

Nghiên cứu sử dụng SnCl_2 làm xúc tác cho phản ứng trùng ngưng tổng hợp polylactic axit

Phần A: Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp

Mai Văn Tiến*, Phạm Thế Trinh

Trung tâm Vật liệu, Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam, Cầu Diễn, Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 20 tháng 2 năm 2008

Tóm tắt. Trong những năm gần đây, ý thức về vấn đề môi trường đã được nâng cao. Xu hướng nghiên cứu hiện nay là các nhà khoa học đang tập trung để nghiên cứu chế tạo ra các loại vật liệu có khả năng phân huỷ hoàn toàn trong điều kiện môi trường tự nhiên sau khi hết niên hạn sử dụng. Hàng loạt vật liệu mới được phát hiện, nghiên cứu và đưa vào ứng dụng thực tiễn, trong số đó đáng chú ý là vật liệu trên cơ sở polylactic axit (PLA). Bài báo này giới thiệu một số kết quả nghiên cứu sử dụng SnCl_2 làm chất xúc tác cho quá trình tổng hợp PLA trong dung dịch và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp như : thời gian phản ứng, áp suất, hàm lượng xúc tác, hàm lượng monome...

1. Mở đầu

Hiện nay, vật liệu polyme đã và đang được nghiên cứu rất mạnh mẽ trên thế giới. Đã có rất nhiều sản phẩm từ polyme được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống. Các loại vật liệu polyme đang sử dụng hiện nay phần lớn có nguồn gốc từ dầu mỏ, sản phẩm phong phú và rất đa dạng. Bên cạnh những lợi ích to lớn mà loại vật liệu này mang lại là sự tồn tại và phát sinh ra một lượng lớn rác thải từ các loại sản phẩm này sau khi hết niên hạn sử dụng. Chúng là những polyme rất bền, khó bị phân huỷ trong điều kiện môi trường tự nhiên. Vì vậy, các loại polyme thải này gây ô nhiễm môi trường một cách nghiêm trọng [1].

Xu hướng nghiên cứu hiện nay là: các nhà khoa học thế giới đang tập trung để chế tạo các loại vật liệu polyme mới, polyme có độ bền cơ lý tương đương và có thể thay thế polyme truyền thống, nhưng chúng lại có khả năng phân huỷ hoàn toàn trong điều kiện môi trường tự nhiên. Hàng loạt polyme sinh học mới đã được phát hiện và đưa vào ứng dụng thực tiễn, một trong số polyme đó phải kể đến polylactic axit (PLA). PLA là một loại polieste mạch thẳng, thuộc nhựa nhiệt dẻo, sản phẩm ngưng tụ của axit lactic, một loại nguyên liệu được điều chế từ tinh bột (sắn, ngô,..), ri đường bằng phương pháp lên men hoặc tổng hợp qua con đường hoá học [2]. Hiện nay có ba phương pháp để tổng hợp PLA từ lactic axit: (1) trùng ngưng mở vòng lactide (sản phẩm đi me hoá của lactic axit), (2) trùng ngưng trực tiếp trong dung dịch, (3) trùng ngưng kết hợp với việc sử

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-8373024.
E-mail: maitien175@yahoo.com

dụng các tác nhân kéo dài mạch. PLA có khả năng phân huỷ hoàn toàn trong điều kiện môi trường tự nhiên trong thời gian từ 6-24 tháng [3]. Bài báo này giới thiệu một vài kết quả nghiên cứu sử dụng SnCl_2 làm chất xúc tác cho quá trình tổng hợp PLA trong dung dịch và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất

- Lactic axit 85-90% Hãng sản xuất: Guangdong Guanghua Chemical Factory Co.,Ltd.

- P-Xylen $\geq 99\%$ Hãng sản xuất: BDH Chemicals Ltd Poole England.

- Axeton phân tích $\geq 99.5\%$ Hãng sản xuất: merck- Đức.

- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq 99\%$ Hãng sản xuất: Merck -Đức.

- Chloroform phân tích $\geq 99\%$ Hãng sản xuất Merck - Đức

- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \geq 99\%$ Hãng sản xuất: Guangdong Guanghua Chemical Factory Co.,Ltd.

