

双酚-S-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚的聚合及其应用*

丘坤元 曹维孝 陆承勋 冯新德

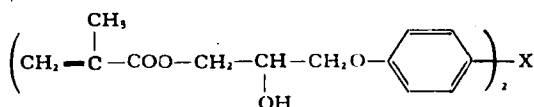
(北京大学化学系)

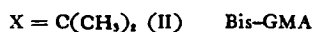
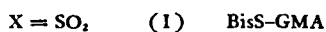
摘 要

以 MMA 为起始原料经转变为 GMA, 再与双酚-S 反应合成了一种新的含有砒基的交联剂 BisS-GMA. 这种双酚-S 型交联剂与 MMA 可以顺利地用紫外光或 BPO-胺体系引发聚合. 新的双酚-S 型交联剂 BisS-GMA 与双酚-A 型交联剂 Bis-GMA 相比, 具有活性高与粘结强度高两个显著优点. 它还可以和二氧化硅填料混合组成复合树脂, 经光引发或 BPO-DHET 体系引发聚合, 得到的复合树脂其物性已达到国外同类产品的水平. DHET 作为促进剂要比 DMT 性能好, 前者配制的交联剂液体组份贮存稳定性好, 经半年后而不“失活”, 后者配制的液体组份则在较短的时间内“失活”.

双丙烯酸酯类单体是一种重要的交联剂. 由于这类单体活性大, 可快速聚合, 在室温下经紫外光辐照固化, 近年来已成为重要的快速固化涂料、密封粘合剂、光敏树脂等的重要原料^[1-3]. 采用过氧化物-胺引发体系聚合时, 能在室温下快速固化. 由于它是双功能团单体, 聚合时放热量较小, 体积收缩小, 聚合后形成体型结构, 因此聚合物不溶不熔, 是一种热固性树脂. 将它与无机填料混合然后聚合, 可得复合树脂. 这种树脂具有强度高、耐磨、膨胀系数小的优点. 作为补牙用的复合充填树脂, 是一种新发展的医用高分子材料^[4]. 此外, 双丙烯酸酯类单体也是一种重要的厌氧粘合剂的原料^[5].

我们合成了一种新的含有砒基的双甲基丙烯酸酯类单体, 双酚-S-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚(简称 BisS-GMA, I), 是以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为起始原料, 通过三步反应合成的: 即先将 MMA 通过皂化反应成钠盐, 再与环氧氯丙烷反应转变为甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)^[6], 为了防止反应时聚合, 加入 2, 6-二叔丁基对甲酚(简称 DTBC)阻聚剂, 然后在三乙胺存在下与 4, 4'-二羟基二苯砒(又称为双酚-S 或 BisS 表示)反应而生成 BisS-GMA(I).





它可以在室温下快速聚合,引发聚合可以通过紫外光辐照,或采用过氧化苯甲酰(BPO)-N,N-二- β -羟乙基对甲苯胺(DHET),BPO-N,N-二甲基对甲苯胺(DMT)组成的氧化还原引发体系聚合。这种含有砜基的双酚-S型交联剂 BisS-GMA,与文献报导的双酚-A型交联剂 Bis-GMA^[7](II)(即双酚-A-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚)相比,前者具有较高的粘结强度(如抗剪切强度)与反应活性。当使用二氧化硅粉为填料时,由 BisS-GMA 聚合得到的复合树脂,其物理性能已达到国外作为医用高分子材料的复合充填树脂性能要求,临床使用效果尚好,是一种有前途的新材料。

实 验 部 分

原料:

N,N-二- β -羟乙基对甲苯胺(DHET):由对甲苯胺与2-氯乙醇按文献报导方法^[6]合成。经减压蒸馏提纯,沸点为179—183°C/0.5—1.1毫米汞柱, n_D^{20} 1.5667,放置时固化。分析 $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$,计算值N%7.17,实验值N%6.90,6.76。

N,N-二甲基对甲苯胺(DMT):由对甲苯胺与硫酸二甲酯反应,或由对二甲氨基苯甲醛经Ni-Al合金还原法合成,经减压蒸馏纯化。沸点72°C/1毫米汞柱, n_D^{20} 1.5440。

