

铈盐引发聚醚氨酯膜上丙烯酸酰胺 接枝聚合反应*

丘坤元 杨福良 黄祖琇 冯晓军 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

由聚四亚甲基醚二醇、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与乙二胺或丁二醇扩链剂合成的聚醚氨酯薄膜,可顺利地室温下用硝酸铈铵引发接枝丙烯酸酰胺共聚合反应。这可以从反应后的薄膜由起始时是透明的而变为不透明,也可以从接枝后的薄膜比基膜有较大的吸水率,以及从扫描电子显微镜观察到薄膜表面上有凸起图象的高分子链所证实。由于先发生接枝共聚合而后才是均聚反应,因而保证了接枝后的薄膜几乎不附着聚丙烯酰胺。

将亲水性单体接枝于聚氨酯薄膜上可得到具有抗凝血的高分子医用材料^[1,2]。文献报道的接枝聚合方法,除铈盐引发接枝聚合法^[3]外,还有辐射接枝聚合法^[3]、光引发接枝聚合法^[4]等。铈盐是一常见的接枝共聚引发剂,由于反应活性高,可用于较低温度如室温的异相接枝共聚反应^[5-8]。Halpern等^[1]报道了由聚环氧丙烷与4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),以芳二胺或脂肪二胺扩链剂反应合成的聚醚氨酯(PEU)薄膜,可用铈盐引发接枝丙烯酸酰胺(AAM)共聚合反应。其抗凝血性能比基质有较大的提高。鉴于具有优良抗凝血性能的、商品名为 Biomer 的一类聚醚氨酯^[9],它是由聚四亚甲基醚二醇与 MDI 及脂肪二胺反应合成的,而其接枝共聚合的研究未见诸报道。因此我们通过四氢呋喃的开环聚合,合成不同分子量的聚四亚甲基醚二醇(PTMG),将它与 MDI 以及乙二胺(E)或丁二醇(B)扩链剂反应合成 PEU,然后经铸膜得到厚度 0.2 毫米左右的薄膜,以硝酸铈铵(CAN)为引发剂,可顺利地将 AAM 接枝共聚于 PEU 薄膜上。反应产物经吸水性试验、扫描电子显微镜的观察等都证实了接枝共聚物的生成。另外还研究了影响接枝共聚合反应的因素,并提出了可能的反应机理。

实 验 部 分

原料

聚醚氨酯:由四氢呋喃开环聚合得到不同分子量的 PTMG、MDI 与乙二胺^[10]或丁

* 曾在中国生物医学工程学会 1980 年论文报告会上宣读。本刊于 1980 年 10 月 7 日收到。

二醇^[11]扩链剂,按一定的配比及加料方式进行反应,合成不同类型的 PEU,其合成的具体方法将另文报道。表 1 列举了我们实验所用不同类型的 PEU,其中代号 PEU-4-1800-E, PEU 表示聚醚氨酯,4 表示聚醚二醇 PTMG 的链节碳原子数,1800 表示 PTMG 的分子量,E 表示乙二胺扩链剂。

表 1 各种类型 PEU 的合成方法

PEU 代号	配料 (克分子比)				加 料 方 式	PEU η_{sp}/c^*	文 献
	MDI	PTMG	E	B			
PEU-4-1800-E	3	1	2	—	PTMG 加至 MDI 反应后加 E	0.57	10
PEU-4-1170-E	2	1	1	—	MDI 加至 PTMG 反应后加 E	0.86	10
PEU-4-1100-B	2	1	—	1	PTMG 加至 MDI 反应后加 B	0.61	11
PEU-4-1900-B(I)	3	1	—	2	MDI 与 B 反应后加入 PTMG	0.90	11
PEU-4-1900-B(II)	3	1	—	2	MDI 加至 PTMG 反应后加 B	0.48	11

