

L-聚乳酸固相缩聚的工艺研究

侯文婷, 唐颂超*, 蒲文亮, 徐会军

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海市先进聚合物材料重点实验室, 上海 200237)

摘要:以 L-乳酸单体为原料, 采用复合催化剂通过直接熔融法合成低聚左旋聚乳酸(PLLA), 然后分段控温进行固相缩聚(SSP)。对固相缩聚的工艺条件进行了详细的研究。采用粘度法和凝胶渗透色谱法(GPC)对固相缩聚产物 PLLA 的特性粘数($[\eta]$)和分子量进行了表征。用差示扫描量热(DSC)研究了固相缩聚产物的熔融行为和结晶度。结果表明: 绝对压力 80 Pa 下, 先在 105℃ 下结晶 2.5 h, 再升温至 145℃ 反应 35 h, 得到聚乳酸的重均分子量为 42.6 万, 达到固相缩聚反应前的 36 倍; 熔点达 189.6℃, 结晶度为 69.25%, 高分子量聚乳酸的成功制备为其工业化生产的新方法提供了方向。

关键词: L-聚乳酸; 固相缩聚; 生物降解材料

聚乳酸是一种新型可生物降解材料。近 10 年来, 聚乳酸发展迅速, 国内外关于聚乳酸的文献和专利有 16000 多篇, 生产厂家也在不断增加, 美国 Nature Works LLC 公司拥有年产 14 万吨的生产能力, 是目前全球最大的聚乳酸生产厂家^[1,2], 国内也已建成聚乳酸生产线。工业化生产的实现使其具有良好的应用前景, 在当今强调低碳环保的环境下, 聚乳酸的研究更加受到重视。

聚乳酸合成方法主要有丙交酯开环法和直接聚合法。目前工业化生产的聚乳酸都是通过丙交酯开环法制备的, 该方法虽可以合成高分子量聚乳酸, 但其工艺冗长, 成本高昂。直接聚合法工艺相对简单, 其中溶液聚合, 是采用高沸点溶剂的共沸工艺合成较高分子量的聚乳酸^[3], 但由于后期溶剂处理和回收困难, 同样成本较高, 不适宜工业化生产。近年来, 国内外已有采用直接熔融缩聚法合成重均分子量达到 10 万的聚乳酸的研究报道, 该法工艺简单, 成本较低。但是由于长时间高温反应, 变色和副反应等问题致使分子量很难达进一步提高, 且产物收率也不高。近年来国内外有采用固相缩聚的研究报道, 该技术解决了熔融缩聚后期的变色和降解等问题, 但目前工艺条件还不够成熟, 产物分子量也不高^[4~10]。固相缩聚的影响因素很多, 其中预聚物的分子量及其颗粒尺寸对提高产物分子量也是重要因素, 但相关文献较少涉及。但低成本、高收率使得固相缩聚将成为工业化生产聚乳酸的有力竞争方法。

本文以熔融缩聚制备聚乳酸的方法^[11]合成高收率、不同分子量的聚乳酸为预聚体, 进一步进行固相缩聚, 对固相缩聚的各种影响因素进行了详细的研究, 对工艺条件进行优化, 为高分子量聚乳酸工业化生产的新方法提供方向。

1 实验部分

1.1 实验试剂

L-乳酸(LA): 工业级, 江西省科院; 二水合氯化亚锡: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 对甲苯磺酸(TSA): 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 三氯甲烷: 分析纯, 上海化学试剂有限公司; 三氯甲烷: 色谱级, 美国 Baker 公司。

1.2 聚乳酸的制备

预聚物的制备: 采用熔融缩聚的方法^[11], 制备高收率具有不同分子量的聚乳酸, 作为固相缩聚的预聚物。

基金项目:上海市重点学科和重点实验室项目资助(B502;08DZ2230500);

作者简介:侯文婷(1987—), 女, 安徽人, 硕士生, 主要从事聚乳酸的合成与改性研究; E-mail: houwenting17@126.com;

* **通讯联系人:** E-mail: schtang@ecust.edu.cn.

