

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.005

熔融聚合法制备高分子量聚乳酸及其增韧改性

胡明广¹, 白璐¹, 张腾达², 薛勇², 郭艳², 陈孝起¹

(1. 河北省科学院能源研究所, 石家庄 050081; 2. 巨鹿县应用技术研究院, 河北邢台 055250)

摘要: 针对聚乳酸材料分子量较低以及脆性较大等问题, 以外消旋丙交酯为单体, 首先通过重结晶工艺对单体进行提纯, 而后通过熔融聚合制备高分子量外消旋聚乳酸(PDLLA)材料, 研究了引发剂用量对 PDLLA 分子量和性能的影响, 并通过聚己内酯(PCL)对 PDLLA 进行增韧改性。结果表明, 适当的重结晶次数(2次)可有效提高外消旋丙交酯的纯度(高达 99.3%), 降低单体中游离酸含量(仅为 0.13%), 并保持一定的聚合物收率(80.82%), 进而获得高分子量 PDLLA 生物材料; PDLLA 的分子量随引发剂用量增加而降低, 拉伸强度和断裂伸长率也随之降低; 当引发剂用量为外消旋丙交酯质量的 0.07% 时, PDLLA 的重均分子量可达 195.3 kg/mol, 此时拉伸强度为 40.8 MPa, 断裂伸长率为 5.4%, 质量损失 5% 的热分解温度为 284.5 °C, 具有优异的力学性能及热稳定性; PDLLA 在磷酸盐缓冲溶液中的水吸收依赖分子量, 具有更大分子量的 PDLLA 在吸水率开始快速增加前可保持更长时间的稳定; 当 PCL 质量分数为 10% 时, PDLLA/PCL 共混物的断裂伸长率、拉伸强度及缺口冲击强度可分别达到 24.5%, 47.5 MPa 及 3.84 kJ/m², 其中缺口冲击强度相比纯 PDLLA 提升 112.2%, 韧性显著增强。

关键词: 外消旋聚乳酸; 高分子量; 增韧改性; 拉伸强度; 断裂伸长率

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0032-07

Synthesis of high molecular weight polylactic acid by melt polymerization and its toughening modification

HU Mingguang¹, BAI Lu¹, ZHANG Tengda², XUE Yong², GUO Yan², CHEN Xiaqi¹

(1. Institute of Energy Resources, Hebei Academy of Sciences, Shijiazhuang 050081, China;

2. Julu County Applied Technology Research Institute, Xingtai 055250, China)

Abstract : Addressing the issues of low molecular weight and high brittleness of polylactic acid (PLA) materials, the racemic lactide was used as the monomer and purified by recrystallization process, then the high molecular weight racemic polylactic acid (PDLLA) materials were prepared through melt polymerization. The effects of initiator content on molecular weight and properties of PDLLA were studied, and toughening modification of PDLLA was carried out using polycaprolactone (PCL). The results indicate that the appropriate recrystallization times (2 times) can effectively improve the purity of racemic lactide (up to 99.3%), reduce the free acid content (only 0.13%) in monomers, and maintain a certain polymer yield of 80.82%, further obtaining high molecular weight PDLLA biodegradable materials. The PDLLA molecular weight decreases with the increase of initiator content, and the tensile strength and elongation at break of PDLLA also decrease accordingly. When the initiator content is 0.07% of racemic lactide mass, PDLLA has the weight-average molecular weight of 195.3 kg/mol, with a tensile strength of 40.8 MPa, elongation at break of 5.4%, and a thermal decomposition temperature at 5% mass loss of 284.5 °C, demonstrating excellent mechanical properties and thermal stability. The water absorption of the PDLLA in phosphate buffered solution depends on the molecular weight. The PDLLA with larger molecular weight remains stable for a longer period before the onset of rapid increase of water absorption. When the PCL content is 10 wt%, the elongation at break, tensile strength, and notched impact strength of the PDLLA/PCL blend can reach 24.5%, 47.5 MPa, and 3.84 kJ/m² respectively, the notched impact strength is 112.2% higher than that of pure PDLLA, indicating the toughness of PDLLA is enhanced significantly.

Keywords : racemic polylactic acid ; high molecular weight ; toughening modification ; tensile strength ; elongation at break

基金项目: 邢台市重点研发计划项目(2023ZZ041), 河北省科学院科技计划项目(25706)

通信作者: 陈孝起, 硕士, 高级工程师, 从事功能高分子材料制备及改性应用研究工作

收稿日期: 2025-07-25

引用格式: 胡明广, 白璐, 张腾达, 等. 熔融聚合法制备高分子量聚乳酸及其增韧改性[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10):32-38.

