

丙交酯-乙交酯共聚物的亲水性能研究

王宁宁, 马聪鹤, 张普玉*

(河南大学化学化工学院 精细化学与工程研究所, 开封 475004)

摘要:以丙交酯和乙交酯为原料, PEG-800 为引发剂, 采用开环聚合方法合成了具有不同单体比例的共聚物。通过 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 表征了聚合物的结构, 应用 GPC 技术分析了不同单体组成对共聚物分子量及其分布的影响; 通过接触角测定的方法考察了不同单体比例组成对其共聚物的亲水性能影响; 通过吸水实验, 表明随着乙交酯含量的增强, 共聚物的吸水性增强。只要引发剂的含量一定, 单体丙交酯、乙交酯摩尔比为 3:1 的聚合物膜的吸水性能较好。

关键词:聚乙二醇; 共聚物; 亲水性

引言

聚乳酸由于具有良好的生物降解性和力学性能, 对人体和环境无毒, 可以使用多种方式进行加工等优点^[1], 聚乳酸大有替代石油基聚合物的趋势。但聚乳酸存在降解速率慢、热稳定性差、亲水性差等缺点, 这些缺陷限制了它的发展和更广泛的应用^[2], 为了解决这些问题, 已有很多人进行对聚乳酸改性的研究, 如在聚乳酸合成中用乙交酯进行改性已有很多报道, 但其亲水性能差, 不能满足作为骨架材料所承担营养物质的输送和细胞的粘附功能需要^[3~5]。本文通过加入引发剂聚乙二醇-800, 以期使共聚物的亲水性能得改善。

1 实验部分

1.1 试剂

L-乳酸(河南金丹乳酸科技有限公司); GA(乙交酯)(济南岱罡生物科技有限公司, 用乙酸乙酯重结晶处理, 然后于 40℃ 下真空干燥 24h); PEG-800(Aladdin 试剂, 使前用三氯甲烷溶解, 无水乙醚作沉淀剂, 40℃ 下真空干燥 48h, 然后于 150℃ 油浴锅里减压 3h 进一步除水^[7]); 辛酸亚锡(Sigma, 使用前未加处理); 三氯甲烷(天津科密欧化学试剂有限公司); 无水乙醚(天津科密欧化学试剂有限公司); 乙酸乙酯(天津市富宇精细化工有限公司)。

1.2 丙交酯和共聚物的合成

1.2.1 丙交酯(LA)的制备 由 L-乳酸合成, 合成方法参照文献^[6]用乙酸乙酯重结晶四次, 之后于 40℃ 真空干燥 48h, 备用。

1.2.2 共聚物的合成^[7~10] 通氮气的条件下, 加入引发剂 PEG-800, 使单体与引发剂摩尔比为 200:1, 加入丙交酯、乙交酯使其摩尔比分别为 3:1, 5:1 和 9:1; 加入摩尔比 2000:1 含甲苯溶液的辛酸亚锡, 反复通氮气除氧之后, 封管, 于 130℃ 油浴锅里反应 24 个 h。反应结束之后, 加入适量的三氯甲烷溶解, 加入一定量无水乙醚沉淀。反复三次。然后于 40℃ 下真空干燥 24 个 h。最终得到产物分别为聚合物-1、聚合物-2 和聚合物-3。

1.2.3 共聚物膜的制备^[11] 将一定量的 PLGA-PEG-PLGA 共聚物配成浓度为 7%(质量百分比)的氯

收稿:2011-08-26; 修回:2011-12-19;

基金项目:河南省科技攻关项目(102102210114);

作者简介:王宁宁(1982-), 女, 研究生, 主要从事功能高分子和绿色化学;

* 通讯联系人, E-mail: zhangpuyi@henu.edu.cn.

