

聚乙二醇改性聚乳酸的研究*

宋谋道 朱吉亮 张邦华 郝广杰 周庆业 张 莹 赵芬芝

(南开大学高分子化学研究所 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

赵英奇 杨世强 范玉玲

(天津医科大学第一中心医院 天津 300192)

摘 要 将丙交酯(DL-LA)与聚乙二醇(PEG)共聚得到了一系列高分子量的共聚物.用 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 DMA 对它的结构和粘弹性进行了表征,并测定了其力学性能,同时对材料在加工过程中特征粘度的变化也进行了研究.结果表明,PEG 与 LA 的共聚物是一种三嵌段结构 HO-PLA-PEG-PLA-OH.当 PEG 含量增加时,强度下降,伸长率增加,共聚物逐渐由脆性向韧性转变,因此用 PEG 改性的 PLA 是一种综合性能可调控的生物降解材料.

关键词 生物降解材料,聚乳酸,聚乙二醇,共聚物

聚乳酸(PLA)是一种已有应用的生物降解材料^[1],但是它的降解速度较慢,硬而且脆,缺乏柔性和弹性,材料的性能尚难满足某些医疗修复人体器件的要求,因此人们通过化学改性使其不足得以克服.将 LA 与乙交酯(GA)或己内酯(ϵ -CL)等单体共聚不失为一种好途径,但是成本高和降解速度慢的缺点并没有明显的改进^[2].朱康杰等人^[3~6]从不同角度出發,用廉价的可水溶性的 PEG 与 LA 共聚制备聚合物.本文参考他们的工作合成了高分子量的 PLA-PEG-PLA 嵌段共聚物,并对其进行了全面的表征,以待制备可生物降解的弹性管道材料.

1 实验部分

1.1 样品制备

按照文献[2]由乳酸制备丙交酯.将丙交酯用乙酸乙酯重结晶三次后,按表1中的比例与 PEG(进口分装)一起放入封管中,加入 1mL 0.45% 的 $\text{Sn}(\text{oct})_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液,当 CH_2Cl_2 完全挥发后,接上真空系统(压力 44Pa)将封管封口,于 140℃ 下反应 30h.敲碎封管取出共聚物,将其在油压机上 150℃,10MPa 下压片.

1.2 性能测试

1.2.1 粘弹性测定 将样品制成厚 0.1~0.2cm,宽 0.2~0.5cm,长 2~4cm 的样条,在日本 RHEOVIBRON DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪测其动态粘弹性.频率:110Hz,升温速度:2℃/min.

1.2.2 力学性能测试 将样品按国家标准 GB1040-79 加工成样条,于 23.0℃ 下用 WD-

* 1998-04-03 收稿,1998-05-15 修稿;吸附分离功能高分子材料国家重点实验室、天津市卫生局基金资助课题(基金号 96KF1)

10E 型电子万能试验机测其力学性能,拉伸速度:20.0mm/min.

2 结果与讨论

2.1 聚乳酸及其共聚物的鉴定

3[#]、4[#]两种共聚物和 1[#]聚乳酸及 0[#] PEG 的 FTIR 谱图如图 1 所示.图中 1755cm⁻¹处的强吸收峰是酯基中的 C=O 特征吸收峰.3[#]、4[#]的 FTIR 图中,波数 1190cm⁻¹附近的吸收峰,是高度对称的仲醇的 C—O 键振动吸收峰.在 3[#]、4[#]的 FTIR 图中,波数 3524~3200cm⁻¹间较强较宽的吸收峰是—OH 的特征吸收峰,而 1[#]中此峰却不明显.

图 2 为 1[#]聚乳酸 P(DL-LA)及 2[#]、3[#]、4[#]三种共聚物的¹H-NMR 谱图,δ=1.58 处的吸收峰是聚乳酸分子中的甲基引起的,δ=5.20 处的吸收峰是聚乳酸分子中次甲基吸收峰.三个共聚物在 δ=3.7 处都有一个峰,且随 PEG 含量增加呈逐渐加强的趋势,这是 PEG 中的亚甲基质子峰.由 δ=3.7 处的质子峰面积与 δ=5.20 处的质子峰面积之比可求出共聚物中的实际化学组成见表 1.

