

单模聚焦微波作用下端炔基修饰的聚(L-丙交酯)的合成与表征*

徐 湾¹, 罗丙红¹, 李建华¹, 李彩荣¹, 文 伟¹, 周长忍^{1,2}

(1. 暨南大学 材料科学与工程系, 广东 广州 510630;

2. 暨南大学 人工器官与材料教育部工程中心, 广东 广州 510630)

摘要: 在单模聚焦微波辐射作用下,以辛酸亚锡为催化剂,炔丙醇为小分子引发剂引发L-丙交酯开环聚合合成了端炔基修饰的聚(L-丙交酯)。通过正交实验考察了各种反应条件对产物产率的影响,得出最佳的聚合反应条件如下:反应温度110℃,微波功率45W,辐照时间45min,催化剂用量0.1%。在此基础上,通过改变 $n(\text{L-丙交酯}):n(\text{炔丙醇})$ 投料比合成了一系列端炔基修饰的聚(L-丙交酯),通过FT-IR、¹H NMR、DSC、XRD和GPC对其结构与性能进行了研究。结果表明,在微波作用下,快速、高效地合成了端炔基修饰的聚(L-丙交酯)目标产物,且产物的结构与性能可以通过改变 $n(\text{L-丙交酯}):n(\text{炔丙醇})$ 投料比在一定程度上进行调控,随着L-丙交酯投料量增大,产物的分子量逐渐增大,熔点逐渐升高。

关键词: 聚(L-丙交酯);端炔基修饰;微波合成;点击化学

中图分类号: O633.1

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2013.09.029

1 引言

聚乳酸(PLA)因其良好的生物相容性、可降解吸收性以及良好的力学和加工性能,在生物医学领域得到了广泛的应用^[1-2]。然而,聚乳酸材料的疏水性强,缺乏与细胞、蛋白产生特异性相互作用的功能性基团,生物相容性并不理想,围绕这一关键问题,目前普遍认为应对其进行必要的生物学修饰^[3-5]。点击化学又称“click chemistry”,是Sharpless首先提出,常用的反应类型是通过Cu(I)催化,炔基与叠氮基反应生成单一的反式三氮唑分子,属于1,3-双偶极Huisgen环加成反应^[6,7]。由于反应条件温和、高产率、高选择性,可以在水溶液介质和生理学条件下进行等特点^[7,8]，“点击化学”近年成为材料科学家手中强有力的研究工具,并逐渐被应用到生物降解聚酯的改性方面^[9-11]。

聚乳酸及其共聚物的合成通常采用传统封热聚合,但耗时长、温度高,聚合产物易消旋化和变色,影响其性能。微波聚合作为一种绿色合成方法,具有节能、

省时、高效、促进聚合反应等优点,近年在聚乳酸等生物降解聚酯的合成方面得到了广泛的应用^[12]。本文近年采用微波合成仪合成了系列聚乳酸及其共聚物^[12-15]。如曾庆慧等使用单模微波有机合成仪在低温常压下高效快速地合成高分子量、具有高结晶度和光学纯度的聚(L-乳酸)。罗丙红等分别以脂肪酶和辛酸亚锡为催化剂催化合成了聚乳酸-聚乙二醇-聚乳酸三嵌段共聚物,重点研究了在微波条件下脂肪酶催化丙交酯开环聚合的有效性。

为了在聚乳酸端基引入可利用“点击化学”对其进行生物学修饰的反应位点,本文在单模聚焦微波作用下,以辛酸亚锡为催化剂,炔丙醇为小分子引发剂引发L-丙交酯开环聚合合成了端炔基修饰的聚乳酸,对聚合反应的最佳条件以及产物的结构与性能进行了研究。

2 实验

2.1 原料与试剂

L-丙交酯(L-LA),山东岱罡生物有限公司产品,采用乙酸乙酯重结晶纯化;炔丙醇,成都西亚试剂有限公司;辛酸亚锡(Sn(Oct)₂),美国sigma公司;乙酸乙酯、氯仿均为分析纯,广州化学试剂厂。

