

PBS-co-Glu 共聚酯与磷酸酯淀粉共混制得 复合材料性能

张 敏^{1,2}, 刘伟平¹, 李成涛², 李月茹¹

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 以 L-谷氨酸(Glu)对聚丁二酸丁二醇酯(PBS)进行亲水改性, 制得不同 Glu 含量 (以丁二酸的物质的量为基准, 下同) 的共聚酯, 标记为 PBS-co-Glu n % ($n=0, 1, 2, 3, 4, 5$), 并运用乳液-浇注成型法将 PBS-co-Glu n % 与磷酸酯淀粉(PPS)共混, 制备了 PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料。采用 FTIR、¹HNMR 表征了 PBS-co-Glu n % 共聚酯的化学结构; 采用 XRD、POM、SEM、光透过率和拉伸实验对共聚酯的亲水性、结晶性能及复合材料的表面形貌、光透过率和力学性能进行了测试, 脂肪酶降解实验测试了复合材料的降解性能。结果表明: 随 Glu 含量的增加, PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料的断裂伸长率和降解率均有所增加; 当 Glu 含量为 4% 时, PBS-co-Glu4%/PPS 复合材料断裂伸长率达到最大值 98%; 与 PBS/PPS 复合材料酶降解率 36.80% 相比, PBS-co-Glu5%/PPS 复合材料酶降解率提高到 42.79%; 所有材料中 PBS-co-Glu2%/PPS 复合材料的光透过率最大。

关键词: PBS 共聚酯; L-谷氨酸; 亲水改性; 磷酸酯淀粉; 酶降解; 功能材料

中图分类号: TQ321 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 12-2017-07

Preparation and Properties of PBS-co-Glu Copolyester and Phosphate Starch Blended Composites

ZHANG Min^{1,2}, LIU Wei-ping¹, LI Cheng-tao², LI Yue-ru¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Hydrophilic modification of poly (butylene succinate) (PBS) by L-glutamic acid (Glu) was conducted to obtain a series of copolyesters containing different Glu content (based on the amount of substance of succinic acid, the same below), named as PBS-co-Glu n % ($n=0, 1, 2, 3, 4, 5$). Then, PBS-co-Glu n %/PPS composites were prepared by emulsion casting molding method through blending PBS-co-Glu n % copolyester with phosphate starch (PPS). These PBS-co-Glu n % copolyesters were characterized by FTIR and ¹HNMR. Their crystallization property and hydrophilicity were investigated by XRD, POM and water contact angle measurement. The morphologies of these composites were observed by SEM. Their light transmittance and mechanical properties were studied. The degradability of the composites was measured by lipase degradation experiment. The results showed that the elongation at break and degradation rate of PBS-co-Glu n %/PPS composites increased with the increase of Glu content. The elongation at break for PBS-co-Glu4%/PPS composites reached a maximum value (98%). The degradation rate of PBS/PPS composites was 36.80%, while that of PBS-co-Glu5%/PPS composites increased to 42.79%. The light transmittance of PBS-co-Glu2%/PPS composites was the best among the prepared composites.

Key words: PBS copolyester; L-glutamic acid; hydrophilic modification; phosphate starch; enzyme

degradation; functional materials

Foundation item: Science and Technology Research Project of Xianyang City (2016K02-19)

近年来,随着传统聚乙烯地膜覆盖栽培技术的推广和应用,存在残留地膜破坏土壤结构、透气状况下降、破坏植物根系的吸收能力等问题,对农田环境造成的危害越来越严重。因此,发展绿色环保多功能的全生物降解农用地膜将是改善农田塑料污染的理想途径。

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种可完全生物降解的脂肪族聚酯^[1],可应用于农用地膜和食品包装领域^[2]。但是,PBS由于链段的规整性致使其结晶度高^[3]、亲水性差、生物降解速度较慢^[4],另外,较高的成本也限制了其广泛应用。研究学者发现,有机态氮素形态的L-谷氨酸(Glu)可以作为外源信号分子调控根系的生长发育,Glu能够导致根系发育形成主根短侧根多的特殊形态,有利于植物的生长和发育^[5]。因此,在PBS分子链的侧基引入含有亲水氨基的Glu和酰胺化支链,直接破坏了PBS分子链的对称性和规整性,降低了共聚酯的结晶度,并且赋予了材料良好的亲水性^[6],可提高材料的降解速度。另外,Glu改性的PBS-co-Glu共聚酯降解后可为植物提供氮源。

将淀粉进行改性与PBS直接熔融共混制备生物基复合材料已成为研究热点^[7-11],然而,鲜见将Glu引入PBS中制备成降解产物,为植物提供营养源^[12-13]的报道。另外,运用乳液-浇注成型法^[12-13]将PBS与淀粉共混制备生物基复合材料的报道也很少^[14]。因此,运用乳液-浇注成型法将磷酸酯淀粉作为填充物引入到PBS共聚酯中不仅可降低材料的生产成本^[15]、提高材料的降解性^[16],而且磷酸酯淀粉在环境中分解后可提供磷源供植物吸收。

