

NÂNG CAO ĐỘ BỀN NHIỆT CỦA POLYLACTIDE BẰNG PHƯƠNG PHÁP BIẾN TÍNH VỚI ACID CINNAMIC

Đến tòa soạn 12-9-2019

Trần Thị Hằng

Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

THERMAL ENHANCEMENT OF POLYLACTIDE BY MODIFICATION METHOD USING CINNAMIC ACID

PolyL-lactide (PLLA) and polyD-lactide (PDLA) were synthesized via a ring-opening polymerization of L-lactide and D-lactide using L-lactic acid and D-lactic acid as initiators and tin (II) ethyl hexanoate (SnOct₂) as a catalyst. Cinnamic acid (CA) was successfully conjugated into end hydroxyl group of PLLA and PDLA. The chemical structures of CA-PLLA and CA-PDLA were confirmed by FT-IR and ¹H-NMR analysis. The crystallinities and solubilities of polymers were maintained after the terminal conjugation of CA. The thermal properties were significantly improved, especially the 10% weight-loss temperature showed the increase of over 50 °C as compared to that of corresponding original polymer. In addition, CA-PLLA or CA-PDLA revealed 99.2 or 98.8 wt% weight remaining although the original PLLA or PDLA showed 17 or 22 wt% pyrolysis at 200 °C after 120 minutes of isothermal heating, respectively. At 240 °C of isothermal degradation, PLLA and PDLA were completely pyrolyzed after 13 minutes of isothermal heating, while CA-PLLA and CA-PDLA showed about 90 wt% weight remaining. The terminal conjugation of CA showed effective method for thermal improvement of PLLA and PDLA

Keywords: PolyL-lactide, polyD-lactide, cinnamic acid, thermal stability.

1. MỞ ĐẦU

Poly lactide (PLA) là polyme phân hủy sinh học, được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực nông nghiệp, công nghiệp, y học... Tuy nhiên, độ bền nhiệt thấp nên bị hạn chế phạm vi ứng dụng. Độ bền nhiệt cao, sẽ nâng cao được giá trị trong công nghiệp sản xuất, nên đến nay có một số công trình nghiên cứu về cải thiện tính chất cơ nhiệt của PLA sử dụng nhiều phương pháp như: đồng trùng ngưng với monome khác, trộn với polyme khác, biến tính với chất thấp phân tử... Đối với phương pháp đồng trùng ngưng hay blend chủ yếu sử dụng hợp chất có nguồn gốc từ dầu mỏ, nên làm mất ý nghĩa thân thiện môi trường của PLA. Trong thời gian gần đây, tác giả đã tìm ra phương pháp nâng cao khả năng bền nhiệt PLA bằng

cách biến tính, bảo vệ nhóm OH cuối mạch của PLA chỉ bằng một chất thấp phân tử [1-3]. Khi polyL-lactide (PLLA) được biến tính bằng acid 3,4-diacetoxycinnamic – dẫn xuất của acid 3,4-dihydroxycinnamic acid, nhiệt độ phân hủy 10% khối lượng tăng từ 30 đến 100 °C tùy thuộc vào phân tử lượng của PLLA [1-3]. Tuy nhiên, phải trải qua nhiều giai đoạn phức tạp như: chuyển hóa acid 3,4-dihydroxycinnamic thành acid 3,4-diacetoxycinnamic, sau đó clo hóa nhóm carboxyl. Để đơn giản hóa phương pháp, trong nghiên cứu này sử dụng hợp chất cinnamoyl chloride (dẫn xuất của acid cinnamic – hợp chất tồn tại trong nhiều loài thực vật) để biến tính PLA nhằm nâng cao độ bền nhiệt của PLA.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

L- Lactide (LLA) và D-lactide (DLA) (Wako, Nhật Bản) được kết tinh lại trong hỗn hợp ethylacetate (Trung Quốc) và ethanol 96% (Việt Nam) trước khi sử dụng; Cinnamoyl chloride (CC) (Wako, Nhật Bản), thiếc (II) 2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), acide L-lactic và acid D-lactic (Wako, Nhật Bản) sử dụng ngay không qua tinh chế lại. Dung môi dichloromethane (DCM) và pyridine (Trung Quốc) được chưng cất trước khi sử dụng. Tetrahydrofuran (THF) và toluene (Trung Quốc) được sử dụng không qua tinh chế lại.

