

http://pmse.scu.edu.cn

聚丁二酸-辛二酸丁二醇酯的合成与酶促降解性能

杨锦, 宋力, 苏婷婷

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以1,4-丁二醇及不同比例的丁二酸、辛二酸为原料, 合成了2种均聚酯(聚丁二酸丁二醇酯、聚辛二酸丁二醇酯)和4种聚(丁二酸-co-辛二酸丁二醇)共聚酯。采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振波谱仪、差示扫描量热仪、X射线衍射仪和热重分析仪等对聚酯的分子结构、热性能、结晶性能和力学性能进行表征。结果表明, 当引入60%的辛二酸单元时, 共聚酯的熔点最低, 结晶度最小, 断裂伸长率较高且8 h后可完全降解, 共聚酯的力学性能也变得更加优异。

关键词: 共聚酯; 热性能; 结晶性能; 酶降解

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)12-000

当今白色污染问题给社会生活后生态环境已带来了难以消除的伤害, 寻找可生物降解塑料已成为现今的首要任务^[1]。2019年以来, 我国生物塑料产能约达80万吨, 而生物降解塑料产能高达30万吨, 占到了全球产能的30%。其中聚丁二酸丁二醇酯(PBS)由于易被微生物水解, 且具有良好的加工性能和优异的力学性能, 成为全球产能较大一类生物降解塑料^[2-4]。Sun等^[5]通过将1,4-丁二醇, 1,2-癸二醇和丁二酸进行两步酯化和缩聚反应合成了支化PBS; Wang等^[6]通过引入苹果酸, 合成了一系列聚丁二酸-苹果酸丁二醇酯共聚酯; Li等^[7]将乙炔二羧酸单元结合到PBS链中, 合成了一种新型聚丁二酸-乙炔二甲酸丁二醇酯共聚酯。但由于PBS链段的规整性和分子链的线性结构使其存在着结晶度高、降解速度慢、力学性能较差、产品性能单一等不足^[8]。为了得到产品性能非常稳定的聚酯, 通常采用共聚改性的方法来改进PBS性能。

本文合成了一系列脂肪族聚丁二酸-辛二酸丁二醇酯(P(BS-co-BSub))共聚酯, 通过控制不同羧基单体含量获得了具有不同物理性能的PBS基共聚酯, 即获得了具有不同生物降解性能的PBS基聚

酯。文中通过引入不同的辛二酸单元制备了具有不同力学性能、材料性能和生物降解性能的P(BS-co-BSub)共聚酯, 分析了辛二酸单元含量的变化对聚酯性能的影响。相关研究结果有助于新型脂肪族聚酯的开发和应用。

1 实验部分

1.1 原料试剂

1,4-丁二醇(BDO)、丁二酸(SA)、辛二酸(SbA)、十氢萘、钛酸异丙酯、氯化亚锡: 均为分析纯, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 三氯甲烷: 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司; 十二水磷酸氢二钠、二水磷酸二氢钠: 均为分析纯, 购自上海沪试化学试剂有限公司; 角质酶: 本实验微生物发酵纯化获得^[9]。

1.2 试样制备

通过酯化和缩聚两步反应合成PBS、聚辛二酸丁二醇酯(PBSub)和P(BS-co-BSub)共聚酯。将反应原料为9.75 mL的BDO、不同比例的SA和SbA、催化剂钛酸异丙酯及60 mL十氢萘加入到500 mL三口烧瓶中, 以127 r/min的转速进行机械搅拌, 油浴

加热并将反应温度控制在 140 °C, 酯化反应 2 h; 然后升温至 230 °C 减压蒸馏 4 h, 完成缩聚反应。反应结束后, 趁热将产物溶解于一定体积的三氯甲烷中。将完全溶解的产物转移至烧杯中, 加入 3 倍体积的预冷甲醇获取沉淀, 即为产物。将分离得到的纯化产物干燥至恒量, 称量, 标记待用。由于采用上述方法合成的 PBS 在热压时不成膜, 因此在第 2 步缩聚反应前改用氯化亚锡为催化剂, 采用常压缩聚反应, 其余条件不变。

