



聚乳酸热解行为及其机理分析

姚若兰¹, 李晓莲¹, 杨海亮², 李楠¹, 陈海相¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 中国丝绸博物馆, 杭州 310002)

摘要: 为了探明聚乳酸复杂的热解过程, 采用热重分析法(TG)和热裂解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)技术研究了聚乳酸的热解动力学及其机理。结果表明: 聚乳酸的热分解发生在 320~420 °C, 属一级反应; 利用 Flynn-Wall-Ozawa 法获得平均活化能为 178.11 kJ/mol。聚乳酸的热裂解机理主要是随机断裂和分子内酯交换; 聚乳酸的热裂解遵循非线性行为, Boltzmann 拟合相关系数大于 0.9961; 聚乳酸在 450 °C 内热裂解的主要产物是丙交酯。该研究成果可为聚乳酸的资源化回收利用提供理论基础。

关键词: 聚乳酸; 动力学; 热解机理; 热重分析; 气相色谱/质谱联用

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2022)11-0799-07

Analysis of the pyrolysis behavior of polylactic acid and its mechanism

YAO Ruolan¹, LI Xiaolian¹, YANG Hailiang², LI Nan¹, CHEN Haixiang¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. China National Silk Museum, Hangzhou 310002, China)

Abstract: In order to investigate the complex pyrolysis process of polylactic acid, the pyrolysis kinetics of polylactic acid and its mechanism were explored by thermogravimetry (TG) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The results showed that the thermal decomposition of polylactic acid took place between 320 °C and 420 °C and it belonged to first-order reaction. The average activation energy obtained by Flynn-Wall-Ozawa method was 178.11 kJ/mol. The mechanism of polylactic acid pyrolysis was mainly random fracture and intramolecular ester exchange. The polylactic acid pyrolysis followed non-linear behavior, the correlation coefficient of Boltzmann fitting was greater than 0.9961. Lactide was the main pyrolyzate of polylactic acid within 450 °C. These findings can provide a theoretical basis for the recycling and utilization of polylactic acid.

Key words: polylactic acid; kinetics; pyrolysis mechanism; thermogravimetric analysis; gas chromatography/mass spectrometry

0 引言

聚乳酸(Polylactide, PLA)是以玉米等自然资源

为原料制得乳酸,通过聚合而成的可再生高分子材料,广泛应用于工农业、生物医学等领域^[1-3]。PLA 具有良好生物相容性和生物降解性,在自然环境中可被

收稿日期: 2022-03-27 网络出版日期: 2022-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703201); 浙江省文物保护科技项目(2022001)

作者简介: 姚若兰(1997—), 女, 浙江绍兴人, 硕士研究生, 主要从事功能材料方面的研究。

通信作者: 陈海相, E-mail: chx@zstu.edu.cn

微生物降解为 CO_2 和 H_2O , 但其在自然环境下的微生物降解速度较慢^[4], 最终产物 CO_2 和 H_2O 也无法直接进行高附加值循环再利用, 造成资源的浪费^[5-6]。随着 PLA 生产量和消费量的迅速增长, 如何科学地回收再利用 PLA 废弃物已成为亟须研究的课题。

目前, PLA 的回收再利用主要有化学解聚法和热解(聚)法。化学解聚法又有水解法、醇解法和离子液体法等^[7-8], 需使用酸碱、溶剂、催化剂等化学试剂。热解法有热分解法和热裂解法^[9-10], 是指 PLA 在热的作用下进行解聚生成丙交酯等物质, 丙交酯重新做为生产 PLA 的单体, 实现回收再利用^[11], 具有无害化、资源化、减量化的优势, 是未来的发展方向。目前对热解回收 PLA 的研究主要集中在工艺、设备和应用方面^[12-13], 较少涉及热解行为及其机理研究。

本文采用热重分析法(TG)和 Flynn-Wall-Ozawa、Freeman-Carroll 法^[14]研究 PLA 的热稳定性和热分解动力学, 利用热裂解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)技术研究分析 PLA 的热裂解产物、特征及热解聚机理。研究结果将为 PLA 资源化可循环回收再利用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 主要材料

