

## 含胺基功能性单体的聚合研究

### XV. 含吗啉基丙烯酸酯类所构成的氧化还原引发体系及其水凝胶\*

张贞浴 于春梅 张 勇

(黑龙江大学化学系, 哈尔滨, 邮政编码: 150080)

李 福 绵

(北京大学化学, 北京, 邮政编码: 100871)

#### 摘 要

本文研究了含吗啉基的丙烯酸酯类, 甲基丙烯酸-2-吗啉基乙酯 (MPEMA) 和甲基丙烯酸-2-N-吗啉基异丙酯 (MPIPMA) 与过硫酸盐构成的引发体系引发丙烯酰胺的聚合。它们不仅参与氧化还原引发反应, 还参与丙烯酰胺的聚合物链中, 以此引发体系可以获得粘均分子量在  $10^7$  以上的聚丙烯酰胺。这些单体的水溶液在过硫酸盐作用下, 很易在室温下聚合, 对其轻度交联聚合物的吸水能力, 及对热的行为进行了研究。

**关键词** 甲基丙烯酸-2-吗啉基乙酯, 甲基丙烯酸-2-N-吗啉异丙酯、可聚合叔胺、吸水能力、氧化还原引发体系、微相分离

一些含有吗啉残基的聚合物, 由于其亲水性及所表现出的抑制路易斯肿瘤扩散作用, 作为医用材料, 高聚物药物载体而被瞩目<sup>[1]</sup>。关于含吗啉的丙烯酰衍生物, 我们曾报道了 N-(N'-次甲基吗啉) 取代丙烯酰胺类<sup>[2]</sup> 甲基丙烯酸-2-羟基-3-吗啉基丙酯<sup>[3]</sup> 在过氧化二酰引发的聚合, 以及在芳酮敏化下的光聚合。含有 N-取代吗啉残基的丙烯酰衍生物属可聚合的脂肪叔胺类, 它们能够表现出和我们先前所报道过的一系列可聚合叔胺那样, 与过氧化月桂酰, 过硫酸盐形成氧化还原引发体系引发其自身及其它烯类单体聚合<sup>[2,4]</sup>。本文研究了含有吗啉基的丙烯酸酯类, 甲基丙烯酸-2-N-吗啉乙酯 (MPEMA), 甲基丙烯酸-2-N-吗啉异丙酯 (MPIPMA) 与过硫酸钾所构成的氧化还原引发体系引发水溶性单体丙烯酰胺的聚合。此体系和前文报道的脂肪叔胺基取代丙烯酰胺等一样, 也可获得分子量在一千万以上的聚丙烯酰胺<sup>[5]</sup>。吗啉基是亲水性基团, 含有吗啉基的 P(MPEMA) 的轻度交联物, 即作为水凝胶的性质也为我们所关切。除了吸水性外, 还观察了 MPEMA 聚合物的水溶液对热刺激的反应。

\* 1990年2月7日收到。

## 实 验 部 分

**原料:** 甲基丙烯酸、氯化亚砷、吗啉、环氧乙烷、环氧丙烷均为化学纯。过硫酸钾为分析纯。

甲基丙烯酰氯按常规方法由甲基丙烯酸和氯化亚砷合成。吗啉乙醇, 吗啉异丙醇参照文献 [6] 方法, 由吗啉分别和环氧乙烷、环氧丙烷反应, 分别收集 80—82°C/9.36 毫巴, 62—65°C/4.02 毫巴馏份。

**MPIPMA 的合成<sup>[7]</sup>:** 将溶有 0.5 mol 甲基丙烯酰氯的 40 ml 苯溶液, 在 5—10°C 下滴加至溶有 0.45 mol 吗啉异丙醇, 0.5 mol 三乙胺及少量吩噻嗪的 200 ml 苯溶液中, 然后在 40—50°C 下反应 10 小时, 用稀碳酸钠溶液洗涤后, 干燥, 蒸除苯, 减压下收集 82—83°C/0.67 毫巴馏份。

以同样方法制备 **MPEMA**, 收集 66—68°C/0.43 毫巴馏份。

**聚合:** 聚合反应是在 ±0.1°C 的恒温水槽中, 以体积约为 4 ml 的膨胀计跟踪, 体系在聚合前经氮气充分置换空气。

**聚丙烯酰胺的分子量:** 以水做溶剂, 25°C 下, 用粘度法测定并按下式计算<sup>[8]</sup>

$$[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} \cdot M^{0.66}$$

水凝胶的制备及其吸水能力的测定:

取 0.8 克 **MPEMA**, 分别加入其重量 1—7.5% 的 **N,N**-次甲基双丙烯酰胺(**MBA**m), 在 40°C 下以  $K_2S_2O_8$  引发聚合 4 小时, 然后在减压下 60°C 干燥至恒重。所得不同交联度的 **PMPEMA**, 用软水浸泡 36 小时, 拭干, 称重。

$$\text{吸水能力} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} (\text{g/g})$$

$W_1$ : 吸水前的水凝胶重 (g);

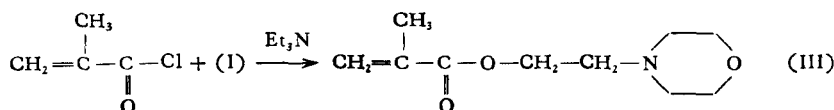
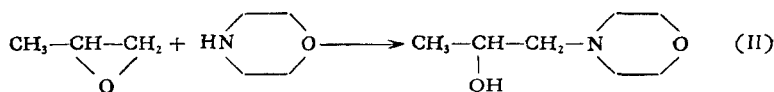
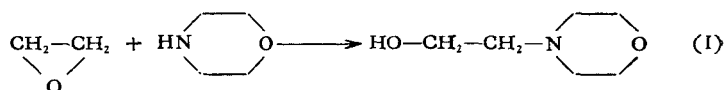
$W_2$ : 吸水后的水凝胶重 (g)。

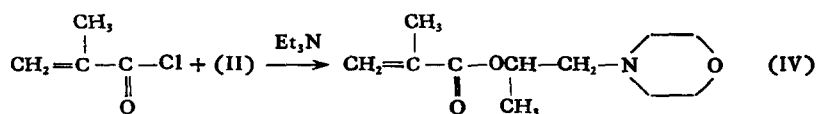
**P(MPEMA) 溶胶透光率的测定:** 将 20% 的 **P(MPEMA)** 水溶胶置于测定池中, 与其相同浓度的 **MPEMA** 单体溶液做参比, 以 721 分光光度计测其在不同温度下 620nm 的透光率。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 关于 **MPEMA** 及 **MPIPMA**

这两种单体是按下述反应合成:





关于这两种单体的合成虽有报道,但其性质及表征并不详尽。MPEMA 及 MPIPMA 可与苦味酸分别形成 1:2 及 1:1 的复盐,且具有较好的熔点,可用于进行元素分析。

表 1 是 MPEMA 与 MPIPMA 的性状及其与苦味酸复合物的元素分析结果。

MPEMA 及 MPIPMA 的红外光谱在波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1640 (双键) 1720 (羰基) 以及 1310, 2800 (三级胺) 处具有特征吸收峰。图 1, 2 分别是 MPEMA 和 MPIPMA 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图,结果表明所得产物是所预期的 III, IV 结构。

表 1 MPEMA 和 MPIPMA 的性状及苦味酸复合物

含吗啉基丙烯酸酯	外观	沸点	$n_D^{20}$	$D_4^{20}$	苦味酸复合物				
					元素分析*			熔点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	外观
					C	H	N		
MPIPMA	无色液体	83 $^{\circ}\text{C}$ /0.67 毫巴	1.4634	1.0156	46.51 (46.15)	5.05 (4.98)	12.87 (12.67)	142~ 144	浅黄色 针状结晶
MPEMA	无色液体	67 $^{\circ}\text{C}$ /0.43 毫巴	1.4682	1.0354	47.39 (47.76)	5.69 (5.90)	11.61 (11.16)	128~ 130	浅黄色 针状结晶