固相缩聚:用粉碎机将所得白色预聚物粉碎,用分样筛得到各种大小颗粒均匀的聚乳酸,真空烘箱中干燥 8h,分别称取 0.2g 左右于真空多歧管连接的若干支安瓿管中,于 80Pa 下,分段控温升温至 125℃~155℃,反应 0~50h 进行固相聚合。反应结束后,进行相对分子质量测定和热性能的表征。

1.3 表征

1.3.1 特性粘数($[\eta]$) 通过直径为 0.49mm 乌氏粘度计,三氯甲烷为溶剂,测得聚乳酸的特性粘数 $[\eta]$ ^[12]。

1.3.2 凝胶渗透色谱(GPC) 采用美国 Waters 公司 GPC 1515 型凝胶渗透色谱仪测定固相产物的分子量;测试条件为:溶剂,色谱级三氯甲烷;流速,1mL/min;试样量,100 μ L;柱温度,35℃。

1.3.3 DSC 测试 采用德国 NETZSCH 公司 DSC200F3 型差示量热分析仪分析固相产物的热性能和结晶性能。气氛为高纯氮,升速率温为 10℃/min。由公式 $X_{c,PLA}(\%) = 100\Delta H/\Delta H_m^0$ 计算聚乳酸的结晶度。式中 ΔH_m^0 是聚乳酸 100%结晶的熔融焓,为 135J/g^[10]。

2 结果与讨论

2.1 固相缩聚产物聚乳酸特性粘数的影响因素

2.1.1 预处理时间对预聚物的影响 预聚物 PLLA 的分子量分布较宽,结晶度低,在固相反应温度下容易熔融粘结成团,使副产物和小分子向颗粒表面扩散的路程变长,不利于下一步固相反应的进行。通常对预聚物进行预处理,即在预聚物结晶温度附近进行结晶。随着结晶的进行,结晶程度得到完善,催化剂和末端基容易在无定型区聚集,有利于发生反应。

图 1 为预聚物特性粘数和熔点随结晶时间的变化曲线。可以看出,随结晶时间的增加,预聚物的特性粘数略有下降;预聚物的 DSC 曲线呈现双熔融峰,以第一个峰的熔点(T_{m1})进行比较, T_{m1} 较预处理前有一定程度的提高,结晶时间超过 2h, T_{m1} 出现平缓 and 下降趋势。这是由于预聚物分子量分布较宽,在低温下进行结晶可以使大分子链重新排列,即低分子量预聚物的结晶完善,有利于末端基在无定型区发生反应。综合特性粘数和 T_{m1} 确定结晶时间 2.5h。

2.1.2 预处理温度 图 2 为聚乳酸的特性粘数与预处理温度的关系曲线。可以看出,在 75~105℃ 范围内,随着预处理温度的提高,固相产物聚乳酸的特性粘数和 T_m 都呈现增加的趋势。这主要是由于预处理温度的升高使得预聚物中更多的低分子量部分发生分子链重排和增长。预处理后预聚物的熔点较高,有利于固相缩聚的进一步进行。预处理温度超过 105℃,长时间反应会出现反应物粘结成团,使副产物扩散路程变短,影响其排出,不利于分子量的提高,故本文选择 105℃ 为预处理温度。

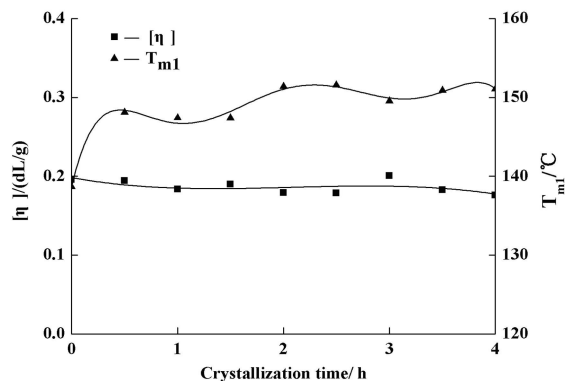


图 1 预处理时间对预聚物特性粘数和熔点的影响
Figure 1 Intrinsic viscosity and melting points (T_{m1}) of prepolymer for different crystallization time(40~60 mesh, 105℃)