聚乳酸(PLA), 牌号为美国 Nature Works 2002D, 透明颗粒, 分子量为 250000。

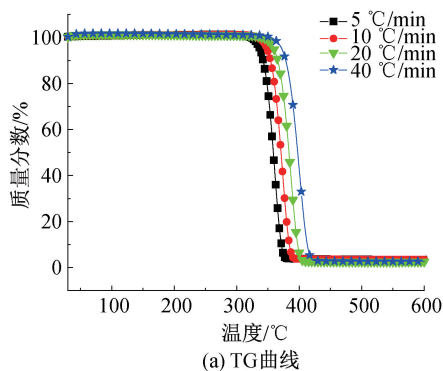
1.2 主要仪器

TGA/DSC 1 型热重热分析仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)、7890B-5977A 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司)、3030 D 型微炉式裂解器(日本 Frontier 公司)和 AG135 型电子分析天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 TG 分析

取 3 mg PLA 放入坩埚中, 采用氮气作为保护



气, 流速为 20 mL/min, 升温速率分别为 5、10、20 °C/min 和 40 °C/min, 温度范围为 30~600 °C。

1.3.2 Py-GC/MS 分析

色谱条件: HP-5 MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气(He)流速 1 mL/min; 升温程序为初始温度 40 °C(保持 5 min), 以 10 °C/min 的速率升到 300 °C(保持 5 min); 进样口温度为 300 °C, 分流进样(分流比为 20:1)。

质谱条件: 离子源(EI, 70 eV), 全扫描质量范围 m/z 15~650, 传输线温度为 300 °C, 离子源温度为 230 °C, 四极杆温度为 150 °C。

裂解条件: 裂解温度为 350、400、450、500、550 °C 和 600 °C, 裂解时间为 6 s, 接口温度为 300 °C。

1.3.3 连续热裂解试验

取 0.3 mg PLA 置于样品杯, 样品杯预先悬挂在裂解器上方, 待裂解温度稳定至 450 °C, 采用多次进样方式使样品在石英裂解管内连续裂解试验 11 次。

2 结果与讨论

2.1 PLA 的热稳定性

图 1 为 PLA 在不同升温速率下的 TG/DTG 曲线。图 1(a)的 TG 曲线显示出 PLA 仅有一个热失重平台, 热分解发生在 320~420 °C。温度低于 320 °C 时, TG 曲线平直, PLA 无明显热分解发生, 表现出较好的热稳定性。在 320~420 °C, TG 曲线斜率骤变, PLA 分解剧烈, 样品热失重迅速。随着温度的继续增加, 热分解变缓, 当温度达到 450 °C 以上 PLA 热分解反应基本结束, 最大失重率达到 97% 以上, 表明 PLA 大分子基本热分解完全。从图 1(b)可见, 提高升温速率, 失重曲线明显往高温向移动。4 个不同升温速率下, PLA 达到最大热分解速率的温度分别为 361、373、387 °C 和 399 °C, 失重率分别为 57.60%、58.28%、60.81% 和 53.07%。

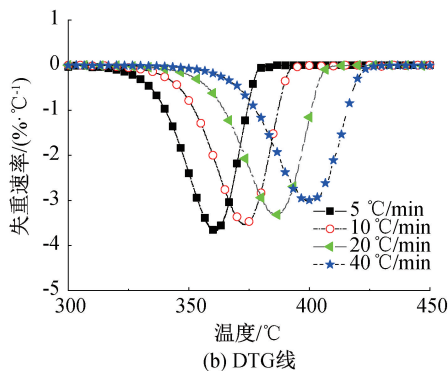


图 1 不同升温速率下 PLA 的 TG/DTG 曲线

2.2 热分解动力学分析

利用 Freeman-Carroll 和 Flynn-Wall-Ozawa 法^[14]分析 PLA 的热分解动力学。Freeman-Carroll 方程和 Flynn-Wall-Ozawa 方程如式(1)—(2)所示:

$$\frac{\Delta[\lg(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)]}{\Delta[\lg(1-\alpha)]}=n-\frac{E}{R}\frac{\Delta(1/T)}{\Delta[\lg(1-\alpha)]}$$
 (1)

$$\lg(\beta)=\lg\frac{AE}{g(\alpha)R}-2.315-\frac{0.4567E}{RT}$$
 (2)

其中: α 为转化率; β 为线性升温速率,K/min; A 为指前因子,min⁻¹; E 为热分解活化能,kJ/mol; R 为摩尔气体常数,即 8.314 J/(mol·K); T 为某一转化率下对应的热分解温度,K; $g(\alpha)$ 为热分解反应的积分函数。

