

· 快报 ·

1,3-PBO 扩链改性端羧基聚乳酸的性能表征^{*}

樊国栋^{**} 李甜甜 白晓丹 张春梅

(陕西科技大学化学与化工学院 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室 西安 710021)

摘 要 以乳酸为原料、辛酸亚锡为催化剂,采用梯度升温法,在 170℃、0.098 MPa 条件下直接熔融缩聚合成端羧基共聚物 P(LA/SA). 将其用 2,2-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉(1,3-PBO)扩链,按 $n(-\text{COOH})/n(-\text{oxazoline}) = 1:1.4$ 比例加入 1,3-PBO,在 150℃, 0.098 MPa 条件下反应 15 min 制得聚酰胺酯(PEA). 采用 GPC、FTIR、¹H-NMR、DSC、XRD、TGA、SEM 等手段对聚合物的结构进行了表征和性能测试. 结果表明,与 P(LA/SA)相比,扩链产物相对分子质量大幅度提高,重均分子量达 36×10^4 ;产物 T_g 比 PLA 升高,材料的刚性增强;产物热稳定性能提高,为进一步分解;产物结晶度较 P(LA/SA)降低,其柔韧性较 P(LA/SA)增强,但对于 PLA 有所降低.

关键词 聚乳酸, 羧基封端, 双噁唑啉, 扩链, 直接熔融缩聚

聚乳酸(PLA)是一种熔点高,脆性大的透明结晶聚合物^[1]. 具有良好的生物相容性,可完全生物降解,其原料可再生等优点,对环境和人体非常友好,可应用于生物医药领域^[2-4]. 目前 PLA 的合成方法主要包括丙交酯开环聚合法和乳酸直接熔融聚合法. 丙交酯开环聚合法成本尚高,难于大量生产聚丙交酯;而乳酸直接缩聚难于获得高分子量聚合物,影响了所得聚乳酸的热稳定性和加工性能,而且,低分子量高分子材料强度低,限制了这类材料的应用^[5]. 为了提高高聚物的分子量,必须提高扩链反应的速度和改善所得聚合物的品质. 因此,对其进行扩链反应进行改性就显得尤为重要. 通过扩链的方法,提高直接缩聚产物的分子质量以及得到生物降解型聚氨酯已成为现今比较活跃的研究课题^[6].

1995 年, Böhme^[7] 采用双(2-噁唑啉)为扩链剂对端羧基聚乳酸进行了扩链,将聚乳酸的数均分子量由 1.3×10^4 提高到 4.6×10^4 . 2000 年, Tuominen 等^[8] 将 L-乳酸与丁二酸酐直接聚合的羧基封端预聚体(M_w 为 1×10^4)用双(2-噁唑啉)扩链,合成了热塑性的无定型高分子材料 poly-(ester-amide) (PEA). 双(2-噁唑啉)的扩链反应进行得很快,当二噁唑啉与 $-\text{COOH}$ 的量比为 1.2/1.0, 200℃时反应 10 min, PEA 的 M_w 最高可

达 39×10^4 . 2010 年,黄超群等^[9,10] 采用 1,4-双(2-噁唑啉)苯及己二酰双己内酰胺混合扩链剂对同时具有端羧基和端羟基的低分子量的聚酯酰胺(PEA)预聚体进行了扩链研究,获得了高分子量的具有生物降解性聚酯酰胺. 1,3-PBO 含有对羧基起作用的双官能团有两大优点,通过链的耦合可以提高相对分子质量而使羧基端减少,这样导致的结果就是热稳定性提高了.

目前,对二噁唑啉类扩链剂与聚乳酸类预聚体扩链反应的研究尽管刚起步,但二噁唑啉反应选择性高、生成物热稳定性好的优势将会使它在聚乳酸衍生物合成中具有良好的和广泛的应用^[11]. 本文首先用乳酸直接熔融缩聚合成端羧基聚乳酸共聚物,然后采用 2,2-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉(1,3-PBO)对端羧基聚乳酸共聚物进行扩链的探索,并用各种测试手段对其性能表征.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

乳酸(LA),天津市科密欧化学试剂有限公司,使用前采用旋转蒸发器进行脱水处理;2,2-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉(1,3-PBO),大连化工研究设计院;辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$,国药集团化学试剂有限公司;丁二酸酐(SA),天津市福晨化学

