

可降解脂肪族聚酯的合成及酶解性能研究

白桢慧 苏婷婷* 王战勇

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 采用溶液缩聚法合成了 3 种不同的脂肪族聚酯——聚琥珀酸乙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯和聚琥珀酸己二醇酯。利用傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振氢谱仪、差示扫描量热仪、热重分析仪、接触角测量仪、X 射线衍射仪和力学拉伸仪对合成的聚酯进行分析表征,并研究了三者的酶解性能。实验结果表明:3 种脂肪族聚酯综合性能较优,拉伸强度均超过 30MPa,断裂伸长率均大于 300%;3 种聚酯的热分解温度高于 294℃,热稳定性良好;酶解实验表明,降解 12h 时 3 种聚酯的降解率均超过 95%,可降解性良好。其中,聚琥珀酸己二醇酯表现出最优力学性能、热稳定性和可降解性,其拉伸强度为 33.4MPa,断裂伸长率为 798.3%,热分解温度达到 314℃,且在降解 4h 时失重率高达 88.1%,11h 可实现完全降解。

关键词 脂肪族聚酯,溶液聚合,可生物降解

Study on the synthesis and enzymatic hydrolysis of biodegradable aliphatic polyester

Bai Zhenhui Su Tingting Wang Zhanyong

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Three different aliphatic polyesters, poly (ethylene glycol succinate) (PES), poly (butylene succinate) (PBS), and poly (hexamethylene succinate) (PHS), were synthesized by solution polycondensation. The synthesized polyesters were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TG, WCA, XRD and mechanical extensors. The enzymatic properties of composites were also studied. The results showed that the tensile strength of three polyesters was above 30MPa and the elongation break was more than 300%. The thermal decomposition temperature was higher than 294℃, and the thermal stability was well. At the same time, the degradation rate was more than 95% at 12h, and the biodegradability was excellent. Among these polymers, PHS showed the optimal mechanical properties and degradability. That was, the tensile strength reached 33.4MPa, the elongation at break of 798.3%, and the decomposition temperature of 314℃. The enzymatic experiment showed that the degradation rate of PHS was as high as 88.1% at 4h, and it was completely degraded at 11h.

Key words aliphatic polyester, solution polycondensation, biodegradability

近年来,能源和环境问题越来越被人们关注,不可降解塑料如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和聚氯乙烯(PVC)等的使用严重受限。因此,可生物降解聚合物作为绿色材料引起人们极大的兴趣。脂肪族聚酯的机械性能和加工性能与 PP 和 PE 相当,是最有潜质的可生物降解聚合物材料之一^[1-2]。常见的可生物降解聚合物材料有聚己内酯、聚羟基丁酸酯、聚琥珀酸乙二醇酯(PES)、聚琥珀酸丁二醇酯(PBS)和聚琥珀酸己二醇酯(PHS)等^[2]。其中,PES、PBS 和

PHS 具有良好的生物降解性和生物相容性,不仅应用于薄膜、服装、注射成型产品中,在制药、医疗和生物医学工程方面也得到广泛应用^[3-7]。

PES、PBS 和 PHS 的合成方法主要有 3 种:直接酯化法、预聚体扩链法和酯交换法。直接酯化法包括溶液缩聚法、熔融缩聚法以及熔融-溶液相结合法^[4]。研究人员采用熔融缩聚法合成了 PES,并考察了不同催化剂对聚合反应的影响,实验表明三氧化二锑催化的聚合反应效果最佳^[5]。何金欢^[6]以对

基金项目:国家自然科学基金项目(31570097)

作者简介:白桢慧(1993-),女,硕士研究生,研究方向为可降解高分子材料合成。

联系人:苏婷婷(1978-),女,博士,副教授,研究方向为可降解高分子材料。

甲苯磺酸、氯化亚锡(SnCl_2)为催化剂,己二酰氯为扩链剂,采用扩链法合成了PBS,考察了扩链剂用量对产物的影响。结果表明,扩链剂最佳用量为3%。吴梓新等^[7]采用酯交换法,以丁二醇钛为催化剂,丁二酸二甲酯和1,4-丁二醇为原料合成了摩尔质量较高的聚酯。上述方法中,熔融缩聚法需要较高的真空度,设备昂贵且对实验的温度操控困难;扩链法使用的扩链剂如二酸酐、二酰氯、双环氧化合物等毒性较大,对操作人员的身体造成一定损害;酯交换法所需原料成本较高,且酯化过程中产生的副产物甲醇具有一定的毒性,污染环境。