\* 括号内数字为理论值。

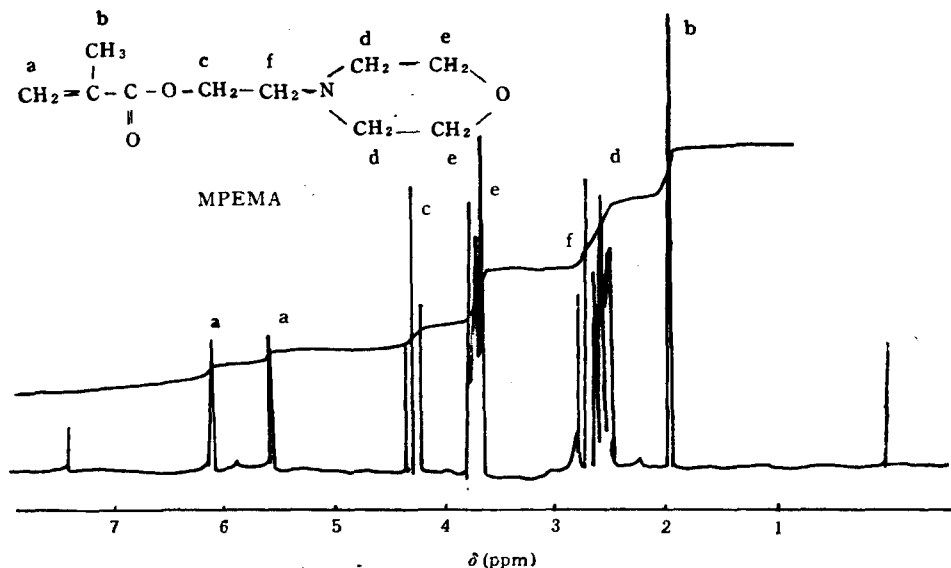


图 1 MPEMA 的  $^1\text{H-NMR}$  图

MPEMA 及 MPIPMA 单体溶于水,也溶于醇、丙酮、四氢呋喃、氯仿,二甲基甲酰胺等有机溶剂中,而在苯、石油醚中的溶解度较低。它们在光照下易发生聚合,其水溶液在过硫酸钾引发下极易聚合。

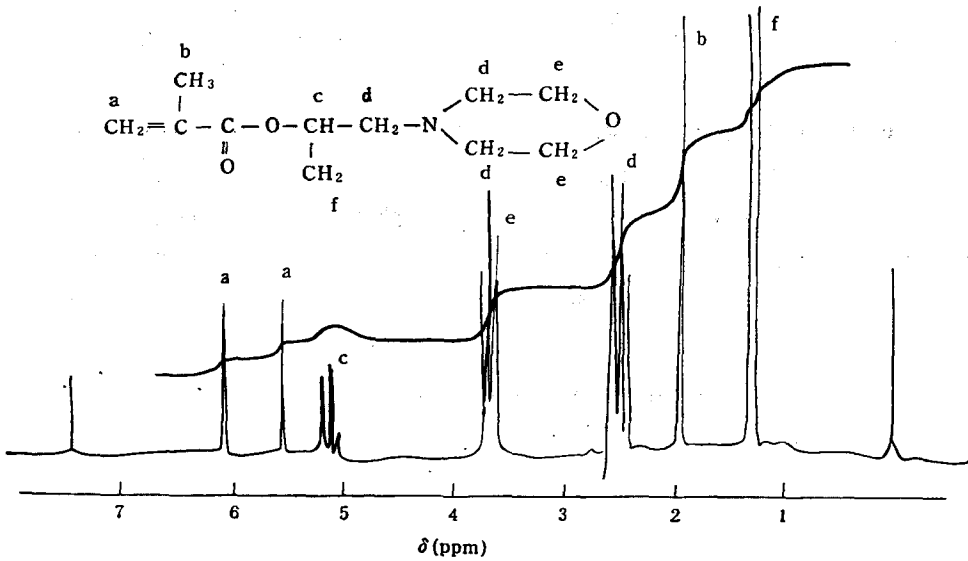


图2 MPIPMA 的 <sup>1</sup>H-NMR 图

**2. 含吗啉基丙烯酸酯与过硫酸盐构成的氧化还原引发体系**

N-取代吗啉是脂肪叔胺，和前报<sup>[2,5]</sup>的 N-取代丙烯酸胺一样也能和过硫酸盐构成氧化还原引发体系引发水溶性单体的聚合。MPEMA MPIPMA 不仅参与引发反应，其自身也参与聚合物链中。

(1) 聚合反应速率  $R_p$  与  $K_2S_2O_8$  浓度的关系

固定单体浓度  $[AAM] = 1.0 M$ ， $[MPIPMA] = 8 \times 10^{-4} mol$ ， $[MPEMA] = 4.0 \times 10^{-3} mol$ ，在  $0.5 - 4.2 \times 10^{-3} mol$  之间改变  $[K_2S_2O_8]$  于  $40^\circ C$  下分别进行丙烯酸胺水溶液聚合。测定时间转化率曲线，并由其求得反应速率  $R_p$ ，以  $R_p$  对  $[K_2S_2O_8]^{0.5}$  作图，则图 3 所示的直线，表明  $R_p \propto [K_2S_2O_8]^{0.5}$

