

技术进展

直接缩聚合成聚乳酸研究进展

周正发 袁茂全 邢云杰

(上海氯碱化工股份有限公司技术中心, 上海 200241)

摘要: 聚乳酸是一种性能优良的完全生物降解塑料, 产品价格高是其进入市场的重要障碍, 通过直接缩聚法有望能合成低成本的聚乳酸。综述了溶液缩聚及直接熔融缩聚、熔融缩聚-扩链、熔融缩聚-固相聚合合成聚乳酸的研究进展。展望了直接缩聚法合成聚乳酸的前景。

关键词: 聚乳酸; 乳酸; 直接缩聚; 合成

中图分类号: TQ225.4; O632

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)02-0008-03

Research progress in synthesis of poly(lactic acid) by direct polycondensation

ZHOU Zheng-fa, YUAN Mao-guan, XING Yun-jie

(Technical Center, Shanghai Chlor-alkali Chemical Limited Company, Shanghai 200241, China)

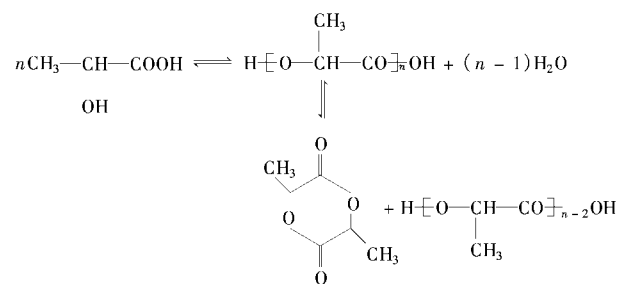
Abstract: Poly(lactic acid) as a completely biodegradable plastics has considerable properties, but the high prices prevent it from being used as normal materials. A low cost poly(lactic acid) may be synthesized by the direct polycondensation. The poly(lactic acid) synthesized by the solution polycondensation, direct melt polycondensation, melt polycondensation/chain extending and melt polycondensation/solid polymerization is reviewed. The development trends in this field are also predicted.

Key words: poly(lactic acid); lactic acid; direct polycondensation; synthesis

聚乳酸的合成原料乳酸可由淀粉等可再生资源发酵制备, 这方面的技术已相当成熟。由乳酸合成聚乳酸主要有两条途径: 开环聚合法和直接缩聚法。开环聚合法是先将乳酸缩聚为低聚物, 低聚物在高温、高真空等条件下发生分子内酯交换反应, 解聚为乳酸的环状二聚体——丙交酯, 丙交酯再开环聚合得到聚乳酸。此方法中要求高纯度的丙交酯, 通常采用重结晶法制备。该方法路线长, 工艺复杂, 导致聚乳酸的价格高, 难以与通用塑料竞争。直接缩聚法是由乳酸或其低聚物分子间脱水缩合聚合, 单体转化率高, 工艺简单, 能合成价格较低的聚乳酸, 但所得聚合物的分子质量较低, 如何提高聚合产物分子质量是关键。目前很多研究者正致力于此方面的研究。笔者就直接缩聚法合成聚乳酸的研究进展做一介绍。

1 直接缩聚原理

乳酸分子间脱水、酯化, 逐步缩合聚合为聚乳酸:



此反应体系中存在着游离乳酸、水、聚合物及副产物丙交酯间的复杂平衡, 因此, 依据反应条件的不同, 当某一反应达到平衡时, 聚合反应随之停止。要得到高分子质量的聚乳酸, 关键是从反应体系中及时移去游离的水分和反应生成的水分, 并抑制副反应丙交酯的形成速度, 同时兼顾随着反应的进行, 产品色泽加深问题。这方面的研究已经有了相当多的文献报道。

2 溶液缩聚

酯化反应常需在较高温度下进行, 溶液缩聚一般选择合适的高沸点溶剂与反应体系中的水分形成

共沸物,将水从反应体系中带出,保证反应向正方向进行。

Ajioka等^[1]采用3A分子筛环流溶剂,让副产物丙交酯等随溶剂返回反应体系,使反应向缩聚方向进行,最终溶剂的含水率低于3 mg/L,产物的相对分子质量达30万,能加工成具有足够强度与韧性的薄膜和模塑制品,所得聚乳酸的性能可与开环聚合法相媲美。Mitsui Toatsu化学公司利用此技术实现了聚乳酸的商品化生产。

