

低分子量聚乙醇酸的合成与表征

许云翔, 陈洁, 王选伦*

(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 40054)

摘要: 在不同聚合温度下合成聚乙醇酸 (PGA), 研究不同聚合温度下合成 PGA 的特性黏度、熔融温度、热稳定性的变化。结果表明: 在聚合温度为 175 °C 的条件下合成的 PGA 的综合性能最佳。聚合温度太低可能导致样品含有较多分子量较低的产物, 聚合温度太高聚合物又可能融化导致分子量降低, 聚合温度为 175 °C 就比较合适, 合成的 PGA 分子量最高。

关键词: 聚乙醇酸; 特性黏度; 聚合温度; 低分子量

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2025)08-0045-04

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2025.08.010

0 前言

PGA 是一种新型的生物可降解工程塑料 (结构式如图 1 所示), 作为化学结构最简单的线形可降解聚酯, 其主链骨架呈锯齿形收缩排列。

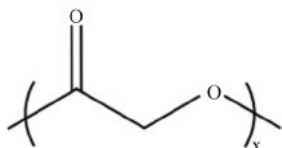


图 1 PGA 的化学结构式

与其他酯类聚合物相比, PGA 的 C—O 键长较短, 而 C—C—O 键角较大, 分子链紧密堆积且酯基基团的距离非常近, 使 PGA 表现出了优异的物理性能, 结晶度较高、熔点较高、力学性能良好^[1-2]。但不同的合成途径和催化剂得到的 PGA 分子量、端基数量、链结构等分子性能不同, 会导致其拉伸强度、断裂伸长率、热性能等性能略有不同。此外, 因 PGA 是致密结晶聚合物, 其溶解性能差, 除微溶于六氟异丙醇外, 一般不溶于水溶液和所有的有机溶剂。

PGA 具有出色的可生物降解性能, 最终可降解为对人体、动植物和自然环境无害的水和二氧化碳。大量的实验结果表明, PGA 在体内能够完全降解而不需要特殊酶的参与, 降解产物被人体吸收代谢, 最终通过泌尿系统和呼吸系统排出体外^[3]。PGA 在体内的降解以水解为主, 水分子进入到 PGA 分子中使主链上的酯键水解, 逐步解聚形成乙醇酸单体。一方面乙醇酸可以随尿液排出体外; 另一方面乙醇酸在酶的作用下

可以生成甘氨酸, 继而合成蛋白质, 或转变为丙酮酸继而通过代谢作用生成二氧化碳和水。

PGA 属于全生物降解材料, 在水和微生物的作用下, PGA 能够在自然界中实现快速降解。其降解过程也主要分为两步: 第一步是水分子进入到 PGA 的非结晶区, 使主链上的酯键水解而形成低聚物; 第二步是在微生物的作用下进行进一步分解, 最终降解为水和二氧化碳。在自身端羧基的自催化作用下, PGA 降解的速度不断加快, 分子量逐渐降低, 其力学强度也逐渐降低。PGA 在海水中的降解性能优异, 降解 28 天时降解速率能达到 75.3%。此外, PGA 可用于工业或家庭堆肥, 在 58 °C 的有氧条件下进行堆肥测试, 其降解速率与纤维素相似^[4]。

PGA 的降解性能与 PGA 的分子量密切相关, 因此, 本工作采用减压蒸馏工艺合成低分子量聚乙醇酸, 研究了聚合温度对 PGA 材料分子量的影响, 分析 PGA 性能随聚合温度的变化关系, 并通过乌氏黏度法、DSC、TGA 等测试方法选出最合适的聚合温度。

1 实验部分

1.1 主要原料

乙醇酸 (四川瑞凯邦化工材料有限公司, 70%), 乳酸锌 (广东鼎盛食品配料有限公司, 99%), 异丙醇 (成都市克隆化学品有限公司, AR), 聚乙醇酸 (武汉

作者简介: 许云翔 (1998—), 男, 在读硕士研究生, 主要从事生物降解高分子材料合成工艺的研究。

* 为通讯作者

华翔科洁生物技术有限公司), 二甲亚砜(成都市科隆化学品有限公司, AR)。

1.2 主要设备及仪器

500 mL 可分离式三口瓶, 磁力搅拌器, 蒸馏头, 温度计套管 2 个, 温度计两个, 球形冷凝管, 真空接头, 圆底烧瓶, 傅里叶变换红外光谱仪, 热重测试分析仪(TGA-50, 株式会社岛津制作所), 差示扫描量热仪(Q20, 美国 TA 公司), 乌氏黏度计(0.5~0.6 mm), 移液管, 集热式磁力搅拌器(LC-OB-3L, 上海力辰邦西仪器科技有限公司), 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司), 循环水式多用真空泵(SHZ-D(III)型, 上海力辰邦西仪器科技有限公司), 多功能粉碎机(BJ-800A, 拜杰), 高可靠性真空泵(2FY-6C-N, 浙江飞越机电有限公司), 分析天平(FA2004, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司)。

