

## 丙交酯-乙交酯共聚中的酯交换及共聚物结构和性质研究\*

罗丙红 廖凯荣\*\* 全大萍 卢泽俭 陈用烈

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

**摘 要** 以辛酸亚锡为催化剂,通过本体开环聚合合成了不同摩尔比的 *DL*-丙交酯/乙交酯(*DL*-LA/GA)共聚物(PDL-LGA).<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C-NMR以及DSC结果表明,共聚物中GA结构单元的含量略高于按GA投料比计算的结果,聚合过程中存在二级酯交换反应.当聚合温度为160℃时,-GG-序列的平均长度( $l_{GG}$ )随GA摩尔投料比增大而增长,而-LL-序列的平均长度( $l_{LL}$ )则相反.研究发现,随着GA摩尔投料比降低,-LL-单元的二级酯交换系数( $T_{II}$ [GLG])下降,至GA摩尔投料比达到为50%时最小,而后却逐渐增大.*L*-LA与GA在同样的条件下聚合, $T_{II}$ [GLG]和 $l_{GG}$ 都比*DL*-LA与GA聚合的大.聚合温度升高, $T_{II}$ [GLG]增大,意味着二级酯交换反应加剧,但*DL*-LA/GA摩尔投料比较高(75/25)的共聚物的 $l_{GG}$ 值有所下降, $l_{LL}$ 值变化不大,而*DL*-LA/GA摩尔投料比较低(50/50)的共聚物的 $l_{GG}$ 值则变化不大, $l_{LL}$ 值有所下降,说明聚合反应还受共聚单体的投料比和其它因素影响.升高聚合温度比在较低温度下延长反应时间更有效改变共聚物的链结构.在一定温度下聚合,共聚产物的 $T_g$ 随GA摩尔投料比增大而有规律降低和在氯仿中的溶解性下降;而*DL*-LA/GA摩尔投料比一定时,聚合温度对共聚物的 $T_g$ 的影响较为复杂,这与聚合温度对共聚物的链结构影响较大有关.

**关键词** 聚(丙交酯-co-乙交酯),酯交换,链结构,性能

聚丙交酯(PLA)、聚乙交酯(PGA)以及它们的共聚物(PLGA)具有良好的生物相容性,可吸收性及优良的力学性能,已广泛用于药物控释体系、手术缝合线、骨折内固定材料以及组织工程细胞支架材料等领域<sup>[1,2]</sup>.共聚酯分子链的微结构可显著影响材料的降解速率及其它性能,共聚酯分子链的微结构受单体的组成和立体构型、引发剂的种类和用量、聚合温度等多种因素的影响.因此,深入研究这些因素对共聚物的链结构和性能的影响,对研制开发降解性能可调的PLGA共聚物材料具有重要的指导意义.

Kricheldorf等<sup>[3,4]</sup>研究了左旋-丙交酯/乙交酯(*L*-LA/GA)和乙交酯/己内酯(GA/CL)在锌盐、铁盐、锡盐引发下的共聚合,发现在100~150℃反应温度下,存在着酯交换反应,由此而产生的结构特征可在共聚物的NMR谱中观察到.Piotr<sup>[5~9]</sup>在研究*L*-LA和GA的共聚合时提出酯交换具有两种模式,一种是发生在-LL-单元(这里的L表示乳酸结构单元)和-GG-单元(这里的G表示乙醇酸结构单元)或它们的多重单元之间的酯交换,即一级酯交换,其结果是导致链的增长;另一种是-LL-单元或-GG-单元或它们的多重单元发生断裂,即二级

酯交换,其结果导致形成-LGL-或-GLG-序列,以及-LGGGL-和-GLLLG-及其它微结构中具有奇数L和G单元的序列<sup>[5,8,9]</sup>.

辛酸亚锡[Sn(Oct)<sub>2</sub>]是目前制备高分子量PLA、PGA及PLGA最常用的催化剂,但关于以该催化剂进行的*DL*-LA和GA开环共聚,单体组成、聚合温度和LA的立体构型对共聚物分子链的微结构和性能的影响,文献并没有详细的研究报道.本文以Sn(Oct)<sub>2</sub>为催化剂进行了不同聚合条件下的LA与GA的共聚合,通过<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C-NMR分析,研究不同单体组成和聚合条件下的二级酯交换作用及对共聚物分子链的微结构和性能的影响,以期达到调控聚合物分子链的结构和性能的目的.

