

L-丙交酯/ ϵ -己内酯共聚物分子链结构非均匀性的研究*

罗军¹ 林卓立¹ 谭松巍^{1,4} 陈正坚¹ 袁方¹ 梁岳龙² 林辉²
王红军¹ 柳定荣¹ 涂克华¹ 蒋洪亮¹ 余赋生³ 王利群^{1**}

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 3100272)

(²浙江大学医学院附属邵逸夫医院普外二科 杭州 310016)

(³中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

(⁴华中科技大学同济药学院 国家纳米药物工程技术研究中心 武汉 430030)

摘要 利用升温淋洗分级(TREF)和连续自成核退火热分级(SSA)等方法研究了L-丙交酯(LLA)和 ϵ -己内酯(ϵ -CL)共聚物(PLC)分子链结构的非均匀性.合成了2种不同摩尔比的PLC共聚物,用TREF的方法,将同一个共聚物分级出3个级份.用核磁共振氢谱(¹H-NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)等方法对每个级份的分子结构进行了表征.结果表明,随着淋洗温度的升高,共聚物级份中的 ϵ -CL单元的含量明显降低,而且级份的数均分子量增大,分子量分布指数降低.在SSA热分级研究中,发现PLC各级份间存在明显的分子链间和分子链内结构上的差异,这种链结构差异使得各个级份表现出不同的熔融行为.

关键词 共聚物,非均匀性,升温淋洗分级,连续自成核退火热分级

聚乳酸(PLA)类脂肪族聚酯具有良好的生物相容性及优良的机械性能,在生物医学和临床上得到了广泛的应用^[1~3].为了满足临床使用的要求,通常通过共聚的方式,调控材料的综合性能,例如丙交酯与乙交酯的共聚物(PLGA)作为可吸收手术缝线^[4]、丙交酯与 ϵ -己内酯共聚物(PLC)作为外科手术器械等^[5~7].这种共聚物的分子结构对材料的性能,如生物降解和力学性能的影响极其重要,决定了临床使用的安全性.因此,长期以来,共聚物的结构与性能的关系一直是该领域的重要课题.

通过加入较低含量的 ϵ -己内酯(ϵ -CL),使其与L-丙交酯(L-LA)共聚,可得到与聚(L-丙交酯)(PLLA)均聚物性能完全不同的生物降解材料.目前,共聚物的组成通常都是简单地通过共聚投料中单体的比例确定.事实上,因为竞聚率的差异,共聚单体 ϵ -CL的存在将使得PLC共聚物的分子链结构具有非均匀性^[8~10].这种结构的非均匀性主要包括共聚单体的含量和分布引起的分子间和分子内的非均匀性,以及分子量大小和分布上的非均匀性.迄今为止,鲜有明确地表征这类共聚物分子结构的非均匀性的研究报道.

本文借助已在聚烯烃分子结构研究中成功应用的升温淋洗分级(TREF)方法^[11~13],将合成的两种不同共聚单体比的PLC共聚物用TREF方法实施了分级,利用核磁共振(¹H-NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)对每个级份进行了解析.同时结合以示差量热扫描(DSC)为基础连续自成核退火热分级(SSA)技术^[14~16],研究了级份间分子链结构的非均匀性,得到了关于PLC共聚物分子结构非均匀性的明确的结果,关联了这种分子链结构的非均匀性与其结晶熔融行为之间的关系.

1 实验部分

1.1 主要原料

L-丙交酯(LLA, Purac Co.),使用前经乙酸乙酯重结晶3次; ϵ -己内酯(ϵ -CL, Aldrich Co.),用氢化钙回流后减压蒸馏备用.辛酸亚锡(Sn(Oct)₂, Sigma Co.),纯度95%,月桂醇(1-dodecanol,北京化工厂),氯仿、甲醇均为分析纯,直接使用.