称取 SA/SbA 摩尔比分别为 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 和 0/100 的 6 种聚酯样品于聚四氟乙烯薄膜覆盖的模具中, 缓慢放在平板硫化机上, 采用熔融热压法分 2 个阶段制成聚酯薄膜。第 1 阶段, 预热 5 min, 手动多次排气, 20 MPa 保压 3 min; 第 2 阶段, 20 MPa 冷压 5 min。由此分别制得厚度为 0.3 mm 和 1 mm 样品膜。将 0.3 mm 聚酯膜裁成 30 mm×10 mm×0.3 mm 的样条用于酶解性能测试; 将 1 mm 聚酯膜由制样机裁成 40 mm×4 mm×1 mm 哑铃型样条用于力学性能测试。

1.3 测试与表征

1.3.1 衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FT-IR): 采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(Agilent Cary 660型, 美国 Agilent Technologies 公司)对所制备的材料样品进行红外分析。扫描波速范围为 500~4000 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.2 核磁共振波谱($^1\text{H-NMR}$): 采用核磁共振波谱仪(AM300型, 德国 Bruker 公司)对聚酯组成进行分析。以氘带氯仿为溶剂, 四甲基硅烷为内标进行测定。

1.3.3 力学性能测试: 采用数显式电子拉力试验机(LDS-02型, 济南川佰仪器设备有限公司)根据《GB/T 1040.1-2018 塑料 拉伸性能的测定 第1部分: 总则》测试标准进行测定。在温度 25 °C, 拉伸速度为 10 mm/min 的条件下对长 40 mm、宽 4 mm、厚 1 mm 样品条的拉伸强度和断裂伸长率进行测试。为确保实验准确性, 对每个样品进行 5 次测试, 实验结果取 5 次测量的平均值。

1.3.4 差示扫描量热分析(DSC): 采用差示扫描量热分析仪(Q20型, 美国 TA 公司)对聚酯的热性能进行分析。将 7 mg 左右样品在氮气流为 50 mL/min 的氛围下, 以 10 °C/min 的速率从室温升至 150 °C, 保温 5 min 后以相同的速率降至 0 °C; 维持 5 min 后再以同样的速率升至 150 °C。

1.3.5 X 射线衍射(XRD)分析: 采用 X 射线衍射仪

(D8 Advance, 德国 Bruker 公司), 以铜 $\text{Cu K}\alpha$ 为射线源($\lambda=0.1541 \text{ nm}$), 在温度 25 °C, 步长 5(°)/min, 管压 40 kV, 管流 200 mA, 范围为 5°~50°条件下测定聚酯的晶相结构。

1.3.6 热重分析(TG): 采用热重分析仪(Q600型, 美国 TA 公司)对聚酯的热稳定性进行分析。在氮气流速 30 mL/min, 以升温速率 10 °C/min 将 10 mg 左右样品从室温升至 500 °C。

1.3.7 酶解性能测试: 将长 30 mm、宽 10 mm、厚 0.3 mm 的聚酯薄膜干燥后称量, 记为 m_0 , 在 37 °C, 角质酶浓度为 3.6 U/mL, pH 7.4 磷酸缓冲液中保温, 定时将样品取出反复洗涤、真空干燥 24 h 后称量, 记为 m_1 , 并计算失重率(R), 计算公式如式(1)

$$R = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 聚酯的结构表征

2.1.1 聚酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析: PBS, PBSub 均聚酯和 4 种 P(BS-co-BSub) 共聚酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 Fig.1 所示。以 P(BS-co-60%BSub) 的核磁谱图为例可知, 6 个主要的吸收峰对应的分子结构为: $\delta 4.09$ 对应聚酯中 BDO 的 α 亚甲基, $\delta 2.63$ 对应聚酯中 SA 的 α 亚甲基, $\delta 2.30$ 对应聚酯中 SbA 的 α 亚甲基, $\delta 1.71$ 对应聚酯中 BDO 的 β 亚甲基, $\delta 1.61$ 对应聚酯中 SbA 的 β 亚甲基, $\delta 1.34$ 对应聚酯中 SbA 的 γ 亚甲基结构^[10]。在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, 分别对各聚酯在 $\delta 2.63$ 和 $\delta 2.30$ 附近进行积分, 可计算出合成产物中的 SA 和 SbA 单元的实际摩尔分数, 如 Tab.1 所示。可以看出, 上述聚酯中 SA/SbA 实际摩尔分数与投料配比相差不大, 合成的聚酯产率为 72.4%~88.0%, 说明在实际实验过程中物料的反应比较完全。

