

二氧化碳/1,2-环氧丁烷/ ϵ -己内酯的三元共聚合和表征*

刘艳飞 黄可龙** 彭东明 吴 弘

(中南大学化学化工学院 长沙 410083)

摘 要 以高聚物负载型双金属负离子配位化合物 PBM 为催化剂,通过二氧化碳(CO_2),1,2-环氧丁烷(BO)与 ϵ -己内酯(CL)的三元开环共聚合反应,得到三元共聚物,脂肪族聚碳酸酯(PBCL).对 PBCL 进行了 FTIR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、DSC 和 WAXD 等表征,并考察了反应单体比例及反应时间对共聚物性能的影响.结果表明,由于 ϵ -己内酯开环共聚,引入了易水解的羧酸酯单元,PBCL 的降解速度和玻璃化转变温度较二氧化碳-环氧丁烷的二元共聚物(PBC)得到了有效地提高.同时,PBCL 相对于聚己内酯(PCL)玻璃化转变温度和降解速度明显改善,且 PBCL 为非晶结构.

关键词 二氧化碳, 环氧丁烷, ϵ -己内酯, 三元共聚, 可降解

利用大气中丰富的二氧化碳(CO_2)与环氧化物直接制备生物降解型脂肪族聚碳酸酯,被众多的科学家所关注,这方面研究已经成为高分子合成化学的研究热点^[1,2].目前,大多数研究都是围绕如何提高 CO_2 的反应效率和催化活性来开展的^[3~6],对于如何增强和改善脂肪族聚碳酸酯的降解及热力学性能,以及作为生物医用材料的基础研究,亦受到了研究者的认识和重视^[7~9].例如,通过含酯键的第三单体引入,可显著改善聚碳酸亚丙酯的非酶降解性和载药释药性能^[10,11].聚己内酯(PCL)是一种半结晶性聚合物,因其良好的生物相容性、优良的药物通过性,可降解性等特点,而被广泛用作组织工程材料和控缓释给药载体^[12],如制成长效埋植剂,注射用微球、纳米球^[13,14]等.因其结晶度高、疏水性强及降解速度慢,一般用于长效药物的载体,但通过与其他单体共聚可提高和控制其共聚产物的降解速度,并改善力学性能.本文从分子设计的角度出发,采用三元共聚的方式,改变聚合物结构组成及形态来制备不同力学性能和生物降解速率的新型生物医用高分子材料,以高聚物负载型双金属负离子配位化合物(PBM)为催化剂,进行 CO_2 、1,2-环氧丁烷(BO)与 ϵ -己内酯(CL)的三元共聚,使其玻璃化转变温度及降解性能较 PBC、PCL 得到提高.通过 CL 开环共聚,引入第三单体 CL,合成了二氧化碳-环氧丁烷-己内酯(PBCL)三元共聚物,并对其结构

及性能进行了表征.研究表明 PBCL 为非晶结构,且玻璃化转变温度及降解性能较 PBC、PCL 得到提高.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

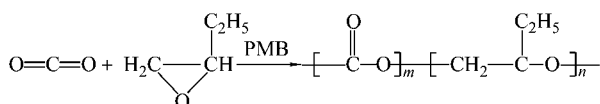
聚合反应在 FYX0.3 型磁力搅拌高压反应釜中进行.二氧化碳气体,纯度 $> 99.5\%$; ϵ -己内酯(CL),日本 Daicel 化学工业公司,纯度 $\geq 99.9\%$,使用前经减压蒸馏处理.甲苯、1,2-环氧丁烷(BO),使用前经 0.4 nm 分子筛干燥.乙醇、盐酸等其他试剂均为分析纯,直接使用.催化剂(PBM)是聚合物负载型双金属阴离子配位催化剂,按文献[15]中的方法制备.

