

中国科学院成都有机化学研究所

论文集

1990

· 基本有机合成化学 ·

天然气化工的现状、发展趋势及对策(112)天然气的合理利用(112)激光在天然气化工中的应用(112)我国工业废气中的一氧化碳及其利用(112)甲烷氧化偶联反应的研究 I. 助剂对稀土氧化物催化剂的影响(112)甲烷氧化偶联反应的研究 I. 助剂对 $\text{Li}/\text{RE}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的影响(113)重稀土助剂对改善甲烷水蒸转化催化剂抗析炭性能的机理研究(113)重稀土添加剂对镍转化催化剂性能的影响 II. 对水蒸汽吸附的 TPD 研究(113)烃类蒸汽重整反应应用新型高效抗炭、耐毒催化剂(114)稀土氧化物对甲烷蒸汽转化 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性、稳定性的影响(114) Al_2O_3 负载的 Ni 金属络合物催化剂及其天然气蒸汽转化活性研究(114)海南天然气与焦炉煤气重整制备冶金还原气及其催化剂的抗炭性(114)烃类低水碳比重重整冶金还原气的催化剂(115)负载型镍催化剂在轻油蒸汽转化反应中结构与性能的研究(115)甲烷的氧氯化反应(115)甲烷氧氯化制氯代甲烷 I. 助剂对 $\text{Cu-Cl}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂性能的影响(116)天然气裂解的研究(116)甲醇羰基化制醋酸(116)甲醇羰基化制醋酸镍络合物催化剂研究 I. 配体及溶剂对镍(I)络合物催化性能影响(116)镍络合物催化剂催化甲醇羰基化反应(116)甲醇催化羰基化制甲酸甲酯的研究(116)甲醇液相羰基化合成甲酸甲酯过程中助催化剂的研究() 甲醇催化羰基化制甲酸甲酯助催化剂模型试验(116)由不同前体制备负载镍催化剂的研究(117)花岗岩石粉合成 A 型分子筛(117)乙炔羰基化合成丙烯酸(酯)的概况(117)

· 金属有机化学 ·

小分子的配位催化活化(117) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 催化下环己烯均相加氢反应机理的研究(118)温和条件下甲烷 C—H 键的活化及官能团化反应(118)饱和烃 $\sigma\text{-C-H}$ 键的选择性催化活化及其官能团化反应(118) $\text{cis} - [\text{Pt}(\text{depe})(\text{NCS})(\text{SCN})]$ 和 $\text{cis} - [\text{Pt}(\text{dPrpe})(\text{NCS})_2]$ 配合物的合成和分子结构(119)新的 $\text{cis-Pt}(\text{diphos})(\text{x})_2$ 配合物的合成和谱学表征(119)

· 精细有机合成化学 ·

L-氨基糖盐酸盐(L-Daunosamine Hydrochloride)的全合成(119)(+)-Ketopinonic 酸和酯的高立体选择还原制备光学纯 2,10-樟脑二醇(120)樟脑酮亚胺衍生物的合成及立体结构研究(120)(+)-樟脑缩苄胺体系的不对称羰基加成反应(120)新型(+)-樟脑酮亚胺的 $\text{Pd}(\text{I})$ 、 $\text{Co}(\text{I})$ 配合物的晶体结构研究(120)以 N-苄基-2-羟基蒽烷-3-酮亚胺为手性模板立体控制合成光活性 α -取代苄胺(120)不对称合成 X. 通过 α -樟脑酮亚胺中间体立体选择合成 α -烷基-2-咪唑胺(121)(+)-10-樟脑酸缩苄胺的不对称

烷基化(121)(+)或(-)蒽酮与苯胺缩合得手性亚胺的不对称羰基加成(121)(+)-樟脑衍生物的取代基团与立体选择性反应的研究(121) $R-\alpha$ -取代苯胺的立体控制合成-(122)L-谷氨酸的综合利用 I. 从 L-谷氨酸制取 L-谷酰胺(122)L-谷氨酸的综合利用 I. 从 L-谷氨酸合成 N-乙酰-L-谷氨酰胺(122)1-乙炔基-2-甲基-2-戊烯-1-醇的合成(122)环丙烷甲酸的合成(122)环丙烷甲酸-2-萘甲酯的合成(123)丙炔戊烯菊酯的合成(123)三氧化铬-硫酸氧化法制备 1,3-二氯丙酮(123)中药抗癌有效成份有机锗化合物的合成及其抗癌活性初探(123)极压抗磨添加剂的作用机理(123)磷氮型极压抗磨添加剂性能的研究(124)齿轮油添加剂复合配伍性的研究(124)

· 高分子化学 ·

聚甲基丙烯酸和主键型聚联吡啶复合作用的研究(124)聚甲基丙烯酸烷基磺酯盐-聚双吡啶分子复合物研究(124)诊断用高分子胶乳载体微球的合成(124)聚苯乙烯-丙烯酸酯胶乳粒子:共聚反应及性能表征(125)新型多功能抗肿瘤微球研究 I. 体外释放药及定向栓塞(125)功能高分子微球研究:分散聚合法合成 μ 级聚苯乙烯钠胶乳微球(125)功能高分子微球研究:无乳化剂乳液聚合法合成苯乙烯-苯乙磺酸钠胶乳微球(125)肺显像剂 ^{99m}TC -人血清白蛋白微球药盒的研制(126)功能高分子微球研究 [^{99m}TCX]明胶微球的制备及其动物活体显像(126)丙烯酸树脂乳液共聚物的自交联反应及其性能研究(126)铬鞣猪皮胶原的热变性研究(126)ASE(ASD)型改性丙烯酸树脂皮革光亮剂的性质(127)

