

电离辐射对超支化不饱和聚酯酰胺特性粘数的影响

宋伟强^{1,2} 遆永周² 邓刚² 吕晓华² 吴承训¹

¹ (东华大学材料科学与工程学院 上海 200051)

² (河南省科学院同位素研究所 郑州 450052)

摘要 用马来酸酐和二乙醇胺采用“两步法”合成了超支化聚酯酰胺,研究了电离辐射对超支化聚合物特性粘数的影响。研究表明,电离辐射对超支化聚合物的特性粘数有影响。不同分子量的聚合物溶液辐照时,有的特性粘数上升,有的下降。而本体辐照时超支化聚合物的特性粘数随吸收剂量增加而下降,并分析了造成特性粘数下降的原因。

关键词 超支化不饱和聚酯酰胺,特性粘数,电离辐射

中图分类号 O631.3, O631.5, O631.6, O633

近十几年来,超支化聚合物越来越引起人们的兴趣。超支化聚合物和树枝形聚合物都属于高度支化的聚合物,具有相近的性能和结构特征,如良好溶解性和流动性、比相应线性聚合物低得多的粘度、具有大量可供改性的端基等。但树枝状聚合物合成要经过繁琐的多步保护与解保护步骤,而超支化聚合物可以通过“一步法”或“准一步法”合成,具备了大批量生产合成和广泛应用的基础,在许多领域均有应用的可能,尤其是那些传统线性分子无力顾及的领域。

目前关于超支化聚合物的合成、表征及性能、应用研究有许多文献报道^[1,2],但电离辐射对超支化聚合物的影响未见报道。超支化聚合物辐射效应的研究是一个新的研究方向,不管对辐射加工,还是对超支化聚合物来说,都具有重要的理论研究意义和实际应用价值。超支化聚酯酰胺是超支化聚合物的一种,通常采用环羧酸酐与二异丙醇胺来合成,而关于由马来酸酐与二乙醇胺来合成超支化聚酯酰胺还未见报道。本文选用马来酸酐与二乙醇胺合成了一系列超支化不饱和聚酯酰胺(Hyperbranched unsaturated polyesteramide, HUPEA),并初步研究了 γ 射线辐照对其特性粘数的影响。

1 原材料和方法

1.1 原材料

马来酸酐,分析纯,天津第一化学试剂厂;二乙醇胺,化学纯,上海试四赫维化学有限公司;乙二醇,分析纯,天津第一化学试剂厂。使用前均未

作进一步提纯。

1.2 聚合

将带有机机械搅拌、温度计及氮气管的反应瓶置于油浴锅中,向反应瓶中加入二乙醇胺与乙二醇的混合物,开动机械搅拌,并升温到60℃左右。然后缓慢加入马来酸酐,控制添加速度以维持瓶内温度不高于65℃。搅拌下,缓慢升温至140℃左右,保温1h。充氮气,氮气流量控制在4—4.5 m³/min,再反应4—4.5h。二乙醇胺、马来酸酐与乙二醇的摩尔比为2:2:1、6:6:1、14:14:1、30:30:1、62:62:1和100:100:0,所得聚合物分别标记为HUPEA-1、HUPEA-2、HUPEA-3、HUPEA-4、HUPEA-5和HUPEA-6。聚合物均为淡黄色固体。

1.3 凝胶含量测量

取一张定量滤纸和一段短线,用分析天平称出它们的总重量 m_1 ,然后将滤纸折成小袋,并将重量为 m_2 的待测样品装入小袋,用短线扎紧袋口。将袋放入索氏提取器中,用水作溶剂,加热回流,萃取24h。取出,用真空烘箱50℃干燥至恒重,称纸袋干重 m_3 。凝胶含量 = $(m_3 - m_1) / m_2 \times 100\%$ 。

1.4 GPC 检测

Shimadzu LC-10Avp HPLC 凝胶渗透色谱仪,0.2mol/L NaNO₃水溶液作流动相,样品浓度1%,Shimadzu UVmini-1240 紫外可见光谱仪检测,波长350nm。

