

聚醚氨酯的氧化及其接枝共聚合的研究*

孙燕慧 丘坤元 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

本文研究了在聚醚氨酯表面上进行接枝共聚合的新方法。首先在聚醚氨酯薄膜上通过过氧化氢光氧化引入过氧化氢基,然后在还原剂亚铁盐或N,N-二甲基对甲苯胺的作用下引发丙烯酰胺接枝共聚合,反应具有低温快速的特点。产物经吸水性实验及扫描电子显微镜观察均证实了是一接枝共聚物。通过模型化合物的研究证明,接枝反应具有较高的选择性,接枝共聚占优势地发生在聚醚软段上,接枝地点很可能就在醚键旁的 α -碳原子上。

聚醚氨酯(PEU)是一类具有线性多嵌段结构的热塑弹性体,由聚醚二醇和二异氰酸酯加成反应后,经扩链合成。聚醚段为软段,二异氰酸酯与扩链剂反应形成的链段为硬段。PEU以它的突出的抗凝血性能和良好的机械性能而引起人们极大的注意。目前已发展成为一类非常重要的生物医用高分子材料。广泛地用来制作人工心脏,人工肾和各种导管。为进一步提高PEU的抗凝血性,人们将一些亲水性单体如丙烯酰胺(AAM)或甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA)接枝共聚到PEU表面,制备出接枝共聚水凝胶^[1]。主要的合成方法有辐射法^[2]、活化蒸汽法^[3]和铈盐法^[4-5],但有关机理方面的研究未见详细报道,用以上方法进行接枝共聚,接枝地点是不确定的。为了便于今后PEU接枝共聚物结构与性能关系的深入探讨,我们摸索出PEU接枝共聚的新方法^[6],通过氧化而进行选择性地接枝共聚,并进行了一系列PEU模型化合物的氧化及接枝共聚实验,结果表明,接枝共聚将占优势地发生在聚醚软段上。

实 验 部 分

试剂与单体

4,4-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI),西德拜耳公司产品;聚四亚甲基醚二醇(PTMG),分子量1100,日本曹达公司产品;N,N-二甲基对甲苯胺(DMT),实验室合成;丙烯酰胺(AAM)用丙酮重结晶三遍, $m.p = 84^{\circ}\text{C}$ 。N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等溶剂均为化学试剂。

PEU的合成及制膜

PEU的合成参见文献[7]。实验中使用的PEU的配方及型号列于表1。其代号PEU-

* 1981年12月14日收到。

4-1100-B 中, PEU 表示聚醚氨酯, 4 表示聚醚二醇 PTMG 的链节碳原子数, 1100 表示 PTMG 的分子量, B 表示扩链剂为丁二醇. PEU 的化学通式如下:

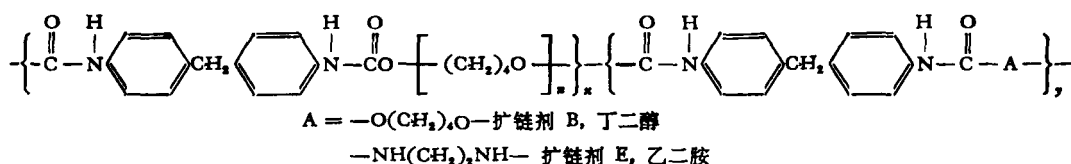


表 1 PEU 的型号、配方

编 号	PEU 型号	配 方				特性粘度 [η]dl/g
		MDI	PTMG	乙二胺	丁二醇	
906	PEU-4-1100-B	2	1		1	0.557
907	PEU-4-1100-B	2	1		1	0.480
104	PEU-4-1900-B	3	1		2	0.792
8106	PEU-4-1100-B	2	1		1	0.435
8003	PEU-4-1100-B	2	1		1	0.700
8107	PEU-4-1100-B	2	1		1	0.840
7979	PEU-4-1100-E	2	1	1		0.854
S-001	PEU-4-1100-E	2	1	1		0.548
S-002	PEU-4-1100-E	4	3	1		0.245
S-003	PEU-4-1100	2	1	0		0.667

将 PEU 溶于 DMF, 然后注入玻璃板模具中, 50℃ 烘箱中将溶剂蒸发, 再于 50℃ 真空烘箱中干燥, 得一透明的薄膜, 其厚度约为 0.2 毫米.