· 等离子体化学 ·

冷等离子体甲烷氧化反应的研究(127)天然气等离子体聚合及聚合物膜结构研究(127)等离子体化学在薄膜和表面工艺中的应用(127)等离子体聚合保护层(127)类金刚石碳膜的结构和机械性质(128)类金刚石碳膜的机械性质(128)辉光放电制备 Si-C-N-O 复合膜(128)等离子体沉积 Si-C-N-O 膜的结构和性质(128)有机硅化合物膜的制备及其绝缘钝化保护中的应用(128)等离子体气相沉积有机硅绝缘钝化膜(129)氮源对合成超细 Ti(C,N)粉末的影响(129)等离子体引发聚合制备梳形聚醚及其锂盐络合物的离子导电性(129)

· 分析鉴定 ·

气相色谱(129)顶端空间气相色谱法用于甲醇液相羰基合成醋酸反应产物的分析(130)甲氰菊酯及其中间体的气相色谱分析(130)复合杀菌剂疫甲铜中混合二元羧铜含量的气相色谱分析(130)气相色谱法测定含碳非氧化物陶瓷超细粉末中的游离炭(130)用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐射交联制备 PEG20M 玻璃毛细管柱(130)高效液相色谱仪(131)N-(2,2-二氯乙烯)水杨酰胺的高效液相色谱分析(131)白芷中香豆精类成份的反相高效液相色谱测定(131)离子色谱法鉴定厌氧菌(131)离子色谱法测定糖密中的无机阴离子(131)冷等

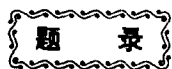
离子体制备色谱用键合固定相化学键合的红外光谱鉴定(一)(132)核磁共振波谱仪 H-NMR—位移试剂法研究 α -氨基酸及 α -取代胺的构型和对映体含量(132)EDTA(132)衍生物冠醚与 4'-丹磺酰氨基苯并冠醚的 ^1H 、 ^{13}C -NMR 谱线归属(132)新型卟啉及金属卟啉的 ^1H -NMR 研究(132)胺基和磺酰基四苯基卟啉化合物的 ^1H -NMR 研究(132) ^1H -NMR 法鉴定白芷中天然呋喃香豆素衍生物的研究(133)FT-80A 核磁共振波谱仪锁场系统的故障分析(133)N-氰甲基苯邻二酰亚胺及 N-氰甲基丁二酰亚胺的晶体和分子结构(133)吸附仪和压汞仪(133)糖类型对混合致龋菌产酸影响的研究(133)硫代葡萄糖甙化学降解物的分离鉴别(134)

· 天然产物化学加工 ·

天然有机合成化学的回顾与展望(134)皮革用蜡乳液的研究(134)FG-S 软革加脂剂的研制(134)酵母细胞生物转化反式-肉桂酸生产 L-苯丙氨酸研究(136)棉籽饼粕化学脱毒研究(136)菜籽粕脱毒及植酸、肌醇的制取(136)

· 抄纸助剂 ·

造纸助剂的国内外概况与发展动向(136)CMG-1 多功能造纸增强剂在牛皮纸生产中的应用(137)



(138)~(139)

责任编辑 廖国成 周 慧

成都有机化学研究所论文集

1990

目 录

研究报告

共混聚合物单离子导体的导电性与传质机理	邓正华等(1)
齐聚醚接枝聚环氧氯丙烷中的离子传导行为	郑云贵等(6)
新型多功能抗肿瘤微球研究 I. ^{131}I -MMC-GM 对小鼠人肝肿瘤 H_{22} 模型的抗癌效果	严昌虹等(12)
免疫球蛋白 G 在苯乙烯磺酸钠胶乳微球上的吸附行为研究	李雄伟等(17)
混合微粉陶瓷素坯的研究	徐楚雄等(25)
常压等离子体烧结氧化铝	赵成惠等(31)
草酸盐沉淀制备稳定型氧化锆微粉	雷正兰等(36)
高效配体交换色谱法直接分离 2,3-二氧基丁酸立体异构体	黄天宝等(40)
丙酮氯化制 1,1,3-三氯丙酮的气相色谱分析	熊庭辉等(43)
GC/NMR 联机联用 I. 丙酮氯化产物中未知组份的测定	熊庭辉等(48)
HPLC 对氟氰菊酯定性分析	陈振婉等(52)
环丙烷甲酸-2-萘甲酯的合成及高效液相色谱分析	陈振婉等(59)
采用 GC 法直接测定维尼纶混合液中游离的丙烯腈	肖朝萍等(62)
油菜籽饼粕中硫葡萄糖甙化学降解产物的 GC/MS 分析	王德林等(65)
菜籽粕中硫葡萄糖甙化学降解产物的气相色谱分析	王小宇等(69)
用二阶导数光谱法测定混合物中的 1-萘酚和 2-萘酚	李文通等(73)
可见分光光度法测定“灭蚕蝇”中的乐果	罗福成等(77)
BND 的热分析研究	康正立等(84)
河水中重金属的形态分析	魏永成等(89)
正交设计法在制备猪血浆中的应用	魏永成等(102)
海藻多糖的提取及其抗 I 型单纯疱疹病毒的研究	魏永成等(108)

共混聚合物单离子导体的 导电性与传质

邓正华 徐庆中 郑云贵
许 康 万国祥

摘要 本工作采用交流阻抗法和极化反转法测定了聚甲基丙烯酸己基磺酸锂与聚(甲基丙烯酸齐聚氧化乙烯酯-丙烯酰胺)共混物单离子导体的电导率和离子迁移率。在室温下,该共混物单离子导体电导率和锂离子迁移率分别为 $5.2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $3.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由离子迁移率计算得到 50°C 时锂离子扩散系数和输率分别为 $4.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 0.994。实验结果证实该共混物是一种单阳离子导体,是以伴随着热活化跳跃机制完成传质过程的。