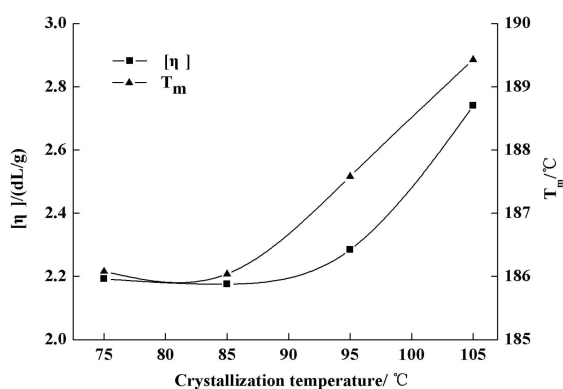


图 2 预处理温度对 PLLA 特性粘数和熔点的影响
Figure 2 Intrinsic viscosity and melting points of prepolymer for different crystallization temperature (40~60 mesh, crystallization 2.5h, 145℃ SSP 35h)

2.1.3 反应时间 图3为聚乳酸的特性粘数与固相缩聚反应时间的关系曲线。由图可看出,特性粘数随反应时间的延长先增加后降低。这是由于固相缩聚中存在高扩散阻力和链段运动的限制,在聚合过程初期,低聚物端基的浓度较大,链增长反应起主导作用,因此特性粘数随反应时间增长不断增加;而在反应后期,随着反应体系中端基浓度的不断降低,链增长速率随之下降,热降解反应却在上升。当聚乳酸相对分子质量达到一定值时,降解反应占了主导地位,反而使聚乳酸的特性粘数下降。

2.1.4 反应温度 反应温度是固相缩聚反应中重要的影响因素,可能影响反应过程导致控制机理的改变^[13]。反应温度需足够高以满足链增长,但太高则会导致部分样品熔融粘结、环化以及其它副反应的发生。

表1为不同反应温度得到固相产物聚乳酸的特性粘数。可以看出,固相产物的特性粘数随着反应温度的提高先增大后降低。这是由于随着反应温度的增加,末端基链段活性高,可以有效碰撞反应而有利于固相反应的进行。但是当温度过高,长时间反应随着降解反应以及粒子熔融粘结反而使产物分子量降低。由于预处理后预聚物的起始熔融温度为150℃,选择固相反应温度为145℃。

表1 反应温度对 PLLA 特性粘数的影响

Table 1 Intrinsic viscosity of PLLA for different reaction temperature (40~60 mesh, 105℃ crystallization 2.5h, 125~150℃ SSP 35 h)

样品号	反应温度/℃	$[\eta]/(\text{dL/g})$
1	125	0.79
2	135	1.97
3	145	2.74
4	150	2.35

表2 颗粒尺寸对 PLLA 特性粘数的影响

Table 2 Intrinsic viscosity of PLLA for particle size (105℃ crystallization 2.5 h, 145℃ SSP 35 h)

样品号	颗粒尺寸/目	$[\eta]/(\text{dL/g})$
1	<10	2.20
2	10~20	2.59
3	20~40	2.62
4	40~60	2.74
5	60~80	1.97
6	80~100	2.25

2.1.5 预聚物的颗粒尺寸 由表2和图3可以看出,固相产物的特性粘数随着预聚物颗粒尺寸的减小先增加后降低。固相反应有两种速度控制机理:如果化学反应控制是速度控制机理,则 PLLA 预聚物颗粒尺寸对反应速度没有影响;如果副产物向颗粒表面的扩散是速度控制机理,则随着颗粒尺寸的增加,扩散线路长度增加,总的反应速度将降低。颗粒尺寸在10~60目的预聚物预处理后无定型区较多,有利于末端基的反应和小分子的排出。当颗粒为60~100目时,固体颗粒尺寸太小,预处理时传热较快,结晶完全,颗粒堆积密实且长时间高温反应容易粘结,不利于副产物的排除,使得产物特性粘数较低。本实验中

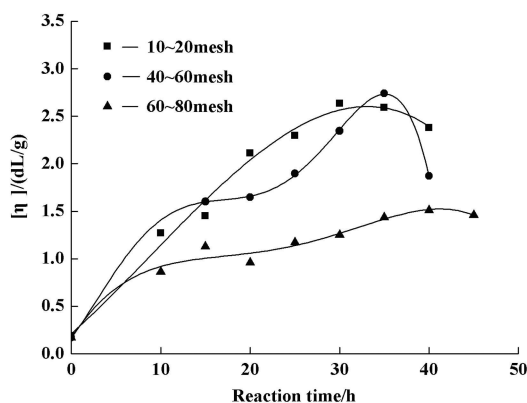


图3 反应时间对 PLLA 特性粘数的影响

Figure 3 Intrinsic viscosity of PLLA for different reaction time (10~20, 40~60, 60~80 mesh, 105℃ crystallization 2.5h, 145℃ SSP 0~45h)