2.2 微波合成仪

Discover微波精确有机合成系统,美国CEM公司,最大输出功率为300W,体系温度通过仪器内置红外温度传感器检测。

2.3 端炔基修饰的聚乳酸的微波合成

将摩尔比为20:1的L-LA和炔丙醇、一定量的催化剂加入到硅烷化后的10mL的特定微波反应管中,反复抽真空、通N₂约1h,加热使反应体系熔融、混合均匀后,将反应管置于Discover微波反应仪内,用ChemDriver软件设置反应温度、功率和反应时间,在N₂气氛保护下进行聚合反应。反应结束后,所得产物用氯仿溶解,经酒精沉淀后于45℃下真空干燥至恒重,得到白色固体,计算聚合物产率(即产物质量占原料总质量的百分数)。上述反应方程式如下:

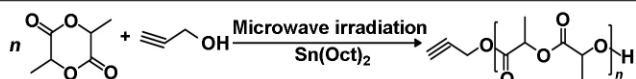
* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(81171459);广东省自然科学基金资助项目(10151063201000033);暨南大学科研培育与创新基金资助项目(11611439)

收到初稿日期:2012-10-25

收到修改稿日期:2012-12-30

通讯作者:罗丙红

作者简介:徐湾(1991-),女,湖南岳阳人,在读硕士,师承罗丙红教授,从事生物功能化聚乳酸合成研究。



根据单因素预实验研究结果,选择微波功率(A)、辐照时间(B)、反应温度(C)和催化剂用量(相对于原料L-LA的摩尔量)(D)为主要因素设计4因素3水平的正交实验表(见表1)。

表1 $L_9(3^4)$ 正交实验表的设计Table 1 Design of orthogonal table $L_9(3^4)$

Factors	Level 1	Level 2	Level 3
A: 微波功率(W)	30	45	60
B: 辐照时间(min)	15	30	45
C: 反应温度(°C)	90	100	110
D: 催化剂用量(摩尔分数,%)	0.05	0.10	0.15

按正交实验所得的最佳实验条件,按 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 为 40:1、20:1、10:1 和 5:1 投料,制备不同组成的端炔基修饰的聚乳酸。对聚合物的结构与性能进行分析表征。

2.4 结构表征与性能测试

2.4.1 红外光谱(FT-IR)

采用德国 Bruker 公司 EQUINOX55 型傅立叶变换红外光谱仪,在硅片上涂膜制样,氯仿为溶剂。

2.4.2 X射线衍射(XRD)

采用 Dmax-1200 型 X 射线衍射仪,扫描范围为 $5 \sim 55^\circ(2\theta)$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$;管电流为 20mA,管电压为 40kV。试样放置样品槽中,聚合物试样压成薄片后进行测试。

2.4.3 氢核磁共振谱($^1\text{H NMR}$)

使用德国 Bruker 公司 AVANCE AV400 型核磁共振仪,以四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂。

2.4.4 DSC 分析

用德国 NETZSCH 公司 DSC-204 型差式扫描量热仪测定样品的 DSC 曲线。加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛($40\text{mL}/\text{min}$),试样质量 $7 \sim 9\text{mg}$,一次升温范围为 $25 \sim 120^\circ\text{C}$,2次升温范围为 $-30 \sim 200^\circ\text{C}$,取 2 次升温曲线。

2.4.5 分子量测定

采用美国 Waters Breeze 凝胶色谱仪(GPC),聚苯乙烯(PS)为标样,THF 为洗脱剂,洗脱速率 $1\text{mL}/\text{min}$,测试温度 40°C 。

3 结果与讨论

3.1 聚合条件的优化

设计 $L_9(3^4)$ 正交实验表,以产物的产率为主要评价指标,用直观分析法对端炔基修饰的聚乳酸的微波合成正交实验数据进行处理,结果见表2。

R 值为各因素影响产物产率大小的权重,由表2可知, R 的顺序为: $C > A > B > D$,优化条件为 $C_3A_2B_3D_2$,即反应温度为 110°C ,微波功率 45W,辐照

时间 45min,催化剂用量 0.1%。

表2 反应条件对聚合产物产率的影响

Table 2 The effects of reaction conditions on the polymer yield

No	A	B	C	D	Field(%)
1	30	15	100	0.15	38.37
2	30	30	110	0.05	58.00
3	30	45	90	0.10	19.92
4	45	15	110	0.10	82.16
5	45	30	90	0.15	37.20
6	45	45	100	0.05	89.43
7	60	15	90	0.05	0
8	60	30	100	0.10	58.70
9	60	45	110	0.15	68.47
K_1	42.39	40.17	19.05	49.14	
K_2	69.59	51.30	62.16	53.61	
K_3	38.78	59.29	69.53	48.01	
R	0.308	0.191	0.505	0.056	

