

不同 pH 条件下 PBS-PPS 的降解性能研究

康宗华, 王昌禄

(食品营养与安全教育部重点实验室, 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘要: 从质量损失率、表面结构形态变化和结晶形态变化等方面, 研究了 PBS-PPS 嵌段聚酯在不同 pH 条件下的水解情况。结果表明, 随着 PBS-PPS 嵌段聚酯中 PPS 链段的增加, 材料的降解率提高, 不同 pH 条件下材料降解率由高到低排序为: 碱性环境 (PBS-PPS 嵌段聚酯 (PBS 与 PPS 的质量比为 10:3) 在 10 周内降解率为 46.15%) > 酸性环境 (33.45%) > 中性环境 (11.46%); 聚酯膜的降解从薄膜表面开始, 整个过程是一个由外及内逐步深入的过程, 并且优先降解无定形区; PPS 的引入阻碍了 PBS 的结晶, 随着 PPS 链段的增加, 材料的结晶半径减小。初步探讨了 PBS-PPS 嵌段聚酯在不同 pH 环境下的水解机理, 实验结论与机理相符。在碱性环境下, PBS-PPS 嵌段聚酯能够完全水解, 在酸性与中性环境中, 酯键水解的同时也伴随着其可逆反应的进行。

关键词: 生物降解材料; 聚酯; 降解率

文章编号: 1673-9078(2014)2-95-99

Degradation Property of Block Polyester PBS- PPS under Different pH Conditions

KANG Zong-hua, WANG Chang-lu

(Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Ministry of Education, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Hydrolysis behavior of block polyester PBS- PPS under different pH conditions was studied. The degradability, surface morphology and crystal morphology of the copolymer before and after degradation were also discussed, which demonstrated that with the increasing amount of PPS segments in PBS - PPS block polyester, the material degradation rate increased. The degradation rate under different pH conditions was as follows: alkali environment (46.15%) > acid environment (33.45%) > neutral environment (11.46%). The degradation process of polyester film started from the membrane surface and was prior to degrade amorphous region. With the increasing of PPS segments, the crystallization radius of the material was reduced, which mainly due to the introduction of PPS hindered the crystallization of PBS. The experiment result of hydrolysis under different pH conditions was consistent with hydrolysis mechanism for block polyester PBS- PPS. Under the alkali environment, hydrolysis was complete. However, under the acid environment and neutral environment, the hydrolysis of ester bond was accompanied with its reversible reactions.

Key words: biodegradable material; poly ester; degradation rate

我国是世界人口大国, 食品消费量大, 传统的非降解食品包装带来的环境污染负担也更加严重。可生物降解材料的推广是食品包装乃至整个材料领域的发展趋势。丁二酸丁二醇酯 (PBS) 是公认的可生物降解材料, 其力学性能与传统材料相当, 并具有良好的热封性、隔氧性和无毒性, 在食品包装、农用生长器和农用地膜领域备受青睐^[1~3]。但由于其结晶度高, 在处理废弃 PBS 过程中表现为降解时间较长, 降解率不高等问题。基于此, 研究人员进行了许多探索, 研究对其降解行为的可控性, 孙杰等^[4]分别以己二酸、乙

二醇、己二醇作为 PBS 共聚组分合成了三种共聚酯, 与 PBS 本身的高结晶度相比, 共聚酯的结晶度有明显下降, 降解性能得到改善; Rizzarelli P^[5]报道了脂肪族聚酯 PBS、聚己二酸丁二醇酯 (PBA)、聚癸二酸丁二醇酯 (PBSe) 及其共聚酯, 由于结晶度降低, 酶降解速率比 PBS 快, 且随结晶度的降低, 降解程度增大; Nakayama K 等^[6]通过熔融缩聚法合成了聚(丁二酸丁二醇-co-ε-己内酯), 此共聚酯降解率远高于 PBS, 但分子链柔韧性也是影响降解行为的重要因素; 肖峰等^[7]通过以二甘醇 (DEG) 为软段对 PBS 进行嵌段共聚改性, 使得共聚物的结晶性下降, 亲水性和降解性能得到改善。