2.2. Thiết bị

Nghiên cứu cấu trúc bằng phổ hồng ngoại biến đổi (FT-IR) sử dụng thiết bị PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer (Mỹ), phổ cộng hưởng từ hạt nhân ($^1\text{H-NMR}$) sử dụng thiết bị Varian Iniva 600 spectrometer (600 MHz; Varian, Mỹ).

Nghiên cứu phân tử lượng bằng sắc ký thẩm thấu thẩm gel (GPC) sử dụng hệ thống HLC8220 GPC gắn cột α -M và Ac900P, Tosoh, Nhật Bản.

Nghiên cứu tính kết tinh và cấu trúc bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị RINT UltraX18, Rigaku, Nhật Bản.

Nghiên cứu độ bền nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai (DSC) sử dụng thiết bị EXSTAR6100, Seiko, Nhật Bản và phân tích nhiệt trọng trường (TGA) sử dụng thiết bị EXSTAR6200, Seiko, Nhật Bản.

2.3. Phương pháp tổng hợp PLA

Tổng hợp PLLA và polyD-lactide (PDLA) giống nhau về điều kiện phản ứng cũng như các bước tiến hành. Áp dụng phương pháp tổng hợp đã được công bố [1] với tỷ lệ LLA/acid L-lactic 1/0,005 mol/mol và DLA/acid D-lactic 1/0,005 mol/mol.

2.4. Biến tính PLA

Biến tính PLLA và PDLA giống nhau về điều kiện phản ứng cũng như các bước tiến hành. Ví dụ phương pháp biến tính PLLA như sau: Cho PLLA với lượng nhất định vào trong bình phản ứng có chứa DCM và pyridine, sau đó khuấy trong 30 phút ở 0 °C. Bổ sung CC với lượng thích hợp và tiếp tục khuấy ở 0 °C trong 1,5

giờ. Tiếp theo, nâng lên nhiệt độ thích hợp và thực hiện phản ứng trong thời gian nhất định. Sau quá trình phản ứng, hỗn hợp được rửa bằng dung dịch HCl pH 3, sấy chân không trong 24 giờ. Hỗn hợp tiếp tục được hòa tan trong DCM và tái kết tủa trong ethanol, sau đó sấy chân không trong 24 giờ. Lặp lại 2 lần và thu được sản phẩm. Sản phẩm được xác định cấu trúc bằng phổ FT-IR, $^1\text{H-NMR}$. Tính kết tinh được xác định bằng phổ XRD, T_m bằng phương pháp DSC và nhiệt độ phân hủy bằng phương pháp TGA.

Các điều kiện khảo sát:

- Tỷ lệ PLLA/cinnamoyl clorit: 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 mol/mol
- Nhiệt độ: 0, 10, 25, 35 °C
- Thời gian: 12, 24, 36, 48 giờ
- Tỷ lệ PLLA/DCM: 1/1, 1/5, 1/10, 1/15 và 1/20 g/ml

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp PLLA và PDLA

Kết quả tổng hợp PLLA và PDLA được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Kết quả tổng hợp PLLA và PDLA

Mẫu	T_m (°C)	M_n (Da)	PDI	Hiệu suất (%)
PLLA	171	31.200	1,9	92
PDLA	170	29.800	2,1	90

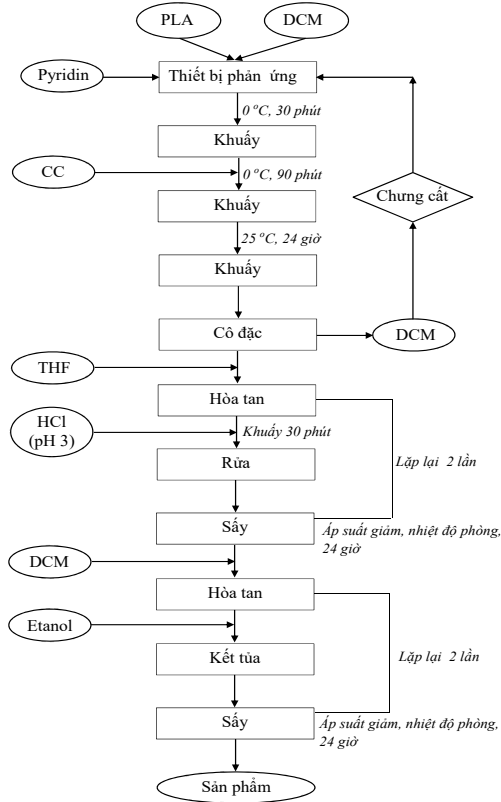
Kết quả cho thấy, hiệu suất phản ứng tương đối cao, trên 90%. PDLA thu được có phân tử lượng trung bình số (M_n) thấp hơn và độ phân tán (PDI) lớn hơn so với PLLA, thể hiện khả năng phản ứng của LLA cao hơn DLA. Nhiệt độ nóng chảy của PLLA và PDLA không khác nhau nhiều, khoảng 170 °C.

