

# 一种新型可生物降解聚酯弹性体的制备及性能

刘全勇<sup>1,2</sup>, 谭天伟<sup>2</sup>, 翁靖一<sup>1</sup>, 田伟<sup>3</sup>, 张立群<sup>1</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, 北京 100029;
2. 北京化工大学北京市生物加工过程重点实验室, 北京 100029;
3. 北京大学第四临床医学院, 北京积水潭医院, 北京 100035)

**摘要:** 制备了一种新型的、可生物降解聚(癸二酸-甘油-柠檬酸)酯弹性体(PGSC), 并对其结构、组成、力学性能、热性能、生物降解性能进行了表征。PGSC 弹性体的组成和性能, 可以通过控制后期的热交联时间进行调节; 而结构中存在的氢键作用, 则大大影响了材料的热性能和生物降解性能。该弹性体期望被用作术后防粘连膜、诱导组织再生膜、药物缓释载体等方面。

**关键词:** 弹性体; 聚酯; 生物降解; 制备

中图分类号: TQ334.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)08-0049-04

## Preparation of a novel biodegradable polyester elastomer and its properties

LIU Quan-yong<sup>1,2</sup>, TAN Tian-wei<sup>2</sup>, WENG Jing-yi<sup>1</sup>, TIAN Wei<sup>3</sup>, ZHANG Li-qun<sup>1</sup>

- (1. Beijing Key Laboratory of Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Key Laboratory of Bioprocess, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. Department of Spine Surgery, Beijing Jishuitan Hospital, the Fourth Clinical Medical College of Peking University, Beijing 100035, China)

**Abstract:** A novel biodegradable poly (sebacate-glycerol-citrate) (PGSC) elastomer is prepared, and its structure, composition, performances such as mechanical properties, thermal-properties and biodegradability are characterized. The composition and properties of prepared PGSC elastomer can be adjusted by controlling the thermal-curing time. Hydrogen bonding action exists in the materials, which greatly influences the thermal-properties and biodegradability. It is expected that PGSC elastomers can be used as anti-conglutination films in surgery, guided tissue regeneration membranes and drug delivery matrixes.

**Key words:** elastomer; polyester; biodegradable; preparation

线型聚酯生物材料由于其具有优良的生物相容性和可降解性能, 一直得到广泛研究<sup>[1-3]</sup>, 如聚己内酯( $\epsilon$ -PCL)、聚乳酸(PLA)、聚乙交酯(PGA)、以及它们的共聚物已经应用在硬组织工程支架、药物缓释载体、手术缝合线等方面<sup>[4-5]</sup>。可生物降解聚酯弹性体材料具有“优良的柔韧性、网络结构的稳定性、与人体组织(特别是软组织)模量的匹配性”三大特征, 在医学领域, 特别是在各种医用膜、软组织工程修复等方面, 展示出良好的应用前景<sup>[6-12]</sup>。笔者课题组先后报道了热塑性聚(癸二酸-甘油)酯(TMPGS)弹性体<sup>[13-15]</sup>、聚(1,2-丙二醇-癸二酸-柠檬酸)酯(PPSC)弹性体<sup>[16]</sup>。在本文中, 笔者在制备

一定分子质量的聚(癸二酸-甘油)酯预聚体的基础上, 通过柠檬酸进行交联制备出了聚(癸二酸-甘油-柠檬酸)酯(PGSC)弹性体, 并对其结构、组成、力学性能、热性能、生物降解性能进行了表征。该弹性体材料期望被用作术后防粘连膜、诱导组织再生膜、药物缓释载体等方面。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

甘油、一水柠檬酸、癸二酸、四氢呋喃, 分析纯, 均直接使用。凝胶渗透色谱仪(GPC), 美国 Waters 公司; 全反射红外光谱仪(ATR-FTIR), Nicolet Nexus

