

脂肪族聚酯弹性体的合成及其性能研究

宋子锋, 王晓丽, 陈丽然, 侯 信^{*}, 姚康德
(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:介绍了一种以癸二酸、乙二醇和甘油为原料合成可降解脂肪族聚酯的方法, 并利用红外光谱、光电子能谱、示差扫描量热法、X 射线衍射和力学测试等方法对聚酯的性质进行了研究。结果显示, 产物表现出典型的高弹性, 随着原料中癸二酸/乙二醇的比值增加, 产物的弹性模量呈增加趋势, 微观结构由局部有序向无序转变。产物具有良好的生物降解能力, 37℃下在含猪胰脂肪酶的磷酸缓冲溶液里 72h 失重率在 6.1%~14.4%之间。

关键词:脂肪族弹性聚酯; 癸二酸; 乙二醇; 甘油; 生物降解

目前, 应用于生物医学方面的生物可降解弹性材料主要是水凝胶和聚酯类聚合物, 其中应用最多的是可降解脂肪聚酯。因其优良的性能, 生物可降解聚酯在农业、海运业、生物医学等许多领域有着广泛的应用, 尤其在生物医学方面的心血管病治疗、创口愈合、整形外科、药物释放和组织工程等方面都具有很大的潜力^[1~6]。

本文设计合成了一种交联的生物可降解弹性体。作者选择癸二酸作为酯化反应中的酸单体。因为癸二酸在活性生物体中是相当安全的, 美国食品和药物委员会(FDA) 已经许可癸二酸基聚合物用于医疗用途, 比如卡氮芥-羧基苯氧丙烷-癸二酸共聚物可用于抑制脑瘤^[7,8]; 另一方面, 癸二酸具有合适的链长度, 在聚合反应中不易于成环。选择脂肪的最基本结构单元丙三醇和乙二醇作为醇单体。通过调节原料配比来合成具有不同物理性质的产物。

1 实验部分

1.1 试验药品

癸二酸: 分析纯, 天津市大茂化学仪器供应站, 分子量 202.25; 乙二醇: 分析纯, 天津市化学试剂六厂; 甘油: 分析纯, 天津市化学试剂六厂; 猪胰脂肪酶(LIPASE TYPE II from Porcine Pancreas): 美国 Sigma 公司; 其它试剂均为国产分析纯。

1.2 交联聚酯的合成

聚酯的合成采用熔融缩聚法, 分两步完成: 即先用癸二酸和乙二醇合成预聚体, 再用预聚体与甘油反应生成聚酯。

1.2.1 预聚体的合成 将 40g 癸二酸加入三口烧瓶中, 在氮气保护条件下油浴加热至完全熔融, 缓慢滴加 6.3mL 乙二醇, 在 150℃下反应 12h, 将温度降至 125℃, 减压蒸馏 24h 即可得到预聚体。

1.2.2 交联聚酯的合成 向预聚体缓慢滴加 4.14mL 甘油, 在 150℃下反应 12h, 将温度降至 125℃, 减压蒸馏 24h 后得到交联聚酯。

将产物用少量 60~65℃的去离子水在烧杯中洗涤数次, 再用乙醇充分浸泡、洗涤, 重复多次以除去未反应完全的单体。真空干燥后备用。

改变原料的用量, 重复上述实验, 得到不同配比的交联聚酯。随着交联剂甘油含量增加, 1 号至 8 号产物的交联程度逐渐变大, 产物的配比见表 1。

基金项目:天津市自然科学基金项目(033602111);

作者简介:宋子锋, 辽宁辽阳人, 硕士在读, 主要从事生物材料的研究;

*** 通讯联系人:**E-mail: houxin@tju.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 1 聚酯的配比
Table 1 Proportion of monomers in polyester

样品编号	癸二酸/乙二醇/(mol·mol ⁻¹)	癸二酸/g	乙二醇/mL	甘油/mL
1	1.75/1	40.00	6.30	4.14
2	2/1	40.00	5.51	4.83
3	2.25/1	40.00	4.90	3.37
4	2.5/1	40.00	4.41	5.81
5	2.75/1	40.00	4.01	6.15
6	3/1	40.00	3.68	6.45
7	3.25/1	40.00	3.39	6.69
8	1/0	40.00	0	9.67

