

# 甲基丙烯酸缩水甘油酯大孔共聚物的合成、结构及性能研究

杭德华 袁 直 孙君坦 何炳林

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

**摘要** 以甲基丙烯酸缩水甘油酯为单体, 二乙烯苯/三烯丙基异氰脲酸酯作为混合交联剂, 甲苯和正庚烷为混合致孔剂, 通过悬浮聚合, 合成了一系列 GMA-DVB-TAIC 大孔共聚物, 考察了不同反应阶段共聚物的孔结构, 通过调节交联剂的用量、致孔剂的用量和比例, 可以得到具有较大孔容和孔径、较高热稳定性和性能优良的 GTD 大孔共聚物

**关键词** 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 二乙烯苯; 三烯丙基异氰脲酸酯; 大孔共聚物

**中图分类号** O 631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2001)06-1041-04

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是一种较为常用的高分子单体, 由于它带有活泼的环氧基团, 易于进行化学修饰, 引起了功能高分子工作者的兴趣。经引入适当的配体后, 可得到具有良好血液相容性的血液灌流用的吸附材料, 用于治疗高血脂血症、系统性红斑狼疮、高胆红素血症等<sup>[1, 2]</sup>。自 80 年代开始, 一些学者研究了 GMA 与双甲基丙烯酸乙二醇酯的共聚物<sup>[3, 4]</sup>, 或者进行 GMA 与二乙烯苯(DVB)和三烯丙基异氰脲酸酯的三元共聚(TAC)<sup>[5]</sup>, 并讨论了各种因素对共聚物孔结构的影响。60 年代初, 已有学者对三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)作为交联剂与其它单体的共聚反应进行了研究<sup>[6]</sup>。钱庭宝等<sup>[7, 8]</sup>也曾作了大量的研究, 证明 TAIC 可以作为大孔树脂的交联剂。本文以 GMA 为单体, 以 DVB 和 TAIC 作为混合交联剂, 以良溶剂甲苯和非良溶剂正庚烷为混合致孔剂, 通过调节交联剂的用量、致孔剂的用量和比例, 可以得到具有较大孔容和孔径的 GTD 大孔共聚物, 探讨了共聚机理和共聚反应的进程, 研究了单体和交联剂的用量比、用量等对共聚物孔结构的影响, 得到了一系列不同孔结构的带有活性基团的载体, 经进一步功能基化后, 可作为血液灌流用吸附材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA): 优级纯, 天津化学试剂研究所; 二乙烯苯(DVB): 丹阳化工厂, 含量 50.79%; 三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC): 工业品, 安徽合肥东风化工厂, 其它试剂均为分析纯。

ST-03 比表面积和孔径分布仪: 北京分析仪器厂; Nicolet 5DX 红外光谱仪; SP-200 扫描速率仪: Quanta-Chrom a Co. U.S.A.; X-650 扫描电子显微镜: 日立公司。

### 1.2 聚合反应

在装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口瓶中, 分别加入 5% 氯化钠、1% 聚乙烯醇和数滴次甲基蓝于水相中, 升温至 45℃, 加入一定比例的 GMA, DVB, TAIC 及混合致孔剂甲苯和正庚烷, 以 AIBN 为引发剂, 在氮气保护下进行悬浮聚合, 得到乳白色不透明珠体, 过滤, 热水洗涤, 丙酮提取, 真空干燥。共聚物以 GTD (A, B, C, D) 表示, 其中 A, B 分别代表交联剂二乙烯苯和三烯丙基异氰脲酸酯的用量占单体质量的百分比, C, D 分别表示致孔剂甲苯和正庚烷的用量占单体质量的百分比。

收稿日期: 2000-03-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1999064707)、跨世纪优秀人才基金、教育部博士学科点基金(批准号: 98005504)和天津市科学基金(批准号: 983609711)资助

联系人简介: 袁 直(1961 年出生), 女, 博士, 教授, 从事功能高分子材料研究。E-mail: zhiy@public.tpt.tj.cn

### 1.3 共聚物的孔结构分析

参照文献[9]的方法测定孔结构参数  $S$ ,  $V$ ,  $P$ ,  $R$  分别代表比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、孔容 ( $\text{mL}/\text{g}$ )、孔度 (%) 和平均孔径 ( $\text{nm}$ )。比表面积用 BET 法测得, 表观密度 ( $\rho_a$ ) 用扫描孔率计充汞仪测定, 骨架密度 ( $\rho_s$ ) 用比重瓶法以正庚烷为比重液测定, 孔容、孔度和平均孔径用下列公式计算:

