

· 研究简报 ·

含吡咯烷酮基丙烯酸酯类单体的合成及聚合*

李 旺 金 黄 兰 李 福 绵

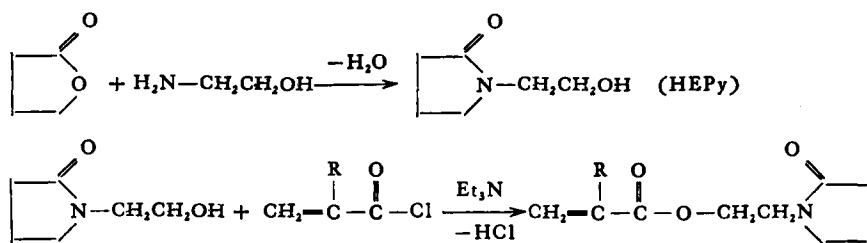
(北京大学化学系,北京,邮政编码: 100871)

关键词 丙烯酸 2-N-吡咯烷酮基乙酯、甲基丙烯酸 2-N-吡咯烷酮基乙酯、氧化-还原引发体系

轻度交联的聚甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (HEMA) 是众所周知的医用水凝胶,即所谓的“Hydron”^[1]。但其吸水率一般在 59% (EWC 为 37%), 并不尽人意。近年来,为了提高这类水凝胶的亲水性及生物相容性,常用一些亲水性的烯类单体进行表面改性或通过共聚以达到此目的, N-乙基吡咯烷酮是较为常用的这类单体之一^[2]。本文合成了含吡咯烷酮基丙烯酸酯类的单体,即丙烯酸 2-N-吡咯烷酮基乙酯(PyEA),甲基丙烯酸 2-N-吡咯烷酮基乙酯(PyEMA),并研究了这两种单体在甲基丙烯酸二甲氧乙酯(DMAEMA)与过硫酸钾(KPS)所组成的氧化还原引发体系下的聚合。

PyEA 及 PyEMA 是由 1,4-丁内酯与乙醇胺经脱水反应先得到 N-2-羟乙基吡咯烷酮,再与相应的酰氯反应制得。

反应式如下:



R: -H, PyEA; -CH₃, PyEMA

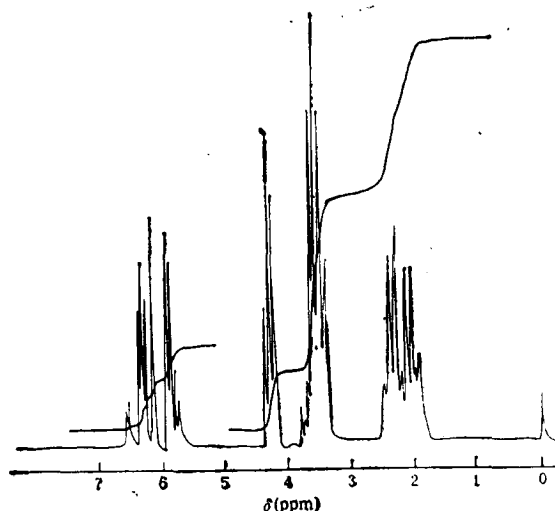
1. 关于 PyEA, PyEMA 的合成

N-2-羟乙基吡咯烷酮 (HEPy) 的合成: HEPy 是参照文献 [3] 的方法略加改进而合成的。在装有搅拌器,温度计和配有接收器的 250ml 的三口瓶中,加入 75ml 的乙醇胺和 50ml 丁内酯,反应旋即自发进行,将反应液的温度升至 120℃,维持反应温度在 190—200℃,直至无水与乙醇胺的共沸物蒸出为止,大约 6 小时可结束反应。减压除去水和过量的乙醇胺,收集粗产物 HEPy(120—122℃/0.6Torr) 约 65ml,产率约 95%。

HEPy 产物中的杂质,特别是未反应的乙醇胺对于下一步反应的影响很大,故须用硫酸钠,五氧化二磷,依次处理,以除去残留的微量水和乙醇胺,再减压蒸馏精制。

PyEA 的合成^[4-5]: 在装有搅拌器,滴液漏斗,冷凝管的 250ml 的三口瓶中,加入 50ml

* 1992 年 1 月 9 日收到;国家自然科学基金资助项目

Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of PyEA

经处理的 HEPy, 85ml 三乙胺和 150ml 氯仿, 在 0℃ 下 2 小时内滴加完 50ml 丙烯酰氯溶于 100ml 氯仿的溶液。在室温下搅拌过夜, 将温度升至 50℃ 反应 2 小时, 冷却后过滤, 滤液用 15% 的碳酸钠水溶液充分洗涤, 用旋转蒸发器除去溶剂。最后减压收集得 70 克产物 PyEA (112—113℃/0.5Torr), 产率约 70%。

