

Tổng hợp Polylactic acid (PLA) - diol từ axit lactic và 1,4 Butanediol.

La Thị Thái Hà

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

(Bài nhận ngày 16 tháng 10 năm 2016, nhận đăng ngày 25 tháng 11 năm 2016)

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, sản phẩm trung gian PLA-diol được tổng hợp từ axit lactic (LA) và 1,4 Butanediol (BD) với chất xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ở nhiệt độ 180°C , áp suất 5 mmHg. Cấu trúc và tính chất của PLA-diol được đánh giá dựa vào các phương pháp: GPC, $^1\text{H-NMR}$ và DSC. Với sự thay đổi lượng xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ từ 0,1 - 1,0% thì trọng lượng phân tử M_n của PLA-diol tăng dần từ 4.119,2 – 7.359,6 g/mol. Trong khi đó mục đích tạo nhóm diol cuối mạch của PLA-diol

phụ thuộc nhiều vào lượng BD sử dụng trong phản ứng: khi hàm lượng BD thay đổi từ 2,0-5,0% so với khối lượng LA thì M_n của PA-diol lại giảm từ 7.359,6 g/mol xuống 4.735 g/mol. Sự thay đổi này sẽ ảnh hưởng tới khả năng sử dụng của PLA-diol trong những nghiên cứu biến tính tiếp theo trong lĩnh vực polime tự phân hủy như: tạo copolime với polyurethan, polyethylen glycol diaxit, hay nối dài mạch,...

Từ khóa: Poly (lactic acid); poly (ethylene glycol diacid); multiblock copolymer

1. GIỚI THIỆU

Trước thực trạng sử dụng polime ngày càng nhiều và là vấn nạn đối với môi trường, cần phải có những dạng vật liệu tương ứng tính năng của polime truyền thống để thay thế nhưng lại có khả năng phân hủy khi không sử dụng. Đó chính là polime có khả năng phân hủy sinh học mà khi gặp tác động của nước, không khí, nấm, vi khuẩn trong tự nhiên, các polime này sẽ tự phân hủy thành những chất không có hại cho môi trường. Polylactic axit (PLA) là một trong những polime sinh học có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực y tế và phi y tế [1] và các ứng dụng của nó đang ngày càng trở nên phổ biến. Sau thời gian sử dụng, PLA dễ dàng bị phân hủy bởi những vi sinh vật có trong đất hoặc không khí và chuyển hóa thành CO_2 và H_2O .

Tuy nhiên, PLA là polime kỵ nước, điều này đã làm giảm khả năng phân hủy của vật liệu này, do đó để giảm độ kỵ nước của PLA người ta nghiên cứu một số biện pháp thay đổi tính

chất của nó bằng một số phản ứng biến tính với một số chất mạch ngắn, ưa nước, như tạo ra các copolime như PLA-PEG (polyethylen glycol), PLA-PEO (polyethylen oxyt) [2,3] hay PLA-PU (Polyurethane). Việc tổng hợp các copolime này có thể đi trực tiếp từ các monome thông qua phản ứng trùng hợp mở vòng của lactide với các monome tương ứng hay từ các prepolime PLA có các nhóm chức cuối mạch có khả năng tiếp tục phản ứng biến tính.

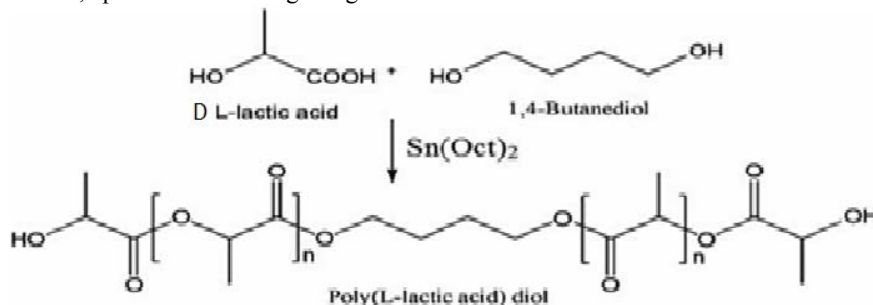
Copolime PLA-PEG có thể tạo thành thông qua phản ứng giữa nhóm chức OH cuối mạch của PLA-diol với Polyethylen glycol diaxit (PEG – diaxit). Cấu trúc và trọng lượng phân tử trung bình của PLA-diol ảnh hưởng rất nhiều tới tính chất và hiệu suất sản phẩm copolime PLA-PEG. Trong bài báo này, một số yếu tố ảnh hưởng tới phản ứng tổng hợp PLA-diol từ axit lactic (LA) với 1,4 butanediol (BD) được khảo sát, trên cơ sở đó những nghiên cứu tiếp theo