1.2 PBC 和 PBCL 的合成

1.2.1 CO_2 -BO 的二元共聚 聚合反应在 300 mL 磁力搅拌高压反应釜内进行.用氮气吹扫高压反应釜 10 min 后,快速加入 PBM 1.00 g、BO 35 mL、甲苯 50 mL,室温搅拌 0.5 h 后,通入 CO_2 气体至反应体系压力为 4 MPa 左右.加热至 70°C ,反应一定时间.停止加热搅拌,冷却至室温,排出剩余气体.出料后用 5% 的盐酸乙醇洗涤共聚物,再用乙醇洗涤 3 次,干燥得粗产物.纯化时,用二氯甲烷溶解,离心除去不溶物及残留催化剂,挥发除去溶剂,所得产物 35°C 真空干燥至恒重后得 PBC.二元共聚反应式如下所示.

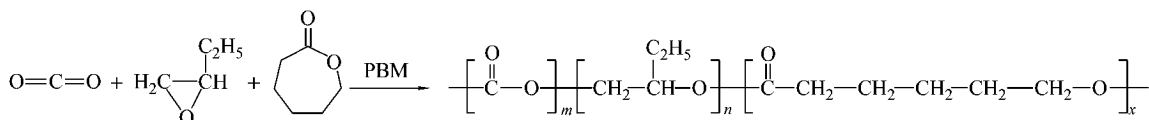
* 2006-11-01 收稿,2007-02-26 修稿 国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2001AA218011)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: kelonghuang@yahoo.com.cn



1.2.2 CO_2 -BO-CL 的三元共聚 PBCL 是由 CO_2 、BO 与 CL 的三元共聚得到,反应条件与 CO_2 -BO 二元共聚反应条件相似,只是在加入 BO 的同

时按需要的比例加入一定量的 CL,反应后的产品处理方法与二元聚合物 PBC 的相似,真空干燥至恒重后得 PBCL.三元共聚反应式如下所示.



1.3 共聚物结构表征

^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 用 Varian-INOVA-400 核磁共振仪测定, CDCl_3 为溶剂,内标为 TMS. 红外光谱采用美国 Nicolet 公司 AVATAR360 型 FTIR 红外光谱仪, KBr 压片. 示差扫描量热法(DSC)在美国 TA 公司 DSC-Q10 型差示扫描量热仪上进行,用 N_2 保护,升温速率为 10 K/min. 广角 X 射线衍射(WAXD)用日本理学 Rigaku 公司 Rigaku D/Max 2500 型 X 射线衍射仪测定. 特性粘度用乌氏粘度计测定,溶剂为苯,温度 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,通过“一点法”计算聚合物的特性粘度 $[\eta]$,并根据公式 $[\eta] = 1.11 \times 10^{-4} [M_v]^{0.8} (\text{dL/g})$ ^[16] 换算出聚合物的粘均分子量 M_v .

1.4 降解性能表征

将共聚物的 8 wt% 二氯甲烷溶液浇铸在聚四氟乙烯模板上,溶剂挥发后得聚合物膜. 于 35°C 真空干燥至恒重,膜厚约为 1 mm. 将聚合物膜放入 pH 值为 7.4 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中,并置于 37°C 恒温振荡箱中,每隔一段时间取出聚合物膜,蒸馏水冲洗干净,真空干燥至恒重后称重,以其质量变化来表征其降解性能.

2 结果与讨论

2.1 共聚物结构分析

图 1 为聚合物 PBC 及 BO:CL 为 5:3 的共聚物 PBCL53 的红外光谱图. 由图可见, PBC 含有脂肪族聚碳酸酯的特征峰, 1739 cm^{-1} (s, $\text{C}=\text{O}$), 1225 cm^{-1} (s, $\text{C}-\text{O}$), 785 cm^{-1} 和 1079 cm^{-1} (s, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$). 而 PBCL 含有与 PBC 类似特征峰, 1736 cm^{-1} (s, $\text{C}=\text{O}$), 1223 cm^{-1} (s, $\text{C}-\text{O}$), 785 cm^{-1} 和 1075 cm^{-1} (s, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$). 此外, 1580 cm^{-1} 出现了一个弱吸收峰,该峰为羧酸根 $-\text{CO}_2^-$ 的反对称伸

