

聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯) 基嵌段共聚物的合成及结构表征

周钰琦 赵明明 刘庆生* 邓炳耀

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学),无锡 214122)

摘 要 针对聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV)熔点与分解点温度相近、热稳定性差、材料脆性大韧性差等不足,采用嵌段共聚的化学改性方式,引入聚乙二醇(PEG)和笼型聚倍半硅氧烷(POSS),设计合成 PHBV/PEG 与 PHBV/PEG/POSS 两种嵌段共聚物。通过红外光谱、核磁氢谱、X 射线衍射、差示量热和热重等手段对其化学结构、晶体结构、熔融和结晶行为以及热降解行为进行分析。结果表明:在 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物中 POSS 含量占 6.7%,POSS 不能形成独立的晶相;POSS 和 PEG 的引入使 PHBV 的结晶能力减弱;嵌段共聚物中 POSS 的引入使 PHBV/PEG/POSS 的热稳定性高于 PHBV/PEG,且嵌段共聚物的热降解温度区间宽于 PHBV 的热降解温度区间。

关键词 聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯),嵌段共聚物,结构,热降解行为

Synthesis and structure characterization of block copolymer based on PHBV

Zhou Yuqi Zhao Mingming Liu Qingsheng Deng Bingyao

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Poly (ethylene glycol) (PEG) and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) were introduced to design and synthesize two block copolymers of PHBV/PEG and PHBV/PEG/POSS using chemical modification for melting temperature closing to decomposition temperature, poor thermal stability, brittleness and toughness of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV). The chemical structure, crystal structure, melting and crystallization behavior and thermal degradation behavior were analyzed by FT-IR, ¹H-NMR, XRD, DSC and TG. Contents of POSS in PHBV/PEG/POSS accounted for 6.7%, POSS could not form a separate crystal phase. The introduction of POSS and PEG weakened the crystallization of PHBV. The introduction of POSS in block copolymer made thermal stability of PHBV/PEG/POSS higher than that of PHBV/PEG, and the thermal degradation range of block copolymer was wider than that of PHBV.

Key words poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), block copolymer, structure, thermal degradation

聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV)属于可生物降解高分子材料,是一种运用发酵工程技术生产出的生物聚酯,即由细菌生产,能被细菌消化,在土壤或堆肥化条件下完全分解为 CO₂ 和水,是绿色环保可生物降解材料。它具有资源可再生、生物可降解、生物相容性好、对人体无毒无害等优点。但 PHBV 也存在熔点与分解点温度相近、热稳

定性差等缺点;且存在材料脆性大、韧性差,强度高而断裂伸长率低等不足。针对这些性能缺陷,国内外的学者进行了大量的改性研究,涉及到的改性方法主要有生物改性、物理改性和化学改性这 3 种。其中化学改性可以通过引入单体,从材料的基本结构上入手对其进行改性。

嵌段共聚改性方法是将其他链段嵌入到

基金项目:装备预研领域基金一般项目(61409220412);宿迁市重点研发计划(产业前瞻与共性关键技术)(H201708)

作者简介:周钰琦(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为生物基纤维材料改性。

联系人:刘庆生(1980-),男,副教授。

PHBV 主链上从而得到不同分子链结构的聚合物。这种改性方法可以实现分子链结构设计,通过选择不同的嵌段以及控制链段的长度获得不同性能的高聚物。早在 1996 年,Hirt 等^[1]将聚(3-羟基丁酸酯)(PHB)或 PHBV 溶解在二乙二醇二甲醚中,以二丁基二月硅酸锡为催化剂,在 140℃ 与乙二醇进行酯交换反应合成了低分子量的羟基封端 PHB,由此开启了 PHB 和 PHBV 嵌段共聚物合成的先河。

本研究以生物大分子 PHBV 的大分子单体(PHBV-diol)为硬链段,聚乙二醇(PEG)为软链段,引入笼型聚倍半硅氧烷(POSS),在催化剂二丁基二月桂酸锡的作用下,设计合成 PHBV/PEG 嵌段共聚物和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物,并对其分子量及分子量分布、化学结构、结晶和熔融行为以及热降解行为进行了详细的研究。

