



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101486789 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 27

(21) 申请号 200910096282. 9

1-8.

(22) 申请日 2009. 03. 05

US 2007264696 A1, 2007. 11. 15, 全文.

(73) 专利权人 绍兴文理学院

审查员 黄姗

地址 312000 浙江省绍兴市越城区环城西路
508 号绍兴文理学院化学系

(72) 发明人 董坚 徐晓红 刘实欣 石品
游欢欢 叶赛 鹿萍 刘伟

(74) 专利代理机构 绍兴市越兴专利事务所
33220

代理人 方剑宏

(51) Int. Cl.

C08G 63/16 (2006. 01)

C08G 63/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101328259 A, 2008. 12. 24, 权利要求

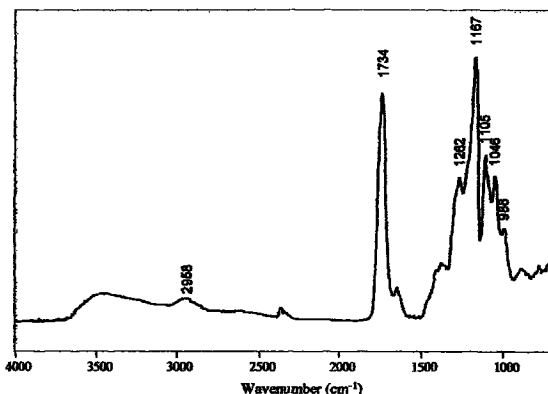
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

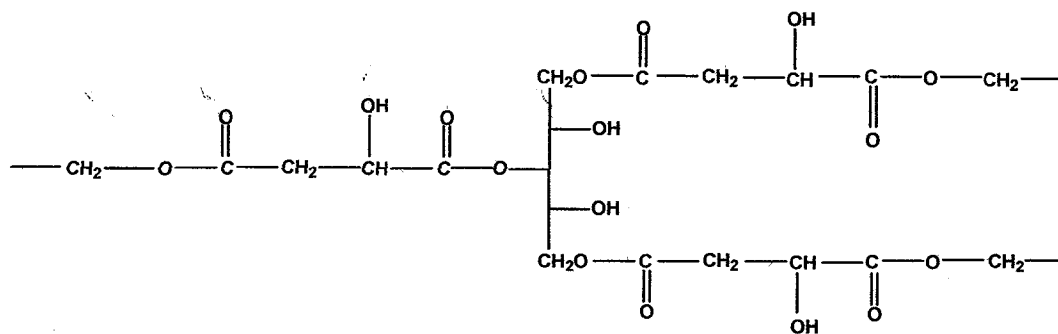
生物质聚酯及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种生物质聚酯及其制备方法,属于高分子材料技术领域,包括以下步骤:将发酵三元或二元有机酸和多元醇按照官能团摩尔数 1 : 0.2 ~ 1 : 5 的比例混合均匀,以有机酸总重量 0.1 ~ 5wt% 的比例添加催化剂并与反应物混匀,真空减压在 50 ~ 120℃ 的温度下,进行缩合聚合反应 0.5 ~ 15 小时形成预聚物;将上述预聚物控制温度在 60 ~ 160℃ 下,继续反应 3 ~ 36 小时,得到所述的生物质聚酯。本发明合成工艺简单,交联程度易控制,在大分子链中引入苹果酸和柠檬酸所含的羟基和羧基,使产物的亲水性高,更有助于酶和水的结合进攻。终产物完全降解后生成的产物又回到生物质资源,其生物相容性好。应用范围广泛。



1. 一种生物质聚酯, 结构式如式 1 所示:



式 1。

生物质聚酯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一类生物质聚酯及其制备方法。属于高分子化合物及其制备技术领域,其特点是使用的有机酸单体来源于微生物发酵法,包含苹果酸、衣康酸、柠檬酸和琥珀酸等,使用的多元醇单体包含以生物质原料制取的无毒性的甘油和木糖醇等,其产物是一类网络型交联材料,主要用于环境友好材料和生物医学材料。

背景技术

[0002] 开发生物质高分子树脂有两方面的意义:一方面由于其可以完全降解,具有环保意义。非降解或部分降解的农膜的使用影响了可耕地质量,每年有数千万公顷农田因覆盖石油基塑料地膜而导致土壤肥力衰退,直接影响农作物的产量和质量。另一方面这类树脂可完全代替石油基塑料,起到节约石油资源作用。