1.3 交联聚酯的降解

将产物分别放入去离子水和 0.1g/L 猪胰脂肪酶标准磷酸缓冲溶液中进行降解,在 37℃ 下分别降解 1h,5h,10h,15h,20h,72h 后取出,用去离子水洗涤后真空干燥称重。降解性能由失重率来衡量,计算方程为:

$$\text{Weight loss \%} = 100(W_0 - W_t) / W_0$$

W_0 、 W_t 分别是降解前、降解后产物的重量。

1.4 性能测试

用 Bio-Rad FTS135 傅立叶红外光谱仪对产物进行红外光谱测试,采用 KBr 压片法。
将产物在 Perkin Elmer5600 型光电子能谱仪上进行 XPS 光电子能谱测试,激发源为 MgK α ,分析面积为 0.8mm²,真空度为 2×10⁻⁷ Pa,荷电位移校正为 C1s=285.0eV。
在日本理学 D/max-2500X 射线衍射仪上对产物进行 X 射线衍射测试,衍射角 2 θ 的范围是 3~80°。
用 NETZSCH DSC 204 型差动热分析仪对产物进行 DSC 测试,温度范围-50~150℃,氮气保护 70mL/min,升温速率 5℃/min。
在室温下在 Testometric M350-20kN 仪器上对产物进行压缩测试。
将产物经离子溅射仪表面喷金后在 PHILIPS XL-30 ESEM 环境扫描电镜上进行 SEM 扫描电镜测试,放大倍数为 2000 倍。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

结合红外光谱分析产物的合成^[9,10],过程如下,其中 R 代表-(CH₂)₂-,R'代表-(CH₂)₈-。
第一步乙二醇和癸二酸反应形成二聚体。
$$\text{HOROH} + \text{HOOCR'COOH} \rightleftharpoons \text{HORO} \cdot \text{OCR'COOH} + \text{H}_2\text{O}$$

二聚体可以同二元醇或二元酸进一步反应,形成预聚体。
$$\text{HORO} \cdot \text{OCR'COOH} + \text{HOROH} \rightleftharpoons \text{HORO} \cdot \text{OCR'CO} \cdot \text{OROH} + \text{H}_2\text{O}$$

或
$$\text{HORO} \cdot \text{OCR'COOH} + \text{HOOCR'COOH} \rightleftharpoons \text{HOOCR'CO} \cdot \text{ORO} \cdot \text{OCR'COOH} + \text{H}_2\text{O}$$

预聚体+甘油 $\rightleftharpoons$ 交联的聚酯+ H₂O
如图 1 所示:单体癸二酸具有 1699cm⁻¹ 处的羧基特征吸收峰,1300 cm⁻¹ 处的碳氧键的特征峰和 930cm⁻¹ 处的羟基吸收峰,这些都是脂肪酸的特征;在 1470 cm⁻¹ 处存在亚甲基的特征峰;在 2950 cm⁻¹ 左右处存在羟基伸缩振动谱带,这是由于单体癸二酸形成了较强的分子间氢键。
在预聚体的合成中,癸二酸相对于乙二醇是过量的,所以形成的预聚体的端基是羧基。与单体癸二酸相比,预聚体不但具有脂肪酸的特征峰,还出现脂肪族酯类的特征峰,即在 1738cm⁻¹ 处存在的酯基伸缩

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

振动峰,在 1170cm^{-1} 左右处的碳氧键的特征峰。与单体癸二酸相似,预聚体在 $2500\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处存在羟基伸缩振动谱带,峰值在 2950cm^{-1} 左右,这说明预聚体也形成了分子间氢键。

在弹性体的红外谱图中,在 1300cm^{-1} 和 930cm^{-1} 左右处游离羧基的特征峰都消失了,说明羧基几乎全部被酯化反应所消耗。在 $3550\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 自由羟基区域出现了吸收峰,这是由于在产物的合成中,甘油是相对过量的。在 $2500\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处存在的羟基伸缩振动谱带减弱,可能是受交联的影响,氢键强度与预聚体和单体癸二酸相比已经减弱。