图 2 为 4 种不同升温速率下 PLA 的 Freeman-Carroll 拟合直线,以 $\Delta\lg(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)/\Delta\lg(1-\alpha)$ 对 $\Delta(1/T)/\Delta\lg(1-\alpha)$ 作图,线性相关系数均大于 0.9900,截距平均值约为 1,直线的截距即反应级数,表明 PLA 热分解为一级动力学反应。图 3 为在 10%~90% 转化率下 PLA 热分解的 Flynn-Wall-Ozawa 法动力学分析,线性相关系数均大于 0.9990,拟合直线近似平行说明不同条件下 PLA 具有相似的热解特性。

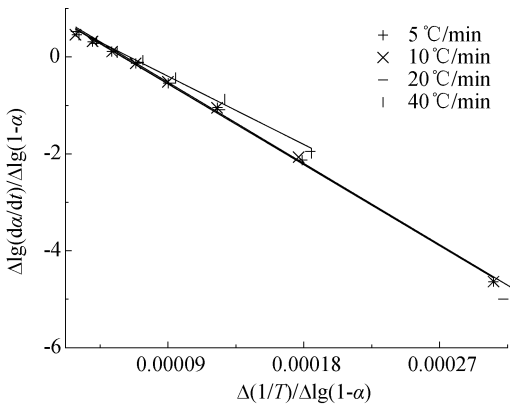


图 2 PLA 热分解 Freeman-Carroll 法

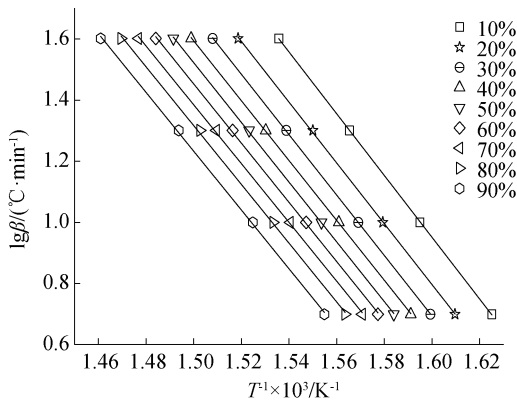


图 3 PLA 热分解 Flynn-Wall-Ozawa 法

表 1 为用 Flynn-Wall-Ozawa 法得到 PLA 在不同转化率下的热分解活化能,平均活化能为 178.11 kJ/mol。活化能随转化率的提高呈下降趋势,表明温度影响 PLA 热解行为。较低转化率时反应温度较低,PLA 热解可能是聚合物链本身的随机断裂,反应所需活化能较高。随着转化率的提高,顺式消除产生的丙烯酸、端羧基的低聚物自催化使活化能降低。

表 1 Flynn-Wall-Ozawa 法得到不同转化率下的热分解活化能

转化率/%	活化能/(kJ·mol ⁻¹)	相关系数
10	183.98	0.9999
20	181.09	0.9998
30	179.94	0.9999
40	178.31	0.9999
50	177.92	0.9998
60	176.37	0.9996
70	175.11	0.9995
80	175.13	0.9993
90	175.13	0.9994

2.3 不同温度下 PLA 热裂解行为

热裂解法是 PLA 在隔氧情况下瞬间高温加热解聚成为低分子化合物的过程,与 GC/MS 技术联用可以研究表征高分子的热稳定性、裂解产物结构和热解机理等。图 4 为采用 Py-GC/MS 技术得到不同温度下 PLA 裂解的总离子流色谱图,裂解组分都能实现较好分离,从而能够提供丰富的裂解信息。热裂解温度对 PLA 裂解产物组分及其含量有显著的影响。裂解温度为 350、400 °C 和 450 °C 时,温度越高,裂解产物组分越多,保留时间较长组分的丰度越强,见图 4(a)—(c)。裂解温度为 500、550 °C 和 600 °C,随着温度继续升高,保留时间较短组分的丰度增强,保留时间较长裂解产物组分逐渐减少,丰度减弱,见图 4(d)—(f)。

