

摘要

聚酯酰胺(PEAs)由于结合了聚酯良好的生物降解性能和聚酰胺优异的力学性能、加工性能而受到越来越多研究者的重视。

本文在聚酯酰胺的合成中引入多官能团文化剂，如季戊四醇(PAT)、丙三醇(GL)、酒石酸(TA)和柠檬酸等，以己二酸(AA)、1,4-丁二醇(1,4-BD)、己二胺(HMDA)和己内酰胺(CLM)为单体，通过熔融缩聚法合成了脂肪族的聚酯酰胺。利用FT-IR、¹H NMR、DSC、TG等技术对产物的结构和性能进行了表征，并讨论了聚合物的溶解性能以及文化对亲水性的影响。实验发现，季戊四醇和丙三醇是理想的支化剂，能有效提高产物熔体粘度、缩短反应时间，提高产物分子量。以酒石酸为文化剂时效果不明显，以柠檬酸为文化剂时得不到高分子量物质。适宜的季戊四醇和丙三醇加入量分别为单体总量的1%和0.9%以下。随着文化剂含量的升高，聚合物中酯/酰胺链段的含量比升高；PEAs的熔点和结晶温度下降；聚合物的热稳定性下降。聚酯酰胺溶解性能与聚酰胺相似，易溶于间甲酚中。文化链的引入对聚酯酰胺的亲水性影响甚微。

本论文首次研究了文化结构的脂肪族聚酯酰胺的水解降解行为，并用FT-IR、¹H NMR、DSC和SEM技术对聚合物在降解过程中的结构和性能变化进行了表征。实验结果表明聚酯酰胺在水溶液中的降解是以酯键水解断裂为主导的过程。

随着文化剂含量的升高，聚酯酰胺在水溶液中降解加快。原因可以归结为：PEAs中酯/酰胺链段比随着文化剂含量的升高而升高，而聚酯酰胺的水解降解又以酯键水解断裂为主；其次，短文化链的引入，一方面使聚合物的结晶度下降，水更易进攻聚合物分子而加快降解，另一方面使链末端基数量增多，从而促进PEAs的降解；由降解残留物形成的酸性微环境客观上也加快了降解。在三个系列的文化聚合物中，酒石酸文化PEAs具有最快的水解降解速度。

本文初步研究了聚酯酰胺薄膜在自然环境中的降解行为，并用FT-IR、¹H NMR和SEM技术对降解过程中的聚合物进行了研究。在室内高浓度氧、潮湿环境中，降解主要以杆状细菌的腐蚀开始，初期以酰胺键断裂为主要机制。土壤掩埋降解初期以酯键断裂为主导过程，后期开始受到细菌侵袭而降解。这两项实验表明所合成的脂肪族聚酯酰胺是可生物降解的。在三个系列的文化聚合物中，酒石酸文化PEAs

在自然环境中具有最快的降解速度。

本文首次制备了天然苎麻纤维/PEAs 的复合材料。利用 FT-IR、TG、DSC 和 SEM 技术分析了复合材料的性能，并研究了材料的水解降解行为及其影响因素。苎麻原麻纤维经脱胶、丝光、表面浸渍 PEAs 处理后，与聚酯酰胺间的界面粘合能力提高；复合材料的热稳定性介于纤维和基体树脂 PEAs 之间，脱胶处理有助于提高复合材料的热稳定性；与苎麻纤维复合后，聚酯酰胺的结晶能力有所提高；材料的亲水性提高。

苎麻纤维/PEAs 复合材料在水溶液中的降解过程，首先是基体树脂 PEAs 的水解降解过程。一般地，纤维含量越高，纤维与聚酯酰胺界面结合越紧密，材料的水解降解越慢；复合材料内纤维较长时，降解速度较快。复合材料在碱性溶液中降解最快，而在酸性和中性环境中降解较慢；由于水分子极易侵入材料内部而迅速达到吸水平衡，因而环境温度和材料的尺寸大小对复合材料的降解速率影响不大。

关键词：聚酯酰胺；文化；苎麻纤维/聚酯酰胺复合物；降解

Preparation and degradation study of aliphatic branched poly(ester amide)s and their natural fiber Composites

Zhang Hailian (Organic Chemistry)

Directed by Professor Liu Xiaobo

Abstract

Poly(ester amide)s have been interested more recently since they encompassed the degradability of polyesters with the good mechanical and processing properties of polyamides.

In this paper, branching agents, such as pentaerythritol (PAT), glycerol (GL), tartaric acid (TA) or citric acid were introduced in the synthesis of aliphatic poly(ester amide)s. The polymers were prepared from adipic acid (AA), 1,4-butanediol(1,4-BD), hexamethylene diamine(HMDA) and caprolactam(CLM) by melt polycondensation method. The obtained polymers were characterized by FT-IR, ¹H NMR, DSC and TG analysis et al. It has been turned out that introduction of PAT or GL could increase the melt viscosity and molecular weight of products, and shorten the reaction time. The effect of TA was not very good. For citric acid, it even could not obtain high-molecular-weight polymer. The feasible content of PAT is under 1.0% of monomers, and for GL it is under 0.9%. With the increase of branching agent content, the ester/amide ratio increased; the melting and crystallization temperatures decreased, and thermal stability of polymers decreased slightly. The solubility of PEAs is similar to aliphatic polyamides. They are easily soluble in m-cresol. Branching scarcely affects the hydrophilicity of PEAs.

The hydrolytic degradation of linear or branched PEAs was performed and characterized by FT-IR, ¹H NMR, DSC and SEM techniques. It showed that PEAs are degradable in aqueous solutions, mainly involving the cleavage of ester linkages.

With the increase of braching agent contents, the hydrolytic degradation rate increased, which was attributed to as: the increasing ratio of ester/amide linkages; the decreasing crystallinity by branching and increasing amount of end groups; and the micro-acidic environments around the acidic degradation products. PEAs branched by TA

showed the highest hydrolytic degradation rate.

A preliminary study of PEAs in different natural environments was performed. When PEAs were exposed in environments with high concentration of O₂ and moisture, they could be eroded by bacillus, and the early stage of biodegradation was involved with the breakage of amide bonds. In soil burial test, it showed that cleavage of ester linkages was the primary process; bacillus was also found on the surface of PEAs. It indicated that aliphatic PEAs were biodegradable. PEAs branched by TA showed the highest degradation rate in both environments.

Finally, we prepared full-biodegradable ramie fiber/PEA composites, and studied the influence of chemical surface modification on the properties of composites by FT-IR, TGA, DSC and SEM techniques. After dewaxing, mercerization or being wetted by PEA solution, the adhesion between matrix polymer and fiber was strengthened.

The thermal stability of composites was between the ramie fiber and PEA, and dewaxing is helpful to improve the stability of composite. PEA can be induced to crystallize by ramie fiber. The hydrophilicity of composites was enhanced by the hydrophilic ramie fiber. And the surface modification of fibers had great effect on the water absorption of composites.

The hydrolytic degradation of ramie fiber/PEA composites was also investigated. The main process was the hydrolytic degradation of PEA. Generally, with the increase of fiber content, the degradation rate decreased. The closer between the matrix and fiber interface, the slower the degradation. The composites degraded more quickly in alkaline than in acidic or neutral solutions. Because water adsorption equilibrium can be reached quickly, the temperature and size of samples showed little influence on the degradation of composites.

Keywords : Poly(ester amide)s (PEAs); Branching; Ramie fiber/PEA composite; Degradation

目 录

- · 文摘
- · 英文文摘
- · 简写列表
- · 第一章可生物降解聚酯酰胺的国内外发展现状与趋势
 - · 1.1 引言
 - · 1.2 可生物降解 PEAS
 - · 1.2.1 非氨基酸类聚酯酰胺
 - · 1.2.2 氨基酸类聚酯酰胺
 - · 1.2.3 其它方法合成的聚酯酰胺
 - · 1.2.4 聚酯酰胺的共聚物及复合材料
 - · 1.3 本论文主要研究内容与目的
- · 第二章脂肪族文化聚酯酰胺的合成及性能
 - · 2.1 试验部分
 - · 2.1.1 试剂与仪器
 - · 2.1.2 支化聚酯酰胺的合成
 - · 2.1.3 聚酯酰胺吸水性实验
 - · 2.2 实验结果与讨论
 - · 2.2.1 支化 PEAs 的合成
 - · 2.2.2 PEAs 的 FT-IR 分析
 - · 2.2.3 支化 PEAs 的 ^1H NMR 分析
 - · 2.2.4 支化 PEAs 的 DSC 分析
 - · 2.2.5 支化 PEAs 的 TG 分析
 - · 2.2.6 支化 PEAs 的溶解性能
 - · 2.2.7 支化 PEAs 的吸水性能
 - · 2.3 本章小结
- · 第三章脂肪族文化聚酯酰胺水解降解性能研究
 - · 3.1 试验部分
 - · 3.1.1 试剂与仪器
 - · 3.1.2 聚酯酰胺膜的制备
 - · 3.1.3 聚酯酰胺膜的碱液降解
 - · 3.1.4 聚酯酰胺膜的水解降解
 - · 3.1.5 聚酯酰胺膜在 KCl 溶液中的降解
 - · 3.2 实验结果与讨论
 - · 3.2.1 LPEA 水解降解行为及其影响因素
 - · 3.2.2 PEAs 的碱液降解行为
 - · 3.2.3 PEAs 的水解降解行为
 - · 3.3 本章小结
- · 第四章脂肪族文化聚酯酰胺在自然环境中的降解
 - · 4.1 试验部分
 - · 4.1.1 试剂与仪器
 - · 4.1.2 聚酯酰胺薄膜室内放置实验
 - · 4.1.3 聚酯酰胺薄膜土壤掩埋实验

- ||| □4. 1. 4 土壤湿度的测定
- ||| □4. 1. 5 土壤 pH 值的测定
- ||| □4. 1. 6 形貌观察
- ||□4. 2 实验结果与讨论
 - ||| □4. 2. 1 PEAs 室内放置降解
 - ||| □4. 2. 2 PEAs 土埋降解
- ||□4. 3 本章小结
- 第五章聚酯酰胺—苎麻纤维复合材料制备与性能研究
 - ||□5. 1 试验部分
 - ||| □5. 1. 1 试剂与仪器
 - ||| □5. 1. 2 聚酯酰胺合成
 - ||| □5. 1. 3 苎麻纤维表面处理
 - ||| □5. 1. 4 PEA—苎麻纤维的复合材料的制备
 - ||| □5. 1. 5 复合材料纤维含量测定
 - ||| □5. 1. 6 短切纤维的长度和直径
 - ||| □5. 1. 7 复合材料的吸水率
 - ||| □5. 1. 8 复合材料的水解降解
 - ||□5. 2 实验结果与讨论
 - ||| □5. 2. 1 PEA 合成
 - ||| □5. 2. 2 苎麻纤维表面处理
 - ||| □5. 2. 3 复合材料性能
 - ||| □5. 2. 4 复合材料的水解降解行为
 - ||| □5. 2. 5 影响复合材料水解降解的外部因素
 - ||□5. 3 本章小结
- 第六章本文结论
- 参考文献
- 攻读博士学位期间发表的文章
- 致谢
- 声明

简 写 列 表

在本文中使用到的英文简写如下表所示：

1,4-BD: 1,4-butanediol, 1,4-丁二醇；

AA: adipic acid, 己二酸；

CLM: caprolactam, 己内酰胺；

GL: glycerol, 丙三醇；

HMDA: hexamethylenediamine, 己二胺；

Merramie: mercerized ramie, 丝光苎麻纤维；

Merramie (x%)/PEA: 丝光苎麻纤维/PEA 复合物，x%为丝光苎麻纤维重量百分比；

PAT: pentaerythritol, 季戊四醇；

PEAgx: 丙三醇文化聚酯酰胺，x 为丙三醇相对含量；

PEAp_x: 季戊四醇文化聚酯酰胺，x 为季戊四醇相对含量；

PEAs: poly(ester amide)s, 聚酯酰胺；

PEAt_x: 酒石酸文化聚酯酰胺，x 为酒石酸相对含量；

Ramie(x%)/PEA: 苧麻原麻纤维 PEA 复合物，x%为苎麻原麻纤维重量百分比；

Reframie: refined ramie, 精干苎麻纤维；

Reframie (x%)/PEA: 精干苎麻纤维/PEA 复合物，x%为精干苎麻纤维重量百分比；

TA: tartaric acid, 酒石酸。

第一章 可生物降解聚酯酰胺的国内外发展现状与趋势

1.1 引言

可生物降解聚合物是一类新兴的功能高分子材料。出于环境保护的需要及近年来生物医用材料领域的发展，生物降解高分子材料引起了越来越多的关注，在北美，降解塑料以每年 17% 的速度增长，在欧洲则以每年 59% 的速度增长[1]；在生物医用材料领域方面，与高分子生物材料相关的医疗器件有 2700 种，诊断制品 2500 种，以及各类药物制剂 39000 种，其中医疗器件和诊断制品在美国的年销售值为 240 亿美元，各种药物制剂超过 800 亿美元[2]。

严格地说，可生物降解高分子是指通过自然界微生物（细菌、真菌以及它们的排泄物）等作用，化学结构能够发生显著变化并造成某些性能下降的高分子[1]。生物降解是一自然过程，通过微生物的作用，将有机物通过诸如碳循环、氮循环及硫循环转化成结构简单的化合物或矿物质，重新参与自然循环[3]。Albertsson 提出了更为广泛的概念：可生物降解高分子不仅包括能够被细菌、真菌、酶等所降解的材料，还包括能够发生水解降解、氧化降解或是紫外光照射下降解的材料[4]。在本论文中论述的可生物降解高分子材料不仅指严格意义上的可生物降解材料，还包括能够发生水解降解的高分子。

可生物降解高分子材料种类繁多，其降解速度和力学性能均有很大差别，因此它们具有不同的应用范围。依据大多数研究者的观点，可生物降解高分子材料大致可以分为两大类：天然可降解高分子材料及化学合成可降解高分子材料，前者包括多糖 (polysaccharide) [5-8]、天然多肽/蛋白质 (polypeptide) [9]、天然脂肪族聚酯 (bacterial polyester) [10-12] 等，后者包括脂肪族聚酯 (polyester) [13-19]、氨基酸类聚合物 (amino acid copolymers) [20]、聚原酸酯 (poly(orthoester)) [21]、聚氨酯 (polyurethane) [22]、聚酸酐 (polyanhydride) [23-26]、聚膦腈 (polyphosphazenes) [27]、聚对二氧环己酮 (polydioxanone) [28]、聚 α -氰基丙烯酸酯 (polycyanoacrylate) 等[29]。

很多研究者对可生物降解高分子材料从不同方面进行了概述。

Chandra 等[3]从以下几个方面进行了描述：可生物降解高分子的定义、影响生

物降解的因素、生物降解的方式、生物降解测试方法、可降解高分子的合成设计、非降解与降解材料的共混物、降解材料的应用等。

Y. Ikada等[13]从材料的应用角度上将可生物降解高分子分为三类：生物医学材料、环境友好材料及具有双重应用的材料，各高分子的具体应用情况见Figure 1-1。

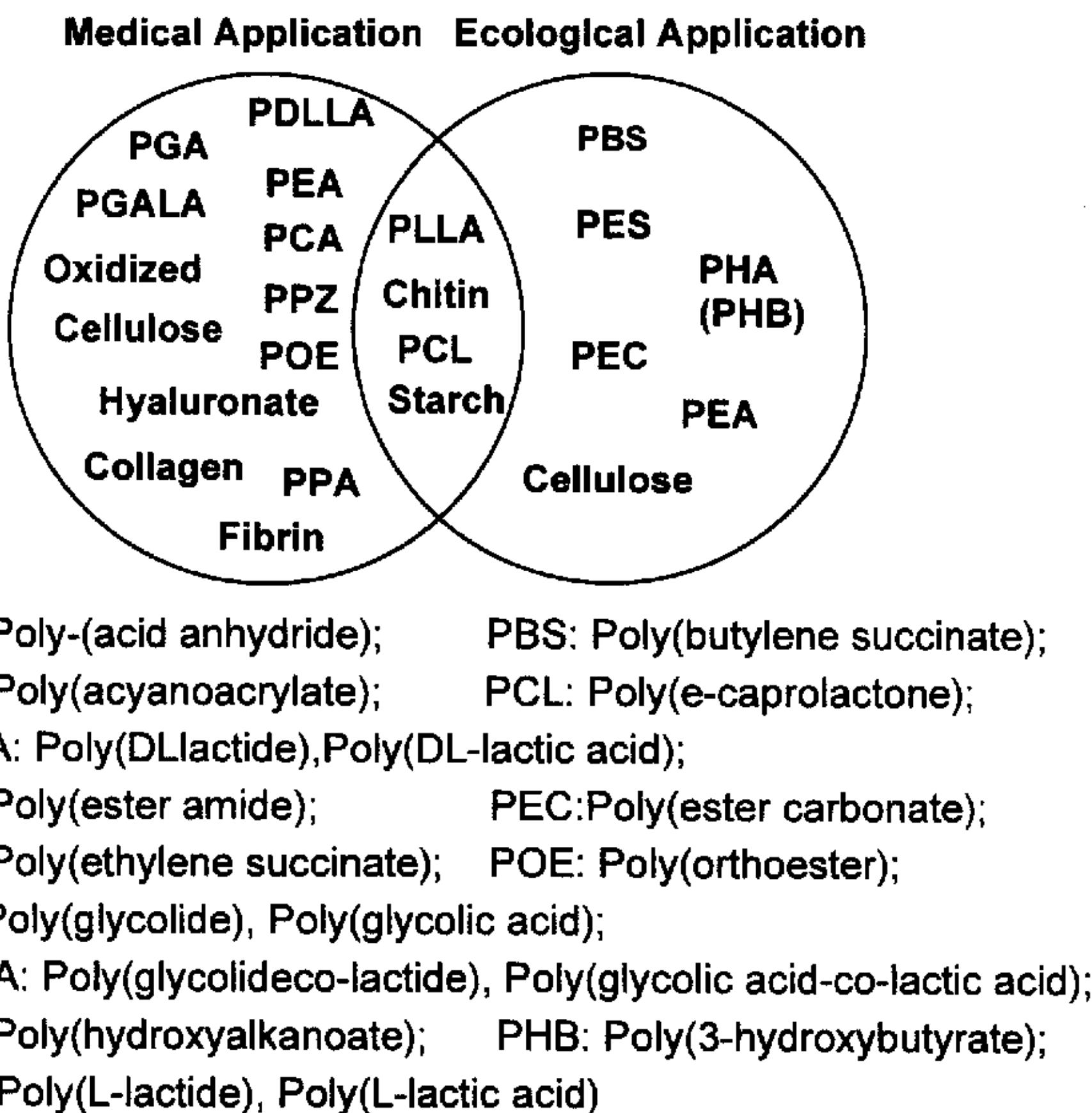


Figure 1-1 Applications of biodegradable polymers.

W. Amass等[30]论述了聚酯及其共聚、共混物在包装材料领域和生物医学材料领域上的应用情况，以及聚合物的微生物/非生物降解机制、生物降解试验方法标准的订制等。

M. Okada等[31]将生物降解高分子分为三类：（1）聚酯；（2）主链含酯键和其他杂原子的聚合物；（3）主链不含酯键的聚合物，并详细介绍了它们的合成方法。

A.-C. Albertsson等[32]综述了基于二元酸单体的可生物降解聚酯及其共聚物，这类聚合物包括聚酯、聚（酯-酰胺）、聚（酯-酸酐）、聚（酯-氨基酯）、聚（酯-酰亚胺）和聚（醚-酯）等。

双亲性的可降解嵌段聚合物在药物控制释放体系中具有良好的应用前景，A. J. Domb等[33]综述了有关其表面改性、药物靶向、纳米微球微囊和水凝胶方面的文献，并讨论了这类聚合物的物理化学性质及合成方法。

G. Hinrichson[34]和J. P. Jog等[35]各自论述了可生物降解高分子与天然纤维的复合材料。

本节仅对其中一类可生物降解高分子——脂肪族聚酯酰胺（poly(ester amide)s, PEAs）及其共聚、共混物展开讨论。

1.2 可生物降解 PEAs

一般地说，聚酰胺类高分子，并不具有生物降解能力，虽然也有文献报道过低分子量的聚酰胺以及尼龙 4 和尼龙 6 在土壤中被微生物降解的行为[36]。与脂肪族聚酯相比，脂肪族聚酰胺拥有更好的热稳定性，更高的模量和拉伸强度。因此，若能将两者结合起来便可形成一种新型的高分子材料——聚酯酰胺共聚物，这类高分子不仅保留了聚酯的可生物降解性能，同时又保留了聚酰胺的热稳定性和优良的力学性能。本节将试图对这一大类高分子的合成与性能作一概述。

早在 1932 年，Carothers 等[37]为了提高聚酯的熔点、降低其溶解性并改善聚酯纤维的染色性，就通过二元醇、二元酸和氨基己酸的缩聚反应获得了聚酯酰胺的共缩聚物，所得产物的溶解性和热性能介于相应的聚酯和聚酰胺之间。

一般地，只要能够在分子主链中形成酯键和酰胺键的单体都可用作合成聚酯酰胺的原料，因此可选单体种类极多，文献报道的单体来源有二元酸、二元醇、二元胺等二官能度单体及它们的衍生物、 α -羟基酸、 α -氨基酸、 ω -氨基酸、醇胺，甚至包括多糖和双（二噁唑啉）类化合物。虽然聚酯酰胺种类繁多，但是基于 α -氨基酸的聚酯酰胺与普通脂肪族 PEAs 性能上有很大差别，而且它们各自的应用领域并不相同，基于 α -氨基酸的 PEAs 多应用于生物医学材料领域，如药物释放体系和组织工程等，而具有良好力学性能的脂肪族 PEAs 还可用于环境友好材料领域。因此可以将聚酯酰胺聚合物按单体来源分为两类：基于二官能度单体的非氨基酸类 PEAs 和氨基酸类 PEAs。由于 ω -氨基酸 PEAs 具有与非氨基酸类 PEAs 相似的力学性能和降解性能，因此也归入非氨基酸类聚酯酰胺加以讨论。

1.2.1 非氨基酸类聚酯酰胺

1. 2. 1. 1 大分子间的酯-酰胺交换反应

聚酯酰胺作为可生物降解材料的研究起始于1979年, Tokiwa等[38]通过聚己内酯与尼龙之间的酯-酰胺交换反应得到了聚酯酰胺共缩聚物, 以无水醋酸锌为催化剂, 在270℃、N₂保护下反应数小时, 实验发现发生交换反应后所得产物的粘度变化可忽略不计, 分子链中聚酰胺链段的长度随着反应时间的延长和聚己内酯含量的增加而缩短。这种聚酯酰胺共聚物能被*Rhizopus delemar*脂肪酶降解, 随着聚酰胺链段含量的升高, 生物降解能力下降; 在聚酰胺链段的含量相同时, 分子链中酰胺链段越短, 被脂肪酶降解的能力越弱。一个可能的解释是: 共聚引入了酰胺基团并生成了氢键, 而氢键的数量及分布, 尤其是分布对共聚物的降解性能产生了强烈的影响。

1. 2. 1. 2 二元醇、二元酸、二元胺类 PEAs

一般来说, 1990 年之前的脂肪族聚酯酰胺都是采用二步法合成, 即先制备含双酯键或双酰胺键的可反应性中间体, 如二酰胺二元醇 (diamide-diols), 二酰胺二元胺 (diamide-diamines)、二酯二元酸 (diester-diacids)、二酯二元胺 (diester-diamines) 等, 再将这种中间体与第三单体通过熔融或溶液缩聚得到交替或嵌段共聚物。

Katayama 等[39]采用二元醇、二羧酸和二元胺及它们的衍生物制备了一系列交替共聚物, 并比较了分子链中亚甲基的长短以及芳环结构对聚合物热稳定性和结晶性的影响。

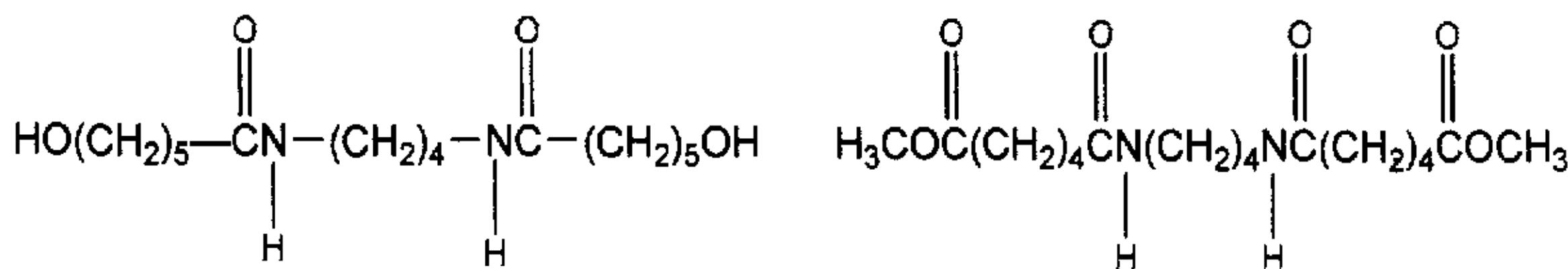
Castaldo 等[40]采用己二酰氯、癸二醇和己二胺为原料, 通过溶液聚合法分别制备了交替、嵌段和无规的聚酯酰胺共聚物, 研究了结构变化对物理性能的影响。结果表明无规聚合物只显示一个结晶转变点, 而嵌段聚合物则有两个结晶转变点, 粘弹行为进一步表明无定型区存在着部分的微相分离; 交替聚酯酰胺是一典型的半晶性聚合物。

1992 年, Bera[41]用异丙醇引发丁内酯开环并与二元胺反应先得到二酰胺二元醇中间体, 该中间体与二元酸缩聚便可得聚酯酰胺的低聚物 (硬链段), 再将其与聚酯低聚物 (软链段) 发生酯交换反应, 以得到聚(酯-酰胺)-酯共聚物的热塑性弹性体。该类弹性体的两个玻璃化温度分别位于-40~50℃和 40~50℃间, 拉伸强

度为 6~20MPa, 断裂伸长率为 160%; 体外降解速率取决于可降解链段的长度和特性, 该类聚合物可成为外科手术缝合线的原料[42]。

Goodman等[43,44]利用尼龙6,6盐、己二酸和1,6-己二醇分别制备了无规、有序或嵌段聚酯酰胺。当酰胺链段的含量高于30%时, 聚合物表现出尼龙66的特性; 当酯链段含量较高时, 虽有双重结晶特性, 但是聚酯链段的结晶性能严重受损。

有研究结果表明, 酰胺链段的长度和对称性对聚酯酰胺的结晶过程有重要影响。Feijen等[45]为了改善脂肪族聚酯的热不稳定性, 制备了对称性的二酰胺二元醇中间体(见Scheme 1-1左式), 它与己二酸二甲酯、丁二醇在钛酸丁酯催化下缩聚得聚酯酰胺共缩聚物。当酰胺链段含量低于25mol%时, 产物分子量约为20,000~50,000, 且分子量随着酰胺链段含量的升高而降低。

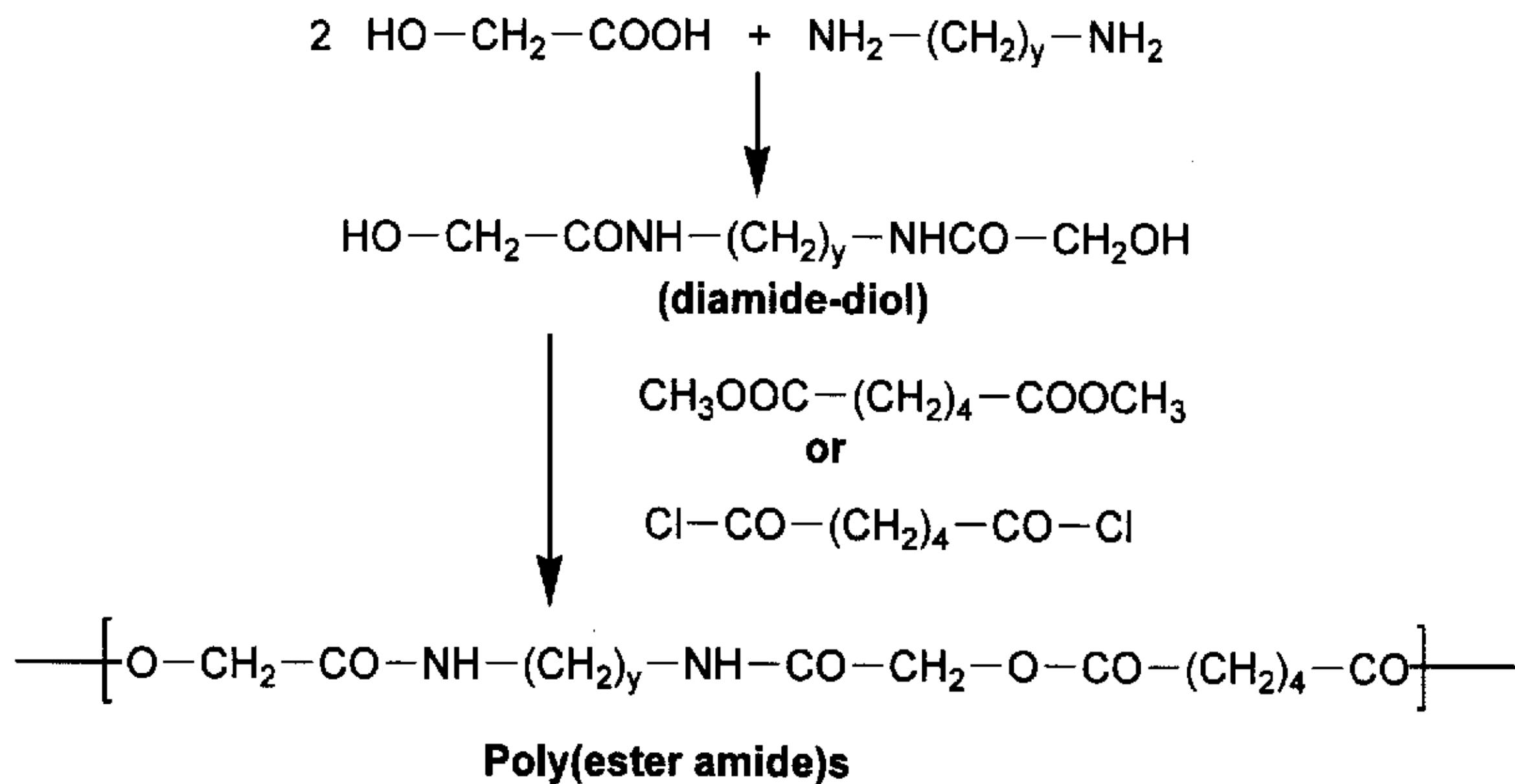


Scheme 1-1 Formula of diamide-diols (left) and diamide-diesters (right).

为了进一步提高产物的对称性, Feijen等[46]利用酸酐或二羧酸酯与己二胺反应制备了含双酰胺键的二酯中间体, 如Scheme 1-1右式所示, 产物分子量升高, 约为50,000, 且产率也有所提高。

1. 2. 1. 3 α-羟基酸类聚酯酰胺

Barrows [47]采用二酰胺二元醇路线合成了可降解的脂肪族聚酯酰胺共聚物, 该法先将乳酸或乙醇酸和二元胺(一般为偶数碳原子的二元胺)合成二酰胺二元醇中间体, 再与二元酸或二羧酸甲基酯缩合得到聚酯酰胺高聚物, 如 Scheme 1-2 所示。



Scheme 1-2 Synthesis of PEAs based on diamide-diol intermediate.

在设计二酰胺二元醇中间体时，考虑到酰胺链段在分子中的位置对聚合物水解性能有着重要影响（酰胺键与酯键间的距离最好不超过一个亚甲基长度），兼顾单体的生物相容性， α -羟基酸，如乙醇酸和乳酸便成为首选原料。

Table 1-2 Fiber properties of PEAs and other commercial sutures

	Commercial Sutures		PEA fibers	
	PDS TM	MAXON TM	PEA-2,6	PEA-2,12
USP size	3-0	3-0	3-0	2-0
Tenacity (g/denier)	5.2	4.5	5.3	6.5
Tensile strength (psi)	96,300	85,000	91,400	-
Modulus (psi)	2,870,000	470,000	1,043,000	550,000
Knot strength (kg)	2.35	-	2.04	3.10
Elongation (%)	49	-	21	35
Strength retention 4wks. Postimplantation	71	59	63	95
Time required for bioabsorption (months)	6	7	8	36(est.)

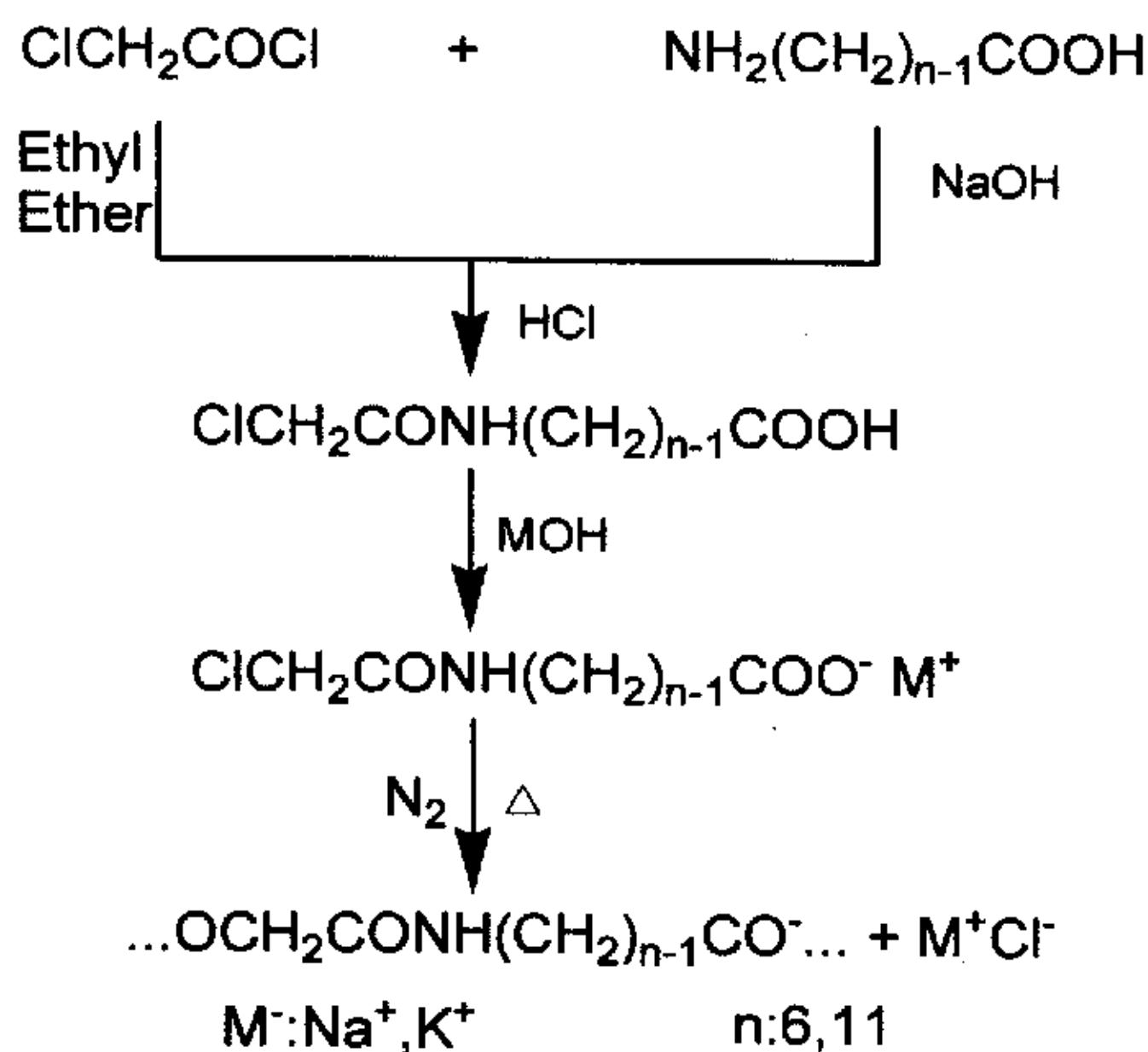
将此法制备的聚酯酰胺纤维的力学性能与市售手术缝合线PDSTM、MaxonTM比较（见Table 1-1），PEAs具有更优异的力学性能，因此该类聚合物具有作为外科手术缝合线的潜在应用能力。

体内移植实验表明该聚酯酰胺纤维在体内的降解产物为二酰胺二元醇，可随着尿液排出体外，毒理学试验表明该聚合物是安全无毒的。

1. 2. 1. 4 ω -氨基酸类聚酯酰胺

刘孝波等分别采用乳酸[48]或己内酯[49]和 ω -氨基十一酸缩聚获得了一类可降解的聚酯酰胺无规共聚物，随着 ω -氨基十一酸含量的升高，聚合物的熔点和结晶度也随着升高，热稳定性升高，但是水解降解能力下降。采用己内酯和 ω -氨基己酸共缩聚所得的聚酯酰胺纤维在37℃，pH 14.0的NaOH溶液中呈明显的表面降解行为[50]。

Puiggali等[51-54]利用乙醇酸和 ω -氨基酸（如丙氨酸、4-氨基丁酸、6-氨基己酸和 ω -氨基十一酸）的衍生物由Scheme 1-3制备了交替结构的聚酯酰胺，并研究了该反应的反应动力学。



Scheme 1-3. Synthesis of PEAs based on glycolic acid and ω -amino acids.

Katsarava等[55]采取憎水性的氨基酸链节和二元醇、二羧酸等反应合成了规则结构的聚酯酰胺类。这些PEAs重均分子量由24,000到167,000不等，且分子量分布较窄，

为1.20~1.81，聚合物表现出很好的成膜性能。氨基酸链节的憎水性越强，聚酯酰胺被 α -胰凝乳蛋白酶降解的能力就越强。

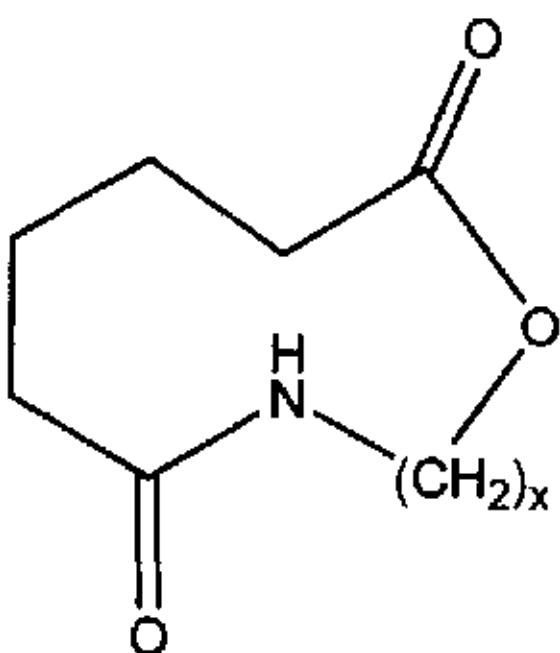
Puiggali等[56]发现聚合物中单体的排序结构会对性能带来很大影响。他们利用1,4-丁二醇、己二酸和6-氨基己酸合成了具有规则排序的聚酯酰胺PAHBAH4，并将其性能与相应的无规结构的BAK 1095（德国Bayer公司商品，是基于己二酸、1,4-丁二醇和己二胺的一类PEAs）比较。发现两者对热都较稳定，热分解温度要高于熔点100℃以上（前者高出138℃，后者高出159℃）；BAK 1095通过酯键水解断裂降解，在蛋白酶K的催化作用下发生酶解，其降解性能优于PAHBAH4。为进一步提高力学性能，可在主链中掺入少量芳环，即用对苯二甲酸代替部分己二酸参与反应[57,58]，该聚合物在70℃热水中，能被一种从微生物*B. stearothermophilus*中提取的酶降解。

1.2.1.5 环状酰胺的开环聚合

Goodman等研究了 ε -己内酯（6E）和月桂酰胺（12A）[59]或己内酰胺（6A）[60,61]的阴离子共聚合产物的结晶性能。对于12A/6E，当产物中酰胺含量处于30~90%内时，只呈现一个属于 γ -尼龙12的结晶相；当酰胺含量低于20%时，能观察到属于聚己内酯的结晶相，虽然少量的酰胺链段不足以形成结晶相，但是它能与酯链段形成氢键，从而显著降低聚酯结晶相的熔点。6A/6E也有相似的结晶性质。另外，通过红外光谱证实，聚酯酰胺共聚物中存在两种形式的氢键，即酰胺-酯氢键和酰胺-酰胺氢键[62]。

Jan Roda等[63]研究了 ε -己内酰胺在引发剂和5~20 wt%的聚己内酯存在的体系中开环聚合的情况。产物性能与 ε -己内酰胺和 ε -己内酯共聚所得的无规聚合物相似，表明聚己内酯是以大分子酯交换的方式掺入其中的，而不是被 ε -己内酰胺从中“剪断”。

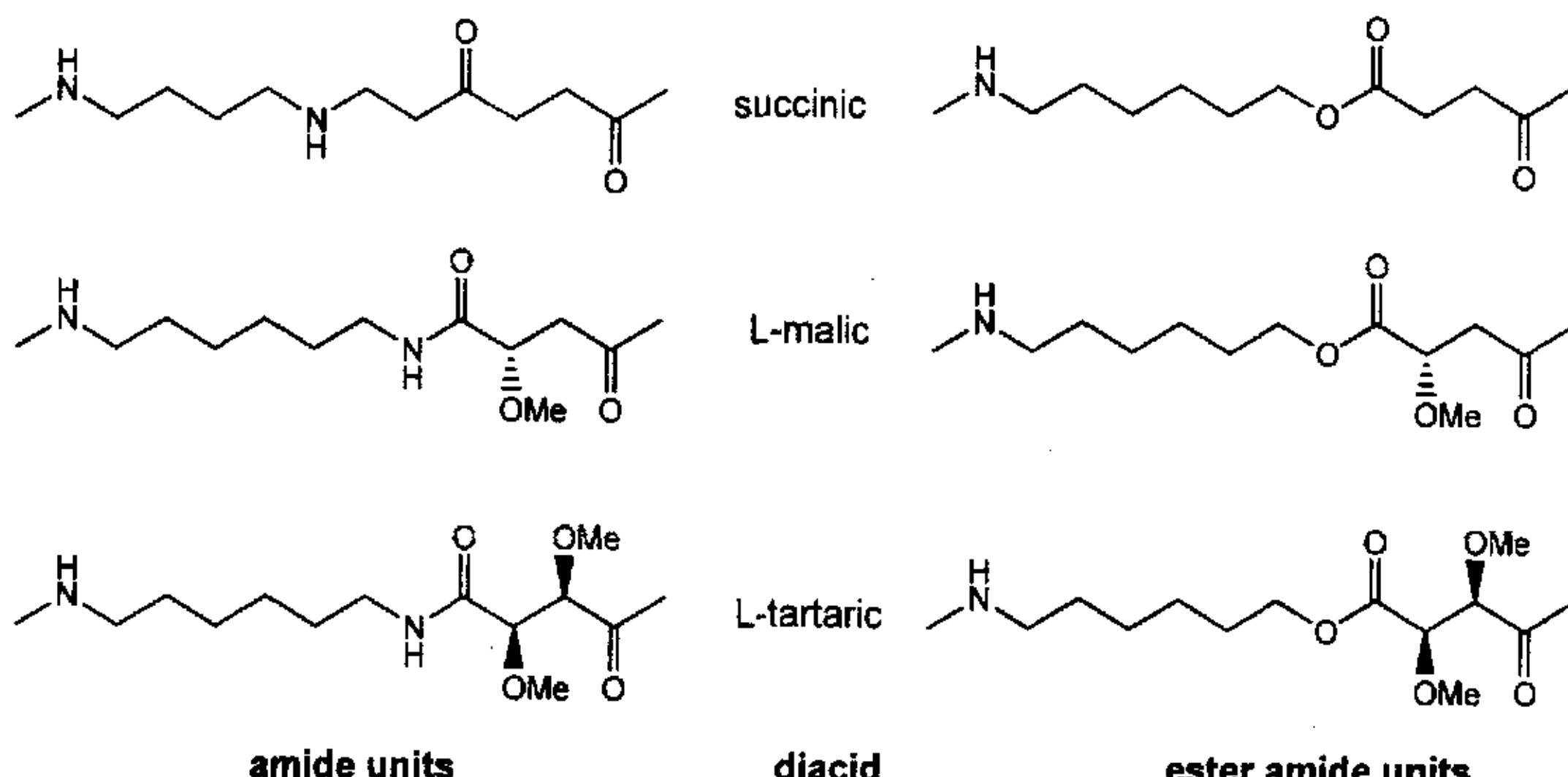
Hocker等[63-68]利用脂肪族酸酐和 α , ω -醇胺反应得到一种含酯键和酰胺键的环状单体，如Scheme 1-4所示，这种环酯酰胺在亲核试剂进攻下可开环聚合获得交替结构的脂肪族聚酯酰胺。



Scheme 1-4 Cyclic Ester Amide.

