

聚乳酸/聚酯扩链共聚物的合成和研究

朱罗毅¹, 包华^{1*}, Petr Saha², Nabanita Saha²

1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海, 200237;

2. Tomas Bata University in Zlin, Czech Republic

聚乳酸是一种完全生物可降解的高分子材料, 由于其对环境无害而越来越受到人们的关注。聚乳酸主要有直接缩合法^[1]、丙交酯开环聚合法合成。高分子量的聚乳酸基本都是通过丙交酯开环聚合法合成, 价格昂贵, 限制了聚乳酸的应用。直接缩合法虽然也能得到较高分子量的聚乳酸, 但反应条件苛刻, 反应时间较长, 容易导致产物变色^[2]。聚酯 (PET, PBT) 性能优异, 在很多领域都有广泛的应用, 但聚酯中含有大量芳香聚酯结构而难以降解, 容易造成环境污染。综合分析聚乳酸和聚酯的优缺点, 本实验首先分别合成出低分子量的端羟基聚乳酸 (OHPLLA) 和端羟基聚酯 (OHPBT), 再将两者通过异氰酸酯 (MDI) 扩链共聚, 最终得到高分子量的聚乳酸和聚酯共聚产物。

利用乌氏粘度计法估算了不同 OHPLLA 和 OHPBT 配比所得共聚物的特性粘数在 0.28dl/g 到 0.55dl/g 之间。OHPLLA 含量过大, 合成时体系粘度增加缓慢, 需滴加过量 MDI 才能得到所需粘度, 最终产物形成交联而无法溶解; OHPLLA 含量过小, 滴加少量 MDI 就导致反应体系粘度过大而无法搅拌, 影响进一步反应, 也无法得到高分子量产物。当 OHPLLA 质量分数在 40%-60% 时, 所得共聚物有较高的特性粘数, 流延能生成较好的膜。

取 OHPLLA 含量 50wt% 的样品做差热扫描分析 (DSC), 如谱图 (Fig. 1) 所示, 测得只有一个玻璃化转变温度 $T_g=39.8$, 一个熔融温度 $T_m=140$, 证明所得聚合产物不存在微相分离。将样品提纯后做红外谱图 (FTIR), 与低分子量的 OHPLLA 和 OHPBT 的红外谱图 (Fig. 2) 相比较, 曲线 (OHPLLA-OHPBT) 同时出现了 OHPLLA 特征吸收峰 ($R-C=O$ 1755cm^{-1} ; $C-O-C$ 1095cm^{-1} , 1123cm^{-1}) 和 OHPBT 的特征吸收峰 ($Ar-C=O$ 1718cm^{-1} ; $-(CH_2)_4-$ 729cm^{-1} , 2960cm^{-1} ; Ar 1603cm^{-1} , 1531cm^{-1}), 并没有异氰酸酯的吸收峰 (2270cm^{-1}), 这说明 NCO 已经完全反应。

由 $^1\text{H NMR}$ 分析 (Fig. 3) 可以得出: OHPLLA 中特征峰及其面积 $-CH_3$, $\delta_1=1.59$, $S_1=5.85$; $-CH-$, $\delta_2=5.18$, $S_2=1.76$ 。PEG 中特征峰及其面积 $-CH_2-$, $\delta_3=3.63$, $S_3=1.29$ 。MDI 中特征峰及其面积 $-NH-$, $\delta_4=7.52$, $S_4=0.29$; Ph 外侧氢, $\delta_5=7.10$, $S_5=0.49$; Ph 内侧氢, $\delta_6=7.52$, $S_6=0.50$ 。IPA 中特征峰及其面积 Ph, $\delta_7=8.68$, $S_7=0.46$; $\delta_8=8.23$, $S_8=1.00$ 。BG 中特征峰及其面积 $-CH_2-O-$, $\delta_{10}=4.43$, $S_{10}=4.78$; $-CH_2-CH_2-O-$, $\delta_{11}=1.97$, $S_{11}=4.80$ 。DMT 中特征峰及其面积 Ph, $\delta_{12}=8.09$, $S_{12}=2.53$ 。根据峰面积计算, 共聚物中 OHPLLA 与 OHPBT 片段的摩尔比为 2.78:1。