2.4 裂解产物鉴定及其特征

利用 NIST17 质谱数据库检索并结合参考文献^[15-17],鉴定了 PLA 主要裂解产物的化学结构和组成,结果如表 2 所示。裂解产物主要是二氧化碳、乙醛、丙酸、丙烯酸、2,3-戊二酮、内消旋丙交酯、D,L-丙交酯、各种环状低聚物。丙交酯中含两个相同手性碳原子,从而产生内消旋丙交酯、D-丙交酯和 L-丙交酯三种旋光异构体。由于色谱柱无法分离 D-丙交酯和 L-丙交酯,因此色谱图中仅观察到两个峰,分别为保留时间 12.82 min 的内消旋丙交酯峰及保留时间 13.82 min 的 D-丙交酯与 L-丙交酯的

共流出峰。保留时间 18.00 min 后色谱图中出现系列峰簇,经质谱鉴定为各种聚合度的环状低聚物及其同分异构体。因乳酸分子中手性碳原子能产生两

种光学异构体,故可观察到每种环状低聚物至少有三个色谱峰。保留时间 12.03 min 内的裂解产物都是小分子化合物。

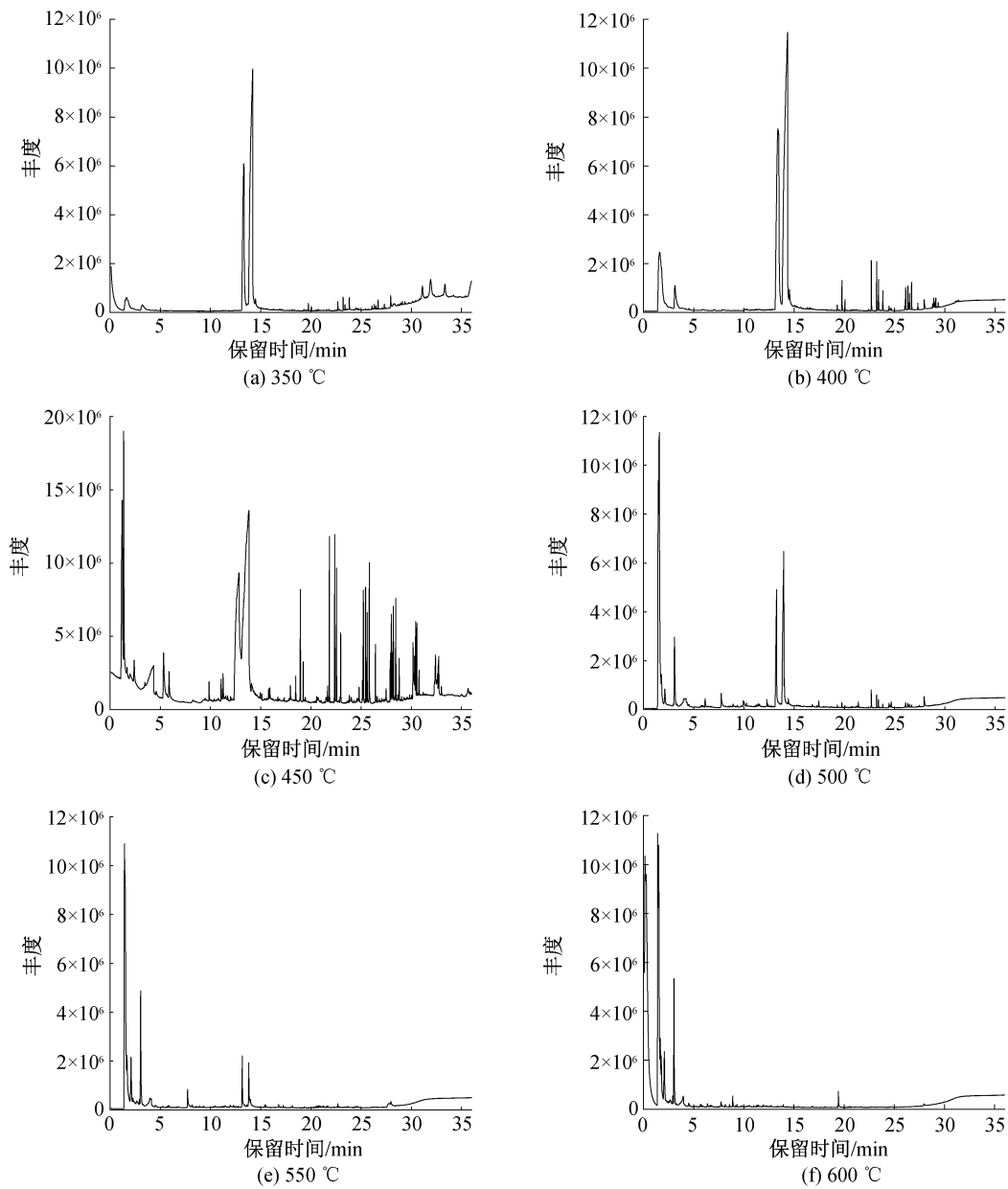


图4 不同裂解温度下 PLA 的总离子流色谱图

图 5 是丙交酯、丙烯酸、二氧化碳和乙醛裂解产物的峰面积百分比与裂解温度的关系。由图 5 可知:聚乳酸在 450 °C 内热裂解的主要产物是丙交酯。随着裂解温度的提高,D,L-丙交酯的含量逐渐减小,内消旋丙交酯的含量则先增加而在 400 °C 后又逐渐减小;D,L-丙交酯的含量高于内消旋丙交酯,两者含量之和在裂解温度 350~400 °C 范围接近最高(占比约 77%);当裂解温度升高至 600 °C 时,已检测不到丙交酯。与 D,L-丙交酯生成特性相反,二氧化碳和乙醛的含量则随着裂解温度的提高而逐渐

增加,由 350 °C 时的约占 5% 增加至 600 °C 时的约 58%,这是由于在较高裂解温度下丙交酯等产物进一步裂解所致。

2.5 连续热裂解结果分析

