

# 三亚甲基碳酸酯/己内酯可生物降解共聚物的热性能分析\*

杨立群, 杨 丹, 关艳敏, 李建新, 李 淼

(辽宁省计划生育科学研究院, 沈阳 110031)

**摘要** 以辛酸亚锡为催化剂, 通过开环聚合制备了三亚甲基碳酸酯(TMC)与己内酯(CL)的共聚物 P(TMC-co-CL), 并利用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TGA)研究了 P(TMC-co-CL)的热力学性能。结果表明, 制备的 P(TMC-co-CL)为无规共聚物, 其玻璃化温度值随着 TMC 含量的增加而升高, 符合 Fox 方程; 当 CL 含量达到 80% (物质的量分数, 下同) 时, 共聚物出现熔点且随 CL 含量的增加而升高; 此外, 制备的 P(TMC-co-CL)具有良好的热稳定性能, 热分解温度在 280℃ 以上。

**关键词** 三亚甲基碳酸酯 己内酯 共聚物 热力学性能

中图分类号: O631.3; R318.08

文献标识码: A

## The Thermal Analysis of the Degradable Copolymers Based on Trimethylen Carbonate and $\epsilon$ -Caprolactone

YANG Liqun, YANG Dan, GUAN Yanmin, LI Jianxin, LI Miao

(Liaoning Research Institute of Family Planning, Shenyang 110031)

**Abstract** The thermal properties of the copolymers of trimethylene carbonate and  $\epsilon$ -caprolactone were analyzed by DSC and TGA. The DSC results show that the copolymers prepared by ring-opening polymerization are random because of only one glass transition temperature ( $T_g$ ), and the values of  $T_g$  increased with the increase of the content of trimethylen carbonate, which is consistent with the Fox equation. The copolymers have the melting point ( $T_m$ ) when the content of CL is up to 80% and the thermal degradation temperature of the copolymers is higher than 280℃ determined by TGA, and increased with the increase of the content of  $\epsilon$ -caprolactone.

**Key words** trimethylene carbonate, caprolactone, copolymers, thermal properties

### 0 引言

近年来, 基于三亚甲基碳酸酯(TMC)、丙交酯、 $\epsilon$ -己内酯(CL)等环酯的生物降解材料已成为国内外研究热点, 并在生物可降解吸收缝合线<sup>[1]</sup>、药物传输体系<sup>[2-4]</sup>、神经导体体系<sup>[5,6]</sup>以及组织工程<sup>[7]</sup>等领域得到一定程度的应用。其中, 聚三亚甲基碳酸酯(PTMC)为合成高分子材料, 具有优良的生物相容性和生物降解性, 适合作为生物医用材料, 已被美国 FDA 批准可应用于临床研究<sup>[8]</sup>。由于 PTMC 在体内的降解速率过快且不能很好地维持其形状<sup>[9]</sup>, 影响了它在生物医药领域的广泛应用。因此, 必须对 PTMC 进行适当的物理和化学修饰以改善其性能, 扩大其应用领域。众所周知, 共聚改性是改善聚合物性能的一种有效途径。由于聚己内酯(PCL)结构规整且柔顺, 结晶能力强且降解速率较慢, 因此将 TMC 与 CL 共聚可提高二者共聚物 P(TMC-co-CL)的可塑性以及药物的透过性, 并且通过调节共聚单体配比可以调控共聚物的力学强度和降解速率, 以满足不同的临床需要。

本实验通过开环聚合制备了组分不同的 P(TMC-co-

CL) 共聚物, 并系统地研究了 P(TMC-co-CL) 的热力学性能, 旨在深入了解 P(TMC-co-CL) 的热力学性能与组成之间的关系, 为 P(TMC-co-CL) 的加工成型, 如模压、挤出、注塑等加工手段提供理论依据, 为制备出性能良好的 P(TMC-co-CL) 产品选择合适的加工条件。

### 1 实验

#### 1.1 试剂和仪器

三亚甲基碳酸酯(TMC): 熔点为 45.0℃, 由山东济南岱罡生物科技有限公司提供, 用前干燥至恒重;  $\epsilon$ -己内酯(CL): 纯度为 99%, 购于美国 Sigma-Aldrich 公司, 使用前用 CaH<sub>2</sub> 干燥并减压蒸馏; 辛酸亚锡: 纯度为 99%, 购于美国 Sigma-Aldrich 公司; 其它为国药化学试剂公司分析纯试剂, 使用前按标准方法处理。

