

特约专栏

一种新型可循环利用的生物降解 高分子材料 PPDO

杨科珂, 王玉忠

(四川大学化学学院 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室, 四川 成都 610064)

摘要: 聚对二氧环己酮(PPDO)是一种具有良好生物降解性和生物相容性的脂肪族聚酯醚, 其独特的醚酯结构又赋予了材料高强度和良好的柔韧性, 是一种理想的生物医用材料。综述了近年来针对 PPDO 单体合成、开环聚合、PPDO 结构与性能、纳米复合、淀粉共聚等方面的相关研究成果。随着单体对二氧环己酮(PDO)合成技术的突破而导致成本的大幅度下降、PDO 开环聚合可控性的实现以及 PPDO 纳米复合材料的原位合成对性能的有效改善, 必将推进该聚合物在一次性使用塑料领域的广泛应用。

关键词: 聚对二氧环己酮; 生物降解; 回收; 纳米复合材料

中图分类号: TQ22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)08-0025-10

A Recyclable and Biodegradable Polymer: Poly(*P*-Dioxanone)

YANG Keke, WANG Yuzhong

(National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials, College of Chemistry,
Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Poly(*p*-dioxanone) (PPDO), a kind of aliphatic poly(ester-ether) with good biodegradability, biocompatibility and bioabsorbability, has been successfully used as biomaterials. Its excellent mechanical performance and unique recyclability make it a promising candidate for replacing the existing disposable plastic products. Synthesis, crystalline structures and properties of PPDO, especially the crystallization behavior, thermal stability and degradation, rheological behavior and mechanical properties of PPDO, are reviewed. PPDO/clay nanocomposites and PPDO/starch blends are also discussed.

Key words: poly(*p*-dioxanone); biodegradable; recyclable; nanocomposites

1 前言

聚对二氧环己酮(Poly(*P*-Dioxanone), PPDO)是一种脂肪族聚酯-醚, 与聚乳酸(PLA)、聚乙醇酸(PGA)、聚己内酯(PCL)等类似, 其分子主链中含有酯键, 赋予了聚合物优异的生物降解性、生物相容性和生物可吸收性; 此外, 由于其分子主链中还含有独特的醚键, 又使得该聚合物在具有良好的强度的同时还具有优异的韧性, 是一种理想的医用生物降解材料^[1-3]。早在上个世纪70年代, PPDO就被美国Ethicon公司成功用于制备可降解手术缝合线, 商品名为PDS^[1]。与以PGA

为原料生产的手术缝合线Dexon以及由乙交酯/丙交酯共聚物(PLGA)为原料生产的手术缝合线Vicryl相比, PDS因其优异的韧性具有可制备成单丝缝合线的优势, 而且其在降解过程中, 具有抗张强度和打结强度保留率高的特点。除了在手术缝合线中的成功应用以外, PPDO还被应用于骨科固定材料、组织修复材料、细胞支架和药物载体等^[1]。另一方面, 与现有已商业化的在环境材料领域应用的一些脂肪族聚酯相比, PPDO具有优异的综合性能(见表1)。

由于PPDO的单体合成技术获得突破^[4], 可利用廉价的二甘醇为原料环化脱氢一步合成单体对二氧环己酮(PDO), 因此, PPDO的成本可望低于现有的各种生物降解脂肪族聚酯。不仅如此, PPDO还具有突出的单体回收性^[5-7], 在150~250℃温度范围内减压条件下, 可发生解拉链式的解聚反应, 最终得到单体PDO, 并且, 在适合条件下单体回收率高达99.3%^[6], 回收的单体又

收稿日期: 2011-04-28

基金项目: 国家杰出青年基金(50525309); 国家自然科学基金(50504022); 国家863(2002AA322030)和国家支撑计划项目(2007BAE42B05)

通信作者: 王玉忠, 男, 1961年生, 教授, 博士生导师

可以用于合成 PPDO。因此, PPDO 非常适合于生产一次性使用的塑料制品, 当完成其使用功能废弃后, 收集的废弃物可以回收单体, 然后用回收的单体聚合成新 PPDO 材料, 实现反复利用; 对于不宜回收的应用领域, PPDO 又可以生物降解, 对环境不产生污染。可见, PPDO 是一种真正的低碳环保产品。然而, 这样一种具有优异综合性能的生物降解材料, 并未像 PLA 和聚丁二酸丁二醇

酯(PBS)等脂肪族聚酯那样在通用材料领域得到广泛的应用。造成这种局面的主要原因是, 过去 PDO 单体的成本很高, 致使 PPDO 的成本远高于上述材料, 不具备在生物医用材料等高附加价值以外的通用材料领域使用的成本优势, 市场难以接受。随着 PDO 单体成本的大幅度降低, 人们对 PPDO 越来越关注。本文将对近年来 PPDO 在非医用领域的研究进展进行简要的综述。

表 1 不同生物降解脂肪族聚酯性能的比较

Table 1 Comparison of performances of different biodegradable aliphatic polyesters

| | Melting temperature /°C | Tensile strength /MPa | Elongation at break /% | Heat deflection temperature/°C | Reference price /×10 ⁴ ¥ |
|------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--|
| PPDO | ~110 | 35~60 | 200~600 | 80~90 | / |
| PLA | ~180 | ~60 | ~6 | ~50 | ~2 |
| PCL | ~60 | ~20 | ~300 | ~50 | 3~4 |
| PBS | ~120 | ~40 | ~400 | ~80 | 2~3 |
| PHBV | 120~170 | 10~30 | 5~10 | ~110 | 3~5 |

2 PPDO 的合成

PPDO 是由单体对二氧环己酮(PDO)开环聚合而得。要获得高分子量的 PPDO, 首先必须具有高纯度的单体。然而, PDO 在过去很长一个时期还不是一种通用易得的商业化产品。早在 20 世纪 70 年代, 美国的 Doddi 等人^[8]就采用乙二醇、金属钠和氯乙酸等经过一系列化学反应和分离操作, 制备处高纯度的 PDO。然而, 由于这种方法步骤繁多、操作复杂, 使得单体 PDO 的成本远高于聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯等脂肪族聚酯的单体成本。近年来, 我们对 PDO 的合成进行了大量的研究, 以价格低廉的一缩乙二醇为原料, 通过采用研制成功的一种高效和高选择性催化脱氢成环催化剂, 一步合成 PDO 单体(见图 1), 产率和纯度最高均可到达 99%, 并且催化剂寿命超过 180 d, 从而使 PDO 的成本大幅度降低, 为合成低成本的 PPDO 奠定了基础。