1.2.1.6 酒石酸或糖类聚酯酰胺

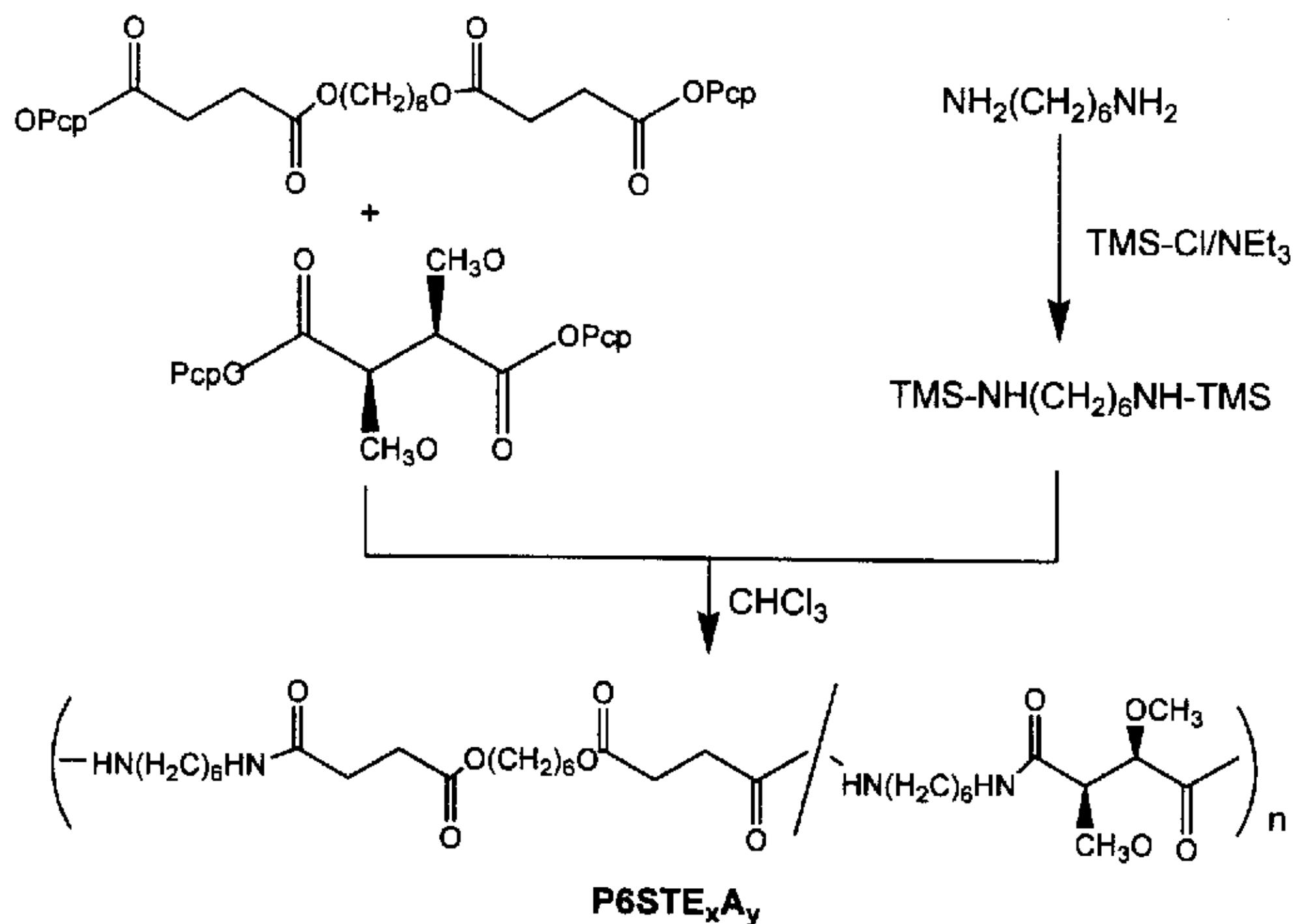
由于Rodriguez-Galan等[69]观察到以酒石酸和二元胺为原料制备的聚酰胺，由于侧链上甲氧基的强亲水性，即使在温和的环境中（如37℃的中性水溶液中）也能降解。受此启发，他们合成了一系列带有甲氧基侧链的聚酯酰胺共聚物，Scheme 1-5给出了这些衍生物的结构。



Scheme 1-5 Polymer blocks based on succinic, malic or tartaric acids.

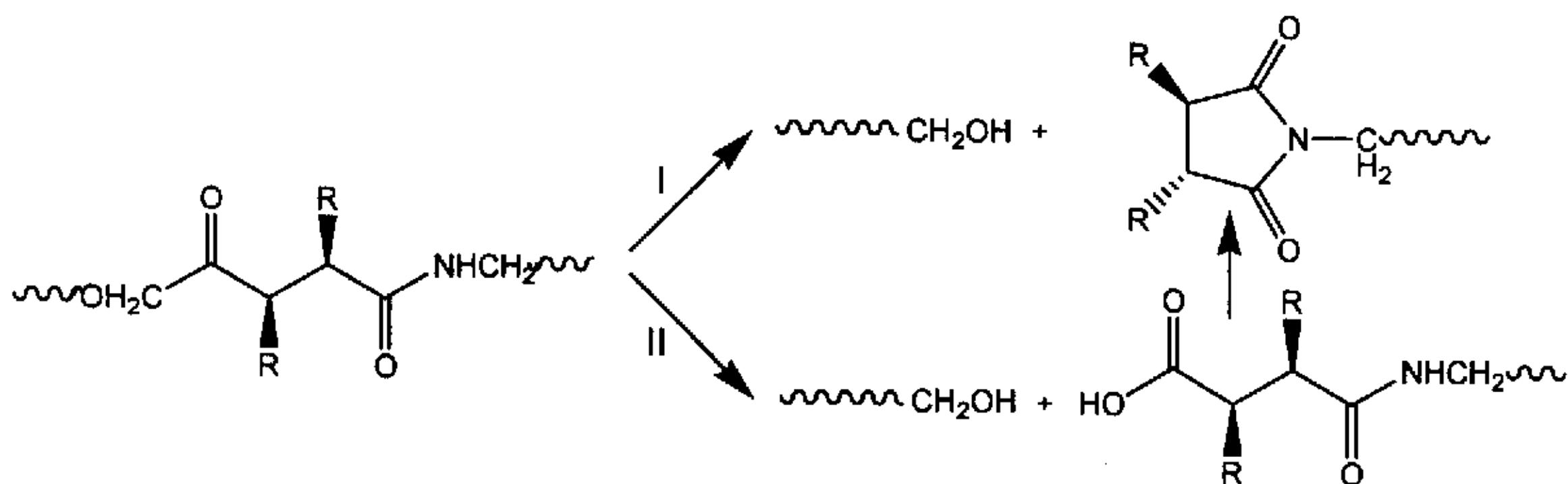
首先，以酒石酸/丁二酸、己二胺和己二醇为单体，通过Scheme 1-6所示方法制备了不同酯/酰胺含量比的共聚物（酯链段含量由1.5上升至20%）[70-74]。该类聚合物粘度可达 1.7 dL g^{-1} (25℃，二氯乙酸为溶剂)，数均分子量约为10,000~40,000。产物表现出光学活性，与相应的聚酰胺相比，其溶解性能得到明显改善，可溶于甲酸、氯仿和二氯乙酸中，室温下可在二甲亚砜中溶胀，加热后可溶解。该类聚合物显示

高度结晶性，熔点达200℃以上，力学性能与相应的聚酰胺相当。在pH 7.4的缓冲溶液中的水解速率随着丁二酸投料比的增加而加快，降解表现为酯键的水解断裂。



Scheme 1-6 Synthesis of PEAs based on tartaric acid.

上述聚合方法较为繁琐，涉及到三种中间体的合成，以及基团保护/脱保护问题，之后探索了以醇胺为单体的合成方式，所得聚合物粘度小于0.6 dL g⁻¹[75-77]。研究了这类聚合物的水解降解机制，当二元酸单体为酒石酸或丁二酸时，降解过程中会形成一个酰亚胺的五员环化合物，如Scheme 1-7所示。

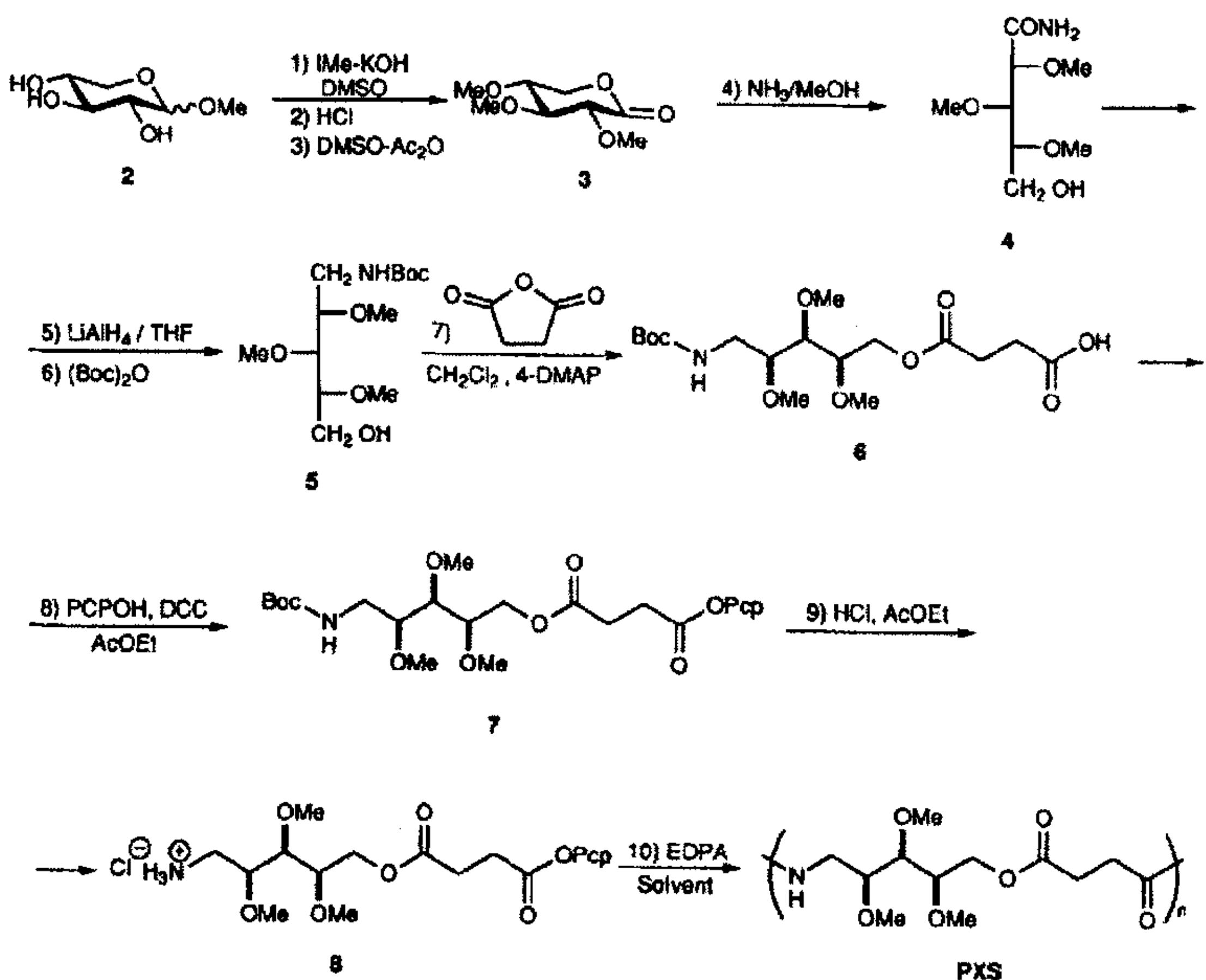


Scheme 1-7 Degradation mechanism of PEAs based on tartaric/succinic acid.

基于酒石酸类的PEAs共同特点是亲水性很强，吸水量可达30%；具有较强结晶性；但在200℃以上容易发生热降解。

采取同样方式可以合成基于L-苹果酸（L-2-羟基丁二酸）[78]或戊二酸[79]系列的聚酯酰胺共聚物。对于戊二酸，溶液缩聚能得到具有成膜成纤性能的高分子，但是熔融缩聚中由于酰亚胺成环反应的发生，得不到高分子量的聚合物。这类高分子的热降解也涉及到五员环酰亚胺的形成。

单糖不仅在大自然中广泛存在，且有良好的生物相容性，可将分子中的羟基转化为甲氧基，一些研究者合成了基于这类单糖衍生物的可降解聚酯酰胺。所选用的糖类包括葡萄糖（glucitol）[80]、树胶醛糖（arabinose）[81,82]和木聚糖（xylose）[83]。这类聚合物的合成路线如Scheme 1-8所示。

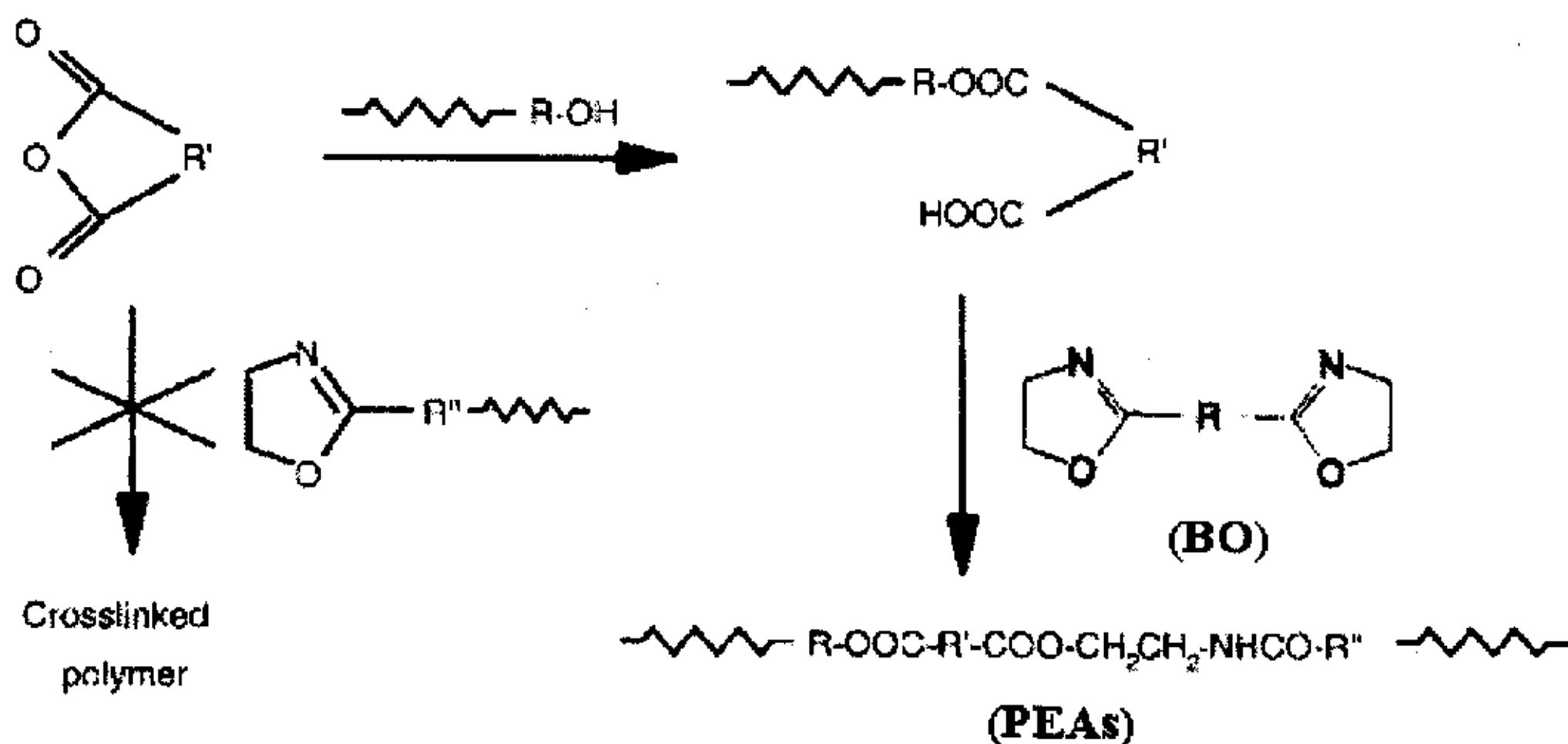


Scheme 1-8 Synthesis of PEAs based on carbohydrates.

基于单糖类衍生物的PEAs皆为规整立构的高分子，具有强亲水性，它们的熔点和分解温度随着单糖衍生物含量的升高而降低，而玻璃化温度相应升高。

1.2.1.7 双(二噁唑啉)类聚酯酰胺

双(二噁唑啉)(bis(2-oxazoline)s, BO, 如Scheme 1-9所示)与很多带有活性基团的单体都可反应,如二元酸、酸酐、硫醇等[84]。Riccado等[85,86]和Bruth等[87]研究了BO与酸酐、二元醇或二元胺反应以制备线形聚酯酰胺或聚醚酯酰胺的合成条件及反应机理。这类反应必须严格控制反应条件,以阻止交联反应的发生。



Scheme 1-9 Synthesis of PEAs from bis(2-oxazoline)s, anhydrides, and diols.

Kylma等[88]和Jukka等[89]将双(二噁唑啉)或二异氰酸酯作为偶联剂,用来提高聚乳酸(PLA)的分子量,得到主链含少量酰胺键的共聚物,产物的力学性能和热稳定性提高,降解速度快于PLA[90]。

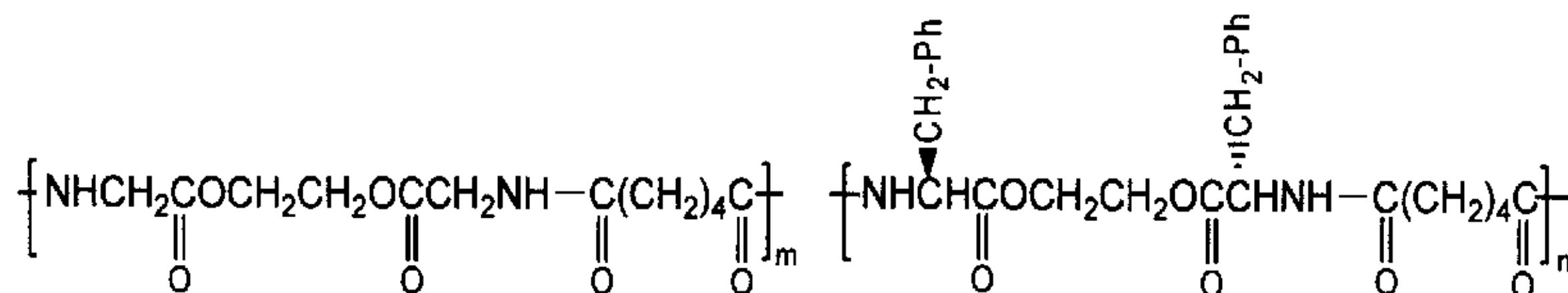
以上方法合成所合成的聚酯酰胺的主链皆为饱和结构,难以作进一步的化学修饰,Katsarava等[91]以溶液聚合法制备了主链含不饱和键的聚酯酰胺,可进一步功能化。

1.2.2 氨基酸类聚酯酰胺

1.2.2.1 缩合聚合法

α -氨基酸在有机体中广泛存在,其均聚物兼备生物相容性和生物降解性,因此成为合成可生物降解聚酯酰胺的原料之一。 α -氨基酸的羧基既可与羟基反应生成酯键,也可与氨基反应生成酰胺键,这给聚酯酰胺的合成带来多样性。

1991年Saotome等[92]在室温下用溶液聚合法得到了含 α -氨基酸链段的可降解聚酯酰胺，并考察了这些聚合物被一些蛋白酶（如胃蛋白酶、胰岛素、胰凝乳蛋白酶、酯酶和弹性蛋白酶）降解的情况，实验表明聚合物的酶解过程表现为主链中酯键（而不是酰胺键）的水解断裂。

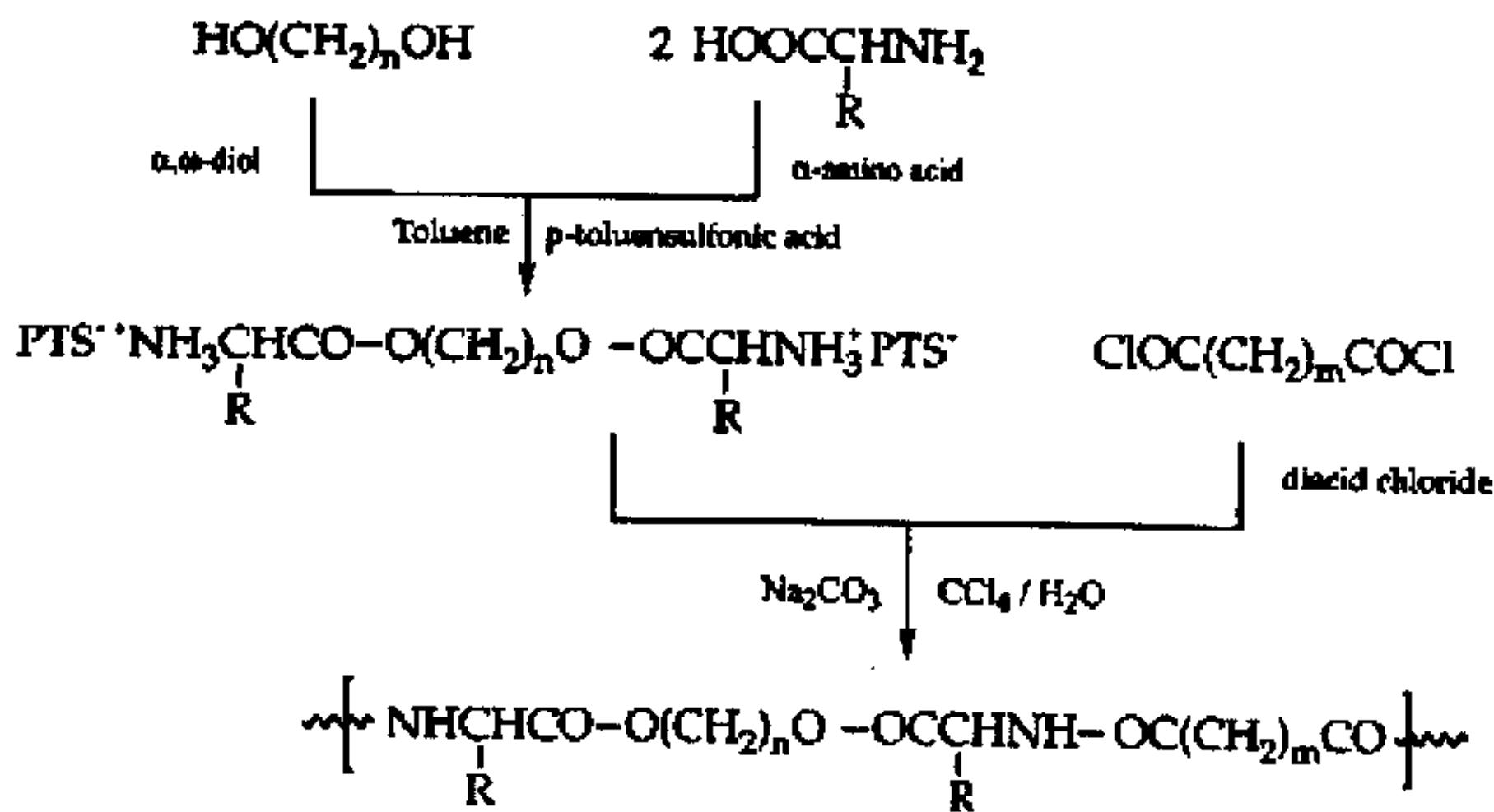


Scheme 1-10 Synthesis of PEAs derived from α -amino acid, diols and diacids.

与Saotome将 α -氨基酸的端羧基与二元醇反应不同的是，Castaldo等[93]用氨基酸的端羧基与二元胺反应，从而得到不同结构的聚酯酰胺。

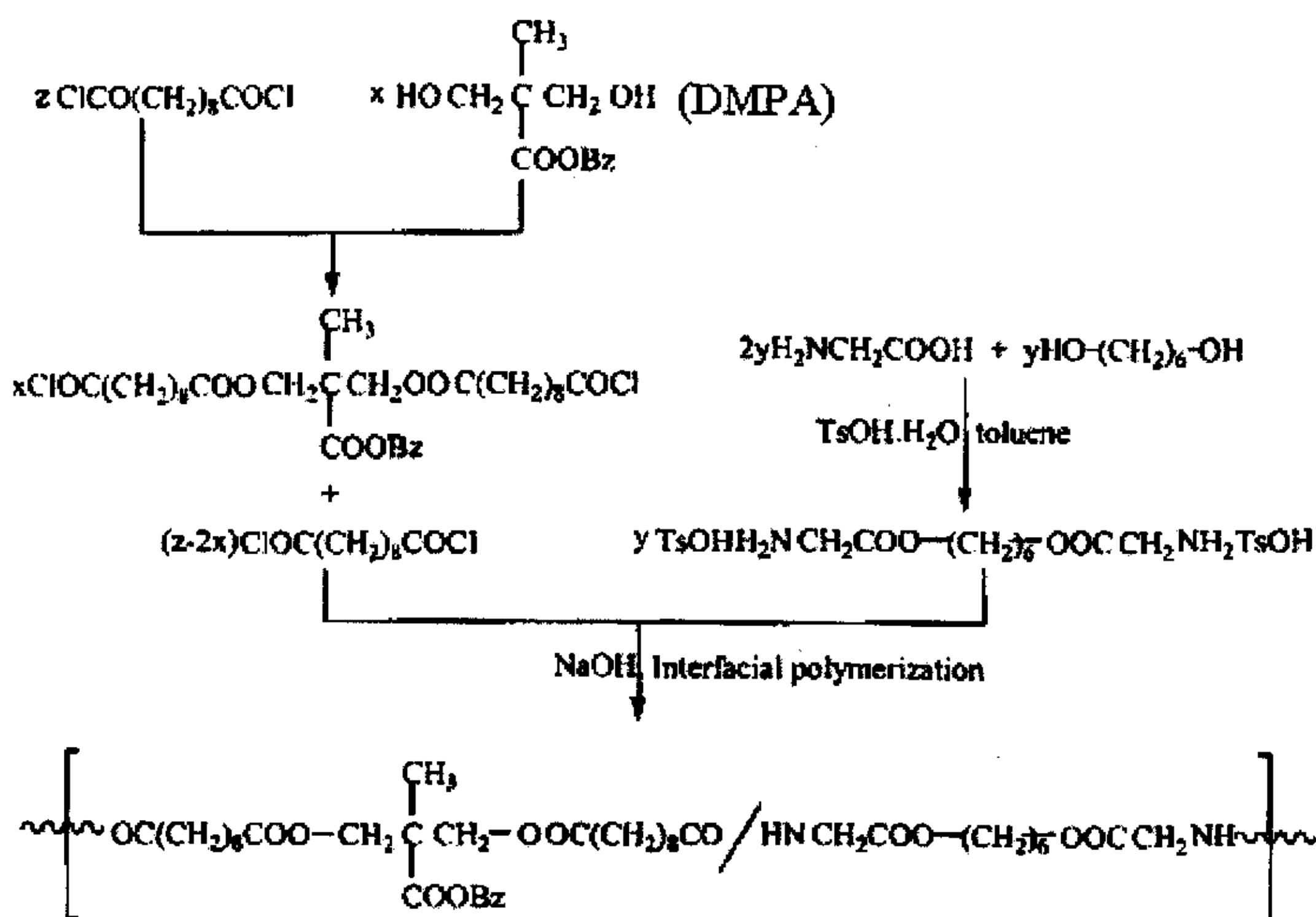
1998年Puiggali和Nagata等利用氨基酸（如对氨基苯酸[94]、乙氨酸[95,96]、丙氨酸[97-104]、二元醇（己二醇、丁二醇等）和二酰氯反应获得了一系列基于氨基酸的聚酯酰胺共聚物，并研究了它们的水解及酶解性能。常用的合成路线如Scheme 1-11所示。

这种通过界面缩聚所得产物的分子量一般高于熔融缩聚法。



Scheme 1-11 Synthesis of PEAs based on α -amino acids.

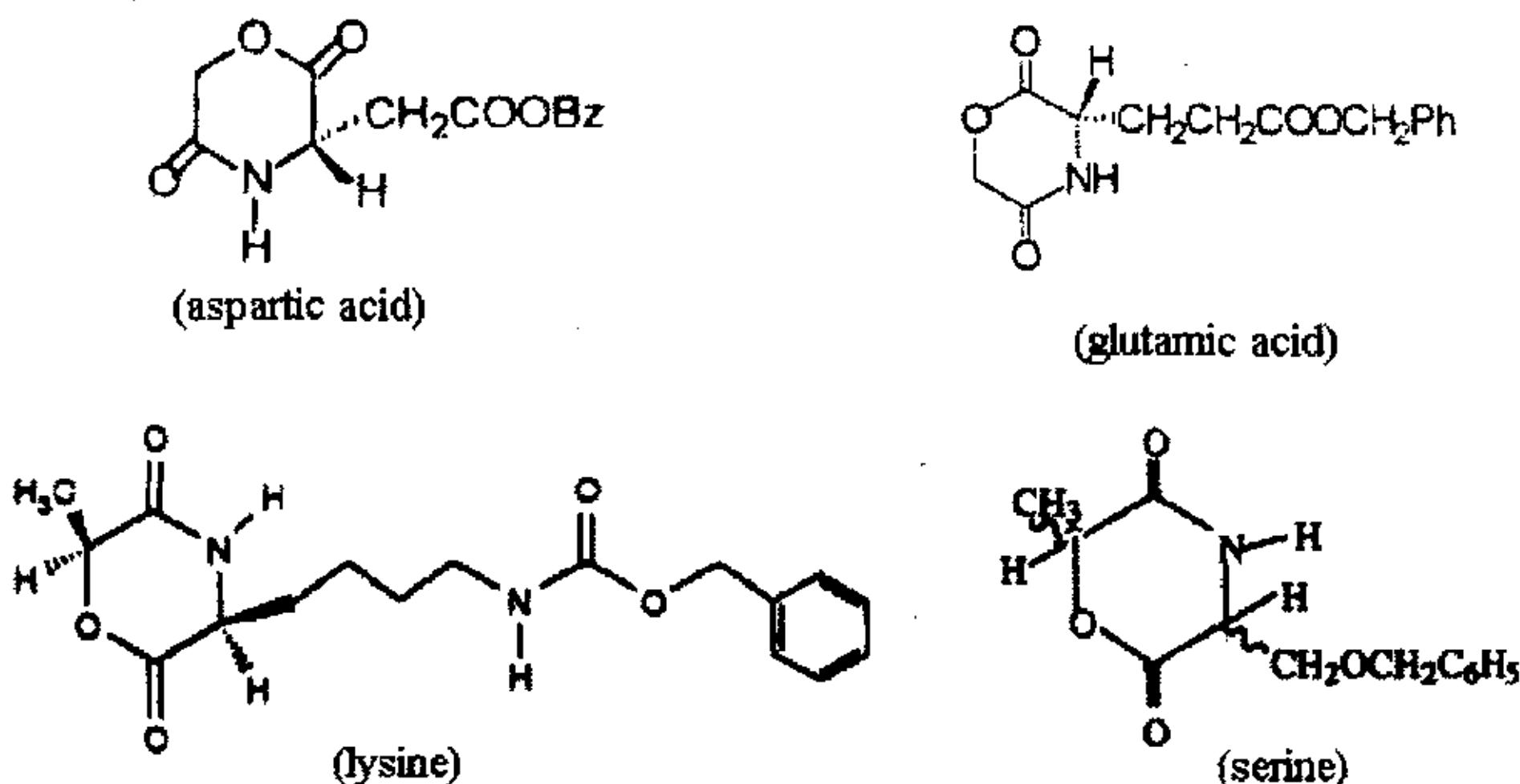
Guan等[105]通过二羟甲基丙酸与苄基溴制备了带酯基的二醇DMPA，再与乙氨酸、酰氯和二元醇缩聚，从而合成了侧链上有可反应性羧基的共聚物（如Scheme 1-12所示），羧基可与药物或生物活性物质结合，这有望提高聚合物载药性能。



Scheme 1-12 The synthesis of PEAs containing functional groups.

1.2.2.2 吡咯二酮开环聚合法

为了提高聚酯的亲水性及引入功能基，扩展聚酯在生物医学上的用途，研究者引入一种吗啉-2,5-二酮衍生物（morpholine-2,5-dione derivatives）的环状单体，实际上是一种 α -羟基酸和 α -氨基酸的交替缩聚物，如Scheme 1-13所示。



Scheme 1-13 Several morpholine-2,5-dione derivatives.

该单体可在催化剂作用下开环聚合形成聚酯酰胺共聚物。

冯新德等[106]用天冬氨酸和乙酸合成的吗啉-2,5-二酮中间体，开环后可得聚(乙醇酸-L-天冬氨酸)的交替共聚物。实验发现环中6位上没有取代基时的反应活性较高。

邓先模等[107]制备了谷氨酸的吗啉二酮衍生物，可在辛酸亚锡的引发下开环聚合得交替聚酯酰胺，与丙交酯的共聚可改善聚合物性能。

Barrera等[108]通过少量赖氨酸的吗啉二酮衍生物引发丙交酯的开环聚合，虽然分子链中只有少量的肽键（RGP peptide），却具有极大的生物学效应。

吗啉-2,5-二酮的开环聚合中，引发剂的选取直接涉及到聚合成功与否。Volker Jorres等[109,110]发现有机锡类（如辛酸亚锡、乙酰丙酮锡等）能很好地引发吗啉二酮的开环。

近年来，酶催化作为一种新的合成手段越来越受到研究者们的关注，Hocker等 [111-114] 发现酶可以催化吗啉二酮的开环反应。

1.2.3 其它方法合成的聚酯酰胺

1992年Simone等[115]用癸二酰氯、己二胺和丙交酯预聚物通过界面缩聚法合成了含20~50%聚丙交酯链段的嵌段PEAs。

Scola等[116]报道了 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酯的微波聚合方法。研究表明随着温度、催化剂浓度的升高以及反应时间的延长，所得聚酯酰胺产物中酰胺链段的含量也升高，但聚合物分子量随着催化剂浓度的升高而降低。

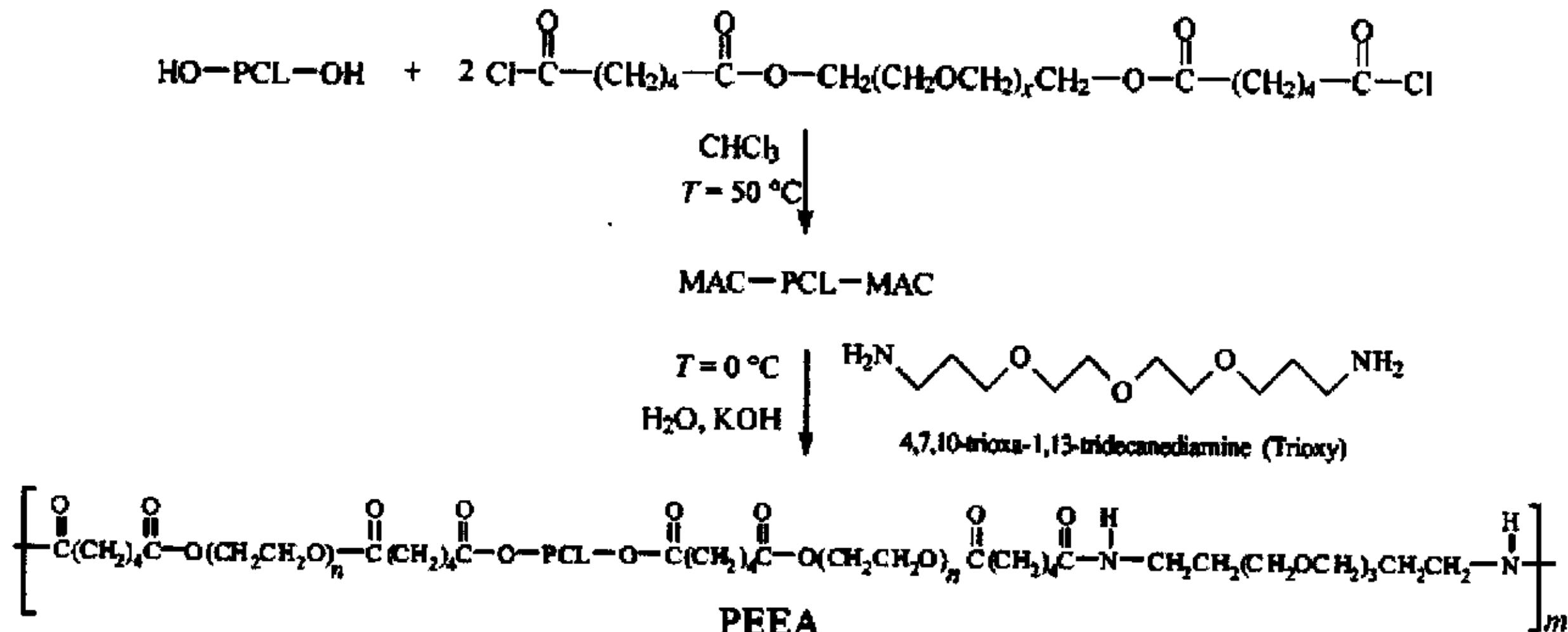
Kawasaki等[117]报道了丙烯酰胺和 ϵ -己内酯的氢转移聚合方法，该反应以氢化钙为引发剂，所得产物可被脂肪酶降解。

1.2.4 聚酯酰胺的共聚物及复合材料

当聚酯用作药物释放体系的载体时，其强烈的憎水性并不能满足一些蛋白质或多肽药物的有效固载与释放，因这些药物多是亲水性的。因此若能引入生物相容性好的亲水链段，如聚乙二醇，制成二嵌段、三嵌段甚至多嵌段的聚醚酯类，这种两亲性的水凝胶体系能显著提高聚合物的释药性能。目前，PGA、PLA、PCI与聚乙二醇共聚所得的水凝胶体系已经得到了广泛的研究。

水凝胶中的憎水性链段（“硬段”）在亲水性基体（“软段”）中起物理交联点的作用，材料的力学性能，渗透性和降解行为基本上取决于“硬段”的化学结构。由于聚酯酰胺具有优良的降解性能和力学性能，因此有可能成为这种水凝胶的“硬段”部分。Feijen等以聚乙二醇、1,4-丁二醇和二酯二酰胺中间体为原料制备了亲水性的聚醚酯酰胺共聚物，并将其用作蛋白质药物释放体系的载体[118]和组织工程的支架材料[119]。

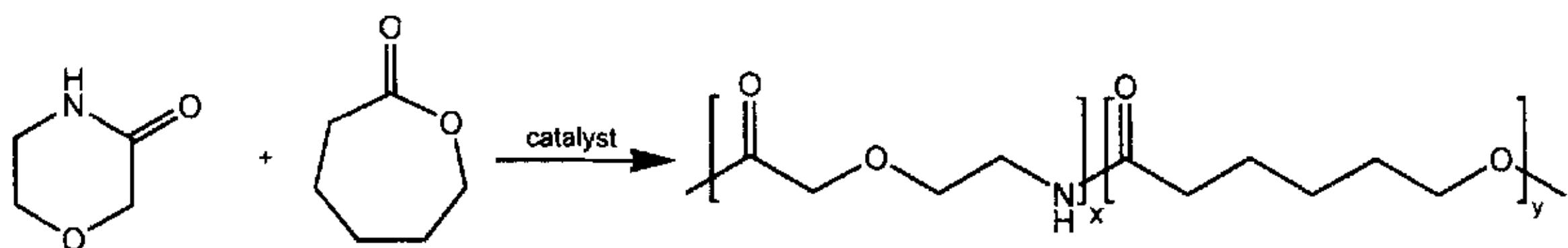
Maglio等[120-124]采用了一种内含三个醚键的特殊单体trioxy，使聚醚酯酰胺的合成简单化，如Scheme 1-14所示。



Scheme 1-14 Synthesis of poly(ester ether amide)s (PEEAs).

Li等[125]利用一种含有醚键的环状酰胺与己内酯发生开环聚合，得到主链上包

含有醚键的聚酯酰胺共聚物，以希望提高聚合物的亲水性，合成路线如Scheme 1-15 所示。



Scheme 1-15 Synthesis of PEA with ether linkage in the backbone chain.