第一作者:宋伟强,男,1968年9月出生,1997年于郑州大学获硕士学位,现为东华大学在职博士研究生,高分子材料专业,副研究员

收稿日期:初稿 2005-12-13,修回 2006-02-13

1.5 特性粘数测定

25℃温度下,用乌氏粘度计测定特性粘数。根据 Huggins 方程,作 η_{sp}/c 与 c 关系图,曲线延伸至浓度等于零时对应的纵坐标作为特性粘数值 $[\eta]$ 。

1.6 辐照工艺

^{60}Co γ 射线源,活度 $6.7 \times 10^{15} \text{Bq}$, 剂量率 80Gy/min。取聚合物 HUPEA-1 到 HUPEA-6, 分别配制浓度为 10% 左右的水溶液,用聚乙烯膜密封后置于辐射场内室温辐照,辐照剂量 20kGy; 取聚合物 HUPEA-3, 分成 7 份,用聚乙烯膜密封后室温辐照 10、20、30、50、70、90、110kGy。

2 结果与讨论

2.1 聚合机理及聚合物结构

HUPEA 系列超支化不饱和聚合物合成采用两步法(见图 1)。第一步,由马来酸酐与二乙醇胺进行开环反应,得到 N,N-二羟乙基马来酰胺酸;第二步,以乙二醇作为成核分子,由 N,N-二羟乙基马来酰胺酸进行酯化反应,聚合得到超支化聚酯酰胺。

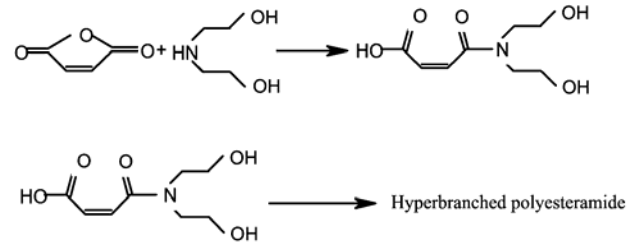


Fig.1 Synthesis procedures of hyperbranched polyesteramide from maleic anhydride and diethanolamine

上述机理与二羟基醇胺和环缩酸酐的常规聚合机理相似,但由于本研究中所用环羧酸酐为马来酸酐,其主要结构特征在于带有活泼的不饱和双键。因此,在第二步聚合过程中,除通过恶唑啉中间体进行酯化反应外(见图 2),由于双键与恶唑啉环共扼,电子云密度降低,易受亲核性的羟基进攻,还会发生加成反应(见图 3)。该羟基可以是来自同一个大分子的其他链节,也可以是来自其它分子。此外,在 140℃ 反应温度下,还存在羟基-酰胺/酯-胺平衡反应^[1,2],产生的仲氨基也会与恶唑啉环进行开环反应(见图 4)。通过控制反应温度,能尽量减少这种副反应发生。

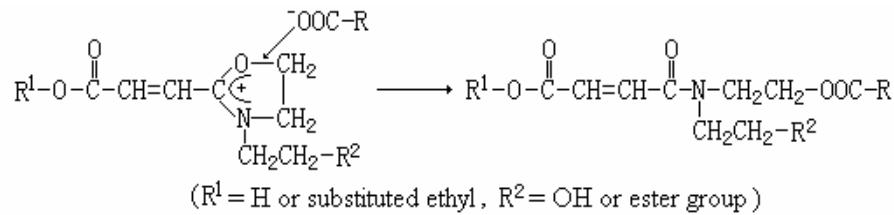


Fig.2 Polycondensation via an intermediate oxazolinium-carboxylate ion pair to HUPEA polymers

