

# N-取代甲基丙烯酰胺共聚物的合成 ——苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 与羟基胺氨解反应的研究\*

李学芬 王身国 李执芬

(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

通过苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯 (St-MMA) 共聚物与羟基胺氨解反应, 进行线型可溶和交联不溶的两种 N-取代甲基丙烯酰胺共聚物的合成。线型可溶性共聚物是将 St-MMA 聚合所得的产物进行氨解得到; 交联小球是通过使 St-MMA-DVB 悬浮聚合产物氨解制备。为得到具有适度亲水性的共聚物, 考察了氨解条件; 用元素分析、红外光谱和核磁共振谱证实发生了氨解反应。实验结果表明, 通过控制共聚物的组成比, 交联度和氨解度, 以期获得具有预想亲水程度的甲基丙烯酰胺共聚物。

聚丙烯酰胺及其衍生物是一类重要的水凝胶, 在生物医学领域中, 得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。由于丙烯酰胺单体有毒, 聚合物中如不能完全除去单体, 作为医用材料是不适合的。Kopecek 等, 对 N-取代的和 N, N-二取代的聚丙烯酰胺做了很多研究工作, 着重研究了这类聚合物的合成、对生物体的相容性、在生物体内的稳定性、对代谢物的渗透性和机械性能等<sup>[2-7]</sup>; 认为这类 N-取代的丙烯酰胺衍生物不仅无毒而且生物相容性好, 在生物体内的稳定性也高。

本工作是合成一种新型的含有 N-取代甲基丙烯酰胺单元的共聚物, 使其组成既有多个氨基和羟基的亲水性成分和主链上含有苯乙烯单元的疏水性成分。我们采用酯类聚合物氨解的方法<sup>[8]</sup>, 先将苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和二乙烯苯混合物进行共聚合, 然后氨解, 得到了线型可溶和交联不溶的两种具有亲疏水性的甲基丙烯酰胺共聚物。并研究了反应条件和氨解前后共聚物性质。GIBSON 等<sup>[8]</sup>报导了苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物和 6-氨基己醇的氨解反应动力学。指出含有酯基聚合物的氨解反应是制备线型官能化聚合物的一种较好方法。

## 实 验 部 分

### 1. 原料

苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、2-羟乙基乙二胺、异丙醇胺和二乙醇胺均用普通方法纯

\* 1982年7月10日收到。

化;三乙烯二胺 (1, 4-diaza (2, 2, 2) bicyclooctane 简称 DABCO) 减压蒸馏纯化;偶氮二异丁腈 (AIBN) 在乙醇中重结晶二次;二缩二乙二醇二甲醚, 化学试剂。

## 2. 线型苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯 (St-MMA) 共聚物的制备

将不同克分子比的单体对 (St-MMA) 和引发剂 AIBN (单体量的 0.5%) 于 100ml 封管中, 配成 20% 的苯溶液, 通氮置换空气, 用液氮冷冻后, 抽真空, 反复充氮数次。在真空下封管后于  $60 \pm 1^\circ\text{C}$  恒温聚合 24 小时。共聚物在  $-30^\circ\text{C}$  甲醇中沉淀两次, 冻结干燥得白色粉末。产率约 50%。

## 3. 交联的 St-MMA 共聚物小球的制备

St-MMA 共聚物小球参考文献 [9] 的方法制备。按预定的配比称取苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、对-二乙烯苯和偶氮二异丁腈均匀混合后加到溶有少量聚乙烯醇的水溶液中。控制搅拌速度使单体混合物分散成合适的粒度后, 再加入悬浮稳定剂(九台膨润土), 继续搅拌 15 分钟后在氮气保护下于  $60 \pm 1^\circ\text{C}$  恒温聚合 24 小时, 然后用大量水冲洗去掉膨润土, 真空干燥后筛分。