差示扫描量热仪(DSC)、热失重分析仪(TGA)。

#### 1.2 三亚甲基碳酸酯/己内酯共聚物 P(TMC-co-CL) 的制备

P(TMC-co-CL) 按参考文献<sup>[10]</sup>制备:  $\epsilon$ -己内酯在使用

\* 国家科技支撑计划项目(2006BAI03B05)

杨立群: 男, 1982 年生, 博士, 从事功能高分子材料研究 E-mail: yangliqun21@163.com 李建新: 通讯作者 E-mail: jxinl@vip.sina.com

前需在氮气保护下减压蒸馏,收集 60℃、35Pa 的馏分。精确称量 ε-己内酯和三亚甲基碳酸酯置于聚合管中,减压抽真空 3 次,然后直接加入辛酸亚锡(SnOct<sub>2</sub>)催化剂,再次减压抽真空 3 次。真空下封闭后,将聚合管完全浸入硅油中加热,在 130℃本体聚合 24h。产物用 CHCl<sub>3</sub> 溶解,在甲醇中沉析并清洗后,干燥至恒重,得到组成不同的 P(TMC-co-CL) 共聚物(表 1)。

### 1.3 P(TMC-co-CL)热性能的测试方法及条件

采用德国 Nietzsche 公司的 DSC200F3 差示扫描量热仪进行 DSC 测试,用纯铟(In)和纯锌(Zn)标定,在氮气保护下进行测试,升温速率为 10℃/min,测试温度范围为 -100~100℃;采用美国 PE 公司的 Pyris 1 热重分析仪进行 TGA 测试,升温速率为 10℃/min,测试温度范围为 40~650℃,N<sub>2</sub> 为保护气。

## 2 结果与讨论

聚合物的热性能采用 DSC 及 TGA 测试分析,其对应的相转变温度及热分解温度列于表 1,为了消除样品的热历史对聚合物相行为的影响,本研究对聚合物样品进行了 2 次 DSC 升温测试,表 1 中的热分析数据来源于 DSC 的第二次升温曲线。作为典型代表,部分聚合物的 DSC 曲线见图 1。

表 1 P(TMC-co-CL)的组成及相转变温度

Table 1 The composition and phase transition temperatures of P(TMC-co-CL)

No.	n(TMC) : n(CL)/%		T <sub>g</sub> /℃	T <sub>m</sub> /℃	T <sub>d</sub> /℃
	Feeding	Polymer			
1	0 : 100	0 : 100	-65.1	65.0	346.3
2	10 : 90	9.9 : 90.1	-62.3	57.2	312.1
3	20 : 80	21.1 : 78.9	-59.9	39.9	311.3
4	30 : 70	32.5 : 67.5	-58.1	—	311.7
5	40 : 60	37.7 : 62.3	-54.7	—	305.3
6	50 : 50	50.0 : 50.0	-47.7	—	303.7
7	60 : 40	60.6 : 39.4	-42.5	—	301.2
8	70 : 30	69.7 : 30.3	-36.4	—	297.9
9	80 : 20	79.0 : 21.0	-31.2	—	296.8
10	90 : 10	89.7 : 10.3	-23.5	—	294.2
11	100 : 0	100 : 0	-16.2	—	288.7

根据表 1 及图 1 可以看出,所有的 P(TMC-co-CL) 共聚物在加热过程中均只出现 1 个玻璃化转变温度。该结果表明本实验所合成的 P(TMC-co-CL) 共聚物为无规共聚物,不存在嵌段结构,因为二元嵌段聚合物通常具有 2 个玻璃化转变温度<sup>[11]</sup>。此外,DSC 测试结果表明,随着 TMC 含量的增加,P(TMC-co-CL) 共聚物的玻璃化转变温度逐渐上升,温度变化范围为 -65.1~-16.2℃。

玻璃化转变温度是高分子聚合物的重要物理参数,直接影响到材料的使用性能和工艺性能,它与聚合物的分子结构及分子链段的运动有关。P(TMC-co-CL) 不仅结合 PTMC 与 PCL 的性能于一体,还能表现出其它不同于 PTMC 与

PCL 的优异性能。对于二元无规共聚物,F<sub>ox</sub> 根据相应均聚物的玻璃化转变温度,对每种共聚物的玻璃化转变温度进行计算,如式(1)所示。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