* 0.5 克 PEU 溶于 100 毫升 DMF, 30℃。

丙烯酸胺、硝酸铈铵、二甲基甲酰胺 (DMF)、丙酮、甲醇均系化学试剂,其中丙烯酸胺用丙酮重结晶三次,DMF 经纯化后使用。

PEU 薄膜:预先将 PEU 溶于 DMF 中,其浓度为 6% 左右,经抽滤后滤液注入玻璃模具中,放置在 50℃ 左右恒温烘箱中,溶剂蒸发成膜。脱模后将 PEU 放入 60℃ 热水中,不断搅拌浸泡 2 小时,取出薄膜用水洗涤,50℃ 真空干燥至恒重,薄膜厚度为 0.2 毫米左右。

接枝聚合与后处理

PEU 薄膜接枝丙烯酸胺共聚合反应:在一三颈烧瓶中,分别加入 AAM、蒸馏水 25 毫升(或 50 毫升)、PEU 薄膜 $4 \times 2 \times 0.02$ (厘米³)、以及固体的 CAN, AAM 的浓度为 2.8 摩尔/升, CAN 的浓度为 $5-7.5 \times 10^{-3}$ 摩尔/升,通 N₂ 至反应液中,搅拌下在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中反应。当 AAM 发生接枝共聚时,薄膜由起始的透明状变为不透明,同时由于 PEU 薄膜表面接上了 PAAM 水凝胶,薄膜卷缩,所经过的反应时间称为接枝共聚时间,数据如表 2 所示。与此同时取出一些反应液注入冷的甲醇中,观察不到雾状沉淀物生成,说明此时反应液中的 AAM 未发生均聚反应。经一定时间重复上述操作,将出现均聚物沉淀的时间称为均聚时间。一般共聚时间要比均聚时间短,前者为 15—20 分,后者则为 40—60 分,参见表 2。为了尽量减少均聚物附着于 PEU 薄膜上,当出现均聚时,立即取出薄膜进行水洗与后处理。

水洗与后处理:水洗与后处理的目的是除去未反应残余的单体和可能粘附的均聚物。经接枝反应的 PEU 薄膜用蒸馏水冲洗多次,然后放入盛有大量蒸馏水的烧杯中,加热经沸水萃取 8—10 小时后,换水继续萃取,直至累计时间为 80—100 小时。取出薄膜,真空干燥至恒重,按下式计算接枝量%,

$$\text{接枝量}\% = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\%$$

W, W₀ 分别为接枝后和接枝前的膜重。取出一部分样品,浸泡在 25℃ 蒸馏水中,经 12

小时后取出薄膜,用滤纸吸干,称量计算吸水率,公式如下

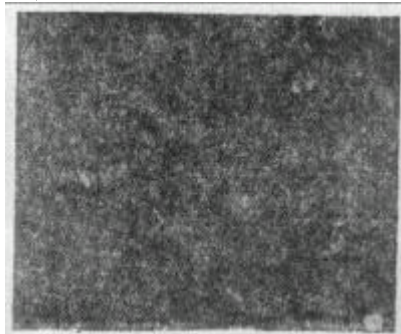
$$\text{吸水率}\% = \frac{W' - W'_0}{W'_0} \times 100\%$$

W' , W'_0 分别为吸水后和吸水前的膜重。

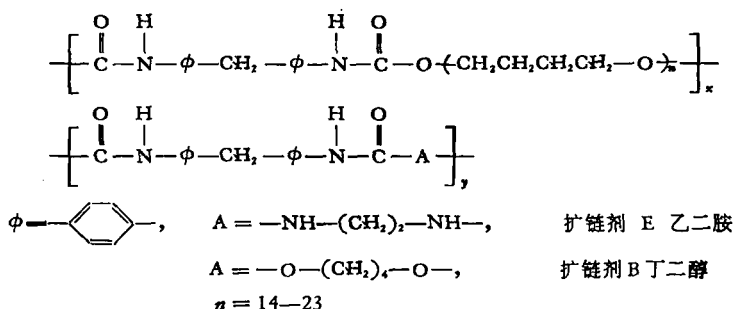
结 果 与 讨 论

PEU 基膜对接枝共聚的影响

PEU 是一类热塑弹性体,它是多嵌段共聚物,在这种高分子链中有软链段与硬链段^[12]。其中由高分子二醇如聚醚二醇与二异氰酸酯如 MDI 的反应部分为软链段,而由小分子的二醇或二胺扩链剂与 MDI 反应的部分为硬链段。为了研究不同类型的 PEU 薄膜,即基膜,对接枝共聚的影响,我们选用了两种主要类型的 PEU 基膜,其中所用的二异氰酸酯都是 MDI,聚醚二醇也都是 PTMG,但分子量不同由 1100—1900,而扩链剂则不同,一类是二胺 E,另一类是二醇 B,我们所用的 PEU 化学通式如下