HU Mingguang, BAI Lu, ZHANG Tengda, et al. Synthesis of high molecular weight polylactic acid by melt polymerization and its toughening modification[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10):32-38.

传统石油基塑料的广泛应用产生了大量的废旧塑料,若处理不当易引起不容忽视的环境污染问题,而废旧塑料的处理与回收依然面临高能耗、高成本的挑战^[1-2]。以聚乳酸(PLA)为代表的可降解生物基高分子材料,因其广泛的原材料获取性、良好的生物相容性及安全性、加工性能,以及优异的可降解性而备受瞩目^[3-5]。PLA是一种轻质且可生物降解的半结晶酸性聚合物,从可再生自然资源如玉米、马铃薯、甘蔗糖蜜和甜菜等中提取多糖,通过发酵聚合可得到PLA^[6-8]。传统PLA的拉伸强度一般为35~45 MPa,断裂伸长率为2%~4%,玻璃化转变温度(T_g)为55~65 °C。然而,PLA存在力学性能较差、耐高温性能不佳及成本较高等问题,使其大规模应用受到限制,这主要归因于聚合体系中丙交酯、水和乳酸三者含量的相互制约,难以获得高分子量的PLA^[9-10]。传统PLA的数均分子量一般为50~80 kg/mol,重均分子量为80~120 kg/mol。相比传统的PLA,高分子量PLA具有更高的拉伸强度、热稳定性和更窄的分子量分布。因此,如何制备高分子量的PLA,以改善其力学性和热性能一直受到科研人员的广泛关注。

前人主要通过相关助剂含量(引发剂、催化剂等)的调控、不同的聚合方法选择以及聚合单体研究,进而制备了高分子量以及具有一定功能性的PLA材料。目前合成PLA的方法主要包括直接缩聚法和开环聚合法两大类。直接缩聚法是指将乳酸直接脱水缩聚得到PLA材料,随着反应的进行反应体系黏度逐渐增大,反应产生的水不能及时排出,导致反应不能向缩聚反应方向进行,进而影响PLA分子量的提高^[11]。直接缩聚法又可分为熔融缩聚法及共沸缩聚法。熔融缩聚法是利用催化剂促使乳酸分子发生缩聚反应,从而直接合成PLA的工艺,这种方法的优势在于成本低廉、产率高、无须分离材料即可获得相对纯净产物^[12]。孙雨等^[13]采用直接缩聚法制备了一系列PLA,并研究了不同聚合反应条件对PLA产物的分子量、产率及结晶行为的影响,结果表明,预聚温度为165 °C,加入复配催化剂,185 °C下反应8 h后,分子量可达30 kg/mol。共沸缩聚是指在惰性有机溶剂环境下,通过溶剂将体系中的水及时排出,促使反应向正方向进行,从而得到较高分子量的PLA^[14]。开环聚合法可以通过熔融聚合、本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合等技术实现。

开环聚合法主要包括反应单体的合成、纯化、开环聚合等3个步骤,其反应机理是丙交酯中的羰基碳在阴离子催化剂作用下发生酰氧键断裂,六元环开环,形成活性中心内酯阴离子,其作为中间体继续进攻其他丙交酯单体上的羰基氧原子引发链增长,最后制得PLA^[15-17]。单体纯度对于能否合成高分子量、性能优异的医用PLA至关重要。严格控制体系中单体的水含量和氧含量,选择合适的合成工艺,可以得到高分子量和力学性能较好的PLA。鉴于熔融聚合法工艺简便且获得PLA的副产物较少,笔者拟采用熔融聚合法制备PLA。

聚己内酯(PCL)具有良好的溶解性和较低的熔点(59~64 °C)及 T_g ,由于其无毒,生物相容性好,与各种药物的渗透性良好,已经在生物医学领域得到了广泛的应用,如组织支架和受控药物输送装置。此外,PCL本身具有较好的韧性,将其与PLA共混进行增韧,既可以保留PLA和PCL的各种功能特性和生物降解性,还可拓宽两种聚合物的应用范围。

笔者从提高单体纯度入手,经熔融聚合法制备了高分子量PLA。以外消旋丙交酯为主要原料,经熔融聚合制备了高分子量的外消旋PLA(PDLLA)材料,研究了单体重结晶次数对单体纯度及聚合物分子量的影响;同时研究了引发剂用量对PDLLA分子量和力学性能的影响,并探究了不同分子量下的PDLLA的热性能和在磷酸盐缓冲溶液(PBS缓冲液)中的吸水率,最后采用PCL对PDLLA进行增韧改性,从而为具有高分子量的高韧性PLA的制备和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