本文成功合成了 PBS-PPS 嵌段聚酯, 研究了该

收稿日期: 2013-09-14

作者简介: 康宗华 (1983-), 男, 博士研究生, 研究方向为可生物降解材料

通讯作者: 王昌禄 (1960-), 男, 教授, 研究方向为食品生物技术

聚合物在不同 pH 条件下的降解行为,探讨了各环境下的水解机理,结果表明,改性后的 PBS-PPS 嵌段聚酯较 PBS 降解性能大幅提升,不同 pH 条件下其降解速率不同,降解速率从快到慢顺序为碱环境>酸环境>中性环境,在酸性与中性环境下,酯键水解的同时也伴随着其可逆反应,而碱性环境下水解能够使其完全降解。

1 材料与方法

1.1 原料

丁二酸丁二醇酯 (PBS) (本实验室制备); 癸二酸-1,3-丙二醇酯 (PPS) (本实验室制备); 氯化亚锡 (SnCl_2)、 MgSO_4 、 FeCl_3 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 NH_4Cl 、 CaCl_2 (分析纯, 国药集团)。

1.2 主要仪器设备

电子分析天平 (ESJ), HZK-FA210, 美国华志公司; 扫描电镜 (SEM), JMS-6380LV, 日本电子公司; 偏光显微镜 (POM), BX51, 日本 OLYMPUS 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 PBS-PPS 嵌段聚酯的合成

采用直接酯化法合成 PBS-PPS 嵌段聚酯。将合成的端羟基 PBS 预聚物和端羧基 PPS 按一定质量比加入三口瓶内, 抽真空并通入氮气, 排除体系内空气使反应过程在氮气环境下进行, 升温至 PBS 和 PPS 的预聚物融融, 搅拌, 加入催化剂 (SnCl_2), 升温到适当温度, 当反应进行到无小分子物质抽出时, 抽真空, 再次升温, 继续保持温度反应 3 h, 至嵌段共聚物呈白黄色, 迅速取出, 冷却备用。

选用 PBS 及 PBS-PPS 质量比为 10:1、10:2 和 10:3 的嵌段聚酯为实验对象。160 °C 下, 将聚酯样品置于型号为 SL-45 的 45 t 成型压力机上预热 5 min, 120 MPa 加压, 保持 5 min, 在 25 t 平板硫化仪上冷压 5 min 后取出, 制得厚度为 1 mm 左右的片材, 25 °C 下反应 24 h 以上, 达到结晶平衡, 得到各种聚酯薄膜, 备用。

1.3.2 水解实验

按需要分别称取 MgSO_4 、 FeCl_3 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 NH_4Cl 、 CaCl_2 , 加入蒸馏水, 配成 100 mL 混合溶液, 调至所需 pH。

聚酯薄膜的水解实验分别在 pH 5.0、pH 7.0、pH 9.0 三种不同的液体中进行。将共聚酯膜 (1 cm×1 cm, 初始重量 20~30 mg) 放入含有 10 mL 液体中, 37 °C

温箱中进行降解研究 (每周对液体进行 pH 校准, 保持 pH 的恒定)。定时取样, 每次三个, 用蒸馏水洗涤三次, 真空干燥, 进行各项指标的检测。

(1) 质量损失率测定

选择称量精度为 0.1 mg 的电子天平, 准确称取各种薄膜材料, 重量误差小于 5%, 质量损失率的计算公式如下:

$$w_t\% = \frac{m_t}{m_0} \times 100\%$$

注: $w_t\%$ 为聚酯膜降解 t 时间内的质量损失率; m_t 为聚酯膜降解 t 时间内损失的质量; m_0 为聚酯膜降解前的初始质量。

(2) 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

采用 JEOL 公司的 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜。分别选取不同时间的降解膜, 洗净烘干, 将样品用金粉喷镀后置于扫描电镜下观察样品降解前后表面结构变化。

(3) 偏光显微镜 (POM) 分析

采用 BX51 型透射偏光显微镜, 将不同薄膜样品置于载玻片和盖玻片之间, 由热台加热至 120 °C, 停留 8 min, 充分熔融后, 于室温下进行结晶, 2 h 后取样观察。

