

生物降解聚丁二酸丁二醇/二甘醇酯的合成与性能研究

肖峰, 王庭慰, 丁培, 包艳华, 王景春

(南京工业大学, 南京 210009)

摘要: 以丁二酸(SA)、1,4-丁二醇(BD)和二甘醇(DEG)为原料,通过直接聚合法合成了可生物降解的聚丁二酸丁二醇/二甘醇酯(PBDGS)。采用¹H-NMR, GPC, DSC 等对产物进行了表征,研究了物料配比对共聚酯热性能、力学性能、降解性能和亲水性的影响。结果表明,DEG 的引入能够有效抑制聚酯链段的结晶能力,同时改善材料的亲水性,使其降解性能较纯 PBS 有显著提高。

关键词: 聚丁二酸丁二醇酯; 二甘醇; 生物降解

中图分类号: TB484.3; TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)09-0054-04

Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-diethylene succinate)

XIAO Feng, WANG Ting-wei, DING Pei, BAO Yan-hua, WANG Jing-chun

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-diethylene succinate) (PBDGS) were synthesized from succinate acid and 1,4-butanediol/diethylene glycol through direct polymerization. The products were characterized with ¹H-NMR, GPC and DSC, etc. The influence of monomer ratio on thermal properties, mechanical properties, degradability and hydrophilicity of the copolymers were studied. The results showed that the introduction of DEG can suppress the chain crystallizability and improve hydrophilicity of PBDGS. The degradation of copolymers is obviously higher than that of neat PBS.

Key words: Poly(butylene succinate); diethylene glycol; biodegradation

在过去的几十年里,可生物降解聚合物,尤其是脂肪族聚酯及其共聚物,如聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚丁二酸/己二酸丁二醇酯、聚丁二酸/富马酸丁二醇酯、聚丁二酸/对苯二甲酸丁二醇酯和聚丁二酸丁二醇/丙二醇酯等^[1-6],受到了从事科研工作和产业工人越来越多的注意,这些要归功于它们在生物医学材料^[7-9]和一般环保材料^[10-13]方面的应用前景。与均聚物相比,其引入的共聚单元能够直接破坏链的对称性,减少主链的规整度,从而改变聚合物的结晶性能,最终提高聚合物的降解性能。

目前脂肪族聚酯实现共聚的主要思路是在主链上引入线性单体,而在主链中直接引入醚键的研究至今鲜见报道。笔者选用带有醚键的 DEG 与 SA, BD 共聚,以有机锡为催化剂,通过熔融缩聚法合成了一

系列 PBDGS 聚酯,对其相对分子质量及相对分子质量分布、共聚组成等进行了表征,并与均聚物 PBS 进行了对比,详细讨论了醚键的引入对聚合物亲水性、热性能、力学性能和降解性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料

SA, BD 和 DEG, 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 氢氧化钠(NaOH), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氯仿(CHCl₃), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 单丁基氧化锡(MBTO)、抗氧剂 1010, 分析纯, 南京鼎城化学科技发展有限公司。所有试剂未经提纯直接使用。

收稿日期: 2011-01-08

作者简介: 肖峰(1985—), 男, 江苏高邮人, 南京工业大学硕士生, 主攻可生物降解材料。

通讯作者: 王庭慰(1960—), 男, 南京工业大学教授, 主要从事功能材料的研究。

1.2 试样制备

采用熔融缩聚法,在氮气保护下将 1.0 mol 的 SA 和 1.15 mol 的二元醇加入到 500 mL 的四口烧瓶中。在二元醇中 BD 与 DEG 的物质的量比分别为: 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 70/30, 50/50, 0/100。将烧瓶装上氮气导入装置和连着冷凝器的导出装置,在缓慢的搅拌和通氮气的情况下,加入少量催化剂 MBTO(取 SA 质量的 1/1 000),并将酯化反应温度设定为 180 °C,加热约 2 h 直到除去酯化反应的副产物水。移去冷凝器,缩聚反应在逐步减压(小于 100 Pa)的情况下继续进行,同时将温度升至 230 °C,保持该状态 6 h,结束反应。将制得的样品在常温下真空保持 7 d 进行性能测试。

1.3 性能测试

1)核磁共振(¹H-NMR)分析:以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅(TMS)为内标,在核磁共振仪(AVANCE400型,瑞士 Bruker 公司)上进行测试。

