

文章编号: 1671-0444(2018)06-0876-05

# 酸诱导环氧开环聚合法制备羟基化聚酯及其性能表征

谢阳芬<sup>a, b</sup>, 王少飞<sup>b, c</sup>, 孙利杰<sup>b, c</sup>, 吕姿颖<sup>b, c</sup>, 卿凤翎<sup>a, b</sup>, 游正伟<sup>b, c</sup>

(东华大学 a. 化学化工与生物工程学院; b. 纤维材料改性国家重点实验室;  
c. 材料科学与工程学院, 上海 201620)

**摘要:** 采用酸诱导环氧开环聚合法,以富马酸、对苯二甲酸和双环氧丁烷为原料,通过改变富马酸和对苯二甲酸的投料比,制备了一系列可降解羟基化多功能聚酯。采用核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)、傅里叶红外光谱(FTIR)和凝胶渗透色谱仪(GPC)进行表征,采用热失重分析仪(TGA)和差示扫描量热仪(DSC)进行热学性能表征,采用接触角测试仪和体外降解试验分别进行亲水性和降解性能表征。结果表明:通过调控单体投料比可以较精准地控制聚酯的结构;随着聚酯中芳香环链段物质的量之比的增加,其热分解温度和玻璃化转变温度升高,表面疏水性增强,生物降解速率降低。对这一系列羟基化聚酯结构与性能关系的研究可为多组分、性能可控的可降解功能化聚酯材料的合成提供参考。

**关键词:** 酸诱导环氧开环聚合; 羟基化聚酯; 脂肪芳香共聚酯

中图分类号: TQ 342. 21

文献标志码: A

## Synthesis and Characterization of Hydroxylated Polyester via Acid-Induced Epoxide Ring-Opening Polymerization

XIE Yangfen<sup>a, b</sup>, WANG Shaofei<sup>b, c</sup>, SUN Lijie<sup>b, c</sup>, LÜ Ziyang<sup>b, c</sup>,  
QING Fengling<sup>a, b</sup>, YOU Zhengwei<sup>b, c</sup>

(a. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology; b. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials; c. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** A series of biodegradable and hydroxylated polyester was synthesized by acid-induced epoxide ring-opening polymerization with fumaric acid, 1,3-butadiene diepoxide and terephthalic acid as materials. The structures of the polymer were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and gel permeation chromatography (GPC). Thermal properties were tested by thermal gravity analysis (TGA) and differential scanning calorimetry analysis (DSC). Hydrophilicity was detected by air-water contact angle measurement, and the biodegradability was tested in a lipase phosphate buffer solution. The characterization of the polyester can be readily adjusted by altering the mole ratios of monomers. The investigation on relation between structure and performance of the polyester may provide a reference for synthesis of multiple-component, biodegradable and functional polyester with controllable properties.

**Key words:** acid-induced epoxide ring-opening polymerization; hydroxylated polyester; aliphatic-co-

收稿日期: 2017-06-21

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金新教师类课题专项资助(20130075120009); 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2015AA020311); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目; 东华大学励志计划资助项目(B201303)

作者简介: 谢阳芬(1980—),女,湖南邵阳人,助理研究员,博士研究生,研究方向为生物材料, E-mail:yfx@dhu.edu.cn  
游正伟(联系人),男,教授, E-mail:zyou@dhu.edu.cn

aromatic polyester

新型生物可降解高分子材料在组织工程和药物缓释等生物医学领域获得广泛研究<sup>[1-2]</sup>,其中,聚酯类材料由于具有良好的生物相容性、可降解性以及适当的热学性能和力学性能而备受关注。功能化聚酯材料具有提供生物活性识别位点、控制材料的亲水性及降解性等特点,在组织工程支架材料和药物缓释材料研究中占有重要位置<sup>[3-4]</sup>。然而,功能化聚酯的合成一直是科学家们的研究难点<sup>[1, 5-6]</sup>,由于在合成过程中诸如羟基、氨基、羧基等功能团一般需要保护和去保护,制得功能化聚酯的总体效率往往较低。近年所报道的酸诱导环氧开环合法<sup>[7-9]</sup>,可通过一步反应制得羟基化聚酯,进一步修饰可引入羧基、氨基等功能团。酸醇脱水聚合要求的反应温度一般较高,而环氧开环聚合的反应温度为 90 °C,相对温和,且不需脱水装置和金属催化剂,只需一步反应即能得到产率较高的羟基化聚酯,为功能化可降解高分子材料的合成提供了一个有效的途径。

