

# 邻羟基环己基甲基丙烯酸酯的合成及光聚合性质研究

韩婧 何勇 聂俊

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室 北京 100029)

**摘要** 以环氧环己烷和甲基丙烯酸为原料,通过环氧开环反应,合成了邻羟基环己基甲基丙烯酸酯(HCMA)单体。采用实时红外光谱技术(RTIR)研究了单体结构、光照强度、不同引发剂及引发剂浓度对光聚合动力学的影响。合成的单体与甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)混合,采用光聚合方法制备水凝胶,通过动态力学热分析(DMA)测定对比了共聚水凝胶与均聚水凝胶的力学性能。结果表明,增大光强和引发剂浓度可提高体系双键转化率;含 HCMA 共聚单体的水凝胶的储能模量和损耗模量高于均聚水凝胶。

**关键词** 邻羟基环己基甲基丙烯酸酯,光聚合,动力学,水凝胶

**中图分类号** O434.2, O631, TQ233

光聚合方法是合成高分子材料的重要手段之一,由于其经济、环保、节能、高效的优点,倍受人们的重视,广泛用于信息记录、涂料、粘合剂、牙科修复等领域,特别是因为其快速成型、空间形状可控、反应条件温和等特点,在药物控释和组织工程材料等诸多领域也得到了广泛的研究<sup>[1-6]</sup>。(甲基)丙烯酸酯类化合物是自由基型光聚合体系中常见单体。由于含羟基官能团的(甲基)丙烯酸酯具有高沸点、低粘度、反应活性调节范围大等特点而被广泛应用到水性高分子材料领域。其中甲基丙烯酸酯更是因其较低的生物毒性而被广泛应用到光聚合生物高分子的制作过程中<sup>[7-10]</sup>。现在商业化的带有羟基官能团的甲基丙烯酸酯大多是脂肪族化合物,其力学性能较差;而如果在单体分子中添加芳香环结构,将会在很大程度上加大单体的生物危害性;因此,开发带有羟基的脂环族甲基丙烯酸酯对于研究新型的达到体内使用要求的光聚合生物水凝胶材料具有重要意义。

本文以环氧环己烷和甲基丙烯酸为原料,通过环氧开环反应,合成了脂环族邻羟基环己基甲基丙烯酸酯(HCMA)单体。采用实时红外(RTIR)研究了单体结构、光照强度、引发剂种类和浓度对光聚合动力学的影响。将 HCMA 作为共聚单体与 HEMA 混合制备水凝胶,采用动态力学热分析(DMA)研究了共聚单体对水凝胶力学性能的影响。

## 1 实验材料

### 1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸(MAA),天津市永大化学试剂开发中心,减压蒸馏后使用;1,2-环氧环己烷(CHO),岳阳昌德实业有限公司,减压蒸馏处理;三乙基苄基氯化铵(TEBA),金坛华东化工研究所;甲基丙烯酸 $\beta$ -羟乙酯(HEMA),天津化学试剂所;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA),Sigma-Aldrich公司; $\alpha,\alpha'$ -二甲基苯偶酰缩酮(651),1-羟基环己基苯甲酮(184),常州华钛化学有限公司;2-羟基-2-甲基-1-对羟乙基醚基苯基丙酮(2959),Ciba公司。

Nicolet5700型傅立叶变换红外光谱仪(KBr分束器,MTC/A检测器,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ ),美国Nicolet公司;Brucker AV600型超导液体核磁共振谱仪;高压汞灯,UVA,采用320~480 nm滤光片,EXFO Lite加拿大;UV-A型紫外光辐照度计,北京师范大学光电仪器厂;DMTA2V型动态机械热分析仪,美国Rheometry公司。

### 1.2 邻羟基环己基甲基丙烯酸酯的合成

环氧环己烷和对苯二酚(质量分数为0.05%)加入四口烧瓶,机械搅拌、加热,升温至 $75^\circ\text{C}$ ,缓慢滴加甲基丙烯酸与三乙基苄基氯化铵(质量分数为0.5%)混合溶液,滴加完毕缓慢升温至 $90^\circ\text{C}$ ,反应1h,继续升温至 $100^\circ\text{C}$ ,测定酸值基本无变化,停