[0003] 早先时期,生物质塑料就是利用玉米粉、土豆粉、木薯粉等生物淀粉类或蛋白纤维类农业产品与聚乙烯、聚丙烯、偶联剂、添加剂等石油基化工产品混合,通过机械共混加工、热辐射或射线粒子辐射、化学接枝反应和生物工程等工艺生产的生物质塑料合成树脂。它具有石油基化工塑料树脂的全部或部分功能,可制成薄膜类、发泡填充类和硬板材等上百种生物质塑料环保制品。这些生物质塑料制品中的真正的生物质含量只占 10%~70%,所以材料的一部分还可以通过环境微生物的作用降解,但是其余部分不降解。

[0004] 将农作物秸秆、谷壳、玉米芯等植物残体、有机废弃物(废纸)等可再生资源中的大分子多糖用化学降解或生物降解的方法转化为可发酵糖、发酵有机酸和多元醇等衍生物。完全以这些发酵产物为原料单体,合成的生物质高分子材料,可以最大限度地节约更多的石油资源,促进循环经济的发展。

[0005] 近年出现了使用几种可再生的生物资源为原料合成聚酯的新技术。例如 Tsutsumi 等人用葡萄糖酸内酯和柠檬酸(CA)合成了网络型的可降解聚酯(Macromolecules, 2004, 37(16), 5971-5976)。Doll 和 Shogren 等人用 D-山梨醇和柠檬酸通过反应挤出成型法合成了网络型的聚酯[美国专利 US 7256251; J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. 2006, 44, 4259-4267; J. Biobased Materials and Bioenergy, 2007, 1(2), 229-237],比早先的方法[美国专利 US 3661955]有较好的改良。由于它们比传统的石油基塑料易降解,减少环境污染,工业上可用于生产无污染的包装材料、一次性使用的器皿或工具。减少反应程度可以得到分子量小的产物,可用于药学方面,例如药物缓释控释,药物靶向传输,药物载体。有的产品力学性质类似于人体骨骼,可以用来制作人工器官和组织。

[0006] 网络型聚酯生物弹性体材料可以提高抗溶胀性能和力学性能,逐渐受到关注。利用三元、四元芳香族羧酸与脂肪族、芳香族二元醇合成的网络型聚酯膜与相应的线型聚酯膜相比,具有较高的耐热变形能力。Kiyotsukuri 等人研究了丙三醇与芳香族二元酸、不同链长的脂肪族二元酸的缩聚反应体系,探讨了其网络型聚酯膜的耐热变形能力和酶降解性能。[Polymer International, 1994, 33(1): 1-8; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1999, 37(13): 2005-2011]。中国专利 200610051698.5 描述了由 5-羟基乙酰丙酸和二元醇

经共缩聚反应而制得的聚酯的热力学性能。

[0007] Langer 等人利用丙三醇和癸二酸通过熔融缩聚反应合成了网络型聚癸二酸丙三醇酯 (PGS), 为热固性弹性体, 以共价键方式交联, 分子链中的大量羟基官能团使弹性体内存在较强的氢键作用 [Nature Biotechnology, 2002, 20 (6), 602-606 ; J. Biomed. Mater. Res. (A), 2003, 66 (1), 192-197 ; 美国专利 US 2003/0118692A1]。该网络型聚酯生物弹性体的聚合单体无毒, 癸二酸又是人体内新陈代谢的产物, 其结构主要是由酯键连接而成的三维网络。对此反应的改进, 得到一种可压成型、具有微观相分离结构、力学性能和生物降解性能可调的丙三醇 - 癸二酸网络型聚酯生物弹性体, 可广泛用于组织工程、药物缓释和体内传感器等方面 [合成橡胶工业 2006, 29 (2), 113-116 ; 2005, 28 (5), 340-344]。中国专利 200410093922.8 描述了两步法形成癸二酸 - 乙二醇 - 丙三醇网络型三元聚酯的方法。

[0008] Yang 等人利用柠檬酸 (CA) 和 1,8- 辛二醇合成了网络型可生物降解聚柠檬酸辛二醇酯生物弹性体 (POC), 聚合单体无毒, 与丙三醇 - 癸二酸网络型聚酯生物弹性体 PGS 相比, 柠檬酸 - 辛二醇型网络的合成方法简单, 合成条件温和, 通过聚合单体比例和反应条件的控制可以实现其力学性能和生物降解性能的平衡 [Advanced Materials, 2004, 16 (6), 511-516 ; Biomaterials 2006, 27, 1889-1898 ; 美国专利 US 2007/0208420A1]。由于用于聚合的单体都比较廉价, 并且在制备过程中不需要交联剂, 使得网络型的聚癸二酸丙三醇 (PGS) 和聚柠檬酸辛二醇 (POC) 聚酯生物弹性体具有广阔的工业化前景。