trong việc tạo copolime PLA-PEG có định hướng ứng dụng trong lĩnh polime tự phân hủy sinh học sẽ được tập trung nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Axit Lactic (LA) (85%, Trung Quốc) được dehydrat ở 75°C, áp suất P = 5 mmHg trong thời



Prepolime (PLA-diol) được tổng hợp từ phản ứng của LA với hàm lượng BD: 2,0% khối lượng LA, hàm lượng xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2$: 0,1; 0,5; 1,0 và 1,5% khối lượng LA (tương ứng các mẫu PLA1, PLA2, PLA3 và PLA4). Khi hàm lượng BD tham gia phản ứng tăng từ 3,0 - 5,0% tương ứng với các mẫu : PLA5, PLA6 và PLA7.

Phản ứng thực hiện ở 180 °C trong thời gian từ 6,5 đến 7,5 giờ (tùy thuộc vào sự thay đổi chỉ số axit CA của từng phản ứng cụ thể) ở áp suất khí quyển (trong đó, 2 giờ đầu dưới áp suất 5mmHg). Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp phản ứng được làm lạnh đến nhiệt độ phòng và hoà tan trong chloroform, rửa lại trong methanol 2 lần, sấy khô ở 60°C trong 12 giờ.

2.3. Các phương pháp phân tích đánh giá

Phân tích GPC xác định trọng lượng phân tử trung bình M_n , máy HP Agilent 1100 cột 10 e⁴. Sử dụng dung môi THF, so với chất chuẩn Polystyren, tốc độ dòng 1ml/phút, nồng độ chất phân tích 1g/l và thể tích mẫu bơm là 20µl.

Đánh giá cấu trúc sản phẩm bằng phổ ¹H-NMR (Bruker Avance) ở 500 MHz, phổ hồng ngoại FTIR (Tensor-37) hãng Bruker theo cách tạo mẫu dạng viên nén.

gian 4 giờ, 1,4-Butanediol (BD) (98%, Merck) và xúc tác $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ (Sigma Chemical). Các dung môi được sử dụng trực tiếp không qua tinh chế.

2.2. Nội dung nghiên cứu

Tổng hợp prepolime PLA-diol

Phương pháp phân tích nhiệt lượng kế vi sai (DSC-204) hãng Netzsch của Đức, trong môi trường khí nitơ, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút, kết quả chạy một lần.

Chuẩn chỉ số axit (CA – số mg KOH/1g mẫu), theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 2639 – 1993 :. dung môi axeton, dung dịch chuẩn KOH 0,1N, chất chỉ thị màu phenol phtalein.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