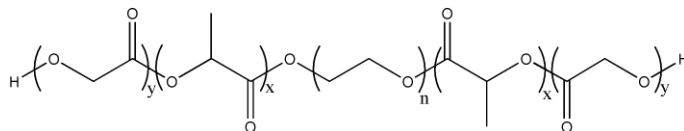


图 1 聚合物的结构式

Figure 1 Structure of copolymers

仿溶液,室温搅拌 24h,使聚合物完全溶解,浇铸于玻璃模具上,室温下脱去溶剂,真空干燥 2h 后脱膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构分析 $^1\text{H-NMR}$ 表征 使用美国 Bruker 公司生产的 AVANCE 400 型分析仪测试,氘代氯仿为溶剂。

红外(IR)表征 使用美国尼高力公司生产的 AVATAR 360 型分析测试仪。

1.3.2 分子量及其分布 凝胶渗透色谱和激光光散射联用方法表征分子量,使用美国 Wyatt 公司生产的 DAMN EOS 型分析仪,四氢呋喃为溶剂,测试温度 35°C ,流速 $1/\text{min}$ 。

1.3.3 热稳定性 使用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/SDTA851e 型分析仪测试,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围 $20\sim 1000^\circ\text{C}$,氮气氛围,流量为 $50/\text{min}$ 。

1.3.4 亲水性能分析 接触角实验 使用日本 ALFA MIRAGE 公司生产的 DSA 100 型分析仪,悬滴法测试。

吸水性能测试 准确测量 $20\text{mm}\times 30\text{mm}\times 0.15\text{mm}$ 的 PLGA-PEG-PLGA 共聚物膜的初始质量 (W_0)放入 25mL 蒸馏水中置于室温下 6h 后取出用滤纸将表面水吸干,称其质量 (W_1)测量体积 (V_1)。按下式计算其吸水率 (R_w)和体积膨胀率 (R_v) :

$$R_w = [(W_1 - W_0)/W_0] \times 100\%; R_v = [(V_1 - V_0)/V_0] \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 结构表征

共聚物的核磁谱图如图 2 所示,从图中化学位移 (δ) 值可以辨认出特征基团:1.57 (LA- CH_3),3.65 (GA-OH),4.30 (ethylene glycol- CH_2),4.80 (GA- CH_2),5.20 (LA-CH)。在这些峰中,复杂的裂分取决于 LA 和 GA 的随机聚合程度^[12], $^1\text{H-NMR}$ 初步证实了所合成共聚物的结构。

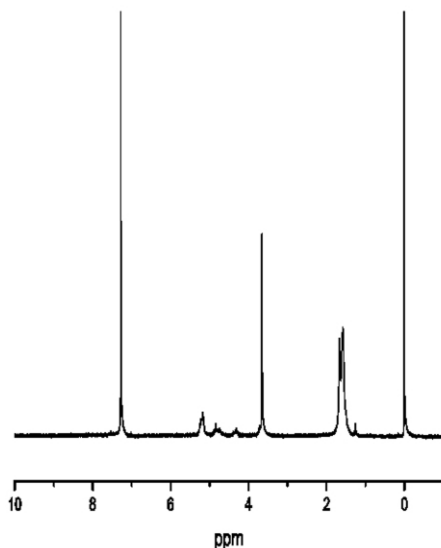


图 2 共聚物的核磁氢谱图

Figure 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of copolymers

不同单体比例合成共聚物的红外光谱图见图 3 所示,在该系列共聚物 FTIR 的光谱图中,以丙交酯与乙交酯摩尔比 9/1 为例,在 $\nu=3507.8\text{cm}^{-1}$ 附近宽吸收峰为两段的 OH 吸收峰, $\nu=2881.55\text{cm}^{-1}$ 为 C—H 的伸缩振动吸收峰, $\nu=1758.59\text{cm}^{-1}$ 是 C=O 的伸缩振动吸收峰, $\nu=1453.96\text{cm}^{-1}$ 为 C—C 的一系列伸缩振动吸收峰, $\nu=1187.86\text{cm}^{-1}$ 为旁边无羧基的 C—O—C 的伸缩振动吸收峰, $\nu=1093.87\text{cm}^{-1}$ 旁边有羧基的 C—O—C 伸缩振动吸收峰。结合核磁图可以进一步证实该共聚物。

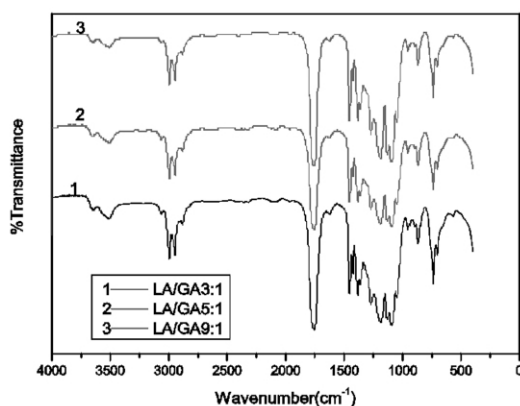


图 3 共聚物的红外光谱

Figure 3 IR spectrum of copolymers

2.2 分子量及其分布

表 1 列出了共聚物的分子量与分子量分布数据。从表中可以看出,随着丙交酯的含量增加,重均分子与数均分子量均有所增大,所以可以控制投料比例而控制聚合物的分子量。出现这种变化规律,是因为丙交酯容易聚合。分子量分布均匀,说明该材料性能稳定,聚合反应易控制。