Và các loại hoá chất cần thiết khác.

2.2. Dụng cụ

- Bình cầu 3 cổ nhám Đức dung tích 250ml

- Bộ tách nước tuần hoàn tuần hoàn dung môi

- Sinh hàn hồi lưu, nhiệt kế, máy khuấy từ có gia nhiệt từ $0^\circ \div 300^\circ\text{C}$

- Bơm chân không, nồi đun cách dầu....

2.3. Tổng hợp PLA trong dung dịch và môi trường khí trơ

45 gam lactic axit (đã làm khan trước khi đưa vào phản ứng) cùng với 200ml p- Xylen được cho vào bình cầu ba cổ loại 500ml, có hệ

thống khuấy sinh hàn và đường dẫn khí N_2 . Tiến hành khuấy nhẹ để axit lactic tan hoàn toàn trong Xylen. 0.5gam SnCl_2 (tương ứng 1% theo lượng monome) được thêm vào trong hỗn hợp dung dịch phản ứng đã được gia nhiệt. Phản ứng trùng ngưng được tiến hành tại $138-140^\circ\text{C}$, dưới môi trường khí nitơ. Nước sinh ra từ quá trình của phản ứng được cất và tách ra liên tục thông qua sinh hàn hồi lưu và bộ tách nước, nhiệt độ phản ứng được duy trì ở 138°C đến 140°C . Một lượng dung môi p-Xylen tinh khiết được bổ sung thêm vào trong quá trình phản ứng để giữ cho nồng độ monome phản ứng luôn ổn định. Phản ứng được thực hiện cho tới khi toàn bộ nước được cất ra, và kéo dài thêm một vài giờ nữa nhằm cho phản ứng đạt được ngưng tụ triệt để. Khí N_2 đã được sục vào trong suốt quá trình phản ứng. Sau các khoảng thời gian đã định mẫu được lấy ra để xác định độ nhớt. Sản phẩm PLA được kết tủa trong methanol, rửa sạch vài lần để loại hết SnCl_2 và các tạp chất khác. Sau đó đưa đi sấy chân không đến trọng lượng không đổi.

2.4. Xác định, phân tích tính chất sản phẩm

♦ Trọng lượng phân tử trung bình của polyme được xác định bằng phương pháp đo độ nhớt. Độ nhớt của các mẫu sản phẩm PLA hòa tan trong dung môi chloform được đo ở 25°C sử dụng nhớt kế Ubbelohde 0a và hằng số $K = 0.00498$. Độ nhớt được tính theo công thức:

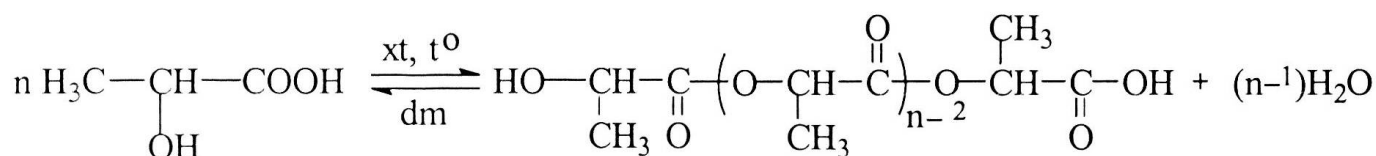
$$[\eta] = \lim_{CB \rightarrow 0} (\eta_{sp} / CB)$$

Trong đó: η_{sp} độ nhớt đặc trưng, c nồng độ của polyme (số gam polyme trong 100ml dung môi); $[\eta]$ là độ nhớt giới hạn hay còn gọi là chỉ số Staudinger.

Trọng lượng phân tử trung bình của PLA được xác định theo công thức:

$$[\eta] = 1.67 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.794} [4].$$

♦ Hiệu suất của phản ứng được tính theo phương trình [5].



♦ Xác định điểm chảy: Điểm chảy của polyme được xác định bằng phương pháp đã được quy định thông qua phương pháp phân tích nhiệt vi sai quét bằng DSC và phân tích nhiệt trọng lượng nhiệt bằng TGA trên thiết bị Shimadzu TGA -50H-Nhật. Mẫu đựng trong chén platin, được gia nhiệt với tốc độ tăng nhiệt 10°C/ phút, trong môi trường nitơ, từ nhiệt độ phòng lên 650°C.