$$V = 1/\rho_a - 1/\rho_s, P = 1 - \rho_a/\rho_s, R = 2V/S \times 10^3$$

### 1.4 共聚物环氧基及氮含量测定

参照文献[10]的方法测定共聚物中环氧基的含量 采用氮元素分析仪测定共聚物氮含量

### 1.5 共聚物溶胀性能的测定

选择不同溶度参数 ( $\delta$ ) 的溶剂浸泡一定体积的共聚物, 使其充分溶胀, 根据下式计算溶胀率  $\alpha$

$$\alpha = (V - V_0)/V_0 \times 100\%$$

式中  $V_0$ ,  $V$  分别代表共聚物溶胀前后的体积

## 2 结果与讨论

### 2.1 交联剂组成对共聚物孔结构的影响

固定混合致孔剂的配比 [ $w$  (甲苯)  $w$  (正庚烷) = 1 : 1] 和用量 (单体质量的 40%) 以及交联剂的总量 (40%), 改变交联剂配比, 共聚物的孔结构变化情况见图 1。随交联剂中 TAIC 的增加, 共聚物的比表面积减小, 平均孔径增大, 而孔容、孔度先增大而后减小, 在  $m$  (TAIC)  $m$  (DVB) = 1 : 1 时达极大值。通过调交联剂的配比, 可以得到孔径较大的共聚物, 如 GTD (0, 40, 20, 20) 的平均孔径达 757 nm。

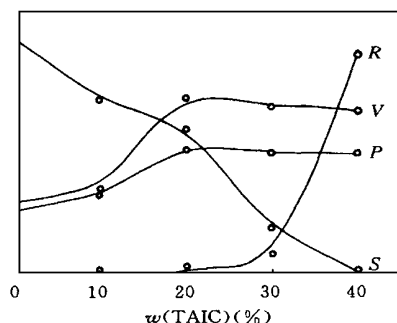


Fig 1 Influences of property of crosslinking reagent on porous structure of copolymer GTD

$w$  (crosslinking reagent) = 40%,  $w$  (toluene) = 20%,  
 $w$  (*n*-heptane) = 20%.

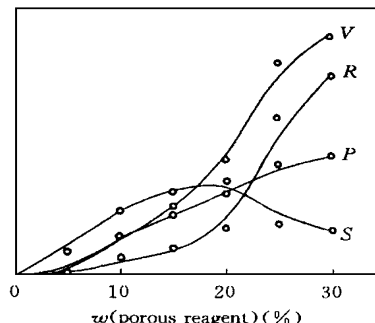


Fig 2 Influences of amount of porogenic agent on porous structure of copolymer GTD

Crosslinking degree: 20%;  $w$  (DVB)  $w$  (TAIC) = 1 : 1,  $w$  (toluene)  $w$  (*n*-heptane) = 1 : 1.

### 2.2 混合致孔剂对共聚物孔结构的影响

**2.2.1 混合致孔剂用量的影响** 固定交联剂用量 (单体质量的 40%) 和配比 [ $m$  (TAIC)  $m$  (DVB) = 1 : 1], 固定混合致孔剂的组成 [ $m$  (甲苯)  $m$  (正庚烷) = 1 : 1], 改变混合致孔剂的总用量, 共聚物的结构性能变化情况如图 2 所示。由图 2 可见, 随着混合致孔剂用量的增大, 共聚物的比表面积增大, 在致孔剂用量为 20% 时出现极大值, 孔容、孔度和平均孔径随致孔剂用量的增大而增大。

**2.2.2 混合致孔剂性质的影响** 固定交联剂用量为单体质量的 40%,  $m$  (TAIC)  $m$  (DVB) = 1 : 1, 致孔剂的总量为单体的 40%, 考察致孔剂的性质对孔结构的影响 (见图 3)。从图 3 中可以看出, 随着非良溶剂正庚烷用量的增大, 共聚物的孔度、孔

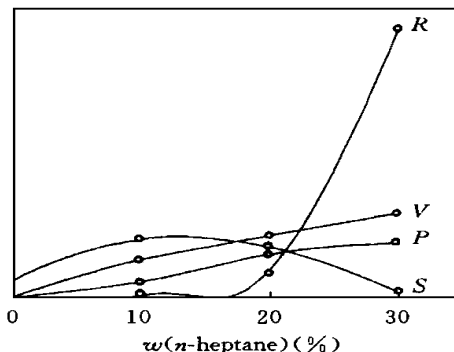


Fig 3 Influence of composition of porogenic agent on porous structure of terpolymer GTD

Crosslinking degree: 40%;  $w$  (DVB)  $w$  (TAIC) = 1 : 1; total amount of porous reagent: 40%.