^{*} 2011-08-31 收稿,2011-09-27 修稿;陕西省科技攻关项目(项目号 2008K07-32)、陕西省教育厅重点实验室重点科研项目(项目号 09JS061)和陕西科技大学研究生创新基金资助; **通讯联系人, E-mail: fangd@sust.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11272

试剂厂;氯仿,天津市耀华化学有限责任公司;无水乙醇,天津市红岩化学试剂厂;甲醇,天津市红岩化学试剂厂;以上试剂除氯化亚锡为化学纯外其余均为分析纯。

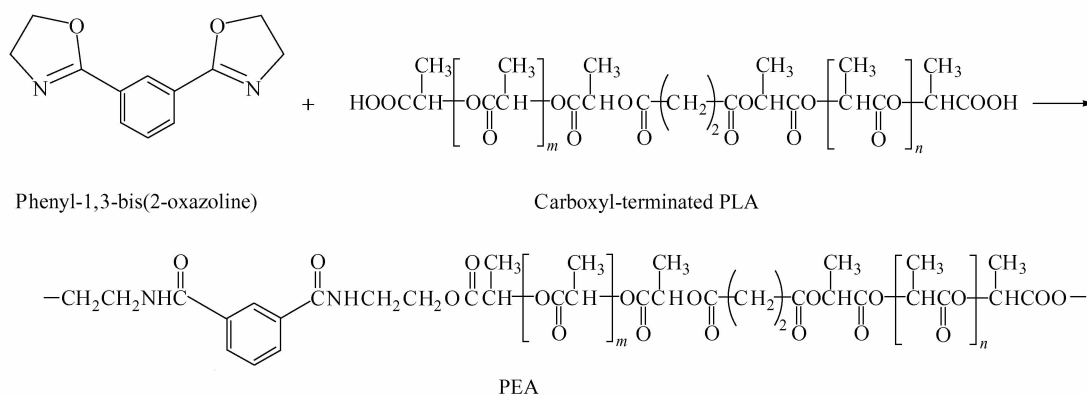
1.2 端羧基聚乳酸共聚物的制备

称量脱水乳酸约 30 g 于 250 mL 三口烧瓶中,0.098 MPa 条件下分别在 100℃ 和 120℃ 预聚 2 h 后,按 $n(\text{丁二酸酐}):n(\text{乳酸}) = 0.5:9.5$ 的比例加入丁二酸酐,加入质量分数为 0.5% 的催化剂辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$,在 140℃、160℃、

170℃ 分别反应若干小时,制得端羧基聚乳酸共聚物(P(LA/SA))。按照 GB2895-1982 不饱和聚酯树脂酸值的测定方法测其酸值。

1.3 1,3-PBO 扩链端羧基聚乳酸共聚物

先加热熔化端羧基聚乳酸共聚物,然后降至合适温度,按不同摩尔比加入 1,3-PBO,在 150℃,0.098 MPa 下进行扩链反应,反应时间 15 min(反应方程式见示意图 1),反应完成后,把所得的粗产物溶解于丙酮,并用水沉淀,过滤干燥,制得扩链产物精制产品。



Scheme 1 Scheme of the synthesis of lactic acid based poly(ester-amide)

1.4 聚合物性能表征

相对分子质量及其分布的测定采用凝胶渗透色谱仪,Waters 515-2414 型,Waters 公司,以氯仿为溶剂,聚苯乙烯为标样,流速为 0.8 mL/min,室温下进行;FTIR 分析采用傅里叶变换红外光谱仪,VECTOR-22 型,BRUKER 公司,在 400 ~ 4000 cm^{-1} 范围内扫描,样品与 KBr 粉末混合后压成薄片测定; $^1\text{H-NMR}$ 分析采用 BRUKER 公司 ADVANCE III 400 MHz 核磁共振仪,以 CD_3Cl 为溶剂测定;DSC 分析采用德国 NETZSCH 公司 DSC-204 型示差扫描量热分析仪测定,升温速率 10 K/min,升温范围 -20 ~ 200℃;TGA 分析用美国 TA 公司生产的 TGA Q500 型热重分析仪,温度范围为室温 ~ 1000℃;XRD 分析采用 X-射线衍射仪,D/max 2200PC,日本理学公司(Rigaku),Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速度 $8(^{\circ})/\text{min}$,采用石英单色器,样品经磨细、压片后测试;SEM 分析,场发射扫描电镜,SUPRA 55 型,德国 ZEISS 公司,分析颗粒形貌。