1.2 PLC的合成

在无水无氧条件下,于安瓿瓶中进行L-丙交酯与 ϵ -己内酯本体开环共聚.安瓿瓶经反复抽真

* 2012-08-23 收稿,2012-10-08 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074112)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:lqwang@zju.edu.cn

空、烘烤和充氮处理后,将 L-丙交酯、 ϵ -己内酯、月桂醇和辛酸亚锡以不同比例加入. 将反应器浸入 140℃ 的硅油浴中,磁力搅拌下实施熔融聚合. 反应 36 h 之后将安瓿瓶取出,等产物冷却至室温后用氯仿溶解,再用过量的无水甲醇沉淀,过滤,得到白色产物. 将产物真空干燥至恒重.

1.3 共聚物结构表征

用美国 AVANCE DMX 500 MHz 核磁共振仪测定共聚物组成,以四甲基硅烷为内标,氘代氯仿为溶剂,测试浓度为 10 mg/mL.

聚合物的分子量及其分布采用凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定 (WATERS-2410 凝胶色谱系统),浓度为 0.3 wt%,四氢呋喃为淋洗液,测试温度 40℃,窄分布聚苯乙烯作标准样.

1.4 升温淋洗分级 (TREF)

进行淋洗分级时,首先在 130℃ 下,将聚合物用二甲苯溶解成浓度为 0.007 g/mL 的溶液,后倒入装有石英砂的填充柱内,填充柱以 1.5 K/h 的速率降至室温. 然后程序升温,在设定的温度台阶下恒温 3 h,使聚合物级份被二甲苯溶解. 收集不同淋洗温度的级分,加入甲醇沉淀,过滤,50℃ 真空干燥 72 h 备用.

1.5 自成核实验 (SN)

用 Perkin-Elmer Pyris-1 型 DSC,温度和焓由标准钢校正. 样品池氮气流速 40 mL/min,样品质量 5 mg.

自成核实验最早是由 Fillon 等提出的^[17]. 其目的是确定初始自成核温度 (T_s), T_s 温度的选择必须满足以下要求:首先这一温度必须足够高,能使得几乎所有聚合物晶体都被熔融,其次,这一温度又必须足够低,能留下产生晶核的记忆. 这一记忆效应最合理的解释是来自于结晶前体 (crystallization precursors)^[18].

SN 的实验步骤为:(a) 将样品升温至 200℃ 恒温 3 min 以消除热历史;(b) 将样品降温至 50℃;(c) 将样品升温至一设定好的自成核温度 T_s ,并恒温 5 min;(d) 再将样品降温至 50℃;(e) 最后将样品升温至 200℃,记录熔融曲线. 所有的升温和降温速率都设定为 10 K/min.

1.6 连续自成核退火热分级 (SSA)

在 SSA 的实验中,步骤(a)到(d)与 SN 中的步骤相同. 其中步骤(c)中所用的 T_s 即是最佳自成核温度. SSA 中接下来的实验步骤为:(e) 将样品升温至下一个自成核温度 T_s (比上一个自成核

温度低 5℃),恒温 5 min;(f) 重复步骤(d)和(e)直至样品的熔融温度范围都被覆盖到;(g) 最后将样品升温至 200℃,记录熔融曲线.

2 结果和讨论

2.1 共聚物的 ¹H-NMR 谱图

合成了 2 种组分的 PLC 共聚物,其 LLA 与 ϵ -CL 的摩尔投料比分别为 95:5 和 90:10. 按照投料比的不同,2 种共聚物分别命名为 PLC95 和 PLC90. 2 种 PLC 共聚物的 ¹H-NMR 谱图如图 1 所示. $\delta = 5.17$ 和 1.59 的两处峰分别归属于 LLA 单元中的次甲基 b 和甲基 a; $\delta = 4.12, 2.38, 1.64$ 和 1.39 的四处峰分别归属于 ϵ -CL 单元中的 5 个亚甲基 c, d, e, f 和 g, ¹H-NMR 的结果表明产物是由 LLA 和 ϵ -CL 组成的共聚物. 共聚物中 2 种单体的实际组成比可以由图中次甲基 b 和亚甲基 c 的积分面积之比算出. 图 1 给出了 2 种单体的亚甲基 c 的相对积分面积(将其中次甲基 b 的积分面积定为 1). 2 种共聚物中,2 单体实际组成列于表 1 中.

