

可降解聚乳酸的热分解动力学研究

韩宇辰, 黄震, 冯梅, 潘茜, 王艺儒

(天津商业大学, 天津 300134)

摘要: 采用热重法研究了聚乳酸在空气中的热分解过程, 升温速率分别为 5, 10, 15, 20, 30 K/min, 温度范围为室温~1250 K, 并利用 TGA 曲线分析了聚乳酸的热降解特点。结果表明, 热分解反应最剧烈的温度介于 550~660 K 之间, 热分解动力学分析表明, 该热分解过程为一级反应。热分解反应的活化能和频率因子可以通过动力学模型加以估算。

关键词: 聚乳酸; 热失重分析; 动力学参数

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)19-0075-04

Study on Thermal Decomposition Kinetics of Biodegradable Poly Lactic Acid

HAN Yu-chen, HUANG Zhen, FENG Mei, PAN Qian, WANG Yi-ru

(Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: Thermogravimetric analysis (TGA) was applied to investigate the thermal decomposition behavior of poly lactic acid in air with heating rates of 5, 10, 15, 20, 30 K/min and from ambient temperature up to 1250 K. The thermal decomposition features were obtained from resultant TGA curves. The results showed the main thermal decomposition was in the temperature range of 550~660 K and it was found to be the first order reaction from kinetic analysis. Activation energy and frequency factor for thermal decomposition can be estimated by using certain kinetic models.

Key words: poly lactic acid; thermogravimetric analysis; kinetics

聚乳酸也称为聚丙交酯, 是可降解的热塑性聚酯高分子材料, 其生物降解性、相容性和吸收性良好, 兼具 PP, PE, PET 等塑料的性能特点, 成本低廉, 可加工成各种包装产品, 如包装袋、包装薄膜和餐盒等, 被业界认为是最具有发展前途和利用价值的绿色包装材料之一^[1]。然而聚乳酸的加工热稳定性始终是人们广泛关注的焦点, 其热分解性能及其动力学行为是医用卫生材料或者环境保护的重要性能^[2-3]。聚乳酸为热敏性材料, 当温度超过 250 °C 时会发生明显的分解, 其分解程度与温度、合成组成等有关。目前对聚乳酸在惰性氮气中的热分解过程已有文献报道^[4-7], 但是关于聚乳酸在空气中的热分解行为还未见报道。笔者以可降解的聚乳酸为研究对象, 考察其在空气中的热分解行为, 探讨其相应的热分解反应动力学, 为进一步的耐热稳定性研究提供参考。

1 实验

将 PLA 颗粒(相对分子质量约为 10 万, 天津市乐泰化工有限公司)用 769YP-15A 颗粒粉碎机破碎成粉末。取粉末样品质量介于 5~20 mg 之间, 放入热重分析专用坩埚, 在日本岛津公司的 DTG-60 型分析仪上进行测定。空气气氛, 其流速为 30 mL/min, 升温速率分别为 5, 10, 15, 20, 30 K/min, 温度范围为室温~1250 K, 系统自动采集样品的失重数据, 经处理后得到失重速率数据。

2 结果与讨论

2.1 热失重特性分析

PLA 样品在空气中的热失重(TGA)曲线见图

收稿日期: 2012-06-08

基金项目: 天津商业大学 SRT 计划项目(2011135)

