

· 研究简报 ·

## 含叔胺基功能性单体的聚合研究

### XVI. 含吗啉基聚丙烯酸酯类及其水凝胶的温度敏感性\*

张贞浴 陈天明

(黑龙江大学化学系, 哈尔滨, 邮政编码: 150080)

李福绵

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

**关键词** 甲基丙烯酸-2-吗啉基乙酯、微相分离、水凝胶

我们曾报道过含吗啉基丙烯酰胺类单体在过氧化物或芳酮存在下的热聚合及光聚合<sup>[1,2]</sup>, 以及做为氧化-还原引发体系组分引发烯类单体聚合的研究。利用这类单体与过硫酸盐所构成的引发体系可以获得分子量达千万的聚丙烯酰胺<sup>[3,4]</sup>。实验中还发现某些含吗啉基的丙烯酸酯类聚合物的水溶液及其水凝胶具有温度敏感性。本文合成<sup>[4]</sup>了以下四种含吗啉基丙烯酸酯类单体:

- I: 甲基丙烯酸-2-吗啉乙酯 (MPEMA)
- II: 甲基丙烯酸-2-N-吗啉异丙酯 (MPIPMA)
- III: 丙烯酸-2-吗啉乙酯 (MPEA)
- IV: 丙烯酸-2-N-吗啉异丙酯 (MPIPA)

并初步研究了它们的聚合物水溶液及其水凝胶的温度敏感性。关于离子型或含叔胺基丙烯酰胺类的聚合物或共聚物的水凝胶的温度敏感性报道纷呈<sup>[5-9]</sup>, 但关于丙烯酸吗啉酯类聚合物及其水凝胶的温度敏感性尚少报道。

单体的聚合是以过硫酸钾为引发剂, 以水为介质, 在 40°C 恒温水浴聚合 4 小时而得。用 721 型分光光度计测定所得聚合物溶液在不同温度下的透光率, 波长为 620nm。

水凝胶是用甲撑双丙烯酰胺 (MBA) 作交联剂, 以  $K_2S_2O_8$  作引发剂在 40°C 下聚合 4 小时而制得, 所得凝胶剪成小碎块, 用蒸馏水浸泡冲洗, 在真空下干燥。将烘干后的水凝胶在不同温度的恒温水浴中浸泡至恒重后, 拭干, 称重。溶胀度按下式计算:

$$R = \frac{\text{溶胀平衡后凝胶重量}}{\text{干凝胶重量}}$$

#### 1. 含吗啉基丙烯酸酯类单体及聚合物水溶液的热敏性

合成的四种单体在水中的溶解度差别很大, N-吗啉乙基酯 (MPEMA, MPEA) 与水的相容性很好, 它们在水中的溶解度可达 50% (g/100ml 水), 而 N-吗啉异丙基酯 (MPIPMA, MPIPA) 二者在水中的溶解度只有 10% (g/100ml 水) 左右。前两者在水中

\* 1992 年 3 月 20 日收到; 黑龙江省教育委员会资助项目

的溶解度虽然都很好,但由于它们在结构上的不同,影响了其溶液透光性的热敏性, MPEA 单体水溶液即使在高浓度情况下,其透光性也不因温度的变化而改变,即无热敏性。而带有甲基的 MPEMA 单体水溶液在较宽的浓度范围内,其透光率表现出敏锐的热敏性,其热敏性随单体浓度的降低而减弱(图 1)。但是, MPIPA 和 MPIPMA 两单体在低浓度时其透光率基本不随温度的变化而改变,但达到一定浓度时,也表现出一定的热敏性,但均不如 MPEMA 敏锐。考虑到单体的溶解性和浓度可能影响其溶液的热敏性,配制了 MPIPMA 的乙醇-水(1:1)溶液,观察了透光性的温度依赖性。虽然, MPIPMA 在此混合溶剂中能够溶解,但该溶液不呈现透光性的热敏性。由此可见单体的溶解性在这里并不是影响透光率温度依赖性的主要因素。

