

聚乙二醇/聚对苯二甲酸丁二醇酯聚醚酯弹性体的合成与表征*

——不同硬段长度对材料性能的影响

张 勇¹ 张爱英¹ 冯增国^{1**} 叶 玲² 徐瑞兴²

(¹ 北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

(² 首都医科大学基础医学院化学教研室 北京 100054)

摘 要 以熔融缩聚法合成了一系列基于聚乙二醇(PEG)/聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的聚醚酯热塑性弹性体,用 NMR、IR、DSC 及力学性能测试等方法表征了材料的结构及性能.讨论了在相同软段长度情况下,不同硬段长度对材料结构与性能的影响.实验表明,随着体系中硬段 PBT 长度的减小,弹性模量、抗拉强度降低,特性粘度、吸水量及断裂形变量增加,材料性能良好可调.

关键词 PEG/PBT 共聚物,聚醚酯热塑性弹性体,力学性能,缩聚

以可降解高分子材料作为组织工程支架(Scaffold)或药物控制缓释载体是近年来生物学、材料学、医学等众多领域的研究热点之一^[1].与其它几类常见的可降解高分子材料如:聚丙交酯(PLLA)、聚乙交酯(PGA)、聚己内酯(PCL)及其共聚物^[2,3],及聚酸酐(PCPP)^[4]、聚假氨基酸^[5]等相比,聚乙二醇/聚对苯二甲酸丁二醇酯(PEG/PBT)嵌段共聚物,具有降解产物酸性低,生物相容性好,不易引起受体组织炎症反应,性能优良可调、价廉易得等优点^[6-8].荷兰的 Isotis 植入材料公司 10 年前将其商业化,取名 Polyactive[®].van Blitterswijk 等就这类材料在骨、软骨、皮肤、鼓膜组织工程和药物缓释载体方面的应用进行了大量研究,取得了一批阶段性的成果,并有部分产品相继问世,进入临床试用阶段^[9].Fakirov 于 1990 年报道了 PEG/PBT 的合成,但其当时主要目的在于研究这类聚醚酯弹性体的结构和物理机械性能,合成中所用的苯胺类抗氧剂本身即为致癌物质,不能用于生物降解材料^[10].自 80 年代以来,吴美琰等合成了以 PBT 为硬段、聚四氢呋喃(PTMG)为软段的聚醚酯弹性体^[11,12],陈传福等研究了该共聚物的血液相容性^[13];王身国等合成并研究了以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为硬段、PEG 与 PTMG 为软段聚醚酯的血液相容性^[14];罗筱烈等合成了 PET/PEG 共聚物,研究了其组成的不均一性^[15,16],并通过物理掺杂 LiClO₄ 及化学分子改性^[17],获得了具有较高电导率的高分子阳离子导体.

为研究这类聚醚酯作为生物材料应用的可能性,本文用熔融缩聚法合成了一系列具有不同硬段长度的 PEG/PBT 共聚物,以 IR、DSC、NMR、力学性能测试等手段对其结构及性能进行了表征,探讨了相同软段长度情况下,不同硬段长度对材料性能的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE-560 FTIR 红外光谱仪, KBr 蒸发成膜制样; Bruker DMX-300 NMR 核磁共振仪, ¹H-NMR 以 CHCl₃ 为溶剂, ¹³C-NMR 以 CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标; TA-2910 MDSC 热分析仪, 温度范围 -100 ~ 300℃, 升温速率 10 K/min; CSI CS-183MMX 型制样机上熔融注模成型 (ASTM D 412-82), 哑铃型试样, 规格: $\phi 1.6 \times h 8$ mm; Instron-III 型电子拉力机上作拉伸试验, 横梁移动速率 50 mm/min, 最大载荷 10 kg/cm² (ASTM D 638M); 乌氏粘度计, 苯酚: 四氯乙烷 = 1:1 (V/V) 的混合溶液为溶剂, 20℃ 下测定; 1 mL 微量滴定管.

