

可生物降解杂化水凝胶的光交联制备及其结构与性能*

赵三平^a, 马栋^a, 廖苑君^a, 张黎明^{a,**}, 杨川^b, 严励^b

^a中山大学高分子研究所, 广州 510275; ^b中山大学附属第二医院, 广州 510120

关键词: 杂化水凝胶, 光聚合, 多糖衍生物, 两亲嵌段共聚物, 生物降解

基于脂肪族聚酯和聚乙二醇(PEG)的两亲嵌段共聚物水凝胶, 具有优良的生物相容性, 已在药物释放、医药敷料、组织工程、细胞培养、膜分离及伤口愈合等方面获得重要应用, 但目前该类材料尚存在生物降解性较差、力学强度较弱, 缺乏反应性功能基团等不足。为此, 我们以丙烯酸酯封端的聚乙二醇/聚己内酯两亲嵌段共聚物和羟丙基瓜尔胶衍生物为主要原料, 利用光聚合交联技术制备一类兼备天然和合成高分子各自优势的可生物降解杂化型水凝胶。

首先, 在 Ar 保护及磁力搅拌下, 以 PEG 和辛酸亚锡为共引发剂, 引发己内酯 (CL) 开环聚合, 通过控制 CL 和 PEG 的摩尔投料比, 合成了聚乙二醇/聚己内酯两亲嵌段共聚物, 然后以丙烯酸酯封端, 制备出可光聚合的大分子单体。有关合成路线如下:

