

可溶解的聚氨酯脲微凝胶的合成及其分子尺寸的测定^{*}

陈胜男¹ 芮嘉明¹ 杨晓英² 于芳菲¹ 安英丽¹ 左 集¹ 栗方星^{1**} 何炳林¹

(¹吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 化学学院 南开大学 天津 300071)

(²天津医科大学药学院 天津 300070)

摘 要 以聚氧化亚甲基二醇、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和己二胺为原料,利用高分子在溶液中基本形态是无规线团的特征,设计了一个含有分子内和分子间反应的交联聚合体系,由于分子内反应与分子间反应是一对竞争反应,使得交联过程得以控制,在溶液聚合体系中合成了可溶解的微凝胶.在分子尺寸测定过程中,发现了这种高分子在溶液中非常容易形成分子簇,且分子簇的形成与解离处于不平衡之中,这可能是交联高分子的一种特殊的溶液行为.

关键词 分子内反应,分子间反应,微凝胶,分子簇

到目前为止,控制交联过程仍是一件极为困难的工作,然而对这项工作的研究却从没有停止过.早在1934年 Staudinger 首先以苯乙烯和二乙烯基苯为原料在稀溶液中合成了可溶解的交联高分子^[1]. Baker 于1949年用乳液聚合的方法合成了这类高分子,将其称之为微凝胶,并认为这是一种新型高分子^[2]. 近来微凝胶又被定义为分子内交联的高分子^[3~5]. 目前稀溶液聚合^[6,7]和乳液聚合^[8,9]仍是合成这类高分子的主要方法.事实上,上述两个聚合体系中的交联过程并没有受到控制,只是由于空间距离及乳化剂分子的分割作用得到了具有分子尺寸的聚合物微粒而已.

交联过程难以控制的主要原因是聚合体系内没有一个与交联过程相抗衡的反应,交联过程可以无限发展,若交联聚合体系能含有一个与交联过程相竞争的反应,交联过程必将能受到控制.高分子在溶液中的基本形态是无规线团,如果两种能互相反应的官能团同时分布在高分子链上,就

将发生线团内的反应,这种反应称为分子内反应(见图1中a处).这个反应不增加分子量却在分子内部产生环型结构(也是交联结构的一部分).那些暴露在线团外的官能团将发生线团之间的反应,这种反应称为分子间反应(见图1中b处).分子间反应使分子量增加,并产生交联结构,如果这个反应不能受到控制,必将产生不能溶解的交联聚合物.聚合后期,线团体积越来越大,活性端基越容易被包裹到线团内部(见图2),越容易发生线团内部反应,当大量官能团被分子内反应消耗掉后,分子间反应很难进行,从而使交联过程受到控制,本文在合成聚氨酯脲的体系^[10]中利用—NCO基团与—NHCOO—和(—NHCO)₂N—中的氢原子能反应的特点^[11],设计了上述的交联聚合体系.最终合成了可溶解的微凝胶而不是交联聚合物.在分子尺寸测定过程中,也发现了这种微凝胶的溶液行为与线型等其它高分子有很大区别.

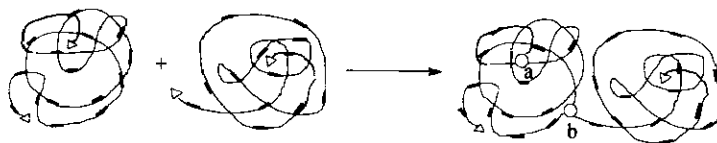


Fig. 1 Reaction between two unimolecular coils

— Reactive groups distributed on the macromolecular chain;

△ The active end groups; ○ Cross-linking point

^{*} 2002-10-18 收稿, 2002-11-29 修稿; 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室开放基金资助项目; ^{**} 通讯联系人

