

聚乳酸立构嵌段共聚物的合成与表征^{*}

东为富 殷宏军 施冬健 陈明清 张 珣

(江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122)

摘要 以左旋和右旋丙交酯为原料,通过开环聚合制备了含有左旋和右旋乳酸链段的聚乳酸立构嵌段共聚物。采用红外光谱对其分子结构进行表征,表明共聚物已成功合成;并采用差示扫描量热仪和 X 射线衍射仪对共聚物的熔点和晶型进行研究,表明所得嵌段共聚物具有立构复合结构;采用乌氏粘度计对共聚物的分子量进行研究,表明共聚物的粘均分子量为 25600。

关键词 聚乳酸 立构嵌段共聚物 结晶

聚乳酸(PLA)是一种可降解塑料,具有良好的可堆肥性和生物降解性,不会对环境造成污染。它具有较高的模量和强度,但由于其结晶速率慢,不易结晶,其热变形温度低,这极大地限制了其应用范围。目前主要采用提高 PLA 结晶度,与耐热型聚合物的共混技术、辐射交联技术、纳米复合技术等来提高 PLA 的耐热性,而采用立构复合技术是近年来发展耐热型 PLA 的方向。

乳酸具有光学活性,存在左旋(L)和右旋(D)两种对映异构体,因此相应的聚合物也存在多种光学特性。左旋 PLA (PLLA)和右旋 PLA (PDLA)的熔点为 170~180℃,而 PLLA 和 PDLA 形成的立构复合物则具有 200℃以上的熔点^[1-2],这种结构可有效地提高 PLA 的耐热性,通常采用溶液混合法制备这种结构。通过合成制备两嵌段共聚物可获得立构复合 PLA,但是由于嵌段共聚物中左旋和右旋链段未能完全进行复合,所得两嵌段共聚物的熔点只有 196℃^[3]。笔者以左旋丙交酯(L-丙交酯)、右旋丙交酯(D-丙交酯)为原料,通过配位开环聚合首次制备三嵌段 PLA 立构共聚物,所得三嵌段共聚物中的左旋和右旋链段能很好地进行复合,其熔点为 203℃。

1 实验部分

1.1 主要原材料

L-丙交酯:东京化成工业株式会社;

D-丙交酯:株式会社武藏野化学研究所;

1,3-丙二醇:美国 A Johnson Matthey 公司;

辛酸亚锡:美国 Newburyport 公司。

1.2 仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:2000-104 型,加拿大 ABB Bomem 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC822e 型,瑞士 Mettler Toledo 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:Rigaku D/max2RB 型,日本理学株式会社;

乌氏粘度计:毛细管直径 0.55 mm,上海亚太技术玻璃有限公司。

1.3 试样制备

D-丙交酯的纯化:在 100 mL 圆底烧瓶中加入 10 g D-丙交酯和 12.5 mL 乙酸乙酯,50℃回流使其溶解,过滤除去不溶杂质,母液放入冰箱中冷却结晶,抽滤后产物放入烘箱中干燥,待用。

将一定量的 L-丙交酯单体加入充分干燥的 100 mL 三口烧瓶中,再加入 30 mL 的二甲苯(二甲苯预先采用分子筛干燥)作为溶剂,0.1 mL 辛酸亚锡的三氯甲烷溶液作为催化剂,0.0120 g 丙二醇为引发剂,安装恒温加热系统、搅拌系统,并通氮气,先预热并搅拌使原料充分混合溶解,之后将温度升高到 160℃开始反应。反应一段时间后分批加入 D-丙交酯以制备 PDLA-PLLA-PDLA 嵌段共聚物,总反应时间为 24 h。

反应结束后,用减压蒸馏的方法去除二甲苯。所得产物用丙酮溶解,之后加入大量去离子水析出白色絮状物,抽滤,放入烘箱中烘干至恒重,得到 PDLA-PLLA-PDLA 嵌段共聚物。反应方程式如图 1 所示,原料配比如表 1 所示。

1.4 结构表征

FTIR 分析:采用涂膜法对产物进行 FTIR 分析,收集范围:4000~400 cm⁻¹;

^{*} 国家自然科学基金项目(51003042)、中央高校自主科研项目(JUSRP10906)

收稿日期:2011-08-19

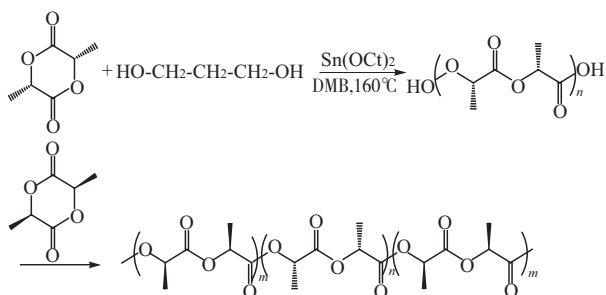


图1 PLA立构嵌段共聚物(PDLA-PLLA-PDLA)的反应方程式

表1 PLA立构嵌段共聚物的原料配比

编号	L-丙交酯 用量/g	D-丙交酯 用量/g	L-丙交酯与D-丙交酯的 物质的量之比
PLD11	4.8	4.8	1:1
PLD12	3.2	6.4	1:2
PLD13	2.4	7.2	1:3
PLD14	1.96	7.64	1:4

