

不同交联剂对甲基丙烯酸- β -羟乙酯/E-51 双甲基丙烯酸酯 聚合物水凝胶性能的影响*

王建全 吴文辉**

(北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

摘 要 以水溶性单体甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA)与大分子交联剂 E-51 双甲基丙烯酸酯(E-51-DMA)(质量比 HEMA/E-51-DMA = 90/10)为主要原料,分别引入了 5 种小分子交联剂: N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、二乙烯基苯(DVB)、双甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA)、1,1,1-三(丙烯酰氧甲基)丙烷(TAP)和 2,2,2-三(丙烯酰氧甲基)乙醇(TAE),采用本体聚合方法合成了 5 个系列的聚合物水凝胶.研究了小分子交联剂的类型及用量对水凝胶溶胀性能、杨氏模量以及有效交联密度 ν_e 和聚合物-水相互作用参数 χ 的影响,并比较了不同交联剂的交联效率.结果表明,随着小分子交联剂用量的增大,水凝胶平衡含水量 EWC 逐渐降低,聚合物体积分数 ϕ_2 逐渐增大,反映聚合物网络结构的有效交联密度 ν_e 以及热力学参数聚合物-水相互作用参数 χ 值也随之增大.通过理论交联密度和有效交联密度的线性拟合,得到所选用的 5 种小分子交联剂在 E-51-DMA/HEMA90 水凝胶体系中的交联效率,其顺序为 DVB > EDMA > TAE > MBA $\approx$ TAP.

关键词 水凝胶, 溶胀行为, 有效交联密度, 交联效率, 相互作用参数

聚合物水凝胶是在水中溶胀并保持大量水分而又不溶解的聚合物网络^[1],“网络”结构中高分子链之间的交联起着至关重要的作用,它阻止了水溶性高分子链在水溶液中的溶解^[2],而且也赋予了水凝胶的强度.在众多的水凝胶合成方法中,将含有双键的水溶性单体在交联剂存在下进行自由基聚合是一种较为常用的方法.自由基聚合中的交联剂必须含有两个或两个以上的双键,在聚合过程中将线性的高分子链连接起来,构成空间网状结构.以甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA)为基体的水凝胶一直受到人们的重视,研究者采用了不同的多官能团化合物作为交联剂. Peppas 等^[3]系统地研究了双甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA)作为交联剂制得的 PHEMA 水凝胶. Lou 等^[4,5]详细地研究了双官能团的丙烯酸酯基化合物双甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA)、1,4-丁二醇双甲基丙烯酸酯(BDMA)、2,3-二羟基丁二醇-1,4-双丙烯酸酯(HDMA)与烯丙基化合物 1,5-己二烯-3,4-二醇(DVG)和 1,5-己二烯(HD)作为交联剂对 PHEMA 水凝胶及亲水海绵体力学性能的影响. Kuo 等^[6]将聚乙烯醇(PVA)的部分羟基用丙烯酰氯进行了酯化(酯化程度达到 48%)制备了多官能团的大分子交联剂 PVA-AA,用于合成了 HEMA 基的水凝胶, PVA-AA 的质量分数最多达到了 30%.

Gomez 等^[7]研究了不同官能度的交联剂 EDMA、2,2',2''-次氮基三乙基三丙烯酸酯(NTETA)和季戊四醇四丙烯酸酯(PETA)对 HEMA 基聚合物多孔网络结构的影响.

