

小角激光光散射法测定聚甲基丙烯酸-6- 磺己基钠特性粘数-分子量关系*

陈竹生 陈慧英 郭海青 朴昌浩**

(北京大学化学系)

聚甲基丙烯酸己磺酸钠 (PSSHMA) 是我们最近合成的, 具有较好的抗凝血性能^[1-2]。对于带磺酸基聚合物抗凝血性能的研究, 文献报道还不多^[3-4]。我们用羟基己磺酸钠与甲基丙烯酸反应制备了甲基丙烯酸己磺酸钠 (SSHMA) 新单体, 在此异相酯化反应中, 使用了四丁基硫酸氢铵 (TBAB) 作为催化剂^[5], 使反应较顺利的进行, 得纯单体。经复钙时间及肝素耐量实验的测定, 证明了 PSSHMA 具有较好的抗凝血性能, 其性能超过甲基丙烯酸羟己基酯及其他文献已报道过的聚甲基丙烯酸乙磺酸钠^[6]。为了进一步阐明 PSSHMA 分子量的差别对抗凝血性能的影响, 并测定其分子量对特性粘数关系, 我们在 0.15 摩尔/升氯化钠浓度条件下, 用重沉淀分级及三角形分级, 对 PSSHMA 水溶液体系进行分级^[7-9]。用 KMX-6 小角激光光散射光度计及粘度法, 测定了在 0.1 摩尔/升氯化钠水溶液中重均分子量 \bar{M}_w 及 $[\eta]$, 订正了 $[\eta] \sim \bar{M}$ 关系式。

实 验 部 分

甲基丙烯酸己磺酸钠 (SSHMA) 的合成

6-氯己醇按文献^[9]制备。

6-羟基己磺酸钠的制备: 将 6-氯己醇、亚硫酸钠及水, 在 N_2 下回流到有机层消失, 得 6-羟基己磺酸钠, 为无色片状结晶。m.p.: 240—241°C。

SSHMA 的制备: 将羟基己磺酸钠、甲基丙烯酸, 在 110—120°C 反应 11 小时。反应后加乙醚析出沉淀, 得无色片状结晶。用皂化值法测得酯含量为 99.8%。以甲基丙烯酸正己酯为基准, 用紫外分光光度计测得双键含量为 99.2%。用核磁共振谱图及红外吸收光谱图分析了 SSHMA 的结构及纯度符合要求。

聚合

1 克单体加 2 毫升蒸馏水, 0.1% 的 $(NH_4)_2S_2O_8$, 通 N_2 聚合 1 小时, 加乙醇 (95%) 得白色絮状沉淀物, 用乙醚洗涤后真空干燥。

分级^[7,8,10]

溶剂体系为: 水:乙醇(95%)=1:1.5(体积比), 外加氯化钠使溶液浓度为 0.15 摩尔/

* 1982 年 4 月 23 日收到。

** 现在石油勘探开发科学院钻井所。

升；起始样品浓度 0.6 克/100 毫升；沉淀剂用 95% 乙醇。用重沉淀分级及三角形分级法各得七个级分。每次加沉淀剂后，放置在 25°C 恒温槽中，等待两相分离，一般 15 小时后即可。

粘度法测定 $[\eta]$

用 0.1 摩尔/升氯化钠水溶液为溶剂，在固定外加盐浓度条件下，用乌氏粘度计在 25 ± 0.1°C 恒温水槽中测定，按通用方法处理所得结果见表 1。

表 1 各级分的特性粘数，重均分子量及第二维利系数

重沉淀分级	$[\eta]$ (毫升/克)	$A_2 \times 10^4$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$
1	283.0	7.87	14.95
2	210.1	8.30	8.69
3	192.7	8.01	8.33
4	145.5	6.49	5.27
5	105.1	8.28	3.34
6	76.7	8.49	2.10
7	52.2	10.61	1.24
三角形分级			
1	281.1	7.31	14.94
2	168.7	5.48	6.24
3	116.3	8.03	4.13
4	90.6	8.33	2.72
未 分 级	95.7	7.98	2.98

小角激光光散射法测分子量

用 KMX-6 (美国)小角激光光散射光度计进行测定。用 KMX-16 激光示差折射仪测定溶液的比折光率增量 $\frac{dn}{dc}$ 。求出 5 个不同溶液浓度的 Δn ，作 $\frac{\Delta n}{c}$ 和 c 图，外推至 $c = 0$ ，得 $\frac{dn}{dc}$ ，见图 1。