## 1 实验部分

### 1.1 共聚物的合成

单体乙交酯和丙交酯(*DL*-和*L*-)经乙酸乙酯多次重结晶纯化后,于40℃真空烘箱干燥24 h备用.Sn(Oct)<sub>2</sub>为工业级,使用前重蒸.不同组成(*DL*-LA/GA摩尔比:100/0,85/15,75/25,65/35,55/

\* 2002-11-19收稿,2003-02-26修稿;国家自然科学基金(基金号30270393)、广东省“十五”重点攻关项目(项目号A302020201)资助

\*\* 通讯联系人

45,50/50,25/75,10/90 和 0/100) 的丙交酯-乙交酯共聚物 (PLGA) 采用本体封管聚合方法制备, 催化剂含量为单体总质量的 0.03%, 聚合温度 130 ~ 200℃, 聚合时间 24 ~ 40 h. 聚合产物中, PGA 和 PLGA50/50 经乙酸乙酯抽提纯化, 其它产物则经乙酸乙酯/石油醚 (V/V = 1/1) 混合溶剂抽提纯化.

纯化后的共聚物于 40℃ 减压干燥至恒重, 储存于干燥器中备用.

## 1.2 结构表征和性能测试

**1.2.1  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$ -NMR** Varian 公司的 INOVA 500 型超导核磁共振仪, TMS 为内标, 5 mm 样品管, 温度 28℃.  $^1\text{H}$ -NMR 测试的共振频率为 500 MHz, 样品浓度约为 10 mg/mL,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, 谱宽 4.74 kHz, 采样数据点 28450, 延迟时间 2 s, 扫描 16 次.  $^{13}\text{C}$ -NMR 测试的共振频率为 125 MHz, 样品浓度约为 65 mg/mL,  $\text{CF}_3\text{COOD}$  为溶剂, 谱宽 31.45 kHz, 扫描 2000 次, 采样数据点 50 000, 脉冲宽度 2.2  $\mu\text{s}$  (翻转角 22.5°), 采样时间 0.8 s, 延迟时间 1.2 s.

**1.2.2 特性粘度 ( $[\eta]$ )** 用乌氏粘度计测定. 溶剂  $\text{CHCl}_3$ , 温度 (25 ± 0.1)℃, 根据“一点法”公式  $[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}/c$  计算 PLGA 的  $[\eta]$ .

**1.2.3 DSC** TA instruments DSC 2910,  $\text{N}_2$  气氛 (40 mL/min). 试样质量 5 ~ 8 mg, 升温速率 10 K/min, 扫描范围 -20 ~ 240℃.

## 2 结果与讨论

### 2.1 DL-LA 与 GA 共聚合中的酯交换作用

**2.1.1  $^1\text{H}$ -NMR 分析** 共聚产物 PDL-LGA85/15 和 PDL-LGA 65/35 的  $^1\text{H}$ -NMR 谱如图 1 所示. 图中  $\delta$  值在 1.54 ~ 1.62 和 5.12 ~ 5.26 的多重峰分别是 PDLLA 链段上的  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}$  的质子共振峰;  $\delta$  值在 4.65 ~ 4.91 内的多重峰是 PGA 链段上的  $\text{CH}_2$  的质子共振峰. 由于 DL-LA 单元中存在 L-和 D-乳酸结构构型, DL-LA 与 GA 在  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  引发共聚时还伴随有酯交换反应, 在共聚物分子链中形成了不同的结构序列, 因此, PDL-LA 链段中的  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}$  的质子化学环境比较复杂, 谱图上出现的多重峰难以准确归属. 但是, 共聚物分子链上的 GA 结构序列中的  $\text{CH}_2$  的质子共振峰以及由于酯交换而引起的化学位移的变化则相对简单, 参照文献[5,8,9]归属的结果见图 2 和表 1. 从图 2 可见 LGL 序列产生的共振峰 (line 7), LGL 序列的形

成是由于在共聚合后期形成的 -LL- 活性增长链与 -GG- 单元发生了二级酯交换反应的结果<sup>[5,8,9]</sup>. 对此合理的解释是由于 GA 的竞聚率远大于 LA 的竞聚率<sup>[10]</sup>, 反应初期首先是 GA 与 GA 反应生成较长的 -GG- 序列, 随着反应的进行, 体系中 GA 的浓度不断下降, LA 与 LA 以及 LA 与 -GG- 单元之间的反应速率加快, 当增长 -LL- 活性链与 -GG- 单元反应, 导致 -GG- 单元的断裂而形成了 LGL 序列.