聚酸酐是一类生物相容性和降解性能良好的合成高分子，常用于药物控释体系中。一般聚酸酐的降解周期太快，限制了其应用，因此可在聚酸酐主链中掺入一些不易降解的链段，如具有芳环结构的酰胺和亚酰胺链段等，以期减缓降解速度。

范崎岖等[126]合成了含丙氨酸链节的聚酸酐酰胺共聚物，酰胺链段的加入延长了聚合物的降解周期，并且提高了力学性能。

Theodore等[127]以4-或5-氨基水杨酸为单体合成了主链含芳环结构的聚酸酐酰胺。芳环提高了聚合物的热稳定性。降解实验表明聚合物在人体环境中能完全降解。

为进一步提高聚酯酰胺的力学性能或降解性能，抑或降低成本，开发者采用了一些常见的天然高分子，如棉花、亚麻、剑麻、木质素和淀粉等与市售的聚酯酰胺（BAK）共混。

Hinrichsen等[128]研究了表面处理对剑麻/BAK复合材料的影响。所采用的处理方法包括漂白、去蜡、丝光（浓碱处理）和丙烯腈接枝，通过丝光处理，材料的拉伸强度提高了40%，聚合物的生物降解性能也比基体树脂有所提高。

Averous等[129,130]将塑性淀粉和聚酯酰胺于螺杆中共挤出，BAK填充量达40%，实验表明塑性淀粉与BAK之间有一定的相容性。

刘孝波等[131]研究了无机填料，如滑石粉、磷酸三钙和碳酸钙填充的脂肪族聚酯酰胺的热稳定性及共混物的力学性能。实验表明，填料对PEA的熔体稳定性顺序为磷酸三钙 << 碳酸钙 < 滑石粉，滑石粉对PEA有较大的增强作用。

Hinrichsen等[132]将亚麻和棉花与聚酯酰胺热压制成垫，对热压条件进行了优化，发现成型温度是最重要的因素。

1.3 本论文主要研究内容与目的

综上所述，有关聚酯酰胺的研究仍集中在材料的合成及降解机制（包括水解、酶催化降解、微生物降解）的研究上。这些聚酯酰胺种类繁多，合成方法各异，但是一些方法或过于繁琐，或污染环境，又或只得较低分子量的物质。而本课题组的前期工作表明，在脂肪族聚酯酰胺的合成中加入少量多官能团文化剂，能有效提高产物的熔体粘度，缩短聚合反应时间，但是这方面的工作还不完善。而据目前所知，还没有研究者对脂肪族文化聚酯酰胺的结构和性能进行研究。因此本论文将在以下几个方面展开工作：

在脂肪族聚酯酰胺的合成中引入多官能度文化剂，如季戊四醇、丙三醇和酒石酸等，通过熔融缩聚法合成一系列基于己二酸、1,4-丁二醇、己二胺和己内酰胺的PEAs。本文将系统考察文化剂的类型、含量对聚酯酰胺的合成、组成结构、热性能、溶解性能和亲水性的影响，由此择出适宜的文化剂及合理用量。

其次，本论文将考察聚酯酰胺的水解降解行为及其影响因素（如温度、介质的pH值和材料尺寸等），测定PEAs在降解过程中的分子量变化和质量损失，利用FT-IR、¹H NMR、DSC、SEM等分析技术表征聚合物降解前后结构和性能的变化，提出聚酯酰胺的水解降解机制。同时本文将讨论文化链的引入对PEAs水解降解性能的影响。

考察线型及文化聚酯酰胺在自然环境中的降解行为，如暴露于高氧潮湿环境中和土壤掩埋过程中的分子量变化、组成结构变化等，并初步探索 PEAs 的微生物降解机理。

最后，为进一步优化脂肪族聚酯酰胺的性能及拓宽应用范围，本文将研究天然苎麻纤维/脂肪族聚酯酰胺复合材料的性能——旨在开发全生物降解高分子复合物。主要探讨苎麻纤维表面改性对复合材料界面粘合性能的影响，并考察复合物的热稳定性、亲水性和水解降解性能。

第二章 脂肪族文化聚酯酰胺的合成及性能

由脂肪族二元酸、二元胺和二元醇制备的聚酯酰胺已经被证明具有良好的力学性能和降解性能。在前人的研究中，基于上述单体的聚酯酰胺多以酰氯为中间体，用界面缩聚法而成，虽然该法可得到相当高分子量的聚合物，但是由于酰氯的环境污染问题，它只适用于少量的实验室合成。界面缩聚法所得聚酯酰胺的另一问题是产物为部分嵌段聚合物，与完全无规的聚酯酰胺相比，其降解性能大大降低[1]。

本章拟采用己二酸、1,4-丁二醇、己二胺和己内酰胺为单体，采用熔融缩聚法合成脂肪族聚酯酰胺。在共聚合中，加入少量的多官能团单体，即引入支化剂，则能明显改变反应进程，但至目前为止，还没有文化聚酯酰胺的性能研究见于报道。

本章将分别采用季戊四醇、丙三醇、酒石酸和柠檬酸为支化剂，研究支化结构及支化程度对聚合反应和产物性能的影响。

2.1 试验部分

2.1.1 试剂与仪器

己二酸 (adipic acid, AA, 分析纯, 天津博迪化工有限公司), 己二胺 (hexamethylene diamine, HMDA, 化学纯, 上海五联化工厂), 1,4-丁二醇 (1,4-butanediol, 1,4-BD, 分析纯, 成都科龙化工试剂有限公司), 己内酰胺 (caprolactam, CLM, 化学纯, 沈阳新西试剂厂), 季戊四醇 (pentaerythritol, PAT) 和丙三醇 (glycerol, GL) (均为分析纯产品, 天津博迪化工有限公司), 酒石酸 (tartaric acid, TA, 分析纯, 天津南开化工厂), 柠檬酸 (citric acid, 分析纯, 重庆东方试剂厂), 钛酸丁酯 ($Ti(OBu)_4$, 化学纯, 天津市化学试剂一厂), 三苯基膦 ($P(C_6H_5)_3$, 化学纯, 成都科龙化工试剂厂), 间甲酚 (m-cresol, 化学纯, 华东师范大学化工厂), 三氯甲烷 ($CHCl_3$, 分析纯, 天津博迪化工有限公司)。

FT-IR分析：聚合物的红外测试在NICOLET MX-1E傅立叶红外光谱仪上以KBr压片法测定。

1H NMR分析：聚合物的 1H NMR测试在德国Bruker公司产AV-300核磁共振谱仪上进行，以氘代氯仿和氘代甲醇的混合物作溶剂（氯仿与甲醇体积比为4:1），四甲基硅烷作内标，工作频率为300MHz。

DSC 分析：聚合物热性能分析在德国 TA 公司产 DSC 2910 上进行，从室温扫描至 240℃，升、降温速度皆为 10℃/min，聚合物升至熔点以上时停留 2 分钟以消除热历史，所有聚合物都在氮气保护下测定。

TGA/DTA 分析：聚合物热失重分析在 Perkin-Elmer 公司产的 PE TGA-7 上进行，从室温扫描至 600℃，升温速度为 10℃/min，所有样品皆在氮气保护下测定。

粘度：聚合物粘度在乌氏粘度计中测定，以间甲酚和氯仿为混合溶剂，间甲酚和氯仿的体积比为 1:10，测定温度为 30±0.1℃，溶液浓度约为 0.5g dL⁻¹。根据下式计算聚合物的特性粘数：

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\frac{t}{t_0} - 1 - \ln \frac{t}{t_0})}}{C} \quad (2-1)$$

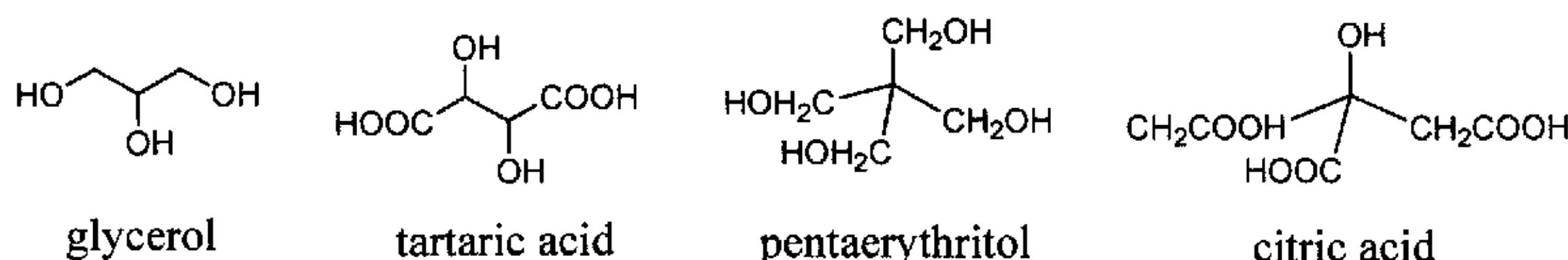
其中， t_0 为混合溶剂从粘度计管中流出的时间； t 为溶液从粘度计管中流出的时间； C 为聚合物溶液的浓度。

2. 1. 2 支化聚酯酰胺的合成

脂肪族聚酯酰胺的合成采用熔融缩聚法。一般地，在氮气保护下，将 39.0g (0.267mol) 己二酸，13.0g (0.144mol) 1,4-丁二醇，15.4g (0.132mol) 己二胺，12.0g (0.106mol) 己内酰胺以及预定量的支化剂加入到装有机械搅拌器、温度计和冷凝管的 150ml 四颈瓶中，加热升温至 140℃，回流 1 小时后，在 15 分钟内温度升至 200℃，反应 1 小时后，约有 9ml 的水被分出，此时加入催化剂钛酸丁酯（单体总量的 0.4%，并配成甲苯溶液），在 230℃ 继续反应 1 小时后，体系压力逐渐降至 5000Pa 以下，此后反应物的粘度逐渐升高，直至产物爬杆时出料，该过程视支化剂的种类和投料量而持续数小时不等。聚合物密封后，置于 P₂O₅ 干燥器中保存待用。

聚酯酰胺的纯化步骤如下：将聚合物溶于间甲酚和氯仿的混合溶剂中（体积比为 1:10），于丙酮中沉淀，得絮状沉淀物，该沉淀物用乙醇和丙酮洗涤数次后，置于 70℃ 真空烘箱中干燥 5 小时以上，得纯化物。

本文中分别以季戊四醇、丙三醇、酒石酸和柠檬酸为支化剂，它们的结构如 Scheme 2-1 所示。



Scheme 2-1 Branching agents used in the synthesis of branched PEAs.

季戊四醇的加入量由 0 逐次上升至 900mg，由此得到一系列季戊四醇支化的聚酯酰胺，分别命名为 LPEA（即线型聚酯酰胺）、PEAp2、PEAp4、PEAp5、PEAp6、PEAp8 和 PEAp10。同样地，支化剂丙三醇的用量由 144mg 上升至 720mg，酒石酸的用量由 180mg 上升至 720mg，将得到的两组高分子分别命名为 PEAg2~PEAg10 和 PEAt2~PEAt8。柠檬酸的用量为 750mg，为单体总量的 0.6%。

为便于比较各支化产物的性能，合成中各支化剂的用量保持一致，如：合成 PEAp2 中加入的季戊四醇与 PEAg2 中丙三醇的总羟基摩尔数相当。当酒石酸和柠檬酸为支化剂时，将分子中的羧基视作与羟基相同的可反应性官能团。

2. 1. 3 聚酯酰胺吸水性实验

将聚合物样品制成 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{mm}$ 左右的块状物，浸泡于 30℃蒸馏水中，每隔一段时间取出，用滤纸吸干表面水分后，称重（湿重），按下式计算聚合物的吸水率：

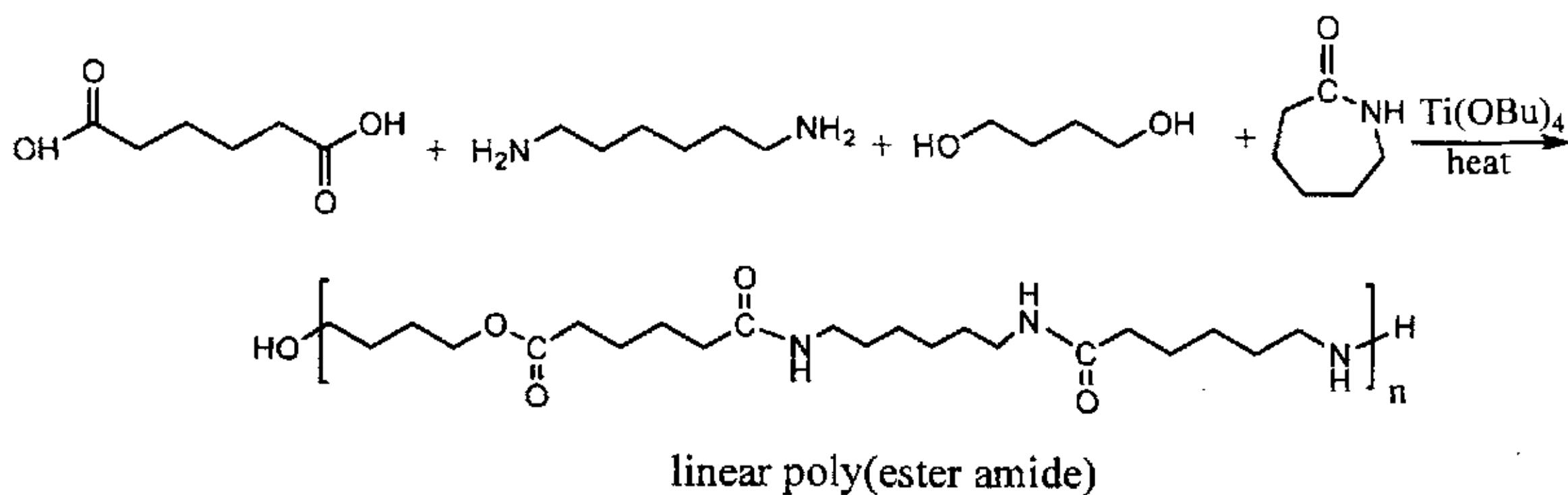
$$\text{Water absorption \%} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2-2)$$

式中， W_t 为聚合物的湿重， W_0 为聚合物的原始重量。

2. 2 实验结果与讨论

2. 2. 1 支化 PEAs 的合成

己二酸、己二胺、1,4-丁二醇和己内酰胺在熔融状态下发生缩聚反应，形成线型的共缩聚物——聚酯酰胺。当体系中加入少量具有2以上官能度的化合物时，如季戊四醇、丙三醇或酒石酸等，反应结果形成支链。线型PEA的合成反应如Scheme 2-2 所示。



Scheme 2-2 Synthesis of aliphatic poly(ester amide)s derived from adipic acid, 1,4-butanediol, hexamethylene diamine and caprolactam.

采用季戊四醇为化剂时，缩聚反应的参数及产物的一些基本性能列于Table 2-1中。

Table 2-1 Parameters for the synthesis of PEAs branched by pentaerythritol

Sample	PAT weight (mg)	PAT feed ratio (%)	PAT ratio to AA (mol%)	Reaction time ^a (hrs)	Yield (%)	$[\eta]$ (dL g ⁻¹)	color
LPEA	0	0	0	3 + 7	75	0.738	Dark
PEAp2	160	0.2	0.44	3 + 3	85	0.892	Brown
PEAp4	320	0.4	0.88	3 + 2.5	92	1.122	Brown
PEAp5	400	0.5	1.10	3 + 1.7	89	0.960	Yellow
PEAp6	480	0.6	1.32	3 + 1.3	88	1.156	Yellow
PEAp8	640	0.8	1.76	3 + 1	85	0.947	Pale
PEAp10	800	1.0	2.2	3 + 0.7	92	1.024	Pale

^aThe reaction was divided into two stages: firstly it was performed under constant pressure and kept for 3 hrs, then reacted at reduced pressure for the remaining time.

当加入季戊四醇后，真空反应阶段时产物熔体粘度上升较快，且随着化剂含量的增加，变化越快，这一现象可从产物爬杆所需的反应时间看出。当季戊四醇用量由0上升至1.0%时，反应时间也相应地由10小时缩短至3.7小时。由于反应时间的缩

短，产物的颜色由深褐色渐次变为浅白色，这可能是高温下发生的副反应减少所致，如酯键或酰胺键被氧化的反应、酯—酰胺交换反应等。

以丙三醇为文化剂的反应过程与季戊四醇相似，当丙三醇用量升至0.9%时，反应时间缩短至3.5小时（见Table 2-2）。

Table 2-2 Parameters for the synthesis of PEAs branched by glycerol

Sample	GL weight (mg)	GL feed ratio (%)	GL ratio to AA (mol%)	Reaction time (hrs)	Yield (%)	$[\eta]$ (dL g ⁻¹)	Color
LPEA	0	0	0	3 + 7	75	0.738	Dark
PEAg2	144	0.18	0.587	3 + 5.5	77	0.928	Brown
PEAg4	288	0.36	1.174	3 + 2.4	95	1.055	Yellow
PEAg6	432	0.54	1.761	3 + 1	88	1.023	Yellow
PEAg8	576	0.72	2.348	3 + 0.7	93	0.898	Pale
PEAg10	720	0.90	2.935	3 + 0.5	91	0.983	Pale

在缩聚反应体系中加入多官能度文化剂，易出现凝胶[2,3]。在本文中，己二酸、1,4-丁二醇和己二胺的起始官能团数的比值为：

$$\text{AA:1,4-BD:HMDA} = (0.267 \times 2) : (0.144 \times 2) : (0.132 \times 2) = 2.02 : 1.09 : 1$$

可见，1,4-丁二醇和己二胺的物质的量之和大于己二酸，故即使加入多羟基文化剂后，依据Carothers方程，反应也不会达到凝胶点。由于反应在高温高真空下进行，此时单体的挥发和副反应不可避免，平衡将会改变。在合成实验中发现，当季戊四醇和丙三醇的加入量分别为800mg和720mg时，反应产物中就有微量的凝胶产生（微凝胶含量不超过产物总量的1%）。当超过上述用量时，反应物在真空反应阶段产生大量凝胶。

因此，脂肪族文化聚酯酰胺的合成中，文化剂用量的控制是非常关键的，为避免凝胶的产生，季戊四醇和丙三醇的用量应分别控制在单体总量的1.0%和0.9%以内。

由季戊四醇和丙三醇文化得到的聚酯酰胺产物粘度分别列于两表中，同线型聚酯酰胺相比，文化产物分子量都有较大程度的提高，如丙三醇用量为0.36%时的产物粘度为1.055 dL g⁻¹，加入0.4%的季戊四醇时，产物粘度可达1.156 dL g⁻¹，而LPEA粘

度为 0.738 dL g^{-1} 。

很显然，反应时间的缩短和产物分子量的提高对实际生产是非常有意义的。

采用酒石酸为文化剂时，出现不同的反应现象，即加入酒石酸并不能显著提高产物分子量。从Table 2-3中可看出，当酒石酸用量由 $0.225\sim0.9\%$ 内变化时，产物粘度较低（低于 0.82 dL g^{-1} ），产物的熔体粘度皆不足以达到爬杆的程度。另外，产物呈深褐色，表明已发生了较严重的副反应。进一步提高酒石酸用量时，只能得到低分子量的齐聚物。

Table 2-3 Parameters for the synthesis of PEAs branched by tartaric acid

Sample	TA weight (mg)	TA feed ratio (%)	TA ratio to AA (mol%)	Reaction time (hrs)	Yield (%)	$[\eta]$ (dL g $^{-1}$)	Color
LPEA	0	0	0	3 + 7	75	0.738	Dark
PEAt2	180	0.225	0.44	3+5.5	90	0.798	Dark
PEAt4	360	0.45	0.88	3 + 5.5	93	0.78	Dark
PEAt6	540	0.675	1.32	3 + 4	91	0.812	Dark
PEAt8	720	0.9	1.76	3 + 4	89	0.806	Dark

当以含三羧基官能团的柠檬酸为文化剂时，得不到高分子量的聚合物。

由上面的分析可看出，由二元酸、二元醇和二元胺等单体制备脂肪族聚酯酰胺共聚物时，文化剂季戊四醇和丙三醇能有效提高产物分子量，而酒石酸和柠檬酸不适宜作这一反应的文化剂，这可能与羟基和羧基具有不同的反应性相关。

2. 2. 2PEAs 的 FT-IR 分析

对所得产物的结构用红外光谱进行了表征。Figure 2-1是线型聚酯酰胺LPEA的红外谱图。由图可见，LPEA在 1735 cm^{-1} 附近有一酯键羰基的特征吸收峰，在 1270 cm^{-1} 处有非对称的CO-O拉伸振动吸收带， 1170 cm^{-1} 处为C-O键的拉伸振动吸收带。在 1640 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 附近分别有一酰胺键羰基的特征吸收峰，即酰胺I带和酰胺II带，这初步表明聚合物分子中有酯和酰胺链段的存在。

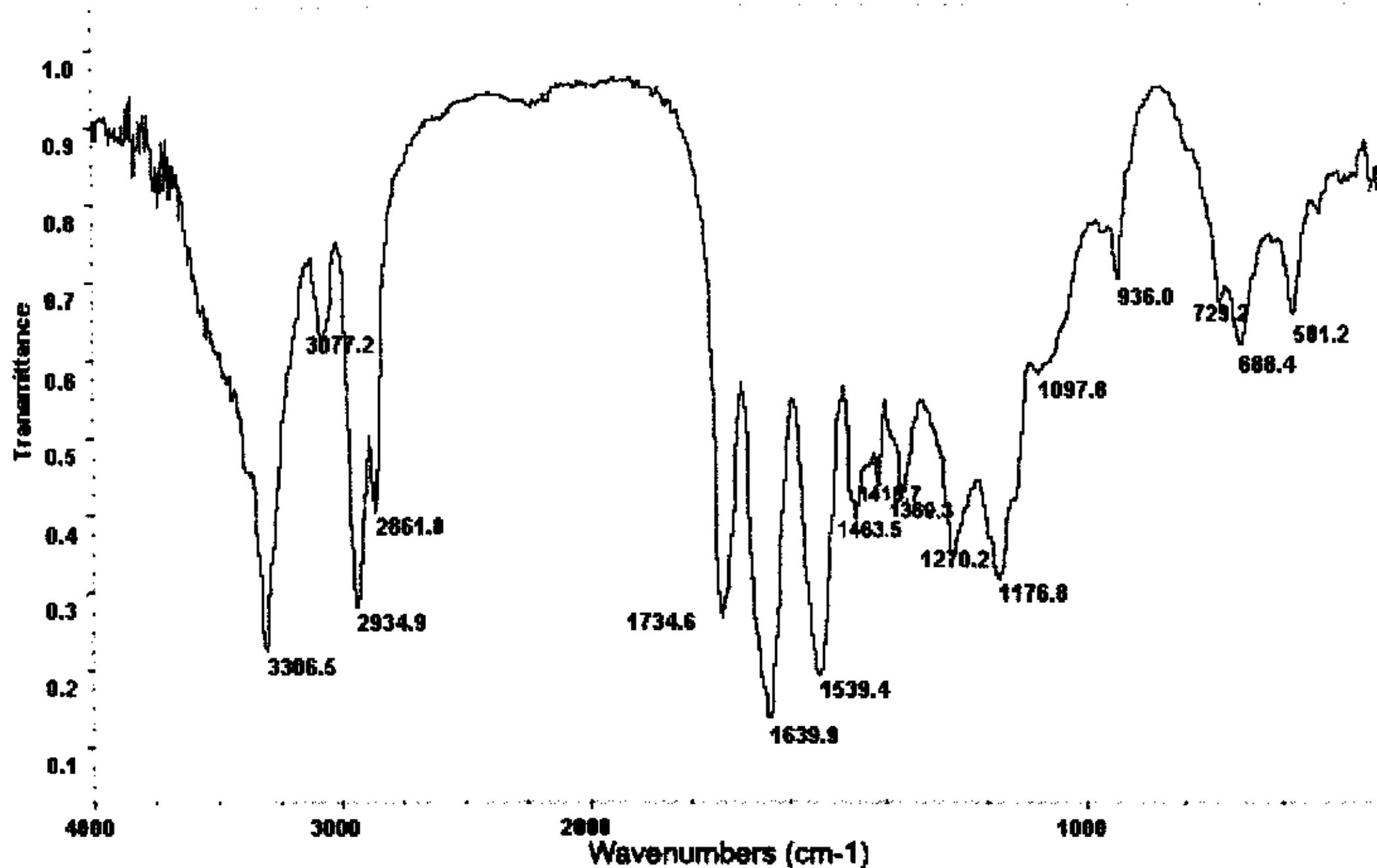
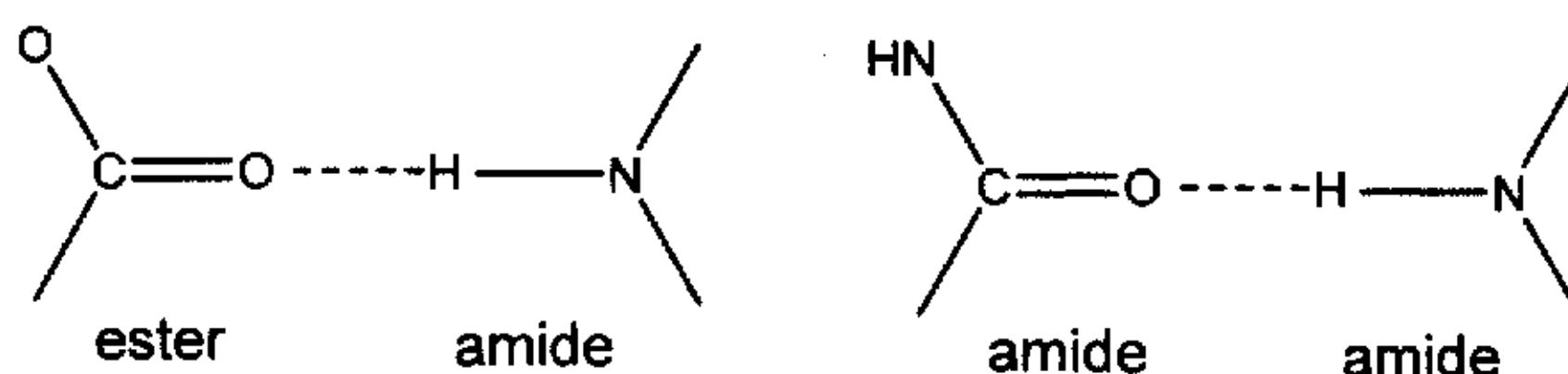


Figure 2-1 FT-IR spectra of LPEA.

LPEA在 3306 cm^{-1} 附近有一宽但是很强的吸收峰，并伴随有 3380 cm^{-1} 肩峰，据文献分析[4,5]，这两个峰分别是酰胺—酰胺间氢键和酰胺—酯间氢键（如Scheme 2-3所示）的N-H伸缩振动峰，从两个峰的相对大小可看出，氢键主要是以酰胺—酰胺间形成存在。



Scheme 2-3 two kinds of hydrogen bonds in poly(ester amide)s.

“自由”的酰胺（指未形成氢键的酰胺键）N-H伸缩振动带应在 3440 cm^{-1} 附近出现，Figure 2-1以及其他文化聚酯酰胺中均未发现这一吸收带，表明聚合物中自由存在的酰胺键极少。位于 3077 cm^{-1} 附近的较弱峰也被认为是酰胺N-H键的吸收谱带[1]。

各种文化聚酯酰胺具有与LPEA相似的红外吸收性质，见Figure 2-2。

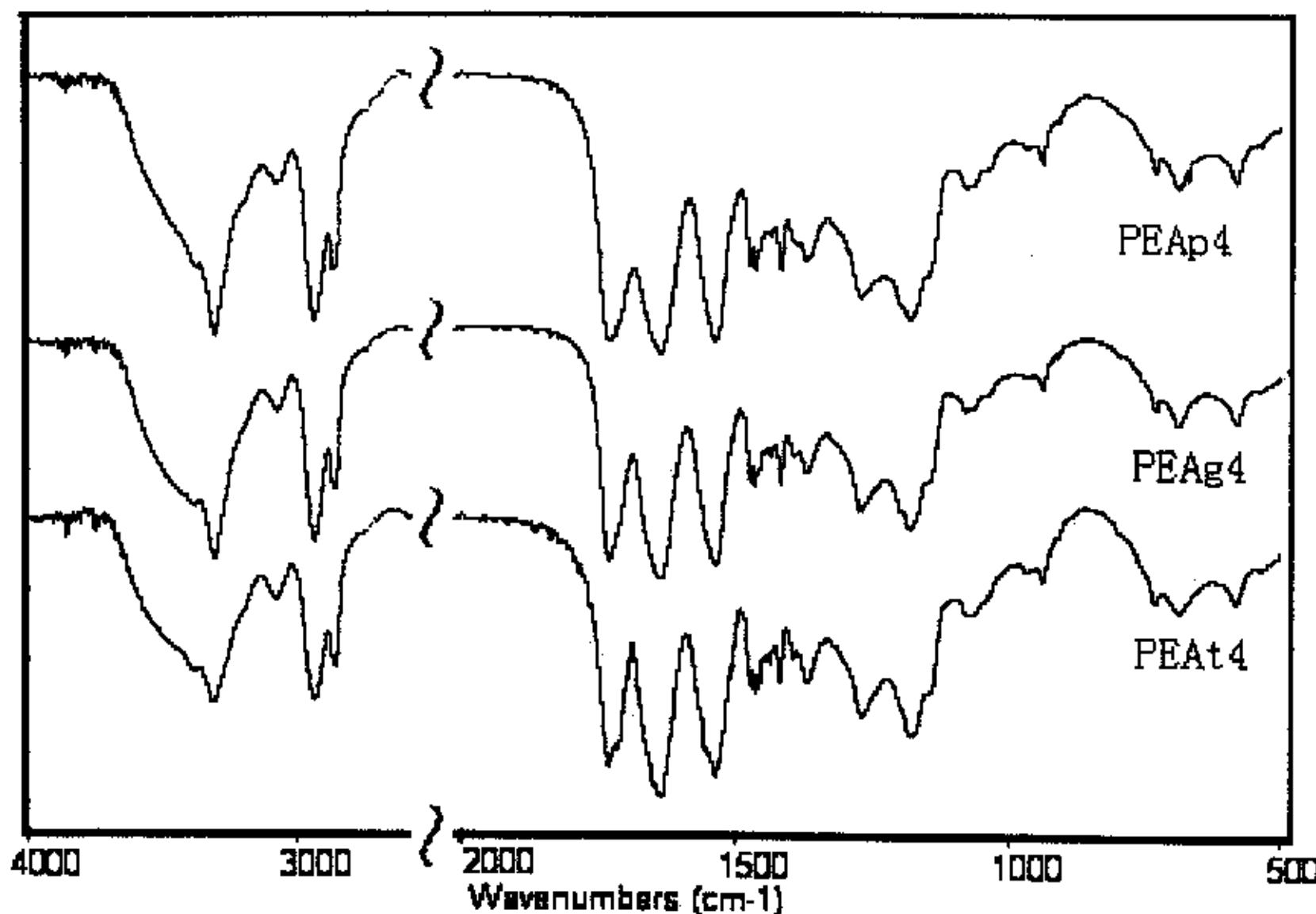
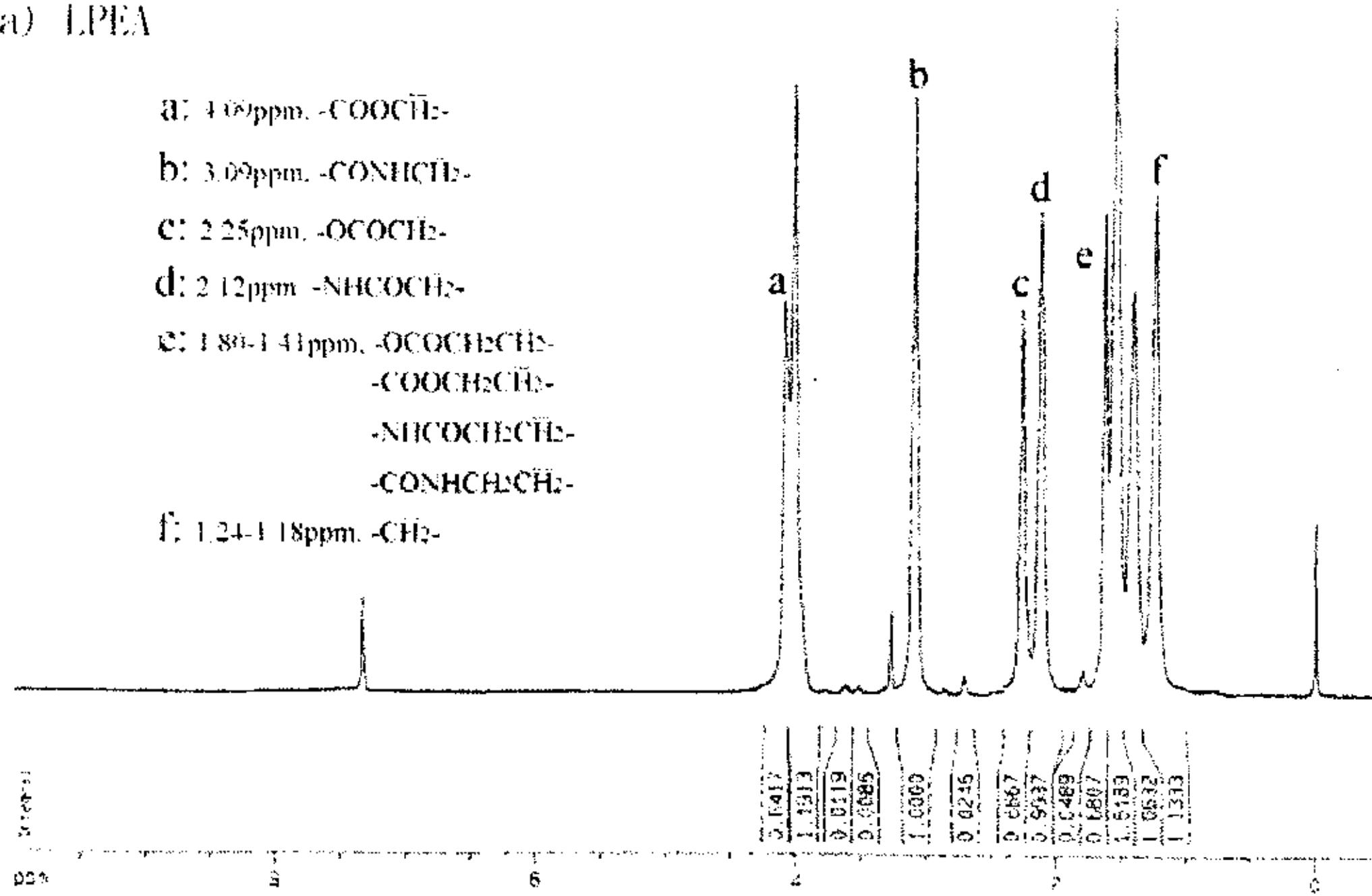


Figure 2-2 Typical FT-IR spectra of branched PEAs.

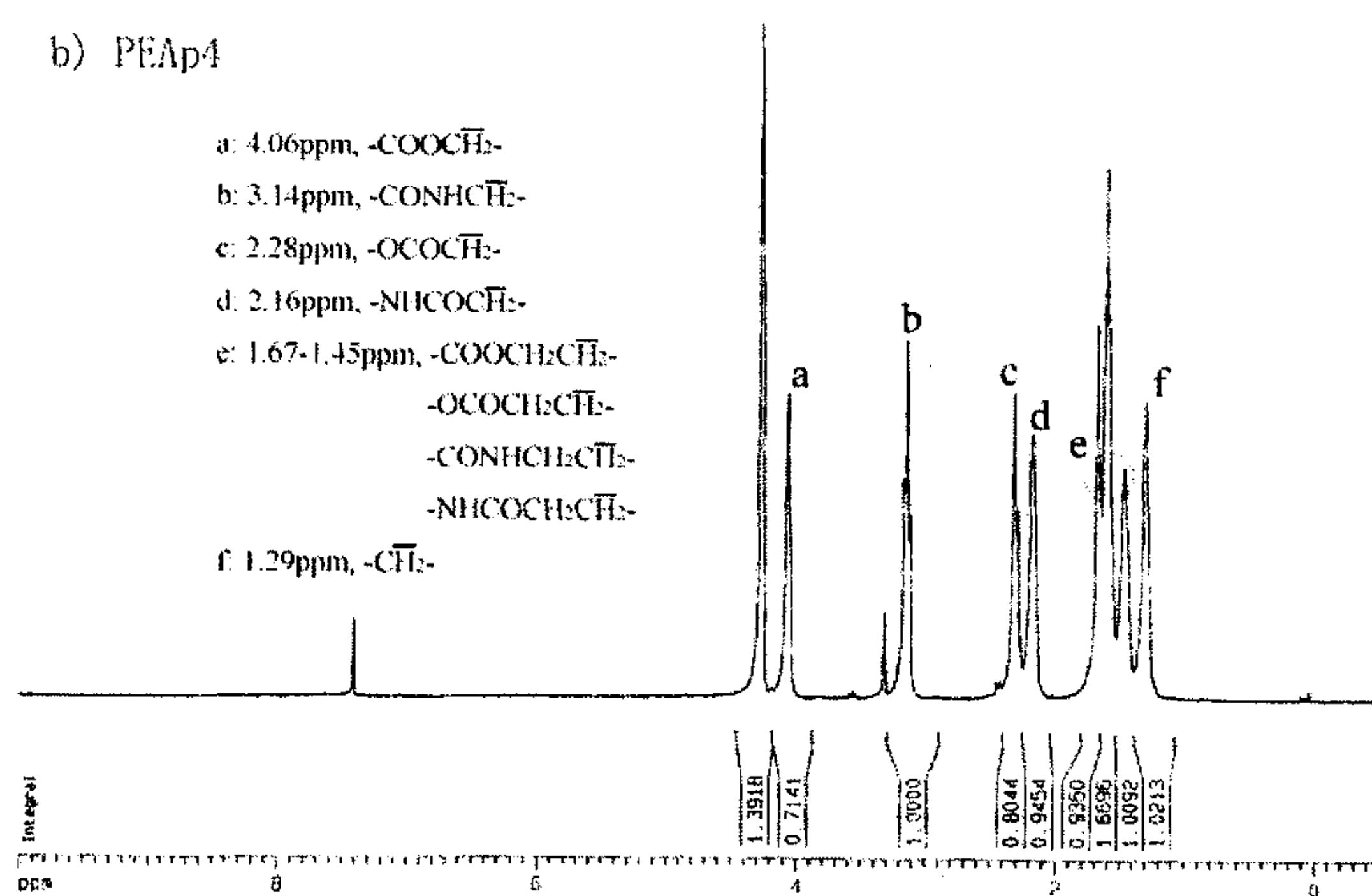
2. 2. 3 支化PEAs的¹H NMR分析

聚酯酰胺的¹H NMR谱图以及各峰归属如Figure2-3所示。主要的特征峰有：在4.05~4.10ppm内有一酯亚甲基氢原子(-COOCH₂-), 在图中标为a; 在3.09~3.14ppm内有一酰胺亚甲基氢原子(-CONH₂CH₂-), 标为b; 而酯羰基α—亚甲基的氢原子(-OCOCH₂-)位于2.25~2.35ppm内, 标为c; 酰胺羰基α—亚甲基峰(-NHCOCH₂-)位于2.12~2.16ppm内, 标为d。在核磁谱图中, 常可观察到在4.2ppm左右有一尖锐峰, 有可能是样品吸潮引起的。

a) LPEA



b) PEAp4



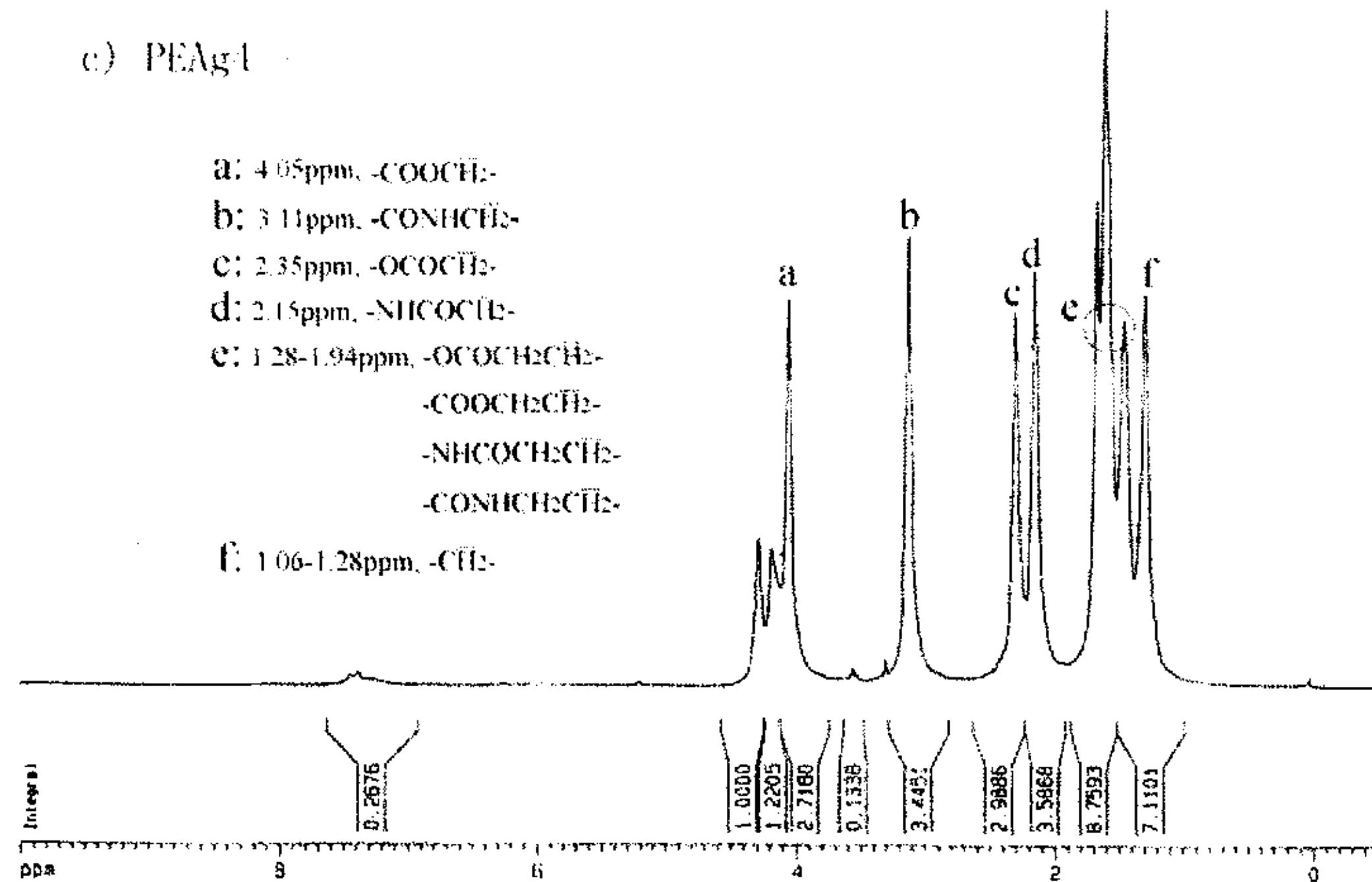


Figure 2-3 ¹H NMR spectra of LPEA, PEAp4 and PEA4, respectively.

上述四个峰面积的大小可以用来估算分子中酯 (ester linkages) 和酰胺链段 (amide linkages) 的含量比。以LPEA为例，计算聚合物ester/amide的含量比：
 $\text{ester/amide} = A_a/A_b = 0.6417/1.0000 \approx 0.642$ 或
 $\text{ester/amide} = A_c/A_d = 0.6667/0.9937 \approx 0.671$ 。

同样地，利用¹H NMR谱图可以计算季戊四醇文化聚酯酰胺系列聚合物和 PEA4 的ester/amide比值，结果列于Table 2-4 中。

Table 2-4 The ester/amide ratios of PEAs from ¹H NMR analysis

Sample	$A_{-\text{C(O)OCH}_2}/A_{-\text{C(O)NHCH}_2}$	$A_{-\text{OC(O)CH}_2}/A_{-\text{NHC(O)CH}_2}$	$A_{-\text{C(O)NHCH}_2}/A_{-\text{NHC(O)CH}_2}$ ^a
LPEA	0.642	0.671	1.006
PEAp4	0.714	0.752	0.984
PEAp8	0.747	0.802	0.987
PEAp10	0.769	0.806	1.018
PEAg4	0.789	0.833	0.960

^a Which indicated the reliability of ¹H NMR analysis results. Theoretically, the value of $A_{-\text{NHC(O)CH}_2}/A_{-\text{C(O)NHCH}_2}$ should be 1.

发现随着季戊四醇含量的升高，聚合物中 ester/amide 含量比也相应地升高。如前所述，随着文化剂含量的升高，聚合反应时间缩短，1,4-丁二醇挥发较少，因而产物中酯链段的含量相对增多。显然，这种结构上的变化会带来性能上的一些改变，如热性能和降解性能等都有明显改变。

2.2.4 支化 PEAs 的 DSC 分析

对所合成的PEAs的热性能用DSC技术进行了分析。DSC分析以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度从室温扫描至 250°C ，得到熔融曲线，停留短暂停时间以消除热历史后，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度降温，得到结晶曲线。

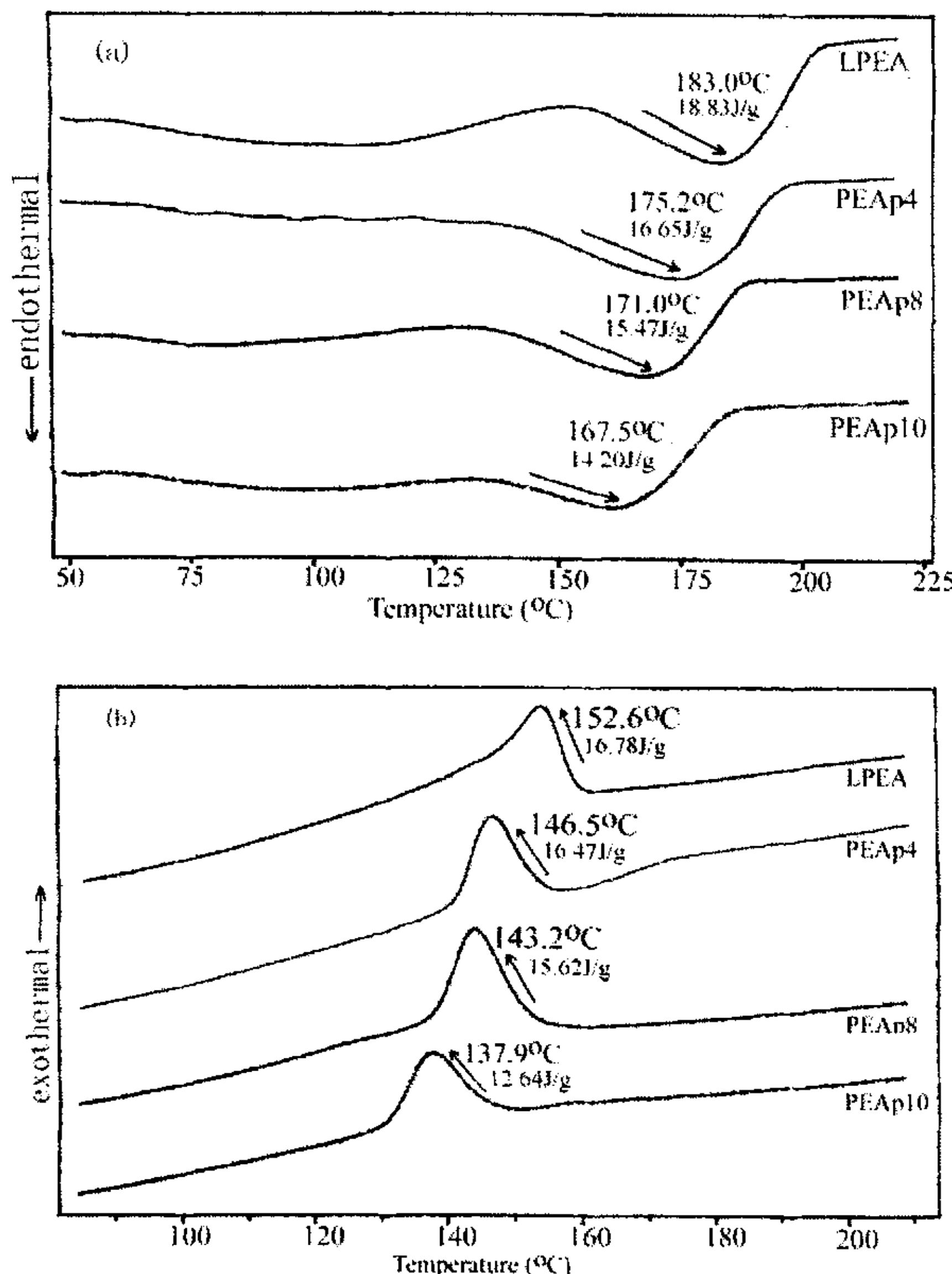


Figure 2-4 The DSC curves of PEAp_x: (a) heating; (b) cooling.

