

生物降解聚酯材料 L-PLA 与 ϵ -PCL 共混行为的研究

陈建海

(材料科学与应用化学系)

摘 要 本文用本体熔融共混法研究了聚(L-丙交酯)与聚(ϵ -己内酯)的共混行为。发现在存在少量催化剂钛酸丁酯 $Ti(OBu)_4$ 情况下,两种均聚物于 $150^\circ C$ 明显降解。 ^{13}C -NMR 核磁共振精细谱图及扫描示差热分析 DSC 谱图证实它们间发生酯交换。由 ^{13}C -NMR 与 1H -NMR 谱图计算出共聚物中 L-LA 与 -CL 嵌段平均链长与它们的摩尔比值。

关键词 共混, 酯交换, 聚己内酯, 聚(L-丙交酯)

分类号 O633.14

近年来,药物控制释放系统在国内外得到迅猛发展。该系统需要许多具有一定功能的生物降解材料,本文研究共混聚己内酯(PCL)与聚(L-丙交酯)(L-PLA),就是为了结合 PCL 较好的药物穿透性与 PLA 较快的生物降解速率的两个优点,而提出的一条制备聚酯类共聚物的新途径。

1 实验部分

主要原料

PCL: P700 型西德 Tonc 公司出品, $\bar{M}_n = 14,000$; $\delta = 1.78$

L-PLA: J790, 西德产品。 $\bar{M}_w = 381,000$, $\delta = 1.13$

实验方法

本体熔融共混法: 将 PCL 与 L-PLA 在 N_2 气氛下溶解于干燥过的 CH_2Cl_2 溶剂中, 加入一定比例催化剂, 搅拌 1hr, 将该溶液置于安瓶内, 抽真空蒸发。蒸干溶剂后, 封闭安瓶口, 将其置于油浴内维持 $150^\circ C \pm 5^\circ C$, 时间范围 24—96hr。然后将产物溶于 CH_2Cl_2 溶剂中, 再倾析于冷甲醇中, 得乳白色沉淀物, 过滤, $40^\circ C$ 下真空干燥 24hr。

测量:

(1) ^{13}C -NMR 谱用美国 Bruker AM400 核磁共振波谱仪。

(2) DSC 谱图在美国 Perkin-Elmer DSC-4 型示差扫描量热仪进行, 升温速率 20°C/min, 冷却速率 50°C/min.

2 结果与讨论

2.1 本体熔融共混

当两种聚合物熔融共混时, 少量残余催化剂存在可加速它们的酯交换^[1]. 此时聚合物必然由于分子内反应 (back-biting) 而降解, 从动力学与热力学双重角度考虑. 高温与低浓度将有利于形成环状齐聚物^[2]. 因此对于通过均聚物共混产生酯交换达到合成共聚物, 需要高的浓度与尽可能低的温度, 本文采用本体熔融共混法就是根据上述机理提出的. 共混中, 聚合物单体单位与催化剂 Ti(OBu)₄ 摩尔比 M/C=200:1, 两种共混聚合物 L-PLA 与 PCL 的单体单位摩尔比值 Lac/Cap=1.58/1. 结果见表 1.

在共混的后处理中, 沉淀剂甲醇蒸干后得到白色残留物. 红外光谱证实它与共混得到产物特征吸收峰相同, GPC 测量证明, 它是分子量很低的聚合物与环状齐聚物. 这说明在共混中两种均聚物都有不同程度的降解. 从表 1 看出随着热处理时间增长, 共聚物中 LA 与 CL 平均链长 \bar{L}_l 与 \bar{L}_c 都在减小, 但 CL 链长减小的速率大于 LA, 从而导致共聚物中 LA 与 CL 的平均链长比值 \bar{L}_l/\bar{L}_c 都在增加. 这说明在同样条件下 PCL 降解速率比 L-PLA 快.

