

# 丙烯酸 $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯的合成及聚合\*

陆承勋 程乃春 顾忠伟 冯新德

(北京大学化学系)

## 摘 要

合成了几种新的丙烯酸  $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯类单体及其相应的聚合物, 聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸  $\gamma$ -甲氧基- $\beta$ -羟丙酯 [P(MHPA) 和 P(MHPMA)] 水凝胶的平衡吸水量分别为聚甲基丙烯酸  $\beta$ -羟乙酯 [P(HEMA)] 的7和3倍, P(MHPA) 和 P(MHPMA) 均具有相当高的吸水性能, 这可能是由于在其主链上含有亲水性的  $\gamma$ -甲氧基- $\beta$ -羟丙基的侧基所致<sup>[1]</sup>.

生物医用的合成水凝胶聚甲基丙烯酸  $\beta$ -羟乙酯 [P(HEMA)] 的研究在文献中已有较多的报导<sup>[2-4]</sup>. 关于在酯基上既有亲水性的羟烷基又有烷氧基的丙烯酸酯的合成及聚合则很少报导, Mikhailov 等<sup>[5]</sup>首先由甲基丙烯酸与  $\gamma$ -烷氧基环氧丙烷或  $\gamma$ -芳氧基环氧丙烷之间的开环加成反应合成了甲基丙烯酸  $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯或  $\gamma$ -芳氧基- $\beta$ -羟丙酯, 并研究了这些高聚物与 P(HEMA) 水凝胶的亲水性能. Howes 等<sup>[6]</sup>曾报导, 由甲基丙烯酸单甲氧基羟丙酯, N-乙基吡咯酮及甲基丙烯酸甲酯的三元组份的水凝胶制得的软接触眼镜之亲水性、透氧性和机械性能均比用纯 P(HEMA) 制的要好. 为了研究聚丙烯酸酯侧基上的结构, 主要是  $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯的烷氧基的结构对亲水性能的影响, 我们合成了六个属于丙烯酸  $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯类的单体 (III<sub>1</sub>—III<sub>6</sub>), 后四个是新的丙烯酸酯类单体.

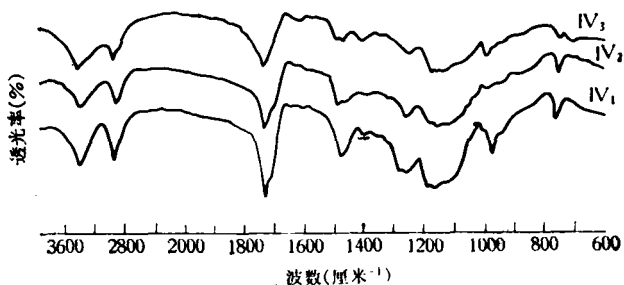


图1 聚甲基丙烯酸  $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯的红外吸收光谱图(KBr 压片)

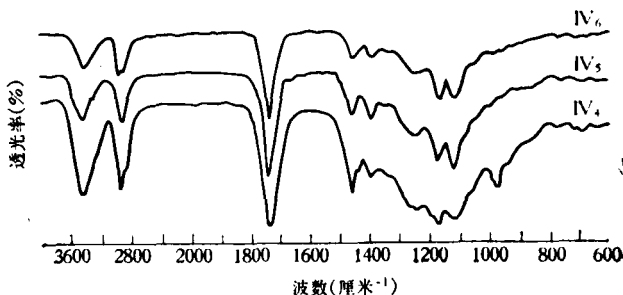
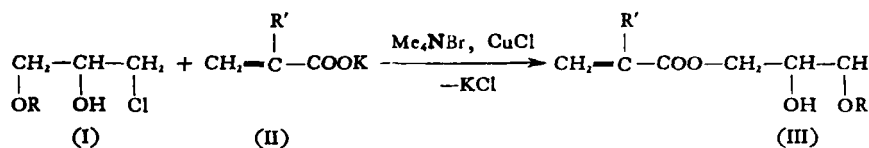


图2 聚丙烯酸  $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯的红外吸收光谱图(薄膜)

\* 1979年6月22日收到.

## 结 果 和 讨 论

丙烯酸  $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯 (III) 是由  $\alpha$ -氯- $\gamma$ -烷氧基丙醇-2 (I) 与丙烯酸钾盐 (II) 经偶联反应而得, 它们的物理常数及元素分析值列于表 1.