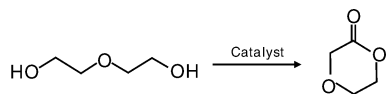


图 1 由缩乙二醇一步合成 PDO 路线图

Fig. 1 Scheme of one-step synthetic route of PDO from diethylene glycol

为了获得高分子量的 PPDO, 可通过两种合成途径实现, 即直接开环聚合的一步合成法和先预聚后扩链的两步合成法。报道最多的方法时是采用高纯度 PDO 在高效催化剂的作用下通过开环聚合的一步法(见图 2)。

由于 PPDO 难以溶于常用的有机溶剂, 因此聚合反应通常采用本体聚合方式。PDO 的开环聚合是一个平衡反应, 而且具有较低的上限温度(235 °C)^[9], 因此, 导

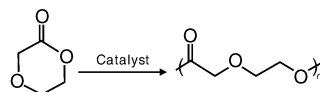


图 2 开环聚合 PDO 线路图

Fig. 2 Scheme of ring-opening polymerization of PDO

致该反应很难得到高的单体转化率。在开环聚合中起决定作用的是催化/引发体系的选择, 这将影响到聚合反应的机理、反应动力学以及聚合物的分子量及分子量分布等。目前已报道 PDO 开环聚合的催化/引发体系主要涉及到有机锡类, 如辛酸亚锡、草酸亚锡、二丁基氧化锡等^[10-14]; 有机铝类, 如异丙醇铝($\text{Al}(\text{O}_i\text{Pr})_3$)^[15]、三乙基铝-乙酰丙酮金属配合物-水复合催化体系、三乙基铝-水-磷酸复合催化体系^[16-17]和 $\text{Al}(\text{O}_i\text{Pr})_3$ -单糖复合催化/引发体系^[18]; 有机稀土类, 如异丙醇镧($\text{La}(\text{O}_i\text{Pr})_3$)^[19]和三(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)镧^[20]; 有机锌类, 如二乙基锌^[8]和乳酸锌 $\text{Zn}(\text{Zn-Lac}_2)$ ^[21]; 有机钛类, 如二氯二异丙氧基钛($\text{TiCl}_2(\text{O}_i\text{Pr})_2$)、一氯三异丙氧基钛($\text{TiCl}(\text{O}_i\text{Pr})_3$)、四异丙氧基钛($\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$)等^[22]和酶催化体系^[23-24]。此外, 我们还尝试了利用微波辅助聚合, 这样可大幅提高 PDO 开环聚合反应效率^[25-27]。

由于采用 PDO 一步开环聚合得到高分子量 PPDO 的合成方法, 反应条件苛刻, 对单体和催化/引发体系的要求都很高, 不利于规模化生产。因此近年来, 我们开展了如何降低聚合难度和提高分子量的研究。采用扩链法来获得高分子量的 PPDO 被证明是一种有效的手段。传统的扩链方法^[28]是直接在低分子量的 PPDO 预聚物中加入扩链剂如二异氰酸酯, 但这种方法得到的 PPDO

的分子量的增长幅度并不大,因此我们采用双羟基预聚物扩链法获得了理想的扩链效果^[29-32]。在最佳反应条件和配比下,PPDO 扩链产物的分子量可提高 20 倍以上,分子量可达到 $2.5 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。尽管该合成方法分两步进行,但是总的反应时间大大缩短,且聚合难度降低,有助于降低聚合物的生产成本。

3 PPDO 的结构与性能

3.1 PPDO 的结晶结构与结晶行为

PPDO 是一种半结晶性的聚合物,其玻璃化温度 (T_g) 在 -10°C 左右,熔点 (T_m) 在 110°C 左右。对 PPDO 结晶行为的了解,将有利于更好的指导材料的加工和使

用^[33-43]。Sabino 等人^[33-35]采用差热扫描量热仪(DSC)和偏光显微镜(POM)等手段详细研究了 PPDO 的结晶、自成核行为及结晶形态,确定了 PPDO 的平衡熔点为 127°C 。他们还详细研究了不同分子量 PPDO 在不同温度下等温结晶形成的球晶形态的变化情况(图 3)。

Andjelic 研究小组^[36]和我们课题组^[37-38]对 PPDO 的结晶动力学进行了系统的研究。Jordi Puiggali 等人^[39]研究了不同结晶条件下 PPDO 在溶液中形成的单晶的形态及结构(图 4)。Hideki Yamane 等人^[40]采用 XRD 和 TEM 等手段研究 PPDO 的晶体结构并确定了相关的晶胞参数。PPDO 晶体结构属于由 P212121 空间群形成的正交晶系,其晶胞参数具体为 $a=0.970 \text{ nm}$, $b=0.742 \text{ nm}$,