缩振动峰^[17]. 可以推断,三元共聚产物中,出现了

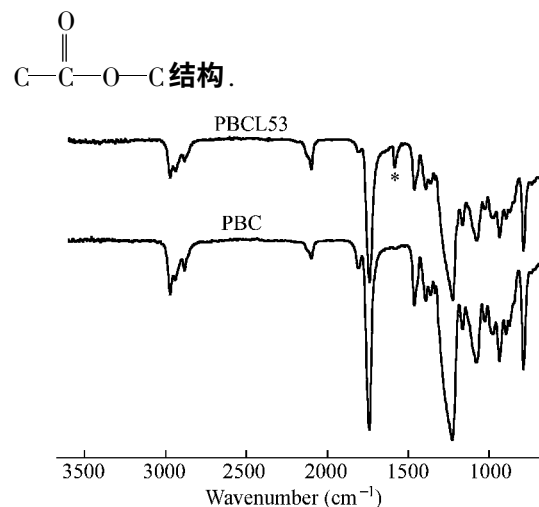


Fig. 1 FTIR spectra of PBC and PBCL53

PBC 与 PBCL 的 ^1H -NMR 谱分别为图 2(A) 和图 3(A) 所示, PBC 的碳酸酯单元中各质子化学位移为 δ 4.2 [2H, $\text{CH}_2(\text{CO}_3)$ (b)], 4.9 [1H, $\text{CH}(\text{CO}_3)$ (c)], 1.7 [2H, CH_2 (d)], 1.0 [3H, CH_3 (e)]. 聚醚链段各质子化学位移为, δ 3.5 [3H, CH_2 (b')], CH (c')], 1.5 [1H, CH (d')], 1.0 [3H, CH_3 (e')]. PBCL 的各质子化学位移与 PBC 相似,除此以外,在谱图中出现了己内酯开环结构单元质子化学位移, δ 2.3 [2H, CH_2 (g)], 1.6 ~ 1.7 [4H, CH_2 (h), CH_2 (j)], 1.4 [2H, CH_2 (i)], 4.1 [2H, CH_2 (k)]. 图中 δ 3.66 为末端羟基的讯号.

PBC 与 PBCL 的 ^{13}C -NMR 谱分别为图 2(B) 和图 3(B) 所示, PBC 的碳酸酯链段化学位移, δ 153 ~ 155 [OCOO (A)], 67.8 [CH_2 (B)], 71.8 [CH (C)], 23.6 [CH_2 (D)], 9.4 [CH_3 (E)]. PBCL 的碳酸酯单元化学位移与 PBC 相似,另外含有 CL 的开环化学位移, δ 173.5 [COO (F)], 34.1 [CH_2 (G)], 25.5 [CH_2 (H)], 24.5 [CH_2 (I)], 28.7 [CH_2 (J)],

64.0 [CH₂(K)]. 图中 δ 77.0 为溶剂峰.

由于碳酸酯各单元的连接存在头尾的差异,尾-尾(T-T),头-尾(H-T),头-头(H-H)连接的 CO₃ 单元讯号分别出现在 δ154.7, 154.2 和 153.6 ~ 153.8^[18]. PBC 和 PBCL 的 CO₃ 单元讯号分别为 TT (154.85, 154.7, 154.65), HT (154.56), 由此可知, PBC 和 PBCL 的碳酸酯单元中主要以 TT 连接结构存在.

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱图均表明, ε-己内酯成功地引入了三元共聚产物中的结构单元.

