

辐射制备甲基丙烯酸 β -羟乙酯 (HEMA)水凝胶的动力学研究

刘钰铭 杨月琪

(上海科技大学, 上海)

摘要 本文主要介绍辐射合成 PHEMA 水凝胶动力学进程的一些研究结果: (1) 在动力学进程中, 首先单体 HEMA 被聚合为聚合物的溶胶, 当聚合率达到约 20% 之后才开始产生凝胶。(2) 这一聚合过程是按自由基机构进行: $V_0 \propto I^{0.6}$ 。(3) 完成这一聚合-交联过程所需剂量很小, 为不到 $1 \times 10^4 \text{Gy}$ 即可得到高于 90% 的凝胶含量的水凝胶产物。(4) 所得水凝胶具有优良的物理机械性能: 吸水率: 20~70%, 透氧系数: (η_{O_2}): $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ ml} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$, η_{CO_2} : $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ ml} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$; 抗张强度 5~30 kg / cm^2 , 延长率: 100~300%。

关键词 水凝胶; 聚合-交联进程; 凝胶; 溶胶。

前 言

自从 1960 年 O. Wichterle 和 D. Lim^[1]发现 PHEMA 是一种生物相容性很好的水凝胶之后, 引起了普遍的注意。PHEMA 具有良好的抗凝血性^[2~3], 吸水溶胀性, 是优良的功能高分子材料。它在固定化酶和固定化细胞、分离蛋白质^[4~5], 制备缓释长效药物^[6, 11], 制造隐形软镜以及在人工脏器的研制中都受到了重视^[12~13]。

但是长期来人们主要着眼于 PHEMA 的具体应用, 对其从单体到线型聚合物最后形成交联网状结构的动力学则很少问津。实际上后者的研究对这一材料的应用具有重要的指导作用, 如控制吸水量、透氧和透二氧化碳的性能, 以及改善其机械强度等。作者以电子射线为能源研究了 HEMA 的辐射聚合-交联动力学, 所得结果已成功地用于生产超薄型软接触镜和研制缓释药物之中^[8, 12]。本文仅对上述内容作一些介绍。

试 验 方 法

1. 单体

甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA), 上海珊瑚化工厂生产的聚合级单体, 使用前经减压蒸馏, 并用气相色谱法测定其中二甲基丙烯酸乙二醇酯(EDGMA)含量。EDGMA 即为本试验的交联剂。

2. 辐照源及辐照方式

本试验采用 1.5 MeV, 100 μA 静电加速器为辐照源。装有定量单体的玻璃容器置于加速器扫描窗下一定位置, 在 N_2 保护下室温辐照。其吸收剂量按下式计算: $R = \frac{1.3 \text{ IrEt} \times 10^3}{r} \text{Gy}$

式中, Ir 为照射于容器表面的电子束流密度($\mu\text{A} / \text{cm}^2$); E 为达到样品表面处电子束能量(MeV); r 为电子射程(g / cm^2); t 为辐照时间(s)。当 $E = 1.3 \text{ MeV}$, $r = 0.58 \text{ g} / \text{cm}^2$ 时, $R = 2.9 \text{ Ir}t \times 10^3 \text{Gy}$

3. 测定方法

(1) 动力学进程测定。辐照好的样品置于蒸馏水中 24 小时, 溶去未转化的单体, 于砂芯过

滤器中过滤, 真空烘箱 60℃ 烘干 6 小时, 恒重, 其聚合-交联转化率为

$$P = \frac{W_{sg}}{W_m} \times 100\%$$

式中, W_m 为单体样品重(g), W_{sg} 为聚合-交联产物重量(g)。之后, 将产物剪碎浸泡于二甲基甲酰胺(DMF)中一周, 充分溶去聚合物, 于砂芯过滤器中过滤, 真空 60℃ 烘干 6 小时, 恒重, 其

溶胶百分含量(P_{sol})和凝胶百分含量(P_{gel})为 $P_{sol} = \frac{W_{ps}}{W_{sg}} \times 100\%$; $P_{gel} = \frac{W_{pg}}{W_{sg}} \times 100\%$

式中, W_{ps} 为聚合物(溶胶)重量(g); W_{pg} 为交联产物(凝胶)重量。

(2) 单体 HEMA 中 EDGMA 的测定。用 102(G)型色谱仪氢焰鉴定器测定^[12]。

(3) 所得水凝胶含水量以重量法测定。

(4) 透氧及透 CO_2 的测定。按照文献[15]的原理设计的透气仪测量装置。

结果与讨论

1. 动力学进程

如图 1 所示。

图 1 与一般聚合进程很相近, 当转化率达到一定程度时出现自动加速现象。但是本试验是聚合-交联过程, 与单纯聚合有着原则的区别, 其自动加速现象应出现在开始生成凝胶即产生三维网状结构之时。图 2 数据完全证明了这一点。

