

·研究简报·

聚己内酯-聚醚嵌段共聚物的光降解特性与机理*

贝建中 何维松 胡兴洲 王身国

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 光降解, 聚己内酯-聚醚嵌段共聚物, 光降解机理

聚己内酯-聚醚嵌段共聚物(PCE)是一种可生物降解的高聚物^[1]. 我们已经报道了 PCE 在体内及体外的降解特性, 发现 PCE 的降解速度随着共聚物中聚醚含量的增加, 温度升高, 介质的酸碱性和酶的存在而加快. 当 PCE 植入于动物体内, 它的降解速度大大加快, 因此 PCE 是一种极具应用前景的生物医用材料^[2,3].

众所周知, 大多数的聚合物暴露在阳光下时, 由于紫外光引发的自由基反应, 会发生光氧化降解, 当聚合物中存在光敏基团和添加剂, 例如羰基, 金属络合物等都能催化光降解反应^[4]. 已有文献报道芳香族聚酯-聚醚嵌段共聚物这类热弹性体的光氧化降解^[5,6]. 但对脂肪族聚酯与聚醚共聚物在紫外光作用下性能的变化尚未见文献报道. 本文对聚己内酯-聚醚这一类嵌段共聚物的光降解特性进行了系统的研究, 通过降解前、后共聚物的特性粘数、力学性能、GPC 谱图的变化对其降解特性进行表征, 并与均聚己内酯(PCL)进行了对比, 初步探讨了 PCE 的光降解历程.

PCE 嵌段共聚物的合成是将称量好的 ϵ -己内酯(ϵ -CL)和聚乙二醇聚醚(PEO)以辛酸亚锡为催化剂于 160℃ 聚合 6~8h. 粗产物溶于氯仿, 在冷石油醚中沉淀, 经纯化的 PCE 在室温下真空干燥. 8% 的 PCE 氯仿溶液浇铸于玻璃板上制得本实验所用的膜. 将 PEO 与 PCL 在 80℃ 热混炼, 并在 80℃ 热压制得共混膜, 均聚的 PEO 膜也以同法制得. 光降解的实验是在 Xenotest 450 Light and Weather Fastness Tester 和以 2000W 高压汞灯为光源的光老化箱内进行的. 定时地取出经过光照的试样, 测定其特性粘数、力学性能及分子量.

PCE 的力学性能是在 Shinkch Tensile Test 装置上测定的. 粘度是用 PCE 的 0.5g/dL(C) 的氯仿溶液在 30℃ 用乌氏粘度计测定, 并用“一点法”计算其特性粘数: $[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}/C$, $\eta_r = \eta/\eta_0$, $\eta_{sp} = \eta_c - 1$, 其中 η 和 η_0 分别为溶液和溶剂的粘度, $[\eta]$ 以 dL/g 表示.

PCE 的分子量及其分子量分布是用高效凝胶渗透色谱 Waters 510 在 35℃ 下测定的, 流速为 1mL/min, 使用 shodex KF-800 系列柱子. 分子量及其分子量分布是以聚苯乙烯标准样品为基准进行计算的.

将 PCE 与 PCL 同时进行光降解与水解, 实验结果示于图 1 与图 2. 可以看出 PCL 与 PCE 的特性粘数都随光照时间的增长和水浸时间的增长而减少, 表明 PCL 和 PCE 不但具有水降解特性, 而且都具有光降解特性, 并且光降解速度远大于水解速度. 光照 9h 后, PCL 与 PCE 的特性粘度分别下降为初始的 80% 和 64%, 大于水解 6 周的数值.

PCL 主链上含有大量羰基, 在紫外光作用下, 发生断链、降解. PCE 共聚物由于主链中间插入了聚醚链段, 羰基数量远比聚己内酯少, 理应光降解速度低于 PCL, 但是意外地发现 PCE 的光降解速度比 PCL 快得多. 为了解 PCE 的光降解特性, 我们对一系列组成不同的 PCE 共聚物(CL/EO mol% 分别为 100/0,

* 1999-02-10 收稿, 1999-05-27 修稿; 工程塑料国家重点实验室资助课题和国家自然科学基金资助项目(基金号 59773022)

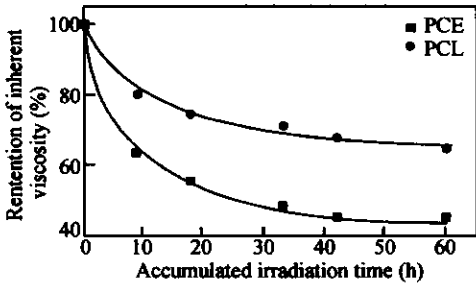


Fig.1 The photodegradation curves of PCL and PCE (CL/EO mol% : 60/40)