本研究采用溶液缩聚法,以十氢萘为溶剂合成了3种不同的脂肪族聚酯,并对合成的产物进行分析表征及降解实验研究,以期为未来的研究提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

琥珀酸、乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、十氢萘、 SnCl_2 ,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三氯甲烷(分析纯),天津富宇精细化工有限公司;角质酶(酶活力15000U/g),分析纯,丹麦诺维信公司产品。

傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(ATR-FT-IR,FTIR-660+610型),美国Agilent公司;核磁共振氢谱仪(^1H -NMR,AM300型),德国Bruker公司;差示扫描量热仪(DSC,DSC-Q20型),美国TA公司;热重分析仪(TG,Q600型),美国TA公司;X射线衍射仪(XRD,S8Tiger型),德国Bruker公司;接触角测量仪(DSA100型),德国Kruss公司;平板硫化机(TSE-18A型),江苏省江阴市文林化工机械厂;数显式电子拉力试验机(LDS-02型),济南川佰仪器设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9146A型),上海精宏实验设备有限公司;立式压力蒸汽灭菌器(LDZX-50KB型),上海申安医疗器械厂;数显恒温水浴锅(HH-4型),国华电器有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 脂肪族聚酯的合成

脂肪族聚酯的合成分为2个阶段:第一阶段,在氮气保护下将一定摩尔比的琥珀酸、二元醇及60mL十氢萘加入到500mL三口烧瓶中搅拌,将反应温度控制在140℃,油浴加热4h完成酯化反应;

第二阶段,保持氮气气氛,加入催化剂 SnCl_2 (反应物总摩尔质量的1/600),于230℃反应12h,完成缩聚反应。冷却至室温,分离出十氢萘,将残余物溶于三氯甲烷中,过滤后用甲醇沉淀,干燥至恒重,待用。制备的PES和PBS为白色纤维状固体,PHS为淡黄色黏稠状固体。

1.2.2 聚酯薄膜及样条的制备

采用熔融热压法制备聚酯薄膜:将聚酯置于平板硫化机上预热5min,保持50MPa压力10min,冷却至室温,得到厚度1mm的聚酯薄膜。采用哑铃型制样机,在100MPa压力下将热压得到的聚酯薄膜制成哑铃型样条,在室温下放置3d,待用。

1.3 分析与表征

采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪对制备的样品进行分析,扫描范围400~4000 cm^{-1} 。

采用核磁共振氢谱仪对样品结构进行表征,以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂,四甲基硅烷为内标。

采用LDS-02型数显式电子拉力试验机在温度25℃、拉伸速度10mm/min条件下对样品的拉伸强度和断裂伸长率进行测试。为确保实验准确性,每个样品测试5次,取平均值。

采用X射线衍射仪测定3种聚酯的晶相结构。测试条件:以 $\text{Cu K}\alpha$ 为射线源(波长 $\lambda=0.1541\text{nm}$),温度25℃、步长5(°)/min、管压40kV、管电流200mA、扫描范围5~60°。

通过接触角测量仪测试干燥后样品的亲水性。在静态注射速度0.5 $\mu\text{L/s}$,注射体积3.0 μL 的条件下测试样品的亲水性,每个样品测试5次,取平均值。

采用差示扫描量热法进行热性能分析:将约7mg样品在氮气流为50mL/min条件下,以10℃/min速率从室温升至150℃,在该温度下停留5min后以相同的速率降至-20℃;恒温保持2min再以同样的速率升温至150℃。

采用热重分析仪对样品热稳定性能进行分析:氮气流速30mL/min,升温速率10℃/min,将10mg左右样品从室温升温至500℃。

1.4 酶解性能测试

对干燥后的3种聚酯薄膜进行称重,置于10mL酶浓度为37.5U/mL的磷酸缓冲液中(pH=7.4),恒温37℃,3种聚酯的取样时间均为1h、2h、4h、6h、8h、10h、12h,将取出的样品用去离子水反复洗涤,真空干燥后准确称重并计算薄膜失重率,计算

