

· 研究简报 ·

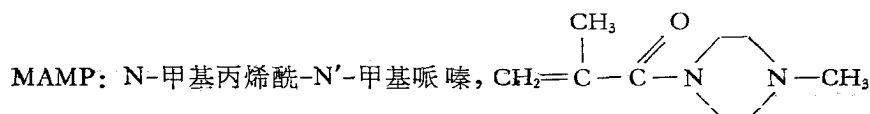
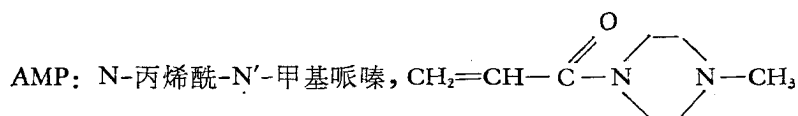
N-甲基丙烯酰-N'-甲基哌嗪在嵌段聚醚氨酯膜上的 Co^{60} - γ 辐射接枝的研究*

杨福良 吕建辉 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

关键词 嵌段聚醚氨酯、抗凝血、扩链剂、 γ -辐射接枝

用亲水性单体对嵌段聚醚氨酯 (SPEU) 膜接枝共聚以改善其抗凝血性能^[1], 在医用材料的研究中已引起普遍重视, 但由于一般化学方法接枝引发系统中带入的小分子常常对产品的医用性质造成不利的影响。我们曾报道通过 Co^{60} - γ 射线预辐照法用亲水性单体对以 PTMG; MDI 与不同的二胺类扩链剂制备的 SPEU 膜接枝共聚^[2]。本文在此基础上选用了两种单体 AMP 和 MAMP



在单体本身结构中引入了叔胺基团作为氧化-还原引发体系中的组份, 代替前文中使用的亚铁盐, 对 SPEU 膜进行了无外加引发剂小分子“污染”的接枝共聚方法。

1. 单体的合成及接枝聚合反应

AMP 及 MAMP 是由 N-甲基哌嗪分别与丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯在室温下 乙酸乙酯溶剂中直接反应而得, 分别收集 101—104°C/1 mmHg 和 92—95°C/2 mmHg 馏份, 产率分别为 51.6%; 及 90.2%, 元素分析, IR, 及 ^1H -NMR 与文献报道^[3]一致。

接枝聚合反应: 按前文方法^[2,4]准确称量经 Co^{60} - γ 射线预辐照过的 SPEU 膜, 放入一定浓度的 AMP 或 MAMP 的单体溶液, 在氮气保护下, 在指定温度反应若干时间, 薄膜反应中逐渐由透明转变为不透明, 并出现卷曲、溶胀, 反应中间或反应完成后取反应液滴入冷甲醇中以检测是否有单体均聚物生成(一般均聚物极少)。接枝后的膜用蒸馏水充分洗涤, 并放沸水中煮沸洗涤除尽未反应单体或可能的均聚物, 将洗涤后的膜压干, 置 50°C 下真空干燥至恒重, 按前文相同方法^[2]计算接枝率。

* 1988年6月6日收到。

2. 接枝膜样品的测试

按前文方法^[2]测定和计算接枝膜的吸水率,用接触角仪测定水在接枝膜上的接触角,每个样品至少测五次数据,取平均值。用复钙法(Recalcification Method)测定接枝膜的抗凝血性能^[7]。取一小块接枝膜粘在钢座上,表面用金喷涂,在 KYKY-1000B 型扫描电镜上观察膜的表面形态。

3. Co^{60} - γ 射线预辐照剂量选择及对 SPEU 基膜的影响

为保证基膜预辐照后能引发接枝反应,又要尽量减少基膜在辐照中的性能变化,选择适当的剂量是重要的。表 1 结果表明, SPEU 基膜经 Co^{60} - γ 射线辐照剂量在 10^5 — 10^7 rad 范围内,外观无变化;膜失重接近于零;特性粘度也几乎无变化。表明在此辐照剂量范围内几乎未发生基膜的辐射降解或交联。因此预辐照接枝反应的辐照剂量均控制在 10^6 — 10^7 rad 之间。

