

共聚水凝胶溶胀特性的研究*

陆学红 程 行 孙以实

(清华大学化学与化学工程系, 北京)

摘 要

本文用差示扫描量热法研究了聚[N-乙烯基吡咯烷酮-甲基丙烯酸甲酯]和聚[N-乙烯基吡咯烷酮-甲基丙烯酸 β 羟乙酯]两种共聚水凝胶中水存在的状态, 考察了聚合物结构对平衡溶胀度的影响。结果表明, 共聚单体的种类、共聚物组成、序列分布、化学交联度等结构因素对水存在的状态及各种状态水的含量都有很大影响, 平衡吸水率可看作各种状态溶胀的水量的加和, 以此为基础, 提出了估算共聚水凝胶平衡吸水率的半经验公式。

关键词 共聚水凝胶、溶胀特性、聚(N-乙烯基吡咯烷酮-甲基丙烯酸甲酯) 聚(N-乙烯基吡咯烷酮-甲基丙烯酸 β 羟乙酯)

被水溶胀的聚合物网络称为水凝胶, 它是一类重要的医用材料^[1]。在研究水凝胶的溶胀行为时, M. S. Jhon 等人提出了“三态模型”^[2], 认为水凝胶中的水至少有三种状态: i) 与聚合物链上的亲水基团以氢键力结合的“键合水”; ii) 在亲水基团附近取向的“中间水”; iii) 与自然水性质完全相同的“自由水”。这个模型得到了一系列实验事实的支持^[3-6]。一些研究者以此为基础研究了聚甲基丙烯酸 β 羟乙酯 (HEMA) 水凝胶的溶胀特性^[7,8]及对材料性能的影响^[9,10]。本文研究了聚[N-乙烯基吡咯烷酮-甲基丙烯酸甲酯] (P[VP-MMA]) 和 P[VP-HEMA] 两共聚水凝胶体系的溶胀特性及有关问题。

实 验

1. 原料和试样制备

原料及其性能指标见表1。

表1 原料及其性能指标

原料名称	来 源	等 级	沸 点	折 射 率	纯化方法
VP	西德 BAS 公司 北京化工厂	工业级 c. p.	53°C/1mmHg	$n_D^{20} = 1.5114$	减压蒸馏
MMA			46°C/97mmHg	$n_D^{20} = 1.4121$	洗除阻聚剂, 干燥后减压蒸馏
HEMA	自制		68°C/2mmHg	$n_D^{20} = 1.4522$	减压蒸馏
EGDMA*	自制		82°C/1mmHg	$n_D^{20} = 1.4543$	减压蒸馏

* EGDMA 为双甲基丙烯酸乙二醇酯。

* 1984年12月4日收到。

配制不同 EGDMA 含量的 HEMA、VP-HEMA、VP-MMA 溶液,在氮气保护下按下列条件聚合:

HEMA:BPO 引发, 65℃/4.5 h, 85℃/4.5 h, 100℃/2 h;

VP-HEMA:BPO-ABIN 引发, 60℃/5 h, 85℃/5 h, 105℃/2 h;

VP-MMA:BPO-ABIN 引发, 45℃/50 h, 60℃/24 h, 80℃/10 h, 105℃/2 h.

2. 平衡溶胀度的表征和测定方法

将聚合物加工成 $\phi 12 \times 2$ 的圆片, 40℃ 真空干燥至恒重得 $W_{\text{干}}$. 将此试样浸入恒温 20℃ 的生理盐水中溶胀至平衡 (DSC 测试用蒸馏水), 称重得 $W_{\text{湿}}$.

聚合物平衡摩尔吸水率 PMEWC

$$= \frac{(W_{\text{湿}} - W_{\text{干}})/18}{\text{聚合物样品所含单体单元摩尔数}} \quad (\text{mol 水/mol 单体单元})$$

$$\text{水凝胶平衡重量吸水率 HWEWC} = \frac{W_{\text{湿}} - W_{\text{干}}}{W_{\text{干}}} \times 100\% \quad (\text{克水/克水凝胶})$$

3. DSC 法测定水凝胶中水的熔化焓

采用 Du Pont 910 DSC 仪, 参照文献[7]方法.