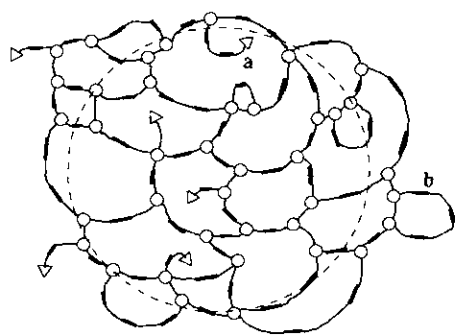


Fig. 2 Structure of microgel

The dashed circle represents the macromolecular coil; The outside of the circle is the surface of the coils.

a) Pendent free cyclic structure on the framework;

b) The free cyclic side chain on the surface of coil

1 实验部分

1.1 原料

聚氧化四亚甲基二醇 (Polytetramethylene glycol, PTMG) 由本实验室自制^[12], 分子量为 1200. 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (4, 4'-Diphenylmethane diisocyanate, MDI) (烟台万华集团) 和己二胺 (Hexanediamine, HA) (天津化学试剂一厂) 均通过减压蒸馏而提纯. 溶剂是 *N,N*-二甲基甲酰胺 (*N,N*-Dimethyl formamide, DMF) (天津化学试剂一厂) 使用前用苯共沸蒸出水, 再减压蒸馏.

1.2 聚合

在氮气保护下, 将 15 g MDI 加入反应瓶中, 待其熔融后, 滴加 32 g PTMG. 反应在 60℃ 下进行 1 h. 冷却到室温后, 加入 150 mL DMF 和 HA (分别为 3.48, 2.44 和 1.74 g), 在室温下反应 0.5 h. 再升温至 80℃, 继续反应 4 h. 反应结束后, 将聚合物溶液倒入模具中, 样品在 70℃ 下, 于真空烘箱内干燥到恒重, 得到的聚氨酯脲薄膜的厚度约为 2 mm. 各样品的投料摩尔比 PTMG:MDI:HA 分别为 1:2:1, 1:2:0.7 和 1:2:0.5.

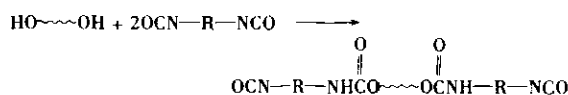
1.3 分子尺寸的测定

在 25℃ 下使用光子相关仪测定分子尺寸, 激光的波长为 514.5 nm, 实际功率为 200 mW. 溶剂是 DMF, 样品溶液通过高速离心除尘^[13].

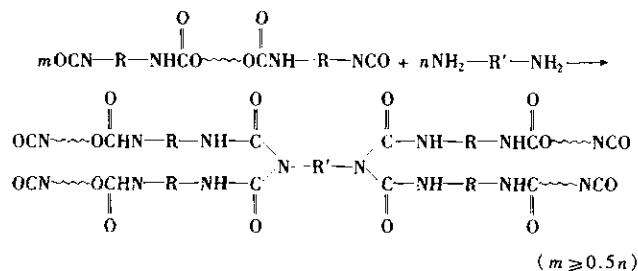
2 结果与讨论

2.1 微凝胶的合成

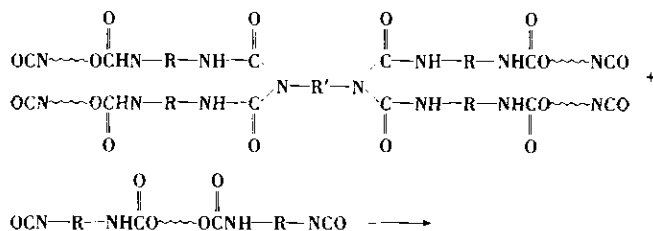
2.1.1 交联过程的控制 在本文设计的含有分子内和分子间反应的交联聚合体系中, 主要反应如下:

