

聚乙烯醇衍生的聚离子复合物的研究

——聚离子复合物的制备及其溶解性能*

李福绵 王 林 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

从乙醛酸、醛基苯甲酸、醛基苯磺酸、醛基吡啶、二甲氨基苯甲醛等醛基化合物,通过缩醛化反应,在聚乙烯醇上引进了阳离子及阴离子基团,制备了相应的聚乙烯醇型聚离子复合物,研究了它们的溶解性,找到了较好的溶剂体系 H_2O -DMF-NaSCN。

将具有相反电荷的高分子电解质水溶液混合则能以库仑力相互作用而产生沉淀,这种高分子电解质链的聚集物称为聚电解质复合物或聚离子复合物(PIC)^[1-3]。研究得较多的聚离子复合物是聚苯乙烯的衍生物,如 Ioplex 101 即由聚苯乙烯磺酸钠和聚(氯化乙烯基苄基三甲基铵)经反应而得^[3]。对聚乙烯醇衍生的聚离子复合物的研究,也有过一些报道^[5-7],但一般都为低取代度(<15%)的衍生物。通过缩醛化反应,本文在聚乙烯醇主链上引入了羧基、磺酸基、吡啶基、芳叔胺基等官能团,制备了相应的聚离子复合物,并研究了它们的溶解性能,以寻找合适的成膜溶剂。

实 验 部 分

1. 缩醛化反应

将醛基化合物溶于50%的硫酸或二甲基甲酰胺(DMF)中,加入2—4%的聚乙烯醇水溶液,以无机酸为催化剂,于80℃反应1.5—3小时,沉出产物,洗净烘干。

2. 季胺化反应

将胺基取代的聚乙烯醇缩醛化物溶于DMF中,加入过量碘甲烷,室温反应30小时,用无水乙醇-醋酸乙酯沉出产物,重沉淀精制。

用滴定法测定PVA衍生物的离子当量重量,进而求出取代PVA的取代度。

3. 聚阳离子和聚阴离子的反应

用分光光度法在600nm处测定聚阳离子和聚阴离子反应时的浊度变化,浊度按下式测定^[7]。

$$\tau' = l\tau = \ln(I_0/I) = \ln(T)^{-1}$$

* 1984年8月27日收到。

式中, τ 为浊度, τ' 为相对浊度, l 为液槽厚度, I_0 和 I 分别为入射光和透过光强度, T 为透过率。

复合物的热分析

复合物由等当量的聚阳离子和聚阴离子反应而得, 共混物取 1:1 的相应的聚离子经研磨而得。仪器为上海分析仪器厂 CDR-1 型差动热分析仪 DSC。

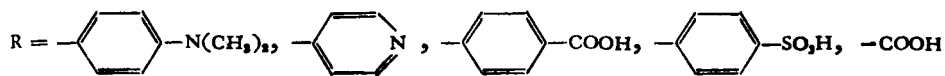
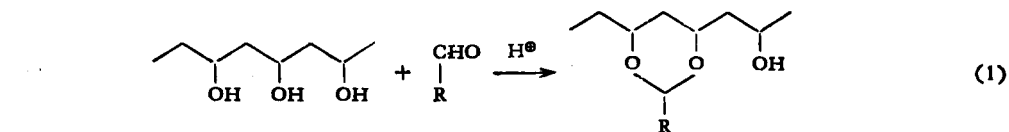
复合物的溶解相图

