

含聚 1,3-二氧戊环链段聚合物网络 Poly(AA-*b*-DXL)溶胀度的影响因素研究*

杜 鵬 彭宇行 丁小斌 郑朝晖 张文传

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘 要 继报道了含聚 1,3-二氧戊环(PDXL)链段具有 pH 敏感性的可解体聚合物网络 Poly(AA-*b*-DXL)的制备后,对网络的溶胀性能进行了更为详细和深入的研究.由 PDXL 与 PAA 两种亲水性链段组成的网络不仅具有 pH 敏感性,而且可在水中及有机溶剂中溶胀.研究表明溶剂的溶度参数及网络的结构与组成对网络的溶胀性能有显著的影响;在这种亲水性的网络中存在微相分离结构.

关键词 1,3-二氧戊环,亲水性网络, pH 敏感性

聚 1,3-二氧戊环(PDXL)具有亲水性,可以在水中完全降解成单体^[1].正是由于 PDXL 链段自身具有可降解性,从而可使含该链段的高分子网络成为可降解网络,因此对它的研究近年来逐步增加.比利时的 Goethals 等^[2,3]进行了一些研究.他们以 PDXL 作为大分子单体,与苯乙烯共聚得到了弹性体,与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚得到了既可以在水中溶胀又可在有机溶剂中溶胀的两亲性高分子网络.本研究小组对此进行了初步研究.将合成的两端基为丙烯酸的聚 1,3-二氧戊环大分子单体(PDXLDA)与丙烯酸(AA)共聚得到了具有 pH 敏感性的高分子聚合物网络 Poly(AA-*b*-DXL)^[4],本文对该网络的溶胀性能的影响因素进行了探讨.

1 实验

1.1 试剂

CH₂Cl₂,成都金山化工试剂厂,分析纯,以 CaH₂ 蒸馏处理;二氧戊环(DXL),Acros Organics 进口试剂,在 Na 丝和少量苯甲酮存在下回流至溶剂变蓝不褪色,蒸出备用;丙烯酸,加入少量阻聚剂蒸馏制得;无水吡啶,在 KOH 下蒸馏得到;乙二醇,上海外岗化工二厂,分析纯,在 Na 丝下减压蒸馏两次,再加入镁和碘减压蒸馏. CF₃SO₃H, Lancaster (England)试剂,未经处理直接使用;偶氮二异丁腈(AIBN),在无水乙醇中重结晶.

1.2 Poly(AA-*b*-DXL)共聚凝胶的合成

在 20 mL 试管内加入 1 g 大分子单体,10 mL 苯,5 mg AIBN,一定量的共聚单体丙烯酸(AA),抽真空,70℃反应 16 h.

1.3 溶胀度测定

将得到的共聚凝胶真空干燥 24 h 至恒重.切取内径 6 mm 厚度约 2 mm 的小圆薄片若干片,尽量使表面光滑,厚度均一.称重后,分别置于不同溶剂中.每隔 15 ~ 20 min,取出,用滤纸擦干表面水分,称重.直至重量不再增加.平衡溶胀度由下式计算得:

$$S = [(W_s - W_d)/W_d] \times 100$$

W_s 指溶胀平衡后凝胶的重量, W_d 指凝胶干重.测定了组成不同的凝胶在溶解度参数不同的溶剂中的溶胀.

2 结果与讨论

将合成的两端基为丙烯酸的聚 1,3-二氧戊环大分子单体(PDXLDA)与丙烯酸(AA)共聚得到了具有 pH 敏感性的聚合物网络 Poly(AA-*b*-DXL).控制共聚单体的加入量,分别制得了不同组成的网络,分别以 AA-*b*-95、AA-*b*-65、AA-*b*-50 表示.以 AA-*b*-95 为例,95 代表网络中 PDXL 的含量为 95 wt%.由表 1 可看出,随着网络中丙烯酸含量的增加,网络在 CH₂Cl₂、H₂O 中的溶胀度逐渐减小,在 THF 中以 AA-*b*-65 溶胀度最大.而在 CH₃OH 中溶胀度则随着网络中丙烯酸含量的增加而增大.主

* 2001-06-13 收稿,2001-08-24 修稿

要原因可能是由于网络的亲疏水性不同及溶剂性质的差异所造成的. 由此可见, 网络的组成及溶剂的性质对网络的溶胀性能起着至关重要的作用.