结果与讨论

1. 水凝胶中水存在的状态及其与结构的关系

图1表明, 对于 PHEMA、P[VP-MMA] 和两种组成的 P[VP-HEMA] 等四种水凝胶. 在加入不同量交联剂 EGDMA 时, 其水的熔化焓与 HWEWC 都近似呈直线关系. 对含 HEMA 的体系, 直线外推到焓值为零时吸水率并不为零, 这说明有部分水在 0℃ 以下仍不能结晶, 这部分水被认为是与聚合物网络有较强作用的“键合水”. 根据各体系上述直线外推到焓值为零时的吸水率可求得它们的键合水含量, 结果为 VP-MMA 体系

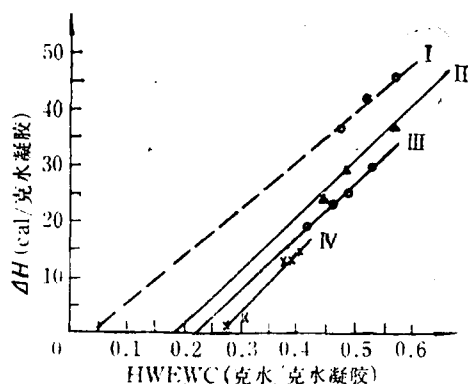


图1 水凝胶中水的熔化焓与水凝胶平衡重量吸水率的关系

- I. P[VP-MMA] VP/MMA = 80/20 (重量比)
- II. P[VP-HEMA] VP/HEMA = 45/55 (重量比)
- III. P[VP-HEMA] VP/HEMA = 35/65 (重量比)
- IV. PHEMA

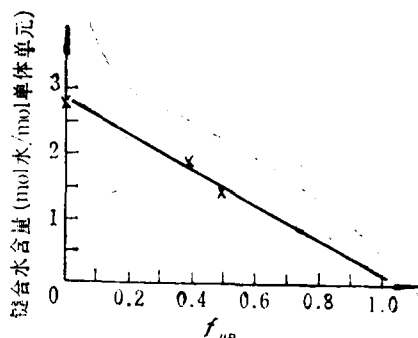


图2 P[VP-HEMA] 水凝胶键合水含量随共聚组成的变化

键合水含量接近于零;含 HEMA 的体系,每单体单元键合的水摩尔数随 VP 摩尔分数增加而近似呈线性地减少,外推到纯 PVP 时键合水含量也接近于零(见图 2)。以上实验结果说明,键合水是由 HEMA 单元引入的,VP 单元基本不能键合水。这很可能是由于 PVP 链段上羰基位于大基团的侧面,空间阻碍较大,难与水形成氢键所致。

从图 3 给出的各类水凝胶 DSC 温度扫描谱图的特征可以看到,它们在 0°C 附近都有类似纯水的熔化峰,这部分代表自由水。在较低水含量时,此处只有一个峰,在较高水含量时出现两个相距很近的叠加峰,估计这与物理原因引起的滞后效应有关。含 HEMA 单元的水凝胶在 0°C 以下还有一熔化峰,这部分为中间水,由于其水分子的取向使其熔化温度比自由水低。因此,含 HEMA 单元的水凝胶中的水确有键合水、中间水、自由水三种状态,而 P[VP-MMA] 水凝胶中的水则基本上是以自由水状态存在。

