

聚 DL - 乳酸的合成与降解性能研究^{*}

金玉顺, 商育伟, 郭文莉, 李树新

(北京石油化工学院 材料科学与工程系, 北京 102617)

摘要:以辛酸亚锡为催化剂,采用丙交酯的开环聚合法合成了聚 DL - 乳酸 (PDLLA),并采用正交试验法分析了反应温度、聚合时间和催化剂用量等因素对聚合产物相对分子质量的影响。探讨了聚 DL - 乳酸在 20 ~ 120min、180 ~ 210 及不同环境中的热降解性能,研究了聚合物在体外模拟的生物环境中的降解特性。结果表明,当聚合温度为 165 ,聚合时间为 46h,催化剂用量为 0.03%时聚乳酸的相对分子质量可达到 21.4×10^4 。在一定温度下,聚 DL - 乳酸的相对分子质量随热降解时间的延长而下降;聚乳酸在空气中的热降解速率比在真空中的热降解速率快。

关键词:聚 DL - 乳酸;合成;热降解

中图分类号: TQ 322.97

文献标识码: A

文章编号: 1001 - 0017(2008)05 - 0035 - 03

Synthesis and Degradation Behavior of Poly DL - Lactide

JIN Yu - shun, SHANG Yu - wei, GUO Wen - li and LI Shu - xin

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Tech., Beijing 102617, China)

Abstract: Poly (DL - lactide) (PDLLA) was prepared by ring - opening polymerization of DL - lactide with catalyst stannous octoate. The influences of catalyst, temperature and time of polymerization on molecular weight of the product were researched by orthogonal test. The thermal degradation behavior of PDLLA at 180 ~ 210 , 20 ~ 120min and different environments was discussed. The degradation behavior in vitro simulated bioenvironmental condition was studied. The results indicated that the molecular weight of PDLLA could reach 21.4×10^4 while the temperature was 165 , the catalyst amount was 0.03% (weight of L - lactide) and the polymerization time was 46 hours. The molecular weight of poly - lactide decreased while prolonging the thermal degradation time at a certain temperature. The rate of thermal degradation in vacuum was quicker than that of in air.

Key words: Poly DL - lactide; synthesis; thermal degradation

前 言

聚乳酸是对人体安全,对环境友好的可降解性高分子材料,可用来制作医用缝合线、注射用微胶囊、埋植剂、人工骨、人造皮肤等。其特点是代谢产物无毒,在体内最终转化为二氧化碳和水。目前,聚乳酸的制备方法除了乳酸的直接聚合法(一步法)^[1]、丙交酯的开环聚合法(两步法)^[2]外,还有熔融 - 固相聚合^[3]、溶剂回流脱水聚合^[4]等方法。丙交酯的开环聚合法是合成高相对分子质量聚乳酸的主要方法。本文采用正交试验法探讨了开环聚合法合成聚 DL - 乳酸的工艺条件,并研究了聚 DL - 乳酸的体外水解性能。另外,因为聚乳酸遇热或聚乳酸中含有水分时,特别容易降解,为了使得聚乳酸顺利进行熔融纺丝或再进行其它深加工,有必要对聚乳酸的热降解行为进行深入系统的研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

DL - 丙交酯,聚合级,济南健宝开元生物材料有限公司;三氯甲烷,分析纯,北京化工厂;甲醇,分析纯,北京化工厂;辛酸亚锡,分析纯,Alfa Aesar。

1.2 聚 DL - 乳酸的合成

将聚合反应容器 - 安培瓶用重铬酸钾硫酸溶液浸泡 24h,用去离子水洗净,充分干燥后装入 DL - 丙交酯。并对装有 DL - 丙交酯的安培瓶在 25 左右,相对湿度 20%的条件下,抽真空 5h,以保证反应体系足够干燥无污染。

由于辛酸亚锡的黏度很大,不易在丙交酯中分散均匀,故将催化剂辛酸亚锡配成二氯甲烷的溶液(二氯甲烷的挥发性较强,容易从药品中分离,以降低溶剂对聚合反应的影响)。

称取 4 ~ 5g DL - 丙交酯放入安培瓶内,加入一

收稿日期: 2008 - 04 - 10 *基金项目:北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目,北京市教委科技发展计划资助项目

(编号: KM200810017007)

作者简介:金玉顺(1968 -),女,吉林人,副教授,博士,主要从事高分子合成及生物高分子方面的研究工作。

定质量分数的催化剂,75℃下抽真空 1h,使二氯甲烷完全挥发,然后用酒精喷灯熔封安培瓶,将安培瓶置于一定温度的温控箱中聚合反应若干小时,得到无色或浅黄色透明固体。打破安培瓶,将产品置于烧杯中并加入一定量的三氯甲烷,待其完全溶解后,向溶液中缓慢倒入甲醇溶液,同时不断搅拌,得到白色纤维状固体物,收集此沉淀物,并将沉淀物置于真空干燥箱中抽真空干燥。

