

## 聚 L-乳酸的合成与降解性能研究\*

张天骄<sup>1</sup>, 安文豪<sup>2</sup>, 金恒春<sup>3</sup>, 张宝<sup>4</sup>

(1. 北京服装学院 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中油吉林化建工程股份有限公司, 吉林 吉林 132021; 3. 中国石油 吉林石化北方矩醞工贸有限责任公司, 吉林 吉林 132021; 4. 中国石油吉林石化公司 化肥厂, 吉林 吉林 132021)

**摘要:** 将 L-丙交酯以辛酸亚锡为催化剂, 经开环聚合制备了聚 L-乳酸(PLLA)。通过正交试验分析了反应温度、聚合时间和催化剂用量等因素对产物相对分子质量的影响, 确定了最佳聚合条件: 聚合温度为 140, 聚合时间为 36 h, 催化剂质量分数为 0.02%, 这时聚乳酸的相对分子质量可达到  $2.2 \times 10^5$ 。研究了聚乳酸在 0~120 min 和 180~210 的条件下热降解后的相对分子质量与端羧基含量的变化。另外, 采用 FTIR、XRD 等测试手段研究了聚乳酸的结构。

**关键词:** 聚乳酸; 正交试验; 合成; 热降解

**中图分类号:** TQ 323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-3174(2008)02-0030-04

聚乳酸(PLA)是一种具有良好生物降解和生物相容性的合成高分子材料, 无毒, 无刺激性, 易被自然界中的多种微生物或动植物体内的酶分解代谢, 且强度高, 可塑性加工成型。与传统的性能稳定的高分子材料不同, 聚乳酸材料在使用到一定时间后逐渐降解, 并最终变成对人类、动植物和自然环境无害的水和二氧化碳。因此, 有关聚乳酸的研究一直是生物降解性高分子材料研究领域的热点<sup>[1,2]</sup>。随着人们对可持续发展观念的认可, 聚乳酸作为以可再生资源(农产品)为原料, 抛弃后可降解的新型高分子材料将会越来越多地被应用在包装领域, 以减少(最终杜绝)“白色污染”对地球环境造成的恶劣影响。聚乳酸的合成方法有乳酸直接缩聚法<sup>[3]</sup>和丙交酯开环聚合法两种<sup>[4]</sup>。目前乳酸直接缩聚法尚不能合成高分子质量的聚乳酸, 因此丙交酯开环法作为合成高分子质量聚乳酸的主要方法得到了广泛的研究。本文即采用丙交酯的开环聚合法合成聚乳酸, 通过正交实验分析了反应温度、聚合时间和催化剂用量等因素对产物分子量的综合影响, 确定了最佳聚合条件, 并对产物性能进行了研究。

收稿日期: 2007-11-12

作者简介: 张天骄(1972-), 女, 副教授, 博士, 主要从事高分子材料的合成与加工应用方面的研究工作, 已发表论文十余篇。

\*基金项目: 北京市教委科技发展计划项目资助(KM200410012007)

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

L-丙交酯(LLA): 聚合级, 济南健宝开元生物材料有限公司; 三氯甲烷: 分析纯, 北京化工厂; 甲醇: 分析纯, 北京化工厂; 辛酸亚锡: 分析纯, Alfa Aesar 公司。

### 1.2 聚 L-乳酸的合成

将精制后的 LLA 与一定比例的  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  置于充分干燥的安瓿瓶中, 在  $\text{N}_2$  保护下抽真空以除去溶剂及残留的水分。安瓿瓶在高真空下封管, 然后在一定温度的恒温箱中进行反应, 达到设定的反应时间后取出, 加入三氯甲烷溶解。待其完全溶解后缓慢加入甲醇, 同时用玻璃棒不断搅拌, 有白色纤维状物析出。聚合物真空干燥至恒重。

### 1.3 产物表征

(1) 采用乌氏粘度法测定相对分子质量

以三氯甲烷为溶剂, 在 25 下测定聚乳酸的相对分子质量。

$$[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} M^{0.73}$$

(2) 红外光谱

采用美国 Nicolet-380 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行聚乳酸的红外光谱测定。

(3) X 射线衍射

采用日本岛津公司生产的 XRD-7000 测定聚

乳酸的聚集态结构。仪器的主要技术参数:额定电压 40 kV,额定电流 30 mA;金属靶为 Cu;扫描速度为 6.000 0 (°/min),扫描方式为连续扫描。

1.4 聚乳酸热降解性能的测定

(1) 取一定量的 PLLA 薄膜放入安瓿瓶中,在真空条件下进行熔封,然后分别置于 180、190、200、210 的恒温烘箱中停留一定时间,对热处理前后的各试样测定特性粘数,并计算相对分子质量。