[0009] PGS 和 POC 都具有交联的三维网络状结构, 这样的结构赋予材料良好的力学性能。中国专利 200710071986.1 描述了 PGS 止血海绵的制备方法。聚酯类弹性体可以应用于骨组织工程, 也是良好的组织工程血管支架材料 [合成橡胶工业, 2006, 29 (5), 322-326]。相容性好的生物物质聚合物在软组织再生支架, 药物控制释放系统等生物材料等领域有较大的应用前景。

[0010] 基于柠檬酸 (CA) 合成的聚柠檬酸酯类过去采用聚乙二醇或乙二醇来合成, 也属于网络型聚酯, 吸水性小, 无毒无臭, 大部分为无色透明, 原料价廉, 可大量工业生产 [European Polymer Journal, 2007, 43 (4), 1288-1301 ; Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 (4), 733-739 ; Polymer, 2003, 44, 7679-7688]。Polymer Degradation and Stability 2007, 92, 389-396 报道了把 1,2- 丙二醇和癸二酸先聚合成低聚物, 再添加柠檬酸使之交联聚合成弹性体 PPSC。

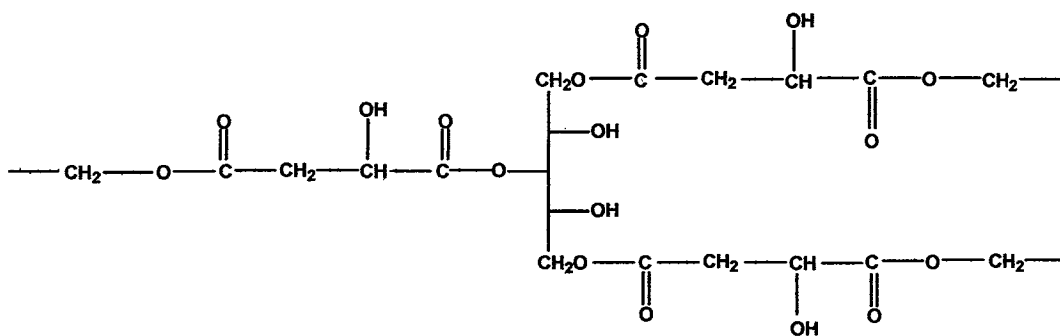
[0011] 以上所述的几种网络型有机酸聚酯材料及其制备法, 有的所使用的原料和催化剂来源受到一定的限制, 有不少合成制备反应时间过长, 交联的产物不易控制。生物物质聚酯材料的制造、改良和推广应用, 可以替代目前许多已存在的塑料、橡胶与纤维制品, 成为对生态环境友好的通用材料或生物医药用材料。

发明内容

[0012] 基于上述问题, 本发明的目的在于提供一类生物物质聚酯及其制备方法。

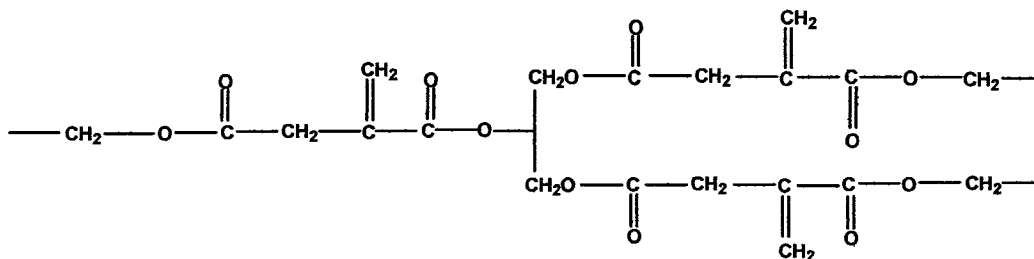
[0013] 本发明为实现上述目的采取的技术方案为, 一种生物物质聚酯, 结构式如式 1、式 2、式 3 所示:

[0014]