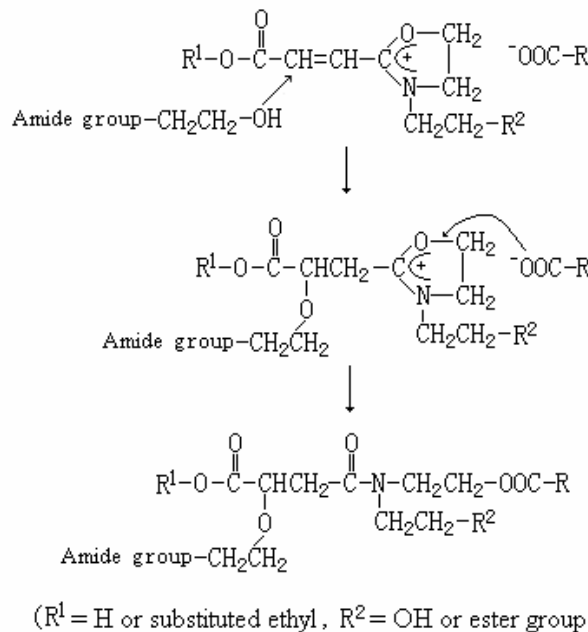


Fig.3 Proposed mechanisms for addition between different units

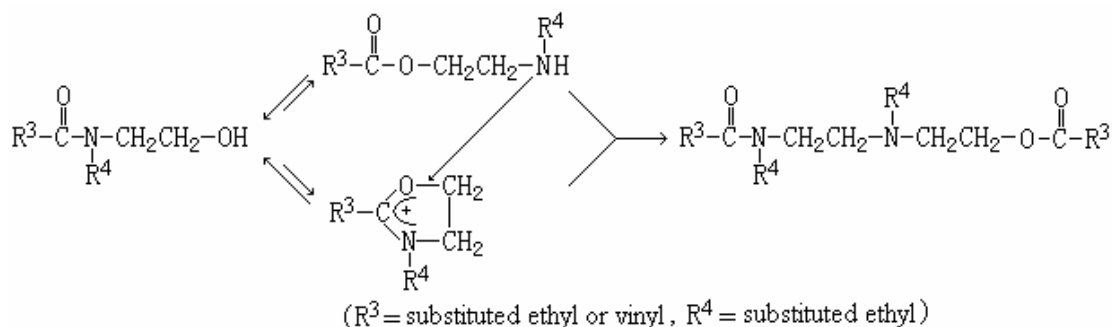
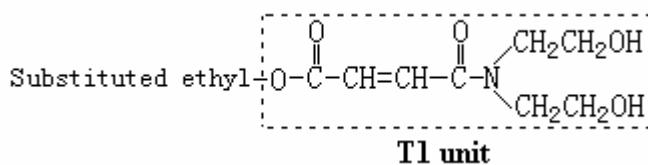
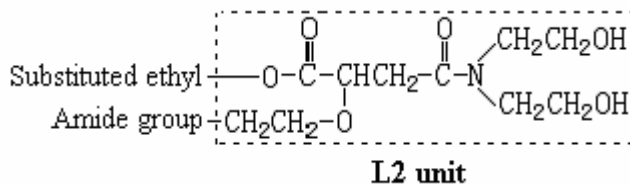
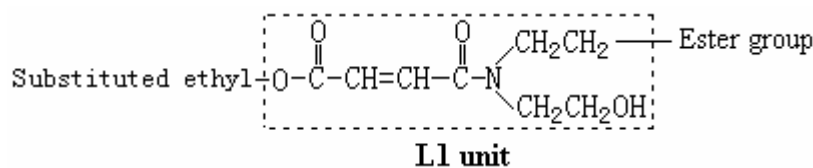


Fig.4 Mechanisms for an acyl shift and ring opening of the oxazolinium ion by the secondary amine