本文将亲水性的Glu引入到PBS分子链中,得到系列PBS-co-Glu $n\%$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 5$)共聚酯,其再与磷酸酯淀粉共混,制备出一种降解后可为植物提供磷源和氮源的生物基复合材料PBS-co-Glu $n\%$ /PPS。复合材料作为农用地膜,可有效缓解传统地膜对农田环境造成的塑料污染,提高农作物产量。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,4-丁二酸(SA, AR)、L-谷氨酸(Glu, AR)、聚乙烯醇1799(PVA):国药集团化学试剂有限公司;1,4-丁二醇(BDO, AR):天津市福晨化学试剂厂;氯仿、钛酸四丁酯[Ti(OBu)₄]、丙三醇:AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;硅烷偶联剂(KH550):

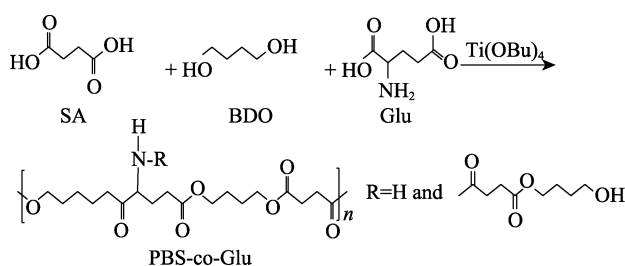
工业品,南京通宁化工有限公司;聚醚磷酸酯(Plysurf A201G):日本第一工业制药株式会社;磷酸酯淀粉(PPS):济南圣和化工有限公司;南极假丝酵母菌脂肪酶B(脂肪酶N435,酶活力10000 LU/g):Novozymes(中国)投资有限公司。

凝胶渗透色谱仪(GPC):P230型,大连依利特分析仪器有限公司;核磁共振氢谱仪(¹HNMR):Advance III 400 MHz,德国Bruker公司;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR):Vector-22型,德国Bruker公司;接触角测量仪:SL200A/B/D,美国Kono工业有限公司;偏光显微镜(POM):BK-POL型,重庆奥特光学仪器有限公司;广角X射线衍射仪(XRD):D/Max-3c型,日本Rigaku公司;紫外-可见分光光度计:UV-2006A型,上海尤尼柯有限公司;万能试验拉力机:XWW-10系列,承德金建仪器检测有限公司;FEI Q45+EDAX Octane Prime型环境扫描电子显微镜(ESEM),美国FEI公司。

1.2 制备

1.2.1 共聚酯的合成

固定BDO与SA物质的量比为1.2:1.0,亲水性改性单体Glu用量分别占SA物质的量的0%、1%、2%、3%、4%、5%,不同Glu含量的共聚酯标记为PBS-co-Glu $n\%$, $n=0, 1, 2, 3, 4, 5$,下同。以PBS-co-Glu1%合成为例:称取10.80 g BDO,11.65 g SA和0.15 g Glu放入100 mL三口烧瓶中,加入50 μ L [Ti(OBu)₄]催化聚合反应。氮气为保护气,油浴加热,搅拌器搅拌,缓慢升温至185 $^{\circ}$ C,使反应体系缓慢脱水至3.0 mL左右。随后将油浴升温至225 $^{\circ}$ C,抽真空并维持真空度为-95 kPa,反应2~3 h至体系变黏稠,结束反应。趁热将制备的亲水性PBS基共聚酯从烧瓶内刮下,室温冷却12 h溶解于一定量氯仿中,充分搅拌至完全溶解,将PBS基共聚物的氯仿溶液缓慢倒入无水乙醇中纯化,析出白色絮状物,抽滤瓶过滤,即得到PBS-co-Glu1%共聚酯。室温下,晾干后置于40 $^{\circ}$ C下真空干燥24 h,装袋备用。合成路线如下式所示。其他Glu含量PBS-co-Glu $n\%$ 共聚酯的制备方法同上,只需改变Glu的用量。



1.2.2 PVA 溶液的配制

称取 20 g PVA 粉末放入 500 mL 容量瓶中, 加入 180 mL 纯净水, 90 ℃ 水浴下, 搅拌 1 h, 得到质量分数为 10% 的 PVA 水溶液, 装瓶备用。

1.2.3 PPS 糊化液的配制

称取 4 g PPS 粉末和 0.02 g 丙三醇放入 100 mL 容量瓶中, 加入 40 mL 纯净水, 80 ℃ 水浴下, 搅拌 1 h, 得到 40 mL PPS 糊化液, 备用。

1.2.4 PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料的制备

采用乳液-浇注成型法制备 PBS-co-Glu n % 共聚酯与 PPS 共混的复合材料。首先, 称取 2 g PBS-co-Glu n % 共聚酯溶于 20 mL 氯仿, 配制成 PBS-co-Glu n % 共聚酯氯仿溶液。将 0.005 g 左右的弱阴离子表面活性剂 Plsurf A201G 溶于 30 mL 水中, 将其加入到 PBS-co-Glu n % 共聚酯的氯仿溶液中, 乳化 2 h, 制得水包油乳液。向其中加入质量分数为 10% 的 PVA 水溶液 15 mL 和 PPS 糊化液 40 mL, 将 3 种溶液在机械搅拌下充分混合。在 50 ℃ 下搅拌 1 h, 加入 0.005 g 左右的 KH550, 继续搅拌 1 h, 得到液体复合材料。将所得液体复合材料静置至室温后, 称取 50 g 置于半径为 10 cm 的圆形铁盘中, 在室温干燥 2 d, 待表面水分挥发完全后于 40 ℃ 真空干燥 1 h。重复此实验, 即得 PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料。

