

复合催化剂对聚乳酸熔融/固相聚合的影响

吴启凡, 杨友斌, 孙正谦, 郑红娟*

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要:使用氯化亚锡/对甲苯磺酸(SnCl_2/TSA)复合催化剂对聚乳酸熔融/固相聚合进行研究, 通过使用乌氏粘度法, 傅里叶变换红外光谱分析、差示扫描量热法对聚乳酸产品进行表征及分析。结果表明: 聚乳酸熔融聚合过程中, 使用的复合催化剂总含量为 0.6% (wt) (SnCl_2 和 TSA 分别为 0.3% (wt)), 能获得较高分子量的聚乳酸低聚物。使用单一组分 0.5wt% 的 SnCl_2 作催化剂, 以熔融聚合获得的低聚物为原料进行固相聚合后, 获得的聚乳酸粘均分子量是熔融聚合的 3.7 倍, 且其相对分子量能达到最大值。

关键词: 聚乳酸; 熔融聚合; 固相聚合; SnCl_2 ; TSA

引言

聚乳酸(PLA)又称聚丙交酯, 是一种重要的可完全生物降解半结晶聚酯, 其单体乳酸是由可再生资源淀粉经发酵得到, 且 PLA 在生物体内或自然界如光、微生物、水等条件下可逐渐分解, 最终生成无害的水和二氧化碳。无论是来源及降解均不会产生对环境有害的物质。所以, PLA 被认为是 21 世纪最具前途的可降解高分子材料^[1]。若找到简便且有效的合成方法, PLA 将可能代替不可降解的通用高分子材料应用于人们的日常生活中。

PLA 的合成方法有两种: 乳酸的直接缩聚和丙交酯(一种环状低聚物)的开环聚合。目前, PLA 主要的合成方法是丙交酯的开环聚合^[2]。其合成工艺是: 乳酸脱水合成低分子量的 PLA, 再高温裂解形成丙交酯, 将其提纯后, 加入催化剂经开环聚合合成 PLA。此过程中, 丙交酯的纯度是影响 PLA 分子量的主要原因。获得较纯的丙交酯主要通过重结晶的方式^[3], 导致成本较高、操作困难^[4]。直接缩聚法是乳酸通过分子间脱水缩合, 直接合成 PLA 的一种方法。直接缩聚既可通过熔融聚合的方式合成 PLA, 也可在有机溶剂(如二苯醚)中进行溶液聚合。相对于溶液聚合, 熔融聚合不需使用溶剂, 产物纯净且后处理简单^[5]。相对于开环聚合, 熔融聚合能减少溶剂消耗, 同时缩聚时仅使用了便宜的乳酸, 费用更低, 且产量高。

近年来熔融缩聚法合成 PLA 越发受到人们的关注。然而, 由于 PLA 的合成过程是一可逆过程, PLA 的分子量相对较低, 分布宽度较大^[6,7]。因此, 本研究在 PLA 进行熔融缩聚之后, 继而进行固相聚合。固相聚合是在熔融聚合的基础上, 使熔融聚合获得的聚乳酸进一步反应, 从而提高聚乳酸产品的分子量及热性能。因此, 如果条件控制得当, 固相聚合不仅能继承熔融聚合的优点, 而且能克服熔融聚合 PLA 分子量较低的缺点。但固相聚合过程中, 若催化剂用量、温度、聚合时间、压强等反应条件控制不当, 将会导致聚乳酸分子链的裂解, 使最终获得的聚乳酸分子量降低。

目前, 聚乳酸固相聚合研究报道较少^[8~10], 合成条件各异, 是一个有待我们去探索的具有潜力的领域。本研究分别对熔融聚合及固相聚合使用的复合催化剂用量进行探索, 寻找较优的催化剂配比来合成

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.03.011

收稿: 2015-08-09; 修回: 2015-11-06;

基金项目: 国家自然科学基金资助(21404032); 郑州市科技厅局自然科学基金项目(20140771); 河南省骨干教师资助项目(2014GGJS-062); 河南工业大学校基金项目(2014JCYJ13);

作者简介: 吴启凡(1994—), 男, 江西宜春人, 熔融缩聚法合成聚乳酸;

* 通讯联系人, E-mail: zhj6287@163.com.