笔者课题组在前期的研究中已初步探讨了三组分酸诱导环氧开环制备功能化聚酯的方法,制备了富马酸-1,3-二环氧丁烷-对苯二甲酸共聚酯(两种二元羧酸的物质的量之比为 1:1)<sup>[10]</sup>。本文将结合已有反应,进一步以富马酸、1,3-二环氧丁烷和对苯二甲酸为原料,以酸诱导环氧开环聚合方法制备多功能聚酯,以不同物质的量之比的投料制备一系列功能化芳香脂肪聚酯并比较其性能。以上单体的选择主要基于以下考虑:(1)所采用的结构单元包括丁烯二酸、对苯二甲酸以及丁四醇等都被应用到生物材料中,且被证明具有良好的生物相容性<sup>[10-13]</sup>;(2)由富马酸引入的 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和双键,可参与迈克尔加成反应、自由基反应等,通过开环聚合引入的羟基能进行功能团转化,可进一步引入氨基、羧基等活

性功能团;(3)脂肪族聚酯具有较好的生物降解性,芳香族聚酯具有较强的生物稳定性,结合两者的特性,能获得具有理想降解性能的功能化聚酯。本文对制备的系列聚酯的结构和性能进行表征和比较,进一步研究功能化聚酯结构与性能的关系,为合成类似的多组分、性能可控和可降解功能化聚酯材料的研究提供参考。

## 1 试验

### 1.1 试剂

富马酸,纯度 99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;双环氧丁烷,纯度 95%,阿法埃莎(中国)化学有限公司;对苯二甲酸,纯度 99%,沃凯化工科技有限公司;四丁基溴化铵(TBAB),纯度 98%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),纯度 98.8%,上海百灵威化学技术有限公司;四氢呋喃(THF),HPLC 级色谱纯,永华化学科技(江苏)有限公司;乙醇、乙酸乙酯,分析纯,国药集团;乙醚,分析纯,常熟市杨园化工有限公司;DMF,纯度 99.8%,上海百灵威化学技术有限公司;氢氧化钠,纯度 99.9%,阿法埃莎(中国)化学有限公司;盐酸,质量分数为 36%~38%,国药集团。

### 1.2 聚酯的制备

原料的纯化和聚酯的制备方法参照文献<sup>[9]</sup>,聚酯的合成路线如图 1 所示。在 90 °C 下,以 TBAB 为催化剂,富马酸和对苯二甲酸分别以 1:0、3:1、1:1、1:3、0:1 的比例与双环氧丁烷溶解于 DMF 中并加热搅拌。26 h 后,将混合物溶解于少量 THF 和水(体积比为 9:1)的混合溶剂中,在去离子水中沉淀,得到黄色黏状产物。进一步在无水乙醚中沉淀