2 结果与讨论

2.1 $n(-\text{COOH})/n(-\text{oxazoline})$ 对产物分子量的影响

测试 P(LA/SA) 共聚物的酸值得出 P(LA/SA) 含 $-\text{COOH}$ 为 0.0008 mol/g,测试数均分子量为 $M_n = 20200$,与 1,3-PBO 中的 $-\text{oxazoline}$ 基团以不同摩尔比在 150℃,0.098 MPa 下反应 15 min. 表 1 为 GPC 的测试结果,表中数据显示,当 $n(-\text{COOH})/n(-\text{oxazoline}) = 1:1.4$ 时,产物的重均分子量最大,可达 36×10^4 。

Table 1 Analysis of GPC

$n(-\text{COOH})/n(-\text{oxazoline})$	M_n	M_w	MWD(M_w/M_n)
1:1.0	31600	62900	1.9
1:1.2	61400	221000	3.6
1:1.4	71400	361000	5.0

2.2 FTIR 分析

如图 1 所示,P(LA/SA) 在 3100 ~ 3478 cm^{-1} 处有一宽峰,为 $-\text{COOH}$ 的 O—H 伸缩振动吸收峰;而与 1,3-PBO 反应所得扩链产物此处的峰几乎消失,说明 1,3-PBO 与端羧基聚乳酸发生反应

生成了酰胺基 ($-\text{CONH}-$); 3429 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}$ 的伸缩振动吸收峰, 1664 与 1520 cm^{-1} 处各有一弱峰, 为与 $-\text{NH}$ 相连的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; 2998 和 1382 cm^{-1} 附近为 $-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰; 1757 cm^{-1} 处有一强峰, 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 1495 和 1386 cm^{-1} 处甲基 $\text{C}-\text{H}$ 不对称和对称弯曲振动吸收峰是聚乳酸的特征峰; 1253 、 1198 、 1089 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰. 由图可知, 扩链反应成功.

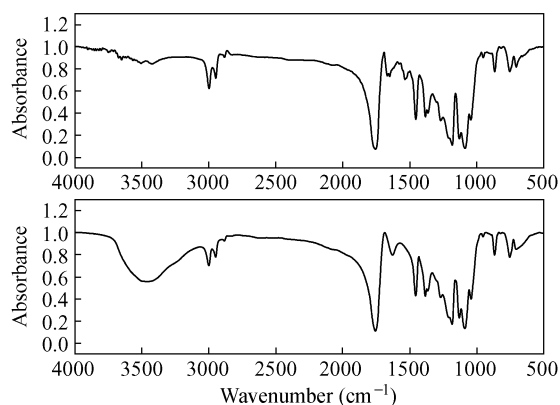


Fig. 1 FTIR spectra of PLA/SA (lower) and PEA (upper)

2.3 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 2 为 $\text{P}(\text{LA}/\text{SA})$ 与扩链产物的核磁共振氢谱图, 各质子峰已归属到聚合物的结构式中. 从图 2(A) 中可以看出, 化学位移 $\delta = 1.5$ (a) 左右均为聚乳酸链端甲基质子 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰, $\delta = 5.2$

(b) 左右均为聚乳酸链端与甲基相互连接的次甲基 $-\text{CH}$ 吸收峰, 两处的峰面积之比为 $3:1$, 为乳酸的特征结构峰. $\delta = 2.5$ 左右为与羰基相连的 $-\text{CH}_2$ 的质子峰 (c), 说明丁二酸酐对聚乳酸羧基封端成功. 从图 2(B) 中可以看出扩链产物在 $\delta = 3.60$ (e), 4.20 (d), 7.70 (f) 处出峰, 分别为 $-\text{NH}-$ 相连的 $-\text{CH}_2-$ 质子峰, $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 的质子峰和 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 的质子峰, 在 $\delta = 8.1 \sim 8.3$ (g) 处出峰为苯环上质子峰且积分值为质子峰 (e) 的 2 倍, 表明由于 1,3-PBO 与 $-\text{COOH}$ 发生反应生成酰胺键并引入了苯环. $\delta = 4.05$ 和 4.40 对应于未发生反应的 1,3-PBO 上的 $-\text{O}-\text{CH}_2$ 和 $=\text{N}-\text{CH}_2$, 为杂质峰. 所有质子峰与聚合物的结构均相对应, 说明 1,3-PBO 对端羧基聚乳酸扩链成功.