2.2 XPS 光电电子能谱分析

通过 XPS 全谱可以得到材料表面中 C 和 O 两种元素的百分比(见表 2)。交联聚酯 2 号的 C 原子百分比高于预聚体 P 的 C 原子百分比,这是由于在合成过程中羧基会转变为酯基,导致官能团中 C 原子含量增加。

对谱峰进行解叠得到的拟合 $\text{C}1\text{s}$ 谱有三种化学位移,结合能为 285.0eV , 286.9eV 和 289.0eV 的峰分别对应脂肪族碳链亚甲基中的碳元素($\text{C}-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}$),与氧原子相连的碳元素($-\text{C}^*\text{H}_2-\text{O}-$),和羰基中的

的碳元素($-\text{C}^*-\text{O}-$);拟合 $\text{O}1\text{s}$ 谱有两种化学位移,一种是酯基或羟基中的氧元素($-\text{C}-\text{O}^*-$),结合能为 532.2eV ;另一种是羰基中的氧元素($-\text{C}^*-\text{O}-$),结合能为 533.5eV ^[11,12]。

在空气中,为了降低表面能,稳定材料-空气界面,材料中的疏水链段有向表面运动的趋势,也就是说,与材料内部相比,表面的酯基密集程度要大一些。表 3 中,产物表面除了酯基外还有甘油中没完全反应的羟基,所以从 XPS 能谱反映出在交联聚酯表面原子中单键氧的数目大于双键氧。

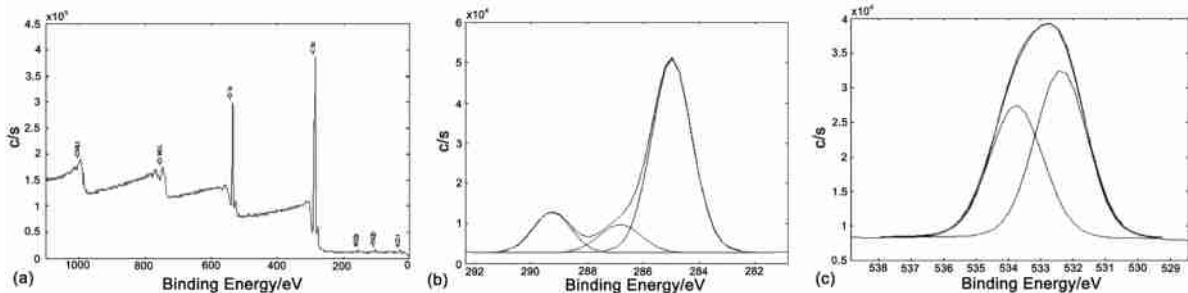


图 2 4 号聚酯的 XPS 图谱

(a) 4 号聚酯的 XPS 全谱图; (b) 4 号聚酯的拟合 $\text{C}1\text{s}$ 谱图; (c) 4 号聚酯的拟合 $\text{O}1\text{s}$ 谱图

Figure 2 X-ray photoelectron spectra of sample 4

(a) Wide-scan XPS spectra of sample 4 (b) High-resolution XPS $\text{C}1\text{s}$ spectra of sample 4

(c) High-resolution XPS $\text{O}1\text{s}$ spectra of sample 4

2.3 产物的热性能分析

图 3 是聚酯产品的 X 射线衍射图,1 号和 3 号产物的衍射角 2θ 在 5.8° , 9.4° , 21.1° , 23.9° 存在 4 处尖峰,表明产物内部存在有序结构,这是由于氢键的作用使材料形成局部的有序结构所致。7 号和 8 号产物的只存在一个弥散峰,这说明,相对于 1 号和 3 号产物,交联程度大的产物形成局部有序结构的能力明