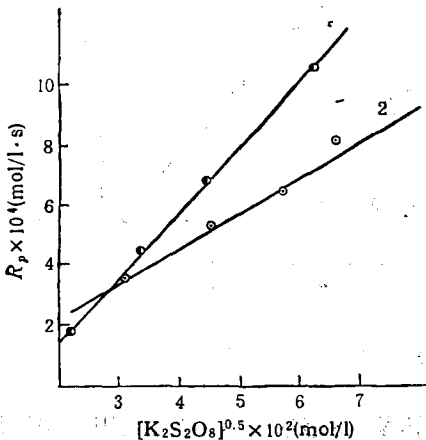


图3  $R_p$  与  $[K_2S_2O_8]^{0.5}$  图  
(1) MPEMA; (2) MPIPMA.

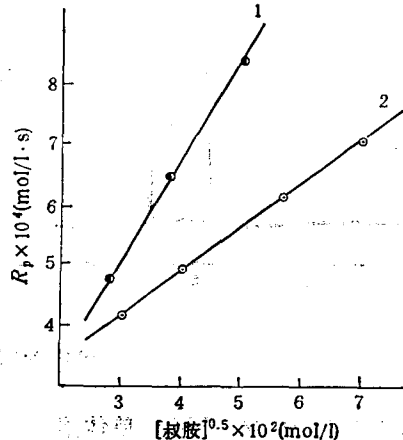


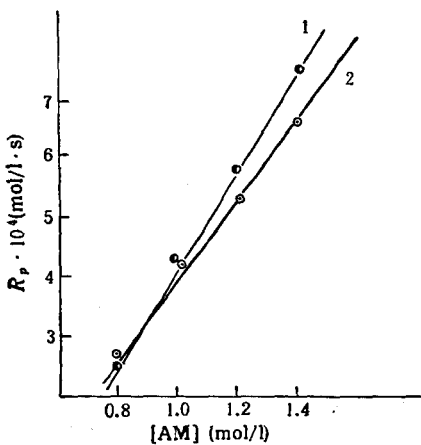
图4  $R_p$  与  $[叔胺]^{0.5}$  图  
(1) MPEMA; (2) MPIPMA.

## (2) 聚合反应速率与含吗啉基丙烯酸酯类单体浓度的关系

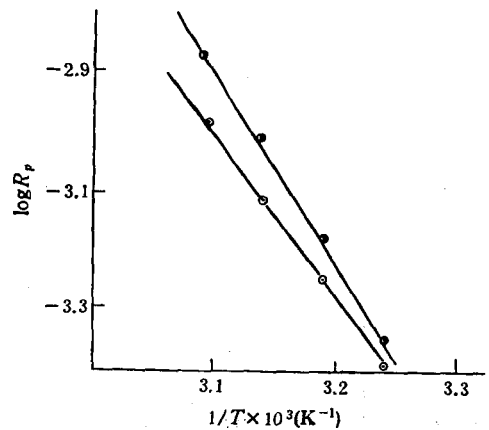
固定  $[AAm] = 1.0 \text{ mol}$ ,  $[K_2S_2O_8] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , 分别在  $0.8-4.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$  和  $0.5-4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  之间改变  $[MPIPMA]$  和  $[MPEMA]$  的浓度。测定  $40^\circ\text{C}$  下, 不同浓度下的时间-转化率关系, 计算出  $R_p$ , 以  $R_p$  对  $[MPIPMA]^{0.5}$  及  $[MPEMA]^{0.5}$  作图, 则得如图 4 的直线关系, 表明  $R_p \propto [MPIPMA]^{0.5}$ ;  $R_p \propto [MPEMA]^{0.5}$

## (3) 聚合反应速率与 AAm 浓度的关系

固定  $[K_2S_2O_8] = [MPIPMA] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,  $[K_2S_2O_8] = [MPEMA] = 4.0 \times 10^{-3}$ , 在  $0.8-1.2 \text{ mol}$  之间改变 AAm 的浓度。在  $40^\circ\text{C}$  下测得时间-转化率曲线, 由此计算出  $R_p$ , 图 5 为  $R_p$  对  $[AAm]$  作图。

图 5  $R_p$  对  $[AAm]$  图

(1) MPEMA; (2) MPIPMA.