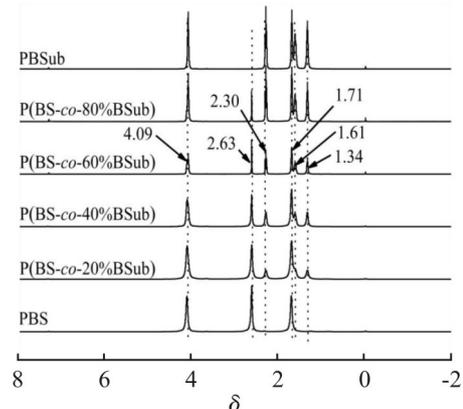


Fig.1 $^1\text{H-NMR}$ of P(BS-co-BSub)

2.1.2 聚酯的 ATR-FT-IR 谱图分析: Fig.2 所示为

Tab.1 Statistics data of P(BS-co-BSub)

Sample	Mole ratio of SA/SbA	Yield/%	X _c /%
PBS	100:0	80.7	53.2
P(BS-co-20% BSub)	75.7:24.3	72.4	45.5
P(BS-co-40% BSub)	59.6:41.4	88.0	44.2
P(BS-co-60% BSub)	38.3:61.7	78.0	43.2
P(BS-co-80% BSub)	19.8:80.2	83.6	49.5
PBSub	0:100	84.9	52.3

PBS, PBSub 和 P(BS-co-BSub) 共聚酯的 ATR-FT-IR 谱图。以 P(BS-co-60%BSub) 的红外谱图为例, 在 2933 cm^{-1} 处有 1 个强吸收峰, 归属于 σ_{asCH} ; 在 2866 cm^{-1} 处有 1 个强吸收峰, 归属于 σ_{CH} ; 在 1726 cm^{-1} 和 1159 cm^{-1} 处分别有 1 个 $\sigma_{\text{C=O}}$ 伸缩振动峰和 $\sigma_{\text{C-O}}$ 的伸缩振动峰; 在 726 cm^{-1} 处, SbA 的 γ 亚甲基结构出现了部分小吸收峰, 并且由 Fig.2 可知, 随着 SbA 结构单元的减少, 此处的吸收峰强度逐渐减弱, 由于在 PBS 结构中没有 γ 亚甲基, 即此处无吸收峰^[11]。

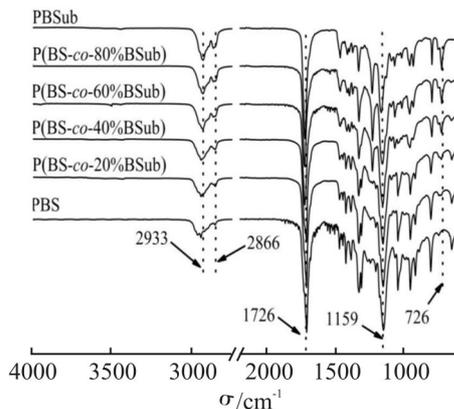


Fig.2 ATR-FT-IR of P(BS-co-BSub)

2.2 聚酯的热性能

2.2.1 聚酯的 DSC 分析: 使用 DSC 方法详细研究了共聚单元对聚酯基本热行为的影响。上述聚酯消除热历史后, 第 2 次熔融升温曲线如图 3 所示。由 Fig.3 可知, 熔点 (T_m) 高低顺序依次为 PBS > P(BS-co-20% BSub) > P(BS-co-40% BSub) > PBSub > P(BS-co-80% BSub) > P(BS-co-60% BSub)。聚酯二酸中 SbA 所占的摩尔分数影响着 6 种产物的 T_m 值。PBS 基共聚酯与均聚酯相比, 随着聚酯中 SbA 摩尔分数的不断增加, 聚酯的 T_m 出现先升高后降低的趋势。一部分共聚酯出现 T_m 降低的现象, 可以解释为当引入亚甲基含量更多的 SbA 时, 增强了分子链的柔性, 使聚酯分子链段不易形成排列整齐的晶格结构^[12], 聚酯