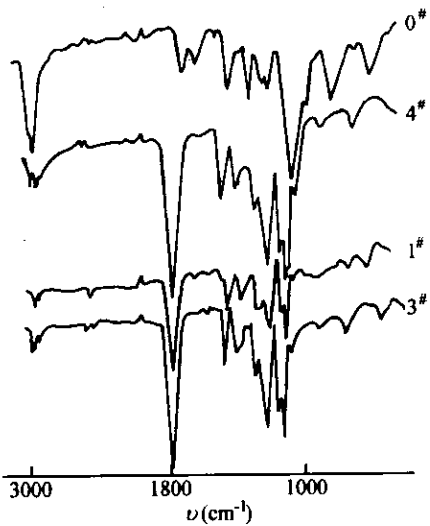


Fig.1 FTIR spectra of PLA and its copolymers

Table 1 The composition of PLA and PEG copolymers

No.	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PEG(wt%) in the feed	0	0.33	6.54	11.76
PEG(wt%)*	0	0.36	6.92	13.51

* Determined by ¹H-NMR

由表 1 可以看出在聚合物中 PEG 的含量比加料时的含量要高,这可能是由于聚合时单体丙交酯的转化率未达到 100%,丙交酯单体有少量的残余造成的.

与文献[3]表征一致,该共聚物是一种三嵌段结构,HO—PLA—PEG—PLA—OH.

2.2 聚乳酸及其共聚物的粘度

聚乳酸及其共聚物的粘度与组成的关系见表 2.

Table 2 The inherent viscosity of PLA-*b*-PEG copolymers

No.	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PEG(wt%)	0	0.36	6.92	13.51
[η](dL/g)	1.657	1.32	0.724	0.477
[η](dL/g) after hot pressing	1.654	1.145	0.641	0.470
Δ[η](dL/g)	0.003	0.175	0.083	0.007

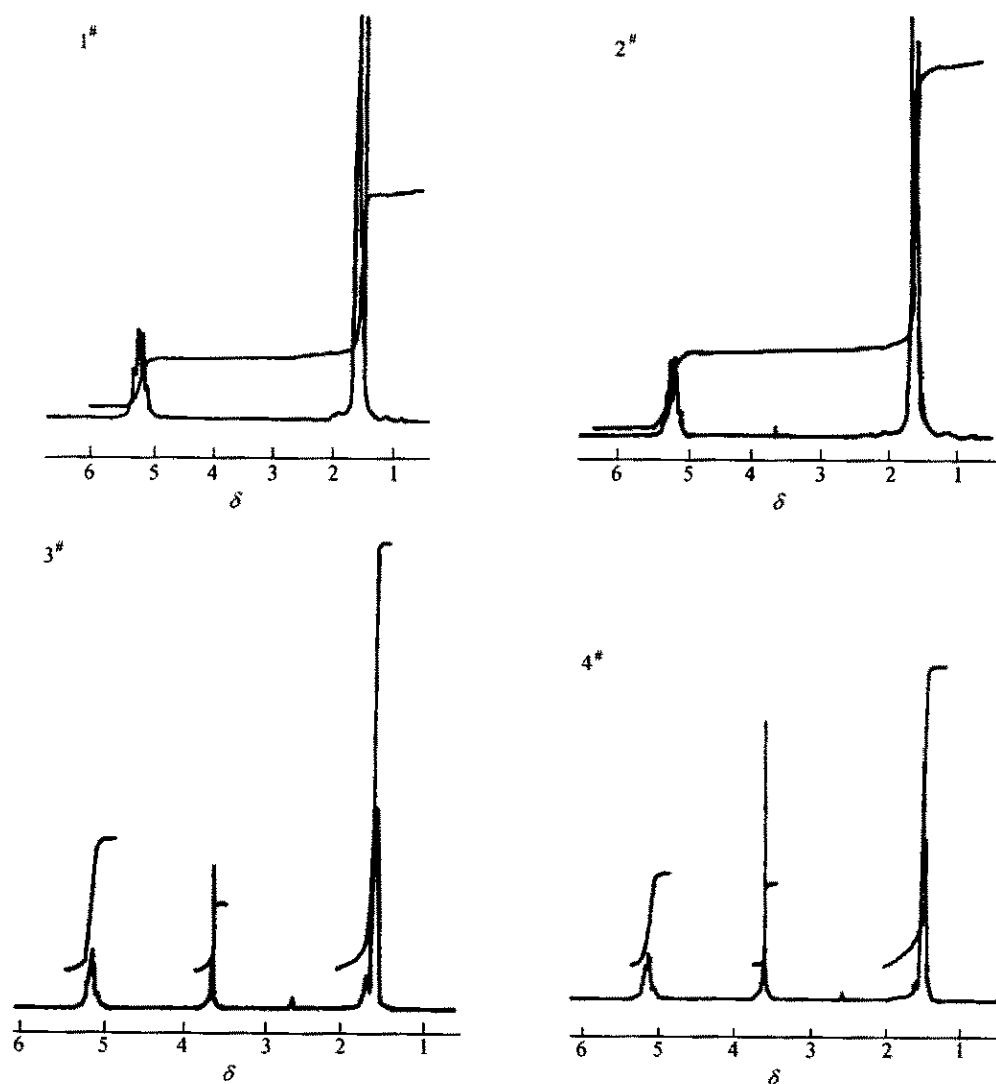
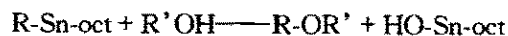


