

生物可降解聚丁二酸丁二酯共聚物的合成和表征

郭宝华, 孙元碧, 徐军, 徐永祥

清华大学化工系高分子研究所, 北京 100084

关键词: 聚丁二酸丁二酯共聚物, 热学性能, 结晶性能, 生物降解性能

近年来, 线形脂肪族聚酯聚丁二酸丁二酯 (PBS) 作为化学合成的全生物降解材料中的一大类, 因其具有良好的生物降解性和较好的机械性能, 而备受关注。但仅均聚物的性能难以满足某些使用要求, 因此已有很多研究集中在通过共聚的方法来改性^[1,2], 采用的共聚单体多为线性直链单体, 如乙二醇、对苯二甲酸和己二酸等。引入具有侧基的共聚单元不但可减小主链规整度, 还可直接破坏链的对称性, 从而改变聚酯结晶性能, 进而调节生物降解性, 因此具有很好的理论研究意义。

本文选用具有三种不同侧基的共聚单体, 以直接熔融缩聚法合成出三个系列的 PBS 类共聚物: 聚丁二酸/甲基丁二酸丁二酯(PBSM)、聚丁二酸/苯基丁二酸丁二酯(PBSBS)、聚丁二酸/2,2 - 二甲基丁二酸丁二酯(PBS-2M) 利用 GPC 和 ¹H-NMR 等手段表征了聚酯的重均分子量和组成, 通过 DSC、X-ray 和生物降解实验研究了不同侧基对聚酯的热学性能、降解性能的影响。

Table 1 Composition and \bar{M}_w of PBS copolymers

Polymer	Composition		$\bar{M}_w(10^{-4} \text{g/mol})$
	Feed Ratio	Polymer Ratio	
PBS-1	100/0	100/0	5.74
PBS-2	100/0	100/0	6.44
PBSM-10	90.0/10.0	90.2/9.8	4.38
PBSM-20	80.0/20.0	80.3/19.7	3.58
PBSM-30	70.0/30.0	70.4/29.6	4.09
PBSM-40	60.0/40.0	60.8/39.2	3.65
PBSBS-10	90.0/10.0	89.7/10.3	5.57
PBSBS-20	80.0/20.0	79.2/20.8	5.48
PBSBS-30	70.0/30.0	67.5/32.5	4.73
PBS-2M-20	80.0/20.0	83.8/16.2	4.32
PBS-2M-30	70.0/30.0	71.2/28.8	6.48
PBS-2M-40	60.0/40.0	65.4/34.6	6.70

* PBS-1 为外购的经 HDI 扩链后的 PBS; PBS-2 为自己合成的 PBS

热学性能方面可以发现如下规律：在同样组成的条件下，对熔点、平衡熔点、结晶度大小的影响方面，苯基>对称二甲基>甲基。这是由于苯基作为一个体积庞大的取代基团，虽然在一定程度上会增加主链的内旋位阻，降低链段的柔顺性，但是它更严重的破坏了链的规整性，影响了链间的紧密、有序堆砌，因此使得共聚物的熔点、平衡熔点、结晶度大小下降更快。

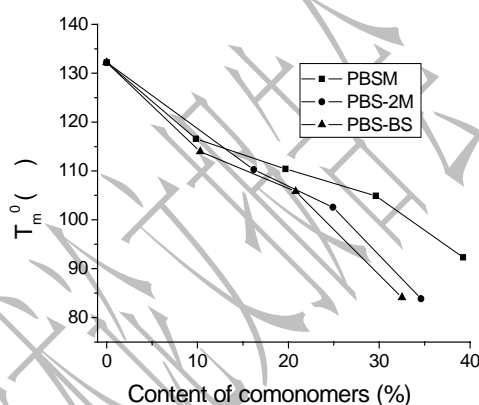
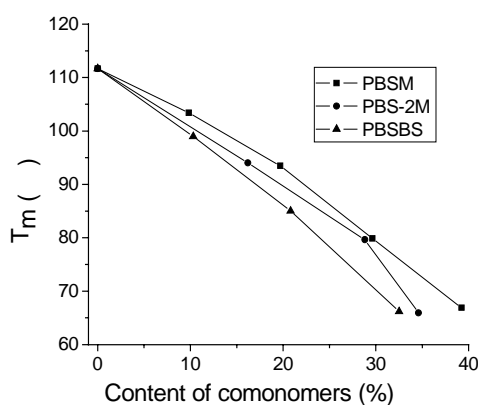


