

聚 β -羟基丁酸酯辐照接枝顺丁烯二酸酐及产物表征*

叶鹤荣 杨冬芝 胡平** 张凤波 齐庆磊 赵威

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 探索了一种提高聚 β -羟基丁酸酯(PHB)热稳定性的方法,即用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照对 PHB 进行顺丁烯二酸酐(MAH)的接枝,采用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、TGA、DSC、XRD 等方法对辐照接枝产物进行了表征。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图结果表明 MAH 单体接枝到了 PHB 上。TGA 测试表明,辐照接枝产物的热稳定性显著提高,如接枝率为 0.52% 的样品热分解温度提高了 36 K。DSC 研究表明辐照接枝产物的熔融温度和结晶温度均降低。此外,由于引入极性单体顺丁烯二酸酐,接枝产物的结晶度降低,同时亲水性提高。

关键词 聚- β 羟基丁酸酯, 顺丁烯二酸酐, 辐照接枝, 热稳定性

聚 β -羟基丁酸酯 (poly- β -hydroxybutyrate, PHB)是由细菌发酵产生的一类疏水的热塑性聚酯,由于它具有完全的生物可降解性、压电性,并具有类似聚丙烯的高力学强度和模量^[1],其在医用材料领域的应用研究已有大量文献报道。但由于 PHB 自身存在的诸多缺陷,限制了其在工业领域的应用^[2]。与普通塑料相比,价格昂贵,脆性显著,热稳定性差。如果提高其热稳定性,就可以用通用加工方法加工。

为了改善热稳定性,陈成等^[3-5]在氯苯溶液中由 BPO 引发 PHB 接枝顺丁烯二酸酐,研究结果表明接枝率为 0.21% 的接枝产物热分解温度提高了 24℃,并且接枝产物的结晶行为和热力学行为均发生了明显变化。此外, Mitomo^[6-8]等曾利用 γ 射线辐照 PHB(或 PHBV)接枝 HEMA、MMA 以及苯乙烯。由于 MAH 具有反应活性强,亲水性强,单体在接枝物上不易形成长的接枝链,对产物降解不会造成不利影响,降解产物中不会残存长的顺丁烯二酸酐均聚物等良好性能,而且鉴于 BPO 引发的 PHB 接枝 MAH 具有反应温度高(130℃)、耗能大、溶剂消耗量大、提纯困难等特点,本课题组探索用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照的方法进行 PHB 接枝 MAH。实验结果证实,辐照法在一定程度上克服了化学法的缺点,如可在常温下进行,操作简便,无引发剂残留等,而且产率高达 80% 以上。关于 γ 射线辐照 PHB 接枝 MAH,尚鲜见报道。该研究对提高 PHB 的热稳定性、拓宽其加工窗口,具有广阔的前景。

1 实验部分

1.1 原料与设备

PHB,微生物发酵法生产, $M_n = 2 \times 10^5$,由江苏省南通市南天集团公司提供;顺丁烯二酸酐、三氯甲烷、丙酮等均为市售分析纯;钴源,清华大学核研院。

1.2 辐照接枝样品的准备

将 PHB 粉末加入到盛有 MAH 溶液(MAH 含量 22.5 wt%)的试管中,溶剂为三氯甲烷或丙酮,充氮气后密封。室温下,经 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照,辐照剂量率 13.2 Gy/min,辐照时间 24 h,总辐照剂量为 19 kGy。反应产物先经过滤,以除去大部分 MAH 及溶剂,将产物在装有丙酮的索式提取器中抽提 24 h,产物在 45℃ 下真空干燥至恒重。产物的接枝率测定及计算参见文献[5],实验中将 PHB 粉末经同样剂量的 γ 射线辐照作为空白对照样。分子量测定采用乌式粘度计法,按照公式 $\eta = KM^\alpha$ ($K = 1.18 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.78$ ^[4]) 计算出样品的粘均分子量 M_v 。辐照接枝样品的接枝率和粘均分子量列于表 1。

