 ~ 204℃.¹H-NMR (DMSO, δ): 9.15 (1H, —OH), 4.87 (2H, —NH₂), 5.04 (1H, —CH), 6.83 ~ 6.43 (12H, Ph-H).

除去,然后继续加热蒸馏除去多余的二甲苯.反应完成后聚合物溶液沉淀于甲醇中,充分浸泡洗涤后离心分离,80℃ 真空干燥 24 h 得到丝状的聚酰亚胺.产率为 8.373 g (88.7%).¹H-NMR (DMSO, δ): 9.39 (n H, —OH), 8.36 ($2n$ H, —CO—CH=CO—), 5.69 (n H, —CH), 7.48 ~ 6.75 ($12n$ H, Ph-H).

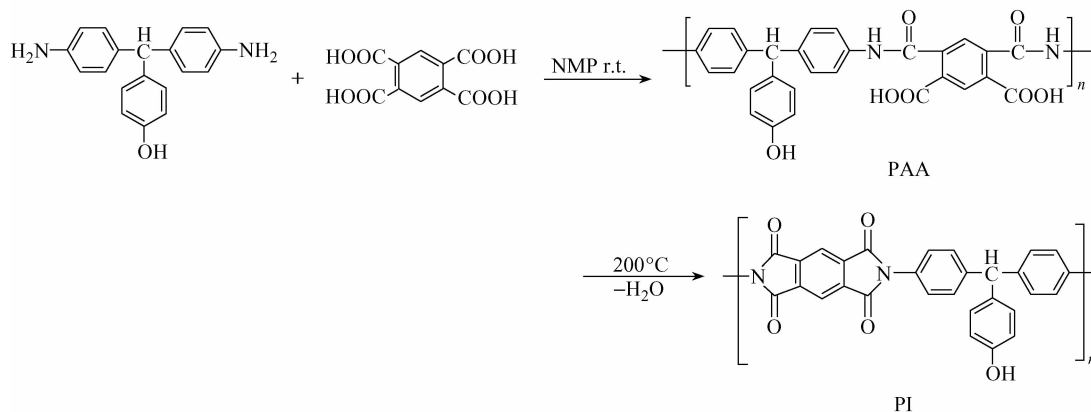


Fig. 2 Synthesis of polyimide with hydroxyl groups

1.5 PI-Br 大分子引发剂的合成

聚酰亚胺 1.003 g (2.1 mmol)溶解于 50 mL

吡啶中,完全溶解后在 10 min 内滴加 2-溴异丁酰溴 1.449 g (6.3 mmol),聚合物溶液因为生成三

乙胺盐酸盐的缘故变得浑浊,保持 0℃ 反应 2 h,室温下继续反应 12 h. 聚合物溶液过滤后沉淀在甲醇中,反复洗涤后在 30℃ 下真空干燥 12 h 得到棕黄色的聚合物粉末. 产率为 1.079 g (82%). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ): 8.38 (2nH, $-\text{CO}-\text{Ph}-(\text{H})-\text{CO}-$), 5.90 (nH, $-\text{CH}-$), 2.04 (6nH, $-\text{CH}_3$), 7.69 ~ 7.19 (12nH, Ph-H).

1.6 分子刷 (PI-g-P(TFEMA-co-HEMA)) 的合成

图 3 为分子刷 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA) 的合成路线图. 称取 PI-Br 0.152 g (0.24 mmol)、

TFEMA 0.617 g (3.67 mmol)、HEMA-tms 0.742 g (3.67 mmol)、2,2'-联吡啶 0.076 g (0.489 mmol) 于连体烧瓶的一端,加入 30 mL DMF 溶解,连体烧瓶的另外一段加入 CuCl 0.024 g (0.24 mmol), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.2 mmol (0.012 mmol) 和搅拌子后密封反应瓶,抽真空后填氩气 20 min,液氮冷却—抽真空—填氩气—解冻反复操作 3 次,溶液为淡棕色透明溶液,继续通气 10 min 后密封,将瓶子一端的溶液全部引流到含 CuCl 的一端,溶液颜色变成棕黑色. 60℃ 下反应 20 h,溶液黏度变化不大. 反应结束后立刻用液氮冷冻反应瓶,通空气,迅速终