1 实验部分

1.1 材料

聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV,重均分子量 $M_w = 2.6 \times 10^5$ mol, HV 含量=2%,摩尔分数),宁波天安生物材料有限公司;笼型聚倍半硅氧烷(POSS),Hybrids Plastic 公司;六亚甲基二异氰酸酯(HDI,纯度为 99%),Acros Organics 公司;聚乙二醇(PEG4000)、二丁基二月桂酸锡(化学纯)、氯仿(CHCl_3)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、1,2-二氯乙烷、正己烷(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 嵌段共聚物的制备

大分子单体 PHBV-diol 由本实验室按照文献方法合成(数均分子量 $M_n = 2100$,分子量分布 $\text{PDI} = 1.44$)^[2]。为制备 PHBV/PEG 与 PHBV/PEG/POSS 两种嵌段共聚物,分别将一定量的 PHBV 大分子单体(PHBV-diol)和 PEG(PHBV-diol、PEG 和 POSS)溶于装有 70mL 1,2-二氯乙烷(使用前蒸馏)的四颈烧瓶中,通入氮气,反应温度为 70℃,冷凝回流,搅拌速度为 300r/min。待反应物完全溶解后,加入一定量的偶联剂 HDI 和少量的二丁基二月桂酸锡,提高体系温度至 75℃,16h 后完成反应。将得到的产物用正己烷和无水乙醇(9:1,质量比)的混合溶剂进行沉淀,过滤后在 60℃ 下真空干燥至产物质量不再变化。

1.3 测试方法

1.3.1 分子量测试

采用光散射系统(安捷伦科技公司)对样品的分子量进行测试,两根色谱柱(300mm×7.5mm)与一根色谱柱(50mm×7.5mm)串联在一起,测试温度为 35℃,流动相为氯仿,流速为 1.0mL/min,样品浓度为 5mg/mL。

1.3.2 结构表征

分别采用红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10 FT-IR 型,精度为 4cm^{-1} ,扫描次数为 16,采用 KBr 压片法)和核磁氢谱仪($^1\text{H-NMR}$, Bruker Aduance III 400MHz 型,溶剂为氘代氯仿,测试浓度为 66.7mg/mL)对样品化学结构进行表征;采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D2 型)测试试样的晶体结构, $\text{Cu K}\alpha$ 射线,测试电压 40kV,电流 40mA,扫描范围为 $5 \sim 60^\circ$,扫描速度为 0.02° ;采用差示量热仪(DSC, Q200 型)对试样的熔融和结晶行为进行测试,氮气流速 50mL/min,试样为 4~6mg,熔融和结晶行为研究测试条件,样品从 -80°C 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热到 200°C 之后保温 1min,消除热力史后,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温到 -80°C ,最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 二次升温至 200°C ;采用热分析仪(TG, TGA Q500 型)测试试样的热稳定性,温度范围为 $50 \sim 600^\circ\text{C}$,升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛,流速为 60mL/min。

2 结果与讨论

2.1 PHBV/PEG 嵌段共聚物的合成

取 PHBV-diol 和 PEG 物质的量比为 1/1 进行反应,制备了 PHBV/PEG 嵌段共聚物,反应方程式见图 1。

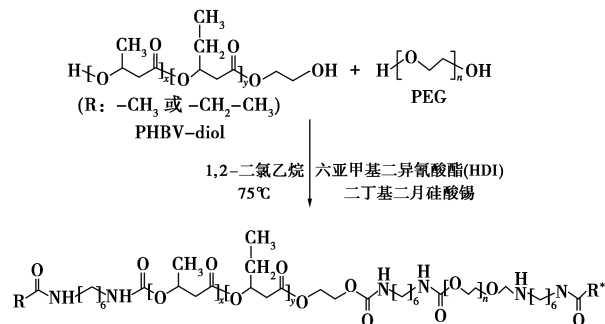


图 1 PHBV/PEG 嵌段共聚物的合成图

2.2 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的合成

取 PHBV-diol、PEG 和 POSS 物质的量比为 1/1/0.5 进行反应,制备了 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物,反应方程式见图 2。