由于热裂解过程是在毫秒(ms)内高温加热瞬间完成的,很难取样并按常规进行动力学研究,因此常采用连续热解试验法,即在相同裂解条件下对同一样品进行多次进样重复热裂解试验。PLA 在 450 °C 裂解温度下连续热裂解得到的丙交酯峰面积随时间变化的累积曲线如图 6 所示,并采用 Boltzmann 经验方

程拟合相关系数 y , 见式(3):

$$y = \frac{(A_1 - A_2)}{(1 + e^{(x-x_0)/dx})} + A_2 \tag{3}$$

其中: A_1 为初始峰面积; A_2 为最终累积峰面积; x_0 为累积峰面积达到 A_1 、 A_2 平均值的时间, min; dx 为描述上下渐近线之间曲线形状的参数。

表 2 PLA 在温度 450 ℃ 下的主要裂解产物

留时间/min	裂解产物	特征离子
1. 62	二氧化碳+乙醛	28,29,44
2. 18	2-丁酮	29,43,72
2. 42	乙酸	43,60
3. 13	2,3-戊二酮	43,57,100
4. 52	丙酸	45,57,74
4. 87	丙烯酸	45,55,72
6. 95	2-甲基 3-戊酮	43,57,100
7. 77	1-乙酰氧基-2-丙酮	43,86,116
10. 01	1-乙酰氧基-2-丁酮	43,57,130
10. 27	2-乙基丁醛	43,72,100
11. 47	3,4-二甲基 2,5-呋喃二酮	54,82,126
11. 84	丁醛	44,57,72
12. 82	内消旋丙交酯	43,56,144
13. 82	D,L-丙交酯	43,56,144
18. 48~19. 24	三聚体	56,128,200
21. 84~22. 97	四聚体	56,100,128,200,272
25. 12~26. 42	五聚体	56,100,128,200,272,344
27. 89~28. 79	六聚体	56,100,128,200,272,344,416
30. 17~30. 77	七聚体	56,100,128,200,272,344,416,488
32. 30~32. 99	八聚体	56,100,128,200,272,344,416,488,560

