

PLA的酸性降解及其机理分析

姜皎洁, 刘文涛, 唐新颖, 任百霞, 何素芹, 朱诚身

(郑州大学, 郑州 450052)

摘要: **目的** 研究PLA在酸性条件下降解及其机理。**方法** 通过在酸性水溶液中降解不同时间,得到一系列不同相对分子质量的PLA,利用黏度法、凝胶色谱以及红外光谱对PLA的降解机理进行研究。**结果** PLA的数均分子量随降解时间的增加逐渐减小,失重率和降解率逐渐升高,在降解23 d后,产物的数均分子量从4050降至2490,失重率从9.9%升至75.1%,降解率从98.3%提高至99.0%。降解过程中,PLA的相对分子质量分布系数基本保持不变,一直维持在1.25左右。**结论** 在降解过程中,酯键的断裂是PLA初步降解的主要方式, H^+ 浓度的升高有利于催化酯键的断裂,加剧PLA降解。

关键词: PLA; 降解; 酸性

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)23-0013-04

Acid Degradation of PLA and Its Mechanism

JIANG Jiao-jie, LIU Wen-tao, TANG Xin-ying, REN Bai-xia, HE Su-qin, ZHU Cheng-shen

(Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the acid degradation of PLA and to investigate its mechanism. **Methods** A series of PLA with different molecular weights were obtained after different degradation time in acidic aqueous solution, followed by viscometric determination, GPC and FTIR to analyze its degradation mechanism. **Results** The number-average molecular weight of PLA gradually decreased with the increasing degradation time, while the weight-loss rate and degradation rate gradually increased. After 23 d degradation, the number-average molecular weight of PLA diminished from 4050 to 2490, while the weight-loss rate and degradation rate accumulated from 9.9% and 98.3% to 75.1% and 99.0%, respectively. The molecular weight distribution coefficient remained stable at about 1.25 during the degradation. **Conclusion** The main initial degradation of PLA was the fracture of ester bond, which was accelerated by the concentration enhancement of H^+ . As a result, degradation of PLA was exacerbated.

KEY WORDS: PLA; degradation; acidity

聚乳酸(PLA)是一种具有优良生物相容性并可完全生物降解的脂肪族聚酯类高分子材料。它的原材料乳酸由可再生原料发酵制成,在自然界中能完全分解,最终产物是二氧化碳和水,对环境无污染,可作为环保材料代替传统的聚合物材料^[1-5]。具备生物性的

PLA是目前最热门的绿色包装材料之一,在普通包装容器、保鲜包装、生物活性包装、抗菌食品包装、气调包装以及包装薄膜等包装领域中占据了越来越重要的地位,在未来有望替代聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等包装材料^[6-10]。

收稿日期: 2014-10-14

基金项目: 2014年度河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B430035)

作者简介: 姜皎洁(1989—),女,浙江金华人,郑州大学硕士生,主攻导电油墨。

通讯作者: 刘文涛(1978—)男,郑州大学副教授、硕导,主要研究方向为高聚物结构域性能。

由于PLA的降解性对其在包装领域的应用及使用周期有一定的影响,因此掌握PLA的降解规律具有重要意义。PLA降解可分为简单水解(酸碱催化)降解和酶催化水解降解^[11]。简单水解降解是指PLA分子链中的酯键在氢离子作用下断裂为醇和羧酸,降解产生的酸对降解有催化作用,形成自催化效应,因此反应液中氢离子的浓度对PLA的降解起关键性作用。研究发现^[12-13]PLA降解程度为碱性溶液>酸性溶液>磷酸缓冲液>中性溶液,Jong等^[14]认为这主要是由于碱催化了-OH的回咬,而H⁺与链端基形成较稳定的五元环,所以在碱性条件下PLA降解较快。Tsuiji等^[15]研究了pH值为0.9~12.8范围内PLA的降解情况,凝胶渗透色谱(GPC)和差示扫描量热法(DSC)的测试结果说明,残余晶体的水解从pH背离7时开始加速,说明氢离子和氢氧根离子的接触对晶体的水解有影响。水解速度表明氢离子对水解的加速影响比氢氧根离子更强,在pH较高或较低时,PLA的水解明显增强。