(2) 用 50 mL 三氯甲烷溶解 0.1 g 经 200、20 min、60 min、120 min 热处理过的聚乳酸试样,然后测定溶液的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 聚 L-乳酸的合成

为了研究丙交酯聚合过程中各种因素——聚合温度、聚合时间和催化剂用量对聚合产物相对分子质量的影响,以便获得最佳反应条件,本实验采用正交试验的方法,设计了一个 3 因素 4 水平的实验[L<sub>16</sub>(4<sup>3</sup>)](不考虑交互作用),如表 1 所示,正交实验结果见表 2。

表 1 开环聚合的因素水平表

| 水平 | 聚合温度/ | 聚合时间/h | w(催化剂)/% |
|----|-------|--------|----------|
| 1  | 120   | 12     | 0.03     |
| 2  | 130   | 24     | 0.06     |
| 3  | 140   | 36     | 0.09     |
| 4  | 150   | 48     | 0.12     |

表 2 正交实验方案及结果分析

| 编号             | 聚合温度 / | 聚合时间 /h | w(催化剂) / % | M × 10 <sup>-4</sup> |
|----------------|--------|---------|------------|----------------------|
| 1              | 1      | 1       | 1          | 5.3                  |
| 2              | 1      | 2       | 2          | 2.4                  |
| 3              | 1      | 3       | 3          | 9.7                  |
| 4              | 1      | 4       | 4          | 6.2                  |
| 5              | 2      | 2       | 4          | 15.3                 |
| 6              | 2      | 1       | 3          | 2.8                  |
| 7              | 2      | 4       | 2          | 14.7                 |
| 8              | 2      | 3       | 1          | 17.1                 |
| 9              | 3      | 3       | 2          | 16.5                 |
| 10             | 3      | 4       | 1          | 17.3                 |
| 11             | 3      | 1       | 4          | 12.7                 |
| 12             | 3      | 2       | 3          | 15.2                 |
| 13             | 4      | 4       | 3          | 5.6                  |
| 14             | 4      | 3       | 4          | 12.4                 |
| 15             | 4      | 2       | 1          | 8.8                  |
| 16             | 4      | 1       | 2          | 10.1                 |
| K <sub>1</sub> | 23.6   | 30.9    | 48.5       |                      |
| K <sub>2</sub> | 49.9   | 41.7    | 43.7       |                      |
| K <sub>3</sub> | 61.7   | 55.7    | 33.3       |                      |
| K <sub>4</sub> | 36.9   | 43.8    | 46.6       |                      |
| 极差 R           | 38.1   | 24.8    | 15.2       |                      |

从表 2 的正交实验分析结果可知,各个因素对聚乳酸相对分子质量影响的主次关系为:聚合温度 > 聚合时间 > 催化剂加入量,适宜聚合反应条件为:反应温度 140,聚合时间 36 h,催化剂的加入量 0.03%(质量分数)。从表 2 结果还可以看出,催化剂加入量增加时,聚乳酸相对分子质量下降。为了进一步确定最适宜的催化剂加入量,在 140、36 h 条件下考察了催化剂加入量对聚乳酸相对分子质量的影响,结果如图 1 所示。

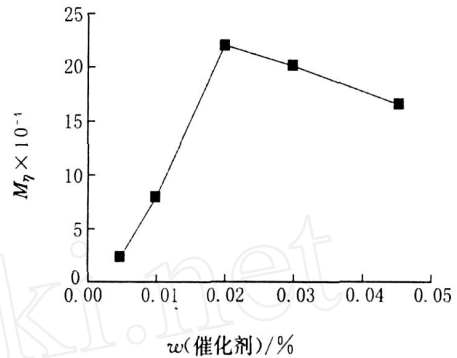


图 1 催化剂加入量对聚乳酸相对分子质量的影响

从图 1 中可以看出,随着催化剂用量增加,所得聚乳酸的粘均相对分子质量出现一个极大值。当催化剂质量分数小于 0.02% 时,随着催化剂用量增大,聚合物相对分子质量增加。这是因为当催化剂用量较少时,聚合速率较低,催化剂的催化作用对聚合反应起重要作用,因此随着催化剂用量增加,聚合物相对分子质量增大;但是当催化剂质量分数超过 0.02% 时,继续增加催化剂加入量,因形成的配位活性中心增多,导致聚乳酸相对分子质量反而降低。

