

聚乳酸-维生素 E 共聚物的 直接熔融聚合法制备与表征

赵海军, 汪朝阳, 侯晓娜, 宋秀美, 罗玉芬

(华南师范大学化学与环境学院化学系, 广东 广州 510006)

摘要: 直接以廉价的外消旋乳酸(*D, L*-LA)为原料, 以氧化亚锡为催化剂, 采用熔融聚合法合成了高分子抗氧化剂聚乳酸-维生素 E 共聚物。考察了不同投料比对共聚物的影响。所得高分子维生素 E 酯均为固体, 重均分子量(M_w)均在 3 200 g/mol 以上, 玻璃化温度都低于均聚物聚外消旋乳酸(PDLLA), 熔点都接近 PDLLA。

关键词: 外消旋乳酸(*D, L*-LA); 聚乳酸-维生素 E 共聚物

中图分类号: O633.14

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)01-0047-03

Direct synthesis of poly(*D, L*-lactide-tocopherol) via melt copolycondensation and its characterization

ZHAO Hai-jun, WANG Zhao-yang, HOU Xiao-na, SONG Xiu-mei, LUO Yu-fen

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Using cheap *D, L*-lactic acid (*D, L*-LA) as material, and SnO as catalyst, polymeric antioxidant poly(*D, L*-lactide-tocopherol) is directly synthesized via the melt copolycondensation. The effects of different feed molar ratio are discussed. The synthesized polymeric vitamin E esters are white powder, and have suitable molecular weights. Its all weight-average molecular weight can be higher than 3 200 g/mol. The glass-transition temperature of copolymers can be lower than that of homopolymer poly(*D, L*-lactic acid) (PDLLA), and the melting temperature (T_m) is similar to that of PDLLA.

Key words: *D, L*-lactic acid (*D, L*-LA); poly(*D, L*-lactide-tocopherol)

维生素 E(VE, 生育酚)对维持机体正常的生命活动非常重要, 在医药、食品、饲料、塑料制品及化妆品中得到了广泛应用^[1-6]。但维生素 E 的苯并二氢吡喃环结构上的酚羟基在有氧条件下极易被氧化成醌而失效。同时由于生育酚的表面活性差, 不具有润湿、保湿等美化皮肤的功效, 也限制了其在化妆品等领域中的应用^[7]。解决办法之一是通过酯化修饰方法把羟基保护起来, 既提高维生素 E 的稳定性, 又改善其性能^[7-8]。一般的维生素 E 酯产品为小分子酯, 其熔点不高, 易呈黏稠状, 不利于产品的纯化^[8]。笔者在以往聚乳酸类材料直接熔融聚合法合成与应用研究的基础上^[9-11], 以乳酸(LA)和维生素 E 为原料, 采用直接熔融共聚法合成了聚乳酸-维生素 E 共聚物, 该研究国内外尚未见报道。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

外消旋乳酸(*D, L*-LA)、氧化亚锡(SnO)、丙酮、

氯仿(CHCl₃)等均为分析纯, 广州化学试剂厂; 维生素 E(VE)为分析纯, 北京丰特四斯化工材料有限公司; 实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 实验步骤

按文献[12]方法进行投料, 将一定投料摩尔比的 *D, L*-LA 和维生素 E 混合均匀后, 进行预处理。预聚体加入计量的催化剂, 维持一定真空度, 在一定温度下熔融聚合。反应一定时间后, 停止加热, 解除真空。粗品用氯仿加热溶解产物, 水/甲醇混合溶剂沉析, 抽滤, 充分干燥后得到粉末固体, 储于干燥器内备用。其反应见图 1。

1.3 共聚物的表征

以氯仿为溶剂(25℃), 所得聚合物用乌氏黏度计测定其特性黏数 $[\eta]$ 。聚合物结构用德国 Bruker Vector 33 型傅里叶红外光谱仪和 Bruker Avance DRX-400 核磁共振仪表征; 其相对分子质量分布用 Waters 1515 HPLC 型凝胶渗透色谱仪表征。共聚物