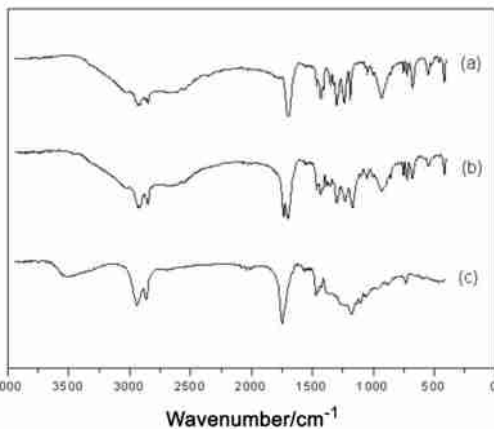


图 1 红外光谱图

(a) 癸二酸; (b) 预聚体; (c) 聚酯

Figure 1 Infra-red spectrogram of (a)sebacic acid, (b)performed polymer and (c)polyester

显降低。因为交联会形成网络结构,在空间上限制产物分子链的活动能力,导致分子链取向能力下降,使分子链排列成有序结构的几率变小,所以随着交联程度变大,产物的分子微观结构有由局部有序向无序转变的趋势^[13,14]。

表 2 预聚体和聚酯表面元素百分含量
(P 是 2 号产物的预聚体)

Table 2 Atomic concentration of performed polymer surface and polyester surface
(P is performed polymer of sample 2)

样品	原子百分比	
	C1s	O1s
P	51.8	48.2
1	57.8	42.2
2	58.7	41.3
3	51.0	49.0
4	56.2	43.8
5	58.7	41.3
7	53.9	46.1

表 3 预聚体和聚酯表面元素化学状态百分含量

Table 3 Atomic concentration for C atoms and O atoms with different chemical environment of performed polymer surface and polyester surface

样 品	C1s		O1s		
	C—C*—H ₂ —C	—C*—H ₂ —O—	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C*—O—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}^* \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$	—C—O*—
P	78.83	8.46	12.71	50.48	49.52
1	76.86	12.87	10.27	41.65	58.35
2	81.50	10.55	7.94	32.81	67.19
3	78.32	12.19	9.49	37.18	62.82
4	82.25	8.08	9.66	34.33	65.67
5	81.50	10.55	7.94	32.81	67.19
7	72.77	18.38	8.85	42.40	57.60

通过 DSC 测试样品的热性能^[15,16],不同配比产物的热性能参数如表 4,可以看出随着产物交联程度的增加,软化过程中的起始温度(T_o),峰值温度(T_p)和终结温度(T_e)都明显下降。1 号和 3 号产物各有 2 个吸热峰,这与 X 射线衍射数据相符合,进一步证明了 1 号和 3 号内部存在相分离现象。第一个吸热峰温度范围较宽,第二个吸热峰温度范围较窄,是样品的局部有序结构吸热造成的。

7 号和 8 号产物交联程度大,由于交联降低了链段的取向能力,因此 7 号和 8 号产物只有一个温度范围较宽吸热峰。样品到 150℃时再没有产生明显吸热,具有较好的热稳定性。

2.4 产物的力学分析

通过测试作样品的压缩曲线,曲线的非线性特征表现出明显的高弹性。从图 5 中 1 号和 5 号样品的压缩曲线可以看出两种样品的可压缩度不同,样品 1 的杨氏模量 6.75 MPa,样品 5 杨氏模量 8.10 MPa。因为 5 号样品的交联程度要大于 1 号样品,所以样品的弹性模量是随着交联程度的增加而增加的。

2.5 产物的降解性能分析

由于聚酯降解能力受 pH 值,温度,溶剂和生物试剂等的影响很大,所以对产物分别进行水降解和酶催化降解实验,通过对比分析产物的降解性能。

图 6 是 7 号产物分别在水和酶溶液中的失重比,其它产物在水和酶溶液中的失重规律与 7 号产物基本一致。对比可以看出,产物在水中降解极其缓慢,120h 降解还不到 1%。而在酶溶液中,产物的失重较为迅速,72h 降解 14.4%。降解 120h 后,含有降解产物的水的 pH 值呈弱酸性,对产物的降解起促进作用,因此,随时