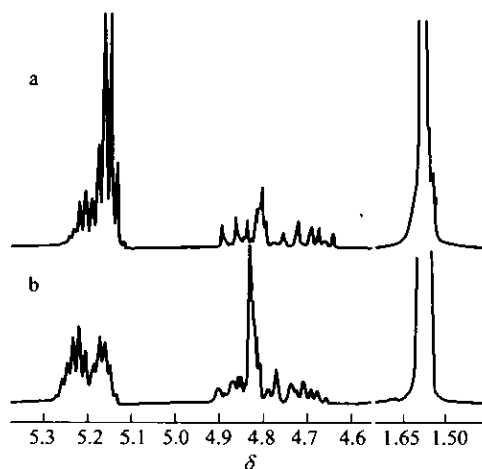


Fig. 1  $^1\text{H}$ -NMR spectra of PDL-LGA85/15 (a) and PDL-LGA65/35 (b)

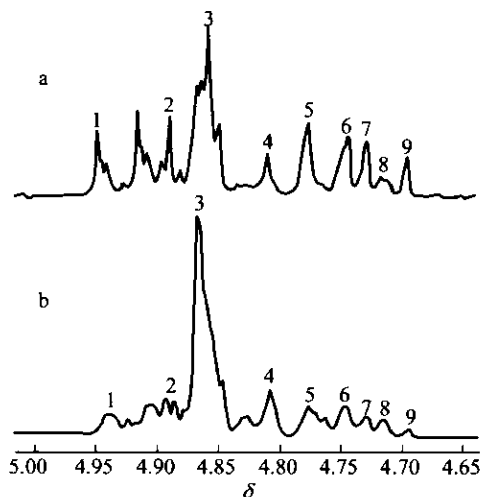


Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectra of PDL-LGA85/15 (a) and PDL-LGA65/35 (b) (region of glycolide methylene protons)

根据  $^1\text{H}$ -NMR 谱中 -L- 单元上的  $\text{CH}$  和 -G- 单元上的  $\text{CH}_2$  的质子共振峰的积分强度可计算共聚物的化学组成. 对图 1 中的两共聚物以及其它共聚物的测定结果见表 2. 从结果可看到, 它们的 GA 结构单元的摩尔含量均略高于原料配比中 GA

**Table 1** Assignments of resonances in <sup>1</sup>H-NMR spectra of poly(lactide-co-glycolide)s in the region of the glycolide methylene protons

| line number | Sequence                      | δ    |
|-------------|-------------------------------|------|
| 1           | GLGGG or GGGLG                | 4.93 |
| 2           | LGGLG or GLGGL                | 4.88 |
| 3           | GGGGG                         | 4.86 |
| 4           | LLGGL + LGGLL                 | 4.80 |
| 5           | GGGGL + LLLLG                 | 4.77 |
| 6           | LLGGG + GGGLL                 | 4.74 |
| 7           | LLGGL + GLGGL + LLGLG + GLGLG | 4.72 |
| 8           | GGGLG or GLGGG                | 4.71 |
| 9           | LGGGL + GLGGL + LGGLG         | 4.69 |

**Table 2** Copolymerization results of lactide with glycolide at 160℃ for 24 h

| No | <i>f</i> <sub>GG</sub> (%) | Configuration(LA) | [η](dL/g) | <i>T</i> <sub>g</sub> (℃) | Solubility(CHCl <sub>3</sub> ) | <i>F</i> <sub>GG</sub> (%) | <i>T</i> <sub>II</sub> [GLG] | <i>T</i> <sub>II</sub> [LGL] | <i>l</i> <sub>GG</sub> | <i>l</i> <sub>LL</sub> |
|----|----------------------------|-------------------|-----------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|
| 1  | 15                         | DL-               | 0.9419    | 55.3                      | Soluble                        | 17.07                      | 5.91                         | 0.49                         | 1.33                   | 3.16                   |
| 2a | 25                         | DL-               | 0.9603    | 53.2                      | Soluble                        | 26.08                      | 3.07                         |                              | 1.52                   | 2.25                   |
| 3  | 35                         | DL-               | 1.9337    | 51.9                      | Soluble under heating          | 36.99                      | 1.49                         | 0.22                         | 1.85                   | 1.99                   |
| 4  | 50                         | DL-               |           | 48.0                      | Soluble under heating          | 51.89                      | 1.44                         |                              | 2.14                   | 1.78                   |
| 5  | 75                         | DL-               |           |                           | Insoluble                      | 76.25                      | 2.79                         |                              | 3.48                   | 1.22                   |
| 6  | 90                         | DL-               |           |                           | Insoluble                      | 93.76                      | 8.75                         |                              | 8.05                   | 1.00                   |
| 2b | 25                         | L-                | 1.3847    | 53.9                      | Soluble                        | 26.31                      | 3.73                         |                              | 1.50                   | 3.23                   |

