

生物可降解材料聚乳酸的制备及其经济价值

李淑慧 徐 栋 杨树荣 (兰州助剂厂有限责任公司, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 近年来, 我国的科技水平已经达到了比较发达的水平, 在分子工程领域, 聚乳酸具备良好的生物相容性、生物可降解性等优势, 在诞生以来受到各国相关科学领域的广泛关注。但是其制备方式存在一定的难点, 需要充分考量其综合性能与经济成本。本文通过对相关文献、实验进行查阅, 完成了关于生物可降解材料聚乳酸的制备实验, 并通过结果分析对其性能进行了研究, 最后对产物聚乳酸的经济价值进行了分析。希望本文的研究内容能够为我国材料工程领域的发展提供一定理论指导。

关键词: 材料工程; 生物可降解; 聚乳酸; 制备实验; 经济价值

0 引言

聚乳酸 (Poly lactic acid PLA), 又称聚丙交酯, 属于典型的人工合成产物。1913 年, 由法国科学家通过缩聚的方式对其进行了首次合成, 但是这种合成方式所生成的聚乳酸质量较差, 存在产量低、分子量小、力学性能差等特点, 在当时并未受到足够高的重视。1932 年, 华莱士在前者研究的基础上发明了再邮寄溶剂、真空状态下的聚乳酸合成技术, 并在之后被相关领域的专家学者不断优化。1987 年, Cargill 食品公司开始投资研发全新的聚乳酸制造过程, 极大的推动了聚乳酸的工业化发展进程。

聚乳酸的物理性能包括:

①密度: $1.25\sim 1.28\text{g/cm}^3$; ②熔点: 176°C ; ③特性粘度: $0.2\sim 0.8\text{dL/g}$; ④玻璃化转变温度: $60\sim 65^\circ\text{C}$; ⑤传热系数: $0.025\lambda\text{ (w/m}\cdot\text{k)}$ 。

1 生物可降解材料聚乳酸的制备实验

1.1 实验准备

本文所采取的生物可降解材料聚乳酸制备流程需要首先对材料、设备等内容进行选择。

1.1.1 材料准备的具体内容

①L-乳酸, 其光学纯度为 97%, 化学纯度为 96%, 含水量为 12%; ②辛酸亚锡, 其纯度为 95%; ③去离子水; ④三氯甲烷; ⑤工业酒精; ⑥乙酸乙酯; ⑦精馏甲苯。

1.1.2 仪器设备准备的具体内容

①凝胶渗透色谱仪, 型号为 HLC-8320; ②数字式自动旋光仪, 型号为 WZZ-3; ③微量水分测定仪, 型号为 SF101; ④全自动红外光谱仪, 型号为 VERTEX70; ⑤差示扫描量热仪, 型号为 DSC-204F1; ⑥ X 射线衍射仪, 型号为 ADVANCE-D8X; ⑦电子拉力试验机, 型号为 Z005。

1.2 实验流程

本文的具体实验流程如下:

1.2.1 L-丙交酯合成

在该流程中, 本次试验选择减压法作为 L-丙交酯合成的主要方式。首先, 将一定量的 L-乳酸加入到三口烧瓶中, 并在氮气的保护下对温度进行调整, 即缓慢升温至 110°C 。当温度上升至标准温度之后, 保持常温常压, 对乳酸进行脱水, 当脱水几近完成之后, 再对温度进行提升, 提升至 150°C 左右, 此时, 接入辛酸亚锡, 并加大压强以加快反应完成速度, 当全部生成水脱出之后, 快速将温度升高至 180°C , 同时加大压强, 此时, 低聚物就会发生裂解反应, 生成 L-丙交酯。

1.2.2 L-丙交酯的纯化

本节需要对在上一环节中的产物——L-丙交酯进行纯化处理。首先, 技术人员需要对 L-丙交酯进行水解处理, 将其置放于烧杯中, 并按照比例加入去离子水, 在常温下进行搅拌、抽滤、脱水处理, 在脱水工作完成之后, 需要在真空环境下对材料进行干燥。其次, 在原材料足够干燥之后, 应当将其放置在实验烧杯中, 按照既定比例加入重结晶溶剂乙酸乙酯, 在一定温度的条件下进行搅拌, 直到丙交酯完全溶解在试剂中为止。最后, 将溶解后的溶剂放在冰箱中进行冷却, 当溶液完全结晶之后, 应当对其进行真空干燥, 为了保证纯度, 重结晶程序应当重复三次。

1.2.3 L-丙交酯开环聚合

本环节需要对上一环节的产物——L-丙交酯放置在烧瓶中, 并加入一定比例的催化剂, 烧瓶内部应该保证完全干燥, 并封管, 保证管内处在真空环境下, 对烧瓶进行恒温油浴, 温度应当控制在 $130^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 的区间范围内。等待反应结束后, 技术人员应当用氯