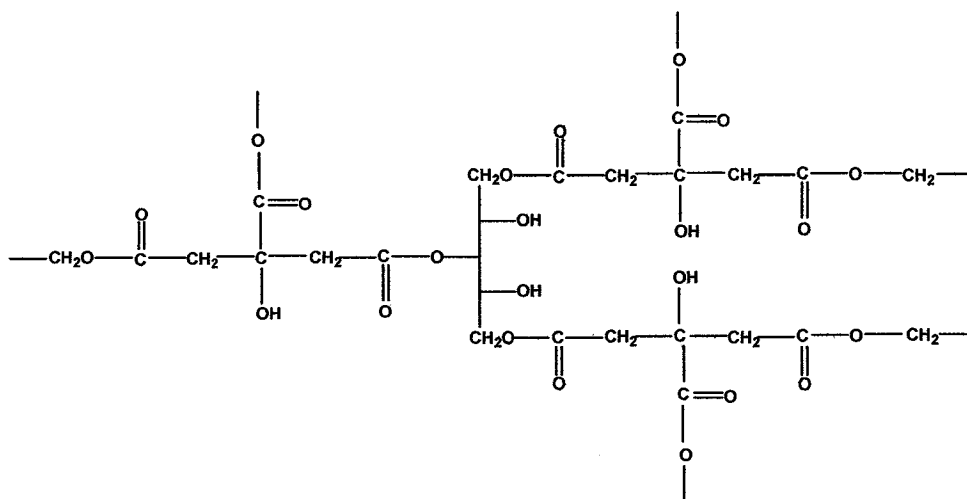
[0015] 式 1. 聚苹果酸木糖醇酯 (PXM)

[0016]



[0017] 式 2. 聚衣康酸甘油酯 (PGI)

[0018]



[0019] 式 3. 聚柠檬酸木糖醇酯 (PXC)

[0020] 本发明的另一方面是提供上述生物质聚酯的制备方法,包括以下步骤:

[0021] 1、将发酵三元或二元有机酸(苹果酸、衣康酸、柠檬酸)和多元醇(甘油或木糖醇)按照官能团摩尔数 1 : 0.2 ~ 1 : 5 的比例混合均匀,以有机酸总重量 0.1 ~ 5wt% 的比例添加催化剂并与反应物混匀,真空减压在 50 ~ 120℃ 的温度下,进行缩合聚合反应 0.5 ~ 15 小时形成粘稠的预聚物;

[0022] 2、将上述预聚物控制温度在 60 ~ 160℃ 下,继续反应 3 ~ 36 小时,得到所述的生物质聚酯。

[0023] 上述合成方法也可以缩减为一步法进行:

[0024] 将发酵三元或二元有机酸和多元醇按照官能团摩尔数 1 : 0.2 ~ 1 : 5 的比例混合均匀,以有机酸总重量 0.1 ~ 5wt% 的比例添加催化剂并与反应物混匀,在 30mmHg 的真空压力下,在 50 ~ 160℃ 的温度下连续反应 2 ~ 36 小时聚合成聚酯;或在常压下在 80℃ ~

150℃的温度下在鼓风机鼓风下连续反应 6 ~ 36 小时得到聚酯。

[0025] 上述制备方法可以在溶剂条件下或不用溶剂下完成缩聚,可选用的溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙酮、水、四氢呋喃等的一种。

[0026] 所述发酵有机酸是指微生物发酵产生的二元酸和多元有机酸,可选自苹果酸、柠檬酸、衣康酸、琥珀酸和酒石酸等的一种,或上述几种有机酸的的光学异构体,例如 L- 苹果酸, D- 苹果酸, L- 酒石酸, D- 酒石酸, meso- 酒石酸, 以及它们的外消旋混合物,如 DL- 苹果酸, DL- 酒石酸等。

[0027] 优选地,选用苹果酸、柠檬酸或衣康酸,其中,苹果酸(MA)和木糖醇(X)采用本发明的聚合法得到聚苹果酸木糖醇酯(PXM),化学结构式如图 1 所示;选用衣康酸(IA)和甘油(丙三醇)反应得到聚衣康酸甘油酯(PGI),化学结构式如图 2 所示;选用柠檬酸(CA)和木糖醇(X)反应得到的聚柠檬酸木糖醇酯(PXC),化学结构式如图 3 所示。图 1、图 2 和图 3 中的丙三醇和木糖醇反应后会残留游离的羟基,当羟基和羧基的比例是 1 : 1 的时候而且反应充分的时候,残留的羟基很少。