的熔融温度下降, 直至 P(BS-co-60% BSub) 的熔融温度达到最低值 33.9 $^{\circ}\text{C}$, 然后升高, 但均低于纯 PBS。这表明在 BSub 的存在下共聚酯的结晶可能很困难。与纯 PBS 相比, P(BS-co-BSub) 熔融温度的降低, 可能是因为随着 BSub 单元的引入, 酯键间亚甲基数目增多, 导致 P(BS-co-BSub) 链的结构变得混乱, 从而影响了 T_m ^[13]。由于分子链的移动性逐渐增强, 故聚酯的 T_m 降低, 当含有多个亚甲基的 SbA 含量引入过多时, 聚酯分子链段逐渐形成了排列有序的晶格结构, 故另一部分共聚酯的 T_m 升高。

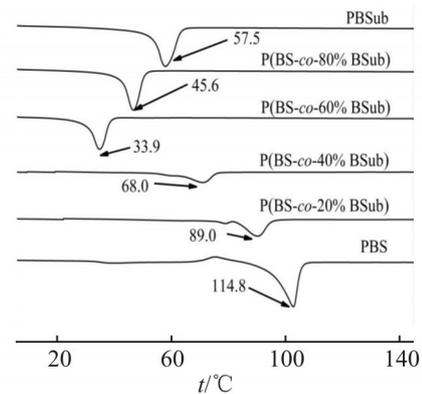


Fig.3 DSC curves of P(BS-co-BSub)

2.2.2 聚酯的 TG 分析: Fig.4 为 PBS, PBSub 及 P(BS-co-BSub) 共聚酯的质量随温度变化的曲线。从 Fig.4 中可知, 聚酯的分解过程均为一次分解。均聚酯 PBS 的起始分解温度 (T_i) 为 328.1 $^{\circ}\text{C}$, 最大分解速率温度 (T_p) 为 359.3 $^{\circ}\text{C}$, 分解 50% 的温度 ($T_{50\%}$) 为 387.3 $^{\circ}\text{C}$; PBSub 的 T_i 为 373.4 $^{\circ}\text{C}$ 、 T_p 为 411.6 $^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{50\%}$ 为 409.3 $^{\circ}\text{C}$ 。共聚酯二酸中 SbA 摩尔分数分别为 20%, 40%, 60% 和 80% 时, P(BS-co-BSub) 的 T_i 分别为 315.8 $^{\circ}\text{C}$, 334.1 $^{\circ}\text{C}$, 351.1 $^{\circ}\text{C}$ 和 349.1 $^{\circ}\text{C}$, T_p 分别为 397.4 $^{\circ}\text{C}$, 405.8 $^{\circ}\text{C}$, 412.8 $^{\circ}\text{C}$ 和 411.0 $^{\circ}\text{C}$ 。可以看出, 随着共聚酯中 SbA 含量的增加, 共聚酯的热稳定性也随之增大。由此说明了聚酯中的亚甲基对其热

稳定性也产生了显著影响^[14]。除此之外,所有聚酯的 T_g 均高于 $300\text{ }^\circ\text{C}$,这也说明了聚酯在实验合成中基本没有热降解的现象发生,同时也满足了在实际加工成型过程中对温度的要求。

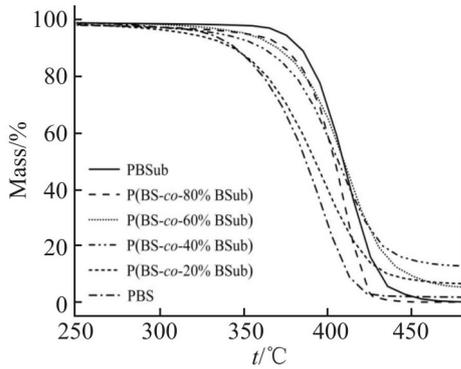


Fig.4 TG curves of P(BS-co-BSub)

