

研究论文

大孔交联聚甲基丙烯酸羟乙酯树脂的制备及其结构性能

卢 玲* 石可喻 袁 直 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 采用甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 为单体, 双甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 为交联剂, 以乙酸乙酯或乙酸乙酯与十二醇的混合物为致孔剂, 通过水相悬浮聚合制备了一系列大孔交联聚甲基丙烯酸羟乙酯 (PHEMA) 树脂, 并对其孔结构、性能进行了研究, 讨论了交联剂用量和致孔剂种类、用量、组成等对 PHEMA 树脂的孔分布、比表面积、孔容等的影响。结果表明, 以乙酸乙酯为致孔剂时得到的孔分布较宽, 而采用混合致孔剂时, 孔分布较窄, 可得到 1 000 nm 左右的大孔; 随致孔剂总用量和十二醇含量的增加, 孔容增大而比表面减小; PHEMA 树脂在溶度参数为 14.5~10.0 之间的溶剂中溶胀性能良好。

关键词 甲基丙烯酸羟乙酯, 双甲基丙烯酸乙二醇酯, 大孔树脂, 孔结构

中图分类号: O631.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)09-0817-05

血液净化疗法是指借助血液体外循环, 通过净化装置, 除去血液中的致病物质。其中血液灌流是指血液在体外循环中直接与吸附剂接触, 通过吸附除去其中致病物质^[1~4]。血液灌流的关键是吸附剂, 它必须兼具良好的生物相容性及较高的选择性。聚甲基丙烯酸羟乙酯 (PHEMA) 是一种常用的生物医用材料, 有良好的血液相容性^[5,6]。由于 PHEMA 的侧基上含有羟基, 易于进行化学修饰得到许多新的聚合物。对于血液中的致病生物大分子如低密度脂蛋白 (LDL), 它是一种血浆脂蛋白, 其水平过高可以导致动脉粥样硬化^[7,8], 采用血液灌流方法可以有效降低 LDL 水平^[9,10]。由于 LDL 分子体积较大, 宜采用大孔吸附剂。因此, 本文采用甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 为单体, 双甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 为交联剂, 制备了一系列可用做 LDL 吸附剂载体的大孔 PHEMA 树脂, 并对其孔结构与性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂

甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA), 北京东方化工厂 (用前除阻聚剂, 并减压蒸馏); 双甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA), 苏州安利化工厂 (用前除阻聚剂); 偶氮二异丁腈 (AIBN), 化学纯, 上海试剂四赫维化工有限公司 (用前经乙醇重结晶); 乙酸乙酯, 分析纯, 沈阳化学试剂厂; 十二醇, 分析纯, 天津天泰精细化学品有限公司。

1.2 大孔交联聚甲基丙烯酸羟乙酯 (PHEMA) 树脂的制备

在装有搅拌器、导气管、球形冷凝管、温度计的四口瓶中, 倒入含质量分数为 1% 明胶和 15% NaCl 的水溶液, 搅拌均匀, 加入一定配比的甲基丙烯酸羟乙酯、双甲基丙烯酸乙二醇酯及致孔剂 (乙酸乙酯或乙酸乙酯与十二醇的混合物), 以 AIBN 为引发剂, 在 N₂ 气保护下进行水相悬浮聚合, 65℃反应 4 h, 75℃反应 4 h, 得白色不透明珠状体, 过滤、水洗、乙醇抽提、晾干, 真空干燥至恒重备用。以乙酸乙酯和十二醇为混合致孔剂的树脂记为 PHEMA-X-DY-EZ (X 代表交联度, Y 代表十二醇的用量, Z 代表乙酸乙酯的用量), 以乙酸乙酯为致孔剂的树脂记为 PHEMA-X-EZ。

1.3 PHEMA 树脂的性能测试

孔结构的测定: 孔容、孔径分布用 PORE SIZER 9320 压汞仪 (美国 Micromeritics 公司) 测定 (范围:

10 000~ 10 nm),比表面积通过 BET法测得

表面及剖面形态观察:采用 HITACHI S-3500N扫描电子显微镜 (SEM)(日本日立公司),样品经喷金处理。

溶胀性能测定:取一定量干态树脂,压实,量取其体积 V_0 ,随后将其在溶剂中充分溶胀,再次量取其体积 V ,则溶胀度为:

$$\text{溶胀度} = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100\%$$

含水量测定:取在水中充分溶胀后的树脂,抽滤干表面水分,分别置于 2个已恒重的具塞称量瓶中称重,随后放入烘箱中, $(120 \pm 3)^\circ\text{C}$ 烘干 6 h,在干燥器中冷却至室温再次称重。树脂含水量 x 由下式计算:

$$x = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\%$$

式中, m_1 为空称量瓶质量, m_2 为湿态树脂加称量瓶质量, m_3 为烘干后树脂加称量瓶质量

热稳定性测定:用 TG 209热重分析仪 (德国 NETZSCH公司)测定树脂的热失重曲线,升温速度 $15^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围 20~ 800°C 。

2 结果与讨论

2.1 交联度对 PHEMA树脂孔结构的影响

图 1所示为以乙酸乙酯为致孔剂时不同交联度 PHEMA树脂的孔径分布图。可见孔径分布范围较宽,交联度为 10%时,孔径大部分分布在 2 000~ 300 nm,随交联度增大,树脂的孔径明显变小,当交联度增大到 30%时,大部分孔径在 70 nm 以下。这是由于交联剂的增加,使得聚合物分子链间交联网络增加,导致孔径变小。

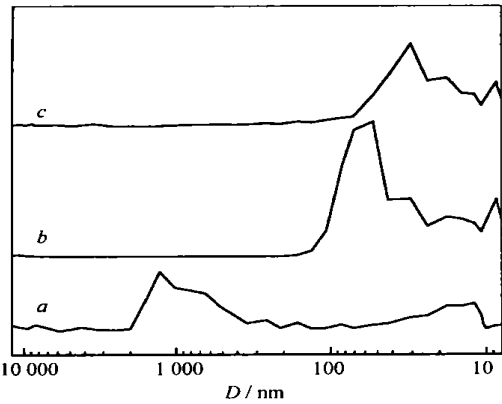


图 1 交联度对 PHEMA树脂孔分布的影响
(以乙酸乙酯为致孔剂)

Fig. 1 Effect of crosslinking degree on pore distribution of PHEMA resins using ethyl acetate as porogenic agent

a. PHEMA 10-E50; b. PHEMA 20-E50;
c. PHEMA 30-E50

10, 20, 30 in sample codes denote crosslinking degree, while E50 denotes the mass fraction of ethyl acetate(50%)

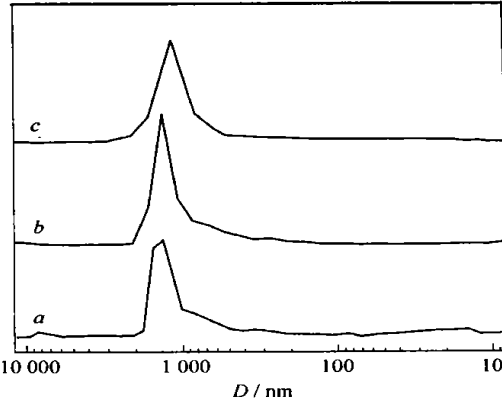


图 2 交联度对 PHEMA树脂孔分布的影响
(采用混合致孔剂)

Fig. 2 Effect of crosslinking degree on pore distribution of PHEMA resins using mixed porogenic agent

a. PHEMA 10-D25-E25; b. PHEMA 20-D25-E25;
c. PHEMA 30-D25-E25

10, 20, 30 in sample codes denote crosslinking degree, while D25, E25 denote the mass fraction of dodecanol(25%) and ethyl acetate(25%), respectively

图 2所示为采用乙酸乙酯和十二醇为混合致孔剂时不同交联度的 PHEMA树脂的孔径分布图。可见交联度对孔径分布影响不大,而且孔径分布较窄,大部分集中在 1 600~ 800 nm 之间,最可几分布均

在 1 000 nm 附近 这可能是十二醇的加入导致相分离较早出现 ,更由于其较强的致大孔作用 ,使交联度对孔径的影响降为次要

表 1所示为采用混合致孔剂时交联度对 PHEMA 树脂孔容、比表面的影响 可见随着交联度的增高 ,孔容逐渐降低 ,比表面则相对增加。

表 1 交联度对 PHEMA 树脂孔容和比表面积的影响

Table 1 Effect of crosslinking degree on the pore volume and specific surface area of PHEMA resins