[0028] 所述多元醇是指可以用生物质为来源生产的多元醇和多元醇混合物,可选自丙三醇(甘油)、木糖醇等的一种,或它们的不同比例的混合物。

[0029] 本发明所述的催化剂为无机酸催化剂,选自硫酸、盐酸、磷酸等的一种;这些催化剂的使用可以使反应进程大为缩短。有关聚柠檬酸甘油酯的报道中,美国专利 US5480963 公开的方法和 Polymer Bulletin 19, 365-370 (1988) 描述的方法相同,它们为了制取聚柠檬酸丙三醇酯,均使用对甲苯磺酸作为催化剂,并用 Dean-Stark 恒沸蒸馏脱水装置进行反应,而且用苯作为恒沸物进行反应,苯需要在缩合聚合产物中被充分清除掉,操作工艺中使用的苯的回收成为环境问题。美国专利 6861498 用有机锡作催化剂合成聚柠檬酸酯,存在锡金属残留在产物中的问题。这些残留的金属和苯在材料降解后会释放到环境中或人体中。其它一些热塑性可降解聚酯的合成也选用了有机锡或对甲苯磺酸作为催化剂,例如中国专利 01144134.8 和 200610051698.5。美国专利 3978203 用悬浮聚合法合成聚柠檬酸酯和聚苹果酸酯,使用硅油、干洗溶剂油(石油精)或 DMF 等作溶剂,甲氧基钾作催化剂,需要无水条件下反应,得到的产物容易结块粘附,颜色发黄。

[0030] 本发明采用无机酸催化下的反应使缩聚反应进程加快,克服了以前使用毒性大的苯作恒沸物除水的缺点,也不存在微量金属催化剂残留在聚合物中的缺点。

[0031] 本发明采用发酵有机酸和多元醇在硫酸的催化下反应,生成聚酯高分子化合物,具有以下优点:

[0032] 1) 合成工艺简单,反应时间较短,交联程度较易控制。采用本发明制备的网络型交联高分子材料,对环境友好,易于推广应用,有较为显著的经济和社会效益;这些聚酯对药物缓释,生物医用材料开发和环境保护等方面具有重要的现实价值。

[0033] 2) 采用的原料的来源丰富。柠檬酸和苹果酸是生物代谢过程中产生的重要的中间体,尤其是我国的柠檬酸产量位居世界第一。

[0034] 3) 在大分子链中引入苹果酸和柠檬酸所含的羟基和羧基,使产物的亲水性高,更有助于酶和水的结合进攻。

[0035] 4) 通过调节起始原料的配比和反应时间,可以在很大范围内控制产物的结构和性能,同时采用无机酸催化下的反应使缩聚反应进程加快,克服了以前使用毒性大的苯作恒

沸物除水的缺点,也不存在微量金属催化剂残留在聚合物中的缺点。

[0036] 5) 所述的几种多元醇可以按不同比例混合并用,所述的几种有机酸也可以按不同比例混合并用,从而控制得到的聚酯的性能。

[0037] 6) 终产物完全降解后生成的产物又回到生物质资源,其生物相容性好。既可以用作农用地膜、可生物降解农药缓释控释材料,也可用作可生物降解的弹性体(硬橡胶或皮革)、可生物降解药物缓释控释材料。用于生物医学领域中,可用作骨科内固定的钉、棒、模板材料,组织工程中的细胞生长支架材料等。

附图说明

[0038] 图1是聚苹果酸木糖醇酯(PXM)的红外光谱图;图中显示,酯基官能团的特征峰出现在 1734cm^{-1} 和 1167cm^{-1} 等位置。

[0039] 图2是聚衣康酸甘油酯(PGI)的红外光谱图;图中显示,制得的聚合物的酯基官能团的特征峰出现在 1723cm^{-1} 和 1177 、 1107cm^{-1} 等位置。

[0040] 图3是聚柠檬酸木糖醇酯(PXC)的红外光谱图;图中显示,制得的聚合物的酯基官能团的特征峰出现在 1717cm^{-1} 和 1171 、 1107cm^{-1} 等位置。

[0041] 图4是聚柠檬酸木糖醇甘油酯(PXGC)的红外光谱图;图中显示,制得的聚合物的酯基官能团的特征峰出现在 1719cm^{-1} 和 1177 、 1098cm^{-1} 等位置。

具体实施方案

[0042] 实施例1

[0043] 聚苹果酸木糖醇酯(PXM)的制备:将DL-苹果酸与木糖醇按照 $[-\text{COOH}] : [-\text{OH}] = 1 : 1$ 混合,再加10ml乙醇,加0.1~0.6ml 20%的硫酸,加热使完全溶解。冷却,倒在金属表面上,然后放入烘箱在 $100^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 加热10h,得到无色薄膜,玻璃化转变温度 $T_g = -19^{\circ}\text{C}$ 。