2 结果与讨论

2.1 质量损失率

Gopferich^[8]的研究发现, 聚酯的降解过程其实就是酯键的水解过程, 因此, 环境的 pH 对聚酯的降解影响较大。本文设计了酸性 (pH 5.0)、碱性 (pH 9.0) 和中性环境 (pH 7.0) 下的水解实验, 探讨了不同 pH 体系中聚酯水解的原理。

2.1.1 酸性环境下聚酯质量损失率

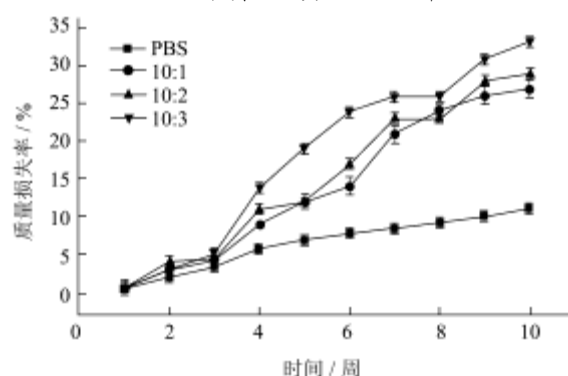


图 1 pH 5.0 下聚酯水解质量损失率

Fig.1 Mass lose rate of polyester (pH 5.0)

在 pH 5.0 的酸性条件下各比例嵌段聚酯膜 10 周内的水解质量损失率见图 1。

图 1 显示, 在水解期间, 对照材料 PBS 的质量损失率仅为 11%, 降解趋势呈线性增长, 到降解后期趋于平缓, 可见, PBS 在酸性条件下的水解主要体现在降解前期, 降解后期可能由于 PBS 较高的结晶结构, 阻碍了水解的进行, 水分子需要长时间与晶体结构接触才能进一步水解聚酯。

三组 PBS-PPS 嵌段聚酯在水解期间内的质量损失率分别为 27.21% (10:1)、29.22% (10:2) 和 33.45% (10:3)。降解过程可大致分为三个阶段: 0~3 周, 降解率不高, 趋势呈线性增长; 3~8 周, 质量损失速率均有明显升高, 说明在降解的中期, 水分子容易攻击到松散的晶体内部, 加速聚酯的降解; 到降解后期 (8~10 周), 聚酯的质量损失率仍有上升的趋势, 但由于材料断裂严重, 不易从培养液中完整取出, 故降解实验终止到第 10 周。

在多数情况下, 酯键在酸性条件下发生酰氧键的断裂, 其酸解反应机理见图 2。首先是羰基氧原子的质子化, 羰基碳的正电性增强, 使其受亲核试剂进攻的可能性增大, 通过水分子向羰基碳进攻, 经过加成、消除反应后生成羧酸和醇, 但无法防止羧酸与醇再次结合生成酯。因此, 在酸环境下聚酯水解反应不能进行完全。

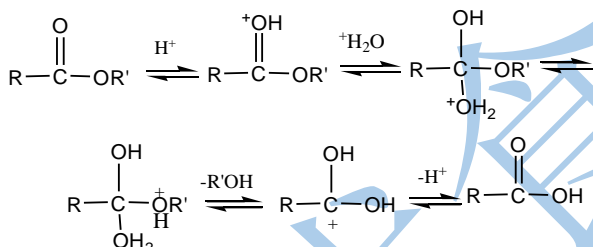


图 2 酸解机理

Fig.2 Mechanism of acid solution

2.1.2 碱性环境下聚酯质量损失率

在 pH 9.0 的碱性条件下各比例嵌段聚酯膜 10 周内的水解质量损失率见图 3。

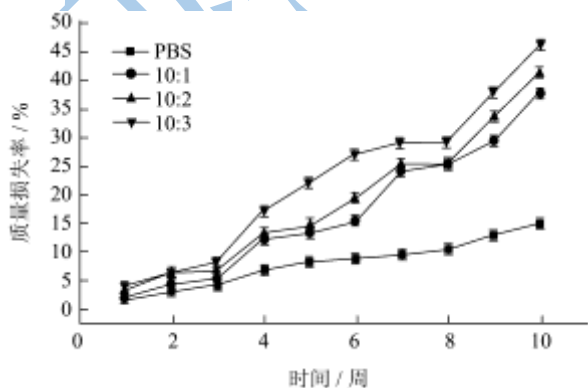


图 3 pH9.0 的聚酯水解质量失重率

Fig.3 Mass lose rate of polyester (pH9.0)

