

·研究简报·

含吡咯烷酮基的衣康酸酯类聚合物不同 酯基对其若干性质的影响*

潘怀忠 阎雁 唐莉 吴志强 李福绵

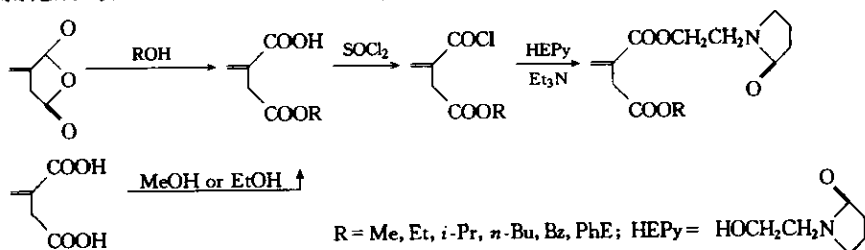
(北京大学化学学院 北京 100871)

关键词 含吡咯烷酮基的衣康酸酯, 折光指数, 热性质, 平衡吸水量

吡咯烷酮基具有良好的亲水保湿性和生物相容性, 将其引入聚合物具有其实际应用意义. 常用的含吡咯烷酮基的聚合物以聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)的报道较多, 近年来, 我们对聚丙烯酯吡咯烷酮乙酯 P(PyEA), 聚甲基丙烯酸吡咯烷酮乙酯 P(PyEMA)^[1,2] 也进行了详细的研究. 衣康酸上有两个羧基存在, 可在一个单体上引入两个不同的基团. 本文报道了含吡咯烷酮基的不同衣康酸酯类单体及其聚合物的合成, 研究了取代基对基若干性能, 如折光指数、热性质、吸水性等的影响, 希望作为新型生物医用材料而应用.

1 单体的合成^[3,4]

各种 4-位酯基不同的 PyERI 按下式合成. 先用衣康酸与相应的醇反应生成衣康酸单酯, 经酰氯化后与羟乙基吡咯烷酮(HEPy)反应, 产物经硅胶柱分离得到相应的单体.



以衣康酸-1-吡咯烷酮乙基-4-乙基酯(PyEEI)的制备: 在 500mL 圆底烧瓶中加入 130g(1mol)衣康酸, 175mL(3mol)乙醇, 3mL 乙酰氯, 浴温 140℃ 反应约 20min, 反应液为浅黄色透明液体. 用旋转蒸发仪蒸去乙醇, 加 200mL 苯, 滤掉未反应的衣康酸. 于滤液中加入约 100mL 石油醚, 重结晶, 得 108g 白色针状晶体. 产率 68.4%. m. p. 48~49℃.

将 30g 衣康酸单乙酯溶于含有几滴 DMF 的 250mL CH_2Cl_2 中, 滴加 20.8mL SOCl_2 . 回流 6h, 在回流的同时向体系中鼓入干燥的 N_2 以赶走 HCl. 回流完后减压蒸除溶剂和未反应的 SOCl_2 , 将剩余物溶于 200mL 苯中, 加入 21.4g(15.4mL) HEPy, 在 0℃ 下滴加 26.4g(19mL)三乙胺, 室温反应过夜. 反应完后滤去沉淀, 除掉溶剂, 以 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (3/1) 为洗脱剂用硅胶柱分离, 然后以 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (3/1) 为洗脱剂再分一次得淡黄色液体. 产率 52%. IR(ν , cm^{-1}): 2980.1($\nu_{\text{C-H}}$), 1732.1($\nu_{\text{C=O}}$), 1687.4($\nu_{\text{C-O}}$), 1641.1

(ν_{C-C}), 1494.8 (ν_{C-O}), 1463.1 (δ_{C-H}), 1424.6 (δ_{C-H}), 1391.5, 1368.8, 1315.6, 1289.3 ($\nu_{a(C-O-C)}$), 1189.7 ($\nu_{s(C-O-C)}$), 1148.3 ($\nu_{b(C-O-C)}$) 1031.4. MS (EI, m/z): 269 (M^+), 147, 128, 111, 98 (100%), 70, 56, 41, 27. ^1H -NMR (δ , $CDCl_3$): 1.26 (3H, t), 2.05 (2H, t), 2.40 (2H, t), 3.33 (2H, s), 3.47 (2H, t), 3.60 (2H, t), 4.15 (2H, q), 4.31 (2H, t), 5.75 (1H, d), 6.33 (1H, d). UV-Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{max} = 241.0 nm$, $\epsilon_{max} = 1.75 \times 10^3$. 元素分析 (%): 计算值 C, 57.99; H, 7.06; N, 5.20. 实测值 C, 58.06; H, 7.09; N, 5.15.

其它如衣康酸吡咯烷酮乙基甲酯 (PyEMI), 衣康酸吡咯烷酮乙基异丙酯 (PyEPrI), 衣康酸吡咯烷酮乙基正丁酯 (PyEBuI), 衣康酸吡咯烷酮乙基苄基酯 (PyEBzI), 衣康酸吡咯烷酮乙基苯乙基酯 (PyEPHeI) 等的制备同 PyEEI, 其产率分别为 54%、24%、28%、30%、27%. 经 IR、NMR、MS、UV-Vis, 元素分析表征为预期结构.