外消旋丙交酯:工业级,济南岱罡生物工程有限公司;

辛酸亚锡、十六醇:分析纯,上海阿拉丁科技股份有限公司;

二氯甲烷:分析纯,北京百灵威科技股份有限公司;

乙酸乙酯:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;

聚己内酯(PCL):纯度99%,山东科源生化有限公司。

1.2 主要仪器及设备

微机控制电子万能试验机:ETM 104C,深圳万

测试设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Spectrum 100, 美国珀金埃尔默股份有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: Waters2569, 美国 WATERS公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 214, 德国 NETZSCH公司;

热重(TG)分析仪: Q50, 美国 TA Instruments 公司;

简悬组合摆锤梁冲击试验机: BTF-009-JS, 长春市比特福科技有限公司;

转矩流变仪: RM-200A, 哈尔滨哈普电气有限公司;

平板硫化仪: XLB-D, 上海齐才液压机械有限公司;

气相色谱仪: 6890A, 安捷伦科技有限公司;

电子天平: XS105, 梅特勒托利多国际有限公司;

核磁共振波谱仪: Avance III HD 400MHz, 德国 Bruker公司;

恒温磁力搅拌器: DF-101S, 郑州长城科工贸有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050-1G, 上海丙林电子科技有限公司;

恒温培养摇床: THZ-100, 上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 单体原料精制

将1 g 外消旋丙交酯溶于1.2 mL 乙酸乙酯中, 加热至完全溶解, 停止加热静置, 随着温度的降低白色晶体慢慢析出, 待白色晶体不再析出后滤去溶剂, 将得到的白色晶体按照上述步骤重复1~4次, 60 °C下真空干燥24 h得到精制外消旋丙交酯。

1.3.2 PDLLA的聚合

将一定比例的精制外消旋丙交酯、催化剂辛酸亚锡(其用量为外消旋丙交酯质量的0.04%)和引发剂十六醇(其用量为外消旋丙交酯质量的0.01%~0.27%)加入干燥带有磁子的100 mL 四口烧瓶中, 采用真空泵排空四口烧瓶中气体后通入氩气, 封口后置于155 °C的油浴中反应12 h, 得到PDLLA。

1.3.3 PDLLA的纯化

将制得的PDLLA溶于良溶剂二氯甲烷中(二氯

甲烷用量为聚合物质量的7倍), 室温搅拌至完全溶解后, 缓慢滴加不良溶剂乙酸乙酯(其用量为72 mL/g), 可观察到白色半透明PDLLA慢慢析出, 待PDLLA不再析出后过滤, 60 °C下真空干燥24 h后得到高纯度的PDLLA, 并在-20 °C以下储存备用。

1.3.4 PDLLA/PCL共混物制备

将PDLLA和PCL在30 °C下真空干燥12 h。将干燥好的PDLLA与PCL按照质量比分别为95:5, 90:10, 85:15预混后投入转矩流变仪中熔融共混, 其中转矩流变仪1~3段温度均为190 °C, 设置转速为60 r/min, 保持10 min, 将熔融后的共混物取出。

1.3.5 PDLLA与共混物的制样工艺

利用平板硫化仪将PDLLA或PDLLA/PCL共混物模压成型。模压过程为: 先将PDLLA或共混物在190 °C, 10 MPa下热压4 min, 再在室温、10 MPa下冷压成型。

1.4 测试与表征

1.4.1 PDLLA的分子结构表征

分别采用FTIR和核磁共振氢谱(¹H NMR)测定PDLLA的分子结构, FTIR分析中的扫描范围为4 000~500 cm⁻¹, ¹H NMR分析中以氘代氯仿为溶剂。

1.4.2 PDLLA的分子量测试

采用GPC仪测试聚合物的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w), 并计算得到分子量分布(M_w/M_n), 流动相为四氢呋喃(THF), 流速为1 mL/min, 测试温度为35 °C, 标样为聚苯乙烯(PS)。

1.4.3 单体纯度的测定

采用气相色谱法测定外消旋丙交酯纯度^[18]。以5%苯基-95%甲基聚硅氧烷(或极性相近)为固定液的色谱柱, 柱温为135 °C, 进样口温度为250 °C, 检测器温度为300 °C。取待测品溶液与对照品溶液各3 μL, 分别注入气相色谱仪, 按外标法以峰面积计算。