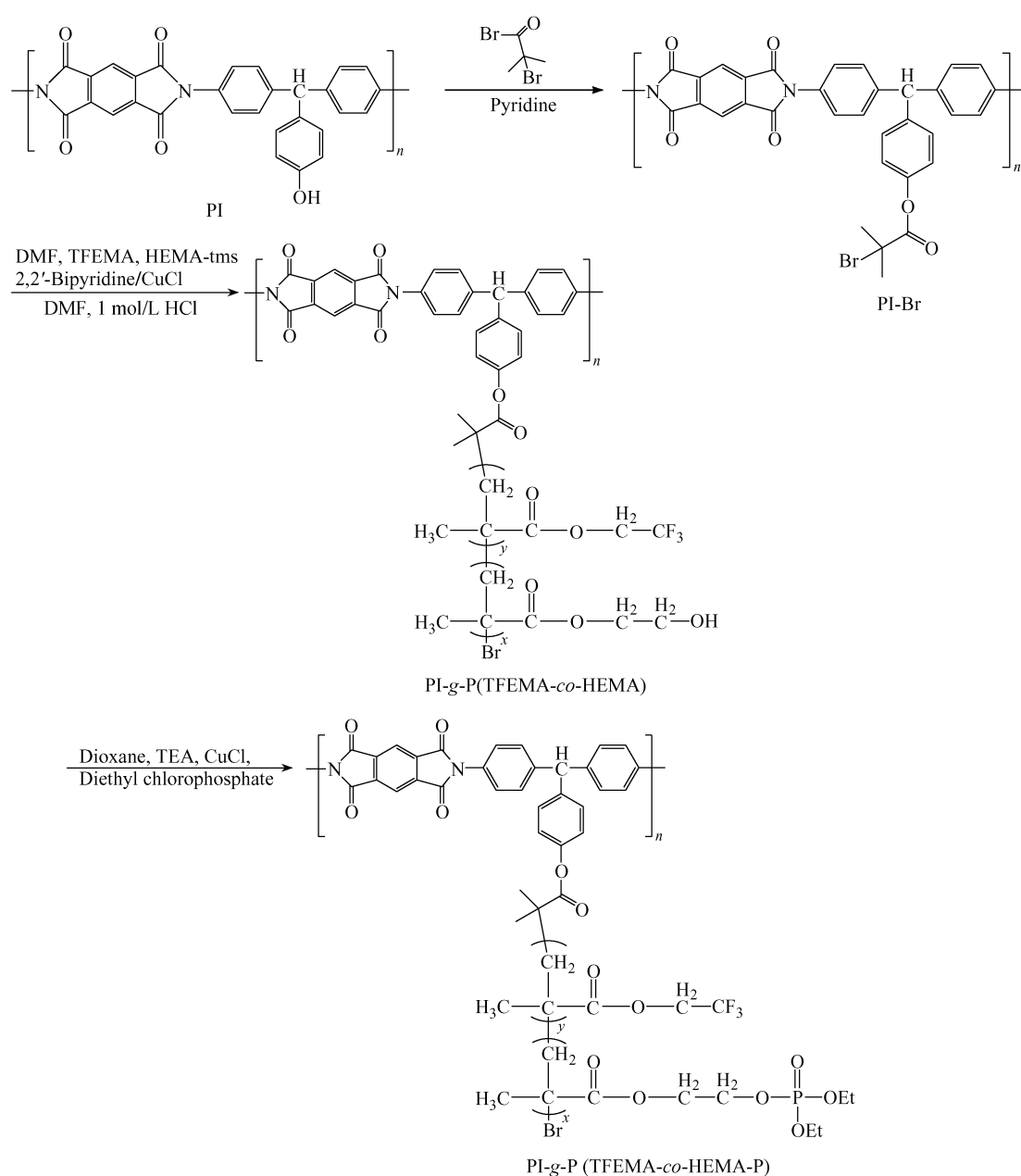


Fig. 3 Illustration of synthesis routes for PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P) with phosphate groups

止反应. 溶液解冻后滴至蒸馏水中, 离心洗涤, 干燥. 将固体再次溶于 DMF 中, 沉淀于蒸馏水中, 如此沉淀—溶解—干燥 3 次反复操作, 得到白色的聚合物 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-tms) 0.844 g (单体反应率为 50.9%). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ): 4.61 (2ynH, $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$), 3.89 (2xnH, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSiMe}_3$), 3.71 (2xnH, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSiMe}_3$), 1.87 (2xnH + 2ynH, $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.03 ~ 0.81 (3xnH + 3ynH, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)-\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)-\text{C}-$), 0.08 (9nx, SiMe₃).

将上述步骤得到的聚合物溶解在 DMF 中, 搅拌下滴加蒸馏水至溶液体系刚呈浑浊状态, 然后滴加 1 mol/L HCl 使溶液呈酸性, 30℃ 继续搅拌反应 5 h. 将聚合物溶液滴至蒸馏水中, 离心洗涤, 干燥. 将固体溶于 DMF, 沉淀于蒸馏水中, 如此沉淀—溶解—干燥 3 次反复操作, 得到白色的聚合物 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA) 0.677 g (95.4%). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ): 4.84 (xnH, $-\text{OH}$), 4.62 (2ynH, $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$), 3.90 (2xnH, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.56 (2xnH, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 1.86 (2xnH + 2ynH, $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-$), 0.96 ~ 0.76 (3xnH + 3ynH, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)-\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)-\text{C}-$).

1.7 亚磷酸酯功能化分子刷 (PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)) 的合成

反应过程如图 3 所示. 在 100 mL 烧瓶中加入 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA) 0.659 g (0.2 mmol), 加入 50 mL 二氧六环使聚合物溶解, 冰浴下加入三乙胺 0.607 g (0.06 mol), CuCl 0.015 g (0.15 mmol), 氯磷酸二乙酯 1.035 g (6 mmol)/二氧六环 5 mL 的混合物在 20 min 内, 搅拌下慢慢滴加到溶液中, 由于生成三乙胺盐酸盐的原因聚合物溶液逐渐变得浑浊, 滴加完毕后保持冰浴反应 2 h, 然后升至 30℃ 反应 12 h. 反应完成后将溶液中的盐溶液过滤, 所得滤液沉淀于蒸馏水中, 离心洗涤, 干燥. 将固体再次溶于 DMF 中, 沉淀于蒸馏水中, 如此沉淀—溶解—干燥 3 次反复操作, 得到白色的聚合物 0.794 g (88.7%). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ): 4.63 (2ynH, $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$), 4.10 ~ 3.90 (8ynH, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{PO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.88 (2nxH + 2nyH, $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.25 (6ynH, $-\text{PO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.96 ~ 0.80 (3xnH + 3ynH, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)-\text{C}-$).

2 结果与讨论

2.1 含羟基聚酰亚胺的合成

图 4 为聚酰亚胺的傅立叶红外光谱图, 1723 和 1780 cm^{-1} 分别是亚胺环中 $\text{C}=\text{O}$ 的对称和反对称伸缩振动的特征吸收. 1372 和 727 cm^{-1} 分别是亚胺环中 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩和弯曲振动的特征吸收, 1604 和 1513 cm^{-1} 是聚酰亚胺主链上苯环的吸收峰, 在 3373 cm^{-1} 出现的宽吸收峰为聚酰亚胺上酚羟基的不对称伸缩振动. 亚胺环特征吸收峰的存在充分证明聚酰亚胺结构已经形成, 而且核磁谱图中没有发现酰胺酸的质子位移峰 1660 cm^{-1} , 从红外谱图判断亚胺化程度较高^[22].