1.3 NMR 测试

样品的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 测试在 Varian Inova 500 NB 型核磁共振仪上进行。使用频率为 500 MHz,溶剂为 CDCl_3 ,内标为 TMS。

1.4 TGA 测试

本实验在 Shimadzu DTG-60 型热重分析仪上

* 2004-05-11 收稿,2004-07-12 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: hspinghu@mail.tsinghua.edu.cn

进行.样品用量约 5 mg.以 10 K/min 的升温速率加热,测试样品在 30 ~ 400℃ 内的失重曲线;并测定 PHB 及其辐照接枝产物在 202℃ 下的热失重曲线.实验均在氮气氛围中进行.

Table 1 Graft degree and molecular weight (M_n) of PHB, radiated PHB and PHB-g-MAH

Sample	Graft degree (%)	$M_n (\times 10^4)$
PHB (solvent: chloroform)	0	20.0
Radiated-PHB (solvent: chloroform)	0	5.8
PHB-g-MAH ($X_g = 0.52\%$) (solvent: chloroform)	0.52	9.9
PHB-g-MAH ($X_g = 0.38\%$) (solvent: acetone)	0.38	10.7

1.5 DSC 测试

本实验在 Shimadzu DSC-60 型示差扫描量热分析仪上进行.测试过程为样品直接由室温加热到 180℃,恒温 2 min,以消除热历史的影响,之后降温到 30℃,然后再次升温到 180℃,恒温 2 min,再降温到 30℃,上述过程升、降温速率均为 10 K/min.本实验均在氮气氛围中进行.

1.6 XRD 实验

本实验在 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行.采用 Cu 靶,电压 40 kV,电流 100 mA.

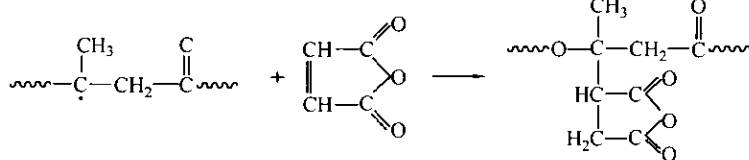


Fig. 1 Graft reaction of PHB and MAH

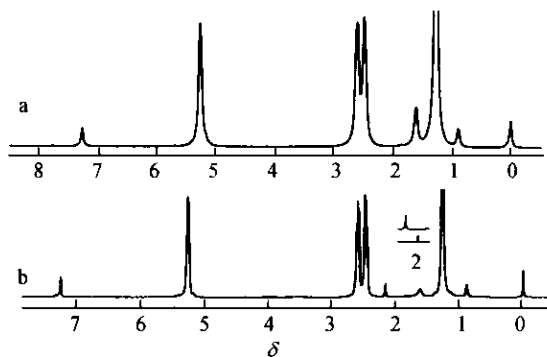


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) PHB, (b) PHB-g-MA ($X_g = 0.52\%$)

1.7 接触角实验

分别将 0.5 g 样品溶解在 20 mL 三氯甲烷中,用滴管滴在载玻片上并流涎成膜,然后在 JY-82 型接触角测试仪上测量接触角.

2 结果与讨论

2.1 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析

由文献[5]可知,PHB 叔碳上的氢易受引发剂自由基的攻击而脱去,进而与 MAH 进行接枝反应,反应过程见图 1.在辐照接枝反应中,也发生了与图 1 类似的反应.PHB 及辐照接枝产物的 $^1\text{H-NMR}$ 分别如图 2(a)、(b)所示.图 2(a)中, $\delta = 0.9 \sim 1.6$, $\delta = 2.50 \sim 2.60$ 和 $\delta = 5.27$ 处的信号峰分别是 PHB 中甲基($-\text{CH}_3$),亚甲基($-\text{CH}_2-$)和次甲基($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)上 H 的信号峰^[9],而图 2(b)表明经过辐照接枝后的样品在 $\delta = 2.2$ 处出现了一个明显的新特征峰,由文献[10]可得知该峰化学位移与接枝 MAH 单元 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$ 上的 H 的化学位移相符,由于顺丁烯二酸酐的 H 化学位移是 $\delta = 7.10$ 左右^[11],顺丁烯二酸酐的均聚物一般在 $\delta = 4.0 \sim 5.0$ 的区域出现特征峰^[12],而在本文辐照接枝产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 2b)中并未出现上述特征峰,说明实验中未反应的单体以及均聚物已除净.综上所述,可推断经过辐照后顺丁烯二酸酐单体已接枝到 PHB 上.