相对分子量较高的 PLA。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

L-乳酸(Aladdin),上海晶纯生化科技股份有限公司;氯化亚锡(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;对甲苯磺酸(分析纯),天津市光复精细化工研究所;无水乙醇(分析纯),天津市富起化工有限公司;其它试剂均为天津市科密欧化学试剂有限公司生产的分析纯试剂。数显智能控温磁力搅拌器, SZCL-2A, 巩义市予华仪器有限责任公司;循环水式真空泵, SHZ-D(III), 河南省予华仪器有限公司;傅氏变换红外光谱仪, IRPESTIGE-21 (200VCG), 日本岛津公司;偏光显微镜, XSZ-H7, 重庆光电仪器总公司;差示扫描量热仪, 200F3, 德国耐驰公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 PLA 熔融聚合 (1)乳酸脱水预聚:将经 3Å 分子筛浸泡过的乳酸在常压 80℃~100℃下自催化反应 2h,生成分子量较低的聚合物,防止乳酸在减压条件下汽化。之后在减压 80℃~100℃下反应 2h。加入 3Å 分子筛浸泡 2h 后减压抽滤。在滤液即低分子量聚乳酸中加入无水硫酸钠干燥,抽滤,得到含水量较少的低分子量聚乳酸。

(2)PLA 熔融聚合:本实验采用阶梯升温^[11,12]的方法。在上述滤液中加入不同配比的氯化亚锡(SnCl₂)和对甲苯磺酸(TSA),在常压 120℃下反应 2h 后升至 140℃减压 4h,最后升至 160℃减压 16h。降至室温,得橙黄色固体。

(3)PLA 低聚物重结晶:用二氯甲烷溶解上述橙黄色固体,在搅拌的情况下加入二氯甲烷量 3~4 倍的无水乙醇,使 PLA 重结晶。重复 2~3 次,最后获得白色固体状 PLA 低聚物。将 PLA 低聚物置于真空干燥箱,在减压、75℃下干燥 24h。

1.2.2 PLA 固相聚合 将 PLA 低聚物碾磨成 80~100 目的颗粒。取一定量样品,加入不同配比的催化剂,在 100℃下减压预热 1h,再在减压 130℃下反应 12h。反应完成,以二氯甲烷为溶剂,无水乙醇为萃取剂,对 PLA 进行三次重结晶后减压干燥。最后进行相关检测。

2 聚乳酸性能表征

2.1 分子量的测定

粘度法:取 0.1gPLA 溶解于 50mL 四氢呋喃中,配成 PLA 溶液。在 25℃水浴中,用乌氏粘度计分别测四氢呋喃流下的时间 t_0 及 PLA 溶液流下的时间 t ,每种样品均测量三次,相差时间在 0.2s 之内,求平均值。分子量计算:由于流出时间 t 大于 100s,根据相对粘度的定义公式可推导出:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \approx \frac{t}{t_0} - 1$$

再由公式:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)}}{c}$$

$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha$$

可计算出特性粘度 $[\eta]$ 和粘均分子量 $\overline{M}$ 。

查阅文献^[13]得: $K=1.04 \times 10^{-4}$, $\alpha=0.75$ 。

2.2 红外测试

本实验采用 KBr 压片法,将干燥好的 PLA 低聚物与 KBr 碾磨并混合均匀,压片。将透明样品片置于波数在 4000cm⁻¹~400cm⁻¹的傅氏变换红外光谱仪内检测。根据 PLA 红外特征峰^[14~16]对 PLA 进行

分析。

2.3 DSC 测试

在样品皿内称取 10mg 左右试样置于差示扫描量热仪中,在 N₂ 气氛下,温度变化速率为 10℃/min。从 0℃ 升至 180℃,恒温 2min 除去热历史。接着降至 0℃ 获得结晶曲线,恒温 2min 后升至 180℃ 获得熔融曲线。DSC 曲线可得玻璃化转变温度 T_g , 熔融温度 T_m 。PLA 完全结晶的理论热焓^[17] 为 93J/g,通过以下公式可得产物结晶度:

$$X_c(\%) = \frac{\text{熔融峰面积} - \text{冷结晶峰面积}}{100\% \text{ 结晶材料的理论热焓}} \times 100\%$$