2.2 聚乳酸的表征

图 2 为聚乳酸产物的红外光谱图。

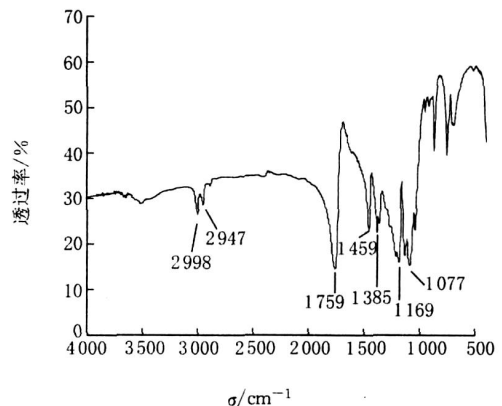


图 2 聚乳酸的红外光谱图(ATR 法)

由图 2 可以看出,在  $1\ 000 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  之间有 C—O—C 的对称与不对称伸缩振动峰,  $1\ 759\ \text{cm}^{-1}$  处强的吸收峰是羧基的特征吸收峰。在  $2\ 947\ \text{cm}^{-1}$ ,  $2\ 998\ \text{cm}^{-1}$  处有 C—H 伸缩振动峰, 在  $1\ 385\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 459\ \text{cm}^{-1}$  处有  $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  弯曲振动峰, 表明有甲基、次甲基存在。

图 3 是聚乳酸的 X 射线衍射图。由图 3 可以看出, 聚乳酸的两个主要衍射峰分别在  $16.8^\circ$ 、 $19.1^\circ$  出现, 表现出典型部分结晶聚合物的衍射特征。

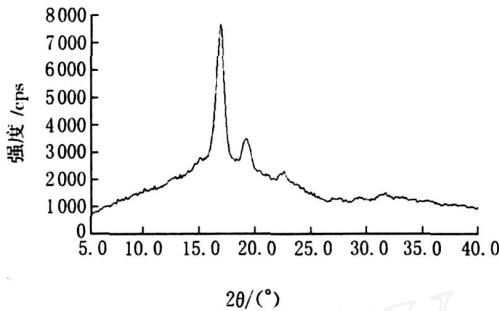


图 3 聚乳酸的 X 射线衍射图

### 2.3 聚乳酸的降解性能

#### 2.3.1 PLLA 的相对分子质量与降解时间的关系

图 4 是聚乳酸相对分子质量与热降解时间的关系曲线。由图 4 可以看出, 聚乳酸相对分子质量随降解时间的延长而变小。无论是在空气中还是在氮气中, 降解时间小于 40 min 时, 聚乳酸的相对分子质量下降速度很快, 超过 40 min 后聚乳酸相对分子质量下降速度逐渐减缓, 降解时间超过 100 min 时相对分子质量仍略微降低。另外, 聚乳酸相对分子质量随降解温度的提高而逐渐下降, 而且在 40 min 内降低幅度最大, 40 ~ 100 min 内相对分子质量降低幅度逐渐减缓, 降解时间超过 100 min 后降解温度对相对分子质量的降低影响不大。

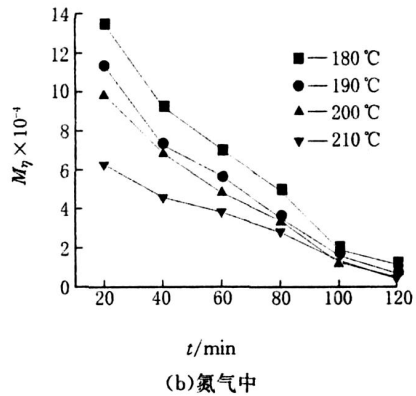
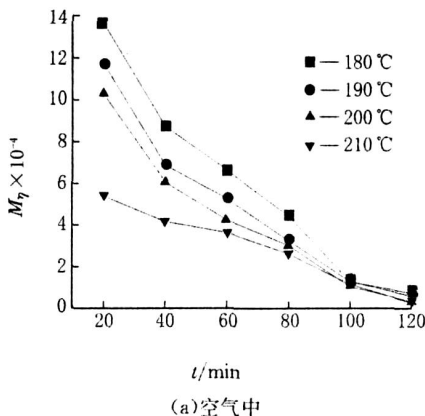


图 4 PLLA 分子量与热降解时间的关系曲线

#### 2.3.2 聚乳酸热降解前后 pH 值的变化

为了了解聚乳酸在热降解过程中端羧基含量的变化, 将经过不同热处理时间的聚乳酸薄膜配制成一定浓度的氯仿溶液, 然后测定了聚乳酸氯仿溶液的 pH 值, 结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 聚乳酸的酸性随着降解时间的延长而变强, 说明聚乳酸在降解过程中酯键断裂而导致羧基大量增加, 从而造成聚乳酸氯仿溶液 pH 值的减小。