图 3 不同配比聚酯的 X 射线衍射图谱
Figure 3 X-ray diffraction patterns of polyester

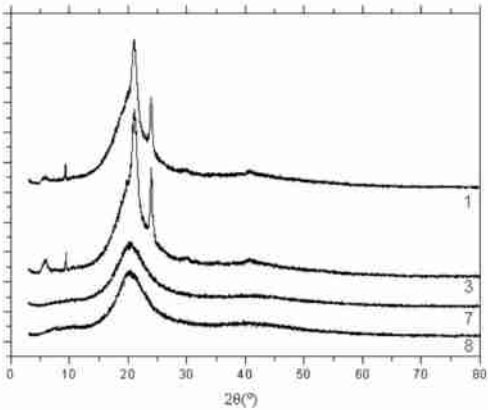


表 4 不同配比聚酯的 DSC 曲线主要特征参数

Table 4 Main characteristic parameter of DSC of polyester

样品	DSC 热谱曲线特征参数		
	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$
1	-22.8	38.3	44.2
3	-20.8	38.8	46.1
7	-22.6	-3.8	13.8
8	-19.5	-1.7	13.2

间的增加,产物在水中降解速率有变大的趋势。对于酶溶液,降解 20h 以后,降解溶液中原料单体的浓度变大,对酶的催化能力有影响并起到了抑制反应进一步进行的作用,这使降解速率有变小的趋势。

在表 5 中作者对比了不同产物在酶催化作用下的降解情况。在降解 20h 后,交联程度大的样品降解率大于交联程度小的样品,分析可能是因为弹性体内部有序结构影响其降解能力。

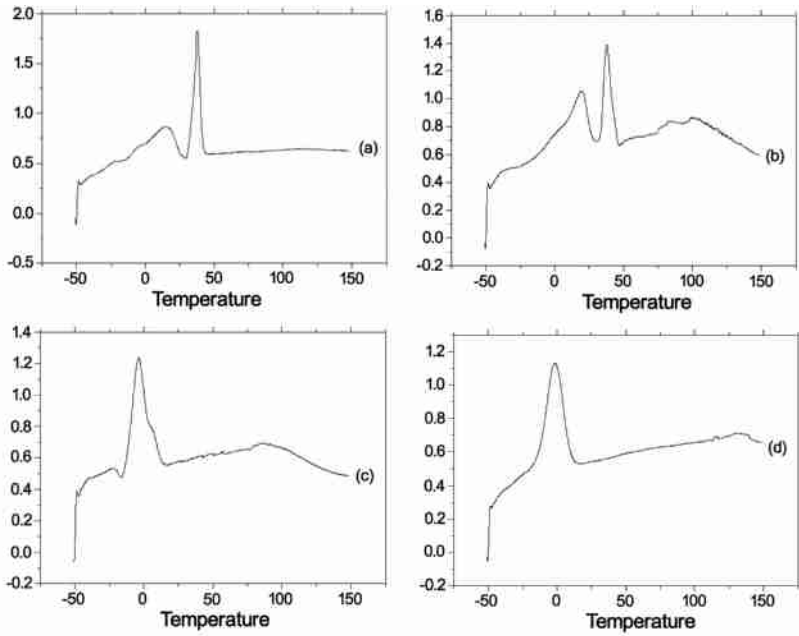


图 4 不同配比聚酯的 DSC 曲线
(a), (b), (c), (d) 分别为 1 号、3 号、7 号和 8 号样品

Figure. 4 DSC curves of polyester
(a), (b), (c), (d) stand for sample 1, 3, 7 and 8 respectively

