

聚乳酸接枝乙烯基吡咯烷酮的初步研究*

罗丙红, 全大萍, 廖凯荣, 卢泽俭
(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 为改善聚(*D, L*-乳酸)(PDLLA)的亲水性, 以过氧化二苯甲酰为引发剂, 四氢呋喃为溶剂, 进行了 PDLLA 接枝乙烯基吡咯烷酮(VP)的试验. IR 和 ^1H NMR 测试结果表明: PDLLA 可与 VP 实现接枝反应, 摩尔接枝率为 1.0%~1.6%. 与 PDLLA 相比, 接枝产物的 $[\eta]$ 值下降, 但吸水率增加、接触角变小, 亲水性有所改善.

关键词: 聚(*D, L*-乳酸); 乙烯基吡咯烷酮; 接枝共聚; 亲水性

中图分类号: O631.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 05-0062-03

聚乳酸(PLA)具有良好的生物相容性和可降解吸收性, 是组织工程研究中应用最为广泛的支架材料之一, 但还存在亲水性不够理想、对细胞粘附性较差等不足. 已有不少关于改善 PLA 的亲水性及使其功能化的研究报道, 但大多以丙交酯与亲水性的低聚物或单体如聚乙二醇(PEG)^[1]、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)^[2]、氨基酸和多糖类^[3~5]等的共聚来实现改性目的, 有关直接以 PLA 接枝改性来改善其亲水性的研究报道很少. 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)亲水性、血液相容性和生理相容性均较好^[6]. 为此, 本文采用乙烯基吡咯烷酮(VP)与聚(*D, L*-乳酸)(PDLLA)进行接枝共聚, 以期在 PDLLA 分子链上引入亲水性的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)链段, 改善 PDLLA 亲水性.

1 实验部分

1.1 接枝共聚反应

将 3 g 粘均相对分子质量(M_v)为 24.2×10^4 的 PDLLA (自制)置于 250 mL 三口烧瓶中, 加入 50 mL 预先用分子筛干燥的四氢呋喃(THF), 搅拌, 并升温至回流温度(66 °C 左右). 待 PDLLA 完全溶解后, 缓慢滴加 VP 和 BPO (经重结晶提纯)的 THF 溶液(BPO 用量为 PDLLA 质量的 0.5%).

滴加完后, 继续搅拌, 反应 6 h. 用水沉降出聚合产物, 过滤. 产物用水洗涤直至前后两次产物的红外谱图上 $1\,680\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,755\text{ cm}^{-1}$ 两吸

收峰的相对强度无变化为止. 产物于室温晾干后, 再于 40 °C 的真空干燥箱干燥 48 h.

1.2 接枝共聚产物的结构表征

IR 分析采用 Nicolet 205 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 涂膜制样, CHCl_3 为溶剂.

^1H NMR 分析采用 Unity INOVA 500 型核磁共振谱仪, 共振频率 500 MHz, TMS 内标, CDCl_3 为溶剂.

1.3 接枝共聚产物的性能测试

1.3.1 特性粘度($[\eta]$) 乌氏粘度计测定. 溶剂 CHCl_3 , 温度 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, 根据“一点法”公式计算 PDLLA 及改性 PDLLA 的 $[\eta]$.

$$[\eta] = (\eta_{sp} + r \ln \eta_r) / [c(1 + r)]$$

PDLLA: $r = 18.59$, c 为溶液浓度, g/dL.

1.3.2 吸水率 以 CHCl_3 为溶剂, 制备 PDLLA 及接枝改性产物的溶液, 然后用溶液浇铸法制得 PDLLA 及改性 PDLLA 的薄膜($1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$), 将薄膜置于 $(37 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 的蒸馏水中浸泡, 一周后取出, 用滤纸吸干试样表面的水后, 称量(w), 按公式计算吸水率.

$$\Delta w\% = [(w - w_0) / w_0] \times 100$$

式中, w_0 为浸泡前薄膜的质量.

1.3.3 接触角 日本 CA-A 型全自动张力仪接触角计. 试样是用 CHCl_3 为溶剂, 溶液浇铸成膜制备, 尺寸 $2.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$.

* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(970160)

收稿日期: 2001-01-12; 作者简介: 罗丙红(1975-), 女, 博士生; 通讯联系人: 廖凯荣.