本课题组引入了一种环氧树脂改性的双官能团低齐聚物作为大分子交联剂,采用本体聚合的方法,合成了 HEMA 基水凝胶,鲜见文献报道.该大分子交联剂是双酚 A 环氧树脂 E-51 在催化剂作用下与甲基丙烯酸反应制得(结构式如图 1),将其命名为 E-51-DMA.由于双酚 A 结构具有较强的刚性,E-51-DMA 与 HEMA 共聚可得到高强度的水凝胶材料.实验证明,不加小分子交联剂的情况下,质量分数为 10% 的 E-51-DMA 的水凝胶的拉伸强度为 0.51 MPa,较 PHEMA 水凝胶(拉伸强度为 0.15 MPa)提高了 2.4 倍.若在 HEMA/E-51-DMA 聚合体系中加入适量的小分子交联剂,将会引起水凝胶性能的变化.本文固定 E-51-DMA 与 HEMA 的质量比为 10/90,引入了 5 种小分子交联剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、二乙烯基苯(DVB)、双甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA)、1,1,1-三(丙烯酰氧甲基)丙烷(TAP)和 2,2,2-三(丙烯酰氧甲基)乙醇(TAE),它们的结构式如图 1 所示.从分子结构而言,MBA 分子为丙烯酰胺类交联剂单体,亲水性最强;DVB 含有刚性苯环基团,

其疏水性最强;其余 3 种均为丙烯酰氧类单体, EDMA 具有增强链刚性的 α -甲基, 而 TAE 由于分子内羟基与羰基的相互作用使其刚性和亲水性略高于 TAP. 本文研究了小分子交联剂的类型及用

量对所合成水凝胶溶胀性能与杨氏模量的影响, 进而比较了不同交联剂在聚合体系中的有效交联密度以及交联效率;并在此基础上研究了聚合物-水相互作用参数 χ .