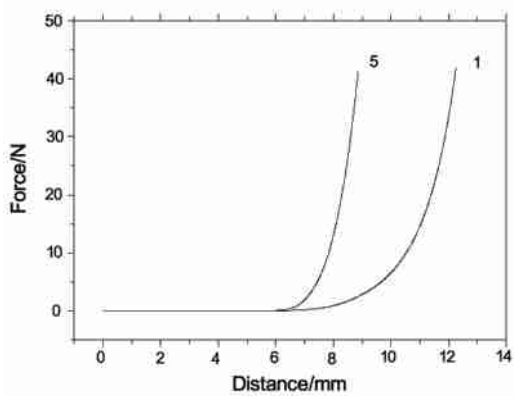


图 5 1 号和 5 号样品的压缩曲线
Figure 5 Compression curve of sample 1 and 5

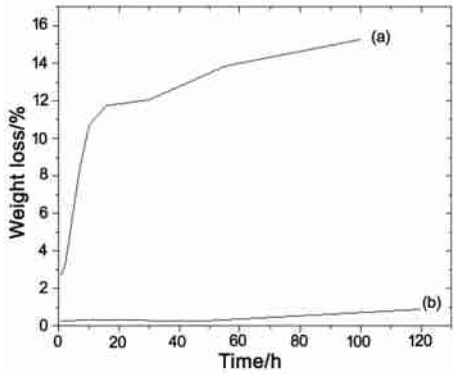


图 6 7 号样品分别在水和酶溶液中的失重比率曲线
(a) 为 7 号样品在酶催化作用下的失重比率曲线
(b) 为 7 号样品在水中的失重比率曲线
Figure 6 Weight loss curve of sample 7 in water and enzymatic solution
(a) stands for degradation in the enzymatic solution
(b) stands for degradation in water

对降解前后的 7 号产物表面进行观察,SEM 照片如图 7 所示。经过酶降解 72h 失重 14.4%后,材料的表面由平整变得凹凸不平。

用 XPS 数据来分析降解前后产物表面的变化,XPS 数据如表 6 和表 7。降解前后样品的元素组成及元素化学状态的种类没有变化,但是百分含量有一定变化,这说明降解对样品表面有一定的影响。随着

降解的进行,样品表面的 C 含量明显下降,亚甲基状态的 C 含量也出现下降,这样的原因可能有两方面:一方面,降解作用使酯基转变为羧基和羟基,使 O 的数目增加;另一方面,在材料-水界面,由于外界水对材料的微弱溶胀,自表面向样品内部就会形成一个递减的含水量的梯度,含有亲水的羧基和羟基的端基 C 在水的作用下迁移到样品表面,疏水性的长 C 链向材料内部迁移。

表 5 不同配比聚酯在酶溶液中的失重比率(%)
Table 5 Weight loss of polyester in the enzymatic solution (%)

时间/h 样品	1	5	10	15	20	72
1	0.14	0.08	2.65	2.98	3.99	6.10
3	0.83	1.23	2.04	3.55	2.66	14.07
5	0.68	1.25	1.50	6.46	5.67	12.76
7	2.70	6.87	10.72	11.65	11.80	14.41

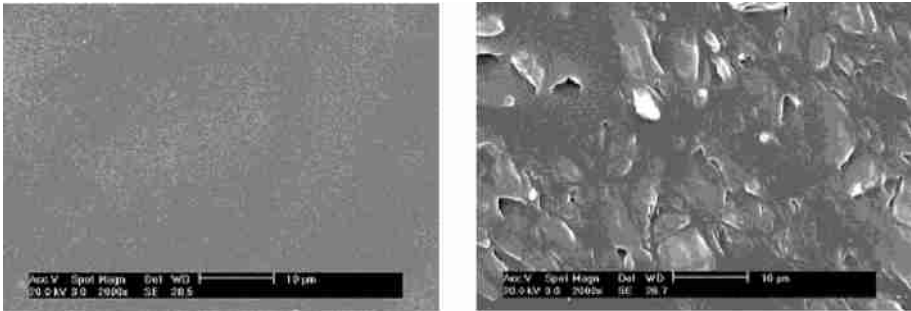


图 7 降解前后 7 号产物表面放大 2000 倍的 SEM 照片
Figure 7 SEM photos of sample 7 before and after degradation
(images of 2000 × magnification)

表 6 降解前后聚酯表面元素百分含量
Table 6 Atomic concentration of polyester surface before and after degradation

样品	降解时间/h	原子百分比	
		C1s	O1s
1	—	57.8	42.2
1	1	53.6	46.4
1	10	53.4	46.6
7	—	53.9	46.1
7	24	53.2	46.8
7	100	52.0	48.0

表 7 降解前后聚酯表面元素化学状态百分含量
Table 7 Atomic concentration for C atoms and O atoms with different chemical environment of polyester surface before and after degradation