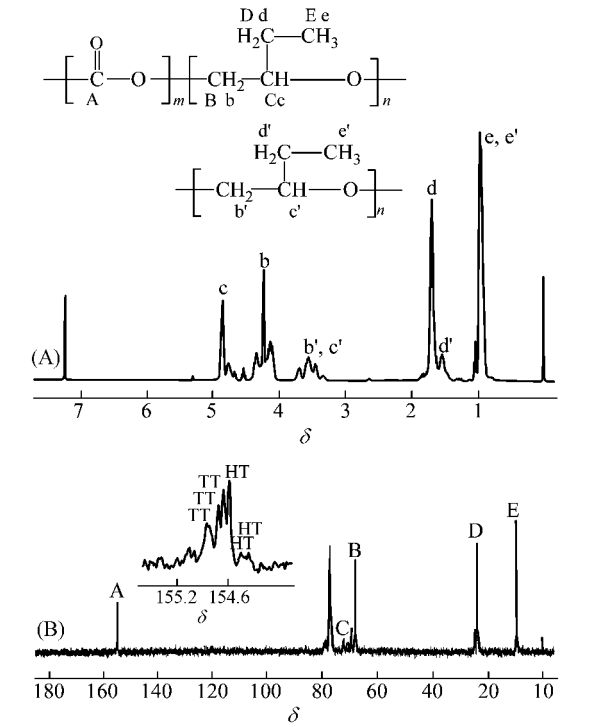


Fig. 2 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of PBC

根据¹H-NMR 积分曲线上不同化学位移处的积分强度,分别按式(1)~(3)计算出了共聚物中 CO₂、CL 和 BO 单元的摩尔分数(表 1).

$$f_{\text{CO}_2} = (A_{4.9} + A_{4.2}) / [2(A_{4.9} + A_{4.2}) + A_{3.5} + \frac{3}{2}A_{2.3}] \quad (1)$$

$$f_{\text{CL}} = \frac{3}{2}A_{2.3} / [2(A_{4.9} + A_{4.2}) + A_{3.5} + \frac{3}{2}A_{2.3}] \quad (2)$$

$$f_{\text{BO}} = 1 - f_{\text{CO}_2} - f_{\text{CL}} \quad (3)$$

在 PBC(BO:CL 为 5:0)中,CO₂ 摩尔分数 f_{CO_2} 为 44.98%. 由于主链中引入了第三反应单体,三元共聚物 PBCL 中的 f_{CO_2} 比 PBC 下降,随着反应体系中

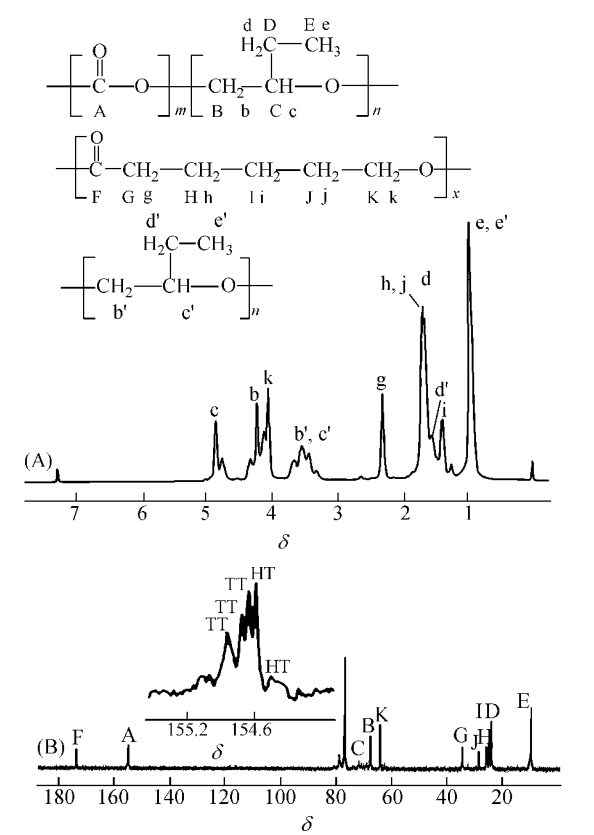


Fig. 3 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of PBCL53

加入的 CL 的比例增大,PBCL 中 f_{CL} 增大,当摩尔比为 5:3 时, f_{CL} 达到较大值 14.59%. 随着 CL 加入量的继续增加, f_{CL} 值增长缓慢,趋于定值.这是由于 CL 投入量较小时,CL 转化率较高.但是随着 CL 投入量的增多,反应混合物中游离 CL 值增加,CL 比 BO 更易与催化剂络合,过多的 CL 将包围活性中心,使 BO 不能靠近,而 CL 与 CO₂ 在此反应条件下又不能聚合,影响反应进行.因此,BO:CL 超过 5:3 时,CL 转化率降低, f_{CL} 值增加不明显.