二氧化硅粉的处理:二氧化硅粉(上海试剂厂)粒度可通过200目筛孔,经稀盐酸处理、水洗、干燥后,再用有机硅偶联剂按文献^[7,9]方法处理。所用的有机硅偶联剂为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷(简称KH-570,中国科学院化学所合成样品),乙氧基三乙氧基硅烷(简称A-151,Fluka出品)。

安息香甲醚(BME)或乙醚(BEE):经石油醚(沸程30—60°C)重结晶得到白色的针状固体,前者熔点46—47°C,后者57—58°C。

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA):是按照我们实验室所用的新合成方法制备的^[6]。

4,4'-二羟基二苯砜(BisS,双酚-S):是我们实验室以苯酚与硫酸为原料合成的^[10],经水重结晶纯化。

其它:MMA,BPO,DTBC,对苯二酚(HQ),UV 327紫外线吸收剂,即2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑,均为化学试剂或化工产品。MMA经减压精馏提纯,UV 327紫外线吸收剂经乙酸乙酯重结晶纯化。

双酚-S-双(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)醚(BisS-GMA, I)的合成:0.5克分子 BisS 与 1克分子 GMA 按文献[11]方法合成。

聚合反应:

BisS-GMA 与 MMA的光引发聚合: BisS-GMA 交联剂经 MMA 稀释后,加入少量的安息香甲醚(BME)或乙醚(BEE)光敏剂,以40瓦的紫外灯辐照,发生共聚,很快固化成硬膜,其典型配方见表1。

光敏复合树脂:上述的 BisS-GMA 交联剂与 MMA 混合液以预先经有机硅偶联剂处理的二氧化硅粉混合,其用量是固体:液体为75—70:25—30,用40瓦紫外灯辐照,厚度<1.5毫米时,室温下2分后即可固化。如厚度为3毫米时,则要用二个灯进行双面

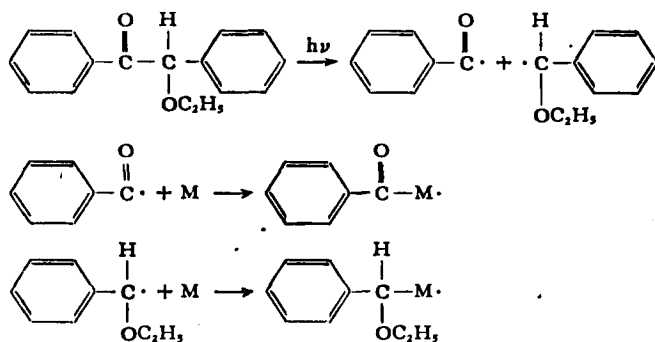
辐照。其配方如表 2 所示。

BPO-胺体系引发聚合复合树脂: 复合树脂是由固体与液体两组份组成, 使用 BPO-胺体系(如 BPO-DHET 或 BPO-DMT) 为氧化还原引发体系时, BPO 是在固体组份中, 而胺如 DHET 或 DMT 则在液体组份中, 当固体与液体比为 75:30(如 0.25 克:0.1 克)混合时, 则室温下 3—5 分即可固化。其典型配方见表 4。

结果与讨论

BisS-GMA 与 MMA 的光引发聚合及其应用

BisS-GMA 交联剂室温下为一极粘稠液体, 为便于操作可用 MMA 稀释, 这样得到的 BisS-GMA 与 MMA 的混合液, 加入少量安息香甲醚或乙醚光敏剂, 用波长 3000—4000 Å 的紫外灯辐照, 在室温下瞬时聚合固化。安息香甲醚或乙醚的效果相似, 后者较易提纯得固体, 因而主要用安息香乙醚为光敏剂。其引发聚合可表示如下:



上述体系按照表 1 的配方, 可作为快速固化的光引发聚合涂层、密封材料。由于聚合后形成具有交联结构的薄膜, 因此 BisS-GMA 交联剂用量不宜过多, 否则薄膜变脆。!