样 品	降解时间/h	C1s				O1s
		C—C*H ₂ —C	—C*H ₂ —O—	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C*—O—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}^* \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$	—C—O*—
1	—	76.86	12.87	10.27	41.65	58.35
1	1	70.06	17.74	12.20	43.60	56.40
1	10	69.24	18.31	12.45	47.99	52.01
7	—	72.77	18.38	8.85	42.40	57.60
7	24	76.95	12.38	10.67	38.90	61.10
7	100	74.37	13.87	11.75	31.53	68.47

3 结 论

在本文中,通过两步法合成了聚酯弹性体。红外光谱、XPS 光电子能谱证明聚酯弹性体的合成过程如下:先是癸二酸和乙二醇反应,形成长链的脂肪酸作为预聚体,再以预聚体和交联剂甘油进一步反应,形成脂肪族的交联聚酯。力学性能测试显示,产物表现出典型的高弹性,并且随着原料中癸二酸/乙二醇的比值增加,产物的弹性模量呈增加趋势。DSC 示差扫描量热法、X 射线衍射结果证明,随着原料中癸二酸/乙二醇的比值增加,产物形成微观局部有序结构的能力越低。聚酯弹性体在水中降解缓慢而在酶催化条件下降解很快,随着原料中癸二酸/乙二醇的比值增加,弹性体生物降解速度增加。

总之,这种聚酯弹性体是一种很有潜力的生物可降解材料,不但可以通过改变原料配比调节物理性能,并且聚酯表面存在酯基和羟基,容易进行表面改性,进一步提高性能。

参考文献:

- [1] David P M, Simon F W. *Biochem Eng J*, 2003, 16(2): 97~105.
- [2] Godbole S, Gote S, Latkar M, et al. *Bioresource Technol*, 2003, 86(1): 33~37.
- [3] Wang Y, Ameer G A, Sheppard B J. *Nat Biotechnol*, 2002, 20(6): 602~606.
- [4] Wang S, Wan A C A, Leong K W. *Biomaterials*, 2001, 22(10): 1157~1169.
- [5] Freier T, Kunze C, Nischan C. *Biomaterials*, 2002, 23(13): 2649~2657.
- [6] Middleton J C, Tipton A J. *Biomaterials*, 2000, 21(23): 2335~2346.
- [7] Dang W, Daviau T, Ying P, et al. *J Control Release*, 1996, 42(1): 83~92.
- [8] Domb A J, Rock M, Perkin C, et al. *Biomaterials*, 1995, 16(14): 1069~1072.
- [9] 谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用. 2001 修订版. 北京: 科学出版社, 2001, 285~287.
- [10] 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982, 88~95.
- [11] 潘家来. 光电子能谱在有机化学上的应用. 北京: 化学工业出版社, 1987, 210~213.
- [12] 染也檀, 安盛岩雄. 表面分析. 郑伟谋 译. 北京: 科学出版社, 1980, 292~298.
- [13] 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术—材料 X 射线衍射和电子显微分析. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998, 60~67.
- [14] 王煜明. 非晶体和晶体缺陷的 X 射线衍射. 北京: 科学出版社, 1988, 55~57.
- [15] 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析. 北京: 纺织工业出版社, 1990, 230~235.
- [16] 高家武, 周福珍, 杜灵玄, 等. 高分子材料热分析曲线集. 北京: 科学出版社, 1990, 27~30.

Studies on Synthesis and Characterization of Elastic Aliphatic Polyester

SONG Zi-feng, WANG Xiao-li, CHEN Li-ran, HOU Xin, YAO Kang-de

(*School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: A novel series of biodegradable polyester were synthesized via esterification of sebacic acid, glycol and glycerol. Fourier transform infrared spectrum (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction analysis (XRD) and mechanical tests were performed to examine the properties of polyester. Results showed that the products exhibited typical high elasticity. As the ratio of sebacic acid and glycol in raw material increased, the modulus of the products also increased and the microstructure changed from partly order to disorder. The products had good biodegradability, and the weight losses were between 6.1—14.4% after degradation in the phosphate buffer solution with porcine pancreas lipase at 37°C for 72h.

Key words: Elastomeric polyester; Sebacic acid; Glycol; Glycerol; Biodegradation