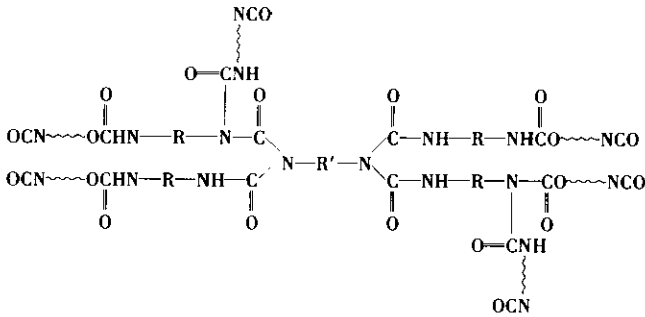


Scheme 1

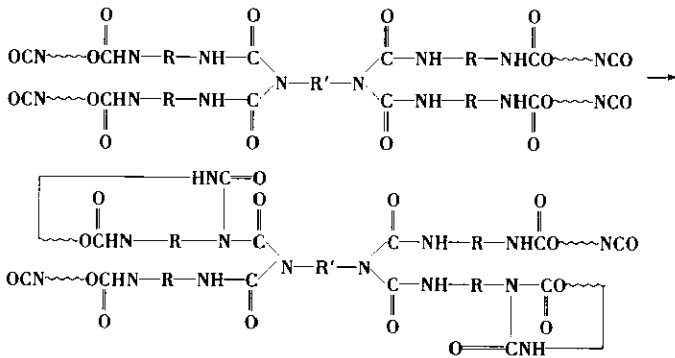


Scheme 2





Scheme 3 Intermolecular reaction



Scheme 4 Intramolecular reaction

式(1)形成了由—NCO 封端的预聚物,式(2)是 HA 的扩链反应,由于采用逐渐减少 HA 用量的方法,所以仍生成由—NCO 封端的低聚物.从式(2)可以看出,在预聚物分子上含有很多—NHCOO—和(—NHCO)₂N—基团,过量的一NCO 将发生式(3)和(4)的反应.式(3)为分子间反应,式(4)为分子内反应.二者消耗同样的官能团,所以是一对竞争反应.当大量的一NCO 被式(4)消耗掉时,式(3)的反应将会受到抑制,不能无限发展,从而使交联过程得到控制.本文中假定 HA 的 4 个氢原子都参加反应,最大投料摩尔比是 PTMG:MDI:HA = 1:2:0.5,如果 HA 的用量超过这个比例时,交联过程就难以控制.在上述的反应中,分子间和分子内反应的几率可由扩链剂用量控制,扩链剂用量越少,分子尺寸越大^[14],聚合物的机械强度越高^[15].

2.1.2 扩链剂用量对交联结构的影响 如果扩链剂用量的摩尔比符合 PTMG:MDI:HA = 1:2:0.5 则生成如式(2)所示的聚合物.若减少扩链剂用量,将生成式(3)和(4)所示的分子结构,即硬段微区内硬段基团数量增多,这相当于提高了交联点密度,即提高了交联度,所以扩链剂用量越少交联度越高.

2.2 分子尺寸的测定

2.2.1 一个特殊现象及其解释 根据上述反

应,通过减少扩链剂用量,制备了一系列样品,编号为 1200H-X,其中 1200 为 PTMG 的分子量,H 代表扩链剂己二胺,X 是己二胺中氨基的氢原子个数与由式(1)形成的预聚物中端基个数的比值(H/NCO),当 X = 1 时,扩链剂用量没有减少,样品编号为 1200H-1,而对于 1200H-0.7 样品,X = 0.7,扩链剂的用量减少了 30%.本文利用激光光散射技术,测定了 1200H-1,1200H-0.7 和 1200H-0.5 样品的分子尺寸,结果列于表 1~表 3.

