

P(3 HB-co-4 HB)微波接枝顺丁烯二酸酐的研究

陈晨, 卢秀萍, 张兆哲, 胡丽平
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)[P(3 HB-co-4 HB)]和顺丁烯二酸酐(MAH)为原料,通过微波辐照制备 P(3 HB-co-4 HB)-g-MAH 接枝共聚物.采用红外光谱仪 (FTIR)、差示扫描量热仪 (DSC) 和热物台偏光显微镜 (PLM) 研究了单体用量、引发剂用量、辐照时间对接枝反应的影响,接枝率对 P(3 HB-co-4 HB) 结晶形态、亲水性以及熔融行为的影响.结果表明:在微波作用下,MAH 可与 P(3 HB-co-4 HB) 发生接枝反应,实验所得接枝率达 0.30%~0.78%;且接枝率越高,P(3 HB-co-4 HB)-g-MAH 的球晶尺寸越小,亲水性越好,熔融温度越低.

关键词: 微波辐照; P(3 HB-co-4 HB); MAH; 接枝率

中图分类号: O633 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2012)03-0042-04

Study of the Microwave Grafting of Maleic Anhydride onto P(3 HB-co-4 HB)

CHEN Chen, LU Xiuping, ZHANG Zhaozhe, HU Liping

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: P(3 HB-co-4 HB) and maleic anhydride(MAH) were selected as raw materials to prepare P(3 HB-co-4 HB)-g-MAH grafting copolymer through microwave irradiation. FITR, DSC and PLM were used to characterize the effects of the dosage of monomer, initiator, as well as irradiation time on grafting reaction and also to investigate the crystalline morphology, hydrophilicity and melting behaviors of P(3 HB-co-4 HB) against different grafting ratios. The results show that the grafting reaction of MAH onto P(3 HB-co-4 HB) could be carried out under microwave irradiation and grafting ratios from 0.30% to 0.78% could be obtained. The higher grafting ratio, the finer spherulite size, the better hydrophilic and the lower melting temperature of P(3 HB-co-4 HB)-g-MAH.

Key words: microwave irradiation; P(3 HB-co-4 HB); MAH; grafting ratios

聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)[P(3 HB-co-4 HB)]是一种可在多种生物体内积聚的热塑性高分子材料,其机械性能与通用塑料聚丙烯相似^[1-3],且具有良好生物相容性、完全生物降解性和压电性,因此作为医用材料、包装材料、光学材料等,具有广阔的应用前景^[4].但由于 P(3 HB-co-4 HB)的球晶尺寸大,导致脆性大、亲水性差、熔点与分解温度接近等缺陷^[5],严重限制了其开发应用.顺丁烯二酸酐(MAH)具有较好的反应活性,是聚合物最常用的接枝改性单体.本文采用微波法制备了 P(3 HB-co-4 HB)-g-MAH 接枝共聚物,通过研究单体和引发剂

用量、辐照时间对接枝反应及接枝率对接枝物结晶形态、亲水性和熔融行为的影响,以期 P(3 HB-co-4 HB)的改性研究提供依据.

1 材料与方法

1.1 主要原料

P(3 HB-co-4 HB),工业级,其中 4 HB 的摩尔分数为 5%,天津国韵生物科技有限公司;MAH,分析纯,天津市江天化工技术有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,上海天莲精细化工有限公司.

1.2 样品制备

将一定量的 MAH 和 BPO 溶解于二甲苯和苯乙烯中,用 240 W 超声波分散 30 min 后与干燥的 P(3 HB-co-4 HB) 均匀混合、密封,随后置于 90 °C 烘箱中预反应 30 min 后,室温溶胀 12 h.

将上述溶胀物置于 375 W 的微波反应器中进行接枝反应 12 min,取出干燥备用.

1.3 性能测试与表征

1.3.1 接枝率测定^[6]

将定量的接枝物溶解于氯仿中,以酚酞为指示剂.首先用 KOH/C₂H₅OH 标准溶液进行过量滴定,确保产物中的酸酐基团完全中和.再用 HCl/C₂H₅OH 标准溶液反滴定至终点.接枝率 G 的含义为每 100 g 接枝产物中 MAH 单体的质量(g),其计算公式如下:

$$G = \frac{98.06n}{2m} \times 100\%$$

式中: $n = n_{\text{KOH}} - n_{\text{HCl}} - n_0$, n_{KOH} 和 n_{HCl} 分别为消耗 KOH 和 HCl 的物质的量, n_0 为空白值,即相同条件下 P(3 HB-co-4 HB) 消耗 KOH 的物质的量; m 为接枝物质量.