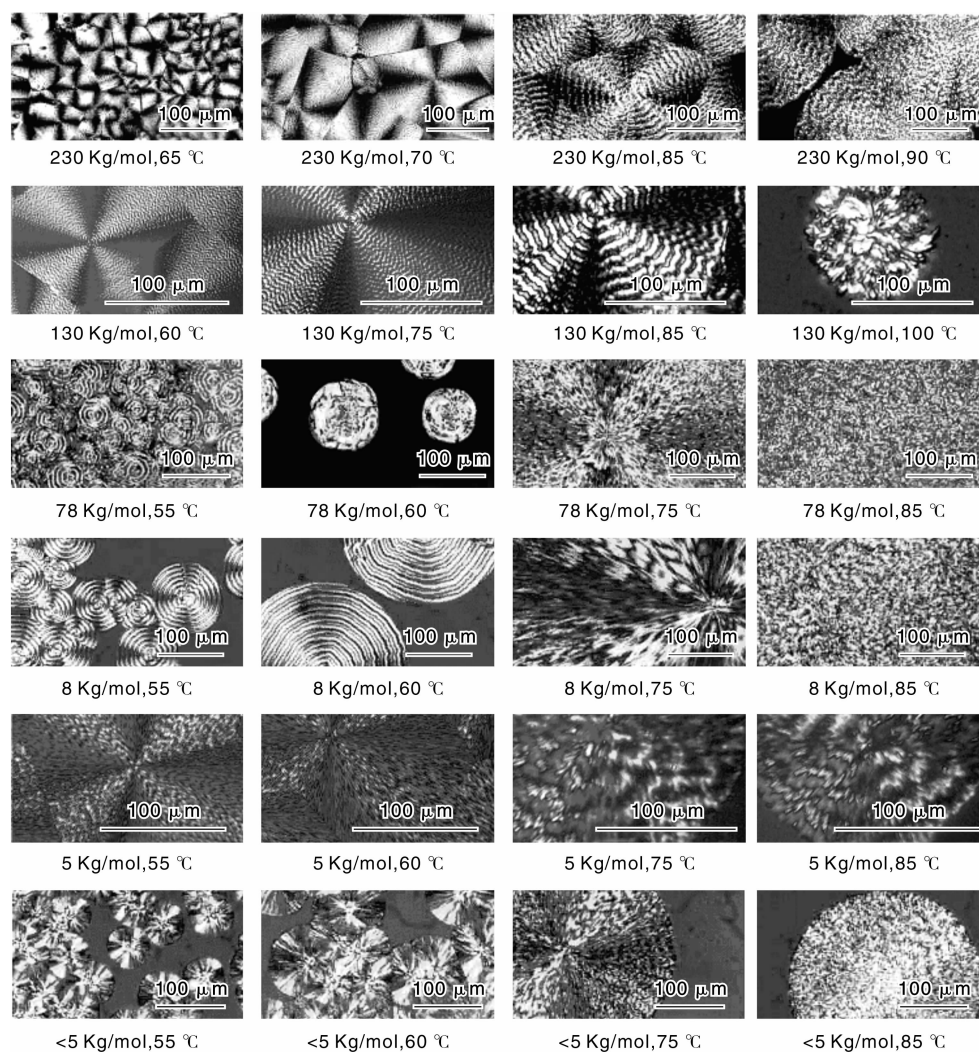


图 3 不同分子量 PPDO 在不同温度下等温结晶形成的球晶的偏光显微照片

Fig. 3 Polarized optical micrographs for isothermally crystallized PPDO samples of the different average molecular weights at various temperature

$c=0.682 \text{ nm}$ 。Abuzaina 等人^[41]研究了 PPDO 在低剪切作用下的结晶行为,研究表明,剪切对球晶生成速率没有影响,但是极大地提高了成核速率。采用扩链法制备

的 PPDO,其结晶速率受到扩链剂用量的影响,扩链剂引入到聚合物中的比例越大,PPDO 链的规整性越差,结晶速率和结晶度都大幅降低^[30]。

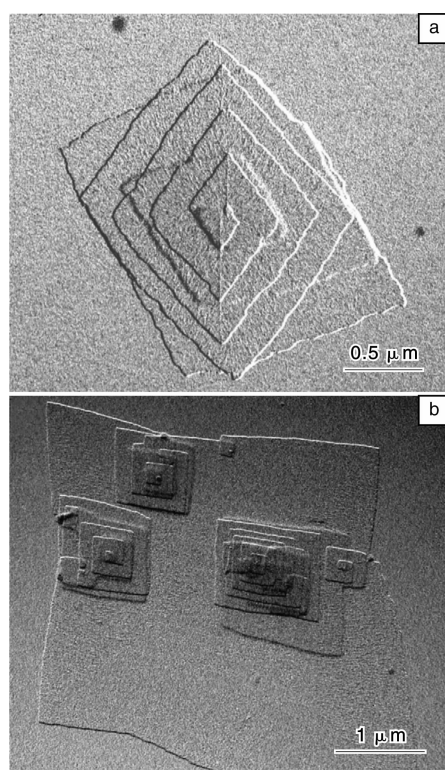


图 4 加 4 倍体积丁醇于稀甲酸溶液(1 mg/mL), 在 40 °C (a) 和 50 °C (b) 所获得的多层状 PPDO 晶体的 TEM 照片: (a) 呈螺旋生长的菱形薄片和显著的辉纹, 可以看到二次螺旋生长的晶体, (b) 不是螺旋位错丛生的不规则晶体

Fig. 4 Electron micrographs of poly(*p*-dioxanone) lamellar crystals obtained by adding four volumes of butanol to a dilute formic acid solution (1 mg/mL) at 40 °C (a) and 50 °C (b): (a) Lozenge lamella with spiral growths and noticeable striation, a second spiral growth crystal can also be seen and (b) Irregular crystal with different screw dislocation overgrowths (Note that the small crystals tend to display a square morphology)

3.2 PPDO 的热稳定性

PPDO 的一个重要缺陷是该聚合物的热稳定性较差, 这直接影响到该聚合物的热成型加工和使用, 这主要是由于该聚合物具有较低的上限温度。Nishida 等人^[6-7]且对 PPDO 的热降解机理进行了研究, 表明其裂解主要为零级解拉链式解聚反应, 在 150 ~ 250 °C 温度范围内减压条件下, 可直接裂解成单体 PDO。研究还表明^[21,44], PPDO 在惰性气体氛围下的热稳定性, 高于有氧氛围下的热稳定性, 其热稳定性与其分子量和所处的环境有关, 提高分子量有利于提高其热稳定性, 通常在 200 °C 左右开始分解, 最大分解速率温度为 320 °C 左右。我们和其他研究者曾尝试采用多种方法来提高 PPDO 的热稳定性, 如: 采用二异氰酸酯、酸酐、或少量己内酯单体

等作为封端剂或扩链剂与双端羟基 PPDO 反应, 通过阻断 PPDO 受热的解拉链式解聚来提高其热稳定性^[29,45]; 添加有机金属螯合剂如 BMP 来阻止由于聚合物中残留引发剂对热降解的催化, 同样可以起到提高 PPDO 热稳定性的作用^[46]; 引入层状纳米粒子, 通过其分散在基体中片层对热传递及分解物质的阻隔作用, 可大幅提高 PPDO 的热稳定性^[47]。

3.3 PPDO 的流变性、成形加工性及力学性能

针对 PPDO 流变性能的研究并不多^[48-49], 与其它脂肪族聚酯类似, PPDO 的熔体强度较低, 并且熔体表面粘度对温度十分敏感, 加工窗口窄。这些特点使得其加工性能较差, 难以通过吹塑成型, 因此也限制了其应用。研究发现, 采用二异氰酸酯扩链法制备的 PPDO^[30], 或采用原位聚合^[47,50]以及扩链法^[51]制备的 PPDO/MMT 纳米复合材料, 熔体强度大幅提高, PPDO/MMT 纳米复合材料通过吹塑成型, 可得到力学性能优异的薄膜。PPDO 分子主链中的醚键赋予其优良的韧性, 当聚合物的分子量达到一定程度以后, 拉伸强度可达到 50 MPa, 断裂伸长率可达到 500% - 600%^[2]。扩链法制备的 PPDO 具有更好的力学性能表现^[30]。PPDO 经过拉伸取向制成手术缝合线 PDS 后, 其强度进一步提升, 但断裂伸长率随之降低, 直径为 0.3 mm 的 PDS, 其拉伸强度高达 358 MPa, 断裂伸长率为 43.7%^[52]。