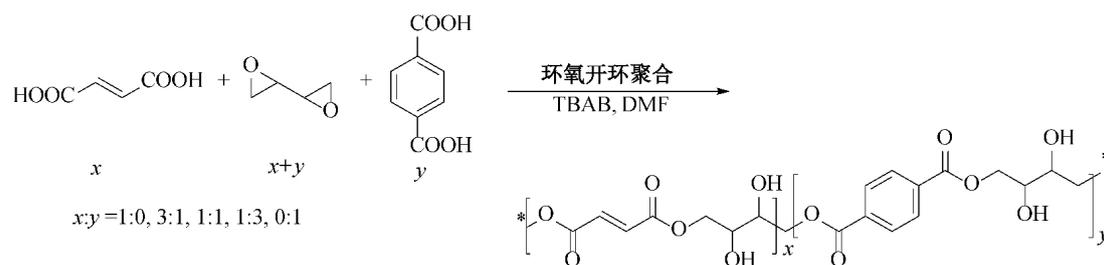


图 1 聚酯的合成路线图

Fig 1 Synthesis route of the polyester

两次,得到淡黄色黏稠产物。将产物在 70 °C 和约 0.13 kPa 的压力下抽真空 24 h,得到产品分别标为 P1、P2、P3、P4、P5。

### 1.3 结构与性能表征

#### 1.3.1 聚酯的结构表征

以氘代二甲亚砜(DMSO-d<sub>6</sub>)为溶剂,采用 Bruke AM-400(400 MHz)型核磁共振仪对聚酯的氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)进行测试表征。

采用 Nicolet 6700 型测定仪和 1 个衰减全反射(ATR)附件测试聚酯的傅里叶红外光谱(FTIR)。

采用配备了示差检测器(Waters 公司)和多角度光散射检测器(Brookhavend 公司)的凝胶渗透色谱仪(GPC)测试聚酯的分子质量和多分散系数。测试条件:温度为 40 °C,标样为聚甲基丙烯酸甲酯,流动相为 DMF,流速为 0.7 mL/min。

#### 1.3.2 聚酯的热学性能表征

采用美国 TA 公司的 Discovery 型热失重分析仪(TGA)和德国耐驰公司的 204 F1 Phoenix 型差示扫描量热仪(DSC)测试聚酯的热学性能。TGA 测试是在氮气氛围下进行,以 10 °C/min 的升温速率由 10 °C 升温至 500 °C,将质量损失 5% 时的温度设定为热分解温度(*t<sub>d</sub>*)。DSC 测试同样是在氮气氛围下进行,以 10 °C/min 的升温速率由室温升温至 200 °C,消除热历史,然后降至 -50 °C,再从 -50 °C 升温至 200 °C。玻璃化转变温度(*t<sub>g</sub>*)由仪器自带分析软件得出。

#### 1.3.3 聚酯的亲水性能表征

将聚酯溶解于 THF 和水的混合溶剂中,滴于玻片上,充分干燥后成膜,用德国 Kruss 公司的 DSA30 型接触角测试仪器测定其对水的接触角,

测试 4 次,取平均值。

#### 1.3.4 聚酯的降解性能表征

采用活性浓度为 2 000 U/mL 来源于疏绵状嗜热丝孢菌的脂肪酶(浓度 10<sup>5</sup> U/g,西格玛奥德里奇上海贸易有限公司)的磷酸缓冲液(PBS)来进行聚酯降解性能测试<sup>[14]</sup>。通过熔融浇铸成型的方法将聚酯材料制备成直径为 5 mm 和厚度为 1.2 mm 的圆片样品,并称取每个样品的质量,将样品放入 6 mL 上述降解液中,在 37 °C 恒温室中进行降解试验。每 1 h 取样,用去离子水清洗圆片,在 50 °C 抽真空(约 0.13 kPa) 12 h 后进行称重,更换降解液继续试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚酯的合成和结构分析

本文以富马酸、双环氧丁烷、对苯二甲酸为原料,改变富马酸和对苯二甲酸的投料物质的量之比,通过酸诱导环氧开环合成法制备出一系列聚酯,产率均高于 85.0%(见表 1)。系列聚酯的数均分子量(*M<sub>n</sub>*)和分散系数(PDI)值如表 1 所示。