关键词 单离子导体 共混聚合物 阳离子导电 离子迁移率

聚合物离子导体具有良好的成膜性、易加工等优点,在制备高比能全固态锂电池中具有潜在的用途,已引起人们极大的兴趣和关注。近年来,在这一领域的研究已取得很大进展,聚合物离子导体的离子电导率在室温下已达 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,其膜具有良好的力学性能。目前所研究的大多数是聚合物双离子导体,这类离子导体在电场作用下,阴、阳离子分别向阳极和阴极迁移,阴离子不能在阳极氧化而且扩散和对流较慢,因此,在阳极界面区阴离子形成较大的浓度梯度,使电池极化电阻增大,而且影响阳离子的迁移。为了克服这样的缺陷,Tsuchida 等^[1~5]报告了具有单一离子传导的聚合物离子导体。就这类聚合物单离子导体的离子电导率而言,比双离子导体的低 1~2 个数量级,但其阳离子输率接近 1,离子迁移行为比较稳定。以金属锂为电极测定的直流电导率几乎不随时间而变,在直流极化下能提供一稳定的电流^[2]。这对降低全固态锂电池的极化电阻,改善电池性能将十分有利。本工作研究了聚甲基丙烯酸己基磺酸锂(PSHMLi)/聚(甲基丙烯酸齐聚氧化乙烯酯-丙烯酰胺)[P(MEO₁₆-AM)]/二甲基多缩乙二醇(DMEO₁₆)共混物的单离子导电性和离子迁移率。

实 验 部 分

1. 材料的制备

(1) PSHMLi、P(MEO₁₆-AM)和 DMEO₁₆的制备

PSHMLi 聚合物: 将本组合成的甲基丙烯酸己基磺酸锂(SHMLi)单体溶于甲醇中, 加入单体量 1% 的 AIBN 引发剂, 在氮气氛围保护下于 60℃ 聚合 16 小时。聚合完毕后沉淀并过滤出聚合物, 用甲醇洗涤数次。聚合物在 100℃ 下真空干燥 24 小时后, 保存在干燥器中备用。

P(MEO₁₆-AM) 聚合物: 在一定比例的 MEO₁₆ 与 AM 的单体水溶液中加入按单体量质量计 0.5% 的 K₂S₂O₈ 引发剂, 在氮气氛围保护下于 70℃ 聚合 8 小时。由反应液中沉淀出聚合物, 用乙醇/乙醚混合液洗涤数次。聚合物在 80℃ 下真空干燥 24 小时。元素分析聚合摩尔组成为: MEO₁₆/0.38, AM 0.62。

DMEO₁₆: 多缩乙二醇(EO₁₆)经用甲基封端而获得。

(2) PSHMLi/P(MEO₁₆-AM)/DMEO₁₆ 共混物的制备用重蒸馏水分别溶解 PSHMLi、P(MEO₁₆-AM) 和 DMEO₁₆。按一定比例分别吸取三者溶液使之混合在一起, 在搅拌下用红外灯缓慢地挥发水份, 然后在 120℃ 真空干燥 48 小时。干燥后的共混物压制成厚度为 100~200μm 的薄膜。共混物的 O/Li 为 30。

2. 测试

交流电导测量见作者先前的文章^[6]。共混物薄膜制成 φ12mm 园片, 夹在金属锂非阻塞电极或不锈钢阻塞电极间, 用直流极化法测定极化电流, 用极化反转法^[7]测定样品的离子迁移率。以上样品的处理及电池装配湿度小于 5% 的手套箱中进行。

结 果 与 讨 论

1. 共混物的离子导电性

图 1 是用不锈钢阻塞电极测定的共混物膜的典型复数阻抗谱图。实验结果表明, 该共混物与电极界面极化过程亦可用聚合物双离子导体与电极界面等效电路来模拟^[8]

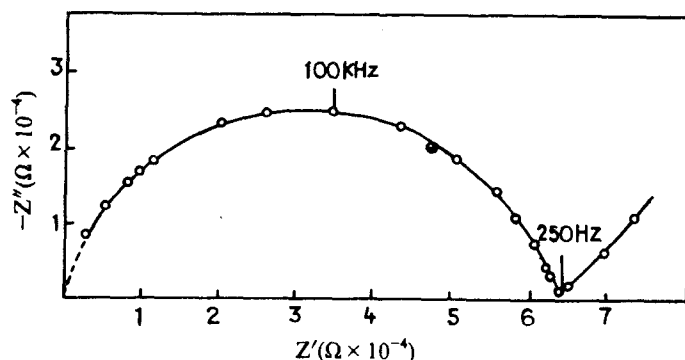


图 1 共混物单离子导体的复数阻抗谱图 (25℃)

