

ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG POLYME HÓA CỦA 2-HYDROXYETYL METACRYLAT (HEMA) VÀ CẤU TRÚC HÌNH THÁI CỦA POLY(ETYL ACRYLAT)/HEMA BLEND

Văn Phạm Đan Thủy

Trường Đại học Cần Thơ

Đến Tòa soạn 8-8-2014; Chấp nhận đăng 20-6-2015

Abstract

Reaction kinetics of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) photo-polymerization, which is the driving force of the morphology of poly(ethyl acrylate)/HEMA mixture, was monitored by using Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR, Perkin-Elmer, model Spectrum GX). The photo-polymerization of HEMA was carried out under irradiation with visible light $\lambda = 405$ nm in the presence of Lucirin TPO used as an initiator. The experimental results of HEMA polymerization in the bulk state and in the mixture with poly(ethyl acrylate) (PEA) showed the dependence of reaction yield, the mean reaction rate ($d\phi/dt$) and the characteristic time (τ) on the irradiation intensity. The presence of PEA also affects the reaction kinetics of HEMA polymerization. The molecular weight of PHEMA, the change in the viscosity of the medium, and the concentration fluctuations are important factors in the reaction kinetics of HEMA polymerization. The induced morphology of HEMA/PEA mixture was observed by Laser Scanning Confocal Microscope (LSCM) (LSM 5 Pascal, Carl Zeiss). PEA component was labeled with Rhodamine B for fluorescence imaging using LSCM. The morphology of PEA/HEMA mixtures induced under several experimental conditions such as irradiation intensity, weight fraction of two components and crosslinker were observed and summarized in the morphology maps. The morphology of PHEMA droplets was found to disperse in PEA continuous matrix. Further discussion on the obtained morphology was discussed after the characteristic length (ξ) of the morphology was analyzed by 2D-Fast Fourier Transform (2D-FFT). The characteristic length was found to be affected by the molecular weight of PHEMA, the change in the viscosity of the medium, and the concentration fluctuations as well.

Keywords. Polymerization, morphology, polymer blends.

1. GIỚI THIỆU

Việc tổng hợp poly(2-hydroxyethyl metacrylat) (PHEMA) đã và đang là hướng nghiên cứu thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới, đặc biệt trong những ứng dụng y sinh, dược phẩm [1-8]. Cụ thể, các sản phẩm PHEMA được sử dụng phổ biến làm kính sát trùng, các bộ phận nội tạng nhân tạo, mô cấy, các dụng cụ truyền dẫn thuốc,... Các nhà nghiên cứu đã đưa ra nhiều giải pháp khác nhau [9-10] từ việc tổng hợp polyme không dung môi, tổng hợp polyme trong dạng huyền phù, nhũ tương,... để tạo ra các sản phẩm từ PHEMA như mong muốn. Trong nghiên cứu này, tác giả đề xuất hướng tổng hợp sản phẩm bằng việc trộn hợp HEMA và poly(etyl acrylat) (PEA), thực hiện phản ứng polyme hóa HEMA bằng phương pháp chiếu sáng trong quá trình phân chia pha của hai cấu tử - PEA và PHEMA. Trong quá trình trộn hợp, phản ứng polyme hóa quang học HEMA được thực hiện với các điều kiện phản ứng khác nhau. Các