收稿日期: 2008-05-19

基金项目: 北京市自然科学基金(2061002)资助

作者简介: 刘全勇(1978-), 男, 博士, 主要从事生物医用高分子材料、聚酯弹性体的合成与制备等方向的研究, liu-quanyong@126.com; 张立群(1969-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事弹性体科学与工程领域的研究, 通讯联系人, 010-64421186, zhanglq@mail.buct.edu.cn。

670 型; CMT4104 型电子拉力机, 深圳 SANS 有限公司; 差热扫描量热仪 (DSC), NETZSCH DSC-204-F1 型。

## 1.2 弹性体的合成与制备

按  $n(\text{甘油}):n(\text{癸二酸})=1:1$  预先在反应瓶中将甘油和癸二酸混合均匀, 之后加热并抽真空, 使反应单体在  $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2\text{ kPa}$  的条件下熔融; 当反应单体完全熔融后, 保持温度不变, 开动磁力搅拌器, 同时调节压强在  $1\text{ kPa}$  下继续反应; 反应一定时间、获得一定分子质量的聚(癸二酸-甘油)酯 (PGS) 预聚物之后, 降温到  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、保持压强不变, 按总摩尔比  $n(\text{甘油}):n(\text{癸二酸}):n(\text{柠檬酸})=4:4:1$  加入柠檬酸, 反应  $1\text{ h}$  后即得可模压混合物。整个反应过程中一直通入氮气。

将上述得到的可模压混合物倒进  $1\text{ mm}$  深的模具框中, 铺平; 之后将该模具框放入温度保持在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中固化成型; 经过不同的热交联时间 ( $8$ 、 $10$ 、 $12$ 、 $14\text{ h}$ ) 的反应, 即得到所需要的 PGSC 弹性体。将 PGSC 弹性体膜从模具框上揭下, 待用。

## 1.3 PGS 预聚物和 PGSC 弹性体的表征

以四氢呋喃为流动相、聚苯乙烯为标准样, 利用凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定 PGS 预聚物的数均分子量 ( $M_n$ )、重均分子量 ( $M_w$ ) 和分子量分布 (PDI)。

利用全反射红外光谱仪 (ATR-FTIR) 测试 PGSC

弹性体膜的红外光谱; 以四氢呋喃为溶剂, 通过溶胀实验测定弹性体的溶胶含量和溶胀度; 按照 ISO/DIS 37-1990 三型标准测定 PGSC 弹性体的力学性能; 利用差热扫描量热仪 (DSC) 测试 PGSC 弹性体及其对应凝胶 (以四氢呋喃为溶剂, 抽出溶胶) 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。保持温度  $37\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下, 测试 PGSC 弹性体样片 (厚  $1\text{ mm}$ 、 $\Phi 10\text{ mm}$ ) 在  $\text{pH}=7.4$  的磷酸盐缓冲溶液中的降解失重情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PGS 预聚物的分子量

PGS 预聚物的  $M_n$ 、 $M_w$  和 PDI 分别为  $950\text{ g/mol}$ 、 $2\ 500\text{ g/mol}$ 、 $2.63$ 。实验中在无催化剂的条件下, 控制预聚物分子量在一个较小的值, 有利于保持其分子量分布较小和体系黏度较低, 从而有利于下一步实验的进行。

### 2.2 PGSC 弹性体的分析

#### 2.2.1 红外光谱

图 1 为经过不同热交联时间 PGSC 弹性体的红外光谱, 其主要的吸收峰波数列在表 1 中。所有材料的吸收峰位置都是接近的, 说明材料都具有相同的主链化学结构。波数  $1\ 730.24$ 、 $1\ 159.79\text{ cm}^{-1}$  对应酯基的吸收峰表明结构中酯键的形成。波数  $3\ 462.19\text{ cm}^{-1}$  处  $-\text{OH}$  的吸收峰为较宽的、处于较低波数的峰, 说明材料结构中存在较强的氢键作用。

(上接第 48 页)