1.4.4 游离酸含量的测定

按照残留溶剂测定法测定游离酸含量^[18]。

1.4.5 PDLLA的热性能测试

采用DSC仪测试PDLLA的 T_g , 氮气氛围, 升温速度为10 °C/min。采用TG分析仪测试PDLLA质量损失5%的热分解温度($T_{d5\%}$), 温度范围为25~800 °C, 升温速率为20 °C/min。

1.4.6 PDLLA的力学性能测试

采用电子万能试验机测试样品的拉伸强度和断裂伸长率, 参考标准为GB/T 1040.1-2006, 拉伸

速率为 100 mm/min。缺口冲击强度按照 GB/T 1043.1-2008 测试,冲击测试试样具有 A 型缺口,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm。

1.4.7 PDLLA 在 PBS 缓冲液中的稳定性测试

在 190 °C, 10 MPa 下,使用平板硫化机热压制得 1.0 mm 厚度的聚合物薄片,裁剪成 20 mm×20 mm×1.0 mm 样品;将样品置于 10 mL, pH=7.4 的 PBS 缓冲液中,于 37 °C 恒温培养摇床进行材料在 PBS 缓冲液中的稳定性试验。测量不同时间段下的湿态质量(取 3 个平行样),并记录此时溶液的 pH 值。通过公式(1)计算样品的吸水率(W_u)。

$$W_u = [(m_i - m_0)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_i 为第 i 天样品的湿态质量; m_0 为样品测试前的初始干燥态质量。

2 结果与讨论

2.1 重结晶次数对外消旋丙交酯纯度及 PDLLA 分子量的影响

采用重结晶方法进行外消旋丙交酯提纯处理,研究了重结晶次数对丙交酯纯度、游离酸含量的影响,同时采用提纯后的单体制备 PDLLA,并对 PDLLA 的收率及分子量进行测定,结果见表 1。

表 1 重结晶次数对外消旋丙交酯纯度、游离酸含量及 PDLLA 收率和分子量的影响

Tab. 1 Effects of recrystallization times on purity, free acid content of racemic lactide, and PDLLA yield and molecular weight

| Times | Purity/% | Free acid content/% | Yield/% | M_w /($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
|-------|----------|---------------------|---------|--|
| 0 | 97.5 | 1.32 | 100.00 | 58.72 |
| 1 | 98.7 | 0.56 | 89.90 | 98.54 |
| 2 | 99.3 | 0.13 | 80.82 | 140.57 |
| 3 | 99.5 | 0.09 | 71.93 | 148.23 |
| 4 | 99.8 | 0.08 | 64.73 | 152.22 |

Notes: M_w is weight-average molecular weight.

由表 1 看出,随着重结晶次数的增加,外消旋丙交酯纯度逐渐升高,游离酸含量逐渐降低,而且由此单体制备得到的 PDLLA 分子量随之升高;当重结晶次数为 2 次时,丙交酯纯度达到 99.3%,游离酸含量为 0.13%,而重结晶 3 次后,丙交酯纯度为 99.5%,游离酸含量为 0.09%;由重结晶 3 次与重结晶 2 次的单体制备的 PDLLA 分子量相近,增长幅度较小。然而,虽然多次进行重结晶可有效地提高单体纯度,降低游离酸含量,但是也会大幅降低收率。综合考虑,单体重结晶 2 次较为适宜。