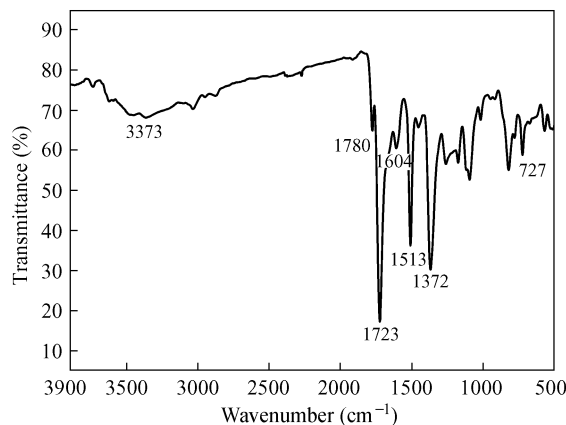


Fig. 4 FTIR spectrum of PI with hydroxyl groups

图 5(A) 为 PI 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 各峰的详细归属见图 5. a 为酚羟基的化学位移峰, c 为叔碳 C 的质子峰, b 为连接亚胺环上苯环的质子峰, g、f、d 和 e 为 DHTM 苯环的位移峰, 分为 4 组峰, 各质子详细的化学位移如图 5(A) 所示, 谱图中没有发现据酰胺酸的 $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ 和 COOH 的质子峰, 进一步表明产物中没有聚酰胺酸结构, 聚酰亚胺已完全亚胺化^[21].

2.2 PI-Br 大分子引发剂的合成

PI 链段上的酚羟基与 2-溴异丁酰溴在吡啶中反应, 得到侧链含溴的聚酰亚胺 (PI-Br), 其 $^1\text{H-NMR}$ 及各峰的详细归属^[23,24] 如图 5(B). 对比图 5(A) 和 (B), 可以看出 PI-Br 比 PI 增加了 m (δ 2.04) 处的单重峰 (6nH, $-\text{CH}_3$), 苯环的质子峰也发生了位移, PI 谱图中 e 和 d 处苯环的吸收峰因反应后接上酯基向低场位移至 k 和 j 处, f 和 e 峰重叠成 j 峰. a (δ 9.39) 处的峰 (nH, $-\text{OH}$) 没有完全消失, 表明聚酰亚胺链段上存在部分羟基

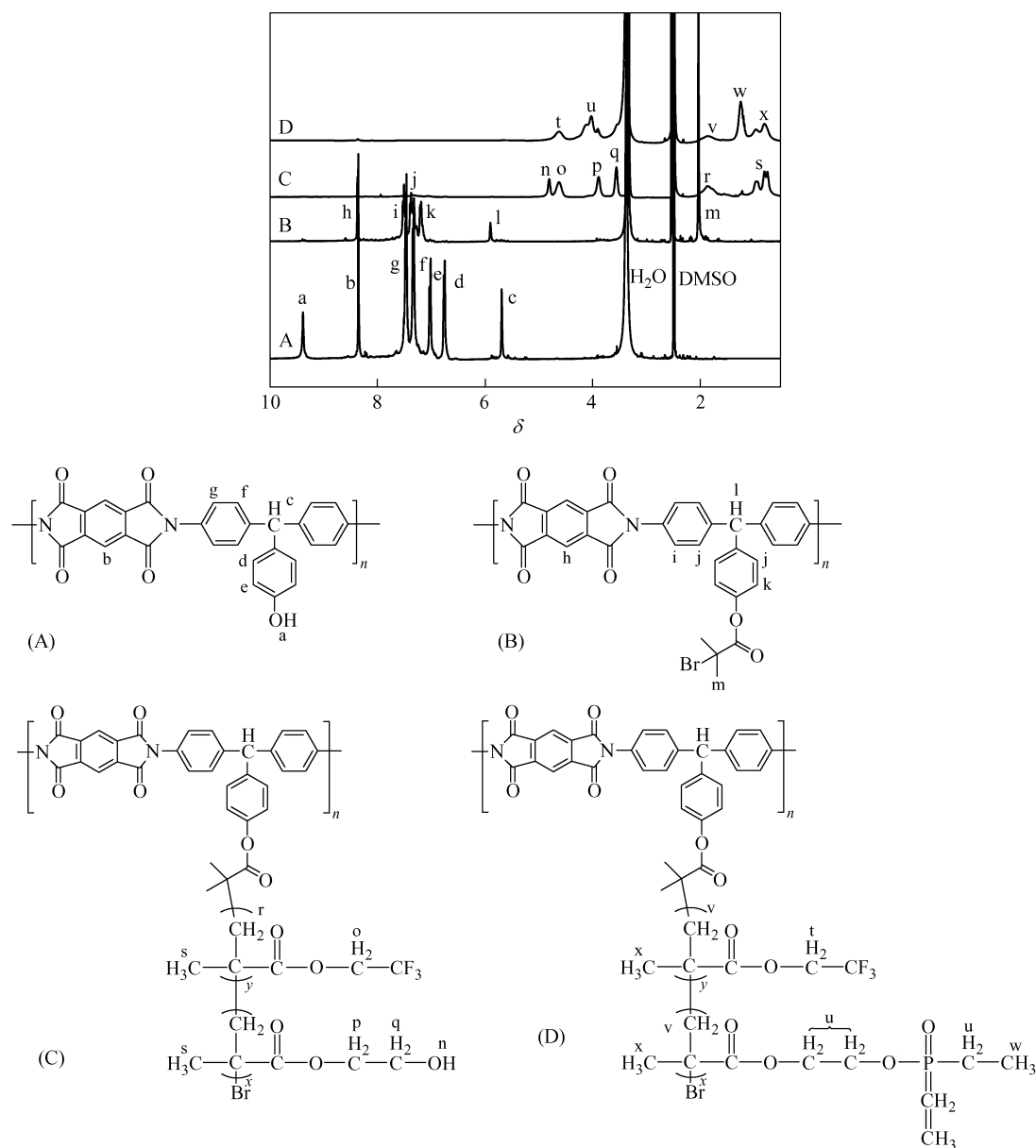


Fig. 5 ¹H-NMR spectra of PI (A), PI-Br (B), PI-g-P(TFEMA-co-HEMA) (C) and PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P) (D) recorded in DMSO at room temperature