图 2 数据清楚示出, 在本试验范围内, 不论剂量率多大, 只有当转化率达到约 20% 时才出现凝胶。这主要是因为本试验的反应体系中 EDGMA 为定值, 即 EDGMA 与 HEMA 的比值不变所致。

本反应系聚合-交联同时进行, 有如下反应过程:

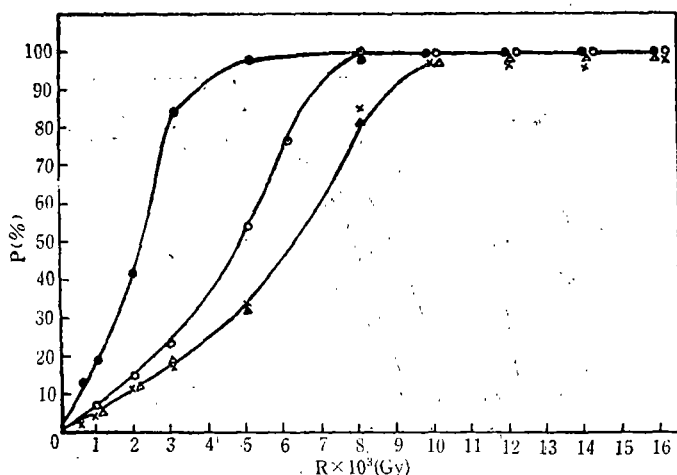
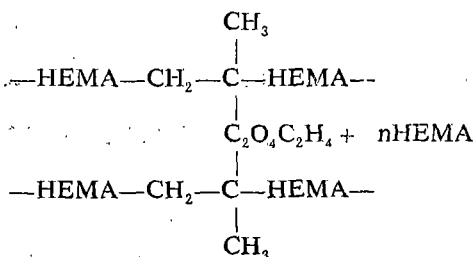


图 1 HEMA 辐射聚合-交联进程

●: 55 Gy/s; ○: 110 Gy/s; ×: 220 Gy/s;
△: 330 Gy/s

Fig. 1 Radiation Polymerization-crosslinking process.

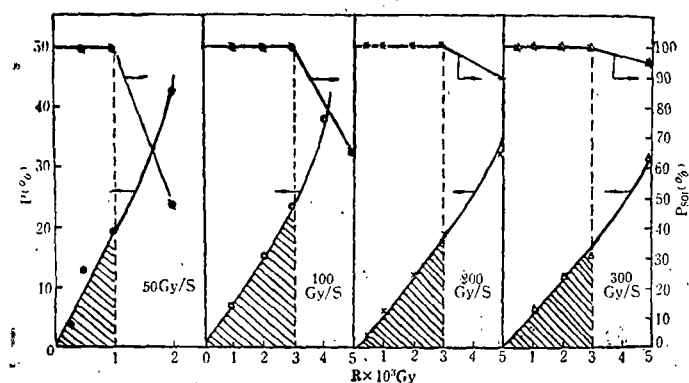


图 2 聚合-交联转化率与溶胶百分含量的关系

Fig. 2 The relationship between p% and $P_{sol}\%$.

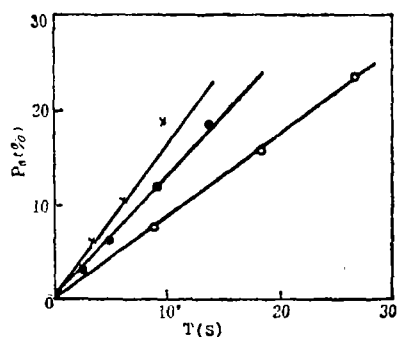
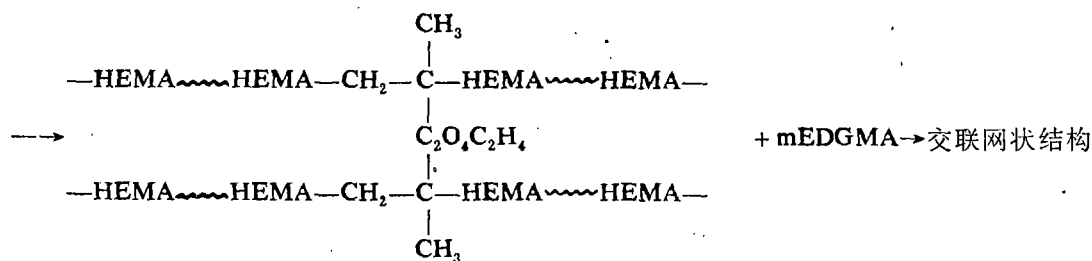


