

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.005

活性聚乳酸的制备与性能^{*}

林强,丁正,王迎雪,彭少贤,赵西坡

(湖北工业大学材料科学与工程学院,绿色轻工材料湖北省重点实验室,武汉 430068)

摘要: 利用季戊四醇、丙烯酸与乳酸合成支化结构的端双键聚乳酸,再经热固化制备交联聚乳酸。通过红外光谱仪、凝胶渗透色谱仪和差示扫描量热仪对材料的结构和性能进行研究。结果表明,季戊四醇用量越少的聚合物分子量越大,但其凝胶含量则持续下降,且季戊四醇的加入降低了聚合物的玻璃化转变温度和熔融温度。

关键词: 聚乳酸; 季戊四醇; 分子量; 凝胶含量

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0022-04

Preparation and Properties of Activated Poly(lactic acid)

Lin Qiang, Ding Zheng, Wang Yingxue, Peng Shaoxian, Zhao Xipo

(Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials, School of Materials Science and Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: The poly(lactic acid)(PLA) with branched structure was prepared with PLA which was synthesised by pentaerythritol, acrylic acid and lactic acid. The structure and properties of the polymer were investigated via FTIR, GPC and DSC. The results showed that the molecular weight of the polymer increased with decreasing dosage of pentaerythritol. But the gel content of polymer would continue to decline. The glass transition temperature and the melting temperature of polymer would decrease due to the addition of pentaerythritol.

Keywords: PLA; pentaerythritol; molecular weight; gel content

聚乳酸(PLA)是一种具有优异性能的生物可降解性聚酯,被广泛应用到各个领域^[1],但其价格昂贵、性脆、热稳定性差。为了克服PLA的缺点,扩大其应用价值,对PLA支化、交联改性成为研究的热点^[2-5]。PLA支化改性主要通过多官能团化合物与其羧基或羟基反应生成支化PLA^[6-9],如You Jinxiu等^[9]用季戊四醇与PLA反应形成的长支链结构对其结晶性能和流变性均有影响。PLA交联改性主要以化学交联^[10-11]和辐照交联^[12-13]为主,如Dong Weifu等^[11]用过氧化二异丙苯(DCP)将PLA与聚-β-羟丁酸进行共混交联,研究其热性能和流变性。T. M. Quynh等^[12]用自制的左旋PLA与工业的右旋PLA通过辐照交联,发现交联结构能抑制其结晶能力。笔者用季戊四醇、丙烯酸、乳酸为原料通过直接缩聚合成端基活性PLA,并研究了聚合物的分子量分布、热性能以及交联PLA的凝胶含量。

1 实验部分

1.1 主要原材料

乳酸: 88%,深圳光华伟业实业有限公司;

氯化亚锡: 分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;

对甲苯磺酸: 分析纯,上海化学试剂采购供应五联化工厂;

季戊四醇、三乙醇胺: 分析纯,天津市科密欧化学试剂研发中心;

丙烯酸、二苯甲酮: 化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲苯、对苯二酚、丙酮、甲醇、DCP: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA): 分析纯,天津市化学试剂研究所;

安息香乙醚: 97%,美国Aladdin公司。

1.2 主要仪器设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: 470FT-IR型,美国Nicolet仪器公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: PL50型,英国Polymer Laboratories公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q800型,美国TA公

^{*} 湖北省教育厅重点项目(D20111407),绿色轻工材料湖北省重点实验室开放基金项目

联系人: 赵西坡,博士,讲师,主要研究方向为高分子材料

收稿日期: 2015-11-02

司。

1.3 试样制备

(1) 乳酸精制。

将质量分数为 88% 的乳酸水溶液加入到旋蒸瓶中,在 65℃、绝对压力 1000 Pa 下旋转蒸发 3 h,得到高纯度的乳酸溶液。

(2) 端羟基聚乳酸 (OHPLA) 的制备。

称取 90 g 精制的乳酸加到带有搅拌、冷凝、测温等元件的三口烧瓶中。升温到 120℃ 抽真空 2 h,加入质量分数 0.5% 的复合催化剂 (氯化亚锡与对甲苯磺酸的物质的量比为 1:1) 再升温到 145℃ 反应 2 h,最后升温到 170℃ 反应一段时间。其中季戊四醇的用量与加入时机见表 1。