对苯二甲酸二甲酯(DMT, 北京化工厂, CP), 1,4-丁二醇(BDO, ARCOS, AR), 聚乙二醇-1000(PEG-1000, 日本进口分装), 钛酸四丁酯(Ti[OBu]₄, 北京化工厂, CP), 醋酸镁(Mg[OAc]₂, 北京化工厂, AR); 抗氧剂 Irganox1010(北京市化工研究院), 其余药品均为分析纯试剂.

* 2001-05-13 收稿, 2001-07-26 修稿; 北京市教委科学研究发展计划支持项目(项目号 01KJ-090); ** 通讯联系人

1.2 催化剂配制

将 11.20 g 无水 $\text{Mg}[\text{OAc}]_2$ 溶于 200 mL 干甲醇,回流 2 h,冷却至室温加入 44.4 mL $\text{Ti}[\text{OBu}]_4$ 及 150 mL BDO,混合均匀。

1.3 PEG/PBT 共聚物的合成

将 47.80 g PEG-1000, 18.20 g BDO 及 30.00 g DMT 和抗氧剂 (0.21 g, 0.22%) 放入 250 mL 三口烧瓶 (配方中保持摩尔比 $\text{DMT}:\text{BDO} = 1:1.3$), 置于 160°C 的油浴中,搅拌约 5 min,待反应混合物全部熔化后加入催化剂 (0.48 g, 0.52%), 然后升温至 $200 \sim 220^\circ\text{C}$, 压力逐渐减小至 1330 Pa, 反应约 50 min, 目的是脱除小分子甲醇; 待酯交换反应结束后, 将体系温度升高至 $240 \sim 250^\circ\text{C}$ 左右, 压力减至 $60 \sim 70$ Pa 以下, 反应时间随配比不同从 50 min 至数小时不等, 以产物出现严重“爬竿”现象 (Weissenberg 效应) 为止。反应终了在水无氧的 N_2 气氛中, 将粘稠的产物从烧瓶内刮下, 冷却得到白色带油脂光泽树脂, 室温下真空保存。

1.4 其它

羧基浓度 $[\text{COOH}]$ 按 Conix 提出的方法测定^[18]; 吸水量测定参见文献[19]。

1.5 计算公式

结晶百分数 W_c 。

$$W_c^{\text{PEG}} = \Delta H_{\text{PEG}} / \Delta H_{\text{PEG}}^0, W_c^{\text{PBT}} = \Delta H_{\text{PBT}} / \Delta H_{\text{PBT}}^0 \quad (1)$$

式中, $\Delta H_{\text{PEG}}^0 = 262 \text{ J/g}$, $\Delta H_{\text{PBT}}^0 = 144.5 \text{ J/g}$, ΔH 为单位质量样品熔融吸热量 (J/g)。

吸水量 $\text{H}_2\text{O}\%$

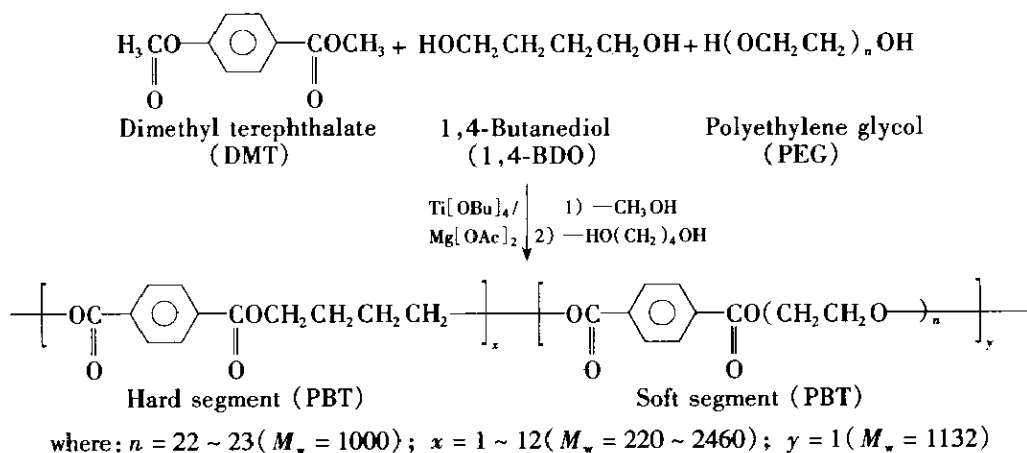
$$\text{H}_2\text{O}\% = (m_h - m_d) \times 100 / m_d \quad (2)$$