图3 反应初期聚合率与聚合时间的关系

(1) 110 Gy/s (2) 220 Gy/s (3) 330 Gy/s

Fig. 3 The relationship between initial polymerization conversion and time for polymerization

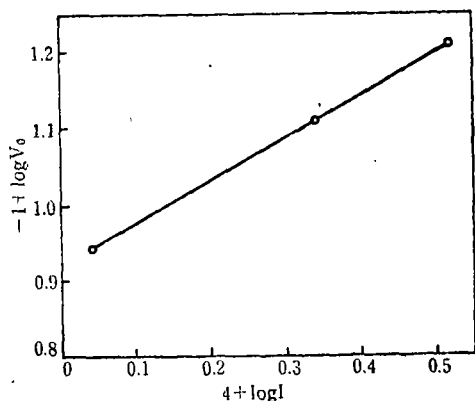
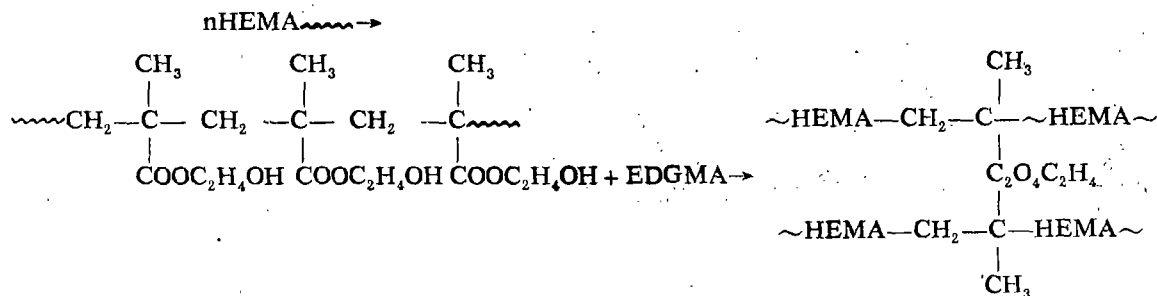


图4 剂量率与聚合速率之间的关系

Fig. 4 The relationship between dose rate and initial polymerization rate



另一方面, 由于反应体系中 EDGMA 小于 2%, 即 EDGMA 与 HEMA 的比值很小, 除上述反应外, 还会存在如下反应过程, 即单体 HEMA 自行聚合, 达到一定的动力学链长之后, 与交联剂 EDGMA 发生交联反应:

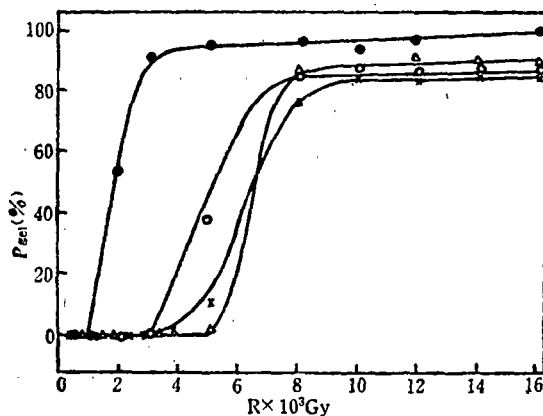


图5 吸收剂量与凝胶含量的关系

●: 55 Gy/s; ○: 110 Gy/s; ×: 220 Gy/s; △: 330 Gy/s

Fig. 5 The relationship between absorption dose and $P_{\text{gel}}\%$

上述二种反应过程结合试验结果(图2)说明,本体系在聚合-交联反应达到一定转化率之前,系醇溶性聚合物。这一试验结果还有另一重要的实用意义。我们知道醇溶性 PHEMA 亦是可贵的生物医用材料,而交联剂 EDGMA 是合成 HEMA 单体的副产物,二者沸点相近,极难除去,为此曾进行了大量的纯化工作^[14]。根据上述试验结果,只要控制转化率,即可制得醇溶性的 PHEMA。

抽提出尚未交联之前的试验数据,可得图3、4。

图4给出: $V_0 = KI^{0.58}$, 反应系按自由基机制进行。

2. 剂量、剂量率与凝胶含量的关系。

结果示于图5。

图5示出,对于本体系,完成整个聚合-交联过程所需吸收剂量是很小的。以凝胶含量达到80%计算,剂量率55 Gy/s时,所需吸收剂量为 2.6×10^3 Gy; 剂量率110 Gy/s时,为 6.4×10^3 Gy; 剂量率为220 Gy/s时,为 8.6×10^3 Gy。剂量率越大,初级自由基的双基复合越大,因而在一定范围内,为达到所需交联度,其吸收剂量随剂量率而增加。