[0044] 将上述制备的产物经红外光谱检测得附图1,图中,酯基有关的特征峰出现在 1734cm^{-1} (酯基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩)和 1167cm^{-1} (酯基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩)等位置。

[0045] 实施例2

[0046] 类似例1,但是将反应物苹果酸与木糖醇配料比改为按照 $[-\text{COOH}] : [-\text{OH}] = 1 : 2$ 混合,其它保持不变,加热10h后得到无色薄膜,玻璃化转变温度 $T_g = -5^{\circ}\text{C}$ 。

[0047] 实施例3

[0048] 聚衣康酸甘油酯(PGI)的制备:将衣康酸1.3010g与甘油0.73ml混合,再加20ml乙醇,加0.5ml 20%的硫酸,加热使完全溶解。冷却,倒在金属表面上,然后放入真空烘箱中在 90°C 或 100°C 加热11h,得到无色或淡黄色薄膜。将产物经红外光谱检测得附图2,图中,酯基有关的特征峰出现在 1723cm^{-1} (酯基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩)和 1107cm^{-1} (酯基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩)等位置。

[0049] 实施例4

[0050] 聚柠檬酸木糖醇酯(PXC)的制备:将柠檬酸3.200g与木糖醇1.520g混合,再加20ml乙醇,加0.5ml 20%的硫酸,加热使完全溶解。冷却,倒在金属表面上,然后放入真空烘箱中在 90°C 或 100°C 加热11h,得到淡黄色薄膜。

[0051] 将产物经红外光谱检测得附图 3, 图中, 酯基有关的特征峰出现在 1717cm^{-1} (酯基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩) 和 1171cm^{-1} (酯基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩) 等位置。

[0052] 实施例 5

[0053] 混合并用木糖醇和甘油制备聚柠檬酸木糖醇甘油酯 (PXGC): 将 20% H_2SO_4 溶液 0.5ml, 柠檬酸 10.507g, 木糖醇 0.0913g, 甘油 0.84ml 加热溶解在无水乙醇 10ml 中, 将混合液倒在一干净的金属平板上, 均匀涂满整个平面, 将金属板放在真空干燥箱内 110°C 加热 2 小时后再放入鼓风干燥箱内 130°C 加热 3 小时。产品结果: 产品为无色透明固体膜。将上述制备的产物经红外光谱检测得附图 4, 图中, 制得的聚合物的酯基官能团的特征峰出现在 1719cm^{-1} (酯基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩) 和 1177cm^{-1} (酯基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩) 等位置。

[0054] 实施例 6

[0055] 类似例 5, 但是把反应物配料比改为 20% H_2SO_4 溶液 0.5ml, 柠檬酸 1.681g, 木糖醇 0.110g, 甘油 0.095ml。产品结果: 产品为无色透明固体膜。

[0056] 实施例 7

[0057] 类似例 5, 但是将反应物配料比改为 20% H_2SO_4 溶液 0.5ml, 无水乙醇 10ml, 柠檬酸 3.502g, 木糖醇 0.1521g, 甘油 2.09ml。产品结果: 产品为无色透明固体膜。

[0058] 实施例 7

[0059] 类似例 5, 但是将反应物配料比改为 20% H_2SO_4 溶液 0.5ml, 无水乙醇 10ml, 柠檬酸 5.2534g, 木糖醇 0.2282g, 甘油 3.14ml。产品结果: 产品为无色透明固体薄膜。