Table 1 Fractionation precipitation results of the terpolymers

Copolymer	BO:CL(feed molar ratio)	f_{CO_2} (%)	f_{BO} (%)	f_{CL} (%)
PBC	5:0	44.98	55.02	0.00
PBCL51	5:1	38.25	52.29	9.46
PBCL52	5:2	36.68	50.70	12.62
PBCL53	5:3	35.66	49.75	14.59
PBCL54	5:4	34.55	50.43	15.02
PBCL55	5:5	34.21	50.32	15.47

Reaction conditions : $T = 70^\circ\text{C}$; $t = 24 \text{ h}$

2.2 影响三元共聚反应的因素

2.2.1 BO:CL 比例对共聚物性能的影响 三元共聚物的 WAXD 图(图 4)表明了 PBCL 为无定

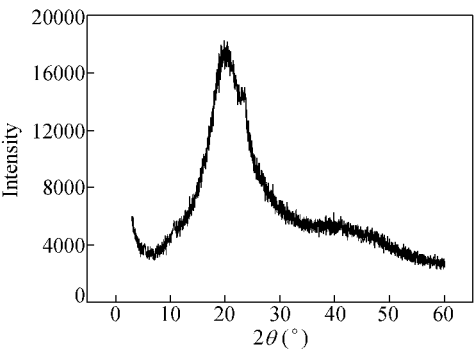


Fig. 4 WAXD spectra of PBCL53

型结构. PBCL 共聚物的 DSC 曲线图中(图 5 和图 6), 均只有一个玻璃化转变温度, 且未发现结晶熔融吸热峰, 表明该三元共聚物为无定形结构. Hwang^[19] 等报道聚己内酯是部分结晶高分子, 玻璃化转变温度为 -63.2°C , 熔点为 57.9°C . 如果有 PCL 存在于产物中, DSC 曲线中必出现结晶熔融峰. 可以说明, 合成产物是三元共聚物而不是 PBC 与聚己内酯(PCL)的混合物.

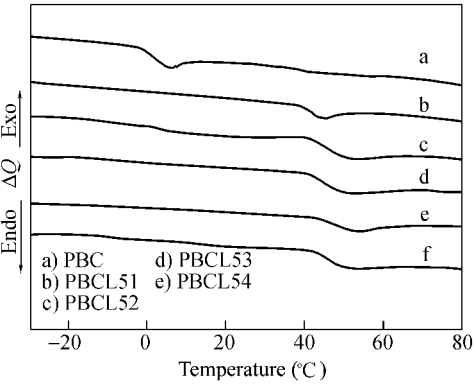


Fig. 5 DSC curves of polymers prepared from different BO:CL molar ratio

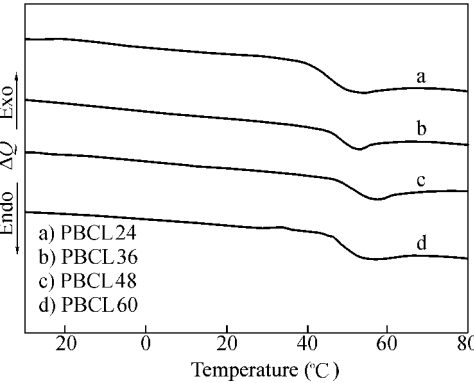


Fig. 6 DSC curves of polymers prepared from different reaction time

聚合物的特性粘数、粘均分子量和热力学性

质都与聚合物的结构和组成有关. 三元共聚物 PBCL 的玻璃化转变温度 T_g 比二元共聚物 PBC 要高. 这是因为三元共聚物中引入了较长的酯链, 链段的刚性增大, 使得 T_g 升高. 此外, PBCL 的特性粘数和粘均分子量均比 PBC 的要高, 由此可见, CL 的引入有效地增加了特性粘数. 从表 2 中的数据可以看出, 在相同的反应条件下, 随着共聚反应中 CL 投入量的增加, 共聚物的特性粘数和粘均分子量均增加, 玻璃化转变温度也相应提高. 但当 BO:CL 的比例超过 5:3 时, PBCL 的特性粘数, 粘均分子量及玻璃化转变温度变化较小.