仿将产物进行溶解,并对其进行抽滤,当基本处理完成之后,应当对其进行真空干燥。

1.2.4 表征

本环节主要是对丙交酯各种具体属性进行测试。首先,在光学纯度方面,技术人员需要配置 9.0mg/ml 的丙交酯、乙酸乙酯溶液与 PLA 的氯仿溶液,在常温环境下采用数字式自动旋光仪对该溶液的比旋光度进行测定。其次,在丙交酯的水分含量方面,技术人员应当采用上文中展示的 SF101 微量水分测定仪对其进行处理。再次,在粘度方面,技术人员应当采用乌氏粘度计对聚合物的分子量进行测定。再次,在 GPC 方面,技术人员应当采用上文中提出的凝胶渗透色谱仪对其重均分子量、数均分子量、分子分布量进行测定。再次,在 FTIR 方面,技术人员应当采用上文中提到的 VERTEX70 型号全自动红外光谱仪对其进行测定,具体测定对象为氯仿溶解后的样品,并对其进行 KBr 涂膜处理。再次,在 DSC 方面,技术人员应当采用上文中提到的型号为 DSC-204F1 差示扫描量热仪进行测定。在 XRD 方面,需要采用上文提到的型号为 ADVANCE-D8XX 射线衍射仪进行测定,具体扫描范围应该限制在 5° - 40° 。最后,在拉伸性能方面,技术人员应当将 PLLA 溶解在氯仿中,并将完全挥发后的膜型产物制成哑铃状、厚度为 0.15mm 的小条,并在上文中提到的型号为 Z005 电子拉力试验机上进行测试,将机器的预载与测试速度分别调整到 0.1N 与 10mm/min。

2 生物可降解材料聚乳酸的制备实验的结果分析

2.1 L- 乳酸合成 L- 丙交酯

L- 乳酸合成 L- 丙交酯的方程式具体表现为:

$$m_2 = \frac{m_1 \times 144.125}{2 \times 90.08}$$

$$m_3 = \frac{m_1 \times 18.015}{90.08}$$

在上式中, m_1 指的是乳酸质量, m_2 指的是生成丙交酯的理论值, m_3 指的是生成水的理论值。在实践中,丙交酯的粗产率可以表示为 m_1/m_2 。在实际的化学反应过程中,丙交酯的粗产率数值与催化剂的整体含量密切相关,在实验中,当催化剂的用量为 0.25% 时,丙交酯的粗产率达到了最高的水平,为 98.5%。

2.2 L- 丙交酯合成 PLLA

在本次实验中,L- 丙交酯合成 PLLA 需要采用一定浓度的催化剂,在实践中,催化剂用量、聚合温度、

聚合时间三个主要因素都会对 PLA 的造成一定影响,随着催化剂用量、温度、聚合时间三个数据指标的上升,PLA 的粘均分子量与产量均呈现出先增大后减小的趋势。其中,催化剂用量过多的情况下很容易导致活性点增长单体数目的减少,最终仅仅能够引发部分单体出现聚合反应。其次,当温度升高达到一定标准之后,PLA 将会产生热降解反应,最终影响其粘均分子量。最后,当聚合时间过长时,聚合所产生的 PLA 又会在温度影响下产生一定程度的降解,最终导致粘均分子量不升反降。

2.3 产物表征

2.3.1 L- 丙交酯和 PLLA 的结构表征

在本次实验中,丙交酯已经开环聚合形成了 PLA 的链状结构,并在 756cm 处形成了强烈的吸收峰。同时,通过全自动红外光谱仪对其进行处理之后可以发现,PLA 的聚合机理为典型的开环聚合。

2.3.2 GPC 分析

通过对不同聚合时间的 PLLA 的 GPC 测试可知,当聚合时间在 36h 时,我们所得到的 PLA 重均分子量达到了 2190000g/mol,分子量分布均在 2.6 左右,整体分布呈现较窄的特征。

2.3.3 DSC 分析

在 DSC 测试过程中,笔者发现,PLLA 的玻璃化转变温度在 60℃ 左右,熔点在 170℃ 左右,这一数据表明 PLLA 具备无定形区与结晶区,随着分子量的增高,PLLA 的熔点、结晶温度这两个数值并没有发生较为明显的变化,同时,在粘均分子量出现变化(增长)的同时,PLLA 的结晶度也发生了单调下降的现象,这一现象表明,随着分子量的增长,PLLA 的凝聚态结构发生了变化。

2.3.4 XRD 分析

在 XRD 方面,通过 ADVANCE-D8XX 射线衍射仪进行测定之后,可以在图谱中发现两个较强的衍射峰,与相关文献中的测定结果存在较强的相似性。

2.3.5 拉伸性能分析

在拉伸性能测试过程中,重均分子量最低的 PLA,其拉断伸长率相对较小,而分子量最高的 PLLA 拉断伸长率增长了 20 倍以上,由此可见,分子量高的 PLA 的无定形区域比例增加,在力学性能方面表现为韧性增强。

3 生物可降解材料聚乳酸的制备经济价值分析

在实际工作情境中,生物可降解材料聚乳酸的制

备能够为相关企业带来相当高的经济价值。本文从以下几个方面对其经济价值进行分析:

3.1 应用范围

聚乳酸的应用范围相当广泛,在瓶子、杂货袋子、垃圾桶、工业鼓、纤维细丝、运输工具、窗户、挤压包装、管配件等方面都能够取代传统材料进行应用。

3.2 价格

在某些领域内,聚乳酸的性价比比传统材料更强,如工业鼓中取代铁、硬质包装中取代尿素、定向薄膜中取代玻璃纸等材料、电器用具中取代金属。

3.3 性能优势

在大多数领域内,相比于传统材料,聚乳酸普遍具备相当明显的性能优势。例如,在流体食品、桶、非食品包装薄膜的使用过程中,聚乳酸具备减少运输成本、稳定性强不生锈、能够有效防渗漏、颜色塑造效果更强等优势。其次,在充当家具填料、商业制冷材料、地毯衬底等材料的时,聚乳酸具备更好的耐燃性,且其质量明显更轻,还具备非常良好的透气性,在实践中,由聚乳酸材料制造而成的座椅受到了相关领域消费者的普遍欢迎。

3.4 市场接受度

近年来,在世界范围内,环保已经成为了经济发展过程中不可规避的热点课题,而生物可降解材料聚乳酸在实践中具备非常良好的环保性质。同时,中国拥有 14 亿人口,内部市场需求相当充足,同时,随着生物可降解材料聚乳酸制备技术的不断发展,该产品在价格上一定会具备更强的竞争力,进而在短期内实现非常明显的市场扩张。

3.5 发展预期

近年来,全球很多实验室都在探究生物可降解材料聚乳酸产品的全新制备方式,且成果迭出,发展速度令人欣喜。

4 结论

纵观全文,当前我国的科技水平已经达到了比较发达的水平,在分子化学领域,我国已经能够实现聚乳酸的高效制备。本文通过实验的方式,完成了高质量聚乳酸的制备活动,并对其各项属性进行了评估,发现其各项指标都能够达到较高水准。并进一步对生物可降解材料聚乳酸的制备经济价值进行了全面分析,最终发现该材料在应用范围、价格、性能、市场接受度、发展预期等方面都具备较强的优势。希望本文的研究内容能够为中国聚乳酸材料的发展提供一定

的理论支持。

参考文献:

- [1] 张涛,曹明,苗继斌,杨斌,黎欣,钱家盛,夏茹.成核剂与增容剂调控聚乳酸/聚丙烯复合材料的结晶与力学性能研究[J].应用化工,2016(2):1-6.
- [2] 叶喜葱,高琦,何恩义,杨超,欧阳宾,杨鹏,吴海华.熔融沉积成形锰锌铁氧体/聚乳酸复合材料的力学和吸波性能[J].复合材料学报,2018(12):1-14.
- [3] 任永琳,王达,刘合,等.聚乳酸水解机理及水解性能改进方法研究进展[J].石油化工,2017(22):1-11.
- [4] 王江华,尹东锋,滕勇,乌日开西·艾依提,王晓锋,马热艳木·艾尼,蒋厚峰,帕提古丽·艾合麦提,王晶.星点设计-效应面法优化万古霉素-聚富马酸丙二醇酯/聚乳酸-羟基乙酸共聚物微球的制备工艺[J].中国组织工程研究,2013(3):1-8.
- [5] 沈雪梅,等.静电喷雾法制备聚乳酸/布洛芬微球及其性能研究[J].中国塑料,2022,36(07):61-67.
- [6] 李守佳,罗春燕,陈卫星,方铭港,孙健鑫.氧化石墨接枝聚乙二醇对左旋聚乳酸结晶行为和热稳定性的影响[J].材料工程,2016(02):1-8.
- [7] 张瑾,王丽伟,王川,卢碧芸,王伟.分析聚乳酸/麦秸秆纤维复合材料力学及吸水性能[J].现代农业研究,2022,28(07):124-126.
- [8] 裴培,郁萌,邓晓玉,等.生物质材料增强聚乳酸基复合材料的研究进展[J].绿色包装,2022(07):15-18.
- [9] 朱留沙,严希康.生物可降解材料—聚乳酸的研究与开发进展[J].上海医药情报研究,1996(4):5.
- [10] 任杰,杨军,任天斌.生物可降解材料聚乳酸结晶行为研究进展[J].高分子通报,2006(12):6.
- [11] 王剑峰.生物可降解材料聚乳酸的研究进展[J].化学工程与装备,2010(7):3.
- [12] 汶少华.聚乳酸生物可降解材料填料复合改性研究进展[J].广州化工,2017,45(3):3.
- [13] 孙斌.生物可降解材料—聚乳酸及其共聚物的制备与性质研究[D].济南:山东师范大学,2015.
- [14] 葛岚.生物可降解材料乳酸共聚酯的合成及改性[D].上海:东华大学,2008.
- [15] 李晓丽,宋争荣.生物可降解聚乳酸复合材料研究进展[J].化学工程与装备,2015(8):2.
- [16] 马小惠,甄卫军,刘月娥.生物可降解聚乳酸/层状硅酸盐纳米复合材料的研究进展[J].硅酸盐通报,2021,26(3):506-513.