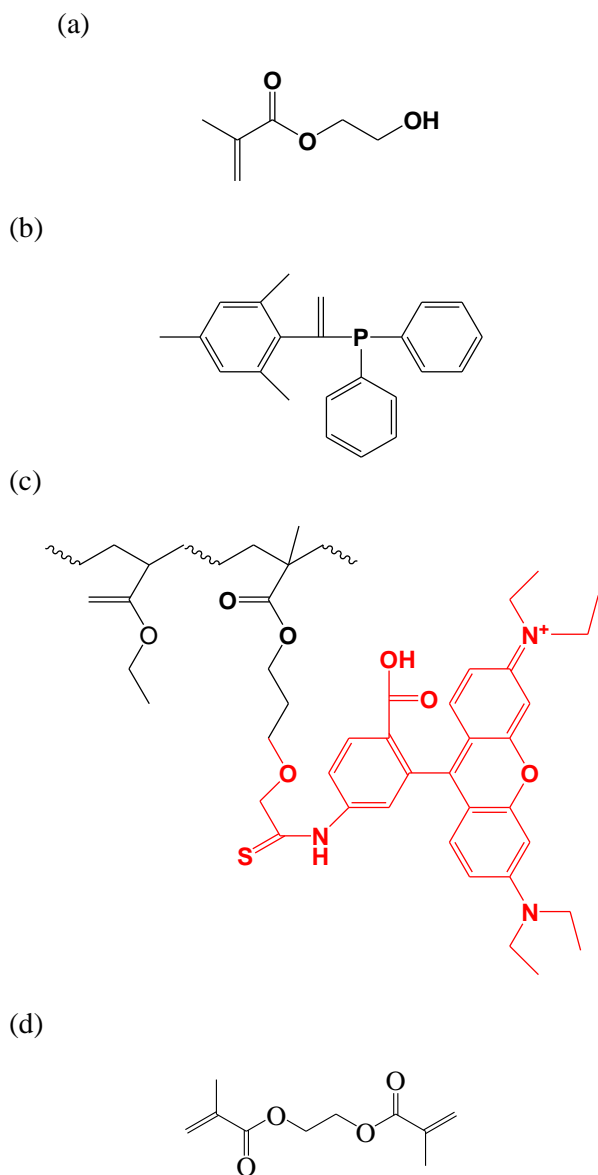
yếu tố như độ chuyển hóa hay hiệu suất phản ứng (ϕ), tốc độ phản ứng trung bình ($d\phi/dt$) và thời gian đặc trưng (τ) dưới tác động của các điều kiện phản ứng khác nhau lần lượt được khảo sát và phân tích. Việc kiểm soát quá trình polyme hóa ảnh hưởng trực tiếp đến các đặc điểm của cấu trúc hình thái sản phẩm. Kết quả nghiên cứu mở ra khả năng không chế đặc điểm cấu trúc hình thái sản phẩm thông qua việc không chế phản ứng polyme hóa.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Poly(etyl acrylat) (PEA) được tổng hợp bằng phương pháp đồng trùng hợp etyl acrylat (Wako Pure Chemical Industries, Nhật Bản) và 2-chloroethyl acrylate (CEA, Monomer-Polymer & Dajac Labs, Inc, Pennsylvania) trong axeton trong 30 phút ở 70 °C [11]. Quá trình polyme hóa được khơi mào bởi 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN).

Khối lượng phân tử trung bình được xác định bằng phương pháp sắc ký rây phân tử với dung môi là tetrahydrofuran (THF) và chất chuẩn là polystyren (PS). Khối lượng phân tử trung bình của PEA là $M_w = 1,6 \times 10^5$. PEA được nhuộm với Rhodamine B nhằm hỗ trợ cho việc khảo sát cấu trúc hình thái của mẫu bằng phương pháp kính hiển vi quét Confocal. Sản phẩm sau quá trình nhuộm được gọi tên là PEA-Rh. 2-hydroxyethyl metacrylat (HEMA) được cung cấp từ Wako Pure Chemical Industries (Nhật Bản).



Hình 1: Cấu trúc hóa học của (a) 2-hydroxyethyl acrylat (HEMA); (b) Lucirin TPO; (c) poly(ethyl acrylat) nhuộm Rhodamine (PEA-Rh); (d) etylen glycol dimetacrylat (EGDMA)

Hỗn hợp đồng nhất của PEA-Rh và HEMA sẽ được sử dụng để khảo sát động học phản ứng polyme hóa của HEMA và cấu trúc hình thái của

hỗn hợp. 2% về khối lượng của Lucirin TPO (BASF Inc.) được sử dụng như chất khơi mào quang học cho quá trình polyme hóa HEMA. Etylen Glycol Dimetacrylat (EGDMA) được sử dụng như chất khâu mạng của hệ phản ứng. Hình 1 trình bày cấu trúc hóa học của HEMA, Lucirin TPO, PEA-Rh và EGDMA.