[0060] 以上实施例中所用原料均为市售原料。本发明不限于上述实施例, 本发明内容所述均可实施, 并具有所述良好效果。

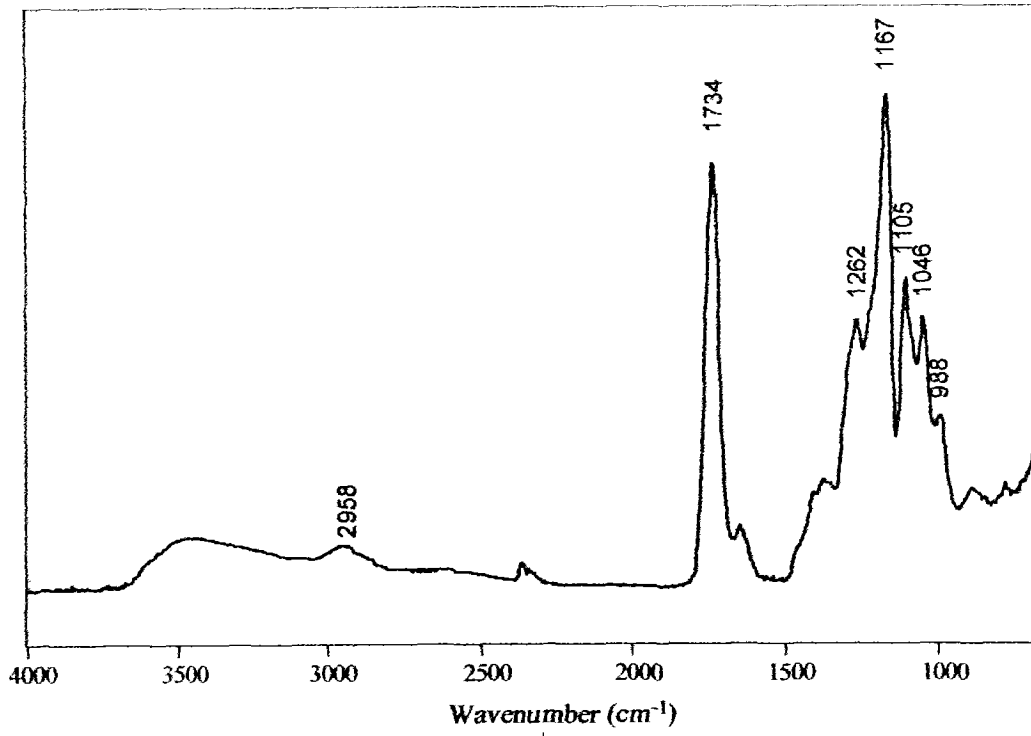


图 1

