

可生物降解的聚乳酸弹性体的性能研究*

宋谋道 朱吉亮 张邦华 郝广杰 张莹

(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 范玉玲 杨世强

(天津第一中心医院 天津 300192)

摘 要 对制备的聚乳酸(聚醚)酯型聚氨酯弹性体进行了动态力学、力学性能和降解性能的测试. 结果表明, 弹性体的强度和弹性都较好, 它们受交联度、PEG 含量和 PEG 分子量的影响. 该弹性体的降解速度较快. 降解过程中存在自催化效应, 而且是从表面开始由表及里逐渐降解的. 但材料降解过程中也会出现内部降解较快的现象. 动物实验表明, 该弹性体是一种能满足尿道支撑管要求的有实际应用价值的材料.

关键词 生物降解材料, 聚乳酸(聚醚)酯型聚氨酯弹性体, 尿道支撑材料

关于可降解的弹性体有过一些报道^[1,2]. 但弹性体中的柔性链段总是 PCL, 它的降解速度较慢, 成本也较高, 因此人们一直希望对它进行改进. 朱康杰^[3]等人曾将 PEG 与 LA 制成低分子量的共聚物并确定了其结构. 我们合成了 PEG-PLA 预聚体, 然后制备了 PEG-PLA/PU 弹性体, 并对预聚体和弹性体进行了表征. 关于聚乳酸材料的降解情况, 人们发现它降解时存在着自催化效应^[4], 同时在降解过程中还存在着不均匀的降解现象^[5], 材料的内部降解比外部降解快, 一段时间后, 材料内部出现空洞. 这种现象不仅在较厚的材料中存在, 在较薄的材料中也存在. 对这两种降解现象, 人们已经进行了一些解释^[6]. 本文研究了聚乳酸(聚醚)酯型聚氨酯弹性体的力学性能和降解性能, 以及它们与结构的关系.

1 实验部分

1.1 制品的制备

将 PEG-PLA 预聚体与 TDI, TMP 混合均匀后倾入模具, 脱泡后加热反应得到交联弹性体薄膜. 将上述混合物倾入制管模具中, 加热反应, 得到交联的弹性体管材, 用作动物实验.

1.2 性能测试

1.2.1 动态力学分析 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-EA 型动态粘弹谱仪上进行. 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 制成样条, 于 23.0℃ 用国产电子

* 1997-07-27 收稿, 1997-11-25 修稿; 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室基金资助课题

万能试验机 WD-10 型测其应力-应变行为, 拉伸速度: 200mm/min.

1.2.3 降解性能测试 将样品浸入尿液中每 24h 换一次尿液, 观察材料的降解情况, 并用 XSX-2 相衬显微镜观察材料降解时的形态变化, 同时记录其重量变化.

2 结果与讨论

2.1 聚乳酸(聚醚)酯型聚氨酯弹性体的动态力学分析(DMA)

三个系列弹性体的动态力学粘弹谱如图 3 所示. 模量 $[E]$ 、内耗 $\tan \delta$ 随弹性体的组成、PEG 分子量、交联程度改变而变化. 由图中的 $\tan \delta$ 曲线可求出各材料的玻璃化温度 T_g , 见表 1.