表 1 BisS-GMA 与 MMA 光聚合配方

项 目	化 合 物	重 量 份 数
交 联 剂	BisS-GMA	55-60
稀 释 剂	MMA	45-40
光 敏 剂	BEE 或 BME	2
稳 定 剂	DTBC, HQ	~0.01

上述交联剂也可应用于光敏复合树脂。这种树脂是由固体组份与液体组份组成的, 固体组份主要是经 KH-570 有机硅偶联剂处理的二氧化硅粉与少量的 BPO; 液体组份则由 BisS-GMA 交联剂与 MMA 稀释剂以及少量的光敏剂等组成, 其典型配方如表 2 所示。使用时将固体与液体按重量比为 70—75:30—25 混合, 再经紫外光辐照瞬时即可聚合而固化。这种光敏复合树脂的物理性质与下述的 BPO-胺体系引发聚合的复合树脂相似, 可参看表 5 数据。

表 2 光敏复合树脂的配方

组 份	化 合 物	重 量 份 数
固 体	二氧化硅粉*	100
	BPO	0.5
液 体	BisS-GMA	65
	MMA	35
	BEE	2
	DBTC, HQ	~0.01

* 经 KH-570 有机硅偶联剂处理

BPO-胺体系引发聚合

(1) 胺促进剂的影响:

由过氧化物与有机胺组成的一类引发体系,又称为有机的氧化还原引发体系^[12]。其中典型代表为过氧化苯甲酰(BPO)与N,N-二甲基苯胺(DMA)。有机胺也可称为促进剂,由于它可以促进BPO的分解,因此可以缩短其半衰期 $t_{1/2}$ 。除DMA外,当苯环上具有推电子基团的三级胺时,一般可加快BPO的分解,使 $t_{1/2}$ 更短,表3列举的DMA,DMT,DHET胺促进剂,都可以促进BPO的分解,而缩短 $t_{1/2}$ 。当采用这些胺与BPO组成引发体系时,均可提高MMA的本体聚合或PMMA-MMA聚合物-单体体系的聚合速度。其引发机理如下:

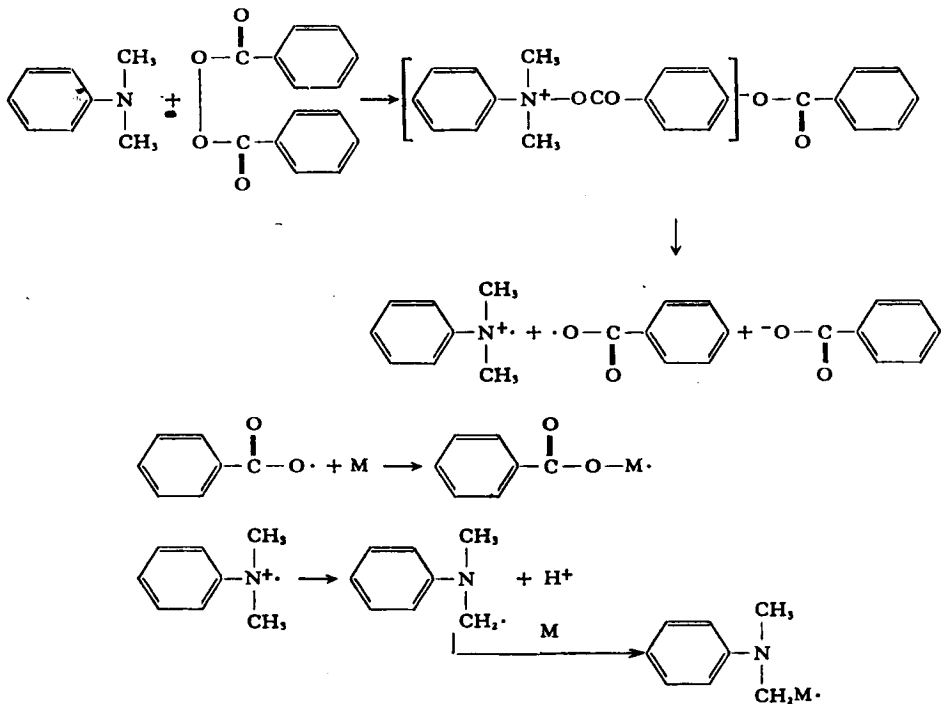

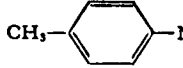
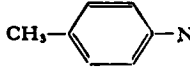


