

由两种单体借助酯交换反应制备三元共聚物*

徐若璞 张文传 李桂兰

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都)

摘 要

本文讨论了甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸在乙醇中进行溶液聚合时, 借助酯交换反应, 在该亲水体系中引入第三疏水组分, 从而制备三元共聚物的可行性。

关键词: 甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、共聚合

甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸的共聚物可以提供足以杀死精子的酸性环境而用作男性避孕药。但用于体内的生物材料除了必要的亲水性外, 还应具有一定的疏水性。通常是在亲水体系中加入疏水单体进行共聚。考虑到用作药物的高分子对其分子量有一定的要求则不需很高的分子量, 采用上述两种单体在乙醇中进行溶液聚合, 借助酯交换及酯化反应, 也可在该亲水体系中引入第三疏水组分, 制备既亲水又疏水性的三元共聚物, 较之一般三元共聚物制备方法更为简便。因此, 本文就反应的可行性和酯交换等反应的定量问题进行了探讨。结果表明, 本方法能制得组分稳定的三元共聚物。

实 验 部 分

甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 和甲基丙烯酸 (MAC) 使用前蒸馏纯制。HEMA 中的双甲基丙烯酸乙二醇酯用正己烷抽提除去, 等重量分数的 HEMA 和 MAC 用乙醇配成 10% 溶液, 加入单体重量分数 0.5% 的过氧化二苯甲酰, 在氮气保护下回流搅拌反应 6 小时。反应物用石油醚沉淀得胶状聚合物, 水洗后 50℃ 真空干燥。产品为白色固体物。共聚物羧基含量用滴定法测定^[1]。羟基含量用经典的乙酰化法测定。

结 果 与 讨 论

1. 单体在聚合时与溶剂的反应

亲水单体 HEMA 和 MAC 在不同的溶剂中进行共聚, 所得产物的 ¹H-NMR 谱图如图 1 和 2。

由图可看出, 当聚合反应在乙醇中进行时, 在化学位移为 1.08 和 3.47ppm 处出现了乙酯基团的三重峰和四重峰。结果表明, 二种亲水单体在乙醇中聚合时, 发生了酯交换和

* 1986年1月15日收到

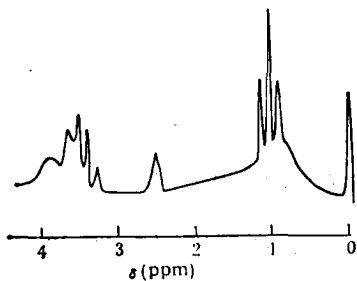


图1 HEMA 和 MAC 在乙醇中合成的共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 图

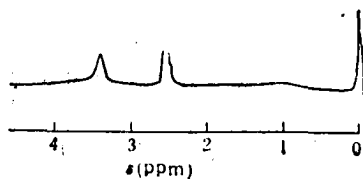


图2 HEMA 和 MAC 在二甲基甲酰胺中合成的共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 图

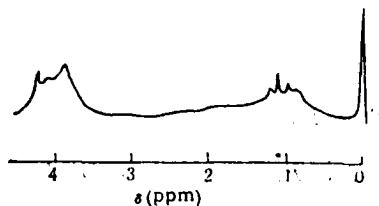


图3 HEMA 在乙醇中合成聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 图

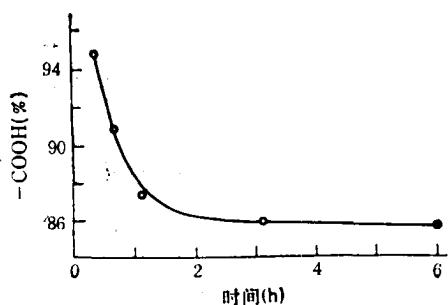


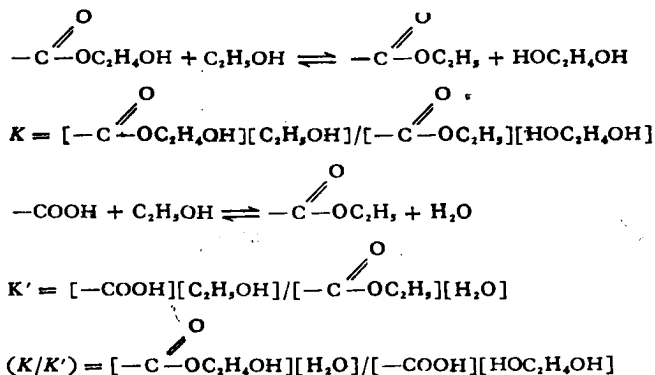
图4 MAC 在乙醇中聚合时聚合物羧基含量与聚合时间的关系

酯化反应,从而在亲水的二元共聚分子链节中引入了疏水的第三组分。在二甲基甲酰胺中聚合则仍得到二元共聚物。

图3和4表明,酯交换和酯化反应不但发生,而且是逐步进行的。

2. 酯交换和酯化反应的定量讨论

假设酯交换和酯化反应是在单体与聚合物之间均匀进行。当转化率达到一定程度时,该反应达平衡:



反应常数的比值仅依赖于单体的浓度。即是,单体用量比率为一定值时,生成的酯基的总量是一定的。所以,在这样的条件下合成的三元共聚物的组分也应是稳定的。

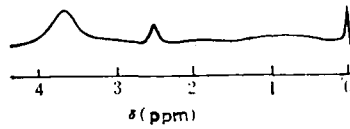
图5 HEMA 和 MAC 在乙醇中反应 10 分钟共聚物的 ¹H-NMR 图

图5表明,酯交换和酯化反应在开始的10分钟内几乎没有发生(10分钟内转化率小于4%)。该三元体系可作为二元共聚体系处理。在这样的情况下,用分析羧基的方法^[1]测定了共聚物的羧基含量。用 TRS-80 微型计算机计算了单体的竞聚率^[2]($M_1 = \text{HEMA}$, $r_1 = 1.62 \pm 0.23$; $M_2 = \text{MAC}$, $r_2 = 0.29 \pm 0.07$; 聚合温度为 78°C)。