2.2 PDLLA 结构分析

PDLLA 的聚合反应过程、FTIR 谱图以及 ^1H

NMR 谱图分别如图 1、图 2 和图 3 所示。

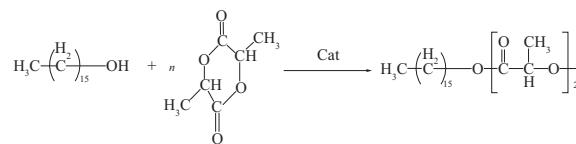


图 1 聚合反应过程

Fig. 1 Polymerization reaction process

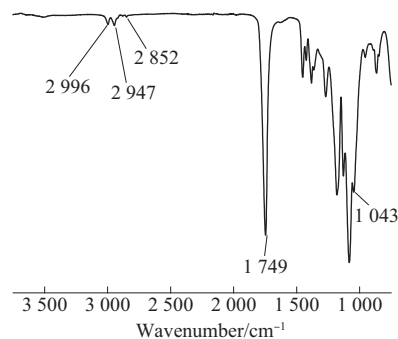


图 2 PDLLA 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of PDLLA

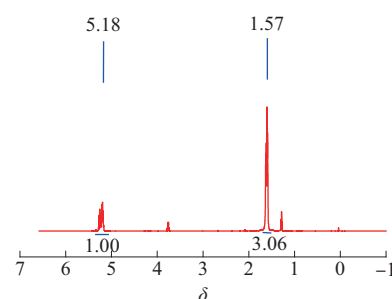


图 3 PDLLA 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of PDLLA

从图 2 可以看出, 1749 cm^{-1} 处为 PDLLA 分子链中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1043 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰, 3000~2850 cm^{-1} 处则为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰。从图 3 可以看出, 化学位移 $\delta=1.57$ 处是 PDLLA 分子链上 $-\text{CH}_3$ 的质子峰, $\delta=5.18$ 处为 PDLLA 骨架上面的 $-\text{CH}-$ 的质子峰。此外, 在 $\delta=1.57$ 和 $\delta=5.18$ 处, 两个峰的面积之比为 1:3.06, 与这两处对应氢原子数量比例的理论值(1:3)基本一致。FTIR 和 ^1H NMR 分析结果表明, PDLLA 成功合成。

2.3 引发剂用量对 PDLLA 分子量及力学性能的影响

引发剂用量对 PDLLA 分子量、分子量分布以及力学性能有重要影响^[19-20], 相应测试结果如图 4 所示。由图 4a 可以看出, 随着引发剂用量从 0.01% 增加到 0.27%, 聚合物的分子量从 222.7 kg/mol 逐渐减少到 100.5 kg/mol , 但分子量分布从 1.06 逐渐增加

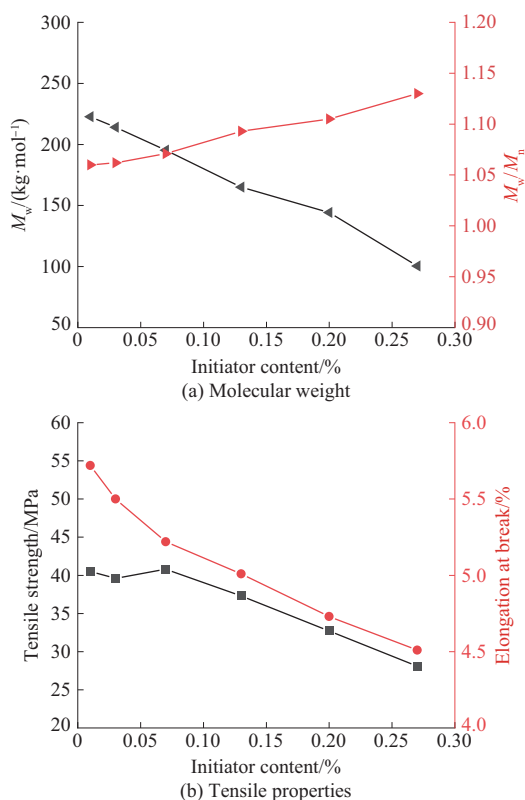


图4 引发剂用量对PDLLA的分子量及拉伸性能影响

Fig. 4 Effect of initiator content on molecular weight and tensile properties of PDLLA

到1.13。这主要是因为随着引发剂用量的增加,活性位点数量增加,导致每个活性位点可用单体数量减少。聚合物的分子链变短,分子量分布增大。

由图4b看出,随着引发剂用量的增加,PDLLA的拉伸强度先略有提高,然后明显降低。当引发剂用量为0.07%时,拉伸强度最高,达40.8 MPa,断裂伸长率则为5.4%。高分子量保证了分子链足够长,链缠结更多,由于结晶度和晶体完善度的显著提升,共同弥补并略微超过了分子量下降带来的负面影响,最终导致拉伸强度在一定的分子量范围内保持稳定甚至略有提高。而当分子量降低到一定程度后,拉伸强度显著降低。断裂伸长率则随引发剂用量的增加而逐渐降低(由5.7%降至4.5%),符合分子量越小力学性能越低的变化趋势。

2.4 PDLLA热性能分析

表2为不同分子量的PDLLA热性能。由表2看出,随着引发剂用量从0.01%增至0.20%,PDLLA的 T_g 在56.1~56.5 °C范围内波动,不同分子量的PDLLA的 T_g 变化不显著。这是因为 T_g 是链段尺度下的分子运动特征温度,由化学键和侧基的本质决定,与整链长度无关。然而,随着分子量的降低,

表2 不同PDLLA分子量下的 T_g 和 $T_{d5\%}$ Tab. 2 Values of T_g and $T_{d5\%}$ at different PDLLA molecular weights

| Initiator content/% | M_w /($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) | T_g /°C | $T_{d5\%}$ /°C |
|---------------------|--|-----------|----------------|
| 0.01 | 222.7 | 56.3 | 303.7 |
| 0.03 | 214.1 | 56.5 | 287.6 |
| 0.07 | 195.3 | 56.5 | 284.5 |
| 0.13 | 165.0 | 56.2 | 281.9 |
| 0.20 | 144.2 | 56.3 | 276.2 |
| 0.27 | 100.5 | 56.1 | 273.9 |

Notes: M_w is weight-average molecular weight; T_g is glass transition temperature; $T_{d5\%}$ is thermal decomposition temperature with mass loss of 5%.