2.2 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图分析

PHB 及其接枝产物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图及对其进行推断的结构式分别如图 3(a)、(b)所示,共振峰的归属在表 2 中列出.图 3(a)中,PHB 的 C1、C2、C3、C4 吸收峰位移 δ 分别是 19.74、40.77、67.59、169.09.在图 3(b)中,在 $\delta = 169.30$ 和 169.39 处增加的两个等量的 C 峰为接枝顺丁烯二酸酐单元羧基碳的特征峰, $\delta = 46.50$ 的特征峰归属于接枝 MAH 单元次甲基上的 C^[12],而 $\delta = 26.83$ 的特征峰则归属于接枝 MAH 单元亚甲基上的 C.其余增加的 C 峰(图 3b 中标注)的化学位移与顺丁烯二酸酐单体在接枝产物中所处的化学环境基本相

符,据此进一步推断出经过辐照后顺丁烯二酸酐单体接枝到 PHB 上.

Table 2 The chemical displacement of PHB and PHB-*g*-MAH ($X_g = 0.52\%$) by ^{13}C -NMR spectra

	PHB	PHB- <i>g</i> -MAH ($X_g = 0.52\%$)
C1	19.74	19.74
C2	40.77	40.77
C3	67.59	67.59
C4	169.10	169.10
C5		46.50
C6		26.83
C7		169.30
C8		169.39
C1'		9.32
C2'		38.77
C3'		71.86
C4'		169.10

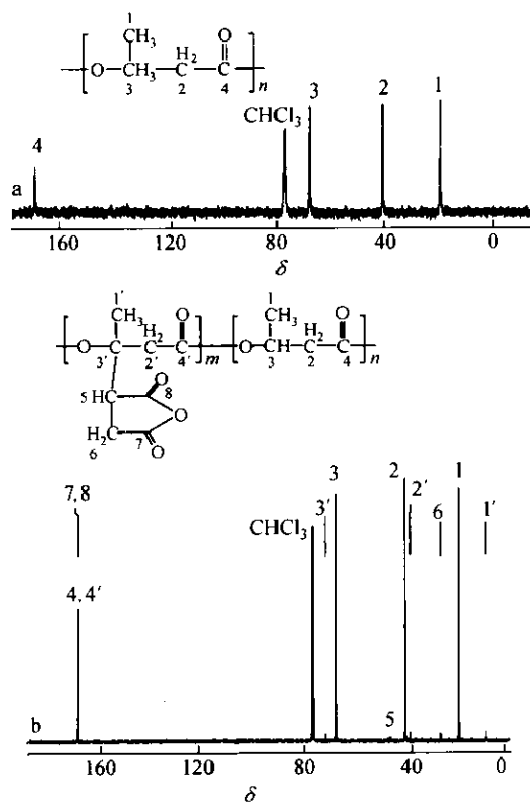


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra and deduced structure of (a) PHB and (b) PHB-*g*-MAH ($X_g = 0.52\%$)

2.3 TGA

PHB 及其辐照接枝产物的失重 5% 时的热分解温度如表 3 所示. 综合分析表 1、表 3 可以看出, PHB 经辐照后, 分子量明显降低, 热分解温度还略有下降, 分子量的降低主要是由于辐照使得聚合物的主链断裂^[7]造成的. 人们的普遍观点认为, PHB 的热分解机理可能是由于在聚合物分子内部

形成了六元环, 而后进行了 β 消除反应^[9]. 从实验数据中发现, 如果在辐照过程中加 MAH 单体, 热分解温度上升了 36 K, 这可能由于引入的 MAH 阻碍了 PHB 分子链形成不稳定六元环的几率, 因此阻碍了 PHB 的热分解. 此外, 由于 MAH 单体的引入, 可能也使得 PHB 的辐照降解受到阻碍, 分子量降低程度减弱.