*f*<sub>GG</sub>:feed mole fraction of glycolide; *T*<sub>g</sub>:glass transition temperature; *F*<sub>GG</sub>: molar contents of glycolide in copolymers; *l*<sub>GG</sub> or *l*<sub>LL</sub>: average length of glycolidyl or lactydl sequences in copolymer chains; *T*<sub>II</sub>[GLG]:yield of the second mode of transesterification (GLG sequences); *T*<sub>II</sub>[LGL]:yield of the second mode of transesterification (LGL sequences)

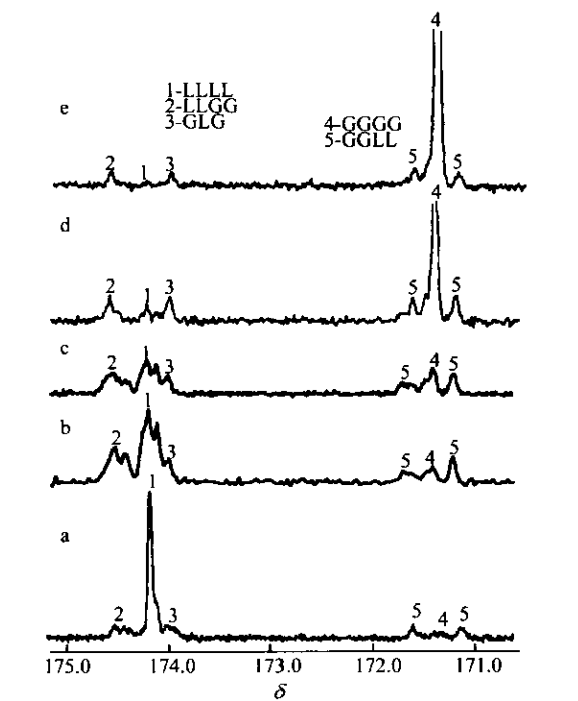


**Fig. 3** <sup>13</sup>C-NMR spectra of PDL-LGA85/15 (a), PDL-LGA75/25 (b), PDL-LGA65/35 (c), PDL-LGA25/75 (d) and PDL-LGA10/90 (e) copolymers

基 C 的共振峰增强.图中给出了参考文献[4,5,8,9]对上述聚合产物中-L-结构单元和-G-结构单元

的含量.原因是 GA 的竞聚率虽远远大于 LA 的竞聚率<sup>[10]</sup>,单体转化较为彻底;但由于聚合时间较长,DL-LA 的转化率也较高,所以共聚物中-G-单元的含量与根据 GA 摩尔投料比计算的结果相差不大.

**2.1.2 <sup>13</sup>C-NMR 结果** 由 DL-LA 与 GA 共聚而得的 PDL-LGA (85/15, 75/25, 65/35, 25/75, 10/90)共聚物的-L-结构单元和-G-结构单元上的酯羰基 C 的 <sup>13</sup>C-NMR 谱见图 3.从图中可看到,随 GA 投料比增加,共聚物中-G-结构单元中的酯羰

基 C 的共振峰的归属结果.从图中可见,在不同组成 PDL-LGA 共聚物的-L-结构单元中的酯羰基 C 共振峰附近均可观察到 GLG 序列所对应的共振峰.

共聚物中-GG-单元的二级酯交换系数 *T*<sub>II</sub>[LGL]和-LL-单元的二级酯交换系数 *T*<sub>II</sub>[GLG]可参照文献[5,8,9]分别按以下式子计算:

$$T_{II} [LGL] = [LGL] / [LGL]_R \tag{1}$$

$$T_{II} [GLG] = [GLG] / [GLG]_R \tag{2}$$

式中的[LGL]和[GLG]分别为共聚物中 LGL 序列和 GLG 序列的相对分数;[LGL]<sub>R</sub>和[GLG]<sub>R</sub>为按公式 Bernoulian 统计计算所得共聚物中 LGL 序列和 GLG 序列的分数:

$$[LGL]_R = k / (k + 1)^3 \tag{3}$$

$$[GLG]_R = k^2 / (k + 1)^3 \tag{4}$$

式中的 *k* = [G]/[L]分别是共聚物中-G-和-L-结构单元的分数,是根据<sup>1</sup>H-NMR 谱中-L-单元上的 CH 和-G-单元上的 CH<sub>2</sub> 的质子共振峰的积分强度计算的.从表 2 看到,根据式(1)和(2)计算的共聚物的 *T*<sub>II</sub>[GLG],随 GA 摩尔投料比减小, *T*<sub>II</sub>[GLG]先下降,至 GA 摩尔投料比为 50%时最小,由此可见,共聚链中 GLG 序列在该 GA 投料比范围是随