## 参考文献

- [1] Kim C, Hung Y C, Brackett R E, *et al.* Inactivation of *Listeria monocytogenes* biofilms by electrolyzed oxidizing water[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2001, 25:91.
- [2] Kim C, Hung Y C, Brackett R E, *et al.* Efficacy of electrolyzed oxidizing water in inactivating *Salmonella* on alfalfa seeds and sprouts[J]. *Journal of Food Protection*, 2003, 66:208.
- [3] Morita C, Sano K, Morimatsu S, *et al.* Disinfection potential of electrolyzed solutions containing sodium chloride at low concentrations[J]. *Journal of Virological Methods*, 2000, 85:163.
- [4] Suzuki T, Itakura J, Watanabe M, *et al.* Inactivation of *Staphylococcal enterotoxin:A* with an electrolyzed anodic solution[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2002, 50:230.
- [5] Suzuki T, Noro T, Kawamura Y, *et al.* Decontamination of aflatoxin-forming fungus and elimination of aflatoxin mutagenicity with electrolyzed NaCl anode solution[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2002, 50:633.
- [6] Al-Haq M I, Seo Y, Oshita S, *et al.* Disinfection effects of electrolyzed oxidizing water on suppressing fruit rot of pear caused by *Botryosphaeria berengeriana*[J]. *Food Research International*, 2002, 35(7):657.
- [7] Russell S M. The effect of electrolyzed oxidative water applied using electrostatic spraying on pathogenic and indicator bacteria on the surface of eggs[J]. *Poultry Science*, 2003, 82:158.
- [8] Koseki S, Yoshida K, Kamitani Y, *et al.* Influence of inoculation method, spot inoculation site, and inoculation size on the efficacy of acidic electrolyzed water against pathogens on lettuce[J]. *Journal of Food Protection*, 2003, 66:2010.
- [9] Sharma R R, Demirci A. Treatment of *Escherichia coli* O157:H7 inoculated alfalfa seeds and sprouts with electrolyzed oxidizing water[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2003, 86:231.
- [10] Okull D O, Laborde L F. Activity of electrolyzed oxidizing water against *Penicillium expansum* in suspension and on wounded apples[J]. *Journal of Food Science*, 2004, 69:23.
- [11] Shun-Yao Hsu. Effects of flow rate, temperature and salt concentration on chemical and physical properties of electrolyzed oxidizing water[J]. *Journal of Food Engineering*, 2005, 66:171.
- [12] 任占冬, 易嘉玲, 张奇, 等. 酸性氧化电位水的制备[J]. *水处理技术*, 2006, 23(6):423.
- [13] 任占冬, 朱玉婵, 张奇, 等. 氧化电位水制备工艺的考察[J]. *中国医院药学杂志*, 2007, 27(9):1241. ■

波数 1 130.58、1 099.65、1 052.40  $\text{cm}^{-1}$ 对应的吸收峰分别证明了结构中存在  $\gamma$ -OH、 $\beta$ -OH、 $\alpha$ -OH, 这些羟基的存在是结构中氢键形成的主要原因, 同时将赋予材料优越的可修饰改性的能力, 例如链接生物大分子以提高材料的生物相容性。随着热交联时间的延长, 波数 2 958.69、2 850.51  $\text{cm}^{-1}$ 处—CH<sub>2</sub>、—CH的吸收峰和 3 462.19  $\text{cm}^{-1}$ 处—OH的吸收峰强度都约有减少, 表明 PGS 预聚物与柠檬酸之间的反应程度在逐渐增大。