2.4 DSC 分析

表 2 为各聚合物的 DSC 测试数据, 数据显示, $\text{P}(\text{LA}/\text{SA})$ 的玻璃化转变温度 T_g 为 52.22°C , 加入一定量的 1,3-PBO 后, 所得聚合物的 T_g 增大, 原因是在聚合物中引入了苯环及酰胺基, 使材

Table 2 The DSC data of polymers

Polymer	T_g ($^\circ\text{C}$)
PLA	43.03
$\text{P}(\text{LA}/\text{SA})$	52.22
PEA	61.21

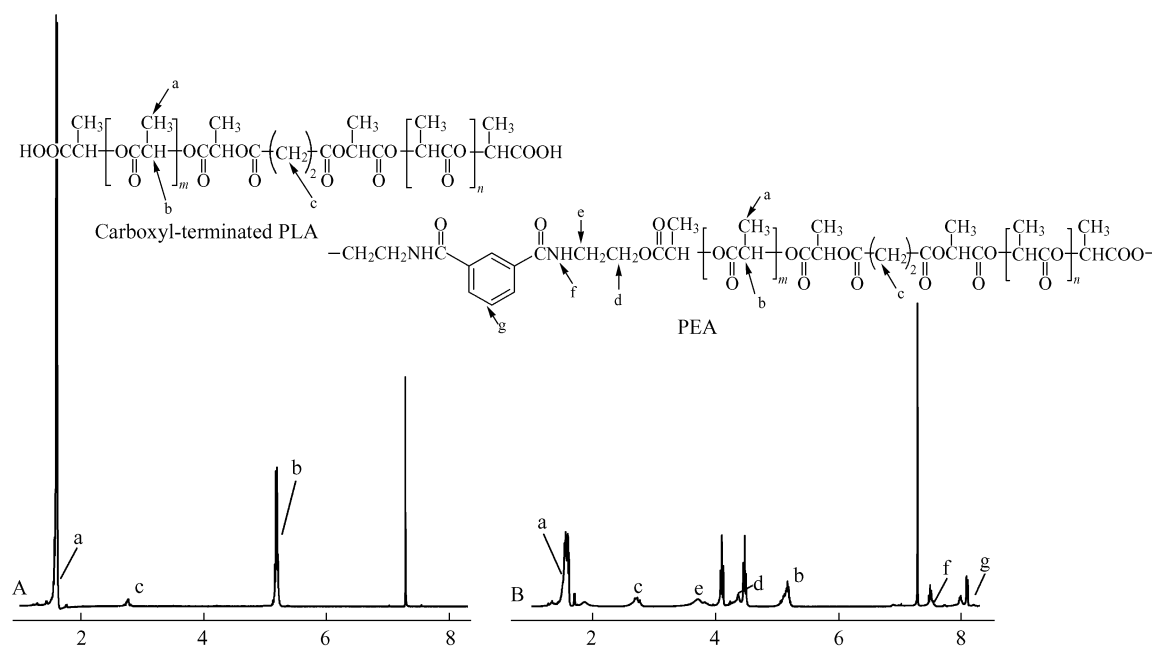


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PLA/SA (A) and PEA (B)

料的刚性增强,从而提高了 PLA 的耐热性,同时也说明扩链后聚合物的分子量有所提高.

2.5 TGA 分析

一般认为,起始分解温度越高,表明聚合物热稳定性越好.图 3 为 P(LA/SA)与扩链产物的 TG 曲线,扩链产物的 TG 曲线与 P(LA/SA)的一样也为平滑的热失重曲线,只有一个台阶,说明扩链产物的热分解过程是一步分解.扩链产物的起始分解温度比 P(LA/SA)和 PLA 高,在 275℃左右.说明 1,3-PBO 的加入有利于聚合物热稳定性的提高.