表 1 样品命名表¹⁾

季戊四醇 用量/g	加入时机	端羟基 聚乳酸	端双键 聚乳酸	聚乳酸 固化膜
9.00	升温到 145℃	OHPLA(10%)	DPLA(10%)	FPLA(10%)
7.95	升温到 170℃	OHPLA(8.8%)	DPLA(8.8%)	FPLA(8.8%)
4.05	170℃ 反应 2 h	OHPLA(4.5%)	DPLA(4.5%)	FPLA(4.5%)
2.70	170℃ 反应 4 h	OHPLA(3%)	DPLA(3%)	FPLA(3%)
1.80	170℃ 反应 6 h	OHPLA(2%)	DPLA(2%)	FPLA(2%)

注: 1) 样品名后括号内表示季戊四醇占精制乳酸的质量分数。

(3) 端双键聚乳酸 (DPLA) 的制备。

取 OHPLA 60 g 于三口烧瓶中,加入 36 g 甲苯,升温到 90℃,0.5 h 内逐渐加入适量的丙烯酸 (丙烯酸与季戊四醇的物质的量比为 4:1),0.3 g 对甲苯磺酸和 0.09 g 对苯二酚。升温到 120℃ 反应 5 h,最后抽真空除去溶剂,用丙酮与甲醇提纯即得 DPLA。

(4) 聚乳酸固化膜 (FPLA) 的制备。

将 DPLA, HEMA 和引发剂 DCP 按表 2 比例混合,在 150℃ 下热固化得到 FPLA。

表 2 固化体系配方

DPLA 用量	HEMA 用量	DCP 用量	%
69.9	30	0.1	
69.5	30	0.5	
69.0	30	1.0	
68.5	30	1.5	
68.0	30	2.0	

1.4 性能测试

GPC 分析: 将提纯后的样品溶于色谱纯的四氢呋喃中,制成 5~10 mg/mL 的溶液,用 GPC 仪测定样品的分子量及其分布。

FTIR 分析: 将提纯后的样品与 KBr 加入到研钵,研磨成粉末状,压片,用 FTIR 仪进行基团测试。

DSC 分析: N₂ 气氛,第一次扫描以 30℃/min

的升温速率从 10℃ 升到 200℃,保温 5 min 消除热历史,然后以 10℃/min 的降温速率降到 10℃ 保温 5 min,再次以 10℃/min 的速率升温至 200℃。

凝胶含量 (G) 测试: 将 FPLA 样品在 60℃ 干燥箱内烘干 12 h 后称重 W_1 ,然后置于索氏提取器中,用丙酮溶液萃取 24 h。未溶解的部分在 60℃ 干燥箱内烘干 8 h 然后称重 W_2 。计算式如下:

$$G = W_2 / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 聚合物的红外光谱分析

图 1 为 PLA 及其衍生物的 FTIR 谱图。3500 cm⁻¹ 处为 O—H 的伸缩振动峰,1755 cm⁻¹ 处为 C=O 的伸缩振动峰,1300~1000 cm⁻¹ 处为 C—O 的伸缩振动峰,2993 cm⁻¹ 处为 CH₃ 中 C—H 的伸缩振动峰。OHPLA 的谱图在 2919 cm⁻¹ 和 2848 cm⁻¹ 处有新峰出现,为—CH₂—的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰,表明季戊四醇已与 PLA 成功聚合。而 DPLA 的谱图中在 1666 cm⁻¹ (—CH=CH₂ 的伸缩振动峰) 和 983 cm⁻¹ (—CH=CH₂ 的弯曲振动峰) 处有新峰出现,这表明丙烯酸已成功接枝到 OHPLA 上。但 FPLA 的谱图中 1666 cm⁻¹ 和 983 cm⁻¹ 处的吸收峰消失,说明 DPLA 的双键打开已经固化。