系列聚酯的核磁共振氢谱图如图 2 所示。其中,在化学位移  $\delta=8.12$  处对应对苯二甲酸 a 处芳香氢的特征峰,在  $\delta=6.82$  处对应富马酸 b 处烯烃氢的特征峰,在  $\delta=4.40$  处对应亚甲基 c 和 d 两处氢的特征峰,在  $\delta=3.97$  附近对应 e 处氢的特征峰。氢谱图验证了系列聚酯的合成。a 处氢特征峰面积分值(除以 2)与 b 处氢特征峰面积分值之比对应聚酯中芳香环链段与烯烃双键链段的物质的量之比(见表 1),该物质的量之比与所投原料对苯二甲酸和富马酸的物质的量之比接近。因此,通过三组分环氧开环聚合方法,改变单体的投料量,可以有效调控聚酯中脂肪链段和芳香环链段的含量比。

表 1 5 种聚酯数均分子量(*M<sub>n</sub>*)、分散系数(PDI)、热分解温度以及聚酯主链中双键与芳香环链段的实际物质的量之比  
Table 1 *M<sub>n</sub>*, PDI and decomposition temperature of the five kinds of polyesters and the mole ratios between double bounds and aromatic segments on the backbone of polyester

聚酯	投料物质的量之比			产率/ %	<i>M<sub>n</sub></i> / (g · mol <sup>-1</sup> )	PDI	<i>t<sub>d</sub></i> /°C	聚酯中双键与芳香 环链段的实际物 质的量之比
	富马酸	双环氧 丁烷	对苯 二甲酸					
P1	1	1	0	85.2	6.1 × 10 <sup>3</sup>	2.3	242.5	1 : 0
P2	3	4	1	92.2	9.7 × 10 <sup>3</sup>	2.8	244.8	2.7 : 1
P3	1	2	1	89.6	2.8 × 10 <sup>4</sup>	3.7	245.8	0.9 : 1
P4	1	4	3	88.0	4.0 × 10 <sup>4</sup>	4.0	264.2	0.4 : 1
P5	0	1	1	92.1	1.3 × 10 <sup>4</sup>	2.3	275.3	0 : 1

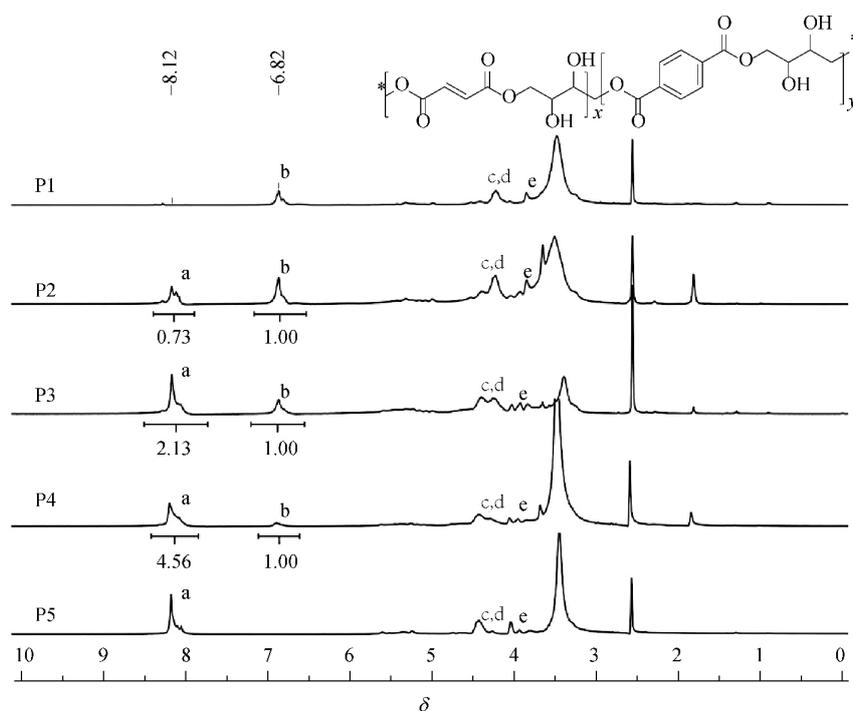


图 2 聚酯的核磁共振氢谱图  
Fig 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of polyester