图 6  $\log R_p$  对  $1/T$  图

(1) MPEMA; (2) MPIPMA.

从而求得这两种引发体系引发 AAm 聚合的速率方程分别是:

$$R_p = K_p [K_2S_2O_8]^{0.5} [MPIPMA]^{0.5} [AAm]$$

$$R_p = K_p [K_2S_2O_8]^{0.5} [MPEMA]^{0.5} [AAm]$$

该速度方程与前文<sup>[1]</sup>所报道的一致。

## (4) 聚合反应速率与聚合温度的关系

对  $[MPIPMA]$  体系, 固定  $[AAm] = 1.2 \text{ mol}$ ,  $[K_2S_2O_8] = [MPIPMA] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ; 对  $[MPEMA]$  体系, 固定  $[AAm] = 1.0 \text{ mol}$ ,  $[K_2S_2O_8] = [MPEMA] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ; 分别在  $35-50^\circ\text{C}$  范围内改变聚合温度, 测得时间-转化率曲线, 由此求得  $R_p$ , 图 6 为  $\log R_p$  对  $1/T$  作图。由图 6 的直线斜率分别求得聚合活化能  $E_{(MPIPMA)} = 11.1 \text{ Kcal/mol}$ ,  $E_{(MPEMA)} = 13.6 \text{ Kcal/mol}$ 。

$[MPEMA]-K_2S_2O_8$ ,  $[MPIPMA]-K_2S_2O_8$  所构成的引发体系的聚合活化能  $E_a$  值低, 如表 2 所示, 这与含吗啉基的丙烯酰胺, 即  $N(N'$ -次甲基吗啉) 甲基丙烯酰胺 (MMA) 和  $N(N'$ -次甲基吗啉) 丙烯酰胺 (MMAA), 在 LPO 引发下的聚合活化能  $13.4 \text{ Kcal/mol}$ ,  $9.2 \text{ Kcal/mol}$ <sup>[2]</sup> 相当, 也和前文<sup>[1]</sup>所报道的脂肪叔胺取代丙烯酰胺, 丙烯酸酯的  $E_a$  值相当, 所以它们属于氧化还原引发体系。

表 2 几种可聚合脂肪叔胺与  $K_2S_2O_8$  所构成引发体系引发 AAm 聚合的  $E_a$ 

可聚合脂肪叔胺	结 构 式	$E_a$		文献
		(kJ/mol)	(Kcal/mol)	
DMAEMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\    \\ \text{O} \end{array}$	36.4	8.7	[5]
DMAMMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\    \\ \text{O} \end{array}$	38.5	9.2	[5]
MPIPMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \\    \\ \text{O} \end{array}$	46.4	11.1	实验值
MPEMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \\    \\ \text{O} \end{array}$	56.9	13.6	实验值
MMMA	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	56.1	13.4*	[2]
MMAA	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \end{array}$	38.5	9.2*	[2]

\* 为 LPO 引发的聚合活化能。

## (5) 聚合条件对 PAAm 分子量的影响

[MPEMA]、[MPIPMA] 与 [DMAEMA] 类似, 采用 [MPEMA]- $K_2S_2O_8$  引发体系在不同条件下引发 AAm 聚合。用粘度法测得的分子量列于表 3。

表 3 聚合条件对 PAAm 分子量的影响\*

$[\text{MPEMA}] \times 10^3$ (mol/l)	$[\text{AAm}]$ (mol/l)	$M \times 10^7$
0.8	2.0	1.41
1.6	2.0	1.02
2.0	2.0	0.67
2.4	2.0	0.58
1.0	1.0	0.8
1.0	2.0	1.12
1.0	3.0	1.62

\* 聚合温度: 40°C.  $[\text{KPS}] = 1.6 \times 10^{-2} \text{mol}$ .

