

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP POLYLACTIDE (PLA) BẰNG PHƯƠNG PHÁP POLYME HÓA MỞ VÒNG PHẦN B. ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT SẢN PHẨM

Đến Tòa soạn 27-4-2009

MAI VĂN TIẾN<sup>1,2</sup>, PHẠM THẾ TRINH<sup>2</sup>, NGÔ DUY CƯỜNG<sup>1</sup>, NGUYỄN HƯỜNG HẢO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hoá học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên □ ĐHQG Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam

## ABSTRACT

*Homopoly(lactide) was synthesized from cyclic dimers DL-lactide or LL-lactide, by ring opening polymerization in the presence of catalyst stannous octoate and chain control agent lauryl alcohol. The effect of lactide type to properties of PLA were studied. The molecular weight was determined by intrinsic viscosity measurement and gel permeation chromatography (GPC). The polymers were further characterized by IR, <sup>1</sup>H-NMR; <sup>13</sup>C-NMR and DSC, TGA, and X-ray diffraction.*

## I - ĐẶT VẤN ĐỀ

PLA là một polyeste no mạch thẳng, là sản phẩm trùng ngưng từ monome lactic axit (LA) được tổng hợp rất sớm từ những năm 50's khi hầu hết các polyme khác đã được thương mại hóa và có mặt trên thị trường. Sở dĩ, PLA chưa được chú ý bởi vì giá thành sản xuất ra chúng còn cao, mặt khác chúng dễ bị phân hủy do thủy phân và không ổn định nhiệt [1]. Tuy nhiên, những năm gần đây các polyme này được đặc biệt quan tâm chú ý và được rất nhiều nhà khoa học trên thế giới tập trung nghiên cứu, phát triển và ứng dụng. Khả năng dễ phân hủy, tính tương hợp sinh học cao của các loại polyme này là những lợi thế để tạo ra các loại vật liệu cần thiết ứng dụng trong y dược và nhiều lĩnh vực khác [2]. Poly(lactide) có thể dễ dàng tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ của lactic axit trong sự có mặt của các chất xúc tác este hóa, nhưng do tính chất kém ổn định nhiệt của polyme hình thành và đây là phản ứng cân bằng thuận nghịch nên rất khó để tách loại nước ra khỏi polyme. Do đó, người ta thường chỉ thu được các polyme có

khối lượng phân tử thấp dẫn đến khả năng ứng dụng chúng rất hạn chế [3]. Phương pháp có hiệu quả nhất hiện nay để tổng hợp poly(lactide) khối lượng phân tử cao là tiến hành polyme hóa mở vòng lactit với chất khơi mào tạo phức [4].

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Nguyên liệu, hóa chất

- Lactit: Tổng hợp tại VHHCNVN hàm lượng lactide # 99%.
- Octanoat - thiếc 95% hãng sản xuất Sigma (Mỹ).
- Lauryl ancol 99,9% hãng sản xuất Merck.

### 2. Phương pháp tổng hợp

Phương pháp tổng hợp và nghiên cứu các điều kiện ảnh hưởng tới quá trình phản ứng tổng hợp PLA được mô tả chi tiết theo tài liệu [5].

### 3. Các phương pháp phân tích đặc trưng cấu trúc tính chất của sản phẩm PLA

- Xác định khối lượng phân tử (KLPT) của polyme bằng phương pháp đo chỉ số độ nhớt và phương pháp sắc ký thẩm qua gel.

- Phổ hồng ngoại IR được thực hiện trên thiết bị Bruker - Tensor (Đức).

- Phương pháp phổ cộng hưởng từ NMR được thực hiện trên thiết bị AVANCE-500 hãng Bruker (Đức).

- Phân tích nhiễu xạ tia X được thực hiện trên

thiết bị Bruker D5005 (Đức).

- Phân tích nhiệt trên thiết bị Perkin Elmer - Model Pyris Sapphire (Nhật Bản).