PEU 基膜



以不同的 PEU 基膜 CAN 引发接枝 AAM 聚合的数据列入表 2。

从实验结果来看,无论是用 E 或 B 扩链的 PEU 薄膜,厚度 0.15—0.30 毫米,都可以接枝 PAAM。这可以从接枝后薄膜由透明变为不透明,或从接枝后薄膜的吸水率及电子显微镜观察所证实。图 1 与图 2 分别表示放大倍数不同的以 E 和 B 扩链的 PEU 薄膜,经接枝后非水凝胶状时膜表面的扫描电子显微镜图,从这四张图可以看到膜的表面有凸起的高分子链,而未接枝的 PEU 基膜则观察不到这种图象。

以接枝量来说,似乎与扩链剂类型即 B 或 E 关系不大,而主要是与其用量有关,用量越大则接枝%也越高。当 E 或 B/MDI = 2/3 时,即表 1 中的 PEU-4-1800-E、PEU-4-1900-B(I),其接枝量为 7—9%,而 E 或 B/MDI = 1/2 时,即 PEU-4-1170-E、PEU-4-1100-B,则接枝量是 4% 左右,数据见表 2。

从接枝后的膜用热水萃取后处理的情况来看,用 E 扩链的要比用 B 的为好,膜萃取时都不破裂。这是由于 E 扩链时,氨基与异氰酸酯反应产生脲键

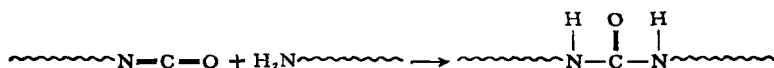
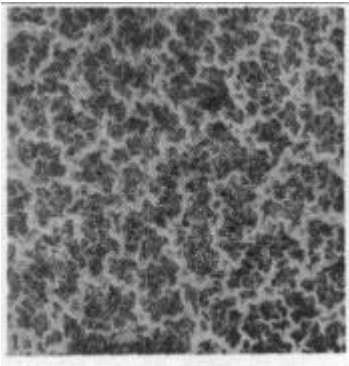
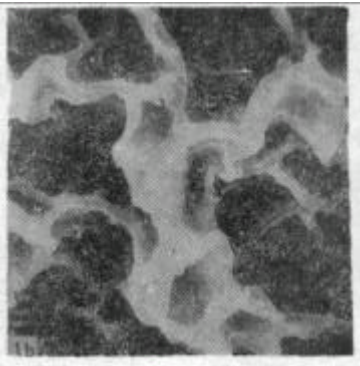


表 2 PEU 薄膜接枝丙烯酰胺共聚合
[AAM] = 2.8 摩尔/升, [CAN] = 5×10^{-3} 摩尔/升, $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

PEU 类别	膜重 克	共聚时间 分	均聚时间 分	接枝 %	膜的吸水率, %		备 注
					共聚后	共聚前	
PEU-4-1800-E	0.1923	19	89	9.1	38.7	2.0	[AAM] = 1.4 摩尔/升
PEU-4-1170-E	0.1267	13	48	4.9	23.8	4.3	不通 N ₂ , [CAN] = 7.5×10^{-3}
	0.1222	15	50	1.0	9.9	4.3	
	0.1857	15	25	—	—	4.3	
PEU-4-1100-B	0.1387	23	88	3.7	18.7	2.0	[AAM] = 1.4 摩尔/升, 35°C
	0.1658	15	40	3.6	30.0	2.0	
PEU-4-1900-B(I)	0.1349	19	60+30	7.4	25.6	2.2	[CAN] = 7.5×10^{-3} 摩尔/升
	0.0991	16	71	7.2	30.2	2.2	
PEU-4-1900-B(II)	0.1506	31	67	—	5.4	2.0	萃取时膜破裂