Resin	Pore volume / (mL · g ⁻¹)	Specific surface area / (m ² · g ⁻¹)
PHEM A 5-D25-E25	0.561	10.2
PHEM A 10-D25-E25	0.549	12.8
PHEM A 15-D25-E25	0.539	16.6
PHEM A 20-D25-E25	0.526	23.0
PHEM A 30-D25-E25	0.446	25.3

2.2 混合致孔剂对 PHEMA 树脂孔结构的影响

2.2.1 致孔剂用量对 PHEMA 树脂孔结构的影响 混合致孔剂总用量对孔分布的影响示于图 3 当致孔剂用量较低时 (25%) ,树脂孔径较小 ,最可几分布出现在 150 nm 附近 ,孔分布较宽 ;当致孔剂用量在 50% 以上时 ,孔分布移向大孔方向 ,且分布较窄 ,当致孔剂总用量达 125% 时 ,最可几分布出现在约 2 000 nm 处

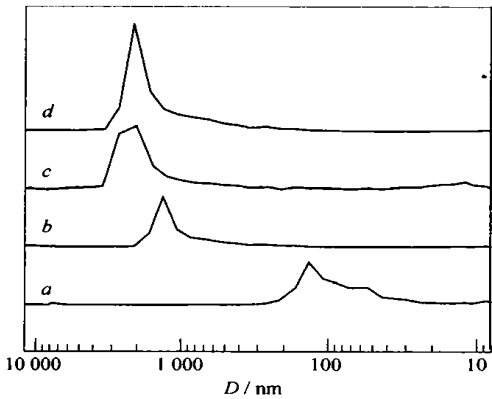


图 3 混合致孔剂用量对 PHEMA 树脂孔分布的影响

Fig. 3 Effects of mixed porogenic agent amount on pore distribution of PHEM A resins
a. PHEM A20-D12.5-E12.5; b. PHEM A20-D25-E25; c. PHEM A20-D50-E50; d. PHEM A20-D62.5-E62.5

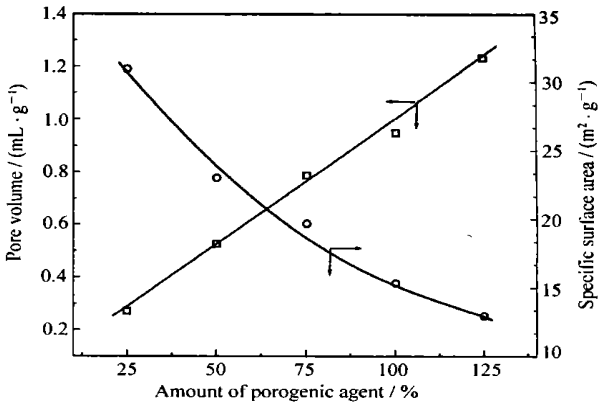


图 4 混合致孔剂用量对 PHEMA20-DX-EY 树脂 (X : Y= 1 : 1)孔容和比表面积影响

Fig. 4 Effects of mixed porogenic agent amount on pore volume and specific surface area of PHEM A20-DX-EY (X : Y= 1 : 1) resins, where X,Y denote the mass fraction of dodecanol and ethylacetate, respectively

图 4所示为混合致孔剂用量对 PHEMA 树脂的孔容、比表面的影响 ,随致孔剂用量的增大 ,孔容逐渐增大 ,而比表面则呈下降趋势。

2.2.2 十二醇含量对 PHEMA 树脂孔结构的影响 固定交联度为 20% ,混合致孔剂总量为 50% ,改变十二醇和乙酸乙酯质量比分别比 0 : 50 10 : 40 25 : 25 35 : 15 和 50 : 0 时 ,发现十二醇含量为 0 时 ,孔径最可几分布在 100 nm 以下 ,十二醇含量为 10% 以上时 ,孔径分布集中在 1 000 nm 附近 随着十二醇用量的增加 ,PHEMA 树脂孔容增大 ,比表面减小。

2.3 PHEMA 树脂表面及内部形态

图 5给出了以乙酸乙酯和混合致孔剂致孔时 PHEMA 树脂的表面及内部形态 比较图 5a、5c,可以看到 ,以乙酸乙酯致孔时表面孔道较采用混合致孔剂时为小 ,而图 5b、5d 所示的剖面图则显示这二者均为典型大孔树脂的内部结构 ,树脂中的大孔是由许多微球聚集堆积而形成的 ,其中以采用混合致孔剂时