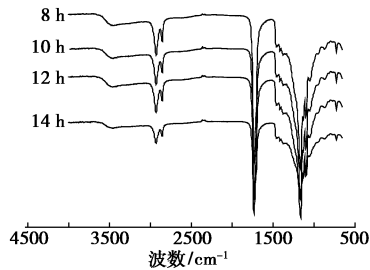


图1 不同热交联时间 PGSC 弹性体的红外光谱

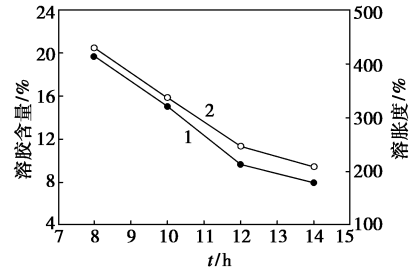
表1 不同热交联时间 PGSC 弹性体的红外吸收峰

基团	热交联时间/h			
	8	10	12	14
醇羟基	3474.22	3471.64	3462.19	3459.62
—CH <sub>2</sub>	2928.69	2928.69	2930.41	2932.13
—CH	2850.51	2850.51	2850.51	2850.51
羧羟基	—	—	—	—
酯羰基	1730.24	1730.24	1730.24	1730.24
羧基 C—O	—	—	—	—
—C—O—C	1159.79	1161.51	1159.79	1159.79
C—O( $\gamma$ -OH)	1130.58	1130.58	1130.58	1130.58
C—O( $\beta$ -OH)	1099.65	1099.65	1099.65	1099.65
C—O( $\alpha$ -OH)	1050.68	1052.40	1052.40	1052.40
—CH <sub>2</sub>	725.08	725.08	725.08	725.08

2.2.2 溶胶含量和溶胀度

从图2可以发现, 与文献[13,15]报道的 TMPGS 弹性体相比, PGSC 弹性体的溶胶含量(7.92% ~ 19.70%)和溶胀度(208.67% ~ 429.83%)都大大减小, 这说明柠檬酸单体较癸二酸具有更强的反应活性, 柠檬酸的加入将明显提高材料的交联密度; 而随着热交联时间的延长, 材料的溶胶含量和溶胀度都减小, 这表明更多的溶胶逐渐转变到凝胶网络中, 从而增大了材料的交联密度; 在所控制的热交联时间内, 材料的溶胶含量和溶胀度呈线性变化, 这说明材料的组成和交联密度在一定范围内可以通过调节热

交联时间进行线性控制。结合红外光谱分析结果, PGSC 弹性体在结构上只是发生微小的变化, 但是材料的组成和交联密度却发生了较大的改变。



1—溶胶含量; 2—溶胀度

图2 弹性体溶胶含量和溶胀度随热交联时间的变化

2.2.3 力学性能

表2列出了 PGSC 弹性体的拉伸强度( $\delta$ )、弹性模量( $E$ )、断裂伸长率( $\epsilon$ )和永久变形( $S_p$ )。可以知道, 与 TMPGS 弹性体的强度(0.1 ~ 0.7 MPa)和模量(0.05 ~ 0.70 MPa)相比, PGSC 弹性体的强度和模量有较大的提高, 这是由于材料的溶胶含量和交联密度大大提高的缘故。随着热交联时间的延长, 材料的强度和模量逐渐增加, 断裂伸长率则不断减小, 这主要是因为材料的溶胶含量减小和交联密度增大共同作用的结果。弹性体的永久变形均为零, 表明材料具有极好的回弹性。

表2 不同热交联时间 PGSC 弹性体的力学性能

热交联时间/h	$\delta$ /MPa	$E$ /MPa	$\epsilon$ /%	$S_p$ /%
8	0.76 ± 0.07	1.03 ± 0.10	106.50 ± 5.26	0
10	0.84 ± 0.08	1.43 ± 0.22	86.01 ± 4.83	0
12	0.97 ± 0.05	2.07 ± 0.15	65.05 ± 3.55	0
14	1.46 ± 0.06	3.26 ± 0.18	62.21 ± 3.22	0

2.2.4 热性能

PGSC 弹性体的 DSC 吸热曲线显示, 随着热交联时间的延长, PGSC 弹性体的玻璃化转变温度( $T_g$ )在逐渐增大(-16.8 ~ -11.9 $^{\circ}\text{C}$ ), 说明热交联时间延长的最终结果, 是限制了材料中分子链段的运动。