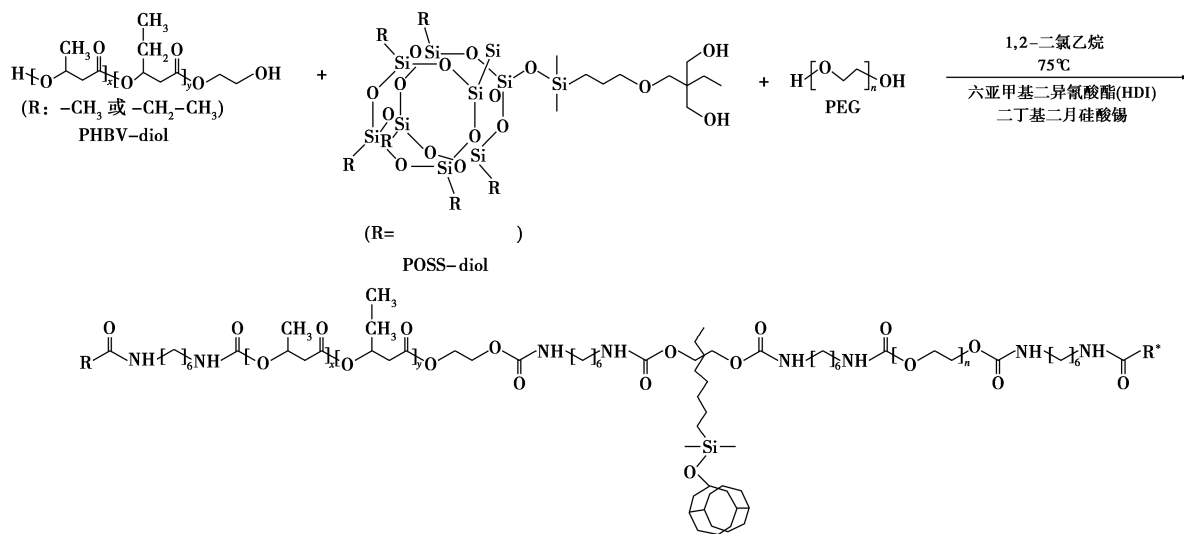


图 2 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的合成图

表 1 列出了 PHBV/PEG 与 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的分子量及分子量分布。由表 1 可见,当在嵌段共聚物中引入 POSS 时,嵌段共聚物的分子量减小,这可能是因为 POSS 具有较大的体积和质量,及 POSS 分子链中氧的极性使得聚合反应活性较低^[3-4]。嵌段共聚物的分子量分布在 1.30~1.85 之间。

表 1 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的
分子量及分子量分布

样品	$M_n \times 10^4$	$M_w \times 10^4$	M_w/M_n
PHBV/PEG	1.04	1.90	1.83
PHBV/PEG/POSS	0.86	1.14	1.33

2.3 化学结构分析

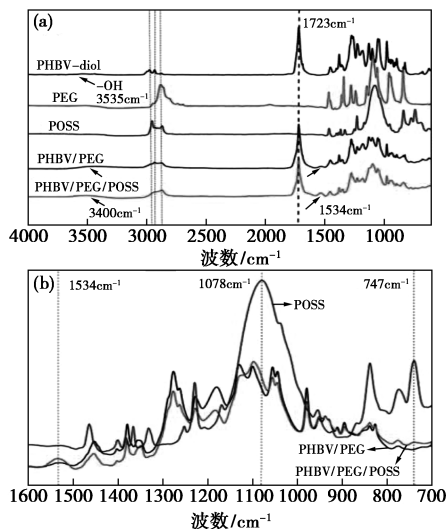


图 3 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的
FT-IR 谱图

[(a) 波数范围 4000~1000cm⁻¹; (b) 波数范围 1600~700cm⁻¹]