GA 摩尔投料比增加而减少的;但当 GA 摩尔投料比高于 50% 后,  $T_{\parallel}$  [GLG] 却逐渐增大, 即 GLG 结构序列随 GA 摩尔投料比增加而增加. 表 2 中 PDL-LGA85/15 的 -GG- 嵌段的二级酯交换系数  $T_{\parallel}$  [LGL] 比 PLGA65/35 的大, 说明聚合体系中 DL-LA 摩尔投料比越大, -GG- 嵌段更容易与 -LL- 嵌段发生酯交换反应, 形成较多 LGL 序列结构.

上述 NMR 的分析结果, 究其原因, 可能是由于 GA 的竞聚率远大于 LA, 在 GA 摩尔投料比低于 50% 的情况下, 随着 GA 摩尔投料比增大, 在反应过程中较快形成较长的 -GG- 序列, 而 -LL- 序列因 LA 摩尔投料比的相对降低而减少, 它们与 -GG- 单元发生分子间的二级酯交换反应的几率下降; 但当 GA 摩尔投料比大于 50% 后, 随着 GA 摩尔投料比进一步增加, 虽然在反应初期仍较快形成较长的 -GG- 序列, 但形成的序列数会随着 GA 摩尔投料比增加而增加, 使得形成的 -LL- 序列与 -GG- 单元的酯交换的几率增大. 虽然只测定了 PDL-LGA85/15 和 PDL-LGA65/35 两个样品的  $T_{\parallel}$  [LGL], 但也可见到它们都比相应样品的  $T_{\parallel}$  [GLG] 小很多, 说明聚合过程中 -LL- 单元的二级酯交换反应比 -GG- 单元的二级酯交换反应显著. 这与文献报道采用锡盐引发 L-LA 和 GA 共聚时酯交换反应较为严重的结果一致<sup>[4,5,8]</sup>.

2.1.3 共聚单体的序列长度 共聚物分子链中 -GG- 和 -LL- 序列的平均长度可根据式 (5) 和式 (6) 计算<sup>[5,8,9]</sup>:

$$l_{\text{GG}} = I_{\text{GG}}/I_{\text{GL}} + 1 \quad (5)$$

$$l_{\text{LL}} = I_{\text{LL}}/I_{\text{LG}} + 1 \quad (6)$$

式中的  $I_{\text{GG}}$ 、 $I_{\text{GL}}$ 、 $I_{\text{LL}}$  和  $I_{\text{LG}}$  分别相应于 GG、GL (或 LG)、LL 和 LG (或 GL) 单元的共振峰的积分强度. 平均序列长度的测定结果列于表 2. 结果表明, 随 GA 摩尔投料比增加, 共聚物中 -GG- 序列的平均长度 ( $l_{\text{GG}}$ ) 逐渐增大, -LL 序列的平均长度 ( $l_{\text{LL}}$ ) 不断减小; 虽然 GA 和 LA 的竞聚率相差较大, 当 GA 摩尔投料比小于 50 mol% 时,  $l_{\text{GG}}$  仅略大于 2, 而  $l_{\text{LL}}$  值还小于 2, 表明共聚物分子链的嵌段性并不突出, 这主要得益于聚合过程中较显著的二级酯交换反应. 随着 GA 摩尔投料比进一步增加,  $l_{\text{LL}}$  明显下降, 而  $l_{\text{GG}}$  逐渐增大, 共聚物分子链的嵌段性逐渐变得突出. PDL-LGA 的链结构的变化规律, 与它们在氯仿中的溶解性的变化规律一致.

## 2.2 LA 的立体构型对共聚物链结构的影响

图 4(a) 为 PL-LGA75/25 共聚物中的 -LL- 单元和 -GG- 单元中的酯羰基 C 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图. 与 PDL-LGA75/25 共聚物 (图 4b) 比较, 由于 -LL- 序列都是左旋等规结构, 其分辨较好. 值得注意的是 PL-LGA75/25 的 -LL- 单元的  $T_{\parallel}$  [GLG] 和  $l_{\text{LL}}$  值都比 PDL-LGA75/25 的大 (见表 2). 似乎说明在本实验条件下, L-LA 的聚合活性较 DL-LA 大和左旋 -LL- 单元更容易与 -GG- 单元发生二级酯交换反应. 但这仍需进一步实验证实.