1.3 结构表征

FTIR 分析: 以空气为背景通道, 将干燥后样品直接放入试样台中检测, 扫描范围为 400~4000 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。 ^1H NMR 分析: 以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。

1.4 性能测试

GPC 分析: 聚苯乙烯为标样, 三氯甲烷为流动相, 流速 1 mL/min, 分离与检测温度 40 ℃, 样品质量浓度为 3 g/L, 进样量为 20 μL 。接触角测试: 以蒸馏水为测试介质, 测试液滴为 5 μL , 待测共聚酯为熔融压片薄膜, 测试前需真空干燥 24 h。POM 观察: 称取 5 mg PBS-co-Glu n % 共聚酯置于两个玻璃片之间, 在 150 ℃ 的热台上对复合材料进行熔融加热, 80 ℃ 下恒温保持 30 min, 观察 PBS-co-Glu n % 共聚酯的结晶形貌。XRD 分析: 将样品置于样品槽中, 测试条件为: Cu 靶的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 两条射线, 波长分别为 0.15406 和 0.15443 nm, 其强度比为 2:1, 管电流 30 mA、管电压 40 kV, 扫描速度 5($^\circ$)/min, 扫描范围 5 $^\circ$ ~40 $^\circ$ 。ESEM 观测: 将复合材料喷金后进样, 观察复合材料的表面形貌, 喷金厚度为 10 nm, 加速电压为 30 kV。力学性能测试: 根据 GB/T1040—2006 对复合材料进行力学性能测试, 500 N 传感器, 拉伸速率 10 mm/min, 室温测试每个样品 3 次取平均值。复合材料透过率测试: 采用 UV-2600A 紫外-

可见分光光度计测定。按照石英比色皿内壁的长度 (3 cm) 和宽度 (1 cm) 将复合物薄膜裁剪成相应大小作为实验组, 空气为空白对照组, 设定波长范围是 300~1000 nm, 精度为 1 nm。降解性测试: 将试样裁成 10 mm \times 30 mm 样条, 40 ℃ 真空干燥后, 将其与质量浓度为 3 g/L 的脂肪酶 N435 共同加入到 50 mL 离心管中, 并加入 pH 为 6.8 的 10 mL 磷酸缓冲溶液, 密封。将盛有反应物的离心管置于转速为 120 r/min、温度 45 ℃ 的摇床中进行降解实验, 降解 72 h; 不加脂肪酶 N435 的实验为空白对照, 每组进行 3 个平行样, 取平均值。

复合材料酶降解率计算公式如下:

$$C/\% = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100$$

式中: M_1 —降解前试样的质量, g; M_2 —降解后试样的质量, g; C —降解率, %。

2 结果与讨论

2.1 共聚酯的结构表征及相对分子质量分析

2.1.1 FTIR 分析

对氨基酸改性前 PBS 和氨基酸改性后 PBS-co-Glu2% 共聚酯进行了 FTIR 表征, 结果如图 1 所示。

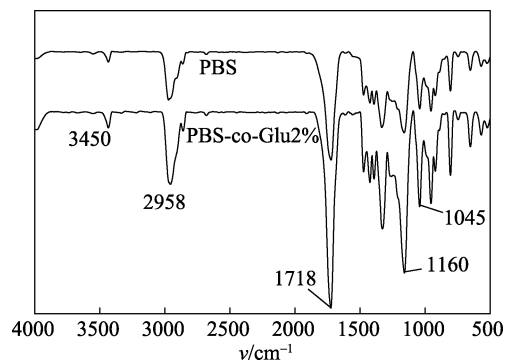


图 1 PBS 和 PBS-co-Glu2% 共聚酯的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of PBS and PBS-co-Glu2% copolymer

由图 1 可以看出, 2958 cm^{-1} 处为亚甲基的特征吸收峰; 1718 cm^{-1} 处为羰基的特征吸收峰; 1160~1045 cm^{-1} 附近的吸收峰为酯基中 C—O 的伸缩振动峰; 3450 cm^{-1} 处为—NH $_2$ 和—OH 的特征吸收峰, PBS 在此处吸收很弱, 而随着 Glu 的加入, 3450 cm^{-1} 处峰的强度有微弱增加。在 1045~1160 cm^{-1} 处为 C—O 和 C—N 的伸缩振动吸收峰, PBS 在此处吸收很弱, 但 PBS-co-Glu2% 共聚酯在此处有很强的吸收峰, 表明成功合成了 PBS-co-Glu2% 共聚酯。