通过以上聚合机理分析可以知道，不考虑异构化副反应时，聚合物大分子中主要存在下述链节形式（见图 5）。
端基链节：



线性链节：



支化链节：

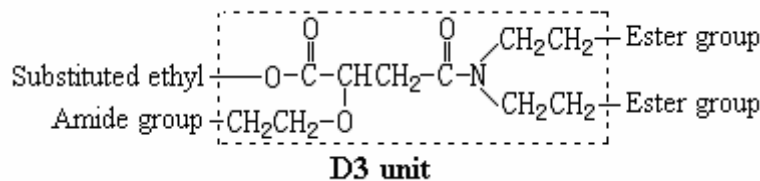
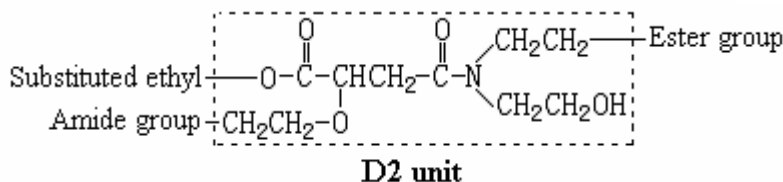
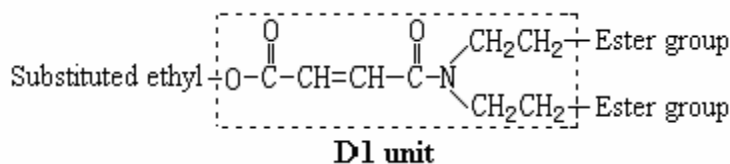


Fig.5 Proposed types of linear units, dendritic units and terminal units in HUPEA polymers

通过 GPC 检测, HUPEA 聚合物分子量见表 1。除 HUPEA-1 外, 其它聚合物的分子量 M_n 要比目标聚合物的分子量 M_n 大的多, 其中目标聚合物是指根据 N,N-二羟乙基马来酰胺酸进行酯化反应形成的结构规整的树枝形聚合物, 目标 M_n 是其分子量

计算值。除了检测方法本身所产生的误差外, 聚合物分子量增大的原因主要在于分子间发生了加成反应。聚合物分子量随着成核分子乙二醇的用量减少而增加, 而分子量分布与原料配比关系不大。

Table 1 Data of M_n , M_w , M_w/M_n and $[\eta]$ of HUPEA polymers

Polymer	Target M_n	M_n	M_w	M_w/M_n
HUPEA-1	432	466	597	1.3
HUPEA-2	1172	38433	112919	2.9
HUPEA-3	2652	45993	127621	2.8
HUPEA-4	5612	53127	140361	2.6
HUPEA-5	11532	59460	151119	2.5
HUPEA-6		66145	165553	2.5

2.2 电离辐射对聚合物特性粘数的影响

浓度的水溶液, 辐照 20kGy。辐照前后聚合物特性粘数对比见表 2。

2.2.1 溶液辐照 将 HUPEA 系列聚合物配制成 10%

Table 2 Comparison of intrinsic viscosity values between polymers before and after irradiation

HUPEA polymer	-1	-2	-3	-4	-5	-6
$[\eta] / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (before irradiation)	2.78	4.25	4.41	4.58	4.72	5.06
$[\eta] / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (after irradiation)	2.93	4.27	4.38	4.61	4.76	5.01

从表 2 可以看出, 电离辐射对聚合物特性粘数影响没有规律, 有些聚合物的特性粘数上升, 有的下降。通过检测凝胶含量, 聚合物辐照后没有形成凝胶。这说明在实验条件下, 电离辐射对超支化聚合物的结构影响是复杂的。

2.2.2 本体辐照 以 HUPEA-3 为例进行本体辐照, 研究电离辐射对 HUPEA 聚合物特性粘数的影响。通过检测凝胶含量, 辐照后没有形成凝胶, 说明在辐射作用下大分子之间没有产生化学链接, 即大分子之间的交联。图 6 是 HUPEA-3 聚合物特性粘数与吸收剂量之间的关系。

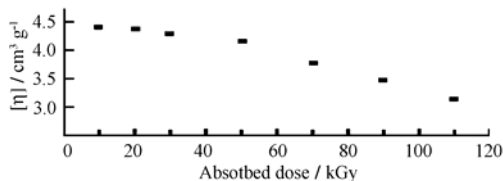


Fig.6 Effect of absorbed dose on intrinsic viscosity for HUPEA-3

HUPEA-3 聚合物的特性粘数随吸收剂量增加而下降。值得注意的是, 低吸收剂量时, 特性粘数下降缓慢, 而在高于 60kGy 时特性粘数下降明显。

超支化聚合物由于其高度支化的特性, 使链段在空间的排布比线性高分子紧密, 分子更为接近于球形结构, 在溶液中的尺寸要小于同样分子量的线性分子的尺寸, 其流体力学体积以及与之相关的特性粘数都要小。关于特性粘数与流体力学体积的关系可以借用描述硬球的 Einstein 方程^[3]:

$$R_h = \left(\frac{3[\eta]M}{10\pi N_A} \right)^{1/3}$$

式中 R_h 为流体力学半径, $[\eta]$ 为特性粘数, M 为分子量, N_A 为 Avogadro 常数。从特性粘数 $[\eta]$ 与流体力学半径 R_h 的关系, 可以知道特性粘数与流体力学体积呈正比。

电离辐射作用于聚合物, 会同时发生辐射交联和辐射降解。HUPEA-3 特性粘数随吸收剂量增加而减小, 可能有两方面的原因: 一是随吸收剂量增加,

聚合物平均分子量减小, 即辐射降解; 二是随吸收剂量增加, 聚物流体流体力学体积减小, 即在超支化大分子内部支链之间形成额外的化学链接, 相当于辐射交联, 使分子内部更为密实。

由第二种原因造成特性粘数下降的可能性是很大的。文献[4]报道: 树枝形聚合物内部存在一定的柔顺性, 即在较高代数的树枝形聚合物中, 与“密实”、拥挤的表面相比, 内层是相对柔顺的, 就像描述树枝形聚合物内部形态的“密实壳结构”一样。这种形态意味着在分子内部存在着可供链节运动的空间。超支化聚合物可以看作内部有线性链节的树枝形聚合物, 与内部结构完整的树枝形聚合物相比, 内部空间应该更大。HUPEA 聚合物分子具有接近于球形的结构, 大分子之间缺少链缠结, 在电离辐射作用下产生的活性点在大分子之间很少发生作用; 而在大分子内部, 由于链节可以运动, 活性点可以相互靠近而发生作用。这种作用使分子内部的支链与支链之间出现新的化学连接, 类似于线性分子的辐射交联, 从而使分子内部更为密实。在平均分子量没有较大变化的情况下, HUPEA 聚物流体流体力学体积减少, $[\eta]$ 下降。

3 结论

溶液辐照时, 不同分子量 HUPEA 聚合物的特性粘数有的上升, 有的下降。本体辐照时, 同一分子量的 HUPEA 聚合物特性粘数随吸收剂量增加而下降。在实验条件下, 电离辐射不会使 HUPEA 聚合物形成凝胶。超支化特性粘数下降的原因可能有两种, 一是辐射引起大分子降解, 二是辐射引起大分子内部交联。

参考文献

- 1 Froehling P. J Polym Sci part A: Polym Chem 2004, **42**: 3110-3115
- 2 Van Benthem R A T M, Meijerink N, Gelade E, *et al.* Macromolecules 2001, **34**(11): 3559-3566
- 3 Nunez C M, Chiou B S, Andrady A L, *et al.* Macromolecules 2000, **33**(5): 1720-1726
- 4 谭惠民, 罗运军. 树枝形聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2002. 151-183
TAN Huimin, LUO Yunjun. Dendritic polymer. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 151-183

Effects of γ -ray irradiation on intrinsic viscosity of hyperbranched unsaturated polyesteramide

SONG Weiqiang^{1,2} TI Yongzhou² DENG Gang² LV Xiaohua² WU Chengxun¹

¹(College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051)

²(Isotope Institute of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450052)

ABSTRACT Hyperbranched polymers from maleic anhydride, diethanolamine and ethylene glycol were synthesized by a two-step method, and radiation effects on intrinsic viscosity of the polymers were studied. The results showed that intrinsic viscosity of all the hyperbranched polymers irradiated in their bulk phase, unlike the irradiated polymers in their solution, decreased obviously. Discussions were made on mechanisms of viscosity decrease.

KEYWORDS Hyperbranched unsaturated polyesteramide, Intrinsic viscosity, Ionizing radiation

CLC O631.3, O631.5, O631.6, O633