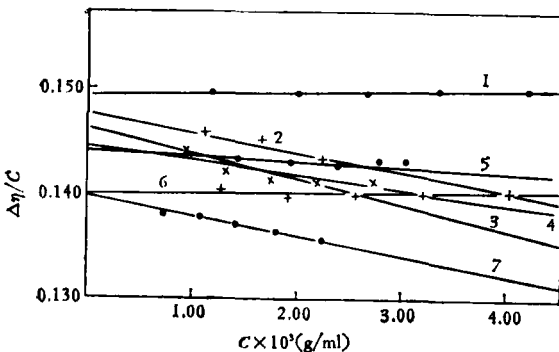


图 1 各级分 $\Delta n/c-c$ 图

分子量 ($\times 10^3$) 分别: 1-2.72; 2-3.34; 3-1.24;
4-14.95; 5-2.98; 6-5.27; 7-6.24

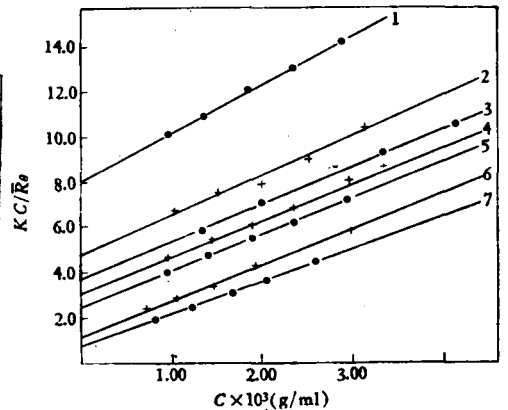


图 2 $Kc/R_{90}-c$ 图

分子量 ($\times 10^3$), 1 2.10; 2 2.72; 3 2.98;
4 4.13; 5 8.33; 6 5.27; 7 14.94

\bar{M}_w 的测定

以 0.10M NaCl 水溶液为溶剂, 25°C; $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, 用 0.22 μ 微孔滤纸. 测定结果及 \bar{M}_w, A_2 数据见表 1 及图 2.

结果和讨论

SSHMA 的纯度

长链醇的酯化比较困难, 甲基丙烯酸的酯化又比丙烯酸困难. D. P. Sheetz^[11-12] 等做过不少丙烯酸及甲基丙烯酸的磺酸酯, 酯基中的碳链都比较短, 且因产物和所用羟基物溶解度相近, 产物不易提纯. 除乙磺酸酯纯度稍高外, 三个碳以上的酯纯度就不行. 如丙烯酸丙磺酸酯的收率为 80%, 酯含量为 76%, 而甲基丙烯酸丙磺酸酯的收率为 72%, 酯含量仅 60%. 我们发现 MA 和羟基己磺酸钠的酯化反应与温度、时间、克分子比及催化剂都有关系, 主要是后二者. 且当 MA 用量不是很多时, 反应为异相. 虽可收到约 60% 产物, 但酯含量仅 19%. 我们使用了 TBAB 和过量的 MA, 使反应以均相进行, 可在较缓和的条件下得到较高的收率, 其 NMR 谱显示纯度很高, 未见杂质峰. 因此可以进行物理化学性质研究, 测定有关常数.

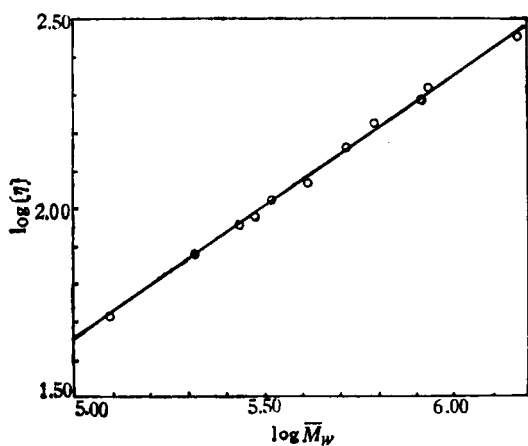


图3 $\log[\eta] - \log M$

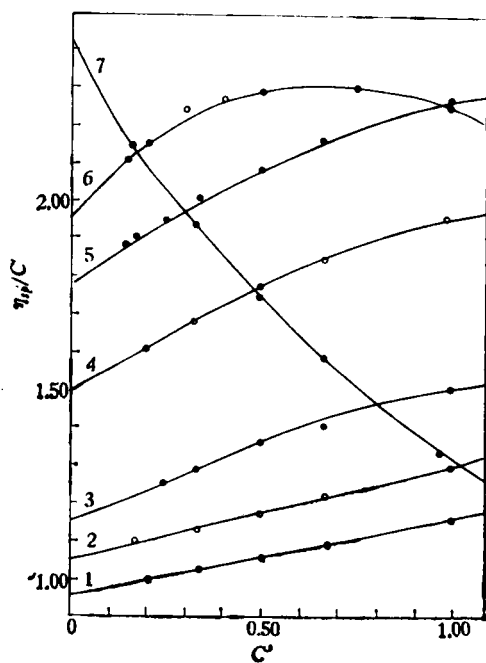


图4 PSSHMA (未分级) 在不同浓度 NaCl 中 $\eta_{sp}/c - c$ 图

K · α 值

$\log[\eta]$ 及 $\log M$ 数据见表1, 以 $\log[\eta]$ 对 $\log M$ 作图(图3)得:

$$[\eta] = 1.80 \times 10^{-2} M^{0.68}$$

粘度的测定

PSSHMA 是聚电解质, 其水溶液的粘性行为不同于一般高分子溶液粘度性质, 无法由

外推值求 $[\eta]$ 。加入小分子强电解质 (NaCl), 就可以消除比浓粘度增大现象。本实验 NaCl 为 0.1M。

光散射的测定

小角激光光散射的测定也是在氯化钠浓度为 0.1 摩尔/升条件下进行, 水溶性聚合物和聚电解质 \bar{M}_w 的测定, 通常由于仪器测定较为麻烦, 或因作为溶剂的水的极性较大, 加之灰尘和不溶性物质颗粒的污染, 曾是一个困难问题。经典的光散射仪, 因对样品溶液的澄清要求较高, 所需测定点多, 计算用的齐姆图的处理又比较麻烦, 而本实验所用 KMX-6 小角激光光散射光度计, 由于在小角度条件下测定, 可不必考虑角度的外推, 只是测定几个浓度溶液的瑞利因子 R_θ 。测定中所用的样品很少 (约 150 微升), 发生散射的体积比 0.1 微升还要小, 所以灰尘颗粒存在于散射体积之中的几率很小。仪器对样品的要求不很高, 使得水溶性聚电解质样品的测定较易进行。我们实验中样品的处理是靠样品池前所装的过滤器来实现的。当使用孔径较大的微孔滤纸时, 噪音的干扰使溶剂和溶液的 R_θ 值均有所增加, 但计算分子量时所用的是剩余瑞利因子, $\bar{R}_\theta = R_{\theta_{\text{总}}} - R_{\theta_{\text{噪}}}$, 所以, 可以消除噪音的影响。

第二维利系数 A_2 和 \bar{M}_w 关系

实验表明 A_2 和分子量有关。分子量增加, A_2 降低。因为分子量增加时, 高分子链段间吸引力也增加, 高分子线团紧缩, 故 A_2 减少。分子量增加对 A_2 的影响和降低温度及加入不良溶剂对 A_2 的影响相同。对于 PSSHMA-水溶液体系 (0.1 摩尔/升氯化钠) A_2 , \bar{M}_w 关系为: $A_2 = 2.54 \times \bar{M}_w^{-0.068}$ 。

致谢 本文合成部分许炳智同志做了大量工作, 全文承冯新德教授审阅, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Chen Weiyang, Xu Bingzhi, Feng Xinde, "Preprints Symposium on Functional Polymers", 43. Polymer Division of the Chinese Chemical Society 1981.
- [2] Chen Weiyang, Xu Bingzhi, Feng Xinde, *J. Polym. Sci.*, 1982, 20, 547—554.
- [3] Gregor, H. P., "Biomedical Applications of Polymers" Plenum, New York, 1957. p. 51.
- [4] Lundell, E. O., J. D. Andrade Ed., "Hydrogels for Medical and Related Applications", Am. Chem. Soc. Symp. Ser, 31, Washington, 1976, p. 305.
- [5] Weber, W. P., "Phase Transfer Catalysis in Organic Chemistry" Springer, Berlin, 1977.
- [6] Morawetz, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 9, 563. *Macromolecules* 1977, 6, 624.
- [7] 钱人元, "高聚物分子量测定", 科学出版社, 1958.
- [8] Tung, L. H. Ed., "Fractionation of Synthetic Polymers", 1977.
- [9] *Org. Syn. Coll.*, Vol. III, 446—448.
- [10] Fujii, M. and Honda, K., *Biopolymers*, 1973, 12, 1177—1195.
- [11] Sheetz, D. P., *U. S. Pat.* 3,024,221, 1962, 3,147,301, 1964, 3,359,305. 1967, *Brit. Pat.*, 1,097,802, 1963.
- [12] Swisher, D. H., *Fr. Pat.*, 1,383,552, 1964.

EMPIRICAL CORRELATIONS BETWEEN INTRINSIC VISCOSITY AND MOLECULAR WEIGHT FOR AQUEOUS SOLUTION OF PSSHMA BY MEANS OF SMALL ANGLES LASER LIGHT SCATTERING SPECTROSCOPY

Chen Zhusheng, Chen Huiying, Go Haiqing and Piao Changhao

(*Department of Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

The sodium salt of poly-6-sulfohexyl methacrylate (PSSHMA) has been synthesized. In 0.15M NaCl, refractionation and triangle fractionation by precipitation from a solvent-nonsolvent mixture was carried out by adding alcohol to a dilute aqueous solution of the PSSHMA. \bar{M}_w and $[\eta]$ were measured by means of KMX-6 small angle laser light scattering spectroscopy and viscometry. Empirical correlation between intrinsic viscosity and molecular weight was obtained as follows $[\eta] = 1.80 \times 10^{-2} M^{0.68}$. The selection of fractionation condition for aqueous solution of PSSHMA polyelectrolyte and reasonable condition of measurement of light scattering and viscometry were also discussed.