

乳酸-丁腈橡胶嵌段共聚物的合成与表征

金玉顺, 郭文莉

(北京石油化工学院材料科学与工程系, 北京 102617)

摘要:以聚乙二醇和 *L*-乳酸直接熔融缩聚法制备端羟基聚 *L*-乳酸预聚物(HO-PLLA-OH),以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)与端羟基丁腈橡胶(HTBN)进行反应,合成了端异氰酸酯基丁腈橡胶(ITBN),然后再将端羟基聚 *L*-乳酸与端异氰酸酯基丁腈橡胶发生偶联反应,合成了乳酸-丁腈橡胶嵌段共聚物,其分子质量高于原料端羟基聚 *L*-乳酸,分子质量分布也比端羟基聚 *L*-乳酸宽。

关键词:端羟基聚 *L*-乳酸;端羟基丁腈橡胶;乳酸-丁腈橡胶共聚物

中图分类号:TQ333.7

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)06-0047-02

Synthesis and characterization of *L*-lactic acid-nitrile rubber copolymer

JIN Yu-shun, GUO Wen-li

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The hydroxyl-terminated poly(*L*-lactic acid) prepolymer is prepared by the melt direct polycondensation process with polyethylene glycol and *L*-lactic acid, and isocyanate-terminated nitrile rubber (ITBN) is synthesized with toluene-2,4-di-iso-cyanate (TDI), hydroxyl-terminated nitrile rubber (HTBN). Then the block copolymers consisting of *L*-lactic acid-rubber (PLLA-BN) are prepared via the coupling reaction between HO-PLLA-OH and ITBN. The molecular weight of *L*-lactic acid-rubber block copolymer is higher than that of hydroxyl-terminated poly(*L*-lactic acid), and the molecular weight distribution of *L*-lactic acid-rubber block copolymer is wider than hydroxyl-terminated poly(*L*-lactic acid).

Key words: hydroxyl-terminated poly(*L*-lactic acid); hydroxyl-terminated nitrile rubber; *L*-lactic acid-nitrile rubber copolymer

聚乳酸具有优异的生物降解性、生物相容性、生物安全性和机械性能,广泛用于生物医用材料、纺织、农业、日用化学品等领域^[1-2]。目前高分子质量聚乳酸通常采用丙交酯开环聚合的方法,生产工艺复杂,成本很高;同时聚乳酸材料较脆,限制了其在通用领域的应用^[3-4],一般采用与通用塑料共混或共聚的方法改性来降低成本,改善力学性能^[5-7]。笔者合成了聚 *L*-乳酸与丁腈橡胶的嵌段共聚物,这种共聚物既可以作为一种提高 PLLA 韧性的新材料来使用,还可以用作 PLLA 与橡胶共混体系的相容剂。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

三氯甲烷、甲醇、正庚烷、聚乙二醇 400、四氢呋喃、*L*-乳酸、氯化亚锡,分析纯;甲苯-2,4-二异氰酸酯,化学纯;端羟基丁腈橡胶,羟值 0.61 mmol/g,相对数均分子质量 3 700,平均密度 0.7775 g/mL,淄博齐龙化工有限公司。

1.2 乳酸-丁腈橡胶嵌段共聚物的合成

在 500 mL 三颈瓶中,加入一定量的 *L*-乳酸(LLA)、聚乙二醇(PEG400),搅拌加热至 100℃,在 1.57 kPa 下真空脱水 7 h。然后加入催化剂氯化亚锡,搅拌均匀,逐渐升温至 180℃,在真空度为 1.44 kPa 下反应 18 h,得到棕黄色端羟基聚 *L*-乳酸(HO-PLLA-OH)。

取 95 mL 端羟基丁腈橡胶(HTBN)溶解于 75 mL 正庚烷中,待端羟基丁腈橡胶完全溶解后加入到一个 250 mL 三颈瓶中,然后加入一定量的甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),搅拌均匀,升温至 75~80℃,恒温反应 5 h,得到黄色有刺激性气味黏稠液体,即端异氰酸酯基丁腈橡胶(ITBN)。