PDLLA的热分解温度 $T_{d5\%}$ 从303.7 °C逐渐降低到273.9 °C。总体而言,高分子量的PDLLA具有更高的热分解温度,PDLLA的 $T_{d5\%}$ 达到270 °C以上,表明其具有良好的热稳定性。

2.5 PDLLA在缓冲液中的吸水率分析

PDLLA应用于生物医药领域时,不可避免接触PBS缓冲液,PDLLA在PBS缓冲液中的降解性(或稳定性)与其水吸收性能有一定关系,即吸水率可以间接反映PDLLA在PBS缓冲液中的降解性(或稳定性)^[21-22]。在样品浸泡于缓冲液的早期,PDLLA的致密化程度较高,降低了其在缓冲液中被溶胀和侵蚀的速度,从而减缓了PDLLA的水吸收速度。随着时间的延长,PDLLA的结构变得松散,水对材料的侵蚀速度加快。选用分子量分别为100.5, 195.3, 222.7 kg/mol的PDLLA进行水吸收性能表征,结果如图5所示。

由图5a看出,随着时间的延长,PDLLA吸水率逐渐增加,但幅度较小;达到一定时间后,吸水率迅速增加。此外,吸水率开始快速增加的时间随着PDLLA分子量的增加而延长,表明PDLLA的水吸收依赖聚合物的分子量。聚合物分子量为100.5, 195.3, 222.7 kg/mol时,吸水率分别在150, 180, 240 d时开始迅速增加。图4b呈现出相似的结果,达到临界时间后,水对PDLLA的侵蚀速度加快,乳酸的积累逐渐增加,导致PBS缓冲液的pH值明显降低,但是分子量越大,pH值开始明显降低的时间越晚。总体来看,分子量越大,PDLLA在缓冲液中的稳定性越好。

图6进一步展示了分子量为195.3 kg/mol的PDLLA片材随水吸收时间变化的过程。未置入缓冲液的PDLLA片材表面光滑且透明;90 d后,PDLLA片材变白,表面仍保持光滑;220 d后,PDLLA片材呈现白色,表面局部粗糙,水侵蚀速度

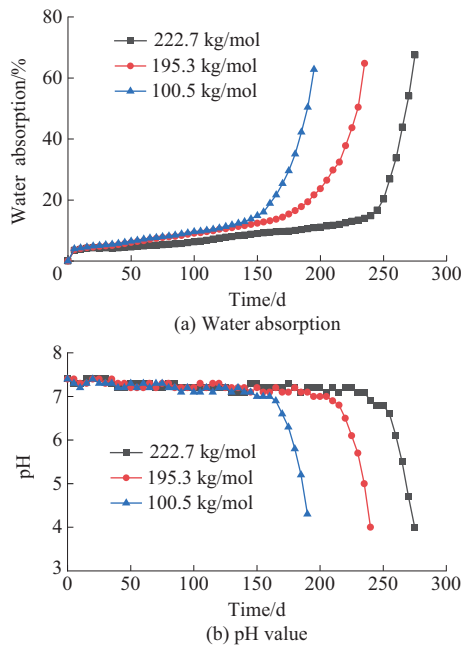


图5 不同分子量下PDLLA吸水率与PBS缓冲液pH值随时间变化的关系曲线

Fig. 5 Relationship curves of PDLLA water absorption and PBS buffer pH value over time at different molecular weights