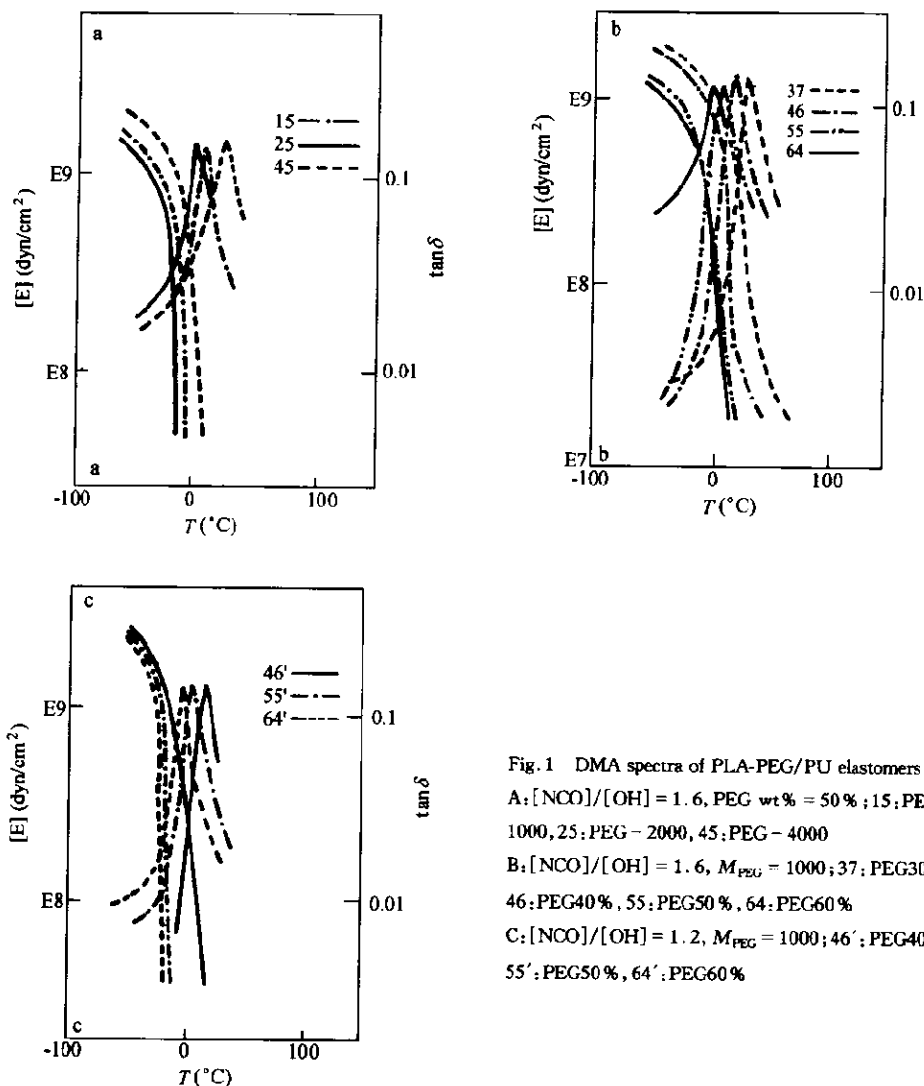


Fig. 1 DMA spectra of PLA-PEG/PU elastomers

A: $[NCO]/[OH] = 1.6$, PEG wt% = 50%; 15: PEG-1000, 25: PEG-2000, 45: PEG-4000

B: $[NCO]/[OH] = 1.6$, $M_{PEG} = 1000$; 37: PEG30%, 46: PEG40%, 55: PEG50%, 64: PEG60%

C: $[NCO]/[OH] = 1.2$, $M_{PEG} = 1000$; 46': PEG40%, 55': PEG50%, 64': PEG60%

Table 1 Glass transition temperature of PLA-PEG/PU elastomers

	[NCO]/[OH] = 1.6				[NCO]/[OH] = 1.2			[NCO]/[OH] = 1.6		
PEG(%)	30	40	50	60	40	50	60	50	50	50
$M_{PEG}(\times 10^{-3})$	1	1	1	1	1	1	1	1	2	4
$T_g(^{\circ}C)$	29	21	11	3	14	5	-3	11	-0.5	26

在表 1 中,随着材料中 PEG 含量的增加,材料的玻璃化温度下降.相同 PEG 含量的材料,[NCO]/[OH]比值大的材料的玻璃化温度高,这是因为过量的 TDI 会与材料吸附的水反应生成二胺,二胺不仅可作扩链剂,还能作交联剂,从而使材料的交联度提高,使材料的玻璃化温度也相应提高.随着材料中 PEG 分子量的增加,材料的玻璃化温度下降,但当分子量达到 4000 后,由于产生了微晶,使材料的玻璃化温度大幅度提高.

2.2 聚乳酸(聚醚)酯型聚氨酯弹性体的力学性能

表 2 分别是三个系列材料的力学性能.