式中:W<sub>1</sub>与 W<sub>2</sub>为共聚单元在共聚物组成中的摩尔分数;T<sub>g1</sub>与 T<sub>g2</sub>为相应均聚物的玻璃化转变温度。

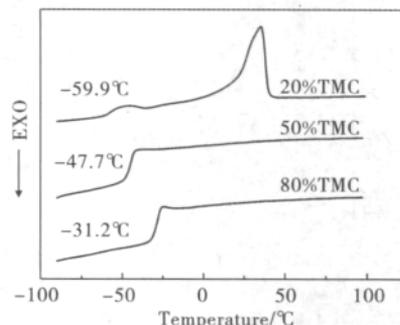


图 1 P(TMC-co-CL)的 DSC 曲线  
Fig. 1 DSC curves of P(TMC-co-CL)

根据 Fox 公式,对每种 P(TMC-co-CL) 共聚物的玻璃化转变温度进行计算。结果表明,随着 TMC 含量的增加,P(TMC-co-CL) 共聚物的玻璃化转变温度逐渐上升,且与 DSC 测试结果接近(图 2)。该结果也证明本实验合成的 P(TMC-co-CL) 共聚物的组成比例与单体投料比几乎一致。

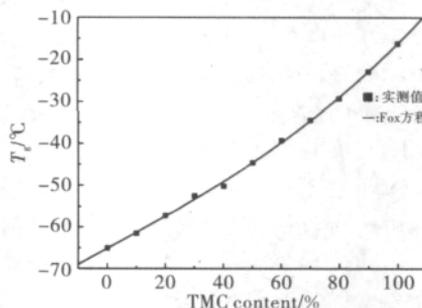


图 2 P(TMC-co-CL)的玻璃化温度随 TMC 含量的变化曲线  
Fig. 2 The glass transition temperature of P(TMC-co-CL) as a function of the TMC content

在升温过程中,PTMC 的 DSC 曲线上没有出现熔融峰,这是由于 PTMC 为无定形聚合物,分子排列与结晶体相比不规则,分子链排列也比较随机,因而不存在熔点。PCL 具有良好的结晶性能,因而 PCL 的 DSC 曲线上具有明显的熔融峰,且熔点达到 65.0℃。对于 P(TMC-co-CL) 共聚物而言,共聚物的结晶性能与共聚物的组成密切相关。当 CL 在共聚物组成中占较大物质的量比(80%)时,共聚物的结晶性能较强,加热时出现熔融峰,且共聚物的熔点随着 CL 含量的增加而逐渐升高。由表 1 可知,当 TMC 在 P(TMC-co-CL) 共聚物中的物质的量分数达到或超过 30%时,共聚物将失去结晶性能而且不存在熔点。这是由于在无规共聚中,含量较高的 TMC 破坏了 CL 分子间的有序排列而导致共聚物无法形成结晶区,使得共聚物以非晶区或无定形区域为主,因而在升

温过程中没有出现熔融吸热峰。

聚合物的热稳定性能是反映该材料耐热性的重要指标,对材料的加工过程有重要影响。聚合物的热稳定性可以采用 TGA 进行测试和表征。测试结果表明,本实验合成的 P(TMC-co-CL) 共聚物的热分解温度均高于 280℃,并且随着 CL 含量的增加呈上升的趋势(图 3),这表明 P(TMC-co-CL) 共聚物具有良好的热稳定性。

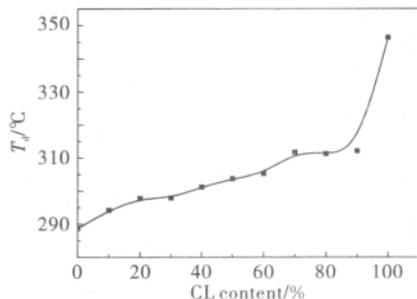


图 3 P(TMC-co-CL) 的热分解温度随 CL 含量的变化曲线  
Fig. 3 Thermal degradation temperature of P(TMC-co-CL) as a function of the CL content

