

聚 β-羟基丁酸酯顺丁烯二酸酐接枝共聚物的研究*

陈 成 彭树文 费 宾 安玉贤 庄宇刚 董丽松** 冯之榴
(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理和化学国家重点实验室 长春 130022)

陈 珊 夏红梅
(东北师范大学生命科学学院 长春 130021)

摘 要 采用 DSC、TGA、POM 和 WAXD 等方法对聚 β-羟基丁酸酯(PHB)及其接枝顺丁烯二酸酐共聚物(PHB-*g*-MA)的结晶行为、热稳定性和生物降解特性进行了研究.结果表明接枝产物的热稳定性明显优于 PHB,热分解温度提高了 20 余度;结晶行为发生很大的变化.结晶速率减小,结晶温度降低,冷结晶温度升高,球晶的织态结构也随着 MA 接枝量的变化发生明显变化,并且接枝 MA 促进了 PHB 的生物降解.
关键词 聚 β-羟基丁酸酯, 顺丁烯二酸酐, 接枝

在不易回收而又极易造成环境污染的高分子材料应用领域中,如包装材料,采用可生物降解材料具有十分重要的意义.因此,近年来对生物降解材料的研究异常活跃.通过发酵获得的聚 β-羟基丁酸酯(PHB)具有优良的生物降解性和生物相容性,并且其机械性能与聚丙烯相似,在理论及应用上备受关注.但是,PHB 存在着许多其自身所无法克服的缺点,如性脆严重和加工条件苛刻等,严重地制约 PHB 的广泛利用.为此,人们试图通过不同的方法对其进行改性^[1~7],并且取得了良好的进展.其中很具特色的工作有 Yoshii 等^[4~6]采用 γ 射线辐射引发将 PHB 分别与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AAc)进行了接枝共聚,改善了 PHB 的热性能、降解性.Lee 等^[7]用丙烯酰胺对 PHB 进行了表面接枝改性,研究了 PHB 薄膜的选择通透性.但是这些单体在接枝过程中易发生均聚形成大分子.当 PHB 完全生物降解后,这些大分子支链残留在环境中,并不与环境同化.顺丁烯二酸酐(MA)具有较好的反应活性,在液相接枝条件下,MA 以单个分子的方式接枝到主链上,不自聚生成侧链对 PHB 的降解性能造成大的影响.此外,PHB 接枝 MA 后,在 PHB 分子中引入了功能基团,有利于 PHB 进一步改性.

本文为 PHB 接枝 MA 共聚物系列研究工作之一,重点研究 PHB-*g*-MA 的结晶行为、热稳定性和生物降解特性.

1 实验部分

1.1 原料及 PHB-*g*-MA 的制备

将一定量的 PHB 和 MA 加入三口瓶中,N₂ 保护,磁力搅拌,油浴加热,直至 PHB 和 MA 全部溶解,在设定的反应温度下加入一定量的引发剂 BPO,至所需时间停止反应.体系稍冷却后,将反应液倒入过量的丙酮中,快速搅拌后,过滤,将固态物放入索式抽提器中,用丙酮溶剂抽提 24 h 以上,除去未反应的 MA 单体及引发剂,将产物移入真空烘箱中 40℃ 左右干燥至恒重.所得 PHB-*g*-MA 样品的接枝率和分子量列于表 1. PHB-*g*-MA21 代表产物的接枝率是 0.21%.接枝率:

$$G\% = M/2W \times 98.06 \times 100\%$$

其中: $M = (NV)_{\text{KOH}} - (NV)_{\text{HCl}} - M_0 \cdot (NV)_{\text{KOH}}$ 为消耗 KOH 的当量数; $(NV)_{\text{HCl}}$ 为消耗 HCl 的当量数; M_0 为空白值; W 为接枝产物样品的重量.

Table 1 Graft degree and the molecular weight of PHB and different PHB-*g*-MA's

Sample	Graft degree(%)	$M_w (\times 10^4)$
PHB	0	73.1
PHB- <i>g</i> -MA21	0.21	17.4
PHB- <i>g</i> -MA44	0.44	12.8
PHB- <i>g</i> -MA56	0.56	12.9
PHB- <i>g</i> -MA73	0.74	8.19
PHB- <i>g</i> -MA118	1.18	8.16

* 2000-08-07 收稿,2000-10-24 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29774031);** 通讯联系人

1.2 DSC 的测试

本实验仪器型号为 Perkin-Elmer 7 型示差扫描量热仪.样品用量约 10 mg.测试过程为,样品直接由室温以 10 K/min 的升温速率加热至 190℃ (第一次升温),恒温 2 min,淬火至 -70℃;淬火后的样品以 10 K/min 的升温速率再加热到 190℃ (第二次升温);在 190℃ 恒温 2 min 后,样品再以 10 K/min 的速率冷却到 -70℃ (等速降温).最后样品以 10 K/min 的升温速率再加热到 190℃ (第三次升温).