Otera等^[2]利用Dean-Stark装置,十氢萘为溶剂,*L*-乳酸0.01%(摩尔分数)的1,3-二取代四丁基二亚锡氧环为催化剂,190℃,反应24 h,得到聚乳酸的重均相对分子质量(M_w)为78 000。同样条件下,以*D*-1,8-萘二烯为溶剂,170℃,反应24 h,聚乳酸的重均相对分子质量为40 000。他们认为催化剂表层的丁基基团阻止了水向催化剂心层具有重要催化作用的锡原子靠近,从而抑制了酯键断裂的副反应,得出1,3-二取代四丁基二亚锡氧环为乳酸缩聚反应的高效催化剂。

Akuts等^[3]以苯和二氯甲烷为带水剂及溶剂,室温反应24 h,分别加入缩合试剂1,1'-碳酰二咪唑、*N,N,N',N'*-四甲基氯甲咪氯化铵、*N,N'*-二环己基碳化二亚胺/4-二甲胺基吡啶,所得聚乳酸的相对分子质量分别为670、3 700、15 400,收率分别为16%、83%、89%。

Yamaoka等^[4]以二苯醚为溶剂,4-乙基己酸亚锡、氧化亚锡、锡粉等为催化剂,将数均相对分子质量(M_n)为280的*L*-乳酸低聚物与十二双酸和聚醚(氧乙烯与氧丙烯共聚物)共缩聚,发现氧化亚锡的催化效果最好,数均相对分子质量达50 000~60 000。随着分子链中聚醚成分增加,共聚物的柔软性增加,聚醚的质量分数大于35%后,共聚物呈现弹性体特征。

Ajioka等^[5]研究*L*-乳酸与乙醇酸或6-羟基己酸的共缩聚,二苯醚为溶剂,锡粉为催化剂,先用Dean-Stark装置共沸去水,再用3A分子筛环流溶剂。他们还研究了相似条件下*L*-乳酸预聚物与ε-己内酯、聚酯、乙基纤维素共聚,以及聚乳酸与聚酯的共混。得到重均相对分子质量为160 000,熔点为135℃的*L*-乳酸/乙醇酸共聚物;重均相对分子质量为120 000,玻璃化转变温度(T_g)为24℃的无定形*L*-乳酸/6-羟基己酸共聚物。聚乳酸与不同聚酯共聚物的透明性好,而相应的共混物不透明。聚乳酸与少量(质量分数为0.1%)乙基纤维素共聚后,

熔体强度可提高近10倍,能适合于制作发泡或吹塑产品。

王征等^[6-7]以二苯醚为溶剂,Zn、Sn、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 等为催化剂,发现分子筛直接加入反应体系中的效果比分子筛环流溶剂效果好。分子筛种类对反应的影响表明5A分子筛较理想,Sn粉催化效果最好,重均相对分子质量为3 585,产率94.6%。采用γ- Al_2O_3 负载催化剂后,聚合物的分子质量、产率提高,分子质量分散度降低。

3 熔融缩聚

溶液缩聚虽然能合成较高分子质量的聚乳酸,但后处理相对复杂,成本仍较高,而且聚合物中残留的溶剂难以除尽。由乳酸熔融缩聚有望能合成低成本的聚乳酸。

3.1 直接缩聚

Hiltunen等^[8]研究催化剂和反应条件对熔融缩聚合成低分子质量聚乳酸的影响,所用催化剂有 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 ZnCl_2 、 Sb_2O_3 、乙酰丙酮铝、辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、丁基锡和异丙醇钛。结果表明,硫酸的催化效果最好,聚乳酸的结晶度达50.6%,熔点164℃。随着反应温度升高,产物消旋化加剧。催化剂用量增加,聚乳酸的分子质量增大。聚乳酸的玻璃化转变温度随分子质量的增大而升高。