结果表明温度对聚合有显著影响,当温度为 110°C 时产物的产率最高,因为较高的温度有利于 L-丙交酯的开环聚合,但由于炔丙醇的沸点只有 115°C ,温度设置不能过高。微波功率也是影响聚合的一个重要因素,适当提高微波功率,有利于聚合反应,产物的产率上升,当功率为 45W 时,产物的产率达到最高,但微波功率过高时,丙交酯均聚和聚乳酸断链较严重,产物的产率反而下降,并且伴随着产物颜色变深。聚合时间对产物产率也有一定影响,适当延长反应时间,有利于单体的转化,聚合物产率提高,在设定的时间范围,当聚合时间达 45min 时,产物的产率最高。催化剂用量对聚合反应的影响很少,这与之前的研究结果相一致^[14],即以 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 为催化剂,小分子炔丙醇为共引发剂引发 L-丙交酯开环聚合,聚合产物的产率基本上通过控制原料投料比进行控制,改变催化剂的用量主要影响聚合反应的速率,对产物产率影响不大。基于以上分析,确定了最佳聚合条件如下:反应温度 110°C ,微波功率 45W,辐照时间 45min,催化剂用量 0.1%。同时,鉴于炔丙醇的沸点较低,为了降低聚合过程中因炔丙醇的挥发损失而导致聚合物的实际组成与按投料比计算的理论组成相差太大,实验采取的是程序控温,首先控制在低于 110°C 的温度下反应一段时间,然后再升温到 110°C ,继续反应一段时间以提高单体转化率。

3.2 端炔基修饰的聚(L-丙交酯)的结构

图 1(a)~(d) 所示为在上述最佳聚合条件下,采用不同 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比所得端炔基修饰的 PLLA 的 IR 谱。图中 3000 和 2942cm^{-1} 处的吸收峰是 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1755cm^{-1} 处应为 PLLA 分子中酯羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰, 1265cm^{-1} 处为 C—C 的伸缩振动吸收峰, 1196cm^{-1} 则为 C—O 的伸缩振动吸收峰;而 3281 和 3524cm^{-1} 两处的小峰应该分别归属为炔基($\text{HC}\equiv\text{C}$)和末端羟基($-\text{OH}$)的

红外特征吸收峰,随 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比逐渐下降,端炔基修饰的 PLLA 分子中端炔基和端羟基的相对含量逐渐增加,对应 3281 和 3524cm^{-1} 两峰的强度逐渐增强。结果初步表明,本文在单模聚焦微波作用下,以辛酸亚锡为催化剂,炔丙醇为小分子引发剂引发 L-LA 开环聚合,成功制备了端炔基修饰的 PLLA,且端炔基修饰的 PLLA 的组成可通过改变 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比进行调控。

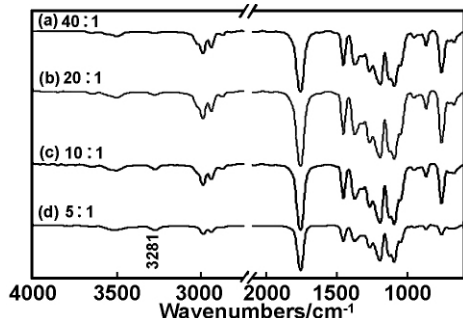


图1 采用不同投料比所得端炔基修饰的 PLLA 的 FT-IR 图

Fig 1 FT-IR spectra of alkyne terminated PLLA with various feed molar ratio

图2所示为采用不同 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比所得端炔基修饰的 PLLA 的 ^1H NMR 谱。图2各个质子峰的归属如下: δ 1.6 和 1.5 处的两峰对应于 PLLA 链段中和末端结构单元中的甲基的质子共振峰, δ 5.1 处则为 PLLA 链段中次甲基的质子共振峰,而 δ 4.4 处的对称四重小峰应为 PLLA 中末端结构单元中的