式中, m_d 、 m_h 分别为吸水前和吸水后试样质量。

2 结果与讨论

2.1 合成路线

PEG/PBT 共聚物为聚酯酯型热塑性弹性体 (TPE), 软段为 PEG, PBT 为硬段, 其合成路线如反应式 1 所示。



Scheme 1 Synthesis route of PEG/PBT copolymer

为方便起见, 本文采用缩写 aPEGbPBTc 来标识所得样品, 其中 a, b, c 分别代表 PEG 分子量、PEG 质量百分含量和 PBT 质量百分含量, 如 1000PEG70PBT30 表示共聚物组成中分子量为 1000 的 PEG 的质量百分含量为 70%, 而 PBT 质量百分含量为 30%。

2.2 结构表征

从样品 1000PEG70PBT30 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱 (图 1) 上共可观察到 6 组谱峰: $\delta = 1.98$ 处的单峰, 对应于 PBT 中与酯基不相临的两个亚甲基上的质子 a 的化学位移; $\delta = 4.44$ 的单峰对应于硬段中与酯基相邻的亚甲基上质子 b 的化学位移; $\delta =$

3.68 处的强三重峰对应于软段 PEG 链段中远离酯基的亚甲基上质子 c 的化学位移, 由于受到两端酯基的影响, PEG 两端两个亚甲基上质子 d 和 e 的化学位移向低场移动, 分别为 3.85 和 4.50, 图上对应于两个较弱的三重峰, 而 $\delta = 8.12$ 处的单峰对应于苯环上 H 原子 (f + g) 的化学位移。

假定反应过程中, PEG 分子量不发生变化, 且在共聚物中聚合度为 1, 则有公式 (3)、(4)、(5):

$$x = A/D \quad (3)$$

$$n = C/D + 2 \quad (4)$$

$$\text{PEG}(\text{mol}\%) = 1/(1 + x) \quad (5)$$

式中, x, n 分别代表 PBT、PEG 的聚合度, A, C, D

分别为谱峰 a, c, d 的 $^1\text{H-NMR}$ 积分面积, PEG (mol%) 为共聚物中 PEG 的摩尔百分含量. 计算结果如表 1 所示, PBT 平均聚合度 x 随 PBT 含量的增加而增加, 而 PEG 平均聚合度 n 基本保持不变, 与前述假设一致.

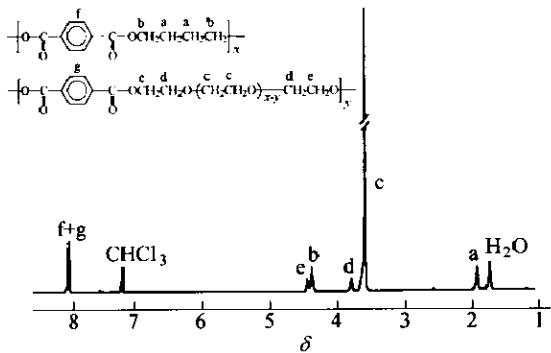


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of sample 1000PEG70PBT30 (300 MHz)

Table 1 The weight, mole composition and DP of PEG/PBT copolymer from $^1\text{H-NMR}$ spectrum