2.1.2 ^1H NMR 分析

采用 ^1H NMR 对 PBS 和 PBS-co-Glu2% 共聚酯的结构进行了鉴定, 结果如图 2 所示。

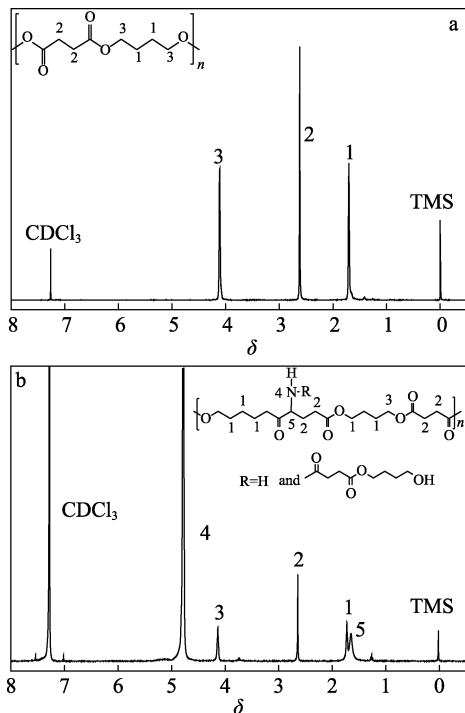


图 2 PBS (a) 和 PBS-co-Glu2% 共聚酯 (b) 的 ¹H NMR 谱图

Fig. 2 ¹H NMR spectra of PBS and PBS-co-Glu2% copolymer

图 2a 中, $\delta=1.72$ 和 4.13 处分别为丁二醇段亚甲基 1 和 3 上的质子峰; $\delta=2.38$ 处为丁二酸段亚甲基 2 上的质子峰; 与图 2a 相比, 图 2b 中除了丁二酸和丁二醇上亚甲基质子峰外, 在 $\delta=4.80$ 处为谷氨酸氨基和酰胺化支链 4 上的质子峰。 $\delta=1.66$ 为 5 位次甲基的质子峰, 与 $\delta=1.72$ 丁二醇亚甲基 (1) 相比, 化学位移减小。这是由于氮原子的影响所致。

由此表明, 产物是预期的 PBS-co-Glu2% 共聚酯。

2.1.3 相对分子质量分析

表 1 为 PBS 和 PBS-co-Glu n % 共聚酯的相对分子质量及分布系数。

表 1 PBS 和 PBS-co-Glu n % 共聚酯的相对分子质量及分布系数

Table 1 Relative molecular mass and their distribution coefficient of PBS and PBS-co-Glu n % copolymers

共聚酯名称	$M_n/\times 10^4$	$M_w/\times 10^4$	$M_w/M_n(PDI)$
PBS	2.47	4.52	1.83
PBS-co-Glu1%	1.84	3.99	2.17
PBS-co-Glu2%	1.77	3.56	2.01
PBS-co-Glu3%	1.58	3.05	1.93
PBS-co-Glu4%	1.07	2.09	1.95
PBS-co-Glu5%	1.12	1.81	1.62

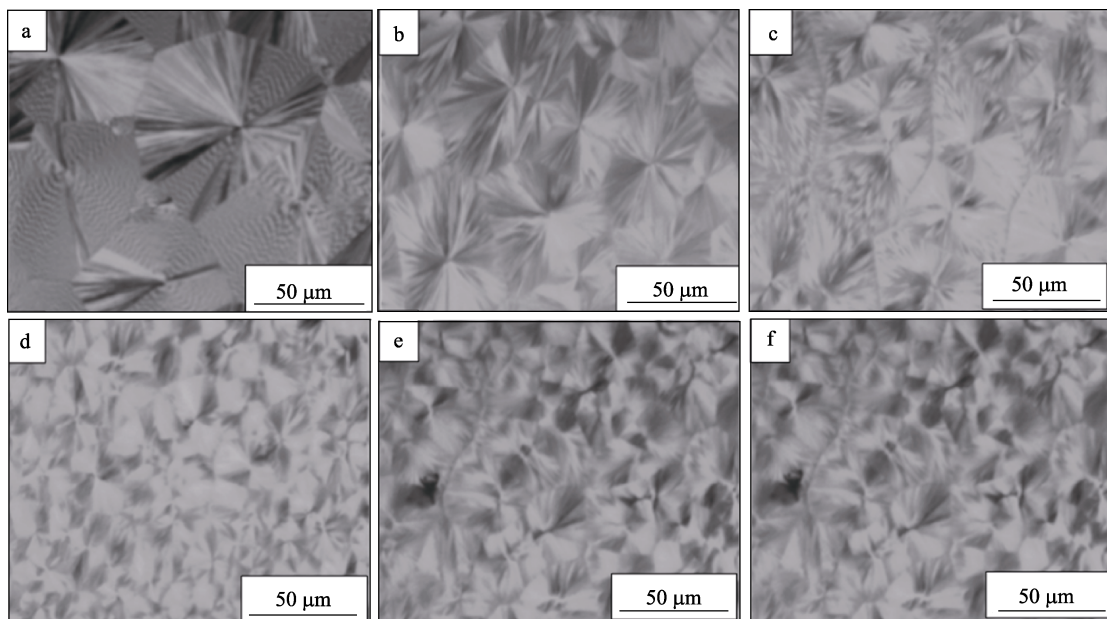
由表 1 可知, 随着 Glu 含量的增加, PBS-co-Glu n % 共聚酯的重均相对分子质量 (M_w) 和数均相对分子质量 (M_n) 均减小。这是由于 Glu 为亲水较强化合物。因此, PBS-co-Glu n % 共聚酯在熔融共聚过程中, 随着 Glu 含量的增加, 共聚酯在真空脱水过程中脱水较难, 导致 PBS-co-Glu n % 共聚酯的相对分子质量较小。