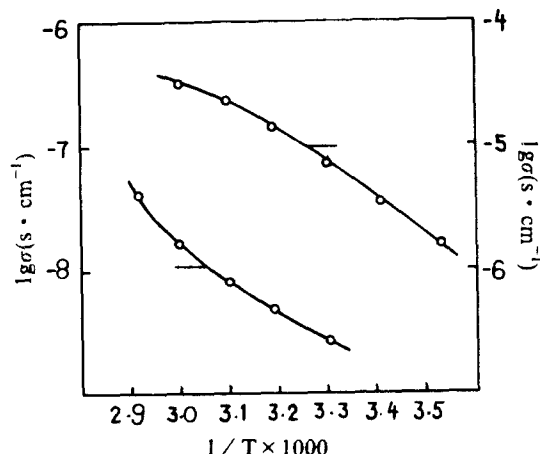


图2 电导率与温度依赖性

- PSHMLi 聚电解质
- PSHMLi/P(MEO₁₆-AM)/DMEO₁₆ 共混物

图2显示了共混物单离子导体电导率与温度的依赖性, $\lg \sigma$ 与 $1/T$ 不成直线关系, 即不符合 Arrhenius 方程。该曲线反映了共混物单离子导体的离子传导服从由 WLF 方程^[9]所描述的自由体积理论, 即聚合物基体链段运动支配着离子的迁移。由图2单纯 PSHMLi 聚电解质的电导率随温度的变化同共混物单离子导体之比较来看, 前者的电导率远低于后者, 在相同温度下, 二者的电导率相差 3~4 个数量级。在 PSHMLi 聚电解质中因无具有溶剂化作用的醚氧链聚合物介质存在, $-\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ 离子对难于离解, 在电场作用下, PSHMLi 聚电解质中产生的载流子数目很少, 在其宏观性能上表现出较低的离子电导率。在共混物单离子导体中, $-\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ 离子对受到具有溶剂化能力的醚氧链聚合物作用而容易离解, 在电场作用下产生的 Li^+ 载流子数目较多, 借助于具有较低玻璃化转变温度的醚氧链段松弛运动完成载流子输运过程, 因而表现出较高的离子电导率。

用金属锂非阻塞电极测量了共混物单离子导体的极化曲线, 在 3.0V 极化电压下, 极化电流几乎不随时间变化, 计算得直流电导率为 $1.7 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 表明该聚合物单离子导体具有较稳定的直流极化性能。

2. 共混物的离子迁移率

在具有共混物单离子导体膜的不锈钢阻塞电极间施加一恒定电压 1 小时, 使电极与共混物界面区形成一空间电荷层。然后, 瞬间反向极化电压, 记录电流随时间的变化。当一界面空间电荷层离子迁移至另一界面时, 电流将出现峰值, 此时间为该离子的渡越时间 τ , 依据下式可求得离子迁移率 $\mu^{[7]}$:

$$\mu_i = d^2 / V \cdot \tau_i$$

式中 d 为样品厚度 (cm), V 为极化电压 (V)。

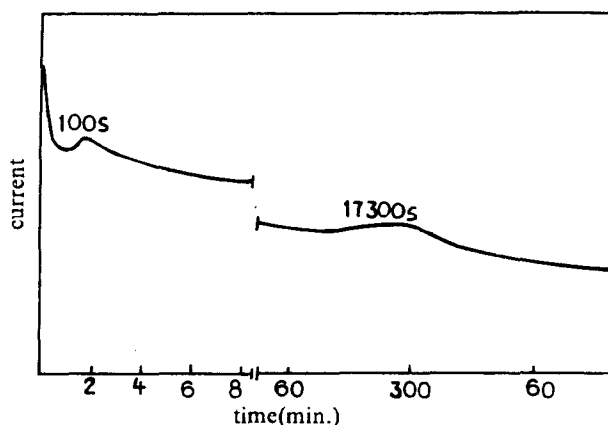


图3 共混物(70nm)极化电压反向后,极化电流随时间变化(2.5V, 50℃)

图3是在50℃下共混物单离子导体施加极化电压反向后,电流随时间变化的曲线。当时间为100s和17300s时,电流出现两个峰值,即阳离子和阴离子的渡越时间 τ_+ 和 τ_- 。根据离子半径或摩尔体积大小,可以推断较短的渡越时间为 τ_+ 。由 τ_+ 和 τ_- 值计算得到相应离子的离子迁移率和输率($t_i = \mu_i / \sum \mu_i$):

$$\begin{aligned}\mu_+ &= 1.96 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & \mu_- &= 1.13 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ t_+ &= 0.994 & t_- &= 0.006\end{aligned}$$

共混物的阳离子输率接近于1,可以认为该共混物为单阳离子导体。少量的阴离子迁移可能来源于共混物中残留的微量单体或低聚物。

图4和图5显示了锂阳离子的渡越时间和迁移率同温度的依赖关系。随着温度升高, Li^+ 的渡越时间缩短,离子迁移率增大。以 $\lg \mu_+$ 对 $1/T$ 作图为直线关系,符合Gill^[10]提出的非晶态固体中离子迁移率与温度和电场强度的经验式:

$$\mu = \mu_0 \exp[-(E_0 - \beta F^{1/2})/k_B \cdot T_{eff}]$$

式中 $1/T_{eff} = 1/T - 1/T_0$, T_0 为一特征温度, F 为电场强度, E_0 为未加电场时离子迁移活化能, k_B 为 Boltzmann 常数, β 为与材料有关的常数。这反映出共混物单离子导体中载流子是定域的,是伴随着热活化跳跃机制而迁移的。共混物单离子导体电导率与温度的依赖性服从WLF关系式,说明离子传导过程与高分子链段运动相关,锂离子迁移率与温度关系满足Gill经验式,进一步说明载流子在非晶态区域内是以伴随着热活化跳跃机制实现其传导过程的,即前者解释了载流子迁移的驱动力来源,后者阐明了载流子迁移的运动方式。利用Nernst-Einstein方程:

$$\mu_i = Z_i F D_i / RT$$

式中 Z 为载流子所带电荷数, F 为Faraday常数, R 为标准气体常数。由离子迁移率 μ_i 可求得离子扩散系数 D_i 。共混物单离子导体的锂阳离子扩散系数 D_+ 在25℃时为 $7.6 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,在70℃时为 $1.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