PHB 及其接枝产物在 202°C 下的热失重曲线如图 4 所示, PHB、Radiated-PHB 及 PHB-*g*-MAH ($X_g = 0.52\%$) 失重 50% 的时间分别为 59.0、54.4 和 144.5 min, 这个实验结果表明, 如果不引入 MAH, 仅单纯对 PHB 进行辐照, 则失重 50% 的时间并无太大变化, 而引入 MAH 之后, 失重 50% 的时间延长了约 85 min, 进一步表明经辐射接枝 MAH 可显著提高 PHB 的热稳定.

Table 3 Temperature of which the weight loss is 5% of PHB and radiated samples

Sample	Temperature of initial decomposition (°C)
PHB	253.7
PHB ($X_g = 0$)	247.5
PHB- <i>g</i> -MAH ($X_g = 0.52\%$)	289.1
PHB- <i>g</i> -MAH ($X_g = 0.38\%$)	273.5

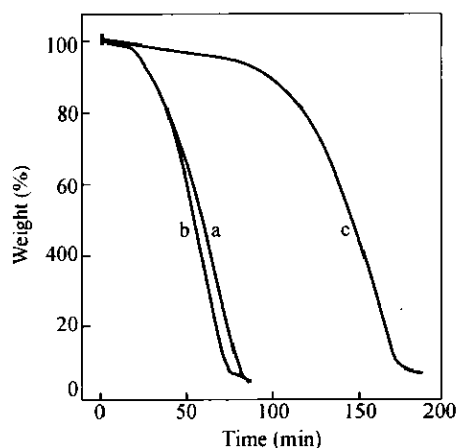


Fig. 4 TGA curves of (a) PHB, (b) radiated-PHB ($X_g = 0$) and (c) PHB-*g*-MAH ($X_g = 0.52\%$) at 202°C

2.4 DSC 测试

图 5 给出了 PHB 及其辐照样品在第二次升温过程中的 DSC 曲线, 从图中可以看出, PHB 及其辐照样品在升温过程中产生双熔融峰. 这是由于降温过程中, PHB 及其辐照样品的结晶跟不上降温过程, 形成比较不完善的晶体, 在第二次升温

过程中熔融,对应于熔融峰 1,而另一部分将发生熔融重结晶,形成更加完善的晶体,并在较高温度下熔融,对应于熔融峰 2,这一现象与溶液中由 BPO 引发的 PHB 接枝 MAH 的文献报道相一致^[3].表 4 给出了 PHB 及其辐照样品的在第二次升温 and 等速降温结晶的 DSC 测试结果.对于曲线 (b),Radiated-PHB 样品而言,它的熔点与曲线 (a) 相比有所降低,由于辐照对聚合物产生的反应是纷繁复杂的,可能有接枝,交联以及降解等多种反应同时发生,因此,PHB 经过辐照后,分子量虽然减小,但分子量分布却变宽,导致样品的均一性下降,所以产生熔点较低的 1 峰.另一方面,由于分子量的下降通常会使结晶速度加快,结晶更加完善,熔融温度升高,所以形成了峰面积相对增加的 2 峰.对于辐照接枝样品 (c),(d) 而言,接枝后 PHB 上有了 MAH 大侧基,造成结晶的缺陷,使得样品的结晶温度降低,熔点降低.从曲线上两个熔融峰的融化焓 ΔH_{m1} 和 ΔH_{m2} 的比值可以看出,接枝率高的样品 (曲线 c) 比接枝率低的样品 (曲线 d) 高,进一步推断出由于 MAH 的接枝使得结晶的不完善程度增加.