2)表面水接触角的测定:用平板硫化机将试样热压成厚度为 0.2 mm 的薄膜,选择平整的膜面,用去离子水在接触角光学测量仪(JC2000B-1,上海中晨数字技术设备有限公司)上进行测定。取液滴两侧水接触角的平均值为样品的接触角,每个样品测定 10 次,取其平均值。

3)相对分子质量及相对分子质量分布的测定:用容量瓶精确配制 2 g/L 的 PBS 的氯仿溶液,在 GPC(DAWN HELEOS 型,美国 Wyatt 公司)上测定试样的数均相对分子质量,以三氯甲烷为流动相,流出速度为 1 mL/min,温度为 40 °C,标样为窄分布的聚苯乙烯。

4)差示扫描量热仪(DSC)分析:精确称取 5~10 mg 试样,在差示扫描量热仪(CDR-34P 型,上海精密科学仪器有限公司)上,在干燥氮气环境下,以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 升温到 170 °C,并记录升温曲线。

5)拉伸性能:在电子万能试验机(CMT5254 型,深圳新三思公司)上按 GB/T 1040-92 进行拉伸性能的测定,拉伸速率 10 mm/min,温度 20 °C。

6)降解性能:配置 pH=13 的氢氧化钠溶液 500 mL,密封于锥形瓶中待用,用平板硫化机将 PBS 压成 1 mm 厚的片材,然后剪成 20 mm×20 mm 的小正方形,每种配方取 10 个样,编号并称量,再将称重后的 PBS 用纱布包裹,放入碱液中进行降解,实验前

将溶液加热到 40 °C,每隔 3 d 取一次样,将取出的样品用水洗净并真空干燥至恒重,计算质量损失百分率。计算公式:

$$m_L \% = (m_0 - m_r) / m_0 \times 100 \%$$

式中: m_L 为损失质量; m_0 为起始质量; m_r 为残留质量。

2 结果与讨论

2.1 共聚酯 PBDGS 的合成与表征

通过熔融缩聚法制备了一系列高相对分子质量的 PBS、聚丁二酸二甘醇酯(PDGS)和 PBDGS,结果见表 1。在少量催化剂 MBTO 的存在下,无论是均

表 1 合成聚酯的组成与相对分子质量

Tab. 1 Composition and molecular weight of synthesized polyesters

聚合物	投料物质的量比 (BD/DEG)	共聚物质的量组成 (BS/DGS)	($\times 10^{-4}$)/(g·mol ⁻¹)		M_w/M_n
			M_n	M_w	
PBS	100/0	100/0	3.90	7.88	2.02
PBDGS-5	95/5	95/5	3.78	7.41	1.96
PBDGS-10	90/10	92/8	3.70	6.92	1.87
PBDGS-15	85/15	88/12	4.10	7.75	1.89
PBDGS-20	80/20	81/19	3.52	6.83	1.94
PBDGS-30	70/30	72/28	3.46	6.99	2.02
PBDGS-50	50/50	51/49	3.54	7.22	2.04
PDGS	0/100	0/100	3.33	7.03	2.11

聚还是共缩聚反应都能够顺利进行,在 230 °C 下缩聚 6 h,制得共聚酯的数均分子量高于 3.5×10^{-4} g/mol;此外,采用¹H-NMR 对共聚酯的组成进行了鉴定,通过 BS 和 DGS 重复单元中对应质子峰的相对强度计算聚酯的化学组成,以 PBDGS-10 为例,结果见图 1。BS 单

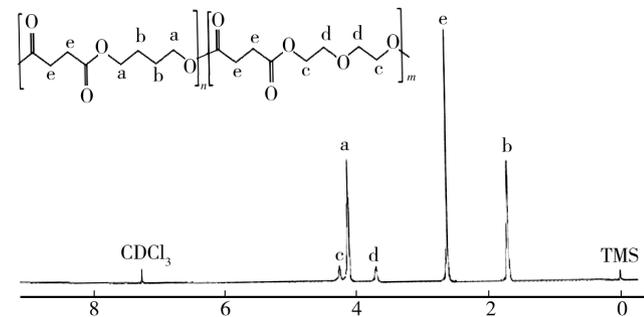


图 1 PBDGS-10 的¹H NMR 光谱

Fig. 1 ¹H NMR spectrum of PBDGS-10

元中 $O-CH_2(a)$ 和 $C-(CH_2)_2-C(b)$ 质子所对应的化学位移分别为 4.11×10^{-6} 和 1.73×10^{-6} , DGS 单元中 $O-CH_2(c)$ 和 $C-CH_2-O-CH_2-C(d)$ 质子所对应的化学位移分别为 4.25×10^{-6} 和 3.68×10^{-6} [14]; 通过 a 与 c 处, 或者 b 与 d 处峰面积的比计算 PBDGS 的物质的量组成。结果表明, 进入聚酯中的 DGS 单元比投料组成低 2% 左右, 说明共聚物的组成与预期投料比十分吻合。