1.3 聚乳酸热降解性能的测定

(1)称取一定量的聚合物溶于三氯甲烷中,将溶液缓慢倒入预先涂过硅油的平底表面皿中,将表面皿置于通风厨内,室温下待溶剂完全挥发后,在表面皿底部形成一层透明的膜,小心揭下来,在真空干燥箱中干燥备用。

(2)将一定量的 PDLLA 薄膜放入真空烘箱中,然后分别在 180、190、200、210 的温度下停留一定时间,对热处理前后的各试样测定特性黏数,并计算相对分子质量。

(3)取一定量的 PDLLA 薄膜放在铝箔片上,然后分别置于 180、190、200、210 的恒温烘箱中停留一定时间,对热处理前后的各试样测定特性黏数,并计算相对分子质量。

(4)将 200℃,分别热处理 20min、60min、120min 的聚乳酸试样,用三氯甲烷溶解成 2g/L 的溶液,然后测定溶液的 pH 值。

1.4 聚乳酸在模拟生物环境下的体外降解性能测定

(1)称取一定量的聚合物溶于三氯甲烷中,将溶液缓慢倒入预先涂过硅油的平底表面皿中,将表面皿置于通风厨内,室温下待溶剂完全挥发后,在表面皿底部形成一层透明的膜,小心揭下来,在真空干燥箱中干燥备用。

(2)用去离子水配置 pH 为 7.4 的缓冲溶液。

(3)将干燥过的聚乳酸薄膜制成 4cm × 4cm 的小片,置于装有缓冲溶液的小试管中,37℃ 下进行聚乳酸的体外水解实验,每隔 5d 取一次样,用滤纸擦掉表面吸附的液体,真空干燥至恒重,称取质量 M ,降解前的质量记 M_0 ,用 $(M_0 - M) / M_0 \times 100\%$ 来评价水解性能。

1.5 测试与表征

1.5.1 特性黏数

以三氯甲烷为溶剂,在 25℃ 用 0.38mm 的乌氏黏度计测定聚乳酸的特性黏数。

$$[\eta] = 2.21 \times 10^{-4} M^{0.77}$$

1.5.2 红外光谱测定

采用美国 Nicolet - 380 型傅立叶变换红外光谱仪 (FT - IR) 进行聚乳酸的红外光谱测定。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 DL-丙交酯开环聚合反应的影响

以聚合温度、聚合时间、催化剂用量为考察因素,使用三因素四水平 $L_{16}(4^3)$ 正交表对聚合反应情况进行研究,并以产物聚乳酸的相对分子质量为指标,分析了各种因素对丙交酯开环聚合反应的影响,正交试验设计及分析结果如表 1 所示。

表 1 正交试验表

Table 1 The orthogonal test table

试验编号	聚合温度 /	聚合时间 /h	催化剂用量 (质量分数) /%	$M \times 10^{-4}$
1	145	10	0.03	14.2
2		22	0.06	9.7
3		34	0.09	7.1
4		46	0.12	5.9
5		22	0.12	3.2
6		10	0.09	5.9
7	155	46	0.06	3.9
8		34	0.03	7.6
9		34	0.06	11.5
10		46	0.03	21.4
11	165	10	0.12	3
12		22	0.09	1.6
13		46	0.09	4.4
14		34	0.12	4.4
15	175	22	0.03	10.7
16		10	0.06	10.5
K_1	36.9	33.6	53.9	
K_2	20.6	25.1	35.5	
K_3	37.6	30.6	19	
K_4	30	35.7	16.6	
极差 R	17	10.6	37.4	

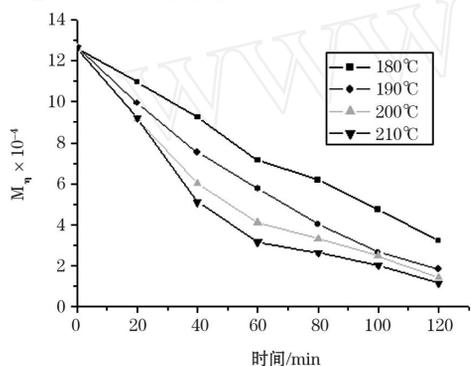
从表 1 的正交试验分析结果可知,各个因素对聚乳酸相对分子质量影响的主次顺序为:催化剂用量 > 聚合温度 > 聚合时间,适宜的聚合反应条件为:反应温度 165℃,聚合时间 46h,催化剂的用量为 0.03%,这时聚 DL-乳酸的相对分子质量达到 21.4×10^4 。

