

共 混 水 凝 胶:

3. 苯乙烯-丙烯酰胺共聚物/聚(甲基丙烯酸 β -羟乙酯) 共混相容性的研究*

王利群 朱康杰 杨士林

(浙江大学高分子科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要 用自由基溶液聚合的方法制备了聚(甲基丙烯酸 β -羟乙酯)(PHEMA)和一系列不同组成的苯乙烯-丙烯酰胺共聚物(PSAm). 利用DSC, IR方法研究了PSAm/PHEMA共混体系的相容性. 观察到不同组成的PSAm与PHEMA等重量比混合时, 只有Am含量在47~57mol%范围内的PSAm与PHEMA的共混物相容, 即共混体系表现出一个“miscibility window”. 应用平均场理论计算了上述共混体系的相互作用参数, 结果表明共聚物内不同链段间的拒斥力(repulsion)是使PSAm/PHEMA共混体系产生“miscibility window”的主要原因.

关键词 苯乙烯-丙烯酰胺共聚物, 聚(甲基丙烯酸 β -羟乙酯), Miscibility window, 平均场理论

自七十年代人们开始研究生物活性大分子在高聚物材料中的扩散以来, 水凝胶作为具有良好的生物相容性高分子材料, 在多肽和蛋白质缓慢释放载体的研究中显示出了潜在的应用价值^[1~4]. 聚(甲基丙烯酸 β -羟乙酯)(PHEMA)是一种优异的生物相容, 亲水性高聚物. 把具有水凝胶性质的交联PHEMA及其共聚物作为生物大分子缓释材料的研究已多见文献报道^[5,6]. 本系列工作将从高分子共混出发研究共混水凝胶的制备及其性质. 本文考察了PHEMA与具有不同亲水, 疏水性质的苯乙烯-丙烯酰胺共聚物(PSAm)共混物的固态相容性. 该共混水凝胶性质以及作为蛋白质缓释载体的研究将在后续文章中报道.

1 实验部分

1.1 材料

1.1.1 PHEMA的制备 HEMA单体是Merck公司产品. 聚合前经下述方法纯化: 用正己烷萃取浓度为20%(V/V)HEMA水溶液数次除去杂质, 再以30%(W/W)NaHCO₃溶液中和上述水溶液, 加入过量NaCl, 分离出油相, 以无水MgSO₄干燥, 减压蒸馏, 得到精制HEMA(77℃/0.66×10²Pa), 以AIBN为引发剂, 经干燥, 蒸馏处理的无水乙醇为溶剂, 于60℃下聚合, 产物用石油醚沉淀两次, 干燥, 乌氏粘度计测定

* 1993-04-05 收稿; 国家自然科学基金资助项目

PHEMA 的特性粘度为 $[\eta]=0.18\text{dl/g}$ (30°C , 无水乙醇)。

1.1.2 PSAm 的合成 苯乙烯 (S) 和丙烯酰胺 (Am) 为化学纯试剂均采用常规方法纯化。两单体以不同比例溶解于 1,4-二氧六环溶剂中, AIBN 为引发剂, 70°C 下聚合。共聚物依组成不同分别以丙酮或甲醇沉淀纯化。用元素分析的方法测定了共聚物组成 (见表 1)。表中 PSAm5, PSAm16, PSAm27, PSAm33, PSAm47, PSAm57, PSAm66, PSAm76, PSAm82 等代号中的数字表示共聚物中丙烯酰胺的摩尔百分含量, 不同组成共聚物的玻璃化转变温度亦列于表 1。

1.2 共混物的制备

将等重量的 PSAm 和 PHEMA 分别溶解于 DMSO / Dioxane ($50:50\text{V/V}$) 混合溶剂或 DMSO 中 (按 PSAm 组成不同而定), 浓度约为 5%。充分混合后, 浇铸在聚四氟乙烯膜上, 加热使溶剂缓慢挥发, 70°C 真空干燥一周以上。红外光谱样品的制备是直接 KBr 盐片上涂膜。