PEU 膜的氧化及接枝共聚合

将一块已知重量和面积的 PEU 膜, 放入 DMF-H₂O 混合溶剂中, 在 40℃ 浸泡 12 小时, 取出后水洗, 放入盛有 40 毫升 H₂O₂ (30%) 的烧杯中, 在 500 瓦汞灯照射下, 电磁搅拌在室温下进行氧化反应. 24 小时后, 将膜取出, 洗净, 放入 10% AAM 水溶液中 (或 DMF-H₂O 混合溶液中). 通氮气 5 分钟, 加入还原剂亚铁盐或 DMT, 在电磁搅拌下, 室温反应 20—30 分钟. 接枝后的膜用蒸馏水萃取 72 小时, 干燥恒重, 计算接枝率, 测定吸水率, 详细步骤见前文报道[5]. 接枝后的膜用扫描电子显微镜观察其表面形态.

模型化合物合成及氧化

以 PTMG 为基本原料, 合成带有不同端基的聚醚软段模型化合物, 如端基为乙酰基的聚醚 (PTMGAC), 端基为苯基氨基甲酸酯基团的聚醚 (PTMGPIC), 两个端基分别为乙酰基和苯基氨基甲酸酯基团的聚醚 [PIC(PTMG)AC], 合成方法见另报[6]. 由 MDI 与一头为乙酰基另一头为羟基的聚四亚甲基醚反应, 合成出 U-I (结构式见讨论部分). 用 MDI 分别与乙二胺或丁二醇、甲醇反应, 制备出硬段模型化合物 PU-II 和 U-IV (结构式见讨论部分). 称一定量的样品, 放入烧杯中, 加入 H₂O₂ 溶液, 在紫外光照下 (500 瓦汞灯), 电磁搅拌进行氧化, 氧化后将样品洗净、室温下干燥, 取样分析过氧化氢物含量[7]. 或将样品放入过滤管中, 抽气鼓空气进行氧化反应.

结果与讨论

PEU 的氧化及接枝共聚合

PEU 膜经 H_2O_2 在光照下氧化 24 小时后, 经分析证明生成了过氧化氢物, 其含量约在 0.04—0.09 毫摩尔/克之间, PEU 膜氧化后没有发生颜色变化, 氧化前与氧化后的 PEU 膜都可溶于 DMF 中, 其特性粘度稍有降低或由于轻度交联而有所提高(表 2), 同样, 模型化合物 PU-III 经光氧化 24 小时之后, 粘度变化不大, 氧化前 $[\eta] = 0.503$, 而氧化后为 0.501 (DMF, 30℃), 说明在室温下的光氧化反应可防止和避免氧化降解, 即使有降解, 反应也是轻微的。与聚醚的氧化不同, PEU 膜很难进行空气热氧化, 虽经长时间氧化但也不能引入过氧化氢基, 由此看出, 经醇扩链制备的具有氨基甲酸酯结构的 PEU 和经胺扩链的具有脲键结构的 PEU 膜, 都是耐空气氧化的。

表 2 PEU 的特性粘度 (DMF 溶剂, 30℃)

基 膜	S-002	S-003	907	8106
氧化前 $[\eta](dl/g)$	0.245	0.677	0.480	0.435
氧化后 $[\eta](dl/g)$	0.342	0.511	0.431	0.447

氧化后的 PEU 膜与还原剂亚铁盐或 DMT 作用, 可引发 AAM 接枝共聚。反应具有温度低、速度快的特点, 无论胺扩链或醇扩链的 PEU 均可接枝。接枝共聚合的结果列于表 3。

未接枝的 PEU 基膜是透明的, 表面平滑, 光亮, 而接枝后变成不透明的, 表面粗糙无光泽。且吸水率有较大的提高, 达到 7—35% 或者更高, 而基膜只有 2—3%。通过扫描电子显微镜观察接枝共聚膜的表面有凸起的部分, PEU 基膜表面则无任何图象。一般认为凸起部分即为通过化学键联而附于膜表面上的接枝高分子链段。

我们进一步对膜表面进行 ESCA 分析, 结果表明, 接枝后膜表面氮含量增加, 这是由于接枝的 PAAM 氮含量高于 PEU 基膜的氮含量所致。上述的这些外观的变化及实验结果, 均证实了产物是一接枝共聚物。PEU 接枝共聚膜的扫描电子显微镜图如图 1 所示。