No	Composition of copolymers				Degree of polymerization			
	PEG		PBT		Hard segment PBT		Soft segment PEG	
	Theo	Exp	Theo	Exp	x		n	
1	80	80.3	43.7	44.3	1.3	1.3	21.7	20.1
2	70	69.6	31.2	30.8	2.2	2.2	21.7	19.5
3	60	59.3	22.6	22.1	3.4	3.5	21.7	19.8
4	50	51.6	16.3	17.1	5.1	4.8	21.7	19.6
5	40	40.4	11.5	11.6	7.7	7.6	21.7	19.3
6	30	31.0	7.7	8.0	12.0	11.4	21.7	19.0

样品 1000PEG70PBT30 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 图谱如图 2 所示, 其中 $\delta = 25.4$ 处的三重峰代表硬段 PBT 中与酯键不相邻的亚甲基碳原子 a 的化学位移, $\delta = 70.5$ 及 $\delta = 64.8$ 处的三重峰和两重峰分别为软段 PEG 中与酯键较远的亚甲基碳原子 c, d 及软硬段中与酯键相邻或邻接碳原子 b, e 的化学位

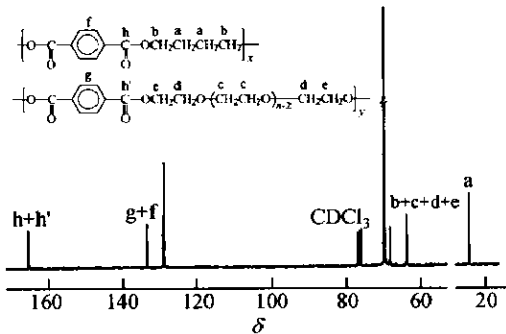


Fig. 2 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of sample 1000PEG70PBT30 (75 MHz)

移, $\delta = 133.9$ 及 $\delta = 129.6$ 的双重峰和四重峰分别为苯环(f+g)上与酯键相连和相邻碳原子的化学位移, $\delta = 165.6$ 处的单峰为酯键中羰基碳原子 h 和 h' 的化学位移. 理论上, h, h' 所处化学环境不同, 在 $^{13}\text{C-NMR}$ 上应裂分为双重峰, 且 h 的化学位移相对于 h' 在高场, 而所测样品的图谱上只表现为单峰, 出现这种现象的可能原因在于共聚物组成中 PEG 含量远高于 PBT, 且前者链段较长, 而后者聚合度较低, 高分子链的结构表现出化学均一性所致.

从样品 1000PEG70PBT30 的 FTIR 图谱(图 3)上可以看出, 波数 2870 cm^{-1} 处的强峰对应 PEG 中亚甲基的振动吸收, 箭头所指 2920 cm^{-1} 的弱峰对应于硬段 PBT 中亚甲基的振动吸收, 该峰吸收强度随组成中 PBT 含量的增加而增强; 1720 cm^{-1} 处强峰对应于羰基($-\text{CO}-$)的特征吸收谱带, 1620 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} 及 1470 cm^{-1} 处的 3 个弱峰为苯环的特征吸收谱带, $1270 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰归结为酯基($-\text{COO}-$)的骨架振动, $1100 \sim 1170\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰为醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的骨架振动, 760 cm^{-1} 处的强峰对应亚甲基的摇摆振动.