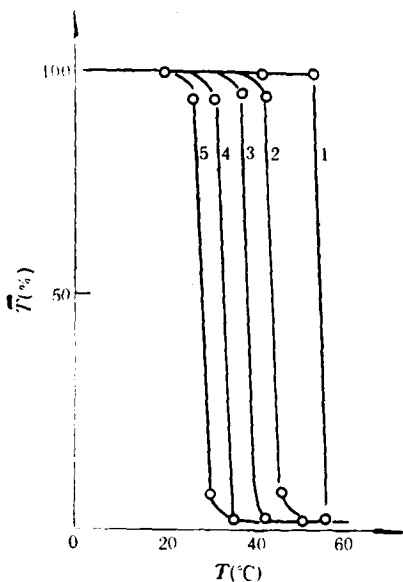


Fig. 1 Relationship between transparency and temperature for MPEMA monomer with different concentration in water  
1. 30%; 2. 20%; 3. 15%; 4. 10%; 5. 5%

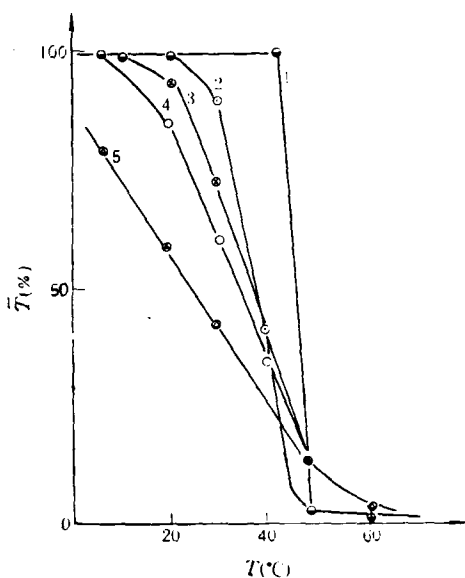


Fig. 2 Relationship between transparency and temperature for MPEMA polymer with different concentration in water  
1. 10%; 2. 15%; 3. 20%; 4. 25%; 5. 30%

上述四种含吗啉基丙烯酸酯类单体,除 MPEA 外,在一定浓度下都呈现一定程度的透光率变化的温度依赖性。经聚合后, P(MPIPMA) 不溶于水,虽然能溶于乙醇-水(1:1)混合溶液,但无热敏性。P(MPIPA) 水溶液的透光率虽有热敏性,但不是可逆的。P(MPEA) 的水溶液与其单体一样,不呈现透光率的热敏性。只有 P(MPEMA) 的水溶液在一定浓度范围内其透光率表现出很敏锐的热敏性,如图 2 中曲线 1 所示,温度仅发生在几度的范围内,其透光率发生几乎 100% 的变化。这一结果与其单体浓度在 30% 的行为相对应。显然,对于聚合物而言保证链段自由运动使其聚集达到微相分离所需的自由空间比单体大的多;对 P(MPEMA) 水溶液而言随其浓度提高,透光性对温度的敏感性减弱。

## 2. 交联剂用量对水凝胶热敏性的影响

关于热敏性水凝胶已有许多报道, 它们大多是 N-取代丙烯酰胺衍生物。我们在前文<sup>[4]</sup>曾报道过 P(MPEMA) 聚合物溶液的透光性因温度改变而改变, 其水凝胶的吸水力随交联度的增加而降低。P(MPEMA) 水凝胶的热敏性因制备条件如交联度, 单体浓度不同而异。图 3 是不同交联度的 P(MPEMA) 水凝胶透光率的热敏性。曲线 1, 2 表现出很敏锐的热敏性, 在 50—60°C 温度范围内, 透光率由 100% 降到几乎至零, 而曲线 3, 4 则不明显。这是由于交联点的增加限制了大分子的链段的自由运动。这也证明 P(MPEMA) 水凝胶的微相分离需在链段有相对自由运动情况下才得以实现。图 4 是不同浓度的 P(MPEMA) 水凝胶溶胀度与温度的依赖性。曲线 1, 2 在 40—60°C 之间溶胀度有明显改变, 即由 30 多降至 2 左右。而曲线 3, 4, 5 则变化不明显。该实验现象进一步说明对 P(MPEMA) 水凝胶而言只有在合适的单体和交联剂浓度下, 才能制得具有较敏锐的温度敏感性。依据配比我们计算了这五种水凝胶的交联度, 结果列于表 1 中, 由结果可知曲线 1, 2 交联度均小于 0.1, 而曲线 3, 4, 5 交联度均大于 0.1。