表 3 BPO-胺引发体系的半衰期 $t_{1/2}$ ^[13,14]

胺 促 进 剂	引 发 体 系	$t_{1/2}$
—	BPO	13 小时 (70°C)
 N(CH ₃) ₂ , DMA	BPO-DMA	13 分 (20°C)
 N(CH ₃) ₂ , DMT	BPO-DMT	5 分 (20°C)
 N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ , DHET	BPO-DHET	~5 分 (20°C)*

* 依据聚合反应估算值

表 3 中 BPO-DHET 的 $t_{1/2}$ 值是依据我们聚合试验^[15] 估算出来的, 我们研究聚合物-单体体系(聚合物是 MMA 与少量丙烯酸甲酯共聚物, 单体为 MMA) 时, 当固体共聚物与液体 MMA 分别含有 BPO 与胺各为 1%, 比较 BPO-DMT 与 BPO-DHET 为引发体系时, 对上述固体与液体糊状体系(1 克固体与 0.5 克液体混合)聚合的影响, 发现 DHET 的效果并不比 DMT 差, 如 20°C 时 BPO-DHET 引发体系树脂固化时间为 18—19 分, BPO-DMT 为 19.9 分; 而在 25°C 时前者为 10 分, 后者为 11 分。由此而估算出 BPO-DHET 的 $t_{1/2}$ 与 BPO-DMT 体系相近, 也是一有效的引发体系。

上述 BPO-DMT 与 BPO-DHET 引发体系, 不仅对于 PMMA-MMA 体系的聚合效果相似, 而且对于双酚-S 型交联剂 BisS-GMA 与双酚-A 型交联剂 Bis-GMA 的聚合效果也是很相似的, 但对其贮存稳定性有不同的效果。近年来有的专利报导^[9] 采用 DHET 为齿科复合充填树脂的促进剂, 则 Bis-GMA 交联剂与 DHET 组成的水剂, 具有较好的贮存稳定性、较快的固化速度以及树脂具有较好的色稳定性等优点。我们的实验表明无论是双酚-S 型或双酚-A 型交联剂, 当使用 DMT 为促进剂时, 则配制的复合树脂液体组份(即水剂)在贮存过程中会发生“失活”现象, 即与固体组份混合时固化速度变慢, 甚至长期不固化, 只有补加 DMT 才能正常地固化。但采用 DHET 为促进剂时, 则配制得到的液体组份可经较长的贮存期而不“失活”, 如含 0.7% 的 DHET, 经贮存半年后也仍有相当好的活性, 与固体组份混合时, 在室温下 3 分左右即可固化, 所以在我们的复合树脂的配方中使用 DHET 促进剂。

(2) 交联剂类型的影响:

文献^[11] 已报导双酚-S 型交联剂 BisS-GMA (I) 与双酚-A 型交联剂 Bis-GMA (II) 相比, 前者具有较高的粘结强度(如抗剪切强度)与聚合活性两个显著的特点。当上述交联剂参照表 4 配方作为复合树脂用时, 同样是 BisS-GMA 具有较高的聚合活性。如用双酚-S 型交联剂配制的复合树脂, 固体组份含 0.87% BPO, 液体组份中含 1% DHET, 20°C 室温调合则 2 分即可固化; 而采用双酚-A 型交联剂时, 则 BPO 为 0.87%, DHET 为 1.6%, 其固化时间为 10 分。因此用双酚-S 型交联剂时, 可以降低胺 DHET 的用量, 这对作为高分子医用材料大有裨益。