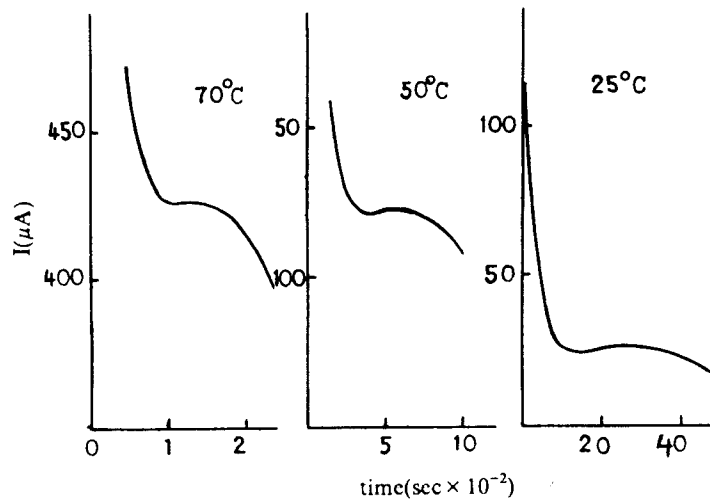


图4 共混物极化电压反向后,极化电流随时间变化(2.5V)

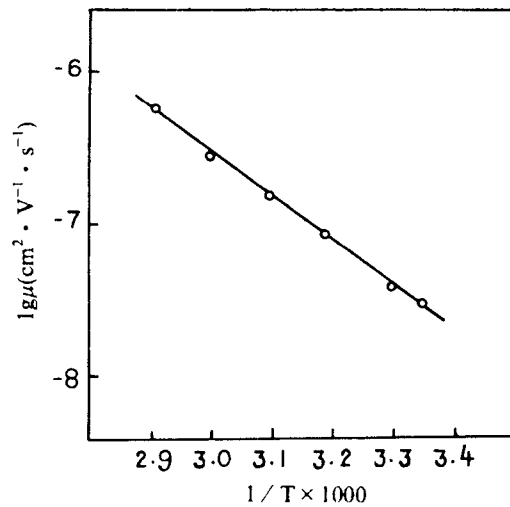


图5 锂离子迁移率与温度关系

参 考 文 献

- [1] N. Kobayashi, et al. ;Solid state Ionics, 1985,17,307
- [2] H. Ohno, et al. ;J. Macromol. Sci. Chem. , 1989,A26,551
- [3] M. Watanabe, et al. ;Solid State Ionics, 1988,28/30,911
- [4] G. B. Zhou, et al. ;Polym. Prep. , 1989,30,416
- [5] S. anapathiappan, et al. ;Macromolocuues, 1988,21,2299
- [6] 万国祥等:高分子材料科学与工程, 1988,3.59
- [7] M. Kosaki, et al. ;J. phys. Soc. Jpn. , 1970,29,1012
- [8] P. R. Scorensen, et al. ; Electrochim. Acta,1982,27,1671
- [9] M. L. Williams, et. al. ; J. Am. Chem. Soc. ,1955,77,3701
- [10] W. D. Gill; J. Appl. Phys. ,1972,43,5033

齐聚醚接枝聚环氧氯丙烷 中的离子传导行为

郑云贵 许康 邓正华 万国祥

摘要 以具有良好力学性能的无定形聚环氧氯丙烷(PECH)为主链,不同长度的齐聚醚为侧链,合成了一系列不同取代度的接枝共聚物(GECH),并研究了高氯酸锂溶于该聚合物介质中的离子传导行为。接枝改性使电导率提高近3个数量级。离子传导行为与聚合物基体的玻璃化转变温度之间表现出明显的相关性,进一步为聚合物无定形态介质中离子传导的自由体积理论解释提供了证据。

关键词 聚环氧氯丙烷 齐聚醚 接枝共聚物 离子传导

一、引言

聚氧化乙烯(PEO)作为最早被提出的聚合物电解质基体已得到了最广泛的研究^[1]。在常温下,由于其主链上的聚醚单元($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)具有高度的对称性而易于形成规整堆砌,从而使得PEO成为半晶的聚集态,导致PEO-锂盐络合物有着低室温离子电导率($<10^{-7}\text{Scm}^{-1}$)。据报道几乎任何试图提高PEO-锂盐络合物电导性能的努力均因力学性能的恶化而失败。

近年来,人们的研究兴趣逐渐转向于寻找PEO的无定形替代物,以期作为聚合物电解质的实用化提供良好的力学性能和较高的离子电导性能。由于聚环氧氯丙烷(PECH)与PEO的结构相似性、具有优良的机械强度及完全无定形的聚集态而被一度选中作为聚合物电解质的基体,而且有人^[2]发现其可以两种位置($\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-$ 中的醚氧原子及侧基 $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 中的氯原子)同锂离子配位。

然而,从结构来分析,由于这一类体系中与锂离子配位的醚氧位于担负力学支持功能的主链上,所以会使电导性与力学性能处于相互矛盾的地位。一般良好的力学性能似乎注定伴随着很低的电导性能。