1.3 测试方法

用 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪测定了 PSAm 共聚物, PHEMA 以及它们的共混物的玻璃化转变温度 (T_g)。测试时, 先预升温至 180°C , 保持 5min, 然后骤冷到室温后再升温。升温速率 10°C/min 。记录第二次扫描曲线。 T_g 用中点法确定。红外光谱采用 Nicolet FTIR DX 型红外光谱仪测定。PSAm 共聚物的组成由 Carlo Erba 1106 型元素分析仪测定。用乌氏粘度计测定 PSAm 共聚物在 DMSO 溶剂中 30°C 时的特性粘度 (见表 1)。

Tab.1 Composition, glass transition temperature and intrinsic viscosity of poly(styrene-co-acrylamide) (PSAm)

Sample	Composition of PSAm (Am mol%)	T_g ($^\circ\text{C}$)	$[\eta]\text{dl/g}$ DMSO, 30°C
PSAm5	5.3	85	0.11
PSAm16	15.8	88	0.10
PSAm27	27.3	105	0.09
PSAm33	32.6	114	0.13
PSAm47	47.0	130	0.15
PSAm57	56.8	142	0.21
PSAm66	65.8	150	0.23
PSAm76	75.8	156	0.21
PSAm82	82.5	160	0.24
PAm	100.0	163	0.17 ^a
PS	0.0	100	0.19

a. H_2O , 30°C

2 结果与讨论

PSAm / PHEMA 共混体系中, PSAm47、PSAm57 与 PHEMA 的共混物具有良好的光学透明性。Am 含量小于 47mol% 的 PSAm 与 PHEMA 的共混物均不透明, 且有明显

的相分离发生. Am 含量高于 57mol% 的 PSAm 与 PHEMA 的共混物呈半透明状. 共混物的 DSC 测定结果表明, Am 含量低于 47mol% 和高于 57mol% 的 PSAm 与 PHEMA 的共混物均出现两个 T_g , 而 PSAm47 和 PSAm57 与 PHEMA 的共混物只有一个 T_g , 其值介于两纯组分的玻璃化转变温度之间 (见图 1 和表 2). 即该共混体系表现出一个 “miscibility window”. 比较两个不相容区域的 T_g 可见, Am 含量大于 57mol% 的 PSAm 与 PHEMA 的共混物虽表现出两个 T_g , 但其高温的 T_g 明显低于对应的共聚物的 T_g . 所以, 该相畴是含有 PHEMA 的 PSAm 富集区域. 由于 PSAm5 和 PSAm16 与 PHEMA 的 T_g 十分接近, 其共混物的 DSC 曲线在 80—90℃ 范围内仅见一宽转变.

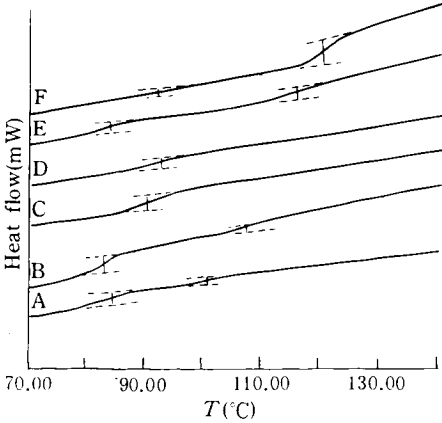


Fig.1 DSC curves of PSAm /PHEMA blends (1:1, W/W), scanning rate 10℃ /min. PSAm27 /PHEMA (A); PSAm33 /PHEMA (B); PSAm47 /PHEMA (C); PSAm57 /PHEMA (D); PSAm66 /PHEMA (E); PSAm76 /PHEMA (F)

Tab.2 Glass transition temperature of PSAm /PAEMA blends*

Sample	T_g (℃)	
PSAm5 / PHEMA	80 — 90 (a broad transition)	
PSAm16 / PHEMA	80 — 90 (a broad transition)	
PSAm27 / PHEMA	83	102
PSAm33 / PHEMA	85	110
PSAm47 / PHEMA	91	
PSAm57 / PHEMA	97	
PSAm66 / PHEMA	83	117
PSAm76 / PHEMA	85	120
PSAm82 / PHEMA	87	132
PHEMA	85	