在测定过程中每一个样品溶液都测定 6 次,为了方便比较各样品的溶液行为,规定 Average(简称为 AE)表示平均值,Range(简称为 RE)为该

Table 1 Particle diameters of 1200H-1sample at different concentration

Sample	No. 1-1 ^a	No. 1-2	No. 1-3	No. 1-4
Concentration (10 ⁴ g/g)	10.8	2.15	0.215	0.0215
Particle diameter (nm)		517	93	
		488	87	
		517	81	
		475	78	
		499	92	
		561	91	
Average ^b (nm)		510	87	
Range ^c (nm)		86	15	

^a The first number represents different sample, and the second one represents different concentration.

^b Average is the average number of the six readings.

^c Range is the difference between the maximum and minimum readings. In Table 2 and Table 3, range and average are processed in the same way.

数的变化范围.图 3 中每个小图都是依据一次测定结果绘制的曲线,3 个图中的曲线有很大差别.从表 1~表 3 中可知,溶液的粒径随浓度的降低而变小(随浓度的降低而变化),说明高分子在溶液中形成了分子簇.粒径的不断变化说明分子簇的形成和解离处于不平衡之中,任一瞬间其粒径及其分布都不同,这种情况与图 3 完全相符.从上述的反应可知,本文的聚合体系为一交联聚合体系,高分子具有立体网状结构.上述的实验结果证明这样的网状结构高分子在溶液中容易粘连到一起形成分子簇,分子簇之间的碰撞会形成更大的分子簇,解离出的高分子可以加入到另一个分子簇中,也可能互相再形成分子簇,由于这种过程无法达到平衡,才出现了读数不断变化的现象.在测定分子量是 3.7×10^7 的线型聚丙烯酰胺^[16]和分子量是 10^6 的线型聚苯乙烯^[17,18]的分子尺寸过程中并没有出现上述的现象,说明本文合成的高分子的结构确实与线型结构有很大区别.

Table 2 Particle diameters of 1200H-0.7 sample at different concentration

Sample	No. II-1	No. II-2	No. II-3	No. II-4
Concentration (10^4 g/g)	10.4	2.08	0.208	0.0208
Particle diameter (nm)	1725	1639	309	926
	1446	1634	300	954
	1591	1617	304	955
	1577	1660	300	962
	1490	1691	295	952
	1542	1681	300	1026
Average (nm)	1562	1654	302	963
Range (nm)	279	74	14	100

Table 3 Particle diameters of 1200H-0.5 sample at different concentration

Sample	No. III-1	No. III-2	No. III-3	No. III-4
Concentration (10^4 g/g)	9.8	1.96	0.196	0.0196
Particle diameter (nm)	1193	781	730	548
	1165	771	678	569
	1334	766	620	588
	1328	740	613	622
	1242	744	583	646
	1156	730	628	731
Average (nm)	1236	755	642	617
Range (nm)	178	51	147	183

2.2.2 扩链剂用量对溶液粒径的影响 表 1 的 No. I-1 溶液没有测得数据,可能是由于溶质在高速离心过程中被分离掉,这说明在这个浓度条件下高分子形成了质量很大的分子簇,其粒径可能远大于 No. II-1 的粒径.从表 1~表 3 中的 3 个 No. 1 溶液的粒径可知,在 No. 1 溶液中,随扩链剂

