

·研究简报·

确定分子量的聚丙烯酸-β-羟乙酯的合成及其水溶液中
水氢键缺损的拉曼光谱学研究*

郭兴林 李福绵**

张树霖

(北京大学高分子科学与工程系 北京 100871) (北京大学物理系 北京 1000871)

关键词 拉曼光谱, 原子转移自由基聚合(ATRP), 聚集谱带, 氢键缺损

水溶性高分子经化学交联可得水凝胶,水凝胶也可由水溶性高分子经物理交联如部分结晶微区,疏水相互作用及缠绕交联得到.线型水溶性高分子在水中以高浓度溶解时,高分子链之间相互搭迭缠绕也能形成物理“交联”.Kitano^[1~4]等研究了聚环氧乙烷、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺和聚乙烯基吡咯烷酮等亲水性高分子水溶液中水分子间的氢键缺损情况,在重量浓度相同的情况下,随着分子量的增大,水分子间的氢键缺损加剧.他们认为分子量大,高分子之间的缠绕就比较严重,在水溶液中就会形成许多小的微区,水分子在这些小微区中形成分子间氢键的能力降低,增加了水分子间的氢键缺损.显然水溶性高分子的链长短及其分布对于链搭迭缠绕影响甚大,但他们实验中所用水溶性高分子的分子量不是窄分布的.为此,我们合成了精致水溶性高分子以研究其水溶液中水的氢键缺损.

我们^[5]报道过用 Raman 光谱方法分析丙烯酸 β-羟乙酯(HEA)和甲基丙烯酸 β-羟乙酯(HEMA)本体聚合所得水凝胶中,水分子间的氢键缺损与交联剂浓度以及交联剂链长的关系.

本文用原子转移自由基聚合(ATRP)方法合成了不同分子量及其分布小于 1.2 的线型 PHEA,测定了不同分子量和不同浓度的 PHEA 水溶液的 Raman 光谱,经三峰高斯拟合方法,分析了 PHEA 水溶液中水分子间的氢键缺损与分子量和水溶液浓度的关系.还研究了不同温度下 PHEA 水溶液中水分子间的氢键缺损.由于 ATRP 方法合成的 PHEA 是分子量分布非常窄的线型高分子,所以更能准确地反映出分子量对水溶液中水的氢键缺损的影响.

单体 HEA(Aldrich)一般含有少量的丙烯酸和歧化反应生成的双丙烯酸乙二酯,以及少量的阻聚剂.实验中采用如下的方法处理:首先把 HEA 溶于两倍体积的乙醚中,用饱和 Na₂CO₃ 溶液洗涤两次,再加入少量 CuCl 作阻聚剂,旋去乙醚.接下来按照参考文献[6]的方法处理.

HEA 的 ATRP 聚合是在玻璃试管中以本体聚合的方式进行的.摩尔投料比为 MBP:CuBr:bipy = 1:1:2,HEA:MBP = 50,150 和 250,其中,MBP 为 2-溴丙酸甲酯(Aldrich),bipy 为 2,2'-联吡啶(北京化工厂,分析纯).对反应体系进行 3 次冷冻真空排气,然后在真空下封管,聚合反应在 90℃ 的油浴中进行.上述 3 种不同比例的反应物的反应时间分别为 3、5 和 8 h.将产物溶于水,过滤掉不溶性物质,然后将浓缩后的水溶液在水中透析一周,最后通过冷冻干燥得到白色的聚合物,与 Matyjaszewski^[6]等的结果比较,本实验的处理方法得到的 PHEA 在 NMR 谱上没有 DMF 和 H₂O 等杂质.所得 PHEA 的分子量及其分布列于表 1 中.

Table 1 Molecular weights and polydispersities of PHEA via ATRP

HEA/MBP	M_n	M_w/M_n
50	2500	1.10
150	4480	1.12
250	5240	1.20

PHEA 的分子量是由凝胶渗透色谱法测得的,并用 NMR 端基分析方法作了校正.所用凝胶色谱仪是由 Waters 公司生产的,凝胶色谱柱的型号为 Styragel HT3 和 HT4,流动相为 DMF (1 mL/min),以聚苯乙烯为标样.将三样品分别配成 5 wt% 及 25 wt% 的水溶液,将 PHEA 水溶液分

* 2000-11-27 收稿,2000-12-11 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59773018 和 59633020);** 通讯联系人

别封在 0.5 mm 的玻璃管内,以便进行 Raman 光谱的测定.