Table 2 Influence of BO:CL feed molar ratio on terpolymerization				
Copolymer	BO:CL (mol: mol)	$[\eta]$ (dL/g)	M_v ($\times 10^4$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PBC	5:0	0.455	3.28	1.4
PBCL51	5:1	0.558	4.23	41.2
PBCL52	5:2	0.714	5.76	46.0
PBCL53	5:3	0.745	6.08	46.8
PBCL54	5:4	0.763	6.26	47.3
PBCL55	5:5	0.752	6.15	47.0

Reaction conditions : $T = 70^{\circ}\text{C}$; $t = 24\text{ h}$

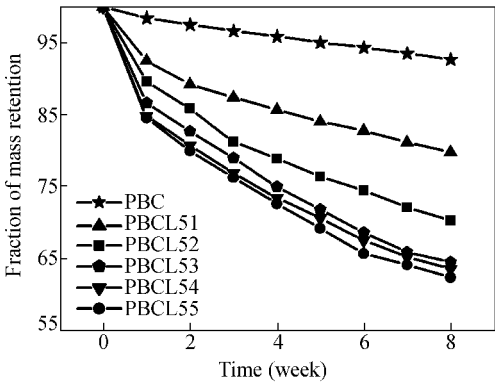


Fig. 7 Influence of BO:CL ratio on the degradability of PBCL terpolymers

Table 3 Influence of reaction time on terpolymerization				
Copolymers	Reaction time(h)	$[\eta]$ (dL/g)	M_v ($\times 10^4$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PBCL24	24	0.745	6.08	46.8
PBCL36	36	0.810	6.74	48.1
PBCL48	48	0.854	7.21	51.2
PBCL60	60	0.839	7.05	50.3

Reaction conditions : $T = 70^{\circ}\text{C}$; BO:CL ratio = 5:3.

2.2.2 反应时间对共聚物性能的影响 从表 3 中可以看到, 随着反应时间的增加, 聚合物的特性粘数和玻璃化转变温度均有不同程度的上升, 反

应时间为 48 h 时,增加到最大值. 随着反应时间的继续增加, $[\eta]$ 和 T_g 值有下降趋势. 可见,分子量对时间的依赖关系符合阴离子配位聚合机理的特点. 该共聚反应存在一定诱导期,诱导期过后反应十分迅速,并伴有热量放出,分子量随之升高至最大值. 但是随着反应时间的延长,链转移和催化降解的速度超过了正常值,从而引起特性粘数和分子量的下降.

2.3 PBCL 降解性能的表征

由于引入了含酯键的单元,二氧化碳-环氧丁烷-己内酯三元共聚物具有较好的水解能力. 从图 7 可以看出,PBC 的降解性较差,8 周内失重很少. PBCL 的水解性能较 PBC 明显增强,且水解速度随着 CL 含量的增大而提高. PBCL55 的 CL 摩尔分数最大,降解最快,8 周内失重达到 37.68%. 结果表明三元共聚物 PBCL 具有可调节的热性能及降解性,有望做为新型材料应用于生物医药领域.