3.4 PPDO 的生物降解性

PPDO 分子主链中的酯键, 决定了聚合物在有水存在的条件下的主要降解方式是水解。PPDO 分子链中的醚键在赋予其优异韧性的同时, 也是促进其水解降解的关键因素。Sabino 等人^[53]研究了在 37 °C 条件下, PPDO 在磷酸缓冲溶液中的水解情况, 研究表明, PPDO 在水解过程中, 由于酯键断裂产生羧基, 体系 pH 值降低, 进一步加速 PPDO 的水解进程。研究还证明了 PPDO 的水解降解的第 1 阶段是从无定形区开始, 晶区的降解可被视为第 2 阶段。郭敏杰等人^[54]也对 PPDO 手术缝合线的体外降解进行的研究。Im 和 Hong 等人^[55-56]研究了 PDS 的体内降解情况, 结果表明, 其具有良好的生物降解性和生物相容性。

PPDO 在自然环境中的生物降解性目前也被证实。Nishida 等人^[57-58]详细研究了 PPDO 在自然环境下的降解情况, 发现了许多种能使 PPDO 降解的微生物, 并且这些微生物广泛分布于自然界中。他们还成功分离出 12 种能使 PPDO 降解的菌种, 然后在纯培养条件下对其降解行为进行研究, 发现某些菌种可以使高分子量的 PPDO 迅速降解和溶解。在此研究基础上, 他们还成功分离出 15 种以 PPDO 水解产物为碳源进行利用的菌种,

这些菌种同样广泛分布于自然界中。将前面提到的能迅速将 PPDO 降解的菌种与这些利用 PPDO 水解产物的菌种进行混合培养后,发现高分子量的 PPDO 成功地被降解和利用。该研究结果为 PPDO 更广泛应用于各种环保产品奠定了基础。我们采用微生物水性培养液降解实验方法,对 PPDO 和 PPDO/OMMT 纳米复合材料的生物降解性能进行了研究,结果表明,随着 OMMT 含量的增加,纳米复合材料的降解速率提高^[59]。Williams 等人还研究在酶和 γ 射线辐照下,PPDO 强度和形态的变化情况^[60]。

4 PPDO 纳米复合材料

尽管 PPDO 是一种综合性能较好的可生物降解聚酯聚醚,但是其均聚物存在结晶速度慢、熔体强度低等缺点,限制了其成形加工方式和应用范围。因此,我们进

行了大量的改性和高性能化的研究,其中采用无机纳米粒子对 PPDO 进行复合改性是一种行之有效的方法。

由于无机纳米粒子具有纳米尺寸效应、巨大的比表面积和强的界面作用,较低的添加量就能起到明显的改性作用。天然粘土具有高强度、高长径比、易解离、资源丰富及廉价等特点,将其引入到聚合物基体中,可赋予材料优异的力学性能、阻隔性能、良好的热性能、尺寸稳定性等,因而受到广泛关注。我们制备了具有不同结构、形状及纳米尺度的粘土与 PPDO 的纳米复合材料^[47,50-51,61-63],并详细研究了这种纳米复合材料结构与性能的关系,其中包括具有层状结构的蒙脱土(MMT)、蛭石(VMT)、锂皂石(LAP)、累托石(REC)(图 5),和纤维状结构的海泡石(SEP)、凹凸棒(AT)和管状结构的埃洛石(HNT)以及具有生物活性的羟基磷灰石。

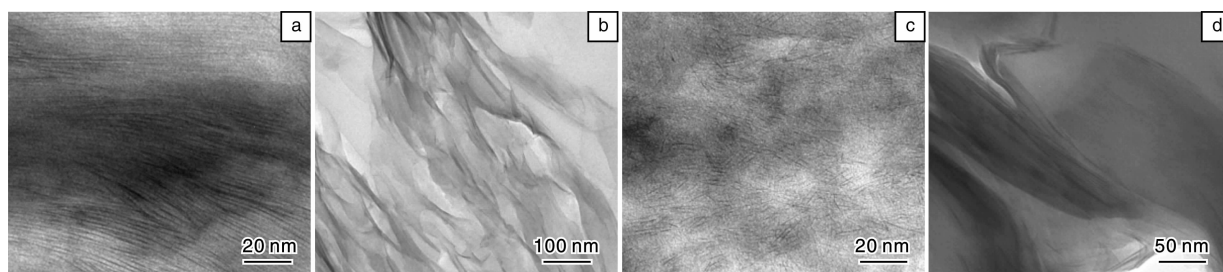


图 5 PPDO/粘土纳米复合材料的 SEM 照片: (a)PPDO/3% MMT, (b)PPDO/3% VMT, (c)PPDO/3% LAP, (d) PPDO/3% REC(亮区是有机粘土层的横截面,暗区是基体)

Fig. 5 SEM images of PPDO/clay nano-coposite; (a) PPDO/3% MMT, (b) PPDO/3% VMT, (c) PPDO/3% LAP, and (d) PPDO/3% REC(The bright entities are the cross section of organoclay layers, and the dark areas are the matrices)

具有层状结构的 PPDO/粘土纳米复合材料中最典型的是 PPDO/MMT 纳米复合材料。研究结果表明,MMT 对 PPDO 的增强和增韧效果最为明显,如添加 1% (质量分数)的 MMT-OH,材料的拉伸强度可由 35.6 MPa 提高到 48.1 MPa,断裂伸长率可由 212 % 提高到 608% (表 2)。不仅如此,在聚合过程中,MMT 的加入还加快了 PDO 单体的聚合速率,反应 0.5 h,PPDO 的粘均分子量可以达到 $4.49 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ^[47]。与蒙脱土相比,膨胀蛭石具有更大的阳离子离子交换容量(CEC)和更小层间作用力。在原位聚合法制备的 PPDO/蛭石纳米复合材料中,蛭石主要以剥离的粘土片层分散在 PPDO 基体中^[62]。剥离的蛭石片层在 PPDO 的结晶过程中不能起到成核剂的作用,但是它可以作为球晶生长的模板;纳米复合材料的球晶生长速度随着蛭石含量的增加而加快。此外,分散在 PPDO 基体中的蛭石片层,会阻碍 PPDO 热分解产物的挥发,使得 PPDO 的热分解延迟,纳米复合材料的热稳定性提高。

表 2 蒙脱土对 PPDO 力学性能的影响

Table 2 Effect of montmorillonite on mechanical properties of PPDO

| Samples | $[\eta]/\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$ | Elongation at break/% | Tensile strength /MPa |
|------------------|--|-----------------------|-----------------------|
| PPDO | 1.48 | 212 | 35.6 |
| PPDO/1% MMT-Na | 1.32 | 425 | 42.3 |
| PPDO/3% MMT-Na | 1.05 | 376 | 49.6 |
| PPDO/5% MMT-Na | 0.97 | 395 | 49.8 |
| PPDO/1% MMT-1831 | 1.28 | 487 | 45.1 |
| PPDO/3% MMT-1831 | 1.07 | 435 | 54.3 |
| PPDO/5% MMT-1831 | 0.68 | 371 | 54.9 |
| PPDO/1% MMT-OH | 1.62 | 608 | 48.1 |
| PPDO/3% MMT-OH | 1.10 | 448 | 56.1 |
| PPDO/5% MMT-OH | 1.04 | 570 | 57.2 |