堆积的微球体积较大

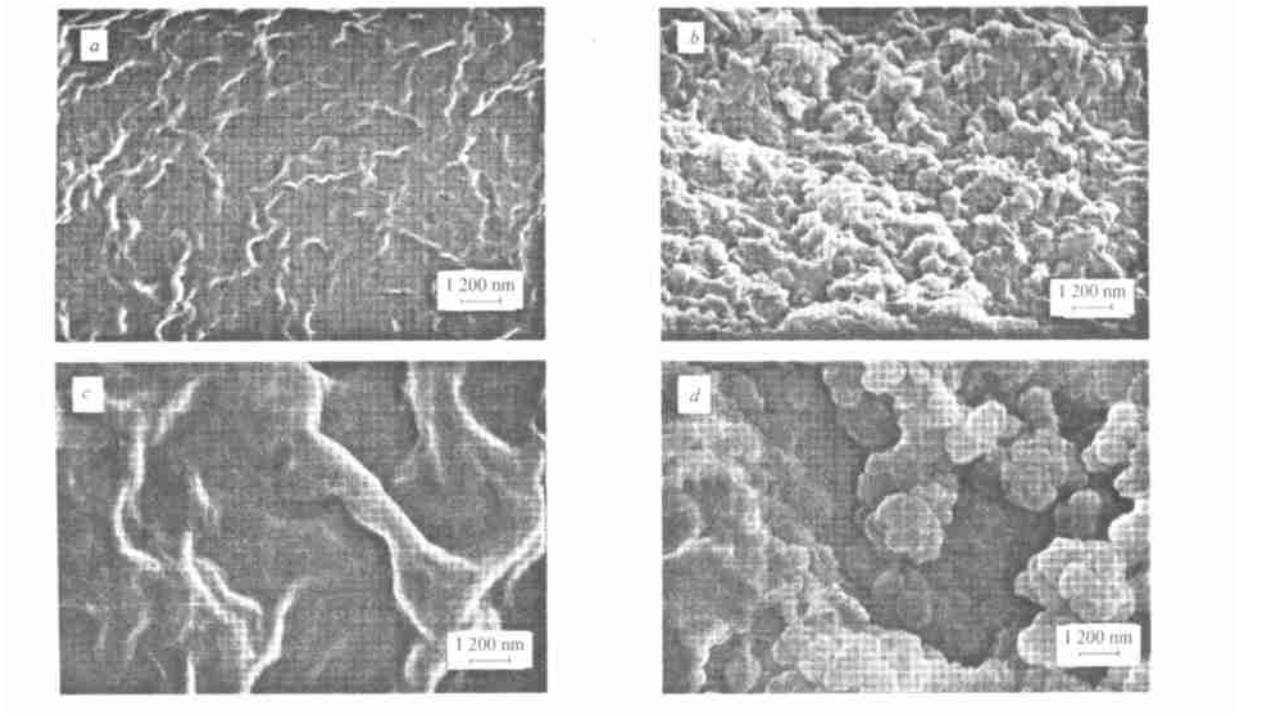


图 5 PHEMA树脂的 SEM照片

Fig. 5 SEM micrographs of PHEMA resins

a and *b* are surface and cross-section photos of PHEMA10-E50, respectively;
c and *d* are surface and cross-section photos of PHEMA10-D25-E25, respectively

2.4 PHEMA树脂的溶胀性能和含水量

PHEMA树脂在一系列不同溶度参数的溶剂中的溶胀情况示于表 2 可以看出 , PHEMA在溶度参数为 14. 5~ 10. 0之间的溶剂中溶胀度较大 ,其中以在二甲基亚砷和二甲基甲酰胺中的溶胀度为最大 ,在 14. 5~ 10. 0以外的范围树脂溶胀度均下降 而且 ,随着交联度的增加 ,溶胀度明显减小 ,这是由于交联度的增加使得树脂内部结构较为紧密 同时 ,测得 PHEMA10-D25-E25 PHEMA20-D25-E25和 PHEMA30-D25-E25树脂的含水量分别为 51. 7%、46. 5%和 41. 1% ,测定结果可见 ,树脂在高交联度时的含水量明显低于低交联度时的情况

表 2 PHEMA树脂在不同溶剂中的溶胀度

Table 2 Swelling value of PHEMA resins in solvent

	PHEMA10-D25-E25	PHEMA20-D25-E25	PHEMA30-D25-E25
Water(23. 2)*	29	19	10
M ethanol(14. 5)	56	35	18
Dimethyl sulfoxide(13. 4)	78	56	33
Ethanol(12. 7)	35	26	17
Dimethylformamide(12. 1)	74	51	25
1, 4-Dioxane(10. 0)	43	26	13
Acetone(10. 0)	45	30	14
Ethyl acetate(9. 1)	12	11	10
Toluene(8. 9)	0	0	0
<i>n</i> -Heptane(7. 45)	0	0	0

* numbers in brackets denote solubility parameter.