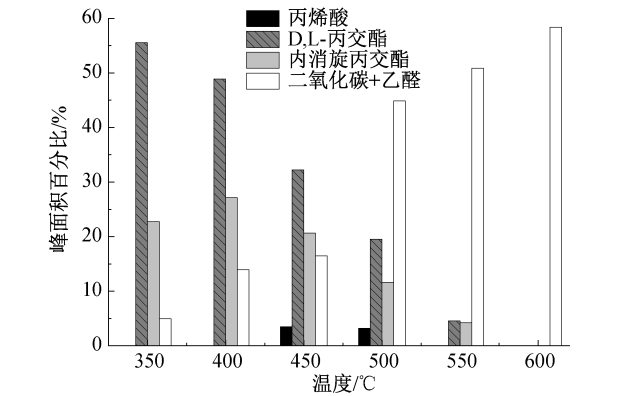


图 5 几种 PLA 裂解组分的峰面积百分比直方图

由图 6 可见,内消旋丙交酯和 D,L-丙交酯均呈现出 S 型增长曲线,说明 PLA 在高温下热裂解遵循非线性行为,拟合得到相关系数均大于 0.9961。Sánchez-Jiménez 等^[15]采用 TGA 研究纤维素热解动力学,得到类似的非线性行为曲线,基于聚合物链发生随机断裂假设提出了这种可生物降解材料的动力学模型,该模型还可用于裂解产物定量分析预测,也可以应用到 PLA 的热裂解过程中,随机断裂可能导致丙交酯二聚体、三聚体和四聚体等的形成。

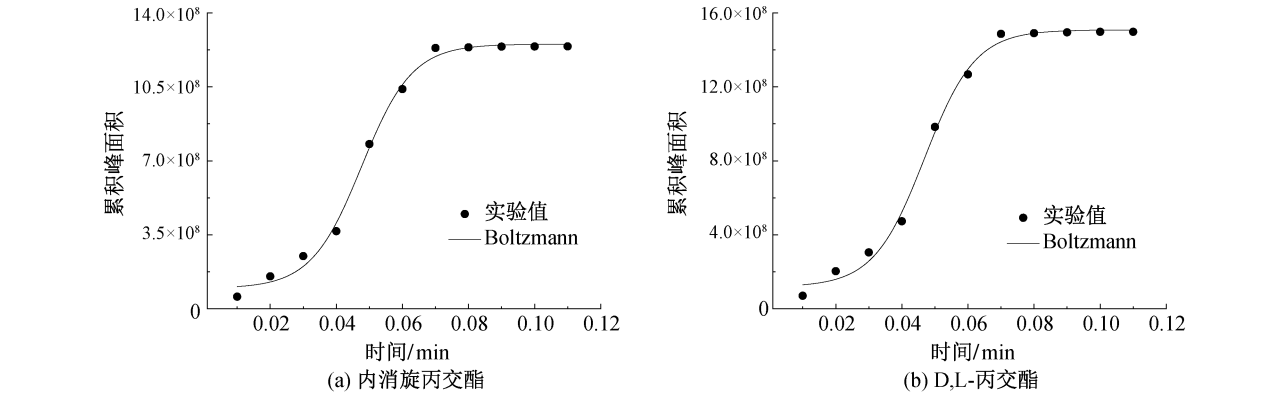


图 6 丙交酯峰面积随时间变化的累积曲线

2.6 热裂解机理分析

图7为PLA裂解产物丙交酯的质谱图, m/z 144是丙交酯的分子离子峰,基峰离子 m/z 56是由分子中酯键的碳氧单键断裂产生的碎片离子。图8是裂解温度为450℃色谱图中保留时间18.27~33.15 min的平均质谱图,主要显示了两个系列碎片离子的特征,分别为 $m/z=56+72n$ 和 $m/z=73+72n$ ($n=0,1,\dots,7$)。两个系列均以72的步长增加,即一个重复单元($-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}-$)的质量数。前一个系列为环状低聚物的碎片离子峰,一般得不到其分子离子峰,多以特征碎片离子形式存在,是从环状低聚物的分子离子中去除二氧化碳、乙醛和丙烯酸形成的;后一个系列仅在450℃和550℃裂解温度与丙烯酸同步检测到,与Kopinke^[16]指出这些碎片可能属于丙烯酸的同源系列无环低聚物相符。