1.3 TGA 的测试

热失重实验在 Perkin-Elmer TGA7 热分析仪上进行.样品用量为 10 mg 左右,升温速率 20 K/min,温度范围 20 ~ 600℃.

1.4 X-射线衍射分析

广角 X-射线衍射分析仪(WAXD)采用 Philips PW1700 型 X-ray 衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$,电压为 40 kV,电流为 55 mA).样品在 180℃ 热压 2 min 后,移入 100℃ 恒温烘箱热处理 24 h,使样品结晶完全.

1.5 生物降解实验

将称重的 PHB 和 PHB-*g*-MA 样品放入接种 DS 9701 菌株摇瓶中,28℃ 摇床振荡培养 (100 r/min)50 h 后取样.样品用甲醇、蒸馏水冲洗干净,干燥后称量重量变化,计算失重百分率.

2 结果和讨论

2.1 PHB-*g*-MA 的结晶行为

PHB 和 PHB-*g*-MA 的 DSC 测试结果列于表 2.对比所得数据可以看到,接枝后的样品冷结晶温度(T_{∞})和结晶温度(T_c)发生明显变化. T_{∞} 提高了近 10℃ 左右, T_c 下降近 15℃,PHB-*g*-MA 的结晶性能明显低于 PHB.其原因是 PHB 接枝 MA 后,PHB 分子链空间立构规整性遭到了破坏,同时 MA 的极性又增强了 PHB 分子链间的相互作用,其结果必然是导致 PHB 的结晶能力下降.但是, T_g 却在很小的温度范围内变化.我们认为这种现象可能是两个原因相反的作用产生的结果.MA 的极性增强了 PHB 分子链间的相互作用使 T_g 升高,但是,PHB 接枝反应过程中发生分子链的降解,分子链的活动性提高使得 T_g 下降.二者的综合作用结果是 T_g 变化幅度甚小.

图 1 给出了试样经等速降温后再次升温的 DSC 曲线.与 PHB 的行为完全不同的是 PHB-*g*

Table 2 DSC results of PHB and different PHB-*g*-MA's

Sample	T_g (°C)	T_{∞} (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)
PHB	1.0	37.4	173.2	100.1
PHB- <i>g</i> -MA21	2.0	46.8	174.1	89.6
PHB- <i>g</i> -MA44	1.9	46.4	173.9	86.5
PHB- <i>g</i> -MA56	2.4	47.2	173.9	85.3
PHB- <i>g</i> -MA73	1.6	45.7	172.9	85.8
PHB- <i>g</i> -MA118	1.7	45.2	172.3	85.2

-MA 的熔融为双峰,出现在低温侧的峰(I)随 MA 含量的增加向低温方向移动,强度和高温侧的峰(II)相比在逐渐减弱,而峰 II 的位置基本不变,但强度在不断地增强.首先需要指出的是这种双峰行为不是 PHB-*g*-MA 形成多晶型结构,WAXD 的实验结果已证明了这一点(见图 2).这种双峰行为是 PHB 接枝 MA 后分子链结构发生变化影响到 PHB 的结晶过程而产生的结果.在 DSC 测试的等速降温过程(10 K/min)中,PHB 的结晶能够跟得上降温过程,形成较好的结晶,在再升温的过程中只出现一个熔融峰,实属正常现象.但是,接枝后的样品由于其结晶性能下降,其结晶就难于跟得上在 DSC 测试中的降温过程,形成的结晶不够完善,并且随着 MA 接枝量的增加而变得严重.在 DSC 升温过程中将产生两种现象,其一是结晶不完善的部分发生熔融重结晶,形成比较完善的结晶,最后在较高的温度下熔融,对应在 DSC 测试的高温区(II 峰);另一现象是在降温过程中形成的相对完善的结晶在升温过程中并不发生重结晶,而是被完全熔融,即对应于 DSC 升温时的低温区的熔融(I 峰).因此,I 峰峰位随 MA 接枝量的增加向低温方向移动.