表3列出了 PGSC 弹性体及其对应凝胶的玻璃化转变温度。凝胶的  $T_g$  也是随着热交联时间的延长而增大, 这主要是归因于凝胶交联密度的增大。弹性体中溶胶的存在大大提高了材料的玻璃化转变温度, 比对应凝胶的高 10 $^{\circ}\text{C}$ 左右。通过 GPC 测得溶胶的数均分子量  $M_n$  为 551 ~ 668 g/mol、重均分子量  $M_w$  为 1 088 ~ 1 565 g/mol, 一般如果该分子质

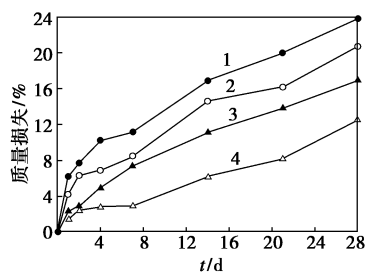
量的溶胶分子在材料中起增塑剂的功能时,将降低材料的  $T_g$ ,而这里的结果恰恰相反。笔者认为 PGSC 弹性体中溶胶与凝胶之间形成的强的氢键作用大大限制了材料中分子链段的运动,从而使弹性体的  $T_g$  比对应的凝胶大大提高。从热交联时间 8 h 延长到 14 h,弹性体的  $T_g$  增加了 4.9℃,而对应凝胶的  $T_g$  只提高了 2.6℃,这说明弹性体的玻璃化转变温度的提高是凝胶交联密度的增加和溶胶/凝胶间氢键的形成共同作用的结果,而且溶胶/凝胶间强的氢键作用对弹性体  $T_g$  提高的贡献,具有与凝胶交联密度增大致使  $T_g$  提高相接近的效果。

表 3 不同热交联时间 PGSC 弹性体及其对应凝胶的  $T_g$  /℃

PGSC	8 h	10 h	12 h	14 h
弹性体	-16.8	-15.7	-15.0	-11.9
凝胶	-26.6	-25.3	-24.9	-24.0

### 2.2.5 体外降解性

将 PGSC 弹性体置于 37℃ 的磷酸盐缓冲溶液中,经历不同的降解周期(1、2、4、7、14、21、28 d)水解降解特征,图 3 中材料的失重-降解时间曲线描述了 PGSC 弹性体的降解规律。前 2 d 的快速失重主要来源于材料中低分子质量溶胶的降解溶出。28 d 后材料的失重率都接近弹性体的溶胶含量值,这说明材料 28 天的降解主要归功于材料中溶胶的降解,因此弹性体样片的尺寸形状必然保持较好。弹性体中溶胶分子质量不大,但溶胶并没有很快地从弹性体中降解溶出(大约需要经历 28 d),笔者认为溶胶的降解溶出将大大受到溶胶与凝胶之间强的氢键作用所约束。



热交联时间:1—8 h;2—10 h;3—12 h;4—14 h

图 3 不同热交联时间 PGSC 弹性体的失重-降解时间曲线

不难发现,弹性体的降解速率随着热交联时间的延长而不断减小,这是由于材料具有较低的溶胶含量和更紧密的交联网络的缘故,基于此,弹性体的

降解性能可以通过热交联时间的长短来进行调节。弹性体经历 4 周降解后其失重率仅为 10% ~ 25%,并且其尺寸形状保持好,可望在将来能应用在术后防粘连膜、引导组织再生膜等领域。此外还发现该材料在降解的过程中一直存在约 40% ~ 160% 程度的吸水率(而尺寸膨胀并不大),这将进一步拓展该弹性体在药物缓释载体领域的应用。

### 3 结语

利用甘油、癸二酸、柠檬酸进行两步直接熔融缩聚制备了一种新型的可生物降解、热固性 PGSC 弹性体,该弹性体的组成和性能可以通过热交联时间进行调节。随着热交联时间的延长,弹性体的溶胶含量和溶胀度几乎线性降低,其强度和模量不断增大,降解速率则逐渐减小。弹性体为无定型态,永久变形为零,具有优良的回弹性。经过 28 d 的体外降解,弹性体的失重率为 10% ~ 25%,材料尺寸形状保持好,并且降解过程中存在一定程度的持续吸水。该材料可期在术后防粘连膜、引导组织再生膜和药物缓释载体等领域应用。