2.2 性能分析

2.2.1 PBS 和 PBS-co-Glu n % 共聚酯的 POM 形貌分析

PBS 和系列 PBS-co-Glu n % 共聚酯的偏光显微镜照片见图 3。

从图 3 中可以看出, PBS 及 PBS-co-Glu n % 共聚酯均出现球状结晶, PBS 的球晶尺寸较大, 晶体密集排布; Glu 的加入没有改变 PBS 的晶型, PBS-co-Glu n % 共聚酯仍能形成球晶, 但形貌有所改



a—PBS; b—PBS-co-Glu1%; c—PBS-co-Glu2%; d—PBS-co-Glu3%; e—PBS-co-Glu4%; f—PBS-co-Glu5%

图 3 PBS 和 PBS-co-Glu n % 共聚酯的 POM 照片

Fig. 3 POM images of PBS and PBS-co-Glu n % copolymers

变。随着 Glu 含量的增加, 在相同倍率下观察 PBS-co-Glu n % 共聚酯结晶尺寸明显变小, 出现晶核现象, 晶体分散排布。由此可知, Glu 的加入对 PBS-co-Glu n % 共聚酯的结晶尺寸有一定程度影响, 但 PBS-co-Glu n % 共聚酯的球晶晶型基本不变。

2.2.2 PBS 和 PBS-co-Glu n % 共聚酯的 XRD 分析

PBS 和 PBS-co-Glu n % 共聚酯的 XRD 谱图见图 4。

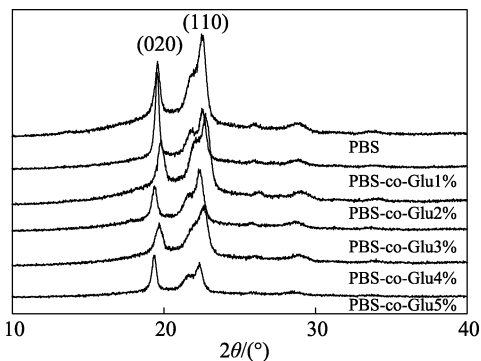


图 4 PBS 和 PBS-co-Glu n % 共聚酯的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of PBS and PBS-co-Glu n % Copolymers

由图 4 可见, 在 $2\theta=19.7^\circ$ 和 $2\theta=22.1^\circ\sim 22.8^\circ$ 处呈现两个强度较大的衍射峰, 分别对应 PBS 的 (020) 和 (110) 晶面。经 Glu 改性后, PBS-co-Glu n % 共聚物在两个晶面的衍射峰相对 PBS 有所减弱。这是由于 PBS 和 Glu 各自的晶胞在共聚体系的晶格内不相容, Glu 中氨基和酰胺化支链单元作为缺陷存在于 PBS 单元中, 导致共聚酯的结晶度随着 Glu 含量的增加而减少。表明 Glu 单元的侧基氨基和酰胺化支链的引入可以打破 PBS 规整的链结构, PBS-co-Glu n % 共聚酯的链结构排列发生变化, 会对 PBS-co-Glu n % 共聚酯的结晶行为有一定程度的影响, 但 PBS-co-Glu n % 共聚酯的球晶晶型基本不变 (图 3)。

2.2.3 PBS 和 PBS-co-Glu n % 共聚酯的亲水性测试

PBS 和 PBS-co-Glu n % 共聚酯的水接触角测试结果见图 5。

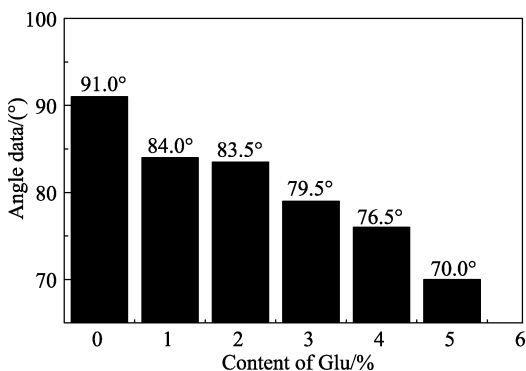


图 5 PBS 和 PBS-co-Glu n % 共聚酯的水接触角

Fig. 5 Water contact angles of PBS and PBS-co-Glu n % copolymers

接触角越大, 表明材料疏水性越强; 接触角越小, 表明材料亲水性越强。由图 5 可知, PBS 的水

接触角为 91.0° , 是疏水聚酯。PBS-co-Glu n % 共聚酯中, 随着 Glu 含量的增加, 材料的水接触角逐渐减小。当 Glu 含量为 5% 时, PBS-co-Glu5% 共聚酯的水接触角为 70.0° , 聚合物由疏水变为亲水。这是由于 Glu 中含有亲水的氨基和酰胺化支链, 所以, 随着 Glu 含量增加, PBS-co-Glu n % 共聚酯的亲水性增强。