Photodegradation condition; sample was irradiated 3hr perweek by a 2000wHg lamp at 30℃

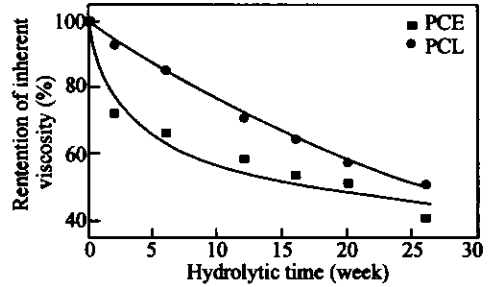


Fig.2 The changes in inherent viscosity of PCL and PCE (CL/EO mol% : 60/40) with hydrolytic time (at pH 9.0 and 40℃)

90/10, 80/20, 70/30, 60/40) 在 4500W 氙灯照射后, 测试这些共聚物的力学性能和特性粘数的变化. 结果(图 3)表示共聚物中聚酯含量低于 30% (mol%) 时, 抗张强度随光照时间变化不大, 但聚酯含量超过 30% (mol%) 后, 抗张强度则急剧下降. 图 4 显示出共聚物的断裂伸长率随光照时间的变化更为敏感. 随着共聚物中聚酯链节含量的增加, 光照以后, 它的断裂伸长率的下降也愈显著. 特性粘数测定(图 5)指出, 随着紫外光照时间的延长, PCE 共聚物特性粘数不断下降; 共聚物中聚酯含量愈大, 特性粘数下降程度愈厉害. 说明光照后, 共聚物发生了断链反应. 上述实验结果证明, PCE 共聚物的光降解速度确实比 PCL 快, 这与 PCE 分子中存在聚酯链段有关, 聚酯含量愈高, 光降解速度愈快, PCE 中的聚酯链段光敏性更强.

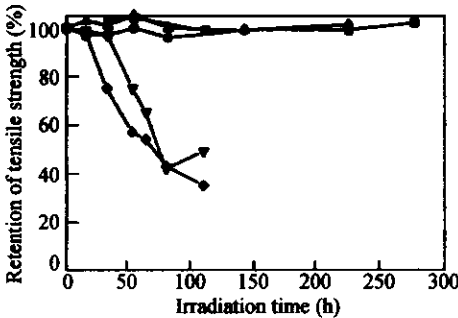


Fig.3 The changes in tensile strength of PCL and PCE samples with irradiation time by a 4500W of Xe lamp under 6~14 RH% at 25℃

CL/EO (mol%) —■—100/0; —●—90/10; —▲—80/20; —▼—70/30; —◆—60/40

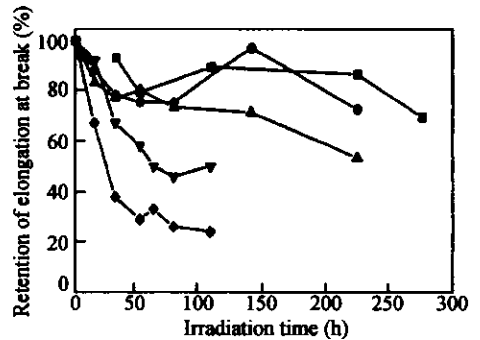


Fig.4 The changes in elongation at break of PCL and PCE samples with irradiation time by a 4500W of Xe lamp under 6~14 RH% at 25℃

CL/EO (mol%) —■—100/0; —●—90/10; —▲—80/20; —▼—70/30; —◆—60/40

为了解共聚物中聚酯和聚酯链段在光降解过程中的作用, 我们将纯的聚乙二醇醚(PEO)在 2000W 汞灯下照射了 385h, 结果发现其特性粘数不变, 说明纯的 PEO 不能吸收紫外光, 故未发生光降解, 但是在 PEO 中添加 0.1% 光敏剂二苯甲酮, 在汞灯照射后, 它的 GPC 图为图 6. 可以看出聚乙二醇醚从单分散的单峰, 降解后变为多分散的多重峰. 随着光照时间的延长, 高分子量的峰减弱, 低分子量峰增高, 明显地表明发生了光降解反应. 说明首先由二苯甲酮吸收紫外光, 激发生成了自由基, 再催化聚酯的光氧