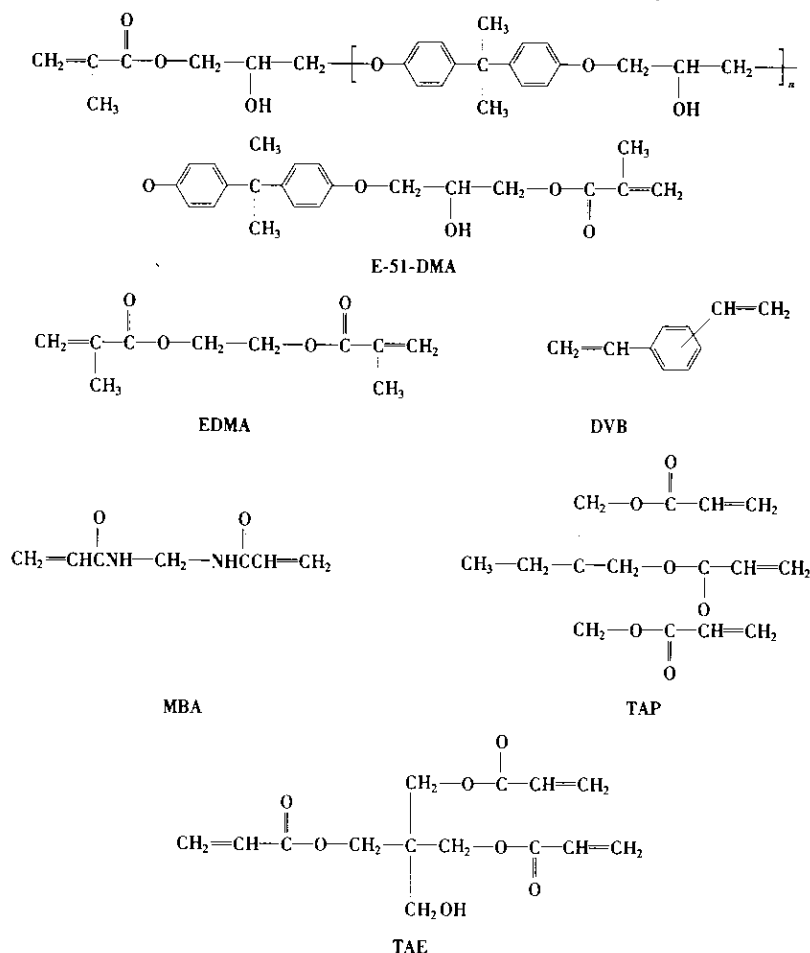


Fig. 1 Structures of various crosslinkers

1 实验部分

1.1 原料

HEMA, 化学纯, 天津市化学试剂研究所; E-51-DMA, 优级工业品, 无锡树脂厂; EDMA, 荷兰 ACROS 公司; MBA, 分析纯, 北京化学试剂公司; DVB, 化学纯, 北京化学试剂公司; TAP 和 TAE, 化学纯, 天津市化学试剂研究所; 过氧化苯甲酰 (BPO), 化学纯, 北京金龙化学试剂有限公司; *N*, *N*-二甲基苯胺 (DMA), 分析纯, 天津化学试剂有限公司.

1.2 水凝胶的合成

将 E-51-DMA 和 HEMA 以质量比 10/90 混合均匀 (本文中将该体系称为 E-51-DMA10/HEMA90), 按比例加入定量的小分子交联剂, 单体

总质量 0.1% 的 BPO 溶解于其中, 通氮 20 min 后加入与 BPO 等质量的 DMA, 倒入 2 mm 深的聚四氟乙烯模具中密封, 于 10℃ 下反应固化 6 h, 取出聚合物. 对应于 5 种小分子交联剂, 制备了 5 个系列的聚合物, 在蒸馏水中吸水溶胀达到平衡, 即得水凝胶. 经测试, 聚合物产率均大于 99.0%.

1.3 水凝胶的溶胀性能测试

交联聚合物从模具中取出后, 切取小片 (质量为 m_0), 浸泡于蒸馏水中, 定期换水, 以提取出聚合物中未反应的水溶性单体, 两周后达到恒重, 质量为 m_e , 将该水凝胶于 80℃ 下真空干燥 24 h, 得到干胶质量为 m_d . 据公式 (1)、(2) 分别计算出水凝胶的平衡水含量 EWC 和聚合物体积分数 ϕ_2 .

$$EWC = \frac{m_e - m_d}{m_e} \times 100\% \quad (1)$$

$$\phi_2 = \frac{m_d/\rho_d}{m_d/\rho_d + (m_e - m_d)/\rho_{H_2O}} \quad (2)$$

式(2)中 ρ_d 、 ρ_{H_2O} 分别为干胶和水的密度。

1.4 密度测定

用发丝系好凝胶于分析天平上称重,质量为 m ,然后将其浸没于无水乙醇中称重,质量为 m' ,运用公式(3)计算密度^[8]。

$$\rho = \frac{m}{m - m'} \times \rho' \quad (3)$$

式(3)中 ρ' 为无水乙醇的密度。

1.5 水凝胶杨氏模量的测定

在溶胀平衡状态,水凝胶切成约 $4\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的片状,每种水凝胶制备 5 个样品。在 Instron 6022 万能材料试验机上进行力学拉伸实验,初始长度为 17 mm ,拉伸速率为 $100\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,测定杨氏模量。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的溶胀行为

针对通过上述小分子交联剂所制备的 5 个系列的 E-51-DMA10/HEMA90 水凝胶样品,测定了交联剂摩尔分数对水凝胶平衡含水量 EWC 和聚合物体积分数 ϕ_2 的影响,分别示于图 2 和图 3 中。