Table 1 Swelling behavior of poly(AA-*b*-DXL) networks (M_n (PDXL) = 2500) with different constituents

Networks	Swelling degree (%) in 20 h			
	CH ₂ Cl ₂	H ₂ O	THF	CH ₃ OH
AA- <i>b</i> -95	1450	1139	181	18
AA- <i>b</i> -65	1252	507	437	125
AA- <i>b</i> -50	243	101	239	170

当溶剂与高分子的溶度参数接近时, 高分子可分散在溶剂中, 而且每个分子链都能充分伸展, 从而获得最大溶解度或溶胀度^[5]. 本文以若干种溶度参数不同的液体为溶剂, 分别测定了网络在这些溶剂中的溶胀度. 结果见图 1 所示.

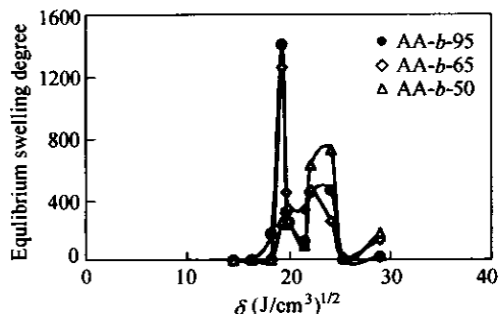


Fig. 1 The effect of solubility parameter of solvents on degree of equilibrium swelling

只有当高聚物的溶度参数与溶剂的溶度参数接近时, 高聚物具有最大溶胀度. 聚合物的溶度参数 δ 由下式计算可得:

$$\delta = \sum F/V(J/cm^3)^{1/2}$$

F 为重复单元中所有基团的摩尔引力常数, V 为重复单元的摩尔体积. 由此计算得 PDXL 的溶度参数值为 $18.6(J/cm^3)^{1/2}$, PAA 的溶度参数值为 $22.4(J/cm^3)^{1/2}$. 由图 1 可知, 不同组成的网络在一系列溶剂中的平衡溶胀度均在溶度参数 19.4 和 22.2 处出现一峰值. 这说明网络在靠近 PDXL 的溶度参数(δ_{PDXL})或靠近 PAA 的溶度参数(δ_{PAA})的溶剂中溶胀时均可获得溶胀度的一个峰值. 同时还观察到在网络 AA-*b*-95 中, 在溶度参数 19.4 处(δ_{PDXL})的峰较网络 AA-*b*-65 尤其是 AA-*b*-50 高得多. 这是因为 AA-*b*-95 网络中 PDXL 的含量比例达 95%, 因而在 PDXL 的溶度参数(9.3)附近的

溶剂中 PDXL 链段可充分伸展, 使网络获得很高的溶胀度. 同样由于在网络 AA-*b*-95 中聚丙烯酸的含量很少, 因而在溶度参数值为 22.2 处(δ_{PAA})出现的峰值不太突出. 说明随着网络中 PDXL 含量的增加, PDXL 的溶度参数值对网络的溶胀度贡献增大. 对于网络 AA-*b*-50, 其 PAA 的含量在所选三种网络中是最高的, 相应的 PDXL 含量最低. 可以看到网络在溶度参数值 19.4 ~ 19.8(δ_{PDXL})范围内的溶剂中尽管也表现为一峰值, 但与其他两种网络相比, 具有相对较低的溶胀度. 而在溶度参数为 22.2 处(δ_{PAA})的溶剂中的溶胀度较另两种网络具有较高的峰值. 说明随着网络中丙烯酸含量的增加, 聚丙烯酸的溶度参数值对网络的溶胀度贡献增大. 由此可知, 溶剂的溶度参数在一定意义上决定了网络的溶胀程度.