按文献 [10] 的方法测定。

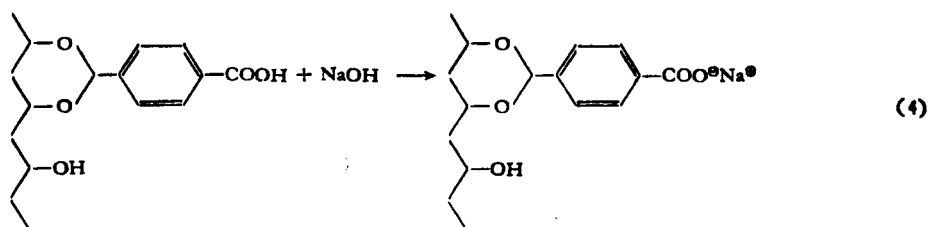
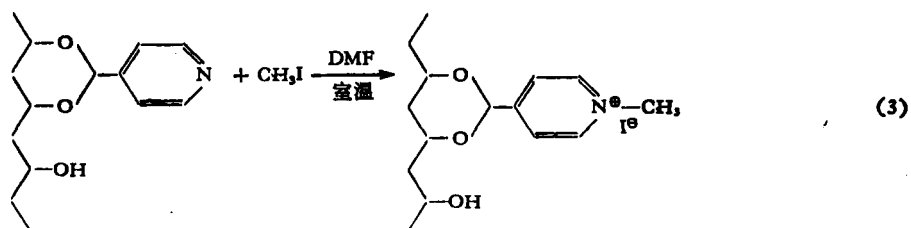
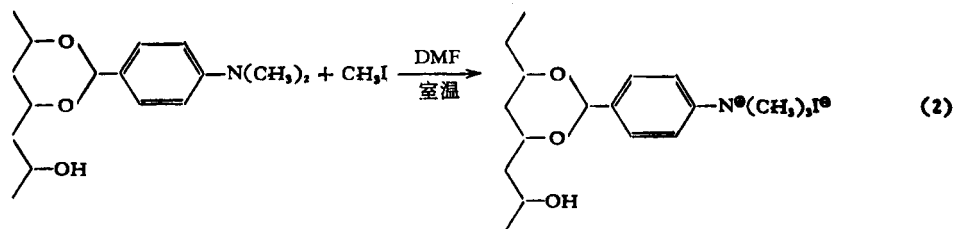
结果与讨论

1. 聚离子的合成

聚乙烯醇是一多羟基化合物, 可以进行一般羟基化合物所具有的反应。由于缩醛化度易于控制, 本文用聚乙烯醇 (PVA) 和不同的醛基化合物反应, 制备不同取代度的 PVA 衍生物:



这些缩醛化物经进一步反应后即得聚乙烯醇型的聚阳离子和聚阴离子:



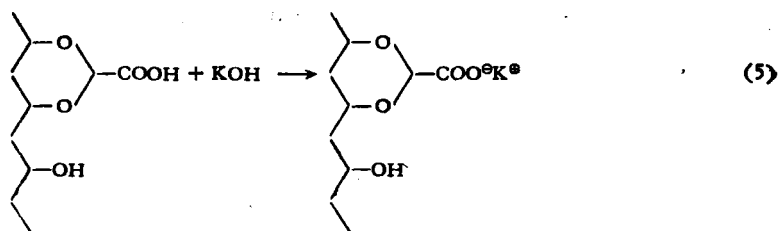


表 1 为这些聚乙烯醇衍生物的结构、取代度及离子的当量重量。

2. 聚离子的反应

PVA 型的聚阳离子和聚阴离子的水溶液一经混合,带相反电荷的聚离子之间即以静电引力而键合,形成不溶于水的聚离子复合物 PIC。这些 PIC 的结构如图 1 所示。若控制一定反应条件,使 PIC 成为悬浮粒子而不发生凝聚。随反应的进行,体系的浊度将会有所变化。图 2、3 为 PIC 形成反应中体系的浊度-混合组成关系曲线。在等当点时,两者皆出现极大值,表明复合物的形成是等当量的^[7]。