图5还示出,为制取优质 PHEMA 水凝胶,一般而言,吸收剂量应控制在 1.5×10^4 Gy 之内,剂量过高,将会使交联密度过大,或者裂解,而使材料的吸水率和机械强度下降。从图5还可求出凝胶剂量:

$I = 55$ Gy/s 时, $r_g = 1.1 \times 10^3$ Gy; $I = 110$ Gy/s 时, $r_g = 3.2 \times 10^3$ Gy; $I = 220$ Gy/s 时, $r_g = 3.9 \times 10^3$ Gy。

3. 所得 PHEMA 水凝胶材料的基本性能

一般化学方法制取水凝胶时,反应必须在较高温度下进行,其交联网格的大小和分布都不均匀,加之产生热应力和聚合应力,机械性能差,易于破损。同时,引发剂一般都是有毒的,它键合于聚合链的端基或残留于聚合物中,都是有害物质。恰当地用高能射线合成水凝胶,可以很好地克服上述缺点,同时,射线是极好的消毒剂,所得产品本身就是经过严格消毒的。本工作所得 PHEMA 水凝胶的部分物理机械性能见表1。

表1 辐射合成 PHEMA 水凝胶的部分性能
Table 1 The properties of PHEMA hydrogel

吸水率(%)	透氧系数 ($\text{ml} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)	透二氧化碳系数 ($\text{ml} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)	抗张强度 (kg / cm^2)	延伸率(%)
water absorption	Permeability coefficient of O_2	Permeability coefficient of CO_2	Tensile strength	Elongation
20~70	$10^{-11} \sim 10^{-9}$	$10^{-11} \sim 10^{-9}$	5~30	100~300

上述性能数据系根据不同条件而给出的范围,可根据不同性能要求而确定制造条件。

参 考 文 献

- [1] O. Wichterle and D. Lim, Nature, 165, 119 (1960).
- [2] A. S. Hoffman, et al, ACS symp. ser., 31, 1 (1976).
- [3] A. S. Hoffman, Ann N. Y. Acad. Sci, 283, 372 (1977).
- [4] 嘉悦勳, 放射线化学, No 27 (1979).
- [5] A. S. Hoffman et al., 第四届国际辐射加工会议译文专辑, 1985年7月, 上海科大射线应用研究所。
- [6] 杨月琪, 刘钰铭等, 高分子通讯, 2, 81 (1986).
- [7] O. Wichterle, Encycl. Polym. Sci. Technol., 5, 237 (1971).
- [8] O. Wichterle, Brit. Patent, 1135966 (1968).

- [9] F. E. Gould. U. S. Patent, 3400890 (1968).
 [10] V. Majkus, et al., J. Biomed. Mat. Res., 3, 443 (1969).
 [11] T. H. Shephard, U. S. Patent, 3428043 (1969).
 [12] 刘钰铭, 杨月琪, “辐射合成亲水性软接触镜总结报告”, 1985 年 (未发表).
 [13] 公开特许 (日) 昭 56-50313 (1981).
 [14] 陈慧英, 国外发明, 1, 46 (1978).
 [15] 晨化工工厂编著, 塑料测试, 第 171~178, 燃料化学工业出版社, 1973 年, 北京.

(稿件收到日期: 1986 年 8 月 15 日)

STUDY ON THE KINETICS OF THE RADIATION SYNTHESIS OF POLY-2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE (PHEMA) HYDROGEL

Liu Yuming Yang Yueqi,

(Shanghai Applied Radiation Institute

Shanghai University of Science and Technology)

ABSTRACT This paper presents mainly the kinetic process of the radiation synthesis of PHEMA hydrogel. The major results obtained are:

(1) In the kinetic process, at first the HEMA is polymerized by radiation, and then the PHEMA gel is formed after conversion 20%.

(2) The polymerization-crosslinking of HEMA is proceed by the free radical mechanism, $V_0 \propto I^{0.6}$.

(3) This radiation-crosslinking process only need a small irradiation dose such as less than $1 \times 10^4 \text{ Gy}$, thus a high gel (more than 90%) can be obtained.

(4) The properties of PHEMA hydrogel are as follows:

water absorption (%)	$^*\eta\text{O}_2$	$^{**}\eta\text{CO}_2$	tensile strength (kg/cm ²)	elongation (%)
20~70	$10^{-11} \sim 10^{-9}$	$10^{-11} \sim 10^{-9}$	5~30	100~300

* permeability coefficient of O_2 (ml·cm/cm²·s·cmHg)

** permeability coefficient of CO_2 (ml·cm/cm²·s·cmHg)

KEY WORDS Hydrogel; Polymerization-crosslinking process; Gel; Sol.