

宁波材料所在衣康酸聚酯及胺诱导快速降解领域取得进展

作者：，日期：2022-10-31

生物可降解高分子是塑料污染全链条治理体系的重要环节。当前，聚乳酸（PLA）、聚对苯二甲酸/己二酸丁二醇酯（PBAT）等生物可降解聚酯材料已经受到各界的高度关注。中国科学院宁波材料技术与工程研究所生物基高分子材料团队朱锦研究员常年致力于生物基可降解材料的研发工作。以2,5-呋喃二甲酸为生物基芳香单体，以乳酸、乙醇酸、碳酸酯等为生物基脂肪单体，成功开发出多种具备高气密阻隔、高强度模量的高性能生物基可降解聚酯。（*J. Hazard. Mater.*, 2022, 425, 127752; *Chem. Eng. J.*, 2022, 447, 137535; *J. Hazard. Mater.*, 2022, 430, 128392; *Green Chem.*, 2019, 21, 3013-3022; *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 13021-13032; *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 13021-13032）近期，针对生物可降解高分子普遍存在的依赖堆肥设施、环境降解速率慢、降解不可控等关键问题，该团队提出新一代刺激分解生物可降解高分子，即在生物可降解高分子中引入在特定条件下可刺激分解的单元，使其可调控生物降解速率。该团队利用衣康酸单体的侧链双键，开发了可由伯胺经氮杂迈克尔加成和分子内环化而实现分子链断裂的刺激降解体系，并在多个聚酯体系中进行尝试并得到验证，探索了聚酯可控快速降解的新路径。

针对衣康酸双键活泼、易加成交联、难制备高分子量热塑性聚酯的问题，团队进行阻聚剂的筛选和优化，并结合高真空度聚合装置和反应温度的精确控制，有效抑制双键副反应，成功制备了基于衣康酸的热塑性聚酯。衣康酸单元的摩尔含量可达到40%，重均分子量保持在 6×10^4 g/mol以上。衣康酸聚酯聚合技术的突破，为解决生物可降解聚酯难功能化、难后修饰等问题提供了解决思路。此外，本工作详细阐述了衣康酸单体对共聚酯结晶性能、力学性能和生物降解行为的影响规律，进一步通过聚酯-CALB酶复合物的分子动力学模拟和预反应态分析阐明了酶环境的降解催化机理。

氮杂迈克尔加成和分子内环化在不同的链段环境、结构位阻和溶剂的反应差异，是本工作优化胺诱导降解的重点。首先探索衣康酸聚酯与伯胺接触时的降解行为，采用 $^1\text{H-NMR}$ 和GPC监测，3小时内即观察到衣康酸双键信号峰的消失以及聚酯分子量的显著下降。在氯仿、丙酮、甲醇、水等溶剂中的探索，证明通过调控溶剂来控制氮杂迈克尔加成反应速率的可行性。同时进一步探究聚酯的共聚单元位阻，如刚性的苯环、呋喃环以及脂肪族链段对加成反应的影响差异。结合DFT计算和福井函数分析衣康酸聚酯加成反应的位点及活化能垒，发现引入了丁二酸单元和对苯二甲酸单元将分别促进和阻碍加成反应。该工作丰富了刺激分解生物可降解高分子的材料体系，并为进一步完善可控降解过程和降解机制提供了理论基础。

该工作以题为“Efficient Synthesis of Itaconate Polyesters with Amine-Triggered Rapid Degradation and Outstanding Mechanical Properties: An Experimental and Theoretical Study on Degradation Mechanisms”发表在*Macromolecules*上。本研究得到了国家重点研发计划（2021YFB3700300），国家自然科学基金（U21B2093、51773218）、中国博士后科学基金（2020M681963）、宁波市公益项目（2021S071）、宁波市自然科学基金（2021J207）等项目的支持，在理论计算模拟方面得到上海交通大学生命科学技术学院、微生物代谢国家重点实验室赵一雷教授团队的支持。