2 单体的聚合

上述单体都可进行自由基聚合得到的相应的聚合物, 但用 AIBN 等热引发剂引发聚合时, 聚合速度很慢, 反应一周都聚合不完全. 我们发现用二苯甲酰二甲醚 (DMPAP) 为引发剂, 光照聚合可得到较好的聚合物. 可能是光引发聚合是在室温下进行的, 聚合温度低, 链转移等副反应少, 增长自由基寿命长、浓度大, 因此聚合速度快. 而用热引发剂聚合时, 聚合是在 60℃ 下进行的, 此时副反应多, 聚合困难所致.

3 单体与聚合物的折光指数的测定

单体与聚合物的折光指数都是用阿贝折光仪测定的, 测定聚合物的方法是用 1-溴代萘将聚合物片固定在折光仪进行测定的, 其结果如表 1.

Table 1 Refractive indices of itaconic monomers and their polymers

	PyEMI	PyEPrI	PyEBuI	PyEBzI	PyEPHeI
n_D^{25} (monomers)	1.4880	1.4810	1.4807	1.5256	1.5230
n_D^{25} (polymers)	1.5188	1.5081	1.5070	1.5512	1.5441

从表 1 中可以看到, 聚合物的折光指数都比相应的单体高, 并且引入芳香基团可以提高单体和聚合物的折光指数, 符合一般规律^[5]. 聚合物的折光指数都在 1.5 以上, 有望用作眼内植晶体 (IOLs) 材料.

4 分子量和分子量分布的测定

用 THF 为流动相以 PS 为标准物测定聚合物的相对分子量, 见表 2, 其它几种聚合物由于溶解性的关系未进行测定. 从测定结果看, 聚合物的分子量都在 10^4 以上, 比衣康酯单酯酰胺的分子量大一个数量级^[6], 单体 4-位取代基的大小对聚合物的分子量影响不大.

Table 2 Molecular weights and dispersities of the itaconic polymers

	P(PyEBuI)	P(PyEBzI)	P(PyEPHeI)
$M_n (\times 10^{-4})$	1.98	1.10	2.24
$M_w (\times 10^{-4})$	3.97	3.63	5.96
d	1.8	2.6	2.1

5 聚合物的热性质

表 3 为分别用 DSC 和 TGA 测定的聚合物的 T_g 和开始失重及失重 10% 时的温度,

Table 3 Glass transition and decomposition temperatures of the itaconic polymers

$T(^{\circ}\text{C})$	P(PyEMI)	P(PyEEI)	P(PyEPrI)	P(PyEBuI)	P(PyEBzI)	P(PyEPheI)
T_g	85.1	80.2	73.6	56.8	63.8	60.7
$T_d(i)$	190	170	133	225	101	190
$T_d(10\%)$	290	250	300	287	280	305

可见,聚合物的 T_g 随着 4-位取代基的增大而减小,有如下的顺序 $P(\text{PyEMI}) > P(\text{PyEEI}) > P(\text{PyEPrI}) > P(\text{PyEBuI})$, 对于含苯环取代基的也相同, $P(\text{PyEBzI}) > P(\text{PyEPheI})$. 这些聚合物开始失重的温度, $P(\text{PyEMI})$, $P(\text{PyEEI})$, $P(\text{PyEBuI})$, $P(\text{PyEPheI})$ 较 $P(\text{PyEPrI})$, $P(\text{PyEBzI})$ 高,可能与聚合物中 i-Pr-, Bz-基的空间位阻大有关(图 1、2).

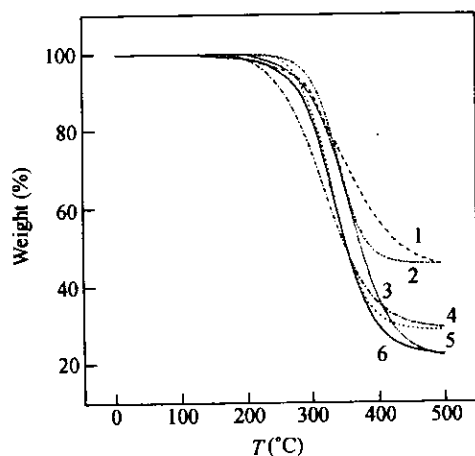


Fig. 1 TGA curves of itaconic polymers

1. $P(\text{PyEPrI})$, 2. $P(\text{PyEPheI})$, 3. $P(\text{PyEMI})$, 4. $P(\text{PyEEI})$, 5. $P(\text{PyEBuI})$, 6. $P(\text{PyEBzI})$