Moon等^[9]认为在*L*-乳酸聚合的初始阶段,*L*-乳酸及其低聚物含有端羟基和端羧基的比例高,反应体系的极性大,随着反应的进行,羟基与羧基缩合为极性小的酯基团,导致反应体系的极性减小,而反应体系极性的改变使得催化剂活性降低。他们以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,研究热稳定性好挥发性低的质子酸硼酸、磷酸、对甲苯磺酸对反应的影响,发现对甲苯磺酸的效果最好。对甲苯磺酸与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的用量为1:1(质量比),180℃,1 330 Pa,反应24 h。添加对甲苯磺酸后,聚乳酸的颜色由黑色蜡状变为白色纤维状,重均相对分子质量由40 000升至100 000,结晶度也增大。

Mai等^[10]研究了催化体系及反应条件对*L*-乳酸熔融缩聚的影响,当用 SnCl_2 为催化剂时,最佳反应条件为: SnCl_2 用量0.5%(质量分数),180℃,10 h,70 Pa,黏均相对分子质量(M_v)约11 000。

Japan Steel Works公司的专利^[11]报道,先在反应釜中将*L*-乳酸聚合成重均相对分子质量约44 000的预聚物,在反应中添加部分丙交酯以弥补由于抽真空而损失的丙交酯,使反应向缩合方向进行。再

将预聚物在双螺杆挤出机中缩聚,挤出机经特殊设计,料筒带有 5 个抽真空回流装置,抽去水分,而将反应生成的丙交酯或 *L*-乳酸低聚物回流入料筒中。最终经 T 型头直接制成薄膜制品。聚乳酸的重均相对分子质量达 10 0250 ~ 153 900,拉伸强度 15.5 ~ 25.7 MPa,伸长率 33% ~ 40%。

Keki 等^[12]采用微波辐射催化极性的 *DL*-乳酸缩合聚合,微波辐射 20 min 所得聚乳酸的分子质量与常规条件 100℃、24 h 的聚乳酸分子质量相当。微波辐射能在很大程度上缩短聚合时间,聚乳酸的相对分子质量为 500 ~ 2 000。

Fukuzaki 等^[13]研究了 200℃、无催化剂条件下 *L*-乳酸与 ϵ -己内酯的共聚,实际上是 *L*-乳酸与 ϵ -己内酯的水解产物 6-羟基己酸的共缩聚,共聚物的聚合度低于 *L*-乳酸和 ϵ -己内酯均聚物的聚合度,而共聚物体外(酶缓冲液)和体内(大鼠)的降解速度大于两均聚物。

3.2 缩聚-扩链

Woo 等^[14]利用不同催化剂先将 *L*-乳酸熔融缩聚成重均相对分子质量为 6 000 ~ 11 000 的低聚物,再利用 1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)扩链,聚乳酸的相对分子质量增加 2 ~ 7 倍,重均相对分子质量达 14 000 ~ 76 000。扩链时异氰酸酯基(—NCO)与羟基(—OH)的比例增加,产物的支化度和交联度增大。

Hiltunen 等^[15]系统地研究了乳酸的缩聚/扩链反应,*L*-乳酸与少量 1,4-丁二醇等二醇熔融缩合成带端羟基的预聚物,再以异氰酸酯扩链,考虑芳香族异氰酸酯扩链产物分解后的不安全性,主要选择脂肪族异氰酸酯。1,4-丁二醇用量增加,预聚物数均相对分子质量和重均相对分子质量降低。

当 *L*-乳酸与 1,4-二酚蒽醌等芳香族酚羟基共聚时^[16],预聚物分子链的刚性增加,分子结构的规整度增大,结晶度近 50%,分子质量也有所增加。利用不同的催化剂/二醇体系^[17],可以制备不同分子质量、玻璃化转变温度、结晶度的预聚物。预聚物中乳酸的质量分数小于 1%,丙交酯的质量分数小于 5.1%。

相对分子质量 3 000(¹³C-NMR 测试)的端羟基预聚物经 HDI 扩链^[18],HDI 用量和反应条件可以控制产物的分子质量、支化度和交联度。扩链产物的机械性能与丙交酯开环聚合物相当。数均相对分子质量 4 500 的端羟基预聚物经 HDI 扩链^[19],产物的性能与聚苯乙烯类似,拉伸强度 51 MPa,伸长率