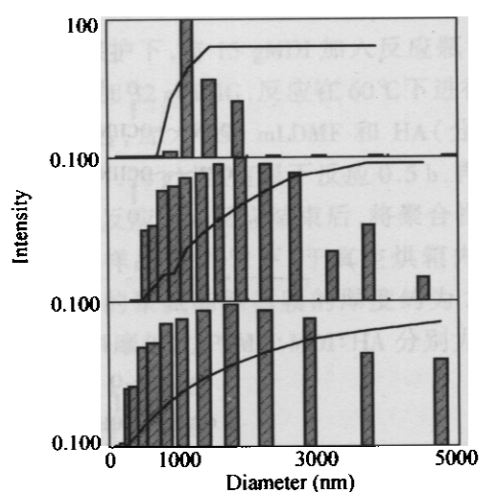


Fig. 3 Distribution of the particle diameter of No. II-1 solution

用量的降低分子簇粒径变小.从上述反应可知,随扩链剂用量减少,交联点密度升高,所以 1200H-1 的微凝胶交联结构最松散.在 No. 1 溶液中,其交联结构就完全舒展,舒展开的网状结构容易粘连到一起形成很大的分子簇.而另两个样品由于交联点密度高,在溶液中的线团结构比较紧密,在 No. 1 溶液浓度下,其交联结构还未能明显舒展,形成分子簇的能力相对较低,故分子簇的粒径较小,在高速离心作用下,没有被分离掉.

在上述的 3 个表中, No. 2 溶液的浓度是 No. 1 溶液的 1/5, No. 2 溶液的测试结果与 No. 1 溶液有很大区别. 3 个溶液的 AE 分别是 510、1654 和 755 nm. 在 No. 2 溶液的浓度下, 1200H-1 的粒径最小, 这说明它的松散的交联结构随着浓度的降低形成分子簇的能力也明显下降. 也说明它的交联结构在 No. I-1 溶液浓度下确已经完全舒展. 而 1200H-0.75 和 1200H-0.5 的交联结构比较紧密, 随着浓度的降低, 分子簇粒径大小受到两个因素的影响. 一方面分子簇的解离速度加快, 会使分子簇粒径变小; 另一方面, 微凝胶的交联结构得以舒展, 不仅可以直接导致分子簇粒径的增大, 而且还能提高了分子簇的形成能力, 也会使分子簇的粒径变大. 如果前者的作用大, 则分子簇粒径变小, 如果后者的作用大, 则分子簇粒径增大, 后者的作用越大, 分子簇的粒径就越大. No. II-2 的 AE 不但没有随浓度降低而变小, 而是比 No. II-1 的 AE 还大, 说明在 No. II-2 溶液中, 1200H-0.7 的微凝胶的舒展对形成分子簇的影响大于浓度降低的影响, 所

以就得到了上述的实验结果.由于 No. II-2 的 RE 明显降低,所以在此溶液内,分子簇的形成和解离更接近平衡点.No. III-2 溶液的 AE 比 No. III-1 的有明显下降,是因为 1200H-0.5 的交联程度要高于 1200H-0.7,1200H-0.5 的微凝胶的交联结构更难以舒展,在 No. III-2 溶液内,微凝胶的体积没有明显的膨胀,形成分子簇的能力没有提高.在解离速度加快的情况下,AE 明显变小.

在 3 个表中, No. 3 溶液 AE 的变化情况与 No. 2 溶液的情况也有很大区别, No. I-3 的 AE 比 No. I-1 和 No. I-2 都明显降低,特别是 RE 只有 15 nm,说明 No. I-3 溶液内分子簇的形成与解离基本上处于平衡状态. No. II-3 的 AE 从 No. II-2 的 1654 nm 下降到 302 nm,这说明 1200H-0.7 的交联结构在 No. II-2 溶液中已基本舒展,而在 No. II-3 溶液内没有进一步舒展,所以形成分子簇的能力没有提高,随着解离作用的增强分子簇的粒径明显下降. No. III-3 的 AE 与 No. III-2 相比并没有明显下降,而 RE 却明显升高,达到了 147 nm,这说明 No. III-3 溶液内分子簇的形成与解离更远离了平衡状态.这种情况与 No. II-2 溶液内发生的变化完全类似,只是由于 1200H-0.5 的交联程度较高,所以这种情况发生在 No. 3 溶液内.