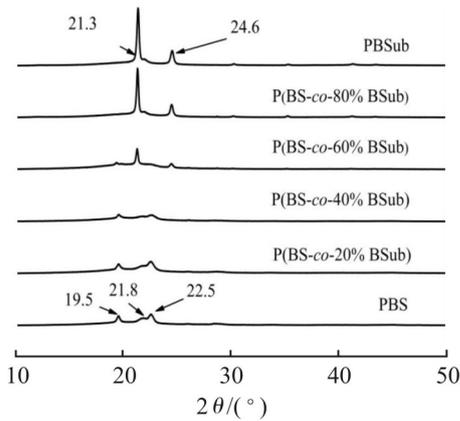


Fig.5 XRD patterns of P(BS-co-BSub)

2.3 聚酯的结晶性能

Fig.5 为 6 种聚酯的 XRD 衍射图。从 Fig.5 中可以看出,当 SbA 含量增加时,共聚酯 P(BS-co-20% BSub)和 P(BS-co-40%BSub)与均聚酯 PBS 的衍射峰位置相同,均位于 19.5° , 21.8° 和 22.5° ,对应于(020), (021)和(110)晶面,属于 α 晶型,单斜晶系;当共聚酯中 SbA 含量继续增加时,P(BS-co-60%BSub)和 P(BS-co-80%BSub)与均聚酯 P(BS-co-80%BSub)的主要衍射峰位置相同,均位于 21.3° 和 24.6° ,对应于(120)和(040)晶面,属于斜方晶系^[15]。这说明当共聚酯中 SbA 的含量小于 SA 的含量时,此时晶体的结构与 PBS 的晶体结构相同;当 SbA 的含量大于 SA 时,此时晶体的结构与 P(BS-co-80%BSub)的晶体结构相同。此外,通过 XRD 衍射峰的峰面积^[16]以及 Debye-Scherrer 方程^[17]可计算出聚酯的结晶度(X_c),如 Tab.1 所示。将 BSub 单元掺入纯 PBS 中不仅改变了纯 PBS 的晶体结构,而且略微改变了其结晶度,结晶度随着 BSub 单元含量的增加先减小后增大,当 BS/BSub 为 40/60 时,结晶度最低。

2.4 聚酯的力学性能

聚酯的力学参数如 Tab.2 所示。可见,随着共聚酯中不断引入 SbA 单元时,共聚酯的拉伸强度开始出现减小趋势,由 2.1 MPa 减小到 0.5 MPa ,后增加至 2.2 MPa 。这种现象可以解释为当共聚酯中 SbA 与 SA 组分相差不大时,两者分子链的化学结构因此变得混乱复杂,从而导致聚酯的拉伸强度降低,如共聚酯 P(BS-co-60% BSub)和 P(BS-co-40% BSub)。此外,这 2 种共聚酯的 T_m 较低,这也可能是导致聚酯拉伸强度较低的原因。聚酯的断裂伸长率主要受到 X_c 的影响,共聚酯 P(BS-co-60% BSub)和 P(BS-co-40% BSub)的结晶度(X_c)分别为 43.2% 和 44.2% ,比其他 2 种共聚酯的结晶度低,结晶度越低,聚酯的断裂伸长率越高^[18],从而也证实了共聚酯的 X_c 与断裂伸长率的变化关系。

Tab.2 Mechanical properties of P(BS-co-BSub)

Polyester	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
PBS	34.2 ± 0.9	11.8 ± 0.3
P(BS-co-20% BSub)	2.1 ± 0.1	6.6 ± 0.4
P(BS-co-40% BSub)	1.2 ± 0.1	29.3 ± 1.2
P(BS-co-60% BSub)	0.5 ± 0.1	578.4 ± 4.8
P(BS-co-80% BSub)	2.2 ± 0.1	22.3 ± 1.1
PBSub	2.5 ± 0.3	1155.0 ± 54.1