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Xác định khối lượng phân tử của PLA

Một loạt mẫu sản phẩm PLA (từ 1 đến 5) đã được tổng hợp ở các điều kiện khác nhau như trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Các điều kiện tổng hợp PLA

Mẫu số	Loại lactit	Nhiệt độ phản ứng, °C	Thời gian phản ứng, h	Nồng độ (Oct) <sub>2</sub> Sn, %	Nồng độ lauryl, %
1	LL-lactit	150	2	0,02	0,01
2	LL-lactit	170	3	0,02	0,02
3	LL-lactit	160	3	0,03	0,01
4	DL-lactit (37/63)	170	2	0,02	0,02
5	DL-lactit (37/63)	160	3	0,03	0,01

Trước khi tiến hành đo Chỉ số độ nhớt và xác định khối lượng phân tử theo phương pháp GPC, các mẫu sản phẩm PLA được hòa tan hoàn toàn trong chloroform, tiến hành kết tinh lại trong methanol, rồi được sấy ở 60°C sau 48 giờ.

Phương pháp Chỉ số độ nhớt điểm đơn đã được sử dụng để xác định chỉ số Chỉ số độ nhớt cho hầu hết các mẫu dung dịch PLA (nồng độ 0,1% trong chloroform) ở 25°C. Kết quả xác định KLPT của các mẫu PLA được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Xác định chỉ số Chỉ số độ nhớt và KLPT

Mẫu số	1	2	3	4	5
Thời gian chảy trung bình [s]	84,97	83,75	88,78	86,26	86,67
Chỉ số độ nhớt [η] dl/g	0,49	0,34	0,96	0,65	0,70
KLPT trung bình trọng lượng M <sub>w</sub> (g/mol) (theo GPC)	31520	-	67200	-	50700
KLPT trung bình trọng lượng M <sub>w</sub> (g/mol) tính theo Chỉ số độ nhớt [η]	30100	20340	61500	40700	44000
KLPT trung bình số M <sub>n</sub> (g/mol) (theo GPC)	17540	-	33930	-	25350
KLPT trung bình số M <sub>n</sub> tính theo chỉ số độ nhớt [η]	16900	13180	26540	20410	21470
Độ đa phân tán M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> (g/mol) (theo GPC)	1,79	-	1,98	-	2,00
Độ đa phân tán tính theo Chỉ số độ nhớt	1,78	1,54	2,31	1,99	2,04

Kết quả thu được cho thấy PLA có khối lượng phân tử trung bình thay đổi tùy thuộc vào

điều kiện tổng hợp và loại lactit sử dụng. Mẫu số 3 cho khối lượng phân tử trung bình là cao

nhất, ứng với các điều kiện tổng hợp tối ưu (đối với LL-lactit). Trong khi đó mẫu số 5 cho KLPT trung bình cao nhất (đối với DL-lactide). Ở cùng một điều kiện tổng hợp như nhau loại poly(LL-lactit) cho khối lượng phân tử cao hơn poly(DL-lactide), chứng tỏ LL-lactide có khả năng phản ứng phát triển mạch và kéo dài mạch tốt hơn so với DL-lactit. KLPT xác định theo phương pháp GPC có những giá trị cao hơn so với những giá trị tương ứng theo phương pháp đo Chỉ số độ nhớt. Độ đa phân tán của polyme thu được có giá trị trong khoảng  $1,54 \div 2,31$ . Điều này chứng tỏ rằng poly(Lactide) đã tổng hợp có giải

phân bố hẹp về KLPT hay nói cách khác là chúng khá đồng nhất.

## 2. Ảnh hưởng của khối lượng phân tử đến tính chất sản phẩm

Ảnh hưởng KLPT của PLA đến nhiệt độ chảy mềm và nhiệt độ thủy tinh hóa đã được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt DSC, trạng thái tinh thể của PLA được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Độ bền kéo đứt các mẫu được đo theo tiêu chuẩn ISO-527-2 (1993) trên thiết bị đo đa năng Housfield của Anh. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của KLPT đến tính chất sản phẩm được trình bày cụ thể trong bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng KLPT đến tính chất của PLA ( $\overline{M} \eta^*$  xác định theo Chỉ số độ nhớt)