Table 2 Mechanical properties of PLA-PEG/PU elastomers

	[NCO]/[OH] = 1.6				[NCO]/[OH] = 1.2			[NCO]/[OH] = 1.6		
PEG(%)	30	40	50	60	40	50	60	50	50	50
$M_{PEG}(\times 10^{-3})$	1	1	1	1	1	1	1	1	2	4
$T_g(^{\circ}C)$	29	21	11	3	14	5	-3	11	-0.5	26
$\sigma(Mpa)$	18.83	14.07	3.86	2.65	7.65	1.84	1.80	3.86	1.11	1.68
$\epsilon(\%)$	519	907	1016	626	356	621	320	1016	837	544
$D\epsilon(\%)$	3.42	5.84	8.81	4.11	4.51	4.28	2.95	8.81	10.77	15.48

M_{PEG} = molecular weight of PEG, σ = tensile strength, ϵ = elongation at break, $D\epsilon$ = permanent deformation

由橡胶抗张强度的分子理论可导出 Bueche 方程^[7]: $\sigma_b = k[1 - aM_{预}/M_n]^{2/3}$, $M_{预}$ 是预聚体的分子量, M_n 是交联点间的分子量.值得注意的是 Bueche 方程对交联较高和结晶性聚合物是不适用的.由 Bueche 方程可知 PEG 含量和分子量增加,预聚体的分子量增加,断裂强度下降.但当 PEG 的分子量达到 4000 后,由于可能形成微晶,这样使材料的强度增加.当 TDI 较多时,由于和水的反应,使交联度较高,因此断裂强度将增加.断裂伸长率与断裂强度的变化规律相同.

至于[NCO]/[OH] = 1.6 系列弹性体断裂伸长率的反常变化,与材料的玻璃化温度有关.当 PEG 含量为 30%、40%、50%和 60%时,材料的玻璃化温度分别为 29、21、11 和 3℃,测试温度为 23℃,即当 PEG 含量增加时,材料将由塑料拉伸行为向橡胶拉伸行为转变,材料的断裂伸长率就增加了.材料的永久形变与断裂伸长率的变化

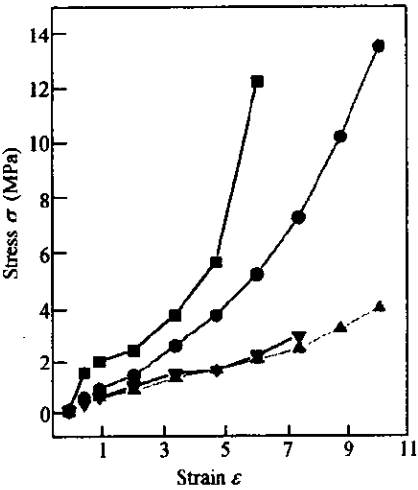


Fig.2 Characteristic stress-strain curves of PLA-PEG/PU Elastomer
([NCO]/[OH] = 1.6;) ■ PEG30%, ● PEG40%, ▲ PEG50%, ▼ PEG60%

规律基本相同,但当 PEG 分子量增加时,分子排列越规整,断裂后,回复性越小,永久形变越大.图 2 是 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]=1.6$ 系列四种材料的应力-应变曲线,不难发现,四种材料在拉伸时表现出典型的橡胶拉伸行为.四种材料的模量随 PEG 含量的增加而下降.

2.3 材料在体外降解的时间标度

我们将材料浸入尿液中,每 24h 换一次尿液,观察材料降解时的宏观表现.把材料在尿液中消失的时刻作为材料完全降解的时间判据.

表 3 是三组材料的完全降解情况.

Table 3 Effect of thickness, M_{PEG} and PEG % of elastomers on degradation time

$M_{\text{PEG}} (\times 10^{-3})$	Series 1 ($[\text{NCO}]/[\text{OH}]=1.2$)						Series 2 ($[\text{NCO}]/[\text{OH}]=1.6$)			Series 3 ($[\text{NCO}]/[\text{OH}]=1.2$)		
	1	1	1	1	1	1	1	2	4	1	1	1
PEG wt (%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	40	50	60
Thickness (cm)	0.17	0.19	0.21	0.22	0.26	0.27	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
* DT(h)	35	40	45	47	52	58	62	67	132	108	47	40