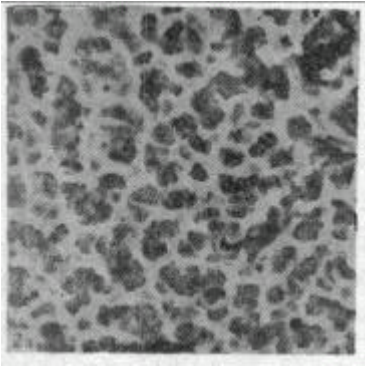


1a(×170)

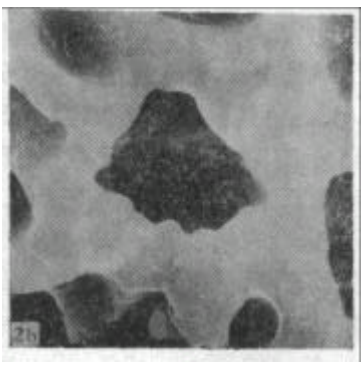


1b(×1240)

图 1 PEU-4-1800-E 接枝共聚物电子显微镜图



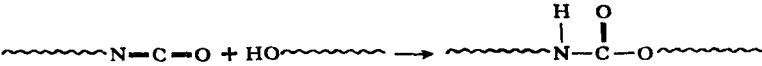
2a(×170)



2b(×1240)

图 2 PEU-4-1100-B 接枝共聚物电子显微镜图

具有脲键结构的高分子链之间的相互作用力较强,故具有较高的抗张强度与撕裂强度;而 B 扩链时,羟基与异氰酸酯反应产生氨基甲酸酯键



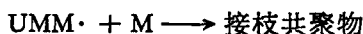
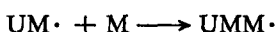
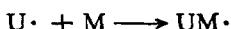
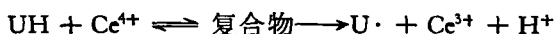
由于高分子链间的相互作用较前者小,故其强度也小。因此用 B 扩链时,与聚醚氨酯的分子量(η_{sp}/c)有关,只有分子量较大的 PEU-4-1900-B(I) 不破裂,分子量较小的 PEU-4-1900-B(II) 破裂,而居于中间的 PEU-4-1100-B 则有的不破裂,但有的产生裂纹,如图 3 所示。

空气、AAM 和 CAN 的浓度对接枝共聚的影响

空气(氧气)对 AAM 自由基聚合起阻聚作用。在本研究工作中,除了在 PEU 薄膜上发生接枝聚合外,还有水相中的均聚反应。空气对这两种聚合反应的影响也略有不同,由于膜上的接枝要比水相中的均聚快,空气对它的影响也较小,所以空气存在下共聚时间只推迟 10 分钟左右,而对均聚影响显著,均聚时间可延长 1—2 小时,因此一般是在通 N_2 下反应。增加单体浓度如表 2 PEU-4-1100-B 的数据所示,接枝聚合与均聚两种聚合速度都增大。至于 CAN 的浓度为 $5-7 \times 10^{-3}$ 摩尔/升时,对聚合速度的不大。当浓度大时,认为接枝共聚的厚度可增大^[1]。

关于接枝共聚反应机理

铈盐引发 PEU 膜上接枝 AAM 共聚合反应,可表示如下



UH 表示未接枝的 PEU 基膜, M 为单体,至于 PEU 中何种功能团与 Ce^{4+} 形成复合物而后分解为自由基尚不清楚,因此具体的接枝反应部位不确切。虽然单独采用铈盐可引发单体聚合,但聚合速度较低,而在醇、醛、酮、胺等存在下可促进聚合,提高聚合速度^[5-8]。如以 CAN 引发丙烯腈水溶液聚合为例,设其聚合速度为 1,添加一元醇时聚合速度上升为 1.5—4,不同的醇具有如下的顺序:一级醇 > 二级醇 > 三级醇^[13]。