文中主要研究PLA在酸性水溶液中的降解过程,研究酸性水溶液对PLA降解速率的影响,并分析其在酸性条件下的降解机理。

1 实验

1.1 材料及仪器

实验材料:PLA,L-型,吹膜级,相对分子质量为250 000,宁波环球塑料制品有限公司;盐酸,分析纯,天津风船化工有限公司;蒸馏水,自制。

实验仪器:真空干燥箱,DZF-6050型,上海精宏实验设备有限公司;红外光谱仪,Nicolet PROTE/GE/460,美国Nicolet公司;凝胶渗透色谱仪系统,PL-GPC50,英国PL公司,THF(四氢呋喃)为流动相,线性聚苯乙烯作为标准物。

1.2 方法

1.2.1 酸催化水解法

配制pH值为2.4的HCl溶液1200 mL,封装在锥形瓶中备用。称取150 g PLA样品放入带有空心塞的平底烧瓶中,向烧瓶中加入150 mL盐酸溶液,用空心塞封装好。重复做6个样品后,将其同时放入80℃恒

温干燥箱中降解。降解8 d后取出一个样品,编号为①,将样品①用蒸馏水冲洗,直至洗液用pH试纸测定为中性,40℃干燥至恒重,按式(1)计算质量损失 ΔW_m ,按式(2)计算降解率 ΔW_M 。

$$\Delta W_m = (m_0 - m_r) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta W_M = (M_0 - M_r) / M_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为起始质量; m_r 为残留质量; M_0 为降解前数均分子量; M_r 为降解后数均分子量。

剩余样品每隔3 d取出一个,依次编号为②—⑥,重复以上操作与计算。

1.2.2 表征

利用黏度法测定样品的数均分子量。采用凝胶色谱仪(GPC)测量降解后PLA的相对分子质量及其分布,标样为聚苯乙烯,溶剂为四氢呋喃,流速为1 mL/min,柱温为40℃。采用傅里叶变换红外光谱仪测定降解后PLA各基团的特征吸收峰,利用KBr压片制样,测定波数为500~4000 cm⁻¹,以1758 cm⁻¹处的C=O吸收峰为内标,利用仪器自带红外软件进行归一化处理。

2 结果与讨论

2.1 质量损失、相对分子质量及相对分子质量分布

PLA失重率及相对分子质量随降解时间的变化关系见图1—2。由图1可知,PLA的质量随降解时间的增加逐渐减小,其失重率逐渐升高。降解8 d后,失重率为9.9%;降解23 d后,失重率高达75.1%。由图2可知,随着降解时间的增加,数均分子量逐渐减小,降解8 d后,数均分子量为4050;降解23 d后,数均分子量为2490。PLA的相对分子质量分布系数见图3,由图3可知,PLA降解前后的相对分子质量分布系数一直维持在1.25左右,最低为1.21,最高为1.31。根据计算结果得出,PLA的降解率在98.0%以上,并随时间增加有小幅增长,降解时间为8 d,降解率为98.3%;降解时间为23 d,降解率为99.0%。

2.2 红外光谱

降解不同时间的PLA红外光谱见图4。3459 cm⁻¹处为-OH峰位置,以3700 cm⁻¹处为基线,以3459 cm⁻¹处为最高点,得到-OH的峰高值。1759 cm⁻¹处为C=O

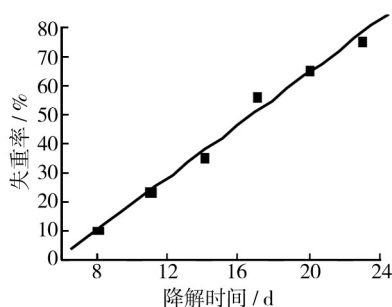


图1 PLA失重率随降解时间的变化关系

Fig.1 The relationship between weight loss ratio of the PLA and the degradation time