2.2. Thiết bị và phương pháp phân tích số liệu

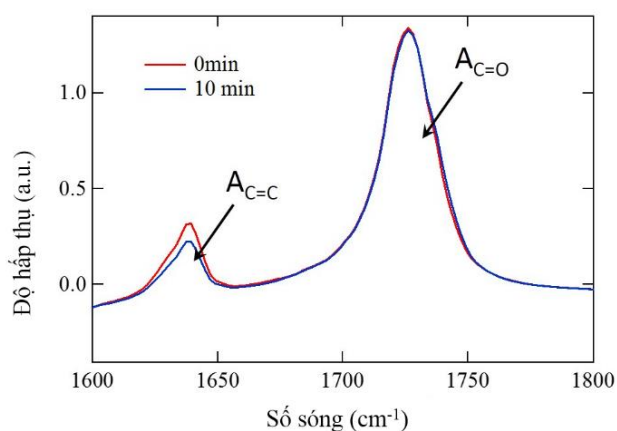
2.2.1. Động học phản ứng polyme hóa

Động học phản ứng polyme hóa của 2-hydroxyethyl metacrylat (HEMA) trong hỗn hợp gồm poly(ethyl acrylat) (PEA-Rh) và HEMA được khảo sát trong suốt quá trình chiếu sáng bằng thiết bị quang phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR (Perkin, model Spectrum GX). Bước sóng đơn sắc 405 nm được cấp từ nguồn đèn thủy ngân cao áp (350 W, Moritex, Nhật Bản) kết hợp với kính lọc (Asahi Spectra Co., Ltd). Phản ứng polyme hóa của HEMA được tính toán dựa trên sự biến đổi độ hấp thụ của liên kết đôi C=C của monome HEMA tại số sóng bằng 1640 cm^{-1} và độ hấp thụ của liên kết C=O tại số sóng bằng 1720 cm^{-1} được sử dụng làm đường chuẩn. Hình 2 thể hiện phổ hồng ngoại FT-IR khi khảo sát động học phản ứng polyme hóa HEMA theo thời gian.

Độ chuyển hóa ϕ (%) được tính toán theo công thức (1):

$$\phi(\%) = \left\{ 1 - \frac{(A_{C=C})_t / (A_{C=O})_t}{(A_{C=C})_{t=0} / (A_{C=O})_{t=0}} \right\} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó, $A_{C=C}$ và $A_{C=O}$ lần lượt là diện tích vùng hấp thụ của liên kết C=C và C=O.



Hình 2: Phổ hồng ngoại FT-IR khi khảo sát động học phản ứng polyme hóa HEMA theo thời gian

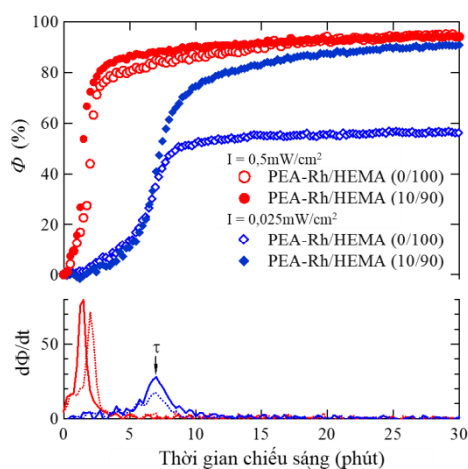
2.2.2. Khảo sát cấu trúc hình thái của hỗn hợp polyme bằng kính hiển vi điện tử quét confocal

Cấu trúc hình thái của hệ phản ứng quang hóa được quan sát bằng kính hiển vi quét confocal (LSM 5 Pascal, Carl Zeiss). Cấu trúc hình thái của hỗn hợp PEA-Rh/HEMA được khảo sát trong suốt quá trình phân chia pha của PEA-Rh và HEMA dưới tác động của phản ứng polyme hóa HEMA. Đồng thời, cấu trúc hình thái ổn định của hệ cũng được xác định. Cấu trúc hình thái của hỗn hợp PEA-Rh/HEMA với nhiều tỷ lệ thành phần phần trăm về khối lượng khác nhau của hai cấu tử được khảo sát với các cường độ chiếu sáng khác nhau.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Động học phản ứng polyme hóa của 2-hydroxyethyl metacrylat (HEMA)

Động học phản ứng polyme hóa quang học của 2-hydroxyethyl metacrylat (HEMA) được thực hiện với sự tham gia của chất khơi mào Lucirin TPO. Độ chuyển hóa (hay hiệu suất phản ứng) (ϕ (%)) được tính toán theo công thức (1). Hình 3 trình bày sự biến thiên của độ chuyển hóa (ϕ) và tốc độ phản ứng trung bình ($d\phi/dt$) theo thời gian phản ứng của hai hỗn hợp PEA-Rh/HEMA (0/100) và (10/90). Độ chuyển hóa của PEA-Rh/HEMA (0/100) được thể hiện bằng các ký hiệu trống. Mặt khác, độ chuyển hóa của PEA-Rh/HEMA (10/90) được thể hiện bằng các ký hiệu điền đầy. Thêm vào đó, tốc độ phản ứng trung bình được định nghĩa là đạo hàm của độ chuyển hóa theo thời gian cũng được trình bày ở phần dưới của hình 3. Đồng thời, thời gian đặc trưng (τ) của phản ứng chính là thời gian mà tại đó tốc độ polyme hóa ($d\phi/dt$) đạt giá trị cực đại.