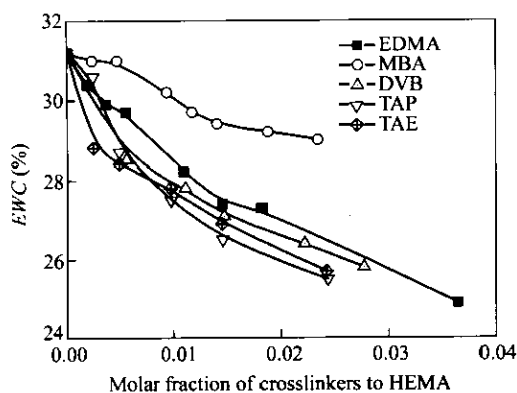


Fig. 2 The effect of various crosslinkers on EWC of E-51-DMA10/HEMA90 hydrogels

如图 2 所示,随着小分子交联剂摩尔分数的增大,水凝胶的平衡含水量 EWC 呈下降趋势,但下降程度又因交联剂的种类而不同。究其原因,在合成水凝胶过程中,随交联剂含量的增大,水凝胶内部产生了更多的交联点,从而阻碍了溶胀过程中水凝胶体积的增大,进而导致其吸水能力的下降;但由于不同交联剂的官能度和亲水性能不同,又导致了 EWC 随交联剂用量下降程度的不同。双

官能团的交联剂 MBA、EDMA 和 DVB 亲水性能逐渐减弱,所以它们交联所得水凝胶的 EWC 曲线依次降低;而 TAP 和 TAE 均为三官能团交联剂,同样的摩尔分数会产生更多的交联点,由它们交联所得的水凝胶 EWC 更小。水凝胶的平衡含水量降低了,势必引起聚合物体积分数的增大,故 ϕ_2 随交联剂变化的趋势是与 EWC 相反的,如图 3 所示。

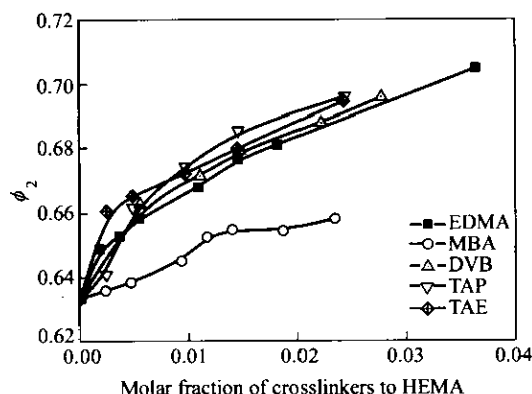


Fig. 3 The effect of various crosslinkers on ϕ_2 of E-51-DMA10/HEMA90 hydrogels

2.2 水凝胶的杨氏模量

如图 4 所示,随交联剂摩尔分数的增大,杨氏模量呈现出不同程度的增大趋势。原因是交联剂用量的增大使水凝胶内部的交联点增多,在降低水凝胶含水量的同时,也增大了水凝胶的刚性。DVB 含有强刚性的苯环基团,EDMA 分子上的 α -甲基能够限制化学键的自由转动^[4],它们的加入都能够较大程度地增加水凝胶的刚性;TAE 分子的刚性略高于 TAP,所以由前者交联所得的水凝胶杨氏模量稍大;MBA 的亲水性能最强,由它交联

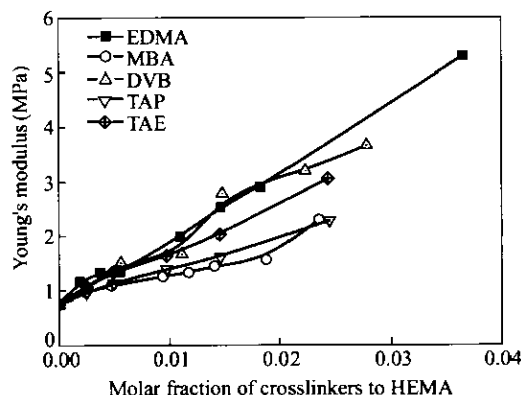


Fig. 4 Dependence of Young's modulus on crosslinkers agent in E-51-DMA10/HEMA90 hydrogels

的水凝胶平衡含水量较高,所以杨氏模量要低于其它几种.