作者简介: 韩宇辰(1991—), 女, 内蒙古人, 天津商业大学包装工程专业本科生。

1. 由图 1 可见,其分解过程主要有 3 步。第 1 阶段

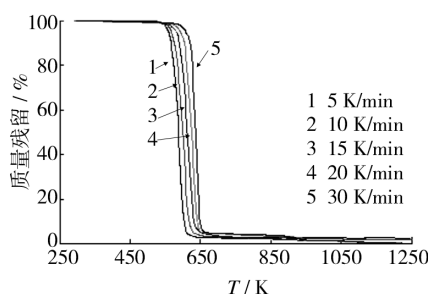


图 1 PLA 材料样品在不同升温速率下的 TGA 曲线

Fig. 1 TGA curves of PLA under different heating rates

发生在室温~550 K 之间,主要为 PLA 材料中滞留的水分与其它挥发性成分的失去所致,失重率约为 3%。第 2 步热分解发生在 550~660 K 之间,热失重至原料的 92% 左右,因此是主要的热分解阶段。该阶段样品的大分子结构发生了明显的变化,发生大分子骨架的断裂分解,在空气中氧化后,随载气流出。文献[4-5]报道聚乳酸的热分解是通过分子内酯交换生成低聚物和乳酸分子,并伴随着由消除反应和自由基反应发生而产生的丙烯酸、乙醛和 CO 等小分子。660 K 以上为第 3 阶段,失重率小于 5%,可能是部分炭化物及其他灰分等最终残留物。随着升温速率的增大,TGA 曲线均移向温度较高的区域,表明热分解反应所产生的产物挥发速率变小;升温速率增加,达到热分解温度的时间变短,利于热分解;但样品内外温差变大,产生的传热滞后效应会影响内部热分解的进行。由图 1 还可以看到,在保持升温速率不变条件下,热分解温度范围很窄,为 20 K 左右。这表明该物质一旦发生热分解,其质量下降迅速,很快得以分解完毕。

2.2 热分解动力学

PLA 样品在不同升温速率下的微分热失重(DrTGA)曲线见图 2。由曲线出现的峰值也可以推断出 PLA 材料的热分解主要发生在第 2 阶段,因此针对该阶段进行热分解过程的动力学分析。定义热分解过程的任一时刻 t 时的失重率为 α ,则其热分解速率可表示为^[8-9]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (1)$$

其中: k 为 Arrhenius 速度常数, $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$; E_a 为热分解活化能(J/mol); A 为频率因子(s^{-1}); R 为气体常数; T 为热力学温度。在线性升温

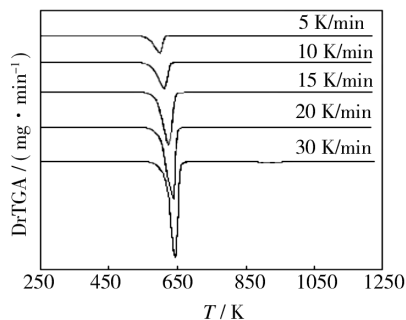


图 2 PLA 在不同升温速率下的 DrTGA 曲线

Fig. 2 DrTGA curves of PLA under different heating rates

速率为 β 条件下, $\beta = dT/dt$,则可以得到热分解动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (2)$$

对于大多数有机物的热分解反应,可以尝试一级反应 $n=1$ 来逼近。采用一级反应假定和 Coats-Redfern 方法,对上述方程分离变量并积分整理可得^[9]:

$$\lg\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \lg\left[\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

据文献报道^[10],式(3)中的 $\lg[AR/\beta E_a(1 - 2RT/E_a)]$,对于多数 E_a 值来说变化不大,可以假定为常数来对待。因此,对于一级反应,式(3)左边的项关于 $1/T$ 应该呈直线关系。如此一来,根据 TGA 实验结果,可得到 $\lg[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 和 $1/T$ 之间关系的 Coats-Redfern 图。如果所得到的图显示是一条直线则说明为一级反应,若不是一级反应,则直线下部发生明显的偏离现象。根据实验所得到的 TGA 数据,很容易得到 β 为 5, 10, 15, 20, 30 K/min 时, α 分别为 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 的温度值。利用这些温度值,进行 $\lg[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 和 $1/T$ 值的计算,即可得到样品每个升温速率条件下的 Coats-Redfern 图,结果见图 3。可以看到,对于每个恒定的升温速率都可以获得一条 Coats-Redfern 直线,共 5 条直线。显而易见,这 5 条直线之间基本平行;而且这种良好的线性关系,不受升温速率的影响。这些结果表明,PLA 样品的热分解反应类型与升温速率 β 基本无关,因而该热分解反应可以确定为一级反应,和假定相吻合。

2.3 反应活化能 E 和频率因子 A

在确定了 PLA 热分解的反应级数后,可根据

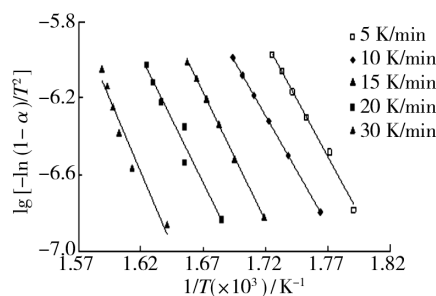


图3 PLA样品的 Coats-Redfern 曲线

Fig. 3 Coats-Redfern plots of the PLA sample

DrTGA 曲线中的最大失重速率温度 (T_p) 来估算 PLA 热分解反应的反应活化能 E_a 。目前有 Kissinger 方法^[11] 和 FWO 方法^[12] 之分。前者认为 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $1/T_p$ 成正比关系, 其斜率为 $-E_a/R$ 。后者认为 $\ln \beta$ 与 $1/T_p$ 成正比关系, 其斜率为 $-0.457E_a/R$ 。