通过分子设计, 合成了端羟基聚乳酸和端羟基聚酯的异氰酸酯扩链共聚物, 在 OHPLLA 含量为 40-60wt% 时, 得到的产物特性粘数较大, 成膜性较好。运用 FTIR, DSC, $^1\text{H NMR}$ 分析表明投料质量比为 1:1 的共聚物中 OHPLLA 与 OHPBT 片段的摩尔比为 2.78:1, 熔点为 140。共聚物的生物降解性能将在酶催化体系中进行。

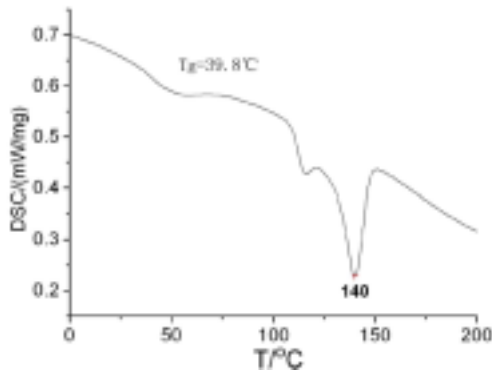


Fig1. DSC curve of OHPLLA-OHPBT copolymer

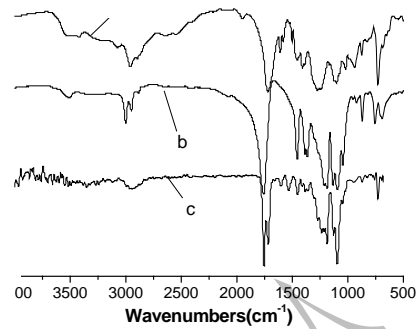


Fig2. FTIR of OHPLLA(a) OHPBT(b) and OHPLLA-OHPBT(c)

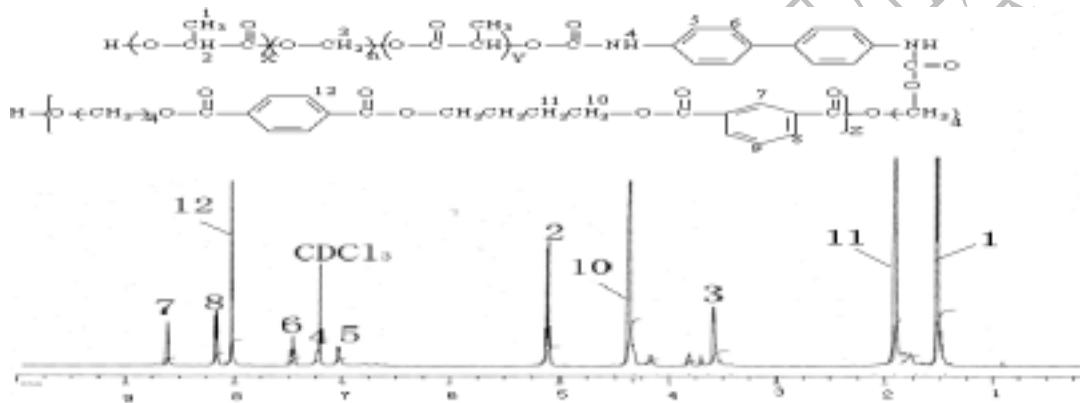


Fig.3 ¹H NMR of copolymer OHPLLA-OHPBT

参考文献：

- [1] S.-I.Moon, C.-W.Lee, I.Taniguchi, M.Miyamoto, Y.Kimura. Polymer.2001 (42) :5059
 [2] Hiltunen K, Harkonon M, Seppala JV. Macromolecules .1996(29) : 8677

Synthesis and Investigation of Poly(L-lactic acid)- Poly(butylene terephthalate) copolymers

Luoyi Zhu¹, Hua Bao^{1*}, Petr Saha², Nabanita Saha²

1. School of Materials Science and Engineering ECUST, Shanghai,200237,China
2. Tomas Bata University in Zlin, Czech Republic

Methylenediphenyl Diisocyanate (MDI) was used as the chain extender for hydroxyl-terminated Poly (L-lactic acid) (OHPLLA) oligomer and hydroxyl-terminated Poly (butylene terephthalate) (OHPBT) oligomer to obtain high molecular weight biodegradable copolymer materials. The resulting products were characterized by FTIR, DSC and ¹H NMR.

Key Words: Poly (lactic acid) polyester biodegradation