没有被 2-溴异丁酰溴取代. 而利用 PI-Br 的 ¹H-NMR 谱图, 可以较准确的计算出 PI 上羟基进行溴代反应的效率, 谱图上的 m 处 (δ 2.04) 的单重峰为 PI-Br 分子链上侧基与溴相邻的碳上的甲基上的质子化学位移峰, 而 b (δ 8.38) 处的峰为聚酰亚胺分子主链上与亚胺环相连的苯环上两个质子的化学位移. 因此, 溴代反应的接枝率为 $I_{\delta 2.036} / I_{\delta 8.376}$ 的计算值 (I 代表谱图上的积分值). 结果表明转化率大于 98%, 表明 PI 侧端的羟基基本被 2-溴异丁酰溴取代.

2.3 分子刷 (PI-g-P(TFEMA-co-HEMA)) 的合成

本工作利用侧链上含溴的 PI-Br 为大分子引

发剂, CuCl/2,2'-bipyridine 为催化剂, DMF 做溶剂, 大分子引发剂与 2 种单体的投料比为 1:15, 在 65℃ 下进行 ATRP 反应得到分子刷, 具体反应投料比见表 1. 单体转化率可由重量法初步测定.

表 1 概括了 4 种不同刷子组成的分子刷的转化率, 可以看出, 转化率都能达到 40% 以上, 而且所制备的侧链平均长度越短, 转化率越高. 这是因为本文合成的溴代聚酰亚胺大分子引发剂主链刚性大, 每个引发点间的距离较远, 所以自由基转移聚合反应时侧链之间发生的双基终止反应概率较低^[25,26]. 但随着侧链 DP 的增大, 单体反应的位阻增大, 双基终止发生的概率也提高了, 所以单体的

转化率下降.表 1 结果表明,根据其数据设计分子刷侧链长度,通过调节侧链两种共聚单体投料比,从而有效控制共聚分子刷结构.

Table 1 Polymerization data for PI-*g*-P(TFEMA_{*x*}-*co*-HEMA_{*y*}) with different compositions^a

[Overall monomer]/ [Initiator]	[M _{TFEMA}]/ [M _{HEMA-tms}]	<i>x</i> ^b	<i>y</i> ^b	Con (%) ^c
10/1	1/1	3.8	3.8	76.1
30/1	1/1	7.6	7.6	50.9
25/1	1/4	2.4	9.5	47.3
50/1	1/1	11.2	11.2	44.7

^aReaction condition: [CuCl]/[bpy]/[2,2'-bipyridine] = 1/1/2, reaction temperature = 60°C, 20 h; ^bEvaluated from conversion based on gravimetric method and ratio for both side chains based on ¹H-NMR; ^cConversion (%) based on gravimetric method

同样,利用¹H-NMR对合成的PI-*g*-P(TFEMA-*co*-HEMA)结构进行了表征,化学位移峰的详细归属见图5(c).n峰为刷子上羟基的化学位移,o峰为与三氟相邻C的质子化学位移,p和q为HEMA段上的与羟基相邻的CH₂位移,r为共聚刷子主链上的CH₂位移,s处有两个峰,都为共聚刷子主链上的CH₃位移,分峰的原因是由于两种单体共聚时的连接方式不同,可能是头-头或头-尾相连,导致CH₃上质子的化学环境偏移.对比PI的¹H-NMR谱图,此处我们没有看到PI的主链的特征化学位移,是因为主链被刷子包裹在里面,其质子的化学位移被屏蔽了,这在其它聚合物刷的核磁图中也观察到了这一普遍现象^[3].另外,根据图中o(—CH₂—CF₃)和p(—CH₂—CH₂—OH)或者o(—CH₂—CF₃)和q(—CH₂—CH₂—OH)2处峰面积(*I*)之比等于氢原子个数之比, $I_o:I_p=I_o:I_q$,可以估算出所合成的刷子中2种侧链的比值.表1结果表明聚合物刷两种侧链的比例与两种单体投料比基本一致.说明该反应体系下两种单体的竞聚率差别不大.

2.4 分子刷(PI-*g*-P(TFEMA-*co*-HEMA))的热学性能

利用示差扫描量热(DSC)和热重分析(TGA)等测试,研究了PI-*g*-P(TFEMA-*co*-HEMA)分子刷的热学性能.从图6可以看出,PI在低于300°C以下并未发现玻璃化温度,DHTM单体合成的聚酰亚胺玻璃化温度都较高,原因在于其三苯环结构限制了聚合物分子链的移动,相对于主链引进柔性基团聚酰亚胺,本文合成的聚酰亚胺

分子链刚性较大,所以玻璃化温度比文献报导采用同种二胺单体的聚酰亚胺的248°C^[27]和246°C^[28]要高.从图6可得,分子刷的玻璃化温度为72.43°C,处于PTFEMA 65.10°C^[29]和PHEMA 121°C^[30]之间,由于刷子部分是2种单体共聚,两者都为甲基丙烯酸类单体,性质类似,没有发生微相分离,所以只有一个玻璃化温度.