聚酯的傅里叶变换红外光谱图如图 3 所示,其可进一步验证聚酯的结构。在  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  处为很强的 O—H 吸收峰, $3\,000\text{ cm}^{-1}$  处为 C—H 伸缩振动吸收峰, $1720\text{ cm}^{-1}$  处为酯键中 C=O 伸缩振动吸收峰, $1\,400\text{ cm}^{-1}$  处为苯环 C—C 伸缩振动峰, $1\,200\text{ cm}^{-1}$  处为生成的酯键中 C—O 吸收峰,在  $680\text{ cm}^{-1}$  处为苯环结构中 1,4- 双取代环变形吸收峰。在聚酯 P1 的红外谱图中未见明显吸收峰,随着聚酯中苯环结构链段的增多,红外谱图吸收峰呈增强趋势。

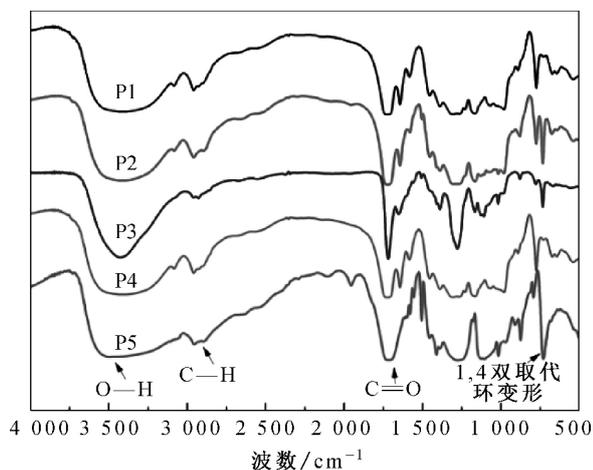


图 3 聚酯的傅里叶变换红外光谱图  
Fig 3 FTIR spectra of polyester

## 2.2 热学性能

聚酯的热学性能采用热失重分析(TGA)和差示扫描量热(DSC)进行表征。聚酯的 TGA 分析曲线图如图 4 所示。结合表 1 中的  $t_d$  可知,随着苯环链段比例的增多,聚酯的热分解温度逐渐增高<sup>[15]</sup>,且在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  内几乎无质量损失,表明这一系列材料在人体体温条件下热稳定性良好。