Fig.1 Effect of 3 different comonomer on T_m

Fig.2 Effect of 3 different comonomer on T_m^0

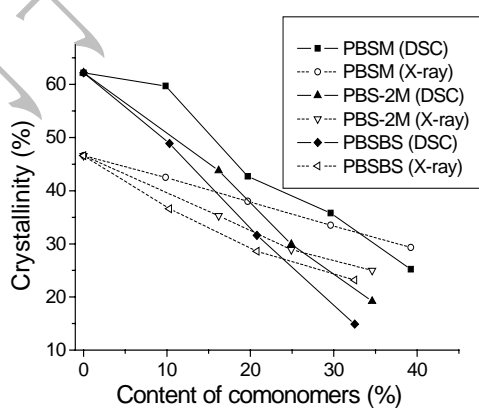
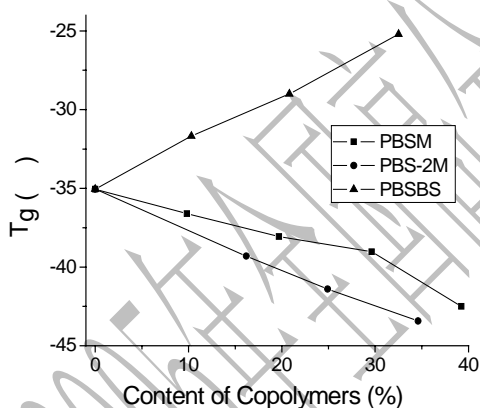


Fig.3 Effect of 3 different comonomer on T_g

Fig.4 Effect of 3 different comonomer on X_c

通常，影响生物降解速率的主要因素有分子量大小及分布、结晶度大小、化学结构。从表 2 知，四种 PBS 共聚物在重均分子量、共聚组成方面较为接近，但结晶度差别较大。由图 5 可以明显看出，PBSM-20 和 PBS-2M-20 的降解速度最快，而结晶度最小的 PBSBS-20 降解速度却最慢。对于 PBSA-20，由于链段引入更为柔顺的己二酸单元，共聚一方面降低了聚酯的结晶度大小，因此降解速度加快。对于 PBSM-20 和 PBS-2M-20，与 PBSA-20 比较，在相同共聚组成的前提下，甲基侧

基的引入更有效破坏了链规整性，降低结晶度，因而降解更快。对于 PBSBS-20，苯基侧基的引入虽然最大程度的降低了聚酯的结晶能力，但是由于苯环本身很难降解，导致降解最慢，因此对其而言，化学结构是最主要的影响因素。此外，四种共聚物在降解后的薄膜形貌上还有较大差别。实验发现，降解 15 天后的 PBSA-20 破裂为较多的碎片，而薄膜的表面则仍旧显得较为光滑。但是其他三种带侧基的共聚物失重则表现在薄膜上出现了明显的微生物蚕食后留下的小坑或者孔洞，薄膜本身基本上还保持了一定的力学性能，如图 6 所示。

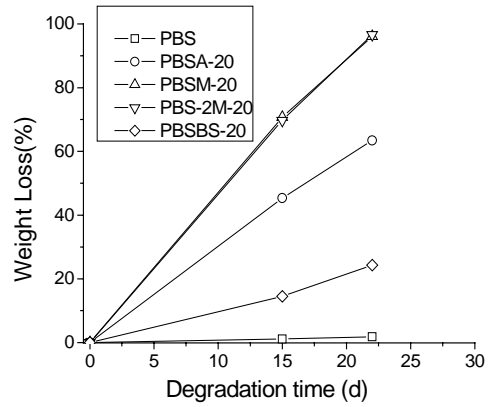
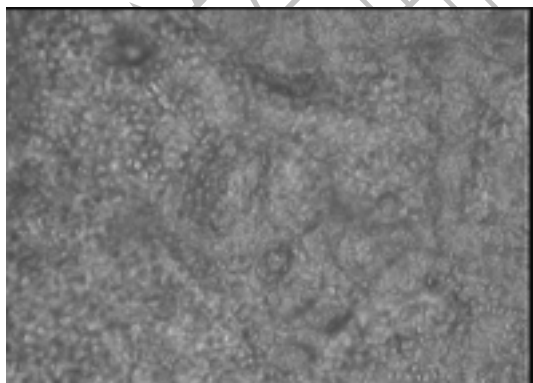