3.2. Biến tính PLLA và PDLA

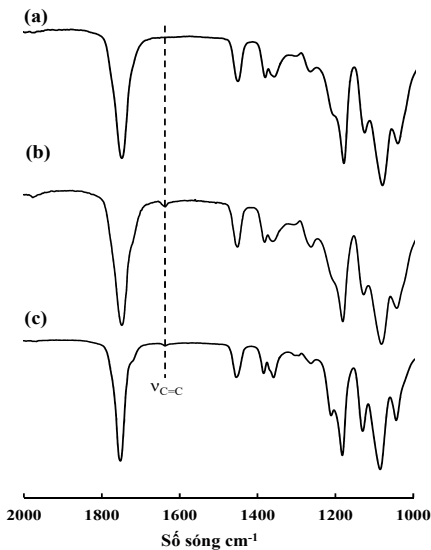
3.2.1. Quy trình biến tính

Từ các điều kiện khảo sát xây dựng được quy trình biến tính PLLA, PDLA bằng CC thu được sản phẩm acid cinnamic- PLLA (CA-PLLA) và acid cinnamic- PDLA (CA-PDLA) như Hình 1. PLLA hoặc PDLA và dung môi DCM với tỷ lệ phù hợp (PLLA hoặc PDLA/DCM 1/10 g/ml) cho vào trong thiết bị phản ứng 2 cổ, khuấy hòa tan PLLA hoặc PDLA trong DCM, hạ nhiệt độ hỗn hợp trong

binh xuống 0 °C, rồi cho pyridine với tỷ lệ PLLA hoặc PDLA/pyridin 1/4 mol/mol khuấy trong 30 phút. Ở nhiệt độ này, tiếp theo cho CC (tỷ lệ PLLA hoặc PDLA/CC 1/2 mol/mol) khuấy trong 1,5 giờ. Tiếp theo nâng



Hình 1. Quy trình biến tính PLLA hoặc PDLA bằng CC

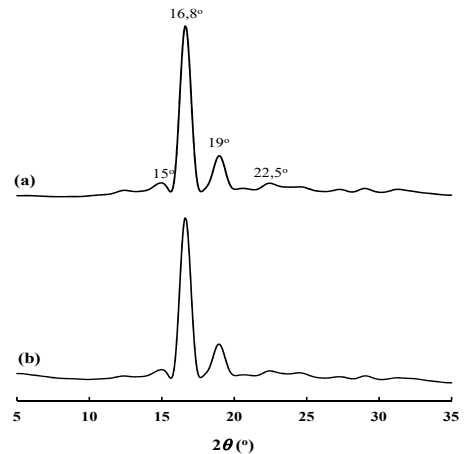


Hình 2. Phổ FT-IR của (a) PLLA, (b) CA-PDLA và (c) CA-PLLA

nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 25 °C (nhiệt độ phòng) và khuấy trong 24 giờ. Sau quá trình phản ứng, cô đặc dung dịch phản ứng thu hồi DCM, chưng cất để sử dụng cho phản ứng sau. Bổ sung THF (tỷ lệ theo PLLA hoặc PDLA/THF khoảng 1/5 g/ml) hòa tan hỗn hợp phản ứng, sau đó nhỏ từ từ vào dung dịch HCl pH 3 (tỷ lệ THF/HCl 1/60 ml/ml) để rửa loại bỏ pyridin và chuyển CC dư về dạng acid cinnamic, khuấy trong 30 phút. Lọc lấy kết tủa, sấy khô dưới áp suất giảm, nhiệt độ phòng trong 24 giờ và thực hiện rửa lần hai. Sau đó, hỗn hợp thu được hòa tan trong DCM với tỷ lệ rắn/lỏng 1/5 g/ml, nhỏ từ từ vào ethanol (tỷ lệ DCM/ethanol 1/60 ml/ml), khuấy trong 10 phút. Lọc kết tủa, sấy khô dưới áp suất giảm, nhiệt độ phòng trong 24 giờ và thực hiện kết tủa lần 2. Cuối cùng sản phẩm thu được được bảo quản trong môi trường khô, độ ẩm thấp.