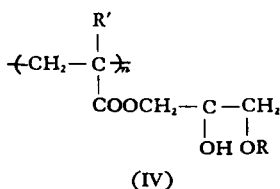
III	III <sub>1</sub>	III <sub>2</sub>	III <sub>3</sub>	III <sub>4</sub>	III <sub>5</sub>	III <sub>6</sub>
R	CH <sub>3</sub>	Et	n-Pr	CH <sub>3</sub>	Et	n-Pr
R'	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
简称	PHPMA	EHPMA	PHPMA	MHPA	EHPA	PHPA

表 1 丙烯酸  $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯的物理常数及元素分析

单体	b. p. °C/m.m.Hg	$n_D^{25}$	$D_4^{25}$	$M_R$		产率 (%)	分析值			
				计算值	实验值		计算值 (%)		实验值 (%)	
							C	H	C	H
MHPMA	84-6/0.4	1.4503	1.0762	43.54	43.54	77	55.16	8.10	54.74	8.21
EHPMA	88-9/1.0	1.4480	1.0452	48.16	48.13	51	57.40	8.51	57.45	8.77
PHPMA	94-6/0.5	1.4480	1.0303	52.78	52.88	60	59.36	8.97	59.18	8.91
MHPA	85/0.9	1.4498	1.1028	38.92	38.99	66	52.48	7.55	52.16	7.31
MHPA	81-2/0.35	1.4473	1.0682	43.54	43.50	74	55.16	8.10	54.85	8.26
PHPA	88-9/0.35	1.4475	1.0472	48.12	48.09	43	57.40	8.51	57.21	8.46

单体 (III) 均是无色透明、不易流动、水溶性的液体, 能溶于乙醇、丙酮及氯仿等, 其溶解性能与单体 (III) 分子中的烷氧基结构有关, 凡含有甲氧基或乙氧基的酯如: (III<sub>1</sub>)、(III<sub>2</sub>)、(III<sub>4</sub>) 及 (III<sub>5</sub>) 均不溶于己烷和环己烷, 但含有正丙氧基的酯如: (III<sub>3</sub>) 及 (III<sub>6</sub>) 都能溶于烷烃溶剂中, 其水溶性明显的比前四个差。所有的单体 (III) 在其红外吸收光谱及核磁共振谱上均有相应的碳碳双键特征吸收峰; 甲基丙烯酸酯类 (III<sub>1</sub>-III<sub>3</sub>) 的 IR 谱中在 1630 厘米<sup>-1</sup>附近, NMR 谱中在 6.00 及 6.14 ppm 处; 而丙烯酸酯类 (III<sub>4</sub>-III<sub>6</sub>) 则在 IR 谱中于 1630 和 1640 厘米<sup>-1</sup>处呈现双峰, NMR 谱中在 5.88、6.18 及 6.46 ppm 处有一个有代表性的 CH<sub>2</sub>=CH- 基的三个质子所形成的复杂的 ABC 图形。此外, 在 (III) 类单体的 NMR 谱中, 位于 4.04 ppm 处有一个弱的 -C-CH-C- 基的特征五重峰, 又在 (III) 物加有重水后, 则 2.72-3.16 ppm 处的 -OH 基的特征吸收峰消失而在 4.68 ppm 处呈现一个新的 DHO 特征峰, 这氘化作用证明 (III) 类单体分子中是具有  $\text{>CH-OH}$  基的结构。

单体 (III) 在自由基引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN) 或过硫酸铵的作用下, 均易进行本体或水溶液聚合, 所得的本体聚合体 (IV) 都是无色透明体, 只有 (IV<sub>1</sub>) 及 (IV<sub>2</sub>) 是玻璃状的固体, 其余的在室温下均是弹性体。



IV	IV <sub>1</sub>	IV <sub>2</sub>	IV <sub>3</sub>	IV <sub>4</sub>	IV <sub>5</sub>	IV <sub>6</sub>
R	CH <sub>3</sub>	Et	n-Pr	CH <sub>3</sub>	Et	n-Pr
R'	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
简称	P(MHPMA)	P(EHPMA)	P(PHPMA)	P(MHPA)	P(EHPA)	P(PHPA)