3 聚乳酸数据分析

3.1 复合催化剂对聚乳酸分子量的影响

3.1.1 不同催化剂比对熔融聚合过程聚乳酸分子量的影响 熔融聚合过程中,催化剂会同时对主、副反应起促进的作用。由图 1 可知,当催化剂总含量小于 0.6%(wt)时,催化合成占主要,分子量随催化剂含量的增加而增大。当大于 0.6%(wt)时,催化 PLA 降解的优势逐渐呈现,副反应速率随着催化剂含量的增加而增大,分子量不断减小,且降低速率较大。

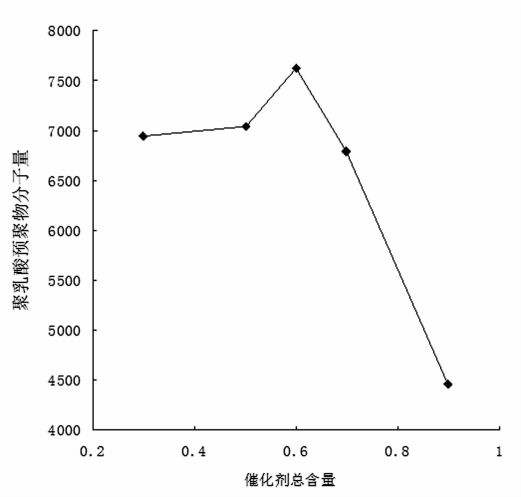


图 1 催化剂总量对聚乳酸低聚物分子量的影响

Figure 1 The effect of the total amount of catalyst on the molecular weight of PLA oligomer

研究表明,SnCl₂ 在 PLA 合成体系中的溶解性是影响其催化合成的重要因素。使用 SnCl₂ 和 TSA 复合催化体系,TSA 呈现酸性,产生的酸根离子有利于 SnCl₂ 的溶解^[18]。因此使用复合催化剂比使用单一组分催化剂催化 PLA 熔融聚合能够达到更好的效果。从图 2 可以看出,当 SnCl₂ 和 TSA 含量各为 0.3%(wt)时获得的 PLA 黏均分子量最大。

3.1.2 不同催化剂比对固相聚合过程聚乳酸分子量的影响 在固相聚合阶段,使用复合催化剂催化 PLA 低聚物合成出的 PLA 分子量均低于使用单一组分的 SnCl₂ 0.5%(wt)合成出的 PLA 分子量(18000),其值是固相聚合前 PLA 低聚物分子量(4800)的 3.7 倍。

在固相聚合阶段,残留的—OH 和—COOH 较少,合成速率不大,因此 SnCl₂ 和 TSA 复合催化剂只有少量作用于 PLA 的合成。而 TSA 的酸根离子能提高 SnCl₂ 在 PLA 中的溶解度,使能起作用的催化剂的量增大,大部分会促进 PLA 的热降解,导致分子量增加不大。但如果催化剂含量太少,则会导致 PLA 合成速率较慢,在一定时间内形成的分子量也较低。

3.2 聚乳酸红外分析

由图 4 可以看出,在 1755.24cm⁻¹处出现—C=O 吸收峰,且吸收峰较强。由于原料是乳酸,因此,

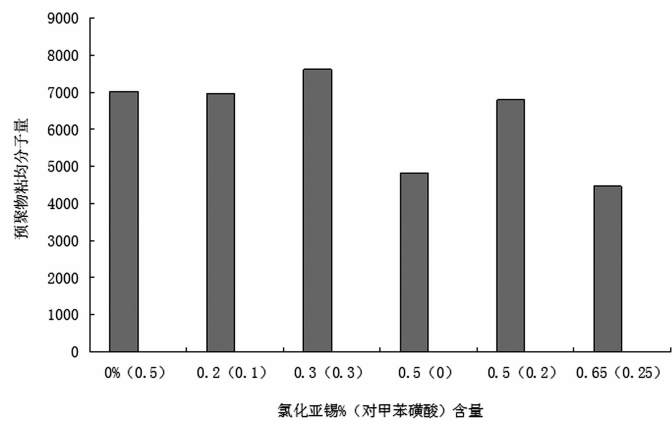


图 2 复合催化剂对聚乳酸低聚物分子量的影响

Figure 2 The effect of the complex catalytic system on the molecular weight of PLA oligomer