(感谢北京市新材料制备与成型加工重点实验室、北京市生物加工过程重点实验室、教育部纳米材料重点实验室的支持和帮助)

### 参考文献

- [1] Amass W, Amass A, Tighe B. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies[J]. *Polym Int*, 2006, 91(2): 367 - 376.
- [2] Lee J, Joo M K, Oh H, *et al.* Injectable gel: Poly(ethylene glycol)-sebacic acid polyester[J]. *Polymer*, 2006, 47(11): 3760 - 3766.
- [3] Zhu C Y, Zhang Z Q, Liu Q P, *et al.* Synthesis and biodegradation of aliphatic polyesters from dicarboxylic acids and diols[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90(4): 982 - 990.
- [4] Goodwin CJ, Braden M, Downes S, *et al.* Release of bioactive human growth hormone from a biodegradable material: Poly( $\epsilon$ -caprolactone) [J]. *J Biomed Mater Res*, 1998, 40(2): 204 - 213.
- [5] Tormala P. The effects of fiber reinforcement and gold plating on the flexural and tensile strength of PGA/PLA copolymer materials in vitro [J]. *Biomaterials*, 1987, 8(1): 42 - 48.
- [6] Puskas J E, Chen Y H. Biomedical application of commercial polymers and novel polyisobutylene-based thermoplastic elastomers for soft tissue replacement[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4): 1141 - 1154.
- [7] Wang Y, Ameer G A, Sheppard B J, *et al.* A tough biodegradable elastomer[J]. *Nature Biotechnology*, 2002, 20(7): 602 - 606.
- [8] Wang Y, Kim Y M, Langer R. In vivo degradation characteristics of poly(glycerol sebacate)[J]. *J Biomed Mater Res*, 2003, 66A: 192 - 197.

(下转第 54 页)

### 1.3 合成方法

#### 1.3.1 蒾酮酸的合成

在 500 mL 三口瓶中加入 30.0 g  $\alpha$ -蒾烯(0.22 mol)、15.5 g 硫酸铵(0.12 mol)、400 mL 水,于 4 h 内分批加入 82.0 g 高锰酸钾(0.52 mol),加入过程中控制反应温度在 10℃ 以下。加料完毕后继续反应至紫红色消失。反应完毕,过滤,滤饼水洗(40 mL  $\times$  3)。滤液用氯仿萃取中性物后,酸化静置,析出固体。过滤,滤饼水洗(15 mL  $\times$  3)后干燥得 20.3 g 无色固体,收率 50%。

#### 1.3.2 蒾酮酰氯的合成

在装有回流冷凝管、温度计和干燥管的 100 mL 三口瓶中加入 5.0 g 蒾酮酸(0.027 mol)和 40 mL 二氯甲烷,搅拌至固体全溶,加入 4.2 mL 氯化亚砷(0.058 mol),加热回流 8 h 后减压蒸出溶剂和过量的氯化亚砷,即得蒾酮酰氯。

#### 1.3.3 蒾酮酰胺的合成

于 100 mL 三口瓶中加入 0.032 mol 芳胺、40 mL 二氯甲烷和 9 mL 三乙胺。于 3 h 内滴加蒾酮酰氯,滴加完毕室温搅拌 24 h。反应完毕,碱洗、酸洗后水洗至中性,有机相减压脱除溶剂,残余物用乙醇重结晶后得蒾酮酰胺。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒾酮酸的合成

以高锰酸钾为氧化剂制备蒾酮酸的文献报道很多<sup>[11-14]</sup>,涉及的方法主要有 2 种:常规氧化法和相转移催化法。笔者分别以四丁基溴化胺和聚乙二醇 200 为相转移催化剂对蒾酮酸的制备进行了研究,实验发现使用聚乙二醇 200 的效果优于四丁基溴化胺,但使用该 2 种相转移催化剂时产品的收率都不高,仅有 30% 左右;反应体系的 pH 对产品的收率影响很大:pH 调节剂如浓硫酸、乙酸或氢氧化钠的加入会使产品的收率大大降低,因此在该氧化反应过