方法见式(1):

$$R = \frac{w_0 - w_1}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R 为失重率, %; w_0 为聚酯膜的质量, g; w_1 为降解时间不同的聚酯膜经过洗涤、真空干燥后的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为 3 种聚酯的 ATR—FT-IR 谱图。由图可以看出: 2960cm^{-1} 和 2860cm^{-1} 附近为亚甲基的伸缩振动吸收峰; 1390cm^{-1} 附近为亚甲基弯曲振动的吸收峰; 1720cm^{-1} 处为酯键中羰基伸缩振动的吸收峰; 1160cm^{-1} 处为酯键中 C—O 伸缩振动吸收峰。

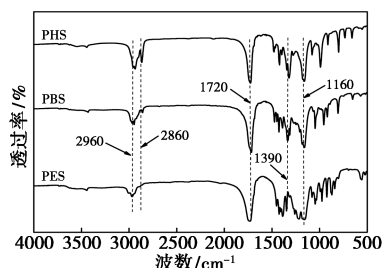


图 1 PES、PBS 和 PHS 的 ATR—FT-IR 谱图

图 2 为 3 种聚酯的 ^1H -NMR 图。PES 的 ^1H -NMR 谱图非常简单, 化学位移 $\delta=4.31$ 和 $\delta=2.67$ 分别为乙二醇的 α 亚甲基 1 和琥珀酸的 α 亚甲基 2 的质子峰, 其积分强度之比为 1:1。由 PBS 的 ^1H -NMR 谱图看出, 化学位移 $\delta=4.12$ 、 $\delta=2.63$ 和 $\delta=1.71$ 分别为 1,4-丁二醇的 α 亚甲基 1、 β 亚甲基 2 和琥珀酸的 β 亚甲基 3 的质子峰, 质子 1、2、3 的积分强度之比为 1:1:1。在 PHS 谱图中, 化学位移 $\delta=4.08$ 、 $\delta=2.62$ 、 $\delta=1.62$ 和 $\delta=1.37$ 分别对应于图中 1、4、2、3 所指的亚甲基, 积分强度之比为 1:1:1:1。说明琥珀酸与二元醇已按定量完全反应, 得

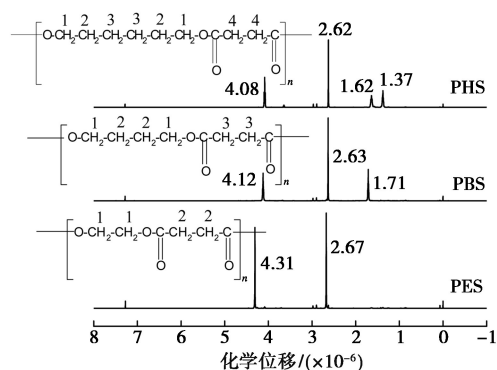


图 2 PES、PBS 和 PHS 的 ^1H -NMR 谱图

到的聚酯分子链中琥珀酸与二元醇结构单元的摩尔比为 1:1。

根据图 1 和图 2 可推断, 所得产物为 PES, PBS, PHS。

2.2 热性能分析

图 3 为 3 种聚酯的 DSC 曲线图。由图可看出: PES 的熔点为 103.13°C , 熔融热焓为 49.17J/g ; PBS 的熔点为 104.65°C , 熔融热焓为 53.71J/g ; PHS 的熔点为 51.98°C , 熔融热焓为 51.84J/g 。根据 3 种聚酯的标准热焓^[8], 计算出 PES、PBS 和 PHS 的结晶度分别为 67.10%、49.09% 和 38.04%, 可以看出三者的结晶度呈现依次降低的趋势。这是因为随着酯基间亚甲基数目的增多, 聚酯分子链的化学结构变得相对复杂, 链的对称性及规整性变差, 使分子链段不易规则排列形成高度有序的晶格结构。现阶段结晶度被认为是影响聚合物降解性能的一个重要因素。研究表明, 酶解作用总是优先发生在分子链段排列不规则的非晶区, 因此, 聚合物的结晶度越小, 酶解作用越强^[9]。因此, 实验合成的 3 种聚酯的可降解性为 $\text{PHS} > \text{PBS} > \text{PES}$ 。此外, 在 PES 的曲线中存在一个 45.24°C 的冷结晶峰, 而在 PBS、PHS 的曲线中则未观察到相应的冷结晶峰, 这与聚酯的结晶速率有关。带有刚性的酯基基团使聚酯分子链的柔顺性降低, 从而阻碍结晶过程的进行, 而在 PES 单体中, 酯基间亚甲基数目最少, 酯基浓度最大, 因而造成 PES 结晶速率降低^[5]。