图 3 为 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的 FT-IR 谱图。

由图可见,位于 3535cm⁻¹ 的峰为 PHBV-diol 大分子单体的端羟基振动峰;在 3000~2960cm⁻¹, 2945~2925cm⁻¹ 和 2885~2865cm⁻¹ 区间内的谱归属对应于甲基的非对称振动,亚甲基的反对称振动和甲基的对称振动;1723cm⁻¹ 附近的峰对应羰基的振动;1600~800cm⁻¹ 范围内属于甲基和次甲基的弯曲振动以及醚键和碳碳单键的伸缩振动^[5]。位于 3400cm⁻¹ 的峰对应氢化了的一NH—伸缩振动,1534cm⁻¹ 处的峰对应于酰氨基的弯曲振动,1078cm⁻¹ 和 747cm⁻¹ 处的峰分别是 POSS 中 Si—O 键伸缩振动和 Si—C 的吸收振动峰,聚氨酯特征基团的出现与 POSS 中特征基团的出现证明了嵌段共聚物的合成^[2]。

采用 ¹H-NMR 对 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的化学结构做进一步的研究,图 4 为 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 两种嵌段共聚物的 ¹H-NMR 谱图。

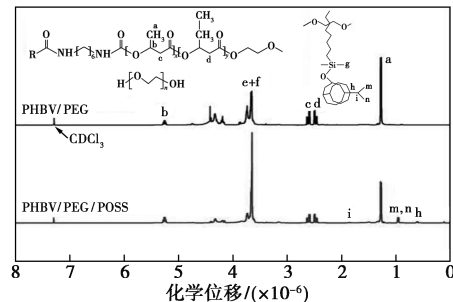


图 4 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的
¹H-NMR 谱图

由图可见,化学位移 $a(1.27 \times 10^{-6})$ 、 $b(5.25 \times 10^{-6})$ 和 c 及 $d(2.58 \times 10^{-6})$ 处的共振峰对应 PHBV 嵌段的质子;化学位移 $e+f(3.66 \times 10^{-6})$ 处的共振峰对应 PEG 嵌段的质子;化学位移 $h(0.60 \times 10^{-6})$ 、 m 及 $n(0.95 \times 10^{-6})$ 和 $i(1.85 \times 10^{-6})$ 处的共振峰对应 POSS 嵌段的质子特征共振峰。从以上分析结果可知,成功合成了 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物。根据 $^1\text{H-NMR}$ 谱图计算出了各个嵌段的质量百分比列于表 2。由表 2 可见,在 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物中,POSS 的质量比占 6.7%,含量较少。

表 2 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的化学组成

样品	PHBV/%	PEG/%	POSS/%	HDI/%
PHBV/PEG	46.8	50.6	—	2.6
PHBV/PEG/POSS	38.4	50.9	6.7	4.0

2.4 XRD 分析

图 5 为 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的 XRD 谱图。

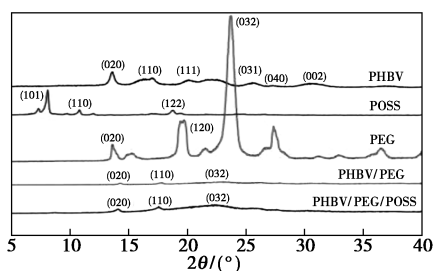


图 5 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的 XRD 谱图

由图可见,PHBV 特征衍射峰位于 2θ 为 13.5° 、 17.0° 、 21.5° 、 25.6° 、 27.1° 和 30.1° 处,分别对应 (020)、(110)、(111)、(031)、(040) 和 (002) 晶面^[6]。POSS 的特征衍射峰位于 2θ 为 8.1° 、 10.8° 和 18.8° 处,分别对应 (101)、(110) 和 (122) 晶面;PEG 的特征衍射峰位于 2θ 为 13.5° 、 19.6° 、 23.7° 处,分别对应 (020)、(120) 和 (032) 晶面。在 PHBV/PEG 嵌段共聚物中,存在 PHBV 嵌段的主要晶面 (020) 和 (110),PEG 嵌段的晶面存在,但是衍射峰强度相比前驱体低,也由此说明嵌段共聚物的结晶度较低^[7]。在 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物中, 8.1° 处不存在 POSS 的特征衍射峰,说明 POSS 不能形成独立的晶相。