2 结果与讨论

2.1 共聚产物的结构表征

图1是PDLLA反应前后的IR谱. 反应前PDLLA在 2995 cm^{-1} 和 2880 cm^{-1} 的吸收峰对应甲基的C-H伸缩振动, 1454 cm^{-1} 和 1382 cm^{-1} 吸收峰对应 CH_3 弯曲振动, 1755 cm^{-1} 强峰对应酯羰基特征吸收峰. 反应后PDLLA这些主要吸收峰在IR谱图上基本保持不变,但在 1755 cm^{-1} 吸收峰的低波数侧 1680 cm^{-1} 出现新的吸收峰,该峰对应于PVP链段上酰胺基团中的羰基伸缩振动吸收. 随着VP加入量的增加, 1680 cm^{-1} 峰的强度变化不大.

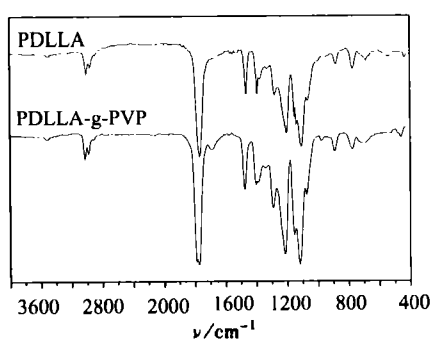


图1 PDLLA和PDLLA-g-PVP的IR谱

Fig.1 IR spectra of PDLLA and PDLLA-g-PVP
 $n(\text{PDLLA})/n(\text{VP})$ 为66/34,摩尔接枝率为1.6%

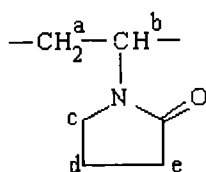


图2a为反应前PDLLA的 ^1H NMR谱. 谱中 $\delta = 1.50 \sim 1.62$ 处的共振峰是PDLLA分子中甲基上的质子共振峰, $\delta = 5.12 \sim 5.25$ 处的共振峰是PDLLA分子中次甲基上的质子共振峰.

与图2a比较,接枝共聚反应后PDLLA的 ^1H NMR谱(图2b)在2.30、3.25和3.76处出现了新的共振峰. 根据PVP的NMR谱^[7]可知,2.30共振峰对应于VP单体单元中的 H^a 和 H^d 质子共振峰,3.25峰为 H^e 质子共振峰,3.76共振峰为 H^b 和 H^c 质子共振峰. 当 $n(\text{PDLLA})/n(\text{VP})$ 为66/34时,根据 ^1H NMR谱图计算,共聚物中PVP的摩尔百分比约为1.0%~1.6%. 低于或高于这一投料比所得产物的接枝率变化不大. 接枝率不高的原因,既与PDLLA分子中无活性基团有关

(PDLLA分子中的叔碳原子上的H原子虽有一定活性,但较弱),也与VP的均聚倾向较大的原因有关.

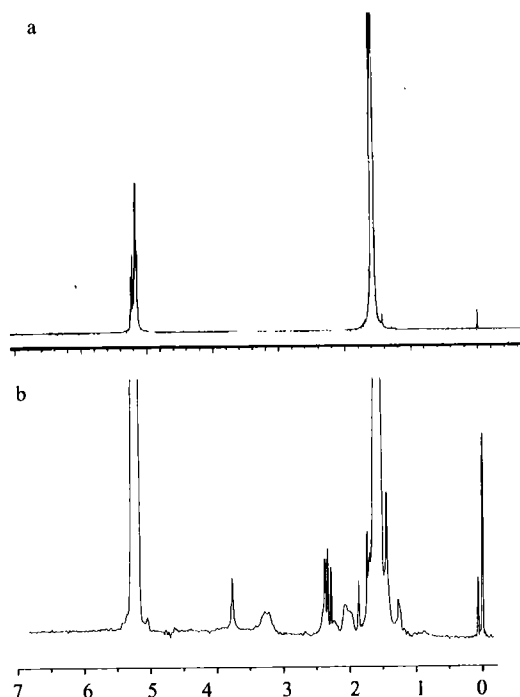


图2 (a) PDLLA和(b) PDLLA-g-PVP的 ^1H NMR谱

Fig.2 ^1H NMR spectra of

PDLLA (a) and PDLLA-g-PVP (b)

$n(\text{PDLLA})/n(\text{VP})$ 为66/34,摩尔接枝率为1.6%

2.2 产物的性能

表1为不同 $n(\text{PDLLA})/n(\text{VP})$ 配比所得共聚产物的性能变化.

