

端羟基聚 d,l-乳酸及 d,l-乳酸-ε-己内酯 共聚物预聚体的合成

宋 泳 罗思扬 赵京波*

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要: 文中研究了端羟基聚 d,l-乳酸及 d,l-乳酸-ε-己内酯共聚物预聚体的合成方法以及反应温度、单体比、催化剂用量等对预聚体结构的影响。结果表明预聚体合成的最佳反应条件为: $n(\text{LA})/n(\text{CL}) = 8/2$, $\eta_{\text{sp}}/c = 195$, 催化剂质量分数 0.3%, 还原剂质量分数 0.1%, 总反应时间 31 h。在该反应条件下可合成出结构明确、酸值较为理想、可满足进一步扩链要求的端羟基预聚体。并用羟值分析和 GPC 等对产物进行了表征。

关键词: 聚乳酸;端羟基预聚物;ε-己内酯;扩链

中图分类号: O623.624

引 言

聚乳酸(PLA)是一种可完全生物降解、环境友好的脂肪族聚酯类高分子材料。由于它具有良好的强度、柔软性、通透性和易加工等特点,可用于农业、包装业等领域以替代传统材料,在生态环境材料方面具有广泛的应用;而且其良好的生物相容性,对人体无毒、无积累,因此在生物医学上是一种很有应用前景的高分子材料^[1]。

聚乳酸的主要合成方法是丙交酯开环聚合法和直接缩合聚合法。前者虽然较易得到高相对分子质量的产品,但生产流程长,工艺复杂,特别是丙交酯精制中需多次重结晶,不仅耗费大量溶剂,而且也降低了产物的收率,导致价格昂贵。因此采用工艺简短的直接缩聚法合成聚乳酸的研究引起人们的重视。直接缩合聚合法中的溶液缩聚在报导中^[2]虽能得到高分子量的产品,但是它对设备要求较高,而且存在着溶剂去除和回收等问题。而近十年来研究开发的预聚体-扩链方法则反应条件温和,扩链效率较高,该反应不仅能够提高聚合物相对分子质量,同时也能够用于制备多种嵌段共聚物,因而成为研究聚合反应的新的趋势^[3-4]。

在扩链反应中,由于有些扩链剂仅能对端羟基预聚物扩链,因而制备出末端羟基为主的结构明确的预聚物对扩链的最终效果起着决定性的作用。本研究以 d,l-乳酸及 d,l-乳酸-ε-己内酯为单体与 1,4-丁二醇反应,制备端羟基乳酸预聚物。重点研究了反应温度、单体摩尔比、催化剂等对预聚物性能的影响。

1 试验部分

1.1 主要原料及试剂

d,l-乳酸(90%)、ε-己内酯、二丁氧基锡,百灵威化学试剂公司;1,4-丁二醇、丙酮、吡啶,分析纯,北京化学试剂公司。

1.2 端羟基聚 d,l-乳酸(T-OH PDLLA)的制备

将乳酸与计算量的 1,4-丁二醇、催化剂(二丁氧基锡)和还原剂(亚磷酸)置于氮气保护的 250 mL 四口瓶中,油浴加热,机械搅拌。当温度逐渐升至反应温度后,于常压反应 5 h,随后以水泵逐步减压反应 6 h,最后使用油泵在绝对压强为 200 Pa 压力下反应 10~20 h,在反应的后期每隔一小时取样测酸值(A_v)。采用苯酐-吡啶法测定产物羟值,计算相对分子质量。

1.3 端羟基 d,l-乳酸-ε-己内酯共聚物预聚体(T-OH PLA/CL)的制备

将乳酸和 ε-己内酯按一定摩尔比加入 250 mL 四口瓶中,同时加入计算量的 1,4-丁二醇、催化剂和还原剂,氮气保护,油浴加热,机械搅拌。反应步

收稿日期: 2003-10-17

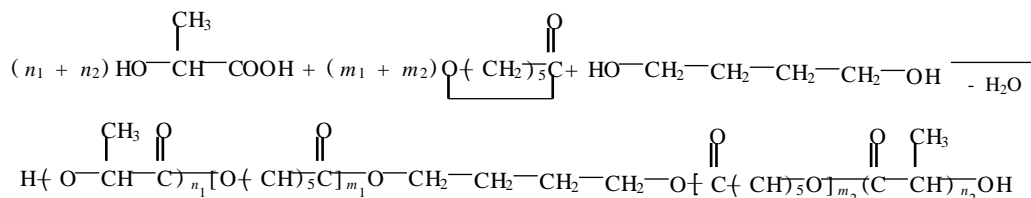
第一作者: 女,1978 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: zhaojb@mail.buct.edu.cn