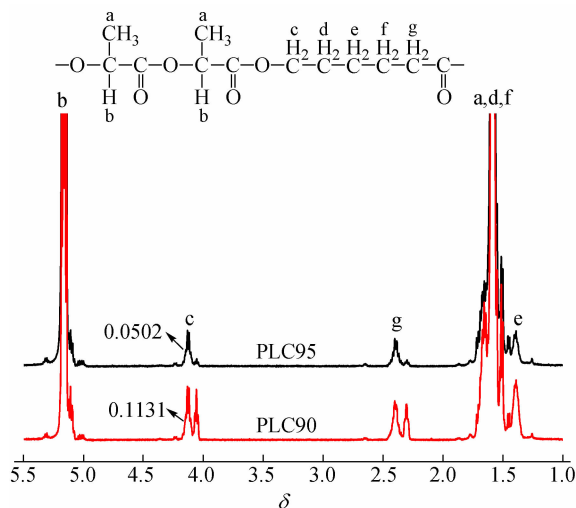


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of PLC copolymers

Table 1 Physical parameters of PLC original sample

Sample	X_{CL} (mol%)	M_n^a	M_w/M_n
PLC95	4.78	132000	1.93
PLC90	10.16	136000	1.63

^a Measured with GPC

2.2 TREF 分级

图 2 给出了用制备型 TREF 对上述 2 种 PLC 共聚物的分级结果. 2 种 PLC 共聚物都分别被淋洗出 3 种级份. 其中 PLC95 的 3 种级份分别在

100℃,110℃和120℃淋洗出,依次命名为 PLC95-100,PLC95-110和 PLC95-120;PLC90 的 3 种级份分别在 90,100 和 110℃淋洗出,依次命名为 PLC90-90,PLC90-100 和 PLC90-110. TREF 的结果表明在每一种 PLC 共聚物中确实存在着结晶能力不同的分子链.

每个共聚物级份中的 ϵ -CL 组分的含量与淋洗温度之间的关系见图 3 (ϵ -CL 组分的含量由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图计算得到). 可以发现,2 种共聚物的不同组级份中, ϵ -CL 组分的含量均随着淋洗温度的升高而降低. 另外,如图 3 所示,PLC95 中有两个级份的淋洗温度与 PLC90 中 2 个级份的淋洗温度相同,但 ϵ -CL 组分的含量却少很多(同一淋洗温度下相差约 5%). 这是因为相比于 PLC90,PLC95 中本身 ϵ -CL 单元的含量少,规整度高,所以在相同的淋洗温度下,PLC95 被淋洗出的级份 ϵ -CL 组分的含量相对少.

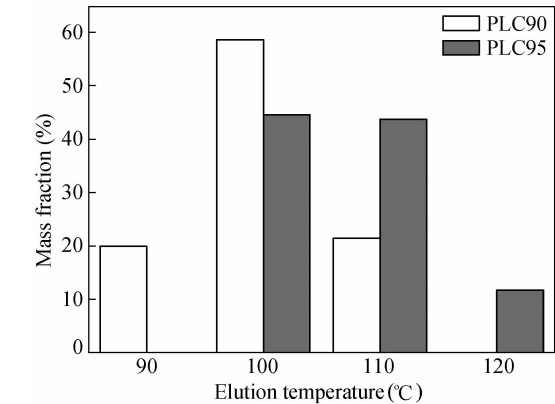


Fig. 2 Mass distribution of PLC90 (white) and PLC95 (gray) TREF fractions as a function of elution temperature

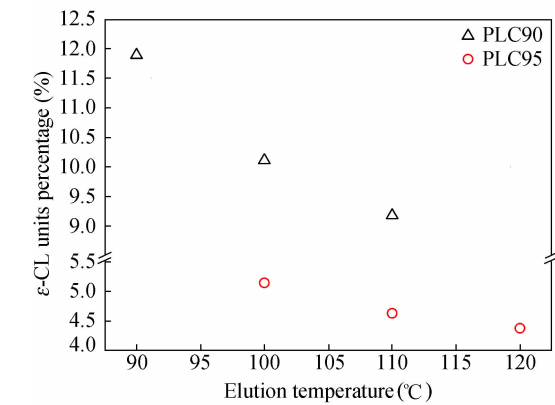


Fig. 3 ϵ -CL units percentage determined by $^1\text{H-NMR}$ as a function of elution temperature for PLC90 (Δ) and PLC95 ($\circ$) fractions

PLC 共聚物级份中 ϵ -CL 组分的含量,数均分子量(M_n)以及分子量分布列于表 2,可见随着淋洗温度的升高,两组级份的 M_n 都增大,而且分子量分布的非均匀性降低. 作者认为 M_n 增大的原因是:在较长的分子链(即相对大分子量的分子链)中有较长的可结晶序列^[19, 20],这些较长的可结晶序列会在相对高的温度下被淋洗出来.