2.5 熔融和结晶行为分析

PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚

物的 DSC 曲线见图 6。

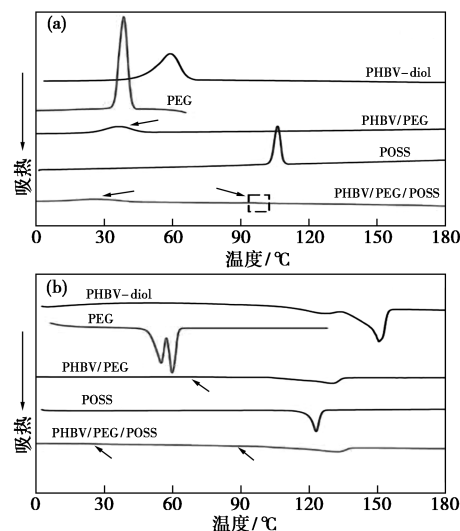


图 6 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的 DSC 曲线图(升降温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)
[(a)降温曲线;(b)第二次升温曲线]

由图可见,在 PHBV/PEG 嵌段共聚物的 DSC 曲线中,单一的结晶峰出现在 30°C 左右,与 PHBV 的结晶峰比较,曲线向低温方向移动,结晶能力降低,在加热过程中,出现了一个小的冷结晶峰和一个熔融峰,分别在 60°C 左右和 125°C ,PEG 的引入使嵌段共聚物的熔融温度向左偏移;在 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的 DSC 降温曲线中, 30°C 为 PHBV 嵌段与 PEG 嵌段的结晶峰, 96.3°C 附近出现了 POSS 嵌段的结晶峰,峰值较小,在升温时,同样出现了冷结晶峰和熔融峰。出现这种现象与晶体片层厚度及完善程度、晶体的熔融-结晶-再熔融过程有关^[8]。

2.6 热稳定性分析

PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物的 TG/DTG 曲线见图 7,PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物失重率 5% 时的温度 ($T_{5\%}$)、最大热分解速率的温度 (T_{max}) 和分解完成时的温度 (T_f) 等热分解参数见表 3。

从 TG 和 DTG 曲线可以观察到 PHBV/PEG 和 PHBV/PEG/POSS 嵌段共聚物经过了多步的热分解过程。在 PHBV 基嵌段共聚物的热降解过程中,第一步最大热分解速率对应的温度 (T_{max}) 在 290°C 附近,其失重源于 PHBV 嵌段的热降解,降解机理为酯键的顺势消除;第二步, T_{max} 在 $310 \sim 320^\circ\text{C}$ 之间,其热解源于无规断链;第三步 T_{max} 在 $410 \sim 430^\circ\text{C}$ 之间,PHBV/PEG 嵌段共聚物的热解

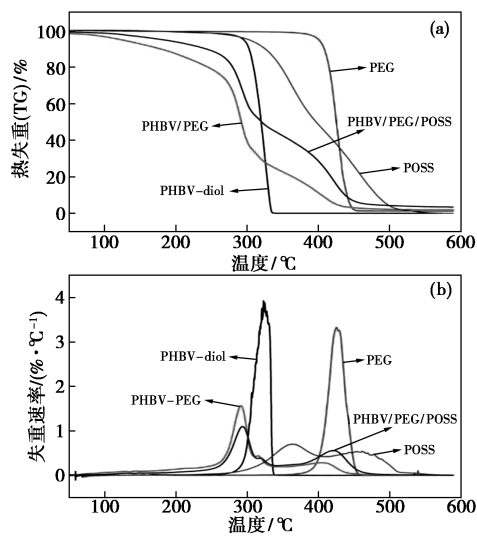


图7 PHBV/PEG和PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物的TG/DTG曲线图
[(a)TG;(b)DTG]

