

· 研究简报 ·

表面修饰乙烯-乙醇共聚物膜的 “原地”聚离子复合化及其若干性能*

张 军 王大力 刘新三

(天津市合成材料研究所, 天津, 300220)

李 福 绵

(北京大学化学系, 北京, 100871)

关键词 聚离子复合物、“原地”聚离子复合、磷酸酯化、乙烯-乙醇共聚物膜

聚离子复合物 (Polyionic Complexes, PIC) 是性能优秀的生物医学材料, 也是理想的膜材料^[1-3]. 这种以静电引力键合形成的高分子聚集体通常只能溶于由水、小分子盐和水溶性有机溶剂组成的三组份“屏蔽溶剂” (Shielding Solvent) 中. 因此, 对于某些应用其溶液的加工过程, 如制膜等带来许多困难和不便. 乙烯-乙醇共聚物 (EVAL) 是一种综合性能良好的成膜材料. 在以阳离子改性的 EVAL 膜表面上, 与阴离子高分子溶液进行“原地”聚离子复合 (In situ polyionic complexation), 制备既具有聚离子复合功能层, 又保持 EVAL 膜原有大部分性能的 PIC 膜, 可以免除使用三组份屏蔽溶剂, 简化一般聚离子复合物的成膜工艺, 并可作为膜材料表面修饰手段^[3]. 表面“原地”聚离子复合的 PIC 膜强度与复合前的 EVAL 膜比较变化不大. 由于聚离子复合物具有良好的抗凝血性^[6], 表面原地聚离子复合的 PIC 膜也表现出良好的抗凝血性能. 本文研究了 EVAL 的磷酸化条件, 磷酸化 EVAL (PA) 溶液与季胺化 EVAL 膜 (PC 膜) 的离子键复合, 以及所得聚离子复合物膜的吸水性、机械性能、血液相容性及热性能.

磷酸化 EVAL 和阳离子改性 EVAL 膜的制备见文献 [1, 4].

PIC 膜的原地聚离子复合, 是将 PA 水溶液置于 PC 膜表面, 放置一段时间, 即得原地聚离子复合的 PIC 膜.

膜的亲水性测试, 是用 JJC-1 型接触角测量仪测试干燥膜的水接触角. 又将在室温水浸泡至平衡的膜表面拭干, 称重, 并称其真空干燥后的重量, 依下式计算含水率.

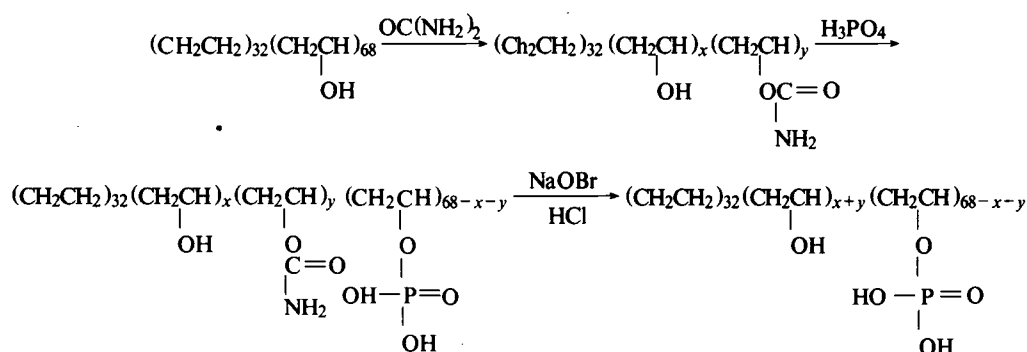
$$\text{含水率}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_s} \times 100\%$$

* 1993 年 8 月 6 日收到

式中 W_s 和 W_d 分别是湿膜和干燥膜的重量. 用 DL-1000B 型电子拉力试验机测定湿膜的拉伸强度和断裂伸长率. 血液相容性是将新采狗血与膜表面接触, 以血液刚开始凝固时作为初凝血时间, 以接触前后的血细胞数计算血细胞保存率, 并用扫描电子显微镜观察红血球的粘附状况来评价的. 膜的热性能用 CDR- 型差示扫描量热仪测试.