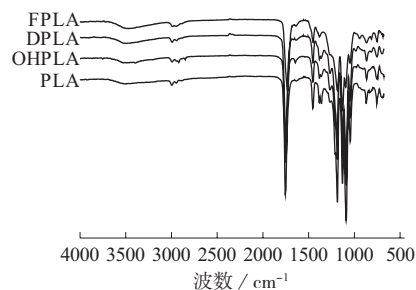
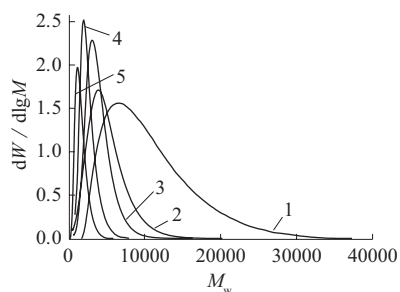


图 1 PLA 及其衍生物的 FTIR 谱图

2.2 聚合物的分子量及其分布

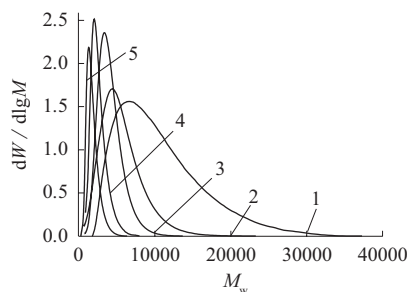
图 2、图 3 为不同 OHPLA 和 DPLA 的 GPC 图,相关分子量数据见表 3。从图 2、图 3 和表 3 可以看出,聚合物预聚时间越长,加入季戊四醇的量越少,得到的 OHPLA 和 DPLA 的分子量越大,分布越广。但对于同一种 PLA 衍生物,其分子量分布相似,这可能是由于丙烯酸的接入对聚合物主链影响不大。

从表 3 还可以看出,同一组的 DPLA 的分子量比 OHPLA 略高,这可能是由于在制备 DPLA 的过程中只发生丙烯酸与 OHPLA 的反应,而没有乳酸的自聚。根据 M_n 的值可以算出每个 DPLA 依次



1—OHPLA(2%) ; 2—OHPLA(3%) ; 3—OHPLA(4.5%) ;
4—OHPLA(8.8%) ; 5—OHPLA(10%)

图2 不同 OHPLA 的 GPC 图



1—DPLA(2%) ; 2—DPLA(3%) ; 3—DPLA(4.5%) ;
4—DPLA(8.8%) ; 5—DPLA(10%)

图3 不同 DPLA 的 GPC 图

表3 不同样品的 GPC 数据

样品	M_n	M_w	PDI
OHPLA(10%)	1077	1340	1.24
OHPLA(8.8%)	1939	2221	1.15
OHPLA(4.5%)	2780	3340	1.20
OHPLA(3%)	2848	4102	1.44
OHPLA(2%)	5863	7970	1.36
DPLA(10%)	1270	1549	1.22
DPLA(8.8%)	2131	2429	1.14
DPLA(4.5%)	2971	3508	1.18
DPLA(3%)	3016	4268	1.42
DPLA(2%)	6013	8012	1.33

注: 1) M_w 为重均分子量; M_n 为数均分子量; $PDI = M_w / M_n$, 分子量分布。

接上了 3.6, 3.6, 3.5, 3.1, 2.8 个丙烯酸分子, 可能是 OHPLA 的分子量越大, 链段越长, 其与丙烯酸反应的几率越小。

2.3 聚合物的热性能

图4、图5为不同 OHPLA 和 DPLA 的 DSC 曲线图。从图4和图5可以看出, 预聚时间越长, 季戊四醇用量越少, 所得聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 越高, 这可能是由于预聚时间增加, 聚合物分子的链段变长, 链段开始运动时所需能量增加, 故聚合物 T_g 变高。图中只有 OHPLA(2%) 和 DPLA(2%) 出现结晶峰和熔融峰, 这说明分子量过低, 结晶不明显。