## 4. St-MMA 共聚物的氨解

将 St-MMA 共聚物加到二缩二乙二醇二甲醚中 (20% 浓度), 再加过量的氨化试剂和催化剂 (DABCO)。在一定温度下搅拌, 停止反应后, 对于线型共聚物的氨解产物, 在  $-50^\circ\text{C}$  的乙醚中沉淀两次, 冻结干燥, 得黄色粉末, 对共聚物小球氨解后直接用砂蕊漏斗过滤, 再用大量水和乙醇淋洗数次, 得黄褐色小球。

## 5. 分析方法和仪器

(1) 共聚物组成: 由元素分析和  $^1\text{H-NMR}$  确定; (2) 氨解度: 由元素分析确定; (3) 吸水率: 约 1 克共聚物在 10ml 水中,  $40^\circ\text{C}$  浸泡 100 小时, 过滤、离心分离 10 分钟 (2000 转/分) 除去水, 称重得 ( $W_1$ ), 再在  $60^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重, 称重得 ( $W_2$ ), 计算吸水率:

$$\text{吸水率} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100\%$$

元素分析用 Carlo Erba Elemental Analyzer mod. 1102 分析仪测定;  $^1\text{H-NMR}$  用 250 兆核磁共振谱仪; 红外光谱用 JASCO-IR-A100。

# 结 果 和 讨 论

## 1. St-MMA 共聚物组成和氨解度测定

表 1. 线型 St-MMA 共聚物组成

| 试 样  | 共 聚 物 组 成       |                |                            |
|------|-----------------|----------------|----------------------------|
|      | 投 料 比<br>St:MMA | 元素分析<br>St:MMA | $^1\text{H-NMR}$<br>St:MMA |
| SM-1 | 80:20           | 70:30          | —                          |
| SM-2 | 60:40           | 56:44          | 55.5:43.5                  |
| SM-3 | 40:60           | 45:55          | 46.1:53.9                  |
| SM-4 | 20:80           | 26:74          | —                          |

共聚物的氨解程度用氨解度表示。用元素分析测定共聚物的 C 含量或由  $^1\text{H-NMR}$  测苯环上的氢原子和其余氢原子信号峰面积比,以确定共聚物的组成比,然后根据氨解产物的含氮量计算氨解度。

$$\text{氨解度} = \frac{\text{氨解的 MMA 克分子数}}{\text{共聚物中 MMA 克分子数}} \times 100\%$$

表 1 表明,元素分析和核磁共振法测得的组成比基本一致。

表 2 交联 St-MMA 共聚物组成比和氨解度

| 试 样    | 共 聚 物 组 成                 |                          | 氨 解 产 物            |              |
|--------|---------------------------|--------------------------|--------------------|--------------|
|        | 投 料 比<br>(mol)<br>St: MMA | 元素分析<br>(mol)<br>St: MMA | 元素分析<br>氮含量<br>(%) | 氨 解 度<br>(%) |
| SM-S-1 | 80:20                     | 82:18                    | 2.82               | 62.3         |
| SM-S-2 | 60:40                     | 67:33                    | 4.81               | 61.0         |
| SM-S-3 | 40:60                     | 50:50                    | 6.50               | 56.8         |
| SM-S-4 | 20:80                     | 30:70                    | 9.31               | 63.1         |

从表 1 和 2 看到,对于线型共聚物和交联共聚物的投料比虽然相同,但聚合后共聚物的组成比却不同,这是因为两种共聚物在不同的介质中进行聚合,线型共聚物是在有机介质中聚合,而交联共聚合是在水介质中进行的。由于苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯在水中的溶解度不同,对共聚物组成产生了影响。

## 2. 温度对氨解反应的影响

为选择适宜的氨解条件,对同一种 St-MMA 共聚物小球,用 2-羟乙基乙二胺在不同温度下进行氨解反应,以不同的时间间隔取样,并测定其氨解度,结果见图 1。表明:反应温度对氨解反应速度有影响。反应温度升高氨解快。当氨解反应 48 小时,160℃ 的氨解度约为 100℃ 时的五倍,所以提高温度对氨解有利,但温度太高聚合物易产生降解等。图 1 还表明,在氨解反应初期反应速度都很快,当反应到一定程度后,趋于平衡,反应速度减慢。