REFERENCES

1 Beckman E J. Science,1999,283 946 ~ 947

2 Quan Z L,Wang X H,Zhao X J,Wang F S. Polymer,2003,44 5605 ~ 5610

3 You Jinxiu(尤金秀),Zhang Min(张敏),Liu Baohua(刘保华),Chen Liban(陈立班),Wu Guofeng(吴国峰),Zhang Songwei(张松伟). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(5) 750 ~ 753

4 You Jinxiu(尤金秀),Cui Qi(崔奇),Zhang Min(张敏),Liu Baohua(刘保华),Chen Liban(陈立班),Zhang Songwei(张松伟). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(4) 481 ~ 483

5 Wang J T,Shu D,Xiao M,Meng Y Z. J Appl Polym Sci,2006,99 200 ~ 206

6 Yang Shuying(杨淑英),Chen Liban(陈立班),Yu Aifang(余爱芳),He Shujie(何树杰). Acta Polymeric Sinica(高分子学报),1998,(3) 338 ~ 343

7 Lu Lingbin(卢凌彬),Huang Kelong(黄可龙),Huang Lu(黄路),Yan Wenbin(颜文斌). Acta Polymeric Sinica(高分子学报),2005,(3) 384 ~ 388

8 Lu Lingbin(卢凌彬),Liu suqin(刘素琴),Huang Kelong(黄可龙),Xiao Xuxian(肖旭贤). Acta Polymeric Sinica(高分子学报),2005,(4) 621 ~ 624

9 Zhang Nayan(张南燕),Chen Liban(陈立班),Yangshuying(杨淑英),Yu Aifang(余爱芳),He Shujie(何树杰). Acta Polymeric Sinica(高分子学报),2000,(6) 741 ~ 745

10 Liu S Q,Xiao H,Huang K L,Lu L B,Huang Q Y. Polym Bull,2006,56 53 ~ 62

11 Lu L B,Huang K L. J Polym Sci,Part A : Polym Chem,2005,43 2468 ~ 2475

12 Berrban M,Zanidi A. J Pharm Clin,1999,18(4) 3132 ~ 3146

13 Dhanaraju M D,Gopinath D,Ahmed M R,Jayakumar R,Vamsadhara C. J Biomed Mater Res,Part A,2006,76A(1) 63 ~ 72

14 Goodwin C J,Braden M,Downes S,Marshall N J. J Biomed Mater Res,1998,40(2) 204 ~ 213

15 Chen L B. Makromol Chem Macromol Symp,1992,59 75 ~ 81

16 Quan Z L,Min J D,Zhou Q H,Xie D,Liu J J,Wang X H,Zhao X J,Wang F S. Macromol Symp,2003,195 281 ~ 286

17 Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry. 15th ed. New York : McGraw-Hill,1999. 41 ~ 111

18 Chisholm M H,Navarro-Liobet D,Zhou Z. Macromolecules,2002,35 6495 ~ 6504

19 Hwang Y,Jung J,Ree M. Macromolecules,2003,36 8210 ~ 8212

CHARACTERIZATION AND TERPOLYMERIZATION OF CARBON DIOXIDE/1,2-BUTYLENE OXIDE/ ϵ -CAPROLACTONE

LIU Yanfei, HUANG Kelong, PENG Dongming, WU Hong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Some methods have been developed to convert the abundant, cheap CO₂ resources to polymer products, in order to receive a degradable polymer by using CO₂ as the raw material. A new aliphatic polycarbonate (PBCL) was synthesized by terpolymerization of carbon dioxide, 1,2-butylene oxide (BO) and ϵ -caprolactone (CL). The terpolymer structure was characterized by FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DSC and WAXD measurements. The influences of various reaction conditions such as the molar ratio of the monomers and the reaction time on the polymerization progress were investigated. The terpolymers were amorphous, the glass transition temperature (T_g) of the terpolymers were above 40°C, which were higher than those of poly(butylene carbonate) (PBC) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL). The biodegradation behavior of these copolymers was investigated in a pH 7.4 phosphate buffer solution at 37°C. The results showed that ϵ -Caprolactone was inserted into the backbone of poly[(butylene oxide)-(carbon dioxide)] successfully. ϵ -caprolactone offered an ester structure unit that gave the terpolymers remarkable degradability enhanced with increasing CL content in the terpolymers, the weight loss of PBCL55 was 37.68% after 8 weeks in buffer solution immersion test.

Key words Carbon dioxide, Butylene oxide, ϵ -Caprolactone, Terpolymerization, Degradable