2.3 复合材料的结构分析

2.3.1 红外光谱分析

PPS、PBS-co-Glu4%/PPS 和 PBS/PPS 的 FTIR 见图 6。

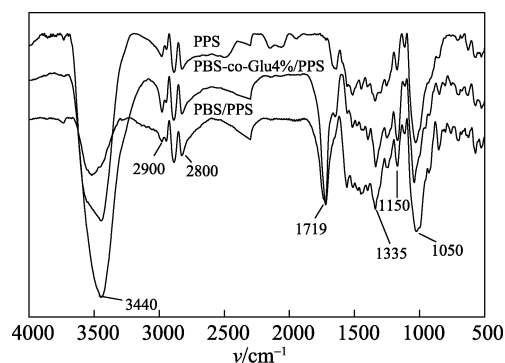


图 6 PPS、PBS-co-Glu4%/PPS 和 PBS/PPS 的 FTIR 谱图
Fig. 6 FTIR spectra of PPS, PBS-co-Glu4%/PPS and PBS/PPS composites

由图 6 可见, 3440 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰, 2900 和 2800 cm^{-1} 处为亚甲基的特征吸收峰, 1719 cm^{-1} 处为羰基的特征吸收峰, 1150 cm^{-1} 附近的吸收峰为酯基中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1335 和 1050 cm^{-1} 处对应的是 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 特征吸收峰。由于 3440 cm^{-1} 附近对应的是 PPS 中羟基伸缩振动峰, 由图 6 可知, 随着 PBS-co-Glu4% 共聚酯的加入, 其明显增强。这是由于含 N 官能团和 PPS 中的 $-\text{OH}$ 之间存在相互作用, 增强了复合材料的分子间作用力。

2.3.2 XRD 分析

PBS/PPS 和 PBS-co-Glu n %/PPS 的 XRD 谱图见图 7。

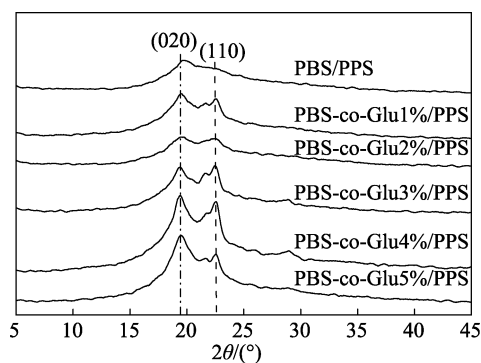


图 7 PBS/PPS 和 PBS-co-Glu n %/PPS 的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of PBS/PPS and PBS-co-Glu n %/PPS composites

由图 7 可见,含 N 氨基和酰胺化支链的引入使得复合材料的衍射峰强度发生改变。随着 Glu 含量的增大, PBS(020)晶面的衍射峰均有所增强, PBS-co-Glu4%/PPS 复合材料 (020) 晶面的衍射峰达到最大,表明含 N 氨基和酰胺化支链官能团的引入改变了 PBS 的分子结构和极性,使 PBS-co-Glu4% 共聚酯与 PPS 分子中的官能团相互作用增强,即两种材料共混相容性增强,但仍保留 PBS 分子较弱的结晶衍射峰。

2.3.3 SEM 分析

PPS、PBS/PPS、PBS-co-Glu4%/PPS 的 SEM 图见图 8。

从图 8 可知,PPS 复合材料表面光滑,分散均匀。PBS/PPS 复合材料部分表面有颗粒状结构。这是由于 PPS 中含有大量的极性—OH 官能团和磷酸酯官能团,能与 PBS 分子链中—COO⁻官能团间产生非共价键相互作用,但二者相容性较差,共混后复合材料分散不均,表面呈现岛状堆积结构。Glu 改性后,复合材料的表面光滑平整,—C—NH₂ 官能团以及酰胺化支链的引入改变了 PBS 分子的主链结构,由于氨基和酰胺化支链极性较强,使其与 PPS 的相容性增强。PBS-co-Glu4%/PPS 复合材料表面与

PBS/PPS 复合材料相比,由原来的岛状堆积细化成纹状结构。

2.4 复合材料的性能测试

2.4.1 力学性能测试

不同 Glu 含量的 PBS-co-Glu n %共聚酯对 PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料力学性能的影响见图 9。

从图 9 中可以看出,随着 Glu 含量增加,PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料的断裂伸率先增加后下降。这是因为 Glu 中含有亲水的氨基和酰胺化侧链,PBS-co-Glu n %共聚酯分子链的柔性和亲水性增强,导致 PBS-co-Glu n %共聚酯与淀粉的相容性增加,两相界面间的相互作用力增强,从而提高了复合材料的断裂伸长率。当 Glu 含量为 5%时,PBS-co-Glu5%/PPS 复合材料断裂伸长率下降。这可能是由于 PBS-co-Glu5%/PPS 复合材料中,PBS-co-Glu5% 共聚酯酰胺化支链增多,其分子结构为支链型高分子结构,分子内产生强的氢键作用和较大的空间位阻,使其与 PPS 相互作用减弱,导致 PBS-co-Glu5%/PPS 复合材料的断裂伸长率下降。