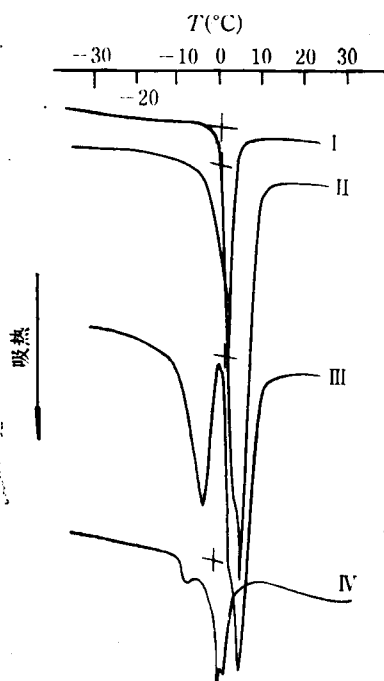


图 3 水凝胶 DSC 温度扫描图

- I. 纯 H_2O
- II. P[VP-MMA]
- III. P[VP-HEMA]
- IV. PHEMA

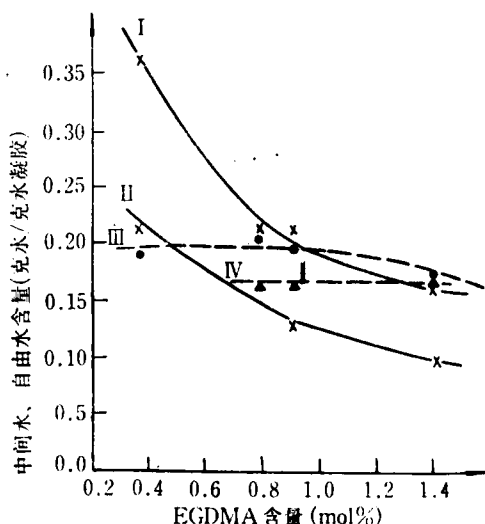


图 4 自由水、中间水含量随交联剂含量的变化

- I. VP/HEMA = 45/55 (重量比) 自由水
- II. VP/HEMA = 35/65 (重量比) 自由水
- III. VP/HEMA = 35/65 (重量比) 中间水
- IV. VP/HEMA = 45/65 (重量比) 中间水

对于不同交联剂量的 P[VP-HEMA] 水凝胶,根据各峰焓值的大小可求其相应的中间水、自由水含量,结果见图 4。随交联剂量减小,自由水含量上升很快,而中间水含量则改变较小。图 1 所示的不同交联剂含量样品的 HWEWC 与焓值的直线关系表明,在交联度不太高的情况下,键合水含量基本上不受交联剂含量的影响。

2. 平衡溶胀度的影响因素

水凝胶平衡重量吸水率 HWEWC 是生产中通用的含水量表征。在这里,为了将平

平衡吸水率与聚合物结构相联系,引入聚合物平衡摩尔吸水率 PMEWC 表征其溶胀度。由于本文涉及的水凝胶均为医用材料,因此本节实验的溶剂为生理盐水 (0.9% NaCl 水溶液)。虽然由于渗透压的不同,总溶胀度与蒸馏水为溶剂时的情况是有差别的,但前节所讨论的三种吸水机理应仍能沿用。

图 5 是两种共聚水凝胶的 PMEWC 与组成的关系,由图可看到,二者的 PMEWC 都随 VP 含量的增加愈来愈快地升高。显然,当化学交联度一定时,共聚水凝胶的平衡吸水率并非只与亲水基团的数目及种类有关,否则 PMEWC 与 f_{VP} 应呈直线关系。根据 P[VP-MMA] 体系当 f_{VP} 上升到 0.5 时 PMEWC 上升速率显然加大的事实,至少说明影响水凝胶平衡溶胀度的另一因素是 VP 这种亲水单元在共聚物链中的序列分布。随着 VP 链段长度增大,溶胀后网络舒展程度加大,有利于形成较大空间容纳自由水。此外,物理交联度的变化也是一个需要考虑的因素。

图 6、图 7 表明,各种组成的水凝胶的平衡溶胀度均随交联剂含量升高而下降愈来愈缓,这大概与交联度较高时自由水比例较小有关。

3. 平衡吸水率的估算

上述研究结果表明,各种状态的水受聚合物结构的影响及对平衡溶胀度的贡献是不同的,我

们认为,可将平衡吸水率看作各部分水的加和。

为简化起见,假设水凝胶中只存在两种状态的水: i) 强作用水,其含量只与聚合物网络上亲水基团的数目及种类有关; ii) 弱作用水,其含量与亲水基团的种类及数目、亲水链段的长短、化学及物理交联因素等有关、单体 i 所吸强作用水为 $K_i f_i$, 所吸弱作用水为 $F(f_i, \bar{l}_i, \nu, \nu')$, 其中 $f_i, \bar{l}_i$ 为第 i 种单体的摩尔分数和平均序列长度, ν, ν' 为化学和物理交联因子, K_i 为待定系数, F 为待定函数形式。由这个假设可得到:

$$\text{PMEWC} = \sum_i K_i f_i + \sum_i F(f_i, \bar{l}_i, \nu, \nu').$$

从理论上推导出 F 的函数形式是很困难的,在此我们通过对实验曲线进行函数模拟找出了适当的简单函数:

$$F = K_i^{\frac{1}{3}} \frac{f_i^{\beta_i}}{\nu + \nu'}.$$

对 VP-MMA 体系, VP 基本不能键合水, MMA 是憎水单体,因此四个待定系数中只有 $K_i \approx 0$ 。考虑到物理交联主要是由憎水单体贡献的,设 $\nu' = \alpha f_{\text{MMA}}$ 。引入三元共聚的平

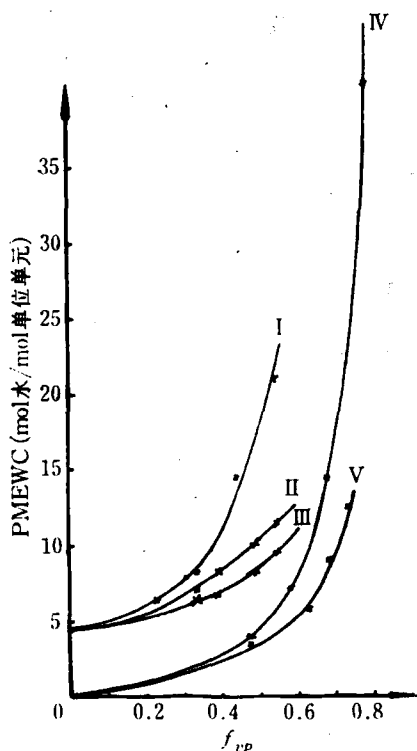


图 5 平衡溶胀度与共聚组成的关系
EGDMA 含量

I. P[VP-HEMA] 0 II. P[VP-HEMA]
0.37 mol% III. P[VP-HEMA] 0.79
mol% IV. P[VP-MMA] 0 V.
P[VP-MMA] 0.49 mol%

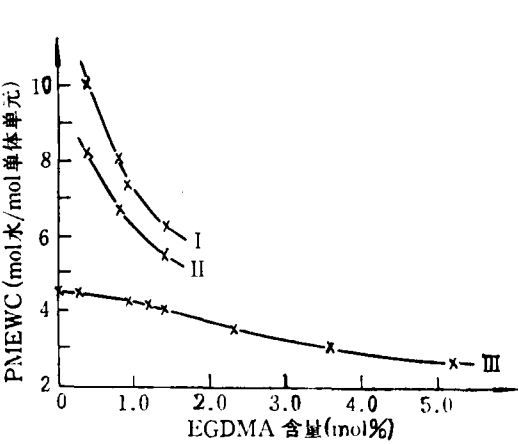


图 6 P[VP-HEMA] 水凝胶平衡溶胀度随交联剂含量的变化关系
I. VP/HEMA = 45/55 (重量比)
II. VP/HEMA = 35/65 (重量比)
III. 纯 HEMA

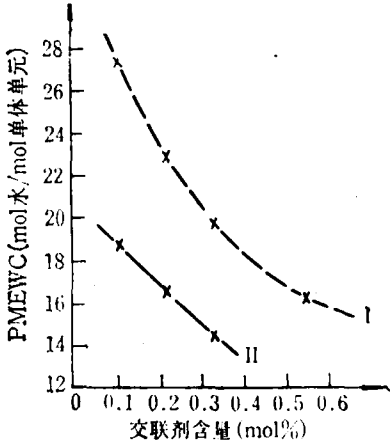


图 7 P[VP-MMA] 水凝胶平衡溶胀度随交联剂含量的变化关系
I. 交联剂—缩二乙二醇二烯丙基碳酸酯
II. 交联剂为 EGOMA
两者配比均为 VP/MMA = 77/23