其 ¹H-NMR 谱如图 1 所示。[NMR: 6.14(m, 3H), 4.30(t, 2H), 3.60(m, 4H), 2.20(m, 4H)](IR: 1735cm⁻¹, 1676cm⁻¹, 1639cm⁻¹, 1361cm⁻¹)

PyEMA 的合成: 方法同上, 最后收集 120—122℃/0.5 Torr 馏份, 产率约 50%。

[¹H-NMR: 1.94(s, 3H), 2.3(m, 4H), 3.59(m, 4H), 4.29(t, 2H), 5.59(s, 1H)6.10(s, 1H); IR: (1740cm⁻¹, 1655cm⁻¹, 1639cm⁻¹, 1403cm⁻¹)]

Tab. 1 Properties and elementary analysis of PyEA and PyEMA

Monomer	Shape	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Elementary Analysis(%)			MW**
				C	H	N	
PyEA	Colorless Oilly Liquid	1.136	1.4900	58.80 *(59.01)	7.11 (7.10)	7.65 (7.65)	183 *(183) _a
PyEMA	Colorless Oilly Liquid	1.126	1.4912	60.72 *(60.91)	7.69 (7.61)	7.19 (7.11)	197 *(197) _a

* Calculated Values

** Detected by FAB Method. AR(8KEV, 1 MA)

上述表征的结果表明 PyEA 和 PyEMA 为所期望的结构。单体均易溶于苯、吡咯烷酮、氯仿、DMF 及 DMSO 等, 也溶于水和低级醇类, 不溶于环己烷、石油醚等。

2. PyEA, PyEMA 的聚合

PyEA 和 PyEMA 易在通常的自由基型引发剂下进行聚合。为了获得较高分子量的聚合物,我们采用了我们所报道的可聚合叔胺-过硫酸盐体系,即甲基丙烯酸 N, N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA)-过硫酸钾 (KPS) 的氧化还原体系来引发这些单体的聚合^[6-8]。下面的动力学数据都是在膨胀计中测得的。

聚合反应速率和 KPS 浓度的关系: 在 40°C 下, 固定单体的浓度 $[PyEA] = 0.93 \text{ mol/l}$, $[PyEMA] = 1.1 \text{ mol/l}$, $[DMAEMA] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 。在 $7.92 \times 10^{-3} - 1.75 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 范围内改变 KPS 的浓度进行水溶液聚合。以 $[KPS]^{0.5}$ 对 R_p 作图, 得如图 1 所示的直线关系, 表明它们的聚合速率皆与 $[KPS]^{0.5}$ 成比例。

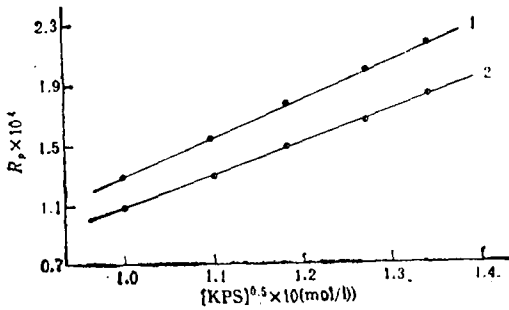


Fig. 2 R_p - $[KPS]^{0.5}$ plot of PyEA polymerization (40°C) $[DMAEMA] = 1 \times 10^{-2} \text{ (mol/l)}$

- 1: $[PyEA] = 0.93 \text{ (mol/l)}$;
2: $[PyEMA] = 1.1 \text{ (mol/l)}$

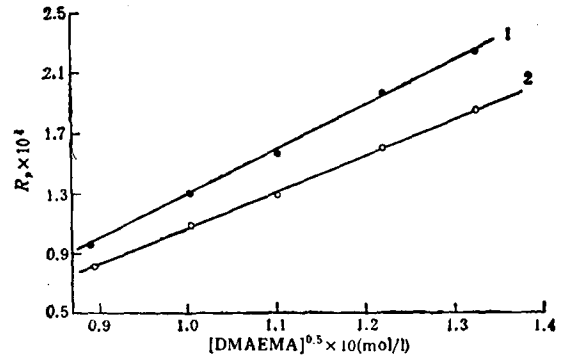


Fig. 3 R_p - $[DMAEMA]^{0.5}$ plot of polymerization (40°C) $[KPS] = 1 \times 10^{-2} \text{ (mol/l)}$