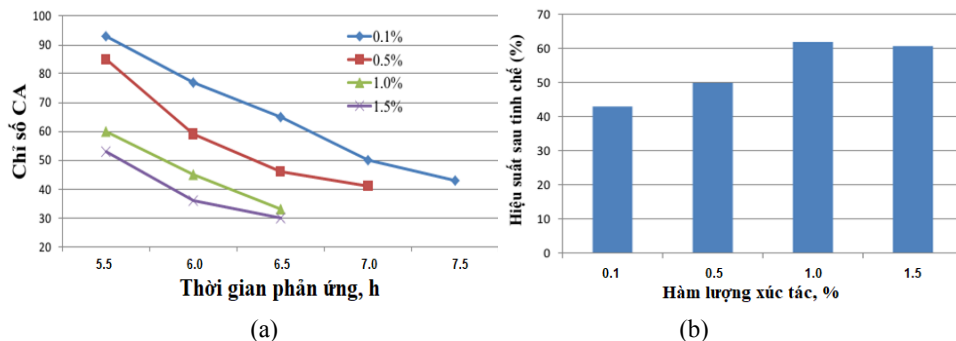
3.1 Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Theo kết quả khảo sát sự thay đổi chỉ số CA (Hình 1a), ta thấy đối với cùng một hàm lượng BD là 2,0% khi tăng tỉ lệ xúc tác thì tốc độ chuyển hóa của phản ứng càng cao : CA giảm càng nhanh và thời gian dừng phản ứng rút ngắn lại.

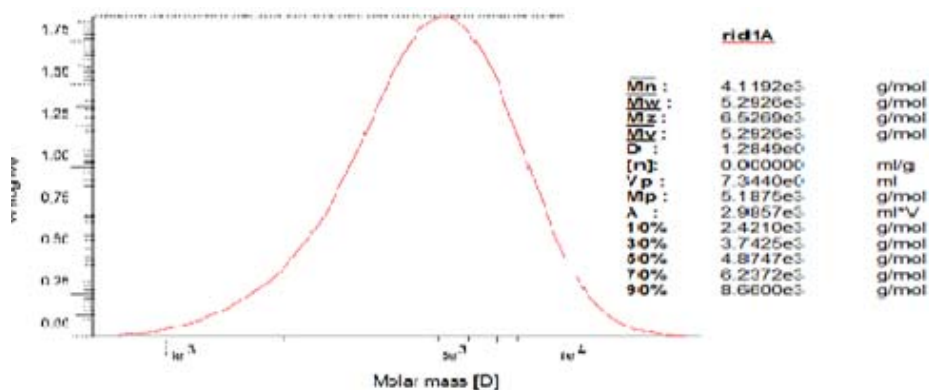
Với hàm lượng chất xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2 > 1,0\%$ thì thời gian đạt cân bằng (CA không đổi giá trị) khoảng 6,5 - 7,0 giờ, trong khi đó ở những hàm lượng xúc tác nhỏ hơn thì độ chuyển hóa của phản ứng tương đối thấp (CA cân bằng đạt giá trị cao) trong thời gian rất dài từ 7,5 – 8,0 giờ, Hiệu suất phản ứng cũng tăng dần theo hàm lượng xúc tác đến 1,0% đạt giá trị lớn nhất (68%) và sau đó giảm ở hàm lượng 1,5% $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (Hình 1b). Bên cạnh đó, với

lượng xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ tăng dần đến 1,0% thì trọng lượng phân tử của PLA-diol cũng tăng dần và đạt giá trị cao nhất $M_n = 75369$ g/mol (PLA3 - Hình 4) ở hàm lượng 1,0 % $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, tuy nhiên khi hàm lượng 1,5% $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ thì M_n của sản phẩm có xu hướng giảm dần (Mẫu PLA4 –

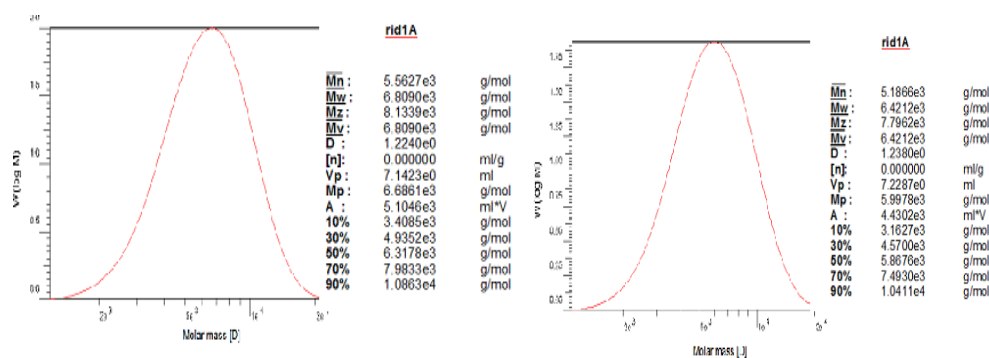
Hình 3). Điều này có thể giải thích do độ nhớt lớn, khả năng phản ứng của oligome sẽ bị cản trở và xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ thúc đẩy phản ứng phụ (back-biting) tạo thành vòng lactide mạnh hơn so với phản ứng ester hóa [7].