Table 2 Characteristics and properties of PLC fractions			
Fraction	X_{CL} (mol%)	M_n	M_w/M_n
PLC95-120	4.38	148000	1.85
PLC95-110	4.63	131000	1.92
PLC95-100	5.14	126000	1.98
PLC90-110	9.18	144000	1.56
PLC90-100	10.11	137000	1.61
PLC90-90	11.89	118000	1.73

2.3 SN 结果

自成核实验的目的是确定初始自成核温度 T_s . 以级份 PLC95-120 为例,图 4 给出了 PLC95-120 在不同 T_s 温度下恒温 5 min 处理后 10 K/min 的降温曲线,图 5 是其接下来的升温至熔融的曲线. 该过程中 T_s 温度对结晶温度 (T_c 和 T_{cc}) 和熔融温度 (T_m) 的影响见图 6 和图 7.

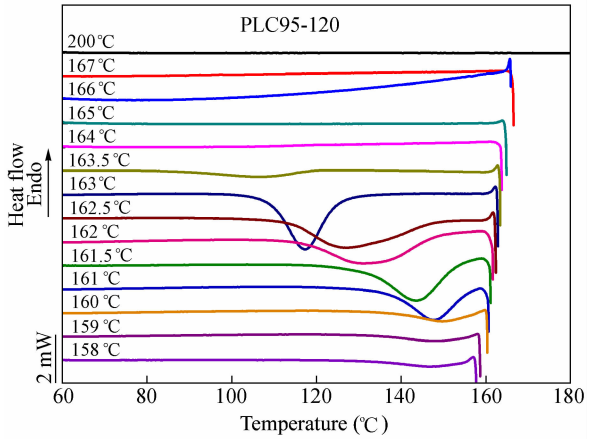


Fig. 4 DSC cooling scans at 10 K/min of PLC95-120 after staying for 5 min at the indicated T_s temperature

如图 4 所示,当 $T_s \geq 164^\circ\text{C}$ 时,降温过程中没有结晶行为发生,即在本质上与 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 时的降温行为没有区别. 也就是说在该 T_s 温度下,5 min 的恒温处理足以使聚合物完全熔融. 同样在接下来的升温曲线中(图 5),当 $T_s \geq 164^\circ\text{C}$ 时,样品显现出的冷结晶和双峰熔融行为与 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 时的完全一样. 需要指出的是,样品的双峰熔融行为归因于熔融-重结晶机理,即升温时,不完善的晶体先熔融并重组织,形成更完善的晶体,最后在

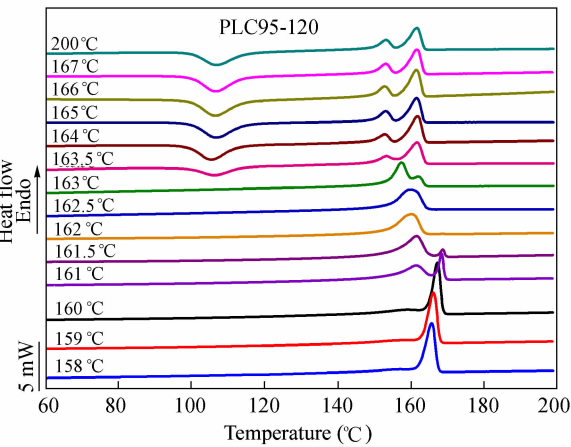


Fig. 5 Subsequent DSC heating scans at 10 K/min of PLC95-120 after the cooling shown in Fig. 4

The values of T_s are indicated above each curve.