3.4%,毛细管流变仪分析表明扩链产物适合于挤出和注射成型。

Hiltunen 等^[20]选择 HDI、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)扩链重均相对分子质量分别为 5 500、11 900、26 000 的带端羟基的乳酸预聚物。HMDI、IPDI 扩链产物的重均相对分子质量低于 50 000,且特别脆,只有 HDI 扩链产物的分子质量较高,重均相对分子质量达 20 万。—NCO 与 —OH 的摩尔比大于 1 或高温时反应,扩链产物支化度和交联度增加。

Borda 等^[21]用 MDI 和 TDI 扩链相对分子质量为 1 121 的乳酸预聚物,研究催化剂、反应时间、反应温度等的影响,扩链产物的相对分子质量低于 30 000。

3.3 缩聚-固相聚合

Moon 等^[22]利用 SnCl₂/对甲苯磺酸二元催化体系,将 *L*-乳酸缩合为重均相对分子质量 20 000 的预聚物,105℃ 预热处理 1 ~ 2 h,使预聚物结晶,达到在较高温度下不熔化,再于 150℃、70 Pa 条件下固相聚合 10 ~ 30 h。产物的结晶度和分子质量明显增大,聚乳酸的结晶度大于 50%,重均相对分子质量大于 50 万,与丙交酯开环聚合的聚 *L*-乳酸相当。在预聚物的结晶和固相聚合过程中,催化剂、单体以及聚合物的端基向非晶区集中,彼此相互接触而发生酯化反应,增长的聚合物链参与晶区/非晶区界面的结晶。当固相聚合时间超过 20 h 后,聚合物端基的浓度已相当低,相互间的酯化反应变得非常慢,而分子内酯交换形成环状和低分子质量线状聚合物的反应速度增加,聚乳酸的分子质量降低。

4 展望

环境保护已成为人们在 21 世纪所面临的主要问题,聚乳酸以淀粉等可再生资源为原料,并可完全生物降解为二氧化碳和水,符合当今世界所倡导的可持续发展战略。从市场前景而言,聚乳酸前途美好,阻碍其进入市场的最大障碍在于它的价格过高。随着淀粉发酵制备乳酸技术的发展,乳酸的销售价有望降至 1 万元/t 以下。由乳酸直接缩聚合成聚乳酸转化率能达到 90% 以上,这样能合成销售价低于 2 万元/t 的产品。随着环保立法的加强,聚乳酸可与碳氢类塑料竞争在包装材料、农业资材、卫生用品、日用杂货等领域的应用。特别是熔融缩聚能合成低成本的聚乳酸,值得大力开拓。

(下转第 14 页)

反应器、下行式反应器并联的反应器组合等)的方向发展,满足优化产品结构、提高产品质量和实现清洁生产等不同的生产需求。

参考文献

- [1] 张建芳,山红红,李正,等.[J].石油学报(石油加工),2000,16(5):66-69.
- [2] 李正,张建芳,山红红,等.[J].石油学报(石油加工),2001,17(5):26-29.
- [3] Shan H H, Zhang J F, Li Z, *et al.* [J]. ACS, 1998, 43(2):308.
- [4] 日本石油株式会社.重油的流化催化裂化方法[P].CN 1183456A, 1998-06-03.
- [5] 许友好,张久顺,龙军.[J].石油炼制与化工,2001,32(8):1-5.
- [6] Stone & Webster Engineering Corporation. Process for catalytic cracking feedstocks paraffin rich comprising high and low concarbon component [P]. US 5435906, 1995-07-25.
- [7] Niccum P K, Gilbert M F, Tallman M J, *et al.* Future refinery: FCC's role in refinery/petrochemical integration [C]. 2001 NPRA Annual Meeting, New Orleans, LA, 2001.
- [8] 汤海涛.[J].炼油设计,2001,31(6):8-10.
- [9] 刘昱.[J].炼油设计,2002,32(8):24-26.
- [10] 陈国光.[J].催化裂化,1995,15(2):10-27.
- [11] Letsch W S, Dharia D, Ross J, *et al.* The Future of Fluid Catalytic Cracking [C]. 1997 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1997.
- [12] 侯美生.21世纪我国催化裂化发展战略[A].见:中国石化集团公司.中国石化科技委员会论文选[C].北京:中国石化出版社,2001.34-35.
- [13] Kauff D A, Bartholic D B, Steves C A, *et al.* Successful application of the MSCC process [C]. 1996 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1996.
- [14] Maddhah A G, Abul-Hamayel M, Aitani A M, *et al.* [J]. Oil & Gas Journal, 2000, 98(33):66-70.
- [15] Lumans D A. Improved product distributions via multiple reaction zones in commercial FCC units [C]. 15th World Petroleum Congress, Beijing, 1997.
- [16] 陈祖庇,张久顺,钟乐葵,等.[J].石油炼制与化工,2002,33(3):21-26.
- [17] Glendinning R J, Chan T Y, Fochtman C D. Recent advance in FCC technology maximize unit profitability [C]. 1996 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1996.
- [18] MCCarthy S J, Raterman M F, Smalley C G, *et al.* FCC technology upgrades: a commercial example [C]. 1997 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1997.
- [19] Shoemaker L, Hovis K, Randolph B, *et al.* Revap: Phillips/Mobil modified catalyst technology for HF volatility reduction [C]. 1997 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1997.
- [20] 陈俊武,曹汉昌.催化裂化工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,1995.847-849.
- [21] 刘献玲.[J].炼油设计,2001,31(9):31-33.
- [22] Schnaith M W, Kawff D A. Resid FCC regenerators: technology options and experience [C]. 1997 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1997.
- [23] 卢春喜,徐桂明,卢水根,等.[J].石油炼制与化工,2002,33(1):33-35. ■