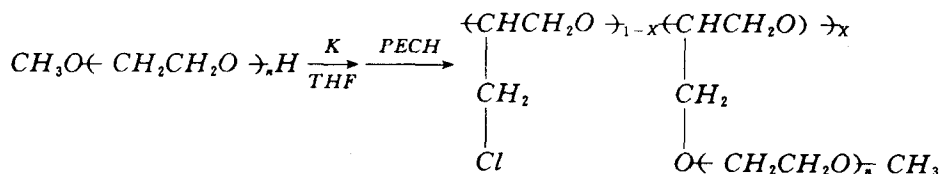
本工作通过接枝,向PECH主链上引入不同长度的齐聚醚侧链,将对锂离子配位的醚氧单元从运动自由度受限的主链转移到活动性更大的侧链上,以图在保持适当力学性能的前提下改善介质中离子的传导。

二、实验部分

1. 材料

聚环氧氯丙烷(PECH)由本所开环聚合课题组提供,数均分子量约 10^6 ;所有溶剂均经严格脱水后重蒸备用。多缩乙二醇单甲醚(I,PMGn,n 为 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{-O)-}$ 结构单元数,分别等于 2,4,8 和 16)系以相应的商品多缩乙二醇为原料按文献^[3]报道方法合成,其分子量按 GPC 法标定,分散度 M_w/M_n 小于 1.06。

接枝反应在金属钾催化下于干燥 THF 中进行:



从反应混合物中分离出产物,并用高分子渗透膜除去小分子和反应中生成的盐。所得的接枝产物与未改性的聚环氧氯丙烷红外光谱的对照图(图 1)表明,接枝反应后氯亚甲基的吸收峰(750cm^{-1})大为减弱,而 C—O 振动(1120cm^{-1})则随反应程度不同而得到不同程度的增强。这证明体系中发生了齐聚醚链对氯的取代反应,取代程度可通过反应时间加以控制。取代度的定量求取采用了元素分析法。

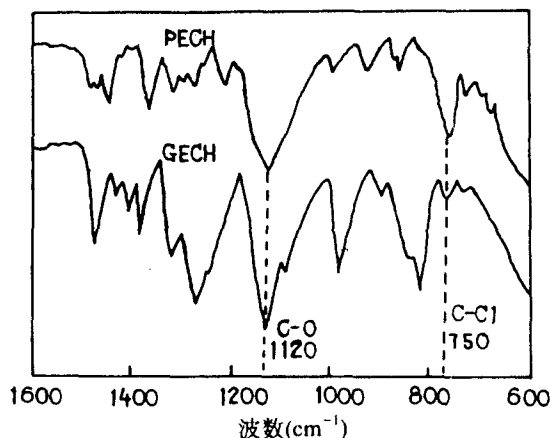


图 1 环氧氯丙烷和齐聚醚接枝环氧氯丙烷的红外光谱图

将以上接枝产物溶于无水 THF 中并与规定量(10%)的高氯酸锂络合。减压抽取溶剂后,络合物被置于 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 的真空条件下干燥 24 小时进一步脱除残留溶剂和微量水份。

2. 测试

聚合物样品的玻璃化转变温度(T_g)用 Perkin—Elmer DSC—7 系列热分析仪测定, 温度范围 $-100-20^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气氛, 取 DSC 基线转折处中点的对应温度为 T_g 。锂盐络合物的交流电导率用 DDS—11A 型电导率仪和 WJD—1 型双电极介电系统同固定频率 1100Hz 联用测定, 电极为不锈钢阻塞电极, 升温速率 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

三、 结果与讨论

与聚氧化乙烯(PEO)比较, 聚环氧氯丙烷(PECH)中的聚醚单元 $(-\text{C}_{\text{CH}_2\text{Cl}}-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 由于侧基 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的存在而具有一个不对称碳原子, 从而失去了其聚集态的规整性, 完全消除了链段的结晶并造成 PECH 的完全无定形态。同时, 这一含氯侧基的存在亦对这种高分子的链段松弛运动产生了相当的影响。一方面, 该侧基对链段的内旋转运动构成立体阻碍, 提高了旋转位垒; 另一方面, 极性的亚甲基氯增强了高分子链间的相互作用, 使内聚能密度(CED)升高。这两方面作用的直接结果是使得 PECH 中链段 $(-\text{C}_{\text{CH}_2\text{Cl}}-\text{CH}_2-\text{O}-)$ ($n \geq 10$) 的热松弛运动与 PEO 中链段 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ ($n \geq 10$) 相比更难于进行, 仅能在较高的温度下方可被激活。这就使得 PECH 的玻璃化转变温度比 PEO 要高约 40K , 并赋予了 PECH 良好的力学性能。

尽管氯亚甲基侧基的存在破坏了 PECH 中聚醚单元的对称性, 消除了链段的结晶, 从而为离子的迁移提供了无定形的介质环境, 但 PECH—锂盐络合物的离子电导性能却并未因此而比 PEO 相应络合物的更好。这可能是因为侧基的存在对聚醚单元中醚氧原子同锂离子之间的络合作用构成了空间上的障碍, 而且侧基对于络合作用的损害尚不能够为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中氯原子对锂离子的络合作用而得到弥补。这一点已被以上几种情况下聚合物—锂盐络合作用的势阱深度之比较结果证实。另方面, 离子扩散所必需的高分子链段松弛也因离分子主链的僵硬性增大而受到抑制, 阻碍了离子的传导。

当一定长度的聚醚侧链接枝上 PECH 主链后, PECH 受到内增塑作用的影响, 在外观上变得更加柔软, 同时表现出一个单一的玻璃化转变温度, 与原来的玻璃化温度相比, 下降程度是接枝程度的函数(图 2)。这时发生的链段运动和松弛应同时由主链的 $(-\text{C}_{\text{CH}_2\text{Cl}}-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 和侧链的 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 两种链段参与, 而且运动自由度更大的侧链显然更易于参与。可以预计, 齐聚醚侧链的接枝同时还为锂离子的络合提供了新的立体位阻更小的位置。这些都有利于离子传导的发生。