Mẫu số	Khối lượng phân tử ( $\overline{M} \eta^*$ )	Nhiệt độ chảy mềm, °C	Nhiệt độ thủy tinh hóa, °C	Độ kết tinh, %	$\delta_K$ , MPa
1	30100	156	55	28	32,2
2	20340	152	53	25	26,4
3	61500	165	57	35	38,1
4	40700	157	51	-	33,0
5	44000	161	52	-	35,4

Từ kết quả ở bảng 3 cho thấy, khi khối lượng phân tử của PLA tăng lên, nhiệt độ chảy mềm, của các mẫu tăng theo. Đối với 3 mẫu polyme tổng hợp từ LL-lactide, nhiệt độ thủy tinh ( $T_g$ ), độ kết tinh và độ bền kéo tăng theo với KLPT (mẫu 1, 2 và 3). Trong khi đó các mẫu PLA tổng hợp từ DL-lactide (mẫu 4 và 5) có các giá trị  $T_g$  thấp hơn so với PLA từ LL-lactide, mặc dù KLPT của chúng cao hơn. Kết quả ở bảng 3 cũng cho thấy poly(LL-lactide) kết tinh một phần trong khi poly(DL-lactide) lại hoàn toàn tồn tại ở dạng vô định hình.

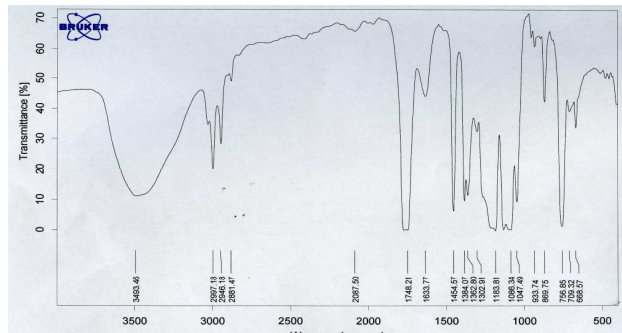
## 3. Đặc trưng tính chất của PLA

Phổ hồng ngoại của PLA (hình 1) cho thấy, đỉnh hấp thụ ở  $3493,6 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết biến dạng của nhóm liên kết (-OH), đỉnh  $1748,2 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm (C=O este), các đỉnh hấp thụ tại  $1454,5, 1362 - 1364 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết (-CH), các đỉnh  $1183, 1086 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết (-C-O-), còn đỉnh  $756,8 \text{ cm}^{-1}$

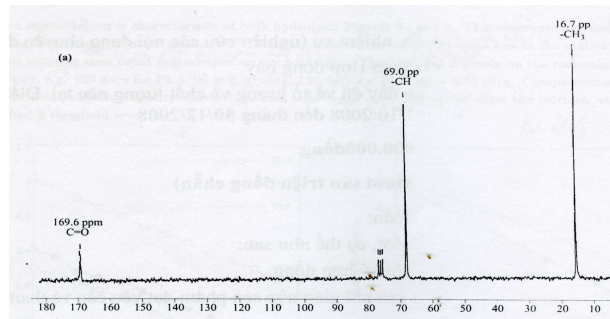
đặc trưng cho dao động hóa trị (-CH). Cấu trúc của PLA được làm sáng tỏ thêm trên phổ cộng hưởng từ  $^1\text{H}$  với tín hiệu ở  $1,57 \text{ ppm}$  (-CH<sub>3</sub>) và  $5,2 \text{ ppm}$  (C-H) và  $^{13}\text{C}$  (hình 2) với tín hiệu tại  $169,6 \text{ ppm}$  (C=O),  $69 \text{ ppm}$  (C-H),  $16,7 \text{ ppm}$  (CH<sub>3</sub>).

Từ giản đồ phân tích nhiệt vi sai (DSC) của PLA (hình 3) cho thấy: Vùng hấp thụ nhiệt tại  $52$  đến  $60^\circ\text{C}$  ứng với vùng nhiệt độ thủy tinh hóa ( $T_g$ ) của PLA. Khoảng nhiệt từ  $152$  đến  $165^\circ\text{C}$  ứng với trạng thái chảy mềm ( $T_m$ ) của PLA và khoảng nhiệt độ từ  $275$  đến  $280^\circ\text{C}$  ứng với trạng thái bắt đầu phân hủy của PLA.

