

乳酸、己内酯对聚丁二酸丁二醇酯 共聚改性的合成研究

张敏^{1,2}, 韩伟¹, 李文清¹, 王蕾¹, 邱建辉³

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 3. 日本秋田县立大学, 秋田 015-0055)

摘要:采用环境友好的有机钛催化剂,以不同摩尔比的乳酸(LA)、己内酯(CL)对聚丁二酸丁二醇酯(PBS)进行了共聚改性,得到了 PBS-co-PCL、PBS-co-PLA 二元无规共聚物和 PBS-co-PCL-co-PLA 三元无规共聚物。对添加第 3 种组分不同的量对共聚物的相对分子质量、化学结构和热性质的影响等进行了研究。结果表明采用有机钛催化剂、反应时间在 2~4 h 内得到了数均相对分子质量 7 万以上的共聚物,分子质量分布在 2 左右;所有共聚物热分解温度(热失重 2%时)和 PBS 相比没有大的降低,都在 300℃ 以上;三元共聚物也有良好的热稳定性。

关键词:聚丁二酸丁二醇酯;共聚改性;高的相对分子质量;热稳定性

中图分类号:O633.14;TQ323.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)02-0039-03

Synthesis of poly(butylenes-succinate) with ϵ -caprolactone and lactic acid

ZHANG Min^{1,2}, HAN Wei¹, LI Wen-qing¹, WANG Lei¹, QIU Jian-hui³

(1. Shanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China; 3. Akita Prefecture University, Akita 015-0055, Japan)

Abstract: With titanium tetraisopropoxide as an environment-friendly catalyst, and taking different molar ratio of lactic acid (LA) and ϵ -caprolactone (CL) to modify poly(butylenes-succinate) (PBS) by copolymerization, the copolymers of PBS-co-PCL, PBS-co-PLA and PBS-co-PCL-co-PLA was synthesized. The copolymers were investigated using GPC, ¹³C-NMR and DSC, TG after adding different amounts of the third component to study the copolymers' molecular weight, chemical structure and thermal properties. The result shows that using titanium tetraisopropoxide as the catalyst can reduce the reaction time to 2-4 hours and the copolymers' number average molecular weight is an above 70 000 and the distribution is about 2.0. All of the copolymers' thermal degradation temperature (when the thermal weight loss is 2%) is above 300℃ and have no marked decrease compared with PBS. The tri-copolymer also has a fine thermal stability.

Key words: PBS; copolymerization modification; high-molecular weight; thermal stability

脂肪族聚酯具有良好的生物降解潜力,是开发热点之一^[1-2]。其中聚丁二酸丁二醇酯(PBS),由于其良好的可生物降解性和机械加工性,近年来已有不少使用丁二酸(SA)和丁二醇(BD)及各种添加组分来合成各种 PBS 的共聚物^[3-4]的报道,相关产品已经商品化^[5]。但是随着可生物降解性材料各种用途的扩展,降解材料的分子结构设计和降解速度的关系成为可生物降解材料研究的重要课题^[6]。特别是 PBS 共聚物的主链构造、结晶度对其降解机理的影响,成为许多研究者关注的课题^[7-9]。为了扩展各种用途,得到加工性能、力学性能、降解性能更佳的 PBS 共聚物,笔者采用环保型有机钛作催化剂,

在以往研究工作的基础上^[10],通过添加不同摩尔分数的乳酸(LA)、己内酯(CL),对 PBS 进行了共聚改性研究,合成了不同组成的 PBS-co-PCL、PBS-co-PLA 和 PBS-co-PCL-co-PLA 无规共聚物,并通过核磁共振碳谱(¹³C-NMR)对共聚物的组成、化学结构进行了表征,用差示扫描量热法(DSC)、热重法(TG)对共聚物的热性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 主要原料

SA、BD、四异丙氧基钛,均为分析纯,购于西安化学试剂有限公司;CL,分析纯,日本 daicell 公司;

收稿日期:2006-11-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50673056);陕西省自然科学基金资助项目(K03099);陕西省教育厅科学基金资助项目(04JK217)

作者简介:张敏(1958-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事可生物降解材料研究,029-86168012, zhangmin@sust.edu.cn。

LA, 分析纯, 日本和光纯药公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 PBS-co-PCL 共聚物的合成