从Figure 2-4、2-5和2-6等可看出，所有的聚酯酰胺在熔融阶段中于150~200°C内有一较宽的熔融峰，冷却阶段在130~160°C内出现一明显的结晶峰。文献显示，不同序列结构的聚酯酰胺表现出不同的热过程：无规结构的聚酯酰胺只出现一个热转变，当酰胺链段含量高时，熔融温度落在典型的脂肪族聚酰胺的熔点范围之内（200°C以上），当酯链段含量高时，熔融温度落在典型的脂肪族聚酯的熔点范围之内（100°C以下）；交替聚酯酰胺也只有一个热转变，出现在聚酯和聚酰胺之间；而嵌段聚酯酰胺则有两个热转变，分别落在聚酯和聚酰胺的熔融温度范围内[6]。由本章所合成的聚酯酰胺只有一个熔融峰或结晶峰，表明所获得的聚酯酰胺为无规结构。另外，这些峰的所在的温度更加接近于聚酰胺（如尼龙66和尼龙6），而不是聚己二酸丁二酯（熔点约为58°C）[7]。

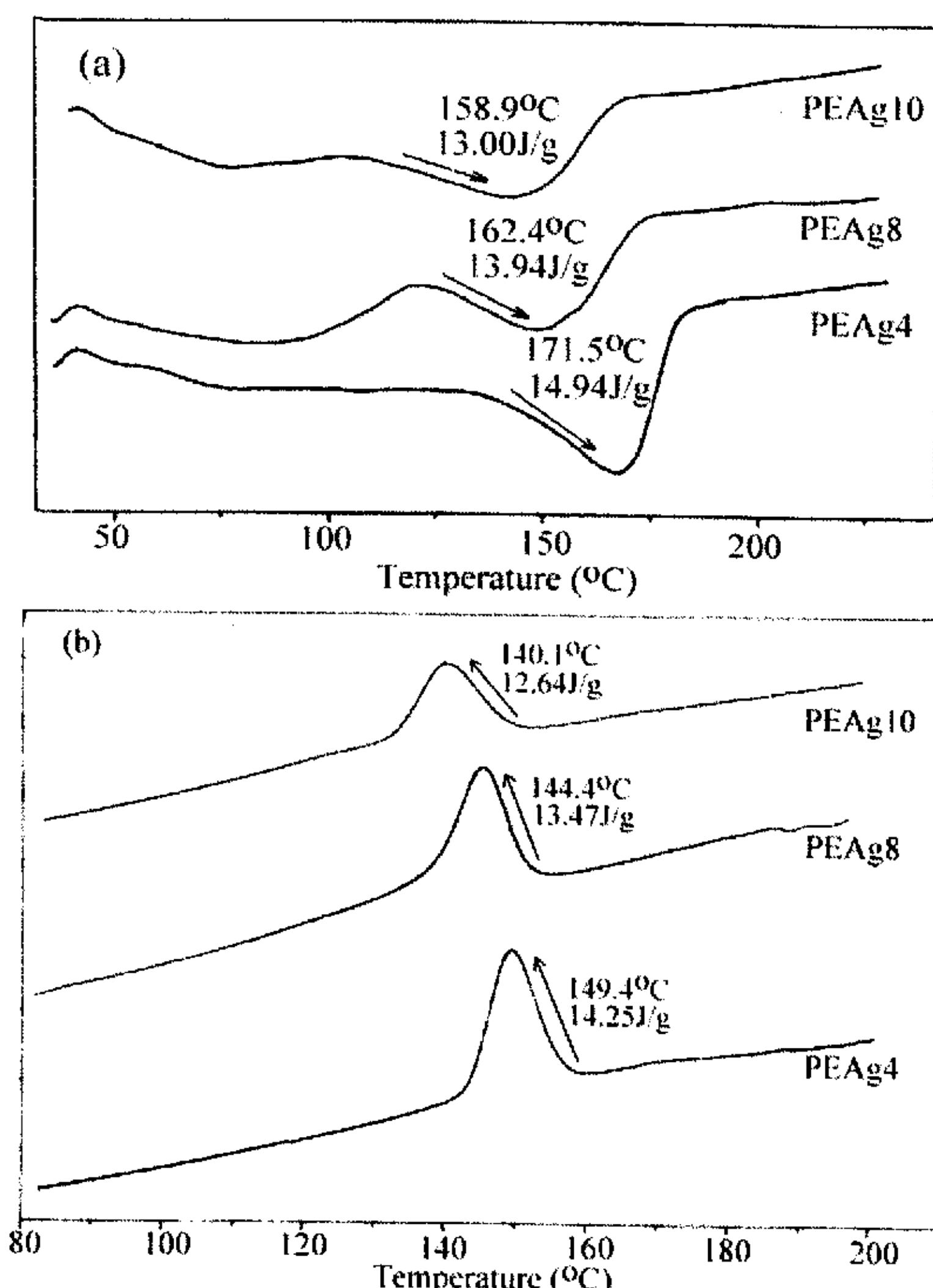


Figure 2-5 The DSC curves of PEA_{gx}: (a) heating; (b) cooling.

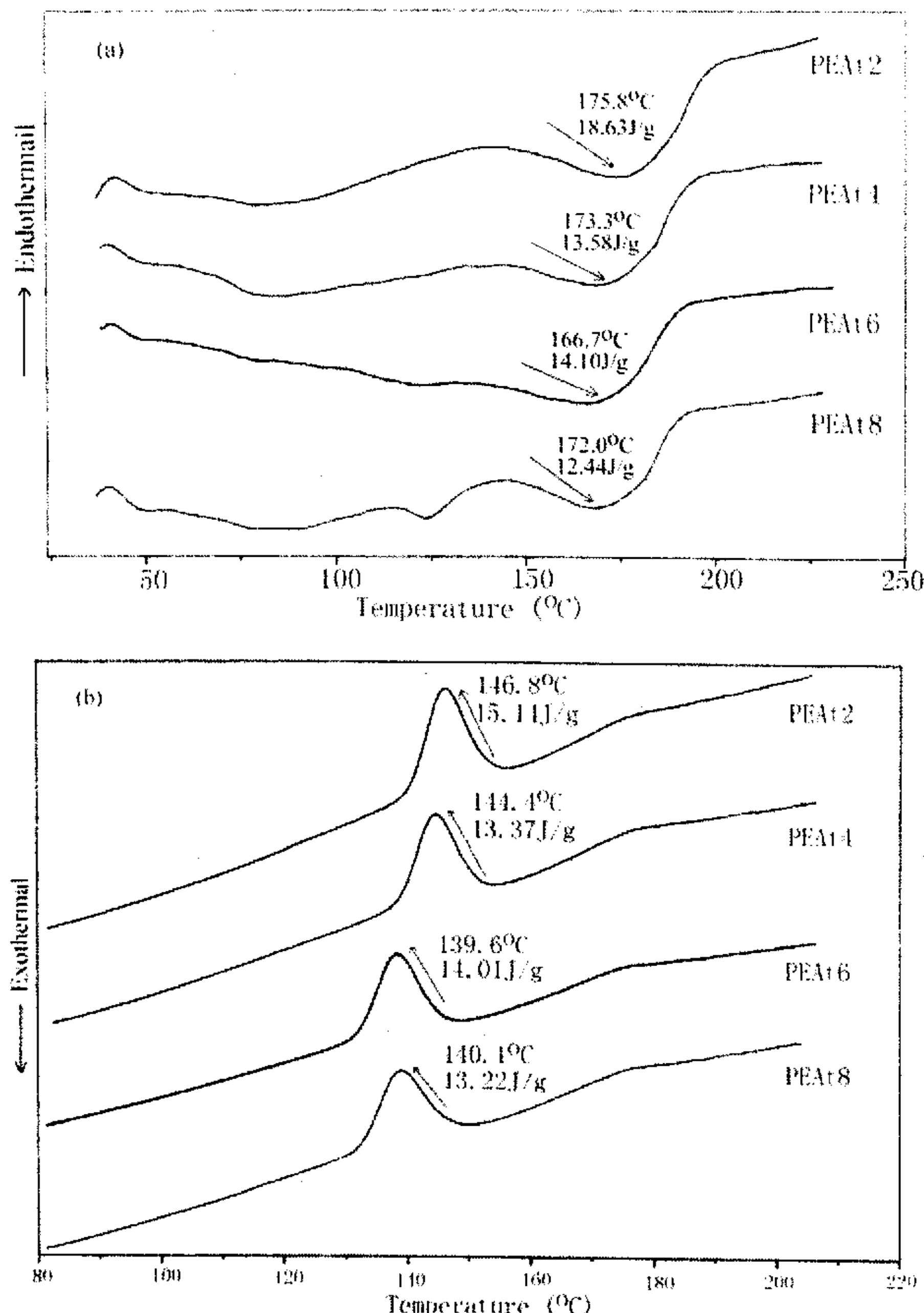


Figure 2-6 The DSC curves of PEAtx: (a) heating; (b) cooling.

对于所有的聚合物，随着文化剂含量的升高，结晶能力呈下降趋势，表明文化链的存在阻碍了分子链的规整排列。

2.2.5 支化PEAs的TG分析

以季戊四醇文化聚酯酰胺为例，研究文化链的引入对PEAs热稳定性的影响。将LPEA, PEAp4, PEAp8和PEAp10在氮气保护下从室温加热至600℃，记录过程中的

重量变化，得到Figure 2-7中所示的热失重曲线，热失重的一些典型温度见Table 2-5。

Table 2-5 Temperature for specific weight loss of branched PEAs, °C.

Sample	T _{d,start} ^a	T _{d,5%} ^b	T _{d,10%} ^b	T _{d,20%} ^b	T _{d,30%} ^b	T _{d,50%} ^b	T _{d,onset} ^c
LPEA	273.7	355.9	378.0	396.9	410.4	434.7	376.4
PEAp4	258.8	341.1	359.8	377.6	390.3	416.6	358.3
PEAp8	261.3	342.0	358.1	375.9	391.2	417.5	354.2
PEAp10	248.7	326.7	343.7	362.3	375.9	406.4	339.3

^a Start of weight loss.

^b Temperature where the weight loss is 5, 10, 15% and so on.

^c Start of weight loss according to the TGA curves.

由Table 2-5看出，线型聚合物约在270°C以上分解，而文化聚合物在250°C左右就开始分解，表明文化降低了PEA的热稳定性。所有的聚合物失重5%时的温度都高于320°C，表明PEAs有一定的热稳定性。

由DSC热分析可以看出，大部分聚合物熔化温度都处于170至180°C之间，因此理论上，该类聚合物的加工温度范围可选择在180至250°C的温度范围之内。但是研究发现，可生物降解聚合物在热加工过程中也不稳定，会发生严重的热降解，刘孝波等[8]分析了脂肪族聚酯酰胺在加工温度下的热降解，发现它的热解行为类似于尼龙66而不是聚酯，分子链中最易氧化的部位是酰胺氮原子α-亚甲基，同时稳定性还与端基有关，端羧基、端羟基的存在都会加速热氧降解。因此在能保证聚合物较好的流动性时，应尽量降低其加工温度以减少热降解，在实验过程中发现，聚酯酰胺的最佳加工温度范围为150至190°C（由50升反应釜所制备的PEA料，特性粘数[η]=0.758；熔融指数为1.66g/10min，在170°C，2.16kgs的条件下测试。）

由Table 2-6还可看出，文化度越高，聚合物对热越不稳定。高分子的文化链一般可分为长支链和短支链。无规分布的短支链的存在能破坏高分子链的规整性，使其难结晶；长支链的存在对结晶性能无显著影响。结合DSC分析结果可以认为，由本章介绍的合成方法所得的PEAs的支链大多为短链，这些短链的存在不仅使PEAs难以结晶，而文化链末端基数目的增多，聚合物发生降解的可能性增大。

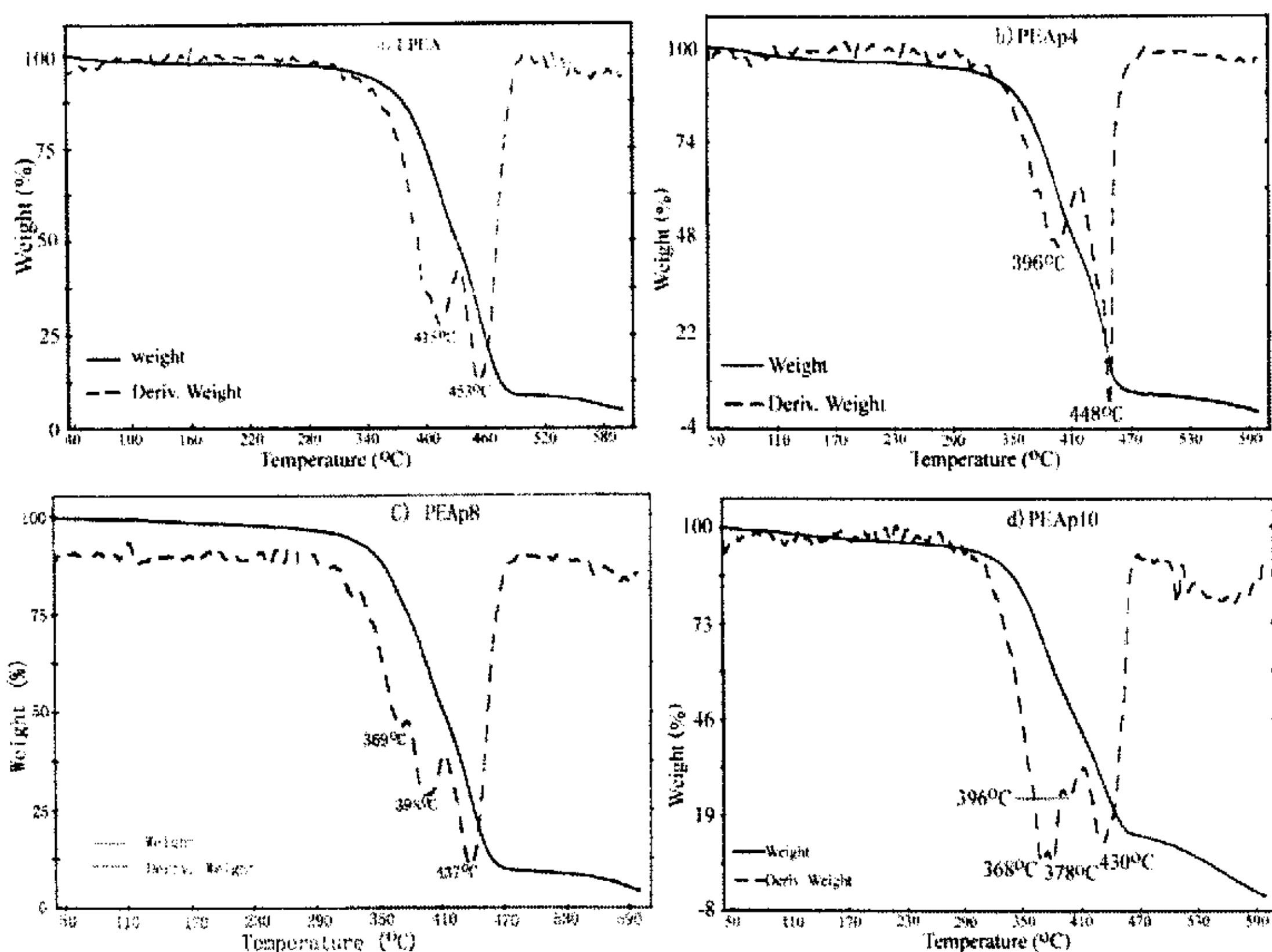


Figure 2-7 the TGA/DTA curves of PEAs branched by pentaerythritol.

聚合物的热失重及其微分曲线如Figure 2-7所示，无论是线型还是支化结构的聚酯酰胺，其微分曲线都显示出相邻着的二重或多重峰，我们认为较低温度下的重量损失是由于酯链段的热解引起的，而较高温度下的质量损失则是由于酰胺链段的热解引起的。

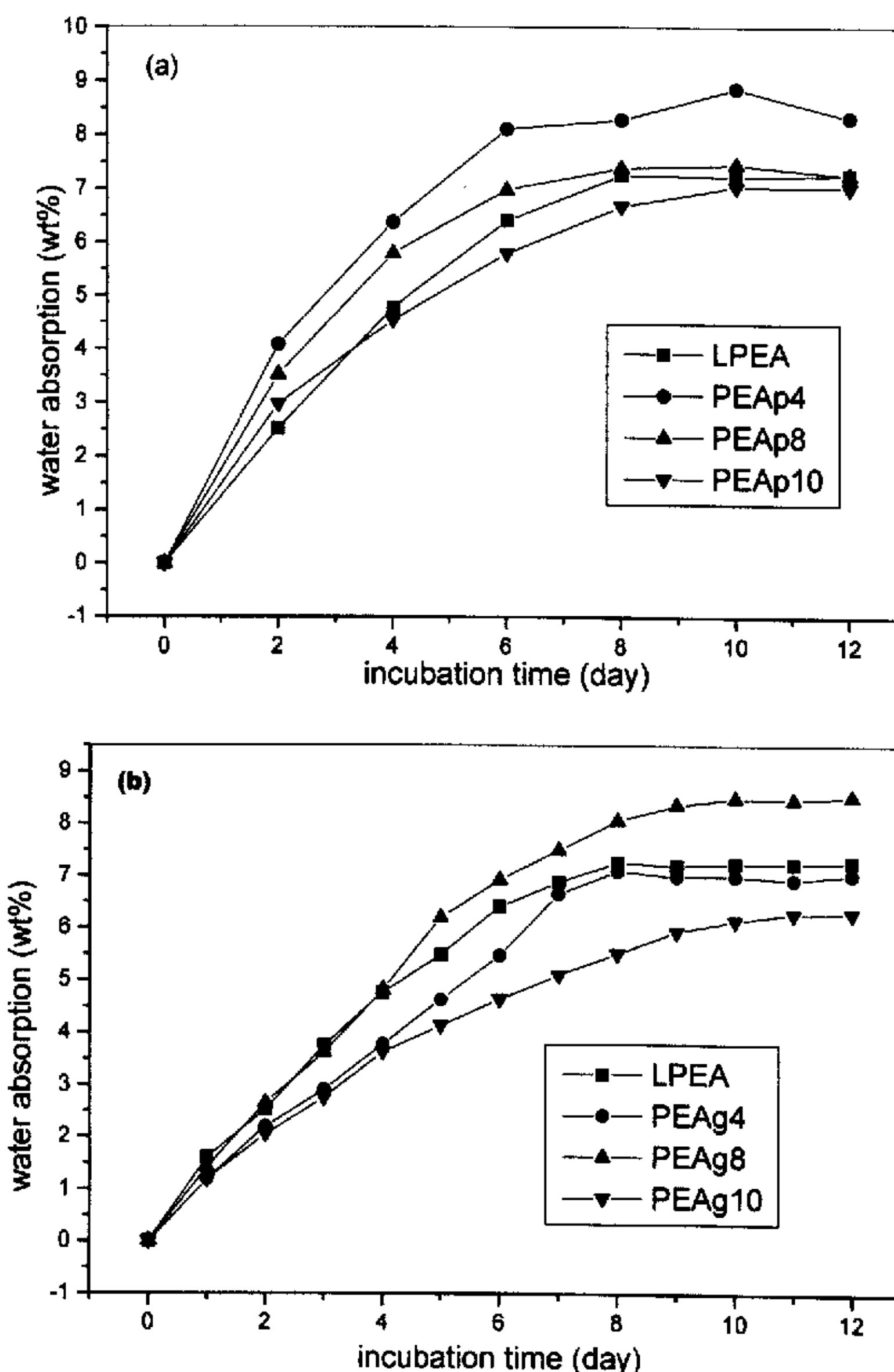
2.2.6 支化PEAs的溶解性能

脂肪族聚酯酰胺表现出与聚酰胺相似的溶解性能。所有的聚合物在室温下都可溶于间甲酚中，尽管聚酯和聚酰胺都易溶于甲酸中，但是聚酯酰胺在甲酸中的溶解性能并不好。甲酸溶液制备的膜厚度不均，起泡并有很多未溶解。氯仿是聚酯的良溶剂，但是不能溶解聚酯酰胺，当在其中加入少量间甲酚或甲醇后，则能够很好地溶解PEA，这两种溶液都能形成均匀透明的聚合物膜，由于甲醇挥发过快，成膜时表面易集结水分，因此选择氯仿和间甲酚的混合物（体积比10:1）作成膜溶剂。聚酯酰胺能溶于热的N,N-二甲基甲酰胺和二甲亚砜中，但冷却后成为冻胶物质。

2.2.7 支化 PEAs 的吸水性能

聚合物的亲水性是影响其水解降解性能的重要因素之一，一般来说，增强亲水性能则可改善聚合物的降解性能。共聚物的亲水性决定于其结构和组成，脂肪族聚酯酰胺中的酰胺链段一般被认为是亲水性的，而酯链段常被认为是憎水性的。分子主链中亚甲基数目也是影响因素之一。分子侧链上引入亲水性的甲氧基时，能大大增强亲水性，甚至有的聚合物能溶于热水中，如基于酒石酸的聚酯酰胺。

测量聚合物在纯水中的吸水率是衡量聚合物亲水性的一个简便方法。各支化聚酯酰胺(1mm 厚块状物)在 30℃ 纯水中的吸水平衡见 Figure 2-8。



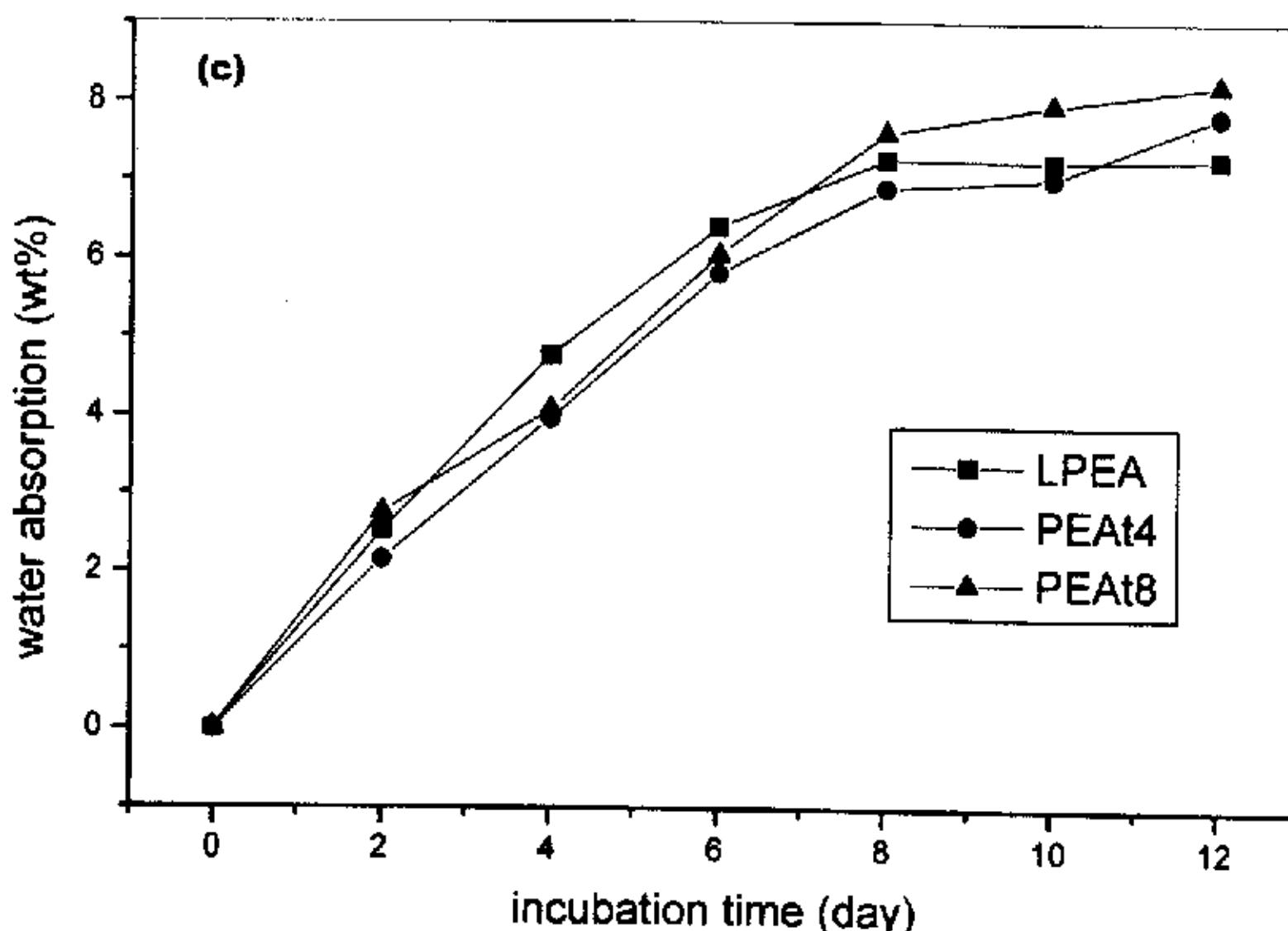


Figure 2-8 Water absorption of PEAs at 30°C. (a): PEAp_x; (b): PEAg_x; (c): PEAt_x.

由上图可见，各聚合物的吸水曲线相差无几，所有的聚合物约在 8 天后达到吸水平衡，吸水量小于 10%。表明这些聚合物在亲水性方面并无明显差别，这可能是由于聚合物在结构和组成上变化不大的缘故。

2.3 本章小结

采用熔融聚合法，分别以季戊四醇、丙三醇、酒石酸和柠檬酸为文化剂，以己二酸、1, 4-丁二醇、己二胺和己内酰胺为单体合成了PEAp_x、PEAg_x和PEAt_x三个系列的文化聚酯酰胺，并对其结构、热性能和溶解性能进行了分析。以柠檬酸作文化剂时，得不到高分子量的聚合物。

结果表明，季戊四醇和丙三醇的加入能很好地提高熔体粘度，大大缩短反应时间，提高产物分子量。这对聚酯酰胺的合成是有促进作用的，酒石酸效果不明显，因此季戊四醇和丙三醇是理想的文化剂。合适的季戊四醇和丙三醇加入量分别不能超过单体总量的1.0%和0.9%。

FT-IR表明聚合物分子间存在两种氢键：酯-酰胺间氢键和酰胺-酰胺间氢键。¹H NMR表明聚合物中的酯/酰胺链段的含量比随着文化剂量的升高而升高。

DSC分析表明所合成的PEAs是一类无规结构的共聚物，仅有一个熔融峰和一结晶峰，熔融和结晶温度介于相应的聚酯和聚酰胺之间，聚合物的结晶度较低。随着

文化剂量的升高，PEAs的熔点和结晶温度呈下降趋势，结晶度再次降低，初步表明聚合物的文化是一种短链结构，且随着文化剂含量的升高，文化链数目增多。

TG分析显示，随着文化剂含量的升高，热稳定性下降。进一步表明聚合物是短链文化结构。聚合物熔点处于180℃以下，而热分解始于250℃以上，因此在PEA的熔融温度以上，热分解温度以下有一个较为宽广的加工温度区间，这保证了聚合物良好的加工性能，最佳的熔融加工温区为150~190℃。

聚合物的溶解性能类似于聚酰胺类聚合物，可溶于间甲酚和甲酸等，也能溶于加有少量间甲酚或甲醇的氯仿溶液。

PEAs的平衡吸水率在10%以下，文化对聚酯酰胺亲水性影响甚微。

第三章 脂肪族文化聚酯酰胺水解降解性能研究

目前，对可生物降解聚合物的降解研究得较深入的是聚酯类，这类聚合物的水解降解主要表现为酯键的断裂[1,2]。降解方式主要有两种：表面降解（或非均相降解）和本体降解（均相降解），一些快速降解的聚合物如聚酸酐和聚原酸酯等是以表面降解的方式进行的[3]，而聚乳酸、聚己内酯等是以本体降解的方式进行的。

本章首先研究脂肪族线型聚酯酰胺在各种环境中的水解降解行为及其影响因素。在此基础上，再研究支化链的引入对降解性能的影响。

3.1 试验部分

3.1.1 试剂与仪器

线型聚酯酰胺（LPEA）以及季戊四醇、丙三醇和酒石酸分别支化的聚酯酰胺（PEAp_x，PEAg_x和PEAt_x），自制，性能见第二章。磷酸氢二钠（Na₂HPO₄）和磷酸二氢钠（NaH₂PO₄）（皆为分析纯，成都化学试剂厂），柠檬酸（citric acid，分析纯，重庆东方试剂厂），氢氧化钠（NaOH，分析纯，汕头市光华化学厂），氯化钾（KCl，分析纯，广东汕头新宁化工厂），叠氮化钠（NaN₃，分析纯，沈阳化学试剂厂）。

pH值为3.0的citric acid-Na₂HPO₄缓冲溶液、pH值为7.0的Na₂HPO₄-NaH₂PO₄缓冲溶液、pH值为11.0的NaH₂PO₄-NaOH缓冲溶液的配制参考相关文献[4]。在配制好的缓冲溶液中加入0.03%的叠氮化钠，以防止微生物的生成。

降解样品的粘度测定同第二章。

FT-IR和¹H NMR测试同第二章。当聚酯酰胺在水溶液中降解一段时间后，不能溶于1:4体积比的氘代甲醇和氘代三氯甲烷混合溶剂中，此时将它们的体积比改为6:1，以作¹H NMR分析。

降解样品的DSC分析：于Perkin-Elmer DSC 7.0的分析仪器上进行，从室温加热至250℃得升温曲线，保留2分钟消除热历史，再降至室温得降温曲线，升、降温速率皆为10℃/min，样品在氮气保护下测定。

pH计：PHS-25型酸度计，上海精密仪器有限公司产。

SEM分析：Amray-1000型扫描电子显微镜，美国Amray公司产。

3.1.2 聚酯酰胺膜的制备

将聚合物溶于间甲酚和三氯甲烷的混合溶剂中（体积比为 1:10），将所得澄清溶液倾倒至平板玻璃上，于室温下通风厨中阴干，再在 70℃普通烘箱中放置 48 小时，最后再在 70℃真空烘箱中烘 5 小时以上。取出后，冷却放入水中浸泡半小时，用刀片慢慢取下聚酯酰胺膜，游标卡尺测厚度约 70 μm 。该膜放置于 P₂O₅ 干燥器中待用。所得的 LPEA、季戊四醇和丙三醇文化的 PEAs 膜表面光滑平整，有较好的力学强度，但酒石酸文化的 PEAs 虽然能成膜，但力学性能不理想。

3.1.3 聚酯酰胺膜的碱液降解

将聚合物膜裁剪成 1 cm × 1 cm 大小块状，放置于 80 ml pH 11.0 的 NaOH 溶液中，在不同温度下降解（如 37, 50 和 80℃）。每隔一段时间后取出膜样品，蒸馏水洗涤数次，70℃真空烘箱中干燥至恒重，称重并测粘度。为保持碱液 pH 值不变，每隔两天换一次降解溶液。

3.1.4 聚酯酰胺膜的水解降解

将聚合物膜裁剪成 1 cm × 1 cm 大小块状，分别放置于 30 ml pH 7.0 的 Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ 缓冲溶液、pH 3.0 的 Citric acid-Na₂HPO₄ 缓冲溶液和 pH 11.0 的 Na₂HPO₄-NaOH 缓冲溶液中，于 37℃ 下降解。每隔一段时间后取出膜样品，蒸馏水洗涤数次，70℃ 真空烘箱中干燥至恒重，称重并测粘度。为保持降解液 pH 值不变，每隔一周换一次降解溶液。

3.1.5 聚酯酰胺膜在 KCl 溶液中的降解

配制 0.01M 的 KCl 水溶液并加入 0.03% 的叠氮化钠，将约 200mg 的聚酯酰胺膜放置于 25ml 的盐溶液中，石蜡密封，另备空白液一瓶，石蜡密封后同时放置入 37℃ 的恒温水槽中。每隔一段时间取出，用精密 pH 计测溶液的 pH 值。

3.2 实验结果与讨论

3.2.1 LPEA 水解降解行为及其影响因素

3.2.1.1 pH 值影响

Figure 3-1 是 LPEA 薄膜在不同 pH 值环境中的质量损失情况。由图可看出，LPEA 在碱性环境中质量下降最快，酸性次之，中性最慢。值得提出的是，对于不同结构的 PEAs 具有不同的规律，如钱志勇[5]发现其合成的 PEA 的质量损失随降解溶液 pH 值的增大而升高，这有可能是降解产物在不同溶液中的溶解度不同造成的。

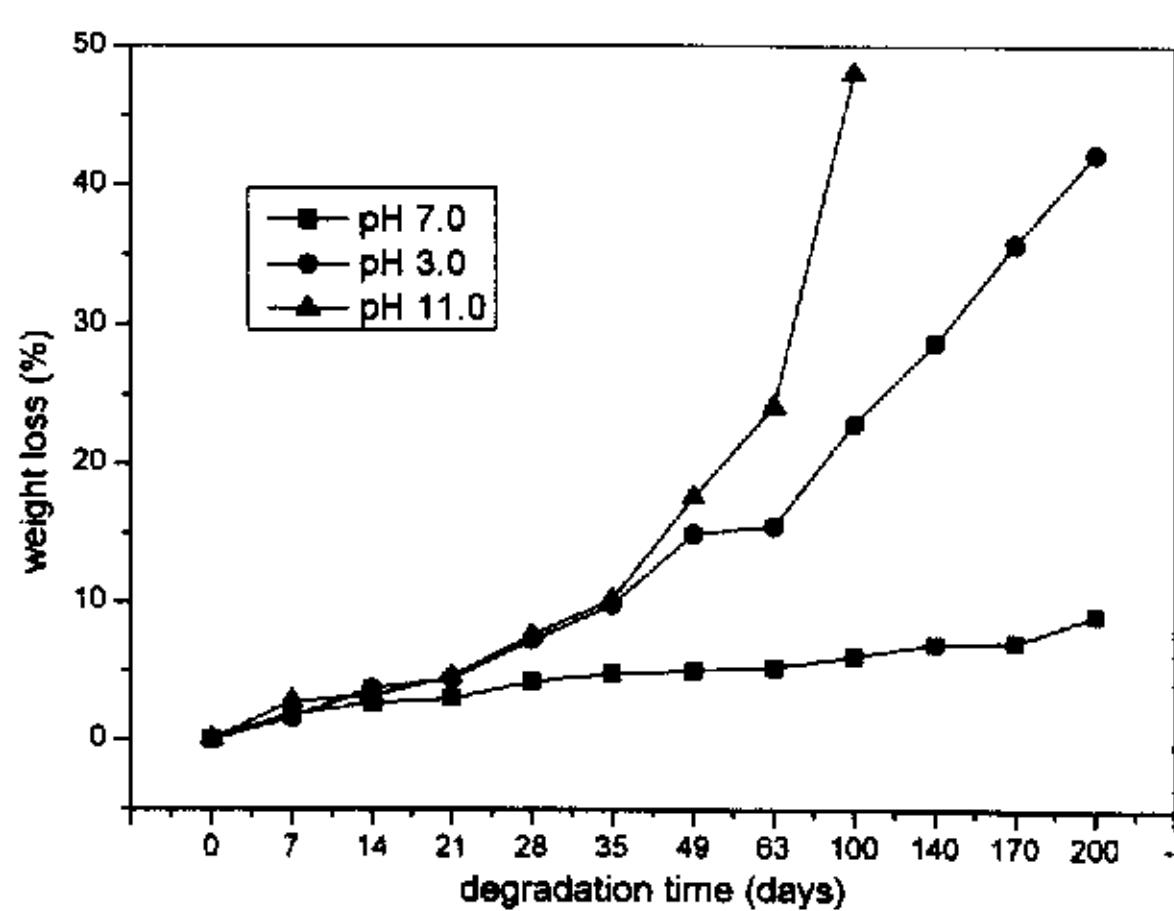


Figure 3-1 Weight loss of LPEA films in different pH media at 37 °C.

3.2.1.2 温度的影响

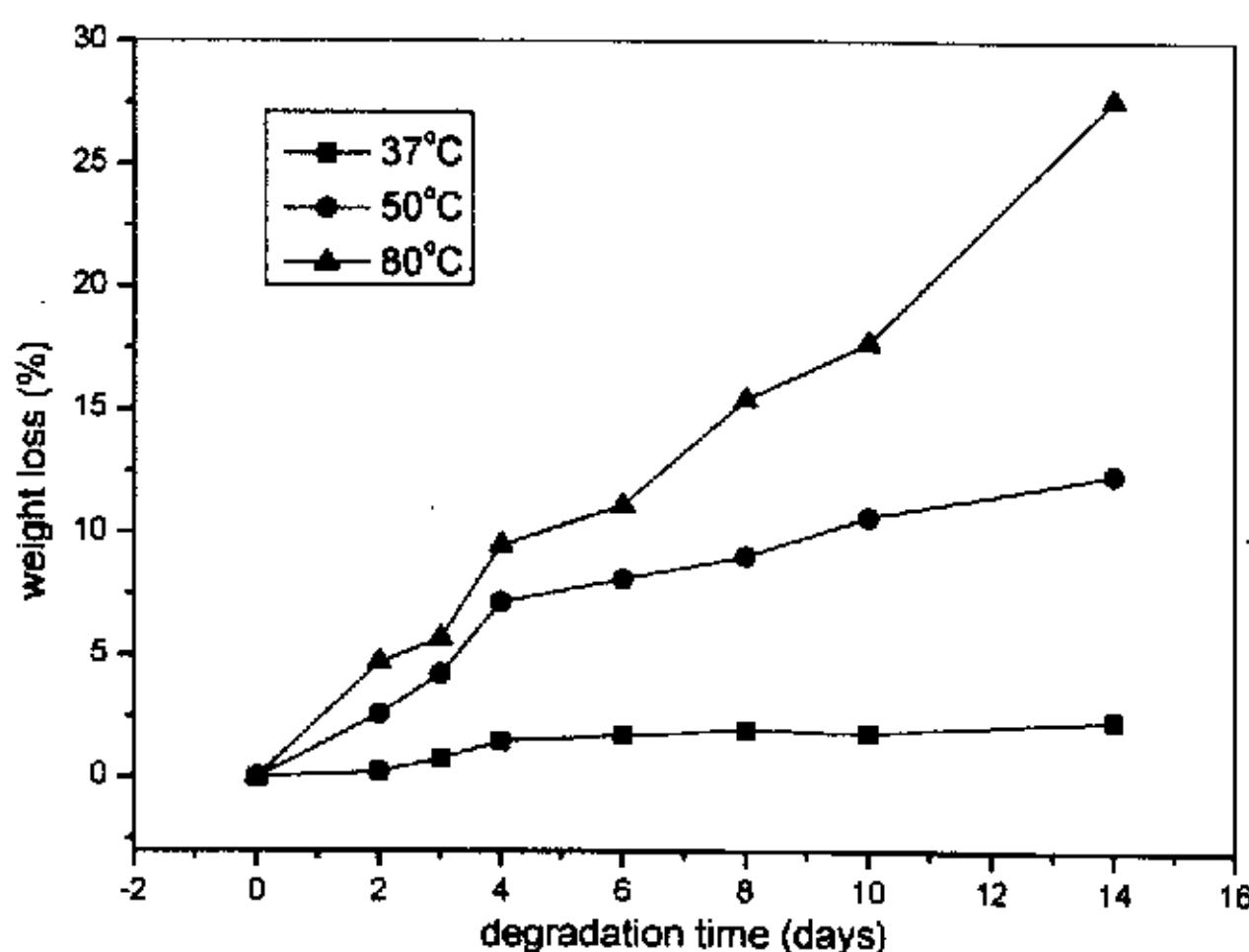


Figure 3-2 Weight loss of LPEA films in pH 11.0 NaOH at different temperature.

Figure 3-2 是 LPEA 薄膜在不同温度下的质量损失情况。随着温度的升高，降解速率增大。

3.2.1.3 样品尺寸的影响

考察了 LPEA 膜和块状样品（厚约 1 mm）在 pH 7.0, 37°C 缓冲溶液中的粘度随时间变化如 Figure 3-3 所示。可以发现，样品较厚时粘度下降速率较慢。实际上，对于本体降解的高分子，降解在表面和内部同时发生。当样品较厚时，内部的降解残留物不易扩散出来，会影响到高分子的分子量及其分布。

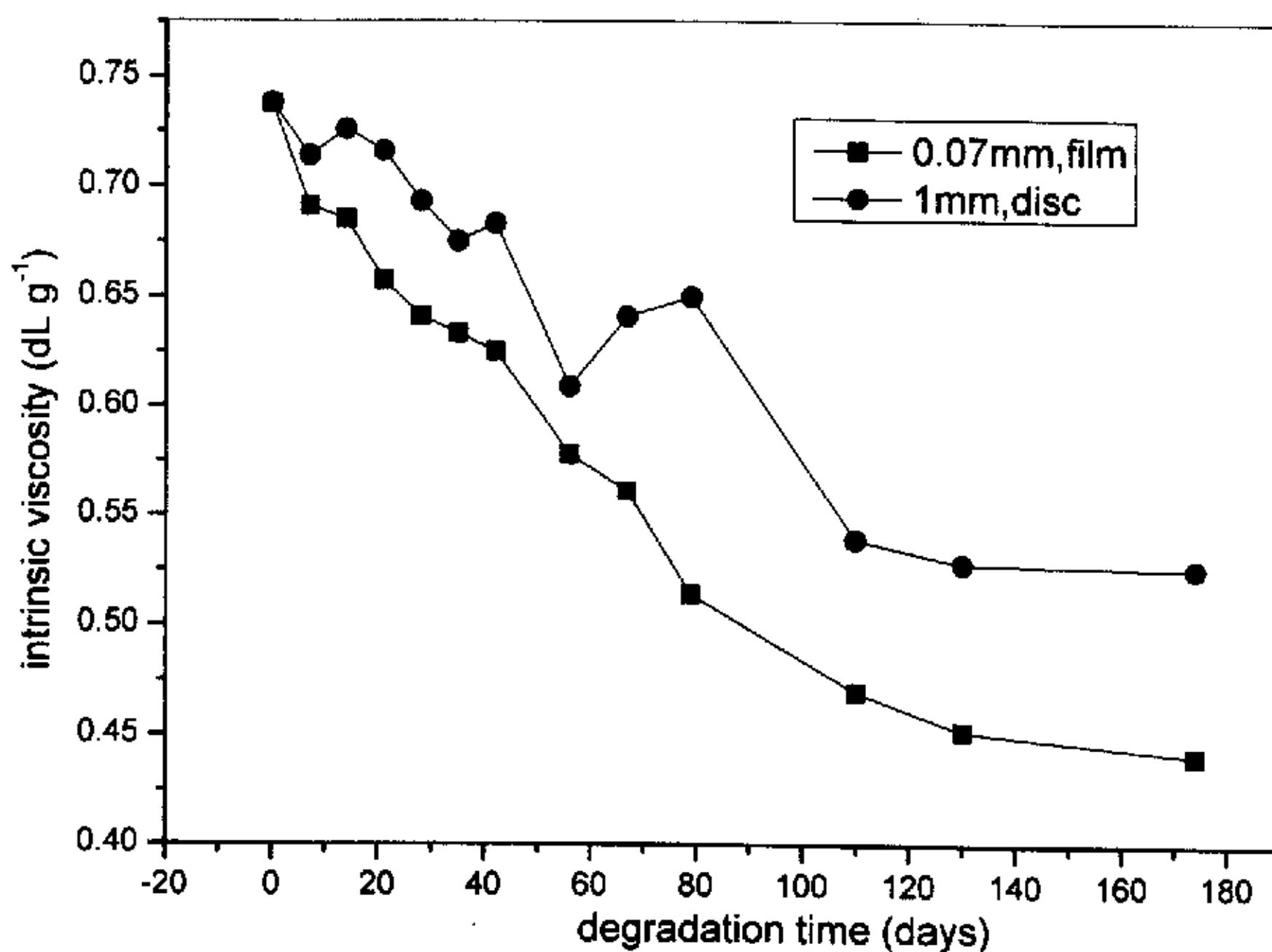


Figure 3-3 intrinsic viscosity of LPEA film or disc in pH 7.0 PBS at 37°C.