3. 复合物的性能

复合物一旦形成,就失去了原组分的许多性质,如可溶性等,代之而来的是 PIC 对溶

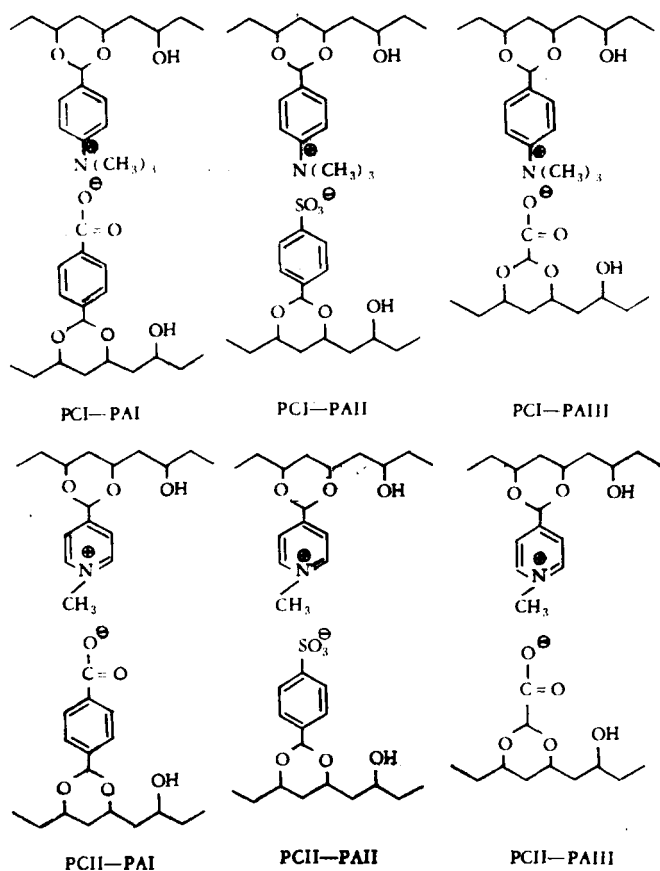
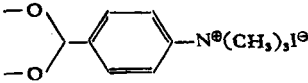
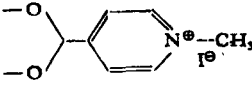
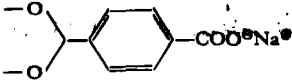
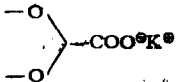


图 1 PVA 型的聚离子复合物的化学结构

表 1 聚乙烯醇衍生物的化学结构、取代度及离子当量重量

PVA 衍生物	取代基化学结构	取代度 (mol%)	当量重量 (g/eq)
聚正离子 PC-I ₁ PC-I ₂		35 46	1031 781
PC-II ₁ PC-II ₂ PC-II ₃ PC-II ₄ PC-II ₅		27 36 48 50 64	1204 901 662 641 498
聚负离子 PA-I ₁ PA-I ₂		25 47	880 471
PA-II ₁ PA-II ₂ PA-II ₃		27 31 41	943 820 600
PA-III		34	424

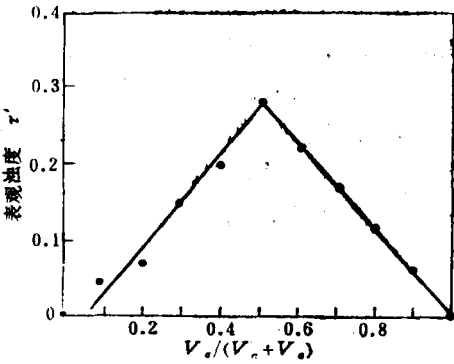


图 2 PIC 形成反应中表现浊度和混合组成的关系
[PC] = [PA] = 0.10meq/100ml; 混合条件: 将聚阳离子加入聚阴离子中 搅拌 5 分钟后测定; 聚阳离子: PC-I₂, 聚阴离子 PA-I₂