将摩尔比 1:1 的 SA、BD 与不同摩尔分数的 CL、0.115% 的催化剂四异丙氧基钛和磷酸放入装有机械搅拌器、冷凝回流管的三颈烧瓶中, 在氮气的保护下油浴加热至 230℃, 脱水 1 h, 然后抽真空, 控制压力到真空度低于 67 Pa (0.5 mmHg) 进行脱脂反应, 2~4 h 后停止反应, 在氮气保护下, 冷却后就得到白色固体的共聚物 PBS-co-PCL, 所得产物在 60℃ 下真空干燥。其合成路线如图 1 所示。

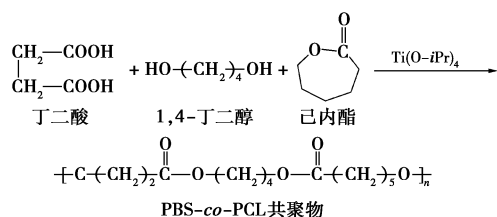


图 1 PBS-co-PCL 的合成路线

1.2.2 PBS-co-PLA 共聚物的合成

按照 1.2.1 所描述的实验方法, 将摩尔比 1:1 的 SA、BD 与不同摩尔比的 LA 反应, 0.115% 的以四异丙氧基钛和磷酸化合物作催化剂, 反应 2 h 后停止反应, 得到共聚物 PBS-co-PLA (见图 2), 所得产物在 60℃ 下真空干燥。

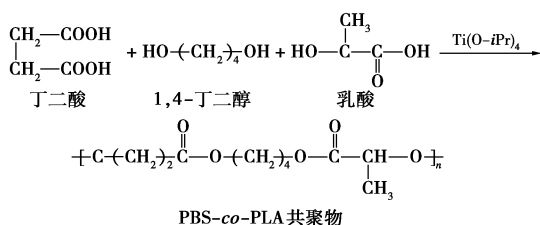


图 2 PBS-co-PLA 的合成路线

1.2.3 PBS-co-PCL-co-PLA 共聚物的合成

将不同摩尔比的 SA、BD、CL 和 LA 加入三颈瓶中, 按照 1.2.1 所描述的方法和条件, 分别在 1.3~4.8 h 后停止反应, 就得到三元无规共聚物, 所得产物在 60℃ 下真空干燥。合成路线见图 3。

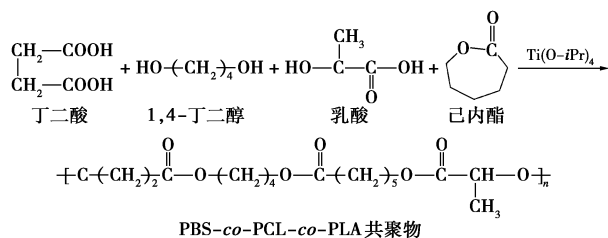


图 3 PBS-co-PCL-co-PLA 的合成路线

1.3 结构与性能测试

采用 HT3-515GPC 仪(美国 Waters 公司)测试了聚合物的相对分子质量, 三氯甲烷为流动相, 流出速度 1 mL/min, 柱温 40℃, 标准样为聚苯乙烯; 热性能使用 204 phoenix DSC 仪(德国耐驰公司)测试, 升温速率 10℃/min; 热失重使用 TGA7 仪(美国 PE 公司)测试, 升温速率为 10℃/min。Td 是热分解温度(失重 2%); 化学结构采用 JEOLAL-500 核磁共振谱仪(日本 JEOLAL 公司)进行了表征, 溶剂为 CDCl₃, 以四甲基硅烷为内标。

2 结果与讨论

2.1 PBS-co-PCL 二元共聚物

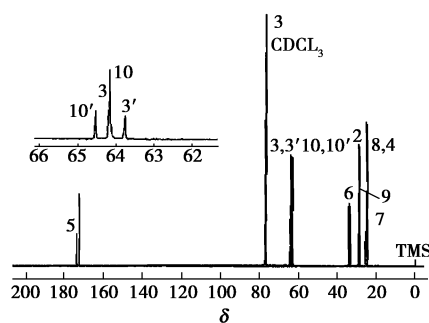
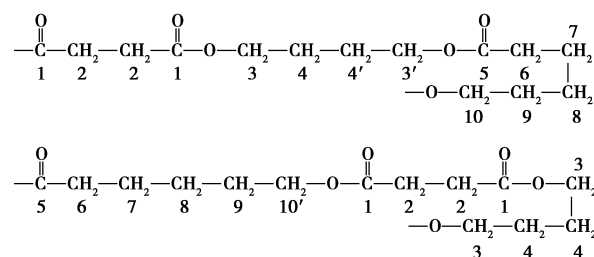