1.3.2 红外光谱仪分析

使用德国布鲁克光谱仪器公司生产的 Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪.采用溴化钾压片法,对 P(3 HB-co-4 HB) 及接枝物的特征基团进行表征.

1.3.3 结晶形态

采用上海蔡康光学仪器有限公司生产的 XPR-500D 型偏光显微镜,将纯化后的样品置于载玻片上,加热至 190 °C,停留 3~5 min,随后于 90 °C 等温结晶,观测其 30 min 后的结晶形态.

1.3.4 接触角

将纯化的接枝物溶解、流涎成膜,室温下用 SWEDEN 公司的 Maodel PGX, FIBRO System AB 接触角测定仪测试薄膜的接触角.

1.3.5 熔融温度测定

采用 SETARAM 公司的 DSC141 型差示扫描量热仪,样品以 10 °C/min 的速率从室温升至 200 °C,测定其熔点 T_m .

2 结果与讨论

2.1 接枝物的结构表征

P(3 HB-co-4 HB) 叔碳原子上的氢易受引发剂自由基的攻击而脱去形成链自由基,进而与 MAH 进行接枝反应,反应式见图 1.

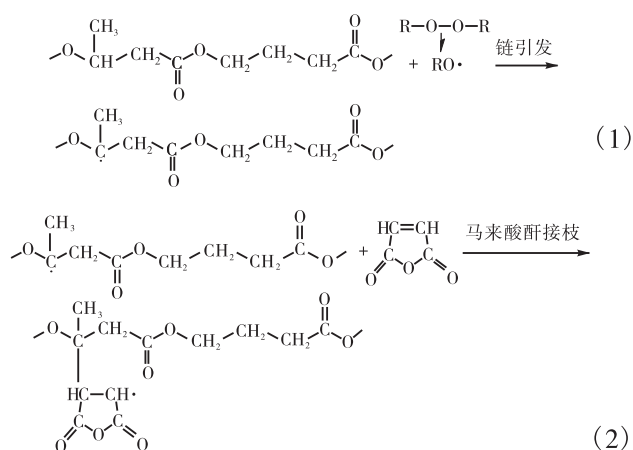


图 1 P(3 HB-co-4 HB)与 MAH 的接枝反应
Fig. 1 Grafting reaction of P(3 HB-co-4 HB) and MAH

图 2 为 P(3 HB-co-4 HB)、MAH 及 P(3 HB-co-4 HB)-g-MAH 的红外谱图.图中 1592.91 cm⁻¹ 和 3131.83 cm⁻¹ 分别为 C=C 和 =C-H 基的特征吸收峰,经过微波接枝反应后,MAH 特有的 C=C 和 =C-H 的特征吸收峰消失,表明 MAH 已接枝到大分子 P(3 HB-co-4 HB) 上.

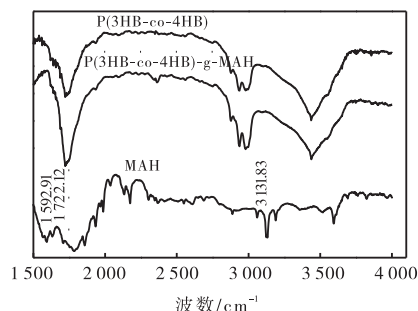


图 2 P(3 HB-co-4 HB)、MAH 及 P(3 HB-co-4 HB)-g-MAH 的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of P(3 HB-co-4 HB), MAH and P(3 HB-co-4 HB)-g-MAH

2.2 各种因素对接枝率的影响

2.2.1 接枝单体 MAH 用量

图 3 为 BPO 用量(质量分数)为 P(3 HB-co-4 HB) 的 0.2% 时,MAH 用量对接枝率的影响.可见随 MAH 用量的增加,接枝率呈先增大后减小的趋势.当 MAH 用量(质量分数)为 P(3 HB-co-4 HB) 的 4% 时,接枝率达到最大 0.78%;继续增加 MAH 的用量,接枝率反而降低.这是因为引发剂用量一定时,所产生的初级自由基数目一定,而接枝率的高低取决于大分子链上的自由基与单体的反应程度.适量增加 MAH 用量,使得 MAH 与大分子自由基碰撞的几率增大,接枝率升高;但是 MAH 过量会产生笼蔽效

应及其他副反应^[6],使接枝率降低.