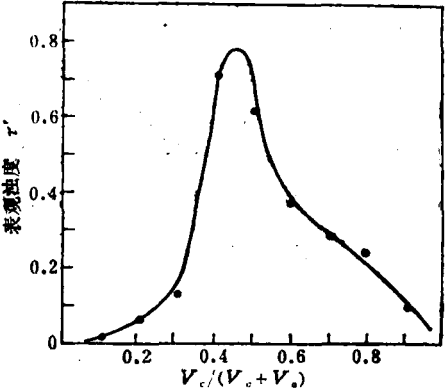


图 3 PIC 形成反应中表现浊度与混合组成的关系
[PC] = [PA] = 0.10meq/100ml; 混合条件: 将聚阴离子加入聚阳离子中, 不经搅拌, 立刻测定、聚阳离子: PC-II₅, 聚阴离子: PA-I₂

剂的稳定性、耐热性及网状高聚物所具有的其它一些性质。

PIC 的热分析: 图 4 是 PVA 型 PIC 及其相应聚阳离子和聚阴离子机械共混物的 DSC 热谱图。可以看到, PIC 和共混物的热谱图有很大的不同: 共混物在 85℃ 附近有一个转变点, 在 205℃ 附近有一个吸热峰, 在 340℃ 附近有一个宽的放热峰; 而 PIC 在 85℃ 附近的转变点消失, 在 180℃ 和 300℃ 附近各有一吸热峰, 在 360℃ 附近有一宽的放热峰。由此表明: 聚离子在水溶液中反应所形成的不溶性的沉淀物并非聚阳离子和聚阴

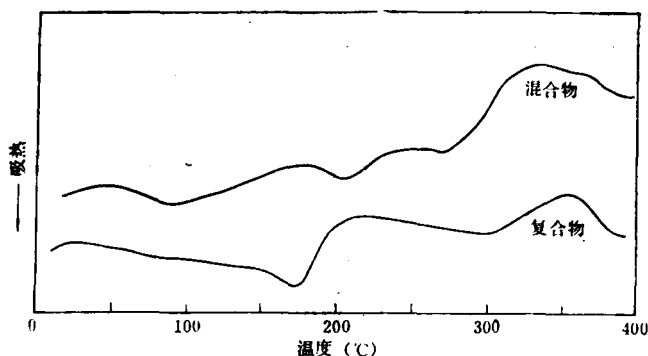


图4 PVA 衍生物所形成的复合物及相应共混物的 DSC 谱图

复合物 $\text{PCl}_2\text{-PAL}_2$; 共混物: $\text{PC-I}_2 + \text{PA-I}_2$; 实验条件, 参比 Al_2O_3 ; 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 空气中

离子的简单共混物, 而是两者之间化学键合的产物。

复合物的溶解性: PVA 是一种线型的水溶性高分子, 取代的 PVA 电解质衍生物在水中也有很好的溶解性, 但是由这些衍生物所形成的 PIC 在普通的溶剂中则是不溶的。同其它的 PIC 如聚苯乙烯磺酸钠-聚氯化乙烯基苄基三甲基铵复合物类似, PVA 衍生的 PIC 也仅能溶于水-和水混溶的有机溶剂-小分子盐组成的所谓“屏蔽溶剂”(Shielding Solvent) 中。对于 PIC, 有机溶剂可以是二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO 或甲基吡咯烷酮; 小分子盐类则为 NaCl 、 NaBr 、 NaSCN 等。图 5、6 分别为复合物 PIC) 在 H_2O -DMF- NaBr 和 H_2O -DMF- NaSCN 的溶解相图。图中 AB 线是 NaBr 或 NaSCN 在 H_2O -DMF 中的溶解曲线, 阴影部分是复合物的溶解区域。复合物在此区域中被溶解成均匀透明的溶液。这两个体系中, NaSCN 体系对复合物的溶解区域比 NaBr 体系大, 而且 NaSCN 体系另一个优点是 NaSCN 在 H_2O -DMF 中有更好的溶解性, 通过这种体系, 可以得到澄清透明的复合物溶液。经流涎-浸渍法即可制得 PVA 型的 PIC 膜。

