

·研究简报·

含吡咯烷酮基的衣康酸酯聚合物及其水凝胶的热响应性*

潘怀忠 阎雁 唐莉 吴志强 李福绵

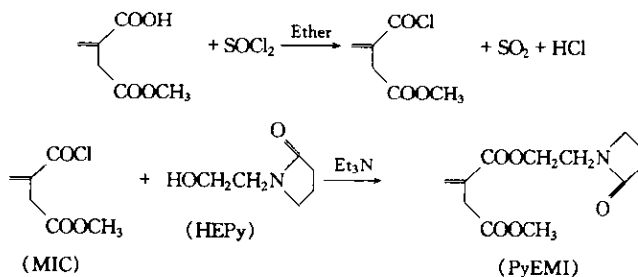
(北京大学化学学院 北京 100871)

关键词 衣康酸-1-(2-N-(2-吡咯烷酮)-乙)酯-4-甲酯, 温敏水凝胶, 转变温度, 溶胀比

近年来,对智能型水凝胶方面的研究已成为功能高分子研究领域的一个热点. Tanaka 等人^[1]发现了陈化的用 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBAAm)交联的聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶,在某一临界温度附近,其溶胀性能随温度的微小变化,会发生非连续性的变化,这种在高温溶胀,在低温收缩的水凝胶,称为热胀型水凝胶. 目前研究较多的是聚(N-异丙基丙烯酰胺)P(NIPAM)类水凝胶^[2],为热缩型水凝胶,转变温度在 33℃ 附近. 关于聚丙烯酸酯类的水凝胶研究的较少,我们报道过甲基丙烯酸 2-N-吗啉基乙酯(MPEMA)^[3]和甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)^[4]等酯类聚合物水凝胶的研究,发现它也具有温度敏感性和 pH 敏感性. 本文报道一种含吡咯烷酮基的衣康酸酯类水凝胶,考察了它对温度的依赖性. 衣康酸酯的特点是一个单体可引入两个功能基团,吡咯烷酮基团有较好的生物相容性,可期望作为新型的生物医用智能水凝胶.

1 单体的合成

衣康酸-1-(2-N-(2-吡咯烷酮)-乙)酯-4-甲酯(PyEMI)是如下合成的.



1.1 N-2-羟乙基吡咯烷酮(HEPy)^[5,6] N-2-羟乙基吡咯烷酮是由 1,4-丁内酯和乙醇胺反应而得的,产物为无色透明较粘稠液体,产率 85%, b. p. 112~114℃/40Pa.

1.2 β-衣康酸单甲酯(MHI)^[7] 在 100 mL 圆底烧瓶中加入 50 g 衣康酸, 50 mL 甲醇及 2 mL 苯甲酰氯,搅拌溶解,在浴温 100℃ 下反应约 20 min,反应液呈无色透明. 蒸掉甲醇,并加入适量苯后再旋转蒸干,放置,析出白色晶体,加苯溶解,滤掉未反应的衣康酸. 以苯

* 1997-09-09 收稿, 1997-11-25 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59773018 和 59633020)

和石油醚重结晶,得白色针状晶体 38.2 g,产率 69%, m. p. 62~64℃.

1.3 衣康酸-4-甲酯-1-酰氯(MIC)^[7,8] 在装有滴液漏斗、冷凝管、通气管(接干燥管)的 50 mL 三口瓶中加入 20gMHI, 14.4 mL 乙醚及 0.075 mL 吡啶,冷凝管口接排气管,通氮气,同时,室温搅拌滴加 14.4 mL 的二氯亚砷.滴加完毕后,开始加热,温度不超过 80℃,回流 15 min,减压抽掉未反应的 SOCl_2 及生成物 HCl 和 SO_2 ,减压蒸馏(68~69℃/266~399 Pa)得 MIC 18.7 g,产率 83%.