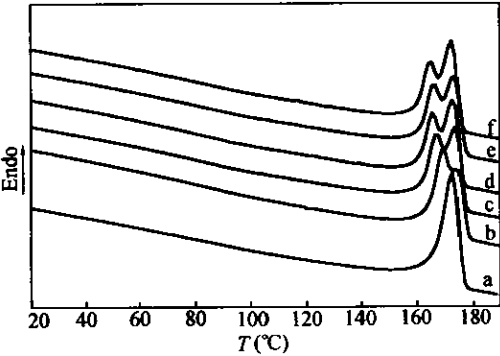


Fig. 1 DSC curves recorded during the third heating run of PHB and different PHB-*g*-MA's
a) PHB; b) PHB-*g*-MA21; c) PHB-*g*-MA44; d) PHB-*g*-MA56; e) PHB-*g*-MA73; f) PHB-*g*-MA118

从 WAXD 谱图(图 2)可以看出,PHB 接枝 MA 并没有影响 PHB 的晶体结构.但是,衍射峰的强度和宽度却发生了变化.即随着 MA 接枝量增加衍射峰的强度下降宽度增加,表明 PHB 的结晶完整性在下降.这和 DSC 的测试结果相一致.需要指出的是,接枝 MA 后,PHB 沿不同方向结晶生长表现出了差别.将(110)晶面和(020)晶面的衍射峰强度比(I_{110}/I_{020})随接枝率的变化作图示于图 3,和 PHB 相比,当接枝率为 0.21% 时, I_{110}/I_{020} 值基本保持不变.但是,接枝率大于 0.44% 后, I_{110}/I_{020} 比值显著增加.通过对 PHB 晶体结构的研究发现^[8,9],改变 PHB 的结晶条件,它的晶胞参数 a 很容易发生改变,这说明晶体的生长在 a 轴方向较敏感.因此,在接枝一定量的 MA 后,PHB 晶体在(020)方向上的生长更容易受到较大的抑制作用.这可能是与 PHB 在晶格中的堆积方式和排斥

MA 进入晶格有关.

PHB 接枝 MA 后在结晶形貌上也发生了变化.图 4 给出了在 100℃ 等温结晶时形成的球晶形貌.所有样品的球晶均呈现为环带球晶,但是与纯 PHB 相比,接枝后球晶的环带结构变得清晰规整.试样 PHB-*g*-MA21 的环带宽度十分细小,不易分辨,但随着接枝率的提高,球晶的环带宽度逐渐增加,最大宽度可达 25 μm .另一方面,PHB 接枝 MA 后 PHB 球晶径向生长速率也受到了影响.图 5 给出了在 100℃ 等温结晶时 PHB 球晶径向生长速率与接枝率的关系.由图 5 可见,随着接枝率的增加,PHB 球晶增长速率线性下降.这表明接枝 MA 不仅会影响 PHB 链段在结晶时的扩散,也表明 PHB 结晶堆积时将 MA 排斥出晶格需要时间.接枝率越大,PHB-*g*-MA 扩散越慢,排斥出 MA 需要的时间就越长,球晶径向生长速率就越小.

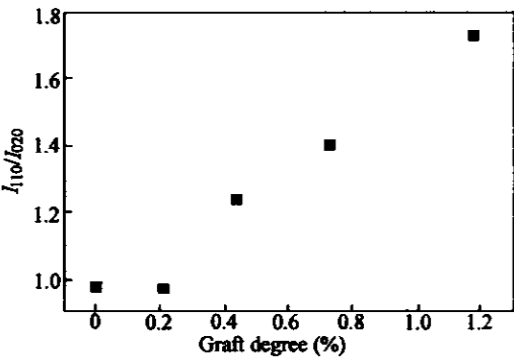
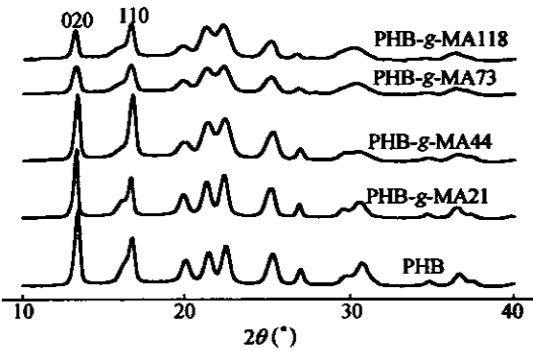


Fig. 2 WAXD profiles of PHB and different PHB-*g*-MA's isothermally crystallized at 100℃