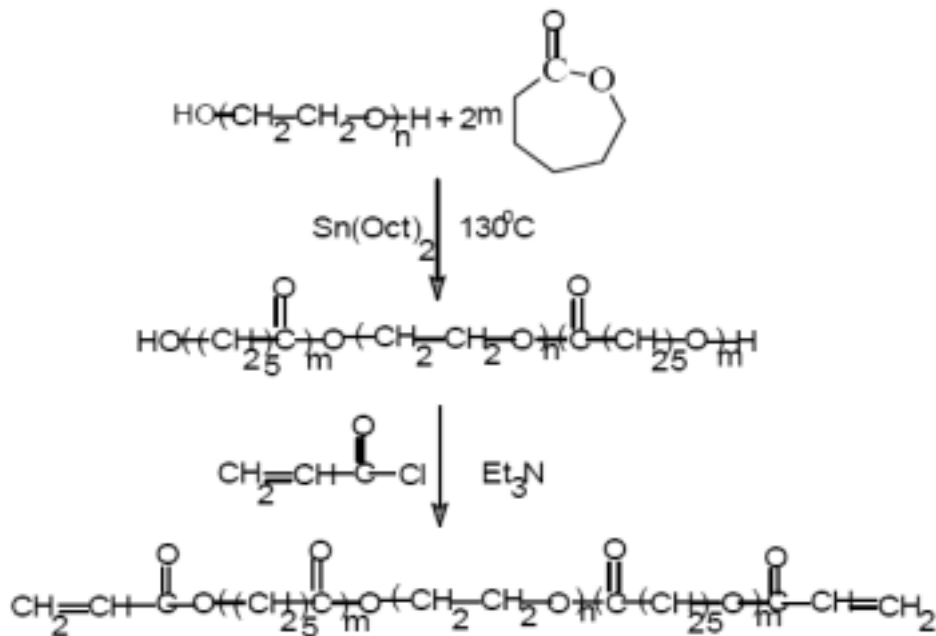


图 1 为丙烯酸酯封端后得到的大分子单体核磁谱图。在位移 6.0ppm 左右出现八重峰, 属于 ABX 型烯键的三个质子峰, 由于峰间的重叠, 没有出现典型的十

二重峰；在位移 4.15ppm 处出现的三重峰 m，为端基-CH₂-OCO-中氢的质子峰，由此表明所需的大分子单体已被合成。

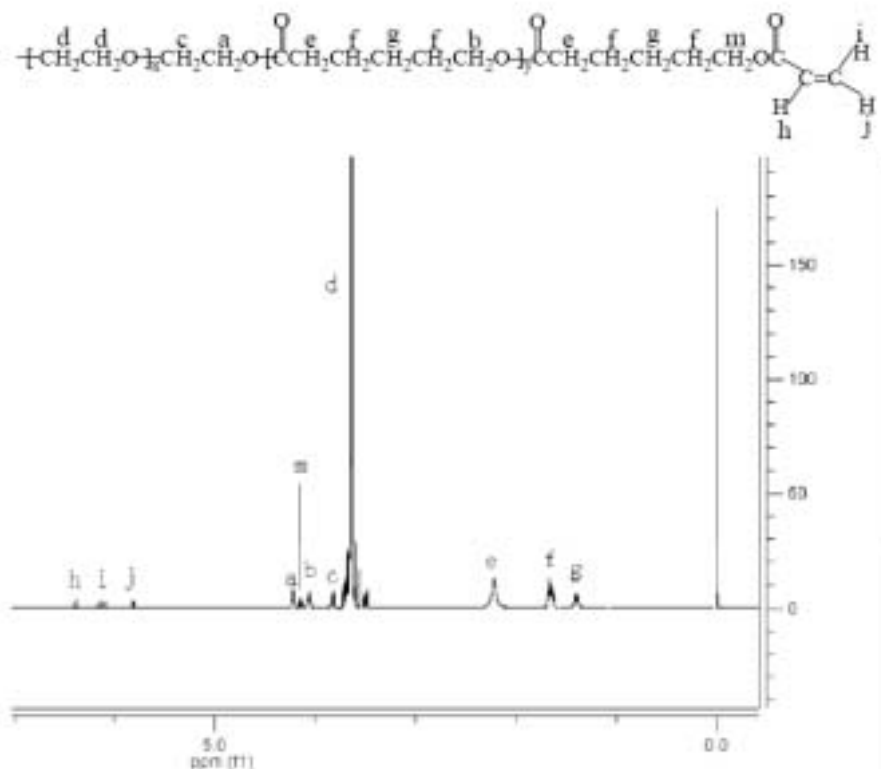


Figure 1 ¹H-NMR spectrum of the macromonomer

将所得大分子单体(PEG-C)与羟丙基瓜尔胶(HPGG)按表 1 所示用量配比溶于蒸馏水中，向其中加入少许引发剂溶液(2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮溶于 1-乙烯基-2-吡咯烷酮所得溶液)，搅拌均匀；然后将配好的溶液涂在载玻片上，用波长为 365nm 的紫外光照射(距离 5cm 左右，光强 0.06mW/cm²)，即可迅速生成水凝胶。借助 FTIR、TG 等手段，对所得杂化水凝胶的结构进行了表征。

Table 1 Preparation of the hybrid hydrogel s

Sample no.	PEG-C (g)	HPGG (g)	H ₂ O (g)
GP-0	0.50	0	0.50
GP-1	0.50	0.50	1.0
GP-2	0.50	0.25	1.0
GP-3	0.50	0.10	1.0
GP-4	0.50	0.05	1.0

为探讨羟丙基瓜尔胶对水凝胶结构的影响，采用 WXR D 对干胶粉末进行了分析(见图 2)，发现 HPGG 的加入破坏了 PEG 的结晶性，这与 DSC 测试结果(未列出)相吻合。

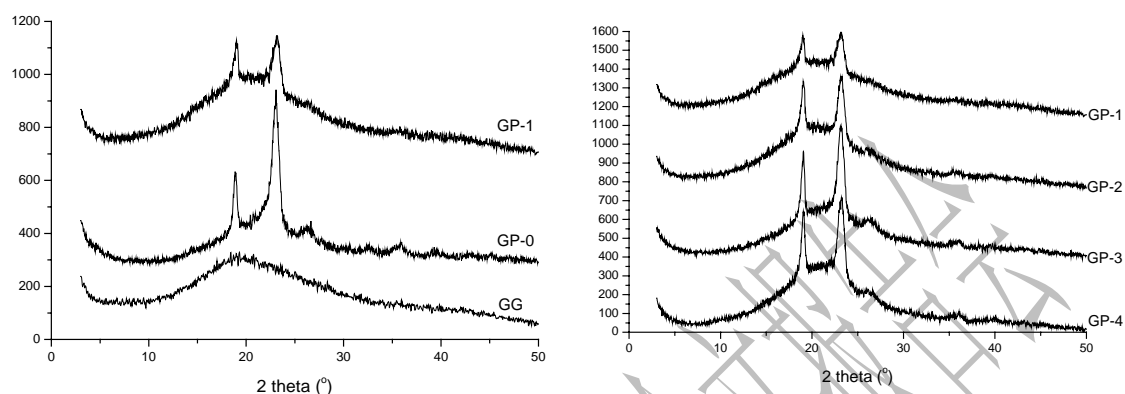


Figure 2 WXR D spectra of the dried hydrogel samples

对水凝胶样品中水的存在状态进行考察，结果见表 2。从表中看出，引入 HPGG 后，可冻结结合水含量明显减少，且随 HPGG 用量增大，过渡态结合水含量随之减少，结合水和自由水的含量也相应发生变化，由此表明 HPGG 的引入改变了水凝胶中水的含量及分布。