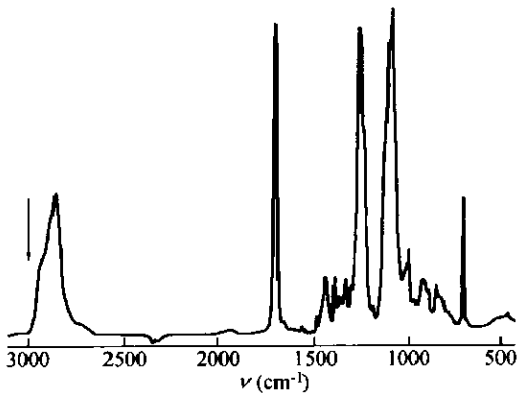


Fig. 3 FTIR spectrum of sample 1000PEG70PBT30

2.3 热分析

从所给样品的 DSC 曲线(图 4)中可以看出, 共聚物中一般存在两个玻璃化转变温度 T_g^{PEG} 和 T_g^{PBT} 和两个熔点 T_m^{PEG} , T_m^{PBT} . 表 2 总结了不同组成样品的 T_g , T_m 和结晶百分数 W_c . 其中, 软段玻璃化转变温度 T_g^{PEG} 在 $-52.7 \sim -42.9^\circ\text{C}$ 之间, 并随组分中 PEG 含量的升高而降低, 这是由于高 PBT 含量降低了软段 PEG 的自由体积所致; T_m^{PEG} 只在高 PEG 含量的样品($\geq 60\%$)中表现出来, 并随样品 PEG 含量的增加而增加, 从 -3.3°C 到 15°C ; 由于 PEG 均聚物本身即具有较强的结晶能力, 因而

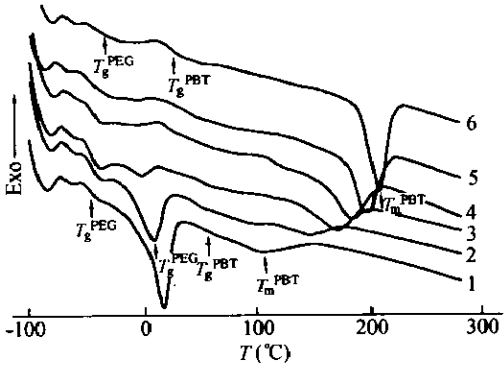


Fig. 4 DSC curves of copolymers with different composition

态的 PEG 和 PBT 四相共存。

如表 2 所示, $[\eta]$ 随着共聚物中 PEG 含量增加显著升高, 可能是由于 PEG 本身链段柔顺性较大, 且分子间氢键作用随其含量增加而增强所致; $[\text{COOH}]$ 主要受抗氧剂含量及反应条件影响, 因而变化基本没有规律. 由于共聚物中含有亲水性组分 PEG, 使得其能吸收水分而溶胀, 并且吸水量随组成中 PEG 含量的增加而增加. 将样品在 $\text{pH} = 7.4$ 的磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 中浸泡 5 天后, 室温下真空干燥至恒重, 发现 $[\eta]$ 降低而 $[\text{COOH}]$ 升高, 并有一定失重, 说明共聚物在 H_2O 分子作用下, 酯基断裂发生了降解, 详细情况将在后继工作中继续探讨.

2.4 组成对材料机械性能的影响

从机械性能测试结果来看, 随组分中 PBT 链段的生长, 材料的弹性模量 E 升高, 断裂强度 σ_b 增大, σ - ϵ 曲线表现出对组成的依赖性——从橡胶态材料 (2[#] 样品) 转变为具有典型颈缩现象的强而韧的材料 (6[#] 样品) (图 5). 因此, 调节共聚物的组成可以得到具有不同力学性能的产物. 表 3 中还可发现, 样品在空气中经熔融注塑成型后, $[\eta]$ 均有所下降, 这说明, 首先, 共聚物容易热降解; 其次, 热降解速率受共聚物组成影响较大.

用 NMR、IR、DSC 及力学性能测试等方法对

软段结晶百分数 W_c^{PEG} 也随 PEG 含量的增加而增加. 硬段 PBT 的玻璃化转变温度 T_g^{PBT} 随 PBT 含量的变化而发生阶段性变化: 当 PBT 含量小于 40% 时, 硬段聚合度较低, 体系中 PEG 占主导地位, 其链段间存在的氢键作用较共聚物体系中软段的内增塑作用强, 使得 T_g^{PBT} 在 45 ~ 55℃ 之间变化; 当 PBT 含量大于 50% 时, 氢键作用减小, 内增塑作用占优, 使 T_g^{PBT} 降低, 在 22 ~ 28℃ 间变化, 这与 Fakirov 的结论不同^[10]; 同理, 硬段熔点 T_m^{PBT} 、结晶百分数 W_c^{PBT} 也随体系中共聚物组成中 PBT 含量的增加而增加. 从 DSC 图上还可看出共聚物为微观非均相体系, 即无定形态的 PEG 和 PBT 和结晶