次甲基的质子共振峰。从图2还可观察到 δ 2.5 和 4.7 处两个小峰,且随着投料比中炔丙醇的相对含量逐渐增大(图2(a)~(d)),它们的相对强度逐渐增大,这两个小峰应该分别归属于炔丙基($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$)端基中 $\text{HC}\equiv\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{CH}_2-$ 的质子共振峰。

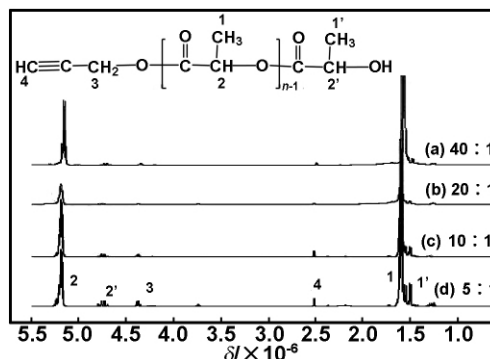


图2 采用不同投料比所得端炔基修饰的 PLLA 的 ^1H NMR 图

Fig 2 ^1H NMR spectra of alkyne terminated PLLA with various feed molar ratio

依据 δ 5.1 和 2.5 处两峰面积的积分强度,按照式(1)可以算出最终产物的数均分子量,结果见表3。

$$M_n = \left(\frac{A_2}{A_4} + 1 \right) \times 72 + 56 \quad (1)$$

式中, M_n 为端炔基修饰的 PLLA 的数据分子量; 56 为炔丙醇的数均分子量; 72 为 PLLA 中重复单元的摩尔质量。

表3 端炔基修饰的 PLLA 低聚物的分子量和聚合度

Table 3 The molecular weight and polymerization degree of alkyne terminated PLLA

$n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$	理论聚合度	理论分子量	^1H NMR		GPC		
			M_n	DP	M_n	DP	M_w/M_n
5: 1	10	776	1688.96	23.68	3324	45.39	1.61
10: 1	20	1560	2537.12	34.46	3303	45.10	1.34
20: 1	40	2936	2930.24	40.92	5948	81.83	2.21
40: 1	80	5816	6426.56	89.48	4953	68.01	1.92

表3结果显示,随着 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比逐渐增大,聚合产物的数均分子量基本上呈逐渐增加的趋势,说明聚合产物的数均分子量在一定程度上可以通过控制 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比来进行调控,但由于聚合过程中 L-丙交酯的均聚反应和小分子炔丙醇的挥发难以完全避免,聚合物的实际分子量与理论值存在一些差异。

图3所示为采用不同 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比所得端炔基修饰的 PLLA 的 XRD 曲线。由图3可见产物的特征结晶衍射峰,在 2θ 为 16.9° 处最强的衍射峰对应于 (020) 晶面,而 2θ 为 14.5° 、 19.37° 和 22.7° 处较强的衍射峰分别对应于 (101)、(023) 和 (121) 晶面。随着 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比的逐渐增大,各个衍射峰的位置和强度变化不大,表明端炔基的存在对 PL-

LA 结晶性能的影响不是很明显。

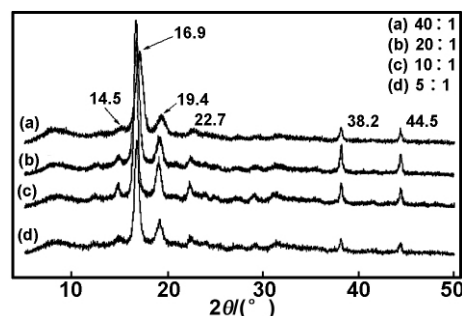


图3 采用不同投料比所得端炔基修饰的 PLLA 的 XRD 图

Fig 3 XRD patterns of alkyne terminated PLLA with various feed molar ratio

采用不同 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比所得端炔基修饰的 PLLA 的 DSC 曲线见图4。据文献报道,高分

子量的 PLLA 的熔点约为 177°C,由图 4 可知,端炔基修饰的 PLLA 的熔点偏低,当 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比由 40:1 降至 5:1 时,端炔基修饰的 PLLA 的熔点从 165°C 下降到 133°C。这是因为聚合物熔点受分子量影响很大,分子量越低,聚合物分子间的作用力就越弱,所以,本文合成的端炔基修饰的 PLLA 低聚物的熔点明显偏低,且随其分子量下降,产物的熔点下降。