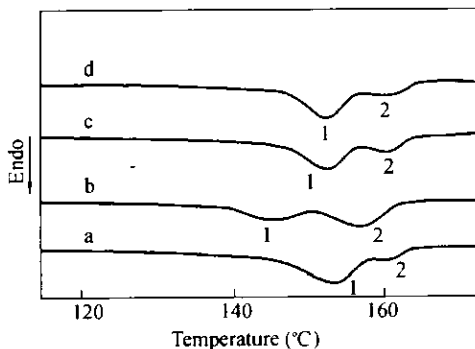


Fig. 5 DSC curves during the second heating run of PHB and radiated samples

a) PHB; b) Radiated-PHB; c) PHB-*g*-MAH ($X_g = 0.52\%$); d) PHB-*g*-MAH ($X_g = 0.38\%$)

Table 4 DSC results of the second run of PHB and radiated samples

Sample	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	
			ΔH_{m1}	ΔH_{m2}
PHB	154.0	104.6	-23.01	-1.06
Radiated-PHB ($X_g = 0\%$)	145.6	68.4	-10.30	-18.00
PHB- <i>g</i> -MAH ($X_g = 0.52\%$)	152.7	103.8	-19.14	-5.07
PHB- <i>g</i> -MAH ($X_g = 0.38\%$)	152.9	80.9	-21.91	-4.14

2.5 X 射线衍射实验

从 X 射线衍射图 6(a)、(b) 中可以看出,经辐照接枝后的样品沿不同方向的结晶生长出现了差

别.将 110 晶面和 020 晶面的衍射峰强度做比较发现,经辐照接枝后 (图 6b) 110 晶面与 020 晶面的衍射峰强度比相对于图 6(a) 增加,这说明由于 PHB 结晶条件的改变,晶体的生长在 a 轴方向较敏感^[3].通过 X 射线衍射测定聚合物的结晶度得知,PHB 在经过辐照接枝后结晶度由原来的 0.582 降至 0.492,更进一步证明了经过辐照接枝引入了 MAH 侧基,造成结晶缺陷,从而导致 PHB 结晶能力下降.

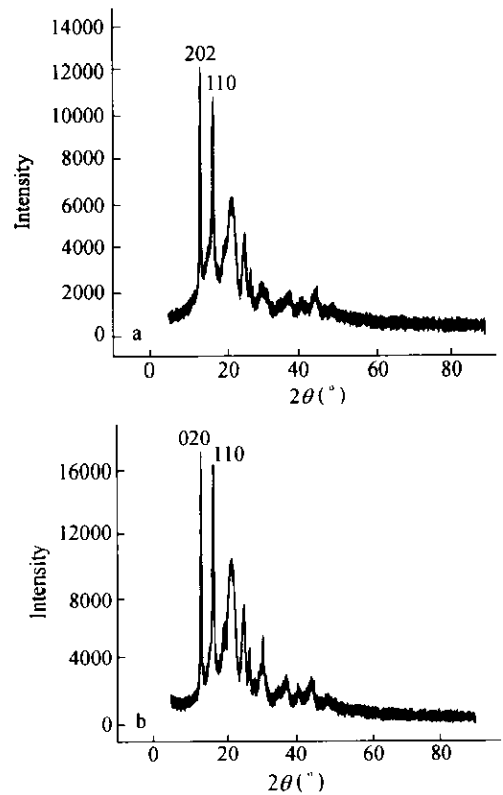


Fig. 6 XRD spectra of (a) PHB and (b) PHG-*g*-MAH ($X_g = 0.52\%$)

2.6 接触角测试

接触角测试结果列于表 5,可以看出,在没有 MAH 引入的前提下,PHB 经过辐照,疏水端基增多,疏水性增强,因此表现出 Radiated-PHB 样品的接触角变大,由于辐照对于材料结晶行为的影响,也会对接角的测试结果产生较大影响.影响接触角测量的因素是复杂的.实验结果可以证实,

Table 5 The contact angle results of PHB and radiated samples

Sample	Contact angle
PHB	94.2°
Radiated-PHB ($X_g = 0\%$)	102.6°
PHB- <i>g</i> -MAH ($X_g = 0.52\%$)	78.4°
PHB- <i>g</i> -MAH ($X_g = 0.38\%$)	80.6°