图 4 PBS-co-PCL 共聚物的 ¹³C 核磁共振谱图

采用环境友好的四异丙氧基钛作催化剂, 得到了相对数均分子质量在 8 万以上的 PBS-co-PCL 二元共聚物。虽然 PBS-co-PCL 二元共聚物有过相关报道^[4], 但使用的催化剂多是不利于环境的辛酸亚锡, 而在提高分子质量上, 笔者以前曾做过比较详细的探讨^[10]。图 4 是 PBS/CL 摩尔比为 90:10 的 PBS-co-PCL 二元共聚物的 ¹³C-NMR 谱图, 其中 3、3'、10、10' 是 BS 和 CL 重复单元在谱图中的分布并进行了放大说明, S* C(10')、S* B(3)、C* C(10) 和 B* C(3') 的化学位移分别为: 64.67、64.30、64.26 和 63.89; S、B 和 C 分别代表 SA、BG 和 CL。理论上, 若此缩聚反应能够严格地按照无规聚合模式进行, I_{10'}(S* C)/[I₃(S* B) + I₁₀(C* C)]/I_{3'}(B* C) 的分裂峰强比应与 (2[S]*[C])/(2[S]*2[B] + [C]*[C])/(2[B]*[C]) 相同, [S]、[B] 和 [C] 分别代表前述的

相应部分的摩尔分数。在 BS/CL(摩尔比)为 90:10 的 PBS-co-PCL 二元共聚物中, $I_{10}(S^*C):[I_3(S^*B) + I_{10}(C^*C)]:I_3(B^*C)$ 的理论值是 0.38:1.00:0.38; 而从 ^{13}C -NMR 实验结果中得到 0.36:1.00:0.37, 因此说明所合成的共聚物符合分子设计要求, 是 PBS-co-PCL 的二元无规共聚物。

表 1 所示 PBS-co-PCL 二元共聚物的相关数据, 由表 1 可知所合成的共聚物均具有 8 万以上的数均相对分子质量, 并且分子质量分布在 2 左右, 随着添加 CL 摩尔分数的增加, 共聚物的数均相对分子质量也逐渐增大, 反应时间反而减少。特别是 PBS/CL 摩尔比为 80:20 时数均相对分子质量达到 12 万以上。熔点 T_m 和玻璃化转移温度 T_g 均呈降低趋势, 但热分解温度 T_d (热失重 2% 时) 和 PBS 相比都在 300℃ 以上。

表 1 P(BS-CL) 系列共聚物的性能

投料 摩尔比	反应 时间/h	反应 温度/℃	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$T_m/$ ℃	$T_g/$ ℃	$T_d/$ ℃
100:0	2	230	7.89	25.3	3.2	114	-36	329
96:4	4	230	8.8	17.50	2.0	112	-33	312
90:10	3.8	230	8.91	18.20	2.0	105	-36	312
80:20	3.5	230	12.2	26.70	2.2	92	-39	319

注: M_n 为相对数均分子质量, M_w 为相对重均分子质量, T_m 为熔点, T_g 为玻璃化温度, T_d 为热分解温度。

2.2 PBS-co-PLA 二元共聚物

利用 ^{13}C -NMR 对 PBS-co-PLA 共聚物的化学结构进行了表征, 结果表示为预期产物。表 2 列出了 PBS-co-PLA 二元共聚物的相关数据, PBS-co-PLA 共聚物均具有 7 万以上的数均相对分子质量, 并且分子质量分布在 2 左右, 而且是随着 LA 摩尔分数的增加, 数均相对分子质量是逐渐增大的。共聚物的 T_m 、 T_g 是随着 LA 摩尔分数的增加而下降, 但 T_m 均在 100℃ 以上, T_d 和 PBS 相比有所降低, 但都在 300℃ 以上, 说明共聚物均具有良好的热稳定性。

表 2 P(BS-LA) 系列共聚物的性能

投料 摩尔比	反应 时间/h	反应 温度/℃	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$T_m/$ ℃	$T_g/$ ℃	$T_d/$ ℃
100:0	2	230	7.89	25.30	3.2	114	-36	329
95:5	2	230	6.99	13.99	2.0	110	-30	313
90:10	2	230	7.45	14.93	2.0	108	-29	306
80:20	1.5	230	7.50	16.76	2.2	105	-32	304