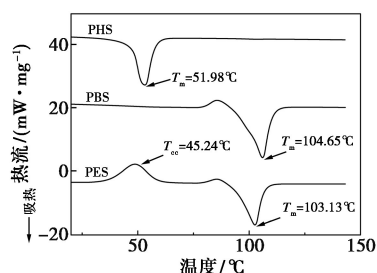


图 3 PES、PBS 和 PHS 的 DSC 曲线图

注: T_m 为熔点; T_{cc} 为冷结晶温度。

图 4 为 3 种聚酯的 TG 曲线图。由图可以看出, 3 种聚酯的热分解反应均为一步反应。失重率为 1% 时, PES、PBS 和 PHS 的热分解温度分别为 294°C 、 302°C 和 314°C , 继续升温至 450°C 左右, 此时聚酯失重很快; 在 384°C 、 390°C 和 394°C 时, PES、PBS、PHS 分别达到最大热解速率, 即峰值分解温度; 温度超过 450°C 后, 3 种聚酯的质量均保持不变。此外, 从图还可以看出, 随着酯基浓度的降低, PES、

PBS、PHS的热分解温度、峰值分解温度均呈现出单调上升的趋势。这是由于聚合物的热分解作用往往优先发生于酯基基团,即酯基的引入降低了聚酯的热稳定性^[10],因此,在3种聚酯中,酯基浓度较低的PHS具有最好的热稳定性。在实际的工业生产中,高分子聚合物的加工温度通常低于250℃,而3种聚酯的热分解温度均高于250℃,因此可满足工业生产对温度的要求。

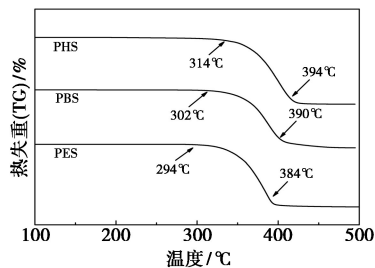


图4 PES、PBS和PHS的TG曲线图

2.3 力学性能分析

3种聚酯样品的力学性能见表1。由表1可知:PES、PBS和PHS的拉伸强度均大于30MPa,断裂伸长率均超过300%,其中PHS的断裂伸长率高达798.3%,与高密度聚乙烯的断裂伸长率相似^[11]。孙杰等^[12]采用溶液聚合,以 SnCl_2 为催化剂合成了PES,其拉伸强度为31.1MPa,断裂伸长率为330%。张昌辉等^[13]使用双催化剂氯化亚锡/对甲苯磺酸($\text{SnCl}_2/\text{P-TS}$)通过熔融与溶液相结合的方法合成了PBS,其拉伸强度为37.5MPa,断裂伸长率为391%。本研究采用溶液聚合、并使用单一催化剂 SnCl_2 合成了3种不同的聚酯,从表1可以看出,所制聚酯的力学性能与孙杰、张昌辉等合成的聚酯的力学性能相似。

表1 PES、PBS和PHS样品的力学性能

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PES	32.7	334.8
PBS	32.9	368.9
PHS	33.4	798.3

2.4 XRD分析

图5为3种聚酯的XRD谱图。由图可知:PES的晶体结构属正交晶系,晶胞参数为 $a=0.76\text{nm}$, $b=1.075\text{nm}$, $c=0.833\text{nm}$,晶体的主要衍射峰位于 20.13° 、 22.79° 、 23.22° ,对应于(121)、(200)、(220)晶面;PBS的晶体结构属单斜晶系,晶胞参数为 $a=0.521\text{nm}$, $b=0.914\text{nm}$, $c=1.094\text{nm}$,晶体的主要