PHB 通过辐射接枝反应引入亲水性的 MAH 单体后,材料的接触角明显减小,亲水性提高。一方面是由于 MAH 使得材料表面活化,对极性分子物理吸附能力增加,另一方面则因为 MAH 接枝后导致样品的结晶度下降,使得非晶区增加。

上述研究表明,PHB 经⁶⁰Co γ 射线辐照接枝顺

丁烯二酸酐后,接枝产物的热分解温度显著提高,接枝产物的熔融温度和结晶温度均降低,拓宽了 PHB 的加工窗口,这对于 PHB 的工业化应用具有重要意义。此外,由于引入极性单体顺丁烯二酸酐,接枝产物的结晶度降低,亲水性明显提高。

REFERENCES

- Hoffmann A, Kreuzberger S, Hinrichsen G. *Polym Bull*, 1994, (33): 355 ~ 359
- Janigová I, Lactk I, Chodák I. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, (77): 35 ~ 41
- Chen Cheng(陈成), Peng Shuwen(彭树文), Fei Bin(费宾), An Yuxian(安玉贤), Zhuang Yugang(庄宇刚), Dong Lisong(董丽松), Feng Zhiliu(冯之榴). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 450 ~ 454
- Chen Cheng(陈成), Fei Bin(费宾), Peng Shuwen(彭树文), Zhuang Yugang(庄宇刚), Dong Lisong(董丽松), Feng Zhiliu(冯之榴). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (1): 68 ~ 72
- Chen Cheng(陈成), Peng Shuwen(彭树文), Fei Bin(费宾), An Yuxian(安玉贤), Zhuang Yugang(庄宇刚), Dong Lisong(董丽松), Feng Zhiliu(冯之榴). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2001, (1): 12 ~ 15
- Mitomo H, Enjoji T, Watanabe Y, Yoshii F, Makuuchi K, Saito T. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, 1995, A32(3): 429 ~ 442
- Mitomo H, Watanabe Y, Yoshii F, Makuuchi K. *Radiation Physics and Chemistry*, 1995, 46(2): 233 ~ 238
- Bahari K, Mitomo H, Enjoji T, Yoshii F, Makuuchi K. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 61(2): 245 ~ 252
- Yu G, Marchessault R H. *Polymer*, 2000, (41): 1087 ~ 1098
- Qiu Zuwen(裘祖文), Pei Fengkui(裴奉奎). *Nuclear Resonance Spectrum(核磁共振波谱)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1989. 54
- Liang Xiaotian(梁晓天). *Nuclear Resonance-Analysis and Application of High Differentiation of ¹H-NMR(核磁共振-高分辨氢谱的解析和应用)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1976. 198
- Russell K E, Kelusky E C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1988, 26(8): 2273 ~ 2280

GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO POLY(β -HYDROXYBUTYRATE) BY ⁶⁰Co γ RADIATION

YE Herong, YANG Dongzhi, HU Ping, ZHANG Fengbo, QI Qinglei, ZHAO Wei

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract An effective way to improve the thermostability of poly(β -hydroxybutyrate)(PHB) was developed. Maleic anhydride(MAH) was grafted onto PHB by ⁶⁰Co γ characterize radiation. ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA, DSC and XRD were used to characterize the radiated samples. The results of both ¹H-NMR and ¹³C-NMR are consistent with the successful grafting of MAH monomers onto PHB molecules. The TGA measurements demonstrated that the thermal stability of grafted PHB was measurably improved with the introduction of MAH groups. The 5% weight loss temperature of the grafted PHB with a graft degree of 0.52% was enhanced by 36 K. These significant results suggest that wide commercial application of PHB may be possible. The DSC results showed both the melting temperature and crystallization temperature of the grafting products were decreased. Moreover, the crystallinity of the grafted PHB was decreased with the introduction of MAH groups, and the hydrophilic property was improved.

Key words Poly- β -hydroxybutyrate, Maleic anhydride, Radiation graft, Thermostability