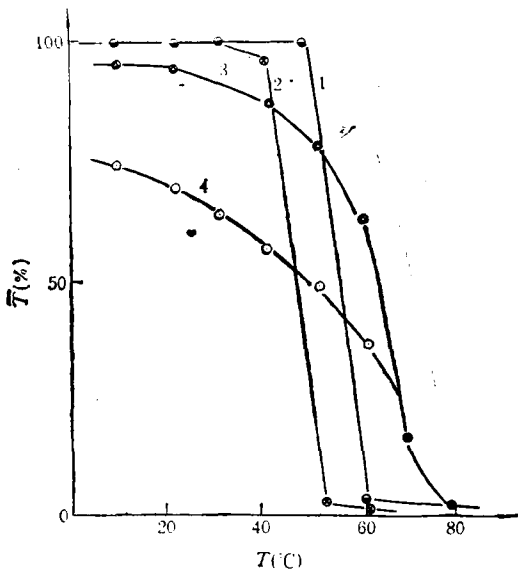


Fig. 3 Relationship between transparency and temperature for MPEMA hydrogel with different crosslinking agent used

$T = \text{P(MPEMA)} + \text{crosslinking agent} = 30\%$   
crosslinking agent concentration  
1. 1%; 2. 2%; 3. 3%; 4. 4%

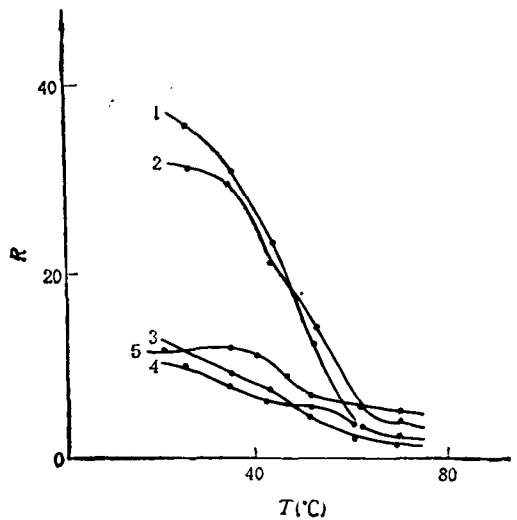


Fig. 4 Relationship between swelling ratio and temperature for P(MPEMA) hydrogel

1.  $T = 35\%$ ,  $C = 1\%$ ; 2.  $T = 20\%$ ,  $C = 2\%$ ;  
3.  $T = 20\%$ ,  $C = 8\%$  4.  $T = 20\%$ ,  $C = 10\%$ ;  
5.  $T = 10\%$ ,  $C = 8\%$

### 3. 介质 pH 对透光率及溶胀度的影响

图 5 为介质 pH 对 10% P(MPEMA) 溶液透光率的热敏性的影响。可以看到, 在中性条件下 P(MPEMA) 表现有很敏锐的热敏性。在过低或过高的 pH 介质中都失去其敏锐性, 特别是在酸性介质中完全失去透光率的温度依赖性, 这可能是  $H^+$  使吗啉环质子化而增加亲水性所致。

将  $T = 20\%$ ,  $C = 2\%$  条件所得干燥水凝胶分别置于不同 pH 水中及乙醇-水

Tab. 1 Results of degree of cross-linking calculated

No.	$N(\text{mmole})$	$V(\text{mmole})$	$\rho$
1	8.79	0.114	0.013
2	5.0	0.26	0.052
3	2.5	0.26	0.104
4	5.0	0.52	0.104
5	5.0	0.65	0.13

(1:1)混合溶液中浸泡 36 小时,而后测定溶胀度与温度关系,结果如图 6 所示,在中性条件下可以观察到水凝胶的崩解现象,而在其它情况下,由于酸,碱作用,使其分子结构发生了变化没有观察到崩解现象,反而使溶胀度随温度升高进一步增加。