较高的温度下再次熔融^[21]. 这些结果说明, 当 $T_s \geq 164^\circ\text{C}$ 时, T_s 处于完全熔融区, 即 Domain I^[17]. 在 Domain I 内, 样品发生完全熔融, 使得样品在接下来的降温和升温过程中的热行为都不会受到 T_s 变化的影响. 如图 6 和图 7 所示, 样品的 T_{cc} 和 T_m 在这一温度区域内不受 T_s 变化的影响.

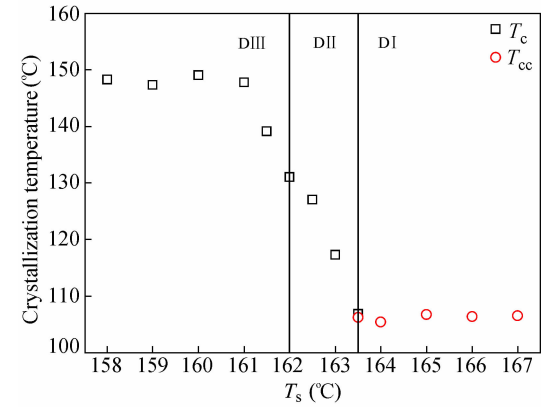


Fig. 6 Peak crystallization temperature as a function of self-nucleation temperature for PLC95-120 (Data from Figs. 4 and 5)

当 T_s 降至 163.5°C 时, 降温过程中开始有结晶峰出现, 意味着有结晶行为发生. 在相应的升温过程中, 样品出现的冷结晶峰与 $T_s \geq 164^\circ\text{C}$ 时的相比要小和平缓. 且当 T_s 降至 163°C 时, 冷结晶峰完全消失. 说明此时 T_s 所在的温度区域属于自成核区, 即 Domain II. 在 Domain II 内, 由于自成核效应, 成核密度会极大的增长, 样品的结晶温度 T_c 会随着 T_s 的降低而增高 (图 4 和 6), 即结晶所需的过冷度 (undercooling) 随着 T_s 的降低而减小^[17].

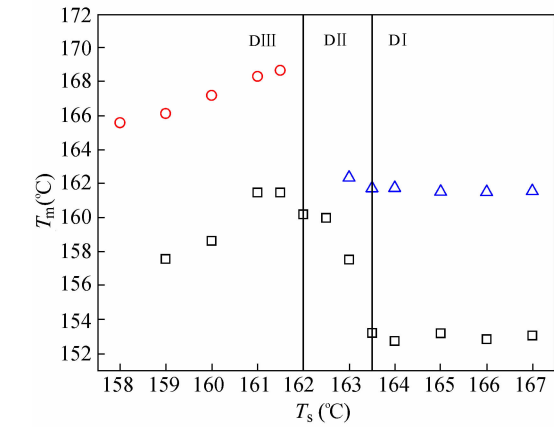


Fig. 7 Melting temperature as a function of self-nucleation temperature for PLC95-120 (Data from Fig. 5)

在 Domain II ($163.5 \sim 162^\circ\text{C}$) 内, 样品的熔融行为也发生了重要的变化 (图 5), 即由双峰熔融变成单峰熔融. 这也是由于自成核效应, 使得样品可以生成更厚更完善的晶体, 完成从双峰熔融变成单峰熔融的转变, 并且单峰的熔融温度 T_m 逐渐向高温区移动 (图 7).

当 T_s 降至 161.5°C 时, 样品重新出现双峰熔融现象, 说明此时 T_s 所在的温度区域属于部分熔融区, 即 Domain III. 在 Domain III 内, 样品发生不完全熔融, 即有一部分晶体会残留下来. 而且这部分晶体会在 T_s 下退火, 导致在接下来的升温过程中它们会在更高的温度下熔融^[17]. 如图 5 所示, 这些小的低温熔融峰的出现, 就是 T_s 进入 Domain III 的标志. 值得指出的是, 这时出现的两个熔融峰不同于 Domain I 中出现的单峰熔融, 它们是由不同的晶体的熔融造成的. 而在 Domain I 中的单峰熔融则来源于熔融重结晶. 另外, 残余晶体所占的比例随着 T_s 的降低而变大, 导致相应的高温熔融峰所占的比例越来越大.