1. EVAL 氨基甲酸酯化对其磷酸酯化的影响

关于含羟基的聚合物在磷酸尿素体系中酯化的报道很多, 大都以 DMF 作为溶剂. 我们的实验表明, 用 DMAc 作溶剂, EVAL 的磷酸酯化反应更易于控制, 磷酸酯取代



度较高. 在反应中, EVAL 可与尿素作用, 生成氨基甲酸酯, 其取代度影响 EVAL 的磷酸酯化. EVAL 的氨基甲酸酯取代度和磷酸酯取代度均随反应时间的延长而增加, 并于 8—10h 左右达到平衡. 如图 1 中曲线 c、d、e 所示. 氨基甲酸酯取代度过高或过低, 均不利于磷酸酯化反应. 溶剂对反应影响也很大. 当以 DMF 作溶剂时, 氨基甲酸酯取代度为 25—32%, EVAL 的磷酸酯取代度为 30%; 而以 DMAc 为溶剂时, 氨基甲酸酯取代度为 16—23% 就可以得到取代度超过 30% 的磷酸酯化 EVAL. 如果加过量的

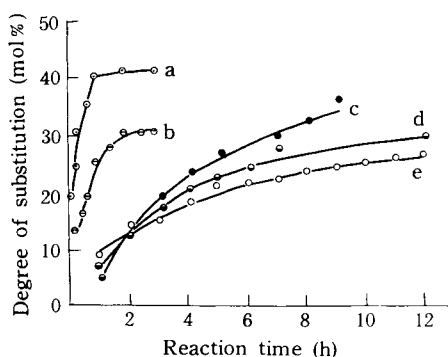


Fig.1 The variation of urethanization, phosphorylation, acetalization and quaternization degree of EVAL with time

- a. acetalization degree b. quaternization degree
c. phosphorylation degree (in DMAc) d. urethanization degree (in DMF) e. urethanization degree (in DMAc)

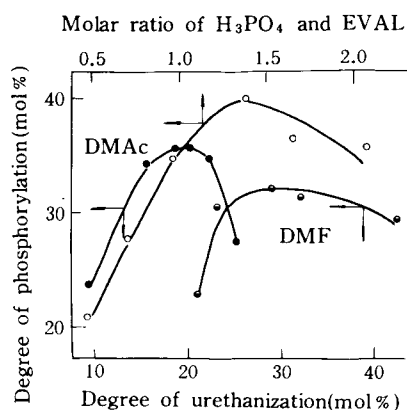


Fig.2 The relationship of phosphorylation degree of EVAL with urethanization degree of EVAL, and with molar ratio of H_3PO_4 and EVAL

磷酸, 可使磷酸酯取代度更高, 如图 2 所示. 上述结果可能与不同取代度的氨基甲酸酯化 EVAL 在两种溶剂中的溶解状态有关.

2. EVAL 的缩醛化和季胺化反应

EVAL 与对二甲氨基苯甲醛的缩醛反应, 进一步的季胺化反应如图 1 中曲线 a、b 所示. 它们分别于 1 h 和 2 h 左右即达到平衡.

3. “原地”聚离子复合 PIC 膜的化学组成

即使是任意的两种聚离子的混合比, 一般的聚离子复合物都是由等摩尔的两种聚合物所组成^[5]. 对“原地”聚离子复合的 PIC 膜而言, 由于 PC 膜的阳离子基团受其固体膜的限制难于运动, 与 PA 溶液“原地”复合后所得 PIC 膜的化学组成, 即 PA/PC 比值总是小于 1. 如图 3 所示. PA/PC 比大于 7 后, 再增加 PA 量也不会使 PIC 膜的 PA/PC 比值进一步提高. “原地”复合所用 PA 电荷密度愈高, PIC 膜的 PA/PC 组成比愈接近 1. 电荷密度为 35% 的 PC 膜与不同电荷密度的 PA “原地”复合生成的 PIC 膜的 PA/PC 比值随 PA 电荷密度的增加而增大.

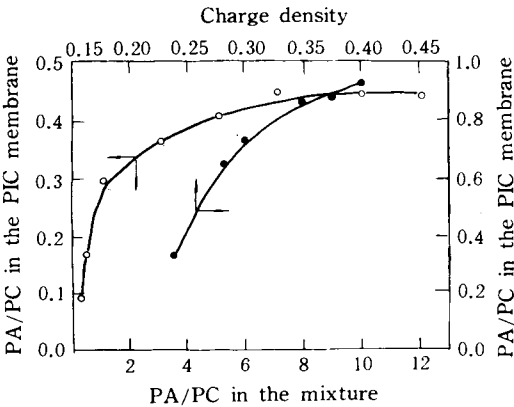


Fig.3 The composition of PIC membrane of cationically modified EVAL membrane with phosphorylated EVAL with respect to molar of the components, with respect to charge density of anionic component

4. “原地”聚离子复合 PIC 膜的化学组成对膜性能的影响

由表 1 所列数据可见, 随着 PA/PC 比值的增加, PIC 膜与水的接触角变化呈下降趋势, 其含水率则均低于 PC 膜. 但是仍表现出一定的亲水性. 可以认为是 PC 膜的季胺基具有较强的吸水性, 经与 PA 复合后, 由于未键合的季胺基大为减少, 离子键合增强, 致使含水率有所降低. 而膜表面 PA 组分的增加, 改变了膜表面性质, 与水的接触角减小.