## 3. 共聚物组成对氨解反应和产物性能的影响

用 2-羟乙基乙二胺,在相同的条件下,对不同组成比的 St-MMA 共聚物氨解。由图 2 可见,共聚物中 MMA 含量从 18 增到 70%,但氨解度基本相同。表明氨化试剂进入小球内部,使共聚物均匀氨解。也说明产物的氨解度与共聚物中 MMA 含量无关;但是

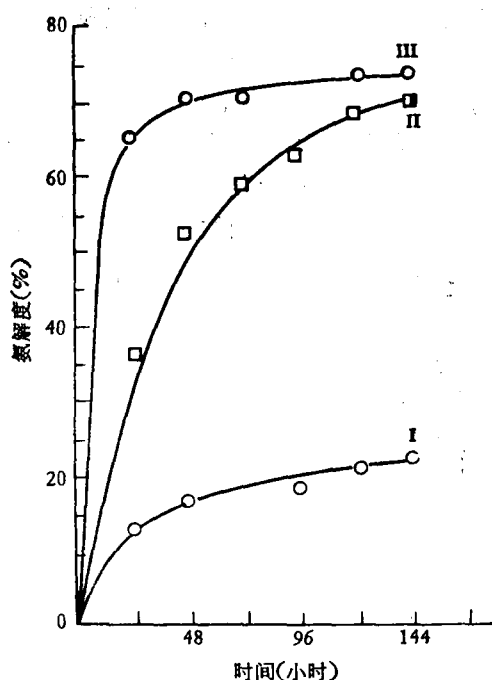


图 1 温度对氨解度的影响

共聚物组成 St:MMA = 51:49 (mol); 小球粒度 < 40 目; 交联度: 2%; 氨化试剂: 2-羟乙基乙二胺。

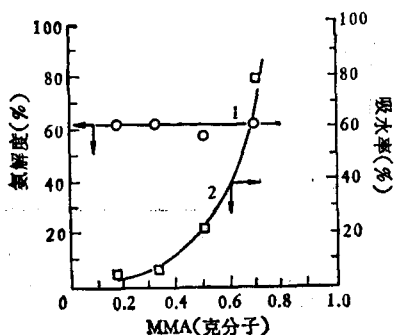


图2 共聚合物组成与氨解度、吸水率的关系  
共聚合物交联度: 2%; 小球粒度: 40—60目;  
氨化试剂: 2-羟乙基乙二胺。

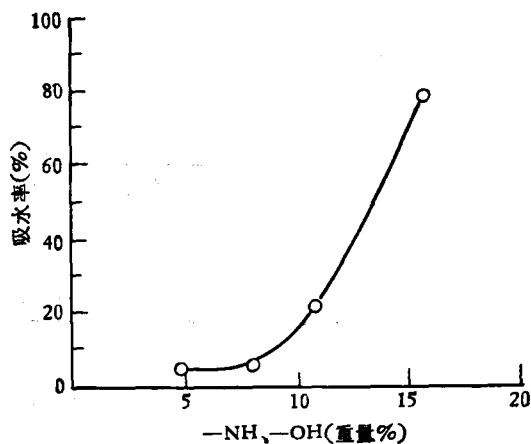


图3 氨解产物中亲水基团含量和吸水率的关系

在 St-MMA 共聚物的交联度和氨解度相同的情况下, 随共聚物中 MMA 含量的增加氨解产物的吸水率以成倍的速度增大。因为氨解产物中被酰胺化的 MMA 分子增多, 引入的亲水性氨基、羟基也增多, 因而吸水率增大。

从图 3 可以看到随亲水基团含量的增加产物的吸水率呈非直线性增加, 说明氨解产物的吸水率与亲水和非亲水基团的含量有关。疏水性的 St 单元减少, 氨解产物体积膨胀时的阻力也小, 因而产物可得到充分膨胀, 吸水率也随之提高。