通过以上分析，可知介质的 pH 值、温度和样品厚度会对聚酯酰胺的水解降解行为产生很大影响。一般地，介质的酸碱性和温度越高，样品越薄，PEAs 的降解速度越大。酸、碱都能催化 PEAs 的降解。

具有支化结构的聚酯酰胺，除受这些环境因素的影响外，自身结构的变化也对其降解行为产生影响。为快速了解支化对聚合物降解的影响，我们首先研究了各支化聚酯酰胺在 80°C、pH 11.0 的 NaOH 溶液中的降解行为。

3. 2. 2PEAs 的碱液降解行为

各 PEAs 薄膜在碱液中的粘度变化分别见 Figure 3-4 (a)、(b)和(c)。

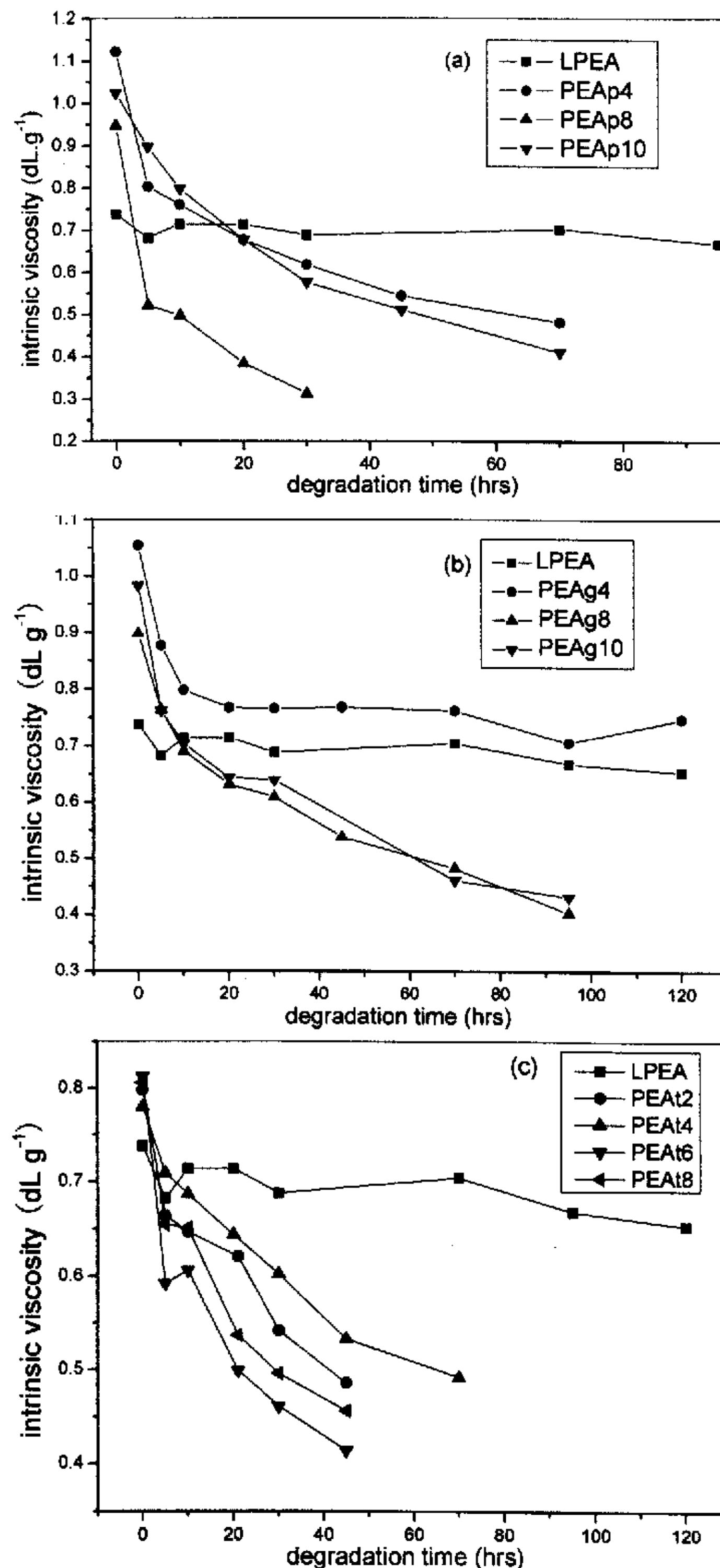


Figure 3-4 intrinsic viscosity of PEAs films in pH 11.0 NaOH at 80 °C. (a): PEApx; (b): PEAgx and (c): PEAtx.

支化聚酯酰胺在这种极性环境中分子量下降很快，而线型聚酯酰胺的粘度在 120 小时内变化不大。无论使用何种支化剂，PEAs 的降解速度随支化剂含量的升高而加快，在三种支化剂中，酒石酸在碱液中的降解显示最快的降解速度。

由于各种支化剂的碱液降解表现出相似的规律，因此可以选择几种典型的支化聚酯酰胺进行常规水解，即在 37℃，pH 7.0 的磷酸盐缓冲溶液（PBS）中的降解研究。

3.2.3 PEAs 的水解降解行为

3.2.3.1 粘度变化和质量损失

首先测定了 LPEA、PEAgx 系列、PEAp4 和 PEAt4 在 37℃，pH 7.0 的 PBS 溶液中粘度下降的情况，Figure 3-5 显示了支化剂含量对 PEAs 水解降解性能的影响，Figure 3-6 显示了支化剂种类对 PEAs 降解的影响。

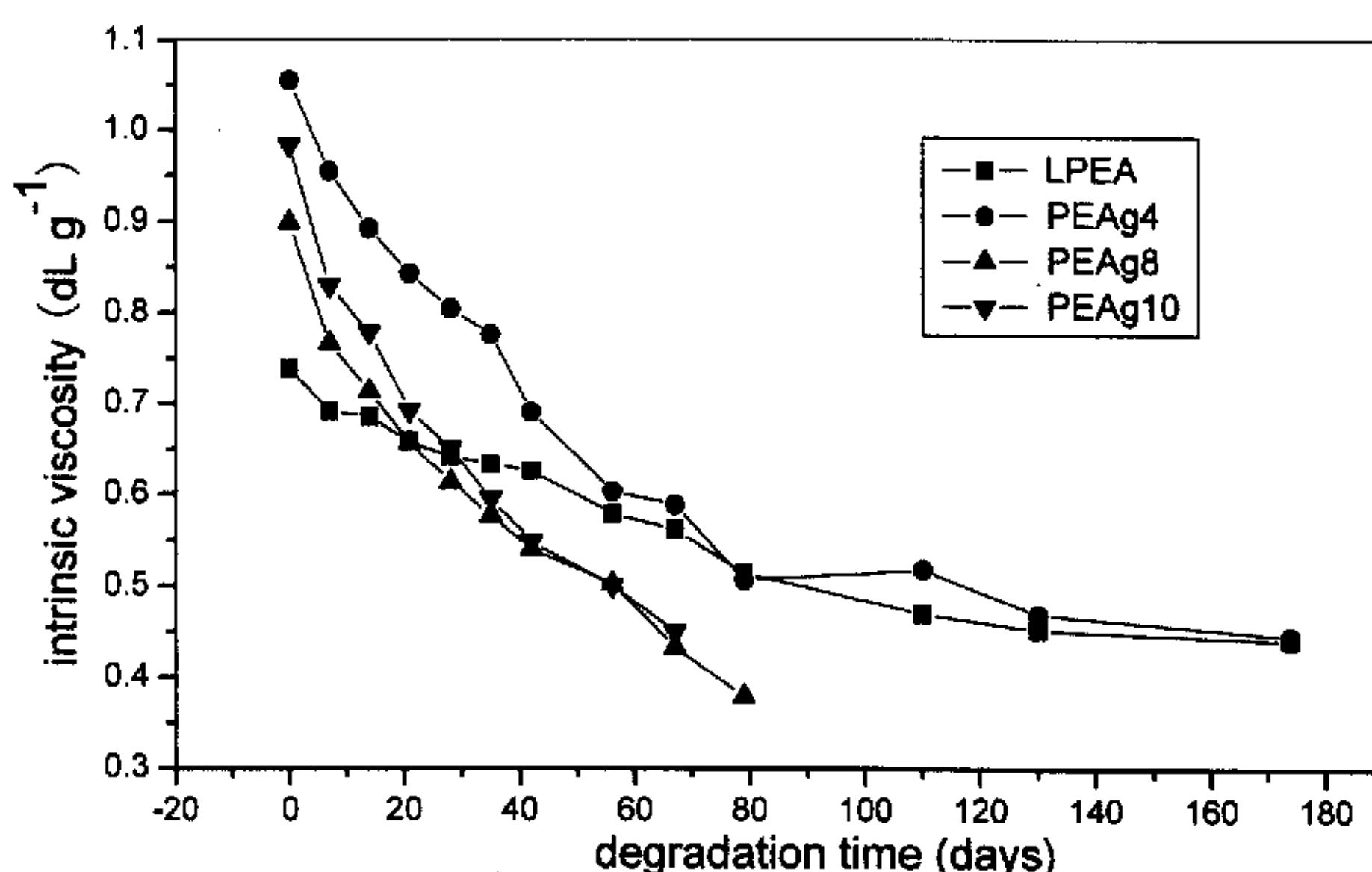


Figure 3-5 The effect of glycerol content on the degradability of branched PEAs, in pH 7.0 PBS at 37 °C.

随着降解的进行，聚合物粘度单调下降，初步表明在这种环境中 PEAs 是一种本体降解。从 Figure 3-5 中各曲线的斜率可看出，当支化剂丙三醇含量升高时，其粘度下降速度加快，如到 174 天时，LPEA 的粘度由 0.738 下降至 0.441 dL g⁻¹，而 PEA4 粘度由 1.055 下降至 0.446 dL g⁻¹，这进一步表明支化链的引入加快了聚合物的降解。

的降解。

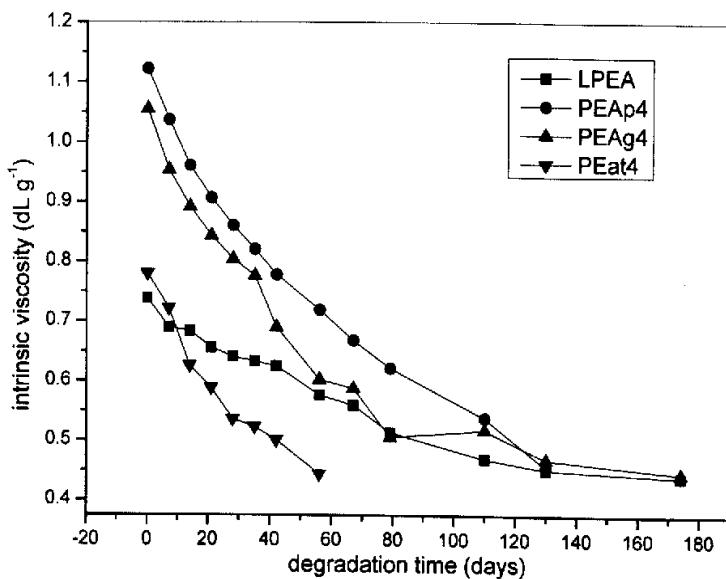


Figure 3-6 The effect of branching agent on the degradability of PEAs, in pH 7.0 PBS solution at 37 °C.

从 Figure 3-6 中可看出，三种文化剂中，季戊四醇和丙三醇给 PEAs 降解性能带来的影响较相似，但是酒石酸文化的聚酯酰胺降解非常快，在溶液中放置 60 天后，膜片严重碎裂，且降解介质变浑浊。这表明不同文化剂对降解的影响是不同的，酒石酸文化 PEAs 降解后的产物可能含较多的-COOH 基团，这种酸性微环境会加速降解，这一点将在降解机理中有更详细的说明。

虽然聚合物的分子量在溶液中下降较快，但是质量损失非常慢，如 Figure 3-7(a) 和 Figure 3-7(b) 所示，即使厚度为 70 μm 厚的膜片，在 200 天内，文化 PEAs 最大的质量损失不超过 28% (PEAt4)。由 Figure 3-7(a) 可以发现，PEAg8 的质量损失甚至要快于文化度较高的 PEAg10，这可能是由于 PEAg10 中有少量微凝胶存在的缘故。

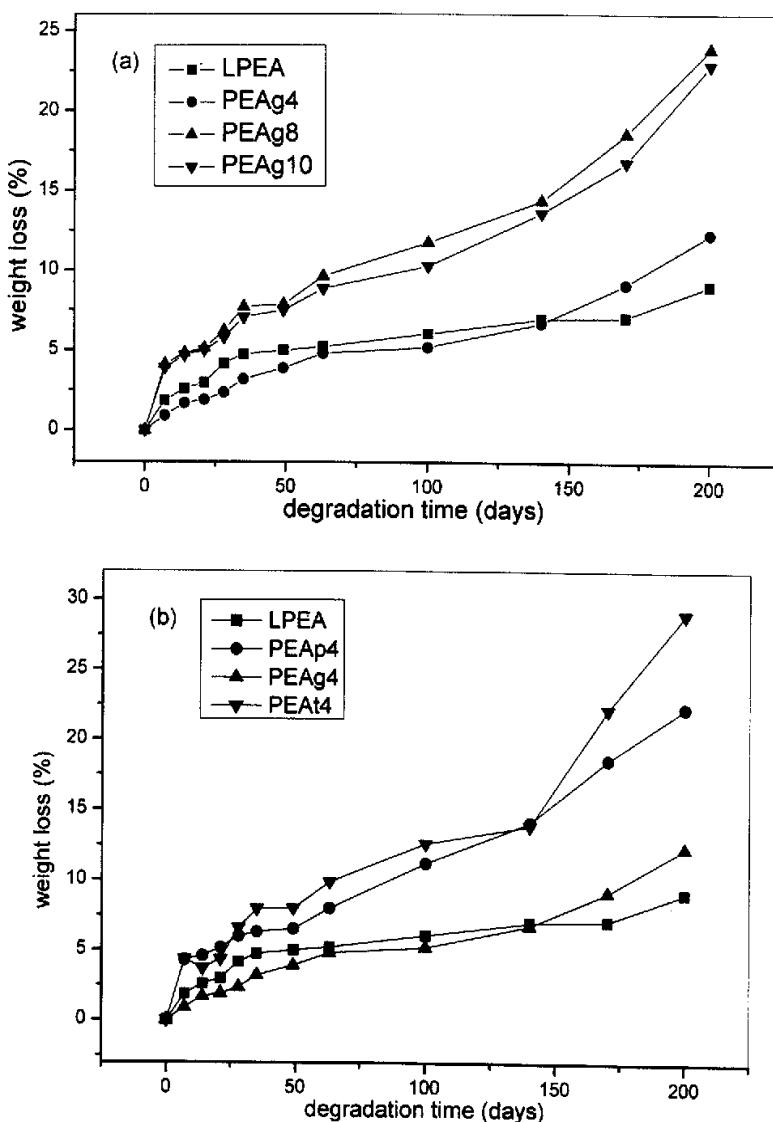


Figure 3-7 weight loss of PEAs in pH 7.0 PBS at 37°C.

由上述的分析可看出，无论是在碱液还是中性溶液中，在聚酯酰胺链中引入短的文化链会增强其水解降解性能，且文化剂的量越大，降解速度越快。在有关烃基侧链文化的文献中，也可观察到降解性能加强的现象[6]，这与聚合物的结晶度有关。大量的文献表明，结晶度对降解性能有较大影响，结晶分子链排列规整，难以受到外来分子（如水分子）的入侵，故结晶度升高会减缓降解速度。由第二章的热分析可知，由于文化，聚合物的结晶能力受阻，因此这也是降解速度的加快原因之一。

在水解降解过程中，聚合物的结构将发生变化，从而影响性能。反之，由性能的变化也可看出聚合物的降解行为。

3.2.3.2 降解过程中 PEAs 的 DSC 分析

用 DSC 技术分析了 PEAs 在降解过程中热性能的变化，以 LPEA 和 PEAg4 为例，它们的降解物的升温和降温曲线分别如 Figure 3-8 和 Figure 3-9 所示。对于 LPEA，在溶液中浸泡 35 天后，熔点和结晶温度略有升高，在 67 天时，由于本体降解，材料内部聚积了降解下低聚物或小分子，但他们不能扩散至溶液中，故此时的熔点较低，之后，聚合物熔点和结晶温度有明显升高。

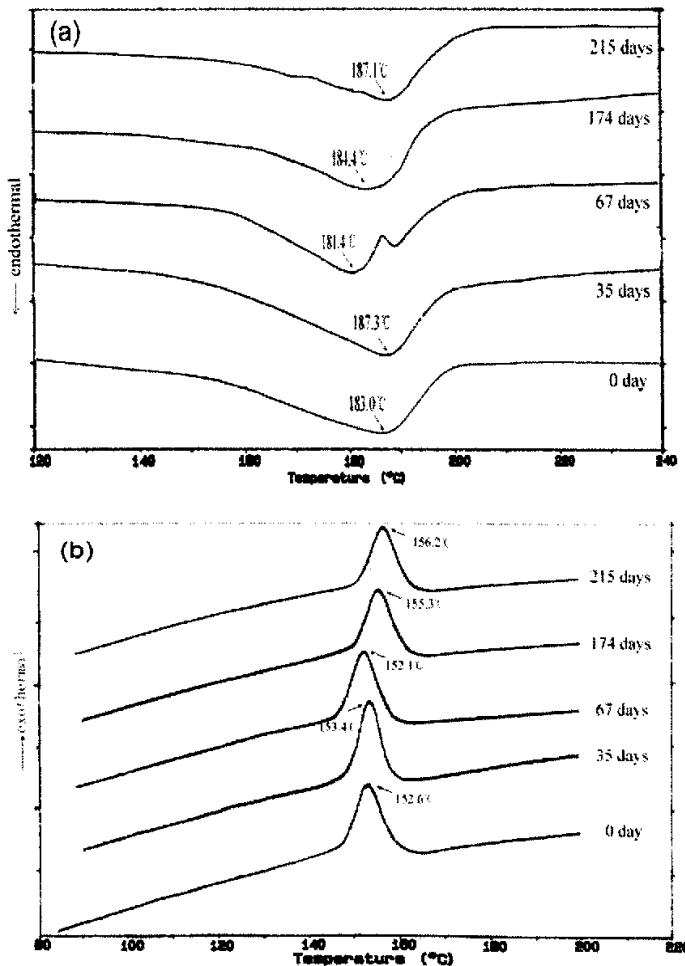


Figure 3-8 DSC curves of LPEA degraded in pH 7.0 PBS at 37°C.

(a): heating; (b): cooling.

对于 PEA4g，随着降解的进行，聚合物的熔点和结晶温度一直呈增大趋势。对于这种现象，一个合理的解释是：本体降解首先发生在聚合物的无定型区域，由于无定型区域逐渐减少，结晶度相对增大；另一方面，降解后的低聚物由于有了较高的链活动自由性，能重新结晶，从而提高结晶度。

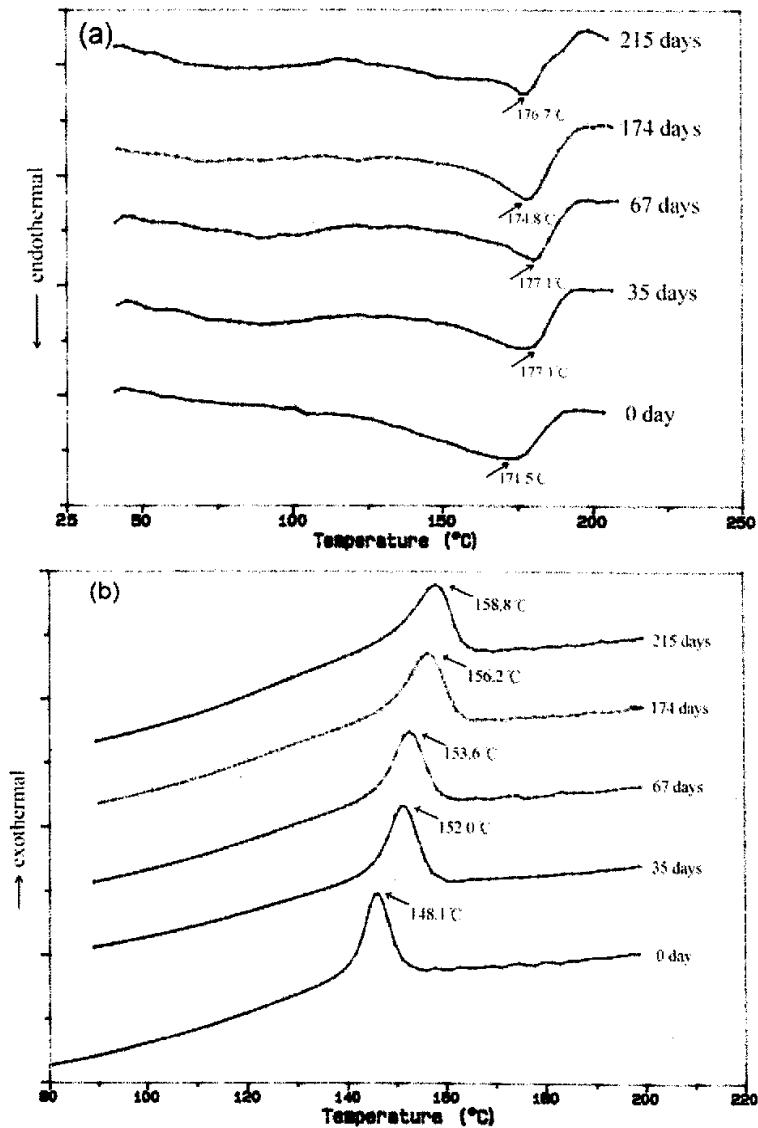


Figure 3-9 DSC curves of PEA4g degraded in pH 7.0 PBS at 37°C.

(a): heating; (b): cooling.

3.2.3.3 降解过程中 PEAs 的结构分析

用 FT-IR 分析了聚酯酰胺在降解过程中的结构变化。

Table 3-1 the FT-IR peak area calculations for PEAs degraded in pH 7.0 PBS at 37°C

Sample	Hydrolysis time (days)	C=O ester group	C=O amide group	A_e^a/A_a^b
		Wavenumber (cm^{-1})	Wavenumber (cm^{-1})	
LPEA	0	1737.2	1649.3	0.603
	67	1733.4	1640.1	0.569
	174	1732.9	1639.8	0.429
PEAg4	0	1735.2	1638.1	0.714
	67	1733.6	1636.0	0.582
	174	1733.3	1636.7	0.556

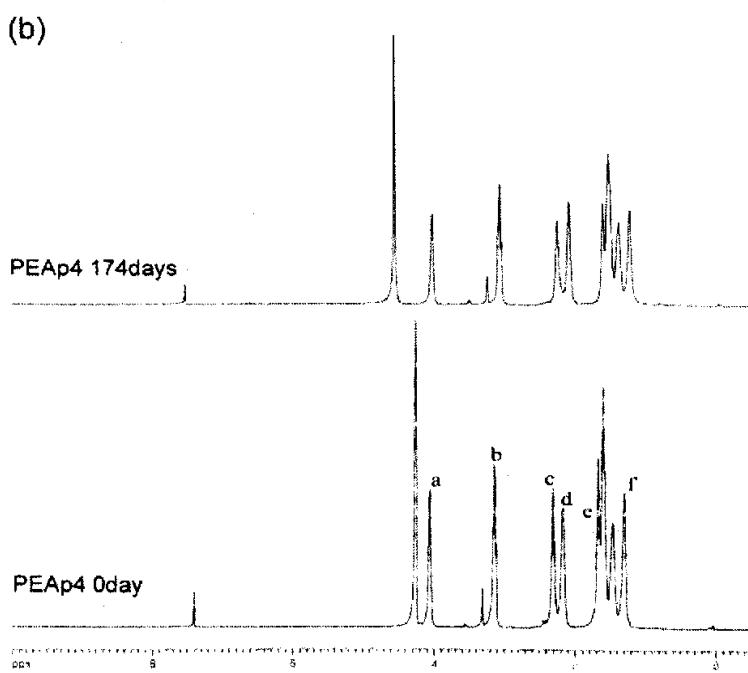
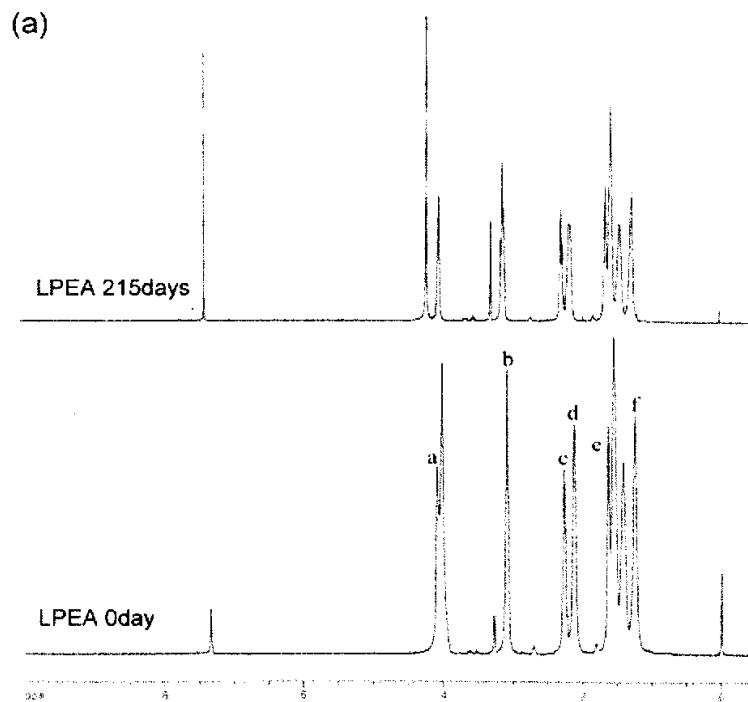
^a A_e is the peak area attributed to C=O ester groups;

^b A_a is the peak area attributed to C=O amide groups.

聚酯酰胺分子链段中存在有两种可供水解的化学键：酯键和酰胺键，何种化学键断裂决定了聚合物的降解机制。

以 LPEA 和 PEAg4 为例，用红外软件 EZ OMNIC E.S.P. 5.2 分析了酯键和酰胺键相关特征峰的面积比，并将它们列于 Table 3-1 中。由表中可看出，随着降解时间的延长，对于两种聚合物，它们的酯/酰胺峰的面积比不断下降，这初步表明了聚合物的水解降解过程中，酯键的水解断裂占主导作用。

用¹H NMR技术对聚合物的结构作进一步分析，LPEA、PEAg4 和PEAp4 在降解过程前后的¹H NMR谱图分别见Figure 3-10(a)、(b)和(c)，各峰的归属参见第二章相关分析。由图可发现，PEAs降解后，在 3.27~3.30ppm处的峰有变大趋势，该峰属于—CH₂OH的羟基氢原子，是聚酯酰胺中酯链段降解后的醇产物。



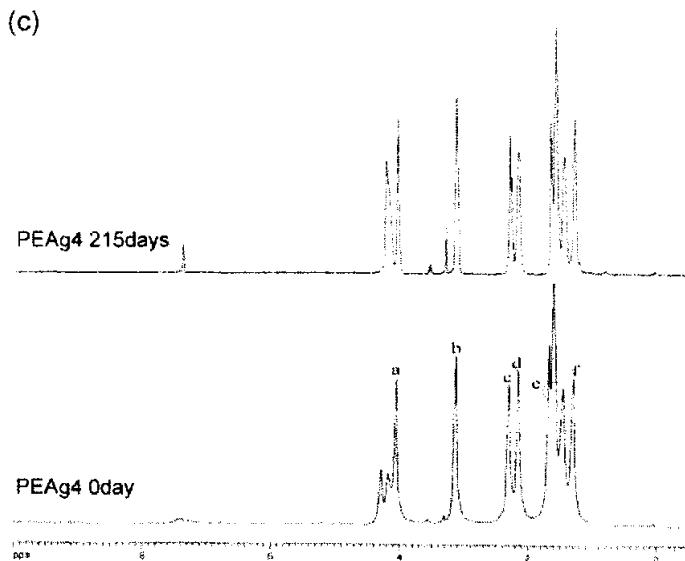


Figure 3-10 the ^1H NMR spectra of LPEA, PEA4 and PEA4 degraded in pH 7.0 PBS at 37°C.

与酯键和酰胺键相关的亚甲基氢原子峰的面积比列于 Table 3-2 中, 可以清楚地看到酯/酰胺链段的比例是降低的, 这与红外光谱分析结果一致, 进一步表明聚酯酰胺在水溶液中的降解是以酯键水解断裂为主导的过程。

由第二章的分析知, 随着文化剂含量的升高, 聚合物中酯/酰胺链段的比例是增大的, 那么, 可知文化聚酯酰胺的降解速率随文化剂含量的升高而加快的原因之一可以归结为酯链段含量的升高。

Table 3-2 the ^1H NMR peak area calculations relating to ester and amide bonds of PEAs degraded in pH

7.0 PBS at 37 °C

sample	time (days)	$\text{A}_{-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-}/\text{A}_{-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2-}$	$\text{A}_{-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2-}/\text{A}_{-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2-}$
LPEA	0	0.642	0.671
	215	0.626	0.665
PEAg4	0	0.789	0.833
	215	0.646	0.737
PEAp4	0	0.714	0.752
	174	0.562	0.660

3.2.3.4PEAs 的降解对降解液 pH 值的影响

由以上的分析得知，脂肪族聚酯酰胺水解主要表现为酯键的水解断裂，那么降解产物分子中含有羧基末端基的物质，这种呈酸性的物质势必会对周围环境产生影响，我们用精密 pH 计测量了 PEAs 在 0.01M 的 KCl 盐溶液中降解时，溶液的 pH 值变化情况，如 Table 3-3 所示。

Table 3-3 effect of PEAs degradation on the pH value of media at 37°C

Sample	Time (days)						
	0	2	12	19	26	34	40
Control	7.09	7.18	7.14	6.86	7.11	6.98	6.95
LPEA	6.85	6.67	6.49	6.51	6.74	6.45	6.38
PEAp4	6.91	6.87	6.53	6.42	6.21	6.17	6.3

与空白组 (control) 的比较可看出，PEAs 的降解导致盐溶液的酸性稍有升高，这显示出降解产物为弱酸性，与结构分析相对应。

Puiggali 等[7]曾观察到结构相似的 PEAs 在水解降解时有酸自催化效应，以本体方式降解的聚合物，当降解后的小分子在未扩散至溶液之前，其酸性使周围的微环境出现一个相对酸值较低的状态，这种酸性微环境又可促进聚合物的降解，从而出现降解加速的现象。虽然本实验中未观察到这种酸自催化效应，但是我们的实验结果是支持这一理论的。

实际上，影响聚合物降解的影响因素较多，除结晶度、酯/酰胺比以及环境因素外，聚合物的降解还受到分子链末端基的影响，处于无定型区域的链末端基可自由运动，由于其极性性质（如羧基、羟基、氨基等），能改变周边微环境，从而加速该区域的降解。由于本文中合成的聚酯酰胺多以短链支化的形式存在，因此链末端基相对较多，这也是文化聚酯酰胺降解加快的原因之一。

3.2.3.5 降解形貌观察

对降解中的聚酯酰胺薄膜的表面用扫描电镜进行了观察。如 Figure 3-11 所示。未发生降解的聚酯酰胺薄膜表面较光滑平整。

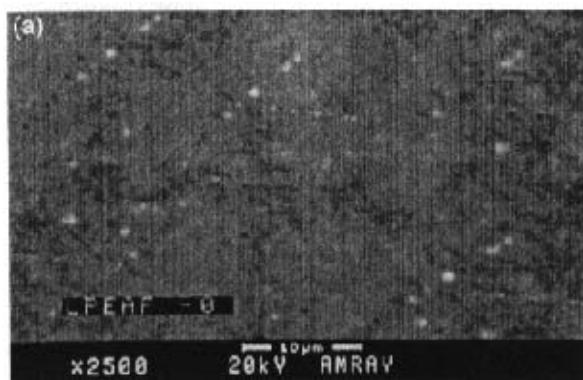


Figure 3-11 SEM photograph of original LPEA film.

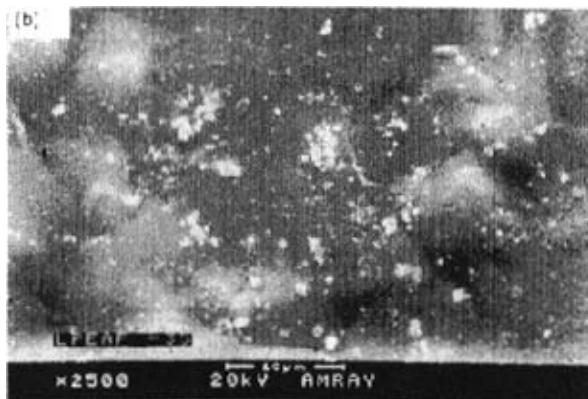
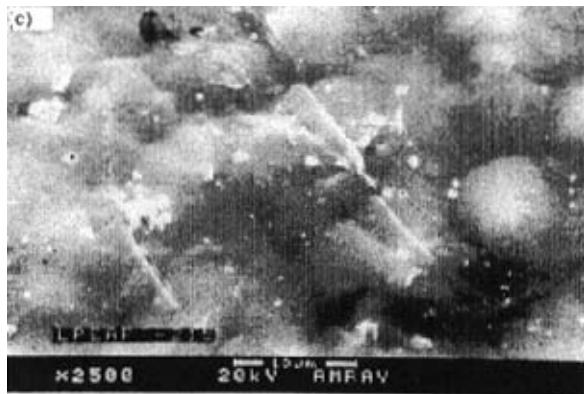


Figure 3-12 SEM photograph of LPEA film in pH 7.0 PBS at 37°C, 35 days.

当在 PBS 溶液中降解 35 天后，表面变粗糙，如 Figure 3-12 所示，此时由降解形成的沟纹尚不明显。



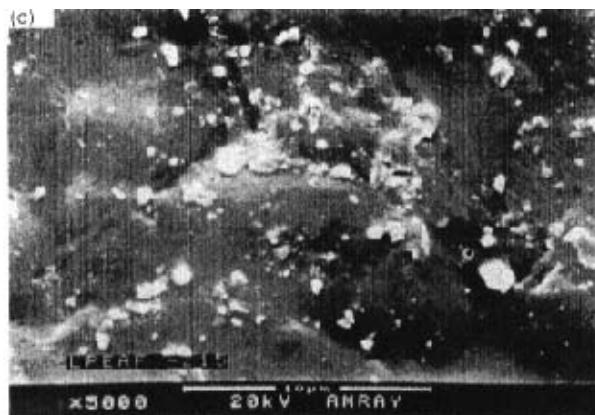


Figure 3-13 SEM photographs of LPEA film in pH 7.0 PBS at 37°C, 215 days.

当降解 215 天后，薄膜更加粗糙不平，降解沟纹变深，如 Figure 3-13 中的图(c)所示，在图(d)中，可以清楚看到由于降解，薄膜断裂而成的痕迹。

3.3 本章小结

本章系统地研究了季戊四醇、丙三醇和酒石酸文化的脂肪族聚酯酰胺的水解降解行为及降解过程中的结构和性能变化。

聚酯酰胺的降解受外部环境如介质 pH 值、温度的影响，聚合物在碱性溶液中降解最快，酸性次之，中性最慢；环境温度升高，降解加快；样品变薄，比表面积增大，降解速度变快。

文化聚酯酰胺的降解随文化剂含量的升高，在溶液中的降解加快。原因可以归结为：随着文化剂含量升高，产物中酯/酰胺链段比也升高，而聚酯酰胺的降解以酯键的水解断裂为主；其次，短文化链的引入，一方面使聚合物的结晶能力下降，水分子更易进攻聚合物分子，另一方面链末端基数量增多，加快了降解；另外由降解残留物形成的酸性微环境客观上也加快了降解。在三种文化剂中，酒石酸文化 PEAs 具有最快的水解降解速度。

第四章 脂肪族文化聚酯酰胺在自然环境中的降解

高分子材料在使用时，常常暴露于各种自然环境中，而一些环境因素，如氧气、水气、光和微生物等会造成材料的老化、降解或腐蚀。因此研究他们在自然环境中的降解非常必要。

除非在特别洁净环境中，所有物质的表面都无一例外地被微生物覆盖，该现象常被称为“微生物污染”(microfouling)或“微生物膜”(biofilm)的形成。微生物广泛地存在于地表或有水环境中，尤其是在热带或亚热带的潮湿气候下，物质表面更易形成“微生物膜”。

“微生物膜”由微生物及细胞外多糖类物质组成，在空间和时间上都存在巨大的差异性，在某一特定物质表面的“微生物膜”的结构和组成取决于材料的表面性质和周围环境条件。既然几乎所有物质表面都可看作细菌黏附或“微生物膜”形成的底物，那么微生物可直接或间接地对材料进攻，即“生物降解”或“生物腐蚀”[1]。

目前，对合成高分子的生物降解研究并不充分。一般地说，高分子是异养微生物（如细菌和真菌等）的潜在底物，至少有两种酶可以参与高分子的生物降解，即细胞外解聚酶和细胞内解聚酶。

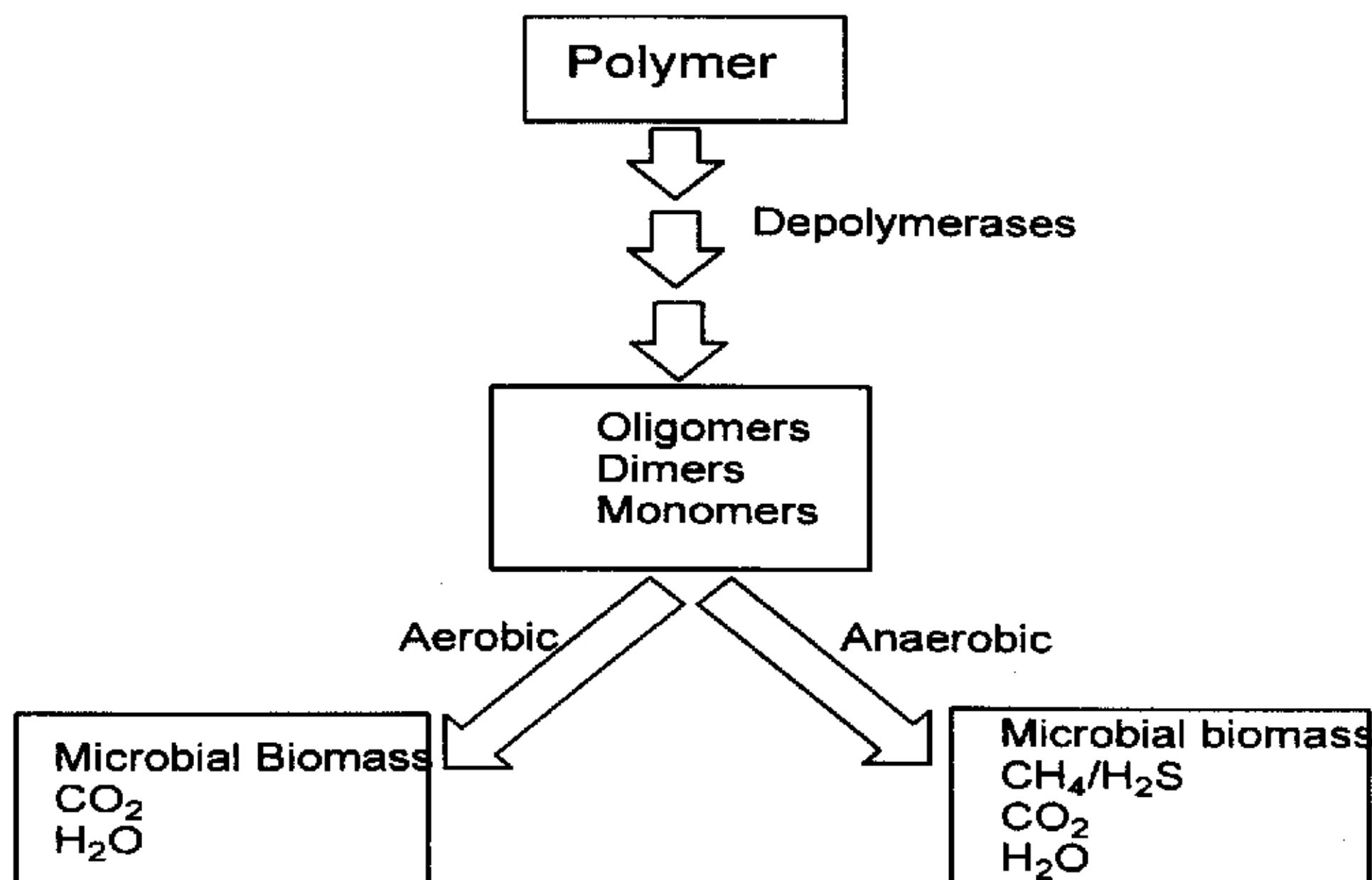


Figure 4-1 Schematic diagram of polymer degradation under aerobic and anaerobic conditions.

降解过程中，微生物释放的外酵素能将复杂高分子链打断成短链或小分子，即齐聚物、二聚体和单体，它们足以小到能够自由通过细菌的半透性细胞膜，然后被微生物作为碳源和能源吸收利用，如Figure 4-1所示。一条公认的原则是：合成高分子的结构与天然高分子越相似，它就越容易被微生物降解。

周围环境条件对聚合物表面黏附的微生物种类有重要影响。当环境中有氧气存在时，好氧性细菌对聚合物的降解起主要作用，降解最终产物为微生物质、CO₂和H₂O。相反，在缺氧环境中，厌氧性细菌对聚合物的降解起主导作用，主要的降解产物为微生物质、CO₂、CH₄和H₂O，或是H₂S、CO₂和H₂O。

本章试图研究聚酯酰胺薄膜在自然环境中的降解行为，如在室内有氧潮湿环境中或土壤中，以进一步了解这类聚合物的降解特性，并考察支化结构对PEAs生物降解性能的影响。

4.1 试验部分

4.1.1 试剂与仪器

由PAT、GL和TA分别作文化剂得到的聚酯酰胺，自制，性能见第二章。

降解样品的FT-IR、¹H NMR、DSC分析、粘度测定同第二章，降解后的样品用丙酮清洗表面油脂和灰尘后再作各种分析。

pH计：PHS-25型酸度计，上海精密仪器有限公司产。

扫描电子显微镜：Amray-1000型扫描电镜，美国Amray公司产。

4.1.2 聚酯酰胺薄膜室内放置实验

将聚酯酰胺薄膜裁成2 cm×2 cm大小的块状，平铺于表面皿中，静置于实验室内，表面作防尘处理。每隔一段时间，取出一部分薄膜，蒸馏水洗净表面灰尘后，置于70℃的真空烘箱中干燥至恒重，测其粘度。实验过程中的月平均室内温度和湿度由成都市气象局提供。

4.1.3 聚酯酰胺薄膜土壤掩埋实验

将聚酯酰胺薄膜裁成2 cm×2 cm大小的块状，埋于花盆中，花盆取自于成都有机化学所花园内，盆内已栽种有2年左右的臭牡丹一棵(学名Clerodendrum bungei)

Steud., 英文名 Rose Glorybower)。花盆内土壤高约 17 cm, 聚合物膜的上层土壤约高 2 cm。每隔一段时间, 取出部分膜样品, 蒸馏水和丙酮洗涤数次后, 置于 70℃ 的真空烘箱中烘至恒重, 测其粘度。实验过程中土壤湿度保持在 25±10%左右, 土壤的湿度、温度和 pH 值自测。

另取一块尺寸约为 2 cm×2 cm×2 mm 的块状样品埋入土壤中。每隔一段时间取出约 200mg, 用蒸馏水和丙酮洗净, 真空烘干, 测粘度。

4.1.4 土壤湿度的测定

从花盆中取约 100g 细粒土壤, 于 105℃ 普通烘箱中干燥 3 小时, 得到烘干的土壤样品, 称重并依下式计算土壤湿度:

$$\text{Humidity} = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100\% \quad (4-1)$$

式中, W_w 为未烘干之前土壤的重量, W_d 为烘干后土壤的重量。

4.1.5 土壤 pH 值的测定

从花盆中取约 15g 细粒土壤, 过筛去掉粗颗粒后加入到 100ml 蒸馏水中, 超声波振荡 20 分钟, 使其充分溶解。放置半小时后, 混合物分层, 取上层清夜用 pH 计测其 pH 值, 用该数据代表土壤的 pH 值。

4.1.6 形貌观察

样品用丙酮清洗表面油脂和灰尘后, 表面喷金, 用扫描电镜(SEM)在 20KV 电压下观察降解材料的表面和断面形貌。

4.2 实验结果与讨论

4.2.1 PEAs 室内放置降解

4.2.1.1 粘度变化

将聚酯酰胺薄膜敞置于实验室环境内, 发现经一段时间后, 膜的力学性能会下降, 因此跟踪了这些膜在室内环境中分子量的变化。

样品所处环境内的温度和湿度见 Figure 4-1, 一般情况下, 相对湿度都高达 70% 以上, 而温度绝大部分时间处于 20°C 以下。如前所述, 高分子被微生物降解一般都是在酶的催化作用下进行的, 本实验中样品所处的温度低于酶作用的最佳温度 (20~60°C) [2], 这显然会降低其催化能力。

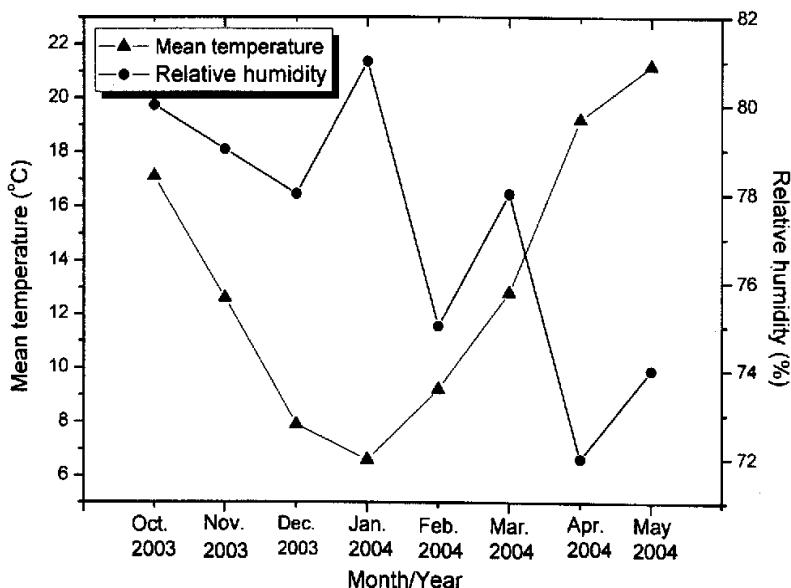


Figure 4-1 Average temperature and relative humidity for each month from Oct. 2003 to June

2004.