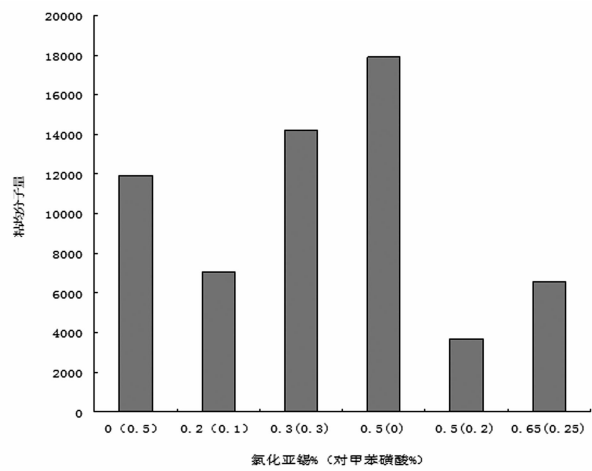


图 3 不同催化剂比对聚乳酸分子量影响

Figure 3 The effect of different catalyst ratio on the molecular weight of PLA

产品中的羰基可能是以下基团中含有的,包括羧基、醛基、酮基和酯基。由于在 $3300\sim2500\text{cm}^{-1}$ 附近未出现羧基的羟基峰;在 2720cm^{-1} 处未出现 —CHO 的 —C—H 峰;而酮基的 —C=O 对应的红外谱图峰值分别为 1675cm^{-1} (不饱和酮)、 1695cm^{-1} (芳香酮) 及 1715cm^{-1} (脂肪酮)。因此,在 1761.02cm^{-1} 出现的 —C=O 峰不是羧基、醛基和酮基,而是聚合物产品中有酯基产生。

在 2997.89cm^{-1} 处出现 —CH_3 吸收峰,在 1457.71cm^{-1} 处出现 —CH_3 弯曲振动峰,在 2947.25cm^{-1} 处出现 —C—H 吸收峰,说明产物中存在甲基及 —C—H 键。 $3000\sim3800\text{cm}^{-1}$ 处出现平缓的 —OH 吸收峰。 1097.02cm^{-1} 附近出现了乳酸不存在的较强的 C—O—C 伸缩震动峰。这一红外结果表明乳酸已发生反应,且端 —OH 基本反应完全,存在较少的乳酸小分子和水分子杂质,产物较纯净。

图 5 出现了一 CH_3 、 —C—H 和较平缓的 —OH 吸收峰,以及 —C=O 伸缩振动峰、 C—O—C 对称伸缩振动峰。因此,红外分析结果有酯基生成,表明有 PLA 存在。

图 6 中,曲线 2 在 2329.55cm^{-1} 处有比曲线 1 更强的峰,这个峰是羰基与亚甲基连接产生的红外吸收峰。在 3521.08cm^{-1} 处,曲线 2 的 —OH 吸收峰较弱。以上结果说明,虽然熔融聚合和固相聚合均有 PLA 生成,但固相聚合合成的 PLA 分子量更大且产物更纯。

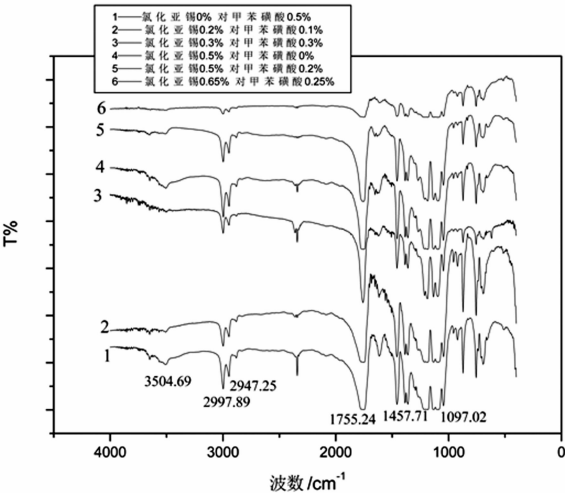


图 4 不同催化剂配比合成的聚乳酸低聚物红外谱图

Figure 4 The infrared spectrogram of PLA oligomer by synthesized via different catalyst ratio