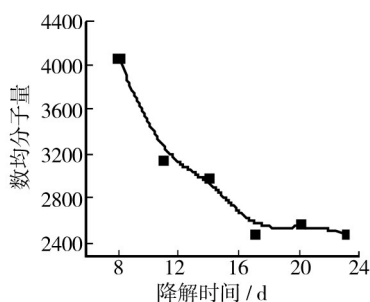


图2 PLA数均分子量随降解时间的变化关系

Fig.2 The number-average molecular weight of PLA during degradation

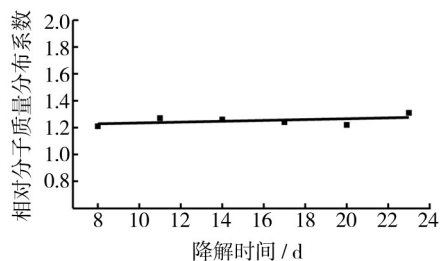


图3 PLA相对分子质量分布随降解时间变化关系

Fig.3 The molecular weight distribution of PLA during degradation

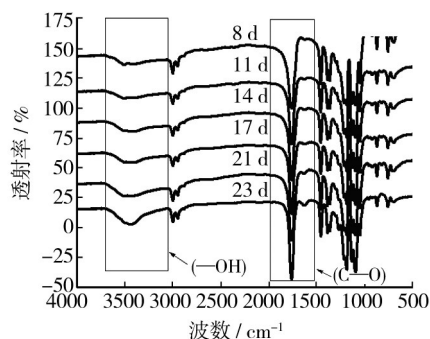


图4 不同降解程度PLA红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of PLA with different degradation time

峰位置,以 2000 cm^{-1} 处为基线,以 1759 cm^{-1} 处为最高点,得到 $\text{C}=\text{O}$ 的峰高值,再将 $-\text{OH}$ 峰高值与 $\text{C}=\text{O}$ 峰高值进行比较。因为 $\text{C}=\text{O}$ 的数量与降解时间无关,而 $-\text{OH}$ 数量会随降解时间的增加而增加。由图 5 可知,随降解时间的增加, $-\text{OH}$ 峰高与 $\text{C}=\text{O}$ 峰高的比值逐渐增大,说明随降解时间的增加, $-\text{OH}$ 的比例逐渐增大,即 $-\text{OH}$ 浓度逐渐增大,酯键的断裂逐渐加强。

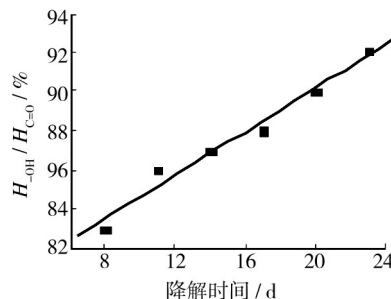
图5 $-\text{OH}$ 峰高与 $\text{C}=\text{O}$ 峰高比值随降解时间的变化关系

Fig.5 The ratio of the peak height of $-\text{OH}$ and $\text{C}=\text{O}$ in PLA with different degradation time

2.3 降解机理分析

水解反应是 PLA 缩聚的逆反应,水解会造成酯键的断裂,反应式见图 6,水分子攻击 PLA 链段中的酯键,生成带羧基和羟基的链段。水解程度与聚合物体系中的水含量有关,水含量越高,水解程度越大^[16]。在酸性条件下,氢离子浓度较高,对酯键的断裂将起到催化作用,从而提高 PLA 的降解速率。

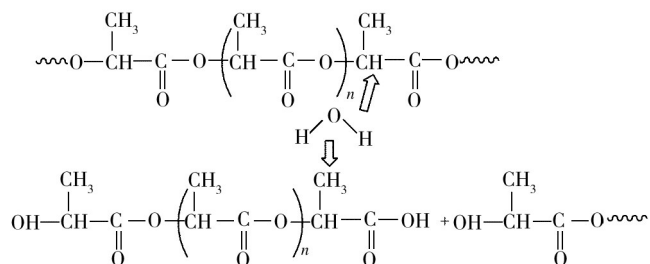


图6 PLA 水解机理

Fig.6 The water degradation mechanism of PLA

红外表征实验表明,随着降解时间的增加,PLA 中 $-\text{OH}$ 的数量明显增加,PLA 降解过程中, $-\text{OH}$ 只能由酯键的断裂而生成,由此推断 PLA 中的酯键随降解时间的增加断裂加剧,使聚合物的降解速率提高。在酸性溶液中,较高浓度的 H^+ 为酯键的断裂提供了良好的外界反应条件,随着降解时间的增加,酯键断裂后

产生的羧酸浓度升高,进一步催化了酯键的断裂,使PLA的降解程度加剧,数均相对分子质量减少,失重率增加,降解率提高。

3 结语

文中通过酸催化水降解得到一系列不同相对分子质量的PLA,并研究了失重率、相对分子质量及相对分子质量分布与降解时间的关系。研究发现,随着降解时间的增加,PLA的失重率和降解率均逐渐升高,数均分子量逐渐减小。降解时间从8 d到23 d,数均分子量从4050降至2490,失重率从9.9%升高至75.1%,降解率从98.3%升高至99.0%。降解过程中,PLA的相对分子质量分布系数基本保持不变,一直维持在1.25左右。红外光谱研究表明,酯键的断裂是PLA初步降解的主要方式, H^+ 浓度的升高有利于催化酯键的断裂,加剧PLA的降解。