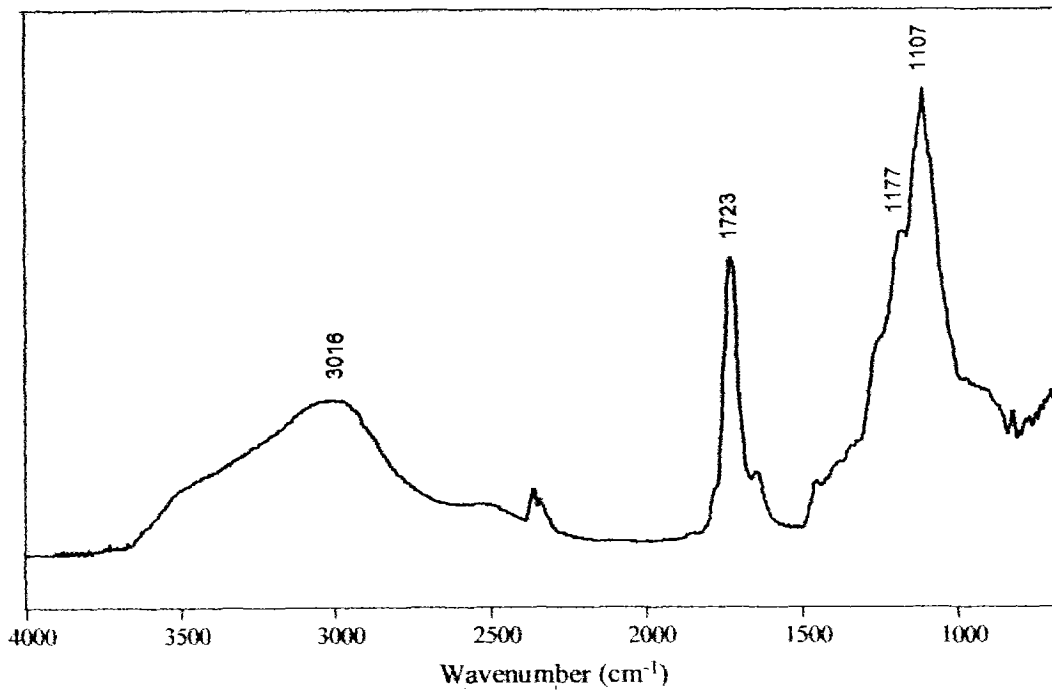


图 2

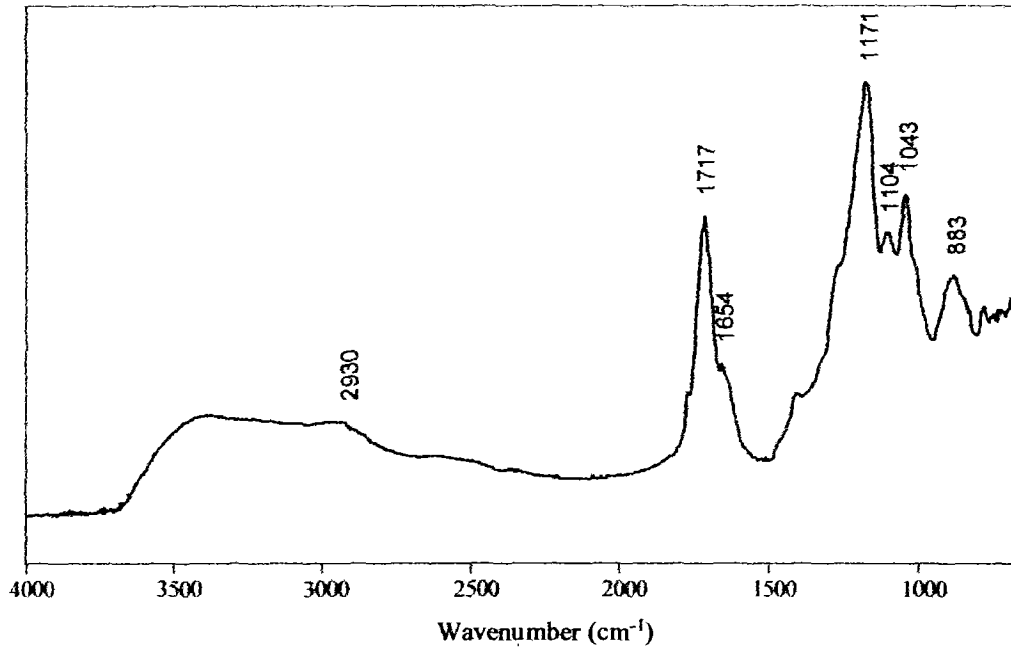


图 3

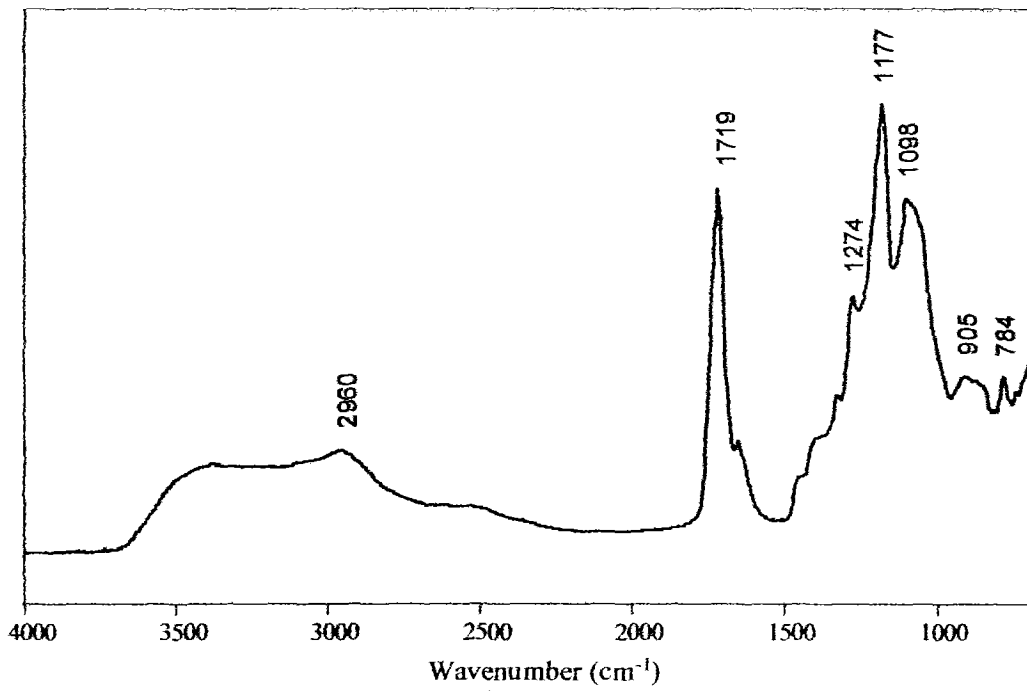


图 4