本研究共聚先于均聚,这与上述基团的作用有关。这可能是由于 Ce^{4+} 与 PEU 高分子链的端羟基(B 扩链时)或氨基(E 扩链时,或由于 NCO 的水解)功能团形成复合物而分解产生自由基,然后引发 AAM 接枝共聚。因此 B 或 E/MDI 比值大的 PEU (PEU-4-1800-E, PEU-4-1900-B(I)) 接枝量%也高,这是与上述的接枝引发聚合机理有关。此外,也不能排除 PEU 的酰胺键部位发生反应,因为聚酰胺可用铈盐引发接枝共聚合反应^[14]。PEU 基膜的表面特性也可能影响反应活性,这方面的工作尚需要进一步证实。



图 3 PEU-4-1100-B 接枝共聚物 ($\times 850$)

致谢 承清华大学及北京大学物理系协助拍摄电子显微镜图,均此致谢。

参 考 文 献

- [1] Halpern, B. D., Solomon, O., Chowhan, D. G., "Polymer Studies Related To Prosthetic Cardiac Materials Which Are Non-Clotting At A Blood Interface". Contract No. NOI-HV-6-1124.

- National Heart and Lung Institut, National Institutes of Health, Bethesda, Md. Annual Report June 1976 PB 255913/AS.
- [2] Bruck, S. D., *Chem. Tech.*, **7**, 240(1977).
 - [3] Jansen, B., Elling Korst, G., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **66**, 465(1979).
 - [4] Kronick, P. L., in *Synthetic Biomedical Polymers Concepts and Applicatims* (Szycher, M., Robison, W. J., ED.), Technomic Publishing, 1980, 166.
 - [5] 井手文雄, “グラフト重合とその応用”, 高分子刊行会, **1977**, 44.
 - [6] 孙燕慧, “钾盐引发烯类单体接枝共聚”, 未发表工作.
 - [7] Mino, C., Kaizerman, D. J., *J. Polym. Sci.*, **31**, 242(1958).
 - [8] Brauer, C. M., Termini, D. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2557(1973).
 - [9] 鹤田祐二, 中岛章夫编, “高分子の化学”, 岩波 **1979** 259.
 - [10] 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.
 - [11] 黄祖秀, 冯新德, 同上, **1980**, 209.
 - [12] Schollenberger, C. S., in “*Multiphase Polymers*” (Cooper, S. L., Ester, C. M. Ed.), Amer. Chem. Soc., p. 83(1979).
 - [13] 冯新德, 丘坤元, 科学通报, **17**, 407 (1966); *Chem. Abstr.*, **66**, 29317g (1966).
 - [14] Haworth, I. S., Holker, J. R., *J. Soc. Dyer. Color.*, **84**, 257(1966); 铃木公宏, 木户猪一郎, 田辺直人, 繊維誌, **25**, 515(1969).

GRAFTING POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE ON POLYETHER URETHANE FILM INITIATED BY CERIC SALT

Qiu Kunyuan, Yang Fuliang, Huang Zuxiu, Feng Xiaojun, and Feng Xinde
(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

Grafting polymerization of acrylamide (AAM) onto polyether urethane (PEU) was investigated in aqueous solution by using ceric ammonium nitrate (CAN) as initiator. The grafted polymers were synthesized as follows: (i) a variety of PEU from poly (oxytetramethylene) glycol (PTMG), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), and ethyleneamine (E) or butandiol (B) as extender under different reaction conditions were used to cast into films; (ii) grafting of PAAM onto PEU film by using CAN and (iii) the grafted PEU substrate was then extracted with boiling distilled water, to remove the residues of AAM and PAAM homopolymer. The PEU films of varying thicknesses with either B or E as extender could be easily grafted by AAM. The grafting polymerization was verified from the fact that the grafted substrates become opaque and possessing higher percentage of water absorption than the original one, and from the scanning electron microscopy photographs with salient micrograph showing grafts of macrochain on the surface of film, In addition, the factors that influence the grafting copolymerization were studied, and the mechanism of grafting polymerization has been proposed.