关于 PVA 型 PIC 的抗凝血性、吸水性、膜透析性等将另文发表。

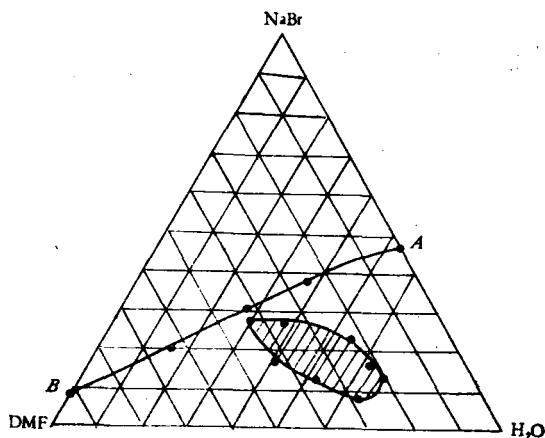


图5 聚离子复合物在 H_2O -DMF- NaBr 体系中的溶解相图

复合物: $\text{PCl}_2\text{-PAL}_2$; 温度: 30°C

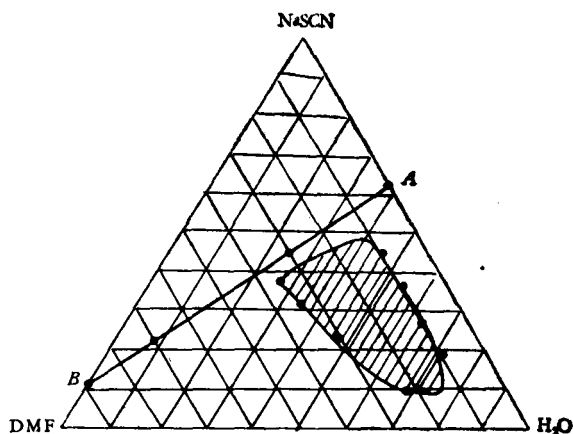


图 6 聚离子复合物在 H_2O -DMF- NaSCN 体系中的溶解相图
复合物: $\text{PCL}_2\text{-PAL}_2$; 温度: 30°C

致谢 复合物的 DSC 测定由中山大学高分子研究所朱诚身同志协助完成,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Fuose, R. M. and Sadek, H., *Science*, 1949, 110, 552.
- [2] Michaels, A. S. and Miekka, R. G., *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, 1765.
- [3] Michaels, A. S., *Ind. Eng. Chem.*, 1965, 57, 32.
- [4] Michaels, A. S., Mir, L. and Schneider, N. S., *J. Phys. Chem.*, 1965, 69, 1447.
- [5] Nakajima, A. and Sato, H., *Biopolymers*, 1972, 11, 145.
- [6] Noishiki, Y. and Nakajima, A., *Artif. Organs*, 1980, 9, 678.
- [7] 细野正夫、杉井新治、楠户修、迁和一郎, 高分子论文集, 1976, 33, 509.
- [8] Hosono, M. Sugli, S., Kitamaru, R. and Man-Hong, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 2125.
- [9] Sato, H., Maeda, M. and Nakajima, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 1759.
- [10] 日本高分子学会高分子实验学编委会编, 李福绵译, 功能高分子, 科学出版社, 1963, p. 582

POLYION COMPLEXES DERIVED FROM POLYVINYL ALCOHOL

—Preparation of Polyion Complexes and Investigation of Their Solvation Property

LI Fumian WANG Lin and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Polycations and polyanions of polyvinyl alcohol with various degree of substitution were prepared by acetalization of polyvinyl alcohol with aldehyde compounds and then, neutralized or quaternized with methyl iodide. The corresponding polyion complexes were obtained by mixing the aqueous solutions of these polycations and polyanions. The solvation behaviour of these polyion complexes were investigated.