#### 4. 交联度对氨解反应和产物性能的影响

图 4 表明, 在相同的氨解条件下, 非交联的线型共聚物呈均相反应体系, 氨解度高。随

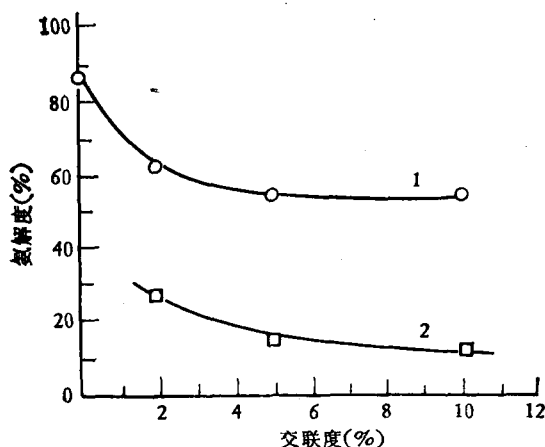


图4 交联度对氨解反应的影响

共聚合物组成: St:MMA = 45:55(mol); 粒度:  
40—60目; 氨化剂: 2-羟乙基乙二胺。

交联度增加, 系非均相反应, 产物的氨解度减低。但当交联度在 5—10% 时, 因为交联度差别不大, 溶胀情况基本一样, 所以氨解程度也基本相同。图 4 还指出, 氨解产物的吸水率也随交联度的变化而改变。随交联度减小, 吸水率增大, 非交联的线性共聚物氨解后逐渐变成为水可溶性的产物。同样, 对于交联度相同的共聚物小球, 随氨解度的提高, 亲水基团增加, 吸水率上升, 见图 5。

#### 5. 氨解反应的证明

为了证明氨解反应的进行, 比较了 St-MMA 共聚物氨解前后的红外光谱图。结果表明, 在氨解产物的红外光谱图上增加了酰胺基的吸收峰 ( $1655\text{cm}^{-1}$ ) 和氨基的吸收峰 ( $3350\text{cm}^{-1}$ ), 而甲酯的吸收峰 ( $1720\text{cm}^{-1}$ ) 则明显减弱。

