

# 两步法溶胶/凝胶型、可降解聚癸二酸甘油酯生物弹性体的制备及表征

刘全勇<sup>1</sup>, 丁涛<sup>1</sup>, 石锐<sup>1</sup>, 田明<sup>1</sup>, 吴友平<sup>1</sup>, 张立群<sup>1,2\*</sup>

(1 北京化工大学, 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室; 2 北京化工大学, 教育部纳米材料重点实验室; 北京 100029)

**关键词:** 生物弹性体; 降解; 溶胶/凝胶; 聚酯

本文第一次两步法合成制备了溶胶/凝胶型、可降解聚癸二酸甘油酯生物弹性体, 并且对其进行了表征。溶胀实验发现: 弹性体是一种低交联度的体系。X-射线衍射 (XRD) 及差热扫描分析 (DSC) 表明: 该弹性体是可结晶的, 同时具有低于 -20 的玻璃化转变温度, 然而在 37 下基本上以无定型态存在。弹性体可结晶的溶胶/凝胶型结构, 使其具有一定的热塑性。弹性体具有一定的吸水率和良好的亲水性。弹性体具有和弹性蛋白相似的力学性能, 这将为材料在生物学上的应用提供一定的力学基础。此外, 降解实验研究结果揭示: 弹性体具有良好的降解性能, 其水解机理具有以表面降解形式为主, 同时融合本体降解的特征。总之, 两步法合成制备的 PGS 弹性体, 让人们对其从新的角度加以进一步的认识, 这将为 PGS 弹性体在生物学领域的应用提供更广阔的发展空间。

可生物降解聚合物在生物学上具有广泛的应用, 在生物材料领域占有积极重要的地位<sup>1-4</sup>。由于人体中许多组织和器官具有弹性, 人们也逐渐认识到组织工程支架材料力学刺激对组织再造功能的重要性,<sup>5-7</sup> 可降解生物弹性体将成为可生物降解聚合物发展的一个重要分支, 最近已得到人们特别的关注<sup>6</sup>。

可降解生物弹性体有热塑性和热固性两种类型。热塑性弹性体一般是指具有软段和硬段微相分离结构的链段化共聚物<sup>8,9</sup>, 而热固性弹性体一般是星形预聚物的交联化产物<sup>10-12</sup>。总之, 通过不同的制备方法将获得具有不同结构和性能的可生物降解的热塑性和热固性弹性体。<sup>13-15</sup> Yadong Wang 等人利用甘油和癸二酸单体 (摩尔比 1/1) 通过熔融缩聚反应, 合成了一种可生物降解、热固性聚酯生物弹性体 (PGS)<sup>14, 15</sup>。该 PGS 弹性体具有优良的生物相容性、弹性和降解性能。

本团队在对该反应体系进行前期研究的过程中发现, 可以一步法直接合成出组成为溶胶/凝胶、具有一定的热塑性、可降解的 PGS 生物弹性体。<sup>16</sup> 但是, 通过该方

法合成的 PGS 弹性体综合性能还不优越。在本篇文章中，提出了两步法合成溶胶/凝胶型、热塑性 PGS 弹性体的制备工艺，在一定程度上提高了弹性体的综合性能，将大大推动 PGS 生物弹性体的发展。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

甘油，含量 99.0%；癸二酸，含量 99.0%；四氢呋喃，分析纯；去离子水，pH = 7.4 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)，实验室自制。

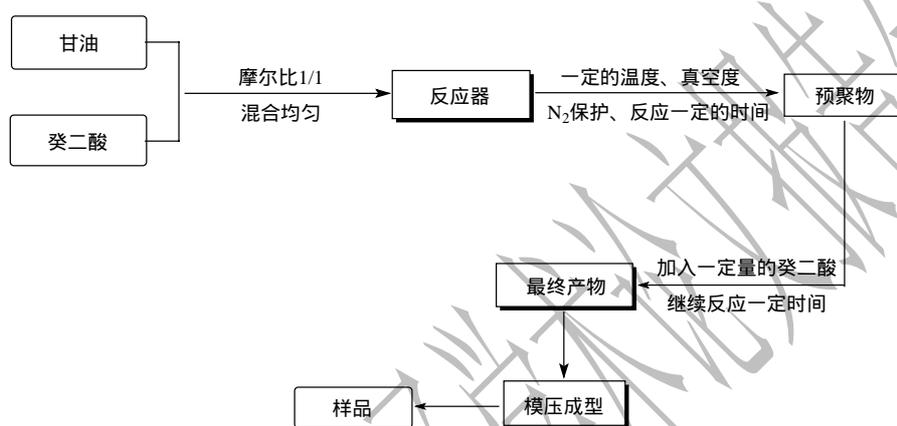


Figure 1 The technics of two-step preparation about PGS elastomer.