聚合物 (IV) 及其相应的单体 (III) 在 IR 谱图有区别处在于 1, 1-二取代碳碳双键或末端基碳碳双键的特征吸收峰均消失(见图 1 及 2 所示)。

聚甲基丙烯酸酯类 (IV<sub>1</sub>—IV<sub>6</sub>) 的玻璃化温度  $T_g$  随其酯基上的烷氧基的碳原子数的增加而递减, 并都低于 P(HEMA) 的  $T_g$  值, 次序如下:

$$P(\text{HEMA}) > P(\text{MHPMA}) > P(\text{EHPMA}) > P(\text{PHPMA}),$$

$T_g$  值分别为 82°C, 37°C, 24°C 及 9°C。单体 (III) 与 1% 的双甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 交联剂经 AIBN 引发聚合后, 能得到在水中溶胀并能吸收一定量水的无色透明体, 各个聚合物在 37°C 的去离子水中的饱和吸水率见表 2。

表 2 交联聚合物 (IV) 的饱和吸水率 (37.0 ± 0.5°C)

聚合物	P(MHPMA)	P(EHPMA)	P(PHPMA)	P(MHPA)	P(EHPA)	P(PHPA)	P(HEMA)
吸水率(%)	69.8	14.5	8.1	229.2	21.3	6.9	35.5

由表 2 可知, 交联聚合物 (IV) 的吸水率也按酯基上碳原子数的增加而下降, 如: P(MHPMA) > P(EHPMA) > P(PHPMA); P(MHPA) > P(EHPA) > P(PHPA)。若在酯基上均含有相同甲基或乙氧基结构时, 则交联的聚丙烯酸酯的吸水率均大于相应的聚甲基丙烯酸酯; P(MHPA) ≫ P(MHPMA); P(EHPA) > P(EHMA), 尤其是 P(MHPA) 的吸水率竟高达 229.2%, P(MHPMA) 也可达 69.8%, 是 P(HEMA) 的 7 倍和 3 倍。可见, 在丙烯酸酯类聚合物的大分子结构上, 其侧链酯基上的烷氧基是 —CH<sub>2</sub>—CH(OH)—CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 时, 则亲水性明显增加。按 Ratner 及 Hoffman<sup>[7]</sup> 对合成水凝胶的定义来看, 我们合成的 P(MHPA), P(MHPMA) 及 P(EHPA) 三种交联聚合物应是新的合成水凝胶。

## 实 验 部 分

### $\alpha$ -氯- $\gamma$ -烷氧基丙醇-2(I)

$\alpha$ -氯- $\gamma$ -甲氧基丙醇-2,  $\alpha$ -氯- $\gamma$ -乙氧基丙醇-2 及  $\alpha$ -氯- $\gamma$ -正丙氧基丙醇-2 均按 Flores-Gallardo<sup>[8]</sup>的方法制取。

### 丙烯酸钾盐(II)

丙烯酸钾盐及甲基丙烯酸钾盐均按文献<sup>[9]</sup>方法制取。

### 丙烯酸 $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯(III)

依次加入 0.5 克分子的(II), 2 克分子的(I), 2 克溴化四甲铵和 1 克氯化亚铜的混合物, 于 100—110°C 反应 3—4 小时, 过滤, 母液经水泵减压蒸馏, 除去未反应的(I), 再用油泵减压蒸馏得产物(III)。

### 丙烯酸 $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯(III)的单体聚合

将含有 0.1% AIBN 的(III)单体溶液, 先预聚, 再灌入已经 5% 二氯二甲基硅烷的甲苯溶液处理过的聚合管中。封管后, 在 40°C 下加热至聚合液不流动时, 分别在 70°C 及 100°C 加热二小时, 脱膜, 则得无色透明状聚合物(IV)。测定(IV<sub>1</sub>), (IV<sub>2</sub>)及(IV<sub>3</sub>)聚合物的玻璃化温度<sup>[10]</sup>;  $T_g$  值分别为 37°C, 24°C 及 9°C, 此外测得 P(HEMA)的  $T_g$  值为 82°C。按类似方法, 另加有 1% 的双甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)时, 则得交联的聚合物(IV)。将标准尺寸的样品(直径 10 毫米, 厚 3 毫米)经 60°C 真空减压加热干燥至恒重后, 再将其浸泡在去离水中, 按不同时间取样称重, 作浸泡时间对吸水率的图, 当聚合物的吸水率达到某一固定值后, 它并不随时间的增长而增加时, 则此值即为其饱和吸水率, 各个聚合物的饱和吸水率见表 II 所示。