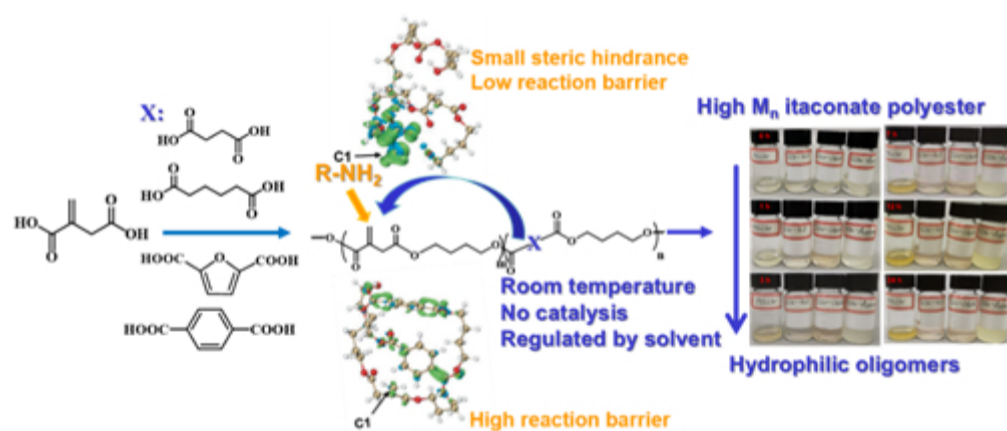


图1 衣康酸聚酯的结构设计及胺诱导降解

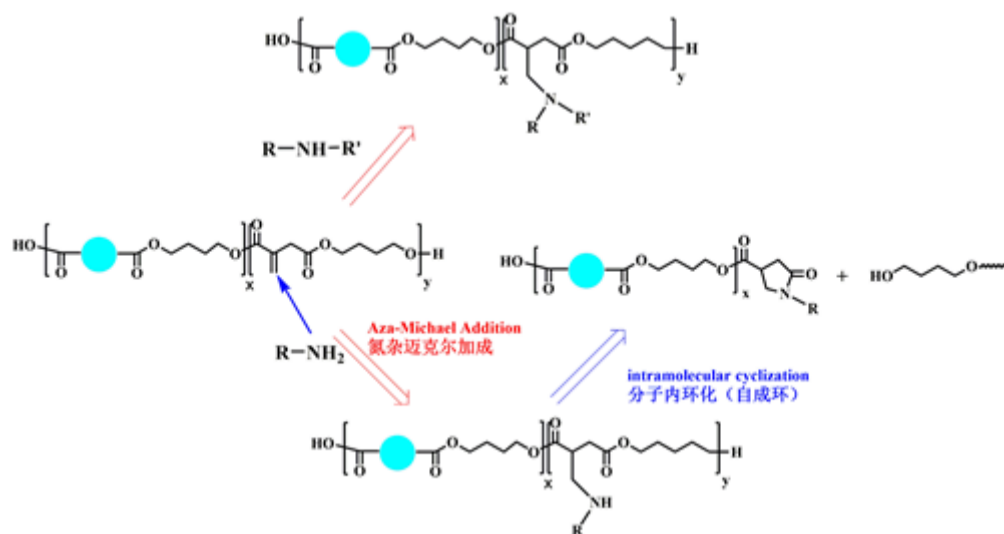


图2 伯胺与衣康酸的氮杂迈克尔加成/分子内环化示意图

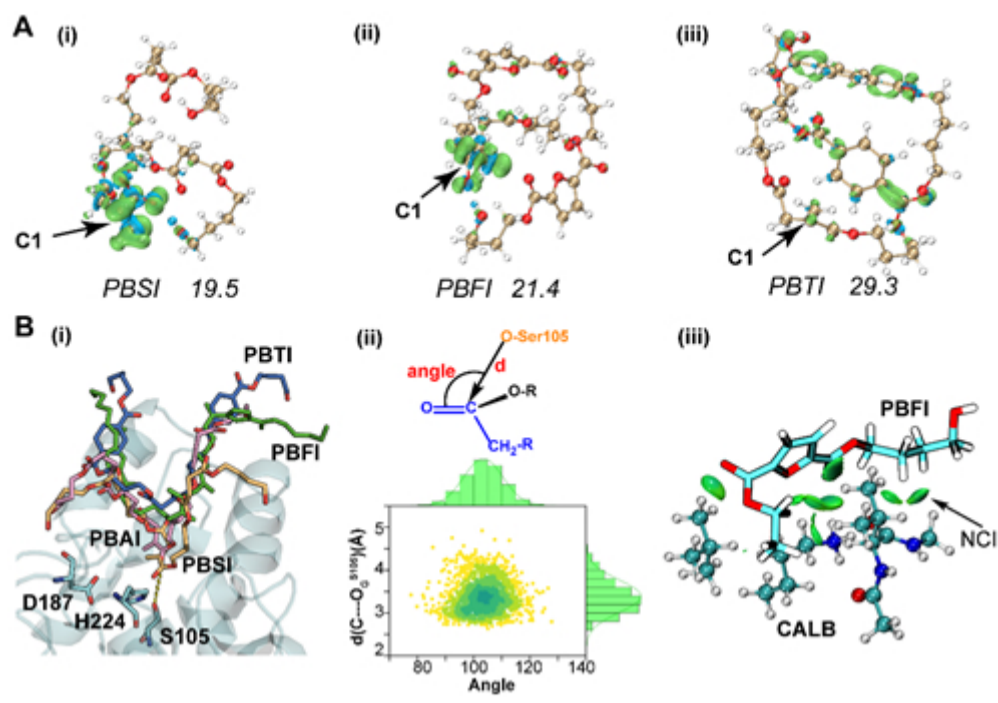


图3 衣康酸聚酯理论计算模拟汇总。(A) 构象搜索后的衣康酸聚酯通过Fukui函数确定加成反应位点，通过DFT计算寻找过渡态得到活化能垒；(B) 衣康酸聚酯与CALB酶复合物的作用分析

(高分子与复合材料实验室 胡晗)

[打印本文本](#) | [加入收藏](#) | [回到顶部](#)