分析图7(a),其中360°C处有3%失重为PI主链上酚羟基脱水成醚所致^[31],聚酰亚胺主要的失重峰位置为643.08°C.分析图7(b),看到PI-*g*-P(TFEMA-*co*-HEMA)的热重曲线可分为3个失重峰,分别为178.83°C、425.36°C和571.81°C.首先确定571°C处为聚酰亚胺主链的失重峰,从聚酰亚胺(PI)的TGA谱图,即图7(a)曲线得,由于聚酰亚胺耐热性很好,热学性能优异,超过425°C以后才开始分解,而文献报道PHEMA和PTFEMA热重在425°C以上基本分解完毕^[32].由图8分析可得,在425°C以上的收集的红外谱图中可以看到在1780和1725 cm⁻¹出现亚胺环的吸收峰,辅证了PI主链的分解.从120~450°C之间的2个失重峰为刷子P(TFEMA-*co*-HEMA)共聚物的失重峰.对PI-*g*-P(TFEMA_{7.6}-*co*-HEMA_{7.6})的TGA曲线分析可得3个失重平台的具体数据,分别为32.9%、51.4%和6.3%.刷子共聚物中,PTFEMA的耐热性比PHEMA差,PHEMA在250°C以上才开始分解^[31],PTFEMA在150°C开始分解,从红外谱图可得此失重峰有羰基—C=O(1730 cm⁻¹)和含氟CF₃(1150 cm⁻¹)基团掉落,因此第一个平台基本损失的片段我们认为是分子刷上的—COO—CH₂—CF₃基团^[32].第二个失重平台属于分子刷上共聚物刷子其他基团的失重峰^[32,33,34],具体表现在250~500°C温度范围的红外谱图都有出现酯基—COO—的吸收峰(1730 cm⁻¹),另外在420°C处出发现有CH₂—OH的C—O(1090 cm⁻¹)吸收峰,超过300°C时1400 cm⁻¹的吸收峰变小,推断分子刷上的—CH₃和—CH₂基团热裂解主要发生在300°C以下.表2比较了分子刷3个失重平台的TGA谱图数据和基团分析得出的失重数据,根据PI-*g*-P(TFEMA_{7.6}-*co*-HEMA_{7.6})刷子组成的基团失重数据分析得到的失重百分比与TGA的数据基本一致.

Van Krevelen利用成焦倾向的基团贡献,根据经验公式 $CR = \frac{\sum (CFT)_i}{M} \times 1200$ 可以估算

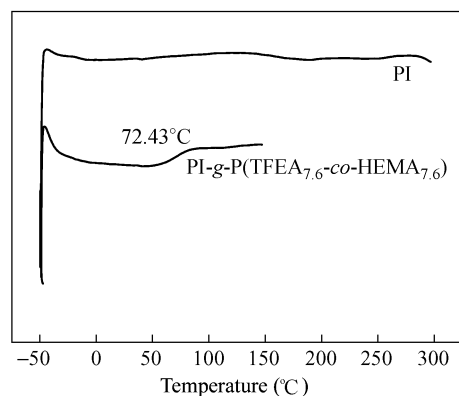


Fig. 6 DSC curves of PI and PI-g-P(TFEA-co-HEMA)

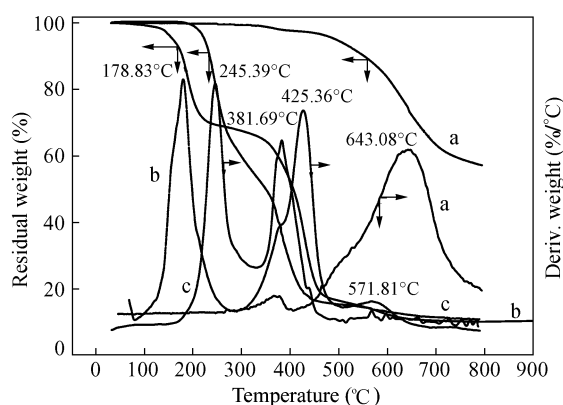
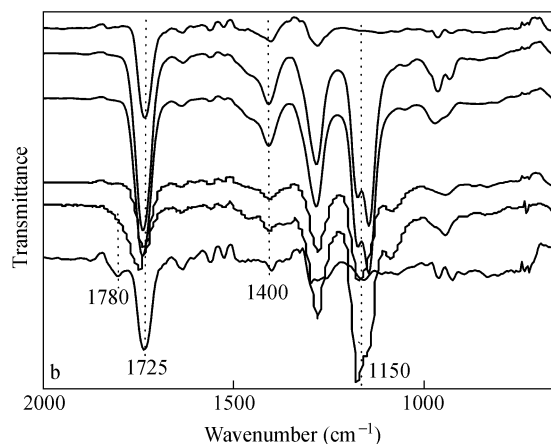
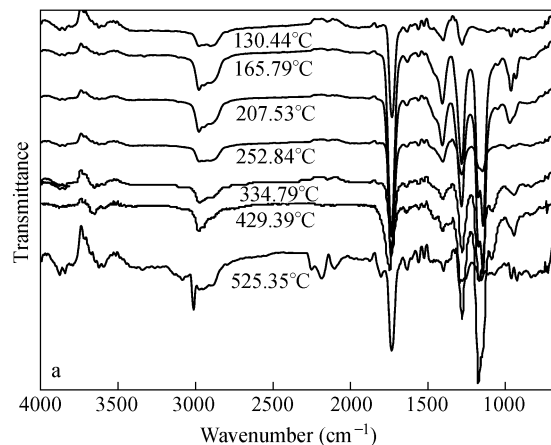


Fig. 7 TGA and corresponding DTG curves of PI (a), PI-g-P(TFEA-co-HEMA) (b) and PI-g-P(TFEA-co-HEMA-P) (c)

Fig. 8 FTIR spectra of PI-g-P(TFEA-co-HEMA) in the range of 400 ~ 4000 cm⁻¹ (a) and enlarged FTIR spectrum in the range of 400 ~ 2000 cm⁻¹ (b)