* The ratios of polymer blends are 1 : 1 by weight

红外光谱是观测高分子共混物间是否存在氢键作用的一种有效的手段. Coleman 等人^[7-11]曾在这方面做了大量的工作. 我们在前报中^[12]也利用红外光谱的方法定量地考察了苯乙烯—对—羟基苯乙烯共聚物 (PSH) / 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 共混物间的氢键作用. 结果表明, 氢键是使 PSH / PVP 共混体系达到相容的主要驱动力. 在 PSAm / PHEMA 共混体系中, PSAm 分子内的一 NH_2 基团作为供质子基团也有可能 PHEMA 中的 $=\text{C}=\text{O}$ 形成氢键作用, 由于 PSAm 中羰基的红外吸收峰与 PHEMA 的羰基吸收峰发生部分交叠, 因而无法观察到 1730 cm^{-1} 附近 PHEMA 的羰基吸收峰的氢键作用情况. Zhang 等人^[13]用 ^{13}C -NMR 方法考察了聚 (对—羟基苯乙烯) 与聚甲基丙烯酸甲酯的共混相容性, 发现由于受 PMMA 主链上的 α -甲基的影响, 两共混高分子间不存在或只有极微弱的氢键作用. 我们曾考察了 PSH / PHEMA 共混体系的相容性, 发现所有不同组成的 PSH 共聚物与 PHEMA 1:1 (W / W) 的共混物均不相容. 由此可以推测, 由于丙烯酰胺中的一 NH_2 基团的供质子能力小于对—羟基苯乙烯中的一 OH 基团, 因此 — NH_2 和 PHEMA 的 $=\text{C}=\text{O}$ 间将更难形成氢键作用. 另外, PHEMA 侧基中的羟基作为供质子基因亦可能与 PSAm 中的羰基形成氢键作用, 红外

光谱测试结果表明, 与共聚物比较, PSAm/PHEMA 共混物中酰胺的羰基吸收峰未发生变宽或向低频位移的现象, 因此上述两基团间也不能形成较强的氢键作用。综上所述, PSAm/PHEMA 共混物分子间几乎不存在氢键作用。

近年来, 应用一种平均场理论成功地解释了一些无规共聚物的共混体系的相容性^[14~17]。该理论类似于对高分子浓溶液的平均场处理方法, 把混合自由能 ΔG_m 分解成纯构象因素和非构象因素, 其中非构象因素以无量纲的相互作用参数 χ_{blend} 表征, 即:

$$\Delta G_m / RT = (\phi_1 / n_1) \ln \phi_1 + (\phi_2 / n_2) \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{\text{blend}} \quad (1)$$

式中 ϕ_1, ϕ_2 是组分 1 和 2 的体积分数, n_1, n_2 分别为其聚合度, χ_{blend} 是共混体系中所有可能的链段间相互作用的总和, 表示为

$$\chi_{\text{blend}} = \sum C_{ij} \chi_{ij} \quad (2)$$

C_{ij} 是与共聚物组成有关的系数。

对一个二元无规共聚物与一个均聚物的共混体系 $(A_x B_{1-x})_n / C_{n'}$, χ_{blend} 可以表达成:

$$\chi_{\text{blend}} = x \chi_{AC} + (1-x) \chi_{BC} - x(1-x) \chi_{AB} \quad (3)$$

如果共聚物内不同链段间的拒斥力 (repulsion) 大于这些链段与均聚物链段间的拒斥力, 将有可能导致共混体系相容。从热力学的观点来看, 上述作用的总结果将会产生负值的净相互作用。由于聚合物的混合熵很小, 在数学上作一级近似处理时, 便可被忽略。所以, 当 χ_{blend} 为负值时, 将能得到相容的共混物。