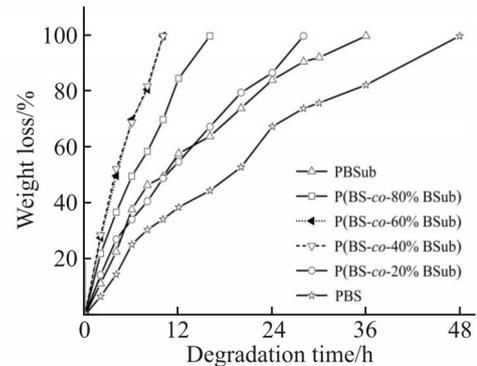


Fig.6 TG curves of P(BS-co-BSub)

2.5 聚酯的降解性能

计算上述聚酯在酶缓冲液中单位时间内的失重率变化情况,可以了解聚酯的酶降解性能。共聚酯 P(BS-co-BSub)和均聚酯 PBS, PBSub 在角质酶作用下的降解曲线如 Fig.6 所示。总体来讲,上述聚酯大体呈现出开始阶段的降解速率较快,而后逐渐变慢并趋于平缓的趋势。这种现象可以解释为,聚酯在降解开始阶段,具有适宜的温度和 pH 值,在这个过

程,酶通过附着在薄膜表面,将聚酯大分子“切割”,此时适宜的缓冲溶液环境为聚酯的降解提供了有利的条件,酶会由薄膜表面不断向内反应,使聚酯发生降解,因此在这个阶段整个降解过程较快;当反应进行到一段时间时,缓冲溶液内产生了大量的低聚物和小分子物质,使酶降解的最适环境被打乱,不利于角质酶快速降解聚酯薄膜,所以,聚酯之后的降解过程逐渐变慢最后趋于平缓。由 Fig.6 可以看出,经过 8 h 的降解,均聚酯 PBSub 和 PBS 的失重率仅为 46.5%和 30.5%;而共聚酯二酸中 SbA 含量为 20%, 40%, 60% 和 80% 时,其失重率分别为 40.7%, 81.9%, 80.8% 和 58.6%。可以看出, P(BS-co-40% BSub) 和 P(BS-co-60% BSub) 的降解速率最高,是其他 2 种共聚酯的 1.4~2.0 倍,是 PBSub 和 PBS 的 1.7~2.7 倍。比较 PBS, P(BS-co-20% BSub) 和 P(BS-co-40% BSub) 的降解情况,可以看出,当引入较少的 SbA 时,其对 PBS 基聚酯分子链的结构影响不大,聚酯分子结构排列依旧较为紧密、规整, X_c 较高,不利于角质酶“侵蚀”聚酯分子,这对酶的降解效果影响甚微;当 SbA 引入量较多时, PBS 分子链的结构受到 SbA 单元的影响较大,聚酯分子结构逐渐变得疏松、杂乱, X_c 降低,有利于酶“附着”聚酯的酯键,进而加速降解^[19]。比较 PBSub, P(BS-co-80% BSub), P(BS-co-60% BSub) 和 P(BS-co-40% BSub) 的降解速率,可以看出,如果聚酯中引入亚甲基数量更多的 SbA 单元,那么分子间的作用力就会降低,从而使聚酯的 T_m , X_c 不断降低,降解性能逐渐提高^[20]。上述结果分析得到了佐证。以上 6 种 P(BS-co-BSub) 聚酯的降解速率顺序为 PBS < PBSub < P(BS-co-20% BSub) < P(BS-co-80% BSub) < P(BS-co-60% BSub) < P(BS-co-40% BSub)。

共聚酯降解不同时间后,外观形貌变化照片如图 Fig.7 所示。从中可以看出,降解之前,6 种聚酯表面平整、光滑,随着 SbA 含量的降低,颜色由米黄色逐渐加深为棕黄色。经过角质酶降解 2 h, 聚酯 PBSub, PBS 和 P(BS-co-20% BSub) 的颜色、透明度和样条大小基本没有发生变化,而其他 3 种聚酯的颜色逐渐变浅,样条变薄并且薄膜边缘出现褶皱和缺口,结合 Fig.6 的降解曲线,可以观察到后 3 种聚酯降解速率明显高于前 3 种。这说明相较于均聚酯和 SbA 含量较低的共聚酯,引入更多 SbA 的共聚酯更易于角质酶降解;随着降解时间逐渐延长, SbA 含量较高的共聚酯颜色由黄色逐渐变为白色,样条更薄、更透明,发生扭曲,失去样条原有的规整形状,