Table 2 parameter related to biodegradation of polyesters

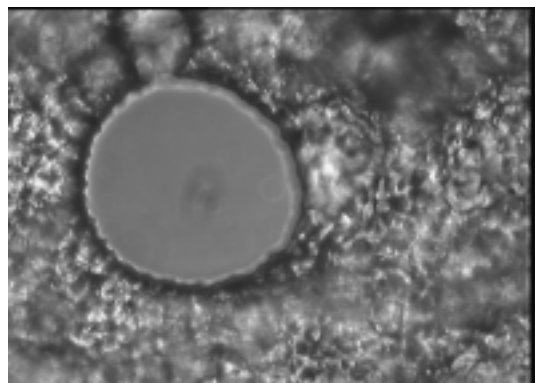
Sample	\bar{M}_w (10^{-4} g/mol)	Content of comonomer (%)	Crystallinity (%)	Film Thickness (μm)
PBS	6.44	0	62.2%	150
PBSA-20*	4.42	22.6%	53.9%	150
PBSM-20	3.58	19.7%	42.7%	150
PBS-2M-20	4.32	16.2%	43.8%	150
PBSBS-20	5.48	20.8%	34.9%	150

*聚丁二酸/己二酸丁二酯，亦为本实验室自己合成的产物



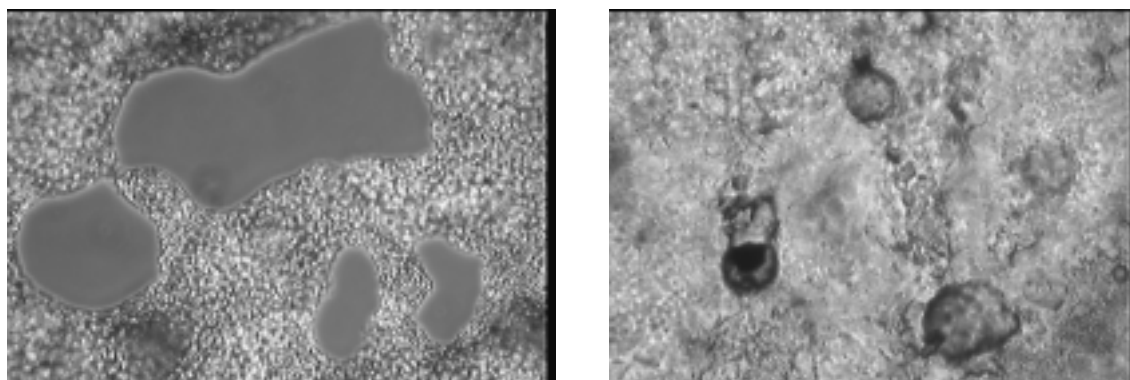
100um

PBSA-20



100um

PBSM-20



————— 100um PBS-2M-20 ————— 100um PBSBS-20
 Fig.6 Photos of copolyester film after 15 days degradation

参考文献

- [1] Nagata M. , Goto H. , Sakai W. *et al.*. Polymer[J], 2000, 41 (11) : 4373 - 4376
 [2] Nikolic M. S. , Djonlagic J.. Polym. Degrad. Stab.[J], 2001, 74 (2) :263 - 270

Synthesis and Characterization of Biodegradable

Poly(butylene succinate) Copolyesters

GUO Baohua, SUN Yuanbi, XU Jun, XU Yongxiang

(Institute of Polymer Science & Engineering, Department of Chemical Engineering,
 Tsinghua University Beijing 100084,China)

Abstract A series of Poly(butylene succinate) copolyesters were synthesized by direct melting polycondensation process. The compositions, molecular weight and thermal properties were investigated by ¹H-NMR, GPC, DSC and X-ray diffraction. The results suggested that the introduction of the comonomer containing a side-group led to a great change in thermal properties. Biodegradation test showed that the introduction of these three comonomers could enhance the biodegradation rate. Additionally, more comonomer content in the copolyester, more biodegradation rate in the studied range.

Keywords Poly(butylene succinate) copolyester Thermal properties
 Crystallization properties Biodegradation