表3 PHBV/PEG和PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物的热稳定性参数

样品		$T_5\%/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_d/^{\circ}\text{C}$
PHBV-diols		273.3	324.5	335.5
PEG		400.4	425.2	455.0
POSS	1st	237.1	363.4	559.2
	2nd		457.9	
PHBV/PEG	1st	121.8	290.8	450.5
	2nd		315.2	
	3rd		407.7	
PHBV/PEG/POSS	1st	179.6	292.7	476.4
	2nd		318.5	
	3rd		420.3	

源于PEG嵌段的断裂,PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物的热解源于PEG嵌段的断裂、POSS的升华及POSS中Si—C键的断裂。

由表3可见,PHBV基嵌段共聚物的热稳定性相比PHBV有所下降,但是其热降解的温度区间较宽。PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物的热稳定性高于PHBV/PEG嵌段共聚物的热稳定性,由此可见POSS的引入增大了PHBV基嵌段共聚物的热稳定性。

3 结论

(1)PHBV/PEG和PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物的分子量分布在1.30~1.85之间,由于POSS较大的体积和质量及POSS分子链中氧的极性使得聚合反应活性较低,使PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物的分子量小于PHBV/PEG嵌段共聚物的分子量。

(2)FT-IR和 $^1\text{H-NMR}$ 分析证明了PHBV/PEG和PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物的成功合成。

(3)XRD和DSC结果表明PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物中POSS含量较少,以至于POSS不能形成独立的晶相,POSS和PEG的引入使PHBV的熔融和结晶行为发生改变,结晶变小。

(4)TG/DTG结果表明PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物中POSS的引入使PHBV/PEG/POSS的热稳定性高于PHBV/PEG,但PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物的热降解性与PHBV相比较差,而且PHBV/PEG/POSS嵌段共聚物的热降解温度区间宽于PHBV的热降解温度区间。

参考文献

- [1] Hirt T D, Neuenschwander P, Suter U W. Synthesis of degradable, biocompatible, and tough block-copolyesterurethanes[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2010, 197(12): 4253-4268.
- [2] Liu Q, Shyr T W, Zhu M. Peculiar spherulitic morphologies and melting behavior of block copolymer containing poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(ϵ -caprolactone) units[J]. *Macromolecular Research*, 2011, 19(12): 1220-1223.
- [3] Zheng L, Kasi R M, Farris R J, et al. Synthesis and thermal properties of hybrid copolymers of syndiotactic polystyrene and polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2002, 40(7): 885-891.
- [4] 王立颖, 廖明义, 金美花, 等. 烯丙基异丁基聚多面体低聚倍半硅氧烷/聚丁二烯纳米杂化材料的合成及表征(英文)[J]. *合成橡胶工业*, 2008, 31(5): 404.
- [5] Zhang J, Sato H, Noda I, et al. Conformation rearrangement and molecular dynamics of poly(3-hydroxybutyrate) during the melt-crystallization process investigated by infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4274-4281.
- [6] Liu Q, Shyr T W, Tung C H, et al. Block copolymers containing poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(ϵ -caprolactone) units: synthesis, characterization and thermal degradation[J]. *Fibers & Polymers*, 2011, 12(7): 848-856.
- [7] Tan S M, Ismail J, Kummerlowe C, et al. Crystallization and melting behavior of blends comprising poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(ethylene oxide)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 101(5): 2776-2783.
- [8] Wellen R M R, Canedo E L, Rabello M S, et al. The melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC reproducibility study[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(2): 215-220.

收稿日期: 2018-12-29

修稿日期: 2019-04-04