收稿日期: 2007-10-07

基金项目: 广东省自然科学基金博士科研启动基金(5300082); 国家自然科学基金(20772035)资助项目

作者简介: 赵海军(1983-), 男, 硕士生; 汪朝阳(1970-), 男, 博士, 教授, 主要从事有机合成与功能高分子的研究, 通讯联系人, 020-39310258, wangwangzhaoyang@tom.com。

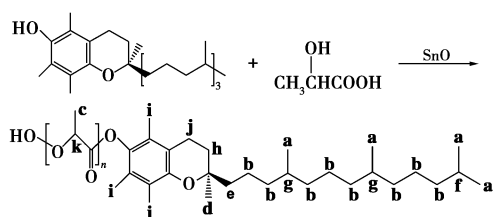


图 1 聚乳酸-维生素 E 共聚物合成路径

的热性能用 Perkin-Elementer DSC7 热分析仪表征;结晶性能用 Y-2000 型 X 射线衍射仪(丹东射线仪器有限公司)表征。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

以 VE/LA 投料摩尔比为 1:100 时获得的聚合物为例,聚乳酸-维生素 E 共聚物的红外光谱, ν/cm^{-1} :1 200(强)和 1 050(强)分别是 C—O—C 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动的吸收带;1 750(强)是聚酯中 C=O 的吸收带;1 600(弱)、1 500(中强)是苯环骨架振动吸收带;2 995 是共聚物中饱和 C—H 的吸收带。

核磁共振氢谱, δ :0.84 ~ 1.38(m, Ha 和 Hb), 1.50 ~ 1.83(m, Hc、Hd、He、Hf 和 Hg), 2.09 ~ 2.50(m, Hh、Hi 和 Hj), 5.14(q, Hk), 氢原子编号对照图 1。该数据表明共聚物结构的正确性。

共聚物的 GPC 流出曲线和分散度数据($M_w/M_n \approx 1.38$)表明,直接熔融共聚所得的产物确实为共聚物,不是各自的均聚物,而且没有均聚物混杂。

GPC 测定聚合物 M_w 为 4 300 g/mol,可以满足药物缓释的要求^[9]。另外,由于维生素 E、乳酸完全无毒,且适当较高的分子质量有利于提高化合物的热稳定性和与基体高分子材料的相容性,使得到的聚乳酸-维生素 E 聚合物还可作为一种“绿色”的塑料抗氧化剂,应用于食品工业塑料薄膜等制品^[13]。

维生素 E/乳酸投料比为 1/100 的聚乳酸-维生素 E 共聚物经二次升温后的 DSC 曲线显示,共聚物的玻璃化温度(36.4℃)较 PDLLA 的(54.6℃)^[11]降低了,这是因为维生素 E 的引入使 PLA 共聚物中链段运动更加容易,由玻璃态进入高弹态的温度也相应降低,这符合高聚物链运动的冷结晶过程。

对聚合物进行了 X 射线衍射分析,发现共聚物在 $2\theta = 16.7^\circ$ (110 面)、 19.5° (020 面)处依然存在结晶吸收峰,其中 16.7° 处非常明显。与聚外消旋乳酸(PDLLA)^[11]相比,出峰位置基本一致。计算结果表

明,共聚物结晶度为 10.02%,晶粒尺寸 $D = 290.7 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。与 PDLLA(结晶度 20.8%,晶粒尺寸 $D = 154.4 \times 10^{-10} \text{ m}$)^[11]相比,结晶度明显降低,但晶粒尺寸明显增大。这是因为聚乳酸端基引入维生素 E 以后,分子链原有的立体规整度有所下降,影响了聚乳酸晶区的规整性,聚合物形成了新的结晶或有序结构^[14]。