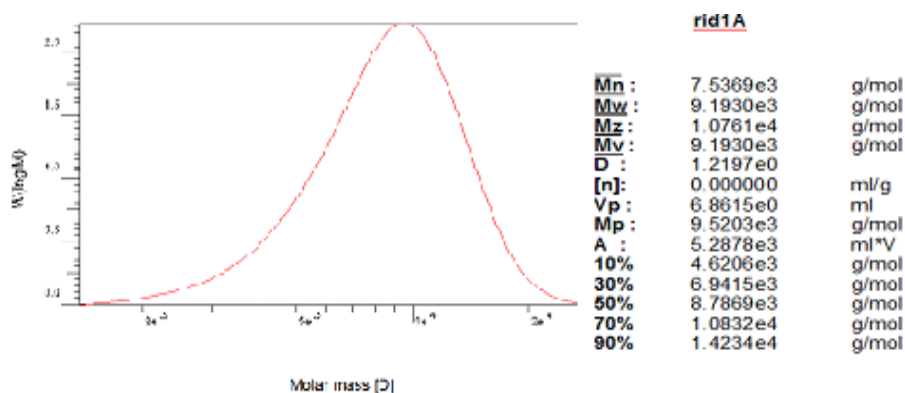
Hình 1. Chi số CA (a) và hiệu suất phản ứng (b) theo hàm lượng xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2$



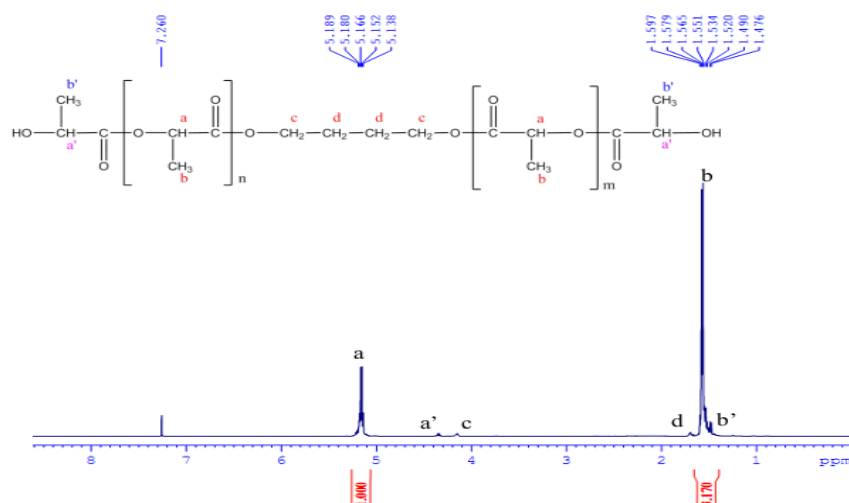
Hình 2. Kết quả GPC mẫu PLA1 tại hàm lượng xúc tác 0,1 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$