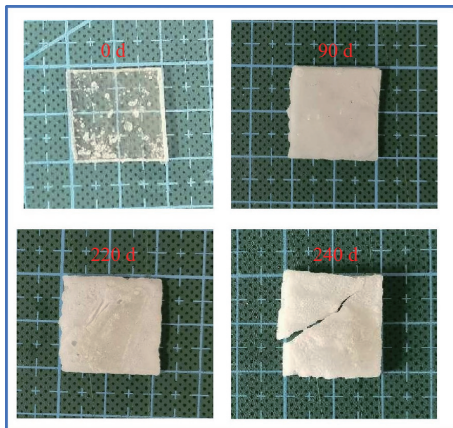


图6 PDLLA片材随时间变化的外观图

Fig. 6 The appearance image of PDLLA sheet over time

加快;240 d后,PDLLA片材被严重侵蚀,发生破裂现象。

2.6 PCL对PDLLA的增韧改性

利用PCL的高弹性和低 T_g 的特点^[23],将其与分子量为195.3 kg/mol的PDLLA共混,以提升PDLLA的韧性,研究了不同质量分数(5%,10%以及15%)的PCL对PDLLA/PCL共混物力学性能的影响,断裂伸长率、拉伸强度和缺口冲击强度的测试结果如图7所示。

由图7a看出,随着PCL含量的增加,共混物断裂伸长率和拉伸强度先增加后降低。当PCL质量

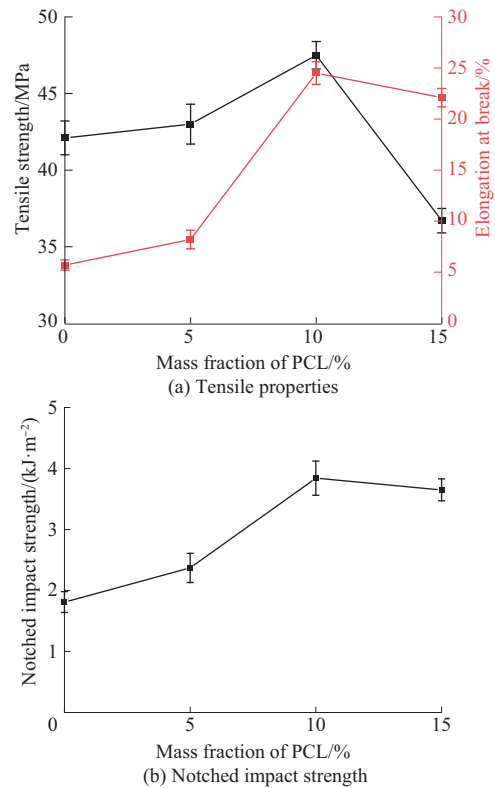


图7 不同PCL用量下PDLLA/PCL共混物的拉伸强度、断裂伸长率与缺口冲击强度

Fig. 7 Tensile strength, elongation at break and notched impact strength of PDLLA/PCL blends under different PCL content

分数为10%时,共混物断裂伸长率高达24.5%,拉伸强度为47.5 MPa。从图7b可看出,随着共混物中PCL质量分数由0%增加到10%,缺口冲击强度由1.81 kJ/m²增加到3.84 kJ/m²,提升了112.2%。当PCL质量分数为10%时,共混物各项力学性能均达到最高,具有良好的韧性及强度。然而,随着PCL含量进一步增加,各力学性能均有所降低,这表明软相PCL含量较多时,会对共混物力学性能产生不利影响。

3 结论

(1)重结晶可有效提高外消旋丙交酯纯度,降低单体中游离酸含量,并提升合成的PDLLA的分子量。重结晶次数为2次后,丙交酯纯度达到99.3%,游离酸含量为0.13%,PDLLA的收率为80.82%。

(2)提高引发剂用量降低了PDLLA分子量,增大了分子量分布。

(3)PDLLA的拉伸强度和断裂伸长率随PDLLA分子量的增加而增大,但当分子量增加到一定程度后,拉伸强度基本没有变化。

(4)分子量越大,PDLLA的 $T_{d5\%}$ 越高,在PBS缓

冲液中的稳定性越好。

(5)PCL质量分数为10%时,PDLLA/PCL共混物的力学性能达到最高,断裂伸长率高达24.5%,拉伸强度为47.5 MPa,缺口冲击强度为3.84 kJ/m²(相比未添加PCL时提高了112.2%),兼具良好的韧性及强度。