第一作者:韩婧,女,1984年2月出生,2006年毕业于北京化工大学,现为北京化工大学研究生,主要从事光聚合生物材料方面研究

通讯联系人:聂俊, E-mail: niejun@mail.buct.edu.cn

收稿日期:初稿 2007-08-07, 修回 2007-10-10

止反应。反应方程式见图 1。反应后的混合物用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  饱和溶液洗涤 3 次, 除去未反应的甲基丙烯酸后经减压蒸馏得到无色粘稠液体产物, 产率 42%。

IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3445.8 (O—H), 2935.7 (C—H), 2862.7 (C—H), 1713.2 (C=O), 1635.8 (C=C), 1452.2 (C—OH), 1174.3 (C—O)

$^1\text{HMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$ : 6.112(s, 1H,  $\text{CH}_2 = \text{C}$ ), 5.570(s, 1H,  $\text{CH}_2 = \text{C}$ ), 4.613~4.653 (m, 1H, CH—OH), 3.593 ~ 3.633 (m, 1H, CH—O—C=O), 1.939 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.708 ~ 1.725 (d, 2H,  $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH}$ ), 1.24~1.376 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ )

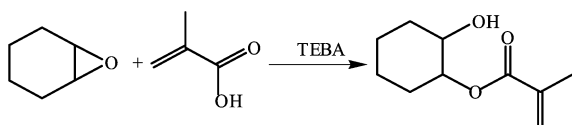


Fig.1 Synthesis of *o*-hydroxycyclohexyl methacrylate

### 1.3 光聚合动力学测定

单体与引发剂混合后注入由两片载玻片密封中空橡胶垫 (直径 10 mm, 厚 1.2 mm), 放于红外光谱仪中, 在一定强度的紫外光 (波长 320~480 nm) 照射下, 体系发生聚合。采用实时近红外技术监测近红外区  $6164 \text{ cm}^{-1}$  附近甲基丙烯酸酯 C=C 双键特征吸收峰峰面积的变化, 按以下公式计算双键聚合转化率:

$$\text{DC} = (1 - A_t / A_0) \times 100\%$$

式中,  $A_0$ 、 $A_t$  分别为体系反应前和反应  $t$  时间吸收峰的峰面积。

### 1.4 HEMA/HCMA 共聚水凝胶力学性能

HEMA 与 HCMA 按 6:1 摩尔比配置成水溶液, 其中水的质量分数为 40%, 水溶性光引发剂 2959 的质量分数为 1%, 交联剂 MBAA 与单体的摩尔比为 1:200。采用光聚合方法制备水凝胶, DMA 测试水凝胶 (宽 6 mm, 厚 1.2 mm) 力学性能, 采用拉伸模式, 频率为 1 Hz, 升温速率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , 温度范围  $-100^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光聚合性质

单体的性质是光聚合反应的决定性因素, 单体的活性很大程度上决定了反应的转化率和反应速率, 而单体的粘度又决定了氧分子在膜层中的扩散速度<sup>[11,12]</sup>。实验对比了脂环族羟基甲基丙烯酸酯 HCMA 和脂肪族甲基丙烯酸酯 HEMA 聚合动力学

性质, 结果如图 2(A)所示。聚合前期, 单体的双键转化率随聚合时间延长都呈线性关系增长, 含脂环族结构的单体 HCMA 要比脂肪族单体 HEMA 反应速率快, 并且其聚合诱导期也较短。这是因为脂环族结构使得单体的粘度相对较大, 氧气在体系中的扩散比较困难, 氧阻聚现象相对不明显, 使得诱导期缩短, 而较大的粘度也使得光聚合过程的自加速阶段出现得较早。随着光聚合反应的进行, HCMA 与 HEMA 转化率—时间曲线出现交叉, 含脂环族结构的单体最终双键转化率较低, 这是因为带有刚性基团环己基, 形成的高分子玻璃化温度高, 凝胶现象出现更早, 聚合反应停止较早的原因。