Hình 3. Kết quả GPC của mẫu PLA2 và PLA4



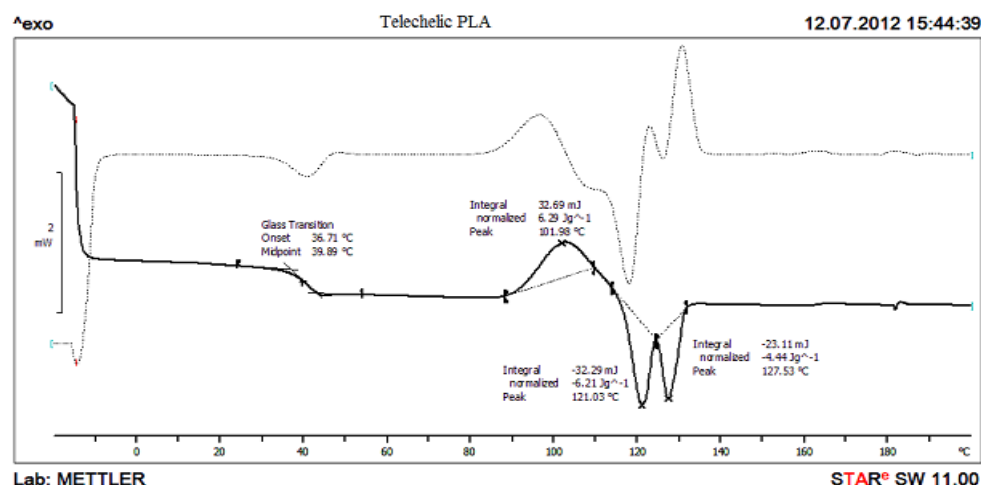
Hình 4. Kết quả GPC của mẫu PLA3 tại hàm lượng xúc tác 1,0% Sn(Oct)₂



Hình 5. Phổ ¹H-NMR của mẫu PLA3 tại hàm lượng xúc tác 1,0 % Sn(Oct)₂

Kết quả phân tích ¹H-NMR (Hình 5) cho thấy độ dịch chuyển hóa học tương ứng với cấu trúc của PLA-diol như sau: mũi tại 5,18 ppm (δ H^a) và 4,36 ppm (δ H^{a'}): proton -CH- trong đơn vị mắt xích và tại vị trí cuối mạch của telechelic PLA; mũi tại 1,58 ppm (δ H^b) và 1,48 ppm (δ

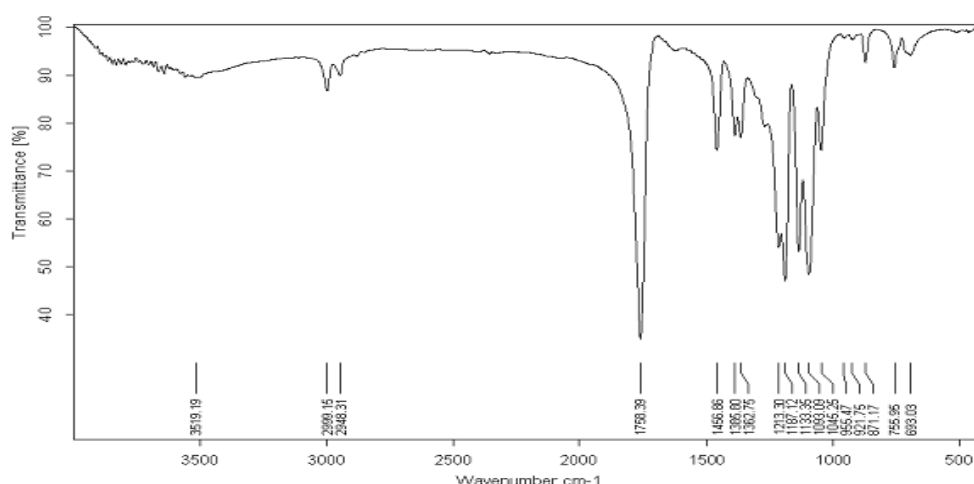
H^{b'}): proton -CH₃- trong đơn vị mắt xích và tại vị trí cuối mạch của telechelic PLA và mũi tại 4,11 ppm (δ H^c) và 1,68 ppm (δ H^d): proton -CH₂- phía bên ngoài và bên trong của 1,4-Butanediol trong mạch telechelic PLA [4].