2.3 PBS-co-PCL-co-PLA 三元共聚物

如表 3 所示, 采用不同摩尔分数的 LA、CL 对 PBS 进行了共聚改性, 得到了无规 PBS-co-PCL-co-PLA 三元共聚物, ^{13}C -NMR 表征结果显示为预期产物, 其他相关数据见表 3。结果表明共聚物的数均相对分子质量达到 8 万以上, 分子质量分布在 2 左右, 并且当 LA 和 CL 的添加摩尔分数均为 10% 时, 聚合速度最快, 1.3 h 就得到了数均相对分子质量近 10 万的共聚物。 T_m 随添加 LA、CL 摩尔分数的变化而降低, 但 T_g 变化不大, T_d 均在 300℃ 以上, 说明三元共聚物也均具有良好的热稳定性。PBS 共聚物的主链构造、结晶度对其降解机理的影响研究还在进行。

表 3 P[(BS:CL)/LA] 系列共聚物的性能

BS/CL/LA 投料摩尔比	反应 时间/h	反应 温度/℃	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$T_m/$ ℃	$T_g/$ ℃	$T_d/$ ℃
100:0:0	2	230	7.89	25.30	3	114	-36	329
76:19:5	2.8	230	9.50	21.38	2.3	97	-34	301
72:18:10	4.8	230	8.62	17.68	2.0	91	-35	311
89:9:10	1.3	230	9.50	18.42	1.9	99	-35	303

3 结语

以不同摩尔比的 LA、CL 对 PBS 进行了共聚改性, 得到了 PBS-co-PCL、PBS-co-PLA 二元共聚物和 PBS-co-PCL-co-PLA 三元共聚物。共聚物均具备 7 万以上的数均相对分子质量, 有近 100℃ 的熔点和 -35℃ 左右的璃化转移温度, 所有热分解温度均在 300℃ 以上。二元和三元共聚物均具有良好的热稳定性, 其中 PBS-co-PCL-co-PLA 三元共聚物的综合性能最好。

参考文献

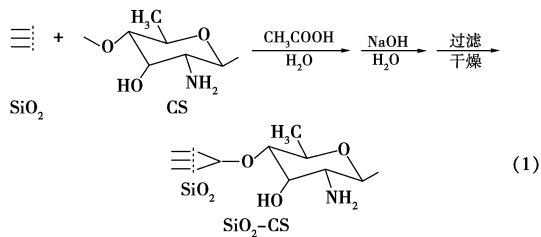
- [1] Oishi A, Zhang Min, Nakayama K, *et al.* Synthesis of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate) including diglycollate moiety[J]. *Polymer Journal*, 2006, 38(7): 710-715.
- [2] Gan Z, Kuwabara K, Abe H, *et al.* The role of polymorphic crystal structure and morphology in enzymatic degradation of melt-crystallized poly(butylene adipate) films[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87: 191-199.
- [3] Yang Jing, Tian Weisheng, Li Qiaobo, *et al.* Novel biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-cyclic carbonate)s bearing functionalizable carbonate building blocks[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 2258-2268.

(下转第 43 页)

1.2 催化剂制备

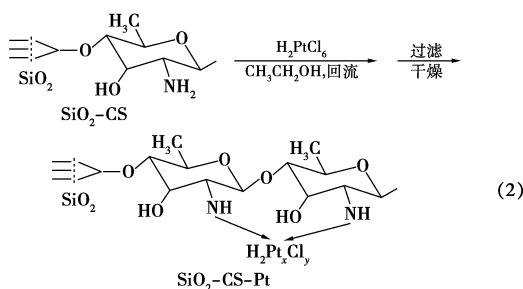
1.2.1 壳聚糖在 SiO₂ 上的负载(SiO₂-CS)

在 250 mL 三颈烧瓶中装入 50 mL 质量分数 1.5% 乙酸溶液和 0.8 g CS, 50℃ 下搅拌溶解。加入 8.0 g 干燥过的 SiO₂, 搅拌回流 45 min。逐滴加入 4 mol/L NaOH 溶液调节至 pH = 13, 使 CS 完全沉积到 SiO₂ 表面。沉淀物用蒸馏水洗涤至滤液 pH = 8, 干燥、研磨得 6.8 g 白色 SiO₂-CS。反应如式(1)。