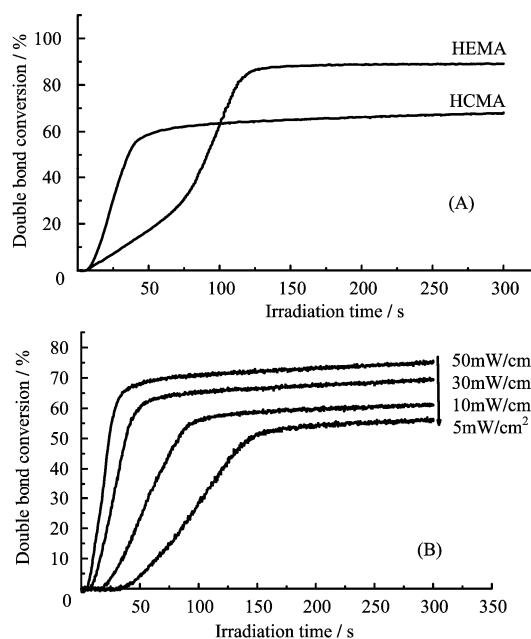
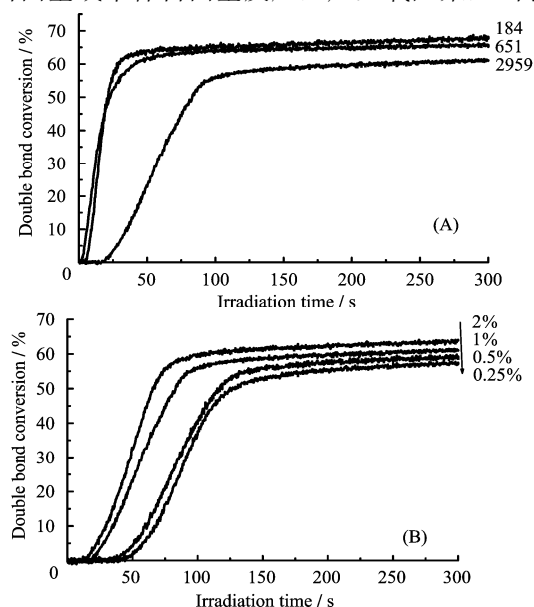


Fig.2 Double bond conversion-irradiation time curves  
(A) Effect of monomer structure on photo-polymerization,  $I=10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ,  $w[651]=0.5\%$   
(B) Effect of light intensity on photo-polymerization of HCMA,  $w[2959]=1\%$

光照强度是影响光聚合动力学的重要因素, 提高光强可有效提高体系双键转化率<sup>[13,14]</sup>。图 2(B)为含 1% 2959 HCMA 体系双键转化率—时间曲线, 光强由  $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$  提高至  $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , 诱导期明显缩短, 转化率—时间曲线斜率增加, 最终双键转化率有 20% 的提高, 由 55% 增加至 75%。光强增大, 聚合体系单位面积上接受的光子数增加, 在引发剂消耗不多时, 体系中单位时间内产生的自由基浓度增大, 体系中存在的氧可在较短时间内被消耗, 故诱导期缩短。提高光照强度使引发剂的分解速度提高, 聚合反应速率增大, 所以转化率—时间曲线斜率在聚合初期随光强的增大而增加。光强较高时, 体系最终双键转化率较高, 这是由于光强的增加提高了引发速率, 而引发速率又决定了聚合速率, 在达到凝胶点之前的短时间内体系中绝大多数单体参与聚