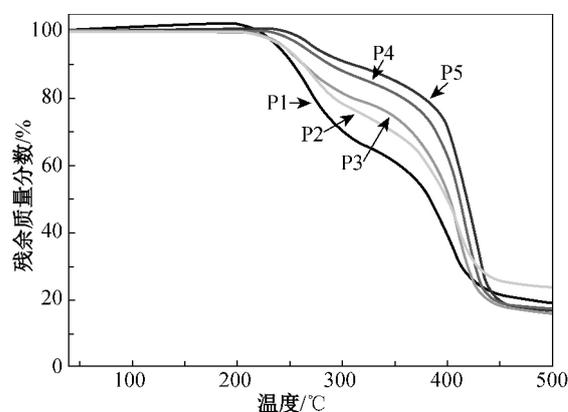


图 4 聚酯的 TGA 图  
Fig 4 TGA profiles of polyester

聚酯的 DSC 曲线如图 5 所示。由图 5 可知,系列聚酯的玻璃化转变温度均在体温以上,说明在体温条件下呈玻璃态,为刚性结构,能较好地保持其形态,并

具有一定的力学强度。随着苯环链段含量的增高,聚酯主链的刚性增强,其玻璃化转变温度也相应提高。

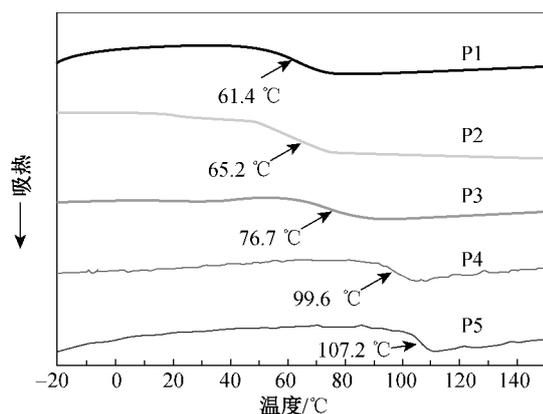


图 5 聚酯的 DSC 曲线图  
Fig 5 DSC profiles of polyester

### 2.3 亲水性能

聚酯材料的表面亲水性是影响蛋白质吸附材料的重要参数<sup>[16-17]</sup>,而材料表面的功能团可直接影响高聚物材料的亲水性强弱。由于大部分合成聚酯因缺少亲水功能团而呈疏水性,聚酯的羟基化可改善这个缺陷,使得聚酯的亲水性增强,而苯环的引入会使疏水性增强。聚酯对水接触角测量结果如表 2 所示。由表 2 可知,随着苯环链段的增多,聚酯的亲水性基本呈变弱趋势,起到了调节聚酯材料亲水性的作用。

表 2 聚酯的水接触角

Table 2 The water contact angle of the polyester

聚酯	水接触角/(°)
P1	24.8±0.5
P2	31.1±0.9
P3	67.4±4.0
P4	56.2±1.5
P5	80.5±5.8

### 2.4 降解性能

可降解性是生物材料的重要性能,组织工程支架材料和医用缓释材料都要求其具有合适的可降解性,降解过快或过慢都不利于细胞的吸附、增殖,新组织的生成以及药物释放等。脂肪族聚酯因其酯键的易水解性使其具有良好的降解性,芳香族聚酯不易水解,因此脂肪结构常被引入芳香族聚酯进行降解性能的调节<sup>[18]</sup>。本文为了快速考察聚酯的降解情况,采用较高浓度的脂肪酶(2 000 U/mL)磷酸缓冲液进行降解,其降解曲线如图 6 所示。由图 6 可知,全脂肪聚酯的 P1 在第 1 h 已降解了近 75%,在

第 3 h 已基本降解完,而随着聚酯中芳香环链段含量增多,降解速率降低,全芳香族聚酯几乎未降解。即通过调控脂肪族羧酸与芳香族羧酸的投料物质的量之比来达到调节聚酯的降解速率的目的。

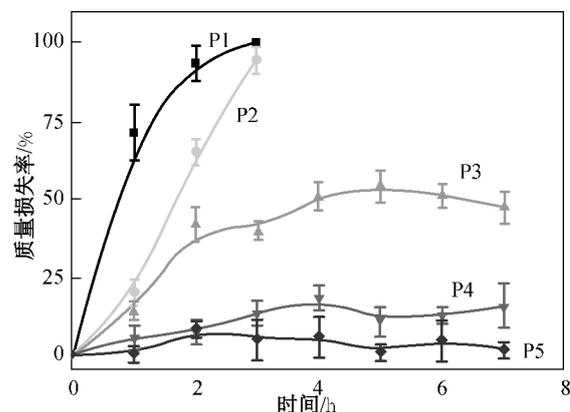


图 6 聚酯的降解曲线  
Fig 6 Degradation curves of polyester

## 3 结 语

本文以富马酸、对苯二甲酸与双环氧丁烷为原料,利用酸诱导环氧开环聚合法制备了系列羟基化多功能聚酯,通过调控富马酸与对苯二甲酸的投料物质的量之比,较精确地对聚酯的结构、热学性能、亲水性能和降解性能等进行了调控,从而为制备性能可调控的功能化生物医用聚酯材料提供了参考。

### 参 考 文 献

- [1] NAIR L S, LAURENCIN C T. Biodegradable polymers as biomaterials[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(8/9): 762-798.
- [2] ULERY B D, NAIR L S, LAURENCIN C T. Biomedical applications of biodegradable polymers[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49(12): 832-864.
- [3] GUO B L, MA P X. Synthetic biodegradable functional polymers for tissue engineering: A brief review[J]. Science China-Chemistry, 2014, 57(4): 490-500.
- [4] BENOIT D S W, SCHWARTZ M P, DURNEY A R, et al. Small functional groups for controlled differentiation of hydrogel-encapsulated human mesenchymal stem cells [J]. Nature Materials, 2008, 7(10): 816-823.
- [5] RASAL R M, JANORKAR A V, HIRT D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3): 338-356.
- [6] JEROME C, LECOMTE P. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, 60(9): 1056-1076.