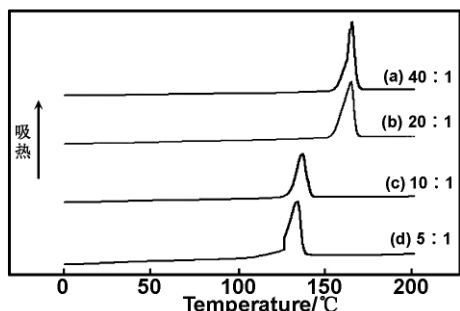


图 4 采用不同投料比所得端炔基修饰的 PLLA 的 DSC 图

Fig 4 DSC curves of alkyne terminated PLLA with various feed molar ratio

采用不同 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比所得端炔基修饰的 PLLA 的 GPC 曲线见图 5。图 5 示出 4 组聚合物的曲线均呈对称单峰,表明合成的端炔基修饰的 PLLA 经纯化后不存在 PLLA 均聚物,说明实验中 L-LA 基本上不发生均聚反应。据 GPC 结果得到端炔基修饰的 PLLA 的数均分子量、分子量分布和推算出的乳糖单元的平均聚合度见表 3。结果显示,产物的分子量随 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 投料比的增大基本上呈逐渐增大的趋势,但与核磁结果所得的分子量以及理论分子量存在一定的差异,特别是当产物的分子量较低时相差比较大,可能是由于所用的 GPC 仪器在测量较低分子量物质时的精确度不够,从而导致测试产物的分子量偏大。

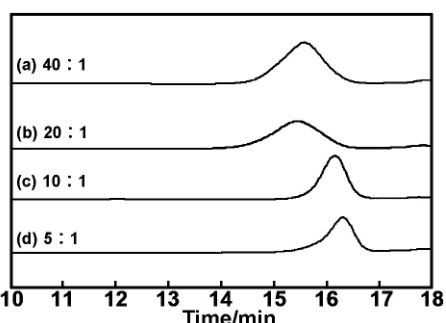


图 5 采用不同投料比所得端炔基修饰的 PLLA 的 GPC 曲线

Fig 5 GPC curves of alkyne terminated PLLA with various feed molar ratio

4 结 论

以辛酸亚锡为催化剂,炔丙醇为小分子引发剂引发 L-LA 开环聚合,成功合成了端炔基修饰的 PLLA,并且聚合产物的结构与性能可以通过改变 $n(\text{L-LA}) : n(\text{炔丙醇})$ 进行适当调控;下一步研究拟通过点击化学,

利用 PLLA 的端炔基引入各种生物活性大分子,赋予聚乳酸材料以生物功能性。

参考文献:

- [1] Joo-Eon P, Mitsugu T. Development and characterization of reinforced poly(L-lactide) scaffolds for bone tissue engineering [J]. *J Mater Sci Mater Med*, 2011, 22(5): 1171-1182.
- [2] 刘淑琼,肖秀峰,刘榕芳,等.热致相分离制备聚乳酸纳米纤维支架[J].*高等学校化学学报*, 2011, 32(2): 372-378.
- [3] Parrish B, Breitenkamp R B, Emrick T. PEG and peptide-grafted aliphatic polyesters by click chemistry [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(20): 7404-7410.
- [4] Parrish B, Emrick T. Aliphatic polyesters with pendant cyclopentene groups: controlled synthesis and conversion to polyester-graft-PEG copolymers [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(16): 5863-5865.
- [5] Eliska T, Stepan P, Ludka M, et al. Modification of polylactide surfaces with lactide-ethylene oxide functional block copolymers: accessibility of functional groups [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(1): 68-75.
- [6] Rostovtsev V V, Fokin V V, Sharpless K B, et al. A step-wise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2596-2599.
- [7] Himo F, Noodleman L, Sharpless K B, et al. Mechanisms of tetrazole formation by addition of azide to nitriles [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 12210-12216.
- [8] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2004-2021.
- [9] Binder W H, Sachsenhofer R. Click chemistry in polymer and materials science [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 15-54.
- [10] Bock V D, Perciaccante R, Jansen T P, et al. Click chemistry as a route to cyclic tetrapeptide analogues: synthesis of cyclo-[pro-val-ψ(triazole)-pro-tyr] [J]. *Org Lett*, 2006, 8(5): 919-922.
- [11] Noodleman L, Sharpless K B, Fokin V V, et al. Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles: DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 210-216.
- [12] 曾庆慧,罗丙红,杨媛,等.低温常压下高分子量左旋聚乳酸的微波合成及表征[J].*功能材料*, 2007, 38(6): 972-975.
- [13] Luo B H, Yang J, Zhao J H, et al. Rapid synthesis and characterization of chitosan-g-poly(D,L-lactide) copolymers using hydroxyethyl chitosan as macroinitiator under microwave irradiation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125: E125-E131.
- [14] 罗丙红,钟翠红,徐宠恩,等.单模聚焦微波辐射酶促合成 PLA-PEG-PLA 三嵌段共聚物[J].*功能材料*, 2011, 42(1): 21-24.
- [15] 何柱国,罗丙红,周长忍,等.微波辅助壳聚糖接枝聚乳酸共聚物的合成及表征[J].*应用化学*, 2009, 26(10): 1134-1138.