2.4.2 光透过率分析

PBS/PPS 和 PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料的光透过率见图 10。

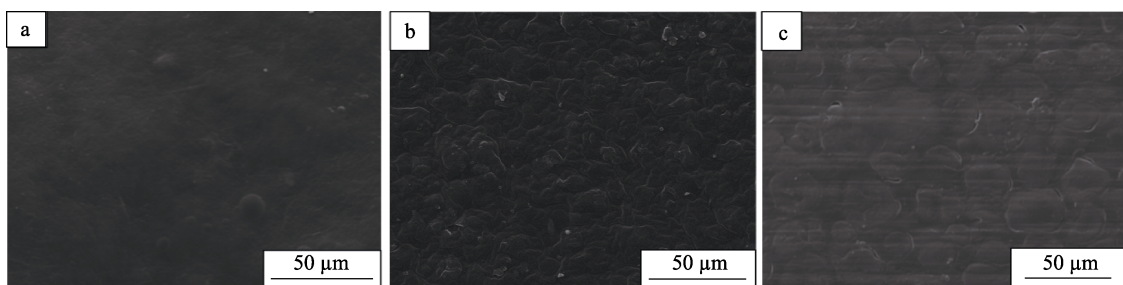


图 8 PPS(a)、PBS/PPS(b)、PBS-co-Glu4%/PPS(c)复合材料的 SEM 图
Fig. 8 SEM images of PPS(a), PBS/PPS(b) and PBS-co-Glu4%/PPS (c) composites

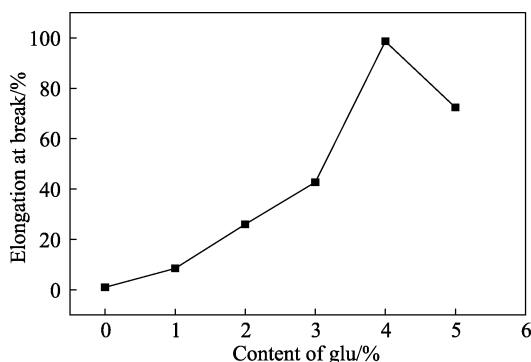


图 9 不同 Glu 含量的 PBS-co-Glu n %共聚酯对 PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料断裂伸长率的影响

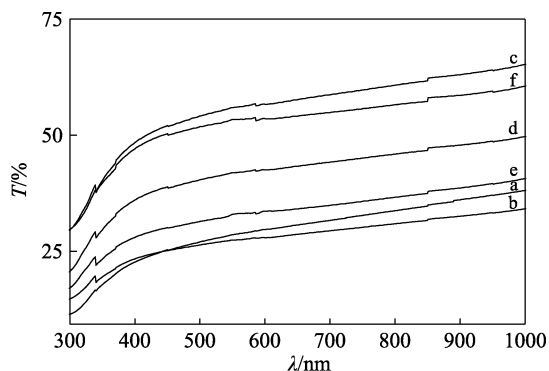
Fig. 9 Effect of PBS-co-Glu n % copolyesters with different content of Glu on the breaking elongation of PBS-co-Glu n %/PPS composites

如图 10 所示,由于 PPS 经糊化后原有的分子链结构被打乱,使其由结晶态转变为非结晶态,具

有一定的透光性;PBS 为半结晶物质,与糊化淀粉共混得到的 PBS/PPS (曲线 a) 复合材料透过率较小;Glu 的加入打破了 PBS 规整的链结构,使共聚酯的结晶度降低,与糊化淀粉共混后,所得复合材料 PBS-co-Glu n %/PPS 在 300~380 nm 的光透过率随着 Glu 的加入有所增加。然而,在 450~780 nm 的可见光范围内,PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料的光透过率整体上是增加的,但 PBS-co-Glu 1%/PPS (曲线 b) 复合材料的光透过率小于 PBS/PPS (曲线 a),可能是由于 PBS-co-Glu 1% (曲线 b) 共聚酯的结构介于规整双螺旋结构和微交联结构之间,导致其透光率较低。在整个波长范围内,PBS-co-Glu 2%/PPS 复合材料光透过率最大 (曲线 c)。

2.4.3 复合材料的酶降解性测试

PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料的质量损失率与 Glu 含量的关系见图 11。



a—PBS/PPS; b—PBS-co-Glu1%/PPS; c—PBS-co-Glu2%/PPS; d—PBS-co-Glu3%/PPS; e—PBS-co-Glu4%/PPS; f—PBS-co-Glu5%/PPS
图 10 PBS/PPS 和 PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料的透光率曲线

Fig. 10 Transmittance of PBS/PPS and PBS-co-Glu n %/PPS composites

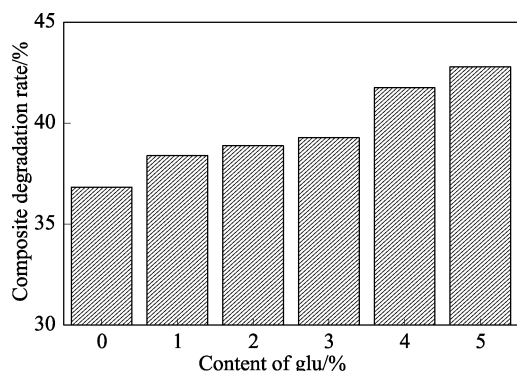


图 11 PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料的酶降解率与 Glu 含量的关系

Fig. 11 Relationship between degradation rate of composites and Glu content in PBS-co-Glu n % copolyester