表 1 共聚物的分子量和分子量分布

Table 1 Molecular weight and Polydispersity of copolymers

聚合物	LA/GA	重均分子量(MW)	数均分子量(MN)	分子量分布(MW/MN)
1	3:1	18299	7910	2.31
2	5:1	26171	10835	2.41
3	9:1	28265	11981	2.36

2.3 热稳定性

不同单体比例的聚合物的热重(TG)图与图 4 是基本一致,丙交酯与乙交酯摩尔比为 5/1 的热重图,从图 4 可以看出,聚合物加热到 280°C 附近才开始分解,说明其聚合物材料热稳定性好。在 $280^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 范围内分解完,说明分子量分布不是很宽,这与聚合物 GPC 的结果是吻合的^[13]。

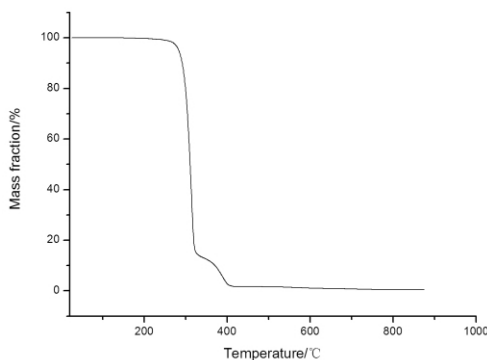


图 4 共聚物的热稳定性

Figure 4 Thermal stability of copolymers

2.4 亲水性能分析

2.4.1 接触角的分析 材料的接触角越小,表明材料亲水性能越好。接触角大小能从宏观反映聚合物亲疏水性能。用接触角法表征亲水性能,不同含量引发剂与乙交酯-丙交酯共聚物的接触角情况见表 2,由表 2 可以看出,纯聚乳酸的接触角为 96.5° 。当加入含 0.5% 引发剂 PEG800 时,接触角由 96.5° 变为 94° ,亲水性能有所改善。当引发剂 PEG-800 增加到 2% 时,接触角为 70.5° ,亲水性能有较大提高。又进一步考察乙交酯对聚合物亲水性影响,即在引发剂 PEG800 含量不变条件下,通过改变丙交酯、乙交酯比例,当 GA 含量为 10% 时,接触角为 81.2° ,由不润湿性变成润湿性,亲水性增强。GA 的含量从 10% 到 16.7% 再到 25%,接触角随之逐渐变小(由 81.2° 到 78.2° 由到 77.5°)。随着 GA 的含量增加时,接触角逐渐变小,亲水性进一步改善。这说明了 PEG800 和 GA 都是亲水性材料,可以调节它们之间的比例满足材料对亲水性的要求。当 PEG800 和 GA 的含量分别为 2% 和 25% 时,共聚物亲水性能最好。

表 2 共聚物接触角

Table 2 Contact angle of copolymers

聚合物	PEG800	GA	接触角
PLLA	0	0	96.5
PLLA-PEG-PLLA	0.5%	0	94
PLLA-PEG-PLLA	2%	0	70.5
PLGA-PEG-PLGA-1	0.5%	25%	77.5
PLGA-PEG-PLGA-2	0.5%	16.7%	78.2
PLGA-PEG-PLGA-3	0.5%	10%	81.2
PLGA-PEG-PLGA	2%	25%	60.2

2.4.2 吸水性能分析 PLLA 均聚物的吸水性几乎为零。由于聚乙二醇的引入,使共聚物具有一定的吸水性能^[14]。从图 5、图 6 可以看出,当聚乙二醇 800 的量一定时,增加 GA 的含量,该共聚物的吸水性能进一步提高。在该组试验中,丙交酯与乙交酯的摩尔比为 3:1 时,吸水率及溶胀体积最大。这与接触角测得的结果一致。