1.4 衣康酸-1-吡咯烷酮乙酯-4-甲基酯(PyEMI)的合成 将 70 mL 无水苯、15 mL HEPy、16.5 mL 三乙胺放入圆底烧瓶中,冰浴条件下向内滴加 30 mL 氯仿溶解的 15 mL MIC,溶液由黄色变为深红色,滴完后继续搅拌 2h,然后,加适量的乙酸乙酯,滤去沉淀物,得深红色液体,分别用 3% 的 HCl, 3% 的 NaOH, 饱和的 NaCl 水溶液(各 50 mL×3)洗净,并加无水硫酸钠干燥数小时,过滤,旋去溶剂,减压蒸馏,收集 172—174℃/93Pa 馏份,产物为无色或淡黄色粘稠液体 16.3g. 产率 54.2%.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 6.34(d, 1H), 5.76(d, 1H), 4.31(t, 2H), 3.70(s, 3H), 3.60(t, 2H), 3.48(t, 2H), 3.35(s, 2H), 2.38(t, 2H), 2.08(m, 2H).

IR(cm^{-1}): 2956, 1739, 1721, 1686, 1640, 1495~1368, 1425, 1343~1018, 1148, 1018, 968~653.

MS(FAB, m/z): 256($M+1$), 619($2M+108+1$), 511($2M+1$), 364($M+108+1$), 112, 127.

元素分析:理论值(%), N5.45, C56.75, H6.67. 实验值(%), N5.49, C56.47, H6.68.

2 P(PyEMI)水溶液的温敏性

配制 10% 的 PyEMI 的丙酮溶液,在溶液中加入单体总摩尔量 5% 的二苯甲酰二甲醚(DMPAP)作光敏剂,通氮气 10min,封管在室温距离 10W 荧光灯 30cm 光照聚合 2d.然后将溶液倾入大量的乙醚中沉淀,用丙酮和乙醚溶解沉淀 3 次,真空干燥.准确称量,溶解在一定量的水中制得聚合物水溶液.聚合物水溶液呈现良好的温度敏感性.图 1 为不同浓度 P(PyEMI)水溶液在 550 nm 时的透光率与溶液温度的关系.可以看到,水溶液的透光率随着溶液温度的升高而降低,到某一临界温度附近,透光率随着溶液温度的升高而急剧下降, P(PyEMI)水溶液的转变温度随溶液浓度的升高而降低.这可能是,在温度较低时,水与聚合物之间形成氢键及疏水水合,使聚合物溶于水,随着温度的上升,聚合物链运动加剧,聚合物上亲水基团与水分子间的键合作用被削弱,疏水水合水减少,聚合物链或链段之间容易以疏水作用而聚集,从而发生

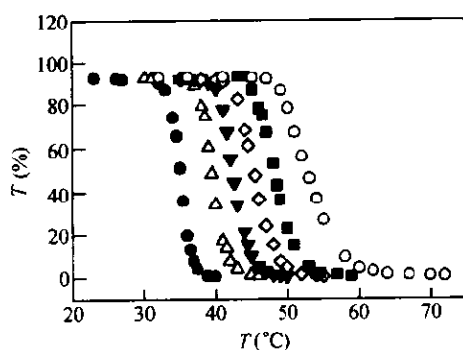


Fig. 1 Relationship between transmittance and temperature of different concentration of P(PyEMI) aqueous solution

Concentration (W %): ○ 0.32; ■ 0.42; ◇ 0.50; ▼ 0.62; △ 0.77; ● 1.16

相分离所致. 从丙烯酸吡咯烷酮乙酯与丙烯酸甲酯的共聚物的比较发现摩尔比为 6/1 的共聚物可溶于水, 温度升高时发生相分离. 因其亲水基团与 PyEMI 相同, 并且亲水性相当, 故表现的行为与 PyEMI 的相似.

3 水凝胶溶胀比与温度的关系

以 0.1 mol% 的二苯甲酰二甲醚(DMPAP)为光敏剂, 双甲基丙烯酸乙二酯为交联剂, 用铸板聚合的方法制备 P(PyEMI)膜, 用重量法测定其在水中的溶胀比(SR), 考察其 SR 值与温度的关系, 溶胀比按下式计算:

$$SR = W_2 / W_1$$

其中, W_1 为吸水前水凝胶的干重, W_2 为吸水平衡后水凝胶的重量. 图 2 为在不同交联剂用量下 P(PyEMI)水凝胶的 SR 值与温度的关系. 可以看到, 随温度的升高 SR 值下降, 表现出与其水溶液相似的变化规律. 其温度敏感性与其疏水相互作用及链段运动有关, 升高温度使聚合物链与水形成的氢键被削弱, 疏水水合水减少, 链间疏水作用增强, 水分被释放出来, 造成水凝胶的收缩, 其原因与水溶液的相同. 从图 2 中还可看到, 随着水凝胶中交联剂用量的增多, 在相同温度时交联剂用量大的水凝胶的溶胀比较小, 但交联剂用量不