用正庚烷溶解一定量的 ITBN,用三氯甲烷溶解 HO-PLLA-OH,然后将 2 种溶液放入三颈瓶中,搅拌均匀,升温至 75~80℃,恒温反应 5 h,得到乳酸-丁腈橡胶嵌段共聚物。

1.3 聚合物的表征

以三氯甲烷为溶剂,在 (25 ± 0.1)℃ 用孔径为

收稿日期:2009-02-26

基金项目:北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目;北京市教委科技发展计划资助项目(KM200810017007)

作者简介:金玉顺(1968-),女,博士,副教授,主要从事高分子合成及生物高分子方面的研究工作,010-81292011, jinyushun@bipt.edu.cn。

0.38 mm 的乌氏黏度计测定聚合物的特性黏数 $[\eta]$ ；采用美国 Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定；以氘代氯仿为溶剂，TMS 为内标，采用瑞士 BRUKER 公司 DRX AVANCE 400 MHz NMR 波谱仪测定；采用美国 Waters 150-C ALC/GPC 测定聚合物的分子质量以及分子质量分布，以四氢呋喃作流动相；采用法国 STREAM 公司 DSC-131 型示差扫描量热分析仪测试；采用美国 TA 公司的 Q-500 型 TG 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 乳酸-丁腈橡胶共聚物的表征

图 1 是聚乳酸-丁腈橡胶共聚物的红外光谱图。图 2 是乳酸-丁腈橡胶共聚物的核磁共振谱图。

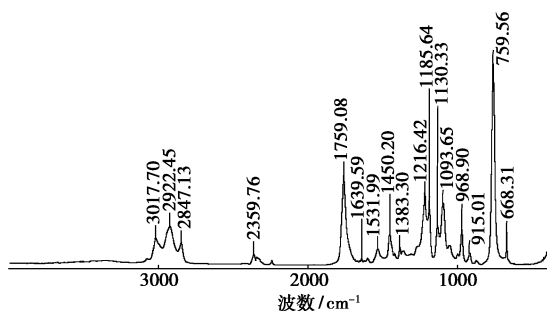


图 1 乳酸-丁腈橡胶共聚物的红外吸收光谱

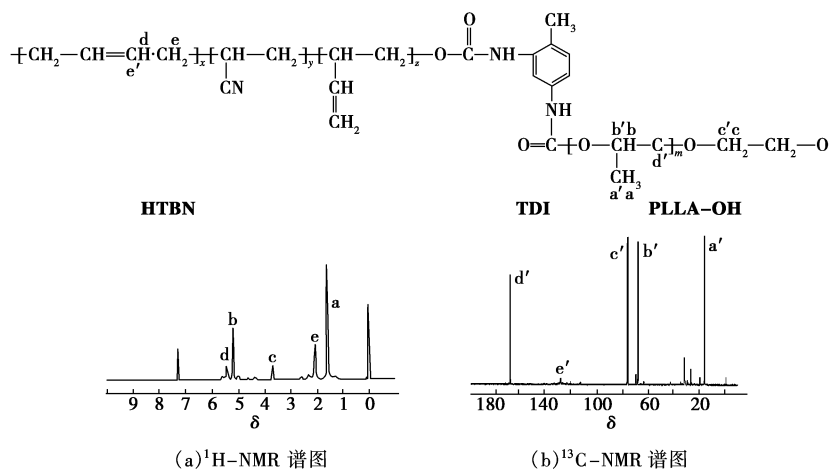


图 2 乳酸-丁腈橡胶共聚物的 NMR 谱图

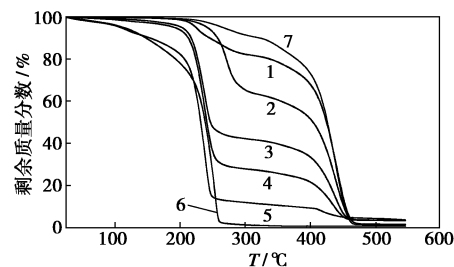
2.2 DSC 分析

表 1 是乳酸-丁腈橡胶共聚物的 DSC 结果，随着端羟基聚 L-乳酸含量的增加，乳酸-丁腈橡胶共聚物中柔性链段的玻璃化转变温度(T_{g1})逐渐增加；而刚性链段的玻璃化转变温度(T_{g2})逐渐减小，表明该共聚物是嵌段共聚物。另外乳酸-丁腈橡胶共聚物的熔点也呈现逐渐减小的现象。