线型和各种文化聚酯酰胺薄膜在室内放置过程中的粘度变化见 Figure 4-2。

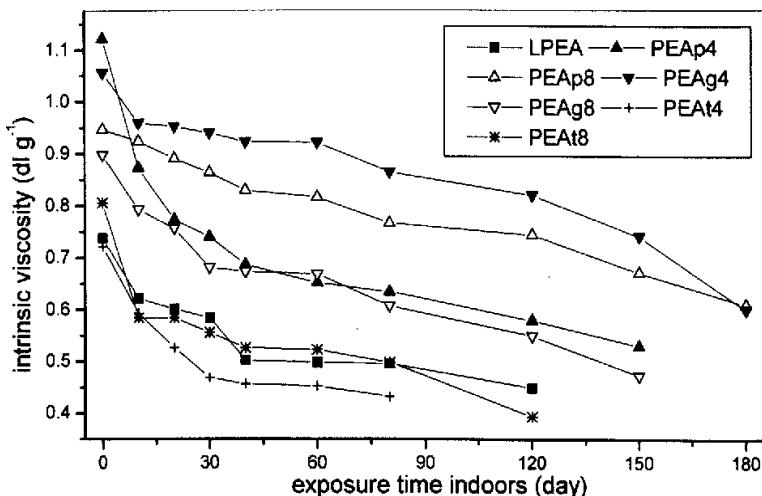


Figure 4-2 Intrinsic viscosity change of PEAs in exposure test.

无论是线型还是文化聚合物，在室内放置过程中粘度都有明显的下降，表明聚合物确实发生了降解。在实验的后期，由于部分样品的粘度降至可测范围之外，故停止测定。在起始阶段（约 30 天内），聚合物的粘度下降速度较快，如 LPEA 降低了 20%，随后趋于缓和，120 天后，LPEA 的粘度下降约 34%。值得注意的是，虽然酒石酸文化的聚酯酰胺与线型聚合物的初始粘度相仿，但是表现出较快的降解速度，如 PEAt4 在放置 60 天后就失去了力学性能，薄膜极易碎裂。

由第三章的分析可知，在聚合物中引入短的文化链会加快水解降解速度，但在室内放置实验中，并没有发现这一现象，一些文化聚酯酰胺，如 Figure 4-2 中 PEAq4、PEAp8 的粘度下降速度甚至慢于 LPEA，这显示聚酯酰胺在这种敞开体系中的降解机制是完全不同于水解降解机理的。

4.2.1.2 ^1H NMR 分析

在水解实验中， ^1H NMR 分析可以看出酯/酰胺链段的含量比随时间变化的情况。我们对室内放置过程中的聚酯酰胺薄膜进行了分析，LPEA 和 PEAp8 的核磁谱图分别如 Figure 4-3 (a) 和 (b) 所示。各峰归属见第二章的核磁分析部分。

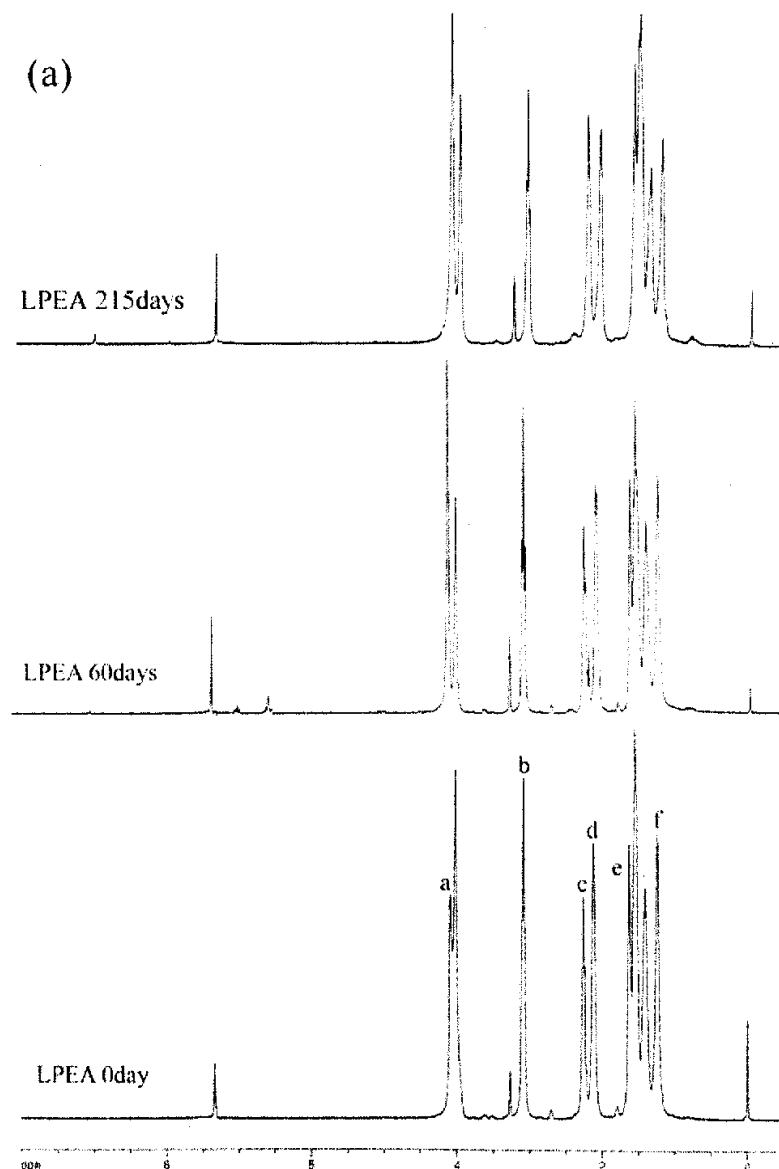


Figure 4-3(a) The ^1H NMR spectra of LPEA films at different exposure time indoors.

在 LPEA 的核磁共振谱图中, 酯键 α -亚甲基峰和酰胺键的 α -亚甲基峰的面积比随降解时间延长而增大(其比值见 Table 4-1), 反映出酯/酰胺链段比值增大, 这一结果与水解降解过程相反, 水解降解中酯键断裂为主导过程, 而在室内放置实验中, 酰胺键断裂为主导过程。

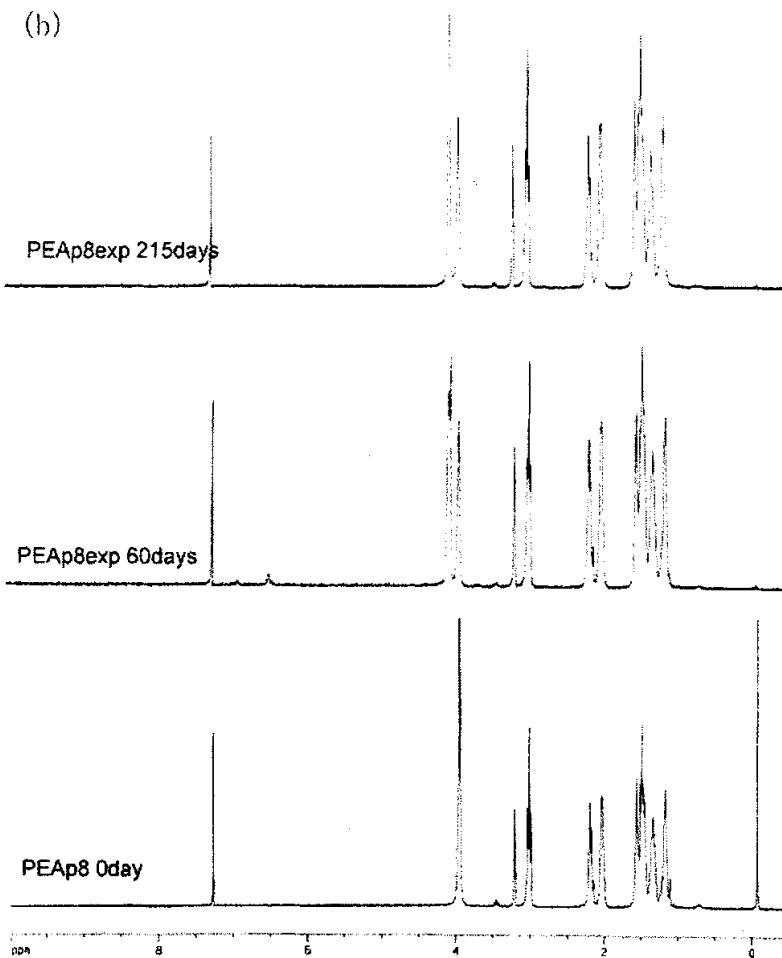


Figure 4-3(b) The ^1H NMR spectra of PEA8 at different exposure time indoors.

而对于文化聚合物，PEAp8 的酯/酰胺链段含量比在 60 天时比原聚合物低，然后又升高（见 Figure 4-3(b) 和 Table 4-1），这充分说明降解机制的复杂性。

实际上，聚合物在敞开体系中，不但受到水气侵蚀，同时还受氧气和“微生物膜”的作用，因此聚合物降解不仅仅包括水解降解，其微结构的变化和分子量降低应该是多种因素综合的结果。

Table 4-1 the ester/amide ratio of PEAs in exposure test from ^1H NMR analysis

sample	time (day)	$\text{A} \cdot \text{C(O)OCH}_2 / \text{A} \cdot \text{C(O)NHCH}_2$	$\text{A} \cdot \text{OC(O)CH}_2 / \text{A} \cdot \text{NHC(O)CH}_2$	$\text{A} \cdot \text{C(O)NHCH}_2 / \text{A} \cdot \text{NHC(O)CH}_2$
		$- \text{C(O)NHCH}_2 -$	$- \text{NHC(O)CH}_2 -$	$- \text{NHC(O)CH}_2 -$
LPEA	0	0.642	0.671	1.006
	60	0.714	0.757	0.956
	215	1.005	1.070	0.932
PEAp8	0	0.747	0.802	0.987
	60	0.718	0.745	0.997
	215	0.755	0.814	0.991

用扫描电镜观察降解聚合物薄膜的表面，可以清楚地发现膜表面有细菌的存在，如 Figure 4-4 所示。从照片中可看出，这些细菌呈杆状，长度小于 $1\mu\text{m}$ 。

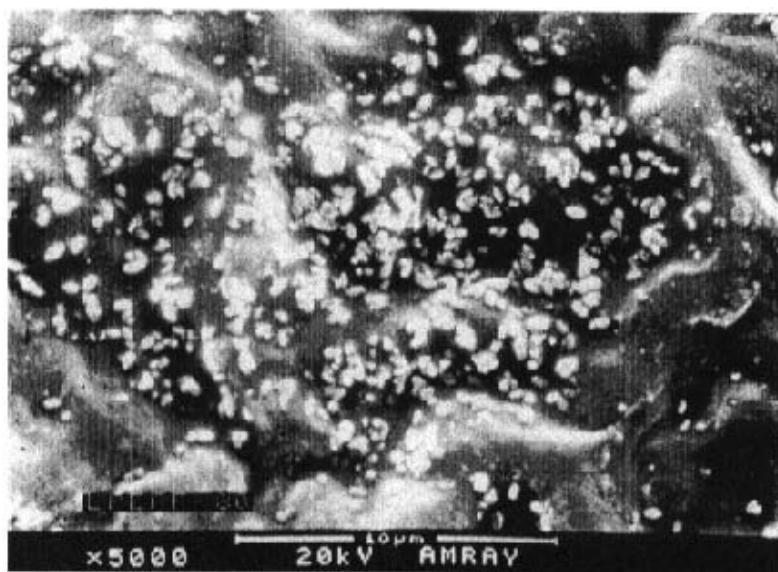


Figure 4-4 SEM photographs of LPEA surface in exposure test (degradation time = 80 days). The photograph of original LPEA film can be seen in Chapter 3.

4.2.2PEAs 土埋降解

4.2.2.1粘度变化

聚酯酰胺薄膜埋入花盆土壤内部，跟踪聚合物粘度随时间的变化，以研究 PEAs 的生物降解行为。实验过程中，土壤的湿度保持在 25±10%范围内，每隔一段时间测出土壤的温度和 pH 值，并求出月平均值，见 Table 4-2，同样地，表中的数据表明土壤的温度（小于 20℃）明显低于酶作用的最佳温度，pH 值约为弱酸性至中性。

Table 4-2 the mean pH value and temperature of soil for each month

Month	Year 2003				Year 2004		
	Oct.	Nov.	Dec.	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.
Temperature (°C)	19	12	8	7	10	14	20
pH	6.95	6.65	7.09	6.87	7.21	6.52	6.88

各 PEAs 在土壤掩埋实验中的粘度随时间变化如 Figure 4-5 所示。在约半年的观察时间内，所有的聚合物分子量都有不同程度的下降。一般地，支化聚酯酰胺粘度下降速度快于线型 PEA。尤其是酒石酸文化的 PEAs，在两个月之内，它们就在土壤中碎裂并消失，表现出较快的降解速度，这种现象与第三章所述的水解降解行为相似。

与前面的分析结果比较，可以看出，聚合物在水溶液中的分子量下降较快，而在高氧潮湿环境和土壤环境中的降解速度相对较慢，这一方面是环境因素（如三种环境中的温度、湿度明显不一样）的影响，另一方面是聚合物在不同环境中具有不同降解机制造成的。

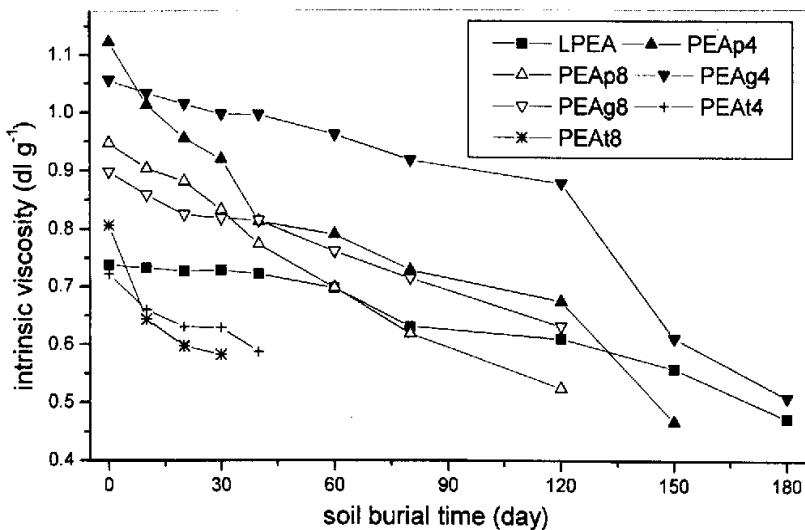


Figure 4-5 Intrinsic viscosity change of PEAs in soil burial test.

实验还观察到，样品的厚度对降解速度的影响并不大，如 Figure 4-6 所示，2mm 厚的块状 LPEA 样品的粘度变化与薄膜相仿，这说明在土壤中的掩埋降解是一本体降解过程。当降解至后期时，可以发现块状 LPEA 的内部出现很多小空洞，这也是聚合物发生本体降解的一个证明。

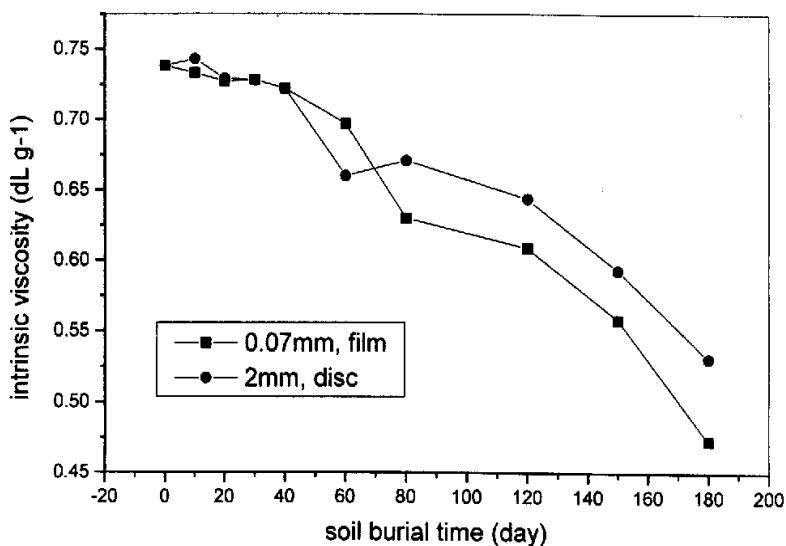


Figure 4-6 Intrinsic viscosity of LPEA films or discs in soil burial test.

4.2.2.2 FT-IR和¹H NMR分析

用FT-IR和¹H NMR光谱分析了LPEA在土壤中降解后结构随时间的变化。由红外分析软件EZ OMNIC E.S.P. 5.2得到-COO-和-CONH-峰的面积比，见Table 4-3。由表中数据可知，随着土埋时间的延长，酯/酰胺链段含量比值减小。

Table 4-3 the FT-IR peak area calculations for LPEA in soil burial test

burial time (day)	Band of C=O ester group	Band of C=O amide group	A_e^a/A_a^b
	Wavenumber (cm^{-1})	Wavenumber (cm^{-1})	
0	1737.2	1649.3	0.603
20	1732.5	1639.8	0.528
60	1735.5	1640.1	0.470
120	1733.2	1638.3	0.421
160	1733.3	1641.0	0.319

核磁共振分析也证明了这一点，见 Table 4-4。这个结果与聚酯酰胺在水溶液中的降解行为一致，两者都是酯键断裂为降解的主导过程。

Table 4-4 the ester/amide ratio of LPEA in soil burial test from ¹H NMR analysis

Burial time (day)	$A_{-\text{C(O)OCH}_2}/A_{-\text{C(O)NHCH}_2}$	$A_{-\text{OC(O)CH}_2}/A_{-\text{NHC(O)CH}_2}$	$A_{-\text{C(O)NHCH}_2}/A_{-\text{NHC(O)CH}_2}$
	- C(O)NHCH_2 -	- NHC(O)CH_2 -	- NHC(O)CH_2 -
0	0.642	0.671	1.006
60	- ^a	0.658	0.983
120	0.623	0.645	0.982

^aThe peak of - C(O)OCH_2 - was partially covered by the peak of H_2O .

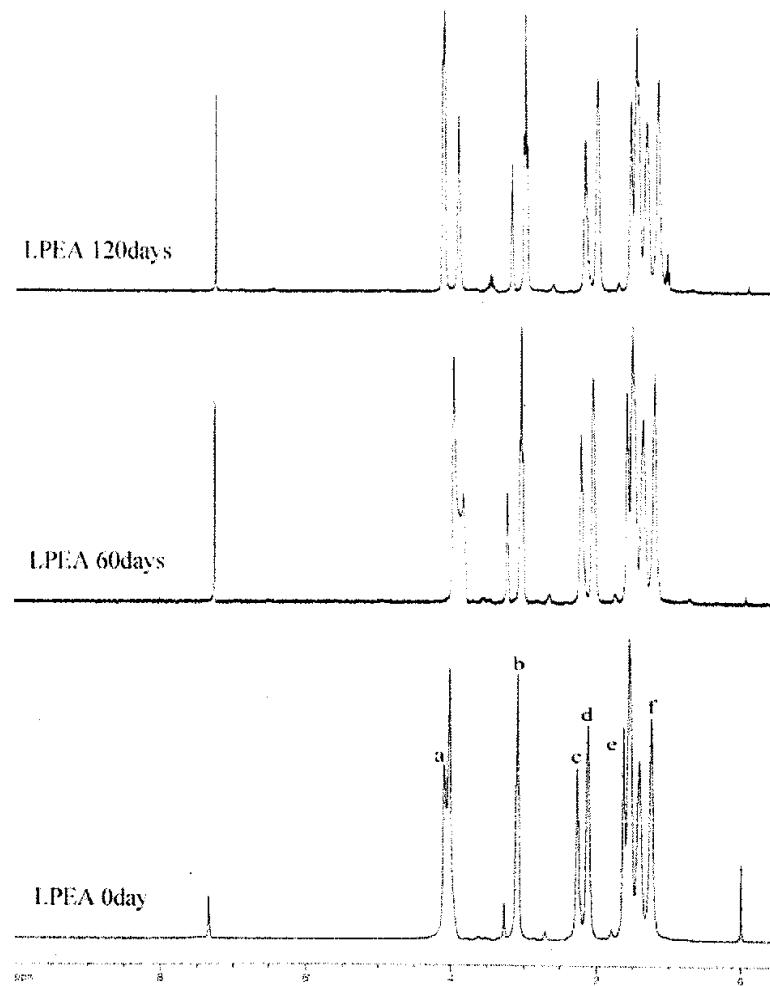


Figure 4-7 the ^1H NMR spectra of LPEA films in soil burial test.

Figure 4-7 是LPEA在土壤中掩埋后随时间变化的核磁谱图。可看出，由于降解，位于 3.20ppm左右的峰明显增强，该峰属于末端 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 氢原子，表明酯链段断裂释放出了含 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团的低聚物。

通过以上分析，PEAs的土壤掩埋实验中，酯键的断裂为降解主导过程。

David等[3,4]研究了基于苯丙氨酸的PEA被微生物和木瓜蛋白酶降解的情况，发现PEA被微生物降解的第一步就是酯键的断裂，第二步是降解下的碎片被微生物吸收，即矿化。虽然在我们的实验中并没有明确地控制微生物的种类或数量，但我们的实验与文献结果是吻合的，这也是聚酯酰胺可被微生物降解的一个证明。

4.2.2.3 降解形貌观察

利用扫描电镜观察了 LPEA 薄膜在土壤中降解时的表面形貌，见 Figure 4-8 和 Figure 4-9。在土壤中掩埋 40 天后，薄膜发生了明显的降解，图(a)中可发现明显的裂缝和空洞，但薄膜表面的腐蚀现象并不严重，在裂开的沟槽中观察不到细菌或真菌的存在，如(b)所示。

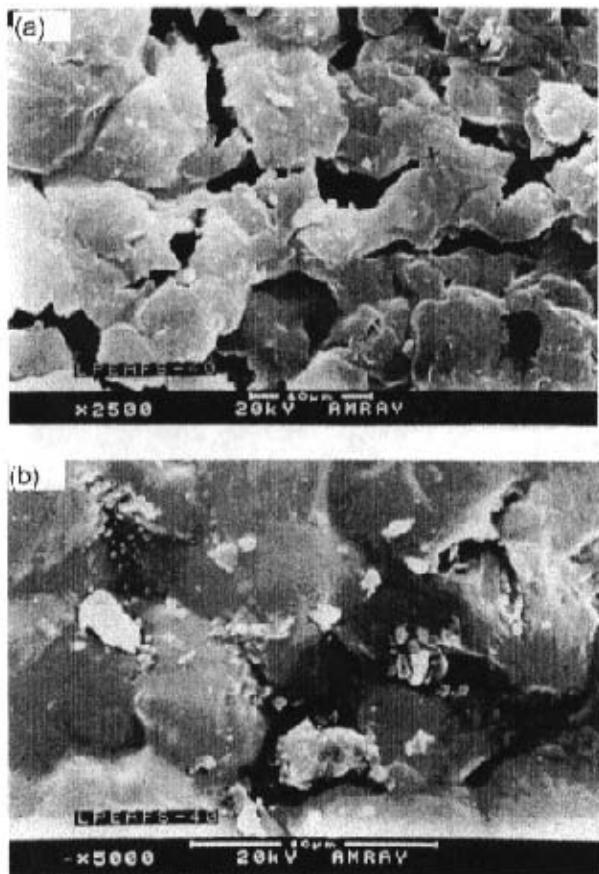


Figure 4-8 SEM photographs of LPEA surface in soil burial test at 40 days. The original photograph of LPEA film can be seen in Chapter 3.

120 天后，薄膜表面腐蚀加剧，呈斑驳样脱落，如图(c)；在图(d)中，可清晰地看到裂开的聚合物沟槽中有杆菌存在，这些杆菌长约 $1.5\mu\text{m}$ ，直径约 $0.5\mu\text{m}$ 。

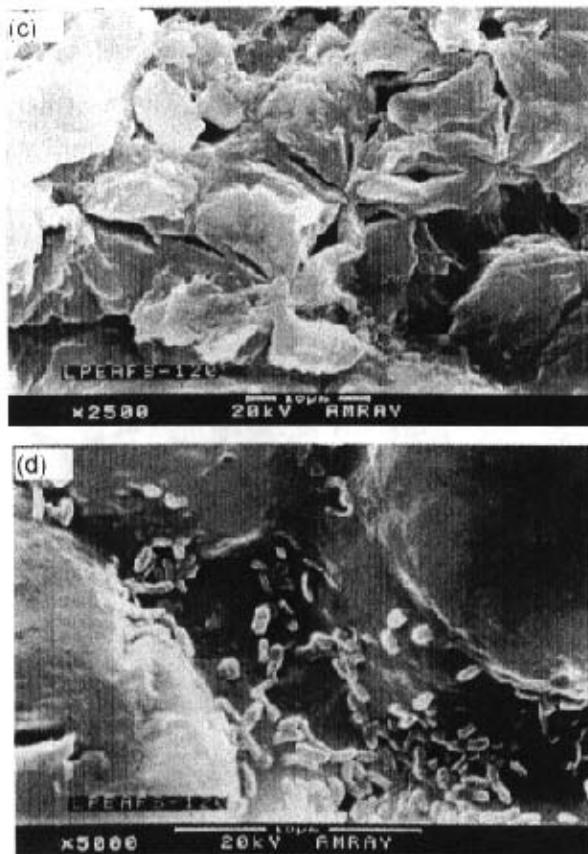


Figure 4-9 SEM photographs of LPEA surface in soil burial test at 120 days

目前对聚酯酰胺的微生物降解行为的报道并不多。叶姜瑜等[5]报道了与本文结构类似的聚酯酰胺在堆肥中的降解，发现好氧性细菌在聚酯酰胺分解中占主导地位，真菌和放线菌在堆肥的微生物相中也有一定数量，说明它们在降解过程中仍然有重要作用，放线菌类具有一定嗜热菌的特征，从这些微生物中提取粗酶并用之于PEA的降解，发现具有较好的酶解效力。这些实验结果与一些不同结构的聚酯酰胺相似，如Keigo Aoi等[6]用葡萄糖醇、 α -氨基酸和二元酸制备的聚酯酰胺，在土壤中降解时可观察到大量放线菌包覆在材料的表面。值得指出的是，研究者发现，有些聚酯酰胺的微生物降解能力甚至要高于相对应的聚酯，如乳酸、己内酰胺共聚所得的共聚酯酰胺在活性污泥中的降解速度要高于聚乳酸[6,7]。

通过上述土壤掩埋实验，可得到如下结论：聚酯酰胺能被土壤中的细菌降解，

随着时间的延长，聚合物分子量不断下降，聚合物的断链方式主要为酯键的断裂。

4.3 本章小结

本章研究了聚酯酰胺在自然环境中的降解行为。将聚酯酰胺薄膜放置于高浓度氧、潮湿的室内环境中或掩埋于土壤中，都观察到明显的降解行为。聚酯酰胺在室内高氧潮湿的环境中的降解机制比较复杂，酯和酰胺键皆产生了变化。降解主要受杆状细菌的腐蚀开始，初期以酰胺键的断裂为主要机制。土埋降解初期以酯键断裂为主导过程，后期开始受到细菌侵袭而降解。这两项实验表明脂肪族聚酯酰胺是可生物降解的。

在季戊四醇、丙三醇和酒石酸三个系列的文化聚合物中，酒石酸文化的聚酯酰胺在自然环境中具有最快的降解速度。

第五章 聚酯酰胺-苎麻纤维复合材料制备与性能研究

在前面的章节中，研究了脂肪族文化聚酯酰胺在各种环境中的降解行为，表明聚合物兼具水解降解性和微生物降解性，是一类降解性能良好的高分子。但在实际应用中，由于价格等因素会使一些合成可生物降解高分子的应用受到限制[1]，因此开发价格低廉的可生物降解高分子是一迫切需要解决的问题。另一方面，一些天然高分子，如淀粉、天然纤维素等，价格低廉，且具有良好的生物降解性能和优异的力学性能，因此，若能将两者结合在一起，便可形成一种全生物降解高分子复合物。

在天然高分子中，苎麻纤维因其高强低伸的性能（苎麻纤维：抗张强度870MPa，断裂伸长率1.2%）[2]，非常适合做复合材料增强相，且苎麻纤维在我国资源丰富，产量居世界第一。

本章旨在开发全生物降解高分子复合物——苎麻纤维/聚酯酰胺复合材料，讨论苎麻纤维的表面处理对复合材料性能的影响，并考察材料的水解降解行为。

5.1 试验部分

5.1.1 试剂与仪器

聚酯酰胺合成中使用的原料：己二酸（工业级），己内酰胺（进口分装），1,4-丁二醇（化学纯），己二胺（工业级），三苯基膦（化学纯，成都科龙化工试剂厂），固化剂选用季戊四醇（分析纯，天津市博迪化工有限公司）。

苎麻纤维产自湖北黄石地区。苎麻处理工艺中使用的化学试剂有：30%双氧水（分析纯，天津市博迪化工有限公司），氢氧化钠（工业级），亚硫酸钠和硅酸钠（均为化学纯，上海实验试剂有限公司），36%乙酸（分析纯，成都化学试剂厂）。

聚酯酰胺与苎麻纤维的热共混加工中，使用的助剂有：主抗氧剂1010（四[β -（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸]季戊四醇）；辅助抗氧剂7910；润滑剂癸二酸二辛酯（化学纯，汕头西陇化工厂）；偶联剂甲苯-2,4-二异氰酸酯（符合Q/GHSA 156-1998标准，上海试剂一厂）。

PEA-苎麻复合材料的降解中使用的试剂：氢氧化钠（分析纯，汕头市光华化学厂）；盐酸（分析纯，汕头市西陇化工厂）。pH 7.0的NaH₂PO₄-Na₂HPO₄溶液配制见第三章。

双螺杆挤出机：TSSJ-25/40 型，螺杆直径 25mm，L/D 比 40，晨光塑料机械研究所造。热压片机和冷压机：HP-63D 型，上海西玻伟力 0.63M 半自动压力成型机。冲片机：CP-25 型冲片机，上海化工机械四厂造。万能制样机：HY-W 型，河北省承德试验机厂造。光学显微镜：XSZ-H5 型摄影生物显微镜，内带 0.01mm 刻度尺，重庆光学仪器厂造。电子显微镜：Amray-1000 型扫描电子显微镜，美国 Amray 公司造。

复合材料的 DSC 和 TG 分析：所有样品皆在室温、相对湿度为 75% 的室内环境中放置 3 天，以充分达到吸水平衡。DSC 分析在德国 TA 公司产 DSC 2910 上进行，从室温扫描至 250℃，升、降温速度皆为 10℃/min，当温度升至熔点以上时停留 2 分钟以消除热历史。TG 分析在德国 TA 公司产 TGA 2910 上进行，升温速度为 10℃/min，从室温扫描至 600℃。

5. 1. 2 聚酯酰胺合成

在 50 升反应釜中投入反应料，密封并升温到 180~200℃ 熔融，过程中注意观察压力，使之不宜过高。待完全熔解后，将压力放空至 0.1Mpa 以下，开动搅拌。保压反应 2 小时后，放空压力，升温到 200~220℃，用水泵抽至无明显水汽后改用油泵抽真空。将反应温度逐步升至 230~250℃，继续反应 7~8 小时后出料。待物料冷却后粉碎。所得粒料在 70℃ 的真空烘箱中干燥 16 小时去除水分。以间甲酚为溶剂，测得产物在 30℃ 时的特性粘数为 0.58 dL g⁻¹。

5. 1. 3 苒麻纤维表面处理

苎麻精干麻制备：苎麻纤维处理工艺参考文献[3]进行。即：苎麻经刮制去皮干燥后，放入到浓度为 3 g L⁻¹ 的双氧水溶液中浸泡 1 小时，并用清水洗涤干净。再浸泡入加有 2% 亚硫酸钠和 2% 硅酸钠，浓度为 10 g L⁻¹ 的 NaOH 溶液中，两天后取出。大量清水洗去所吸附的碱以及胶质后，再用 36% 乙酸中和至中性，阴干，依次放入 70℃ 的普通烘箱和真空烘箱中干燥处理。此法所得到的苎麻称为精干纤维。密封保存待用。

苎麻丝光麻制备：将苎麻精干麻用 160 g L⁻¹ 的浓 NaOH 溶液浸泡 2 小时后，用清水冲刷纤维表面附着的碱液，再用 36% 乙酸中和至中性，大量水清洗，阴干后在 40

℃低温下干燥处理。由此得到的苎麻纤维称为丝光麻，与精干麻相比，丝光麻色白，柔软。密封保存待用。

苎麻纤维表面 PEA 浸渍处理：将精干麻和丝光麻纤维分别用聚酯酰胺的稀溶液浸泡（以体积比为 1:10 的间甲酚和三氯甲烷为混合溶剂）后，取出，通风厨中阴干，再在 40℃的真空烘箱中烘干。

5. 1. 4PEA-苎麻纤维的复合材料的制备

将一定量的 PEA、0.2%的抗氧剂 7910 和 0.2%的抗氧剂 1010、0.3%的癸二酸二辛酯充分混合均匀后，与苎麻纤维在双螺杆机中共混挤出，并用切粒机造粒。从入料段到出料口模，双螺杆机机筒的温度依次为 150, 153, 170, 176, 176, 176, 174, 165℃，螺杆转速分别选定为 45, 60, 75, 105 和 145rpm。所得粒料在 80℃的真空烘箱中干燥 5 小时以去除水分，由此得苎麻纤维/PEA 复合材料。

复合材料压片：模具边框厚度分别为 1、2 和 4mm，热压温度为 187~192℃，纯 PEA 树脂预热和热压时间均为 4 分钟，复合材料的预热时间随纤维含量变化适当调整为 5~8 分钟，热压 6~7 分钟，取出后在冷压机上成型。热压和冷压的压力均为 10Mpa。

复合材料的表示法：当纤维为原麻时，表示为“ramie(x%)/PEA”，其中 x% 为纤维在复合材料中的百分含量；当为精干麻时，表示为“Reframie(x%)/PEA”；当为丝光麻时，表示为“Merramie(x%)/PEA”。没有特别说明情况下，所有的复合材料都是在螺杆转速为 75rpm 时所得，且所有纤维在复合之前都进行过 PEA 浸渍处理。

5. 1. 5复合材料纤维含量测定

复合材料在氯仿和甲醇的混合溶剂（体积比为 4:1）中充分溶解后，过滤，得到未溶解的苎麻纤维，烘至恒重后称重，依式(5-1)求出纤维的重量百分比：

$$\text{Fiber content\%} = \frac{W_f}{W_0} \times 100\% \quad (5-1)$$

式中， W_f 是纤维的重量， W_c 是复合材料的重量。

5.1.6 短切纤维的长度和直径

将溶解掉 PEA 后的纤维用甘油固定在带有最小刻度为 0.01mm 的刻度尺的载玻片上，使用光学显微镜观察其长度和直径，估算平均值。

5.1.7 复合材料的吸水率

将复合材料的片状物（1cm×1cm×2mm）浸入 70℃的蒸馏水中，预定时间后取出，滤纸吸干表面水分，称重。吸水率的计算同第三章。

5.1.8 复合材料的水解降解

将一定量的复合材料的片状物（1cm×1cm）分别浸入 20ml 的 pH 2.0 HCl 溶液、pH 7.0 NaH₂PO₄-Na₂HPO₄缓冲溶液或 pH 12.0 NaOH 溶液中，在 50 或 70℃下降解，每隔一段时间取出，滤纸吸干表面水分，称重，计算出湿重与原始重量百分比。当材料在溶液中降解一段时间后，样品碎裂严重，此时过滤收集溶液中残留物，真空干燥至恒重后称重，并依式(5-2)计算失重率，以此代表复合材料的降解率。

$$\text{Degradability \%} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (5-2)$$

式中，W_t为材料降解后的干重，W₀为材料的原始重。

没有特别说明情况下，降解物的厚度为 2mm 左右，材料中纤维的长度约为 1mm 左右。

5.2 实验结果与讨论

5.2.1 PEA 合成

在 50 升反应釜中合成 PEA 的工艺在小试基础上有所变动，即将反应开始阶段的氮气保护回流过程改为保压过程，这一改变有可能改变链段的分布特性。一般来说，对于高温熔融缩聚反应，中试所得产物分子量往往低于小试结果。

5.2.2 苒麻纤维表面处理

原麻（ramie fiber）纤维主要由纤维素、半纤维素、木质素和果胶等组成，其自身就是天然的复合材料，苎麻中纤维素百分含量在麻纤维中最高，达 75%。原麻经高

温煮炼脱胶、漂白处理以除去半纤维素、木质素和果胶后，得精干麻（refined ramie fiber, Reframie）。为进一步提高纤维强度和改善纤维和树脂的粘接性能，对精干麻进行室温碱处理，即丝光，使苎麻纤维膨胀，这种方法得到的纤维称丝光麻（mercerized ramie fiber, Merramie）。为便于复合材料能顺利地从螺杆机中挤出，可在共混之前将苎麻纤维的表面浸一层PEA的胶液。

原麻、精干麻和丝光麻的红外光谱如Figure 5-1所示，三者具有相似的吸收性质。

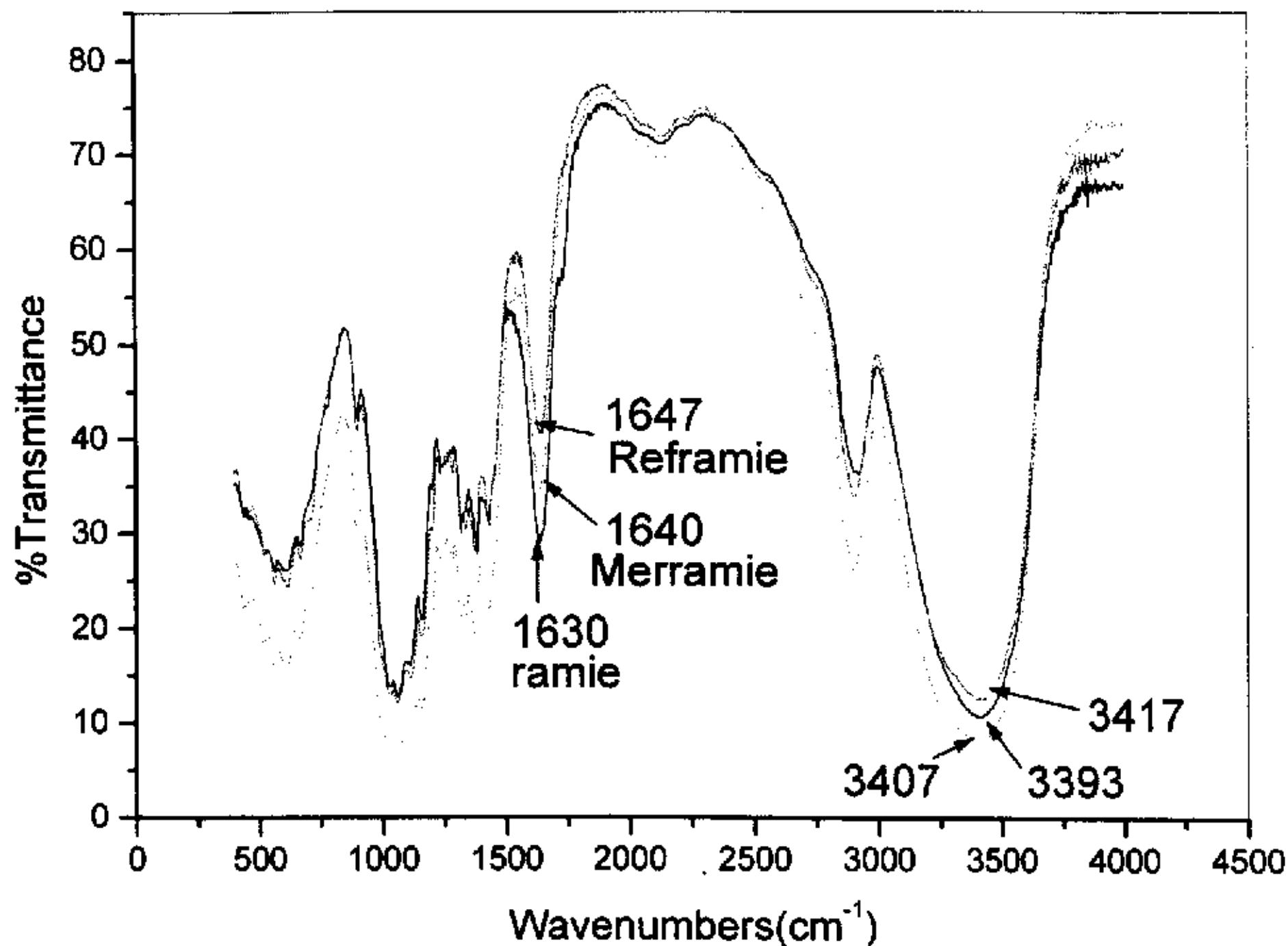


Figure 5-1 FT-IR spectra of fibers.