1.3 样品制备

实验正式开始前, 搭好实验装置, 实验装置搭好后, 检查是否密封。密封性好, 一切准备就绪后即可开始实验。

(1) 乙醇酸除水: 称取 100 g 乙醇酸水溶液, 加入 500 mL 可分离式三口烧瓶中, 放入搅拌子。抽真空 0.085 MPa, 然后将乙醇酸加热到 80 °C 左右, 打开搅拌器进行搅拌。20~30 min 左右, 瓶壁出现水汽, 乙醇酸水溶液沸腾, 保持温度, 不断搅拌, 期间不断有水进入到烧瓶中。观察柱温, 柱温下降到一定温度 35~40 °C, 此步骤已完成, 得到去除大部分水的乙醇酸。

(2) 加催化剂聚合: 关闭真空, 加入 0.56 g 的乳酸锌, 开启真空, 0.095 MPa, 继续缓慢升温到 175 °C。观察柱温, 观察溶液黏度, 反应 2 h 左右。期间溶液黏度会不断增大, 烧瓶内壁出现乳白色固体, 待体系黏度增大至搅拌子转不动后, 关闭搅拌器停止搅拌。

(3) 脱出低沸点物。反应基本已经结束, 此时保持温度, 使用真空泵抽真空 5 min 除去未反应的单体和低聚物。关闭真空, 放真空, 停止加热, 用玻璃塞塞住三口烧瓶, 让其自然冷却到室温。

(4) 放置一晚后, 产物聚乙醇酸已变硬。称取聚乙醇酸重量。将聚乙醇酸用粉碎机打成粉末, 用 100 ml 的异丙醇将聚乙醇酸粉末洗涤, 抽滤, 重复洗涤两次, 抽滤。将抽滤后的产物放入真空烘箱 45 °C, 0.1 MPa, 烘 2 h, 最后, 取出装瓶。另四组聚合温度为 165 °C、170 °C、180 °C、185 °C 的合成操作步骤同上。

2 结果与讨论

2.1 性能测试与结果表征

2.1.1 聚乙醇酸红外光谱分析

在聚合温度为 175 °C 的条件下合成 PGA 的红外光谱见图 2。

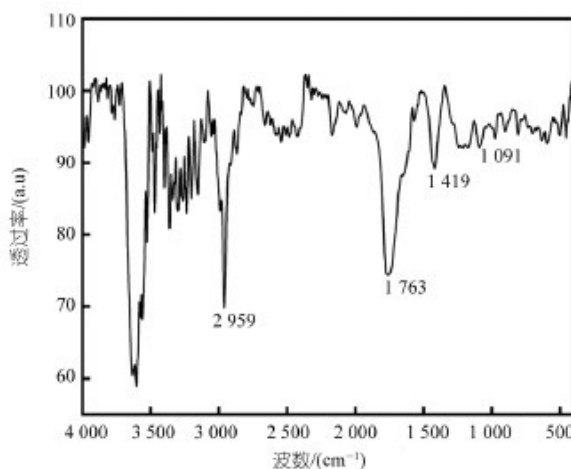


图 2 聚合温度为 175 °C 的 PGA 红外光谱

2 959 cm^{-1} 处是 C—H 伸缩振动峰, 1 763 cm^{-1} 处是 C=O 伸缩振动峰, 1 419 cm^{-1} 附近则是 C—H 面内弯曲振动峰, 1 091 cm^{-1} 处为 C—O—C 的对称伸缩振动峰。

2.1.2 聚乙醇酸特性黏度分析

由于实验设备的需求, 本实验通过与十万分子量的聚乙交酯的特性黏度做对比。由于六氟异丙醇有一定毒害性, 价格昂贵, 为了和 10 万分子量的 PGA 特性黏度进行比对, 因此采用在氩气保护, 温度 160 °C, 使用低毒、价格低廉的二甲亚砜溶解后进行测试。

(1) 纯二甲亚砜纯溶剂测试

在惰性气体保护下, 向 250 mL 的三口烧瓶中, 加热 20 mL 左右二甲亚砜。将加热到 160 °C 左右的二甲亚砜倒入乌氏黏度计里, 维持在 160 °C 温度, 开始测试, 测定流出时间, 记作 t_0 。