热解时在温度为 850°C 的成碳率^[35] (其中 CR 为成碳率; CFT 为基团的每摩尔结构单元的成碳量, 又称为成焦倾向; M 为聚合

物结构单元的摩尔质量). 图 7 的 TGA 相关数据统计如表 3. 根据 PI 的基团计算 $CR = \frac{12 + 3 \times 4 - 1}{472} \times 1200 = 58.5\%$, 得出理论的成

Table 2 Data from TGA curves of PI-g-P(TFEA_{7.6}-co-HEMA_{7.6})

Weight loss platform (°C)	Data of TGA (%)	Weight loss of chain segment (%)	Loss of chain segment
125 ~ 250	32.9	33.4	—COO—CH ₂ —CF ₃
250 ~ 500	51.4	50.2	Remaining portion of brushes
500 ~ 800	6.3	6.5	PI backbone

Table 3 Data from TGA curves for PI, PI-g-P(TFEA-co-HEMA) and PI-g-P(TFEA-co-HEMA-P)

Sample	1 st				2 nd				3 rd			
	Start (°C)	Max (°C)	End (°C)	Weight loss (%)	Start (°C)	Max (°C)	End (°C)	Weight loss (%)	Start (°C)	Max (°C)	End (°C)	Char yield (%)
PI	328.4	369.5	425.4	2.45	427.3	643.1	800	54.94	—	—	—	—
PI-g-P(TFEA-co-HEMA)	118.6	178.8	254.4	30.95	312.5	425.4	496.1	50.40	498.0	571.8	734.6	10.15
PI-g-P(TFEA-co-HEMA-P)	173.3	245.2	310.2	41.67	310.3	381.7	495.2	42.91	—	—	—	11.01

碳率为 58.5%,与图 7 (a)PI 的 TGA 谱图所得的成碳率为 57.2% 相符合. 图 7 (b) PI-g-P(TFEMA_{7.6}-co-HEMA_{7.6})的 TGA 曲线所得的残碳量为 10.15%,从分子刷上各链段贡献,其中文献报道 PTFEMA 和 PHEMA 在 800℃ 的成碳率都为 0%^[36,37],得式(1),然后分析图 7 (b)2 个平台的 TGA 数据,由 2 个平台的失重比为一COO—CH₂—CF₃ 与刷子剩余基团的摩尔质量之比,可得式(2).

$$\frac{472}{621 + 167x + 130y} \times 58.5\% + 0 + 0 = 10.15\% \quad (1)$$

$$\frac{127x}{40x + 130y + 150} = \frac{30.95\%}{50.40\%} \quad (2)$$

根据以上两式求解可得, x 值为 6.8, y 值 7.5,即刷子的组成 PI:TFEMA:HEMA 的摩尔比

为 1:6.8:7.5,与由重量法得出的结果 1:7.6:7.6 (见表 1)较为接近,而刷子中 2 种单体的比例为 0.9:1,与核磁结果 1:1 基本相符. 表明 TGA 分析可以较好的估算此分子刷的组成.

2.5 (PI-g-P(TFEMA-co-HEMA)) 的溶解性

从表 4 可以看出,分子刷的溶解性明显比未改性的 PI 溶解性好,是由于 P(TFEMA-co-HEMA)的溶解性好,明显改善了聚酰亚胺的溶解性. 本文合成的聚酰亚胺属于可溶性的聚酰亚胺^[38],因为分子链上带有酚羟基,与极性溶剂的相互作用较大,所以尽管主链的刚性较大,在一般极性溶剂都可以溶解. 而合成了分子刷以后,侧链刷子把主链包裹在其中,溶解过程中把聚酰亚胺主链的性质屏蔽了,溶解性与刷子的溶解性相近,表明侧链的性质对整个聚合物分子刷的溶解性影响较大.

Table 4 Solubility of PI, PI-Br, PI-g-P(TFEMA-co-HEMA) and PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)

	DMF	NMP	DMSO	Pyridine	Dioxane	THF	CHCl ₃	Acetone	CH ₃ OH
PI	++	++	++	++	++ ^a	— ^a	—	—	—
PI-Br	++	++	++	++	++	— ^a	—	—	—
PI-g-P(TFEMA-co-HEMA)	++	++	++	++	++	++	+-	—	—
PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)	++	++	++	++	+-	+-	++	—	—

Note: concentration = 1 wt%; ++: Soluble; +-: Partly Soluble; --: Insoluble; ^a Heat to 70℃

2.6 亚磷酸酯化分子刷 (PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)) 的合成

本工作中制备的分子刷因带有大量的侧链羟基,可以对其进行功能化改性或以其为模板制备新型的无机/有机纳米杂化材料^[39]. 对其进行磷脂化改性,合成含磷脂基团的功能分子刷,该材料在血液相容性聚合物的领域中存在潜在的应用价值.

利用¹H-NMR 对合成的 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)结构进行了表征,化学位移峰的详细归属见图 5 (D). 可以看到,在 $\delta = 1.25$ 处出现了亚磷酸酯的 CH₃ 位移峰,并且由于 HEMA 段上的羟基接枝上亚磷酸酯,与 OH 相连的 2 个 CH₂ 与磷脂的 CH₂ 化学位移比较接近,合并成 α 处的一个多重峰,说明磷脂化改性的分子刷合成是成功的. 利用图中 t (—CH₂—CF₃) 和 w (—PO—CH₂—CH₃) 处谱图的峰面积之比可以计算出羟基磷脂化改性的反应效率,理论上 w 与 t 两个峰面积的比值应为对应的氢原子的个数比,即 6:2. 实际从谱图得到的 $I_w : I_t = 2.88/1.07 = 2.69$. 根据反应与理论的比例得到磷脂的接枝率为 $2.69/3 \times$

$100\% \approx 90\%$. 聚合物上羟基与氯磷酸二乙酯的反应效率一般能达到 90% 以上^[40,41],本文合成的分子刷侧链的活性羟基数量较多,反应到后期一小部分羟基被包裹在分子链里“失效”.