Raman 光谱是用英国 Renishaw 公司的 Renishaw 1000 显微拉曼光谱仪测量的.平行和垂直谱带是在探测器前加偏振片和半波片得到的,采集光谱用背散射方式,所用显微物镜的放大倍数为 50.

Green^[7]等在研究水的 Raman 光谱时提出聚集谱带相对强度 C 值的概念后,Kitano^[1-4]等应用此方法研究了水和高分子体系中水分子间的氢键缺损,并提出了氢键缺损几率 P_d 和每个单体单元所对应的氢键缺陷的 O—H 振子数 N 值的概念.他们是用脱峰的方法计算聚集谱带相对强度的,而我们是用三峰高斯拟合的方法计算 C 值,这在我们前面的工作^[5]中已有论述.即对在 3000 ~ 3800 cm^{-1} 的水的平行谱带 Raman 光谱进行三峰高斯拟合,其最低波数高斯峰的面积与曲线总面积之比就是聚集谱带的相对强度 C .

表 2 是不同分子量不同浓度的 PHEA 水溶液测得的 N 值和 C 值,由表 2 可以看到, C 值随着分子量的增加而降低,说明水分子间的氢键缺损随着分子量的增加而加剧; N 值则随着分子量的增加而增加,即随着分子量的增加,每个单体单元对水分子间氢键的破坏能力增强.图 1 是 5 wt% 和 25 wt% 的 PHEA 水溶液的 C 值与分子量的关系,可以看到,25 wt% PHEA 水溶液的 C 值明显低于 5 wt% PHEA 水溶液的 C 值.这是因为当 PHEA 水溶液的分子量相同时,在高浓度下,PHEA 链段之间容易缠绕搭迭而形成小的微区.这些小的微区使其中的水分子运动受到限制,水分子之间不象自由水那样容易形成氢键,导致了水分子间氢键缺损.

Table 2 The effect of concentration and molecular weight on N values for aqueous solutions of a well-defined PHEA

Run	M_n	M_w/M_n	C		N	
			5 wt%	25 wt%	5 wt%	25 wt%
1	2500	1.10	0.2794	0.2327	4.5	7.0
2	4480	1.12	0.2783	0.2332	5.4	7.0
3	5240	1.20	0.2765	0.2287	7.0	7.6

$C_w = 0.2845$

总体看来,随着分子量的增加,其 N 值在增加,但浓度影响更为明显.当浓度较低时(5 wt%), N 值随分子量的增加由 4.5 增加至 7.0.而在较高浓度下(25 wt%), N 值大致为 7.0

左右,基本不随分子量的增加而有明显增加.这是因为当浓度低时,低分子量的 PHEA 链段之间不易缠绕搭迭,只有高分子量的 PHEA 链段之间才能缠绕搭迭形成小的微区,而当浓度较高时,即使 PHEA 分子量低,其链段之间也很容易缠绕搭迭形成小的微区.此时,分子量大小的影响已经不是破坏溶液中水分子间氢键缺损的主要因素,而浓度才是影响溶液中水分子间氢键破坏程度的主要因素.

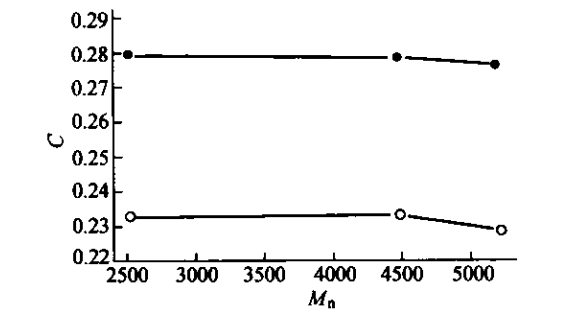


Fig. 1 C versus molecular weight plots for PHEA aqueous solution of 25 wt% (○) and 5 wt% (●)

表 3 是精致 PHEA(分子量为 4480, $M_w/M_n = 1.12$) 的 5 wt% 水溶液在不同温度下的 Raman 光谱分析结果.