(下转第 1345 页)

- [12] Tien C P, Teng H. Polymer/graphite oxide composites as high-performance materials for electric double layer capacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 2414-2418.
- [13] Shen J F, Shi M, Li N, et al. Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite [J]. *Nano Res*, 2010, 3: 339-349.
- [14] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, et al. Raman spectroscopy in graphene [J]. *Physics Reports*, 2009, 473: 51-87.
- [15] Yang D X, Velamakanni A, Bozkulu G, et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy [J]. *Carbon* 2009, 47: 145-152.
- [16] 张利华, 关毅. 制备方法对石墨烯电化学性能的影响 [J]. *功能材料* 2012, 43(16): 2121-2125.

Synthesis and characterization of large-area graphene films

ZHAO Nan¹, YANG Juan¹, ZHOU Ya-zhou¹, ZHAO Deng-xiang²,
HAN Guo-qi², WANG Chao-zhi², CHENG Xiao-nong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Jingjiang, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A large-area of conductivity graphene film was produced through hydrogen heat-treat graphene oxide thin films which was prepared by filtering a graphene oxide (GO) sheet suspension through a membrane with an pore size of 25nm. The structure, morphology, composition and vibrational modes of the products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared absorbance spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy. The electrical properties of obtained graphene thin films were tested by Four-point probe. Results showed that most of the oxygen-containing groups were reduced in the hydrogen heat-treatment process. The average sheet resistance and film resistivity of the graphene film (GE) were $11.3\Omega/\square$, $0.6\Omega \cdot \text{cm}$, respectively.

Key words: graphene oxide; graphene film; hydrogen heat-treatment; vacuum filtration; electrical properties

(上接第 1341 页)

Synthesis and characterization of alkynyl terminated poly(L-lactide) under single-mode focus microwave radiation

XU Wan¹, LUO Bing-hong¹, LI Jian-hua¹, LI Cai-rong¹,
WEN Wei¹, ZHOU Chang-ren^{1,2}

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510630, China;

2. Engineering Research Center of Artificial Organs and Materials, Ministry of Education, Jinan University, Guangzhou 510630, China)

Abstract: Alkynyl terminated poly(L-lactide) was synthesized by the bulk ring-opening polymerization of L-lactide under single-mode focus microwave radiation using stannous octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) as a catalyst and propargyl alcohol as a co-initiator. The optimal synthesis conditions obtained by an orthogonal experiment were as follows: temperature of 110°C , microwave power of 45W, irradiation time of 45min and catalyst concentration of 0.1mol%. Furthermore, a series of alkynyl terminated poly(L-lactide) have been synthesized rapidly and efficiently by changing $n(\text{propargyl alcohol})/n(\text{L-lactide})$ feed ratio. The structure and properties of the product were studied by IR, $^1\text{H NMR}$, XRD, DSC and GPC. Results showed that the structure and properties of the alkynyl terminated poly(L-lactide) can be controlled by changing the $n(\text{propargyl alcohol})/n(\text{L-lactide})$ feed ratio, with the L-lactide content increased, the molecular weight and melting point increased.

Key words: poly(L-lactide); end-alkynyl modified; microwave synthesis; click chemistry