♦ Phân tích cấu trúc của sản phẩm bằng phương pháp phổ hồng ngoại được đo trên máy Impact 410 của Mỹ. Các mẫu được đo dưới dạng bột mịn, trộn lẫn KBr ép thành viên.

3. Kết quả và thảo luận

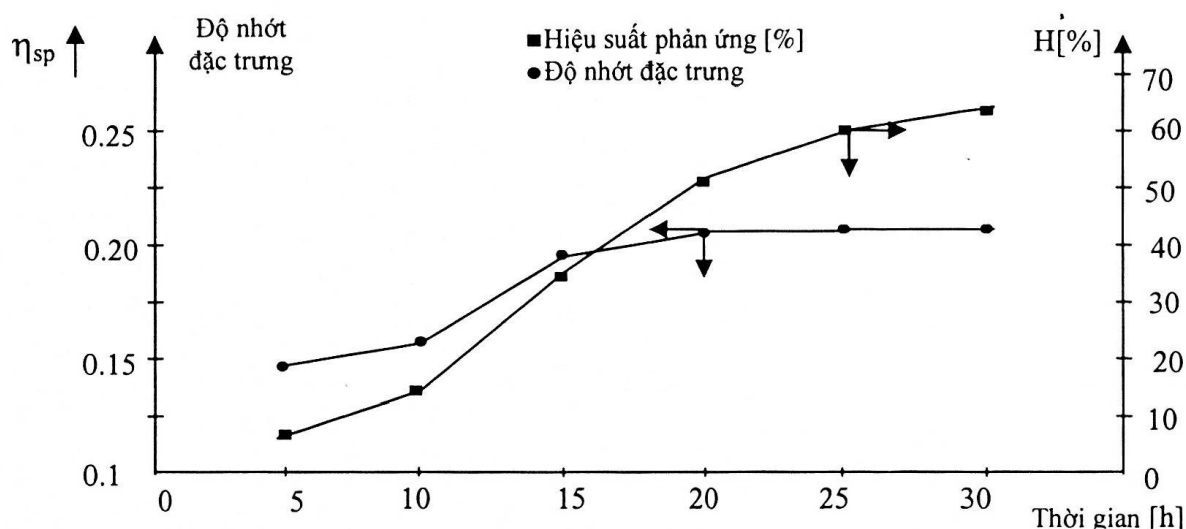
Trong bài báo này chúng tôi xin trình bày một số kết quả ban đầu trong việc nghiên cứu và tổng hợp PLA sử dụng SnCl₂ làm chất xúc tác, tiến hành khảo sát các điều kiện ảnh hưởng tới quá trình phản ứng và tính chất của sản phẩm.

3.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu suất và trọng lượng phân tử của PLA

Phản ứng trùng ngưng là phản ứng thuận nghịch, do đó để phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng cần có một thời gian nhất định. Trong quá trình ngưng tụ lượng nước sinh ra cần được tách loại ra trong suốt quá trình thực hiện phản ứng để hệ phản ứng sớm đạt trạng thái cân bằng. Việc tách nước đều đặn, kịp thời là nhằm mục đích hạn chế phản ứng ngược lại, và

mục tiêu là làm tăng trọng lượng phân tử của polyme. Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu suất phản ứng và trọng lượng phân tử của polyme, chúng tôi tiến hành thực hiện phản ứng ở điều kiện áp suất thường như mô tả ở phần thực nghiệm đã trình bày ở trên. Tất cả các thí nghiệm đều được tiến hành dưới các điều kiện như nhau. Ở đây, chúng tôi chỉ thay đổi thời gian phản ứng bằng cách là sau 5h, 10h, 15h, 20h, 25h và 30h dừng phản ứng và thực hiện lấy mẫu sản phẩm. Mẫu sản phẩm được pha loãng trong dung môi chloform theo các nồng độ khác nhau để đo độ nhớt đặc trưng và xác định trọng lượng phân tử trung bình của PLA. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu suất và trọng lượng phân tử trung bình của PLA được trình bày trong hình 1.