是副产物的扩散为控制机理。

2.1.6 预聚物的分子量 图4为不同特性粘数的预聚物固相缩聚得到 PLLA 的 $[\eta]$ 与反应时间的关系曲线。可以看出,固相产物的 $[\eta]$ 都随着反应时间的增加而增大。预聚物 $[\eta]$ 在 0.23~0.67dL/g 内,固相产物的 $[\eta]$ 随预聚物 $[\eta]$ 的增加而增大。但预聚物 $[\eta]$ 为 0.18dL/g 时,其反应速率大于其它预聚物。这可由固相聚合反应分两个阶段来解释,第一阶段末端基可以不需要扩散就很容易互相反应,在这个阶段预聚物分子量越低,末端基浓度越高,则反应速率越快;第二阶段,当分子量达到一定程度,末端基的扩散受到限制,则预聚物分子量越高越有利于固相缩聚的进行。本文选择特性粘数 $[\eta]$ 为 0.18dL/g,由 GPC 测得 $M_w = 1.18 \times 10^4$ 的预聚物进行固相反应。反应 35 h 后,GPC 测其固相产物 M_w 为 4.26×10^5 ,达到固相反应前的 36 倍。

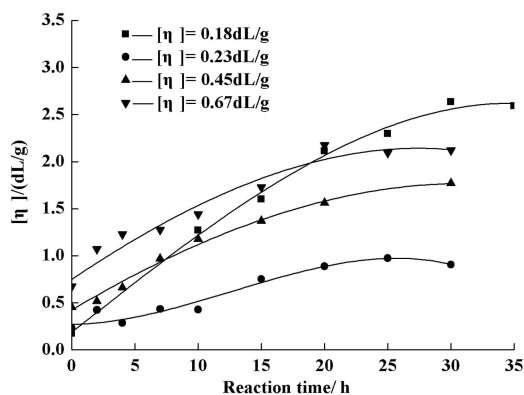


图4 预聚物特性粘数对 PLLA 固相缩聚的影响

Figure 4 The effect of intrinsic viscosity on the progress of solid-state polymerization at 145°C (40~60 mesh, 105°C crystallization 2.5 h, 145°C SSP 0~30 h)

表3 不同反应时间 PLLA 的熔点 (T_m) 和结晶度 (X_c)

Table 3 Melting points (T_m) and crystallization (X_c) of PLLA for different reaction time

样品号	反应时间/h	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
1	0	154.9	58.25	43.15
2	10	184.7	84.58	62.65
3	25	187.4	84.27	62.43
4	30	189.6	91.59	67.84
5	35	189.4	93.49	69.25
6	40	183.9	80.46	59.6

2.2 PLLA 的热性能和结晶性能

图5为固相缩聚聚乳酸熔点和结晶度与反应时间的关系曲线。由图可看出,固相缩聚 PLLA 的熔点和结晶度都随反应时间的延长先增加后降低。这是由于当聚合物在无定型区域时,大分子末端基在半结晶聚合物的整个基体中随机分布。当聚乳酸预处理时大分子末端基重新排列,使无定型区的大分子末端基浓度增加,此时聚乳酸的固相反应速率增大。但是当结晶度高到一定程度,单个的微晶逐渐生长为球晶,结晶相的尺寸增大,导致副产物扩散通道变少。因此,开始反应时,随着预聚物的结晶,固相缩聚的反应速率增大;但当固相反应时间太长,大尺寸的晶体限制了副产物的排出反而使固相速率降低。