DSC分析:在氮气保护下,从20℃升高到250℃,升温速率10℃/min;

XRD分析:采用XRD仪测试聚合物的结晶形态,Cu K α 辐射,扫描速率2°/min;

特性粘度:采用乌氏粘度计测定,溶剂为氯仿,分别配成不同质量分数的共聚物溶液,温度为(25±0.1)℃,测定其流出时间,经过计算得到聚合物的特性粘度。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图2为不同反应单体配比的PLA立构嵌段共聚物的FTIR谱图。

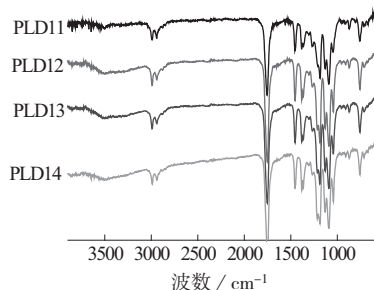


图2 PDLA-PLLA-PDLA的FTIR谱图

图2中1750 cm⁻¹处为C=O的伸缩振动峰,1088、1134、1188 cm⁻¹处为C—O—C的伸缩振动峰,这证明酯基的存在;在2850~2960 cm⁻¹之间的峰为CH和CH₃的伸缩振动峰,1450 cm⁻¹处为CH₃的弯曲振动峰,1390~1450 cm⁻¹处为甲基的特征吸收峰,2880 cm⁻¹处的弱峰为次甲基C—H的伸缩振动峰,进一步证明了甲基及次甲基的存在;在3300~3400 cm⁻¹处的宽带峰为氢键键合的羟基吸收峰,表明聚合物链存在羟端基。基于以上分析,可

初步判断成功合成PDLA-PLLA-PDLA共聚物。

2.2 DSC分析

图3为PDLA-PLLA-PDLA的DSC升温曲线,其数据列于表2。根据文献,PLLA和PDLA的熔点为170~180℃,外消旋PLA(PDLLA)的熔点为150~160℃^[4]。由图3、表2可知,PDLA-PLLA-PDLA共聚物的熔点为200℃左右,与两种均聚物相比,熔点提高了30℃,与PDLLA相比,熔点提高了近50℃。这是由于该共聚物形成了立构复合结构,该结构是由立构规整的聚合物中PLLA和PDLA链段复合而形成不同于均聚物的 β 晶型,具有三斜晶系晶胞,其熔点明显高于均聚物PLLA、PDLA以及PDLLA。而且,从图3中还可观察到聚合物出现了两个熔融峰,当此类共聚物中PLLA与PDLA的链段比例不是1:1时,聚合物部分链段自身结晶成 α 晶型,部分链段则形成立构复合结构,从而形成两种不同的晶体,导致出现两个熔点。

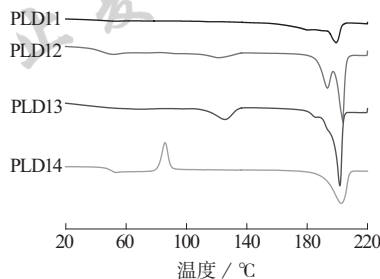


图3 PDLA-PLLA-PDLA的DSC曲线

表2 不同配比的PLA立构嵌段共聚物的熔点

样品	熔点/℃
PLD11	180.8, 199.3
PLD12	193.5, 203.5
PLD13	186.2, 201.7
PLD14	202.7

2.3 XRD分析

根据文献,立构复合PLA在 $2\theta=12^\circ$ 、 21° 和 24° 处具有衍射峰,而均聚物在 $2\theta=15^\circ$ 、 16° 、 18.5° 和 22.5° 处具有衍射峰^[5]。图4为PDLA-PLLA-PDLA(PLD12)共聚物的XRD谱图。

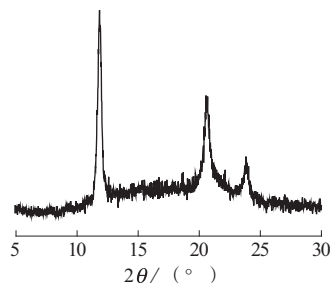


图4 PDLA-PLLA-PDLA的XRD谱图

由图4可知,该共聚物在 $2\theta=11.84^\circ$ 、 20.68° 和 23.82° 处出现衍射峰,表明该聚合物具有立构复合的晶体结构,与其DSC所得结果相吻合。