2.2 热性能

采用 DSC 对合成聚酯的热性能进行了研究, 结果见表 2。聚酯的熔点是在 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下

表 2 合成聚酯的热力学性能

Tab.2 Thermal and mechanical properties of synthesized polyesters

样品 编号	T_m / $^\circ\text{C}$	ΔH_m / $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	结晶度 /%	拉伸强度 / MPa	断裂伸 长率/%
PBS	113.9	68.4	62.9	19.4(± 0.6)	221(± 33)
DGS-5	104.2	55.3	50.0	17.1(± 0.4)	263(± 25)
DGS-8	102.3	53.4	48.3	16.8(± 0.7)	330(± 37)
DGS-12	95.4	46.6	42.2	16.0(± 0.6)	315(± 28)
DGS-22	88.4	42.7	38.6	15.1(± 0.8)	421(± 30)
DGS-29	75.5	35.4	32.0	14.3(± 0.9)	403(± 23)
DGS-49	52.0	20.1	18.2	9.7(± 0.8)	516(± 38)
PDGS	—	—	—	—	—

测得的。通过实验测得的热焓值与 100% 结晶的理论热焓值的比计算出聚酯的结晶度 [15], 其值在 18.2%~62.9% 之间变化, 而且随着 DGS 物质的量含量的增加, 聚酯的结晶度逐渐下降, PDGS 完全处于无定形状态。均聚物 PBS 与 PDGS 的化学结构见图 2, 从图 2 可以看出, DGS 单元与 BS 单元结构类

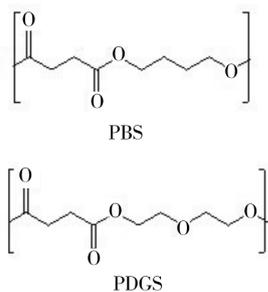


图 2 PBS 和 PDGS 的化学结构

Fig. 2 Chemical structures of PBS and PDGS

似, 唯一不同的是 DGS 单元比 BS 单元的主链多出一个醚键, 随着 DGS 物质的量含量的增加, 共聚物的熔

点和结晶度都有所降低, 说明醚键的引入有效抑制了 PBDGS 链段的结晶能力。

2.3 力学性能

力学性能是衡量材料使用价值的重要指标, 采用电子万能试验机对合成聚酯进行了拉伸性能测试, 结果见表 2。从表 2 可以看出, 随着 DGS 物质的量含量的增加, PBDGS 的拉伸强度逐渐下降, 而聚酯的断裂伸长率有增大的趋势, 当 DGS 物质的量含量为 50% 时, 其值大于 PBS 的 2 倍, 这可能是由于 PBDGS 在主链上引入了一个柔顺性较好的醚键导致的 [16]。值得注意的是, 当 DGS 物质的量含量达到 30% 时, 聚酯的断裂伸长率接近 PBS 的 2 倍, 而且此时的拉伸强度大于 14 MPa, 继续增加 DGS 物质的量含量, 聚酯的拉伸强度急剧下降, 所以为了保证合成聚酯具有良好的力学性能, DGS 的物质的量含量不宜超过 30%。

2.4 静态水接触角

亲水性是可生物降解材料的一个重要性质, 材料表面的亲水性通常对材料的降解速率以及细胞在材料表面的粘附生长情况有一定影响。材料的亲疏水性可以用材料表面与水的接触角 (θ) 来衡量, 当 $\theta < 90^\circ$ 时, 材料表现为亲水性; 当 $\theta > 90^\circ$ 时, 材料表现为疏水性。 θ 越小, 材料的亲水性越好, 液滴易于在材料表面铺展。

测得纯 PBS 薄膜的水接触角为 65.5° , 随着 DGS 单元含量的增加, PBDGS 表面水接触角有逐渐减小的趋势, 结果见图 3, 说明 DGS 单元的引入能够改善