### 1.2 两步法合成 PGS 弹性体的制备工艺

如图 1 所示，先按摩尔比 1/1 制得预聚物，然后按总摩尔比 2/2.5 (甘油/癸二酸) 加入癸二酸，反应得到一定交联程度的产物。将产物先热压后冷压，制成 1mm 厚的样片。用圆筒形裁刀裁成直径为 10mm 的小圆片，待用。注：后面提到的小圆片都是指这种规格。

### 1.3 预聚物的表征

以氯仿作溶剂，对预聚物进行  $^1\text{H}$  NMR 测试。以聚苯乙烯为标样，四氢呋喃为流动相，作凝胶渗透色谱 (GPC) 分析。

### 1.4 弹性体的表征

PGS 薄膜剪碎后与溴化钾压片，作红外光谱 (FTIR) 分析；利用四氢呋喃为溶剂，称重法测溶胶含量和溶胀度，并在室温下测弹性体的吸水率 (所用时间均为 24 小时)；通过 X 射线衍射仪 (XRD) 和差热扫描量热仪 (DSC) 分析弹性体的结晶情况；弹性体的力学性能是按 ISO/DIS 37 - 1990 三型标准哑铃形试样 (厚 1mm，宽 2mm) 测试的，伸长变形基于的变形距离为 15mm；利用接触角测定仪测定弹性

体的水接触角，并在 pH = 7.4 的磷酸盐缓冲溶液中、37 °C 的条件下考察弹性体的降解情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预聚物分析

GPC 测试表明，预聚物的数均分子量为 1681，分子量分布系数为 1.6。<sup>1</sup>H NMR 研究结果表明，产物分子链中残余大量的羟基（29.02%），这将为第二步反应的继续进行提供条件。

### 2.2 弹性体分析

#### 2.2.1 IR 谱图分析

弹性体的红外光谱结果表明弹性体存在羧基和羟基，这些基团的存在将赋予弹性体良好的表面性能和生物相容性。

#### 2.2.2 溶胶含量、溶胀度以及吸水率

弹性体溶胶含量为 61.87%，溶胀度为 2112.57%，表明 PGS 弹性体，在组成上溶胶的含量占大部分，从结构上分析是一个交联度较小的体系。

吸水率  $U_1=8.24\%$ （干燥前）， $U_2=11.67\%$ （干燥后），所制备的弹性体具有一定的吸水性，这将大大有利于材料的降解。

#### 2.2.3 结晶性能及玻璃化转变

XRD 分析和 DSC 测试结果表明：弹性体是可以结晶的，存在 -14.3 °C 和 23.4 °C 两个结晶温度，0 °C 以下的结晶主要来自弹性体凝胶的贡献，而在室温附近的结晶则源于弹性体溶胶。弹性体溶胶和凝胶的共同存在，形成了一种半互穿聚合物网络；溶胶贯穿于有限的凝胶网络当中，在一定程度上影响凝胶在低温下的结晶。此外，还可以知道弹性体玻璃化转变温度低于 -20 °C。

#### 2.2.4 力学性能

弹性体的拉伸强度为  $0.6054 \pm 0.0603$  MPa，弹性模量为  $0.5477 \pm 0.2310$  Mpa，断裂伸长率为  $236.62 \pm 31.44\%$ 。弹性体具有与弹性蛋白相似的力学性能<sup>17</sup>，这将为弹性体在生物医学材料领域的应用奠定一定的力学基础。

#### 2.2.5 表面性能及体外降解性能

弹性体空气中水接触角为 37.8 °，材料具有优越的亲水性。图 2 是弹性体在 37 °C 磷酸盐缓冲溶液中降解后失重随时间的变化曲线。图 3 是经历不同降解时间（0 天、1 天、2 天、6 天、20 天）后弹性体的结晶曲线。结果表明：第一，弹性体主要是由溶胶组成的，因此，它的降解主要反映的是溶胶的降解；第二，弹性体溶胶和

凝胶共存所形成的半互穿聚合物网络，决定了溶胶的降解必然要受到凝胶网络的限制；第三，弹性体室温下能结晶的部分在降解的过程中优先被降解出来。

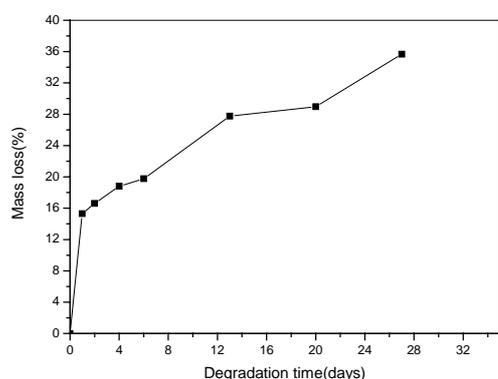


Figure 2 Mass loss-time curve of elastomer.

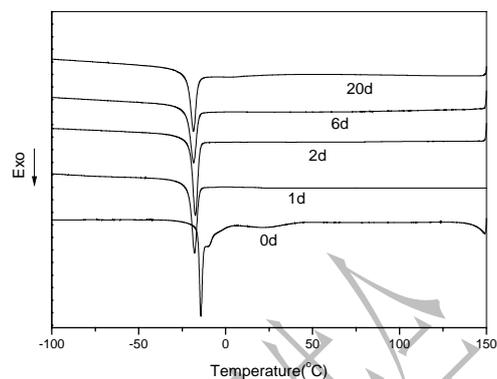


图 3 DSC crystallization curve of residue undergoing degradation after : 0d , 1d , 2d , 6d , 20d .