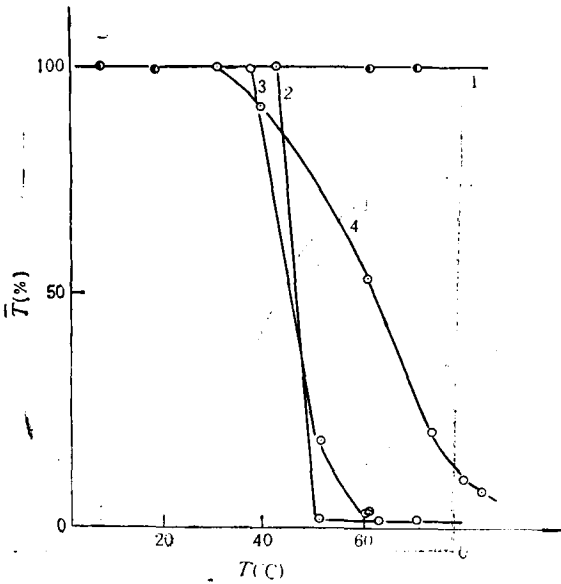


Fig. 5 Relationship between transparency and temperature at different pH medium

P(MPEMA) concentration:10%

1. pH 6.4; 2. pH 7.0; 3. pH 8.5; 4. pH 10.5

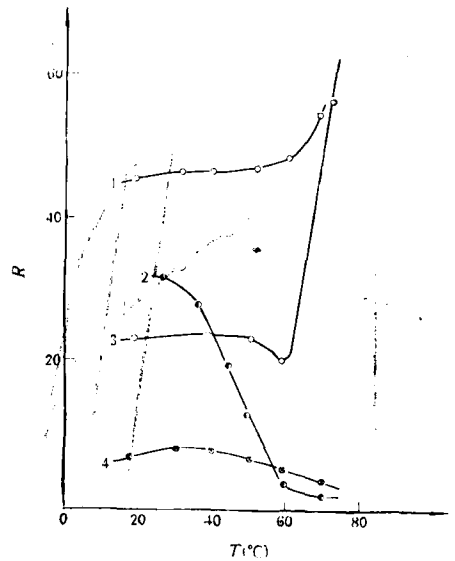


Fig. 6 Relationship between swelling ratio and temperature at different pH medium for P(MPEMA) hydrogel

1. pH 9.5; 2. pH 7.2; 3. pH 5.0; 4. In water-ethanol mixture (1:1v/v)

### 参 考 文 献

- [1] 张贞浴、周浩然、汪爱蓉、李福绵, 高分子学报, 1987, (4), 149
- [2] 陈双基、俞淳、李福绵, 高分子学报, 1989, (3), 379
- [3] 张贞浴、祖春兴、乔丽艳、李福绵, 高分子学报, 1990, (5), 615
- [4] 张贞浴、于春梅、张勇、李福绵, 高分子学报, 1991, (4), 415
- [5] 余锡胜、佟水心、孙以实, 高分子学报, 1989, (4), 488
- [6] Tanaka, T., *Phys. Rev. Lett.*, 1978, (40), 820
- [7] Hirokawa, Y., Tanaka, T., *J. chem. phys.*, 1984, 81(12), part II, 6379
- [8] Tanaka, T., *Macromolecules*, 1984, (17), 2641
- [9] Tanaka, T., *Science*, 1982, 218(29)467

## STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO-GROUP

XVI. Thermo-Sensitive Character of Polyacrylates Having Morpholino-Moiety and Their Hydrogels

ZHANG Zhenyu, CHEN Tianming

(Department of Chemistry, Heilongjiang University, Harbin, Post code: 150080)

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, Post code: 100871)

### ABSTRACT

Some acrylates having morpholino-moiety were synthesized and polymerized either in bulk or aqueous solution by the initiation of AIBN or potassium persulfate. Studies on the change of transparency at various temperature revealed that, both Poly(morpholinoethyl methacrylate) P(MPEMA) and its slightly crosslinked hydrogel displayed remarkably thermosensitive character, and the thermo-sensitivity relied heavily upon temperature, pH value of medium and the degree of crosslinking. Such change of transparency was attributed to the microphase separation of polymers or hydrogels.

**Key words** 2-N-Morpholinoethyl methacrylate, 2-N-Morpholino-isopropyl acrylate, Hydrogel, Temperature-response