变得轻薄。酶降解 8 h 时, 聚酯 PBSub, PBS 和 P(BS-co-20% BSub) 的颜色、透明度、样条大小等变化依旧不明显。SbA 含量较高的共聚酯 P(BS-co-40% BSub) 和 P(BS-co-60% BSub) 的表面形貌发生明显变化,它们的样条颜色由黄色变为淡黄色或白色,并且经角质酶降解后只剩下一小块不规整的、薄薄的聚酯碎片,并且聚酯碎片薄如“蝉翼”。共聚酯 P(BS-co-40% BSub) 和 P(BS-co-60% BSub) 对应它们降解曲线中较高的失重率,这说明相较于其他共聚酯, SbA 含量较高的共聚酯酶促降解更为明显。

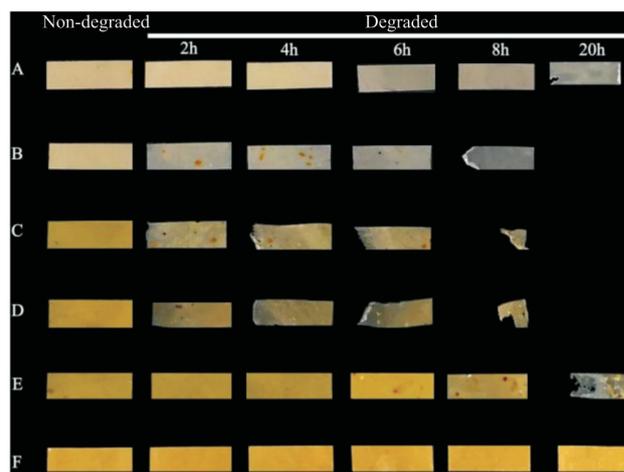


Fig.7 Photographs of P(BS-co-BSub) degraded for different time (A: PBSub; B: P(BS-co-80% BSub); C: P(BS-co-60% BSub); D: P(BS-co-40% BSub); E: P(BS-co-20% BSub); F: PBS)

3 结论

本文合成了纯 PBS、纯 PBSub 和 4 种不同比例的 P(BS-co-BSub) 共聚酯,并对 P(BS-co-BSub) 与纯 PBS 和 PBSub 进行了比较,进一步分析了羧基单体含量的变化对聚酯的热性能、结晶性能、力学性能和酶促降解性能的影响。研究发现,当引入亚甲基含量更多的 SbA 结构单元时,聚酯分子链的规整性变差,导致其结晶度、熔点和拉伸强度降低,而多个亚甲基基团的引入又有利于角质酶的降解作用,其中, P(BS-co-60% BSub) 和 P(BS-co-40% BSub) 表现出最佳的可降解性。综上,共聚酯均表现出良好的物理及降解性能,是具有工业推广价值的一类可生物降解高分子聚合物。

参考文献:

- [1] Li X J, Qiu Z B. Crystallization kinetics, morphology, and mechanical properties of novel poly (ethylene succinate-co-octamethylene succinate) [J]. Polymer Testing, 2015, 48: 125-132.