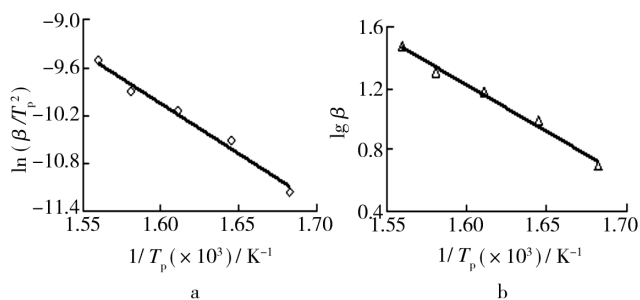
从 DrTGA 曲线中得到不同 β 下的最大失重速率温度 T_p 见表 1。

表1 PLA 在不同升温速率下的最大失重速率温度值

Tab.1 Maximal weight loss temperatures of PLA under different heating rate

$\beta/(K \cdot \min^{-1})$	5	10	15	20	30
T_p/K	594.4	608.0	620.7	632.7	641.2

由表 1 可绘制得到 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 直线和 $\ln \beta - 1/T_p$ 直线, 见图 4。由直线斜率可求出 PLA 热降解

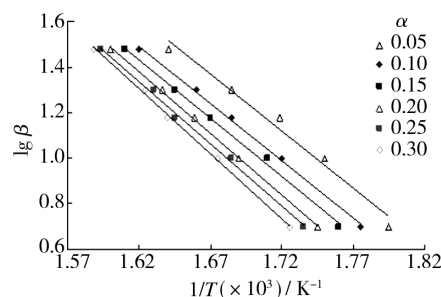
图4 PLA样品的 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 和 $\lg \beta - 1/T_p$ 曲线Fig. 4 The $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ and $\ln \beta - 1/T_p$ plots of the PLA sample

反应的活化能 E_a 分别为 104.7 和 109.2 kJ/mol。可见 2 种方法的计算结果非常相近。和文献值比较, 发现最大失重法得到的数值和文献[5-6]所报道的数据相近, 但是远低于文献[4, 7]中的报道值。这些差异性表明了聚乳酸热分解机理的复杂性^[7]。

另外根据等失重百分率法即 Ozawa 方法^[10, 12], 进一步估算热分解过程中的活化能 E_a 和频率因子 $\ln A$ 。对于一级反应, 对式(2)作变量分离, 然后积分得到下式:

$$\lg \beta = \lg \left[-\frac{AE_a}{R \ln(1-\alpha)} \right] - 2.315 - 0.457 \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

根据式(4)可知, 当 α 保持不变时, $\lg \beta - 1/T$ 是正比关系。由失重率 α 为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 时得到的温度数据, 可以绘制得到样品的 $\lg \beta - 1/T$ 曲线即 Ozawa 图, 见图 5。

图5 不同失重率 α 下的 Ozawa 曲线Fig. 5 Ozawa plots for different weight loss rate α

根据图 5 中的 Ozawa 直线的斜率, 由式(4)求出不同失重率 α 下的活化能 E_a 。然后把 E_a , α 和 β 值代入式(4)求得频率因子 $\ln A$, 计算结果见表 2。

表2 不同 α 值时的 E_a 和 $\ln A$ 计算值Tab.2 Calculated E_a and $\ln A$ values under different α values

α	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln A/s^{-1}$
0.05	88.0	14.9
0.10	84.1	14.5
0.15	90.3	16.1
0.20	92.4	16.7
0.25	95.7	17.5
0.30	98.3	18.2
平均	91.4	16.3

由表 2 可知, 活化能 E_a 和频率因子 $\ln A$ 对失重率 α 有一定的依赖关系。在失重率 α 从 0.05 增至 0.30 时, 用 Ozawa 法所计算得到聚乳酸活化能由 88.0 kJ/mol 升到 98.3 kJ/mol, 平均活化能为 91.4 kJ/mol, 频率因子 $\ln A$ 由 14.9 s^{-1} 到 18.2 s^{-1} , 其平均值为 16.3 s^{-1} 。活化能 E_a 随频率因子 $\ln A$ 变化而变化, 说明聚乳酸的热分解过程不完全是简单的一步分解, 可能涉及较多复杂的中间反应^[4-5]。对比最