[MPEMA]- $K_2S_2O_8$  引发体系, 可得到分子量上千万的聚丙烯酰胺, 这可能是由于含叔胺单体具有引发和聚合双重作用引起聚合物链有较大的支化所致。加大含叔胺单体用



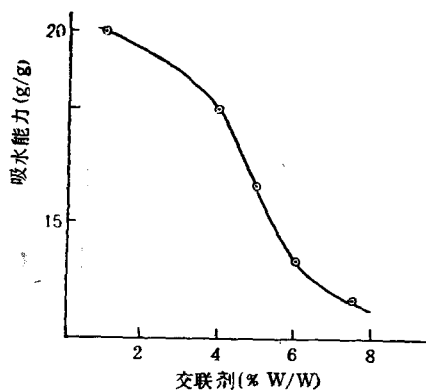


图9 不同交联剂用量与吸水能力的关系

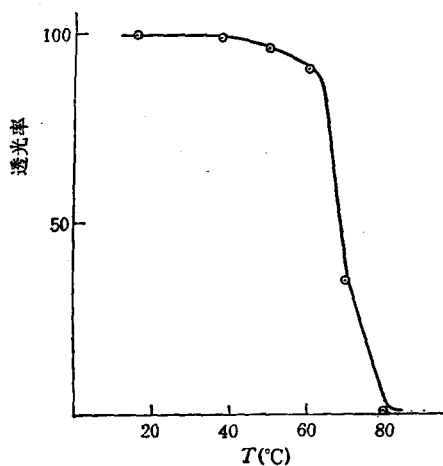


图10 P(MPEMA) 溶液在 630 nm 下的透光率与温度关系

变,这一事实说明交联不利于构象的改变。关于 N-取代丙烯酰胺的热刺激引起的相转变现象<sup>[9]</sup>虽已有许多报道;然而关于含吗啉基聚丙烯酸酯类尚少报道,这是甚有兴味的现象,这方面的研究工作正在进行之中。

## 参 考 文 献

- [1] Ferruti, P., Anusso, F., *J. Med. Chem.*, **1973**, 16, 496.
- [2] 张贞裕,周浩然,汪爱蓉,李福绵, *高分子学报*, **1987**, (2), 149.
- [3] 陈双基,俞淳,李福绵, *高分子学报*, **1989**, (3), 379.
- [4] Li FuMian, Wang Lin, Ding Yewei and Feng Xinde, *Polymer Commun. (China)*, **1985**, (2), 140.
- [5] 张贞裕,祖兴春,乔丽艳,李福绵, *高分子学报*, **1990**, (5), 623.
- [6] Causse, H., *U. S. Pat.*, 4,006,181 (1977); *Chem. Abstr.* 86: 1396449
- [7] Horne, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, (54), 2925.
- [8] Narkis, N. and Rebhum, M., *Polymer*, **1966**, (7), 513.
- [9] Tanaka, T., *Sci. Amer.*, **1981**, 249(1), 124.

## STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO GROUP

### XV. ACRYLIC MONOMERS HAVING MORPHOLINO-MOIETY ACT AS A COMPONENT FOR REDOX INITIATION SYSTEM AND HYDROGELS PREPARED THEREFROM

ZHANG Zhenyu, YU Chunmei, ZHANG Yong

(Department of Chemistry, Heilongjiang University, Harbin, Post code: 150080)

LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, Post code: 100871)

#### ABSTRACT

Polymerization of acrylamide initiated by the combination of 2-N-morpholinoethyl methacrylate (MPEMA) or 2-N-morpholinoisopropyl methacrylate (MPIPMA) with potassium persulfate were studied kinetically. The rate equations for AAM polymerization were given as  $R_p = K_p [K_2S_2O_8]^{0.5} [MPEMA]^{0.5} [AAM]$ ,  $R_p = K_p [K_2S_2O_8]^{0.5} [MPIPMA]^{0.5} [AAM]$  and the overall activation energies for the above polymerizations were obtained to be 11.1 Kcal/mol and 13.6 KCal/mol respectively. The UV analysis for the AAM polymer initiated by the above initiation systems showed that the polymerizable amines, MPEMA and MPIPMA not only join the redox initiation but also incorporate to the acrylamide polymer chains. A super high molecular weight,  $10^7$  of PAAM were obtained by using these initiation systems. The water-absorptivity of hydrogels prepared from MPEMA and methylenebisacrylamide as cross-linking agent was undertaken. It was also observed that the transparency of concentrated PMPEMA aqueous solution was sensitively depended on the temperature. Under room temperature the solution was transparent, when the temperature raised to 60°C, the solution became opaque and completely lost its transparence when temperature raised to upper 80°C.

**Key words** 2-N-Morpholinoethyl methacrylate, 2-N-Morpholinoisopropyl methacrylate, Redox Initiation System, Hydrogel, Temperature-response