按此新方法进行接枝共聚, 接枝率比文献上报道的某些方法为低, 如辐射法^[2]接枝率可高达 100% 以上。但与铈盐法^[5]较为接近, 新法的接枝率 2—9%, 吸水率 7—35%, 而铈盐法接枝率 3—9%, 吸水率 10—38%; 新法制备的接枝共聚膜与水的接触角从基膜的 68—78° 降低至 45—57°, 铈盐法制备的接枝共聚膜接触角 41—45°, 亲水性能都得到提高, 因而可以提高抗凝血性。因按文献 [1, 10] 报道抗凝血性较好的高分子膜可以是平滑的表面如聚硅氧烷或含氟高分子等, 有的膜则可利用表面的水凝胶层的亲水性来提高抗凝血性能。从反应特点来看, 新法与铈盐法也比较类同, 都具有氧化还原引发体系的低温、快速的特点。由于新法在前段氧化时间较长, 使总的反应周期延长, 这点不如铈盐法, 通过研究, 新法的反应机理及接枝地点比较清楚, 这将有助于接枝共聚物结构与性能关系的研究。

表 3 AAM 在 PEU 膜上的接枝共聚¹⁾

PEU ²⁾ 型号	还原剂	薄膜重量 (克)	接枝率 (%)	接枝 (PAAM/毫克 厘米 ²)	吸水率 (%)	接枝层中水 含量(%)	图 1 中电 镜图号
PEU-4-1100-B (8003)	DMT ³⁾	0.0440			7.0		A
PEU-4-1900-B (104)	DMT ⁴⁾	0.0669	3.89	0.59	22.9	86.0	
PEU-4-1100-E (7979)	DMT ³⁾	0.0178	0.56		22.4	97.6	
PEU-4-1100-B (8107)	DMT ⁴⁾	0.0872	0.69		20.8	96.6	
PEU-4-1100-B (8003)	Fe ²⁺	0.0940	0.21		11.0	97.8	B C
PEU-4-1100-B (906)	Fe ²⁺	0.0710	1.69		8.20	83.1	
PEU-4-1100-B (8107)	Fe ²⁺	0.0735	8.30		86.6	91.9	
PEU-4-1100-E	Fe ²⁺	0.0320	2.50		55.0	95.5	
PEU-4-1100-E (7979)	Fe ²⁺	0.0517			30.5		
PEU-4-1100-E (S-001)	Fe ²⁺	0.0481	1.46		14.5	82.5	
PEU-4-1100 (S-003)	Fe ²⁺	0.0924	1.21	0.22	21.5	94.8	
PEU-4-1100 (S-003)	Fe ²⁺	0.0625	1.12	0.14	37.2	97.1	
PEU-4-1100-E (S-002)	Fe ²⁺	0.0840			10.9		
PEU-4-1100-E (S-001)	Fe ²⁺ ⁶⁾	0.1251	5.12	1.16	78.5	94.2	
PEU-4-1100-B (907)	Fe ²⁺ ⁶⁾	0.1754	9.64	2.11	35.5	80.1	D
PEU-4-1100-E (7979)	Fe ²⁺	0.0242	1.24		17.2	93.3	

1) 10%AAM 溶液 15 毫升, 硫酸亚铁铵 (六个结晶水) 40 毫克, 20℃ 反应 20—30 分钟。或 DMT 48 毫克,

DMF-H₂O 混合溶剂 15 毫升, AAM 1.5 克, 40℃ 聚合 20—60 分钟;

2) PEU 膜先经 H₂O₂ 光氧化 (500 瓦汞灯)。氧化温度 20℃, 反应 24—34 小时;

3) DMF/H₂O (2:1 体积比) 15 毫升作为反应溶剂;

4) DMT 32 毫克, H₂O 10 毫升作为溶剂;

5) DMF/H₂O (1:2 体积比) 15 毫升作为反应溶剂;