Tab.1 The value of contact angle of dried membranes and properties of swollen membranes

Molar ratio of PA and PC in PIC membranes	Contact angle (°)	Water content (%)	Tensile strength at break (MPa)	Extension at break (%)
0.00	73	87.2	/	/
0.33	74	51.1	0.56	200
0.64	65	48.3	0.87	208
0.72	62	42.2	1.05	266
0.85	57	55.0	1.18	262
0.91	60	53.4	1.76	329
* EVAL	66	61.0	1.91	301

一般聚离子复合物的含水率与机械性能, 抗凝血性能有着一定的联系^[4]。“原地”聚离子复合所得 PIC 膜的含水率仅在 42—55% 之间变化, 对其机械性能、抗凝血性能影响较小。由表 1、表 2 可以看到, 随着 PIC 膜的 PA/PC 比的增加, 湿态 PIC 膜的拉伸强度和断裂伸长率增加; 初凝血时间明显延长, 这表明 PIC 膜的机械性能、抗凝血性能主要决定于离子键合程度, 即 PA/PC 组成比。而且, 随着 PIC 膜 PA/PC 比的增加, 主要分布在膜表面的负电荷组分——磷酸型聚阴离子 (PA) 含量增加, 膜的抗凝血性能进一步提高。由表 2 数据可见, PIC 膜 PA/PC 比值的增大, 也提高了血小板和白血球的保存率。

Tab.2 The blood compatibility of PIC, PC and EVAL membranes

Molar ratio of PA and PC in PIC membranes	Initial blood coagulation time (s)	Blood platelets retention ratio (%)	White blood cell retention ratio (%)
0.00	73	74	82
0.33	93	80	100
0.64	144	84	91
0.72	140	100	100
0.85	193	96	100
0.91	200	96	100
* EVAL	132	92	91