2.3 水凝胶的有效交联密度 v_e 和交联剂的交联效率

根据 Flory 橡胶弹性理论,参照文献[9, 10],由(4)、(5)两式可得到水凝胶内部有效交联密度 v_e 的计算公式(6).

$$\tau = RTv_e\phi_2^{1/3}(\lambda - \lambda^{-2}) \tag{4}$$

$$G = \frac{\tau}{\lambda - \lambda^{-2}} = \frac{E}{3} \tag{5}$$

$$v_e = \frac{E\phi_2^{-1/3}}{3RT} \tag{6}$$

式中, τ 为水凝胶单位面积的受力, λ 为水凝胶受力时的形变, G 为剪切模量, E 为杨氏模量, R 为标准气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, T 为绝对温度.

如图 5 所示,随着交联剂用量的增大,所合成的水凝胶内部有效交联密度 v_e 逐渐增大.根据式(6),水凝胶中 v_e 值可通过杨氏模量 E 和聚合物的体积分数 ϕ_2 计算而得.前面已讨论,交联剂用量的增大使得 E 增大,而 ϕ_2 的变化范围又较小(0.63~0.70),相应地 v_e 值也增大.交联剂用量增大,化学交联随之增多,水凝胶的吸水能力和分子链的自由运动都受到了限制,进而又增大了水凝胶内部疏水基团之间的相互作用——物理交联.

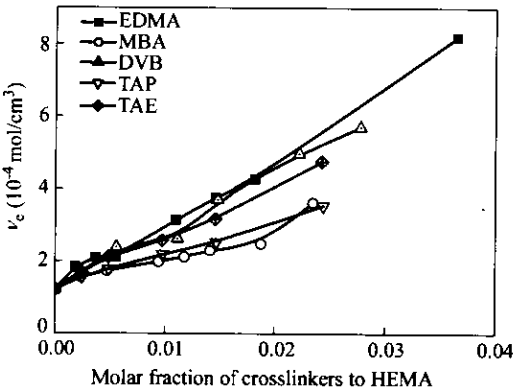


Fig. 5 Influence of various crosslinkers on v_e in E-51-DMA10/HEMA90 hydrogels

为了更好地理解不同交联剂在 E-51-DMA10/HEMA90 体系中所起的作用,有必要探讨一下有效交联密度 v_e 和理论交联密度 v_i 之间的关系,它们在一定范围内存在着线性关系(如式(7)),直线的斜率 β 反映了交联剂在该体系中的交联效率^[4].据文献[11], v_i 可通过式(8)求得.

$$v_e = \alpha + \beta v_i \tag{7}$$

$$v_i = \frac{cf}{2} \tag{8}$$

式中 c 为交联剂浓度,单位 mol/cm^3 ; f 为交联剂官能度,对于 EDMA, MBA 和 DVB, $f=4$; 对于 TAP 和 TAE, $f=6$.

图 6 表示了不同小分子交联剂所得水凝胶的有效交联密度 v_e 和理论交联密度 v_i 之间的关系,通过线性拟合(每条直线相关系数 $R>0.98$)可得出不同交联剂的 v_e-v_i 关系式(从式(9)到式(13)).通过直线斜率的比较可发现各种交联剂在 E-51-DMA10/HEMA90 体系中交联效率的顺序为 $\text{DVB}>\text{EDMA}>\text{TAE}>\text{MBA}\approx\text{TAP}$.交联效率的值是由交联剂本身以及参与交联体系的特性决定的,交联剂 DVB 所对应的 β 值为 0.961,说明其在 E-51-DMA/HEMA 体系中有较高的交联效率,原因可能是通过疏水的苯环与 E-51-DMA/HEMA 体系中的苯环和疏水基之间的相似相容作用而有利于交联反应,使该交联剂具有较高的反应活性.EDMA 在 E-51-DMA/HEMA 体系中也具有较高的反应活性,而且由于其 α -甲基的存在也对 v_e 的提高起着重要作用,与文献[4]报道的结果一致.本文所得 EDMA 所对应的 $\beta=0.933$ 略高于文献[11]报道的 EDMA 在通过本体聚合所得的 PHEMA 水凝胶体系中 β 值($\beta=0.82$),可归因于 EDMA 与大分子交联剂 E-51-DMA 的协同作用. MBA、TAP 和 TAE 相比 DVB 和 EDMA 的交联效率要较低一些,因为它们本身分子结构中既没有强刚性基团苯环,也没有能够限制链自由运动的 α -甲基. v_e 和 v_i 线性拟合所得直线的截距 α 反映了不加小分子交联剂时水凝胶内部的有效交联密度,它主要来自于大分子交联剂 E-51-DMA 产生的化学交联