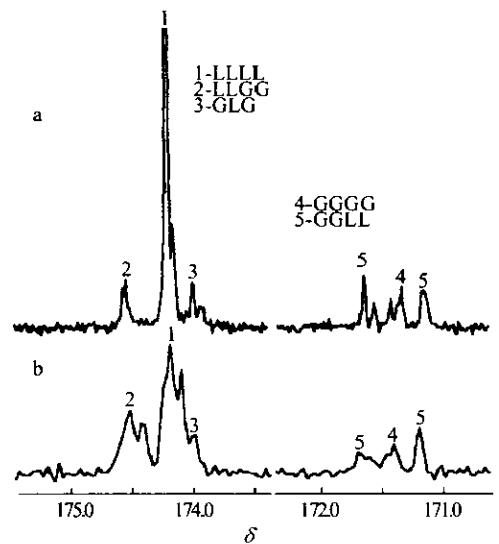


Fig. 4  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of PL-LGA75/25 (a) and PDL-LGA75/25 (b)

## 2.3 聚合温度对共聚物链结构的影响

图 5 和图 6 为不同温度的 PDL-LGA (75/25, 50/50) 共聚物中的 -L- 单元和 -G- 单元上的酯羰基 C 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图. 测得不同温度的 PDL-LGA (75/25, 50/50) 共聚物中 -GG- 和 -LL- 序列的平均长度以及 -LL 单元的二级酯交换系数结果见表 3. 从表中结果看到, 在 130℃ 聚合 40 h, 两种组成的共聚物的 -LL- 单元的二级酯交换系数 ( $T_{\parallel}$  [GLG]) 以及它们的  $l_{\text{GG}}$  和  $l_{\text{LL}}$  都明显比在 160℃ 和 200℃ 聚合 24 h 的小, 显然升高温度会加剧二级酯交换反应, 有利于降低不同结构序列的平均长度, 而升高聚合温度又比在较低温度下延长反应时间更有效改变共聚物的链结构. 表 3 的结果还表明, 聚合温度升高, PDL-LGA75/25 共聚物的  $l_{\text{GG}}$  值有所下降,  $l_{\text{LL}}$  值变化不大, 而 PDL-LGA50/50 正好相反, 说明聚合反应还受共聚单体的投料比和其它因素影响.

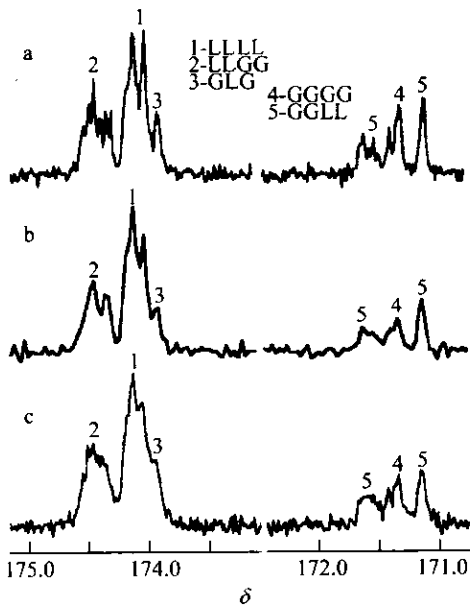


Fig. 5 <sup>13</sup>C-NMR spectra of PLGA75/25 polymerized at 130 °C (a), 160 °C (b) and 200 °C (c)

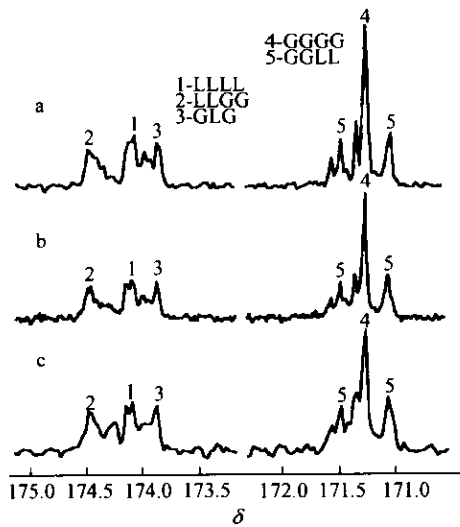


Fig. 6 <sup>13</sup>C-NMR spectra of PLGA50/50 polymerized at 130 °C (a), 160 °C (b) and 200 °C (c)