程中不宜使用 pH 调节剂;分别以苯和二氯甲烷为反应溶剂对氧化反应进行了探索,发现溶剂的使用对产品收率的影响不大,因此在该反应中直接使用水,而不是使用水与有机溶剂的混合溶液作反应介质。

参考文献[14]中的实验方法,在反应体系中使用硫酸铵能使产品收率大为提高,可达到 50%。

### 2.2 蒾酮酰胺的合成

#### 2.2.1 2-(3-乙酰基-2,2-二甲基环丁基)-N-(2-甲基苯基)-乙酰胺(a)

产品为淡黄色粉末状固体,收率为 69.8% (按蒾酮酸计,下同),熔点 104.1 ~ 105.6℃。IR(KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3 442, 3 309, 2 950, 2 924, 2 867, 1 701, 1 652, 1 586, 1 536, 1 457, 1 372, 1 182, 752, 702。EI-MS, ( $m/z$ ), %: 43(19), 69(8), 107(100), 134(23), 176(15), 202(16), 230(4), 273(21)。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.72(d, 1H, NH), 7.18(s, 1H, 苯环氢), 7.07(t, 1H, 苯环氢), 7.00(s, 1H, 苯环氢), 2.93(t, 1H, CH), 2.50, 2.02(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.41(q, 1H, CH), 2.31, 1.99(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.24(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.05(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.92(s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

#### 2.2.2 2-(3-乙酰基-2,2-二甲基环丁基)-N-(2-氟苯基)-乙酰胺(b)

产品为淡黄色粉末状固体,收率为 50.8%,熔点 93.1 ~ 94.7℃。IR(KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3 233, 3 182, 2 960, 2 919, 2 873, 1 700, 1 659, 1 618, 1 546, 1 459, 1 392, 1 272, 1 196, 1 109, 985, 752。EI-MS, ( $m/z$ ), %: 28(64), 55(8), 83(14), 111(100), 138(12), 161(3), 180(18), 206(14), 234(4), 258(1), 277(8)。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.27(t, 1H, NH), 7.31 ~ 7.09(m, 4H, 苯环氢), 2.93(q, 1H, CH), 2.50, 2.10(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.49, 2.00(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.34(q, 1H, CH), 2.05(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.92(s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

(上接第 52 页)

- [9] Sundback C A, Shyu J Y, Wang Y D, *et al.* Biocompatibility analysis of poly(glycerol sebacate) as a nerve guide material[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(27): 5454 - 5464.
- [10] Yang J, Webb A R, Ameer G A. Nobel citric acid-based biodegradable elastomers for tissue engineering[J]. *Adv Mater*, 2004, 16(6): 511 - 516.
- [11] Kang Y, Yang J, Khan S, *et al.* A new biodegradable polyester elastomer for cartilage tissue engineering[J]. *J Biomed Mater Res*, 2006, 77A(2): 331 - 339.
- [12] Yang J, Webb A R, Pickerill S J, *et al.* Synthesis and evaluation of poly(diols citrate) biodegradable elastomers[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(9): 1889 - 1898.

- [13] Liu Q Y, Tian M, Ding T, *et al.* Preparation and characterization of a biodegradable polyester elastomer with thermal processing abilities[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98: 2033 - 2041.
- [14] Liu Q Y, Tian M, Ding T, *et al.* Preparation and characterization of a thermoplastic poly(glycerol-sebacate) elastomer by two-step method[J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103: 1412 - 1419.
- [15] Liu Q Y, Tian M, Shi R, *et al.* Structure and properties of thermoplastic poly(glycerol-sebacate) elastomers originating from prepolymers with different molecular weights[J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104: 1131 - 1137.
- [16] Lei L J, Ding T, Shi R, *et al.* Synthesis, characterization and in vitro degradation of a novel degradable poly((1,2-propanediol-sebacate)-citrate) bioelastomer[J]. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92: 389 - 396. ■