各峰归属见Table 5-1，在 1060cm^{-1} 左右有几个强吸收峰，属于纤维素分子中醚键和羟基的吸收，在 3400cm^{-1} 左右有对应于羟基伸缩振动的强而宽的吸收峰。

原麻处理成精干麻或丝光麻后，其红外吸收光谱在 3393cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 处均向高频位移，说明纤维的聚集态结构发生了变化。精干麻和丝光麻在 1640cm^{-1} 处的峰强度明显降低，可能是由于脱胶后半纤维素（被 NaOH 水解）和木质素（被 H_2O_2 氧化）含量减少的缘故。

苎麻纤维经丝光处理后，其微结构和物理性能发生一系列变化，碱液进入到纤维素的网状组织中产生溶涨，纤维素分子键间距离增大，致使分子间氢键强度削弱

甚至断裂，纤维密度、结晶度、取向度和强度大幅度下降，断裂伸长率大幅度上升[4]。由精干麻和丝光麻纤维的红外谱图可以看出这一明显的变化，即丝光后，羟基伸缩振动峰向低波数方向移动（由 3417cm^{-1} 移至 3407cm^{-1} ）。

Table 5-1 FT-IR assignments for characteristic bands of fibers

Peak no.	Wavenumber (cm^{-1})	Possible assignment
1	3393	OH stretching vibration
2	2919	CH stretching
3	1630	Adsorbed OH, conjugated C=O
4	1425	CH deformation, asymmetric
5	1383	CH deformation, symmetric
6	1318	OH in-plane deformation
7	1157	C-O-C asymmetric
8	1110	Glucose ring stretch, asymmetric
9	1060, 1031	C-O stretch
10	895	Glucose ring stretch

5.2.3 复合材料性能

5.2.3.1 TG 分析

苎麻纤维为热不稳定性物质，用热重法分析了苎麻纤维在氮气中的热解情况。Figure 5-2是原麻、精干麻和丝光麻纤维在氮气中的重量随温度的变化，热分解温度列于Table 5-2中。由于大量羟基的存在，苎麻纤维具有亲水性，因此会自发地达到一个吸水平衡，在进行热分析之前，将纤维在室内环境中放置3天（相对湿度75%，室温），由热重分析可以观察到吸水情况。

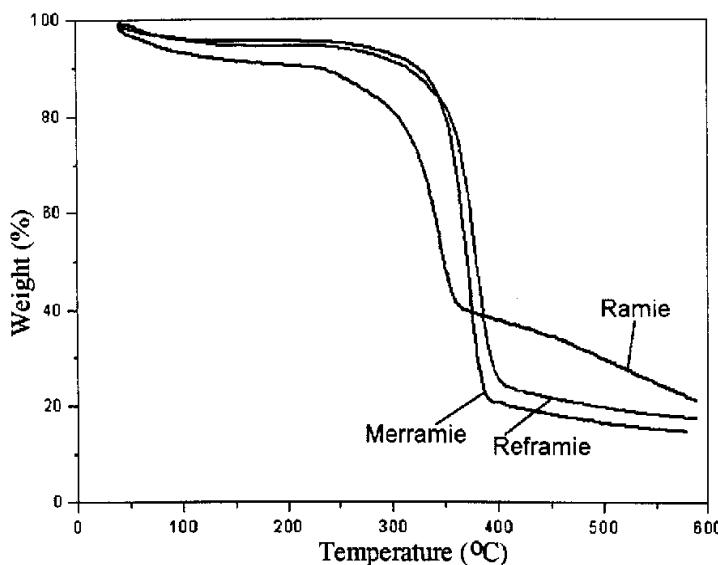


Figure 5-2 TGA curves of ramie, Reframie and Merramie.

从图中可看出，原麻、精干麻和丝光麻纤维的初始分解温度依次上升、吸水量依次降低（由室温至100℃的过程可看出），这是将半纤维素和果胶等不稳定性物质逐步去除的结果。虽然丝光麻纤维初始分温度高于精干麻，但其热分解速度较快，这可能是其较低的结晶度造成的。所有的苎麻纤维，热分解后的残留物接近20%。

Table 5-2 the typical temperatures of composites

Sample	$T_{\text{onset}}^{\text{a}}$ (°C)	$T_{\text{max}}^{\text{b}}$ (°C)	Water absorption (%) ^c
Ramie	316	248, 350	6.24
Reframie	357	340, 377	4.29
Merramie	362	381	3.73
PEA	396	420, 460	1.29
Ramie (25.9%)/PEA	354	360, 400, 430, 463	1.66
Reframie (24.9%)/PEA	360	390, 420, 440	2.04
Merramie (24.6%)/PEA	360	390, 410	2.09

^a the temperature starts to lose weight from TGA curves;

^b the temperature of peaks from DTA curves;

^c water absorption was calculated from the weight loss at 40~100°C.

苎麻纤维约在360℃以下就开始分解，而PEA初始分解温度约在390℃以上，复合材料约在350~360℃开始失重，介于纤维和PEA之间，因此可以认为苎麻纤维的混入会降低复合材料的热稳定性，如Figure 5-3所示，尤以原麻为甚，由此可见脱胶工艺是复合之前苎麻处理重要的一步。

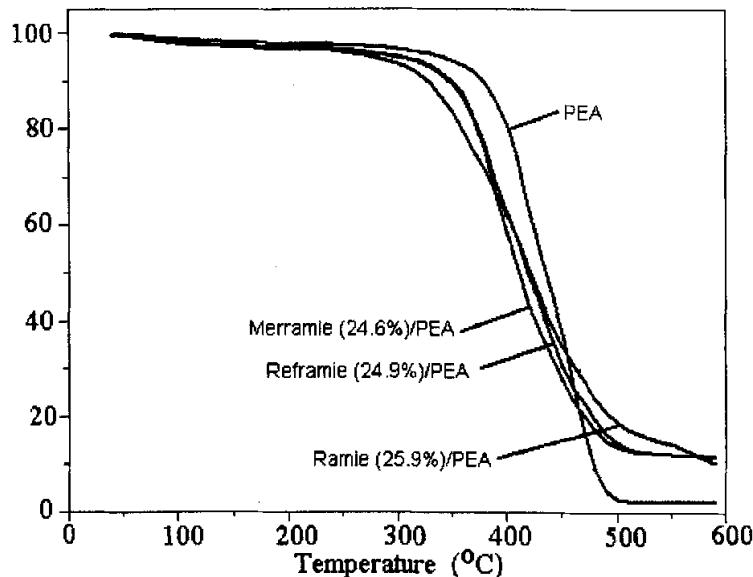


Figure 5-3 TGA curves of composites.

复合材料中纤维含量不同，其热稳定性也有差别，从Figure 5-4就可看出，当纤维含量从24.9%升至29.7%时，其初始热分解温度由360℃降至358℃，且失重的最高峰由440℃移至390℃。

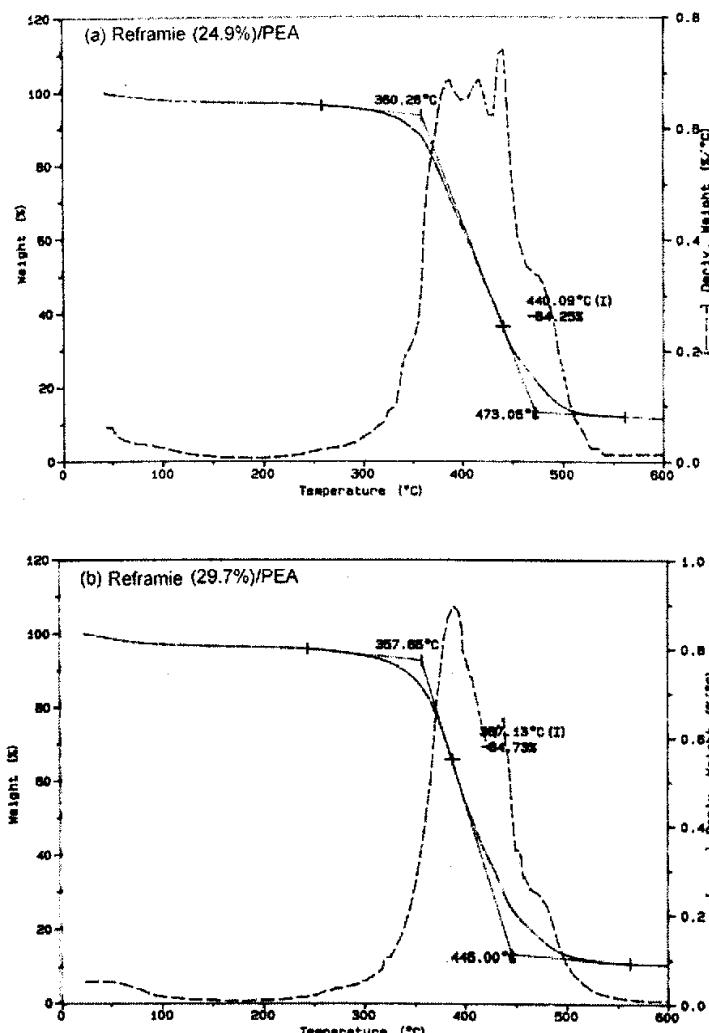


Figure 5-4 TGA/DTA curves of composites with different Reframie content.

纤维素在空气中的降解比氮气中稍快[5]，因此在实际加工应用中，苎麻的热降解将会更快，有研究者观察到苎麻纤维在170℃热处理时间超过2小时后，表面就发黄，力学性能降低。

5.2.3.2 DSC 分析

从复合材料的DSC曲线可以看出苎麻纤维对PEA热性能的影响。如Figure 5-5所示，由于复合材料的吸水性，在升温曲线上可看到在100℃左右有一个较宽的吸热峰。

如第二章所分析, PEA树脂在180℃左右熔融, 在150℃以下结晶, 与纤维共混后, 热性能变化不大, 但可看出复合材料的熔融峰向低温方向移动, 而结晶峰向高温方向移动。文献表明, 复合材料中的纤维或其它增强材料可成为结晶成核点, 这会影响到聚合物基体树脂的结晶行为[6-7]。图中, 结晶温度较大幅度的升高, 可知苎麻纤维的加入对PEA的结晶是有促进作用的, 同时表明苎麻纤维和聚酯酰胺有一定的界面结合能力。

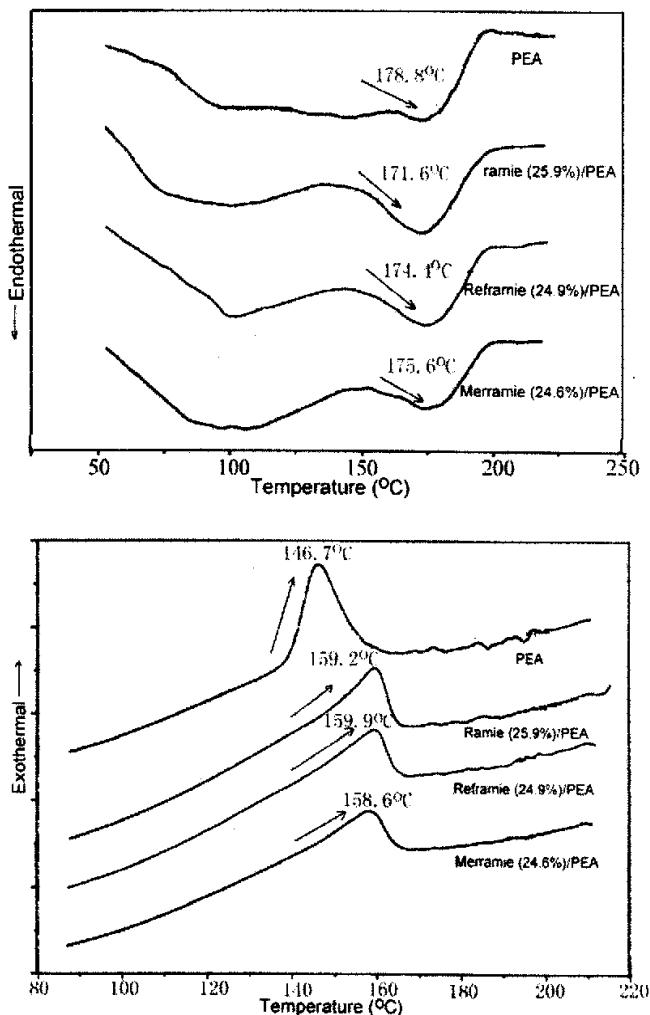


Figure 5-5 DSC curves of composites. (a): heating, (b):cooling.

5.2.3.3 形貌观察

Figure 5-6 至 Figure 5-9 分别为原麻、未浸渍 PEA 的精干麻、精干麻和丝光麻

纤维与 PEA 复合材料的断面形貌照片。

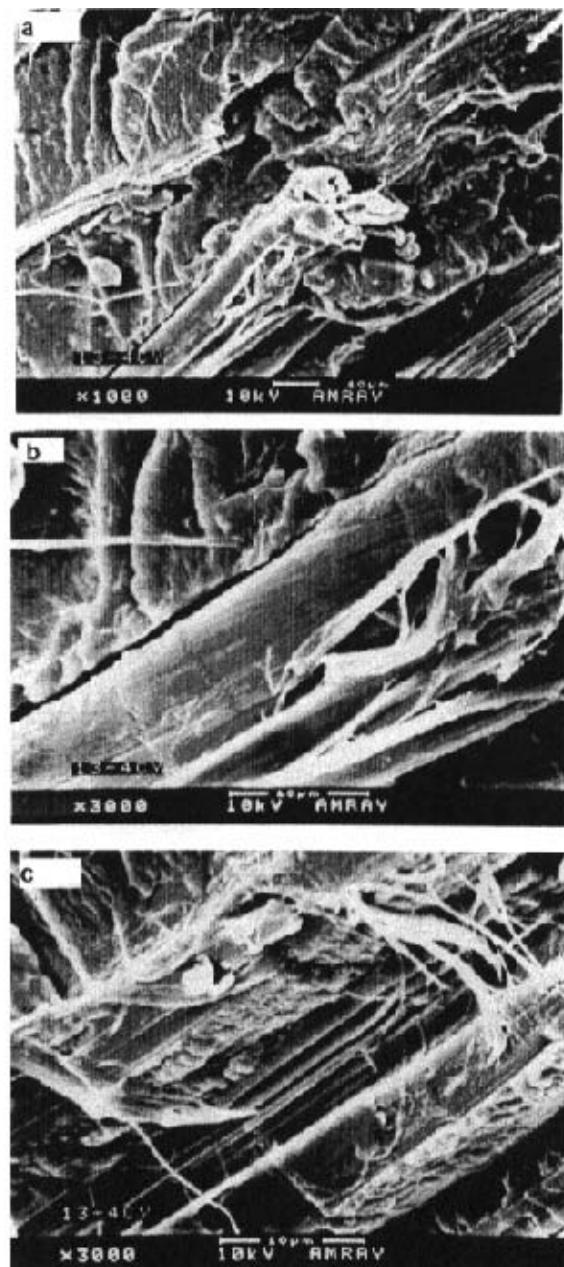


Figure 5-6 SEM of ramie (25.9%)/PEA composite.

由 Figure 5-6 原麻纤维/PEA 的复合可看出，苎麻纤维呈圆筒束状，纤维直径较细，约为 10μm。原麻表面有胶质覆盖，并且横向上有较多枝节 (Figure 5-6b 和 c)，

表面的胶质在一定程度上可以改善纤维与聚合物的界面结合能力。

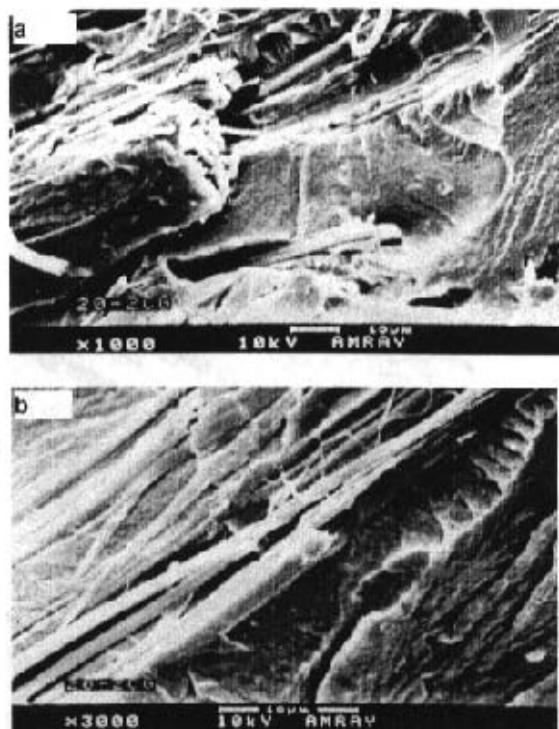


Figure 5-7 SEM of Reframie (18.7%)/PEA composite (the Reframie didn't be wetted by PEA solution before processing).

原麻经脱胶处理成精干麻后，表面变光滑，枝节减少、变短（Figure 5-7b），脱胶还使纤维变得松散，纤维束与母体树脂间有空洞，纤维易拔出，说明未浸渍 PEA 处理的苎麻精干麻纤维与树脂之间的界面结合性能差。

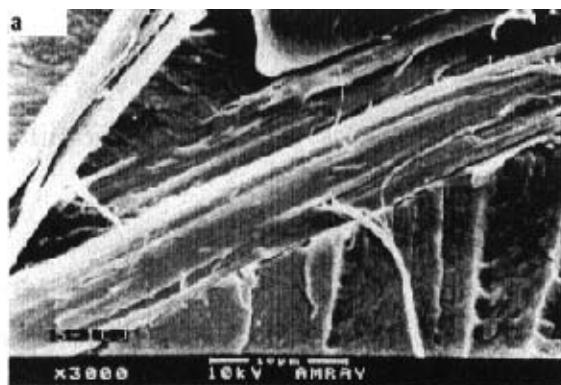


Figure 5-8 SEM of Reframie (24.9%)/PEA composite.

精干麻纤维经浸渍 PEA 处理后（如 Figure 5-8 示），纤维与基体树脂间的结合较未浸胶时紧密，表明浸胶处理有助于提高苎麻纤维与 PEA 基体间的界面结合能力。

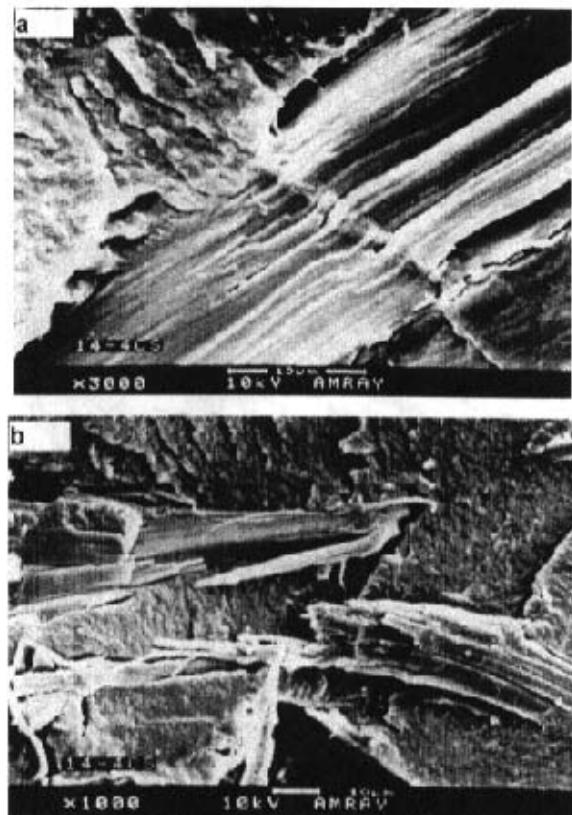


Figure 5-9 SEM of Merramie (24.6%)/PEA composite.

精干麻纤维再经室温碱处理成丝光麻纤维后，纤维膨胀 1 倍以上，表面虽有所受损但光滑，如 Figure 5-9a 所示，丝光可以明显改善纤维的表面性能，提高与 PEA 的粘合能力，如 Figure 5-9b 所示。

复合材料中纤维的长度和直径是影响力学性能的重要因素之一，由电镜观察到的纤维直径约在 $10\mu\text{m}$ 左右。用光学显微镜可观察复合材料中纤维的长度，纤维长度随螺杆转速不同而变化，当螺杆转速从 45 升至 145 rpm 时，所得粒料中纤维的长度由 2.5 mm 左右缩短至 1 mm 左右，因此复合材料中的纤维相为短纤。

5.2.3.4 复合材料的吸水性

聚酯酰胺的吸水率并不高（一般不超过10%，参见第二章分析），由于亲水性苎麻纤维的混入，能有效增强复合材料的吸水能力。考察了复合材料在70℃蒸馏水中的吸水率，发现多数材料在24小时后就达到最大值，说明已经达到吸水平衡，吸水率如Table 5-2所示。

虽然随着纤维含量的升高，吸水量加大，但是增值并不明显。

纤维的预处理过程对吸水量的影响较大，一般规律是原麻 > 精干麻 > 丝光麻复合物。原因可以归属于纤维与PEA基体结合的紧密程度，未处理过的原麻表面粗糙，上有胶质等凸起物，不能被PEA紧密包裹，水易渗透进基材内部，经脱胶和丝光后，表面光滑，与PEA的结合较紧密，水的扩散受阻，故吸水率降低。

Table 5-2 effect of fiber treatment on water absorption of composite, 70℃

0	Ramie content		Reframie content		Merramie content	
	25.9%	31.3%	24.9%	29.7%	38.3%	24.6%
W _{abs} %	7.48	14.3	16.3	12.3	12.7	12.9
						10.6

5.2.4 复合材料的水解降解行为

首先考察了纤维含量、表面处理和纤维长度对苎麻纤维/PEA复合材料水解降解的影响。降解在70℃, pH 12.0的NaOH溶液中进行。

5.2.4.1 纤维含量的影响

Figure 5-10是不同纤维含量的复合材料在溶液中的重量变化，可见首先是一吸水过程，然后才是降解过程。可见，纤维含量越高，重量变化越慢，这一方面是因为纤维素在水中降解性能极低，可以看作是惰性填料的缘故；另一方面随着降解的进行，越来越多的纤维暴露于水中，它们强烈的吸水作用也抵消了部分PEA量的减少。

5.2.3.4 复合材料的吸水性

聚酯酰胺的吸水率并不高（一般不超过10%，参见第二章分析），由于亲水性苎麻纤维的混入，能有效增强复合材料的吸水能力。考察了复合材料在70℃蒸馏水中的吸水率，发现多数材料在24小时后就达到最大值，说明已经达到吸水平衡，吸水率如Table 5-2所示。

虽然随着纤维含量的升高，吸水量加大，但是增值并不明显。

纤维的预处理过程对吸水量的影响较大，一般规律是原麻 > 精干麻 > 丝光麻复合物。原因可以归属于纤维与PEA基体结合的紧密程度，未处理过的原麻表面粗糙，上有胶质等凸起物，不能被PEA紧密包裹，水易渗透进基材内部，经脱胶和丝光后，表面光滑，与PEA的结合较紧密，水的扩散受阻，故吸水率降低。

Table 5-2 effect of fiber treatment on water absorption of composite, 70℃

	Ramie content		Reframie content		Merramie content		
	0	25.9%	31.3%	24.9%	29.7%	38.3%	24.6%
W _{abs} %	7.48	14.3	16.3	12.3	12.7	12.9	10.6

5.2.4 复合材料的水解降解行为

首先考察了纤维含量、表面处理和纤维长度对苎麻纤维/PEA复合材料水解降解的影响。降解在70℃，pH 12.0的NaOH溶液中进行。

5.2.4.1 纤维含量的影响

Figure 5-10是不同纤维含量的复合材料在溶液中的重量变化，可见首先是一吸水过程，然后才是降解过程。可见，纤维含量越高，重量变化越慢，这一方面是因为纤维素在水中降解性能极低，可以看作是惰性填料的缘故；另一方面随着降解的进行，越来越多的纤维暴露于水中，它们强烈的吸水作用也抵消了部分PEA量的减少。

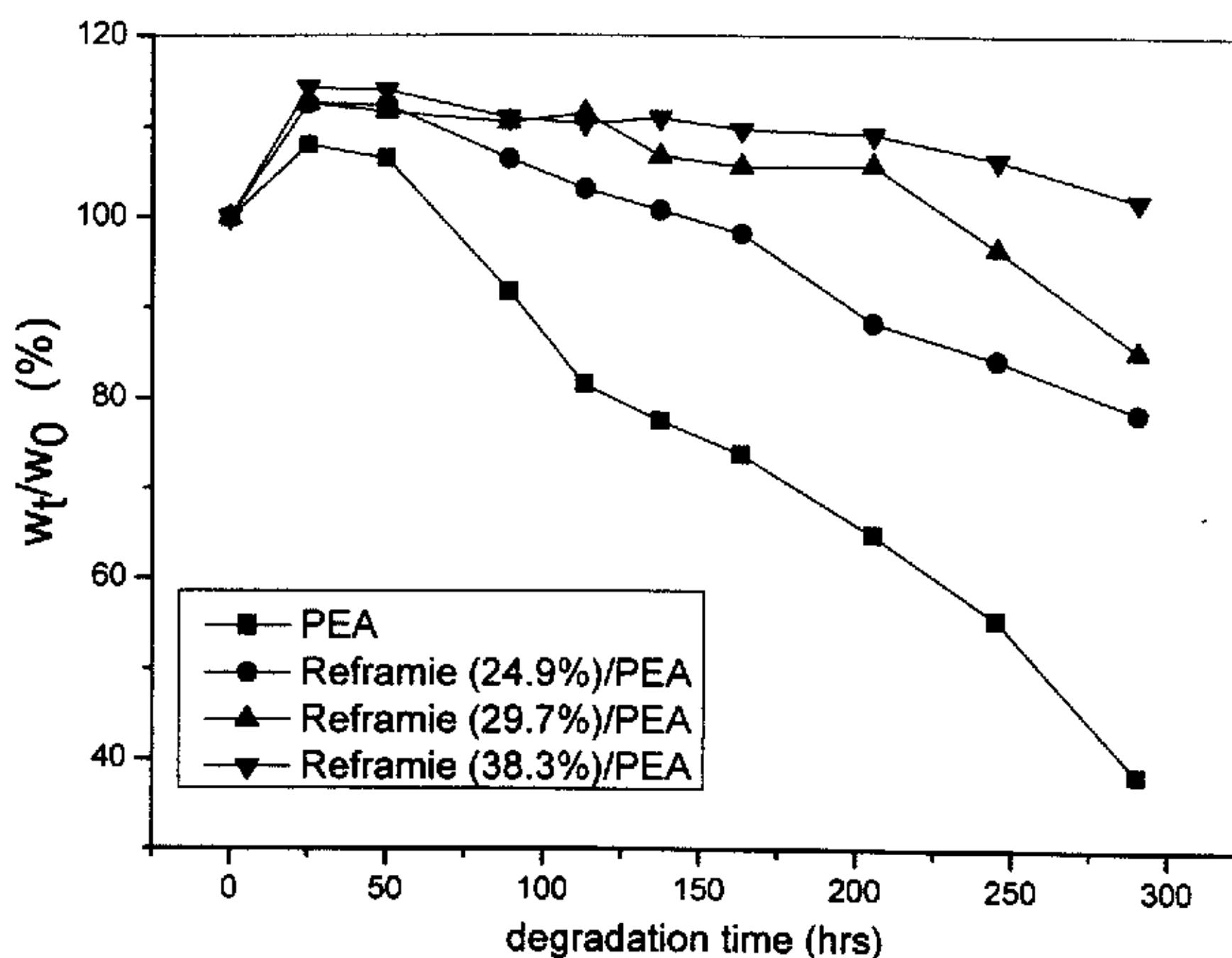


Figure 5-10 The effect of fiber content on the degradation of composites.

材料335小时后的降解率见Table 5-3，随着纤维含量的升高，降解率降低，如Table 5-3所示。

Table 5-3 the degradability of ramie fiber/PEA composites at 335hrs

sample	PEA	Reframie content		
		24.9%	29.7%	38.3%
Degradability(%)	80	46.6	33.6	20.7

5.2.4.2 纤维表面处理的影响

纤维经脱胶后和丝光后可以改善与聚合物间的界面粘合性能，由此会改变水在复合材料间的扩散速率，从而影响水解降解性能[8]。

Table 5-4 the degradability of ramie fiber/PEA composites at 335hrs

	Ramie	Unwetted Reframie	Reframie	Merramie
Content	25.9%	23.1%	24.9%	24.6%
Degradability(%)	35.8	60.7	46.6	36.1

各种纤维复合材料在335小时后的降解率见Table 5-4，当纤维含量相近时，降解率顺序为：未浸胶精干麻 > 精干麻 > 丝光麻≈原麻复合材料，进一步表明纤维与基体树脂结合越紧密，降解速度越慢。由于原麻与PEA间有果胶和半纤维素等物质的存在，结合较紧密，因此降解速度也较慢。

5.2.4.3 纤维长度的影响

由Figure 5-11可以很明显地看出纤维的长度给降解行为带来的影响，在相近的纤维含量下，纤维较长时，降解较快，在浸泡335小时后，纤维长度为1 mm的浸胶精干麻/PEA复合材料的降解率为60.4%，而纤维长度为2.5mm的复合材料的降解率约为82.1%。这可能是由于较长纤维具有较强的毛细作用引起的。

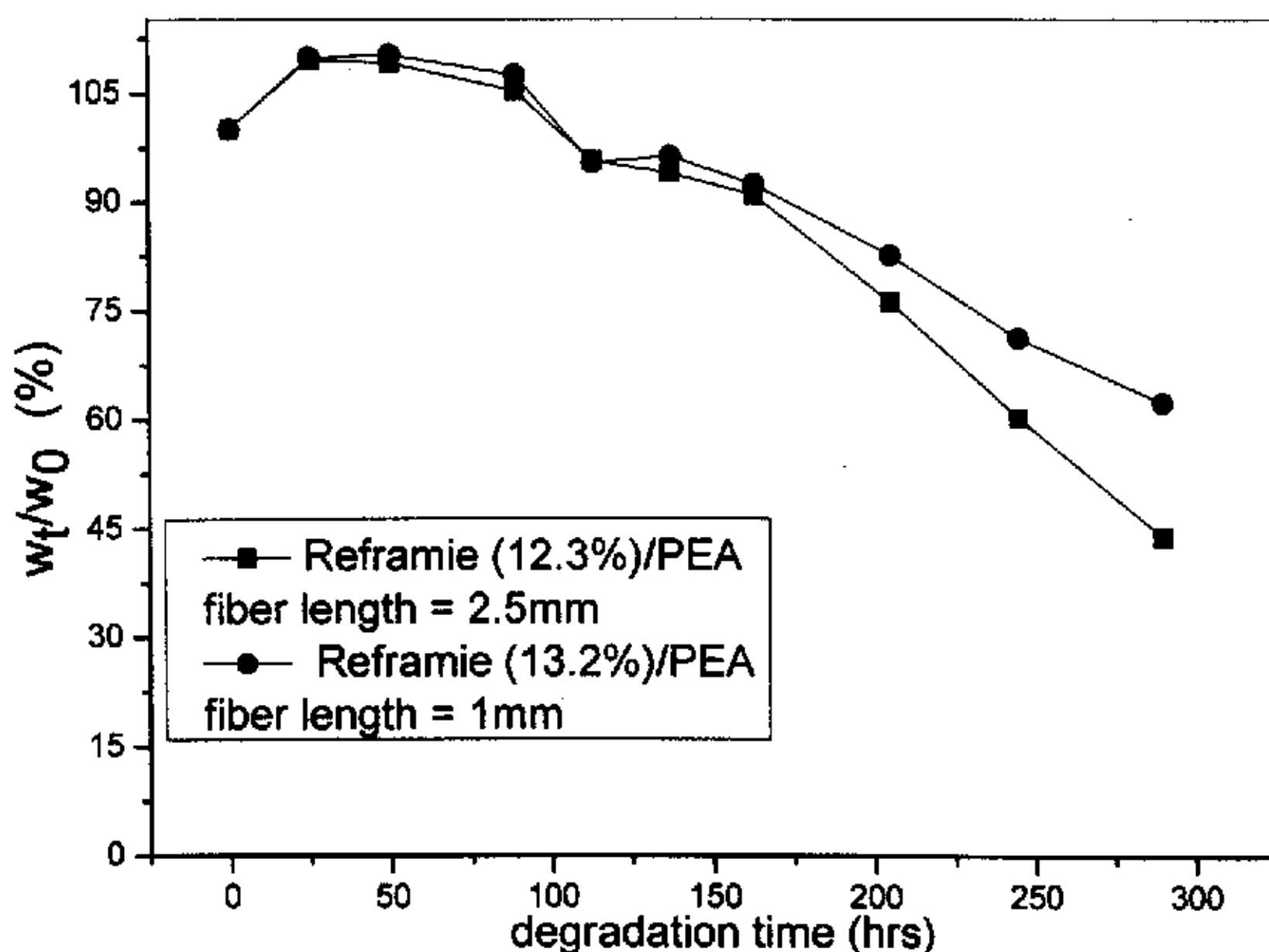


Figure 5-11 The effect of fiber length on the degradation of composites.

5.2.5 影响复合材料水解降解的外部因素

5.2.5.1 温度的影响

如第三章所述，温度对PEA的降解影响极大，但是对于复合材料，温度的影响并不明显 (Figure 5-12)，在溶液中降解335小时后，50℃和70℃下复合材料的降解率分别为9%和10.7%，可见，苎麻纤维/PEA复合材料在溶液中极易达到吸水平衡，温度的影响不足以大到能影响降解速率，此时材料的降解速度取决于PEA的降解速度。

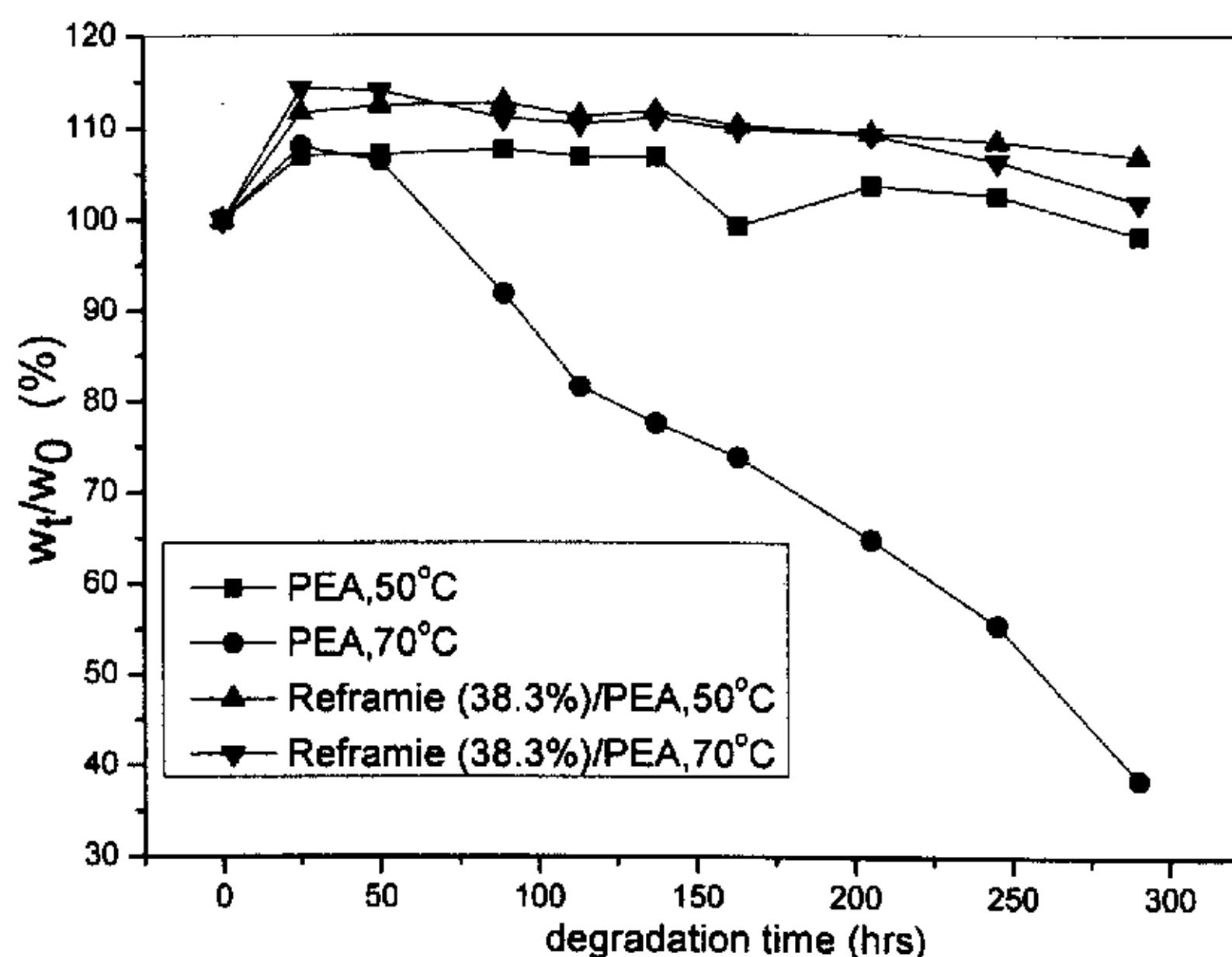


Figure 5-12 Effect of temperature on degradation of composites in pH 12.0 solution.

5.2.5.2 介质 pH 值的影响

在第三章的表述中已经提到, PEA在碱性溶液中的降解最快, 酸性次之, 中性最慢, 对于复合材料, 也发现了类似的规律, 如Figure 5-13所示, 在降解335小时后, 发现酸性和中性溶液中的材料仍保持完整形状, 而碱液中降解的材料已碎裂。另外, 材料在酸性溶液中的吸水率低于中性或碱性溶液中的吸水率, 这可能与纤维在碱液中的膨胀相关。

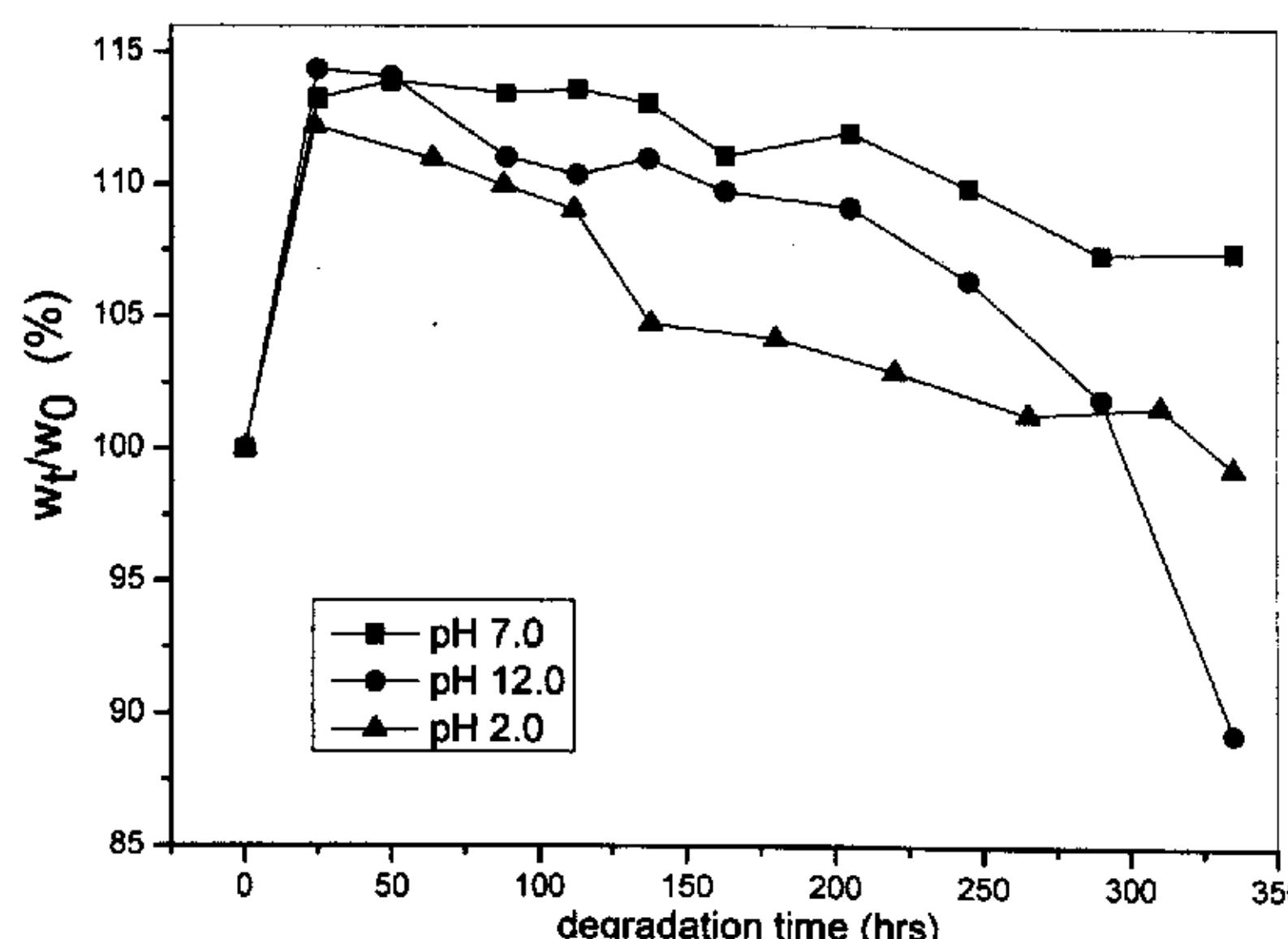


Figure 5-13 Effect of pH on degradation of Reframie (38.3%)/PEA composite.

5.2.5.3 材料尺寸的影响

对于纯聚合物，材料厚度增加，降解变慢。但对于复合材料如Figure 5-14所示，尺寸的影响并不明显，2 mm和3.5 mm厚的样品表现出相似的降解速度。这说明了材料内部已充分达到吸水平衡，降解速度决定于PEA的水解速度。

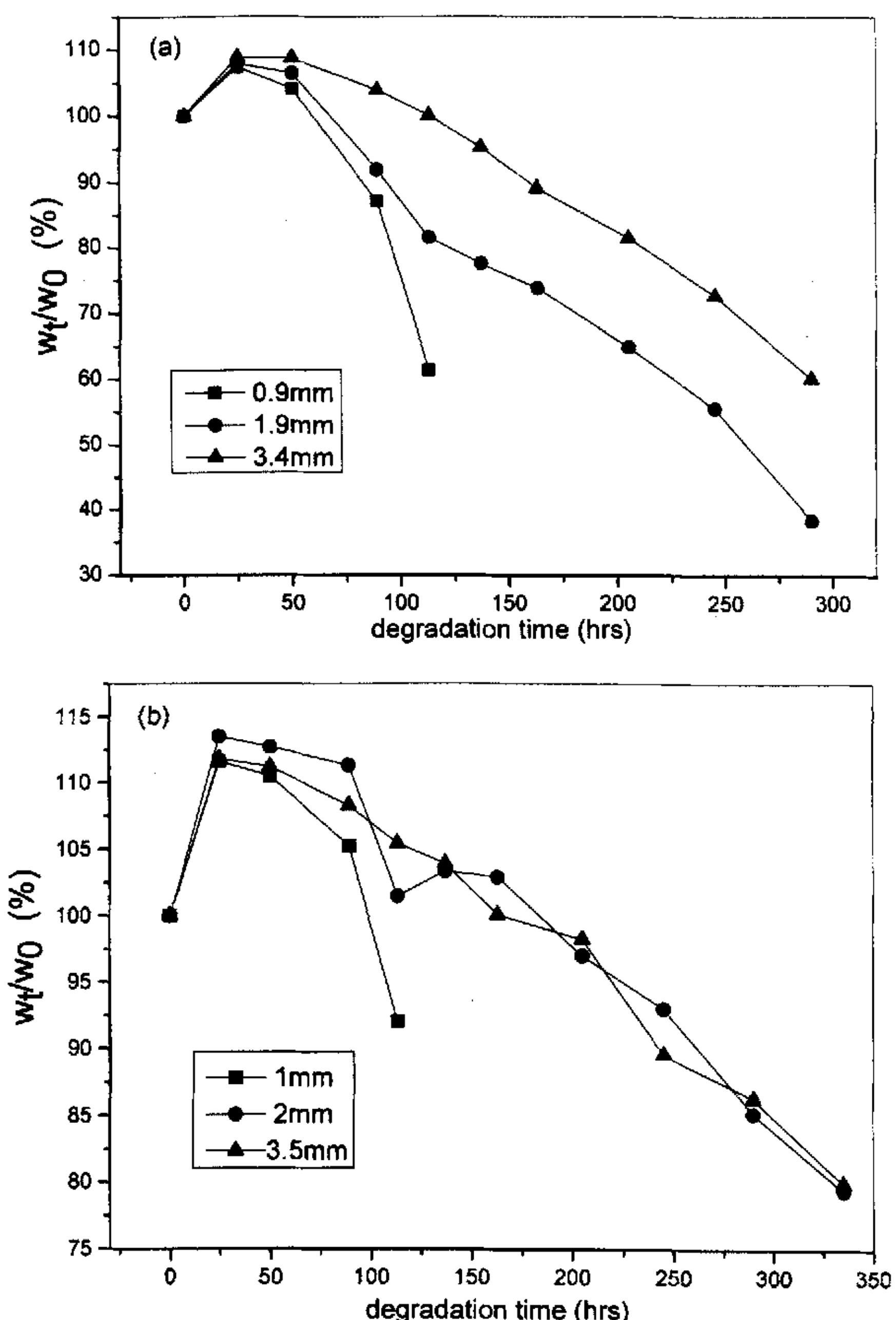


Figure 5-14 Effect of disc thickness on degradation of PEA and its composite. (a): PEA; (b): Reframie (22.1%)/PEA composite.