Hình 3: Động học phản ứng polyme hóa trong hỗn hợp PEA-Rh/HEMA với cường độ chiếu sáng $I = 0,5$ và $0,025 \text{ mW/cm}^2$

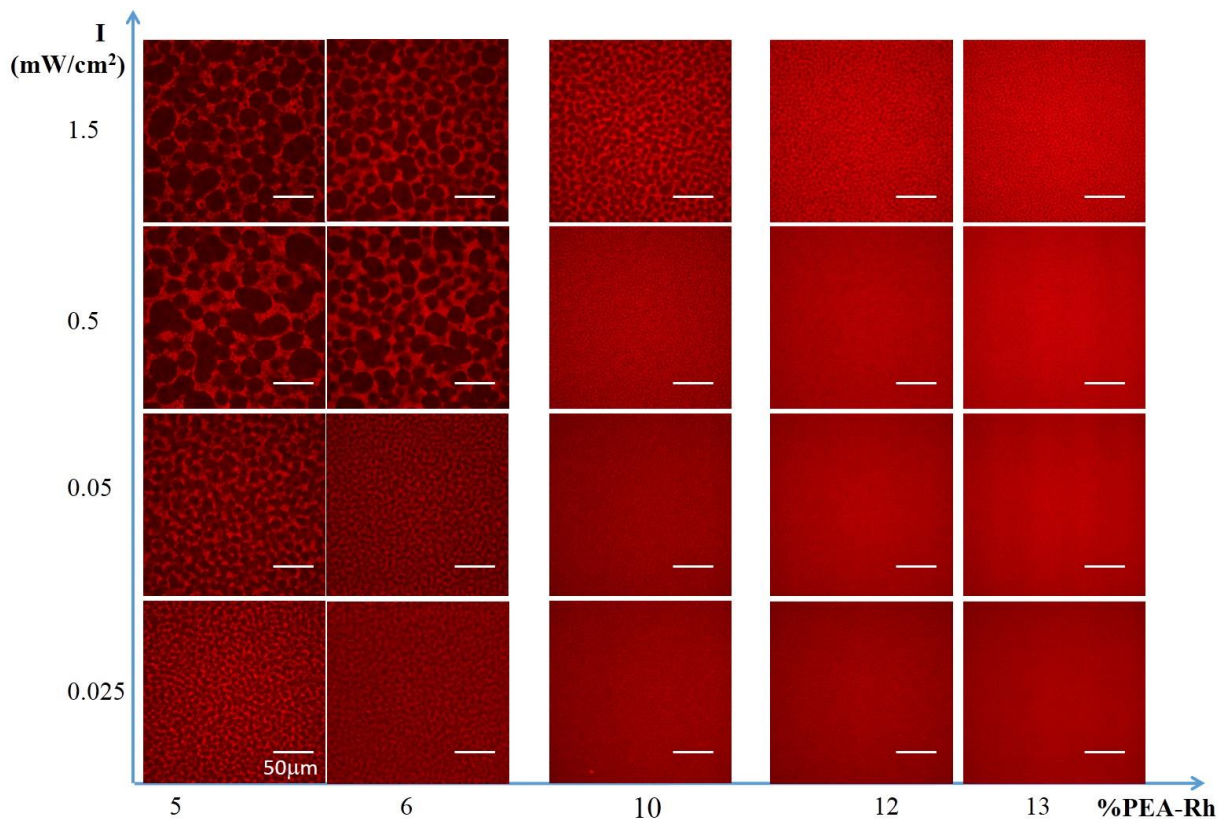
Với cường độ chiếu sáng xác định, độ chuyển hóa tăng nhanh sau một thời gian nhất định, cụ thể với cường độ $I = 0,025 \text{ mW/cm}^2$, độ chuyển hóa tăng nhanh sau 7 phút. Đây là ví dụ điển hình cho hiệu ứng Trommsdorff-Norrish [12, 13]. Hiệu ứng này chính là sự tương tác giữa sự gia tăng độ nhớt và sự giảm của quá trình tắt mạch trong phản ứng polyme hóa. Kết quả thực nghiệm đã chứng minh độ chuyển hóa tỉ lệ thuận với cường độ chiếu sáng. Điều này có thể được giải thích thông qua việc giảm khối lượng phân tử trung bình của PHEMA tạo thành dưới tác dụng của cường độ chiếu sáng cao. Khi đó, sự giảm khối lượng phân tử dẫn đến giảm độ nhớt của hệ phản ứng.

