

· 研究简报 ·

甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯及其聚合物的热和pH响应性*

陈双基 薛 梅

(北京大学分校化学系 北京 100083)

李福锦

(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 聚(甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯), 热响应性, pH 响应性, 功能高分子材料

近年来,关于热响应性聚合物的研究颇为活跃,其中对聚-N-取代丙烯酰胺类的研究最为深入^[1-11]。它的取代基可为环状及非环状的,典型者如: $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ (I), $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (II), $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{N}$  O (III), 张贞浴等^[12]研究表明: $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}$  O (IV) 及其聚合物也具有热响应性。(III)与(IV)的差异性在于后者多了 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 片段,酰胺基团不是热响应材料的必要条件,具有一CO—及—N  O 的酯基团同样使之具有了热响应性。本文则报道了具有一CO—O—CH₂CH₂N(CH₃)₂基团的甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯及其聚合物的热响应性。

甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)的合成: (DMAEMA)是由MMA与N,N-二甲氨基乙醇在二丁基二月桂酸锡的催化下,经酯交换反应而得, $n_D^{25} = 1.439$ 。

异丁酸-N,N-二甲氨基乙基酯(DMAEIB)的合成: DMAEIB由相应的酰氯和二甲氨基乙醇反应而得。

DMAEMA的水溶液聚合: 以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.5%), NaHSO_3 (1%) 为引发剂, 在30—35℃温度下聚合, 一周后在50℃时加热2h。

交联P(DMAEMA)的本体聚合: AIBN (0.5%) 为引发剂, 乙二醇双甲基丙烯酸酯(0.01%)为交联剂, 60℃聚合8h, 再在80℃下加热两小时。产物用水浸泡一周后, 切成薄片, 烘干。

水溶液透光率的测定: 在紫外可见分光光度计测定波长550nm的透光率, 样品的温度通过样品池外恒温水浴的循环水来控制, 以透光率突变处温度记为相分离温度。

1 DMAEMA 水溶液的热响应性

DMAEMA水溶液在温度上升过程中, 出现一可逆的敏锐的相分离点, 转变时间仅有几秒到几十秒, 如浓度为75%的浓液, 在42.3℃时溶液透光率为100%, 而在42.8℃时, 透光率急剧下降至0%。图1为不同浓度DMAEMA溶液透光率和温度的关系, 随着浓度增加, 其相分离温度升高。在DMAEMA低浓度时, 和水的相溶性不好。模型化合物DMAEIB也具有灵敏的热响应性(图2)。

* 1994-05-31 收稿

2 P(DMAEMA) 水溶液的热响应性

DMAEMA 的聚合物水溶液也显示出热响应性(图 3)。它的相分离温度高于单体溶液的相分离温度,且随浓度增加而下降。

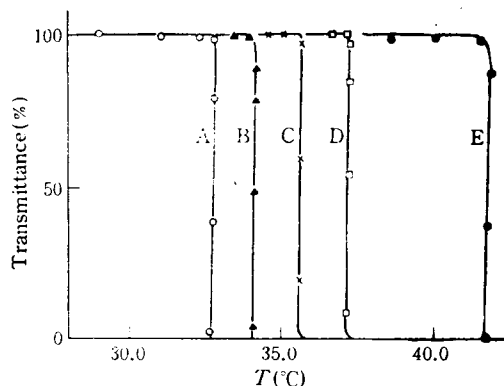


Fig. 1 Transmittance-dependence of DMAEMA aqueous solution on temperature Conc.: A: 17%, B: 20%, C: 33%, D: 50%, E: 75%

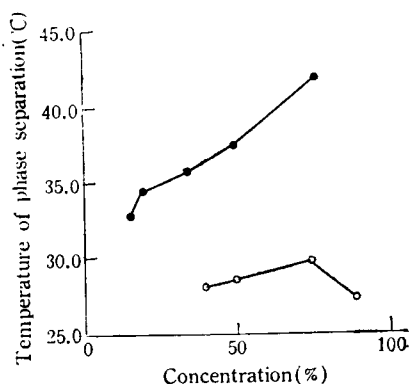


Fig. 2 Temperature of phase separation of DMAEMA (●) and DMAEIB (○)

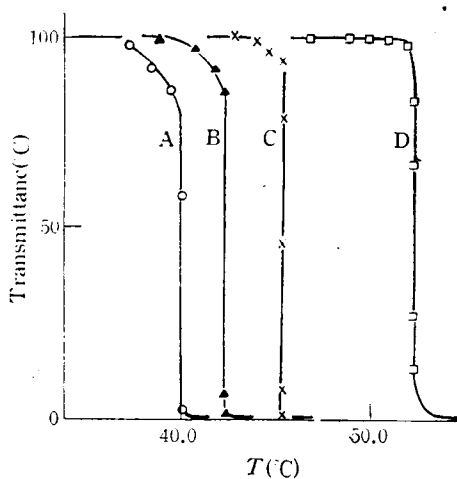


Fig. 3 Transmittance-dependence of P(DMAEMA) aqueous solution on temperature Conc.: A: 10%, B: 5.0%, C: 2.5%, D: 1.0%

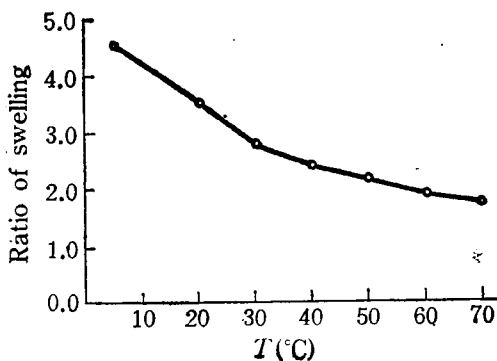


Fig. 4 Relationship between swelling ratio of P(DMAEMA) gel and temperature 0.1 vol.% of ethylenedimethacrylate used