注: 1 000 mL 量筒中注入二甲基硅油, 在油浴锅中加热到 160 °C, 乌氏黏度计置于量筒中。

(2) PGA/二甲亚砜溶剂测试

在惰性气体保护下, 向 250 mL 的三口烧瓶中, 加入二甲亚砜 20 mL 左右, 加热到 160 °C, 然后加入 0.1 g PGA (0.5%) 磁力搅拌, 充分溶解。将 160 °C 完全溶解的 PGA/二甲亚砜溶液倒入乌氏黏度计里, 维持在 160 °C 温度, 开始测试, 记录样本流出时间, 记作 t 。取流出时间不超过 0.2 s, 每个样品测试 3 次, 取平均

值。

使用一点法计算样品的特性黏度见公式^[5] (1)

$$[\eta] = \frac{2(\eta_{sp} - 1\eta_r)}{C} \quad (1)$$

式中 $[\eta]$ 是特性黏度, t_0 为二甲亚砜溶剂流过的时间,s; t 为PGA的二甲亚砜溶液流过的时间,s; C 为聚合物溶液的浓度,g/L。

$$C = \frac{W}{V} \quad (2)$$

W :PGA质量(g), V :溶液体积(dL) dL=100 mL。

相对黏度:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (3)$$

增比黏度:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (4)$$

如图3 特性黏度所示聚合温度为165℃的聚乙醇酸特性黏度为0.0737 dL/g,聚合温度为170℃的聚乙醇酸特性黏度为0.0672 dL/g,聚合温度为175℃的聚乙醇酸特性黏度为0.1063 dL/g,聚合温度为180℃的聚乙醇酸特性黏度为0.0607 dL/g,聚合温度为185℃的聚乙醇酸特性黏度为0.0509 dL/g,十万分子量的聚乙醇酸特性黏度为0.3633 dL/g。本实验合成的聚乙醇酸的分子量大约在1~2万左右。由结果可知,在175℃下合成的聚乙醇酸的特性黏度最大,相应的分子量也就最高。因此,在以0.80%(质量分数)乳酸锌为催化剂的反应体系中,GA熔融缩聚制备PGA的最优聚合温度为175℃。

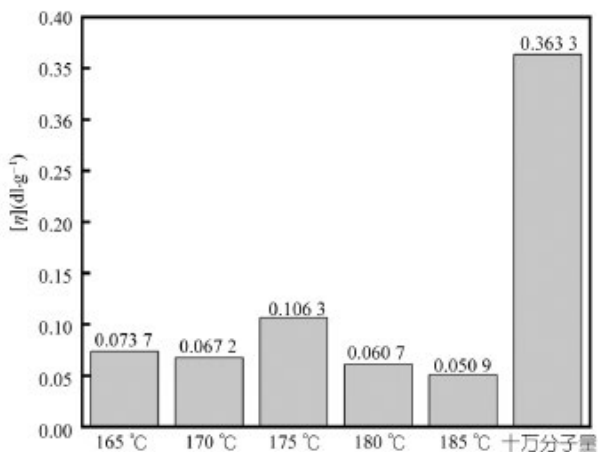


图3 不同聚合温度PGA以及十万分子量PGA的特性黏度

2.1.3 聚乙醇酸热性能分析

通过差示扫描量热仪测试样品,取5~10 mg的样品放入坩埚中,设置氮气气氛,底座吹扫220~260

mL/min。将样品以10 mL/min的升温速率从30℃加热至260℃,恒温保持1 min,以消除热历史,再以10 mL/min降温速率冷却至25℃,恒温保持1 min,最后以100 mL/min升温至260℃。测试其熔融温度。

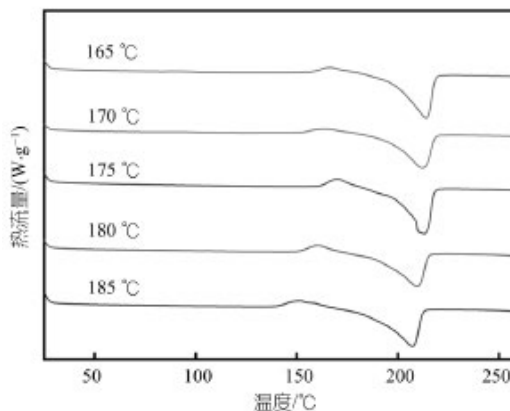


图4 不同聚合温度PGA的第二次升温DSC曲线

分子量是影响高分子熔融行为的一个重要因素。选用聚合温度分别为165℃、170℃、175℃、180℃和185℃的样品,对不同聚合温度的PGA进行了DSC表征,研究PGA的分子量对PGA熔点的影响,表征结果展示在图4。如图4所示,不同聚合温度的PGA呈现出相似的熔融行为,聚合温度为165℃、170℃、175℃、180℃和185℃的样品, T_m 分别为207.4℃、209.7℃、213.4℃、212.5℃和214℃。其熔点都在210℃左右。