用于确定 PLC95-120 的 T_s 温度区域的方法同样适用于其它的级份, 表 3 归纳了所有级份的结果. 可以发现, 每个级份在各个区域之间的转变

Table 3 T_s temperatures range for the self-nucleation domains of all PLC fractions

Fraction	Domain I ($^\circ\text{C}$)	Domain II ($^\circ\text{C}$)	Domain III ($^\circ\text{C}$)
PLC95-120	$T_s > 163.5$	$162 \leq T_s \leq 163.5$	$T_s < 162$
PLC95-110	$T_s > 163$	$161.5 \leq T_s \leq 163$	$T_s < 161.5$
PLC95-100	$T_s > 161.5$	$160 \leq T_s \leq 161.5$	$T_s < 160$
PLC90-110	$T_s > 160.5$	$159 \leq T_s \leq 160.5$	$T_s < 159$
PLC90-100	$T_s > 159.5$	$158 \leq T_s \leq 159.5$	$T_s < 158$
PLC90-90	$T_s > 158.5$	$157 \leq T_s \leq 158.5$	$T_s < 157$

温度 (transition temperature) 随着级份中链规整性的降低 (即 ε-CL 组分含量的增加) 而降低. Müller 等将这一现象归因于共聚物中链段之间存在的限制效应 (confinement effect)^[22].

2.4 SSA 热分级

一般而言, TREF 技术只能表征不同分子链之间的结构差异 (interchain distribution), 无法表征分子链内的结构差异 (intrachain distribution)^[11]. 而 SSA 技术可以同时表征出分子链间和分子链内的结构差异^[16].

图 8 是 PLC 共聚物级份经 SSA 处理后的熔融曲线. 所有的级份都表现出多重峰的熔融行为, 这些熔融峰可以归属为不同厚度的片晶 (来源于不同长度的可结晶序列) 熔融形成的. 比较两组共聚物级份的熔融行为可以发现, PLC95 系列级份中低温熔融峰所占整个熔融峰的比例远小于 PLC90 系列级份中低温熔融峰所占的比例, 说明了 PLC95 的级份分子链的规整度相对较高, 较短的可结晶序列所占的比例小.

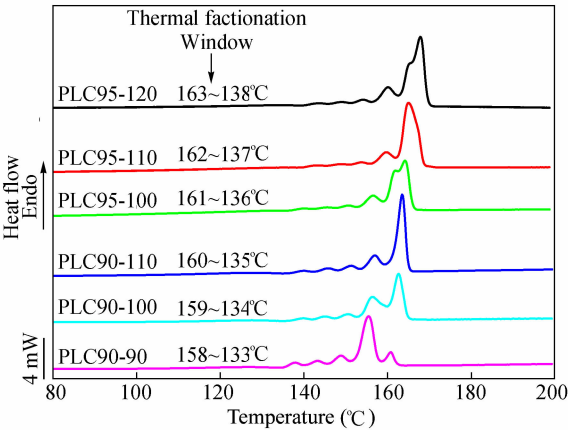


Fig. 8 SSA final heating runs at 10 K/min for all TREF fractions after applying the SSA thermal protocol and a fractionation window of 5°C

另外, 由于 PLC 共聚物级份是由 TREF 分级得到的, 因此对一个具体的级份来说, 比如 PLC95-120, 级份中不同分子链的最长可结晶序列的长度是相同的, 这一点是基于 TREF 原理所得到的结论. 然而从图 8 中可以看出, 这些分子链 (最长可结晶序列的长度基本相同) 还是表现出多峰熔融行为, 表明了分子链内依然分布着不同长度可结晶序列, 即存在着分子链内的结构差异. 而 PLC 共聚物级份熔程 (即熔融温度范围) 的不同, 表明了不同级份之间链结构的差异, 即分子链

间结构的差异被清楚的反映出来.