表 1 预辐照剂量对 SPEU* 膜的影响

膜预辐照剂量 (rad)	膜外观及溶解性能	辐照前后的膜失重	特性粘度 [η](dl/g)
0 (未辐照)	无色透明 DMF 可溶	0	0.54
1.06×10^5	同上	~0	0.54
2.33×10^6	同上	~0	0.53
2.44×10^7	同上	~0	0.54

* SPEU 膜系乙二胺扩链制得。

[η] 值在 DMF 溶液中, 30℃ 下测定。

4. 单体浓度, 接枝反应温度对接枝效率的影响

表 2 结果表明, 因采用基膜预辐照接枝反应, 单体不经辐照, 体系中又无其他引发剂, 因而均聚机会极少, 接枝反应随单体浓度在一定范围内增高, 接枝效率也增加。用不同扩链剂如乙二胺 (ED); 丁二醇 (BD); 乙二胺与丁二醇各占一半 (ED + BD, 1:1W/W) 等制备的 SPEU 膜进行接枝反应时, 结果基本一致, 数据从略。

表 2 单体浓度对接枝效率的影响

MAMP 浓度 (W%)	9	13	20	28
接枝效率(%)	2	3.1	4.1	6.2

反应时间 50 分钟; 反应温度 45℃。

SPEU 膜用醚二胺型 R $\begin{cases} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{cases}$ 扩链剂

其中 DA_1 R = $-(\text{CH}_2)_4-$ (简称 SPEU- DA_1)

DA_2 R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (简称 SPEU- DA_2)

接枝反应温度一般采用 45℃, 当提高到 50℃ 时接枝效率有所增加(参见表 3), 与此同时仍未观察到单体 MAMP 均聚反应的发生。接枝反应体系介质的 pH 值对接枝效率也有一定影响, 在本实验条件下偏碱性环境比酸性更有利于接枝反应, 其原因尚待进一步研究。本实验接枝反应选在 pH = 9 的条件下进行。

5. 主链结构与接枝反应速度的关系

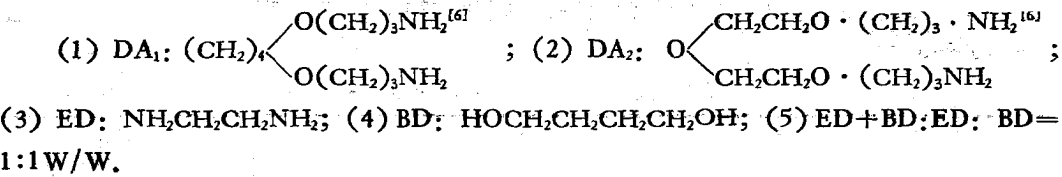
我们采用的 SPEU 基膜是使用了相同的 PTMG 和 MDI 的预聚物与五种不同的

表 3 反应温度对接枝效率的影响*

反应温度	被接枝膜种类	接枝效率%
45℃	SPEU-DA ₁	9.7
50℃		10.2
45℃	SPEU-DA ₂	6.2
50℃		7.2

* 单体浓度 MAMP 28% 介质 pH=9 反应时间 50 分。

扩链剂分别反应后制得的,选用的五种扩链剂的简称及结构为



由于使用的扩链剂不同, SPEU 主链结构不同,接枝反应的速度也有差别,为达到相同接枝效率所需的反应时间列于表 4,其次序为:

SPEU-DA₁ < SPEU-DA₂ < SPEU-BD < SPEU-(BD + ED) < SPEU-ED,
这很可能由于 SPEU 中醚键成分的增加更有利于接枝反应的进行,这一结果与前文报道的结果是一致的^[2]。