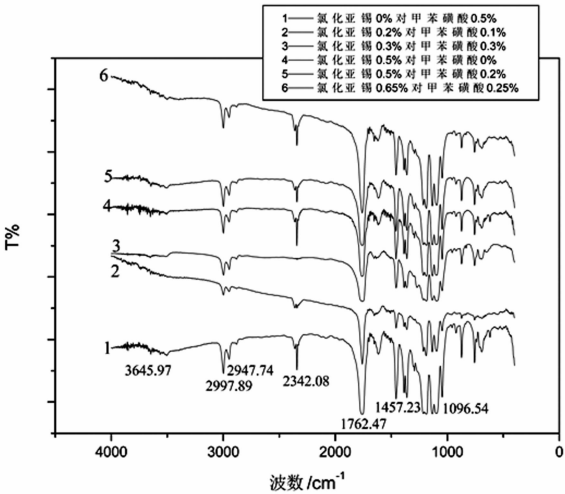


图 5 不同催化剂配比合成的聚乳酸红外谱图

Figure 5 The infrared spectrogram of PLA by synthesized with different catalyst ratio

3.3 聚乳酸 DSC 分析

采用 DSC 对聚乳酸低聚物的 T_g 、 T_m 、结晶度、结晶能力和结晶速率进行分析,表征不同催化剂含量合成的聚乳酸低聚物的热力学行为。

通过图 7、图 8 可获得聚乳酸低聚物的热力学参数,如表 1 所示。

表 1 聚乳酸低聚物的热力学参数

Table 1 The thermodynamic parameters of PLA oligomer

序号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$	$\overline{M}$
3	50.4	135.8	2.5	7600
6	54.2	141.6	13.4	4500

3 代表 SnCl_2 、TSA 含量为 0.3%(wt)、0.3%(wt)合成的聚乳酸低聚物;6 代表 SnCl_2 、TSA 含量为 0.65%(wt)、0.25%(wt)合成的聚乳酸低聚物。

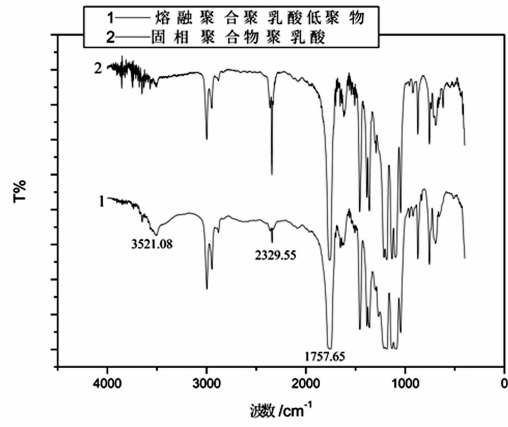


图 6 SnCl_2 含量为 0.5% (wt) 催化熔融聚合及固相聚合合成的产物红外谱图
Figure 6 The infrared spectrogram of product by synthesized with 0.5% (wt) SnCl_2

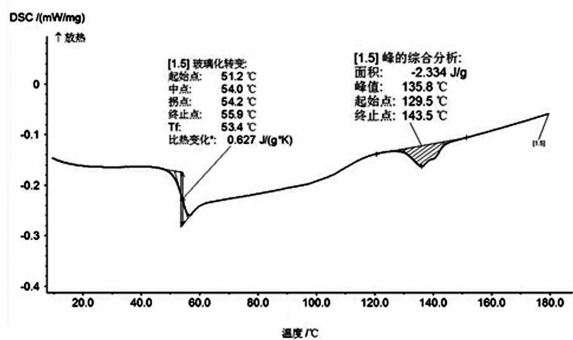


图 7 SnCl_2 、TSA 含量为 0.3% (wt)、0.3% (wt) 合成的聚乳酸低聚物升温段 DSC 曲线
Figure 7 The DSC curve of PLA oligomer by synthesized with 0.3% (wt) SnCl_2 and TSA 0.3% (wt)