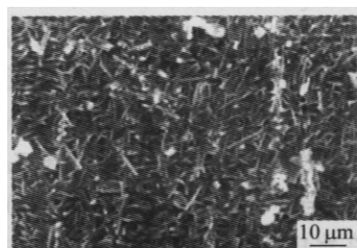


Fig. 2 SEM pattern of networks AA-*b*-95

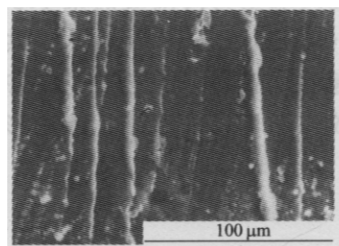


Fig. 3 SEM pattern of networks AA-*b*-50

网络在水中及有机溶剂中均可溶胀, 在溶胀行为上与两亲网络具有相似性. 而两亲网络的这一性质已证明是由于两亲网络中存在微相分离的结构所致. 由此可推测本文制备的由两种亲水性单体共聚形成的网络中也存在相分离. 图 2 和图 3 分别为网络 AA-*b*-95 及 AA-*b*-50 在扫描电子显微镜下观察得到的图形. 由图 2 可以看到网络中存在结晶的结构. 这是由于在网络 AA-*b*-95 中, PDXL 为主要组成链段, 而 PDXL 链段为具有高度有序结构的聚合物, 因而在这一网络中可以观察到部分结晶现象. 图 3 中可看到网络 AA-*b*-50 中存在明显的相分离现象. 这是由于这一网络是由 PDXL 及 PAA 两个主要链段组成, 两者具有不同

的结构与性能. 根据资料表明, PDXL 的玻璃化转变温度在 -80°C ^[6], 而 PAA 的玻璃化转变温度在 106°C , 由此可知两种链段的柔性相差甚远, PDXL 是柔性链, 而 PAA 则是刚性链, 因而在由两种链

段组成的网络中会产生微相分离. 由此可知, 在这种亲水性凝胶中不仅存在微相分离结构, 而且随着网络中两种共聚组分比例的改变, 微相分离的程度也会不同.

REFERENCES

- 1 Williams Joel M, Schulten H R, Vanderborgh N E, Walker R D. *Polymer*, 1992, 33: 4630 ~ 4634
- 2 Benhira A, Franta E, Francois J. *Macromolecules*, 1992, 25: 5697 ~ 5704
- 3 Goethals E J, Ronny R D, Hilde C D, Patrick J H. *Makromol Chem, Macromol Symp.* 1991, 47: 151 ~ 162
- 4 Du Juan(杜鹃), Peng Yuxing(彭宇行), Zhang Tingting(张婷婷), Ding Xiaobin(丁小斌), *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 441 ~ 445
- 5 He Mangjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠), *Polymer Physics(高分子物理)*. Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 2000. 114
- 6 Goethals E J, Walraedt S R, Han X H, Trossaer G G, Hartmann P J. *Macromol Symp.* 1996, 107: 111 ~ 124

EFFECTS ON SWELLING BEHAVIOR OF HYDROPHILIC POLY(AA-*b*-DXL) NETWORKS

DU Juan, PENG Yuxing, DING Xiaobin, ZHENG Zhaohui, ZHANG Wenchuan

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract A detailed research on poly(AA-*b*-DXL) networks as a continued paper was reported here. The copolymer networks poly(AA-*b*-DXL) as a combined two hydrophilic parts of PDXL and PAA, not only possess the pH sensitivity, but also can swell in both water and organic solvents. The effects on the swelling behavior of hydrophilic poly(AA-*b*-DXL) networks were deeply reported. The results showed that the solubility parameters of solvents and constituents of the networks have a great influence on the swelling behavior of poly(AA-*b*-DXL) networks. It means that the networks can reach high swelling degree when the solubility parameter of the solvent is close to either that of the PDXL segments or that of the PAA segments. A micro-phase separation structure was observed and explained. By SEM analysis, the microphase conformation can be clearly observed. No obvious microphase separation was observed when the PDXL content is much higher than that of the PAA. With increase of PAA content in the network to 50 wt%, there is an obvious phase separation.

Key words 1,3-Dioxolane, Polymer networks, pH-Sensitive