* DT = Degradation time, $M_{\text{PEG}} = M_w$ of PEG, PEG wt = weight of PEG

材料完全降解的时间与材料的厚度有关,材料越薄,降解越快,材料越厚,降解越慢.材料完全降解的时间随材料中 PEG 分子量的增加而增加,当 PEG 分子量达到 4000 后,降解时间会大幅度增加.因为材料中 PEG 分子量越大,PEG 分子排列越规整,水分子在材料中的渗透系数越小,降解时间越长.当 PEG 分子量达到 4000 后,PEG 分子在溶液中会产生溶致结晶,使水分子的渗透系数大幅度下降,材料完全降解时间大幅度延长.材料完全降解时间随 PEG 含量的增加而缩短.因为材料中 PEG 含量越高,材料的吸水性越强,材料完全降解时间越短.

2.4 材料降解的重量标度

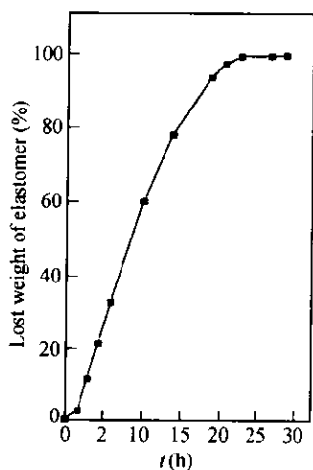


Fig. 3 Lost weight vs degradation time for elastomer

图 3 是 PEG-1000:LA=6:4, $[\text{NCO}]/[\text{OH}]=1.2$, 厚度 0.246cm 的聚乳酸(聚醚)酯型聚氨酯弹性体的重量随时间的变化关系.在这张图上,材料的失重百分比随时间的增加呈加速增长的趋势,之后进入平稳增长阶段.也就是说材料在降解过程中的重量变化有一个加速阶段,这个阶段的存在说明了材料在降解时有自催化现象.因为聚乳酸在水解时生成了酸性的端羧基,而且生成的端羧基在材料中不会马上排除,即有一定的积累(是由于聚乳酸材料的非亲水性和材料交联结构或材料本身高分子量时的分子链高度缠结造成的),它会加速材料的降解,降解产生的端羧基又起催化作用.这样就使得材料的降解越来越快,产生了自催化效应.

2.5 弹性体降解的形态结构变化

图 4 是 PEG-1000:LA=6:4, 厚 0.246cm 的聚乳酸(聚醚)酯型聚氨酯弹性体的降解形态变化的相衬显微镜

照片,放大倍数(63×2)倍.在相衬显微镜下,如果有物体放在光路上,则从目镜中看到的是亮区,而如果光路上没有物体,则看到的是暗区.我们共选择了三组照片.在第一组照片中,可以看到,在材料的边缘,即材料的表面,随着时间的延长,材料开始降解,亮区开始逐渐变暗,而成为暗区.由于我们选择拍照位置是从表及里的,因此从这组照片上我们可以直观地得出,材料的降解是从表面开始往里进行的.第二组照片选的一块比较窄的材料.发现降解是从表面开始的,随着降解的进行,材料越来越薄,横切面越来越窄.我们可以看到材料的上下两表面已经降解而中间未降解,最后中间也开始降解,中间区域开始逐渐变暗.这更直观地说明降解是从表面开始的,并由表及里逐渐降解的.在第三组照片中,我们发现,随着材料降解的进行,材料不仅表面降解,同时在材料的内部也有降解,出现了一些暗区.并且随着材料的降解的进行,这些暗区进一步扩大并变得更暗,以致于后来与表面的降解部分连成一片,呈现出一种网络结构.这组照片说明本文合成的聚乳酸(聚醚)酯型聚氨酯弹性体在降解过程中,不仅仅从表面开始降解然后逐渐波及到材料内部,而且还存在内部较快降解从而出现黑洞的现象.这是由于前面提到的自加速催化效应造成的.