表1 $n(\text{PDLLA})/n(\text{VP})$ 配比对共聚物的 $[\eta]$,
吸水率和接触角的影响

Tab.1 Effects of PDLLA/VP feeding ratios on $[\eta]$,
water take-up and contact angles of the copolymers

$\frac{n(\text{PDLLA})}{n(\text{VP})}$	$\frac{[\eta]}{(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})}$	吸水率/%	接触角/(°)
100/0	3.0928	1.10	78.4
80/20	1.8825	1.45	71.6
75/25	2.9784	1.72	71.2
66/34	2.8620	2.29	68.5
57/43	1.7449	2.88	65.9

从表1可知:产物的 $[\eta]$ 均低于PDLLA的 $[\eta]$ 值,这主要与PDLLA分子链中的酯键不稳定,在反应过程中受热和引发剂等的的作用导致酯键断裂有关,同时产物因分子结构的改变也会导致 $[\eta]$ 的改变.如上所述,接枝率虽然不高,

但随着 VP 比例的增大, $[\eta]$ 值显示先增大后减小, 说明 VP 对 PDLLA 的降解仍有一定影响。

表 1 显示: PDLLA 与 VP 反应后其吸水率有明显改善, 随着 VP 比例的增大, 产物的吸水率提高。这是因为 PDLLA 分子链上引入了水溶性好的 PVP 链段, 随着加入 VP 量的增加, 共聚物中 PVP 链段的量相应有所增加所致。在试验中我们还观察到: 由不同 $n(\text{PDLLA})/n(\text{VP})$ 配比所得的接枝产物薄片和 PDLLA 薄片经相同时间浸泡后, 接枝产物薄片周边变白, 肉眼可明显观察到试样内部有较多小孔; 而 PDLLA 薄片仅表面部分稍有泛白, 小孔不多。这也说明 PDLLA 发生接枝反应后, 材料在水中的浸润性提高, 吸水率增加, 亲水性有了明显的改善; 另一方面, 因为材料的吸水率增加, 其降解速度相应加快, 可望在一定程度上克服 PDLLA 作为组织工程材料降解太慢的弱点。

如表 1 所示, 共聚产物的接触角均明显低于 PDLLA 的接触角, 说明 PDLLA 经与 VP 反应后, 极性增大, 表面浸润性提高。这与材料的吸水率结果相一致, 进一步说明了 PDLLA 经共聚反应

后, 亲水性得到了明显的改善。

参考文献:

- [1] DENG X M, XIONG C D, CHENG L M, et al. Synthesis and characterization of block copolymerization from *D, L*-lactide and poly(ethylene glycol) with stannous chloride [J]. J Polym Sci, Part C: Polym Lett, 1990, 28: 411.
- [2] WANG, et al. Modified polylactide compositions and a reactive-extrusion process to the same [J]. United States Patent, 1999(5): 952; 433.
- [3] DENISE A, BARRERA R L, et al. Copolymerization and degradation of poly(lactic acid-co-lysine) [J]. Macromolecules, 1995, 18: 425 - 432.
- [4] HRKACH, et al. Functionalized polyester graft copolymers [J]. United States Patent, 1997(5): 654; 381.
- [5] 张国栋, 冯新德, 顾忠伟. 端基含葡萄糖衍生物的聚乳酸的合成与表征 [J]. 高分子学报, 1998(4): 509 - 512.
- [6] 严瑞璵. 水溶性高分子 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 586 - 696.
- [7] SIMONS W W, ZANGER M. The sadtler guide to the NMR spectra of polymers [M]. Sadtler Research Laboratories Inc, 1973. 69.

The Preliminary Research on the Graft Copolymerization of Poly(*D, L*-lactic Acid) with Vinyl Pyrrolidone

LUO Bing-hong, QUAN Da-ping, LIAO Kai-rong, LU Ze-jian

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In order to improve the hydrophilicity of poly(*D, L*-lactic acid) (PDLLA), vinyl pyrrolidone (VP) was grafted onto PDLLA chains by free-radical polymerization with benzoyl peroxide (BPO) as initiator and tetrahydrofuran (THF) as solvent. IR and ^1H NMR results showed that the graft copolymerization of PDLLA with VP occurred, and the graft mole ratio was about 1.0% ~ 1.6%. Compared with the pure PDLLA, the grafted copolymers showed higher water take-up, lower contact angle and better hydrophilicity although the intrinsic viscosity decreased.

Keywords: poly(*D, L*-lactic acid); vinyl pyrrolidone; graft copolymerization; hydrophilicity