1.2.2 Pt 在 SiO₂-CS 上的络合(SiO₂-CS-Pt)

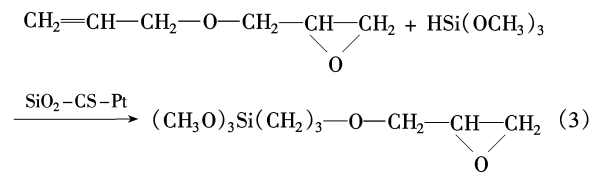
将 62 mg 氯铂酸溶解于 2.0 mL 无水乙醇中, 取 1.0 g SiO₂-CS 粉末与之混合, 然后加入 10.0 mL 乙醇, 在三颈烧瓶中 78℃ 回流 6 h, 得到灰白色沉淀。抽滤、干燥、研磨, 得到 0.8 g 灰黄色粉末 SiO₂-CS-Pt。反应如式(2)。



1.3 硅氢加成反应及产物分析

在装有电磁搅拌和回流冷凝管(连接干燥系统)的三颈烧瓶中, 加入 67 mmol 烯丙基缩水甘油醚和 0.3 g SiO₂-CS-Pt 催化剂, 85℃ 下活化 30 min; 调整至反应温度, 滴加等摩尔量的三甲氧基硅烷, 在磁力搅拌下反应。从滴加原料开始计时, 通过气相色谱

监测反应进程。反应如式(3)。



反应产物经减压蒸馏收集 118 ~ 120℃ (0.267 kPa) 馏分, 得到无色液体。用气相色谱测定产物的纯度, 计算产物的收率。用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 确定目的产物的结构。

1.4 催化剂的重复利用

反应结束后, 从产物混合液中滤出 SiO₂-CS-Pt, 用乙醇洗涤、干燥即可使用。在三颈烧瓶中加入上述催化剂和新鲜的反应物, 按 1.3 步骤进行下一轮试验。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

随着反应温度的升高, 目的产物收率先增加, 到达最大值后又减少的变化趋势。当反应温度低于 70℃ 时, 生成的产物很少, 收率不到 10%, 说明要使该反应顺利进行, 需要在一定的温度下进行, 以提供反应所需的能量。当反应温度升高到 80℃ 时, 产物的收率增至最高, 达 59.7%; 当温度继续升高时, 产物的收率迅速下降。导致目的产物收率下降的原因可能有: 三甲氧基硅烷的沸点较低(约 85℃), 反应温度过高, 原料损失增加; 另外温度过高, 副反应如烯基异构化等加剧^[12-13], 这一点可从产物分析中色谱峰的总数明显增加得到验证。故反应温度 80℃ 为宜。

2.2 原料配比的影响

随着原料摩尔比的增加, 目的产物收率先增加到到达最大值后又降低。当原料摩尔比为 1:1.4 时, 收率为 25.7%; 原料摩尔比增至 1:1 时, 收率最高约

(上接第 41 页)

- [4] Cao Amin, Okamura T, Ishiguro C, *et al.* Studies on syntheses and physical characterization of biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co- Σ -caprolactone)s[J]. *Polymer*, 2002, 43: 671 - 679.
- [5] 中山和郎, 增田隆志, 石上裕, 等. 着色生分解性脂肪族ポリエステル: 日本, 2002 - 3677543[P]. 2002 - 05 - 09.
- [6] Zhang Min, Nakayama K, Taguchi Y, *et al.* Synthesis, structures and properties of biodegradable polyesters[C]//84th Membership Journals and Invitation to Advertisement The Chemical Society of Japan. Osaka, 2004: 26 - 28.
- [7] Matsuda T, Mizutani M, Arnold S C. Molecular design of photocurable

liquid biodegradable copolymers: Synthesis and photocuring characteristics[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 795 - 800.

- [8] Gan Zhihua, Abe H, Kurokawa K, *et al.* Solid-state microstructures, thermal properties and crystallization of biodegradable poly(butylene succinate) and its copolymer[J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2: 605 - 613.
- [9] Li Haiyan, Cao Amin, Chang Jiang, *et al.* In vitro evaluation of biodegradable poly(butylene succinate) as a novel biomaterials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2005, 5: 433 - 440.
- [10] 张敏, 童晓梅, 王晓霞, 等. 对提高可生物降解聚酯 PBS 相对分子质量影响因素的研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2006(9): 8 - 11. ■