2.2 端羟基 d,l-乳酸-ε-己内酯共聚物预聚体 (T-OH PLA/CL) 的制备

在乳酸基端羟基预聚体的制备中,提高产物的耐热性、减少分子链的热裂解均有助于提高终产物的端羟基数目和降低酸值。为此采用乳酸与二己



2.2.1 聚合温度对 T-OH-PLA/CL 的影响 在表 2 中可以看到,在 175~195 温度范围内随着温度的升高,终产物的酸值下降,副产物丙交酯形成量逐渐减少。当温度升至 210 时,酸值又上升,副产物的量大大增多。

表 2 聚合温度对 T-OH/PLA/CL 预聚体分子参数的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on parameters of T-OH-PLA/ CL prepolymer

反应温度 /	预聚物				副产物 质量/g
	酸值	羟值	相对分子质量	颜色	
175	2.0	38.05	2801	略带黄色	4.5
185	1.8	36.45	2933	淡黄色	3.7
195	1.4	34.12	3150	淡黄色	3.5
210	3.5	37.61	2729	黄色	7.4

注: $n(\text{LA})/n(\text{CL}) = 8/2$; 乳酸 50 mL; 催化剂 0.3%; 还原剂 0.1%; $n(\text{LA})/n(\text{BDOL}) = 8$; $t = 31 \text{ h}$ 。

由图 2 也可以看出,在 175 °C 低温反应时,得到的产物酸值过低,不利于进一步扩链;在 195 °C 进行的反应,不仅酸值起始较低而且体系的酸值随着反应时间的延长而急剧下降,且其综合数据最佳。当温度升至 210 °C 时预聚体不仅部分裂解,而且

内酯共聚,在聚乳酸的结构中引入耐热性好的长碳链,减少相邻二乳酸结构的比例。试验结果表明由此制备得的 d,l-乳酸-己内酯共聚物预聚体有较好的耐热性能,而且酸值容易控制。共聚反应式如下

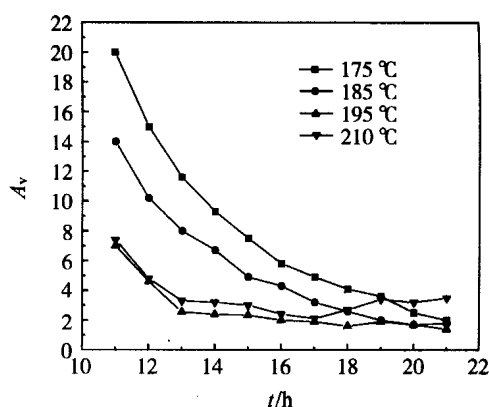


图 2 聚合温度与系统酸值的关系

Fig. 2 Relations between reaction temperature and acid number of the polymerization system

也被轻度氧化,产物颜色加深,酸值明显增大。所以, 195°C 是最佳反应温度。

2.2.2 还原剂亚磷酸、1,4-丁二醇、催化剂用量对预聚物的影响 表3为不同还原剂、催化剂量和LA/BDOL摩尔比下T-OH-PLA/CL的合成情况。由表中可以看出,在聚合单体中加入一定量-己内酯后,反应形成的副产物量大大降低,预聚物的稳定性大大提高。

表3 催化剂、还原剂、BDOL 用量对 T-OH-PLA/CL 预聚物分子量参数的影响

Table 3 Effect of dosage of catalyst , reducer and 1 ,4-butanediol on parameters of T-OH-PLA/ CL prepolymer

$n(\text{LA}) / n(\text{BDOL})$	$w(\text{催化剂})$	$w(\text{亚磷酸})$	预聚物				副产物质量 / g
	/ %	/ %	酸值	羟值	相对分子质量	颜色	
10	0.3	0.1	2.9	30.29	3 380	淡黄色	2.0
8	0.3	0.1	1.4	34.12	3 150	淡黄色	2.5
8	0.1	0.1	2.0	34.87	3 043	淡黄色	2.0
8	0.3	0	2.4	33.88	3 092	深棕色	4.2