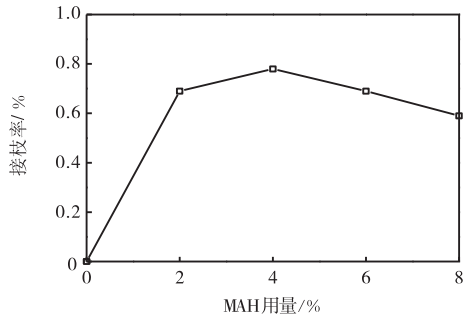


图3 MAH用量对接枝率的影响

Fig. 3 Effect of MAH dosage on grafting ratios

2.2.2 引发剂 BPO 用量

图4为MAH用量为P(3 HB-co-4 HB)的4%时, BPO用量与接枝率的关系图.

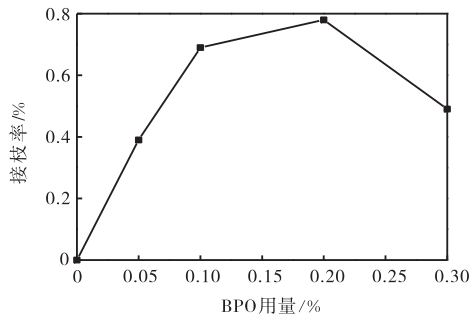


图4 BPO用量对接枝率的影响

Fig. 4 Effect of BPO dosage on grafting ratios

由图可知接枝率随 BPO 用量的增加呈现先增后减的趋势. 当 BPO 用量(质量分数)为 P(3 HB-co-4 HB)的 0.2 %时,接枝率达到最高 0.78%. 这是因为随 BPO 用量的增加,反应过程中所形成的初级自由基增加,从而使 P(3 HB-co-4 HB)主链上产生的活性点数目增多,所以有利于 MAH 接枝反应;但 BPO 用量过多,就会使已经形成的初级自由基重新结合,双基终止反应变得突出,导致接枝率下降. 此外, BPO

过量还会导致 P(3 HB-co-4 HB)发生降解,其性能也将受到影响.

2.2.3 微波辐照时间

图5为微波辐照时间对接枝率的影响. 如图所示,当 MAH 和 BPO 用量分别为 P(3 HB-co-4 HB)的 4%和 0.2%时,随着辐照时间的延长,接枝率先升后降. 这是因为 BPO 的分解和 P(3 HB-co-4 HB)分子链上生成大分子自由基以及 MAH 接枝到分子链活性点上都需要一定的时间. 辐照时间太短, BPO 分解量很少,没有足够的自由基参加反应;辐照时间延长,自由基增加,反应充分发生,从而接枝率增加. 但辐照时间过长,已无足够的 BPO 引发自由基,导致接枝率下降.

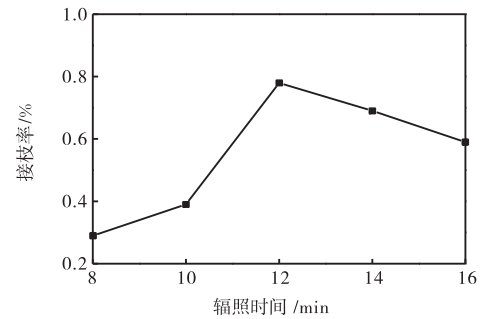
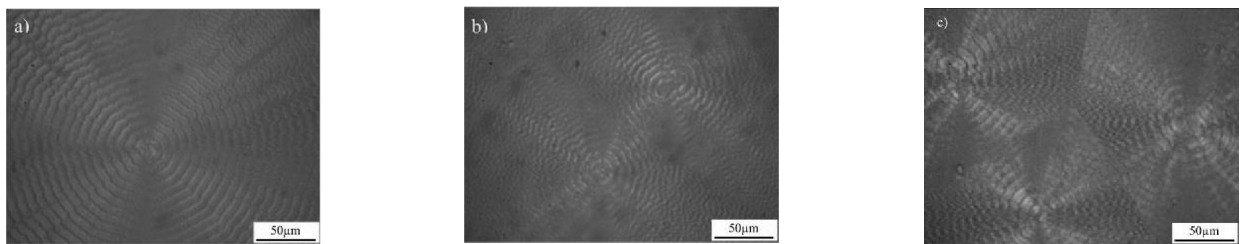


图5 辐照时间对接枝率的影响

Fig. 5 Effect of irradiation time on grafting ratios

2.3 结晶形态

接枝率对结晶形态的影响如图6所示. P(3 HB-co-4 HB)-g-MAH与P(3 HB-co-4 HB)相比,球晶尺寸减小且球晶不完善. 这是因为 MAH 的引入使大分子链的规整性受到一定的破坏,带有酸酐基团的极性取代基空间位阻比较大,不利于球晶生长,造成球晶尺寸减小,结晶不完善. 接枝率越高,引入的 MAH 越多,其结果必然导致 P(3 HB-co-4 HB)的结晶能力下降.