3 个 No. 4 溶液 AE 和 RE 的变化与 No. 3 溶液仍有很大区别,没有测出 No. I-4 溶液的 AE 和 RE,其主要原因是样品的分子量可能较小.这个结果显示,如果分子尺寸约为 90 nm,在 No. 4 溶液中散射光强就很弱,因而没有信号显示,这说明 1200H-1 的高分子在 No. I-3 溶液中基本上以单分子存在. 3 个样品中该样品的单分子尺寸最小,说明在 1200H-1 的聚合体系内同样也发生式(3)和(4)的反应.因为这两个反应是不可避免的,减少扩链剂用量只是增长式(3)和(4)的发生的几率而已.由于扩链剂用量较多,所以分子量会很快增大,这样端基很容易被包裹到线团内部发生式(4)的反应,与其它两个样品相比 1200H-1 的单分子尺寸很小,所以说明聚合体系内发生了较高几率的式(4)的反应.(由于本文使用的扩链剂是己二

胺,己二胺是很强的交联剂,所以每个样品的分子量都能是非常大的.特别是 1200H-1 使用的己二胺最多,本应有很大的分子量,但事实上,1200H-1 的尺寸最小,说明聚合体系内式(4)反应的几率非常高. No. II-4 溶液的 AE 达到 963 nm,而 No. II-3 溶液的 AE 只有 302 nm,说明 1200H-0.7 的微凝胶的体积在这个溶液发生了充分的膨胀. No. II-3 的 AE 比较小,且 RE 也很小,只有 14 nm,说明在 No. II-3 的溶液内分子簇极少,即 No. II-3 的 AE 是在该浓度下体积未发生充分的膨胀的单分子尺寸. No. II-4 的 AE 是体积充分膨胀的单分子尺寸,由于 No. II-4 的 RE 仍达到 100 nm,所以溶液内还有少量分子簇,从 No. II-4 的 6 个读数可以看出,其中 5 个数据比较接近,只有一个数据比较大,说明分子簇的出现是偶然的, No. II-4 的单分子尺寸可能会比 963 nm 稍小些. No. III-4 溶液内分子簇的变化可能更复杂一些,然而这个变化过程仍然与 No. II-2 溶液内发生的变化完全一样.只是由于 1200H-0.5 的交联点密度更高一些,所以这个变化过程不但发生在 No. III-3 溶液中,也出现在 No. III-4 溶液内.这证明了 1200H-0.5 样品的微凝胶的交联结构比 1200H-0.7 的交联结构还难舒展;交联度高的微凝胶形成分子簇的能力更强;随扩链剂用量的减少,微凝胶的交联结构确实发生了很大变化.

综上所述,在本文的反应体系中,两种能够互相反应的官能团同处于一个高分子链上,形成了分子内和分子间反应,二者是一对竞争反应,其存在使交联过程得以控制.通过其在溶液中的特殊行为可知本文合成的聚氨酯脲微凝胶确实具有交联结构,扩链剂的用量影响交联结构的状态,扩链剂用量越少交联度越高,交联结构越紧密.微凝胶在溶液中易形成分子簇,分子簇的粒径受到浓度的影响.当浓度降低时,一方面分子簇解离速度增大,另一方面交联结构易舒展,提高了分子簇的形成能力.前者使分子簇粒径变小,后者则增大分子簇的粒径,分子簇粒径的变化取决于两种作用的强弱.

REFERENCES

- 1 Staudinger H, Husemann E. Ber, 1934, 68: 1618 ~ 1634
- 2 Baker W O. Ind Eng Chem, 1949, 41: 511 ~ 520
- 3 Funke W, Bauer H, Joos B, Kaczun J, Kleiner B, Leobelt U, Okay O. Polym Int, 1993, 30: 519 ~ 523
- 4 Abrol S, Solomon D H. Polymer, 1999, 40: 6583 ~ 6589
- 5 Abrol S, Caulfield M J, Qiao G G, Solomon D H. Polymer, 2001, 42: 5987 ~ 5991