与层状硅酸盐相比,层状双氢氧化物(LDH)具有易于调节的物理化学性质,因此它被认为是制备聚合物/

层状化合物纳米复合材料的一种理想二维层状无机组分。Zubitur 等^[64-65]通过熔融共混法制备了 PPDO/LDH 纳米复合材料,考察了有机改性剂对纳米复合材料的结构及热性能的影响。在 PPDO 基体中,有机改性的 LDH 较未改性的 LDH 具有更高的剥离度,其中只有 4-羟基苯磺酸钠改性的 LDH 在 PPDO 基体中主要呈剥离分散。与 PPDO 均聚物相比,插层型的 PPDO/十二烷基苯磺酸钠改性 LDH 纳米复合材料热分解的 50% 热失重温度下降了 27 °C,而剥离型的 PPDO/4-羟基苯磺酸钠改性

LDH 纳米复合材料的 50% 热失重温度升高了 5 °C。

纤维状粘土海泡石具有大的比表面积、纤维状形貌、高密度的表面硅羟基及良好的分散性。在原位聚合法制备的 PPDO/海泡石纳米复合材料中,海泡石以纤维状纳米单晶的形式均匀分散在 PPDO 基体中,且与 PPDO 具有良好的界面相容性^[63](图 6)。海泡石表面的硅羟基可以引发 PDO 的开环聚合,将部分 PPDO 聚合物链接枝到海泡石纳米纤维表面,这也是纳米复合材料熔体强度得到提高的一个重要原因。研究还发现,粘土表面

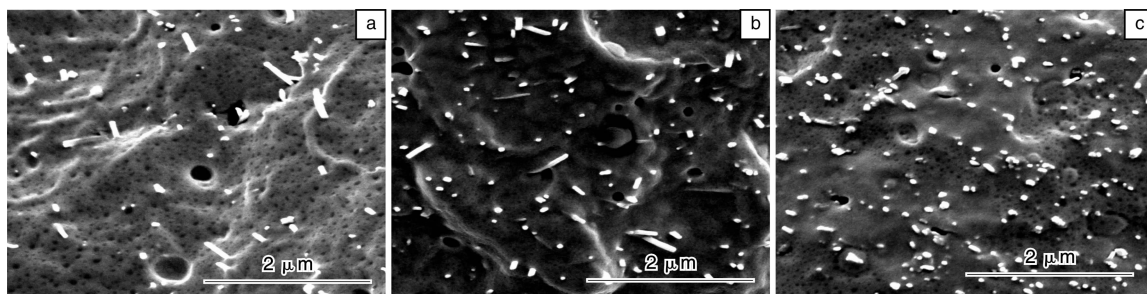


图 6 PPDO/海泡石纤维纳米复合材料的 SEM 照片: (a) PPDO/1% OSEP, (b) PPDO/3% OSEP, (c) PPDO/5% OSEP (亮区是 OSEP 纳米纤维的横截面,暗区是 PPDO 基体)

Fig. 6 SEM images: (a) PPDO/1% OSEP, (b) PPDO/3% OSEP, and (c) PPDO/5% OSEP (The bright entities are the cross section of OSEP nanofibers, and the dark areas are PPDO matrices)

性质的不同,对纳米复合材料的结构和性能也将产生显著的影响。与表面具有高密度硅羟基的纤维状粘土凹凸棒相比,具有表面化学惰性的埃洛石纳米纤维之间的相互作用力较弱。在采用原位聚合法制备的 PPDO/埃洛石纳米复合材料中,高含量(10% 质量)的埃洛石纳米纤维,仍能在 PPDO 基体中获得均匀分散^[63]。与凹凸棒相比,埃洛石能更有效的提高 PPDO 的结晶速度。在 PPDO/凹凸棒纳米复合材料中,凹凸棒纳米纤维与 PPDO 基体具有强的界面相互作用。因此,与 PPDO 基体具有强的相互作用的凹凸棒纳米纤维的加入,提高了纳米复合材料的黏度。然而,由于埃洛石纳米纤维与 PPDO 基体的相互作用较弱,因此,高含量的埃洛石的加入,会使得纳米复合材料的黏度下降(图 7)。

Yoon 等^[66]通过 PDO 单体的表面引发开环聚合,成功制备了 PPDO/单壁碳纳米管复合材料。单壁碳纳米管的引入使得 PPDO 的性能发生了显著变化。与 PPDO 均聚物相比,PPDO/单壁碳纳米管复合材料的 10% 热失重温度提高了 20 °C。此外,从升温至 125 °C 的复合材料的 DSC 曲线上观察不到任何转变峰,而 PPDO 均聚物的玻璃化转变温度为 -13.4 °C、熔点为 103 °C,作者推断 PPDO 性能的变化,是由于短的单壁碳纳米管与 PPDO 之间具有强的相互作用限制了 PPDO 分子链的运动。

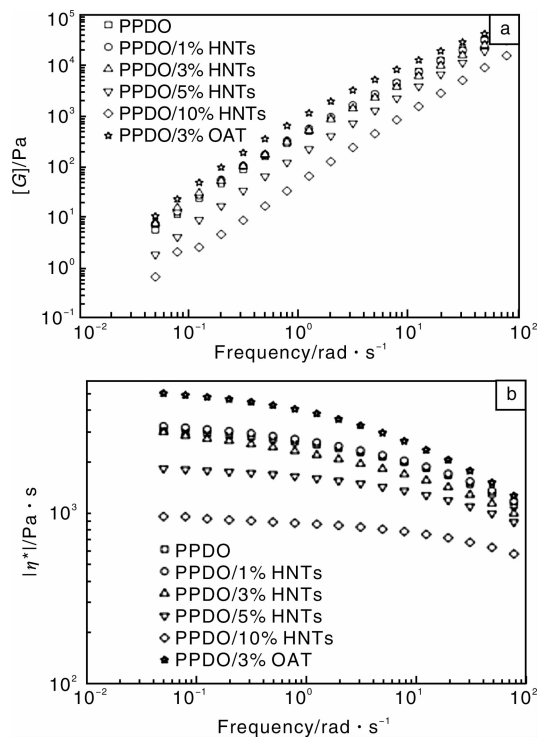


图 7 纯 PPDO 及其纳米复合材料在 130 °C 下的储能模量(a)和复数黏度(b)与角频率的关系

Fig. 7 Frequency dependence of storage modulus[G'], and complex viscosity[η^*] of neat PPDO and its nanocomposites at 130 °C