注: $n(\text{LA})/n(\text{CL}) = 8/2$; 乳酸 50 mL; $\rho = 195$; $t = 31 \text{ h}$ 。

由图 3 可见,与无催化剂时相比,加入催化剂可使酸值下降大大加快,而且最终产物的酸值也很低。催化剂用量对聚合也有影响,当催化剂用量为 0.3% 时,相同的反应条件下酸值明显比用量 0.1% 时降低速度快,而且终产物的酸值也低。这是因为催化剂的使用能更有效地降低聚合反应的活化能,促进反应向聚合方向进行。但同时催化剂也能促使大分子链高温裂解。所以催化剂用量过多时,副产物丙交酯的生成量也较多。而不加催化剂时产物酸值过高,不能采用。

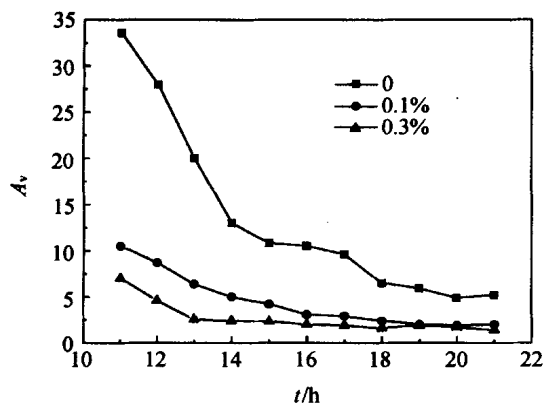


图 3 催化剂用量对聚合反应酸值的影响

Fig. 5 Effect of catalyst dosage on acid number of polymerization system

亚磷酸作为还原剂加入体系中,加入亚磷酸可防止产物在高温下发生热氧化。由表 3 中可以看出:若不加 H_3PO_3 ,预聚物高温氧化相当严重,颜色明显加深,而且酸值也受到影响,副产物的量也明显增多。所以在反应中仍然需要加入少量的亚磷酸(0.1%)用作还原剂,减少大分子链的氧化裂解。

从表 3 中可见,当 1,4-丁二醇用量增加时,最终产物的酸值明显降低,副产物丙交酯的量略有增加。这是因为在反应中,难免会有少量的丁二醇随小分子水蒸出,尤其是反应后期,温度和真空度均很高,反应时间长,会发生一定的酯交换反应也会造成丁二醇的损失,故 1,4-丁二醇的用量要适当增加。但是,丁二醇也不能增加太多,否则会导致预聚物分子量过小,副产物增多等。

2.2.3 LA/CL 摩尔比对预聚物端羟基的影响 由表 4 可见,当单体摩尔比为 7/3 时得的预聚体相对分子质量较高,并且随着 CL 用量的增加而升高,而副产物减少。可能的原因是共聚单体中含有的己内酯较多,部分己内酯没有水解,而直接开环反应进入聚合体系之中,导致终产物的相对分子质量较高。

提高 CL 的加入量对预聚物的热稳定性有利。

表 4 LA/CL 摩尔比对 T-OH-PLA/CL 预聚物端羟基的影响

Table 4 Effect of monomer ratio on hydroxyl-terminated prepolymer of T-OH-PLA/CL

$n(\text{LA})$ / $n(\text{CL})$	预聚物				副产物 质量/g
	酸值	羟值	相对分子质量	颜色	
7/3	2.0	29.26	3 425	浅黄色	1.7
8/2	1.4	34.12	3 150	淡黄色	3.5
9/1	2.7	34.73	2 997	黄色	4.6

注: $\eta_{\text{sp}}/c = 195$; $n(\text{LA})/n(\text{BDOL}) = 8$; 催化剂 0.3%, 还原剂 0.1%; $t = 31$ h。

从图 4 中可以看出,当单体摩尔比为 7/3 时酸值下降缓慢,终产物酸值较高。单体摩尔比为 9/1 酸值前期下降较快,但后期反弹升高,得到终产物的酸值较高。综合而言,LA/CL 共聚时摩尔比以 8/2 为最佳。