(上接第 10 页)

参考文献

- [1] Ajioka M, Enomoto K, Suzuki K, *et al.* [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1995, 68(8):2125-2135.
- [2] Otera J, Kawada K, Yano T. [J]. Chem Lett, 1996, (3):225-226.
- [3] Akutsu F, Inoki M, Uei H, *et al.* [J]. Polymer Journal, 1998, 30(5):421-423.
- [4] Yamaoka T, Takahashi Y, Ohta T, *et al.* [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37(10):1513-1521.
- [5] Ajioka M, Suizu H, Higuchi C, *et al.* [J]. Polym Degrad Stab, 1998, 59(1-3):137-143.
- [6] 王征,王婷,赵学明.[J].离子交换与吸附,2000,16(4):311-317.
- [7] 王征,王婷,赵学明.[J].天津大学学报,2000,33(1):48-50.
- [8] Hiltunen K, Seppaela J V, Haerkoenen M. [J]. Macromolecules, 1997, 30(3):373-379.
- [9] Moon S I, Lee C W, Miyamoto M, *et al.* [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38(9):1673-1679.
- [10] Mai H Z, Zhao Y M, Wang Z Y, *et al.* [J]. Polymer Preprints, 2002, 43(1):526-527.
- [11] The Japan Steel Works, Ltd. Process for producing lactic acid polymers and a process for the direct production of shaped articles from lactic acid polymers [P]. US 5574129, 1996-11-12.
- [12] Keki S, Bodnar I, Borda J, *et al.* [J]. Macromol Rapid Commun, 2001, 22(13):1063-1065.
- [13] Fukuzaki H, Yoshida M, Asano M, *et al.* [J]. Polymer, 1990, 31(10):2006-2014.
- [14] Woo S I, Kim B O, Jun H S, *et al.* [J]. Polym Bull, 1995, 35(4):415-421.
- [15] Hiltunen K, Harkonen M, Seppala J V, *et al.* [J]. Macromolecules, 1999, 29(27):8677-8682.
- [16] Hiltunen K, Seppala J V. [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 67(6):1017-1023.
- [17] Hiltunen K, Seppala J V. [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 67(6):1011-1016.
- [18] Hiltunen K, Seppala J V, Harkonen M. [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 63(8):1091-1100.
- [19] Harkonen M, Hiltunen K, Malin M, *et al.* [J]. Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry, 1995, A32(4):857-862.
- [20] Hiltunen K, Seppala J V, Harkonen M. [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 64(5):865-873.
- [21] Borda J, Bodnar I, Keki S, *et al.* [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38(16):2925-2933.
- [22] Moon S I, Lee C W, Taniguchi I, *et al.* [J]. Polymer, 2001, 42(11):5059-5062. ■