Table 3 Copolymerization results of DL-lactide with glycolide at different temperatures and for different times

| No | <i>f</i> <sub>GG</sub> (%) | <i>T</i> (°C) | <i>t</i> (h) | [ <i>η</i> ] (dL/g) | <i>T</i> <sub>g</sub> (°C) | Solubility(CHCl <sub>3</sub> ) | <i>F</i> <sub>GG</sub> (%) | <i>T</i> <sub>II</sub> [GLG] | <i>l</i> <sub>GG</sub> | <i>l</i> <sub>LL</sub> |
|----|----------------------------|---------------|--------------|---------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|
| 7a | 25                         | 130           | 40           | 0.9772              | 49.7                       | Soluble                        | 28.04                      | 1.90                         | 1.65                   | 2.10                   |
| 7b | 25                         | 160           | 24           | 1.6771              | 53.6                       | Soluble                        | 25.83                      | 2.97                         | 1.47                   | 2.20                   |
| 7c | 25                         | 200           | 24           | 1.6016              | 52.9                       | Soluble                        | 26.92                      | 3.43                         | 1.50                   | 2.10                   |
| 8a | 50                         | 130           | 40           |                     | 40.4                       | Soluble under heating          | 53.13                      | 1.28                         | 2.27                   | 1.84                   |
| 8b | 50                         | 160           | 24           |                     | 48.0                       | Soluble under heating          | 51.89                      | 1.44                         | 2.14                   | 1.78                   |
| 8c | 50                         | 200           | 24           |                     | 42.9                       | Soluble under heating          | 54.30                      | 1.67                         | 2.21                   | 1.52                   |

2.4 单体组成对共聚物的 *T<sub>g</sub>* 和溶解性能的影响

PDL-LGA 共聚物在 DSC 扫描温度范围内 (−20~240 °C) 未观察到结晶熔融峰, 表明它们均是无规共聚物. 文献[4]报道, 当 PLGA 共聚物中 -GG- 序列的 *l*<sub>GG</sub> ≥ 10 时, 在共聚物的 DSC 曲线中可明显观察到 PGA 链段的结晶熔融峰, 而当 *l*<sub>GG</sub> < 4 时, 共聚物的 DSC 曲线中只有玻璃化转变峰而没有任何结晶熔融峰. 如表 1 所示, 当 GA 投料比高达 50 mol % 时, 共聚物中 -GG 序列 *l*<sub>GG</sub> 仅略大于 2, 因此不能产生结晶.

不同聚合温度共聚物的 *T<sub>g</sub>* 见表 3. 结果显示在 160 °C 聚合得到的 PDL-LGA75/25 和 PDL-LGA50/50 的 *T<sub>g</sub>* 最高, 130 °C 和 200 °C 聚合得到的产物的 *T<sub>g</sub>* 都较低. 这可能是因为较低温度下 (130 °C) 反应, 共聚物链中玻璃化转变温度较低的 PGA 链段较长, 共聚物的玻璃化转变受其影响较大; 反应温度升高 (200 °C), 二级酯交换系数和共聚物链中共聚单体的分布无序性增大, 它们的共

同作用都会导致共聚物的 *T<sub>g</sub>* 降低; 而在 160 °C 聚合, 共聚物链中的 PGA 链段长度降低, 而由于聚合温度较 130 °C 高, LA 单体聚合活性增强, PLA 链段长度增加, 共聚物的玻璃化转变受其影响较大, 故 *T<sub>g</sub>* 较高.

文献[3]认为 -GG- 序列的 *l*<sub>GG</sub> 小于 4 时, PLGA 共聚物可溶于二氯甲烷和氯仿. 文献报道<sup>[3,11]</sup> GA 组分摩尔含量为 50% 的 PLGA 可溶于上述溶剂中. 如表 1 和表 3 所示, 不同温度聚合所得的共聚物, 当 GA 摩尔投料比为 35% 和 50% 时, 虽然它们的 *l*<sub>GG</sub> 小于 4, 但在室温下仍不能完全溶于氯仿而只能加热后完全溶于氯仿中, 说明共聚物中仍存在较长 -GG- 嵌段的共聚物分子. 虽然在本实验条件下存在较严重的酯交换反应, 但由于 GA 的竞聚率远大于 LA, 反应初期生成大量较长的 -GG- 序列, 它们在后续的聚合反应中仍有部分未得到充分的酯交换而使 -GG- 序列变得足够的短, 以至使最终产物在室温下的氯仿中不能完全溶解.