复合材料的酶降解率受聚酯相对分子质量、结晶度、降解温度及膜表面与降解液之间的接触面积等因素共同影响。由图 11 可以看出,随着 Glu 含量的增加, PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料的酶降解率均增加, PBS-co-Glu5%/PPS 复合材料酶降解率与 PBS/PPS 复合材料相比,酶降解率从 36.80% 提高到 42.79%。这是由于:首先, Glu 的引入破坏了 PBS 分子链的规整结构,使其规整性和对称性降低,导致共聚酯的结晶度减小、非结晶区增加, N435 酶的活性分子更容易侵入共聚酯的非结晶区,引发酶解反应;其次,随着 PBS-co-Glu n % 共聚酯的降解,复合材料的表面出现较多的孔洞有利于水分子进入,从而促进了淀粉的水解;最后,随着 Glu 含量的增加, PBS-co-Glu n % 共聚酯的相对分子质量变小(表 1),有利于 PBS-co-Glu n % 共聚酯的降解^[14]。

3 结论

(1) 采用乳液-浇注成型法成功制备了力学性能优异、光透过率高、酶降解性良好的 PBS-co-

Glu n %/PPS 生物基复合材料。

(2) Glu 的引入提高了 PBS-co-Glu n % 共聚酯的亲水性,未改变 PBS 的晶型,使得 PBS-co-Glu n % 共聚酯与 PPS 共混相容性提高,从复合材料的 FTIR、XRD 和 SEM 结果可进一步验证此结论。

(3) 随 Glu 含量的增加, PBS-co-Glu n %/PPS 复合材料的断裂伸长率、酶降解率和光透过率均有所增加;当 Glu 含量为 4% 时, PBS-co-Glu4%/PPS 复合材料断裂伸长率达到最大值 98%;与 PBS/PPS 复合材料相比, PBS-co-Glu5%/PPS 复合材料酶降解率从 PBS/PPS 复合材料的 36.80% 提高到 42.79%; PBS-co-Glu2%/PPS 复合材料的光透过率最大。

参考文献:

- [1] Sheikholeslami S N, Rafizadeh M, Taromi F A, *et al.* Material properties of degradable poly(butylene succinate-co-fumarate) copolymer networks synthesized by polycondensation of pre-homopolyesters[J]. *Polymer*, 2016, 98: 70-79.
- [2] Siracusa V, Lotti N, Munari A, *et al.* Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2015, 119: 35-45.
- [3] Gu Ting (辜婷), Zhu Dayong (朱大勇), Zheng Qiang (郑强), *et al.* Effects of dopamine modified talcum powder on the crystallization behavior and rheological properties of polylactide/polybutylene succinate blends[J]. *Polymer Material Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2017, 33(9): 65-71.
- [4] Threepopnatkul P, Wongnarat C, Intolo W, *et al.* Effect of TiO₂ and ZnO on thin film properties of PET/PBS blend for food packaging applications[J]. *Energy Procedia*, 2014, 56: 102-111.
- [5] Yang J, Cui S, Da F, *et al.* Test for L-glutamate inhibition of growth of alternaria, by inducing resistance in tomato fruit[J]. *Food Chemistry*, 2017, 230: 145-153.
- [6] Mizuno S, Maeda T, Kanemura C, *et al.* Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photografted by hydrophilic or hydrophobic membranes[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2015, 117: 58-65.
- [7] Khalil F, Galland S, Cottaz A, *et al.* Polybutylene succinate adipate/starch blends: a morphological study for the design of controlled release films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 108(7): 272-280.
- [8] Jbilou F, Joly C, Galland S, *et al.* Biodegradation study of plasticised corn flour/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) blends[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(8): 1565-1575.
- [9] Kanitporn S I, Koombhongse P, Chirachanchai S. Starch grafted poly(butylene succinate) *via* conjugating reaction and its role on enhancing the compatibility[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 102: 95-103.
- [10] Luzi F, Fortunati E, Jiménez A, *et al.* Production and characterization of PLA/PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres[J]. *Industrial Crops & Products*, 2016, 93: 276-289.
- [11] Hong G, Meng Y, Yang Z, *et al.* Mussel-inspired polydopamine modification of bamboo fiber and its effect on the properties of bamboo fiber/polybutylene succinate composites[J]. *Bioresources*, 2017, 12(4): 8419-8442.
- [12] Jia Shuping (贾淑平), Yan Zihong (燕子红), Pan Yanliang (潘言亮), *et al.* Preparation and properties of polyphenols-modified chitosan-gelatin composite membrane of walnut peel[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(8): 919-924.
- [13] Zhang Min (张敏), Xu Xiaoling (许小玲), Song Jiqing (宋青青), *et al.* Interaction between etherified PBS and CMC liquid composites[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2015, 36(4): 808-814.
- [14] Zhang Min (张敏), Miao Nina (苗妮娜), Xu Xiaoling (许小玲), *et al.* Study on properties of PBS-co-DEG and thermoplastic starch blend films[J]. *Engineering Plastics Applications (工程塑料与应用)*, 2015, 43(3): 1-6.
- [15] Xu X, Dees D, Dechesne A, *et al.* Starch phosphorylation plays an important role in starch biosynthesis[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157(10): 1628-1637.
- [16] Passauer L, Bender H, Fischer S. Synthesis and characterisation of starch phosphates[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(3): 809-814.