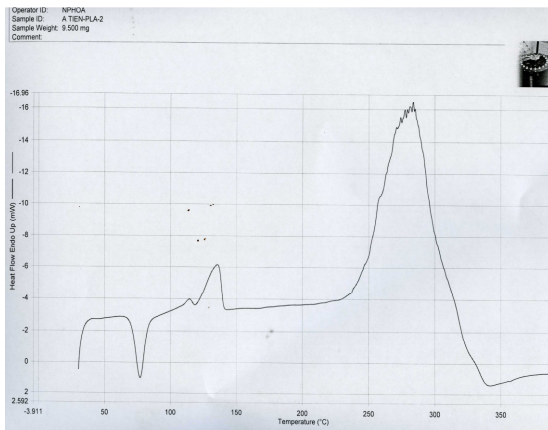
Kết quả xác định trạng thái kết tinh của PLA theo phương pháp nhiễu xạ tia X (hình 4) cho thấy, các pic xuất hiện rõ nét, cường độ lớn, chứng tỏ PLA có độ kết tinh cao. Tuy nhiên, giản đồ nhiễu xạ cũng phản ánh: bên cạnh sản phẩm kết tinh, còn tồn tại phần sản phẩm ở trạng thái vô định hình.



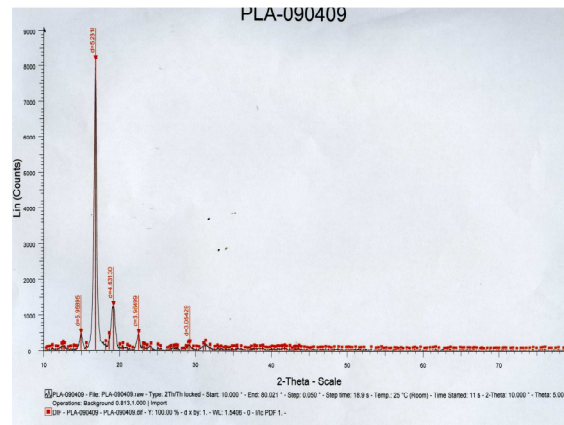
Hình 1: Phổ IR của PLA



Hình 2: Phổ <sup>13</sup>C-NMR của PLA



Hình 3: Giảm độ phân tích nhiệt DSC của



Hình 4: Giảm độ nhiễu xạ tia X của PLA

#### IV - KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu tổng hợp polylactit bằng phương pháp polyme hóa mở vòng lactit trong sự có mặt của của chất xúc tác  $(\text{Oct})_2\text{Sn}$  và chất đồng khơi mào là lauryl ancol.

- Khối lượng phân tử của PLA được xác định bằng phương pháp đo Chỉ số độ nhớt và phương pháp sắc ký thẩm qua gel (GPC). Khối lượng phân tử của các mẫu đo được có giá trị trong khoảng 20340 0 67200 g/mol.

- Ảnh hưởng của KLPT của PLA đến các

tính chất cơ lý, như nhiệt độ chảy mềm, nhiệt độ thủy tinh hóa, độ kết tinh, độ bền kéo đứt đã được nghiên cứu.

- Cấu trúc và tính chất của PLA được xác định thông qua các phương pháp phân tích như IR, NMR, DSC, và nhiễu xạ tia X.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. R. Jamshid and N. S. Mohammad. Iranian polymer Journal. Vol. 10 (1), 1026 - 1265 (2001).
2. M. Itavaara, S. Karijmaa, J. F. Selin. Chemosphere, 46, 879 (2002).
3. J. C. Wu, B. H. Huang, M. L. Hsueh, S. L. Lai. Polymer, 46, 9784 (2005).
4. J. W. Leenslag, A. J. Pennings. Macromol. Chem, 188, 1809 (1987).
5. Mai Văn Tiến, Phạm Thế Trinh, Ngô Duy Cường. Hội thảo về Vật liệu polyme và composít - Bộ Khoa học và công nghệ. Chương trình nghiên cứu phát triển và ứng dụng công nghệ vật liệu KC-02/06-10, Tr. 128 - 132, Hà Nội-12 (2008).