### 丙烯酸 $\gamma$ -烷氧基- $\beta$ -羟丙酯(III)的溶液聚合

称取 2.0000 克的(III)单体, 20 毫克过硫酸铵及 20 毫升蒸馏水(当单体为(III<sub>1</sub>)时, 则加 40 毫升蒸馏水)于聚合管中, 通氮排氧, 在室温放置 2—4 小时。除含有单体(III<sub>1</sub>)及(III<sub>4</sub>)的聚合管内呈透明的凝胶状外, 其余四个管内均有白色聚合物沉淀。经 70°C 聚合 12 小时后, 只有含(III<sub>1</sub>)的聚合管内由原来的无色透明凝胶变成为不透明的凝胶外, 其余均保持原状。(III<sub>4</sub>)的聚合管内仍保持原来的透明凝胶状物。这与丙烯酰胺在相平行实验中所观察到的现象完全相似。聚合毕, 将聚合物倒入含有 400 毫升水的烧杯中, 过滤, 干燥至恒重。六个单体(III<sub>1</sub>—III<sub>6</sub>)聚合的转化率分别为 90.6, 88.5, 91.9, 85.0, 72.0 及 48.0%, 各个聚合物的 IR 光谱见图 1、2 所示。图 2 中的 IV<sub>1</sub>—IV<sub>6</sub> 聚合物的 IR 光谱图系将其聚合物的乙醇溶液涂在 KBr 晶片上, 使其成膜后所拍摄。

致谢: 红外吸收光谱承北京大学化学系王显崙同志, 核磁共振承中国科学院感光研究所俞偕, 孙贤育同志测定, 均此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] 陆承勋、程乃春、顾忠伟、冯新德, 科学通报(外文版), 25(2), 149(1980).
- [2] Andrade, J. D. (Ed.), "Hydrogels for Medical and Related Applications", (ACS Symposium Series, 31) Washington, D. C. (1976).
- [3] Wichterle, O., in "Encycl. Polym. Sci. and Technol.", Mark, H. F. & Gaylord, N. G. (Eds.),

- Vol. 15, (1971), 375.
- [4] Nyquist, E. B., Hydroxy Monomers in "Functional Monomers", Vol. 1, Yocum, R. H. & Nyquist, E. B. (Eds.), Marcel Dekker, Inc. New York, (1973), 299.
- [5] Mikhailov, B. et al., *Izv. Otd. Khim. Nauki. Bulg. Akad. Nauk*, 2, 103(1969).
- [6] Howes, B. J. G. et al., *Ger. Offen.*, 2,503,755; *C. A.*, 84: 45202t.
- [7] Ratner, B. D. & Hoffmen, A. S., Synthetic Hydrogels for Biomedical Applications in Andrade, J. D. (Ed.), "Hydrogels for Medical and Related Applications" (ACS Symposium Series, 31), Washington, D. C. (1976), 1.
- [8] Flores-Gallardo, H. et al., *J. Org. Chem.*, 12, 831(1947).
- [9] Morawetz, H. et al., *J. Polymer Sci.*, 57, 681(1962).
- [10] 北京大学化学系高分子化学研究室, 高分子物理化学实验讲义, (1975).

## SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF $\gamma$ -ALKOXY- $\beta$ -HYDROXYPROPYL ACRYLATES

Lu Chengxun, Cheng Naichun, Gu Zhongwei and Feng Xinde  
(Department of Chemistry, Beijing University)

### ABSTRACT

Several new  $\gamma$ -alkoxy- $\beta$ -hydroxypropyl acrylates have been synthesized and polymerized.

Both poly(MHPA) and poly(MHPMA) hydrogels possess equilibrium water content values nearly 7 and 3 times higher than that of the poly(HEMA) hydrogel.

These rather high equilibrium water content values may be attributed to the presence of the hydrophilic  $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -hydroxypropyl side group on the acrylic backbone.