3 pH 值对 P(DMAEMA) 水溶液对相分离的影响

从表 1 可以看到 $\text{pH} = 8$ 的 5% P(DMAEMA) 溶液的相分离温度为 44°C , 酸化的溶液中看不到相分离现象, 高 pH 值的溶液有更低的相分离温度。透光率和浓度及酸度的变化关系具有实际应用的可能性, 即通过 P(DMAEMA) 的透光率的变化, 传达出温度和酸度变化的信息。

4 交联的 P(DMAEMA) 水凝胶温度和吸附倍率的关系

轻度交联的水凝胶的吸水倍率随温度升高而下降,图 4 显示了这种关系,在温度下降后,水凝胶吸水倍率又复增加,且呈现很好的重复性。图 5 所示的是 P(DMAEMA) 在不同温度下对甲基橙的吸附情况,在 50℃ 之下,吸附量随着温度上升而增加,随后又呈下降趋势,这与文献^[10]报道的 (N-丙烯酰吡咯烷-N-丙烯酰哌啶) 共聚物的吸附行为相类似。上述性质表明: P(DMAEMA) 和 N-取代丙烯酰胺一样,可望成为具有温度响应性的选择性吸附和释放的功能材料。

Tab. 1 Effect of pH on the temperature of phase separation of P(DMAEMA) aqueous solution

pH value of P(DMAEMA) solution	Temperature at the beginning of turbidity (°C)	Temperature at turbidity completed (°C)
14	25	26
11	27	28
8	44	46.5
1	-	-

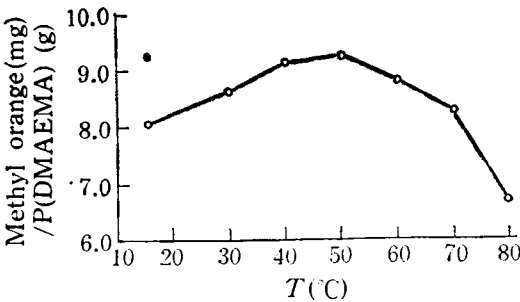


Fig. 5 Adsorption of methyl orange on P(DMAEMA) at various temperatures

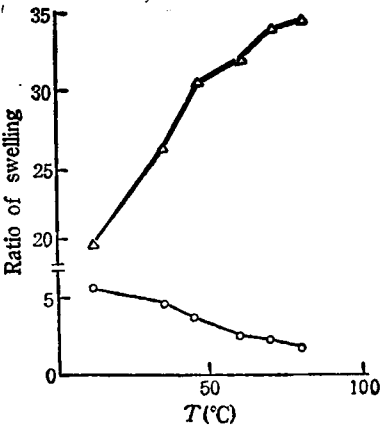


Fig.6 Swelling behavior of P(DMAEMA) in acidic or basic medium Δ : pH = 2, $\circ$: pH = 11, 0.1 vol. % of ethylenedimethacrylate used

5 交联 P(DMAEMA) 在不同 pH、不同温度下对水的吸附

图 6 表示了这种关系,碱性中,随温度上升而 P(DMAEMA) 吸水倍率下降,酸性中相反。这和 3 中 P(DMAEMA) 水溶液的现象相一致。交联 P(DMAEMA) 水凝胶随温度的伸缩,随 pH 值的变化的性质,可应用于热响应, pH 响应的材料中,有关工作正在继续进行中。

参 考 文 献

[1] Fujishige S, Kubota K, Audo I, *J Phys Chem*, 1989, **93**:3311
[2] Otake K, Inomata H, Konno M, *et al. Macromolecules*, 1990, **23**:283

- [3] Kubota K, Fujishige S, Ando I. *J Phys Chem*, 1990, **94**:5154
- [4] Bae Y H, Okano T, Kim SW. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1990, **28**:923
- [5] 绪方直哉. 化学, 1993, **48**: 364
- [6] 柴山充弘. 高分子加工, 1993, **42**: 192
- [7] 伊藤昭二. 高分子论文集, 1989, **46**: 437
- [8] 北野博已. 高分子加工, 1992, **41**: 130
- [9] 斎藤正三郎. 高分子加工, 1992, **41**: 166
- [10] 伊藤博. 特開昭 85-235638
- [11] Yoshida R, Sakai K, Okano T, *et al*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 1993, **11**:85
- [12] 张贞裕, 陈天明, 李福绵. 高分子学报, 1993, **2**: 235

THERMAL AND pH-RESPONSE OF DIMETHYLAMINOETHYL METHYLACRYLATE AND ITS POLYMER

CHEN Shuangji, XUE Mei

(Department of Chemistry, Branch Campus of Peking University, Beijing 100083)

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Dimethylaminoethyl methylacrylate (DMAEMA) and its polymer exhibit thermo-sensitive response. The phase separation of their aqueous solution occurs abruptly when the raising temperature reaches certain degrees. Thus, the temperature of phase separation of 10%, 5.0%, 2.5%, 1.0% P(DMAEMA) solution are 40.2, 42.5, 44.5, 52.4°C respectively. The thermosensitive phase separation also depends on the acidity of solution. The temperature and pH dependence swelling behavior of slightly crosslinked P(DMAEMA) in water was studied. The adsorption of methyl orange for P(DMAEMA) at different temperature was investigated. P(DMAEMA) can be expected as a functional material with thermal and pH-response.

Key words Poly (dimethylaminoethyl methacrylate), Thermo-response, pH-response, Functional polymer material.