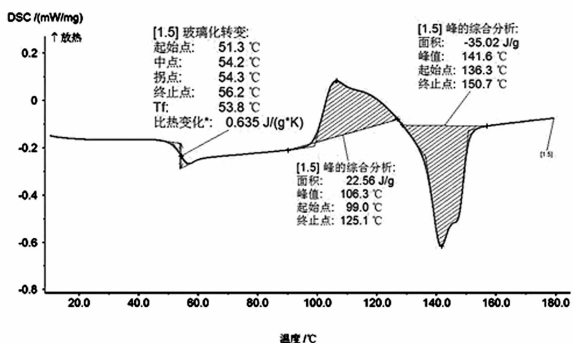


图 8 SnCl_2 、TSA 含量为 0.65% (wt)、0.25% (wt) 合成的聚乳酸低聚物升温段 DSC 曲线
Figure 8 The DSC curve of PLA oligomer by synthesized with 0.65% (wt) SnCl_2 and TSA 0.25% (wt)

由表 1 知试样 6 的 T_g 和 T_m 均高于试样 3。对于同一结晶组分,当熔融温度越高,熔融峰面积越大,结晶越完善。分子量越小,分子运动能力越大,排入晶格可能性越大,结晶能力越强,结晶度较高。试样 6 结晶度大于试样 3 验证了 6 试样的分子量低于 3 试样的分子量。所以, SnCl_2 、TSA 含量为 0.3% (wt)、0.3% (wt) 催化合成的 PLA 低聚物的分子量高。

通过图 9 和图 10 复合催化剂 SnCl_2 、TSA 含量为 0.5% (wt)、0% (wt) 和 0.5% (wt)、0.2% (wt) 催化固相聚合合成的 PLA 升温段 DSC 曲线,可获得 PLA 低聚物的热力学参数,如表 2 所示。

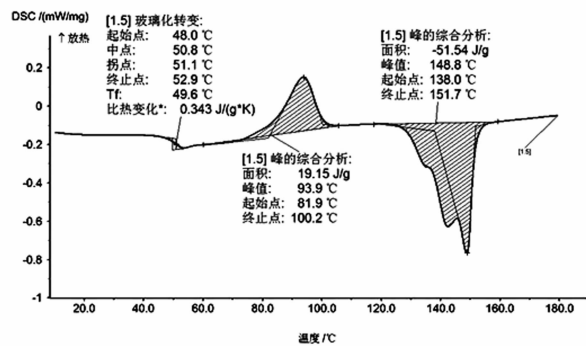


图 9 SnCl₂ 0.5%(wt)催化合成的聚乳酸升温段 DSC 曲线

Figure 9 The DSC curve of PLA by synthesized with 0.5%(wt) SnCl₂

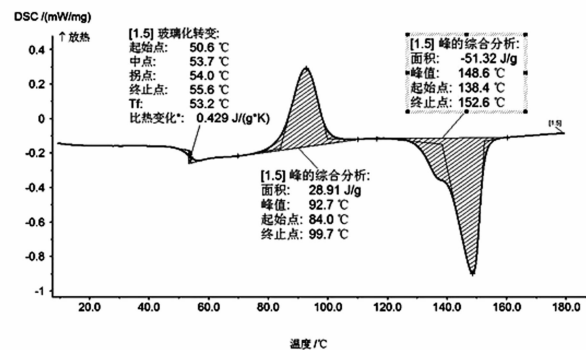


图 10 SnCl₂ 0.5%(wt)、TSA 0.2%(wt)催化合成的聚乳酸升温段 DSC 曲线

Figure 10 The DSC curve of PLA by synthesized with 0.5%(wt) SnCl₂ and TSA 0.2%(wt)

表 2 聚乳酸的热力学参数

Table 2 The thermodynamic parameters of PLA oligomer

序号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_{mc}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{mc}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{cc}/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$	$\overline{M}_\eta$
3'	50.8	148.8	93.9	86.3	62.5	43.1	4.538	18000
5'	53.7	148.6	92.7	82.0	66.6	39	7.531	3700

3' 代表 SnCl₂ 0.5%(wt)催化合成的聚乳酸;5' 代表 SnCl₂ 0.5%(wt)、TSA 0.2%(wt)催化合成的聚乳酸。

由表 2 可知,由于 PLA 分子量不断增大,但同时链段排入晶格内的阻力变大,结晶速率变小,结晶度降低。因此,固相聚合后的 PLA 分子量相差较大,但 T_m 和 T_g 相差不大。5' 组分的 ΔT_{cc} 较小,说明其结晶能力强,在稍高 T_g 的温度下便可结晶,再次表明其分子量低,分子链运动越容易,结晶能力强。因此,在固相聚合阶段使用单组份催化剂 0.5%(wt)的 SnCl₂ 可极大地增加 PLA 的分子量,但对 T_g 及 T_m 影响不大。