表 1 150°C 下以 Ti(OBu)₄ 为催化剂, 共混 L-PLA/PCL 所得产物

No.	时间 (hr)	产率 % ^a	Lac/Cap ^a	Lac/Cap ^b	\bar{L}_l	\bar{L}_c
f-1	24	70	1.58	2.1	/	/
f-2	48	44	1.58	2.7	20.2	7.6
f-3	72	36	1.58	3.6	17.6	4.9
f-4	96	30	1.58	4.0	15.8	3.9

注: a) 共混前 L-PLA+PCL 中, LA 与 CL 单位的摩尔比

b) 共混后得到游离共聚物中 LA 与 CL 单位摩尔比 (得自¹H-NMR)

c) \bar{L}_l 为共聚物中 LA 平均链长 (得自¹³C-NMR)

d) \bar{L}_c 为共聚物中 CL 平均链长 (得自¹³C-NMR)

* 产率计算: 游离共聚物重 / (PLA+PCL) 总重量 × 100%

2.2 产物的核磁共振谱分析

¹³C-NMR 谱图中羰基的化学位置对链段分析是非常敏感的^[3]. 图 1 中 A、B 分别是 L-PLA/PCL 共混前与共混后游离产物的¹³C-NMR 谱图, 从图中看到: 第一、B 谱中每条谱线都分裂成两条或两条以上谱线. 证明两种聚合物间产生了酯交换, 形成了共聚物. 第二、B 谱中所有 CL 谱线与 LA 谱线强度比值要比 A 谱中它们两者强度比值小得多, 由此说明共聚物由较长链段 LA 与较短链段 CL 组成. 这一点可由图 2¹³C-NMR 精细谱图中各峰相对强度计算说明, 图 2 为上述 A 谱与 B 谱羰基附近化学位移的精细结构图, CL 的 C=O 分裂为两个峰, 一个在低场区 y ($\delta=173.5\text{ppm}$), 一个在高场区 y' ($\delta=172.8\text{ppm}$); LA 的 C=O 峰分裂为四个: x ($\delta=169.6\text{ppm}$), x'' ($\delta=170.7\text{ppm}$), 另两个 x' 与 x'' 在它们两者间. 由上述精细谱图中各峰相对强度可计算出共聚物 CL 与 LA 的平均链段长^[4], 下面为

它们的计算公式:

$$\bar{L}_c = I_{cl}/I_{ce} + 1 \quad (1)$$

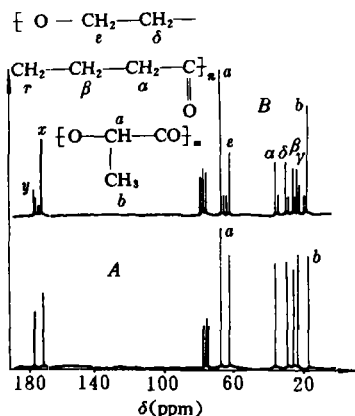


图1 共混 L-PLA/PCL 的¹³C-NMR 谱图

A: 共混前; B: 共混后游离产物

(1) 式中 \bar{L}_c 为共聚物中 CL 平均链段长度, I_{ce} 为图 2 中 y 峰强度, I_{cl} 为 y 峰强度。

LA 的平均链段长 \bar{L}_l 可由下式计算:

$$\bar{L}_l = (I_{lu} + I_{cl}) / (I_{lc} + I_{cl}) + 1 \quad (2)$$

(2) 式中 I_{lu} 、 I_{cl} 、 I_{lc} 与 I_{cl} 分别为 x 、 x' 、 x'' 与 x''' 峰强度, 由此计算得出 \bar{L}_l 与 \bar{L}_c 值列于表 1。

图 3 为共聚物的 ¹H-NMR 谱, 从谱中 b 与 c 峰强度可计算出 LA 与 CL 的摩尔比 (Lac/Cap), 结果列于表 1。由表 1 可见, 该摩尔比都小于共混前它们两者比值 (1.58)。说明在实验条件下 PCL 比 L-PLA 更易降解。相当一部分 PCL 降解为低分子量物质, 未并入共聚物, 导致产物中 LA 与 CL 摩尔比增加。

2.3 产物的 DSC 谱图分析

图 4 为共聚物 DSC 谱图, 它与共混前谱图主要差别为: (1) 共混前 DSC 放大谱图在 -59℃ 附近有明显转折点 (见图 5), 此为纯 PCL 的 T_g , 在共聚物中已消失, 共聚物熔融前后相变温度的变化表明, 这两种聚酯经热处理后已生成共聚酯。

(2) 共混前 PCL 熔融吸收峰 $T_m \approx 63^\circ\text{C}$, 在共聚物中随共混加热时间增长向低温区移动且峰变得宽平 (在 No. f-3 几乎消失), 说明随共混时间增长, 共聚物中 CL 链段变短。

(3) 共聚物中 LA 链段 T_m 峰位置都略低于纯 L-PLA ($T_m \approx 180^\circ\text{C}$), 分别为 175°C 、 167°C 、 162°C , 其变化规律与上述 CL 链段类似。至于图中放热峰, 可能是共聚物中局部无序链