将 r_1 和 r_2 代入共聚方程:

$$F_1 = (r_1 f_1 + f_1 f_2) / (r_1 f_1 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2) \quad (1)$$

便得到共聚物瞬时组分 (F_1 -克分子分数)与单体组分(克分子分数 f_1) 的关系曲线如图6所示。

共聚物的克分子分数 F_1 对转化率 c 有如下关系^[3]:

$$\ln(1 - c) = \int_{(f_1)_t}^{(f_1)_t'} df_1 / (F_1 - f_1) \quad (2)$$

用式(1)代入(2)难于直接积分。在 $f_1 = 0.1-0.5$ 区间将 F_1-f_1 共聚曲线用线性回归法

表1 HEMA 和 MAC 共聚物组分分析结果

实验编号	转化率 (%)	羧基含量 (%)		羟基含量 (%)		酯化量 (%)	酯交换量 (%)	酯基总量 (%)
		计算值	实测值	计算值	实测值			
1	80.4	39.8	43.3	60.2	36.9	-3.5	23.3	19.8
12	98.0	40.2	40.9	59.8	36.1	-0.7	23.7	23.0
13	85.7	40.1	43.0	59.9	37.6	-2.9	22.3	19.4
16	82.5	38.0	40.0	62.0	36.0	-2.0	26.0	24.0
18	83.7	39.1	40.9	60.9	34.9	-1.8	26.0	24.0

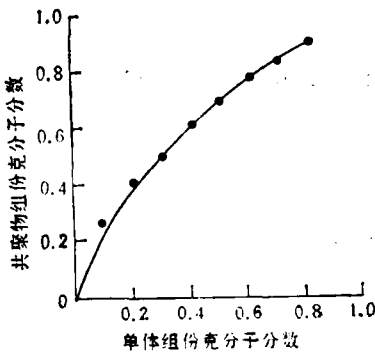


图6 PHEMA-MAC 共聚曲线图

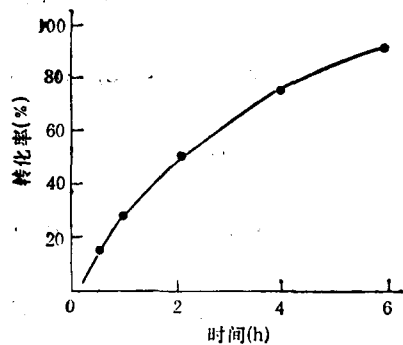


图7 聚合时间与转化率的关系

简化为直线:

$$F_1 = 1.04f_1 + 0.17 \quad (\text{标准差 } s = 0.026, \text{ 相关系数 } R = 0.99) \quad (3)$$

将式(3)代入式(2)积分得到单体克分子分数与转化率之间的关系如下:

$$(f_{1,t} + 4.25)/(f_{1,0} + 4.25) = (1 - c)^{0.04} \quad (4)$$

令 N 为在 t 时, 两种单体的总克分子数, 则在 t 时刻单体进入共聚物的克分子数分别为:

$$P_1 = N[(f_1)_t - (f_1)_0(1 - c)] \quad (5)$$

$$P_2 = N[(f_2)_t - (f_2)_0(1 - c)]$$

共聚物的克分子分数便可由下式计算。

$$F_1 = P/(P_1 + P_2), \quad F_2 = P_2/(P_1 + P_2) \quad (6)$$

由 HEMA 和 MAC 在乙醇中合成的共聚物, 其组分计算和实测结果列于表 1。如果酯的交换和酯化反应没有发生, 在理论上由式(4、5、6)计算出羧基与羟基的重量百分数的总和应为 100%。但实际上, 由于酯基的形成, 使测定结果与计算结果产生了一定的差值。如果单体纯度为 100%, 则计算值与实测值的总差数可看作是共聚物中因酯交换和酯化反应所产生的酯基的总数。表 1 说明, (1) 共聚物的组分大致是稳定的; (2) 酯交换与酯化反应比较, 酯交换占优势。对于羧基含量, 计算值与实测值的差数为负值, 这可能是由于在平衡反应中, 生成的酯基部分水解造成羧基含量实测值偏高。

3. 聚合时间与转化率的关系

由于 HEMA 中的双酯反应前已除去, 反应始终为均相反应。聚合反应 6 小时转化率在 85% 左右。

参 考 文 献

- [1] Eva Prokopová, Miroslav Stol, Eva Knižáková, Miloslav Bohdanecký, *Makromol. Chem.*, **1979**, 180, 615—624.
- [2] 罗春樵、杨开琼, 西南微机应用交流会机算机应用, **1982**, (4), 25.
- [3] 林尚安、陆耘、梁兆熙, 《高分子化学》, 北京, 科学出版社, **1982**, 604—605.

SYNTHESIS OF TERNARY COPOLYMER FROM TWO MONOMERS BY ESTER EXCHANGE

XU Ruopu ZHANG Wenchuan and LI Guilan

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu)

ABSTRACT

In this paper it is discussed that hydrophobic group, the third unit, was introduced in a hydrophilic molecular chains by the reactions of ester exchange and esterification when hydroxyethyl methacrylate and methacrylic acid copolymerized in alcohol.

Key words

Hydroxyethyl methacrylate, Methacrylic acid, Copolymerization