Kết quả hình 1 cho thấy hiệu suất và độ đặc trưng của phản ứng phụ thuộc vào thời gian tiến hành thực hiện phản ứng. Khi thời gian phản ứng tăng lên độ nhớt đặc trưng và hiệu suất phản ứng tăng lên rõ rệt, cụ thể hiệu suất phản ứng tăng từ 5.6% (sau 5h) lên 62.5% (sau 25h), độ nhớt của sản phẩm phản ứng cũng tăng lên từ 0.14 đến 0.22. Khi ta tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng lên 30 h, kết quả cho thấy hiệu suất tăng chậm lên 64% và độ nhớt đặc trưng của phản ứng không tăng lên nữa mà có xu hướng ổn định. Từ kết quả đo độ nhớt đặc trưng của sản phẩm phản ứng chúng tôi đã xác định được trọng lượng phân tử trung bình của PLA như trong bảng 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất chuyển hóa và độ nhớt đặc trưng của PLA.

Kết quả hình 1 cho thấy hiệu suất và độ đặc trưng của phản ứng phụ thuộc vào thời gian tiến hành thực hiện phản ứng. Khi thời gian phản ứng tăng lên độ nhớt đặc trưng và hiệu suất phản ứng tăng lên rõ rệt, cụ thể hiệu suất phản ứng tăng từ 5.6% (sau 5h) lên 62.5% (sau 25h), độ nhớt của sản phẩm phản ứng cũng tăng lên từ 0.14 đến 0.22. Khi ta tiếp tục kéo dài thời

gian phản ứng lên 30 h, kết quả cho thấy hiệu suất tăng chậm lên 64% và độ nhớt đặc trưng của phản ứng không tăng lên nữa mà có xu hướng ổn định. Từ kết quả đo độ nhớt đặc trưng của sản phẩm phản ứng chúng tôi đã xác định được trọng lượng phân tử trung bình của PLA như trong bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến trọng lượng phân tử trung bình của PLA

Thời gian phản ứng	5h	10h	15h	20h	25h	30h
Trọng lượng trung bình của PLA M_v [g/Mol].	4800	5680	7060	8000	8980	9010

Kết quả bảng 1 cho thấy trọng lượng phân tử trung bình của sản phẩm tăng cùng thời gian phản ứng và đạt giá trị cao nhất sau 25h. Khi tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng lên 30h trọng lượng phân tử trung bình không tăng lên nữa mà có xu hướng giảm nhẹ. Từ kết quả này chúng tôi lựa chọn thời gian thích hợp để tổng hợp PLA là 25h.

3.2. Ảnh hưởng của áp suất tới quá trình tổng hợp PLA

Một dãy thí nghiệm được thực hiện với ký hiệu từ P₁ đến P₅ để nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất đến hiệu suất chuyển hóa và trọng lượng phân tử trung bình của PLA. Trong đó nồng độ LA được giữ cố định cho tất cả các thí nghiệm là 0.5mol, hàm lượng xúc tác SnCl₂ là 1% so với lượng LA, thời gian thực hiện phản ứng trong 25h. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất tới quá trình phản ứng được trình bày trong bảng 2

Bảng 2. Ảnh hưởng của áp suất tới hiệu suất và và trọng lượng phân tử trung bình của PLA