Đồng thời, tốc độ phản ứng polyme hóa thu được khẳng định ảnh hưởng của hiệu ứng Trommsdorff-Norrish trong hệ khảo sát. Tốc độ polyme hóa cũng tăng theo chiều tăng của cường độ chiếu sáng. Ngoài ra, khi cường độ chiếu sáng giảm, vị trí của thời gian đặc trưng (τ) dịch chuyển theo chiều tăng của thời gian phản ứng. Chiều cao tính từ vị trí của thời gian đặc trưng (τ) đến trục x của đồ thị giảm khi cường độ chiếu sáng giảm.

Độ chuyển hóa ϕ (%) trong hỗn hợp PEA-Rh/HEMA (0/100) và PEA-Rh/HEMA (10/90) có sự khác biệt rõ nhất khi mẫu được chiếu sáng với cường độ thấp, cụ thể $I = 0,025 \text{ mW/cm}^2$. Sự có mặt của 10 % PEA-Rh về khối lượng đã làm gia tăng hiệu suất phản ứng polyme hóa của HEMA. Điều này có thể giải thích như sau: với sự có mặt của PEA-Rh, sự dao động nồng độ của hệ tăng dẫn đến việc gia tăng nồng độ cục bộ của HEMA trong pha PEA-Rh do sự khác biệt hằng số dung dịch Hildebrand của HEMA, PEA, PHEMA. Bên cạnh đó, sự khác biệt về độ chuyển hóa ϕ (%) trong hỗn hợp PEA-Rh/HEMA (0/100) và PEA-Rh/HEMA (10/90) giảm khi cường độ chiếu sáng tăng. Như đã đề cập ở trên, khi cường độ chiếu sáng tăng, độ nhớt của dung dịch giảm do khối lượng phân tử trung bình của PHEMA giảm.

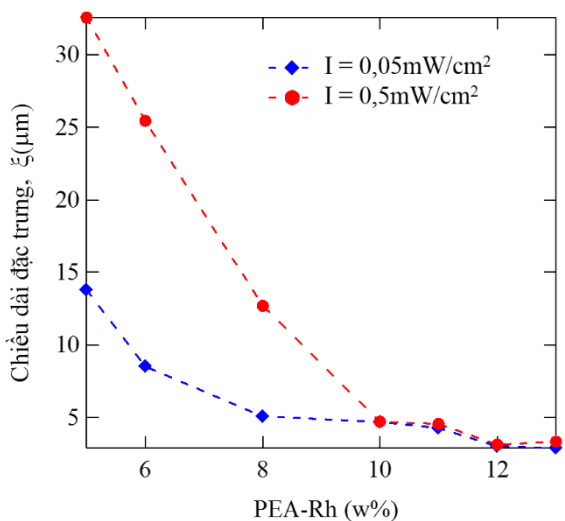
3.2. Cấu trúc hình thái của hỗn hợp PEA-Rh/HEMA với các thành phần phần trăm về khối lượng của hai cấu tử và cường độ chiếu sáng khác nhau

Ảnh cấu trúc hình thái của hỗn hợp PEA-Rh/HEMA với các thành phần phần trăm về khối lượng của PEA-Rh và cường độ chiếu sáng khác nhau được trình bày ở hình 4. Cấu trúc hình thái của hỗn hợp PEA-Rh/HEMA với các thành phần phần trăm về khối lượng của PEA-Rh như 5, 6, 10, 12 và 13 %, được chiếu sáng với các cường độ $I = 0,025$; $0,05$; $0,5$ và $1,5 \text{ mW/cm}^2$ lần lượt được khảo sát.



Hình 4: Ảnh cấu trúc hình thái của hỗn hợp PEA-Rh/HEMA với các thành phần phần trăm về khối lượng của PEA-Rh và cường độ chiếu sáng khác nhau

Nhằm khảo sát ảnh hưởng của thành phần phần trăm của các cấu tử thành phần lên cấu trúc hình thái của hệ, chiều dài đặc trưng (characteristic length) (ξ) của cấu trúc hình thái được tính toán bằng phương pháp phân tích 2D-Fast Fourier Transform.