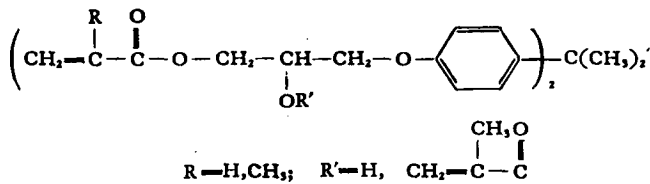
表 4 氧化还原引发复合树脂配方

组 份	化 合 物	重 量 份 数
固 体	二氧化硅粉	100
	PMMA*	4.5—5
	BPO	0.6—0.7
	颜料	适量
液 体	BisS-GMA	55—60
	MMA	45—40
	DHET	0.7
	DTBC, HQ	0.01
	UV-327	0.4

* PMMA 也可不用,其作用是改进粉剂与水剂的混合性能

复合树脂及其特性

复合树脂是近年来发展的一类医用高分子材料,可作为补牙充填材料。是一类芳烃热固性丙烯酸酯树脂 (Aromatic Thermosetting Acrylates)^[4]。其中典型的交联剂^[7,9,16]如下所示:



复合树脂可由固体组份(粉剂)与液体组份(水剂)组成,也可由制成两种含有充填料的糊状物组成。

表 5 复合树脂与齿科材料性能比较

名 称 项 目	复 合 树 脂*			复合充填 树脂** (国外产品)	自凝树脂**	银汞合金**
	I 型	II 型	光敏型			
抗压强度(公斤/厘米 ²)	1700—1800	1300—1400	1840	1260—2380	350—770	3900
抗拉强度(公斤/厘米 ²)	260—300	—	320	238—350	226—357	595
布氏硬度(公斤/毫米 ²)	38	38	41	25—35	17—19	90
膨胀系数*** (10 ⁴ /°C)	21—22	24	21	20—50	80	25
吸水率(%, 24 小时, 25°C)	0.15	0.14	0.2	0.22	—	—

* I, II 型系 BPO-DHET 引发体系; I 型与光敏型系用 KH-570 偶联剂处理二氧化硅,而 II 型则用 A-151 偶联剂

** 文献^[4,17]的数据

*** 膨胀系数由铁道科学院金属化学所协助测定

表 6 复合树脂耐磨性能

(试验条件: 干磨, 负荷重 16 公斤, 速度 0.4 米/秒, 时间 30 分; 对磨件为 45° 钢)*

项目 编 号	磨损宽度(毫米)	磨损重量(克)	磨擦系数	偶 联 剂	胺 促 进 剂
II	4.2—4.4	0.0097—0.0105	0.80	KH-570	DMT
III	4.4—4.6	0.0080—0.0110	0.75—0.76	KH-570	DHET
V	4.7—5.4	0.0100—0.0130	0.76—0.77	A-151	DHET
VII**	8.6—8.9	0.0300	0.44—0.45	—	DMT

* 耐磨性能由铁道科学院金属化学所协助测定

** VII 号是齿科用自凝树脂试样

我们采用双酚-S 型的 BisS-GMA 交联剂, 除按表 2 外也可按表 4 的配方来制得复合树脂。当固体组份与液体组份按 75—60:30 混合时, 室温下 3—5 分即可固化。复合树脂的物性可见表 5、表 6 的数据。表 5 与表 6 的物性数据表明:

(1) 无论是光聚合或 BPO-DHET 引发聚合得到的复合树脂, 其主要性能已达到国外同类产品的水平;

(2) 有机硅偶联剂对复合树脂的抗压强度有较大的影响, 对耐磨性次之, 而对硬度、膨胀系数、吸水率影响甚小。二氧化硅粉用 KH-570 处理的, 如表 5 中的 I 型及光敏型两种复合树脂, 都要比用 A-151 处理的如 II 型为好, 前二者的抗压强度可高出 300—400 公斤·厘米⁻²。至于 KH-570 处理二氧化硅粉时, 是用盐酸, 乙酸或氢氧化钠为催化剂, 其效果无显著差别。从复合树脂的耐磨性来说, 同样是 KH-570 处理的数据好些。

致谢: 本工作曾蒙中国科学院化学所提供 KH-570 偶联剂; 铁道科学院金属化学所协助测定复合树脂的膨胀系数与耐磨性能数据; 北京大学口腔医院口腔科、北京医学院附属口腔医院、北京医学院附属第三医院口腔科、北京市口腔医院、北京市海淀区门诊部口腔科等单位协助复合树脂的临床试验, 均此致谢。