通过修正的 Gibbs-Thomson 方程^[23], 利用 SSA 熔融曲线可以估算相应的片晶厚度.

$$L = \frac{2\sigma_e T_m^0 \Delta z}{\Delta H_u (T_m^0 - T_m)} \tag{1}$$

其中 L 是片晶厚度, σ_e 是折叠表面自由能 ($\sigma_e = 5.3 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$)^[24], T_m^0 是聚丙交酯的平衡熔点 ($T_m^0 = 490.15 \text{ K}$)^[24], ΔH_u 是熔融焓 ($\Delta H_u = 1.2 \times 10^8 \text{ J/m}^3$)^[24], Δz 是聚丙交酯晶体中一个重复单元 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) 的长度 ($\Delta z = 0.278 \text{ nm}$)^[25], T_m 是实际测得的熔点.

有研究表明, 利用修正的 Gibbs-Thomson 方程预测片晶厚度, 可得到与利用小角 X 光散射 (SAXS) 测定相符合的结果^[26]. 图 9 是 PLC95 级份和 PLC90 级份的片晶厚度的分布图. 从图 9 中可以看出链结构差异对片晶厚度的影响, ε-CL 组分含量越高, 相对厚的片晶所占的比例越小, 相对薄的片晶所占的比例越大.

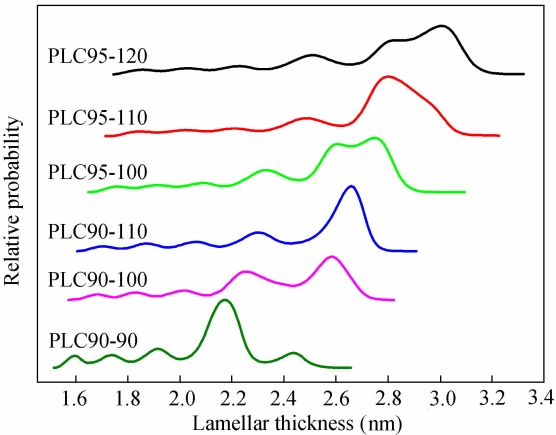


Fig. 9 Lamellar thickness distribution for all TREF fractions, calculated by employing the modified Gibbs-Thomson equation to the data presented in Fig. 8

3 结论

对 2 种不同共聚组成的 PLC 共聚物, 实施了 TREF 分级, 每种 PLC 共聚物都分别被淋洗出 3 种级份. 级份的链结构都表现出相同的规律, 即链的规整性随着淋洗温度的升高而升高. 对各 PLC 级份自成核行为的研究表明, 级份在各个区域之间的转变温度随着链的规整性的降低而降低. SSA 的结果表明 PLC 级份确实存在分子链间和分子链内的结构差异, 而这种结构上的差异则是级份表现出不同的熔融行为的根本原因.

REFERENCES

1 Song Moudao(宋谋道), Zhu Jiliang(朱吉亮), Zhang Banghua(张邦华), Hao Guangjie(郝广杰), Zhang Ying(张莹), Zhao Yinqi(赵英奇), Fan Yuling(范玉玲), Yang Shiqiang(杨世强). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1998, (4): 393 ~ 398

2 Langer R. *Nature*(London), 1998, 392: 5 ~ 10

3 Jegal S H, Park J H, Kim J H, Kim T H, Shin U S, Kim T I. *Acta Biomater*, 2011; 7: 1609 ~ 1617

4 Li Jian(李健), Yuan Xiaoyan(袁晓燕). *Journal of Tianjin Polytechnic University*(天津工业大学学报), 2006, 25: 18 ~ 21

5 Kwon I K, Matsuda T. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2096 ~ 2105

6 Huang Zhengming(黄争鸣), Yang Aizhao(杨爱昭). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2006, (1): 48 ~ 52

7 Qiu Rongxin(邱荣鑫), Qi Lixin(齐立行), Peng Danli(彭丹丽), Han Jian(韩健), Ye Lin(叶霖), Gu Yongquan(谷涌泉), Feng Zengguo(冯增国). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2008, (12): 1142 ~ 1148

8 Grijpma D W, Pennings A J. *Polym Bull*, 1991, 25: 335 ~ 341

9 Vanhoorne P, Dubois Ph, Jerome R, Teyssie Ph. *Macromolecules*, 1992, 25: 37 ~ 44

10 Wei Zhiyong(魏志勇), Liu Lian(刘炼), Wang Pei(王沛), Gao Jun(高军), Qi Min(齐民). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2008, (10): 947 ~ 954