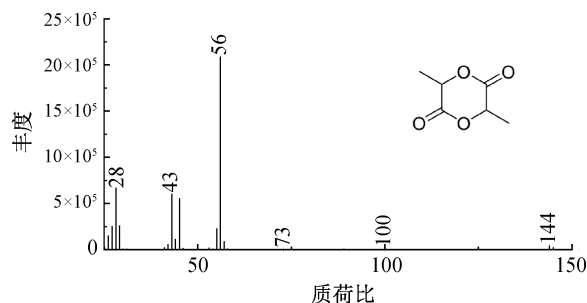


图7 丙交酯质谱图

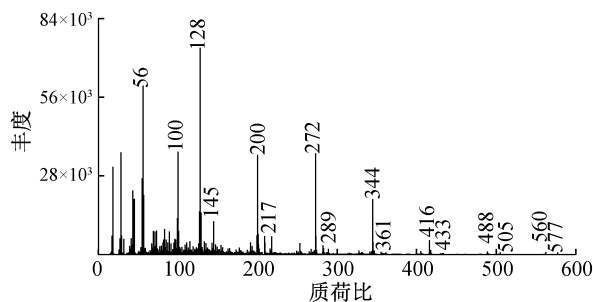


图8 18.27~33.15 min的平均质谱图

连续热裂解结果及裂解产物低聚物的产生,说明PLA发生随机断裂,可能是因为分子链上存在大量的酯基、羟基和端羧基,受热易吸收热量。PLA在较低温度下的热裂解机理是分子内的酯交换反应,该反应发生在主链上生成丙交酯、环状低聚物和线性低聚物。总离子流色谱图中丙交酯的丰度远大于环状低聚物,可能是因为丙交酯具有稳定的六元环状结构,其选择性远大于环状低聚物。从图8能够明显观察到环状低聚物的丰度较大,由顺式消除反应产生的丙烯酸及其低聚物的丰度比环状低聚物小得多。Farah等^[17]研究表明,PLA的热裂解较少发生分子间的酯交换反应,该反应是指分子链中的

酯键断裂并交换自由基,不改变分子量而仅发生分子量分布的变化。裂解温度低于450℃和高于550℃的裂解产物中均没有检测到丙烯酸及其低聚物(见图5),说明顺式消除反应对温度有一定的要求;600℃时PLA的裂解产物中已观察不到丙交酯和环状低聚物,而二氧化碳、乙醛的丰度很高,说明丙交酯和低聚物最终裂解为二氧化碳、乙醛等小分子化合物(见图5)。综上所述,基于不同温度下Py-GC/MS裂解产物及特征的分析,推断PLA的热裂解机理主要是随机断裂和分子内的酯交换,生成丙交酯、环状低聚物和线性低聚物,具体裂解机理见图9。

3 结论

本文采用热重分析和热裂解-气相色谱/质谱联用技术研究了聚乳酸热解行为及其机理,主要得到以下结论:

a)聚乳酸的热分解温度区间在320~420℃,热稳定性良好。聚乳酸热分解反应级数为一级,活化能为178.11 kJ/mol。升温速率影响聚乳酸的热失重曲线,但不影响其热分解动力学特征。

b)热裂解温度显著影响聚乳酸裂解的产物组分和分布,裂解回收丙交酯的最佳温度为350~400℃。聚乳酸在450℃内热裂解产物主要是丙交酯,连续热裂解遵循非线性行为,丙交酯累积峰面积-时间曲线可用Boltzmann方程较好地拟合。

c)聚乳酸热裂解机理主要是随机断裂和分子内酯交换,生成丙交酯、环状低聚物和线性低聚物等。环状低聚物为 $m/z=56+72n$ 质谱特征的系列结构,线性低聚物则为 $m/z=73+72n$ 质谱特征的系列结构。

参考文献:

- [1] 马喜峰. 聚乳酸的改性及应用研究进展[J]. 化学与粘合, 2021, 43(6): 473-476, 484.
- [2] 姚逸, 王超军, 欧阳春平, 等. 生物降解塑料聚乳酸研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(17): 75-76.
- [3] Rogovina S Z, Aleksanyan K V, Vladimirov L V, et al. Biodegradable polymer materials based on polylactide [J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2019, 13 (5): 812-818.
- [4] 李荣秋. 聚乳酸薄膜的降解行为及其降解性能快速检测方法研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016: 6-7.
- [5] 吴卫霞, 涂阿朋, 肖俊霞, 等. 生物降解高分子材料的研究现状及应用前景[J]. 油气田环境保护, 2005, 15 (1): 40-43, 62.