衍射峰位于 19.62° 、 20.03° 和 22.52° ,对应于(020)、(021)、(110)晶面;PHS的晶体结构也属单斜晶系,晶胞参数为 $a=1.612\text{nm}$, $b=1.464\text{nm}$, $c=1.440\text{nm}$,晶体的主要衍射峰位于 21.38° 、 24.33° 、 30.22° ,对应于(220)、(040)、(240)晶面。3种聚酯的衍射峰均与文献报道相一致^[3-6],进一步证实了合成的产物为PES、PBS、PHS。

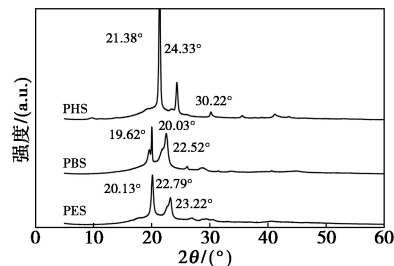


图5 PES、PBS和PHS的XRD谱图

2.5 润湿性分析

图6为3种聚酯的水接触角测量图。由图可以看出,PES、PBS、PHS的水接触角分别为 $(68 \pm 0.2)^\circ$ 、 $(74 \pm 0.5)^\circ$ 、 $(78 \pm 0.3)^\circ$ 。其中,PES亲水性最强,这是由于酯基间亚甲基数目的增加导致聚合物中酯基的浓度逐渐降低,而酯基本身为亲水基团,使得聚酯的亲水性下降。3种聚酯的亲水性顺序为 $\text{PHS} < \text{PBS} < \text{PES}$ 。Shirahama等^[14]发现聚合物的亲-疏水平衡对其酶解过程起着至关重要的作用,研究表明具有长链亚甲基结构的聚酯比亲水性强的聚酯更容易被酶攻击致其降解,因此通过实验合成的3种聚酯的可降解性为 $\text{PHS} > \text{PBS} > \text{PES}$,即拥有最长碳链的PHS降解率最大,而亲水性最强的PES的酶解性能最弱。

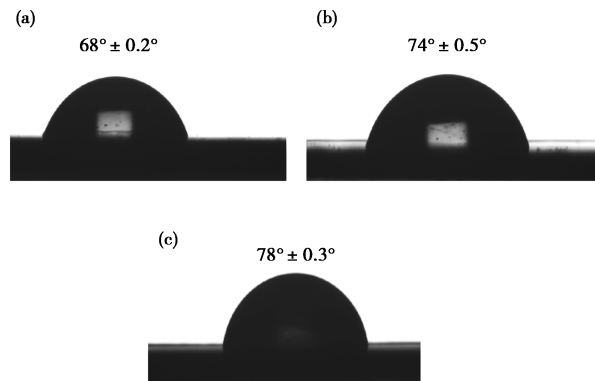


图6 PES、PBS和PHS的水接触角测量图
[(a)PES;(b)PBS;(c)PHS]

2.6 酶解性能分析

图7为聚酯薄膜失重率与酶降解时间的关系曲

线图。由图可以看出,3种聚酯薄膜的失重过程分为快速降解和缓慢降解2个阶段。0~4h为快速降解阶段,在此期间聚酯薄膜失重迅速,PES、PBS、PHS薄膜的失重率分别达60.1%、76.3%、88.1%。降解4h后,由于降解过程产生的单体及低聚物使酶活性降低,致使降解率增长缓慢。从图还可以看出,PES、PBS、PHS的降解速率依次增强,PHS的降解速率最大,与上述结晶度、润湿性分析结果相符合。据文献[15-16]报道,降解过程更易在C—O键间进行,在由二元羧酸和二元醇聚合得到的脂肪族聚酯中,当酯基之间含有6个碳原子时,聚酯拥有最快的降解速率,增加或减少酯基间的碳原子个数,均会导致降解速率降低。从图中还可看出,降解12h后,聚酯薄膜的失重率均达95%以上,即3种聚酯薄膜均有良好的可生物降解性。