表 3 降解时间对聚乳酸溶液酸性的影响<sup>1)</sup>

| 降解时间/min | pH 值 |      |
|----------|------|------|
|          | 空气中  | 氮气中  |
| 20       | 6.64 | 6.81 |
| 60       | 6.14 | 6.26 |
| 120      | 5.07 | 5.21 |

1) 降解温度为 200 。

## 3 结 论

(1) 不同因素对聚乳酸相对分子质量的影响差别很大, 影响最大的是聚合温度, 其次是聚合时间, 催化剂加入量对聚乳酸相对分子质量的影响最小。聚合温度为 140, 聚合时间为 36 h, 催化剂质量分数为 0.02 % 时, 聚乳酸的相对分子质量可达到  $2.2 \times 10^5$ 。

(2) 随着热降解温度的升高, 停留时间的延长, 聚 L-乳酸的相对分子质量逐渐下降, 在不同降解时间段内, 聚 L-乳酸的相对分子质量变化差异很大。

## 参 考 文 献:

[1] 史铁钧, 董智贤. 聚乳酸的性能、合成方法及应用[J]. 化工新型材料, 2001, 29 (5): 13 ~ 16.  
 [2] 李孝红, 袁明龙, 熊成东, 等. 聚乳酸及其共聚物的合成和在生物医学上的应用[J]. 高分子通报, 1999, (1): 24 ~ 32.

- [3] 谢吉星,杨荣杰.熔融缩聚法合成高分子量聚 L-乳酸[J].塑料,2006,3(5):43~46.
- [4] 娄玲,尹静波.L-丙交酯和聚 L-乳酸的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2003,19(2):72~75.

## Study on synthesis and heat degradation behavior of poly(L-lactide)

ZHANG Tian-jiao<sup>1</sup>, AN Wen-hao<sup>2</sup>, JIN Heng-chun<sup>3</sup>, ZHANG Bao-jun<sup>4</sup>

(1. Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Clothing Technology, Beijing 100029, China; 2. PetroChina Jilin Chemical Engineering & Construction Co., Ltd., Jilin 132021, China; 3. Beifang Jukun Industry & Trade Co., Ltd. of Jilin Chemical Co. Ltd., PetroChina, Jilin 132021, China; 4. The Fertilizer Factory of Jilin Petrochemical Co. Ltd., PetroChina, Jilin 132021, China)

**Abstract:** Poly (L-lactide) (PLLA) was prepared by ring-opening polymerization of L-lactide with catalyst stannous octanoate. The effects of catalyst, temperature and time of polymerization on molecular mass of product were researched by orthogonal test. The results indicated the best reaction condition, while the temperature is 140 °C, the catalyst amount is 0.02% (based on L-lactide) and the polymerization time is 36 hours, the molecular mass of obtained PLLA can be reached 220 000. The change of molecular weight and carboxy terminal group content were studied for polylactide at 0~120 min and 180~210 min. The structure of PLLA was studied by FTIR and XRD.

**Key words:** poly (L-lactide); orthogonal test; synthesis; heat degradation

### 简 讯

#### 可减轻轮胎质量的合成橡胶用催化剂

理化学研究所、普利司通、JSR 共同开发出了可在实际反应条件下合成顺式结构(CISSE)质量分数高达 99%的聚丁二烯(超高顺式 BR)的钌金属茂络合物催化剂。使用该催化剂,聚合活性提高且使用量仅为原来的 1/5 000。由于合成橡胶的耐久性提高,因此能够减轻轮胎的质量、改善车辆的燃效。

在轮胎原料——合成橡胶中,仅次于苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)的代表性原料是聚丁二烯(BR),特点是低温下具有柔软性、抗弯曲疲劳及磨损的耐久性出色。为了发挥这些特点,通常在合成时使用催化剂,使聚丁二烯发生反应来形成顺式结构。原来的 BR 的顺式结构质量分数在

92%~97%左右,不过最近的研究表明,在制造出质量分数接近 100%的超高顺式 BR 时,橡胶材料的耐久性得到了大幅提高。虽然原来可在实验室中制造出超高顺式 BR,不过在工业上几乎没有能够合成的技术实例,达到实用水平的可能性极低。

为了解决这一课题,此次利用钌金属茂络合物催化剂,以超高顺式 BR 的可实现性为目标,进行了共同研究。具体为,通过在分子级别分析钌金属茂络合物催化剂能够聚合超高顺式 BR 的原因,通过实验验证,设计出了新的催化剂。

此次开发的催化剂具有较高的聚合活性,能够使  $1 \times 10^7$  个丁二烯分子对络合物催化剂的 1 个钌原子发生反应,从而大幅减少催化剂的使用量。另外,即使在 70 °C 的高温下反应,也可合成顺式构造的质量分数高达 99%以上的 BR。

(张 岩)