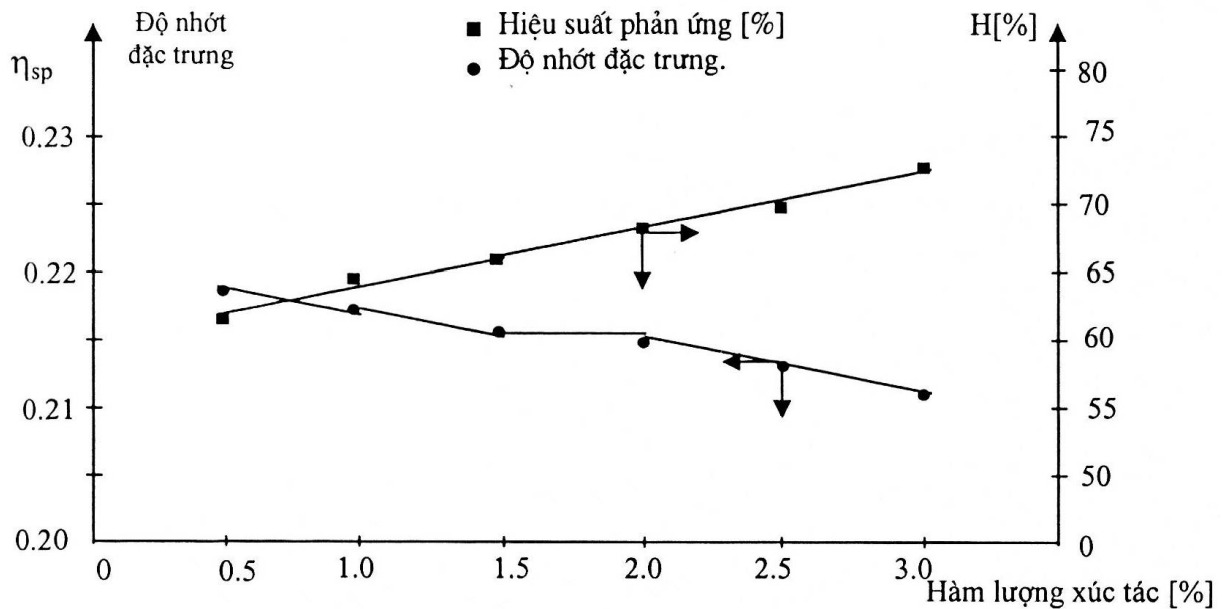
Áp suất[mmHg]	760	600	500	300	200
Chi tiêu	(P ₁)	(P ₂)	(P ₃)	(P ₄)	(P ₅)
Hiệu suất [%]	16.2	30.7	36.4	50.5	65.3
TLPT trung bình [g/mol]	8980	9450	11210	13500	15130

Kết quả bảng 2 cho thấy áp suất có ảnh hưởng lớn tới quá trình phản ứng, cụ thể khi giảm áp suất của phản ứng từ 760mmHg xuống 200mmHg hiệu suất phản ứng tăng lên từ 16.2% lên 65.3% sau 25h tiến hành phản ứng, đồng thời trọng lượng phân tử trung bình của PLA cũng tăng lên từ 8980 đến 15130 g/mol.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác SnCl₂ đến quá trình phản ứng

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng

xúc tác SnCl₂ đến hiệu suất và trọng lượng phân tử trung bình của phản ứng, chúng tôi tiến hành một dãy thí nghiệm, trong đó tất cả các điều kiện được giữ cố định như nồng độ monome phản ứng là 0.5mol, thời gian thực hiện phản ứng là 25h, phản ứng được tiến hành trong điều kiện áp suất thường. Hàm lượng xúc tác SnCl₂ thay đổi từ 0,5% đến 3% so với lượng LA. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác quá trình phản ứng được trình bày trong hình 2:



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất chuyển hóa và độ nhớt đặc trưng của PLA.

Kết quả thu được cho thấy hiệu suất chuyển hoá của phản ứng tăng lên khi hàm lượng xúc tác tăng lên, tuy nhiên độ nhớt sản phẩm phản ứng lại giảm đi. Có thể giải thích hiện tượng này như sau: Khi hàm lượng xúc tác tăng lên có nghĩa là các trung tâm phản ứng tăng lên do đó tốc độ phản ứng xảy ra nhanh hơn làm cho tăng hiệu suất của phản ứng, đồng thời nồng độ của monome phản ứng lại giảm đi nhanh chóng dẫn

tới trọng lượng phân tử của monome sẽ giảm đi điều này được thể hiện rõ với việc độ nhớt của dung dịch phản ứng giảm đi từ 0.22 xuống còn 0.21.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ monome LA đến quá trình phản ứng.