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of PLA and its copolymers

在表 2 中,随着 PEG 含量的增加,共聚物的特征粘度下降,分子量降低,这是因为聚合时,羟基化合物与 $\text{Sn}(\text{oct})_2$ 催化剂发生反应,还能和正在增长的活性链端基发生链转移反应。



其中 R-Sn-oct 与 HO-Sn-oct 都可以作为催化剂催化 LA 的开环聚合,但是在此过程中, $\text{R}'\text{OH}$ 却使正在增长的链通过链转移而停止增长,这样就降低了共聚物的分子量。

从表 2 中,我们还发现热历史对材料的分子量的影响是比较大的。加热时聚合物的粘度下降,但是随着 PEG 含量的增加,特征粘度下降的幅度却不同。

2.3 聚乳酸及其共聚物的粘弹性

随 PEG 含量增加,共聚物的模量先是略有升高,而后降低,在 $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 范围模量急

剧变化,见图 3. 共聚物的玻璃化转变温度 (T_g)随 PEG 含量增加而降低. 可见 PLA 与 PEG 是嵌段共聚物,而不是混合物. 由图 3 中 $\tan\delta$ - T 曲线的峰值对应的温度,求得各聚合物的 T_g ,列于表 3 中.

2.4 聚乳酸及其共聚物的力学性能

测试结果表明 PLA-*b*-PEG 共聚物的拉伸强度(σ)随 PEG 含量的增加先升后降,见表 4. 按照 Flory 方程^[7]:

$$\text{拉伸强度} = a_0 + a_1 / \overline{M}_n$$

式中 a_0 、 a_1 为常数, $\overline{M}_n$ 是材料的数均分子量.

Table 4 Mechanical properties of PLA and PEG copolymers

No.	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
σ (MPa)	33.52	35.81	35.50	11.70
ϵ (%)	5.8	7.1	7.7	478

当共聚物分子量下降时,它的拉伸强度应该随着下降,而不会增加. 然而当材料在拉伸时产生应变诱发结晶或者材料出现交联时,材料的拉伸强度会增加,此时 Flory 方程就不适用了. 因此我们认为本文中材料的拉伸强度与 PEG 含量之间有如此变化关系,可能是由于拉伸时产生了应变诱发结晶造成的. 在共聚物的分子链中聚乳酸链段是难以排列规整的,但是 PEG 是一种柔性分

子,而柔性分子链在玻璃化温度以下很容易排列规整,当加入 PEG 后就增加了材料的规整性. 同时 PEG 分子本身还比较容易结晶,因此当材料拉伸时,材料中比较规整的部分会先发生取向,随着材料进一步拉伸,已经取向的部分就比较容易结晶,这就是应变诱发结晶现象. 结晶部分会起到物理交联的作用,从而引起强度的提高. 由于 PEG 的加入,共聚物的分子量会逐渐下降,由 Flory 方程可知,此时材料的拉伸强度应该下降. 因此,当结晶的影响大于分子量降低的影响时,共聚物的拉伸强度增加,甚至比均聚物的拉伸强度还略有提高;随着分子量的进一步下降,分子量的影响大于应变诱发结晶的影响,材料的拉伸强度将大幅度下降.