图 3 显示, 在水解期间内, 对照材料 PBS 的质量损失率提高到了 15%, 较酸性条件下的降解率有所提高。与酸性条件下相似, 整体的降解趋势仍呈线性增长, 但整个水解过程质量损失率也仅为 15%, 在可生物降解应用中仍不理想。

三组 PBS-PPS 嵌段聚酯在整个水解期间内的质量损失率分别为 38.30% (10:1)、41.31% (10:2) 和 46.15% (10:3), 较酸性环境下的降解率有较大提高, 与酸解相似。在碱性条件下, 整个降解过程可大致分为三个阶段, 但略有不同。0~7 周, 质量损失率较大, 趋势呈线性增长, 7~8 周, 质量损失不明显, 9~10 周, 聚酯质量损失率又有明显升高, 在 0~7 周, 大量的无定型区首先被降解, 7~8 周时, 聚酯内部大都是充满结晶区的刚性结构, 水分子渗透到材料内部需要一个过程, 出现了一个短暂的停滞期, 9~10 周内, 结晶区部分已经可以受到周围环境的水解作用, 因此, 又出现了质量损失率增大的趋势。需要指出的是, 从降解后的表观性能来看, 碱性环境下的水解较为充分, 三组嵌段聚酯材料崩解较为明显, 无法从培养液中完整取出, 导致后期质量损失率的测定误差增大。

在多数情况下, 酯键在碱性水解条件下会发生酰氧键的断裂, 一般认为, 羧酸酯在碱性水溶液中会发生加成消除反应, 从而使聚酯的降解持续下去。其降解机理见图 4。

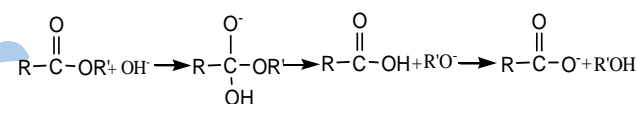


图 4 碱解机理

Fig.4 The mechanism of alkaline hydrolysis

具体反应是, 亲核试剂 OH⁻与羰基碳进行加成反应, 形成四面的中间体, 然后再消除 RO⁻, 生成羧酸, 由于 RCOO⁻的碱性远远弱于 RO⁻, 羧酸可以把质子转移到 RO⁻, 生成醇, 其本身变成 RCOO⁻, 不过, RCOO⁻不能再从醇中获取质子, 因此, 聚酯能在碱性环境下水解可一直进行下去。在该过程中, 大量的 OH⁻中和了反应中生成的 H⁺, 打破了降解反应的平衡, 使得反应不断向水解方向进行。

2.1.3 中性环境下水解

在 pH 7.0 的中性条件下各比例嵌段聚酯膜 10 周内的水解质量损失率见图 5。

图 5 显示, 各样品质量损失率较酸碱环境下降很多。在 10 周降解时间内, 对照材料 PBS 的降解率没有明显变化, 最终降解率仅为 4.4%。三种嵌段聚酯材料较 PBS 有明显提高。与酸降解和碱降解相似, 随着 PPS 链段的增加, 材料的质量损失率增加。