4 结论

- (1)使用复合催化剂,TSA 的酸根离子可增大氯化钾亚锡的溶解度,达到更好的催化效果,当复合催化剂使用总量为 0.6%(wt)(SnCl₂ 和 TSA 各 0.3%(wt))时,催化效果最佳,获得的 PLA 低聚物分子量最大;
- (2)在固相聚合阶段,使用单一组分催化剂 0.5%(wt)的 SnCl₂ 的催化效果高于复合催化剂,合成的 PLA 分子量最高,是固相聚合前 PLA 低聚物的 3.7 倍。

参考文献:

- [1] Paul M A, Delcourt C, Alexandre M, Degee P, Monteverde F, Dubois P. *Polymer*, 2005, 87(3): 535~542.
- [2] 胡建军. 化工进展, 2012, 31(12): 2724~2735.
- [3] Dubois P, Zhang J X, Jerome R, et al. *Polymer*, 1994, 35(23): 4995~5004.
- [4] Han D K, Hubbell J A. *Macromol*, 1996, 29(8): 5233~5235.
- [5] TUOMINEN J. *Macromol*, 2000, 33 (10): 3530~3535.
- [6] KLEIN E J. BP, 779291[P]. 1957-07-01.
- [7] 吕莉, 丁晓慧, 林国良. 厦门大学学报, 2013, 52(5): 655~659.
- [8] 杨青芳, 张爱军, 梁建锋, 叶佳佳. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(2): 17~21.
- [9] 周正发, 徐卫兵, 黄国庆, 任凤梅. 上海塑料, 2008, 2: 5~7.
- [10] 侯文婷. 熔融/固相缩聚合成 L-聚乳酸. 上海: 华东理工大学硕士学位论文, 2011.
- [11] 兰平, 徐旭凡. 江南大学学报(自然科学版), 2005, 4 (5): 535~540.
- [12] 任杰, 王秦峰, 张乃文. 塑料工业, 2004, 32(5): 1~4.
- [13] 由英才, 鲁格, 申玉辉 等. 中国生物医学工程学报, 1985, 4(4): 243~243.
- [14] 肖猷, 沈贤德, 李硅, 刘夫臣. 塑料, 2009, 38(5): 46~47.
- [15] 董团瑞, 叶文婷 等. 陕西师范大学学报自然科学版, 2010, 38(2): 50~53.
- [16] Agarwal M, Koelling K W, Chalmers J J. *Biotechnol Progr*, 1998, 14(3): 517~526.
- [17] Fischer E W, Sterzel H J, Wegner G. *Colloid Polym Sci*, 1973, 251(11): 980~990.
- [18] Tsuji H, Mmuaratsu H. *Polym Degrad Stab*, 2001, 71(1): 403~413.

Influences of Complex Catalytic System on the Synthesis of Poly(lactic acid) through Melt-solid Polycondensation

WU Qi-fan, YANG You-bing, SUN Zheng-qian, ZHENG Hong-juan*

(School of Material Science & Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Lactic acid was catalyzed by the complex catalytic system of SnCl_2 and TSA to study the influence on the Synthesis of PLA through Melt-solid Polycondensation, and the products of the polymer were characterized by Ubbelohde viscosity-average molecular, Fourier Transform infrared spectroscopy and Differential scanning calorimeter method. The results show that: The high molecular weight of PLA oligomer could be obtained, when the total content of composite catalyst is 0.6% (wt) (SnCl_2 and TSA all were 0.3% (wt)). When solid polymerization was carried out with a single component catalyst of 0.5% (wt) SnCl_2 , the viscosity average molecular weight of the solid phase were increased to 3.7 times as compared with the melt polymerization. the molecular of PLA, which synthesize by solid polymerization, can reach the maximum value as well.

Key words: PLA; Melt polycondensation; Solid polycondensation; SnCl_2 ; TSA