合,故单体转化率较高。而光强较小时,在达到凝胶点之前仅有部分单体参与聚合,残存的单体被束缚在分子网络中,难于继续参与聚合反应,故转化率较低。

自由基型引发剂结构和浓度对于光聚合反应的影响也很显著,选择合适类型、适当浓度的引发剂可以提高聚合转化率和反应速率。本实验对比了651、184、2959三种通用的自由基型光引发剂引发HCMA光聚合反应的能力。图3(A)为不同光引发剂引发光聚合反应双键转化率-时间曲线,以1%不同结构引发剂引发HCMA光聚合,温度、气氛、光照强度、波长范围等其他条件均相同,651引发活性最高,能在较短时间内引发聚合反应,最终双键转化率可达65%;184引发活性也较高,且最终双键转化率略高于651体系,达到67%;2959引发活性较低,有长达20s的诱导期,双键转化率-时间曲线在聚合前期的斜率也较其他两体系小,最终双键转化率为60%,低于其他体系。但是由于2959具有的良好水溶性,所以在采用光聚合方法制备水凝胶时,还是选择了2959作为光引发剂。本文还考察了2959浓度对HCMA光聚合动力学的影响,如图3(B)所示,引发剂浓度增大,诱导期明显缩短,且最终双键转化率明显提高。引发剂质量分数由0.25%提高至2%,转化率由57%提高至64%。在引发剂浓度较低时,增加引发剂浓度使诱导期缩短,双键转化率提高;当体系中引发剂的浓度很小时光照只能产生少量的自由基,体系中存在的氧会与初级自由基或单体自由基反应,产生氧阻聚,当引发



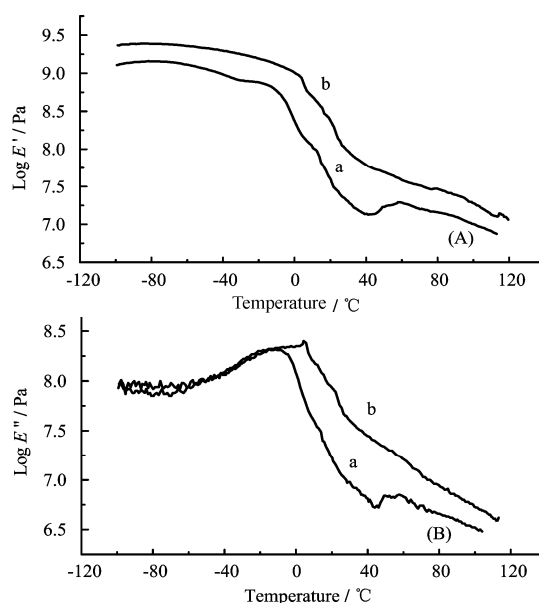
**Fig.3** Effects of initiators structure and concentration on photopolymerization

(A) Effect of initiator structure on photo-polymerization,  $I = 10 \text{ mW/cm}^2$ ,  $w[\text{PI}] = 1\%$ ; (B) Effect of 2959 concentration on photo-polymerization,  $I = 10 \text{ mW/cm}^2$

剂质量分数提高时,可在较短时间内产生大量自由基以克服氧阻聚。考虑到2959在水中的溶解度(约1g/100g水),制备水凝胶时选择光引发剂的质量分数为1%。

## 2.2 共聚单体对水凝胶力学性能的影响

水凝胶的力学性能是影响其应用的重要性质之一,文献报道了许多提高水凝胶力学性能的方法,包括合成共聚水凝胶<sup>[15]</sup>、制备互穿、半互穿网络水凝胶、双网络结构水凝胶<sup>[16]</sup>、添加有机/无机填料<sup>[17]</sup>等。常用的测定水凝胶力学性能的方法包括拉伸力学性能、压缩力学性能、动态力学性能等<sup>[18]</sup>。本文采用动态力学测试研究水凝胶物理力学性能。图4为均聚水凝胶和含有HCMA单体的共聚水凝胶的动态热机械曲线。由图4(A)所示储能模量曲线可知,低温时凝胶中的水都处于冻结状态,水凝胶储能模量很大,表现出较大的刚性;随温度上升,凝胶中的水“融化”,水凝胶储能模量下降,在0℃附近储能模量迅速下降,而后保持相对稳定。在整个过程中,共聚水凝胶的力学性能始终高于均聚水凝胶。一方面,共聚单体HCMA含有刚性环己基使共聚水凝胶具有较好的力学性能;另一方面,共聚单体HCMA亲水性不及HEMA,聚合得到的水凝胶网络结构中的HCMA链段由于疏水作用而聚集,起到类似交联点的作用,且共聚水凝胶的溶胀平衡含水量相对降低,对提高力学性能起到了一定作用。由图4(B)损耗模量曲线可知,-40℃以下均聚水凝胶和共聚水凝胶的损耗模量均保持稳定,在-40℃以上损耗模量上升而后在0℃附近迅速下降。