Table 2 Thermal analysis data, inherent viscosity and terminal carboxyl concentration of PEG/PBT copolymers

No	Soft segment PEG		Hard segment PBT		Degree of crystal from DSC, W_c (%)		Inherent viscosity $[\eta]$ (dL/g)	Amount of carboxyl $[\text{COOH}]$ (mol/10 ⁶ g)	Water up-take in PBS for 5days (%)
	T_g^{PEG} (°C)	T_m^{PEG} (°C)	T_g^{PBT} (°C)	T_m^{PBT} (°C)	W_c^{PEG}	W_c^{PBT}			
1	-54.7	15.0	55.4	102.2	15.0	5.7	1.72	17.26	104.4
2	-53.1	6.4	45.8	145.9	7.7	3.3	1.76	20.90	72.8
3	-47.9	-3.30	50.7	167.0	1.1	10.8	1.67	28.65	71.3
4	-47.5	-	22.5	180.8	-	16.2	1.55	15.79	42.4
5	-47.2	-	28.4	194.7	-	19.0	1.34	31.80	40.1
6	-42.9	-	22.8	207.8	-	21.7	1.42	26.40	29.3

Table 3 Mechanical characteristics of some samples

No	$[\eta]$ after molten molding (dL/g)	PBT weight fraction (%)	Elastic modulus E (MPa)	Elongation at break ϵ_b (%)	Tensile strength σ_b (MPa)	Yield elongation ϵ_y (%)	Yield stress σ_y (MPa)
2	1.70	30	8.4	590	10.8	—	—
4	1.47	48	34.4	662	17.5	—	—
6	1.22	69	67.4	578	33.0	100	19.4

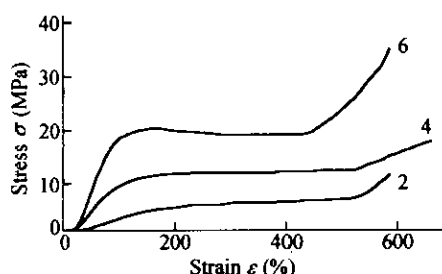


Fig. 5 Stress-strain curves of some copolymers

材料结构及性能进行表征,结果表明 PEG/PBT 共聚物是一类性能良好、易于水解和热降解的聚醚酯弹性体,玻璃化转变温度、熔点、结晶百分数随着组成变化而变化,随 PEG 含量的增加,特性粘度、吸水量及形变量增加,而弹性模量、抗拉强度降低,通过调节共聚物中两种组分的含量可方便地调节材料性能。