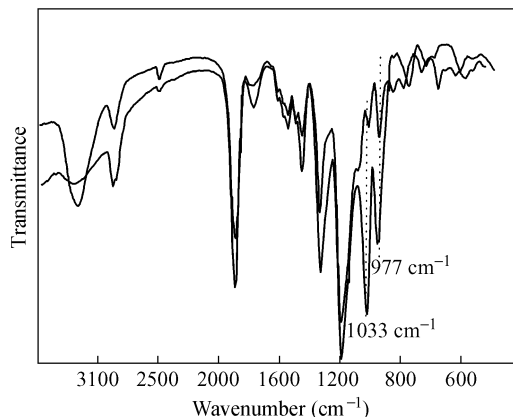


Fig. 9 FTIR spectra of PI-g-P(TFEMA-co-HEMA) and PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)

图 9 为 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA) 和 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)的 FTIR 谱图. 分析谱图, 2 个谱图都在 1172 和 1731 cm⁻¹ 有共同的吸收

峰,分别为 —C—F 和 —C=O 的特征吸收峰,其主要区别在于 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)比 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA)多出了 1033 cm^{-1} 吸收峰,此为 —P—O—C 的特征峰,另外 977 和 2960 cm^{-1} 处的吸收峰明显增大,是由于磷脂化改性以后出现五价磷 —P(V)—O 的吸收峰和饱和烃基($\text{—P—O—CH}_2\text{—CH}_3$)的数量明显增多。 3450 cm^{-1} 的羟基吸收峰则因为 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA)的羟基与磷脂反应以后明显减少而致使吸收峰也变小。

亚磷酸酯改性分子刷以后,明显改善了 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA)的热稳定性,对比磷脂改性前后聚合物分子刷的 TGA 谱图,即图 7(b)和(3),可以看到 PI-g-P(TFEMA-co-HEMA-P)的第一个分解平台出现在 245.39°C ,比改性前 178.83°C 有明显提高。这是因为磷脂类基团的 P—O—C 键能较低,比 C—O 键更容易分解^[38],分解时产生的磷酸类小分子能进一步脱水酯化聚合成聚偏磷酸,为玻璃状熔融体,此聚合物覆盖于聚合物分子刷的表面能有效阻止分子刷热分解的加速进行,提高了分子刷的热稳定性^[42,43]。而在

温度达 290°C 时,磷脂类聚合物开始分解,分子刷裸露出来,在高温下加速分解,所以第二个失重峰的分解温度偏低。羟基进行亚磷酸酯接枝改性以后,聚合物分子刷的溶解性也发生了改变,原来羟基能跟二氧六环和四氢呋喃的氧原子形成氢键,增加聚合物的溶解性,改性后亚磷酸酯与二氧六环和四氢呋喃没有氢键作用,可以溶解在极性更强的氯仿中(表 4)。

3 结论

以二胺单体 DHTM 合成带羟基的聚酰亚胺,通过对羟基进行溴代接枝得到侧基含溴的聚酰亚胺大分子引发剂,进行 ATRP 反应引发 TFEMA 和 HEMA-tms 单体共聚,制备以聚酰亚胺为主链的分子刷。利用热重、红外等手段详细分析了分子刷的热学性能,刷子的性质对聚酰亚胺的溶解性和热性能有明显影响,通过分子刷上的羟基引进磷脂基团,得到磷脂化的以聚酰亚胺为主链的功能分子刷,在血液相容性聚合物和生物膜领域具有潜在应用价值。

REFERENCES

- Seog J, Dean D, Plaas A H K, Weng-Palms S, Grodzinsky A J, Ortiz C. *Macromolecules*, 2002, 35(14): 5601 ~ 5615
- Milner S T. *Science*, 1991, 251: 905 ~ 914
- Sun J P, Hu J W, Liu G J, Xiao D S, He G P, Lu R F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49(5): 1282 ~ 1289
- Kizhakkedathu J N, Norris-Jones R, Brooks D E. *Macromolecules*, 2004, 37(3): 734 ~ 743
- Pyun, J, Kowalewski T, Matyjaszewski K. *Macromol Rapid Comm*, 2003, 24(18): 1043 ~ 1059
- Zhao B, Brittain W J. *Prog Polym Sci*, 2000, 25(5): 677 ~ 710
- Fu G D, Phua S J, Kang E T, Neoh K G. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2612 ~ 2619
- Zhang Lei(张磊), Li Wen(李文), Zhang Afang(张阿方). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2006, 18(7/8): 940 ~ 949
- Tsarevsky N V, Matyjaszewski K. *Mater Chem Rev*, 2007, 107(6): 2270 ~ 2299
- Braunecker W A, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(1): 93 ~ 146
- Borner H G, Beers K L, Matyjaszewski K, Sheiko S S, Moller M. *Macromolecules*, 2001, 34(13): 4375 ~ 4383
- Pietrasik J, Sumerlin B S, Lee R Y, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208(1): 30 ~ 36
- Lee H I, Pietrasik J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2006, 39(11): 3914 ~ 3920
- Tang C, Dufour B, Kowalewski T, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2007, 40(17): 6199 ~ 6205
- Beers K L, Gaynor S G, Matyjaszewski K, Sheiko S S, Moller M. *Macromolecules*, 1998, 31(26): 9413 ~ 9415
- Nakaya T, Nakai S K. *Phospholipid Membrane*, 1987, 42(11): 725 ~ 730
- Korematsu A, Tomita T, Kuriyama S, Hanada T, Sakamoto S, Nakaya T. *Acta Polym*, 1999, 50(10): 363 ~ 372
- Iwasaki Y, Sawada S, Nakabayashi N, Sawada S, Khang G, Lee H B, Ishihara K. *Biomaterials*, 1999, 20(22): 2185 ~ 2191
- Yu Qian(于谦), Zhang Yanxia(张燕霞), Li Xin(李鑫), Chen Hong(陈红). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (5): 537 ~ 542
- Ding Mengxian(丁孟贤), He Tianbai(何天白). *Polyimide Materials(聚酰亚胺新型材料)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 1 ~ 3
- Chen B K, Chiu T M, Tsay S Y. *J Appl Polym Sci*, 2004, 94(1): 382 ~ 393
- Fei Fei(费斐), Yu Xinhai(虞鑫海), Xu Yongfang(徐永芳), Zhao Jiongxin(赵迥心), Fu Jusun(傅菊孙). *Insulating Materials(绝缘材料)*, 2008, 41(2): 22 ~ 25