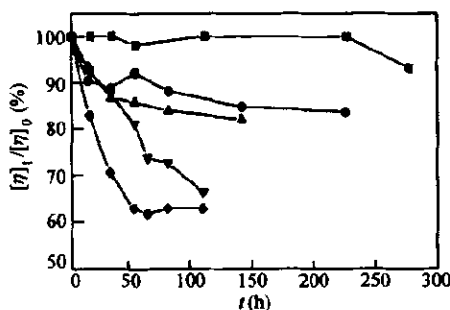


Fig. 5 The changes in inherent viscosity of PCL and PCE samples with irradiation time by a 4500W of Xe lamp under 6~14 RH% at 25°C

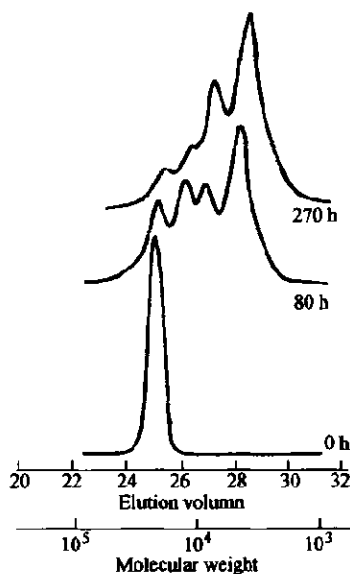


Fig. 6 GPC results of PEO film with 0.1% benzophenone during photodegradation

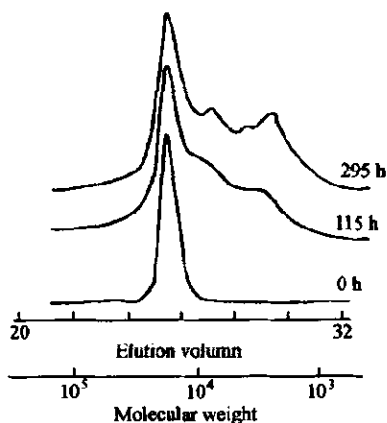


Fig. 7 GPC results of PEO homopolymer in blend with PCL during photodegradation

化降解.当用均聚的 PCL 与 PEO 共混,进行光照后,再用乙醇提取 PEO,用 GPC 测定其分子量时,发现聚酯单峰也同时变为分散的多重峰.随着光降解的时间增长,分解生成的低分子量部分的峰逐渐增高(图 7).由此初步探明 PCE 共聚物的光降解历程是首先紫外光激发聚己内酯链段中的羰基生成自由基;然后再由羰基生成自由基引起聚酯链段的光氧化断链反应,PCE 共聚物中的 PCL 链段产生了类似光敏剂的作用.一旦 PEO 链被光敏剂引发后,则它的光降解速度非常快,甚至超过聚酯链的光降解速度,最终表现为 PCE 的光降解速度大于 PCL 的.

REFERENCES

- 1 Wang S G, Qiu B. *Polym Adv Technol*, 1993, 4: 363 ~ 366
- 2 Bei J Z, Li J M, Wang Z F, Le J C, Wang S G. *Polym Adv Technol*, 1997, 8: 693 ~ 696
- 3 Wang Shenguo(王身国), Qiu Bo(邱波), Gao Jiawu(高家武). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1995, (5): 560 ~ 565
- 4 Ranby B, Rabek J F. *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers*, Chapter 4. New York: John Wiley & Sons, 1975. 201 ~ 238
- 5 Mohammed H. Tabankia & Jean-Luc Gardette; *Polymer Degradation and Stability*. 1987, 19: 113 ~ 123
- 6 Nagai Y, Ogawa T, Zhen L Y, Nishimoto Y, Ohishi F. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56: 115 ~ 121

PHOTODEGRADATION BEHAVIOR AND MECHANISM OF POLYCAPROLACTONE-POLY(ETHYLENE OXIDE) BLOCK COPOLYMER

BEI Jianzhong, HE Weisong, HU Xingzhou, WANG Shenguo

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract The biodegradation behavior in vitro and in vivo of polycaprolactone-poly(ethylene oxide) block copolymers (PCE) has been reported in detail. Photodegradation test of PCE was performed by exposure to UV light. The mechanical properties and the inherent viscosity of PCE samples which are subjected to photodegradation were determined. The photodegradation rate of PCE was much more faster than its hydrolysis rate and was increased with increasing poly(ethylene oxide) content. The experimental results also indicated that the pure poly(ethylene oxide) (PEO) can not be photodegraded alone. A mechanism for the photodegradation of PCE copolymers was proposed: the carbonyl groups in PCL segments catalyze the breakage of the PEO chains by a series of UV initiated free radical reactions. When the free radicals induce the degradation of PEO segments in PCE, the photodegradation of PCE mainly occurs in PEO segments.

Key words Photodegradation, Polycaprolactone-poly(ethylene oxide) block copolymer, Photodegradation mechanism