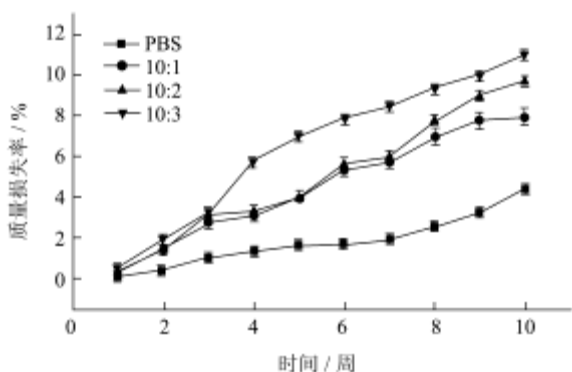


图 5 pH 7.0 的聚酯水解质量失重率

Fig.5 Mass lose rate of polyester (pH7.0)

PBS-PPS 嵌段聚酯 (10:1) 与嵌段聚酯 (10:2) 的质量损失率与时间成线性关系, 10 周后的质量损失率分别为 8.14% 和 9.71%, 嵌段聚酯 (10:3) 的降解趋势稍有不同, 10 周后的质量损失率为 11.46%, 在前 4 周, 其质量损失率较大, 速率有上升的趋势, 4~10 周其质量损失率与时间也趋于线性, 主要是由于嵌段聚酯 (10:3) 的结晶度较低, 整体材料表现出刚性较差, 降解前期更容易与水分子接触, 表现为质量损失率较大。总之, 材料在中性条件下的降解程度远远小于在酸、碱性条件下的降解程度。

2.2 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

为了直观分析降解后 PBS-PPS 嵌段聚酯的表面结构变化, 在不同 pH 条件下, 对 PBS-PPS 嵌段聚酯 (10:2) 降解 10 周前后的表面结构变化进行了扫描电镜分析, 结果见图 6。

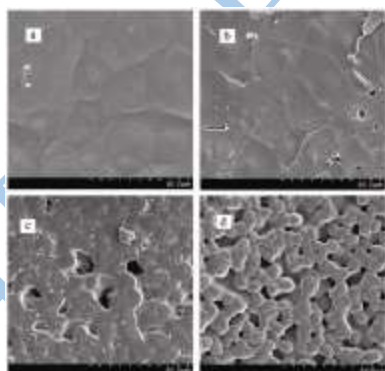


图 6 PBS-PPS (10:2) 电镜图

Fig.6 Scanning electron micrographs of PBS-PPS (10:2)

注: a-降解前、b-pH 7.0、c-pH 5.0、d-pH 9.0。

由图 6 可以看出, 降解前的聚酯薄膜表面比较平整光滑; 在中性环境下降解 10 周后, 表面变得粗糙, 并出现了凹凸感, 且有少量的孔洞; 在酸性环境下降解 10 周后, 开始出现了明显的被侵蚀的区域, 孔洞的数量明显增多, 形状大都呈不规则的圆形, 部分孔

洞已经穿透薄膜; 在碱性环境下降解 10 周后, 孔洞再次加大加深, 而且剩余的类似骨架的结构上面出现了裂纹。

不难分析, 聚酯膜的降解是从薄膜表面开始的, 整个过程是一个由外及内逐步深入的过程, 只是在不同 pH 条件下, 降解程度有所不同。从酸性和碱性条件下可以观察到, 聚酯薄膜表面有比较明显的隆起, 其形状近似于球晶的外轮廓, 薄膜表面无定型区降解脱落后, 留下了球状突起的结晶区域, 进一步证明了无定型区优先于结晶区的降解规律。Tansengco and Tokiwa^[9]在对聚酯降解的研究中发现, 水分子进攻的是晶体的中央区域, 慢慢的使晶体结构被打破, 使得水解进一步进行, 如图 6 (d) 所示, 球状突起部分出现的裂纹证明了该结论。

2.3 偏光显微镜 (POM) 分析结果

偏光显微镜可直观的观察聚酯薄膜降解前后的晶体结构变化, 本实验对降解率较大的碱性环境中样品进行观察。图 7 为 pH 9.0 环境中, PBS-PPS 嵌段聚酯降解 10 周后的偏光图。