2.2 投料比例对产物的影响

乳酸用量过多将导致原料的浪费,也给产品的后处理带来困难,但乳酸用量过低也造成价格昂贵的维生素 E 的浪费。同时,由于维生素 E 易于氧化^[2],用量过多也会引起合成时副反应的增加。实验显示,不同维生素 E/乳酸投料比时,共聚物的红外光谱、核磁共振氢谱等基本一致,其他结果如表 1 所示。投料比不同,产率相差较大,在维生素 E/乳酸投料比为 1/100 时产率最大,维生素 E 的利用率最大, M_w 也最大(4 300 g/mol)。在其他投料比的情况下,不是因为部分维生素 E 自身氧化^[2]未参与聚合,就是条件控制不当使过量的乳酸变成丙交酯逃逸出反应体系而造成原料损失,故产率不高。从共聚物的 GPC 流出曲线和分散度(M_w/M_n)数据看,即使投料比不同,维生素 E 和乳酸直接熔融共聚所得的产物仍为共聚物,不是各自的均聚物,而且没有均聚物混杂。另外,不同投料比时所得改性聚乳酸的 M_w 均在 3 200 g/mol 以上,符合聚乳酸类生物降解材料应用于药物缓释等领域应用时对分子质量的要求^[9]。

表 1 还表明,聚合物的玻璃化温度都低于均聚物 PDLLA 的 T_g 、 T_m 都接近均聚物 PDLLA 的 T_m (120.02℃)且在 110 ~ 120℃,这表明其具有一定的热稳定性,这有利于其在药品、塑料等需要相对较高熔点行业中的应用。

表 1 投料比对聚乳酸-维生素 E 共聚物合成的影响

序 号	VE/LA 摩尔比	产品 外观	产率/ %	$[\eta]/$ dL·g ⁻¹	M_n	M_w	M_w/M_n	$T_g/$ ℃	$T_m/$ ℃
1	1:15	灰白色 粉末	21.9	1.1794	2900	3400	1.17	28.83	118.66
2	1:32	灰白色 粉末	28.0	1.2407	2800	3600	1.28	32.91	119.45
3	1:64	白色粉末	41.9	1.8130	2800	3500	1.25	22.96	114.06
4	1:100	白色粉末	51.5	1.6416	3100	4300	1.38	36.37	117.00
5	1:128	白色粉末	45.1	1.3263	2600	3200	1.23	28.11	109.78

3 结语

以简单易得的 SnO 为催化剂,通过直接熔融聚合法合成聚乳酸-维生素共聚物。不同投料比的条件下所得高分子维生素 E 酯均为固体, M_w 均在 3 200 g/mol 以上, T_g 都低于 PDLA, T_m 都接近 PDLA, 有利于扩大维生素 E 在食品、药剂^[15]、化妆品、塑料助剂等领域中的应用范围。

参考文献

- [1] Bramley P M, Elmadfa I, Kafatos A, et al. Review Vitamin E[J]. J Sci Food Agric, 2000, 80:913 - 938.
- [2] Azzi A, Stocker A. Vitamin E: Non-antioxidant roles[J]. Progress in Lipid Research, 2000, 39(3):231 - 255.
- [3] Koide C, Sasaki I. Cosmetic skin preparations containing ginkgo extract and vitamins: JP, 04321616[P]. 1992 - 11 - 11.
- [4] Koide C, Sasaki I, Egawa J, et al. Cosmetic skin preparations containing active oxygen scavenger and antioxidants: JP, 0570333[P]. 1993 - 03 - 23.
- [5] Thorel J N. Cosmetic preparations containing essential fatty acids and amino acid chelates and vitamins for skin nutrition: FR, 2694692[P]. 1994 - 02 - 18.
- [6] Zhang Z P, Lee S H, Feng S S. Folate-decorated poly(lactide-co-glycolide)-vitamin E TPGS nanoparticles for targeted drug delivery[J]. Bio-materials, 2007, 28(10):1889 - 1899.
- [7] 雷炳福. α -生育酚酯类产品及其制备方法[J]. 西部粮油科技, 2003(2):29 - 32.
- [8] 何海云. 天然 α -生育酚烟酸酯的合成和提纯[D]. 杭州:浙江大学, 2006.
- [9] 赵海军, 汪朝阳, 侯晓娜, 等. 以胆酸为核的星型聚(D, L-乳酸)药物缓释材料的直接熔融聚合法制备与表征[J]. 化学通报, 2007, 70(10):787 - 792.
- [10] Wang Z Y, Zhao Y M, Wang F, et al. Syntheses of poly(lactic acid-co-glycolic acid) serial biodegradable polymer materials via direct melt polycondensation and their characterization[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 99(1):244 - 252.
- [11] Zhao Y M, Wang Z Y, Yang F. Characterization of poly(D, L-lactic acid) synthesized via direct melt polymerization and its application in Chinese traditional medicine compound prescription microsphere[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97(1):195 - 200.
- [12] Klok H A, Hwang J J, Iyer S N, et al. Cholesteryl-(L-lactic acid) n building blocks for self-assembling biomaterials[J]. Macromolecules, 2002, 35(3):746 - 759.
- [13] 安孟学. 21 世纪塑料助剂工业前瞻[J]. 精细与专用化学品, 1999(16):11 - 12.
- [14] 段久芳, 郑玉斌, 杜杰, 等. 可生物降解肿瘤导向性药物载体磺胺嘧啶-聚乳酸的合成[J]. 现代化工, 2005, 25(11):49 - 50.
- [15] 于永新, 俞红凯, 王中彦. 聚乙二醇 1000 维生素 E 琥珀酸酯应用进展[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(6):407 - 412. ■