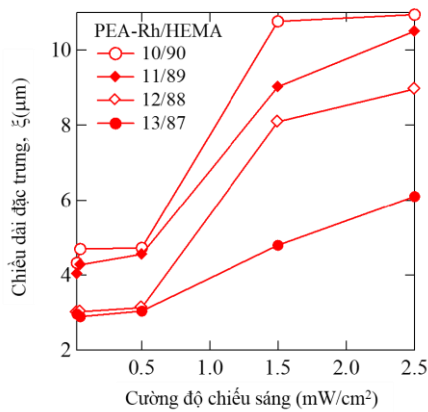


Hình 5: Ảnh hưởng của phần trăm khối lượng PEA-Rh trong hỗn hợp PEA-Rh/HEMA đến chiều dài đặc trưng được khảo sát với cường độ chiếu sáng I = 0,05; 0,5 mW/cm²

Hình 5 thể hiện mối quan hệ giữa chiều dài đặc trưng và phần trăm khối lượng của PEA-Rh trong hỗn hợp ứng với hai cường độ chiếu sáng I = 0,05; 0,5 mW/cm². Với cả hai cường độ chiếu sáng, chiều dài đặc trưng (ξ) của cấu trúc giảm khi thành phần phần trăm khối lượng của PEA-Rh tăng. Điều này có thể giải thích dựa vào sự gia tăng độ nhớt của hệ khi hàm lượng PEA-Rh tăng. Độ nhớt tăng làm giảm khả năng linh hoạt của hệ phản ứng. Từ đó, làm giảm khả năng khuếch tán cũng như khả năng kết hợp giữa các cấu tử cùng pha. Do đó, chiều dài đặc trưng (ξ) của cấu trúc giảm.

Thêm vào đó, từ ảnh cấu trúc hình thái (hình 4), chiều dài đặc trưng (ξ) của cấu trúc được phân tích dựa trên mối quan hệ với cường độ chiếu sáng. Mối quan hệ này được khảo sát đối với các hỗn hợp PEA-Rh/HEMA có các thành phần phần trăm khác nhau của hai cấu tử (hình 6). Kết quả phân tích đưa ra một kết luận mang tính thống nhất đối với các thành phần phần trăm khác nhau của hai cấu tử; đó là chiều dài đặc trưng (ξ) tăng theo chiều tăng của cường độ chiếu sáng. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả khảo sát động học phản ứng polyme hóa của HEMA. Khi cường độ chiếu sáng tăng, khối lượng phân tử trung bình của PHEMA tạo thành giảm. Khi đó, sự giảm khối lượng phân tử dẫn đến

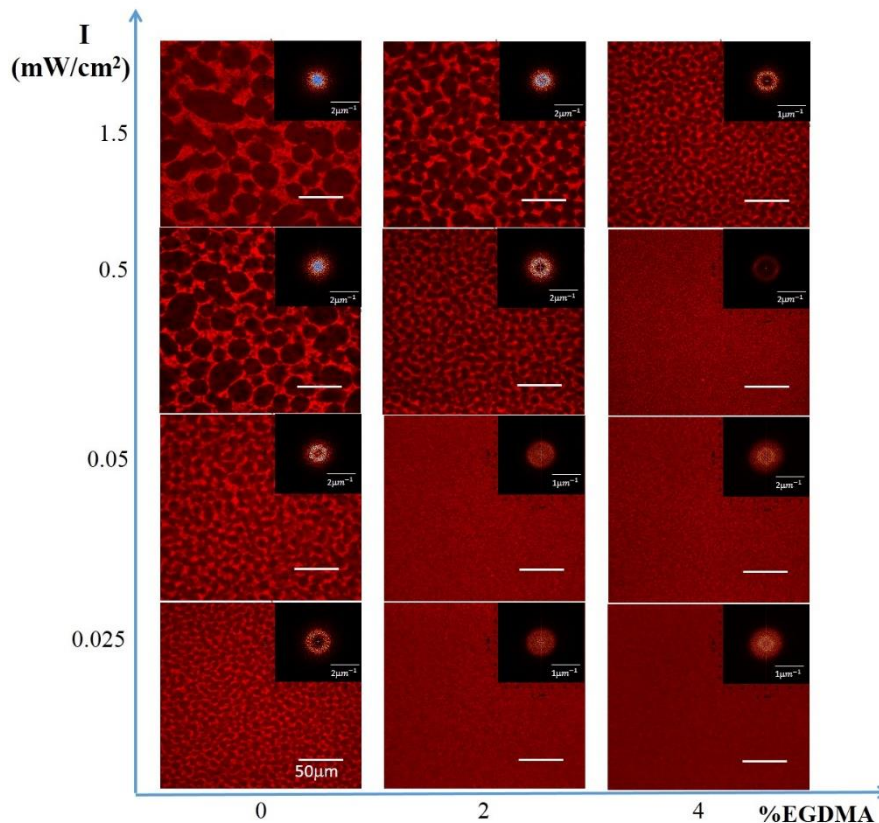
giảm độ nhớt của hệ phản ứng.