6) 10%AAM 水溶液 25 毫升, 其它条件如注 1)。

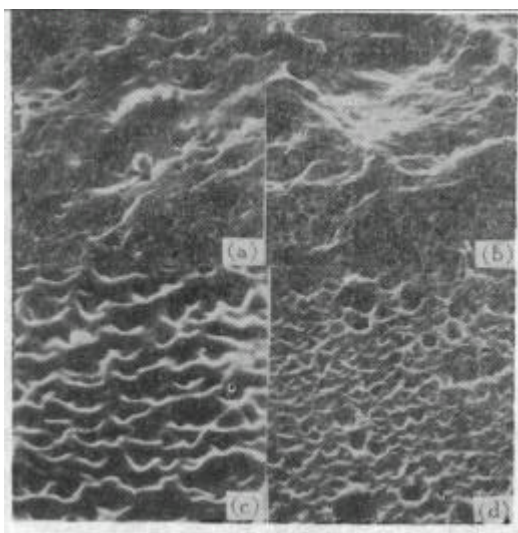


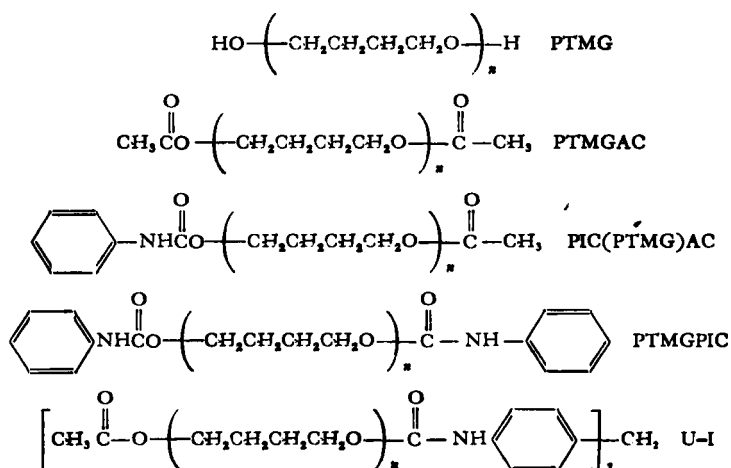
图 1 PEU 接枝共聚膜的扫描电子显微镜图

接枝共聚反应的机理及接枝部位

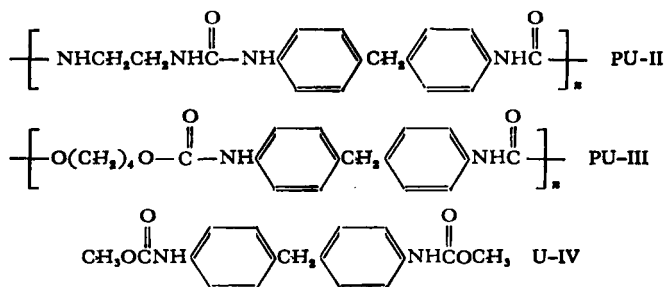
在我们实验中, 采用模型化合物模拟的办法进行反应机理及接枝部位的研究。所用

的模型化合物结构如下:

软段模型化合物:



硬段模型化合物:

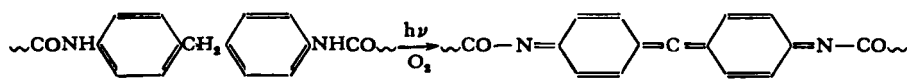


有关软段模型化合物的氧化和接枝共聚方面的研究结果^[8]表明, 含有聚醚链的软段模型化合物很容易经光氧化或热氧化而生成过氧化氢物, 进而与亚铁盐或 DMT 反应引发烯类单体接枝共聚。当氨基甲酸酯基团引入聚醚分子后, 氧化变得非常困难(如 PTMGPIC 与 U-I), 氨基甲酸酯基团可提高聚醚的氧化稳定性^[11], 而它是 PEU 中硬链段中的一个组成部分。为搞清硬段部分的氧化行为, 我们将上述三种硬段模型化合物进行光氧化, 结果如表 4 所示。从表 4 可见, 含有聚醚的软段模型化合物要比硬段模型化合物容易进行光氧化反应。硬段模型化合物中没有易被氧化的聚醚存在, 氧化反应非常困难, 同样在 40—45℃ 反应 8 小时的条件下, PU-III 与 U-IV 的过氧化氢物含量只是 PTMGPIC 和 U-I 的 $\frac{1}{4}-\frac{1}{3}$, 这结果与聚酯氨酯要比聚醚氨酯耐氧化^[12]的结论是一致的。另外, 具有脲键结构的 PU-II 几乎不能生成过氧化氢物, 说明脲键要比氨基甲酸酯键耐氧化性能好^[12]。将氧化时间从 8 小时延长至 24 小时, 即与 PEU 膜氧化反应条件相同的情况下, 硬段模型化合物的过氧化氢物的含量也没有明显的提高, 说明 PEU 中硬段部分是非常耐氧化的。因此我们认为 PEU 的氧化反应位置主要是在聚醚软段上, 很可能就在聚醚旁的 α -碳原子上。最近 Hoeschele^[13] 报道聚醚聚酯多嵌段共聚物的氧化反应也是在聚醚软段上, 即与醚键氧原子相连的 α -碳原子上。虽然 Allen 等^[14]报道由 MDI 合成的聚

表 4 模型化合物的光氧化 (30% H₂O₂ 中)

