乙醇/水介质中制备两亲性接枝共聚物 PMMA-g-PEO

扈蓉　邓敏　何培新

湖北大学化学与材料科学学院，武汉，430062

关键词： 聚氧乙烯大单体 甲基丙烯酸甲酯 两亲性共聚物 接枝

用大分子单体进行接枝共聚物合成的方法已被广泛报道。其中通过聚氧乙烯大单体合成的聚合物具有能溶于水且无毒、聚合度可调且分子量分布较窄、能络合金属离子及良好的血液相容性和抗蛋白质性能[1]等独特性质，广泛用作药物载体、生物医学材料、乳化剂、高分子增容剂和固体聚合物电解质等材料，已逐渐成为两亲性接枝共聚物研究的热点。但是大多数人都采用了苯或甲苯为溶剂，众所周知，苯和甲苯对环境及操作人员的健康都有极大的危害，特别是工业化生产时,其不利影响更是不容忽视。因此，本文采用了更为安全的乙醇/水体系作为介质，通过聚氧乙烯大分子单体（PEO-MA 大单体）与甲基丙烯酸甲酯（MMA）进行共聚，制备了两亲性接枝共聚物 PMMA-g-PEO。

PEO-MA大单体和MMA在乙醇/水介质中反应，其聚合方式与乙醇含量有关[2,3]。如图1所示，选用极性很大的溶剂时，由于单体和溶剂会发生相分离,只能进行乳液或悬浮聚合；当介质极性降低时，用分散聚合可以制得尺寸很小的粒子；介质的极性继续降低，直至聚合物发生溶解以前，生成的粒子尺寸增大，粒度分布变宽；随着介质极性的进一步降低，聚合物会溶于其中，只能进行溶液聚合；最后，当介质的极性很小，不能再溶解聚合物时，又可进行分散聚合。

实验中我们发现，反应结束后，反应液呈现三种状态：清夜、乳液以及介于两者之间的溶液。乙醇的体积含量小于 60%时为分散聚合，而大于 80%为溶液聚合。由图 2 可见，乙醇含量从 50%增加到 90%时，MMA 的转化率下降，这可能是因为分散聚合的聚合速率大于溶液聚合。而大单体的转化率呈现先上升后下降的趋势，在醇含量小于 60%时，发生分散聚合，亲水性的大单体相当于可聚合的稳定剂，主要存在连续相中，疏水单体 MMA 则主要存在于聚合物颗粒中[4]，因而大单体的转化率较低。然后随着醇含量的增加，介质的极性逐渐降低，大单体在介质中的溶解性下降，导致其转化率下降。

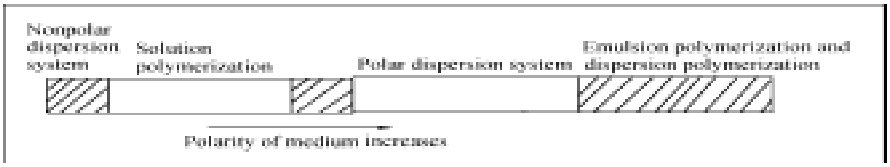

Fig. 1　Relationship between polymerization ways and polarity of medium in preparation of polymer particles

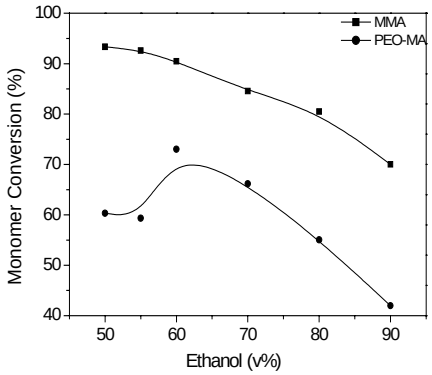

Fig.2 Effects of Ethanol on conversion of MPEO-MA and MMA
Monomers/solvent=1/10(w/w);
PEO-MA/MMA=20/80(w/w);
[AIBN]=2wt%; T=65ºC

参考文献：

1. Bhattacharya A, Misra B N. Prog Polym Sci, 2004, 29:767
2. Chen Mingqing, Kishida A, Takeshi S, et al. J Polym Sci: Part A: polym Chem, 2000,38:1811
3. Zhang Hongtao. Polym Mater,1996,3(1):26
4. Chudej J, Guyot A, Capek I. Macromol Symp, 2002,179:241

The Synthesis of Amphiphilic Graft Copolymer PMMA-g-PEO in Ethanol/Water Medium

Hu Rong，Deng Min，He Peixin
Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei Univerity, Wuhan, 430062

Abstract: It was reported intensively that the graft copolymers were synthesized with macromonomer method. In the article the amphiphilic graft copolymers were prepared by radical copolymerization of methoxyl poly(ethylene oxide) methacrylate macromonomer with methyl methacrylate in ethanol/water medium.The effects of the paramerers, such as charging volume ratio of ethanol to water and temperature, on monomer conversion were studied.

Keywords: Poly(ethylene oxide) macromonomer Methyl methacrylate Amphiphilic copolymers Graft