均序列长度表达式和竞聚率值,通过实验数据确定 K_1 、 α 和 β , 得到:

$$PMEWC = 1.044 \left(1 + \frac{f_1}{\frac{1-f_1}{0.00772} + \frac{f_3}{0.00425}} \right)^3 \frac{f_1^{0.352/f_1}}{f_3 + 0.0291(1-f_1)},$$

其中 1 代表 VP, 2 代表 MMA, 3 代表 EGDMA。竞聚率 $r_{12} = 0.00772$ 为实测值, $r_{13} = 0.00425$ 为按 $Q-e$ 方程计算值。

按此公式计算所得吸水率与实验值吻合较好 (见表 2), 相对误差大部分在 5% 以内。

表 2 P[VP-MMA] 水凝胶平衡重量吸水率的计算值与实验值

样品号	f_1	f_3	HWEWC(计算)	HWEWC(实验)	相对误差(%)
M050	0.4973	0	38.2	40.3	5.1
M060	0.5746	0	50.7	54.7	7.2
M070	0.6776	0	68.4	70.6	3.2
M080	0.7827	0	85.7	87.0	1.6
M090	0.8902	0	96.4	100*	3.6
M150	0.4739	4.9×10^{-3}	31.6	37.3	15.4
M165	0.6258	4.9×10^{-3}	49.9	49.0	1.8
M170	0.6776	4.9×10^{-3}	58.6	59.8	2.0
M175	0.7299	4.9×10^{-3}	67.8	67.5	0.6
M177	0.7510	1.1×10^{-3}	78.7	75.7	3.9
M277	0.7510	2.2×10^{-3}	76.5	73.3	4.3
M377	0.7510	3.3×10^{-3}	74.5	70.7	5.4

* 完全溶解。

参 考 文 献

- [1] Derek, G. P., et al., *Br. Polym. J.*, 1980, 12, 99.
- [2] Jhon, M. S. & Andrade, J. D., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1973, 7, 509.
- [3] Aizawa, M. & Suzuki, S., *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1971, 44, 2963.
- [4] Mizuguchi, J., et al., *Nippon Kagaku Zasshi*, 1970, 91, 723.
- [5] Hansen, J. R. & Yellin, W., in "Water Structure of the Water Polymer Interface", H. H. G. Jellinek, Ed., Plenum, 1972, p19.
- [6] Hazlewood, C. F., et al., *Nature*, 1969, 222, 747.
- [7] Sung, Y. K., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 3719.
- [8] Kim, E. H., et al., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1981, 2(2), 60.
- [9] Collet, J. H., et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, 1981, 60.
- [10] Jhon, M. S., et al., *ACS Symp. Ser.*, 1976, 31 (*Hydrogels Med. Relas. Appl., Symp.*, 1975), 60.

STUDY ON THE SWELLING BEHAVIOUR OF
COPOLYMER HYDROGELS

LU Xuehong CHENG Xing and SUN Yishi

(Chemistry & Chemical Eng. Department, Tsinghua Univ., Beijing)

ABSTRACT

The states of water in poly(N-vinylpyrrolidone-methylmethacrylate) and poly(N-vinylpyrrolidone-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels have been studied by means of DSC. The effect of polymer structure on equilibrium swelling extent of water has been examined. It was found that the state of water and the water content in different hydrogels were dependent on the kind of monomer used, the component of copolymer, the sequence distribution of the monomer unit and the degree of crosslinking (including chemical and physical) to a great extent. The equilibrium water content of the hydrogel may be regarded as the sum of the different state of swollen water contents of the hydrogel. Based on these, a semiempirical formula used to estimate the equilibrium water content of the copolymer hydrogels was presented.

Key words Copolymer hydrogel, Swelling behavior, Poly(N-vinylpyrrolidone-methylmethacrylate), Poly(N-vinylpyrrolidone-2-hydroxyethyl methacrylate)