11 Soares J B P, Hamielec A E. *Polymer*, 1995, 36: 1639 ~ 1654

12 Kong Jie(孔杰), Fan Xiaodong(范晓东). *Polymer Bulletin*(高分子通报), 2003, (2): 72 ~ 79

13 Song Shijie(宋士杰), Feng Jiachun(冯嘉春), Wu Peiyi(武培怡), Yang Yuliang(杨玉良), Qiao Jinliang(乔金樑). *Polymer Bulletin*(高分子通报), 2008, (3): 15 ~ 28

14 Müller A J, Hernandez Z H, Arnal M L, Sanchez J J. *Polym Bull*, 1997, 39: 465 ~ 472

15 Zhang C Z, Yu F S, Wang L Q, Tu K H. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101: 3301 ~ 3306

16 Müller A J, Arnal M L. *Prog Polym Sci*, 2005, 30: 559 ~ 603

17 Fillon B, Lotz B, Thierry A, Wittmann J C. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1993, 31: 1395 ~ 1405

18 Lorenzo A T, Arnal M L, Sánchez J J, Müller A J. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2006, 44: 1738 ~ 1750

19 Lodefier P, Daoust D, Jonas A M, Legras R. *Macromol Symp*, 1999, 148: 59 ~ 75

20 Lodefier P, Jonas A M, Legras R. *Macromolecules*, 1999, 32: 7135 ~ 7139

21 Wunderlich B. *Macromolecular Physics, Crystal Melting*. New York: Academic Press, 1980. 128 ~ 138

22 Castillo R V, Müller A J, Lin M C, Chen H L, Jeng U S, Hillmyer M A. *Macromolecules* 2008, 41: 6154 ~ 6164

23 Cho T Y, Heck B, Strobl G. *Colloid Polym Sci*, 2004, 282: 825 ~ 832

24 Hoffman J D, Miller R L, Marand H, Roitman D B. *Macromolecules*, 1992, 25: 2221 ~ 2229

25 Desantis P, Kovacs A J. *Biopolymers*, 1968, 6: 299 ~ 306

26 Lorenzo A T, Arnal M L, Müller A J, Lin M C, Chen H L. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212: 2009 ~ 2016

CHARACTERIZATION ON THE CHAIN HETEROGENEITY OF
L-LACTIDE AND ϵ -CAPROLACTONE COPOLYMERS

Jun Luo¹, Zhou-li Lin¹, Song-wei Tan^{1,4}, Zheng-jian Chen¹, Fang Yuan¹,
Yue-long Liang², Hui Lin², Hong-jun Wang¹,

Ding-rong Liu¹, Ke-hua Tu¹, Hong-liang Jiang¹, Fu-sheng Yu³, Li-qun Wang¹

(¹ MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Department of Surgery, Sir Run Run Shaw Hospital, School of Medicine, Zhejiang University, Hangzhou 310016)

(³ Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

(⁴ Tongji School of Pharmacy, National Engineering Research Center of Nanomedicine,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030)

Abstract Molecular chain heterogeneity of the copolymer of L-lactide and ϵ -caprolactone (PLC) was investigated using the preparative temperature rising elution fractionation (TREF) technique and successive self-nucleation/annealing (SSA) thermal fractionation. Two PLC samples with ϵ -caprolactone compositions of 5 mol% and 10 mol% were prepared and fractionated by using TREF. For both samples, three fractions were collected and characterized with nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and gel permeation chromatography (GPC). The ¹H-NMR results showed that there exists obvious differences in the caproyl content among the fractions. It was also found, with GPC method, that for the fraction of higher elution temperature, the number average molecular weight (M_n) is higher and the distribution is narrower. The data obtained suggest that the fractionation is mainly the result of the difference of the chain tacticity. The chain heterogeneity of TREF fractions was further analyzed with SSA thermal fractionation. The first T_s to be used in the SSA method was carefully chosen in Domain II for all fractions. After SSA treatment, the appearance of multiple melting behavior for each fraction indicates that a heterogeneous intramolecular distribution of defects still exists in the chains of fractionated sample. On the other hand, the intermolecular heterogeneity is evident in the different melting ranges of each fraction.

Keywords Copolymer, Heterogeneity, TREF, SSA