Table 3 N values of 5 wt% well-defined PHEA aqueous solution at different temperature ($M_n = 4480$, $M_w/M_n = 1.12$)

$T(^{\circ}\text{C})$	C_{sol}	C_w	N
25	0.2782	0.2816	3.0
35	0.2695	0.2756	5.6
45	0.2617	0.2657	3.8
55	0.2162	0.2163	0.1

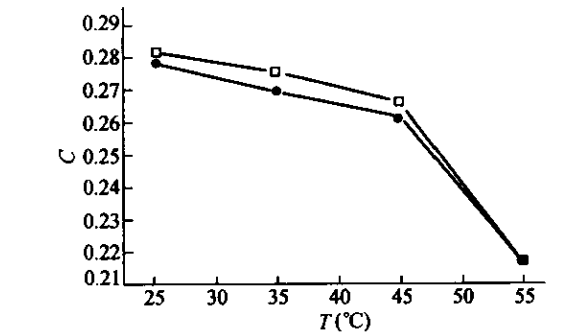


Fig. 2 C versus temperature plots for (●) 5 wt% PHEA aqueous solution and water (□) at different temperature

图 2 是水及精致 PHEA($M_n = 4800$, $M_w/M_n = 1.12$) 的 5 wt% 水溶液的 C 值与温度的关系,可以

看到,随着温度的升高,水及 PHEA 水溶液的 C 值都在降低,当温度升至 55℃ 时,它们的 C 值已经非常接近,此时,该 PHEA 水溶液的 N 值已很小,说明在高温下 PHEA 水溶液中的水分子由于热运动比较剧烈,使与高分子链上的亲水基团形成氢键的水分子数减少.也就是说,在分子水溶液中,温度的升高使高分子链上的亲水基团对水分子之间氢键的破坏能力降低.

25 wt% 水溶液相当于 EWC 为 0.75 的含水量,表 2 中 25 wt% 的 PHEA 水溶液的 C 值和 N 值

与文献[5]表 3 中 EWC 值为 0.78 左右的 HEA 水凝胶的 C 值和 N 值较为接近.说明这两种水-高分子体系的微观形态和结构,由高分子链形成的间隙的大小也是比较接近的.当然这有待用其他技术,如 NMR 来进一步证明.

综上所述,通过对 ATRP 方法合成的窄分布的 PHEA 水溶液中水的 Raman 光谱分析,更好地了解了高分子水溶液中分子量对水分子间的氢键缺损的影响.

REFERENCES

- 1 Terada T, Maeda Y, Kitano H. *J Phys Chem*, 1993, 97: 3619 ~ 3622
- 2 Terada T, Maeda Y, Kitano H. *J Phys Chem*, 1993, 97: 13903 ~ 13906
- 3 Tsukida N, Maeda Y, Kitano H. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 1681 ~ 1690
- 4 Maeda Y, Kitano H. *Spectra Acta Part A*, 1995, 51: 2433 ~ 2446
- 5 Guo Xinglin(郭兴林), Chen Guangqiang(陈广强), Li Fumian(李福绵), Zhang Shulin(张树霖). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (5): 659 ~ 662
- 6 Coca S, Jasieczek C B, Matyjaszewski K. *J Polymer Sci Part A*, 1998, 36: 1413 ~ 1424
- 7 Green J L, Lacey A R, Sceats M G. *J Phys Chem*, 1986, 90: 3958 ~ 3964

STUDIES ON HYDROGEN-BOND DEFECT OF WATER IN AQUEOUS SOLUTION OF A WELL-DEFINED POLY(2-HYDROXYETHYL ACRYLATE) BY RAMAN SPECTRUM ANALYSIS

GUO Xinglin, LI Fumian

(Department of Polymer Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

ZHANG Shulin

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The hydrogen-bond defect of water in aqueous solution of a well-defined poly(2-hydroxyethyl acrylate) (PHEA) with different molecular weights and concentrations was studied by Raman spectrum analysis. The pre-designed molecular weight of PHEAs with narrow polydispersities (< 1.20) were synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP). It was found that in a low concentration PHEA aqueous solution (5 wt%), with the increase of molecular weight, the hydrogen bond defect increased markedly, but in a high concentration solution (25 wt%), the hydrogen bond defect was not sensitively affected by the molecular weight of PHEA. At higher temperature, the N value decreased due to the destroying of the hydrogen bond formation between water and the hydrophilic polymer chain in aqueous solutions.

Key words Raman spectra, Atom transfer radical polymerization (ATRP), Collective band, Hydrogen bond defect