- 6 Okay O, Durmaz S, Erman B. *Macromolecules*, 2000, 33: 4822 ~ 4827
- 7 Rangelov S, Brown W. *Polymer*, 2000, 41: 4825 ~ 4830
- 8 Miyata M, Funke W. *Makromol Chem*, 1983, 184: 755 ~ 762
- 9 Zhao Y, Zhang G Z, Wu C. *Macromolecules*, 2001, 34: 7804 ~ 7808
- 10 Ma J W (马敬文), Ma D H (马德柱), Li Y J (李英杰), Xu M (徐懋). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2000, (4): 426 ~ 431
- 11 Solomon D H (ed). *Step-Growth Polymerization*. New York: Marcek Dekker, 1992. 95 ~ 113
- 12 Li F X (栗方星), Wang H J (王红军), Li C G (李春刚), Ma K Q (马克勤). *J Polym Sci: A Polym Chem*, 1994, 52: 1939 ~ 1947
- 13 Zuo J (左桢). *Principles and Applications of Laser Light Scattering in Polymer Science (激光散射原理及在分子科学中的应用)*. Zhengzhou (郑州): Press of Science and Technology of Henan (河南科学技术出版社), 1994. 65 ~ 70
- 14 Li F X (栗方星), Zuo J (左桢), Song D H (宋大海), Li Y T (李玉挺), Ding L H (丁文翰), An Y L (安英丽), Wei P (魏鹏), Ma J B (马建标), He B L (何炳林). *Eur Polym J*, 2001, 37: 193 ~ 199
- 15 Li F X (栗方星), Zuo J (左桢), Dong L M (董丽美), Wang H J (王红军), Luo J Z (罗家忠), Han W R (韩卫荣), Huo Y J (霍玉杰). *Eur Polym J*, 1998, 34(1): 59 ~ 61
- 16 Ying Q C, Wu C W, Chu B, Farinato R, Jackson L. *Macromolecules*, 1996, 29: 4646 ~ 4654
- 17 Kratochvil P. *Pure and Appl Chem*, 1982, 54: 379 ~ 393
- 18 Toporowski P M, Roovers J. *Macromolecules*, 1978, 11: 365 ~ 368

SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYURETHANEUREA MICROGELS AND MEASUREMENT OF THEIR MOLECULAR DIMENSION

CHEN Shengnan¹, RUI Jiaming¹, YANG Xiaoying², YU Fangfei¹, AN Yingli¹,
ZUO Ju¹, LI Fangxing¹, HE Binglin¹

(¹ State Key Lab of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(² Pharmaceutical College, Tianjin Medical University, Tianjin 300070)

Abstract A polymerization system, which contains inter- and intramolecular reactions, was designed on the basis of the random coil type morphology of macromolecules in solutions. The polytetramethylene glycol, 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate and hexanediamine were used to synthesize the soluble microgels in concentrated solutions successfully. Through varying the use level of the extender *i. e.* hexanediamine, a series of samples were obtained, namely 1200H-*X*, where 1200 stands for the molecular weight of soft segments, H stands for the extender and *X* is the ratio of the number of hydrogen of hexanediamine and that of end groups of the oligomer (from scheme 1). In our system two kinds of functional groups that can react with each other located in the same macromolecular chain, resulting in the existence of inter- and intramolecular reactions, which were a pair of competitive reactions. In the presence of the intramolecular reaction the intermolecular reaction was prevented from unlimited development, so the cross-linking process was controlled, producing the soluble and fusible microgels *i. e.* cross-linked macromolecules instead of cross-linked polymer macrogels. By using the technique of dynamic light scattering, the molecular dimensions of the samples in solution were measured at different concentrations, showing a sharp distinction of solution behavior between this kind of cross-linked macromolecules and other macromolecules such as the linear ones. It was found that this kind of macromolecules possessed cross-linked structure, which was affected by the use level of the extender: the less the extender was used, the more compact the cross-linked structure was. In solutions these macromolecules preferred to form molecular clusters. The formation and disassociation of molecular clusters was off balance, and the solution concentration had influence on the size of the molecular clusters.

Key words Intramolecular reaction, Intermolecular reaction, Microgel, Molecular cluster