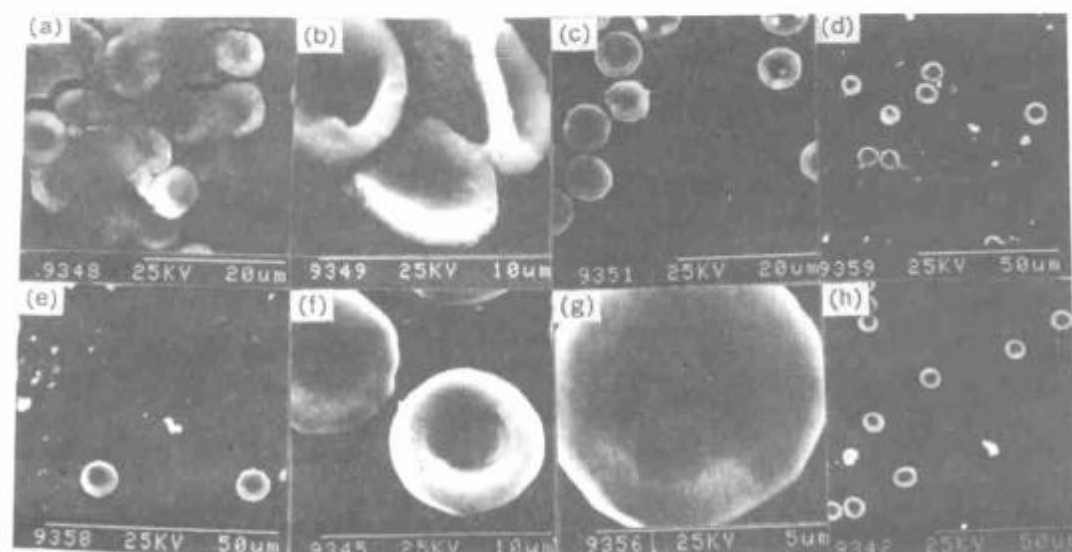


Fig.4 SEM micrographs of red blood cells on membranes

PC membranes

a. $\times 1500$

b. $\times 5000$

PIC membranes

c. $\times 1500$, PA/PC=0.33

d. $\times 600$, PA/PC=0.64

e. $\times 1000$, PA/PC=0.91

f. $\times 5000$, PA/PC=0.85

g. $\times 10000$, PA/PC=0.91

EVAL membranes

h. $\times 600$

图4是红血球在膜表面粘附情况的扫描电子显微镜照片。由照片a、b可见, 红血球在阳电荷表面的PC膜上大量粘附, 并且发生严重的凝聚和变形。由照片c至e可见, 随着PIC膜PA/PC比的增大, 红血球的凝聚、变形程度也逐渐减弱。当 $PA/PC \geq 0.85 - 0.91$ 时, 红血球不再凝聚, 粘附量也大大减少。血球没有变形(照片f、g)。这种经表面聚离子化修饰的EVAL膜还表现出不损伤白蛋白的特性, 更胜单纯EVAL膜一筹。从而有望用于超滤分离血液组份上。照片h, 表明红血球在EVAL膜表面的粘附情况。对照表2数据来看, EVAL也是很好的生物医学材料。但经聚离子复合后的表面, 抗凝血性又有所改善。

5 “原地”聚离子复合PIC膜的热性能

图5是“原地”聚离子复合PIC膜及其相应聚阴离子和聚阳离子机械共混物的DSC谱图。可以看到, 二者的谱图有很大的不同。PIC在 186°C 和 234°C 附近有吸热峰; 共混物则不存在 234°C 左右的吸热峰。图中还给出了EVAL、PA和PC的谱图, 以资比较。与以前的研究结果不同^[4], “原地”聚离子复合的PIC于 84°C 附近仍存在玻璃化转变。这可能是由于“原地”聚离子复合的PIC为非等当比复合($PA/PC < 1$), PIC中仍有过剩的PC组分所致。上述结果说明, “原地”聚离子复合的PIC膜由PA与PC膜间的化学键合形成。

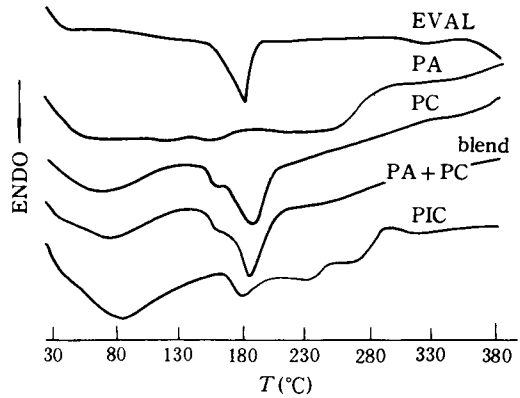


Fig.5 DSC thermograms of PIC, PA and PC blend, PA, PC, and EVAL

关于“原地”聚离子复合的PIC膜的选择透过性等其它性能的研究正在进行之中。

致谢 天津市泌尿外科研究所顾汉卿测试血液相容性, 中国科学院化学研究所王身国拍摄电镜照片。特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 王 林、丁 虹、李福绵, 高分子学报, 1993, (5), 753
- [2] 许嘉敏, 高分子材料与工程, 1988, (4), 7
- [3] Philipp, B., Dautzenberg, H., Linow, K.-J. Kötze, J. Dawydoff, W., Progress in Polymer Science, 1989, 14(1), 92
- [4] 李福绵、王 林、冯新德, 高分子通讯, 1986, (6), 426
- [5] 李福绵译, 功能高分子, 科学出版社, 1983
- [6] 李福绵、王 林、冯新德, 高分子学报, 1987, (1), 13

IN SITU POLYIONIC COMPLEXATION OF SURFACE-MODIFIED ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER MEMBRANE AND ITS SOME PROPERTIES

ZHANG Jun, WANG Dali, LIU Xinsan

(*Tianjin Municipal Synthetic Materials Research Institute, Tianjin, 300220*)

LI Fumian

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871*)

ABSTRACT

The ethylene-vinyl alcohol copolymer membrane with polyionically complexationalized layer has been prepared by in situ polyionic complexation from cationically modified surface of EVAL membrane and phosphorylated EVAL aqueous solution, which can be considered as a feasible route to modify the surface of membrane for improving the properties, and which is a way to avoid the using of shielding solvent for the processing of polyionic complexes. The condition for the phosphorylation of EVAL has been studied. The effect of the chemical composition of the polyionic complex membrane on the contact angle, water content, mechanical and thermal properties, as well as blood compatibility have been investigated.

Key words Polyionic complexes, In situ polyionic complexation, Phosphorylation, Ethylene-vinyl alcohol copolymer membrane