Hình 6. Kết quả DSC của mẫu PLA3 tại hàm lượng xúc tác 1,0 % $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

Kết quả phân tích DSC (Hình 6) cho thấy PLA-diol có nhiệt độ chuyển thủy tinh $T_g = 39,89^\circ\text{C}$, nhiệt độ chảy $T_m = 121-127^\circ\text{C}$. So với kết quả DSC của oligome PLA ($T_g = 45^\circ\text{C}$)

[6] thì T_g của PLA-diol thấp hơn do 1,4-Butanediol có mạch hidrocarbon thẳng dài chen vào giữa các mạch oligome của PLA làm cho mạch phân tử PLA-diol mềm dẻo hơn.



Hình 7. Phổ FTIR của mẫu PLA3 tại hàm lượng xúc tác 1,0 % $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

Bên cạnh đó phổ FTIR của mẫu PLA3 (Hình 7) cho thấy: các mũi ở số sóng 2.999 và 2.948 cm^{-1} là dao động hóa trị đối xứng của liên kết $-\text{CH}-$ trong nhóm $-\text{CH}_3$ và $-\text{CH}_2-$; mũi tại 1.758 cm^{-1} : của nhóm $-\text{C}=\text{O}$ trong liên kết ester; 1.456 cm^{-1} : dao động biến dạng không đối xứng

của nhóm $-\text{CH}_3$; mũi tại 1.187, 1.133, 1.090 cm^{-1} : dao động của nhóm $\text{C}-\text{O}-\text{C}$; mũi tại số sóng $3.519, 19\text{ cm}^{-1}$: nhóm $-\text{OH}$ tại vị trí cuối mạch phân tử telechelic PLA [5,6].

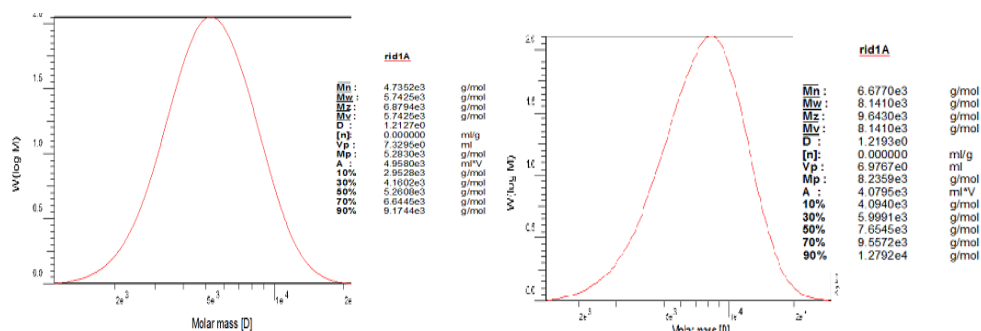
Từ các kết quả đánh giá ở trên cho thấy thấy PLA3 được tổng hợp bằng phương pháp trùng

ngưng trực tiếp từ axit Lactic và 1,4-Butanediol với 1,0% xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ đạt được trọng lượng phân tử trung bình khối lượng khá cao ($M_w = 91930 \text{ g/mol}$) với độ đa phân tán thấp $D = 1,22$ và có cấu trúc 2 nhóm OH cuối mạch có thể sử dụng để biến tính tạo copolime.

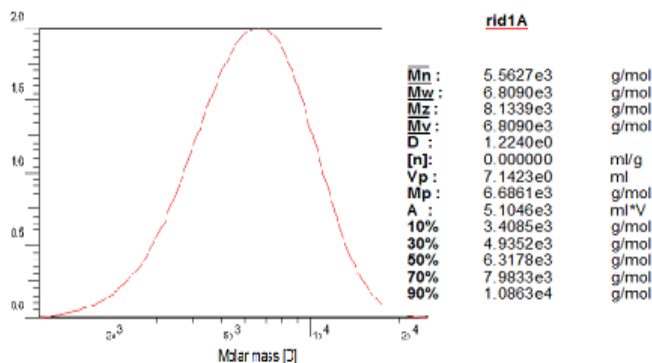
3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng BD(1,4-Butanediol)