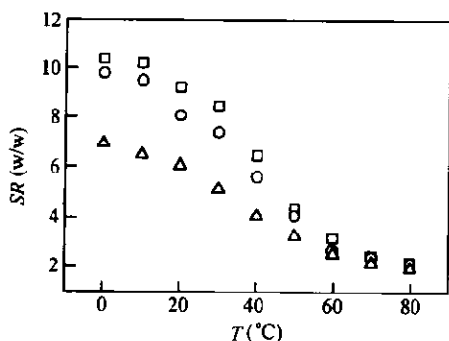


Fig. 2 Swelling ratio of P(PyEMI) hydrogels in water as a function of temperature

Different concentration of EGDMA was used as a cross-linker. Cross-linker (mol%): □ 0.0; ○ 0.1; △ 0.5

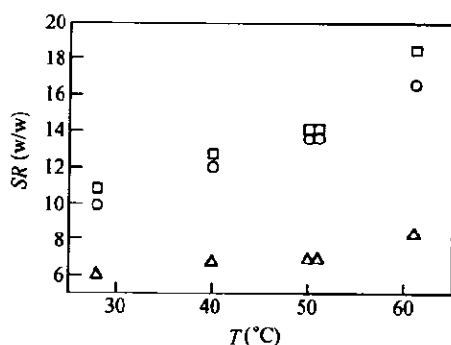


Fig. 3 Swelling ratio of P(PyEMI) hydrogels in DMF/water (4/1) as a function of temperature

Different concentration of EGDMA was used as a cross-linker. Cross-linker (mol%): □ 0.0; ○ 0.1; △ 0.5

影响其溶胀比随温度的变化规律. 当所用溶剂不同时聚合物所表现出的溶胀行为也不同, 图 3 是聚合物在 DMF 与水的体积比为 4/1 的混合溶剂中其溶胀比随温度的变化关系, 由图中可以看到, 其溶胀比随着温度的升高而增大, 表现出与其在水中的不同的溶胀行为, 即呈现热溶胀性, 这与 DMF 分子部分代替疏水水合水有关.

REFERENCES

- 1 Tanaka T. Phys Rev Lett, 1978, 40: 820~823
- 2 Hirokawa Y, Tanaka T. J Chem Phys, 1984, 81: 6379~6380
- 3 Zhang Zhenyu (张贞裕), Chen Tianming (陈天明), Li Fumian (李福绵). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1993, (2): 237~241

- 4 Chen Shuangji(陈双基), Xue Mei(薛梅), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1995, (3):373~376
- 5 Engen V H, Piscataway N J. US patent, 3875184. 1975-04-01
- 6 Engen V H, Piscataway N J. US patent, 3875185. 1975-04-01
- 7 Baker B R, Schaub R E, Williams J H. *J org Chem*, 1952, 17:116~131
- 8 Bjorkquist D W, Bush R D, Ezra F S, et al. *J Org Chem*, 1986, 51:3192~3196

THERMO-RESPONSIVE BEHAVIORS OF POLYMER AND HYDROGELS BASED ON ITACONATE HAVING PYRROLIDINONYL MOIETY

PAN Huaizhong, YAN Yan, TANG Li, WU Zhiqiang, LI Fumian
(*College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract 4-Methyl 1-(2-N-(2-pyrrolidinonyl)-ethyl) itaconate (PyEMI) was synthesized by reaction of 4-methyl itaconate chloride (MIC) with 1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone (HEPy). It undergoes free-radical polymerization easily. The aqueous solution of P(PyEMI) shows a sensitive response against the change of temperature. The solution transmittance was dropped sharply with the increase of temperature at the transition temperature. The transition temperature was increased with the decrease of the solution concentration. The hydrogels of P(PyEMI) were prepared by polymerization of PyEMI in glass mould with ethylene glycol dimethacrylate as a cross-linker. The swelling ratio (SR) of the hydrogels were decreased with the increasing of temperature in water but increased in mixed solvent of DMF/water (4/1).

Key words 4-Methyl 1-(2-N-(2-pyrrolidinonyl)-ethyl) itaconate, Thermo-responsibility, Transition temperature, Swelling Ratio