5 淀粉/PPDO 共聚物

为了进一步降低 PPDO 的成本和提高生物降解性,我们将成本低廉、来源丰富的淀粉与 PPDO 相结合,制备了淀粉/PPDO 共聚共混体系,并取得了良好的效果^[67-70]。首先合成淀粉接枝 PPDO 共聚物,然后以此为相容剂,制备淀粉/PPDO 共混材料。将共混体系按照 ASTM D5338(在模拟城市的废物堆环境下测定塑料好氧型生物降解的标准法)标准进行生物降解试验。在整个测试过程中,容器的通气率应保持稳定,测定容器的周围环境是变化的:先在 40 ℃ 下保持 3 天,在升温至 55 ℃,保持 3 天,继续升温至 60 ℃,保持 6 天,接着降温至 55 ℃,保持 8 天,最后在 40 ℃ 恒温下保持 5 天。每隔 3 天取一次样,用蒸馏水冲洗干净,60 ℃ 真空干燥至恒重,测其重量的变化^[71]。

由表 3 可以看出,随着淀粉含量的增加,生物降解性得到改善,在 21 天后,材料降解到无法取样称重了。

表 3 PPDO/淀粉弯管根据 ASTM D5338 的生物降解率(w/%)
Table 3 Biodegradability of PPDO/starch blends according to ASTM D5338(w/%)

| PPDO/Starch | 3 d | 9 d | 15 d | 18 d | 21 d |
|-------------|-----|------|------|------|------|
| 95/5 | 2.0 | 19.9 | 34.8 | 67.4 | ~90 |
| 90/10 | 2.6 | 30.4 | 56.8 | ~90 | — |
| 80/20 | 4.5 | 44.6 | 62.9 | ~90 | — |
| 70/30 | 4.0 | 54.0 | 74.6 | ~90 | — |

此外,我们还对淀粉分子链上的羟基进行乙酰化改性,削弱了淀粉分子内与分子间的强相互作用,改善了淀粉的在单体 PDO 中的溶解性,使得淀粉可以直接溶于 PDO 单体形成均相反应体系,再在催化剂辛酸亚锡的作用下,PDO 开环聚合制备得到了淀粉醋酸酯-g-PPDO(SA-g-PPDO)接枝共聚物。同时还采用原位插层复合法制备了 SA-g-PPDO/MMT 纳米复合材料。该材料具有非常优异的力学性能,当蒙脱土的添加量为 5%(质量分数)时,纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率可以达到 52 MPa 和 612 %。

6 结 语

PPDO 作为一种具有良好的生物降解性、生物相容性和生物可吸收性的高聚物,已成功应用于制备可吸收手术缝合线,在骨科固定材料、组织工程及药物缓释材料等领域也具有非常广泛的应用前景。近年来,针对 PPDO 的功能化和智能化的研究也取得了重要进展^[72-75],进一步拓宽了 PPDO 的应用范围。更重要的是,由于 PPDO 具有优良的综合性能、可循环利用特性

和生物降解性,特别是随着 PDO 的批量生产和成本的大幅降低,PPDO 高分子材料可望成为最具有成本竞争优势的合成生物降解高分子材料,并且有望成为现有使用周期较短的一次性使用塑料制品的替代品,具有广阔的市场应用前景。

参考文献 References

- [1] Yang K K, Wang X L, Wang Y Z. Poly(*p*-Dioxanone) and Its Copolymers[J]. *J Macromol Sci-Polym Rev* 2002, C42: 373-398.
- [2] Raquez J M, Coulembier O, Duda A, et al. Recent Advances in the Synthesis and Applications of Poly(1, 4-Dioxan-2-One) Based Copolymers[J]. *Polimery*, 2009: 163-242.
- [3] Cao Youming(曹由名), Yu Dehai(余德梅). 生物可吸收聚对二氧环己酮及其应用[J]. *New Chemical Materials*(化工新型材料), 1996(3): 1 921.
- [4] Wang Yuzhong(王玉忠), Zhou Qian(周茜), Zheng Changyi(郑长义), et al. A New Catalysis System for Synthesis of Dioxanone: (一种用于制备对二氧环己酮的催化剂): CNZL200510021203. X[P], 2007-05-20.
- [5] Ding S D, Wang Y Z, A Biodegradable Aliphatic Polyester Whose Monomer can be Recycled Easily[C]//2nd International Conference on Energy and Environmental Materials (ICEEM). Guangzhou: Editorial Committee of This Proceeding, 2004.
- [6] Nishida H, Yamashita M, Hattori M, et al. Thermal Decomposition of Poly(1, 4-dioxan-2-one) [J]. *Polym Degrad Stab*, 2000, 70: 485-496.
- [7] Nishida H, Yamashita M, Endo T. Analysis of Initial Process in Pyrolysis of Poly(*p*-Dioxanone) [J]. *Polym Degrad Stab*, 2002, 78: 129-135.
- [8] Doddi N, Versfelt C C, Wasserman D. Synthetic Absorbable Surgical Devices of Poly-Dioxanone: US 4 052 988 [P]. 1977-10-11.
- [9] Nishida H, Yamashita M, Endo T. Equilibrium Polymerization Behavior of 1, 4-Dioxan-2-one in Bulk [J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 6 982-6 986.
- [10] Forschner T C, Gwyn D E, Veith C A. Method for Preparing Poly-P-Dioxanone Polymer: US 5 652 331[P]. 1997-07-29.
- [11] Forschner T C. Method for Preparing Poly-P-Dioxanone Polymer: US 5 717 059[P]. 1998-02-10.
- [12] Forschner T C. Method for Preparing Poly-P-Dioxanone Polymer: WO 97 21753[P]. 1997-06-19.
- [13] Jamiolkowski D D, Newman Jr H D. Medical Devices Containing High Inherent Viscosity Poly(*P*-Dioxanone): EP 0 691 359 A2 [P]. 1996-01-10.
- [14] Newman Jr. H D, Jamiolkowski D D. Medical Devices Containing High Inherent Viscosity Poly(*P*-Dioxanone): US 5 869 597 [P]. 1999-02-09.