### 3 结论

本文两步法成功地合成制备了聚癸二酸甘油酯弹性体，其溶胶的含量达到了 60 % 以上，形成了溶胶/凝胶型半互穿聚合物网络，是一种低交联度的、可结晶型弹性体。在室温下具有结晶区域和无定型区域组成的微相分离结构，而在 37 温度下基本上以无定型态存在。弹性体可结晶的溶胶/凝胶型结构，使其具有一定的热塑性。弹性体具有一定的吸水率和良好的亲水性。弹性体具有和弹性蛋白相似的力学性能；此外，体外降解实验研究结果揭示：弹性体具有良好的体外降解性能。

### 参考文献：

- (1) John, P. Fisher; Theresa, A.; David, Dean; Antonios, G. Mikos. *Biomacromolecules* 2003,4:1335.
- (2) Yasuhiko, Lwasaki; Chigusa, Nakagawa; Michiko, Ohtomi; Kazuhiko, Lshihara; Kazunari, Akiyoshi. *Biomacromolecules* 2004,5:1110.
- (3) Engelmayr, Jr.; George, C.; Daniel, K.; Hildebrand; Fraser, W.H.; Sutherland, J.; E. Mayer Jr.; Michael S.S. *Biomaterials* 2003,24:2523.
- (4) Calandrelli, L.; Immirzi, B.; Malinconico, M.; Volpe, M. G.; Oliva, A.; Della, Ragione, F. *Polymer* 2000,41:8027.
- (5) Jian, Yang; Antonio, R. Webb; Guillermo, A. Ameer. *Adv. Mater.* 2004,16(6):511.
- (6) B. Amsden; S. Wang; U. Wyss. *Biomacromolecules* 2004,5:1399.
- (7) Deschamps, A. A.; Grijpma, D. W.; Feijen, J. *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.* 2002, 12(13):1337.
- (8) Deschamps, A. A.; Grijpma, D. W.; Feijen J. *Polymer* 2001, 42:9335.
- (9) Fakirov, S.; Goranov, K.; Bosvelieva, E.; Du, Chesne, A. *Makromol.Chem.* 1992,193:2391.

- 
- (10) Graessley, W. W.; Roovers, J. *Macromolecules* 1979, 12: 959.
- (11) Michael, A.; Carnahan; Mark W. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123:2905.
- (12) Robson, F.; Storey; Stephen, C.; Warren, C. J. Allison; Puckett, A. D. *Polymer* 1997, 26(38):6295.
- (13) Kylma, J.; Seppala, J. *Macromolecules* 1997, 30:2876.
- (14) Wang, T.; Ameer, G. A.; Sheppard, B. J.; Langer R. *Nat. Biotechnol.* 2002, 20:602.
- (15) Yadong, W.; Yu, M. K.; R. Langer. *J. Biomed. Mater. Res.* 2003, 66A:192.
- (16) Quanyong Liu; Ming Tian; Tao Ding; Rui Shi; Liqun Zhang. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, in press.
- (17) Judit, E. Puskas; Yaohong, Chen; *Biomacromolecules*, 2004,5(4):1141.

**Preparation and Characterization of a degradable  
Poly(glycerol-sebacate) Bioelastomer Composed of Sol and Gel by  
Two-Steps**

**Quanyong Liu<sup>1</sup>, Tao Ding<sup>1</sup>, Shui Shi<sup>1</sup>, Ming Tian<sup>1</sup>, Youping Wu<sup>1</sup>, Liqun Zhang<sup>1,2</sup> \***

<sup>1</sup> *The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology*

<sup>2</sup> *The Key Laboratory for Nano-materials, Ministry of Education, Beijing 100029,  
E-mail: zhangliqunhp@yahoo.com*

**Keywords:** bioelastomer; degradable; sol and gel; polyester

A degradable poly(glycerol-sebacate) (PGS) bioelastomer composed of sol and gel has been prepared by two-steps and characterized in this paper. Swelling experiments display that its crosslinking degree is low. X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis show the elastomer is crystallizable and exists glass transition temperature below -20 °C; but at near 37 °C, the state of elastomers alters and is almost amorphous. The structure with crystallizable sol and gel makes the elastomer exhibit some thermal-processing ability such as molding-shaping. The elastomer that includes many hydroxyl and carboxyl groups, is very hydrophilic and can absorb water to a certain extent. The mechanical properties of the elastomer is similar to elastin. In vitro degradation test proves it has good degradation, and the hydrolytic mechanism is mainly surface degradation with bulk degradation together. In conclusion, the PGS elastomer prepared by two-steps will let people recognize it deeply from new points and speed its development in biomedical fields.