- [2] 荆晶, 苏婷婷, 王战勇. 丁二酸乙二醇 / 丁二酸丁二醇酯比例对聚(丁二酸乙二醇-*co*-丁二酸丁二醇酯)物理及降解性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(10): 22-29.
- Jing J, Su T T, Wang Z Y. Effect of ethylene succinate/butylene succinate mole ratio on the physical and degradation properties of P(ES-*co*-BS)s [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(10): 22-29.
- [3] 白桢慧, 苏婷婷, 王战勇. 羧基单体对脂肪族聚酯性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 10-15.
- Bai Z H, Su T T, Wang Z Y. Effect of carboxyl monomer on properties of aliphatic polyester [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6): 10-15.
- [4] Vandesteene M, Jacquelin N, Saint-Loup R, *et al.* Synthesis of branched poly (butylene succinate): Structure properties relationship[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34: 873-888.
- [5] Sun Z P, Jiang Z G, Qiu Z B. Thermal, crystallization and mechanical properties of branched Poly (butylene succinate) copolymers with 1,2- decanediol being the comonomer[J]. Polymer, 2021, 213: 123197.
- [6] Wang H S, Liu K Y, Chen X, *et al.* Thermal properties and enzymatic degradation of PBS copolyesters containing dl-malic acid units[J]. Chemosphere, 2021, 272: 129543.
- [7] Li Y, Huang G Y, Chen C, *et al.* Poly (butylene succinate-*co*-butylene acetylenedicarboxylate): copolyester with novel nucleation behavior[J]. Polymers, 2021, 13: 365.
- [8] Zhang K J, Qiu Z B. Effect of methyl as the simplest C - H side group on the significant variation of physical properties of biodegradable poly (ethylene succinate) [J]. Polymer Testing, 2020, 90: 106755.
- [9] Hu X Y, Gao Z Y, Wang Z Y, *et al.* Enzymatic degradation of poly (butylene succinate) by cutinase cloned from *Fusarium solani*[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 134: 211-219.
- [10] Qiu S T, Zhang K J, Su Z Q, *et al.* Thermal behavior, mechanical and rheological properties, and hydrolytic degradation of novel branched biodegradable poly (ethylene succinate) copolymers[J]. Polymer Testing, 2018, 66: 64-69.
- [11] Zhu Q Y, He Y S, Zeng J B, *et al.* Synthesis and characterization of a novel multiblock copolyester containing poly (ethylene succinate) and poly (butylene succinate) [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 130: 943-949.
- [12] Zumstein M T, Rechsteiner D, Roduner N, *et al.* Enzymatic hydrolysis of polyester thin films at the nanoscale: effects of polyester structure and enzyme active- site accessibility[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51: 7476-7485.
- [13] Nikolic M, Djonlagic J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-*co*-butylene adipate)s[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 263-270.
- [14] Cui Z M, Qiu Z B. Thermal properties and crystallization kinetics of poly(butylene suberate)[J]. Polymer, 2015, 67: 12-19.
- [15] Zhang K J, Jiang Z G, Qiu Z B. Effect of different lengths of side groups on the thermal, crystallization and mechanical properties of novel biodegradable poly (ethylene succinate) copolymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 187: 109542.
- [16] Gigli M, Negroni A, Zanaroli G, *et al.* Environmentally friendly PBS-based copolyesters containing PEG-like subunit: effect of block length on solid-state properties and enzymatic degradation[J]. Reactive and Functional Polymers, 2013, 73: 764-771.
- [17] Klug H P, Alexander L E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials[M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1974.
- [18] Fortunati E, Gigli M, Luzi F, *et al.* Processing and characterization of nanocomposite based on poly (butylene/ triethylene succinate) copolymers and cellulose nanocrystals[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 165: 51-60.
- [19] Giorgio M, Paola R. Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70: 305-314.
- [20] Zhou W D, Wang X W, Yang B, *et al.* Synthesis, Physical properties and enzymatic degradation of bio- based poly (butylene adipate-*co*-butylene furandicarboxylate) copolyesters [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98: 2177-2183.

Synthesis and Enzymatic Degradation of Polybutylene Succinate-Suberate

Jin Yang, Li Song, Tingting Su

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning University of Petrochemical Technology, Fushun 113001, China)

ABSTRACT: Two kinds of homopolyesters (polybutylene succinate, polybutylene succinate) and four kinds of poly (butylene succinate -*co*- suberic acid) copolyesters were synthesized using 1,4- butanediol and different proportions of succinic acid and suberic acid as raw materials. The molecular structure, thermal properties, crystallization properties and mechanical properties of the copolyesters were characterized by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectrometer, nuclear magnetic resonance spectrometer, differential scanning calorimeter, X-ray diffractometer and thermogravimetric analyzer. The results show that when 60% suberic acid unit was introduced, the copolyester has the lowest melting point, the lowest crystallinity, the higher elongation at break and the complete degradation after 8 h, and the mechanical properties of the copolyester become more excellent.

Keywords: copolyester; thermal properties; crystallization properties; enzymatic degradation