3.2.2. Xác định cấu trúc của PLLA và PDLA biến tính

Kết quả biến tính được kiểm tra bằng phổ FT-IR và ¹H-NMR. Phổ FT-IR của CA-PLLA và CA-PDLA xuất hiện dao động của nhóm C=C trong CA ở 1634 cm⁻¹ trong khi đó phổ của PLLA hoặc PDLA không có (Hình 2). Mặt khác, phổ đồ ¹H-NMR của CA-PDLA và CA-PLLA còn xuất hiện các pic của proton trong CA ở khoảng 6,4 – 8 ppm. Kết quả cho thấy rằng CC đã phản ứng với PLLA và PDLA, tức PLLA và PDLA đã được biến tính thành công sử dụng hợp chất có nguồn gốc thiên nhiên.



Hình 3. Phổ XRD của (a) PLLA và (b) CA-PLLA

3.2.3. Tính kết tinh của PLLA và PDLA biến tính

Mẫu CA-PLLA và CA-PDLA được gia nhiệt ở 100 °C trong 1 giờ trước khi chụp XRD, kết quả thể hiện ở Hình 3. Kết quả cho thấy, khi biến tính PLLA bằng CA, tính kết tinh vẫn không thay đổi. Các pic chính vẫn xuất hiện ở các vị trí (15; 16,8; 19; 22,5 °) giống với PLLA trước biến tính (15; 16,8; 19,2 và 22,6°) và trùng khớp với công bố của tác giả Ikada về vị trí pic [4]. PDLA và CA-PDLA cho kết quả tương tự với PLLA và CA-PLLA.

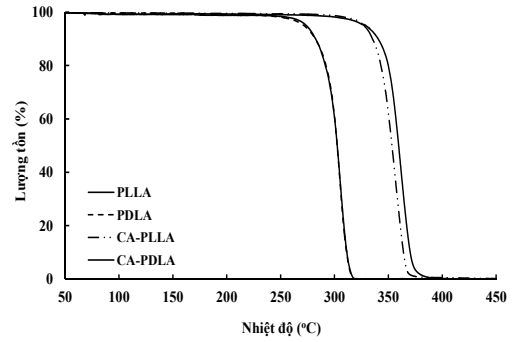
3.2.4. Tính chất nhiệt của PLLA và PDLA biến tính

Tính chất nhiệt của CA-PLLA và CA-PDLA được khảo sát nhiệt độ nóng chảy (T_m) thông qua phương pháp phân tích DSC và sự phân hủy nhiệt thông qua phương pháp TGA. Sau khi biến tính PLLA và PDLA bằng CA, sản phẩm biến tính thu được có T_m không đổi so với trước khi biến tính (171 °C đối với CA-PLLA và 170 °C đối với CA-PDLA). Tức, nhiệt độ nóng chảy của PLA không bị ảnh hưởng bởi phân tử CA cuối mạch.

Tuy nhiên, PLA trước biến tính có nhóm OH cuối mạch, dự đoán đây có thể là trung tâm làm phân hủy liên kết este dưới sự tác động của nhiệt. Nên, nếu bảo vệ nhóm OH này, thì có thể liên kết este sẽ khó bị phân hủy, đồng nghĩa với việc tăng độ bền nhiệt của PLA (Hình 4 và 5). Nhiệt độ phân hủy 5, 10, 50 và 100% của PLA trước và sau biến tính được thể hiện ở Hình 4 và Bảng 2.