Hình 6: Ảnh hưởng của cường độ chiếu sáng vào chiều dài đặc trưng của cấu trúc hình thái được khảo sát trên hỗn hợp PEA-Rh/HEMA

3.3. Cấu trúc hình thái của hỗn hợp PEA-Rh/HEMA với các thành phần phần trăm về khối lượng của chất khâu mạng và cường độ chiếu sáng khác nhau

Bên cạnh việc khảo sát các yếu tố như cường độ chiếu sáng, thành phần phần trăm về khối lượng của hai cấu tử trong hỗn hợp PEA-Rh/HEMA, bài báo đã tiếp tục mở rộng nghiên cứu ảnh hưởng của chất khâu mạng lên cấu trúc hình thái của hệ. Etylen Glycol Dimetacrylat (EGDMA) được biết đến như một chất khâu mạng được sử dụng phổ biến trong các polyme gốc vinyl, acrylic. Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của chất khâu mạng EGDMA lên cấu trúc hình thái của hỗn hợp PEA-Rh/HEMA trong quá trình polyme hóa HEMA. Hình 7 tổng hợp cấu trúc hình thái của hệ khi thành phần phần trăm về khối lượng của EGDMA thay đổi từ 0; 2 và 4 %.

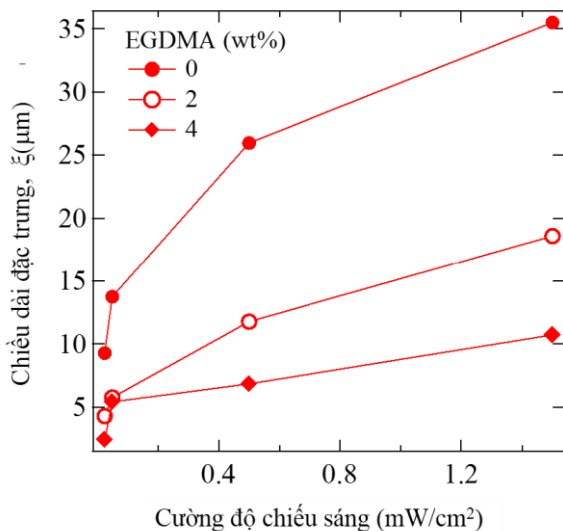


Hình 7: Ảnh hưởng của thành phần phần trăm của chất khâu mạng EGDMA ở các cường độ chiếu sáng khác nhau đến cấu trúc hình thái của hỗn hợp PEA-Rh/HEMA

Nhằm khảo sát ảnh hưởng của thành phần phần trăm về khối lượng của chất khâu mạng EGDMA và cường độ chiếu sáng lên cấu trúc hình thái của hệ, chiều dài đặc trưng (ξ) của cấu trúc hình thái được tính toán bằng phương pháp phân tích 2D-Fast Fourier Transform (2D-FFT). Hình 8 thể hiện mối quan hệ giữa chiều dài đặc trưng (ξ) và cường độ chiếu sáng.

Kết quả phân tích cho thấy chiều dài đặc trưng (ξ) tăng khi cường độ chiếu sáng tăng. Kết quả này tương tự như trường hợp chất khâu mạng không tham gia vào hệ phản ứng. Mặt khác, khi thành phần phần trăm về khối lượng của chất khâu mạng EGDMA tăng, chiều dài đặc trưng (ξ) của cấu trúc giảm. Với sự hiện diện của EGDMA, mạng không gian tạo thành đã cản trở sự linh động, khả năng

khuyết tán của các monomer chưa tham gia phản ứng [14]. Chính vì vậy, quá trình phân pha bị ảnh hưởng trực tiếp. chiều dài đặc trưng (ξ) tăng khi cường độ chiếu sáng tăng. Kết quả này tương tự như trường hợp chất khâu mạng không tham gia vào hệ phản ứng.



Hình 8: Ảnh hưởng của phần trăm khối lượng EGDMA trong hỗn hợp PEA-Rh/HEMA được khảo sát với cường độ chiếu sáng $I = 0,05; 0,5 \text{ mW/cm}^2$

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã trình bày các kết quả thực nghiệm về động học phản ứng polyme hóa quang học của 2-hydroxyethyl metacrylat (HEMA) và ảnh hưởng của quá trình phản ứng vào quá trình phân chia pha của 2 cấu tử, từ đó dẫn đến sự thay đổi các đặc điểm của cấu trúc hình thái của hỗn hợp PEA-Rh/HEMA. Cụ thể:

(1) Độ chuyển hóa của phản ứng polyme hoá chịu ảnh hưởng của hiệu ứng Trommsdorff-Norrish và tỉ lệ thuận với cường độ chiếu sáng.