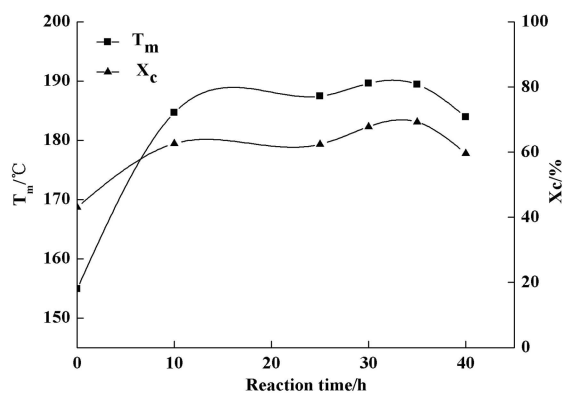


图5 反应时间对 PLLA 的熔点 (T_m) 和结晶度 (X_c) 的影响

Figure 5 Melting points (T_m) and crystallization (X_c) of PLLA for different reaction time (40~60 mesh, 105°C crystallization 2.5 h, 145°C SSP 0~40 h)

3 结论

通过分段控温固相缩聚可使熔融缩聚的聚乳酸分子量得到大幅度提高,反应物不变色,熔点也有明

显提高。

选择颗粒尺寸为 40~60 目, M_w 为 1.18×10^4 的预聚物, 绝对压力 80Pa 下, 先在 105℃ 下结晶 2.5h, 再升温至 145℃ 反应 35h, 得到固相产物 M_w 为 4.26×10^5 , 达到固相反应前的 36 倍, 熔点达 189.6℃, 结晶度为 69.25%。高分子量聚乳酸的获得对聚乳酸工业化生产的新方法具有一定的意义。

参考文献:

- [1] Nampoothiri K M, Nair N R, John R P. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 8493~8501.
- [2] Maharana T, Mohanty B, Negi Y S. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(1): 99~124.
- [3] 黎莉, 唐颂超, 王庆海, 潘泳康, 王婷兰. 华东理工大学学报: 自然科学报, 2006, 32(6): 672~675.
- [4] Wu L B, Hou H B. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115: 702~708.
- [5] Moon S I, Lee C W, Taniguchi I, Miyamoto M, Kimura Y. *Polymer*, 2001, 42(11): 5059~5062.
- [6] Takaoka, Asai K, Momoko. Japanese, JP 2010024375. 20080722.
- [7] 朱可新, 郭晓, 夏天成, 王枫, 何勇. 中国, CN 101497688A. 20090805.
- [8] Fukushima K, Furuhashi Y, Sogo K, Miura S, Kimura Y. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 21~29.
- [9] 汪朝阳, 赵耀明, 麦杭珍, 王浚. 材料科学与工程, 2002, 20(3): 404~406.
- [10] Xu H, Luo M H, Yu M H, Teng C Q, Xie S, J. *Macromol Sci, Part B: Phys*, 2006, 45(4): 681~687.
- [11] 唐颂超, 印培民, 王庆海, 蒲文亮, 侯文婷. 中国, CN101735429A. 20100616.
- [12] Carlotta D. *J Polym Environ*, 2001, 9(2): 63~84.
- [13] Vouyiouka S N, Karakatsani E K, Papaspyrides C D. *Prog Polym Sci*, 2005, 30: 10~37.

Study on Technology of Poly(L-lactic acid) via Solid-state Polymerization

HOU Wen-ting, TANG Song-chao, PU Wen-liang, XU Hui-jun

(Key Laboratory for Advanced Polymer Materials of Shanghai, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Starting from L-lactic acid, poly(L-lactic acid) with low polymerization degree was first synthesized through direct melt polycondensation with composite catalyst. Then PLLA with higher molecular weight was obtained by solid-state polymerization with different temperature controlling. The conditions of solid-state polymerization were especially studied. Viscosity measurements and gel permeation chromatography (GPC) were used to measure intrinsic viscosity and molecular weight of resulting PLLA polymers, respectively. The differential scanning calorimetry (DSC) was used to characterize the melt properties and crystallinity of PLLA. The results showed that under absolute pressure 80 Pa with subsection temperature controlling (first at 105℃ for 2.5h, then at 145℃ for 35h, the molecular weight (M_w) of PLLA is 426,000, which is 36 times higher than that of PLLA first prepared by melt polycondensation. The T_m and crystallinity (X_c) are 189.6℃ and 69.25%, respectively. Preparation of high molecular weight polylactic acid provides direction for its industrial production of the new method.

Key words: L-Lactic acid; Solid-state polymerization; Biodegradable material