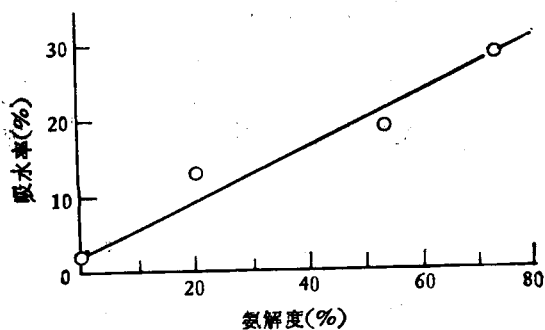


图5 交联小球的氨解度与吸水率的关系

共聚物组成: St/MMA = 51/49; 交联度: 2%; 小球粒度: 40-60 目。

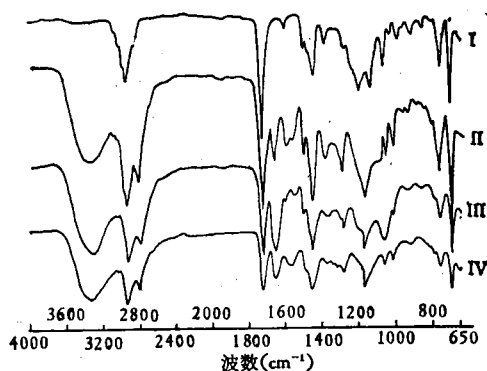


图6 共聚物氨解前后红外光谱图

I) St-MMA 共聚物; II) 氨化试剂: 异丙醇胺;  
III) 氨化试剂: 乙二醇胺; IV) 氨化试剂: 2-羟乙基二胺。

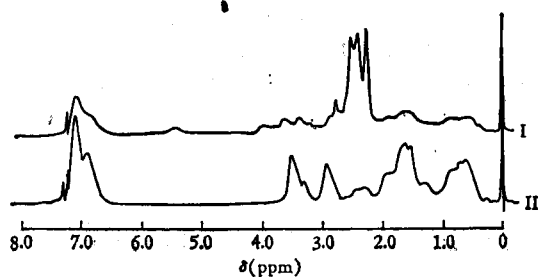
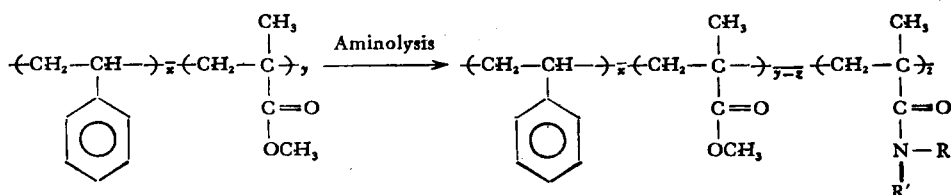


图7 氨解前后 NMR 谱图

I) 氨解产物; II) 氨解前的 St-MMA 共聚物

同样,由核磁共振谱图7表明,氨解产物的  $\delta_{3.5}$  左右的甲酯信号减弱,而产生了  $\delta_{2.4}$  和  $\delta_{5.45}$  的酰胺信号和羟基信号。

由此证明共聚物按下式所示进行氨解反应。



式中  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , 或  $\text{R}' = \text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

实际上氨解产物相当于苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-N-取代甲基丙烯酸酰胺的三元共聚物。

以上结果说明,可通过简单的将非亲水性的侧基为酯基的高聚物进行氨解的方法,引

入亲水性氨基和羟基,以改进聚合物的亲水性,并通过对氨解度的控制或改变共聚物的组成和交联度来控制高聚物的亲疏水性,从而实现高分子材料的改性。

采用不同亲疏水程度的 N-取代甲基丙烯酰胺共聚物,研究了它们对肌酐、尿酸和  $V_{B12}$  的渗透性、与血液细胞的相互作用以及用它们制备的微囊球形活性炭 (MSAC) 微粒脱落的情况。发现这种共聚物渗透性、血液相容性良好,且能有效地防止活性炭微粒脱落。

致谢: 本工作承王葆仁教授指导,本所元素分析组和核磁共振组同志测试,在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Halpern, B. D. and Blissing, H. W., PB 215886, 1973.  
Halpern, B. D., Blissing, H. W. and McGonigal, P. J., PB, 212724, 1972.
- [2] Kopecek, J. and Bazilora, H., *Eur. Polym. J.*, 1973, 9(1), 7.
- [3] Kopecek, J. and Sprincl, L., *Polim. Med.*, 1974, 4(2), 109.
- [4] Sprincl, L., Vacik, J., Kopecek, J. and Lim, D., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1971, 5(3), 197.
- [5] Kopecek, J. and Sterba, O., *Rev. Czech. Med.*, 1976, 22(3), 152.
- [6] Kopecek, J., Vacik, J. and Ulbrich, K., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1978, 43(5), 1221.
- [7] Kopecek, J. and Vacik, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1979, 44(6), 1931.
- [8] Gibson, H. W. and Bailey, F. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1972, 10, 3017.
- [9] 黄长凯, 化学通报, , 1974, (3), 40.

## THE SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED ACRYLAMIDE COPOLYMERS—A STUDY OF AMINOLYSIS REACTION OF ST-MMA COPOLYMER WITH HYDROXYL AMINE

Li Xuefen, Wang Shenguo and Li Zhifen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

Linear and cross-linked methyl methacrylamide copolymers containing hydrophilic groups were synthesized by copolymerization of styrene and methyl methacrylate followed by aminolysis. The conditions of reaction were investigated which will enable us to control the degree of aminolysis. Based on the experimental results of elementary analysis, infrared spectrum and  $^1\text{H-NMR}$  the aminolysis of copolymer was confirmed. It was found that the predictable hydrophilic property of copolymer might be controlled by suitable selection of the ratio of components of St-MMA copolymer, extent of crosslinking and the degree of aminolysis on the copolymer.