(2) Sự có mặt của 10 % PEA-Rh về khối lượng đã làm gia tăng hiệu suất phản ứng polyme hóa của HEMA do sự dao động nồng độ cục bộ trong hệ khảo sát.

(3) Ảnh cấu trúc hình thái của hệ PEA-Rh/HEMA khẳng định chiều dài đặc trưng (ξ) tăng khi cường độ chiếu sáng tăng. Kết quả này cho thấy ảnh hưởng của động học phản ứng polyme hóa lên đặc điểm cấu trúc hình thái.

(4) Chiều dài đặc trưng (ξ) của cấu trúc tăng khi cường độ chiếu sáng tăng cả trong trường hợp có và không có chất khâu mạng. Ngoài ra, chiều dài đặc trưng (ξ) của cấu trúc cũng tăng theo chiều tăng nồng độ của chất khâu mạng.

Lời cảm ơn. Tác giả xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến GS. TS. Quí Trần Công Miyata đã góp ý nhằm hướng dẫn, hỗ trợ tác giả trong thời gian thực hiện nghiên cứu tại Viện Công Nghệ Kyoto, Nhật Bản.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- O. Wichterle. in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **15**, H. F. Mark, N. G. Gaylord, and N. M. Bikales, Eds., Wiley-Interscience, New York 273-291 (1971).
- B. D. Ratner and A. S. Hoffman. in *Hydrogels for Medical and Related Applications*, J. D. Andrade, Ed., ACS Symposium Series 31, American Chemical Society, Washington, DC, p. 1 (1976).
- N. A. Peppas, Ed. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Vols. I-III, CRC Press, Boca Raton, FL, (1987).
- V. Kudela. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **7**, 2nd Ed., H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz (eds.), Wiley, New York, 783 (1987).
- S. H. Gehrke and P. I. Lee. in *Specialized Drug Delivery Systems, Manufacturing and Production Technology*, P. Tyle, Ed., Dekker, New York, 333 (1989).
- J. -P. Montheard, M. Chatzopoulos, and D. Chappard. *2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA): Chemical properties and applications in biomedical fields*, J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C, **32**, 1, 1-34 (1992).
- A. -B. Clayton, T. -V. Chirila and X Lou. *Hydrophilic sponges based on 2-hydroxyethyl methacrylate. V. Effect of crosslinking agent reactivity on mechanical properties*, Polym. Int., 44 201 (1997).
- L. Flynn, P. D. Dalton, M. S. Shoichet. *Fiber templating of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) for neural tissue engineering*, Biomaterials, **24(23)**, 4265-4272 (2003).
- K. L. Robinson, M. A. Khan, M. V. de Paz Báñez, X. S. Wang, and S. P. Armes. *Controlled Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate by ATRP at Ambient Temperature*, Macromolecules, **34(10)**, 3155-3158 (2001).
- J. V. M. Weaver, I. Bannister, K. L. Robinson, X. Bories-Azeau, and S. P. Armes. *Stimulus-Responsive Water-Soluble Polymers Based on 2-Hydroxyethyl Methacrylate*, Macromolecules, **37(7)**, 2395-2403 (2004).
- D.-T. Van-Pham, K. Sorioka, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, *Physical Aging of Photo-crosslinked Poly(ethyl acrylate) Observed in the Nanometer Scales by Mach-Zehnder Interferometry*, Polymer Journal, **41(4)**, 260-265 (2009).

12. R. G. W. Norrish and E. F. Brookman. *The Mechanism of Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate*, Proceedings of The Royal Society of London, Series A, **171(945)**, 147-171 (1939).
13. E. Trommsdorf, H. Kohle, P. Lagally. *Makromol. Chem.*, **1**, 169 (1948).
14. C. -W. Huang, Y. -M. Sun, W. -F. Huang. *Curing Kinetics of The Synthesis of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) with Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA) as a Crosslinking Agent*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **35(10)**, 1873-1889 (1997).

Liên hệ: **Văn Phạm Đan Thủy**

Trường Đại học Cần Thơ

Khu II, Đường 3/2, Quận Ninh Kiều, Thành phố Cần Thơ, Việt Nam

E-mail: vpdthuy@ctu.edu.vn.