2.5 PHEMA树脂的热稳定性

PHEMA10-E50和 PHEMA10-D25-E25的 TG DTG图显示出二者热失重温度分别为 248. 2和

206. 7℃, 440℃以后热分解完成。这种差异应归因于这二者孔结构的不同,前者孔容小,表面孔道较小(见图 5a),而且从孔分布图(见图 1a)上,可以看到还有不少 1 000 nm 以下的孔;而后者孔容大,表面孔道较大(见图 5c),孔分布图上(图 2a)显示其主要是 1 000 nm 附近的大孔。以上结果表明,树脂的热稳定性已满足血液灌流的要求。此外,以 PHEM A 树脂为载体,经各种修饰后制备 LDL 吸附剂的研究工作正在进行中,初步结果显示对 LDL 有良好的吸附率和吸附选择性。

参 考 文 献

- 1 HE Bing-Lin(何炳林), HU ANG Wen-Qiang(黄文强) Chief-Edr(主编). Ion Exchange and Adsorption Resins(离子交换与吸附树脂) [M]. Shanghai(上海): Science, Technology and Education Press(科技教育出版社), 1995 491
- 2 GU Han-Qing(顾汉卿), XU Guo-Feng(许国风) Chief-Edr(主编). Biomedical Materials(生物医学材料学) [M]. Tianjin(天津): Tianjin Science and Technology Translation Press Co. (天津科技翻译出版公司), 1993 216
- 3 HE Bing-Lin(何炳林), MA Jian-Biao(马建标). *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报) [J], 1997, **18**(7): 1 212
- 4 HE Bing-Lin(何炳林), GUO Xian-Quan(郭贤权), CHEN You-An(陈友安). *Chin Sci Bull*(科学通报) [J], 2000, **45**(5): 449
- 5 Montheard J-P, Chatzopoulos M, Chappard D. *J M S Rev Macromol Chem Phys* [J], 1992, **32**(1): 1
- 6 Kahovec J, Coupek J. *React Polym* [J], 1988, **8** 105
- 7 HAN Qi-De(韩启德), WEN Yun-Yi(文允镒) Chief-Edr(主编). Biology of Blood Vessel(血管生物学) [M]. Beijing(北京): United Press of Peking Medical University and Xiehe Medical University of China(北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社), 1997: 205
- 8 Tiia H, Markku O P, Marja T H, *et al.* *Biochim Biophys Acta* [J], 2000, **1488** 189
- 9 Hiroshi M, Ichiro M, Mitsuaki T, *et al.* *Atherosclerosis* [J], 1987, **68** 19
- 10 Agishi T, Sato Y, Nakasato S, *et al.* *Art Cells, Blood Subs, and Immob Biotech* [J], 1996, **24**(1): 11

Synthesis, Structure and Properties of Macroporous Crosslinked Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Resins

LU Ling^{*}, SHI Ke-Yu, YUAN Zhi, HE Bing-Lin

(State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Macroporous crosslinked poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) beads were prepared via a suspension polymerization technique by reacting 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) with ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinking agent as well as ethyl acetate or mixture of ethyl acetate and dodecanol as porogenic agent. The effects of amount of crosslinking agent, kind, amount and composition of porogenic agent on the pore distribution, specific surface area and pore volume of PHEMA beads were investigated. It was found that the pore distribution of resin with ethyl acetate as porogenic agent was broader than that with mixed agents. The pore volume was found increased with increase in total amount of mixed porogenic agent and the amount of dodecanol, while specific surface area decreased. PHEMA resins have good swelling ability in common solvents with solubility parameters from 14.5 to 10.0.

Keywords hydroxyethyl methacrylate, ethyleneglycol dimethacrylate, macroporous resin, pore structure