- [15] Raquez J M, Degée P, Narayan R, *et al.* Some Thermodynamic, Kinetic, and Mechanistic Aspects of the Ring-Opening Polymerization of 1,4-Dioxan-2-One Initiated by Al((COPr)-Pr-i)(3) in Bulk[J]. *Macromolecules* 2001, 34: 8 419 – 8 425.
- [16] Guo Yuehai(郭跃海), Wang Yuzhong(王玉忠), Yang Keke(杨科珂), *et al.* 三乙基铝-乙酰基丙酮金属络合物-水复合体系引发对二氧环己酮开环聚合的研究[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2004, 25: 1 765 – 1 767.
- [17] Yang K K, Guo Y H, Wang Y Z, *et al.* AlEt₃-H₂O-H₃PO₄ Catalyzed Polymerizations of 1, 4-Dioxan-2-One [J]. *Polym Bull*, 2005, 54: 187 – 193.
- [18] Sugih A K, Picchioni F, Heeres H J. Experimental Studies on the Ring Opening Polymerization of *P*-Dioxanone Using an Al(O_iPr)₃-Monosaccharide Initiator System [J]. *Eur Polym J*, 2009, 45: 155 – 164.
- [19] Zhu X L, Wu G, Qiu Z C, *et al.* Ring-Opening Polymerization Of 1, 4-Dioxan-2-One Initiated by Lanthanum Isopropoxide in Bulk[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 5 214 – 5 222.
- [20] Fang Q, Zheng H, Shen G R, *et al.* Ring-opening of 1, 4-Dioxan-2-One by Lanthanum Tris(2, 6-Di-Tert-Butyl-4-Methylphenolate)[J]. *Chinese J Polym Sci*, 2007, 25: 427 – 430.
- [21] Kricheldorf H R, Damrau D O. Polylactones, 42a. Zn L-Lactate-catalyzed Polymerization of 1, 4-Dioxan-2-One [J]. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 1 089 – 1 097.
- [22] Zeng J B, Srinivasan M, Li Y D, *et al.* Rapid Ring-Opening Polymerization of 1, 4-Dioxan-2-one Initiated by Titanium Alkoxides[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 5 885 – 5 890.
- [23] Nishida H, Yamashita M, Nagashima M, *et al.* Synthesis of Metal-free Poly(1, 4-Dioxan-2-One) by Enzyme-Catalyzed Ring-opening Polymerization [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 1 560 – 1 567.
- [24] Chen R Y, Zhang Y R, Wang Y Z. Synthesis of Poly(1, 4-Dioxan-2-One) Catalyzed by Immobilized Lipase CA [J]. *J Molecular Cat B, Enzymatic*, 2009, 57: 224 – 228.
- [25] Chen Y Y, Wu G, Qiu Z C, *et al.* Microwave-Assisted Ring-Opening Polymerization of *P*-Dioxanone [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 3 207 – 3 213.
- [26] Wang X L, Chen Y Y, Wang Y Z. Synthesis of Poly(*P*-Dioxanone) Catalyzed by Zn L-Lactate under Microwave Irradiation and Its Application in the Delivery of Ibuprofen [J]. *J Biomater Sci Polym Edn*, 2010, 21: 927 – 936.
- [27] Li Y, Wang X L, Yang K K, *et al.* A Rapid Synthesis of Poly(*P*-Dioxanone) by Ring-Opening Polymerization under Microwave Irradiation [J]. *Polym Bull* 2006, 57: 873 – 880.
- [28] Lai Q, Wang Y Z, Yang K K, *et al.* Chain-Extension and Thermal Behaviors of poly(*P*-Dioxanone) with Toluene-2, 4-diisocyanate [J]. *React Funct Polym*, 2005, 65: 309 – 315.
- [29] Zeng Q, Yang K K, Chen S C, *et al.* A New Approach to Prepare High Molecular Weight Poly(*P*-Dioxanone) by Chain-Extending from Dihydroxyl Terminated Propolymers [J]. *Eur Polym J*, 2008, 44: 465 – 474.
- [30] Zhou Y, Zhang J J, Qiu Z C, *et al.* Properties of Poly(*P*-Dioxanone-Urethane) Copolymers with Controllable Structures [J]. *Soft Materials*, 2009(7): 277 – 295.
- [31] Yang Keke(杨科珂), Zeng Qiang(曾 强), Wang Xiuli(汪秀丽), *et al.* 双端羟基预聚物扩链制备高分子量聚对二氧环己酮的研究 [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2007, 28: 2 190 – 2 194.
- [32] Bai Chunyan(白春燕), Ding Songdong(丁颂东), Liu Zhongping(刘中平) *et al.* 高扩链法制备高分子量聚对二氧环己酮的研究 [J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2007, 28: 1 086 – 1 089.
- [33] Sabino M A, Feijoo J L, Müller A J. Crystallisation and Morphology of Poly(*P*-Dioxanone) [J]. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 2 687 – 2 698.
- [34] Sabino M A, Ronca G, Müller A J. Heterogeneous Nucleation and Self-nucleation of Poly(*P*-Dioxanone) [J]. *J Mater Sci*, 2000, 35: 5 071 – 5 084.
- [35] Sabino M A, Albuerne J, Müller A J, *et al.* Influence of in Vitro Hydrolytic Degradation on the Morphology and Crystallization Behavior of Poly(*P*-Dioxanone) [J]. *Biomacromolecules*, 2004(5): 358 – 370.
- [36] Andjelic S, Fitz B D. Study of Reorientational Dynamics during Real-time Crystallization of Absorbable Poly(*p*-dioxanone) by Dielectric Relaxation Spectroscopy [J]. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 2000, 38: 2 436 – 2 448.
- [37] Yang K K, Wang X L, Wang Y Z, *et al.* Effects of Molecular Weights of Bioabsorbable Poly(*P*-Dioxanone) on Its Crystallization Behaviors [J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100: 2 331 – 2 335.
- [38] Zeng J B, Srinivansan M, Li S L, *et al.* Nonisothermal and Isothermal Cold Crystallization Behaviors of Biodegradable Poly(*P*-Dioxanone) [J]. *In Eng Chem Res*, 2011 (in Press)
- [39] Gestl S, Lotz B, Casas M T, *et al.* Morphology and Structure of Poly(*P*-Dioxanone) [J]. *Eur Polym J*, 2007, 43: 4 662 – 4 674.
- [40] Furuhashi Y, Nakayama A, Monno T, *et al.* X-Ray and Electron Diffraction Study of Poly(*P*-Dioxanone) [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1 943 – 1 947.
- [41] Abuzaina F M, Fitz B D, Andjelić S, *et al.* Time Resolved Study of Shear-Induced Crystallization of Poly(*P*-Dioxanone) Polymers under Low-Shear, Nucleation-Enhancing Shear Conditions by Small Angle Light Scattering and Optical Microscopy [J]. *Polymer*, 2002, 43: 4 699 – 4 708.
- [42] Ishikiriyama K, Pyda M, Zhang G, *et al.* Heat Capacity of Poly-