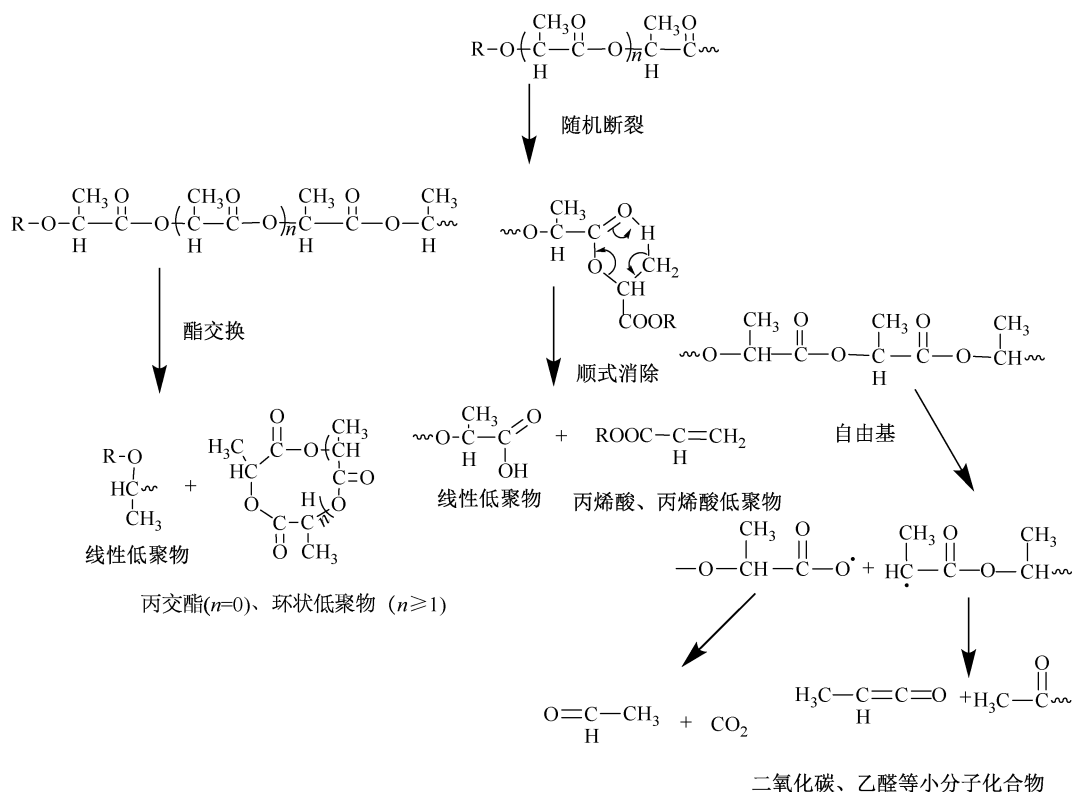


图 9 PLA 热裂解机理

- [6] 韦云涛. 聚乳酸包装材料的抗菌及降解性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020: 13-16.
- [7] 吴景梅, 邵燕芳. 可降解材料聚乳酸水解降解的影响因素[J]. 宜春学院学报, 2010, 32(12): 30-31.
- [8] 马巧云, 翁云宣, 张彩丽. 氯化铁催化醇解反应回收聚乳酸[J]. 中国塑料, 2020, 34(11): 73-80.
- [9] 赵曜, 赵延伟. 塑料包装废弃物热分解回收利用技术研究[J]. 塑料包装, 2006, 16(6): 52-54.
- [10] 杨健. 热裂解技术在固废处置中的应用[J]. 山东化工, 2020, 49(11): 266, 269.
- [11] 张晓静, 杨学群, 刘仕伟, 等. 聚乳酸解聚方法研究进展[J]. 化工环保, 2012, 32(3): 227-230.
- [12] 胡辰玮, 李彬, 吴玉锋, 等. 废有机-无机复合材料热解回收技术现状与展望[J]. 材料导报, 2021, 35(21): 21091-21098, 21112.
- [13] 刘峥, 曾斌, 刘煦晴, 等. 废有机玻璃裂解技术研究综

述[J]. 广州化工, 2022, 50(4): 24-26.

- [14] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [15] Sánchez-Jiménez P E, Pérez-Maqueda L A, Perejón A, et al. An improved model for the kinetic description of the thermal degradation of cellulose[J]. Cellulose, 2011, 18(6): 1487-1498.
- [16] Kopinke F D, Mackenzie K. Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly(β -hydroxybutyric acid)[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997, 40/41: 43-53.
- [17] Farah S, Anderson D G, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications: A comprehensive review[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 367-392.

(责任编辑:张会巍)