## REFERENCES

- 1 Athanasiou K A, Niederauer G G, Agrawal C M. *Biomaterials*, 1996, 17: 93 ~ 102
- 2 Lu L, Peter S J, Lyman M D, Lai H L, Leite S M, Tamada J A, Vacanti J P, Langer R, Mikos A G. *Biomaterials*, 2000, 21: 1595 ~ 1605
- 3 Kricheldorf H R, Kreiser-Saunders I. *Makromol Chem*, 1998, 199: 1081 ~ 1087
- 4 Kricheldorf H R, Kreiser I. *Makromol Chem*, 1987, 188: 1861 ~ 1873
- 5 Janusz K. *Polymer*, 1996, 37(2): 201 ~ 203
- 6 Maciej B, Piotr D, Janusz K. *Polymer Bulletin*, 1999, 42: 131 ~ 139
- 7 Piotr D, Janusz K, Maciej B. *Macromolecules*, 1999, 32: 4735 ~ 4737
- 8 Piotr D, Janusz K, Henryk J, Henryk J, Maciej B. *Macromolecules*, 2001, 34: 5090 ~ 5098
- 9 Piotr D, Janusz K, Henryk J, Maciej B. *Polymer*, 2002, 43: 2595 ~ 2601
- 10 Gilding D K, Reed A M. *Polymer*, 1979, 20: 1459 ~ 1464
- 11 Cai Qin(蔡琴), Bei Jianzhong(贝建中), Wang Shengguo(王身国), Wang Changyong(王常勇), Fan Ming(范明), Liu Shuang(刘爽), Zhao Qiang(赵强). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 2000, 13(3): 249 ~ 254

## STUDIES ON THE TRANSESTERIFICATION DURING COPOLYMERIZATION OF LACTIDE WITH GLYCOLIDE AND THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE COPOLYMERS

LUO Binghong, LIAO Kairong, QUAN Daping, LU Zejian, CHEN Yonglie

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

**Abstract** Poly(*DL*-lactide-co-glycolide) (*PDL-LGA*) copolymers with different *DL*-lactide/glycolide (*DL-LA/GA*) mole ratios were prepared by bulk ring-opening copolymerization of *DL-LA* with *GA* using tin octoate ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) as catalyst. Analytical results by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR indicated that the mole fraction of glycolidyl units in the copolymers was a little higher than the feed mole fraction of *GA*, and the second mode of transesterification occurred during copolymerization. Copolymerization at  $160^\circ\text{C}$ , the average sequence length of glycolidyl ( $l_{\text{GG}}$ ) of the copolymers increased as the feed mole fraction of *GA* increased and the average sequence length of lactidyl ( $l_{\text{LL}}$ ) decreased. It was found that the transesterification coefficient of the second mode of lactidyl units ( $T_{\text{II}}[\text{GLG}]$ ) decreased as the feed mole fraction of *GA* increased and reached to the least at a *GA* feed fraction of 50 mol%, after that, it increased gradually. In the case of copolymerization of *L-LA* with *GA* (*L-LA/GA* = 75/25) at the same conditions, both the  $T_{\text{II}}[\text{GLG}]$  and  $l_{\text{GG}}$  of the copolymer were higher than those of the corresponding *PDL-LGA*. As the copolymerization temperature increased, the  $T_{\text{II}}[\text{GLG}]$  increased, suggesting that the transesterification of the second mode became stronger; however, the value of  $l_{\text{GG}}$  for the copolymer with higher *DL-LA/GA* feed mole ratio (75/25) was somewhat decreased and the  $l_{\text{LL}}$  had no obvious change, whereas the copolymer with relatively lower *DL-LA/GA* feed mole ratio (50/50) behaved just conversely, *i. e.*, the value of  $l_{\text{GG}}$  changed a little and  $l_{\text{LL}}$  was somewhat decreased, indicating that the copolymerization was also affected by comonomers and other factors. Higher copolymerization temperature was more efficiently to change the microstructure of the copolymer chains than the prolonged copolymerization time at lower temperature. The glass transition temperature ( $T_g$ ) and the solubility in chloroform of the copolymers synthesized at a given temperature decreased as the feed mole fraction of *GA* increased; however, the effect of polymerization temperature on the  $T_g$  of the copolymers with the same *DL-LA/GA* feed mole ratio became relatively complicated, indicating that the effect of polymerization temperature on the microstructure of the copolymers is more significant than that of the *DL-LA/GA* feed mole ratio.

**Key words** Poly(lactide-co-glycolide), Transesterification, Chain structure, Property