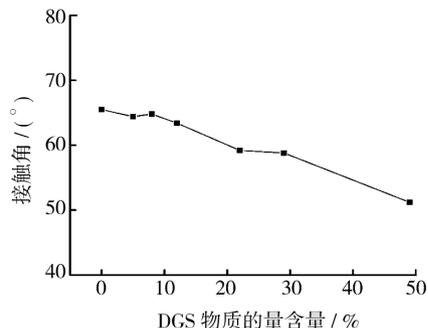


图 3 DGS 物质的量分数对 PBDGS 亲水性的影响

Fig. 3 Influence of DGS molar ratios on Hydrophilicity of PBDGS copolymers

PBS 的亲水性。这可能是因为 DGS 单元中的醚氧键易于与水分子中的 H 形成氢键, 使得共聚物更容易与水结合, 从而提高了其亲水性。

2.5 降解性能

通过试样质量损失随时间的变化关系来表征共聚酯的生物降解性能。不同组分的聚酯在碱液中的降解曲线见图 4,从图 4 可以看出,聚酯的降解过程都

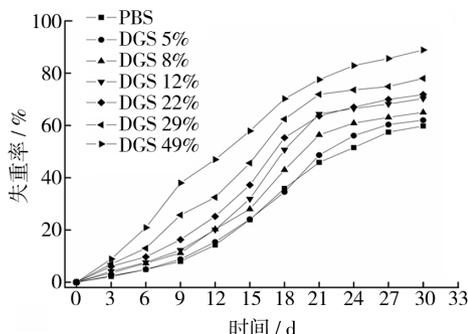


图 4 DGS 物质的量分数对 PBDGS 降解性能的影响

Fig. 4 Influence of DGS molar ratios on Degradability of PBDGS copolymers

经历了 3 个阶段:诱导期、加速期以及平稳期,说明聚酯在碱液中具有较好的降解性。随着 DGS 物质的量含量的增加,PBDGS 的降解性能显著提高。笔者认为,造成 PBDGS 降解性能提高的因素有 2 个:首先,随着 DGS 物质的量含量的增加,聚酯的结晶度逐渐降低(见表 2),在聚合物降解过程中,有规晶态结构阻碍生物降解,所以聚合物的无定形区总比结晶区先降解,结晶是决定聚合物降解性能的主要因素^[17];其次,在主链上引入带有醚键的 DGS 单元,显著提高了聚酯的亲水性(见图 3),加速了水分子的侵入,从而提高了聚酯的降解性能。

3 结论

采用 SA, BD 以及 DEG 为原料,在催化剂 MBTO 的存在下,能够合成高相对分子质量的共聚酯 PBDGS,¹H-NMR 结果表明,共聚组成与投料组成十分吻合,相差不超过 2%。在主链上引入含有醚键的 DGS 单元,有效抑制了聚酯链段的结晶能力,使得聚酯的熔点和结晶度逐渐降低,均聚物 PDGS 完全处于无定形状态,同时还改善了聚酯的亲水性。随着 DGS 单元物质的量含量的增加,聚酯的拉伸强度逐渐下降,而断裂伸长率却逐渐增大。为了保证合成聚酯具有良好的力学性能,DGS 单元的物质的量含量不宜超过 30%。碱液降解实验数据显示,DGS 单元的加入,有利于提高聚酯的降解性能。

参考文献:

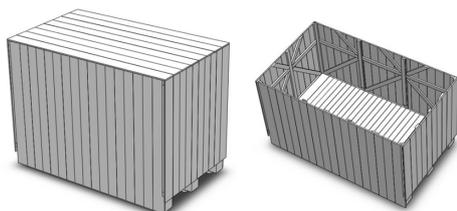
- [1] CHO Kilwon, LEE Jaeyoung, KWON Kwanwook. Hydrolytic Degradation Behavior of Poly(butylene succinate)s with Different Crystalline Morphologies[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79: 1025-1033.
- [2] NIKOLIC M S, DJONLAGIC J. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 263-270.
- [3] NIKOLIC M S, POLETI D, DJONLAGIC J. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene fumarate)s[J]. European Polymer Journal, 2003, 39: 2183-2192.
- [4] LUO Sheng-li, LI Fa-xue, YU Jian-yong, et al. Synthesis of Poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) (PBST) Copolyesters with High Molecular Weights via Direct Esterification and Polycondensation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115: 2203-2211.
- [5] XU Yong-xiang, XU Jun, LIU De-hua, et al. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109: 1881-1889.
- [6] HUANG Xi, LI CHUN-cheng, ZHENG Liu-chun, et al. Synthesis, Characterization and Properties of Biodegradable Poly(butylene succinate)-Block-Poly(propylene glycol) Segmented Copolyesters[J]. Polymer International, 2009, 58: 893-899.
- [7] LI Hai-yan, CHANG Jiang, CAO A-min, et al. In Vitro Evaluation of Biodegradable Poly(butylene succinate) as a Novel Biomaterial[J]. Macromolecular Bioscience, 2005(5): 433-440.
- [8] CAUSA F, NETTI PA, AMBROSIO L, et al. Poly-ε-Caprolactone/Hydroxyapatite Composites for Bone Regeneration: In Vitro Characterization and Human Osteoblast Response[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2006, 76: 151-162.
- [9] WANG Huai-yu, JI Jun-hui, ZHANG Wei, et al. Biocompatibility and Bioactivity of Plasma-Treated Biodegradable Poly(butylene succinate)[J]. Acta Biomaterialia, 2009(5): 279-287.
- [10] YOSHIHURU Doi, KEN-ICHI Kasuya, HIDEKI Abe, et al. Evaluation of Biodegradabilities of Biosynthetic and Chemosynthetic Polyesters in River Water[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 51: 281-286.