2.2 聚乳酸的热降解性能

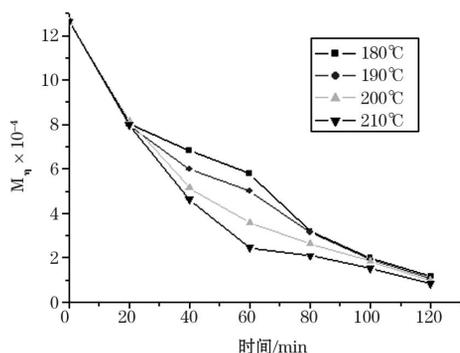
2.2.1 热降解时间对聚 DL-乳酸的热降解性能的影响

图 1 是聚乳酸的相对分子质量与热降解时间的关系图,可以看出,聚乳酸的相对分子质量随降解时间的延长而变小。在真空环境中,温度较低时 (180、190℃),聚 DL-乳酸的相对分子质量与热降解时间之间几乎成直线关系,但是温度较高时

(200、210℃),聚乳酸的相对分子质量在热降解初期下降幅度很大,但是当热降解时间超过 40min 以后,聚乳酸的相对分子质量下降趋势逐渐减缓。但是,当聚 DL-乳酸在空气中热降解时,相对分子质量下降趋势有所不同。当热降解时间超过 20min 后,温度越高,聚乳酸相对分子质量的下降速度越快,到 80min 以后,聚乳酸的相对分子质量随热降解时间下降的速度明显变慢,而且热降解温度对聚乳酸降解速率的影响很小。



(a)真空中;



(b)空气中

图 1 热降解时间对聚 DL-乳酸的相对分子质量的影响

Fig. 1 The influence of thermal degradation time on the molecular weight of poly DL-lactide

2.2.2 聚乳酸热降解前后 pH 值的变化

表 2 热降解时间对聚乳酸溶液酸性的影响

Table 2 The influence of thermal degradation time on the acidity of poly lactic acid solution

降解时间 /min	空气中	真空中
20	6.49	6.67
60	6.03	6.18
120	5.27	5.44

将经过不同热处理时间的聚乳酸薄膜配制成一定浓度的氯仿溶液,然后测定了聚乳酸氯仿溶液的 pH 值,结果如表 2 所示。可以看出,聚乳酸氯仿溶液的 pH 值随热处理时间的延长而减小,表明聚乳酸的酸性随着降解时间的延长而变强,即聚乳酸的端羧基含量随热降解时间的延长而增加。聚乳酸的

端羧基含量表明该聚合物分子链的大小,在高温状态,由于聚合物的热降解导致聚合物端羧基含量的增加,因此,端羧基含量增加表明聚合物的耐热性较差。

2.3 聚乳酸在模拟生物环境下的降解性能

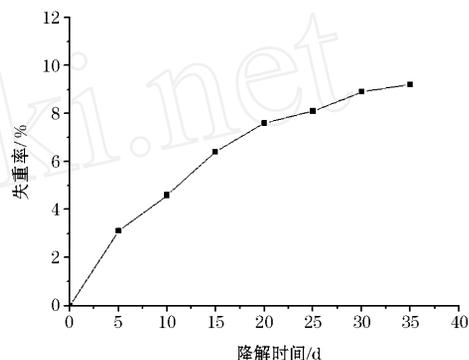


图 2 降解时间对聚 DL-乳酸生物降解性能的影响

Fig. 2 The influence of thermal degradation time on the biodegradation behavior of PDLLA

聚乳酸的体外降解主要是通过酯键的水解来进行的,而分子链上酯键的水解断裂是无规则的,每个酯键都可能被水解。通过聚乳酸的水解,可以了解聚乳酸的体外生物降解性能。图 2 是聚乳酸薄膜的失重率与降解时间的关系图。可以看出,随着降解时间的延长,聚乳酸的失重率逐渐增大,尤其是前 20d 聚乳酸薄膜的失重率明显增大,过 20d 以后降解速度逐渐下降。

3 结论

(1)各个因素对聚乳酸相对分子质量影响的主要顺序为:催化剂用量 > 聚合温度 > 聚合时间。聚合温度为 165℃,聚合时间为 65h,催化剂用量为 0.03%时,聚乳酸的相对分子质量可达到 21.4×10^4 。

(2)随着热降解温度升高,停留时间延长,聚 DL-乳酸的相对分子质量逐渐下降,端羧基含量升高。

(3)在体外模拟的生物环境中,聚 DL-乳酸在前 20d 失重较快,20d 后失重速度逐渐变缓。

参考文献:

[1] 谢吉星,杨荣杰. 熔融缩聚法合成高分子量聚 L-乳酸 [J]. 塑料, 2006, 35(5): 43~46.
 [2] 娄玲,尹静波,等. L-丙交酯和聚 L-乳酸的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 72~75.
 [3] 赵耀明,汪朝阳,麦杭珍,等. 熔融-固相聚合法直接合成聚乳酸的研究 [J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2002, 30(11): 155~159.
 [4] 赵崇峰,封瑞江. 溶剂回流法合成聚乳酸 [J]. 合成纤维, 2004, 33(6): 5~6