参 考 文 献

- [1] Labana, S. S., ed., "Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers", Academic Press, New York, 1977, p. 535—546;
Labana, S. S., ed., "Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers", Amer. Chem. Soc., Washington, 1976.
- [2] Waller, D. E., *U. S. Pat.*, 3,629,187 (1971), *C. A.*, 76, 128324V (1972); *U. S. Pat.*, 3,709,866 (1973), *C. A.*, 78, 137388n (1973).
- [3] 永松元太郎, 乾英夫, "感光性高分子", 講談社サイエンティフィック, 1977, 第 7 章。
- [4] Lee, H., Neville, K., "Handbook of Biomedical Plastics", Pasadena Technology Press, Pasadena, 1971, Chapter 11.
- [5] 曹维孝, 化学通报 1978(5), 39.
- [6] 陆承勋、蒲雅琴、郭跃清, 化学通报 1978 (4), 12.
- [7] Bowen, R. L., *U. S. Pat.*, 3,066,112 (1962), *C. A.*, 58, 6999a (1962); *U. S. Pat.*, 3,194,783 (1965), *C. A.*, 63, 9757h (1965).
- [8] Ross, W. C. J., *J. Chem. Soc.*, 1949, 183. Freifelder M., Stone G. R., *J. Org. Chem.*, 26, 1477

- (1961).
- [9] Lee, Jr., H. L., Smith, F. F., Swartz, M. L., *U. S. Pat.*, 3,539,533 (1970); Chang R. W. H., *U. S. Pat.*, 3,452,437 (1969).
- [10] 黄祖秀等,“聚醚砜的研究”,北京大学“五四”科学讨论会,(1978).
- [11] 陆承勋、徐增力、冯新德,科学通报 23(8), 492 (1978), *C. A.*, 89, 163987d (1978).
- [12] Odian, G., “Principles of Polymerization”, McGraw-Hill, New York, 1970, p. 190; Walling, C., “Free Radicals in Solution”, Wiley, 1957, p. 590—592; 冯新德、丘坤元、毛善庆、王德信,高分子通讯 7(2), 96(1965).
- [13] Horner, L., Sherf K., *Ann.*, 573, 438 (1955); Lenz, R. W., “Organic Chemistry of Synthetic High Polymers”, Interscience Publishers, New York, 1967, p. 270.
- [14] Lal, J., Green, E., *J. Polymer Sci.*, 17, 403 (1955).
- [15] 北京大学化学系高分子教研室,自凝树脂的研究,未发表工作.
- [16] Stoffey, D. G., Heights, H., Lee, Jr., H. L., *U. S. Pat.*, 3,774,305 (1973).
- [17] 增原英一, 高分子 22, 638 (1973).

POLYMERIZATION OF BISPHENOL-S-BIS (3-METHACRYLATO-2-HYDROXY PROPYL) ETHER AND ITS APPLICATION

Qiu Kun-yuan, Cao Wei-xiao, Lu Cheng-xun and Feng Xin-de*

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

For cross-linking purpose, a new type aromatic dimethacrylate monomer containing sulfone group, bisphenol-S-bis (3-methacrylato-2-hydroxy propyl) ether (BisS-GMA) has been synthesized from methyl methacrylate through three steps: i.e. via saponification to glycidyl methacrylate and then reacted with bisphenol-S. This Bis-S type monomer BisS-GMA is more reactive toward cross-linking polymerization than the corresponding Bis-GMA type monomer, bisphenol-A-bis-(3-methacrylato-2-hydroxy propyl) ether, and the Bis-S type polymer shows greater adhesive strength than that of Bis-GMA. The radical polymerization is induced either by UV light or by peroxide-amine (BPO-DMT, BPO-DHET) redox system. Moreover, a typical composite resin consisting of some quartz filler pretreated with a silane coupling agent and the mentioned BisS-GMA binder, has been prepared with promising mechanical properties such as rather high compression strength, high hardness, low abrasion and low expansion coefficient.

* Voong Sing-tuh.