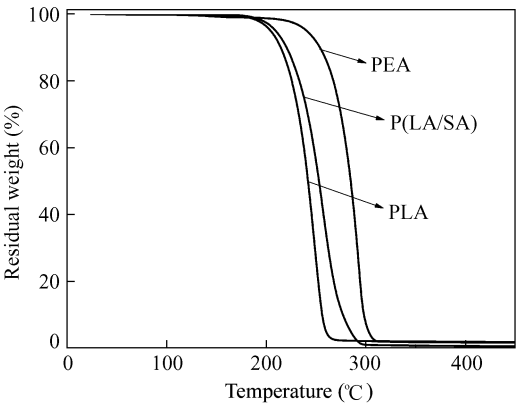


Fig. 3 TG curves of polymers

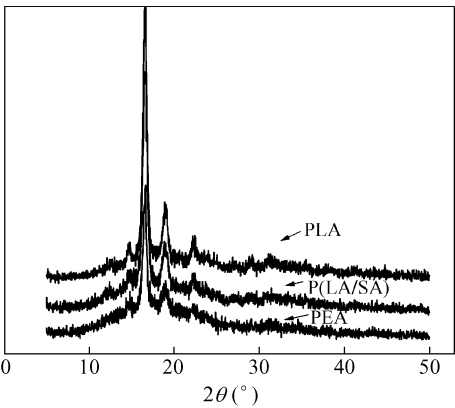


Fig. 4 The X-ray diffraction spectra of polymers

2.6 XRD 分析

对 PLA/SA 与扩链产物进行 X-射线衍射分析.由图 4 可以看出,PLA/SA 和扩链产物与 PLA 的出峰位置基本一致,均在 $2\theta = 14.6^\circ, 16.6^\circ, 19.0^\circ$ 和 22.2° 左右处出现 4 个比较尖锐的结晶峰,表现出典型的晶体聚合物的衍射特征,据此可知扩链产物是可结晶的^[12].由表 3 中的结晶度数据可看出,P(LA/SA)和扩链产物比 PLA 的结晶

度都有所升高,但扩链后聚合物比 P(LA/SA)结晶度降低,为 42.86%.表明扩链后聚合物的韧性较 P(LA/SA)增强.

Table 3 Comparison of polymers' X-ray diffraction results

Polymer	Crystallinity (%)	Peak position/ 2θ (°)			
		14.7	16.7	18.9	22.3
PLA	34.42				
P(LA/SA)	61.45	14.8	16.5	18.8	22.4
PEA	42.86	14.6	16.9	18.9	22.1

2.7 扫描电镜分析

由图 5(a)与 5(b)可知,PLA/SA 和 PEA 的颗粒形貌良好. PLA/SA 的颗粒较小,边缘较粗糙,呈片层结构,片层松散且上面没有微孔;而经 1,3-PBO 扩链后聚乳酸的颗粒较大,边缘较圆润,层状结构不明显但表面有微孔.表明扩链后聚合物的分子量增大.

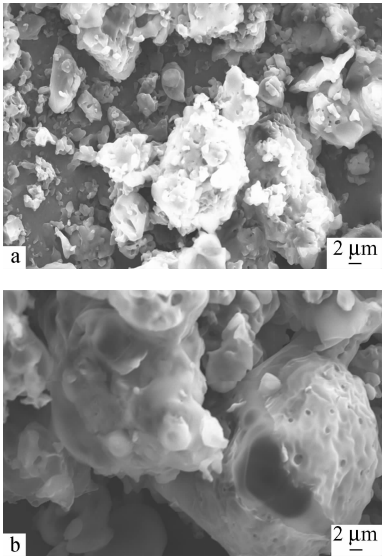


Fig. 5 SEM of P(LA/SA) (a) and PEA (b)

3 结论

以 P(LA/SA)为预聚体,2,2-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉(1,3-PBO)为扩链剂扩链,得出最佳合成工艺条件为聚合温度 150℃,压力 0.098 MPa, $n(\text{—COOH})/n(\text{—oxazoline}) = 1:1.4$,反应时间 15 min,制得聚酰胺酯(PEA).GPC 的测试结果数据显示,该条件下产物的分子量最大,可达 36×10^4 .

FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 测试表明 1,3-PBO 成功与 —COOH 反应,生成目标产物.DSC 分析表明扩链后聚合物耐热性能提高.TG 分析表明扩链后聚合物热稳定性提高,为一步分解.XRD 测试表明,

扩链产物比 P(LA/SA) 的结晶度有所降低,说明 扩链后聚合物的柔韧性较 P(LA/SA) 增强.

REFERENCES

- 1 Garlotta D. J Polym Environ, 2001, 9: 63 ~ 84
- 2 Zorin I, Ovcharenko N, Batuto Y, Bilibin A. e-Polymer, 2003, no. 015-1 ~ 8
- 3 Chiang M F, Wu T M. Compos Sci Technol, 2010, 70: 110 ~ 115
- 4 Zhao Yanan(赵亚男), Li Xiaoran(李晓然), Yuan Xiaoyan(袁晓燕). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (5): 405 ~ 409
- 5 Zeng Jianbing(曾建兵), Li Yidong(李以东), Li Wenda(李闻达), Zhu Qunying(朱群英), Xiong Zhu(熊竹), Yang Keke(杨科珂), Wang Yuzhong(王玉忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (10): 1018 ~ 1025
- 6 Zou Xinwei(邹新伟), Yang Shuying(杨淑英), Chen Liban(陈立班). Chemical World(化学世界), 1997, 9: 451 ~ 454
- 7 Böhme F, Leistner D, Baier A. Angew Makromol Chem, 1995, 224: 167 ~ 177
- 8 Jukka T, Jukka V S. Macromolecules, 2000, 33: 3530 ~ 3535
- 9 Huang Chaoqun(黄超群), Xun Shaoyi(徐少轶), Zhao Jingbo(赵京波), Jiang Shenglin(江盛玲), Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (2): 237 ~ 244
- 10 Huang Chaoqun(黄超群), Xun Shaoyi(徐少轶), Zhao Jingbo(赵京波), Jiang Shenglin(江盛玲), Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (5): 574 ~ 581
- 11 Fan Goudong(樊国栋), Yang Haiyang(杨海燕). Polyester Industry(聚酯工业), 2008, 21: 17 ~ 21
- 12 Kylmae J, Tuominen A, Helminen J. Polymer, 2001, 42: 3333 ~ 3343

STUDY ON CHAIN EXTENDING AND MODIFICATION OF P(LA/SA) WITH 1,3-PBO

FAN Guodong, LI Tiantian, BAI Xiaodan, ZHANG Chunmei

(Key laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry of Ministry of Education,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

Abstract The effects of the amount of chain extender, 2,2'-(1,3-phenylene)bis(2-oxazoline) (1,3-PBO), on the synthesis of lactic acid based poly(ester-amide) (PEA) were studied. The carboxyl-terminated lactic acid-succinic anhydride copolymer (P(LA/SA)) was synthesized via directly melt polycondensation of L, D-lactic acid with succinic anhydride and Sn(II) octoate as the catalyst at 168°C and 0.098 MPa by the method of a gradient increased temperature. Then, the PEA was synthesized with P(LA/SA) as prepolymer and 1,3-PBO as extender. High molecular weight polymer was produced within a narrow range of copolymerization parameters. The highest molecular weights were achieved with the molar ratio of oxazoline/carboxyl end groups being 1.0/1.4 at 150°C and 0.098 MPa for 15 min. The structure were characterized by spectroscopy (FTIR and ¹H-NMR) and the properties were investigated by gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray Diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM). Results indicated that the highest molecular weight was over 36 × 10⁴ measured by GPC and the chain stiffness presented a tendency upward detected in mechanical properties as a result of the introduction of benzene rings and amide groups into PLA/SA. A distinct improvement in the thermal stability of the resulting polymer with the chain extender was observed compared with the unmodified PLA by TG, just as an one-step thermal decomposition. The crystallinity of the resulting polymer was higher than that of P(LA/SA), but lower than that of PLA which indicated that the flexibility of the resulting polymer was superior to P(LA/SA).

Keywords Polylactic acid, Carboxyl-terminated modification, 2,2'-Bis(2-oxazoline), Chain extending