编 号	类 别	氧 化 反 应			备 注
		温度(°C)	时间(小时)	[OOH] (毫摩尔/克)	
0-039	PTMGAC	40—45	1.0	0.0562	氧化前 PTMGAC 的 $[\eta] = 0.0832$ 氧化后为 0.0828, 基本无变化
0-040	PTMGAC	40—45	8.0	0.145	
0-041	PTMGPTC	40—45	8.0	0.0471	
0-051	U-I	40—45	8.0	0.0314	
0-048	U-IV	40—45	8.0	0.00894	氧化后熔点不变, 颜色未变 产物微黄 产物为白色粉末, 无变化
0-049	PU-II	40—45	8.0	0	
0-050	PU-III	40—45	8.0	0.0105	
0-054	U-IV	20—25	24.0	0	氧化后颜色未变 产物微黄 产物仍为白色粉末, 无变化
0-052	PU-II	20—25	24.0	0	
0-053	PU-III	20—25	24.0	0.0116	

氨酯中的 $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{CH}_2\langle\bigcirc\rangle\text{—}$ 基团可以在长时间光氧化下 (>100 小时) 生成生色基团, 反应如下:



但在我们使用的较低温度较短时间的氧化条件下, PEU 膜及模型化合物 PU-IV 和 U-IV 均未发生明显的颜色变化。上述结果说明, $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{CH}_2\langle\bigcirc\rangle\text{—}$ 基团并未发生反应。

综上所述, 通过氧化在 PEU 膜上进行接枝共聚合反应具有较好的选择性, 由于氧化反应将占优势地发生在聚醚软段上, 因此, 接枝部位主要是在醚键旁的 α -碳原子上。

致谢: 本教研室杨福良、黄祖秀同志为实验提供了大部分 PEU 样品, 本校电镜室陈淑华同志协助拍摄电镜图, 吴念祖同志帮助进行 ESCA 分析, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Bruck, S. D., *ChemTech*, 1977, 7 (4), 244.
- [2] Hoffman, A. S., Kraft, W. G., Allan, S., *Polymer Preprints*, 1972, 13, 723; *Chem. Abstr.* 1974, 81: 380506.
- [3] Szycher, M., Robinson, W. J., ed., "Synthetic Biomedical Polymers Concepts and Applications" Technomic, Westport 1980, p. 160.
- [4] Halpern, B. D., Solomon, O., Chowhan, D. G., *Polymer Studies Related to Prosthetic Cardiac Materials Which are Non-Clotting at A Blood Interface*, Polysciences Inc. 1977.
- [5] 丘坤元、冯晓军、冯新德, *科学通报*, 1981, 26 (19), 1186.
- [6] 孙燕慧, 北京大学化学系研究生硕士论文, 1981.
- [7] 杨福良、冯新德, *中国生物医学工程学会论文摘要汇编 (一)* 1980, 207;
黄祖秀、冯新德, 同 上 1980, 209.
- [8] 孙燕慧、丘坤元、冯新德, *功能高分子学术论文报告预印集*, 1981, 1.
- [9] Kokatnur, V. R., and Jelling, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 1432.
- [10] 同文献 [3], 1980, 48, 153.
- [11] Тараканов, О. Т., Конаратбева, П. Н., *Высокомолек соед. серия 1*, 1972, 14 (4), 806.

- [12] Fabris, H. J., *Thermal and Oxidative Stability of Urethanes* in Frish, K. C. and Reegen, S. L. ed., *Advances in Urethane Science and Technology*, 1976, 4. 89.
- [13] Hoeschele, G. K., *Angew. Makromol. Chem.*, 1977, 58/59, 299.
- [14] Allen, N. S., McKeller, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 144.

STUDIES OF POLY (ETHER-URETHANE) OXIDATION AND GRAFT COPOLYMERIZATION

Sun Yanhui, Qiu Kunyuan and Feng Xinde (Voong Sing-tuh)

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

A new method of graft copolymerization of acrylamide (AAM) on poly(etherurethane) (PEU) which was prepared from poly(oxytetramethylene) glycol (PTMG), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and ethylene diamine (E) or butanediol (B) extender was investigated. Hydroperoxide group was first introduced onto the surface of poly(ether-urethane) through photo-oxidation in the presence of hydrogen peroxide, then it was reacted with ferrous ion or N, N-dimethyl toluidine (DMT) to initiate AAM graft copolymerization on PEU surface. The graft reaction could be carried out at low temperature with high speed. The grafted PEU film became opaque and its water absorption increased. The formation of graft copolymer has been verified by its water absorption % and the scanning electron microscopy photographs. Some model compounds of PEU soft segment and hard segment were synthesized in order to clarify the graft reaction mechanism. The results of oxidation and graft copolymerization of model compounds showed that this graft copolymerization possesses higher selectivity, and it takes place predominately in polyether segment because the ether linkage in soft segment is very sensitive to oxidation and can form hydroperoxide easily. Thus, the grafting site appears to be at α -carbon of the ether linkage.