(下转第 888 页)

- [11] AHN S Y, MUN C H, LEE S H. Microfluidic spinning of fibrous alginate carrier having highly enhanced drug loading capability and delayed release profile[J]. RSC Advances, 2015, 5(20):15172-15181.
- [12] LEE K H, SHIN S J, PARK Y, et al. Synthesis of cell-laden alginate hollow fibers using microfluidic chips and microvascularized tissue-engineering applications[J]. Small, 2009, 5(11):1264-8.
- [13] SHI X, OSTROVIDOV S, ZHAO Y, et al. Microfluidic spinning of cell responsive grooved microfibers [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(15):2250-2259.
- [14] BOONTHEEKUL T, KONG H J, MOONEY D J. Controlling alginate gel degradation utilizing partial oxidation and bimodal molecular weight distribution[J]. Biomaterials, 2005, 26(15): 2455-2465.
- [15] SUN K H, LIU Z, LIU C, et al. Evaluation of in vitro and in vivo biocompatibility of a myo-inositol hexakisphosphate gelled polyaniline hydrogel in a rat model [J]. Scientific Reports, 2016, 6:23931.
- [16] CHEN S, GE L, MUELLER A, et al. Twisting electrospun nanofiber fine strips into functional sutures for sustained co-delivery of gentamicin and silver [J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, 2017, 13(4): 1435-1445.

(责任编辑:徐惠华)

(上接第 880 页)

- [7] YOU Z W, BI X P, WANG Y D. Fine control of polyester properties via epoxide rop using monomers carrying diverse functional groups [J]. Macromolecular Bioscience, 2012, 12(6): 822-829.
- [8] YOU Z, WANG Y. A versatile synthetic platform for a wide range of functionalized biomaterials[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(13): 2812-2820.
- [9] YOU Z, BI X, FAN X, et al. A functional polymer designed for bone tissue engineering[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(2): 502-510.
- [10] 谢阳芬,王少飞,孙利杰,等. 富马酸-双环氧丁烷-对苯二甲酸共聚酯的制备及表征[J]. 中国科技论文, 2017, 12(12): 1386-1389.
- [11] 张宝元,赵梨,张娟,等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯表面接枝改性及其血液相容性的研究进展[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2011, 15(25): 4658-4660.
- [12] 徐莹,李景军,何国庆. 赤藓糖醇研究进展及在食品中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2005(3): 92-95.
- [13] 李学坤,张昆,高振,等. 富马酸的合成及应用[J]. 现代化工, 2005, 25(S1): 81-83.
- [14] POMERANTSEVA I, KREBS N, HART A, et al. Degradation behavior of poly(glycerol sebacate)[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2009, 91(4): 1038-1047.
- [15] CHEN L, WANG Y Z. Aryl polyphosphonates: Useful halogen-free flame retardants for polymers [J]. Materials, 2010, 3(10): 4746-4760.
- [16] MA Z, MAO Z, GAO C. Surface modification and property analysis of biomedical polymers used for tissue engineering[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2007, 60(2): 137-157.
- [17] GUELCHER S A, SRINIVASAN A, DUMAS J E, et al. Synthesis, mechanical properties, biocompatibility, and biodegradation of polyurethane networks from lysine polyisocyanates[J]. Biomaterials, 2008, 29(12): 1762-1775.
- [18] MULLER R J, KLEEBERG I, DECKWER W D. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents [J]. Journal of Biotechnology, 2001, 86(2): 87-95.

(责任编辑:郭小敏)