表 1 乳酸-丁腈橡胶共聚物的 DSC 测试结果

试样	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
乳酸-丁腈橡胶共聚物(10/90)	-49.97	46.27	147.59
乳酸-丁腈橡胶共聚物(70/30)	-31.59	40.83	138.50
乳酸-丁腈橡胶共聚物(90/10)	-30.34	37.11	136.64

2.3 TG 分析



PLLA-ITPN 质量比:1-10/90;2-30/70;3-50/50;4-70/30;5-90/10;6-PLLA-OH;7-ITPN

图 3 乳酸-丁腈橡胶共聚物的 TG 曲线

图 3 是乳酸-丁腈橡胶共聚物的 TG 曲线，可以看出不同组成的共聚产物都是分 2 步分解的，其中第 1 步分解的是聚乳酸，第 2 步分解的是丁腈橡胶，共聚物的分解温度介于端异氰酸酯基丁腈橡胶与端羟基聚乳酸的分解温度之间。这些特征进一步表明该共聚产物为嵌段共聚物。

2.4 乳酸-丁腈橡胶共聚物的 GPC 分析

采用激光光散射仪-GPC 联用仪测定了乳酸-丁腈橡胶共聚物的分子质量及分子质量分布，结果如表 2 所示。HO-PLLA-OH 为合成乳酸-丁腈橡胶(30/70)共聚物、乳酸-丁腈橡胶共聚物(70/30)、乳酸-丁腈橡胶共聚物(90/10)共聚物的原料。随着乳酸链段含量的增加，乳酸-丁腈橡胶共聚物的数均分子质量和特性黏数逐渐升高，但当乳酸链段与丁腈橡胶链段质量比达到 90/10 时，共聚物的分子质量和聚合物

表 2 聚合产物的分子质量及分子质量分布

试样	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$[\eta]$	外观性状
HO-PLLA-OH	0.71	0.91	1.27	0.20	棕黄白色固体，较脆
PLLA-ITPN(30/70)	2.33	6.67	2.85	0.27	黄白色，黏弹
PLLA-ITPN(70/30)	2.80	5.73	2.04	0.31	棕黄色，较脆
PLLA-ITPN(90/10)	0.62	1.47	2.34	0.13	白色，很脆

(下转第 50 页)

脂肪酸钠,经处理后得捕收剂 D-SO-N;②(酸化单元)将脂肪酸钠在 80~100℃ 下用一定浓度的硫酸溶液酸化,再用适量热水洗涤 3~4 次后,得深棕色油状物即为高级脂肪酸;③(氯代单元)将所得脂肪酸置于三口烧瓶中,加入催化量五氧化二磷(或二氯亚砷),120℃ 下通入氯气进行氯代反应,通过转子流量计控制氯气流量至反应结束得黑色黏稠膏状物氯代脂肪酸;加入一定量烧碱,反应完全后,分离、干燥得氯代脂肪酸钠,经处理后得捕收剂 D-SO-LN。

合成捕收剂 D-SO-J:①(酰化单元)氯代脂肪酸产物在机械搅拌下,减压抽除少量水及过剩的氯气(抽气过程中缓慢升温至 130℃),直至停止搅拌时无气泡逸出。冷却至 60℃,在剧烈搅拌下,用恒压漏斗缓慢滴加二氯亚砷至酰化反应完全,得脂肪酸酰氯;②(酯化单元)将一定量脂肪酸酰氯抽除少量气体杂质后,用恒压漏斗缓慢滴加等摩尔季戊四醇的甲苯溶液,120℃ 保持机械搅拌至尾气装置无酸性气体逸出。反应结束后减压蒸馏回收甲苯,用合适溶剂洗涤、分离出目标产物,干燥得到深棕色粘稠膏状物即为氯代脂肪酸季戊四醇单酯,经处理后得捕收剂 D-SO-J。