Nồng độ của LA được chọn để tiến hành phản ứng từ 0.5mol đến 1.5mol tương ứng với

các mẫu được ký hiệu từ N1 đến N5. Các điều kiện thí nghiệm được giữ ổn định cho tất cả các nồng độ như: Hàm lượng chất xúc tác là 1% (tính theo lượng monome phản ứng), thời gian phản ứng là 25h, thực hiện phản ứng trong điều kiện áp suất thường. Quy trình lấy mẫu và đo

độ nhớt là như nhau cho tất cả các thí nghiệm. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ LA đến quá trình phản ứng được trình bày trong bảng 3:

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ monome LA đến hiệu suất và trọng lượng phân tử của PLA

Chi tiêu \ Mẫu	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
Nồng độ LA [mol]	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5
Hiệu suất [%]	62.5	65.7	70.2	75.4	76.0
TLPT trung bình	8980	9120	10340	10510	10760

Kết quả thu được cho thấy khi thay đổi nồng độ monome LA, hiệu suất của phản ứng cũng thay đổi, tuy nhiên hiệu suất tăng lên không nhiều. Hiệu suất của phản ứng tăng lên từ 62.5% đến 76% khi nồng độ LA tăng từ 0.5mol lên 1.5mol. Trong khi đó trọng lượng phân tử trung bình của polyme lại tăng từ 8980 lên 10760 g/mol. Giải thích hiện tượng này như sau: hằng số cân bằng của phản ứng trùng ngưng không phụ thuộc vào nồng độ monome tham gia phản ứng, do đó trọng lượng phân tử của polyme khi phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng cũng không phụ thuộc vào nồng độ của monome. Tuy nhiên, tốc độ của phản ứng trùng ngưng lại tỷ lệ thuận với với nồng độ các chất tham gia phản ứng, cho nên nếu tăng nồng độ monome thì thời gian phản ứng để hệ đạt tới trạng thái cân bằng sẽ rút ngắn lại và thu được polyme có trọng lượng phân tử lớn.

4. Kết luận

Đã tổng hợp được PLA bằng phương pháp trùng ngưng trực tiếp trong dung dịch, sử dụng SnCl₂ làm chất xúc tác cho phản ứng. Đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình phản ứng như: thời gian, áp suất, hàm lượng chất xúc tác, nồng độ monome và chọn lựa các

điều kiện phù hợp trong nước để tổng hợp PLA.

Kết quả phân tích cấu trúc, tính chất và nghiên cứu sự phân huỷ của sản phẩm PLA tổng hợp sẽ được chúng tôi trình bày trong bài báo sau.

Tài liệu tham khảo

- [1] W. Tanzer, *Biologisch abbaubare*, Polymer, Dewag- Verlag Gesellschaft DVG, 1999.
- [2] N. Narayanan, Roychoudhury, P.K. Srivastava. A. *Biotechnology Industry*. Vol.7. 2, Isseu of August 15 (2004).
- [3] R.L. Shogren, W.M. Doane, D. Garlotta, Biodegradation of starch/polylactic acid/poly (hydroxy ester-ether) composite base in soil, *Polymer Degradation and Stability* 79, 3 (2003) 405.
- [4] A.R. Boccaccini, J.J. Blaker, V. Maquet, *Preparation and characterisation of poly (lactide-co-glycolide) (PLGA) and PLGA/ bioglass composite tubular foam scaffolds for tissue engineering applications*. Materials Science and Engineering C25 31(2005) 23.
- [5] D. Slawomir, G.L. Daniela, Waclaw. T, Synthesis of Poly(L+) lactic acid) by polycondensation Method in solution, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, October/ December, Vol 11, No.4, 43 (2003) 66.

Investigation using the SnCl_2 for polycondenzation reaction synthesis polylactic acid Part A: The factors effect to synthesis process

Mai Van Tien, Pham The Trinh

*Material Center, Institute of Industrial Chemistry Vietnam,
Cau Dien, Tu Liem, Hanoi, Vietnam*

In this paper, SnCl_2 has been used as a catalyst for polylactic acid (PLA) polycondenzation reaction synthesis. The factors affecting systhesis process such as concentrantion catalyst, solvent, monomer, reaction time and temperature... were investigated. The structure, morphology of the polymer were charaterized by the IR, DSC, NMR and SEM-image.