- 1: $[PyEA] = 0.93 \text{ (mol/l)}$;
2: $[PyEMA] = 1.1 \text{ (mol/l)}$

聚合反应速率和 DMAEMA 浓度的关系: 在 40°C 下, 固定单体的浓度 $[PyEA] = 0.93 \text{ mol/l}$, $[PyEMA] = 1.1 \text{ mol/l}$, $[KPS] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 。在 $7.92 \times 10^{-3} - 1.75 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 范围内改变 DMAEMA 的浓度进行水溶液聚合。以 $[DMAEMA]^{0.5}$ 对 R_p 作图, 得图 2 所示的直线关系: 表明它们的聚合速率皆与 $[DMAEMA]^{0.5}$ 成比例。

聚合反应速率和单体浓度的关系: 在 40°C 下, 固定 $[KPS] = [DMAEMA] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 改变单体的浓度, $[PyEA]$ 从 0.93 mol/l 至 1.86 mol/l , $[PyEMA]$ 从 1.1 mol/l 到 1.86 mol/l , 所得的聚合速率 R_p 与单体的浓度的关系如图 3 所示。直线关系表明: 它们的聚合速率皆与单体浓度的一次方成比例。

从以上可知单体 PyEA, PyEMA 在 DMAEMA-KPS 体系引发下的聚合反应速率方程为:

$$R_p = K_p [DMAEMA]^{0.5} [KPS]^{0.5} [M] \quad (M = PyEA, PyEMA)$$

聚合反应速率和聚合温度的关系: 固定 $[PyEA] = 0.93 \text{ mol/l}$, $[PyEMA] = 1.1 \text{ mol/l}$, $[KPS] = [DMAEMA] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 在 $30 - 45^\circ\text{C}$ 范围内改变聚合温度, 以 $\text{Log } R_p$ 对 $1/T$ 作图, 得图 4。由其中的直线斜率求得 PyEA, PyEMA 的聚合表观活化能 E_a 分别为 44.9 KJ/mol , 52.7 KJ/mol 这一结果与一般烯类单体在氧化-还原引发体系下的聚合表观活化能相近, 故 PyEA, PyEMA 在 DMAEMA-KPS 引发下的聚合属于自由基氧化-还原引发历程。

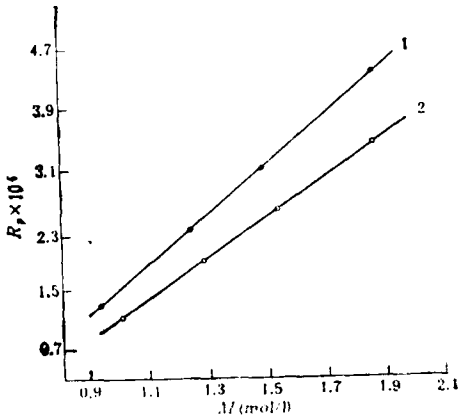


Fig. 4 R_p - $[M]$ plot of polymerization(40°C)
 $[KPS] = [DMAEMA] = 1 \times 10^{-2}(\text{mol/l})$
 1: $[PyEA]$; 2: $[PyEMA]$

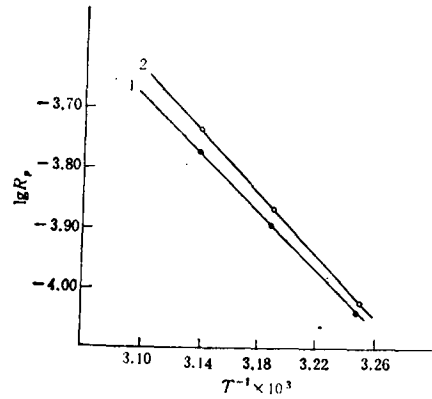


Fig. 5 $\lg R_p$ - T^{-1} plot of polymerization
 $[KPS] = [DMAEMA] = 1 \times 10^{-2}(\text{mol/l})$
 1: $[PyEA] = 0.93(\text{mol/l})$;
 2: $[PyEMA] = 1.1(\text{mol/l})$, 40°C

聚合条件与分子量的关系: 在 KPS-DMAEMA 体系引发下, PyEA 和 PyEMA 的聚合物的粘度是在 DMF-甲醇(95:5 V:V%) 的混合溶剂中在 30°C 用乌氏粘度计测定, 其结果如表 2 所示。

Tab. 2 The influence of polymerization condition on intrinsic viscosity $[\eta]$ of P(PyEA) and P(PyEMA)