- 23 Beers K L, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31 (26) : 9413 ~ 9415
- 24 Zhao Fabao(赵发宝), Liu Zhilei(刘志雷), Feng Liang(冯良), Sun Jianping(孙建平), Hu Jiwen(胡继文). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2009, (2) : 166 ~ 171
- 25 Neugebauer D, Sumerlin B S, Matyjaszewski K. *Polymer*, 2004, 45 (24) : 8173 ~ 8179
- 26 Nanda A K, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2003, 36 (22) : 8222 ~ 8224
- 27 Lu Qinghua(路庆华), Li Mei(李梅), Tao Ping(陶萍). *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*(上海交通大学学报), 2001, 35 (4) : 606 ~ 609
- 28 Huang Y, Qin J, Gu Y. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93 (2) : 1198 ~ 1202
- 29 Xia Pandeng(夏攀登), Lu Cuiping(路翠苹), Wang Xingdong(王兴东), Zhang Shuxiang(张书香). *New Chemical Material*(化工新型材料), 2008, 36 (4) : 16 ~ 19
- 30 Rodriguez O, Fornasiero F, Arce A, Radke C J, Prausnitz J M. *Polymer*, 2003, 44 (20) : 6323 ~ 6333
- 31 Yu Xinhai(虞鑫海). *Insulating Materials*(绝缘材料), 2009, 42 (5) : 1 ~ 10
- 32 Caykara T, Ozyurek C, Kantoglu M, Erdogan B. *Polym Degrad Stabil*, 2003 (80) : 339 ~ 343
- 33 Liu Z T, Chen J G, Liu Z W, Lu J. *Macromolecules*, 2008, 41 (19) : 6987 ~ 6992
- 34 Navaherian H J, Mohammadrahimpanah R. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 70 (1) : 32 ~ 38
- 35 Krevelen V D W. *Polymer*, 1975, 16 (8) : 615 ~ 620
- 36 Liu X Y, Chen J, Sun P, Liu Z W, Liu Z T. *React Funct Polym*, 2010, 70 (12) : 972 ~ 979
- 37 Vargun E, Usanmaz A. *J Macromol Sci A*, 2010, 47 (9) : 882 ~ 891
- 38 Liu Jie(刘杰), Qi Shengli(齐胜利), Wu Zhanpeng(吴战鹏), Wu Dezhen(武德珍). *New Chemical Material*(化工新型材料), 2008, 36 (12) : 51 ~ 53
- 39 Kim H C, Wilds J B, Kreller C R. *Adv Mater*, 2002, 14 (22) : 1637 ~ 1639
- 40 Liu Y L, Hsiue G H, Chiu Y S, Jeng R J, Ma C. *J Appl Sci*, 1996, 59 (10) : 1619 ~ 1625
- 41 Liu Y L, Hsiue G H, Lan C W, Kuo J K, Jeng R J, Chiu Y S. *J Appl Sci*, 1997, 63 (7) : 875 ~ 882
- 42 Liu Y L, Chiu Y C, Chen T Y. *Polym Int*, 2003, 52 (8) : 1256 ~ 1261
- 43 Sergei V L, Edward D W. *Polym Int*, 2004, 53 (12) : 1901 ~ 1929

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MACROMOLECULAR BRUSH WITH POLYIMIDE AS BACKBONE

Ru-feng Lu^{1,2}, Ji-wen Hu¹, Gan-wei Zhang¹, Ding-shu Xiao¹

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

(Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract The macromolecular brushes, PI-*g*-P (TFEMA-*co*-HEMA-tms) was synthesized *via* atom transfer radical polymerization (ATRP), using polyimide with bromide side-group (PI-Br) as the macroinitiator and 2, 2'-bipyridine/CuCl as catalytic system, trifluoroethyl methacrylate (TFEMA) and 2-(trimethylsilyloxy) ethyl methacrylate (HEMA-tms) as the comonomers. PI-*g*-P (TFEMA-*co*-HEMA) with hydroxyl group in its side chains was generated by removing of trimethylsilyl groups under mild acidic condition. Finally, PI-*g*-P (TFEMA-*co*-HEMA-P) with phosphite groups (P) in its side chains was further synthesized by reaction between hydroxyl group of side chains, PHEMA and diethyl chlorophosphate. The structure of the resultant brushes was verified by ¹H-NMR, FTIR *et al.* Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA) were used to evaluate the thermal properties of the resultant macromolecular brush. The results show that PTFEMA chain segments decompose at around 120°C, and the PHEMA chains decompose at about 250°C, while the decomposition of PI backbone is over 425°C. The structure composition of the brush PI-*g*-P (TFEMA-*co*-HEMA) analyzed from TGA has a good agreement with the result calculated from ¹H-NMR. The solubility tests indicate that the composition of the side chain has significant influence on the solubility of the brush.

Keywords Polymer molecular brush, Atom transfer radical polymerization (ATRP), Phosphite