- p*-dioxanone[J]. *J Macromol Sci-Phys*, 1998, B37: 27–44.
- [43] Pezzin P T, Alberda Van Ekenstein G O R, Duek E A R. Melt Behavior, Crystallinity and Morphology of Poly (*P*-Dioxanone) [J]. *Polymer*, 2001, 42: 8 303–8 306.
- [44] Yang K K, Wang X L, Wang Y Z. Kinetics of Thermal Degradation and Thermal Oxidative Degradation of Poly (*P*-Dioxanone) [J]. *Eur Polym J*, 2003, 39: 1 567–1 574.
- [45] Requez J M, Degee P, Narayan R, *et al.* Synthesis of Melt-Stable and Semi-Crystalline Poly(1, 4-Dioxan-2-One) by Ring-Opening (Co)Polymerisation of 1, 4-Dioxan-2-One with Different Lactones[J]. *Polym Degrad Stab*, 2004, 86: 159–169.
- [46] Ding S D, Bai C Y, Liu Z P, *et al.* Enhanced Thermal Stability of Poly (*P*-Dioxanone) in Melt by Adding an End-Capping Reagent[J]. *J Thermal Anal Calorimetry*, 2008, 94: 89–95.
- [47] Huang F Y, Wang Y Z, Wang X L, *et al.* Preparation and Characterization of a Novel Biodegradable Poly (*P*-Dioxanone)/Montmorillonite Nanocomposite[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 2 298–2 303.
- [48] Yang K K, Wang X L, Wang Y Z. Effects of Molecular Weights of Poly (*P*-Dioxanone) on Its Thermal, Rheological and Mechanical Properties and Degradability [J]. *Maters Chem Phys*, 2004, 87: 218–221.
- [49] Liu C D, Andjelic S, Zhou J. Thermal stability and melt rheology of poly (*p*-dioxanone) [J]. *J Mater Sci-Mater Med*, 2008, 19: 4 381–3 487.
- [50] Yang K K, Yan Zhou, Fang Lu, *et al.* A Novel Potential Eco-material Based on Poly (*P*-Dioxanone)/Montmorillonite Nanocomposite with Improved Crystalline, Processing and Mechanical Properties[J]. *J Macromol Sci Part B Phys*, 2009, 48: 1 031–1 041.
- [51] Zhou Y, Qiu Z C, Zhang J J, *et al.* PPDO-PU/Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Chain-Extending Reaction: Thermal Stability, Mechanical Performance and Rheological Behavior [J]. *Soft Materials*, 2011, 9: 393–408.
- [52] Pirkka Mäkelä, Timo Pohjonen, Pertti Tormälä, *et al.* Strength Retention Properties of Self-Reinforced Poly L-Lactide (SR-PL-LA) Sutures Compared with Polyglyconate (Maxon^R) and Polydioxanone (PDS) Sutures. An in Vitro Study[J]. *Biomaterials*, 2002, 23: 2 587–2 592.
- [53] Sabino M A, Gonzalez S, Marquez L, *et al.* Study of the Hydrolytic Degradation of Polydioxanone PPDX[J]. *Polym Degrad Stab*, 2000, 69: 209–216.
- [54] Yu J M, Fu G R, Bian D C, *et al.* Studies on in Vitro Degradation of Absorbable Polydioxanone Suture[J]. *Acta Polym Sin*, 1996, 6: 675–682 (Chinese).
- [55] Im J N, Kim J K, Kim H K, *et al.* In Vitro and in Vivo Degradation Behaviors of Synthetic Absorbable Bicomponent Monofilament Suture Prepared with Poly (*P*-Dioxanone) and Its Copolymer[J]. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92: 667–674.
- [56] Hong J T, Cho N S, Yoon H S, *et al.* Biodegradable Studies of Poly (Trimethylenecarbonate- ϵ -Caprolactone)-Block-Poly (*P*-Dioxanone), Poly (Dioxanone), and Poly (Glycolide- ϵ -Caprolactone) (Monocryl) Monofilaments [J]. *J Appl Poly Sci*, 2006, 102: 737–743.
- [57] Nishida H, Konno M, Ikeda A, *et al.* Microbial Degradation of Poly (*P*-Dioxanone) I. Isolation of Degrading Microorganisms and Microbial Decomposition in Pure Culture[J]. *Polym Degrad Stab*, 2000, 68: 205–217.
- [58] Nishida H, Konno M, Tokiwa Y. Microbial Degradation of Poly (*P*-Dioxanone) II. Isolation of Hydrolyzates-utilizing Microorganisms and Utilization of Poly (*P*-Dioxanone) by Mixed Culture [J]. *Polym Degrad Stab*, 2000, 68: 271–280.
- [59] Li Huizhang (李辉章), Pang Daolin (庞道林), Lai Chenyun (赖承钺), *et al.* PPDO/OMMT 纳米复合材料在微生物环境下的降解行为 [J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, 6: 633–638.
- [60] Williams D F, Chu C C, Dwyer J, *et al.* Effects of Enzymes and Gamma Irradiation on the Tensile Strength and Morphology of Poly (*P*-Dioxanone) Fibers [J]. *J Appl Poly Sci*, 1984, 29: 1 865–1 877.
- [61] Wang C, Ge X G, Yang K K, *et al.* Preparation and Characterization of Biodegradable Poly (*p*-Dioxanone)/Hydroxyapatite Nanocomposites[J]. *Soft Materials*, 2009(7): 116–131.
- [62] Qiu Z C, Zhang J J, Zhou Y, *et al.* Biodegradable poly (*P*-Dioxanone) Reinforced and Toughened by Organo-Modified Vermiculite[J]. *Polym Adv Technol*, 2011, 22: 993–1 000.
- [63] Yang K K, Qiu Z C, Zhang J J. Poly (*P*-Dioxanone)/Silicate Nanofibers Composites[C]//*Asia NANO 2010*. Kokyo, Japan: The Editorial Committee of Proceeding, 2010: 1–3.
- [64] Zubitur M, Gomez M A, Cortazar M. Structural Characterization and Thermal Decomposition of Layered Double Hydroxide/Poly (*P*-Dioxanone) Nanocomposites [J]. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94: 804–809.
- [65] Zubitur M, Mugica F, Areizaga J, *et al.* Morphology and Thermal Properties Relationship in Poly (*P*-Dioxanone)/Layered Double Hydroxides Nanocomposites [J]. *Colloid Polym Sci*, 2010, 288: 809.
- [66] Yoon K R, Kim W J, Choi I S, Functionalization of Shortened Single-Walled Carbon Nanotubes with Poly (*p*-dioxanone) by “Grafting-From” Approach[J]. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 1 218–1 221.
- [67] Wang X L, Yang K K, Wang Y Z. Synthesis and NMR Analysis of Starch-G-Poly (1, 4-Dioxan-2-One) Copolymer [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 3 417–3 422.
- [68] Wang X L, Yang K K, Wang Y Z. Crystallization and Morphology of Poly (*P*-Dioxanone)-G-Starch Copolymers [J]. *Polymer*, 2004, 45: 7 961–7 968.
- [69] Wang X L, Yang K K, Wang Y Z, *et al.* Crystallization and