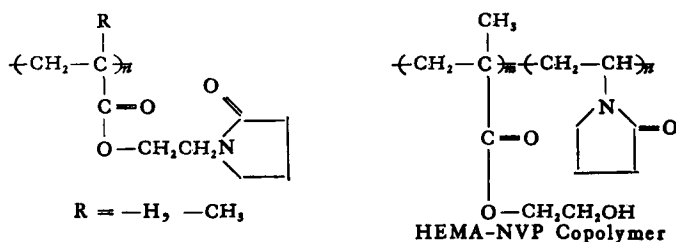
$[DMAEMA] \times 10^{-3} (\text{mol/l})$	$[KPS] \times 10^{-3} (\text{mol/l})$	$[M] (\text{mol/l})$	Temp(°C)	$[\eta](100\text{ml/g})$	
				P(PyEA)	P(PyEMA)
1.60				0.78	0.76
2.50	2.50	0.60	40	1.84	1.82
3.57				2.31	2.29
	4.00			1.30	1.30
2.50	3.50		40	1.60	1.58
	2.50			1.84	1.82
		0.60		1.84	1.82
2.50	2.50	0.70	40	2.01	1.98
		0.93		2.20	2.18
			40	1.84	1.82
2.50	2.50	0.60	50	1.60	1.56
			60	1.52	1.51

从表 2 可看出 $[\eta]$ 在 0.76—2.31 之间, 由于没有适当的计算公式, 估计其粘均分子量可达 10^6 — 10^7 ; 另外, 聚合物分子量随 $[KPS]$ 的增加而减少; 随 $[DMAEMA]$ 的增加而增加, 但若再增加 DMAEMA 的浓度, 则得不溶性聚合物, 很可能是其起到交联作用所致; 其分子量还随单体浓度的增加和聚合温度的降低而增加。

3. 关于聚合物的吸水性

含吡咯烷酮基丙烯酸酯类 (PyEA, PyEMA) 的聚合物遇水能溶胀但不溶于水, 其

中 P(PyEA) 的吸水率可达 233% (EWC = 70%), 较 P(HEMA) (吸水率在 59%, EWC = 37%) 要高得多。P(HEMA) 要达到这般吸水率, 通常多通过进一步与 *N*-乙烯基吡咯烷酮共聚或表面改性。



由于含吡咯烷酮基的聚合物是众所周知的生物相容性的材料, 所以 P(PyEA) 及 P(PyEMA) 是很有前途的医用水凝胶, 其详细内容将另文发表。

参 考 文 献

- [1] Wichter, O., Lim, D., *Nature*, 1960, (185), 117
- [2] Philip, H. C., Alan, M. J., Chiong, O. Ng, Brian, J. T., *Polymer*, 1987, (28), 1758
- [3] Hert, Eugene V., (GAF. Corp.) U. S. 3, 875, 185
- [4] Sidel, Korskaya, F. P., Zelerskaya, M. G., Shostakorskii, M. F., Lopatina, B. V., *Vysokomolekul. Soedin.*, 1962, (4), 389
- [5] Rohm, Hass Co., Brit. 930, 668, *Chem. Abstracts*, 59: 139, 51c
- [6] 张贞裕、祖春兴、乔利艳、李福绵, *高分子学报*, 1990, (5), 623
- [7] 张贞裕、于春梅、张勇、李福绵, *高分子学报*, 1991, (4), 415
- [8] Fu-mian Li, *Polymer Preprints, JAPAN (English Edition)*, 1991, 40, (2), E1706(Okayama, Japan)

SYNTHESES AND POLYMERIZATION OF ACRYLATES HAVING LACTAM MOIETY

LI Wangjin, HUANG Lan, LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, Post code: 100871)

ABSTRACT

2-N-Pyrrolidonoethyl acrylate(PyEA) and 2-N-pyrrolidonoethyl methacrylate (PyEMA) were synthesized by reaction of N-2-hydroxyethyl pyrrolidone with corresponding acryloyl chlorides in the presence of triethylamine. The polymerization of PyEA, PyEMA were carried out at 40°C, using N,N-dimethylaminoethyl methacrylate(DMAEMA)-potassium persulfate (KPS) system as an initiator. Kinetic study showed that the rate equation of polymerization (R_p) could be expressed:

$$R_p = K_p[\text{DMAEMA}]^{0.5}[\text{KPS}]^{0.5}[\text{PyEA}]$$

or

$$R_p = K_p[\text{DMAEMA}]^{0.5}[\text{KPS}]^{0.5}[\text{PyEMA}]$$

The overall activation energy for the polymerization was estimated to be 44.9 KJ/mol, 52.7 KJ/mol for PyEA or PyEMA respectively.

Key words 2-N-Pyrrolidonoethyl acrylate, 2-N-Pyrrolidonoethyl methacrylate, Redox initiation system