2.4 特性粘度

采用乌氏粘度计,在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 条件下,以三氯甲烷为溶剂测定PLD12的特性黏度 $[\eta]$,其流出时间如表3所示。利用增比粘度 η_{sp}/C (溶液质量分数)对 C 作图,用外推法得到其特性粘度 $[\eta]$ 为0.122,见图5。PLA特性粘度与分子量的关系式为:

$$[\eta]=KM_n^\alpha$$

25°C 时, $K=2.48 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$, $\alpha=0.77^{[5]}$,由此可求得PLD12的粘均分子量 M_n 为25600。

表3 PDLA-PLLA-PDLA溶液的流出时间

溶液质量分数/ $\text{g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$	平均流出时间/s	η_{sp}	$\eta_{sp}/C/(100 \text{ mL}) \cdot \text{g}^{-1}$
1	66.60	0.160	0.16
2/3	63.42	0.104	0.156
1/2	61.41	0.069	0.139
1/3	59.87	0.046	0.138

注:纯溶剂流出时间 $t_0=57.42 \text{ s}$,溶液初始质量分数 $C_0=0.002 \text{ g/mL}$ 。

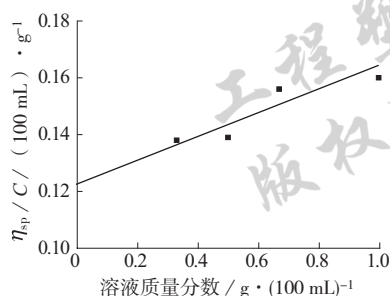


图5 外推法求特性粘度

3 结论

以L-丙交酯和D-丙交酯为原料,通过开环聚合制备了PDLA-PLLA-PDLA立构嵌段共聚物。

DSC曲线表明,聚合物具有两个熔点,其中一个为 203°C ,这是由于当嵌段共聚物中PLLA与PDLA链段的比例不是1:1时,部分聚合物链段自身结晶成 α 晶型,部分链段则形成立构复合结构,从而形成两种不同的晶体,导致两个熔点的出现。

XRD结果说明了该共聚物已形成立构复合结构,共聚物的粘均分子量为25600。

参考文献

- [1] Fukushima K, Chang Y H, Kimura Y. Enhanced stereocomplex formation of poly (L-lactic acid) and poly (D-lactic acid) in the presence of stereoblock poly (lactic acid) [J]. Macromolecular Bioscience, 2007, 7 (6): 829-835.
- [2] Hideto T. Poly (lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation and applications [J]. Macromolecular Bioscience, 2005, 5 (7): 569-597.
- [3] Hideto T, Takeshi W, Yuzuru S, et al. Stereocomplex crystallization and spherulite growth behavior of poly (L-lactide)-b-poly (D-lactide) stereodiblock copolymers [J]. Polymer, 2010, 51: 4937-4947.
- [4] 张国栋,杨纪元,冯新德. 聚乳酸的研究进展[J]. 化学进展, 2000, 12 (1): 89-102.
- [5] Yoshito I, Khosrow J, Hideto T, et al. Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactides) [J]. Macromolecules, 1987, 20: 906-908.
- [6] James E M. Polymer data handbook [M]. Oxford University Press, 1999: 627-629.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STEREOBLOCK POLY(LACTIC ACID)S

Dong Weifu, Yin Hongjun, Shi Dongjian, Chen Mingqing, Zhang Xun

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT Stereoblock poly (lactic acid) s were successfully synthesized by ring-opening polymerization of D-LA and L-LA. The chemical structure of polyester was characterized by using FTIR. Glass transition temperature and crystallization were measured by using DSC and XRD, which indicated that the poly (lactic acid) s exhibited the stereocomplex behaviors. The molecule weight measure by Ubbelohde viscometer was 25600.

KEYWORDS poly (lactic acid), stereoblock polymer, crystallization

拜耳新推 PU 复合材料制造风轮机叶片

拜耳科学家对新引入的 Baydur® 聚氨酯树脂灌注系统和原来的环氧树脂和乙烯基酯复合材料进行比较研究。

拜耳材料科学首席研究员 UsamaYounes 博士在他和模压玻璃纤维研究公司研究员 FrankBradish 合著的技术论文《制造风力涡轮机叶片的聚氨酯复合材料》中对研究结果及低粘度、高凝胶性聚氨酯系统的发展作了详尽描述。

多年以来,玻璃纤维强化聚氨酯复合材料都被用来制造

农业设备、重型建筑设备、船只的各种零件。但是这种聚氨酯系统胶凝效果较差并不适用于制造大型风轮机叶片。而新引入的聚氨酯系统则能满足大型风轮机叶片低粘度、高凝胶性的要求。

据研究显示,新的聚氨酯复合材料的拉伸疲劳、层间断裂韧性、疲劳裂纹增长测试结果都胜于原来的环氧树脂和乙烯基酯复合材料。此外,这种聚氨酯系统不含或含极少挥发性有机化合物,非常环保。

(色母粒网)