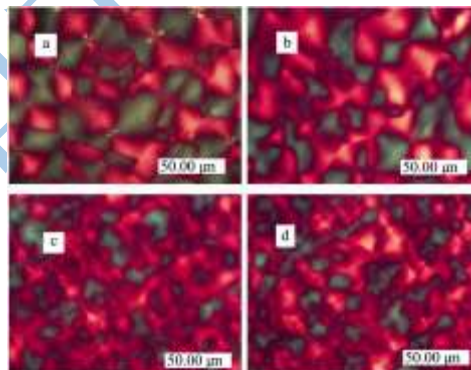


图 7 PBS-PPS 偏光图

Fig. 7 Polarizing figure of polyesters of PBS-PPS

注: a-PBS; b-10:1; c-10:2; d-10:3。

由图 7 可以看出, PBS 聚酯在碱性环境中降解 10 周后, 其结晶仍有明显的十字消光现象, 结晶结构较为完整, PBS-PPS 嵌段聚酯 (10:1) 也有较好的结晶性能, 但结晶半径略小于 PBS 聚酯, PBS-PPS 嵌段聚酯 (10:2) 和 PBS-PPS 嵌段聚酯 (10:3) 的变化较大, 晶体半径仅为 PBS 聚酯的 1/4, 十字消光现象不明显, 晶体与晶体之间界限不明显。不同比例的 PBS-PPS 嵌段聚酯结晶行为不同, 主要是由于 PPS 链段的引入阻碍了 PBS 的结晶过程。总之, 由于 PBS-PPS 嵌段聚酯降解前期, 降解多发生在无定型区域, 剩下部分结晶比例较高, 此时 POM 下的结晶结构较为明显, 与扫描电镜观察结果一致, 也间接说明 PBS-PPS 嵌段聚酯的结晶部分是阻碍降解的主要因

素之一。

3 结论

实验表明,随着 PBS-PPS 嵌段聚酯中 PPS 链段的增加,材料的降解率提高,不同 pH 环境中 PBS-PPS 嵌段聚酯的降解率由高到低排序为:碱性环境>酸性环境>中性环境。探讨了不同 pH 环境下 PBS 及 PBS-PPS 嵌段聚酯的水解机理,实验结论与机理相符,碱性环境下水解能够使其完全降解;在酸性与中性环境下,酯键水解的同时也伴随着可逆反应的进行。本文对 PBS 基生物降解材料的降解性能进行了优化,为扩大 PBS 基材料在食品包装、农用塑料等领域的应用奠定了基础。

参考文献

- [1] Bhatia A, Gupta R, Bhattacharya S, et al. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS) blends for packaging application [J]. Korea-Australia Rheology Journal, 2007, 19(3): 125-131
- [2] Chen G Q. Introduction of Bacterial Plastics PHA, PLA, PBS, PE, PTT, and PPP[M]. Plastics from Bacteria. Springer, 2010
- [3] Puppi D, Chiellini F, Piras A, et al. Polymeric materials for bone and cartilage repair [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(4): 403-440
- [4] 孙杰,张大伦,谭惠民.聚丁二酸丁二醇酯的共聚改性[J].中国塑料,2004,18(1):43-45
SUN Jie, ZHANG Da-lun, TAN Hui-min. Copolymerization Modification of Poly(butylene -succinate) [J]. China Plastics, 2004, 18(1): 43-45
- [5] Montaudo G, Rizzarelli P. Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70(2): 305-314
- [6] Cao A, Okamura T, Nakayama K, et al. Studies on syntheses and physical properties of biodegradable aliphatic poly (butylene succinate-co-ethylene succinate) s and poly (butylene succinate-co-diethylene glycol succinate) s [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78(1): 107-117
- [7] 肖峰,王庭慰,丁培,等.生物降解聚丁二酸丁二醇/二甘醇酯的合成与性能研究[J].包装工程,2011,32(9):54-57
XIAO Feng, WANG Ting-wei, DIN Pei, et al. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-diethylene succinate) [J]. Packaging Engineering 2011, 32(9): 54-57
- [8] GPFERICH A. Mechanisms of polymer degradation and erosion [J]. Biomaterials, 1996, 17(2): 103-114
- [9] Tansengco M, Tokiwa Y. Thermophilic microbial degradation of poly(ethylene succinate) [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 1997, 14(1): 133-138