Saini 等人^[18]曾系统地研究了溶剂对 S, Am 共聚反应的影响: 测得在 1, 4-二氧六环中, 两单体的竞聚率为 $r_1(S) = 1.38$, $r_2 = 1.27$ 。因此以二氧六环为溶剂, 用自由基聚合方法制备的 PSAm 为无规共聚物, 利用上述平均场理论处理 PSAm/PHEMA 共混体系, 以 A 表示苯乙烯链节单元, B 表示丙烯酰胺链节单元, C 表示 HEMA, 则在临界相容点时, 令 $\chi_{\text{blend}} = 0$, 代入临界相容的 PSAm 的组成, 便得到两个包含了三个相互作用参数的方程。根据 Hoy 的基团贡献因子^[19], 由溶解度参数法估算出 S-HEMA 间的相互作用参数 $\chi_{AC} = 0.78$ 。联立上述两方程, 解出 $\chi_{AB} = 2.91$, $\chi_{DC} = 0.66$ 。比较 χ_{AD} , χ_{AC} 和 χ_{DC} 可知, 三个不同链段间的相互作用参数均大于零, 因此这些链段间不存在强烈的特殊相互作用 (如氢键等)。S-Am 链段间的拒斥力明显地大于 S-HEMA 和 Am-HEMA 链段间的拒斥力, 在 Am 含量为 47—57 mol% 时, PSAm 中同时存在着 PS 和 PAm 链段, 因此存在着 PS-PAm 链段间的拒斥力, 而当 Am 含量不在此范围时, PSAm 中基本不存在 PS-PAm 链段的拒斥力, 所以在 PSAm/PHEMA 共混体系出现一个 “miscibility window”。

参 考 文 献

- [1] Davis B K. *Experimentia*, 1972, **28**: 349
- [2] Langer R, Folkman J. *Nature*, 1976, **263**: 797
- [3] Siegel R A, Langer R. *Pharmaceutical Research*, 1983, **1**: 1
- [4] Lee V H L. *Pharmacy Int*, 1986, **7**: 208

- [5] Kim S W, Cardinal J R, Wisniewski S, *et al.* *ACS Symposium Series* 127, American Chemical Society, Washington D. C., 1980
- [6] Shuji S, Kim S W. *Int J Pharm*, 1984, **22**: 229
- [7] Coleman M M, Zarian J J. *Polym Sci Polym Phys*, Ed, 1979, **17**: 837
- [8] Varnell D F, Coleman M M. *Polymer*, 1981, **22**: 1324
- [9] Coleman M M, Moskala E J. *Polymer*, 1983, **24**: 251
- [10] Moskala E J, Stephen E H, Painter P C, *et al.* *Macromolecules*, 1984, **17**: 1671
- [11] Lichkus A M, Painter P C, Coleman M M, *et al.* *Macromolecules*, 1988, **21**: 2636
- [12] Wang L, Zhu K J, Yang S, The 4th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Hangzhou China, September 1992
- [13] Zhang X Q, Takegoshi K, Hikichi K, *et al.* *Macromolecules*, 1991, **24**: 5756
- [14] Brinke G ten, Karasz F E, Macknight W J, *et al.* *Macromolecules*, 1983, **16**: 753
- [15] Paul D R, Barlow J W. *Polymer*, 1984, **25**: 487
- [16] Suess M, Kressler J, Kammer H W, *et al.* *Polymer*, 1987, **28**: 957
- [17] Cowie J M G, Reid V M C, McEwen I J, *et al.* *Polymer*, 1990, **30**: 527
- [18] Saini G, Leoni A. *Makromol Chem*, 1971, **144**: 235
- [19] Hoy K L. *J Paint Technol*, 1970, **42**: 76

BLEND HYDROGELS: 3. MISCIBILITY OF POLY (STYRENE – CO – ACRYLAMIDE) BLENDING WITH POLY(HYDROXYETHYLENE METHACRYLATE)

WANG Liqun, ZHU Kangjie, YANG Shilin

(Department of Polymer Science and Engineering Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Copolymers of styrene and acrylamide with different acrylamide content (PSAm) and poly (2-hydroxyethylene methacrylate) (PHEMA) were synthesized by free radical polymerization. The miscibility of PSAm/PHEMA blends was studied with the use of DSC, IR methods. A miscibility window was observed when the amount of acrylamide in the copolymers was between 47 and 57 mol%. A mean field theory was employed to analyze the blend system. The result showed that the repulsion of dissimilar segments in the copolymer chain led to the miscibility window of the blends.

Key words Poly(styrene-co-acrylamide), PHEMA, Miscibility window, Mean field theory