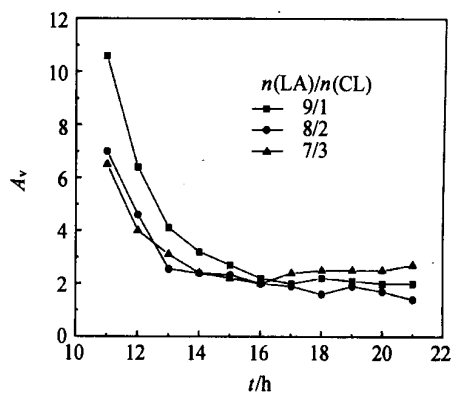


图 4 单体比与系统酸值的关系

Fig. 4 Relations between monomer ratio and acid number of polymerization system

2.3 LA/CL 共聚对产率的影响

表 5 可见,共聚后预聚物酸值下降一半,相对分子质量分布略宽,产率大大提高,相对分子质量也大幅度升高。

表 5 端羟基 d,l-乳酸与端羟基聚 d,l-乳酸-己内酯共聚物预聚体的比较

Table 5 Comparison between hydroxyl-terminated PLA and hydroxyl-terminated PLA-CL

单体	酸值	相对分子质量	M_n (GPC)	M_w/M_n	产率 /%
d,l-乳酸	2.5	2 521	1 600	1.07	52
$n(\text{LA})/n(\text{CL}) = 8/2$	1.4	3 150	3 400	1.36	78

3 结 论

提高端羟基乳酸预聚物耐热性能,减少副产物的生成量是降低酸值的重要手段。实验中采用 d,l-乳酸与长碳链 ϵ -己内酯共聚来降低预聚物酸值。该共聚物的最佳反应条件为: $n(\text{LA})/n(\text{CL}) = 8/2$; $\eta_{\text{sp}}/c = 195$; $t = 31 \text{ h}$; 催化剂 0.3% ; 还原剂 0.1% ; $n(\text{LA})/n(\text{BDOL}) = 8$ 。在此条件下酸值可接近 1。本反应所得到的预聚体相对分子质量基本满足进一步扩链的要求,说明本方法切实可行。

参 考 文 献

- [1] Mayer J M, Kaplan D L. Synthesis and characterization of a biodegradable thermoplastic poly(ester-urethane) elastomer[J]. Trends Polymer Sci, 1994(2): 227 - 235
- [2] Yasui Osamu, Oobuchi Seiji, Oota Masahiro. Manufacture of poly(hydroxycarboxylic Acids) by condensation polymerization of hydroxycarboxylic acids[P]. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JPN, 0702991. 1995-05-20
- [3] Inata H, Matsumura S. Recommended practice for determining the biodegradation of plastic materials in different environments[J]. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 4581 - 4585
- [4] Harkonen M, Hiltunen K, Malin M, et al. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-Lactid) initiated with 2-ethylhexanoate[J]. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1995, 32(4): 857 - 862
- [5] 方禹声, 朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994, 249 - 260
- [6] 李孝红, 袁明龙, 熊成东, 等. 聚乳酸及其共聚物的合成和在生物医学上的应用[J]. 高分子通报, 1999(1): 24 - 32
- [7] 张国栋, 杨纪元, 冯新德, 等. 聚乳酸研究进展[J]. 化学进展, 2000, 12(1): 89 - 102

Synthesis of hydroxyl terminated poly(d,l-lactic acid) and hydroxyl terminated poly(d,l-lactic acid-co- ϵ -caprolactone) prepolymer

Song Yong Luo Si-yang Zhao Jing-bo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Hydroxyl-terminated poly(lactic acid) and prepolymer from lactic acid(LA) and ϵ -caprolactone(CL) were synthesized. The effects of reaction temperature (), mole ratio of monomer and catalyst dosage on the molecular parameter of the prepolymer were investigated. The best synthesis conditions were $n(\text{LA})/n(\text{CL}) = 8/2$, $\eta_{\text{sp}}/c = 195$, catalyst dosage 0.3% , reducer dosage 0.1% and polymerization time 31 h. Under these conditions, the prepolymer with a specific configuration and an ideality acid number was obtained, and the obtained product could be full satisfied for use in the followed chain extending. GPC method was used to confirm the molecular weight and its distribution.

Key words: PLA; hydroxyl-terminated prepolymer; ϵ -caprolactone; chain extend

(责任编辑 朱晓群)