中国非金属矿工业探索产业规模化和产品精细化之路

中国非金属矿工业为建材、建筑、轻工、冶金、航空航天、水路交通、军工、化工、电力、电器等国民经济重要产业提供工业原料,支撑着高新技术产业和环保事业的材料特需。我国 91 个非金属矿种年开采加工总值不足千亿元,占国民生产总值 0.5%,但与非金属矿产有着直接关联的产业 GDP 值却占到了国民总产值的 6%~7%。目前,全国都在强调节能减排,非金属矿工业如何秉持可持续发展的原则,改变小、乱、散的现状,满足国民经济各大产业的需求,促进经济的发展和进步?近日,借中国非金属矿工业协会成立 20 周年之际,中国非金属矿工业协会的有关领导提出如何实现非金属矿工业可持续发展、中国非金属矿工业如何制胜市场、如何实现产业规模化和产品精细化等令人思考的问题。

我国非金属矿储量丰富,一些应用最广泛的矿种储量均位居世界前列,但是丰富的储量无法承受无限度的开采。据统计,按照目前的开采情况发展,我国非金属矿将在 20 年内失去发展后劲。

在全国超过 8 万家非金属矿山企业中,95% 以上是中小型企业,其中相当大的部分是个体小矿。滥采乱挖的情况十分严重,这一局面势必将大大缩短非金属矿产资源的开发寿命。因此需要每个矿种至少扶持 2~3 个大中型企

业,从而实现非金属矿工业规模化发展格局。

非金属矿原矿必须通过加工才能加以应用。目前我国非金属矿行业大多以初加工为主,有些甚至挖掘后直接出售,对矿石的功能、价值几乎完全没有进行开发,仍然处在“一流的资源,二流的产品”发展阶段。因此,中国非金属矿行业亟需提高产品精加工能力。首先应该扶持具有技术、资源和市场优势的大企业,让他们借助自身的优势,应对市场需求,做好前瞻性的部署和投入,不断地向市场提供使客户放心、可心的产品,改变行业内缺乏自主创新手段和机制的现状。其次,还应该充分利用外来力量。协会将通过努力,使 300 多家外资企业成为中国非金属矿行业的精加工企业,为国内提供适应市场需要的非金属矿产品,同时也引入其先进的技术来提升国内企业的技术水平。

为了实现中国非金属矿行业的产业规模化和产品精细化,从“十一五”开始,协会要加快非金属矿产业基地的建设。加强行业原始创新的能力和增强行业集成创新的能力,从而提升非金属工业整体技术水平和自主创新能力。

目前,我国非金属矿总产值占全球产值近 20%。通过建立非金属矿产业基地,实现产业规模化和产品精细化,我国非金属矿工业总产值将达到世界的 30%,甚至更高。(四)