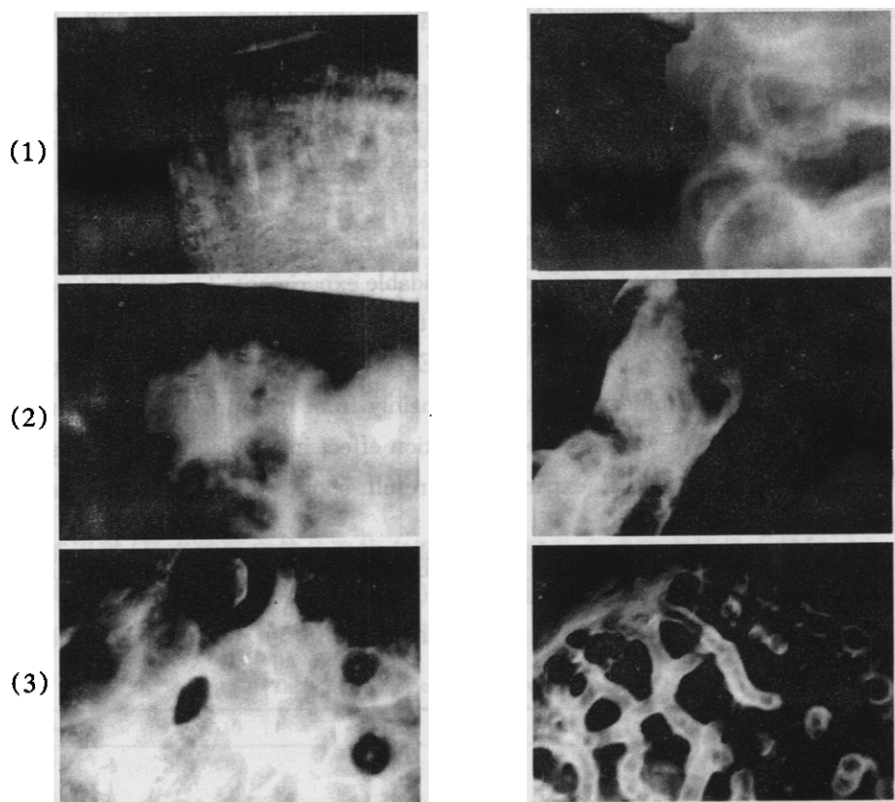


Fig. 4 Photographs of degrading elastomer [PEG 60%, PLA-PEG/PU ($[NCO]/[OH]=1.2$)]

2.6 弹性体的动物实验

我们已经将预聚体和扩链剂,交联剂混合后浇注,经硫化得到了具有良好弹性的管材,对狗的尿道支撑实验结果表明,材料的各项性能基本能满足尿道支撑的要求.四周后,

材料降解,尿道刀口愈合,发现没有明显的生理反应和毒副作用。

REFERENCES

- 1 Coling P, Zhong W G. *J Polymer Sci Part A polymer Chem*, 1987, 25: 955~961
- 2 Bruin P, Veenstra G J. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1988, 9(8): 589~594
- 3 Zhu K J(朱康杰), Yans S L(杨士林). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1988, (4): 258~263
- 4 Zhu K J, Garrezu H. *J Mater Sci Mater Med*, 1990, 1: 123~128
- 5 Li S M, Garrezu H. *Makromolecules*, 1991, 24: 1736~1742
- 6 Li S M, Rashkov I, Vert M, et al. *Macromolecules*, 1996, 29: 50~62
- 7 Bueche F, Halpin J C. *J Appl Phys*, 1964, 35: 36~39

STUDY ON PROPERTIES OF BIODEGRADABLE POLYLACTIDE ELASTOMERS

SONG Moudao, ZHU Jiliang, ZHANG Banghua, HAO Guangjie, ZHANG Ying

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

ZHAO Yingqi, FAN Yuling, YANG Shiqiang

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

Abstract The mechanical properties and degradable properties of PLA-PEG/PU elastomers were determined by DMA, stress-strain and degradable experiment. The result shows that the tensile strength and the elongation decreased, as the content and the M_w of PEG increased. The degradable time increased with the M_w of PEG increased, but decreased with the content of PEG increased. The elastomer was degraded mainly from the surface, but sometime faster in the inner in urine. There was an auto-acceleration effect in the degrading process of PLA-PEG/PU elastomer. The animal experimental result shows that the elastomer is fit to Urethra-Supporting.

Key words Biodegradable polymer, Polylactide, Elastomer, Urethra-Supporting material