Fig. 3 The ratio of I_{110} to I_{020} for PHB and different PHB-*g*-MA's

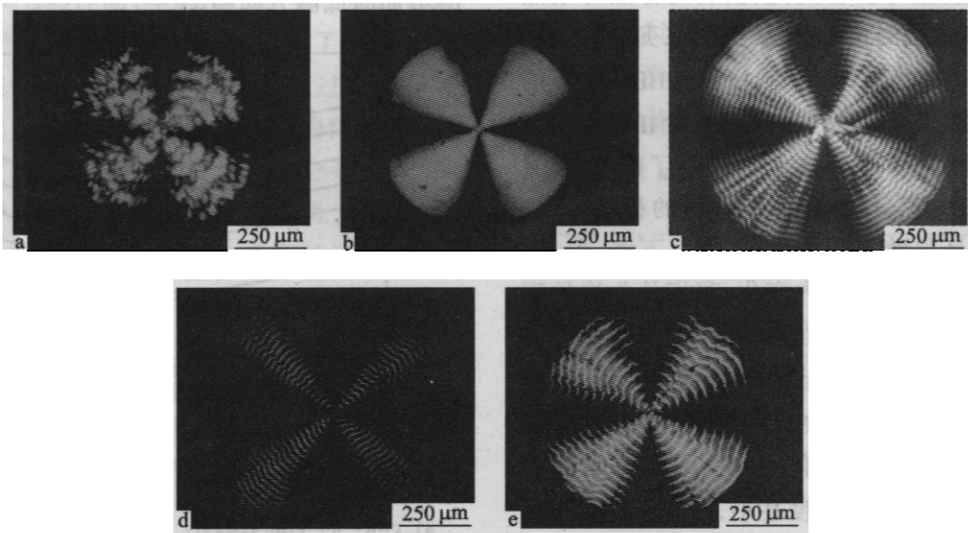


Fig. 4 Photographs of PHB and PHB-*g*-MA spherulites isothermally crystallized at 100℃
a) PHB; b) PHB-*g*-MA21; c) PHB-*g*-MA44; d) PHB-*g*-MA73; e) PHB-*g*-MA118

REFERENCES

- 1 Sharma R, Ray A R, J M S-Rev Macromol Chem Phys, 1995, C35(2):327 ~ 359
- 2 King P X, Dong L S. Macromolecules, 1997, 30:2726 ~ 2733
- 3 King P X, Dong L S. Macromolecules, 1998, 31:6898 ~ 6907
- 4 Mitomo H, Enjoji T, Yoshii F. J M S-Pure Appl Chem, 1995, A32(3):429 ~ 442
- 5 Mitomo H, Yoshii F, Makuuchi K, Saito T. 纖維學會志, 1996, 52(11):623 ~ 626
- 6 Bahari K, Mitomo H, Enjoji T, Yoshii F. Polym Degrad Stab, 1998, 61:245 ~ 252
- 7 Lee H S, Lee T Y. Polymer, 1997, 38:4505 ~ 4511
- 8 Skrbic Z. Polymer, 1996, 37(3):505 ~ 507
- 9 Terry L B, Gordon K H. Macromolecules, 1986, 19:2871 ~ 2876
- 10 Grassie N, Murray E J. Polym Degrad Stab, 1984, 6:95 ~ 103
- 11 Grassie N, Murray E J. Polym Degrad Stab, 1984, 6:127 ~ 134
- 12 Roy S L, Williams R J. Macromolecules, 1994, 27:3782 ~ 3789

**STUDY ON THE PROPERTIES OF POLY(β -HYDROXYBUTYRATE)
GRAFTED WITH MALEIC ANHYDRIDE**

CHEN Cheng, PENG Shuwen, FEI Bin, AN Yuxian, ZHUANG Yugang, DONG Lisong, FENG Zhiliu

(State Key Polymer Physics and Chemistry Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

CHEN Shan, XIA Hongmei

(College of Science, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract The thermal stability, crystallization behavior and biodegradability of poly(β -hydroxybutyrate) (PHB) grafted with maleic anhydride (MA) were studied by DSC, TGA, optical microscopy and WAXD. The results showed that thermal stability of maleated PHB was obviously improved, comparing with that of pure PHB. The temperature of decomposition was enhanced about 20°C. After grafting MA, the crystallization behavior of PHB changed evidently. The rate of spherulite growth decreased, the crystallization temperature from the melt state reduced, and the cold crystallization temperature from the glass state increased. With the increase in graft degree, the banding texture of spherulite became more distinct and orderly. Moreover, the introduction of MA groups promoted the biodegradation of PHB.

Key words Poly(β -hydroxybutyrate), Maleic anhydride, Graft