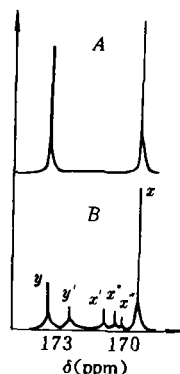


图2 A与B谱中羰基的¹³C-NMR

精细结构图谱

- (x) Lac-OCH(CH₃)CO-Lac
- (x') Cap-OCH(CH₃)CO-Lac
- (x'') Lac-OCH(CH₃)CO-Cap
- (x''') Cap-OCH(CH₃)CO-Cap
- (y) Cap-O(CH₂)₅CO-Cap
- (y') Lac-O(CH₂)₅CO-Lac

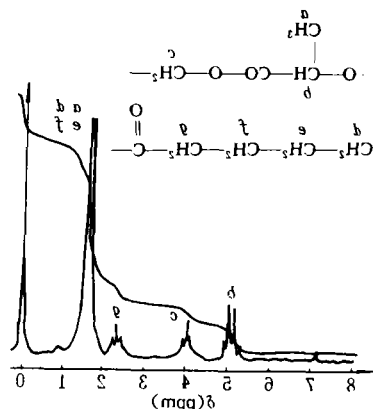


图3 L-PLA/PCL 共聚物的¹H-NMR 谱图

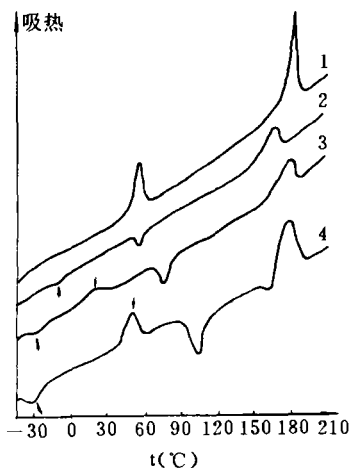


图4 共混 L-PLA/PCL 的 DSC 谱图
(1)为共混前;(2)(3)(4)分别为共聚
物样品 No. f-3、f-2、f-1

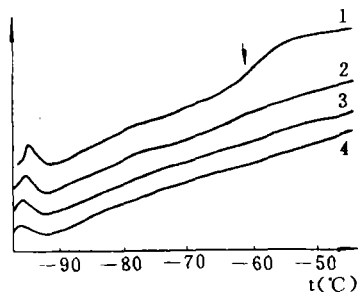


图5 放大的共混 L-PLA/PCL 部分
DSC 图(1)为共混前,(2)、(3)、(4)为共聚物

在升温过程中重新 安排成有序链所致。该现象在 H. R Kricheldorf et al^[4]。与 Masao Kimura et al^[5]工作中也观察到。(4)共聚物中 LA 链段在熔融前后相变温度变化要比 CL 链段的变化小得多,说明共聚物中 LA 嵌段相对长于 CL。这和¹³C-NMR 与¹H-NMR 得到的结果是一致的。

参 考 文 献

- [1] Smith W A, barlow J W and Paul D R. J. Appl. Polym. Sci., 1982, 26: 4233
- [2] Kricheldorf H R and Ingrid kreiser. J. Macromol. sci. Chem., 1987, 24(11): 1345--1356
- [3] Kricheldorf H R. Macromol. Chem. Suppl. 1985, 12(25)
- [4] Kricheldorf H R and Ingrid Kreiser. Macromol. Chem, 1987, 18: 1861--1873
- [5] Masao Kimura et al. J. Appl. Polym. Sci., 1984, (29): 1629

A Study on the Blend Behavior of the Biodegradable Polylactone —— L-PLA and ε- PCL

Chen Jianhai

(Department of Material Science and Applied Chemistry)

Abstract

This paper studies the bulk-melting blend behavior of L-PLA/PCL and their transesterification. The degradation of two polymers is apparently observed in blend with catalyst titanium (IV) tetrabutoxide $Ti(OBu)_4$ at 150°C. The presence of significant transesterification is proved by ¹³C-NMR spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC) in blend of L-PLA/PCL. The average lengths of lactone block \overline{Lc} and of L-lactide block \overline{Ll} in the copolymer are calculated from ¹³C-NMR spectra and their molar composition are derived from ¹H-NMR spectra.

Key words blend, transesterification, Poly (ε-caprolactone), Poly (L-lactide)