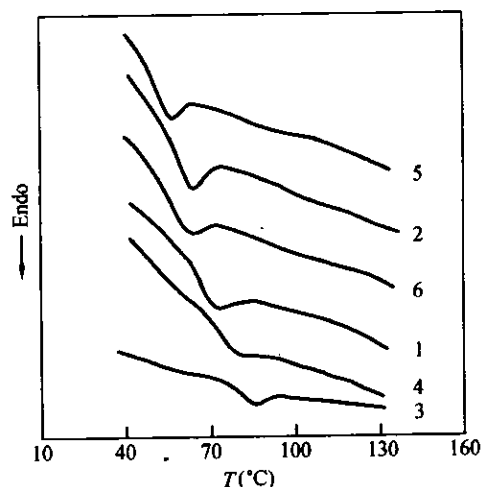


Fig. 2 DSC curves of itaconic Polymers

1. $P(\text{PyEPrI})$, 2. $P(\text{PyEPheI})$, 3. $P(\text{PyEMI})$, 4. $P(\text{PyEEI})$, 5. $P(\text{PyEBuI})$, 6. $P(\text{PyEBzI})$

6 聚合物的吸水量

将聚合物片放于 20℃ 的去离子水中,每天换水一次,到吸水达到平衡后称重得 W_2 ,真空烘干后称重得 W_1 ,按下式计算聚合物的平衡吸水率(EWC), $EWC = (W_2 - W_1)/W_2 \times 100\%$,结果如表 4. 由于聚合物中有吡咯烷酮基,聚合物都有一定的吸水量,我们发现 $P(\text{PyEBzI})$, $P(\text{PyEPheI})$ 的 EWC 值大于 $P(\text{PyEPrI})$, $P(\text{PyEBuI})$ 的而与 $P(\text{PyEEI})$ 的相近,其原因有待进一步研究. 由于 $P(\text{PyEMI})$ 4-位于甲基的体积小,疏水性小,其 EWC 值可高

Table 4 Equilibrium water content of the itaconic polymers

	P(PyEMI)	P(PyEEI)	P(PyEPrI)	P(PyEBuI)	P(PyEBzI)	P(PyEPheI)
EWC(%)	89.2	37.6	28.7	17.0	41.0	36.4

达 89%, 是一种很好的亲水性聚合物。

从以上的性质来看, 衣康酸吡咯烷酮乙酯烷基酯可聚合得到分子量大于 10^4 的聚合物, 且具有一定的热稳定性, 一般为无色或淡黄色聚合物。在保证其亲水性的情况下可通过改变烷基提高其折光指数, 可望获得稳定、有一定强度, 且具有高折光率的透明聚合物或水凝胶, 以期在生物医用高分子领域有较广的用途。

REFERENCES

- 1 Li Wangjing(李旺金), Huang Lan(黄兰), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1993, (1): 109~113
- 2 Yu Shuyan(于淑艳), Pan Jie(潘捷), Li Wangjing(李旺金), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1995, (4): 499~502
- 3 Baker B. R., Schaub R. E., Williams J. H. *J Org Chem*, 195, 17: 116~131
- 4 Bjorkquist D. W., Bush R. D., Ezra F. S., et al. *J Org Chem*, 1986, 51: 3192~1396
- 5 Xu Guangxian(徐光宪), Wang Xiangyun(王祥云). "Substance Structure"(物质结构). 2Ed, Beijing: High Education Press(高等教育出版社), 1987. 454~455
- 6 Oishi T., Fujimoto M., Kimura T. *Polym J*, 1982, 14: 323~326

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ITACONATE HAVING PYRROLIDINONYL MOIETY

PAN Huaizhong, YAN Yan, TANG Li, WU Zhiqiang, LI Fumian

(College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A series of itaconate monomers, e. g. 4-Methyl 1-(2-pyrrolidinonyl)ethyl itaconate (PyEMI), 4-i-Propyl 1-(2-pyrrolidinonyl)ethyl itaconate (PyEPrI), 4-n-Butyl 1-(2-pyrrolidinonyl)ethyl itaconate (PyEBuI), 4-Benzyl 1-(2-pyrrolidinonyl)ethyl itaconate (PyEBzI) and 4-(2-Phenylethyl) 1-(2-pyrrolidinonyl)ethyl itaconate (PyEPHEI) were synthesized by reaction of 1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone with corresponding itaconic monoester chlorides. They were polymerized by photo-initiated free-radical polymerization. The properties of the monomers and polymers were characterized by GPC, DSC, TGA, swelling ratio and refractive indices. The molecular weights of the polymers may reach $1 \sim 2 \times 10^4$. The refractive indexes of P(PyEBzI), P(PyEPHEI) are larger than those of P(PyEMI), P(PyEPrI) and P(PyEBuI). The EWC values of P(PyEBzI), P(PyEPHEI) are also higher than those of P(PyEPrI) and P(PyEBuI) but The EWC value of P(PyEMI) is up to 89%. The decomposition temperatures of P(PyEMI), P(PyEPrI), P(PyEBuI) and P(PyEPHEI) are higher than those of P(PyEPrI) and P(PyEBzI), due to the steric hindrance effect.

Key words Pyrrolidinonyl-containing itaconic esters, Refractive indices, Thermo-properties, EWC