图6示出聚合物不同阶段时的 DSC 曲线。从

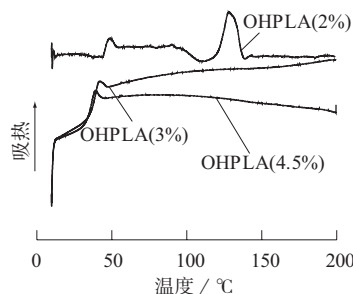


图4 不同 OHPLA 的 DSC 曲线

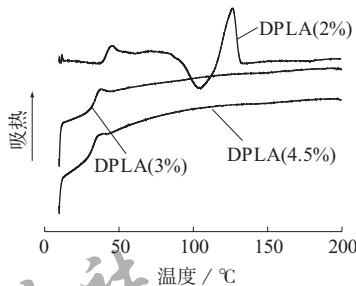


图5 不同 DPLA 的 DSC 曲线

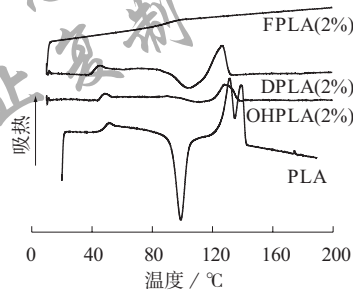


图6 聚合物不同阶段的 DSC 曲线

图6可以看出, 接枝季戊四醇和丙烯酸能降低 PLA 的 T_g 和熔融温度, 但使其结晶温度升高, 这可能是由于季戊四醇与 PLA 反应形成支化结构阻碍分子链的运动, 使其结晶温度升高。而 DPLA 的 T_g 、结晶温度和熔融温度均低于 OHPLA, 这可能是因为 OHPLA 是含有多个羟基的支化聚合物, 羟基之间形成氢键, 使链段运动时所需能量加剧, 导致热力学温度上升。而 FPLA 由于形成复杂的交联网络结构, 分子链段运动受限, 基本上不表现热力学转变温度。

2.4 凝胶含量测试

(1) DCP 用量对聚合物交联的影响。

图7示出 DCP 用量对 FPLA(10%) 凝胶含量的影响。从图7可以看出, 随着 DCP 用量的增加, FPLA(10%) 的凝胶含量先增加后减小。当 DCP 用量为 0.5% 时, FPLA(10%) 的凝胶含量最大。这可能是由于固化反应过程中体系黏度增加, 会影响聚合物分子链段的运动, 当引发剂用量低时, 引发固化反应的效率低, 导致部分双键还未打开。而过氧化

物引发剂用量过多时,会促进降解反应,导致聚合物的凝胶含量下降。

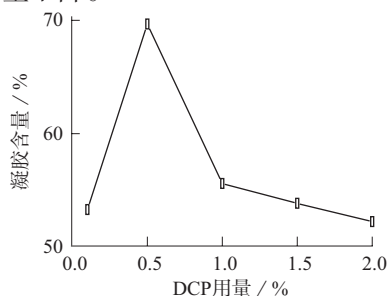


图7 DCP用量对FPLA(10%)凝胶含量的影响

(2) 季戊四醇用量对聚合物交联的影响。

图8示出不同FPLA的凝胶含量。从图8可以看出,随着季戊四醇用量的增加,其凝胶含量增加。这可能是因为季戊四醇用量越多,合成预聚物分子量越大其端基与丙烯酸反应的几率越大,聚合物上的双键越多,固化后的凝胶含量就越大。