配制复合捕收剂:将氯代脂肪酸季戊四醇单酯与氯代脂肪酸钠按不同质量比(2:8、3:7、4:6、5:5)进行混合,经进一步处理(按质量分数,每 100 份的复合捕收剂中加入 5 份的 Tween-80 以及 2 份的十二烷基苯磺酸钠,然后稀释为质量分数 10% 的水溶

液)后分别得到相应的 4 种复合捕收剂,依次为 D-SO-H1、D-SO-H2、D-SO-H3、D-SO-H4。

1.3 浮选实验

本实验中所用矿样采自云南某矿,属中低品位硅钙质胶磷矿,颗粒细小,有用矿物和脉石矿物嵌布紧密,属较难选别矿种。原矿化学组成分析见表 1。矿石经破碎、筛分、缩分、分包,再经湿磨、分样,每个实验点原矿量为 200 g(93% 过 200 目筛)。调整剂碳酸钠、硅酸钠、六偏磷酸钠均为工业纯,用量(折合每吨原矿)分别为 7.0、4.0、0.1 kg。捕收剂分别使用 D-SO-N、D-SO-LN、D-SO-J、D-SO-H1、D-SO-H2、D-SO-H3、D-SO-H4。

表 1 原矿化学多元素分析结果

分析项目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	酸不溶物	F
质量分数/%	20.78	1.45	30.39	38.60	1.68
分析项目	SiO ₂	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	烧失量
质量分数/%	36.53	2.74	1.77	1.50	4.34

2 结果与讨论

2.1 捕收剂的对比实验

分别使用不同浮选捕收剂,在常温(25℃)条件下进行了该中低品位难选磷矿一次粗选实验,结果列于表 2。不同捕收剂对该中低品位难选磷矿的常温浮选效果差别较大:D-SO-N 为脂肪酸钠,其起泡效果差,对该难选磷矿的有效矿物选择性、吸附固着

(上接第 48 页)

特性黏数反而下降,且共聚物的分子质量分布均比端羟基聚乳酸的分子质量分布宽。

3 结语

笔者合成了聚 L-乳酸与丁腈橡胶的嵌段共聚物。随着乳酸链段含量的增加,乳酸-丁腈橡胶共聚物的分子质量逐渐升高,但当乳酸链段与丁腈橡胶链段质量比达到 90/10 时,共聚物的分子质量反而下降。共聚物的分子质量分布比端羟基聚 L-乳酸宽。随着端羟基聚 L-乳酸含量的增加,乳酸-丁腈橡胶共聚物中柔性链段的玻璃化转变温度逐渐增加,刚性链段的玻璃化转变温度逐渐减小,乳酸-丁腈橡胶共聚物的熔点也呈现逐渐减小的趋势。而乳酸-丁腈橡胶共聚物的热失重是分两步进行的,乳酸链段的分解温度为 207~217℃,丁腈橡胶链段的分解温度为 403~409℃。

参考文献

- [1] Chen G P, Ushida T, Ateishi T. Preparation of poly(L-lactic acid) and poly(DL-lactic-co-glycolic acid) foams by use of ice microparticulates [J]. *Biomaterials*, 2001, 22: 2563 - 2567.
- [2] 张钦, 赵裕蓉. 可完全生物降解塑料 [J]. *化工新型材料*, 1999, (6): 3 - 6.
- [3] Masahiko Okada. Chemical syntheses of biodegradable polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(1): 87 - 133.
- [4] Teng C Q, Kai Y, Ping J, et al. Synthesis and characterization of poly(L-lactic acid)-poly(epsilon-caprolactone) multiblock copolymers by melt polycondensation [J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2004, 42(20): 5045 - 5053.
- [5] Hiljanenvainio M, Hiltunen K, Seppala J V, et al. Impact modification of lactic acid based poly(ester-urethanes) by blending [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 63(10): 1335 - 1343.
- [6] 梁宝峡, 刘朋生, 彭志平, 等. 端羟基聚乳酸改性 HTPB/液化 MDI 型聚氨酯的研究 [J]. *弹性体*, 2004, 14(3): 10 - 13.
- [7] 杨凯, 季平, 滕翠青, 等. 熔融缩聚法制备聚乳酸及其聚己内酯多元醇扩链研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(2): 128 - 131. ■