Table 2 The state of water in the hydrogel samples swollen in distilled water

Sample no.	Total water /%	Freezing water /%	Free water /%	Nonfreezing water /%
GP-0	90.6	2.2	87.2	1.2
GP-3	92.3	0.38	76.0	15.9
GP-1	93.8	0.12	74.8	18.9

图 3 给出了干胶在室温条件下的溶胀比随时间变化曲线。从图中看到，羟丙基瓜尔胶的引入影响水凝胶的溶胀速率及平衡溶胀比；不加 HPGG 的干胶(GP-0)的溶胀速率最快，大约 20 分钟左右就基本达到溶胀平衡；随着 HPGG 用量的增多，水凝胶的溶胀速率变慢，但平衡溶胀比增大。

此外，还考察了杂化水凝胶的力学与药物控释性能。

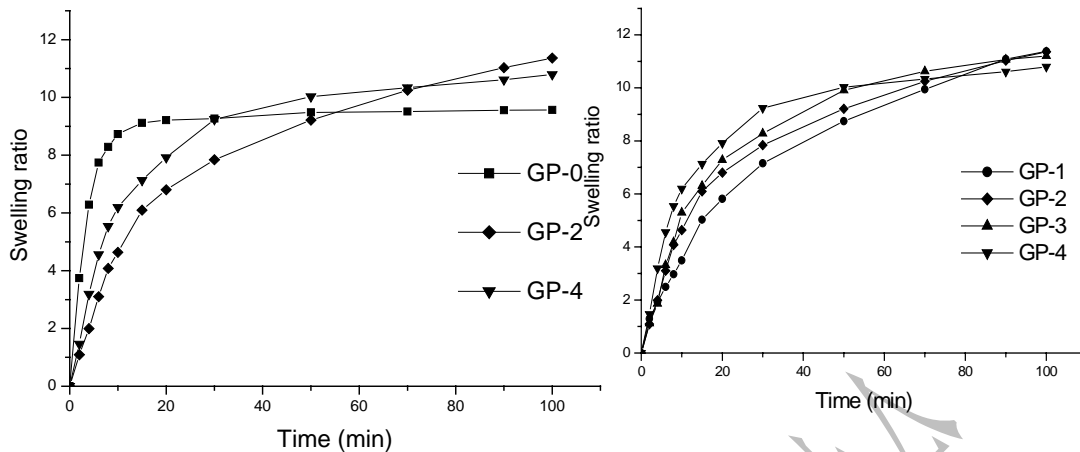


Figure 3 Swelling kinetics of the hydrogel samples in distilled water (25 °C)

Preparation of Biodegradable Hybrid Hydrogels by UV Crosslinking and Their Structure and Properties

San-Ping Zhao^a, Dong Ma^a, Yuan-Jun Liao^a, Li-Ming Zhang^{a,**}

Chuan Yang^b, Li Yan^b

^a*Institute of Polymer Science, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;*

^b*2nd Affiliated Hospital, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510120*

Abstract: Biodegradable hybrid hydrogels based on hydroxypropyl guar gum (HPGG) and photopolymerizable acrylate-terminated CL-PEG-CL macromers were prepared by UV irradiation techniques. Their structure and properties were investigated by FTIR, DSC, TGA, WAXD and water adsorption tests. It was found that the introduction of HPGG affected the states of water and distribution in the swollen hydrogels, lowered the crystallinity of PEG segment and increased the equilibrium water contents of the hydrogels. In addition, the mechanical and drug controlled-release properties were studied also.

Keywords: Hybrid hydrogel UV polymerization Polysaccharide derivatives Amphiphilic block copolymer Biodegradability

* 教育部留学回国人员基金项目 and 卫生部部属医疗机构临床学科重点项目

** 通讯联系人。Tel.: 020-84112354; ceszlm@zsu.edu.cn