大失重率法和 Ozawa 等失重法得到的结果,可以发现最大失重率法得到的活化能明显偏大。正如前文所述,最大失重率法只采样一个温度点,而 Ozawa 方法是多点采样,因而在描述一级热分解反应以及计算相关动力学参数时比最大失重率法更具可靠性。

3 结论

1) PLA 在空气中的热分解过程分 3 个阶段进行,主要发生第 2 阶段,热力学温度介于 550~660 K 之间,失重达 90% 以上,是 PLA 大分子骨架的断裂造成的。升温速率对热分解有明显的影响,热分解温度随着升温速率的增大移向高温区。

2) 动力学分析表明 PLA 材料的主要热分解过程为一级反应;以最大失重速率法求得反应活化能 E_a 为 105~1107 kJ/mol 左右;采用 Ozawa 等失重百分率法求得热解反应的平均活化能 E_a 和频率因子 $\ln A$ 分别为 91.4 kJ/mol 和 16.3 s⁻¹,失重率的差别对这 2 个参数的影响相对不太显著。

参考文献:

- [1] 陈伊凡.“绿色材料”聚乳酸在包装行业的应用[J]. 印刷质量与标准化,2009,37(6):8-9.
CHEN Yi-fan. Applications of "Green Materials" Polylactic Acid in the Packaging industry [J]. Printing Quality & Standardization,2009,37(6): 8-9.
- [2] 史铁均,董智贤. 聚乳酸的性能、合成方法及应用[J]. 化工新型材料,2001,29(5):13-16.
SHI Tie-jun, DONG Zhi-xian. The Properties and Synthesis of Polylactic Acid Polymers and Its Medical Applications[J]. New Chemical Materials,2001,29(5):13-16.
- [3] 陈连喜,李世普,阎玉华,等. 乳酸及其衍生物的合成和应用[J]. 湖北化工,2001,18(3):4-5.
CHEN Lian-xi, LI Shi-pu, YAN Yu-hua, et al. Syntheses and Applications of Polylactic Acid and Its Derivatives [J]. Hubei Chemical Industry,2001,18(3):4-5.
- [4] KOPINKE F D, REMMLER M, MACKENZIE K, et al. Thermal Decomposition of Biodegradable Polyesters- II. Poly (lactic acid) [J]. Polymer Degradation Stability, 1996,53:329-342.
- [5] BABANALBANDI A, HILL DJT, HUNTER DS, et al. Thermal Stability of Poly(lactic acid) before and after γ - Radiolysis[J]. Polymer International,1999,48:980-984.
- [6] 付春华,李永刚,罗彦凤,等. D,L-聚乳酸热分解动力学研究[J]. 包装工程,2007,28(5):7-9.
FU Chun-hua, LI Yong-gang, LUO Yan-feng, et al. Thermal Degradation Kinetics of Biodegradable D, L- Polylactic Acid[J]. Packaging Engineering,2007,28(5): 7-9.
- [7] 张予东,徐翔民,郭有刚,等. 聚乳酸/纳米石墨薄片复合材料的分解动力学[J]. 河南大学学报:自然科学版,2009,39(2):148-152.
ZHANG Yu-dong, XU Xing-min, GUO You-gang, et al. Thermal Decomposition Kinetics of Polylactide/Nano- Graphite Sheets Composites[J]. Journal of Henan University (Natural Science),2009,39(2):148-152.
- [8] 赵雨隆,黄震,张婕,等. 分子筛 4A 填充海藻酸钠的热分解研究[J]. 包装工程,2010,31(21):51-54.
ZHAO Yu-long, HUANG Zhen, ZHANG Jie, et al. Research of Thermal Decomposition of Sodium Alginate Filled with Molecular Sieve 4A[J]. Packaging Engineering,2010,31(21):51-54.
- [9] COATS A W, REDFERN, J P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data[J]. Nature,1964,201:68-69.
- [10] PATHAK TS, YUN JH, LEE SJ, et al. Effect of Cross-linker and Cross-linker Concentration on Porosity, Surface Morphology and Thermal Behavior of Metal Alginates Prepared from Algae (Undaria Pinnatifida) [J]. Carbohydrate Polymers,2009,78(4):717-724.
- [11] KISSINGER H E. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Different Rate in Differential Thermal Analysis[J]. Journal Research of the National Bureau of Standards,1956,57(4):217-221.
- [12] WANG Qing-fa, WANG Li, ZHANG Xiang-wen, et al. Thermal Stability and Kinetic of Decomposition of Nitrated HTPB[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,172(2-3):1659-1664.