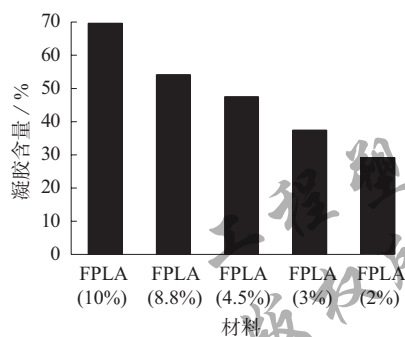


图8 不同FPLA的凝胶含量图

3 结论

(1) 成功合成了OHPLA和DPLA,且加入季戊四醇的量越少,所制备的OHPLA和DPLA的分子量越大。

(2) 季戊四醇的加入能降低聚合物的 T_g 和熔融温度,升高结晶温度。DPLA的热力学温度均低于OHPLA。

(3) DCP和季戊四醇的用量对FPLA的凝胶含量均有影响,当DCP用量为0.5%时,FPLA的凝胶含量最大。季戊四醇用量越大,FPLA的凝胶含量越大。

参考文献

[1] 张宇,王成玲,张杰. 聚乳酸辐照交联改性的研究进展[J]. 现代塑料加工应用,2014,26(5):61-63.
Zhang Yu, Wang Chengling, Zhang Jie. Research progress of radiation-induced crosslinking PLA[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2014, 26(5):61-63.

[2] 晏梦雪,陈开源,周南桥. PLA扩链/支化改性研究[J]. 工程塑

料应用,2013,41(12):32-35.

Yan Mengxue, Chen Kaiyuan, Zhou Nanqiao. Research on PLA chain extension / branching modification[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12):32-35.

[3] Nampoothiri K M, Nair N R, John R P. An overview of the recent developments in polylactide(PLA) research[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22):8493-8501.

[4] 孙婷婷,李文亮,谢志刚,等. 基于交联聚合物的新型非均相光催化剂的制备与应用[J]. 应用化学,2014,31(5):548-552.

Sun Tingting, Li Wenliang, Xie Zhigang, et al. Preparation and application of heterogeneous photocatalysts based on new cross-linked polymers[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2014, 31(5):548-552.

[5] 孙西明,钟路华,蓝小平,等. 聚乳酸/聚羟基脂肪酸酯共混物辐照交联[J]. 塑料工业,2014,42(5):39-41.

Sun Ximing, Zhong Luhua, Lan Xiaoping, et al. The irradiation crosslinking of poly(lactic acid) / poly(hydroxyalkanoate) blends[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(5):39-41.

[6] Liu J, Zhang S, Zhang L, et al. Preparation and rheological characterization of long chain branching polylactide[J]. Polymer, 2014, 55(10):2472-2480.

[7] Tsuji H, Hayashi T. Hydrolytic degradation of linear 2-arm and branched 4-arm poly(d,l-lactide)s: Effects of branching and terminal hydroxyl groups[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 102:59-66.

[8] Liu J, Lou L, Yu W, et al. Long chain branching polylactide: Structures and properties[J]. Polymer, 2010, 51(22):5186-5197.

[9] You Jinxiu, Lou Lijuan, Yu Wei, et al. The preparation and crystallization of long chain branching polylactide made by melt radicals reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4):1959-1970.

[10] Bhardwaj R, Mohanty A K. Modification of brittle polylactide by novel hyperbranched polymer-based nanostructures[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(8):2476-2484.

[11] Dong Weifu, Ma Piming, Wang Shifeng, et al. Effect of partial crosslinking on morphology and properties of the poly(β -hydroxybutyrate) / poly(d, l -lactic acid) blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(9):1549-1555.

[12] Quynh T M, Mai H H, Lan P N. Stereocomplexation of low molecular weight poly(L -lactic acid) and high molecular weight poly(D -lactic acid), radiation crosslinking PLLA / PDLA stereocomplexes and their characterization[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 83:105-110.

[13] Sarath Kumara P H, Nagasawa N, Yagi T, et al. Radiation-induced crosslinking and mechanical properties of blends of poly(lactic acid) and poly(butylene terephthalate-co-adipate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(5):3321-3328.