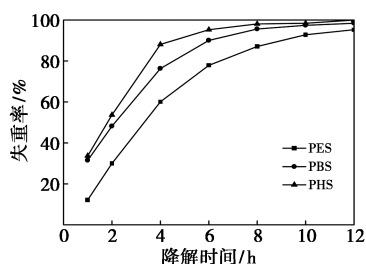


图7 聚酯薄膜失重率与酶降解时间的关系曲线图

3 结论

(1)以琥珀酸及二元醇为原料,通过溶液聚合合法制备了3种不同的脂肪族聚酯——PES、PBS和PHS。

(2)力学性能、热性能及降解性能分析表明,在合成的3种聚酯中,随着原料二元醇中碳原子数量的增加,聚酯中酯基的浓度逐渐降低,聚酯的力学性能、热稳定性提高,而亲水性能和结晶性能逐渐降低,最终导致3种聚酯酶解性能逐渐提高。

(3)测试结果表明,PHS综合性能最佳,拉伸强度为33.4MPa,断裂伸长率为798.3%,热稳定性良好,失重率为1%时热分解温度达314℃,且具有良好的可降解性,降解4h时降解率高达88.1%,11h时可完全降解。但其熔点略低于PES和PBS,因此,后续可用同样的方法将一定摩尔比的己二醇与乙二醇、丁二醇掺混后再与丁二酸缩聚制备性能优异且具有较高熔点的可降解塑料。

参考文献

- [1] Malwela T, Ray S S. Enzymatic degradation behavior of nano-clay reinforced biodegradable PLA/PBSA blend composites [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 77: 131-142.
- [2] Bikiaris D N, Papageorgiou G Z, Achilias D S. Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly (alkylene succinate)s [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91 (1): 31-43.
- [3] Ye H M, Liu P, Wang C X, et al. Polymorphism regulation in poly (hexamethylene succinate-co-hexamethylene fumarate): altering the hydrogen bonds in crystalline lattice [J]. *Polymer*, 2017, 108: 272-280.
- [4] Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59 (1): 209-214.
- [5] 刘伟, 石峰晖, 季君晖, 等. 生物可降解聚丁二酸乙二醇酯的合成与降解性能研究 [J]. *塑料*, 2008, 37 (4): 44-47.
- [6] 何金欢. PBS及P(BS-co-1,2-PS)的二元酰氯扩链合成及其生物降解研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- [7] 吴梓新, 李铮, 陶震. 酯交换合成PBS用催化剂的研究 [J]. *塑料工业*, 2012, 40 (1): 9-2.
- [8] Hoftyzer P J. Properties of polymers: correlations with chemical structure [M]. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1972: 130-168.
- [9] Wang S G, Bo Q. Polycaprolactone-poly (ethylene glycol) block copolymer, I: synthesis and degradability in vitro [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1993, 4 (6): 363-366.
- [10] 孙杰, 廖肃然, 陆铭, 等. 脂肪族聚酯的热稳定性研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23 (6): 144-147.
- [11] 曾建, 王冬. 热处理对高密度聚乙烯结晶度及力学性能的影响 [J]. *塑料制造*, 2016 (5): 48-52.
- [12] 孙杰, 夏云霞, 刘俊玲, 等. 聚丁二酸乙二醇酯的合成 [J]. *合成化学*, 2007, 15 (2): 173-175.
- [13] 张昌辉, 张敏, 赵霞. 高相对分子质量可生物降解聚丁二酸乙二醇酯的合成 [J]. *石油化工*, 2009, 38 (2): 185-188.
- [14] Shirahama H, Kawaguchi Y, Aludin M S, et al. Synthesis and enzymatic degradation of high molecular weight aliphatic polyesters [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80 (3): 340-347.
- [15] 胡洁, 李东风, 臧红霞, 等. PBS降解塑料降解性能的研究 [J]. *化工新材料*, 2016, 44 (3): 175-177.
- [16] Fields R D, Rodriguez F, Finn R K. Microbial degradation of polyesters: polycaprolactone degraded by *P. pullulans* [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, 18 (12): 3571-3579.

收稿日期: 2017-09-07

修稿日期: 2018-11-14