共混物的断裂伸长率随 PEG 含量增加而增加,当 PEG 含量达到一定程度(如 11.7%)后,断裂伸长率(ϵ)会发生大幅度的增加,见表 4. 这除了上述原因之外,还与材料的玻璃化温度(23.0℃)和测试温度(23.0℃)很接近有关. 此时材料由玻璃态进入橡胶态的活化能较低,因此很容易发生强迫高弹形变.

随着 PEG 的加入,共聚物的伸长率增加,当 PEG 含量达到一定程度(如 7.7%)后,共聚物出现了屈服拉伸,这是材料硬-韧性位伸的特征,它使 PLA 的脆性得到了克服.

Table 3 Glass transition temperature of PLA-*b*-PEG copolymers

No.	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PEG(wt%)	0	0.33	6.54	11.76
T_g (℃)	44.7	37.0	35.0	23.0

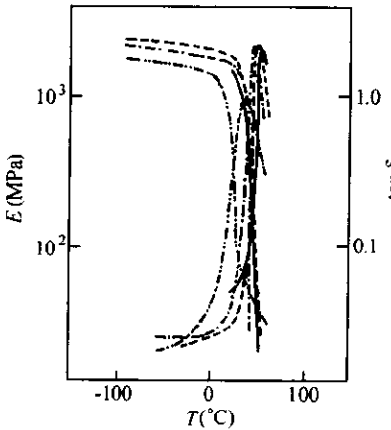


Fig. 3 DMA spectra of PLA and PEG copolymers
—1[#], ---2[#], - · - 3[#], - · - · 4[#]

REFERENCES

- 1 Vert M, Schwarch G, Coudane J. Present and Future of PLA Polymers, *J M S Pure Appl Chem*, 1995, A32(4):787~796
- 2 Song Moudao (宋谋道), Yu Yihua (余艺华), Zhang Banghua (张邦华), et al. Ion Exchang and Adsorption(离子交换与吸附), 1995, 11(3):245~252
- 3 Zhu Kangjie(朱康杰), Yang Shiling(杨士林). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1988, (4):258~263
- 4 Du Y J, Lemstra P J, Nijenhuis A J, et al. *Macromolecules*, 1995, 28(7):2124~2132
- 5 Rashkov I, Manolova N, Li S M, et al. *Macromolecules*, 1996, 29:57~62
- 6 Li S M, Rashkov I, Espartero J L, et al. *Macromolecules*, 1996, 29:57~62
- 7 Flory P J. *J Amer Chem Soc*, 1945, 67:2048~2050

STUDY ON POLY(LACTIC ACID) MODIFIED BY POLYETHYLENE GLYCOL

SONG Moudao, ZHU Jiliang, ZHANG Banghua, HAO Guangjie,
ZHOU Qingye, ZHANG Ying, ZHAO Fenzhi

(*The State Key Laboratory of Functional Polymer materials for Adsorption and Separation,*
Nankai University, Tianjin 300071)

ZHAO Yingqi, YANG Shiqiang, FAN Yuling

(*First Central Hospital of Tianjin Medical University, Tianjin 300192*)

Abstract The structure and properties of the tri-block copolymer HO-PLA-PEG-PLA-OH prepared by lactide (DL-LA) and polyethylene glycol (PEG, $\overline{M} = 4000$) with various composition ratios, were studied by FTIR spectroscopy, $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, dynamic mechanical analysis(DMA). The effect of temperature and pressure in processing on intrinsic viscosity of block copolymer was also studied. The experiment results indicated that the tensile strength and glass transition temperature decreased with the increasing of the content of PEG, however, degradable rate increased with the increasing of the content of PEG for block copolymer. The general properties of PLA were improved obviously by PEG. The properties of tri-block copolymer are controlled more easily than PLA polymer, which can be used in the cure urethra-narrowing.

Key words Poly(lactic acid), Polyethylene glycol, Biodegradable polymer, Copolymer