图 2 显示了经接枝改性的 PECH 与锂盐(LiClO_4)形成络合物的等温离子电导率。聚醚侧链的引入随接枝度(X)的差异而不同程度地改善了其中离子的传导性能。当 $n=16$, $X \geq 0.5$ 时 $\text{GECH}-\text{LiClO}_4$ 络合物的室温离子电导率(30°C)已比未接枝 PECH 的相应锂盐络合物高出近 3 个数量级。

值得注意的是, 离子电导性能与聚合物基质的玻璃化松弛温度之间展示了密切的相关性(图 2), 即随着接枝度的增大, 玻璃化转变温度与室温离子电导率密切相关性(图 2), 即随着接枝度的增大, 玻璃化转变温度与室温离子电导率分别呈现有规律的递减和递增, 在图上表现为二条对称的剪刀差曲线, 且于接枝度约一半时分别达到极值。更多的接枝($X \geq 0.6$)则未见电导性能的进一步改善, 而玻璃化温度亦几乎达到了单纯聚醚链段

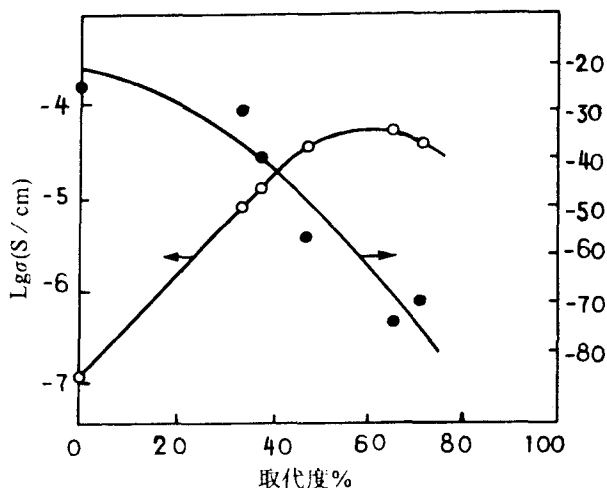


图2 GECH-LiClO₄ 的电导性能及链段松弛运动对齐聚醚接枝度(X)的依赖性

$-(CH_2CH_2)_n$ 的松弛时的 T_g 值(大约 $-60\sim-70^\circ\text{C}$)。这说明此时 PECH 基体已充分地引入的聚醚侧链所增塑。 T_g 和电导性能之间的依赖性进一步证实了有关研究者对无定形聚合物介质中离子传导机理所达成的共同认识,即高分子链段的松弛为离子的扩散提供了驱动力。

除了接枝度的影响,所引入接枝聚醚链长度对聚合物的增塑作用也有影响。图3示出了相近接枝度下不同链长的齐聚醚接枝对高分子链段松弛运动和相应聚合物锂盐络合物离子电导性能的影响。当 n 在 0-4 之间时,电导率上升不到半个数量级,而当 n 从 4 增大到 8 或 16 时,无论电导率还是玻璃化转变温度均呈现了跨数量级的飞跃。这是由聚合物中链段运动所涉及的结构单元数所决定的。一般认为与玻璃化松弛相对应的链段包含了约十个结构单元。当接枝链小于四个单元时,其对应聚合物的链段松弛仍要涉及大量的主链受阻运动;而当接枝链长超过 8 个至 10 几个单元时,链段松弛则主要地由齐聚醚支链 CH_2CH_2n 的低位垒运动所承担,其对应的链段松弛亦较容易发生。这里玻璃化温度与离子电导性能之间的剪刀式曲线再一次表现出了聚合物链段松弛运动与离子传导行为之间的密切相关性。

根据常用于描述无定形聚合物介质中传输性质的自由体积模型,聚合物链段的热力学松弛运动仅在一定的自由体积 V_f 存在下才可发生。而当 $T=T_g$ 时, $V_f=0$,则松弛被冻结。温度 T 时的自由体积被定义为:

$$V_f(T) = V_T - V_w$$

式中 V_T 为此温度下聚合物的克分子体积, V_w 为聚合物的范德华体积。即高分子链所占据实际体积。按 Krevelen^[4] 发展的半经验估算理论可求出部分接枝的聚环氧氯丙烷的室温自由体积:

$$V_f(n, X) = 19.65 + 0.1X + 6.9n(1 - X)$$

式中 n 为接枝齐聚醚链长, x 为接枝度。图4分别作出了 $V_f(n, x)$ 计算值对 n 和 x 的依赖性(图中虚线)。按自由体积分析,电导率与 V_f 之间的关系应由下式决定:

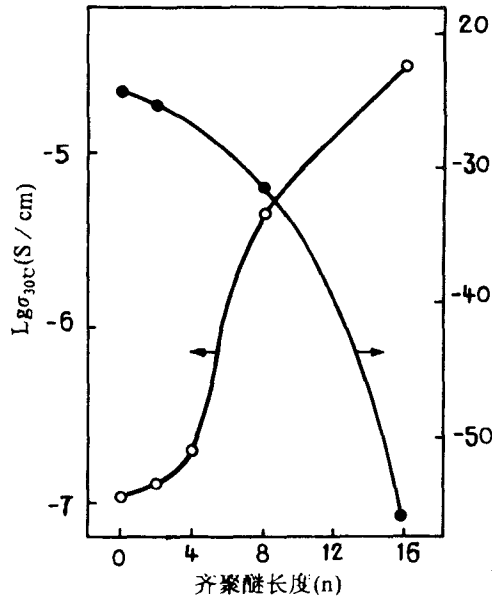


图3 GECH-LiClO₄ 的电导性能及链段松弛运动对接枝齐聚醚长度(n)的依赖性

$$\lg^{-1}(\sigma_T/\sigma_{T_g}) = AV_{-1}^f + B$$

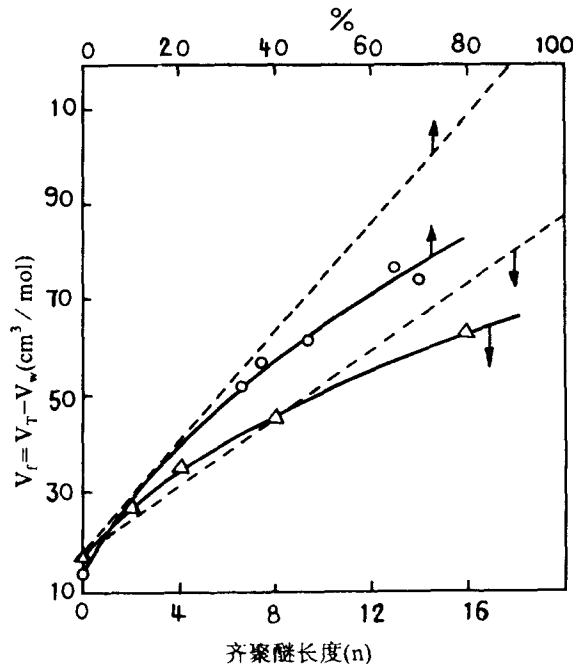


图4 齐聚醚链长及其接枝度对聚合物介质 GECH 自由体积的影响

式中 A、B 为常数, σ_{T_g} 为玻璃化温度下的离子电导率。由于其值太低而无法实际测量, 通常通过对 VTF 的方程的线性回归而得。将本工作获得的实测电导率数据组带入上式, 求得与之对应的自由体积和 n, X 的关系(图中实线)。由图 4 可见, 无论对于 X 或 n , 增大到一定限度后实际的离子电导行为即出现对自由体积模型的偏差。出现这种偏差的原因至少部分源于该理论模型。没有考虑到的因素即在较长链段齐聚醚存在下结晶的出现。这

一点可由 $n \geq 8$, 接枝度 $X \geq 0.5$ 的体系 DSC 图上 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 出现的熔融峰所证实。

四、结 论

聚环氧氯丙烷主链接枝上柔性的齐聚醚侧链后,增大了链段运动的自由体积,同时在自由度较大的侧链上为锂离子提供了新的络合中心,从而改善了离子在其中的传导。在较低的接枝度和较短的接枝链长下,离子传导行为基本符合,自由体积模型,偏差主要出现在聚集态结晶发生以后。

参 考 文 献

- [1] D. F. Shriver, et al. : Chemical Review, 88(1), 109(1988)
- [2] 陈立泉等:物理学报, 36(1), 60(1989)
- [3] F. Reid, et al. : J. Am. Chem. Soc. , 1939, 61, 1905
- [4] D. W. Van Krevelen: Properties of Polymers, Elsevier Sci. Pub. Co. , Amsterdam, 1976, Ch. 4

新型多功能抗肿瘤微球研究

Ⅲ. ^{131}I —MMC—GM 对 小鼠肿瘤 H_{22} 模型的抗癌效果^①

严昌虹 李雄伟 陈晓理^② 李玉琼^②

摘要 采用肿瘤内直接注射法考察了含有 ^{131}I 和丝裂霉素C的多功能抗肿瘤明胶微球(^{131}I —MMC—GM)对人肝 H_{22} 肿瘤模型小鼠的抗肿瘤效果。实验结果表明, ^{131}I —MMC—GM与单独使用 ^{131}I 或MMC比较,具有高得多的抗肿瘤活性。经肿瘤内注射后, ^{131}I —MMC—GM积滞在肿瘤组织之间产生持续的放射性治疗和化疗作用,从而导致肿瘤细胞大面积凝固性坏死^[1]。MMC—GM实验组小鼠 H_{22} 肿瘤增长速度明显地受到抑制,其生存期明显地延长。

关键词 明胶微球 丝裂霉素C 放射性同位素 肿瘤内注射 抗癌效果

前 言

为了增强抗肿瘤药物的治疗效果,减轻其毒副作用,已采用各种微球作为药物载体^[1,2]。现在,关于药物释放系统(DDS)已有许多报道^[3,4]。Willmott等^[5,6]用肿瘤内直接注射法考察了载阿霉素的白蛋白微球和酪蛋白微球的抗癌效果。我们曾制备出可同时浓集抗癌药物丝裂霉素C和放射性同位素 ^{131}I 的新型多功能抗肿瘤明胶微球(^{131}I —MMC—GM)。该微球经肝动脉内插管灌注之后,可高浓度地长期滞留于肝动脉内,同时起到物理栓塞、长期释放化疗药物及定向放射治疗等多种抗肿瘤效应^[7,8]。本文主要报道采用肿瘤内直接注射法考察 ^{131}I —MMC—GM对人肝肿瘤模型 H_{22} 的抗癌效果。

材 料 与 方 法

1. ^{131}I —MMC—GM

含有 ^{131}I 和丝裂霉素C的多功能抗肿瘤明胶微球由本实验室制备^[7,8]。

2. 动物肿瘤模型

雌性BALB/C小鼠(平均重量 $24.5\text{DCH} \pm 2.0\text{g}$, $n=45$)和雄性BALB/C鼠(平均重·

① 国家自然科学基金资助课题

② 华西医科大学