5.3 本章小结

本章制备了天然苎麻纤维与聚酯酰胺的复合材料，讨论了苎麻纤维的表面处理对复合材料界面结合能的影响，并研究了复合材料的热性能，水解降解行为及影响水解降解的因素。得到的主要结论如下：

苎麻原麻纤维经脱胶、丝光、表面浸渍 PEA 处理后，与聚酯酰胺间的界面结合能力提高，这将对复合材料的一系列性能产生影响。复合材料的热稳定性介于苎麻纤维和聚酯酰胺之间，脱胶处理有助于提高复合物的热稳定性。与苎麻纤维复合后，聚酯酰胺的结晶能力有所提高。由于与亲水性的纤维素复合，材料的亲水性能提高，纤维与聚酯酰胺界面结合越紧密，吸水率越低。

由于苎麻纤维的耐酸耐碱性，苎麻纤维/PEA 复合材料在水溶液中的降解过程，首先是基体聚酯酰胺的水解降解过程。一般地，纤维含量越高，纤维与聚酯酰胺界面的结合越紧密，材料的水解降解越慢。复合材料内部的纤维较长时，降解速度较快。

复合材料在碱性溶液中降解最快，而在酸性和中性环境中降解较慢；由于水分子极易侵入材料内部而迅速达到吸水平衡，因而环境温度和材料的尺寸大小对复合材料的降解速率影响不大。

第六章 本文结论

在以上的实验过程中得到了如下结论：

1. 采用熔融缩聚法，分别以季戊四醇、丙三醇、酒石酸和柠檬酸为文化剂，以己二酸、1,4-丁二醇、己二胺和己内酰胺为单体合成了脂肪族文化聚酯酰胺，并对产物的结构、熔融和结晶性能、热稳定性、溶解性能和亲水性进行了分析。结果表明，季戊四醇和丙三醇是理想的文化剂，能有效提高产物熔体粘度、缩短反应时间并提高产物分子量。以酒石酸为文化剂时效果不明显，采用柠檬酸得不到高分子量的物质。合适的季戊四醇和丙三醇加入量分别为单体总量的1%和0.9%以下。随着文化剂量的升高，聚合物中的酯/酰胺链段的含量比升高；PEAs的熔点和结晶温度下降；聚合物的热稳定性有所下降。以上结果表明聚合物是一种短链文化结构。文化链的引入对聚酯酰胺的亲水性影响甚微。
2. 系统地研究了季戊四醇、丙三醇和酒石酸文化的脂肪族聚酯酰胺的水解降解行为及降解过程中的结构和性能变化。聚酯酰胺的降解受外部环境如介质 pH 值、温度的影响，环境温度升高，降解加快；样品变薄，比表面积增大，降解速度变快；PEAs 降解可被酸、碱催化。聚酯酰胺在水溶液中的降解是以酯键的水解断裂为主导的过程。
3. 文化聚酯酰胺的降解随文化剂含量的升高，在水溶液中的降解加快。原因可以归结为：随着文化剂含量升高，产物中酯/酰胺链段比升高，而聚酯酰胺的水解降解又以酯键的水解断裂为主；其次，短文化链的引入，一方面使聚合物的结晶度下降，水更易进攻聚合物分子引起降解，另一方面使链末端基数量增多，加速降解；由降解残留物形成的酸性微环境客观上也加快了降解。在三个系列的文化聚合物中，酒石酸文化 PEAs 具有最快的水解降解速度。
4. 研究了聚酯酰胺在自然环境中的降解行为。在室内高浓度氧、潮湿环境中，降解主要受杆状细菌的腐蚀开始，初期主要以酰胺键断裂为主要机制。土壤掩埋降解初期以酯键断裂为主导过程，后期开始受到细菌侵袭而降解。这两项实验表明所合成的脂肪族聚酯酰胺是具有生物降解能力的。在三个系列的文化聚合物中，酒石酸文化 PEAs 于自然环境中具有最快的降解速度。
5. 制备了天然苎麻纤维与聚酯酰胺的复合材料，讨论了苎麻纤维的表面处理对复

合材料界面结合能的影响，研究了复合材料的热性能，水解降解行为及水解降解的影响因素。苎麻原麻纤维经脱胶、丝光、表面浸渍 PEA 处理后，与聚酯酰胺间的界面结合能力提高；复合材料的热稳定性介于纤维和 PEA 之间，脱胶处理有助于提高复合材料的热稳定性；与苎麻纤维复合后，聚酯酰胺的结晶能力有所提高；材料的亲水性能提高，纤维与聚酯酰胺界面结合越紧密，吸水率越低。

6. 由于苎麻纤维的耐酸耐碱性，苎麻纤维/PEA 复合材料在水溶液中的降解过程，首先是基体聚酯酰胺的水解降解。一般地，纤维含量越高，纤维与聚酯酰胺界面结合越紧密，材料的水解降解越慢；复合材料内部的纤维较长时，降解速度较快。复合材料在碱性溶液中降解最快，而在酸性和中性环境中降解较慢；由于水分子极易侵入材料内部而迅速达到吸水平衡，因而环境温度和材料的尺寸对复合材料的降解速率影响不大。

参考文献

第一章

- [1] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用. 化学工业出版社, 北京, 2002.9
- [2] 林思聪. 高分子生物材料分子工程研究进展(上). 高分子通报, 1997(1): 1-7,14
- [3] R. Chandra, R. Rustgi. Biodegradable polymers. *Prog Polym Sci.*, 1998(23): 1273-1335
- [4] U Edlund, AC Albertsson. Degradable polymer microspheres for controlled drug delivery. *Adv Polym Sci.*, 2002(157): 67-112
- [5] 张幼维,吴承训,张斌,赵炯心.可生物降解纤维(上). 纺织科学研究, 2001(1): 32-36
- [6] S Miyazaki, W Kubo, D Attwood. Oral sustained delivery of theophylline using in-situ gelation of sodium alginate. *J Controlled Rel.*, 2000(67): 275-280
- [7] M.F. Koenig, S.J. Huang. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. *Polymer*, 1995, 36 (9): 1877-1882
- [8] R. F. T. Stepto. Thermoplastic Starch and Drug Delivery Capsules. *Polymer Int.*, 1997, 43 (2): 155-158
- [9] Y Tabata, Y. Ikada. Protein release from gelatin matrices. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 1998(31): 287-301
- [10] Hans Preusting, Atze Nijenhuis, Bernard Witholt. Physical characteristics of poly(3-hydroxyalkanoates) and poly(3-hydroxyalkenoates) produced by *Pseudomonas oleovorans* grown on aliphatic hydrocarbons. *Macromolecules*, 1990(23): 4220-4224
- [11] S Bloembergen, D A. Holden, T L. Bluhm, G K. Hamer, R H. Marchessault. Isodimorphism in synthetic poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate): stereoregular copolymers from racemic β -lactones. *Macromolecules*, 1989(22): 1663-1669
- [12] S Bloembergen, DA Holden, TL Bluhm, GK Hamer, and RH Marchessault. Stereoregularity in synthetic β -hydroxybutyrate and β -hydroxyvalerate homopolymers. *Macromolecules*, 1989(22): 1656-1663
- [13] Y Ikada, H Tsuji, Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.*, 2000(21):117-132
- [14] S Li, M Vert. Biodegradable polymers: polyesters. In *Encyclopaedia of Controlled Drug Delivery*. Vol.1. Edited by E Mathowitz. New York: John Wiley and Sons; 1999: 71-93

- [15] CC Chu. Hydrolytic degradation of polyglycolic acid: tensile strength and crystallinity study. *J Appl Polym Sci.*, 1981(26): 1727-1734
- [16] CC Chu. Degradation phenomena of two linear aliphatic polyester fibers used in medicine and surgery. *Polymer*, 1985(26): 591-594
- [17] L Fambri, A Pegoretti, R Fenner, S D Incardona, C Migliaresi. Biodegradable fibres of poly(L-lactic acid) produced by melt spinning. *Polymer*, 1997 (38): 79-85
- [18] Leenslag JW, Pennings AJ, Bos RR, Rozema FR, Boering G. Resorbable materials of poly(l-lactide). *Biomaterials*, 1987(8): 70-73
- [19] S Jacobsen, PH Degée, H G Fritz, PH Dubois, R Jérôme. Polylactide (PLA)-a new way of production. *Polym Eng Sci.*, 1999 (7): 1311-1319
- [20] 俞耀庭主编. 生物医用材料. 天津, 天津大学出版社, 2000 年 12 月第 1 版
- [21] J Heller, AU Daniel. Poly(orthoesters). In *Biomedical polymers: designed to degrade systems*. Edited by Shalaby W Shalaby. Hanser publisher, Munich Vienna New York
- [22] Labrow RS, Erfle DJ, Santerre JP. Elastase-induced hydrolysis of synthetic solid substrates: poly(ester-urea-urethane) and poly(ether-urea-urethane). *Biomaterials*, 1996(17): 2381-2388
- [23] Leong KW, Kost J, Mathiowitz E, Langer R. Polyanhydrides for controlled release of bioactive agents. *Biomaterials*, 1986(7): 364-371
- [24] Leong KW, Langer R. Synthesis of polyanhydrides: melt-polycondensation, dehydrochlorination, and dehydrative coupling. *Macromolecules*, 1987(4): 705-712
- [25] Domb AJ, Langer R. Polyanhydrides. I. Preparation of high molecular weight polyanhydrides. *J Polym Sci.: Polym Chem.*, 1987(25): 3373-3386
- [26] Domb AJ, Amselem S, Langer R, Maniar M. In *Biomedical polymers: designed to degrade systems*. Edited by Shalaby W Shalaby. Hanser publisher, Munich Vienna New York.
- [27] 邱利焱, 朱康杰. 聚脲在药物控释系统中的应用. 功能高分子学报, 1999,12:115-120
- [28] 于建明,付国瑞,边栋材,周晓峰,刘崇源,于俊林. 聚对二氧杂环己酮合成可吸收缝合线体外降解研究. 高分子学报, 1996 (6):675-687
- [29] Couvreur P, Kante B, Roland M et al. Polycyanoacrylate nanocapsules as potential lysomotropic carriers; preparation, morphological and sorptive properties. *J. Pharm. Pharmacol.* ,1979(31): 331-332
- [30] Wendy Amass, Allan Amass & Brian Tighe. A Review of Biodegradable Polymers:Uses, Current

- Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. *Polym. Int.*, 1998(47): 89-144
- [31] Masahiko Okada. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2002(27):87-133
- [32] U. Edlund, A.-C. Albertsson. Polyesters based on diacid monomers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2003(55):585–609
- [33] Neeraj Kumar, Majeti N.V. Ravikumar, A.J. Domb. Biodegradable block copolymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001 (53) : 23–44.
- [34] K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites:An overview. *Macromol. Mater. Eng.*, 2000(276/277):1–24
- [35] D. NABI SAHEB and J. P. JOG. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. *Adv in Polymer Techn*, 1999(18): 351–363
- [36] Kazuhiko Hashimoto, Mie Sudo, Kazumi Oht, Takayuki Sugimura, Hiroyuki Yamada, Takayuki Aoki. Biodegradation of Nylon4 and Its Blend with Nylon6. *J Appl Polym Sci*, 2002(86): 2307–2311
- [37] Carothers WH, Hill JW. Studies of polymerization and ring formation. XIII. Polyamides and mixed polyester-polyamides. *J Am Chem Soc*.1932, 54(2): 1566-1569
- [38] Y. Tokiwa, T. Suzuki. Synthesis of copolyamide-esters and some aspects involved in their hydrolysis by lipase. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979 (24): 1701-1711
- [39] Shitomi Katayama, Tomohisa Murakami. Synthesis of alternating polyamide esters by melt and solution polycondensations of N,N'-di(6-hydroxycaproyl)diamines and N-6-hydroxylcaproyl aminoalcohol with terephthalic and adipic dimethyl esters and dichlorides. *Journal of Applied Polymer Science*, 1976(20): 975-994
- [40] Leonardo Castaldo, Francesco de Candia, Giovanni Maglio, Rosario Palumbo, Giovanni Strazza. Synthesis and physico-mechanical properties of aliphatic polyesteramides. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982(27): 1809-1822
- [41] Sureschandra Bera. Block/segmented polymer: 2. studies on the thermal and mechanical properties of poly(amide ester)-ester copolymer. *Polymer*, 1992(20): 4331-4336
- [42] Sureschandra Bera. Block/segmented polymers: 3. Biodegradability of (amide-ester)-ester

- copolymer-a preliminary study. *Polymer*, 1993(16): 3545-3547
- [43] Goodman R. J. Sheahan, Copolyesteramides-V. Hexamethylene adipamide/hexamethylene adipate random and ordered copolymers: preparation and general properties. *European Polymer Journal*, 1990 (10):1081-1088
- [44] I. Goodman. Copolyesteramides-VI. Hexamethylene adipamide/hexamethylene adipate random and ordered copolymers: molecular aspects. *European Polymer Journal*, 1990(10):1089-1095
- [45] Hendrik R. Stapert, Anna-Malin Bouwens, Pieter J. Dijkstra, Jan Feijen. Environmentally degradable aliphatic poly(ester-amide)s based on short, symmetrical and uniform bisamide-diol blocks, 1 Synthesis and interchange reactions. *Chem. Phys. Macromol.*, 1999 (200): 1921–1929
- [46] Pieter J. Dijkstra, Henk R. Stapert, Jan Feijen. Synthesis of aliphatic poly(ester-amide)s containing uniform bisamide-bisester blocks. *Macromol. Symp.*, 2000 (152): 127–137
- [47] TH Barrows. Bioabsorbable poly(ester-amides). In *Biomedical polymers: designed to degrade systems*. Edited by Shalaby W Shalaby. Hanser publisher, Munich Vienna New York.
- [48] Qian Zhiyong, Li Sai, Zhang Hailian, Liu Xiaobo. Synthesis, characterization and in vitro degradation of biodegradable polyesteramide based on lactic acid. *Colloid Polym Sci*, 2003 (281): 869–875
- [49] Zhiyong Qian, Sai Li, Yi He, Cao Li, Xiaobo Liu. Synthesis and thermal degradation of biodegradable polyesteramide based on ε-caprolactone and 11-aminoundecanoic acid. *Polymer Degradation and Stability*, 2003(81): 279–286
- [50] He Yi, Qian Zhiyong, Zhang Hailian, Liu Xiaobo. Alkaline degradation behavior of polyesteramide fibers: surface erosin. *Collide and polymer science*, 2004(282): 972-978
- [51] Montserrat Vera, Lourdes Franco, Jordi Puiggali. Synthesis and Characterization of Poly(glycolic acid-alt-6-aminohexanoic acid) and Poly(glycolic acid-alt-11-aminoundecanoic acid). *Macromol. Chem. Phys.*, 2004(205): 1782–1792
- [52] Xavier Ramis, Josep Maria Salla, Jordi Puiggali. Kinetic Studies on the Thermal Polymerization of N-Chloroacetyl-11-aminoundecanoate Potassium Salt. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2005 (43):1166–1176
- [53] Alfonso Rodriguez-Galan, Montserrat Vera, Katia Jimenez, Lourdes Franco, Jordi Puiggali Macromol. Synthesis of Poly(ester amide)s Derived from Glycolic Acid and the Amino Acids: β-Alanine or 4-Aminobutyric Acid. *Chem. Phys.*, 2003(204): 2078–2089

- [54] Montserrat Vera, Alfonso Rodriguez-Galan, Jordi Puiggali. New Method of Synthesis of Poly(ester amide)s Derived from the Incorporation of Glycolic Acid Residues into Aliphatic Polyamides. *Macromol. Rapid Commun.*, 2004(25): 812–817
- [55] R. Katsarava, V. Beridze, N. Arabuli, D. Kharadze, C. C. Chu, C. Y. Won. Amino Acid-Based Bioanalogous Polymers. Synthesis and Study of Regular Poly(ester amide)s Based on Bis(a-amino acid) α,ω -Alkylene Diesters, and Aliphatic Dicarboxylic Acids. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1999 (37):391–407
- [56] Emma Botines, Alfonso Rodriguez-Galan, Jordi Puiggali. Poly(ester amide)s derived from 1,4-butanediol, adipic acid and 1,6-aminohexanoic acid: characterization and degradation studies. *Polymer*, 2002 (43): 6073–6084
- [57] Marcos Lozano, Lourdes Franco, Alfonso Rodriguez-Galan, Jordi Puiggali. Poly(ester amide)s derived from 1,4-butanediol, adipic acid and 6-aminohexanoic acid Part III: substitution of adipic acid units by terephthalic acid units. *Polymer Degradation and Stability*, 2004(85): 595-604
- [58] L. Asin, E. Armelin, J. Montane, A. RodriGuez-Galan, J. Puiggali. Sequential Poly(ester amide)s Based on Glycine, Diols, and Dicarboxylic Acids: Thermal Polyesterification versus interfacial Polyamidation. Characterization of Polymers Containing Stiff Units. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2001 (39): 4283–4293
- [59] I. Goodman, A. Valavanidis. Copolyesteramides-I. Anionic copolymers of ω -laurolactam with ϵ -caprolactone. *European Polymer Journal*, 1984(3): 241-247
- [60] I. Goodman, R. N. Vachon Copolyesteramides-II. Anionic copolymers of ϵ -caprolactam with ϵ -caprolactone: preparation and general properties. *European Polymer Journal*, 1984(6):529-537
- [61] I. Goodman, R. N. Vachon Copolyesteramides-III. Anionic copolymers of ϵ -caprolactam with ϵ -caprolactone: crystalline character and mechanical properties. *European Polymer Journal*, 1984(6):539-547
- [62] I. Goodman Copolyesteramides-IV. Anionic copolymers of ϵ -caprolactam with ϵ -caprolactone: molecular and chain structure. *European Polymer Journal*, 1984(6):549-557
- [63] Bernas kova, Daniela Chromcova, Jiri Brozek Alice, Jan Roda. Polymerization of lactams, 95 Preparation of poly(ester amide)s by the anionic polymerization of 1-caprolactam in the presence of poly(1-caprolactone). *Polymer*, 2004(45): 2141–2148
- [64] Helmut Keul, Hartwig Hocker, Thomas Fey. Interconversion of Alternating Poly(ester amide)s

- and Cyclic Ester Amides from Adipic Anhydride and α,ω -Amino Alcohols. *Macromol. Chem. Phys.*, 2003(204):591–599
- [65] Bernd Robertz, Helmut Keul, Hartwig Hocker. Macromol. Polymerization of 5-aza-1-oxa-cycloundecan-4,11-dione: a mechanistic study. *Chem. Phys.*, 1999 (200):1041–1046
- [66] Thomas Fey, Helmut Keul, Hartwig hocker. Ring-opening polymerization of the cyclic ester amide derived from adipic anhydride and 1-amino-6-hexanol in melt and in solution. *Macromol. Symp.*, 2004(215):307-324
- [67] Bernd Robertz, Helmut Keul, Hartwig Hocker. Synthesis of cyclo(amide-ester)s by ring-expansion of N-(acyl)-lactams. *Macromol. Chem. Phys.*, 1999 (200): 1034–1040
- [68] Thomas Fey, Helmut Keul, and Hartwig Hocker. Ring-Opening Polymerization of the Cyclic Ester Amide Derived from Adipic Anhydride and 1-Amino-5-pentanol. *Macromolecules*, 2003(36):3882-3889
- [69] Thomas Fey, Helmut Keul, Hartwig Hocker. Interconversion of Alternating Poly(ester amide)s and Cyclic Ester Amides from Adipic Anhydride and α,ω -Amino Alcohols. *Macromol. Chem. Phys.*, 2003(204):591–599
- [70] M.S. Marques, C. Regano, J. Nyugen, L. Aidanpa, S. Munoz-Guerra. Hydrolytic and fungal degradation of polyamides derived from tartaric acid and hexamethylenediamine. *Polymer*, 2000(41): 2765–2772
- [71] A. Alla, A. Rodriguez-Galfin, A. Martinez de Ilarduya and S. Mufioz-Guerra A. Degradable poly(ester amide)s based on L-tartaric acid. *Polymer*, 1997(38): 4935-4944
- [72] A. Alla, A. Rodriguez-Galan, S. Munoz-Guerra. Hydrolytic and enzymatic degradation of copoly(ester amide)s based on l-tartaric and succinic acids. *Polymer*, 2000(41): 6995–7002
- [73] Angel Perez-rodriguez, Abdelilah Alla, Josem, Fernandez-santin, Sebastin mun oz-guerra. Poly(ester amide)s Derived from Tartaric and Succinic Acids: Changes in Structure and Properties upon Hydrolytic Degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000(78): 486–494
- [74] Angel Perez-rodriguez, Abdelilah Alla, Josem, Fernandez-santin, Sebastin mun oz-guerra. Poly(ester amide)s Derived from Tartaric and Succinic Acids: Changes in Structure and Properties upon Hydrolytic Degradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000 (78): 486–494

- [75] Acids Isabel Villuendas, Jordi J. Bou, Alfonso Rodriguez-Galan, Sebastian Munoz-Guerra. Alternating Copoly(ester amide)s derived from Amino Alcohols and L-Tartaric and Succinic acid. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001(202): 236–244
- [76] Isabel Villuendas, J. I. Iribarren, and Sebastian Munoz-Guerra. Poly(ester amide)s Derived from L-Tartaric Acid and Amino Alcohols. I. Regic Polymers. *Macromolecules*, 1999(32): 8015-8023
- [77] Celia Regano, Antxon Martinez De Ilarduya, Josei. Iribarren, Sebastian Munoz-Guerra. Poly(ester amide)s Derived from L-Tartaric Acid and Amino Alcohols. II. Aregic Polymers. *J. Polym Sci A: Polym Chem.*, 2000(38): 2687–2696
- [78] Regano, A. Alla, A. Martinez de Ilarduya, and S. Munoz-Guerra. Poly(ester amide)s Derived from L-Malic Acid. *Macromolecules*, 2004(37): 2067-2075
- [79] Montserrat Vera, Ahmed Almontassir, Alfonso Rodriguez-Galan, and Jordi Puiggali. Synthesis and Characterization of a New Degradable Poly(ester amide) Derived from 6-Amino-1-hexanol and Glutaric Acid. *Macromolecules*, 2003(36): 9784-9796
- [80] Masahiko Okada, Masashi Yamada, Makito Yokoe, Keigo Aoi. Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources. V. Synthesis and Biodegradation Behavior of Poly(ester amide)s Composed of 1,4:3,6-Dianhydro-D-glucitol, α -Amino Acid, and Aliphatic Dicarboxylic Acid Units. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001(81): 2721–2734
- [81] Inmaculada Molina Pinilla, Manuel Bueno Martinez, and Juan A. Galbis PBre. Synthesis of a Stereoregular Poly(ester amide) Derived from L-Arabinose. *Macromolecules*, 1995(28): 3766-3770
- [82] Inmaculada Molina Pinilla, Manuel Bueno Martinez, Francisca Zamora Mata, and Juan A. Galbis. Carbohydrate-Based Copolymers. Synthesis and Characterization of Copoly(ester amide)s Containing L-Arabinose Units. *Macromolecules*, 2002(35): 2977-2984
- [83] Inmaculada Molina Pinilla, Manyel Bueno Martinez, Francisca Zamora Mata, Juan A. Galbis. Synthesis and Properties of Stereoregular Poly (ester amides) Derived from Carbohydrates. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1998 (36): 67–77
- [84] Bill M. Culbertson. Cyclic imino ethers in step-growth polymerizations. *Progress in Polymer Science*, 2002(27): 579-626
- [85] Riccardo P, Lui Abis, Luisa Fiocca, Riccardo Mansani. Synthesis and Characterization of Poly(ester-amide)s from Bis(2-oxazoline)s, Anhydrides, and Diols. *Macromolecules*, 1995(28):

5699-5705

- [86] Riccardo Po, Luisa Fiocca, Luigi Abis. Copolymerization of Bis (2-oxazoline)s, Anhydrides, and Diols or Diamines. Reaction Mechanisms and Polymer Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1997(35): 3241–3248
- [87] Atthias Bruch, Armin Burgath, Ton Loontjens, Rolf Mulhaupt. Synthesis and Characterization of Polyesteramides Derived from an Oxazoline-Functional Alcohol and Dicarboxylic Acid Anhydrides. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1999(37): 3367–3376
- [88] J. Kylma, J. Tuominen, A. Helminen, J. Seppala. Chain extending of lactic acid oligomers. Effect of 2,20-bis(2-oxazoline) on 1,6-hexamethylene diisocyanate linking reaction. *Polymer*, 2001(42): 3333-3343
- [89] Jukka Tuominen and Jukka V. Seppala. Synthesis and Characterization of Lactic Acid Based Poly(ester-amide). *Macromolecules*, 2000(33): 3530-3535
- [90] Tommy Tarvainen, Teija Karjalainen, Minna Malin, Satu Pohjolainen, Jukka Tuominen , Jukka Seppala , Kristiina Jarvinen. Degradation of and drug release from a novel 2,2-bis(2-oxazoline) linked poly(lactic acid) polymer. *Journal of Controlled Release*, 2002(81): 251–261
- [91] Kai Guo, C. C. Chu, E. Chekhaidze, R. Katsarava. Synthesis and Characterization of Novel Biodegradable Unsaturated Poly(ester amide)s. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2005(43): 1463–1477
- [92] Yasushi Saotome, Takeo Miyazawa, Takeshi Endo. Novel enzymatically degradable polymers comprising α -amino acid, 1,2-ethanediol, and adipic acid. *Chemistry Letters*, 1991:21-24
- [93] Yasushi Saotome, Takeo Miyazawa, Takeshi Endo. Enzymatic degrading solubilization of a polymer comprising glycine, phenylalanine, 1,2-ethanediol, and adipic acid. *Chemistry Letters*, 1991: 153-154
- [94] L. Castaldo, P. Corbo, G. Maglio, R. Palumbo. Synthesis and preliminary characterization of polyesteramides containing enzymatically degradable amide bonds. *Polymer Bulletin*, 1992(28): 301-307
- [95] Samuel J. Huang, Soo Hyun Kim. Poly(Amide-Ester)s From p-Aminobenzoic Acid. *Polym. Int.*, 1998 (46): 172-176
- [96] N. Paredes, A. RodriGuez-Galan, J. Puiggali. Synthesis and Characterization of a Family of Biodegradable Poly (ester amide)s Derived from Glycine. *Journal of Polymer Science: Part A:*

- Polymer Chemistry, 1998(36): 1271–1282
- [97] Hana, Byung-Soo Kimb, Sun-Woong Kangb, Hirofusa Shiraic, Seung Soon Ima Sang-I l. Cellular interactions and degradation of aliphatic poly(ester amide)s derived from glycine and/or 4-amino butyric acid. Biomaterials, 2003(24): 3453–3462
- [98] A. RodriGuez-Galan, M. Pelfort, J. E. Aceituno, J. Puiggala. Comparative Studies on the Degradability of Poly(ester amide)s Derived from L- and L,D-Alanine. Journal of Applied Polymer Science, 1999(74): 2312–2320
- [99] A. Rodriguez-Galan, L. Fuentes, J. Puiggali. Studies on the degradability of a poly(ester amide) derived from L-alanine, 1,12-dodecanediol and 1,12-dodecanedioic acid. Polymer, 2000(41): 5967–5970
- [100] Studies on the Biodegradation and Biocompatibility of a New Poly(ester amide) Derived from L-Alanine. Journal of Applied Polymer Science, 1998(69): 1537–1549
- [101] Minoru Nagat. Synthesis and enzymatic degradation of poly(ester-amide) stereo copolymers derived from alanine. Macromol. Chem. Phys., 1999 (200): 2059–2064
- [102] A. RodriGuez-Galan, M. Pelfort, J. E. Aceituno, J. Puiggali. Comparative Studies on the Degradability of Poly(ester amide)s Derived from L- and L,D-Alanine. Journal of Applied Polymer Science, 1999(74): 2312–2320
- [103] J. Montane, E. Armelin, L. Asin, A. Rodriguez-Galan, J. Puiggali. Comparative Degradation Data of Polyesters and Related Poly(ester amide)s Derived from 1,4-Butanediol, Sebacic Acid, and α -Amino Acids. Journal of Applied Polymer Science, 2002(85): 1815–1824
- [104] E.Armelin, N. Paracuellos, A.Rodriguez-Galan, J.Puiggali. Study on the degradability of poly(ester amide)s derived from the α -amino acids glycine, and L-alanine containing a variable amide/ester ratio. Polymer, 2001(42): 7923-7932
- [105] Huili Guan, Chao Deng, Xiaoyi Xu, Qizhi Liang, Xuesi Chen, Xianbin Jing. Synthesis of Biodegradable Poly(ester amide)s Containing Functional Groups. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2005(43): 1144–1149
- [106] Dong Wang and XinDe Feng. Synthesis of Poly(glycolic acid-alt-L-aspartic acid) from a Morpholine-2,5-dione Derivative. Macromolecules 1997(30): 5688-5692
- [107] Xianmo Deng, Jinrong Yao, Minglong Yuan, Xiaohong Li, Chengdong Xiong. Polymerization of lactides and lactones, 12a Synthesis of poly[(glycolic acid)-alt-(L-glutamic

- acid)] and poly{(lactic acid)-co-[(glycolic acid)-alt-(L-glutamic acid)]}. *Macromol. Chem. Phys.*, 2000(201): 2371–2376
- [108] Denise A. Barrera, Eric Zylstra Peter T. Lansbury, Jr., and Robert Langer. Synthesis and RGD Peptide Modification of a New Biodegradable Copolymer: Poly (lactic acid-celysine). *J. Am. Chem. Soc.*, 1993(115): 11010-11011
- [109] Volker Jorres, Helmut Keul, Hartwig Hocker. Polymerization of (3S,6S)-3-isopropyl-6-methyl-2,5-morpholinedione with tin octoate and tin acetylacetone. *Macromol. Chem. Phys.* 1998(199): 835–843
- [110] Hans R. Kricheldorf, Karsten Hauser. Polylactones, 45 Homo- and Copolymerizations of 3-Methylmorpholine-2,5-dione Initiated With a Cyclic Tin Alkoxide. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001(202): 1219–1226
- [111] Yakai Feng, Jens Knufermann, Doris Klee, Hartwig Hocker Enzyme-catalyzed ring-opening polymerization of 3(S)-isopropylmorpholine-2,5-dione. *Macromol. Rapid Commun.*, 1999(20): 88–90
- [112] Yakai Feng, Jens Knufermann, Doris Klee, Hartwig Hocker. Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of 3(S)-isopropylmorpholine-2,5-dione. *Macromol. Chem. Phys.*, 1999(200): 1506–1514
- [113] Yakai Feng, Doris Klee, Helmut Keul, Hartwig Hocker. Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of morpholine-2,5-dione derivatives: A novel route to the synthesis of poly(ester amide)s. *Macromol. Chem. Phys.* 2000(201): 2670–2675
- [114] Yakai Feng, Doris Klee, Hartwig Hocker. Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of 3(S)-sec-Butylmorpholine-2,5-dione. *Macromol. Biosci.*, 2001(1): 66–74
- [115] Vincenza de Simone, Giovanni Maglio, Rosario Palumbo, Vincenzo Scardi. Synthesis, characterization, and degradation of block polyesteramides containing poly(L-lactide) segments. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992(46): 1813-1820
- [116] Xiaomei Fang, Ronald Hutcheon, Daniel A. Scola J. Microwave Syntheses of Poly(ϵ -caprolactam-co- ϵ -caprolactone). *Polym Sci A: Polym Chem*, 2000(38): 1379–1390
- [117] Norioki Kawasaki, Atsuyoshi Nakayama, Takashi Higashi, Yasukatsu Maeda, Noboru Yamamoto, Sei-ichi Aiba. Studies on Poly[acrylamide-co-(ϵ -caprolactone)]: Synthesis, characterization and Biodegradability. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001(202): 2231-2238

- [118] M. Bezemer, P. Oude Weme, D. W. Grijpma, P. J. Dijkstra, C. A. van Blitterswijk, J. Feijen. Amphiphilic poly(ether ester amide) multiblock copolymers as biodegradable matrices for the controlled release of proteins. *J Biomed Mater Res*, 2000(52): 8–17
- [119] A.A. Deschamps, A.A. van Apeldoorn, J.D. de Brujin, D.W. Grijpma, J. Feijen. Poly(ether ester amide)s for tissue engineering. *Biomaterials*, 2003(24): 2643–2652
- [120] Giovanni Maglio, Rosario Palumbo, Giovanni Pietro Rachiero, Maria Carmela Vignola. A Facile Synthesis of Hydrophilic Poly(ϵ -caprolactone)-Based Poly(ether-ester-amide)s. *Macromol. Biosci.*, 2002(6):2
- [121] Leonilda Crisci, Claudio Della Volpe, Giovanni Maglio, Giuseppe Nese, Rosario Palumbo, Giovanni P. Rachiero, Maria C. Vignola. Hydrophilic Poly(ether-ester)s and Poly(ether-esteramide)s Derived from Poly(ϵ -caprolactone) and -COCl Terminated PEG Macromers. *Macromol. Biosci.*, 2003(3): 749–757
- [122] S. D. Angelo, P. Galletti, G. Maglio, M. Malinconico, P. Morelli, R. Palumbo, M.C. Vignola. Segmented poly(ether-ester-amide)s based on poly(l,l-lactide) macromers. *Polymer*, 2001(42): 3383-3392
- [123] Maria Immacolata La Rotonda, Giovanni Maglio, Rosario Palumbo, Fabiana Quaglia. Biodegradable microspheres of novel segmented poly(ether-ester-amide)s based on poly(ϵ -caprolactone) for the delivery of bioactive compounds Francesco Barbato. *Biomaterials*, 2001(22): 1371-1378
- [124] Maria Carmela Vignola , Giuseppe De Rosa , Maria Immacolata La Rotonda, Giovanni Maglio, Fabiana Quaglia, Rosario Palumbo. New segmented copolymers containing poly(ϵ -caprolactone) and etheramide segments for the controlled release of bioactive compounds. *Journal of Controlled Release*, 2002(83): 263–271
- [125] Mingxia Li, Renxi Zhuo, Fanqi Qu. Synthesis and Characterization of Novel Biodegradable Poly(ester amide) with Ether Linkage in the Backbone Chain. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2002(40): 4550–4555
- [126] Zhiqin Zhang, Xinmei Su, Hanping He, Fanqi Qu. Synthesis, Characterization, and Degradation of Poly(anhydride-co-amide)s and Their Blends with Polylactide. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004(42): 4311-4317
- [127] Theodore J. Anastasiou, Kathryn E. Uhrich. Aminosalicylate-Based Biodegradable

- Polymers: Syntheses and in vitro Characterization of Poly(anhydride-ester)s and Poly(anhydride-amide)s. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2003(41): 3667–3679
- [128] A.K. Mohanty, M.A. Khan, G. Hinrichsen. Influence of chemical surface modification on the properties of biodegradable jute fabrics-polyester amide composites. *Composites: Part A*, 2000(31): 143–150
- [129] L. Averous, N. Fauconnier, L. Moro, C. Fringant. Blends of Thermoplastic Starch and Polyesteramide: Processing and Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000(76): 1117–1128
- [130] O. Martin, L. Averous. Comprehensive Experimental Study of a Starch/Polyesteramide Coextrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002(86): 2586–2600
- [131] Yaobang Zou, Lu Wang, Hailian Zhang, Zhiyong Qian, Li Mou, Jiyu Wang, Xiaobo Liu. Stabilization and mechanical properties of biodegradable aliphatic polyesteramide and its filled composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2004(83): 87–92
- [132] L. Jiang, G. Hinrichsen. Flax and cotton fiber reinforced biodegradable polyester amide composites, 1. Manufacture of composites and characterization of their mechanical properties. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999(268): 13-17
- ## 第二章
- [1] Emma Botines, Alfonso Rodriguez-Galan, Jordi Puiggali. Poly(ester amide)s derived from 1,4-butanediol, adipic acid and 1,6-aminohexanoic acid: characterization and degradation studies. *Polymer*, 2002(43): 6073-6084
- [2] Ruxandra F. Rosu, Robert A., Shanks & Sati N. Bhattacharya. Synthesis and Characterisation of Branched Poly(ethylene terephthalate). *Polymer International*, 1997(42): 267-275
- [3] Yang-Kyoo Han, Jae Won Um, Seung Soon Im, Byoung Chul Kim. Synthesis and Characterization of High Molecular Weight Branched PBA. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001(39): 2143–2150
- [4] Bozena Kaczmarczyk. FTi.r. study of hydrogen bonds in aliphatic polyesteramides. *Polymer*, 1998, 39(23):5853-5860
- [5] Bozena Kaczmarczyk and Danuta Sek. Hydrogen bonds in poly(ester amide)s and their model

- compounds. *Polymer*, 1995, 36(26):5019-5026
- [6] Leonardo Castaldo, Francesco de Candia, Giovanni Maglio, Rosario Palumbo, Giovanni Strazza. Synthesis and physico-mechanical properties of aliphatic poly(esteramides). *Journal of applied polymer science*, 1982(27): 1809-1822
- [7] Marija S. Nikolic, Jasna Djonlagic. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. *Polymer Degradation and Stability*, 2001(74):263-270
- [8] 邹耀邦. 中国科学院研究生院2004年博士学位论文. 可降解脂肪族聚酯及其共聚物的加工与性能研究.

第三章

- [1] KE Uhrich, SM Cannizzaro, RS Langer, KM. Shakesheff. Polymeric Systems for Controlled Drug Release. *Chem. Rev.* 1999(99): 3181-3198
- [2] U Witt, M Yamamoto, U Seeliger, R J Müller, V Warzelhan. Biodegradable polymeric materials-not the origin but the chemical structure determines biodegradability. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38 (10):1438-1442
- [3] Tirrell JG, Tirrell DA. Synthesis of biopolymers: proteins, polyesters, polysaccharides and polynucleotides. *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 1996, 1(3): 407-411
- [4] 蔡武城, 李碧羽, 李玉民编著. 生物化学实验技术教程. 复旦大学出版社
- [5] 钱志勇. 中国科学院研究生院 2003 年博士学位论文. 可降解聚酯酰胺共聚物的合成、表征及性能研究。
- [6] Hyoung-Joon Jin, Duck-Soo Kim, Mal-Nam Kim, Ick-Mo Lee, Han-Sup Lee, Jin-San Yoon. Synthesis and Properties of Poly(butylene Succinate) with N-Hexenyl Side Branches. *J Appl Polym Sci*, 2001(81): 2219–2226
- [7] Emma Botines, Alfonso Rodriguez-Galan, Jordi Puiggali. Poly(ester amide)s derived from 1,4-butanediol, adipic acid and 1,6-aminohexanoic acid: characterization and degradation studies. *Polymer*, 2002(43): 6073-6084

第四章

- [1] Ji-Dong Gu. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003(52): 69-91

- [2] Maria Rutkowska, Katarzyna Krasowska, Aleksandra Heimowska, Marek Kowalcuk. Degradation of the blends of natural and synthetic copolymers in different natural environments. *Macromol. Symp.*, 2003(197): 421-429
- [3] Dupret I., C. David, A. Daro. Biodegradation of polyester-amides using a pure strain of micro-organisms or papain I. Model compounds. *Polymer Degradation and Stability*, 2000(67): 497-504
- [4] Dupret I., C. David, A. Daro. Biodegradation of polyester-amides using a pure strain of micro-organisms or papain II. *Polymer*. *Polymer Degradation and Stability*, 2000(67): 505-513
- [5] 叶姜瑜, 魏静, 陈怀辉. 聚酯酰胺多聚物的微生物降解初步研究. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2003, 20 (3) :306-310
- [6] Masahiko Okada, Masashi Yamada, Makito Yokoe, Keigo Aoi. Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources. V. Synthesis and Biodegradation Behavior of Poly(ester amide)s Composed of 1,4:3,6-Dianhydro-D-glucitol, α -Amino Acid, and Aliphatic Dicarboxylic Acid Units. *J Appl Polym Sci*, 2001(81): 2721-2734
- [7] Norioki Kawasaki, Atsuyoshi Nakayama, Yasukatsu Maeda, Kazuko Hayashi, Noboru Yamamoto, Sei-ichi Aiba. Synthesis of a new biodegradable copolyesteramide: poly(L-lactic acid-co- ϵ -caprolactam). *Macromol. Chem. Phys.*, 1998(199): 2445-2451

第五章

- [1] 土肥義治, A. 斯泰因比歇尔主编, 陈国强主译. 生物高分子, 第四卷 聚酯III—应用和商品. 化学工业出版社, 2004年第一版
- [2] A.K. Bledzki, J. Gassan. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Prog. Polym. Sci.*, 1999(24): 221-274
- [3] 刘晓霞. 芒麻脱胶快速预氧处理工艺. 麻纺织技术, 1997, 20(4): 7-9
- [4] 柳启煌, 王慧娟, 王菊生. 碱处理后芒麻的微结构及物理性能. 中国纺织大学学报, 1991, 17(1): 45-54
- [5] S. Luo and A. N. Netravfui. Mechanical and Thermal Properties of environment-Friendly "Green" Composites Made From Pineapple Leaf Fibers and Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) Resin. *Polymer composites*, 1999, 20(3): 367-378
- [6] G. P. Desio and L. Rebenfeld. Crystallization of fiber-reinforced poly(phenylene sulfide)

- composites: 1. Experimental studies of crystallization rates and morphology. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992(44):1989-2001
- [7] V. E. Reinsch and L. Rebenfeld. Crystallization processes in poly(ethylene terephthalate) as modified by polymer additives and fiber reinforcement. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994(52): 649-662
- [8] Y. Z. Wan, Y. L. Wang, X. H. Xu, Q. Y. Li. In Vitro Degradation Behavior of Carbon Fiber-Reinforced PLA Composites and Influence of Interfacial Adhesion Strength. *J Appl Polym Sci*, 2001(82): 150-158.

攻读博士学位期间发表的文章

以第一作者发表的文章：

1. 张海连, 王继宇, 刘孝波. 聚酯酰胺的水解降解行为. 合成化学, 2004 (1): 94~96. (被 CSCD 收录)
2. 张海连, 王璐, 钱志勇, 刘孝波. 可生物降解脂肪族聚酰胺酯的合成与表征. 合成树脂及塑料, 2003, 20 (6): 10~12. (被 EI 收录)
3. 张海连, 何毅, 钱志勇, 李曹, 刘孝波. 脂肪族聚酯-酰胺混缩聚物热性能及水解降解性能. 四川大学学报(工程科学版), 2004, 36 (2): 113~115. (被 CSCD 收录)
4. 张海连, 刘孝波. 可生物降解脂肪族支化聚酰胺酯的合成与性能. 合成树脂及塑料, 2004, 21 (5): 54~56. (被 EI 收录)
5. Zhang Hailian, He Yi, Sai Li, Liu Xiaobo. Synthesis and hydrolytic degradation of aliphatic polyesteramides branched by glycerol. Polymer Degradation and Stability, 2005(88): 309~316. (被 SCI 收录)

已投文章：

Zhang Hailian, He Yi, Liu Xiaobo. A preliminary study on degradation of branched poly(ester amide)s in different natural environments. International Biodeterioration and Biodegradation.

致 谢

本论文的研究工作是在我的导师刘孝波研究员的悉心指导下完成的。刘老师渊博的知识、活跃的学术思想、开阔的思维、严格的治学态度是我学习、工作和做人的榜样。刘老师豁达的人生观、宽容的性格尤其给我留下了深刻的印象，在此谨向刘老师致以崇高的敬意和深深的谢意。

在论文的完成过程中，得到了高分子室 1630 课题组全体成员的关心和帮助。在此尤其要向钱志勇博士、邹耀邦博士、李赛博士表示诚挚的谢意，与你们在学业上的探讨让我受益匪浅，谢谢你们！与何毅、李曹、刘晓蕾、石智强等师兄弟妹们在一起求学的过程中，结下了深厚的友谊，使整个学习过程洋溢在团结、友爱、互助的氛围中，在此我要深深感谢你们！同时还要感谢与我们一起工作过的朱芳华、王璐、王继宇和牟立等朋友。

郭晖同学参与了第五章的实验部分并帮助我完成了论文的排版工作，在此要致以特别的谢意！

感谢人教处陈恩惠老师和钟琳老师在学习和生活上给予的关怀和照顾。感谢测试中心的陈老师、赵老师、王老师、连老师和蔡老师在样品测试和分析方面付出的辛劳和汗水。感谢候平安老师在聚合物热分析方面所做的工作。

衷心感谢我的父母和家人，是你们在生活中无微不至的关怀和照顾，才使我能够顺利完成学业，取得今天的微薄成绩，你们的爱是我源源不断的动力！

再次谢谢这些年来为了我的成长付出心血的老师、亲人、同学、朋友，我将继续努力！

张海莲

2005-4-25

声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得任何大学或研究所的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在中国科学院成都有机化学研究所读书期间在导师指导下取得的，论文成果归成都有机化学研究所所有，特此声明。

程海连

2005-4-25