参考文献:

- [1] 薛平,史济斌,戎宗明.用石英晶体微天平法研究PLA的酶降解过程[J].华东理工大学学报(自然科学版),2010,36(3):389—394.
XUE Ping, SHI Ji-bin, RONG Zong-ming. Enzymatic Degradation of PLA by a Quartz Crystal Microbalance[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2010, 36(3): 389—394.
- [2] LEE H, AHN S, CHOI H, et al. Fabrication, Characterization, and in Vitro Biological Activities of Melt-electrospun PLA Micro/Nanofibers for Bone Tissue Regeneration[J]. J Mater Chem B, 2013(1): 3670—3677.
- [3] YUE Z, YOU Z, YANG Q, et al. Molecular Structure Matters: PEG-b-PLA Nanoparticles with Hydrophilicity and Deformability Demonstrate Their Advantages for High-performance Delivery of Anti-cancer Drugs[J]. J Mater Chem B, 2013(1): 3239—3247.
- [4] HU Q, GAO X, GU G, et al. Glioma Therapy Using Tumor Homing and Penetrating Peptide-functionalized PEG-PLA Nanoparticles Loaded with Paclitaxel[J]. Biomaterials, 2013, 34: 5640—5650.
- [5] 张晓惠,黎厚斌. PLA改性及其在包装领域的应用[J]. 包装工程, 2008, 29(8): 237—239.
ZHANG Xiao-hui, LI Hou-bin. Modification of Polylactic Acid and Its Application in Packaging[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(8): 237—239.
- [6] GARCIA G, TABOADA R, LOPEZ G, et al. Active Packaging of Cardboard to Extend the Shelf Life of Tomatoes[J]. Food Bioprocess Technol, 2013(6): 754—761.
- [7] JAMSHIDIAN M, TEHRANY E A, DESOBRY S, et al. Antioxidants Release from Solvent-cast PLA Film: Investigation of PLA Antioxidant-active Packaging[J]. Food Bioprocess Technol, 2013(6): 1450—1463.
- [8] ARRIETA M P, LOPEZ J, FERRANDIZ S, et al. Characterization of PLA-limonene Blends for Food Packaging Applications [J]. Polymer Testing, 2013, 32: 760—768.
- [9] BANG G, KIM S W. Biodegradable Poly(Lactic Acid)-based Hybrid Coating Materials for Food Packaging Films with Gas Barrier Properties[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18: 1063—1068.
- [10] 瞿丽曼. PLA在国内外包装应用中的发展趋势[J]. 化工新型材料, 2007, 35(3): 100—102.
QU Li-man. Development Trend of Polylactic Acid in Packaging Applications[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(3): 100—102.
- [11] 董奇伟. PLA降解性能研究进展[J]. 塑料制造, 2011(3): 66—69.
DONG Qi-wei. Research Progress of Degradation of PLA[J]. Plastics Manufacture, 2011(3): 66—69.
- [12] 麦杭珍,赵耀明,陈军武. PLA的成型加工及其降解性能[J]. 塑料工业, 2000, 28(5): 28—30.
MAI Hang-zhen, ZHAO Yao-ming, CHEN Jun-wu. Forming Process of Poly(L-lactic Acid) and Its Biodegradability[J]. China Plastic Industry, 2000, 28(5): 28—30.
- [13] 孙媚华,陈迁,宋光泉. PLA的降解研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(1): 140—142.
SUN Mei-hua, CHEN Qian, SONG Guang-quan. Research of Degradation of Polylactic Acid[J]. 2013, 41(1): 140—142.
- [14] JONG DE S J, ARIAS E R, RIJKERS D T S, et al. New Insights into the Hydrolytic Degradation of Poly(Lactic acid): Participation of the Alcohol Terminus[J]. Polymer, 2001, 42(7): 2795—2802.
- [15] TSUJI H, IKARASHI K. In Vitro Hydrolysis of Poly(L-lactide) Crystalline Residues as Extended-chain Crystallites; III. Effects of pH and Enzyme[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(1): 647—656.
- [16] 冯舒勤,张乃文,任杰. PLA的热降解与稳定性[J]. 塑料, 2011, 40(1): 59—62.
FENG Shu-qin, ZHANG Nai-wen, REN Jie. Thermal Degradation and Stability of Poly Lactic Acid[J]. Plastic, 2011, 40(1): 59—62.