容、平均孔径逐渐增大, 比表面积在正庚烷用量为 15% 时出现极大值 这是因为正庚烷是共聚体系的非良溶剂, 其用量的增加, 导致体系较早地出现相分离, 从而形成较大的孔容和平均孔径

2 3 交联剂对共聚物中环氧基含量的影响

由表 1 可知, 不同交联度的共聚物其环氧基的含量不同 随着交联度的增高, 环氧基的含量减小, 这与单体的投料比有直接的关系 另外交联度越高, 共聚物内部结构越致密, 骨架内部的环氧基越难以测出, 由此导致实验值低于理论值

Table 1 The amount of epoxy group in GTD<sup>\*</sup>

Copolymer	GTD <sub>1</sub>	GTD <sub>2</sub>	GTD <sub>3</sub>	GTD <sub>4</sub>
Theoretical value/(mmol·g <sup>-1</sup> )	5.62	4.22	2.81	1.40
Experimental value/(mmol·g <sup>-1</sup> )	3.99	3.03	2.27	1.30

<sup>\*</sup> GTD<sub>1</sub>: (10, 10, 20, 20); GTD<sub>2</sub>: (20, 20, 20, 20); GTD<sub>3</sub>: (30, 30, 20, 20); GTD<sub>4</sub>: (40, 40, 20, 20).

2 4 交联剂对共聚物氮含量的影响

在致孔剂用量为 40% [*w* (toluence) : *w* (*n*-heptane) = 1 : 1] 时, 分别考察交联剂 DVB/TAIC 用量为 1 : 1, 总量不固定 (GTD<sub>1</sub>) 和固定交联剂总量为 40% (质量分数), 改变交联剂配比 (GTD<sub>2</sub>) 的情况下共聚物的氮含量, 结果分别见表 2 和表 3 由表 2 和表 3 可见, 共聚物中氮含量的实验值均低于理论值, 这种现象是由单体的性质决定的 根据单体的 *Q*, *e* 值, 按照竞聚率计算公式, 可以计算出 GMA 与 TAIC, *m*-DVB, *p*-DVB 之间的竞聚率, 结果见表 4

Table 2 The amount of N in GTD<sub>1</sub><sup>\*</sup>

GTD <sub>1</sub>	I	II	III	IV
Theoretical value(%)	1.68	3.36	5.05	7.74
Experimental value(%)	0.94	1.81	1.82	1.45

<sup>\*</sup> I: (10, 10, 20, 20); II: (20, 20, 20, 20); III: (30, 30, 20, 20); IV: (40, 40, 20, 20).

Table 3 The amount of N in GTD<sub>2</sub><sup>\*</sup>

GTD <sub>2</sub>	I	II	III	IV
Theoretical value(%)	6.74	5.05	3.36	1.68
Experimental value(%)	3.33	1.82	1.81	0.96

<sup>\*</sup> I: (0, 40, 20, 20); II: (10, 30, 20, 20); III: (20, 20, 20, 20); IV: (30, 10, 20, 20).

从表 4 可以看出, GMA-TAIC-DVB 系列共聚物中交联剂可起到化学交联和物理缠结两种作用 GMA 与 *m*-DVB 或 *p*-DVB 之间的竞聚率均小于 1, 它们主要形成无规共聚物, 即化学交联; GMA 与 TAIC 之间的竞聚率相差 5 000 多倍, 真正的共

Table 4 Reactivity of monomers<sup>\*</sup>

Monomer 1	Monomer 2	Reactivity	
		<i>r</i> <sub>1</sub>	<i>r</i> <sub>2</sub>
GMA	TAIC	68.33	0.013
	<i>m</i> -DVB	0.079	0.055
	<i>p</i> -DVB	0.215	0.136

聚较少, 主要是两种单体自聚成相, 两相之间互相缠绕形成物理交联 在共聚体系中, 首先 GMA 与 DVB 进行无规共聚, 发生化学交联, 共聚活性较弱的 TAIC 只有少量参与反应 在反应后期, 主要是 TAIC 进行自聚, 产生线型自聚物, 起到物理交联和大分子致孔剂的作用

2 5 共聚反应进程的研究

以 GTD (20, 20, 20, 20) 为研究对象, 分别在共聚反应的 4, 7, 9 和 12 h 取样, 处理后测试比表面积、环氧基含量和氮含量, 结果见表 5 随着反应的进行, 共聚物的比表面积变化不大, 但共聚物的化学结构变化较明显 氮含量与共聚物中 TAIC 的含量密切相关 随着反应时间的延长, 氮含量逐渐增高, 表明 TAIC 参加共聚反应较晚, 由此也导致了环氧基含量呈下降趋势