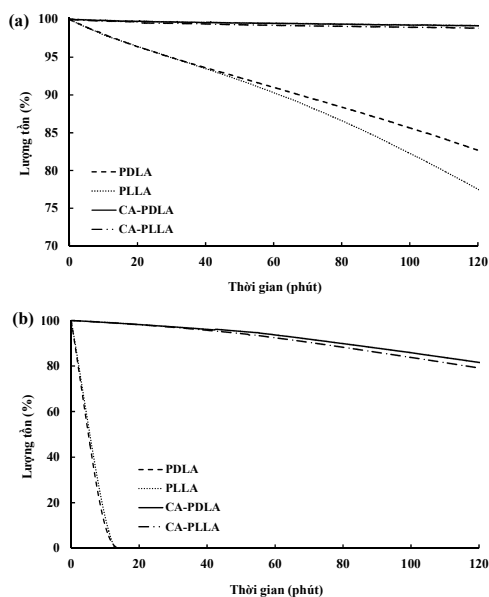
Bảng 2. Nhiệt độ phân hủy khối lượng của PLA trước và sau biến tính

Mẫu	Nhiệt độ phân hủy khối lượng (°C)			
	5%	10%	50%	100%
PLLA	272	282	303	390
PDLA	272	282	303	390
CA-PLLA	327	335	353	465
CA-PDLA	329	340	359	414



Hình 4. Giản đồ TGA của polyme ở tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút trong khí N₂

Kết quả Hình 4 và Bảng 2 cho thấy, đúng như dự đoán khi bảo vệ nhóm OH của PLA đã làm tăng độ bền nhiệt của PLA. Nhiệt độ phân hủy 5%, 10%, 50% và 100% của PLA biến tính bởi CA cao hơn PLA trước biến tính. Mặt khác, CA là hợp chất vòng thơm liên hợp với nhóm vinyl, nên độ bền nhiệt cao hơn so với những chất mạch hở [3]. Trong quá trình gia công sản phẩm, thông thường được cài đặt ở một nhiệt độ nhất định, nên sự phân hủy nhiệt của PLA trước và sau biến tính được khảo sát ở nhiệt độ 200 °C (Hình 5a) và 250 °C (Hình 5b). Đối với trường hợp gia nhiệt ở 200 °C, tốc độ phân hủy nhiệt của PLLA và PDLA trong gần 40 phút đầu là giống nhau khoảng 7%, sau đó tốc độ phân hủy nhiệt của PLLA nhanh hơn so với PDLA. Sau 120 phút gia nhiệt, PLLA bị phân hủy khoảng 22%, PDLA bị phân hủy khoảng 17%. Nhưng khi biến tính bằng CA, cho thấy bền nhiệt rõ rệt hơn so với PLA trước biến tính. Sau 120 phút gia nhiệt, CA-PLLA và CA-PDLA chỉ bị phân hủy lần lượt 1,2 và 0,8%. Đối với trường hợp gia nhiệt ở 250 °C, PLLA và PDLA bị phân hủy khá nhanh, chỉ sau 13 phút đã bị phân hủy



Hình 5. Giản đồ TGA của polyme ở 200 °C (a) và 250 °C (b) trong khí N₂.

hoàn toàn. Nhưng khi bảo vệ nhóm OH bằng CA, thì sau 13 phút gia nhiệt CA-PLLA và CA-PDLA chỉ bị phân hủy khoảng 1,1% và sau 120 phút gia nhiệt chỉ bị phân hủy lần lượt là 21 và 18%. Như vậy, ta có thể thấy rõ được vai trò của CA đối với sự bền nhiệt của PLA.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công PLLA và PDLA sử dụng chất khởi đầu acid L-lactic và acid D-lactic, chất xúc tác Sn(Oct)₂. PLLA và PDLA được biến tính thành công sử dụng CA. PLLA và PDLA biến tính có nhiệt độ phân hủy nhiệt cao hơn khoảng 50 °C so với trước biến tính.

Kết quả đã đưa ra được hướng nghiên cứu mới, mở rộng phạm vi ứng dụng của PLLA và PDLA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H.T. Tran, M. Matsusaki, M. Akashi, "Thermally Stable and Photoreactive Poly lactides by the Terminal Conjugation of Bio-based Caffeic Acid", *Chem.Commun.*, 33, 3918-3920 (2008).
2. H.T. Tran, M. Matsusaki, H. Hirano, H. Kawano, Y. Agari, M. Akashi "Mechanism of High Thermal Stability of Commercial Polyesters and Polyethers Conjugated with Bio-based Caffeic Acid" *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 49, 3152-3162 (2011).
3. H. T. Tran, M. Matsusaki, M. Akashi, Ngo Dinh Vu "Enhanced Thermal Stability of Poly lactide by Terminal Conjugation Groups" *Journal of Electronic Materials*, 45(5), 2388-2394 (2016).
4. Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji and S.-H. Hyon, "Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides)" *Macromolecules*, 20, 904-906 (1987).