Sản phẩm prepolime PLA-diol có 2 nhóm OH ở đầu mạch với các M_w khác nhau sẽ phụ thuộc vào hàm lượng BD tham gia trong phản ứng với LA ở cùng hàm lượng xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})$. Khi thay đổi hàm lượng của BD là : 2% (PLA4), 3% (PLA5), 4% (PLA6) và 5% (PLA7)

với cùng hàm lượng xúc tác 1,0% $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ thì khả năng phản ứng của BD gắn trên chuỗi của axit lactic oligome tăng, làm giảm M_w , dẫn đến nhiệt độ T_g và T_m của sản phẩm giảm (so với mẫu PLA 3 – Hình 6) : mẫu PLA5 với 3,0% BD có $T_g = 30,6^\circ\text{C}$ và $T_m = 110$ và 117°C (Hình 10), tuy nhiên khi hàm lượng BD tăng lên càng nhiều thì hiệu suất phản ứng lại giảm do phản ứng đóng vòng tạo lactide sau khi cắt mạch oligome (Bảng 1). Khả năng kết tinh của sản phẩm thể hiện qua 2 giá trị T_m : gồm loại chuỗi PLA-diol linh hoạt hoạt và mềm dẻo do 1,4 butanendiol nên có T_m thấp hơn so với chuỗi chỉ có PLA có T_m cao hơn.



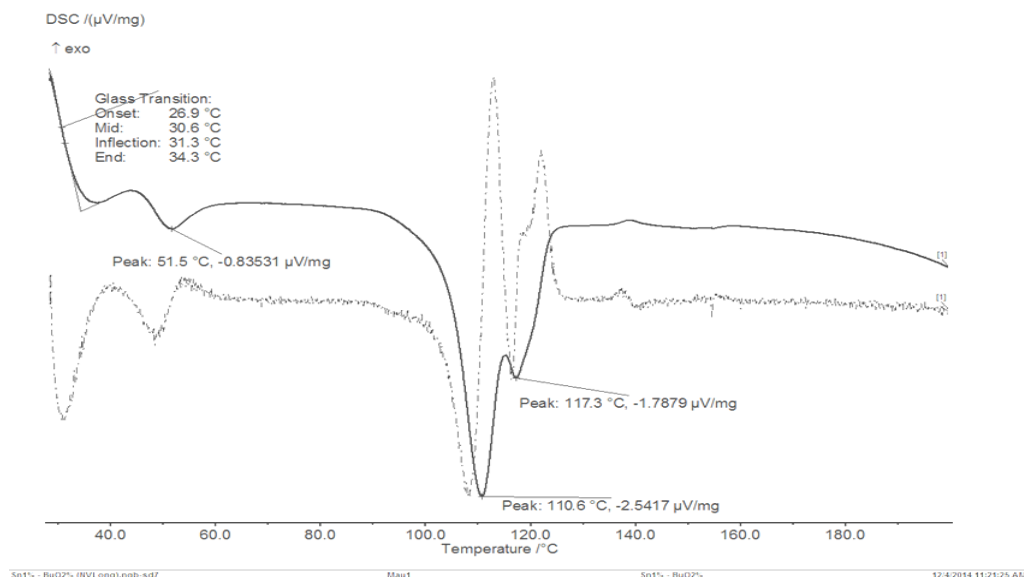
Hình 8: Kết quả GPC của mẫu PLA7 và PLA5



Hình 9: Kết quả GPC của mẫu PLA6

Bảng 1. Ảnh hưởng của hàm lượng BD tới phản ứng tổng hợp PLA-diol prepolymer

Prepolymer	BD (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	MWD	Hiệu suất (%)	T_g °C	T_m °C
PLA3	2	7.536,9	9.193,0	1,22	68	39,9	121 và 126
PLA5	3	6.677	8.141	1,22	59	30,6	110 và 117
PLA6	4	5.563	6.412	1,22	55	n.m	n.m
PLA7	5	4.735	5.743	1,21	50	n.m	n.m

**Hình 10.** Kết quả DSC của mẫu PLA5

4. KẾT LUẬN

Trọng lượng phân tử của PLA-diol bị ảnh hưởng của hàm lượng BD tham gia phản ứng với axit lactic cũng như hàm lượng xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ sử dụng. Ở cùng hàm lượng xúc tác 1,0% $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, khi hàm lượng 1,4 butanediol tham gia phản ứng tăng dần từ 2,0% lên đến 5,0% khối lượng của axit lactic thì trọng lượng phân tử M_n của PLA-diol lại giảm dần từ 7.5369 g/mol đến 4.735 g/mol, đồng thời có sự thay đổi các nhiệt độ đặc trưng T_g và T_m của sản phẩm.