### 3 结论

本实验通过开环聚合制备了 P(TMC-co-CL) 无规共聚物,并利用 DSC 和 TGA 对共聚物的组成及热力学性能进行了验证和测试。结果表明,P(TMC-co-CL) 共聚物的实际组成比例与单体投料比趋于一致,通过调整共聚单体的投料比例可以得到热力学性能不同的共聚物。DSC 测试表明,P(TMC-co-CL) 共聚物的玻璃化温度随着 TMC 含量的增加而升高,熔点随着 CL 含量的增加而上升。TGA 结果显示,P(TMC-co-CL) 具有良好的热稳定性,热分解温度均高于 280℃。研究证明,在 PTMC 分子主链中引入适量的 CL 可以增强聚合物的结晶性能和耐热性能,扩大聚合物的加工温度范围,为 P(TMC-co-CL) 共聚物的热加工成型提供了理论依据。

### 参考文献

1 Hayashi T. Biodegradable polymers for biomedical uses[J].

(上接第 31 页)

- 9 Hua A, Steven A, et al. Nano-encapsulation of furosemide microcrystals for controlled drug release[J]. *Controlled Release*, 2003, 86(2): 59
- 10 Emma L, Lisberth G, et al. In vitro biocompatibility and bioactivity of microencapsulated heparin sulfate[J]. *Biomaterials*, 2007, 28(8): 2127
- 11 Deng S G, et al. A bio-inspired approach to the synthesis of CaCO<sub>3</sub> spherical assemblies in a soluble ternary-additive system[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(23): 11473
- 12 Shen Q, Wei H, Wang L C, et al. Crystallization and aggregation behaviors of calcium carbonate in the presence of poly(vinylpyrrolidone) and sodium dodecyl-sulfate [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(39): 18342

*Progress Polym Sci*, 1994, 19(4): 663

- 2 Ould-Ouali L, Arien A, Rosenblatt J, et al. Biodegradable self-assembling PEG-copolymer as vehicle for poorly water-soluble drugs[J]. *Pharm Res*, 2004, 21(19): 1581
- 3 Zhang Z, Foks M A, Grijpma D W, et al. PTMC and MPEG-PTMC microparticles for hydrophilic drug delivery [J]. *J Controlled Release*, 2005, 101(1-3): 392
- 4 Zhang Y, Zhuo R X. Synthesis and drug release behavior of poly(trimethylene carbonate)-poly(ethylene glycol)-poly(trimethylene carbonate) nanoparticles [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(14): 2089
- 5 Pego A P, Poot A A, Grijpma D W, et al. Copolymers of trimethylene carbonate and ε-caprolactone for porous nerve guides: Synthesis and properties[J]. *J Biomater Sci, Polym Ed*, 2001, 12(1): 35
- 6 Schappacher M, Fabre T, Mingotaud A F, et al. Study of a (trimethylenecarbonate-co-caprolactone) polymer - Part 1: Preparation of a new nerve guide through controlled random copolymerization using rare earth catalysts [J]. *Biomaterials*, 2001, 22(21): 2849
- 7 Seal B L, Otero T C, Panitch A, et al. Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration[J]. *Mater Sci Eng R*, 2001, 34(4-5): 147
- 8 Middleton J C, Tipton A J. Synthetic biodegradable polymers as medical devices[J]. *Med Plast Biomater*, 1998, 5(2): 30
- 9 Engelberg I, Kohn J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study[J]. *Biomaterials*, 1991, 12(3): 292
- 10 Pêgo A P, Zhong Z Y, Dijkstra P J, et al. Influence of catalyst and polymerization conditions on the properties of 1, 3-trimethylene carbonate and ε-caprolactone copolymers [J]. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(5-6): 747
- 11 Shen Y Q, Shen Z Q, Zhang Y F, et al. Novel rare earth catalysts for the living polymerization and block copolymerization of ε-caprolactone [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(26): 8289

(责任编辑 余波)

- 13 Wei H, Shen Q, Zhao Y, et al. On the crystallization of calcium carbonate modulated by anionic surfactants[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 279(3-4): 439
- 14 Wu G X, Ding J, Xue J M. Synthesis of calcium carbonate capsules in water-in-oil-in-water double emulsions[J]. *J Mater Res*, 2008, 23(1): 140
- 15 Luo X, Qiu D, He B, et al. Biodegradable heparin-loaded microspheres: Carrier molecular composition and microsphere structure[J]. *Macromol Biosci*, 2006, 6(5): 373
- 16 Shao Yingya, Liu Xinrong, Yang Xinlin. Novel chitosan microsphere-templated microcapsules suitable for spontaneous loading of negatively charged molecules[J]. *Mater Sci Eng*, 2009, 29(3): 936

(责任编辑 何欣)