REFERENCES

- 1 Yang Zhiming(杨志明). The Elements of Tissue Engineering and Clinics(组织工程基础与临床). Chengdu(成都): Sichuan Science and Technology Press(四川科学技术出版社), 2000. 1 ~ 26
- 2 Dong Keun Han, Jeffery A H. Macromolecules, 1996, 29: 5233 ~ 5235
- 3 Larry L H. Biomaterials, 1998, 19: 1419 ~ 1423
- 4 Langer R. Accounts of Chemical Research, 2000, 30: 94 ~ 101
- 5 Pulapura S, Khon J. Biopolymer, 1992, 32: 411 ~ 417
- 6 van Bilitterswijk C A, Brink J V D, Leenders H, Bakker D. Cells and Materials, 1993, 3(1): 23 ~ 36
- 7 Li P, Bakker D, Van Bilitterswijk C A. J Biomed Mater Res, 1997, 34: 79 ~ 86
- 8 Benzemer J M, Grijpma D W, Dijkstra P J, van Bilitterswijk C A, Feijen J. J Controlled Release, 1999, 62: 393 ~ 405
- 9 Annette G M Van Drop, Verhoeven M C H, Koerten H K Van Bilitterswijk C A, Ponc M. J Biomed Mater Res, 1999, 47: 292 ~ 300
- 10 Fakirov S, Gogev T. Makromol Chem, 1990, 191: 603 ~ 614
- 11 Wu Meiyang(吴美瑛), Shi Manli(施曼丽), Cheng Youqing(程友青), Chen Chuanfu(陈传福), Yu Shenhai(喻身海). Polymer Communication(高分子通讯), 1983, (6): 408 ~ 413
- 12 Chen Chuanfu(陈传福), Wang Dingyue(汪定月), Cheng Youqing(程友青), Wu Meiyang(吴美瑛). Polymer Communication(高分子通讯), 1980, (2): 77 ~ 83
- 13 Chen Chuanfu(陈传福), Li Xuefen(李学芬), Li Zhifen(李执芬), Gu Hanqing(顾汉卿), Xu Shupu(许树葡), Lu Mozhu(陆莱珠), Han Yuzhi(韩育植). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1987, (2): 106 ~ 112
- 14 Wang Shenguo(王身国), Li Xuefen(李学芬), Chen Chuanfu(陈传福), Li Zhifen(李执芬), Gu Hanqing(顾汉卿). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1990, (2): 221 ~ 227
- 15 Luo Xiaolie, Wang Chuanqing, Wang Haiqiang, Hu Keliang, Ma Dezhu. Chinese Journal of Polymer Science, 1994, 12(2): 210 ~ 220
- 16 Luo Xiaolie(罗筱烈), Zhang Xiaoyun(张晓云), Wang Mingtai(王命泰), Ma Dezhu(马德柱). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 18(4): 642 ~ 646
- 17 Ma Jianming(马建明), Luo Xiaolie(罗筱烈), Wang Xiaoyan(王晓燕), Liu Wanyu(刘婉育), Ma Dezhu(马德柱). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1995, 16(10): 1645 ~ 1649
- 18 Conix A. Makromol Chem, 1958, 26: 226 ~ 235
- 19 Reed A M, Gilding D K. Polymer, 1981, 22: 499 ~ 504

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYETHER ESTERS ELASTOMER
BASED ON POLYETHYLENE GLYCOL AND POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE)
—INFLUENCE OF DIFFERENT HARD SEGMENT LENGTH ON POLYMER PROPERTIES**

ZHANG Yong¹, ZHANG Aiying¹, FENG Zengguo¹, YE Ling², XU Ruixing²

(¹ School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² School of Primary Medicine, Capital Medical University, Beijing 100054)

Abstract A series of polyether esters thermoplastic elastomer, based on polyethylene glycol (PEG) as the soft segment and poly(butylene terephthalate) (PBT) as the hard segment, are synthesized by molten polycondensation and characterized by means of NMR, IR, DSC and mechanical testing. The influence of hard segment lengths on the properties of the copolymer is investigated in the case of the soft segment length remaining constant. It is observed that, first, the length of hard segments calculated from ¹H-NMR spectra is increased with the decrease of PEG content; secondly, four phases corresponding to the amorphous and the crystal phases of soft and hard segments coexist at certain temperatures; thirdly, the glass transition temperature (T_g) of the soft segment is increased, at the same time its molten point (T_m) and the degree of crystal (W_c) are decreased with the increase of the PBT segment length. Moreover, the inherent viscosity changes from 1.34 dL/g to 1.72 dL/g, and water uptake increases from 29.4% to 104.4% as the PEG content changes from 30% to 80% (wt). Although all copolymers are distinguished by a high elastic and plastic deformation and break at very high relative deformations, the sample of high PEG content displays the typical high elastic state, while the sample of low PEG content exhibits neck-formation characteristics in the stress-strain curve. Obviously, the material's properties under constant soft segment length can be tailored conveniently by changing the weight ratio of two components in formula.

Key words PEG/PBT copolymer, Polyether ester thermoplastic elastomer, Mechanical properties, Polycondensation