a 框架木箱的箱型选择



b 框架木箱的二、三维视图及参数表



c 1—A型框架木箱

图4 浏览器用户界面
Fig. 4 GUI for browser

4 结论

基于 Web 的框架木箱 CAD 系统是在网络化制

造和信息资源共享的大背景下应运而生的。该系统将本地化的框架木箱参数化系统,通过 PHP 和 MySQL 相结合,实现了网络化设计服务,从而能够实现信息的大范围共享,显著提高模型设计的效率,并且保证了质量,提高了产品的市场竞争力。

参考文献:

- [1] 张华良,刘乘. 木制品包装容器 CAD(II)——框架木箱 CAD[J]. 包装工程,1995,16(1):35-39.
- [2] 沈德华. 框架滑木箱的设计与计算[J]. 包装工程,1997,18(2):64-65.
- [3] 袁友伟. 包装用框架滑木箱的智能化 CAD[J]. 中国包装工业,2000,75(9):39-40.
- [4] 杨丹丹,季忠. 基于 SolidWorks 的滑木箱参数化设计[J]. 包装工程,2009,30(11):16-19.
- [5] 周家章,朱伟忠,郭少丹. 框架木箱设计 CAD 系统的开发与实现[J]. 包装工程,2008,29(8):94-96.
- [6] 毛兴,张胜文,童英红. 大型零件包装箱专用 CAD/CAE 系统的开发[J]. 江苏科技大学学报,2006,20(1):69-72.
- [7] 孙浩. 基于 Web 服务的零件库的研究与实现[D]. 济南:山东大学,2008.
- [8] 李世龙,吉晓民,苏丹. 动态虚拟零件库的研究与开发[J]. CAD/CAM 与制造业信息化,2007(12):54-55.
- [9] 季忠,王晓丽,刘韧. 冲压模具设计自动化及实例[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [10] 季忠,王旭. 基于 Web 的框架木箱 CAD 系统的开发与实现[J]. 包装工程,2008,29(8):94-96.
- [11] TSUJI H, SUZUYOSHI K, TEZUKA Y, et al. Environmental Degradation of Biodegradable Polyesters: 3. Effects of Alkali Treatment on Biodegradation of Poly(ϵ -Caprolactone) and Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate] Films in Controled Soil[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2003, 11(2): 57-65.
- [12] 许晨光,廖鹰翔. 绿色包装——包装工业可持续发展的必然选择[J]. 包装工程,2002,23(4):141-143.
- [13] 郭子耕,苑静. 完全生物降解塑料的发展[J]. 包装工程,2010,31(9):126-130.
- [14] SOCCIO M, LOTTI N, FINELLI L, et al. Influence of Transesterification Reactions on the Miscibility and Thermal Properties of Poly(butylene/diethylene succinate) Copolymers[J]. European Polymer Journal, 2008, 44: 1722-1732.
- [15] NIKOLIC M S, POLETI D, DJONLAGIC J. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene fumarate)s [J]. European Polymer Journal, 2003, 39: 2183-2192.
- [16] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [17] TSERKI V, MATZINOS P, PAVLIDOU E, et al. Biodegradable Aliphatic Polyesters. Part I. Properties and Biodegradation of Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 367-376.

(上接第 57 页)