Trong khi đó vai trò của xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ được thể hiện rõ ở hàm lượng 1,0% làm tăng vận tốc và hiệu suất phản ứng, cũng như sản phẩm polime đạt trọng lượng phân tử trung bình M_n cao nhất.

PLA-diol được tổng hợp từ LA với 2,0 % BD và 1,0% $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ở nhiệt độ 180°C, trong thời gian 6,5 – 7 giờ đạt hiệu suất khoảng 68% và sản phẩm có $M_n = 7.536,9$ g/mol, với độ đa phân tán $MWD = 1,22$ phù hợp cho phản ứng biến tính tạo copolime.

Synthesis of polylactic acid-diol (PLA-diol) from lactic acid and 1,4-butanediol

La Thi Thai Ha

Ho Chi Minh city University of Technology, Vietnam National University - Ho Chi Minh City

ABSTRACT

In this research, the PLA-diol were synthesized from lactic acid (LA) and 1,4 butanediols (BD) with a tin octoate $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ catalyst at a temperature of 180 °C and the pressure 5 mmHg. The structure and properties of PLA-diol are analyzed by the following methods: GPC, $^1\text{H-NMR}$ and DSC. As a result, with the change in the content of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ from 0.1 to 1.0%, the molecular weight M_n of PLA - diol increased gradually from 4.119,2 to 7.359,6

g / mol . In addition, the BD content increased from 2.0% to 5.0%, the average molecular weight of the product decreased gradually from 7.536,9 g / mol to 4.735 g / mol, respectively. This change will affect the ability to use PLA-diol in the next denaturation research to apply in the field of biodegradable polymer such as copolymer with polyurethane, copolymer with polyethylene glycol diacid, or chain extension with other polymer in a chain reaction,...

Key word: Poly (lactic acid); poly (ethylene glycol diacid); multiblock copolymer

REFERENCES

- [1]. JanP. Eubeler, Marco Bernhard, Thomas P. Knepper, *Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer group*, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 29, No.1, (2010).
- [2]. Salem AK, Cannizzaro SM, Davies MC, et al, *Synthesis and Characterisation of a Degradable Poly(lactic acid)-Poly (ethylene glycol) Copolymer with Biotinylated End Groups*, Biomacromolecules, Vol.2, pp. 575-580, (2001).
- [3]. Lizhi Xiong, Zeqiang He , *The Biological Evaluation of the PEG/PLA Amphiphilic Diblock Copolymer*, College of Biology and Environmental Sciences, Jishou University, pp. 1201-1206, (2010).
- [4]. Chenguang Liu, Yuliang Jia, Aihua He, *Preparation of Higher Molecular Weight Poly (L-lactic Acid) by Chain Extension*, International Journal of Polymer Science, Vol. 2013, (2013).
- [5]. Hossein Izadi-Vasafi, Gity Mir Mohamad Sadeghi, Hamid Garmabi, *Synthesis of Hydroxyl-Terminated Poly(lactic acid) via Polycondensation*, Applied polymer, Vol. 125, pp. 604-615, (2012).
- [6]. Jun Shen, Rongqing Wei, Ying Liu, et al, *Thermal Degradation of Hydroxyl-terminated Poly(L-lactic acid) oligomer into Lactide*, Advanced Materials Research, Vol. 152-153, pp. 222- 228, (2011).
- [7]. Mitsutoshi Jikei, Yuuki Takeyama, Yuta Yamadoi, et al, *Synthesis and properties of PLLA-PCL by the self-polycondensation of diblock macromonomers*, Polymer Journal, Vol. 47, pp. 657-665, (2015).