Table 5 Parameters of GTD (20, 20, 20, 20) polymer

Reaction time/h	4	7	9	12
Specific area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	52.3	51.1	50	49.7
Amount of epoxy group/(mmol·g <sup>-1</sup> )	3.41	3.23	3.03	2.96
Amount of N (%)	1.45	1.65	1.81	1.83

2 6 共聚物表面结构的测定

用扫描电镜观察共聚物的表面结构发现, 当固定致孔剂和交联剂的总用量, 随 DVB 用量的增加, 共聚物表面变得光滑, 孔道明显缩小; 当固定交联剂的用量、配比以及致孔剂的用量, 改变致孔剂的配比, 共聚物孔道随着非良溶剂正庚烷用量的增加而增大; 当固定交联剂的用量、配比以及致孔剂的配比时, 随致孔剂总量的增加, 共聚物的孔道明显增大 这些结果与孔结构测定的结果相一致

2 7 共聚物的热稳定性及溶胀性能

将共聚物在 Netzsch TG209 差热失重分析仪上做差热-失重分析, 结果显示共聚物有较好的热稳定性, 在 300 时才开始解聚, 直到 600 时完全解聚

从表 6 可见, GTD 共聚物在溶度参数 12.1~9.8 之间的溶剂中具有较好的溶胀性能. 除甲苯外, 用其它溶剂作溶胀剂时, 随交联度的增大, 共聚物的溶胀度减小; 而以甲苯为致孔剂时, 随着交联度的增大, 共聚物中与甲苯结构相似的成分增多, 溶胀率增大, 但交联度的增大, 又限制了溶胀, 使溶胀率增大的趋势变小.

Table 6 Swellability of GTD polymer

Solvent ( $\delta$ ) (Solubility parameter)					Solvent ( $\delta$ ) (Solubility parameter)				
$\alpha$					$\alpha$				
GTD <sub>1</sub>	GTD <sub>2</sub>	GTD <sub>3</sub>	GTD <sub>4</sub>		GTD <sub>1</sub>	GTD <sub>2</sub>	GTD <sub>3</sub>	GTD <sub>4</sub>	
Water(23.4)	0	0	0	0	Acetone(9.9)	57	47	28	24
Methanol(14.5)	22	22	19	18	1,2-Dichloroethane(9.8)	58	43	27	24
Alcohol(12.7)	18	18	17	16	Toluene(8.9)	20	20	19	18
DMF(12.1)	63	49	27	23	n-Heptane(7.6)	0	0	0	0
Dioxane(10.0)	59	47	29	24					

参 考 文 献

1 Otto V. . Ger Offen[P], DE3 932 971, 1991  
2 O sawa Jpn Kokai Tokkyo Koho[P], JP 63 267 436, 1988  
3 Horak D. , Sevc F. , Bleha M. . Angew. Makromol Chem. [J] , 1981, **92**: 109\_ 115  
4 Horak D. , Sevc F. , Harvsky M. . Angew. Makromol Chem. [J] , 1981, **92**: 117\_ 127  
5 HE Bing-lin(何炳林), SUN Yue(孙越), GUO Xian-Quan(郭贤权). Science in China, Series B (中国科学, B 辑)[J] , 1995, **25**: 487\_ 491  
6 Murayama N. . Ger Offen [P], 2 943 193, 1980  
7 Q IAN Ting-Bao(钱庭宝), ZHU Chang-Ying(朱常英). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)[J] , 1988, **4**: 407\_ 412  
8 ZHU Chang-Ying(朱常英), Q IAN Ting-Bao(钱庭宝). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)[J] , 1989, **5**: 81\_ 86  
9 GUO Xian-Quan(郭贤权), ZHANG Geng-Yi(张耕宜), SONG Fu-Yun(宋福云). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)[J] , 1987, **3**: 20\_ 24  
10 WU Cheng-Pei(吴承佩), ZHOU Cai-Hua(周彩华), LI Fang-Xing(栗方星). Polymer Experiment(高分子实验)[M] , Hefei: Anhui Science and Technology Publishing Company, 1988: 272\_ 274

Investigation on Preparation and Property of  
Macroporous Glycidyl Methacrylate Copolymers

HANG De-Hua, YUAN Zhi<sup>\*</sup>, SUN Jun-Tan, HE Bing-Lin

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

**Abstract** A series of macroporous glycidyl methacrylate-triallyl isocyanurate-divinylbenzene (GTD) copolymers were synthesized with toluene and n-heptane as the porogenic agent by suspension copolymerization. Some of them should be used as adsorbents for hemoperfusion. The effects of the amount of crosslinking agent and mixed porogenic agent on structural property, such as specific area, average pore diameter, pore volume and porosity were investigated.

**Keywords** Glycidyl methacrylate; Divinylbenzene; Triallyl isocyanurate; Macroporous copolymers  
(Ed : J, L)