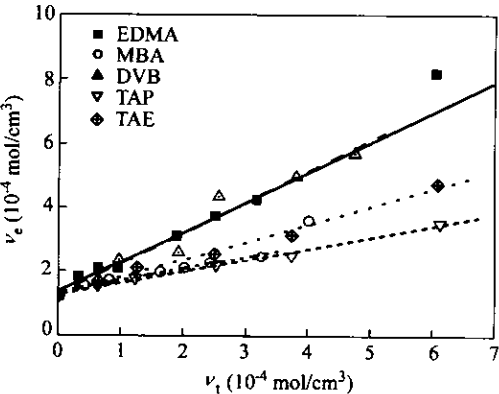


Fig. 6 The plots of v_e against v_i in E-51-DMA10/HEMA90 hydrogels for different crosslinkers

以及高分子链之间的疏水相互作用和聚合物链之间的缠绕作用而产生的物理交联^[4]. 这些作用的总和使得 E-51-DMA10/HEMA90 水凝胶体系在不外加交联剂时的有效交联密度 $v_e = 1.25 \times 10^{-4} \sim 1.38 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$.

$$\text{EDMA: } v_e = 1.377 + 0.933 v_i \quad (9)$$

$$\text{MBA: } v_e = 1.349 + 0.375 v_i \quad (10)$$

$$\text{DVB: } v_e = 1.301 + 0.961 v_i \quad (11)$$

$$\text{TMPTA: } v_e = 1.272 + 0.364 v_i \quad (12)$$

$$\text{PETA: } v_e = 1.269 + 0.557 v_i \quad (13)$$

2.4 聚合物-水相互作用参数 χ

聚合物-溶剂相互作用参数 χ 反映了高分子与溶剂混合时相互作用能的变化. 本文采用的溶剂为水, χ 值越高, 说明聚合物链之间的相互作用越强, 而聚合物与水之间的相互作用越弱. 根据文献[9], χ 值可以根据下式求得:

$$\chi = - \frac{\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + v_2 V_1 (\phi_2^{1/3} - 2\phi_2 f^{-1})}{\phi_2^2} \quad (14)$$

式中 V_1 为水的摩尔体积, 值为 $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

小分子交联剂类型和用量对聚合物-水相互作用参数 χ 的影响示于图 7. 随着交联剂用量增

大, χ 值逐渐增大. 这源于水凝胶内部交联密度的增大, 限制了其溶胀, 相应地降低了聚合物与水之

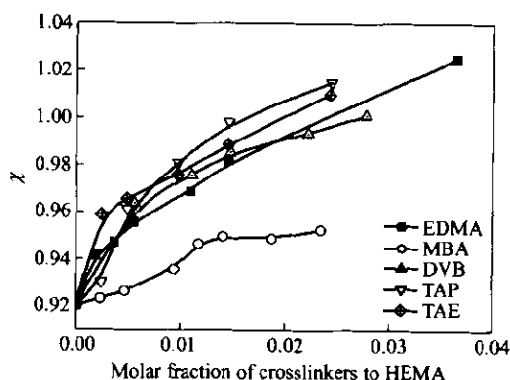


Fig. 7 Influence of various crosslinkers on χ values for E-51-DMA10/HEMA90 hydrogels

间的相互作用, 而增加了高分子链之间的相互作用. 三官能团的 TAP 和 TAE 所得水凝胶的 χ 值较高, 但 TAE 所得水凝胶的 χ 值略低于前者, 是其分子上羟基具有亲水性所致; DVB 和 EDMA 对水凝胶的 χ 值的影响相近; 由于 MBA 的亲水性高于其它几种交联剂, 所以由其交联所得水凝胶的 χ 值最低, 由它交联所得的聚合物与水之间的相互作用最强.