2.1.4 聚乙醇酸热重分析

通过热重分析仪将5~8 mg的聚乙醇酸样品于坩埚中,设置氮气气氛,以10℃/min的加热速率从20℃加热到500℃。测试样品的热稳定性。

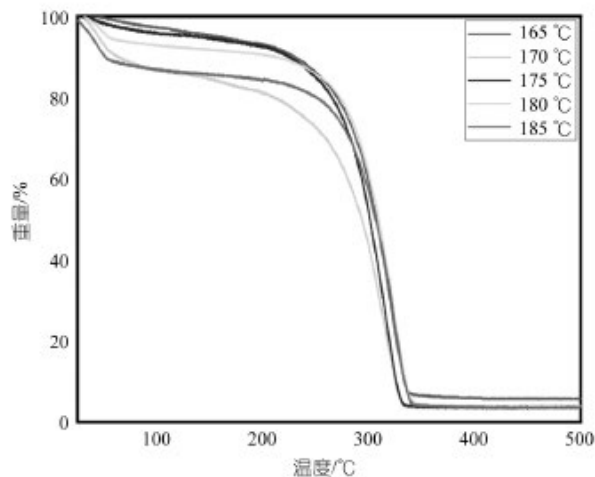


图5 不同聚合温度PGA的TGA曲线

对乳酸锌催化 GA 熔融缩聚制备 PGA 的聚合温度进行优化。保持聚合时间不变的情况下, 研究聚合温度 (165~185 °C) 对 PGA 的热稳定性的影响, 确定该反应体系的最优聚合温度。如图 5 所示, 在一定的乳酸锌催化作用下 (含量: 0.8%), 当酯化温度为 165 °C、175 °C、180 °C 时, PGA 的热稳定性相差不大。当酯化温度为 170 °C、185 °C 时, PGA 的热稳定性明显下降。

3 结论

(1) 聚合温度是影响聚乙醇酸收率的一个重要因素, 选择一个合适的聚合温度, 可以有效地抑制样品含有较多分子量较低的产物以及因聚合温度较高而融化导致分子量过低的现象; 并通过在反应后期提高真空度, 抽走反应体系中的水, 使反应继续进行, 提高聚乙醇酸的收率。

(2) 乙醇酸水溶液经过脱水排除大部分水分, 再

经过高温聚合合成聚乙醇酸, 优化条件为: 乙醇酸的聚合温度为 175 °C, 以乳酸锌为催化剂, 其用量为乙醇酸质量的 0.8% 的条件下, 粗聚乙醇酸的收率为 50.5%, 两次洗涤后收率为 49.5%。

参考文献:

- [1] 喻祖圣. 辛酸亚锡引发的乙交酯开环聚合研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [2] BUDAK K, SOGUT O, SEZER U A. A review on synthesis and biomedical applications of polyglycolic acid [J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(8): 208.
- [3] 于德梅, 曹有名. 可吸收性聚合物聚乙醇酸 [J]. *化工新型材料*, 1996, 24(1): 17-18.
- [4] YAMANE K, SATO H, ICHIKAWA Y, et al. Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid [J]. *Polymer Journal*, 2014, 46(11): 769-775.
- [5] Thomas D K, Thomas T A. *J Appl Polym Sci*, 1960, 3: 129-131.

Synthesis and characterization of low molecular weight polyglycolic acid

Xu Yunxiang, Chen Jie, Wang Xuanlun*

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: This study synthesized polyglycolic acid (PGA) at different polymerization temperatures and explored the effects of polymerization temperature on its intrinsic viscosity, melting temperature, and thermal stability. The results showed that the synthesized PGA exhibited the best comprehensive performance when the polymerization temperature was 175 °C. If the polymerization temperature was too low, the sample might contain more low molecular weight products; whereas if the temperature was too high, the polymer would easily melt, leading to a decrease in molecular weight. Therefore, 175 °C is considered as an ideal polymerization temperature, and PGA synthesized under this condition has the highest molecular weight.

Key words: polyglycolic acid; intrinsic viscosity; polymerization temperature; low molecular weight

(R-03)