参考文献

- MÜRTZ S D, LEHNERTZ M S, KÜMPER J, et al. Electrochemical depolymerisation of polylactic acid[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(11):6 423–6 428.
- 杜嘉琪. 绿色可降解聚乳酸复合材料的制备及性能研究[D]. 西安:西安理工大学, 2024.
DU Jiaqi. Preparation and properties of green degradable polylactic acid composites[D]. Xi'an:Xi'an University of Technology, 2024.
- ALI W, ALI H, GILLANI S, et al. Polylactic acid synthesis, biodegradability, conversion to microplastics and toxicity: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(3):1 761–1 786.
- YU M H, ZHENG Y J, TIAN J Z. Study on the biodegradability of modified starch/polylactic acid(PLA)composite materials[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(44):26 298–26 307.
- 笮伟, 李凤红, 李鹏珍, 等. 聚乳酸复合材料增塑及增韧改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(2):155–159, 163.
DA Wei, LI Fenghong, LI Pengzhen, et al. Research progress on plasticization and toughening of polylactic acid composite[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(2):155–159, 163.
- FANG C C, ZHANG Y, QI S Y, et al. Characterization and analyses of degradable composites made with needle-punched jute nonwoven and polylactic acid (PLA) membrane[J]. *Cellulose*, 2020, 27(10):5 971–5 980.
- MULLA M Z, RAHMAN M R T, MARCOS B, et al. Poly lactic acid (PLA) nanocomposites:Effect of inorganic nanoparticles reinforcement on its performance and food packaging applications[J]. *Molecules*, 2021, 26(7). DOI:10.3390/molecules26071967.
- GRIGORAS A G. Natural and synthetic polymeric antimicrobials with quaternary ammonium moieties: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(4):3 009–3 022.
- VIRÁG Á D, TÓTH C, MOLNÁR K. Photodegradation of polylactic acid:Characterisation of glassy and melt behaviour as a function of molecular weight[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 252. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126336.
- SEOK J H, IWATA T. Effects of molecular weight on the marine biodegradability of poly(L-lactic acid) [J]. *Biomacromolecules*, 2024, 25(7):4 420–4 427.
- ACHMAD F, YAMANE K, QUAN S, et al. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1-3):342–350.
- PENG B, HOU H B, SONG F C, et al. Synthesis of high molecular weight poly(L-lactic acid)via melt/solid state polycondensation. II. Effect of precrystallization on solid state polycondensation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(14): 5 190–5 196.
- 孙雨. 缩聚法制备聚乳酸的合成工艺及聚乳酸基复合材料结晶性能研究[D]. 扬州:扬州大学, 2023.
SUN Yu. Synthesis process of polylactic acid prepared by polycondensation and crystallization properties of polylactic acid matrix composites[D]. Yangzhou:Yangzhou University, 2023.
- 温亮, 尹甜, 薛亚奇, 等. 共沸缩聚-解聚法高效合成乙交酯[J]. *高分子通报*, 2023, 36(4):459–465.
WEN Liang, YIN Tian, XUE Yaqi, et al. The azeotropic polycondensation-depolymerization method for efficient synthesis of glycolide[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 36(4):459–465.
- NYLUND P V S, MONNEY B, WEDER C, et al. N-Heterocyclic carbene iron complexes catalyze the ring-opening polymerization of lactide[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(3):996–1 004.
- KHANNA A, SUDHA Y S, PILLAI S, et al. Molecular modeling studies of poly lactic acid initiation mechanisms[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2008, 14(5):367–374.
- TIAN G Y, WANG H Q, SONG Y Y, et al. Study on zinc oxide-creatinine hybrid catalyst for efficient lactide synthesis with low racemization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(17). DOI:10.1002/app.53762.
- 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2020年版): 四部[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2020.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (2020 Edition): Part 4[M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- ORTENZI M A, GAZZOTTI S, MARCOS B, et al. Synthesis of polylactic acid initiated through biobased antioxidants: Towards intrinsically active food packaging[J]. *Polymers*, 2020, 12. DOI: 10.3390/polym12051183.
- VIAMONTE-ARISTIZÁBAL S, GARCÍA-SANCHO A, ARRABAL CAMPOS F M, et al. Synthesis of high molecular weight L-Polylactic acid (PLA) by reactive extrusion at a pilot plant scale: Influence of 1, 12-dodecanediol and di(trimethylol propane) as initiators[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 161. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2021.110818.
- ERGENE B, INCI Y E, ÇETINTAŞ B, et al. An experimental study on the wear performance of 3D printed polylactic acid and carbon fiber reinforced polylactic acid parts: Effect of infill rate and water absorption time[J]. *Polymer Composites*, 2025, 46(1): 372–386.
- BALAKRISHNAN H, HASSAN A, IMRAN M, et al. Aging of toughened polylactic acid nanocomposites: Water absorption, hygrothermal degradation and soil burial analysis[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, 19(4):863–875.
- 杨皓然, 叶长春, 王佳, 等. 反应增容结合立构复合结晶制备超韧 PLA/PCL 共混材料[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(11):1–7, 24.
YANG Haoran, YE Changchun, WANG Jia, et al. Preparation of super-toughened PLA/PCL blends via reactive compatibilization and stereocomplexation crystallization[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(11):1–7, 24.