(a) P(3 HB-co-4 HB)

(b) 接枝率 0.69%样品

(c) 接枝率 0.78%样品

图6 接枝率对结晶形态的影响

Fig. 6 Effect of different grafting ratios on the crystalline morphology of isothermal crystallization

2.4 接触角

不同接枝率样品接触角测试结果见表 1。结果表明, P(3 HB-co-4 HB)通过微波接枝带有 MAH 后, 接触角明显减小, 且接枝率越高, 亲水性越好。

表 1 接枝率对接触角的影响

Tab. 1 Effect of grafting ratios on contact angle

接枝率/%	接触角/(°)
0	64.5
0.69	60.6
0.78	48.3

2.5 熔融行为

图 7 为不同接枝率下样品的 DSC 曲线。从图 7 中可以看出, P(3 HB-co-4 HB)及其接枝物都存在双熔融峰, 且熔融峰向低温方向移动。

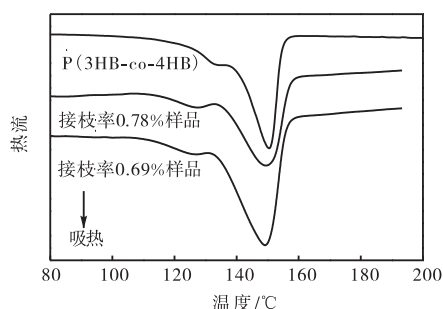


图 7 不同接枝率样品的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of samples with different grafting ratios

表 2 给出了不同接枝率样品的 T_m 和 ΔH_m 值。

表 2 不同接枝率样品的熔融温度及熔融热焓

Tab. 2 T_m and ΔH_m of the samples with different grafting ratios

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
P(3 HB-co-4 HB)	150.4	- 64.44
接枝率 0.69%样品	149.6	- 55.67
接枝率 0.78%样品	149.3	- 53.96

由表中 ΔH_m 值可以看出, 接枝物的结晶能力随接枝率升高而下降。这是因为 MAH 大侧基的引入破

坏了 P(3 HB-co-4 HB)的规整性, 使其结晶能力下降, 所形成的晶体不完整, 熔融温度降低。

3 结论

在微波作用下, MAH 可以成功接枝到 P(3 HB-co-4 HB)大分子链上, 并且 MAH 和 BPO 用量分别为 P(3 HB-co-4 HB)的 4%和 0.2%、辐照时间为 12 min 时, 接枝率达到 0.78%; 接枝率较高的 P(3 HB-co-4 HB)的球晶尺寸小, 亲水性提高, 熔融温度降低。

参考文献:

- [1] Satoh Y, Murakami F, Tajima K, et al. Enzymatic synthesis of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) with CoA recycling using polyhydroxyalkanoate synthase and acyl-CoA synthetase [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 99(5): 508-511.
- [2] Kim J S, Lee B H, Kim B S. Production of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) by *Ralstonia eutropha* [J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, 23(2): 169-174.
- [3] 叶鹤荣, 杨冬芝, 胡平, 等. 聚 β -羟基丁酸酯辐照接枝顺丁烯二酸酐及产物表征[J]. 高分子学报, 2005(5): 678-682.
- [4] 陈成, 费宾, 彭树文, 等. 聚 β -羧基丁酸酯顺丁烯二酸酐接枝共聚物的等温结晶动力学和熔融行为[J]. 高分子学报, 2002(1): 68-72.
- [5] 陈国强, 吴琼. 生物可降解塑料: 聚羟基脂肪酸酯(PHA)的生产技术研究[J]. 精细与专用化学品, 2001(18): 22-25.
- [6] 陈成, 彭树文, 费宾, 等. 聚 β -羟基丁酸酯接枝顺丁烯二酸酐的研究[J]. 应用化学, 2001, 18(1): 12-15.

责任编辑: 周建军