**Fig.4** (A) Storage module-temperature curves, (B) Loss module-temperature curves  
(a) poly(HEMA); (b) poly(HEMA-co-HCMA)

### 3 结论

利用环氧开环反应合成了邻羟基环己基甲基丙烯酸酯, 采用实时红外技术研究了该单体的光聚合动力学性质。实验结果表明, 环己基的加入使单体反应活性增加; 光强增加, 有利于提高双键转化率; 184 和 651 对该单体有较好的引发活性, 2959 的引发活性略低于另外两种引发剂; 随引发剂含量的增加, 诱导期缩短, 反应速率增加, 双键转化率增加。HCMA 作为共聚单体加入 HEMA 水凝胶体系可提高水凝胶力学性能。

#### 参考文献

- West J L, Hubbell J A. *React Polym*, 1995, **25**(2-3): 139-140
- Nguyen K T, West J L. *Biomaterial*, 2002, **23**(22): 4307-4314
- Baroli B. *J Chem Technol Biotechnol*, 2006, **81**(4): 491-499
- Hoffman A S. *Adv Drug Delivery Rev*, 2002, **54**(1): 3-12
- Decker C. *Prog Polym Sci*, 1996, **21**(4): 593-650
- He H Y, Li L, Lee L J. *Polymer*, 2006, **47**(5): 1612-1619
- Lu S X, Anseth K S. *J Control Release*, 1999, **57**(3): 291-300
- Dalton P D, Flynn L, Shoichet M S. *Biomaterials*, 2002, **23**(18): 3843-3851
- El-Din Horia M Nizam, El-Naggar Abdel Wahab M. *J appl polym sci*, 2005, **95**(5): 1105-1115
- Verestiuc L, Nastasescu O, Barbu E, *et al. J Biome Mater Res Part A*, 2006, **77A**(4): 726-735
- Studer K, Decker C, Beckb E, *et al. Prog Org Coatings*, 2003, **48**(1): 92-100
- Studer K, Decker C, Beckb E, *et al. Prog Org Coatings*, 2003, **48**(1): 101-111
- Fouassier J P. *Photoinitiation photopolymerization, and photocuring; fundamentals and application*. New York: Hanser Publishers, 1995. 187-189
- Shi S Q, Nie J. *J Biomed Mat Res Part B: Appl Biomater*, 2007, **82B**(1): 44-50
- Pourcain C B St, Jarvie A W P, Tighe B J T. *J Mater Chem*, 1998, **8**(1): 21-24
- Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, *et al. Adv Mater*, 2003, **15**(14): 1155-1158
- Xiang Y Q, Peng Z Q, Chen D J. *Eur Poly J*, 2006, **42**(9): 2125-2132
- Anseth K S, Bowman C N, Peppas L B. *Biomaterials*, 1996, **17**(17): 1647-165

## Study on synthesis and photo-polymerization characteristics of *o*-hydroxycyclohexyl methacrylate

HAN Jing HE Yong NIE Jun

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**ABSTRACT** A hydroxyl methacrylate monomer, *o*-hydroxycyclohexyl methacrylate (HCMA), was synthesized by opening ring reaction of cyclohexene oxide with methacrylic acid. Real time infrared spectroscopy (RTIR) was used to study the effect of molecule structure, light intensity, various photo-initiator and initiator concentration on photo-polymerization kinetics. HCMA and HEMA as comonomers were utilized to prepare hydrogel by photo-polymerization method. The mechanical strength of poly (hydroxyethyl methacrylate) (HEMA) and poly (HEMA-co-HCMA) hydrogel was conducted by dynamic mechanical analysis (DMA). The results demonstrated that increasing of light intensity and photo-initiator concentration escalate final double bond conversion. And the storage module and loss module of poly (HEMA-co-HCMA) hydrogel were higher than those of poly (HEMA) hydrogel.

**KEYWORDS** *o*-Hydroxycyclohexyl methacrylate, Photopolymerization, Kinetics, Hydrogel

**CLC** O434.2, O631, TQ233