表 4 膜主链结构与接枝反应速度的关系*

SPEU-扩链剂种类	DA ₁	DA ₂	BD	BD + ED	ED
达到相同接枝率所需反应时间(分)	45	50	90	120	300

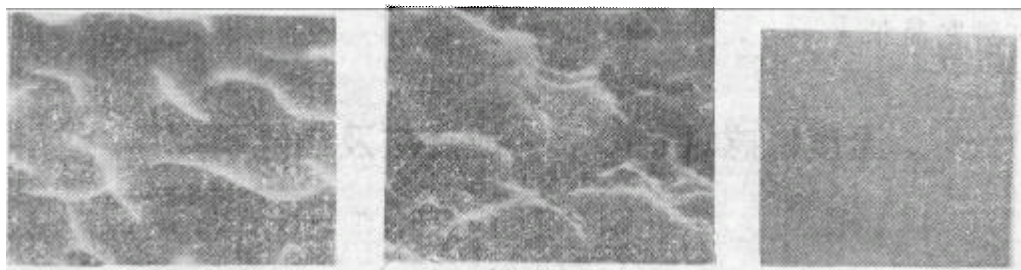
* 单体浓度 MAMP 20%; 介质 pH = 9; 反应温度 45℃。

6. SPEU 接枝后膜的性能测定

将含有叔胺基团的单体 AMP 或 MAMP 对上述五种 SPEU 膜接枝后的接枝膜用复钙法^[7]测定其抗凝血性能,表明抗凝血指数较未接枝的基膜有一定程度的提高。接枝膜的吸水率增加而对水的接触角下降(见表 5),接枝膜用扫描电镜可观察到膜表面凸起的接枝图象(图 1)。

表 5 SPEU-接枝后膜的若干性能

膜的类别	SPEU 基膜	SPEU-AMP 接枝膜	SPEU-MAMP 接枝膜	玻 璃
接枝效率(%)	0	12.3	10.2	
复钙时间 t (秒)	70	110	117	61(t ₀)
抗凝血指数 (t/t ₀)	1.15	1.80	1.93	1.00
吸水率(%)	2	10	8	
对水接触角(°)	62	50	55	
外观	光滑透明	表面雾状	表面雾状	透明



SPEU-AMP 接枝膜 (×728)

SPEU-MAMP 接枝膜 (×724)

SPEU 基膜

图 1 扫描电镜照片

致谢 本工作承本校赵永和、许炳智、郭风枝、张惠珍等同志在 Co^{60} -辐射, 产物性能测定及扫描电镜方面给予的热情帮助致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Bruck, S. D., *Chem. Tech.*, **1977**, 7, 240.
- [2] 杨福良, 张立, 王新民, 冯新德, 分子科学与化学研究, **1984**(4), 27.
- [3] 李福绵, 王林, 丁一卫, 冯新德, 高分子通讯, **1985**(4), 317.
- [4] 杨福良, 冯新德, 高分子通讯, **1982**(4), 302.
- [5] Chen, W. Y., Yu, B. E. and Feng X.D., *J. Polymer Soc., Polym. Chem. Ed.*, **1982**(20), 547.
- [6] 杨福良, 吴锦煌, 冯新德, 北京大学学报(自然科学版), **1986**(6), 56.

STUDIES ON THE GRAFT COPOLYMERIZATION OF N-METHACRYL-N'-METHYLPIPERAZINE ON SPEU FILM BY Co^{60} - γ -PREIRRADIATION

WANG Fuliang, LU Jianhui and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The graft copolymerization of N-methacryl-N'-methyl-piperazine onto segmented polyetherurethane (SPEU) film by Co^{60} - γ -preirradiation has been studied. It is found that the grafting time varies with structure of different chain extenders. The grafted substrated become opaque, the contact angle drops down and from SEM photographs with salient micrograph showing grafts of macrochain on the surface of SPEU film.

Key words Segmented polyetherurethane, Antithrombogenic, Extender, Co^{60} - γ -irradiation