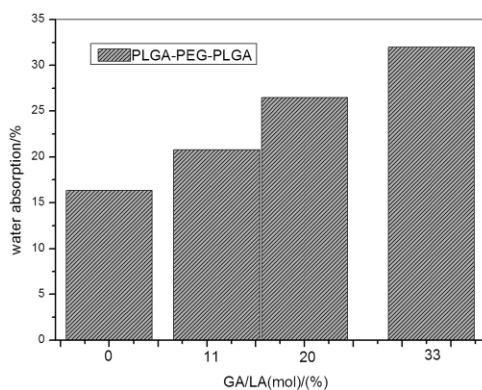


图 5 PLGA-PEG-PLGA 共聚物的吸水率

Figure 5 Water absorption of films of copolymers films

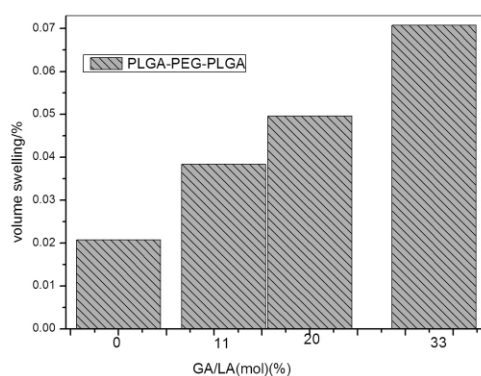


图 6 PLGA-PEG-PLGA 共聚物吸水后体积膨胀率

Figure 6 Volume swelling of films PLGA-PEG-PLGA copolymers films

3 结论

在合成丙交酯-乙交酯共聚物时,引入 PEG800,该共聚物亲水性能有较大提高。同时乙交酯的引入也会提高亲水性能。在本实验中,当 PEG800 和乙交酯的含量分别为 2% 和 25% 时,共聚物亲水性最好。

参考文献:

- [1] 郝明凤,刘勇,丁玉梅. 工程塑料应用,2010,38(2):78~80.
- [2] Schnieders J,Gbureck U,Thull R. Biomaterials,2006,27:4239~4249.
- [3] Shanta R B,Narayan B,Ho K Y. Biomaterials,2004,25(13):2595~2602.
- [4] Jorg T,Antonis M,Achim G. Biomaterials,2003,24(24):4475~4486.
- [5] 王君,周琦,登廉夫,胡蕴玉,魏义勇. 细胞与分子免疫学杂志,2010,26(8):758~760.
- [6] 崔国振,贺继东,董晶. 化学与生物工程,2009,26(12):41~44.
- [7] Ghahremankham A A,Darkoash F,Dinavand R. Polym Bull,2007,(59):637~646.
- [8] Zentner G M,Rathi R,Shih C,McRea J C,Seo M H,Oh H. J Control Release,2001,72:203~215.
- [9] Lim L H,Wang Q,Jiang S P,Li L. Polymer,2008,49:1952~960.
- [10] Zhang H,Yu L,Ding J D. Macromolecules,2008,41 (17): 6493~6499.
- [11] 张贞浴,吴晓甫,张艳红. 黑龙江大学自然科学学报,2007,24(2):149~154.
- [12] 刘翔,高原,孙宁云. 中国医药工业杂志中国医药工业杂志,2009,40(12):923~927.
- [13] 岳芸,董建,刘宗林. 合成橡胶工业,2010,15(3):176~178.
- [14] 赵亚楠,李晓然,袁晓燕. 高分子学报,2008,(5):405~409.

Study on Hydrophilicity of Poly(glycolide-co-lactide)

WANG Ning-ning, MA Cong-he, ZHANG Pu-yu*

(*Institute of Fine Chemistry and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Henan University, Kaifeng 475004, China*)

Abstract: The copolymers were synthesized with L-lactide and glycolide in the different mole ratios by ring-opening method using PEG-800 as initiator. The copolymers were characterized by Infrared Spectroscopy, ^1H -Nuclear Magnetic Resonance, Gel Permeation Chromatography, Contact Angle Measurement and Thermo gravimetric Analysis. The results showed that the hydrophilic of copolymers were improved when PEG-800 used as initiator, and the co-monomer GA also affect the hydrophilic of copolymers. Water absorption were tested, the results showed that with co-monomer GA increasing, water absorption was enhanced. As far as the same contain initiator PEG-800, the copolymer films with L-lactide and glycolide in the mole ratio of 3:1 had better the property of water absorption.

Key words: Poly (ethylene glycol); Copolymers; Hydrophilic