REFERENCES

- 1 Sun Lipin(孙立苹), Du Yunlin(杜予民), Chen Lingyun(陈凌云), Huang Ronghua(黄荣华), Chen Xiao(陈效). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (2): 191 ~ 195
- 2 Hennink W E, Van Norstrum C F. Advanced Drug Delivery Reviews, 2002, 54(1): 13 ~ 36
- 3 Peppas N A, Moynihan H J, Lucht L M. J Biomed Mat Res, 1985, 19(4): 397 ~ 411
- 4 Lou X, Copenhagen C. Polym Int, 2001, 50(3): 319 ~ 325
- 5 Clayton A B, Chirila T V, Lou X. Polym Int, 1997, 44(2): 201 ~ 207
- 6 Kuo S M, Chang S J, Wang Y J. J Polym Res, 1999, 6(3): 191 ~ 196
- 7 Gomez C G, Igarzabal A, Strumia M C. Polymer, 2004, 45(18): 6189 ~ 6194
- 8 Zong Chengzhong(宗成中), Zhang Shuxiang(张书香), Xia Yuzheng(夏宇正), Li Xiaoyu(李效玉), Jiao Shuke(焦书科). China Elastomerics(弹性体), 2003, 13(3): 1 ~ 4
- 9 Huglin M B, Rehab M M A-M. Polymer, 1987, 28(13): 2200 ~ 2206
- 10 Peppas N A, Merrill E W. J Appl Polym Sci, 1977, 21(7): 1763 ~ 1770
- 11 Davis T P, Huglin M B, Yip D C F. Polymer, 1988, 29(4): 701 ~ 706

EFFECT OF VARIOUS CROSSLINKERS ON PROPERTIES OF 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE/E-51-DIMETHACRYLATE POLYMERIC HYDROGELS

WANG Jianquan, WU Wenhui

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Five series of polymeric hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) of 90 wt% and a macromolecular crosslinker — E-51 dimethacrylate (E-51-DMA) of 10 wt% were prepared by bulk copolymerization, crosslinked with *N*, *N'*-methylene-bisacrylamide (MBA), divinyl benzene (DVB), ethylene dimethacrylate(EDMA), 1, 1, 1-triacryloxymethyl propane (TAP) and 2, 2, 2-triacryloxymethyl ethanol (TAE), respectively. The effect of the species and content of crosslinkers on swelling properties, Young's modulus, effective crosslinking density (ν_e) and polymer-water interaction parameter (χ) were studied, and crosslinking efficiencies of various crosslinkers were also compared. As the amounts of crosslinkers increased, a large number of crosslinks will be generated within hydrogels, so the equilibrium water content (EWC) decreased, in contrast, the volume fraction of polymer in hydrogels (ϕ_2) increased. As a result, the enhancement of effective crosslink density (ν_e) concerning network structures and interaction parameter (χ) that represents thermodynamic interaction between water and polymers could be observed. The crosslinking efficiencies of five adoptive crosslinkers in E-51-DMA10/HEMA90 hydrogel systems were fitted from the relationships between effective crosslink density and theoretical crosslink density, and their order was as follows DVB > EDMA > TAE > MBA $\approx$ TAP. The changing magnitudes for these above-mentioned parameters may be attributed to the nature of crosslinkers and their crosslinking efficiencies.

Key words Hydrogels, Swelling behavior, Effective crosslinking density, Crosslinking efficiency, Interaction parameter