

DOI:10.3969/j.issn.1003-0972.2009.02.013

乳酸聚合反应热力学数据的测量和计算

李延升^{1,2}, 张保林^{1*}, 张雪梅², 李红萍^{1,3}

(1. 郑州大学 化学工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 许昌学院, 河南 许昌 461000; 3. 三门峡市环保局, 河南 三门峡 472000)

摘要:通过测量燃烧热的方法间接测量了丙交酯、低聚乳酸、高聚乳酸的生成焓,估算了这3种物质的标准熵,根据生成焓和标准熵的值计算了乳酸单体直接聚合、丙交酯的生成、丙交酯开环聚合为高聚乳酸3个反应的吉布斯自由能和平衡常数,得到的结论是,前2个反应为可逆反应,第3个反应为高度不可逆反应。结论与实验事实一致。

关键词:乳酸聚合反应;生成焓;标准熵;吉布斯自由能;平衡常数;可逆反应

中图分类号:O631.5 文献标志码:A 文章编号:1003-0972(2009)02-0209-03

The Measurement & Calculation of the Thermodynamic Data of Lactic Acid Polyreactions

LI Yan-sheng^{1,2}, ZHANG Bao-lin^{1*}, ZHANG Xue-mei², LI Hong-ping^{1,3}

(1. Department of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Xuchang College, Xuchang 461000, China; 3. The Environmental Protection Agency of Sanmenxia, Sanmenxia 472000, China)

Abstract: The enthalpies of formation of lactide, lactic acid oligomer and lactic acid high polymer were measured indirectly by measuring combustion heat. The standard entropies of three compounds were estimated. Based on the data of enthalpies of formation and standard entropies, the Gibbs free energies and equilibrium constant of three reactions of the direct polymerization of lactic acid, the formation of lactide and the ring opening polymerization of lactic, were calculated. It was concluded that the first and the second reactions were reversible and the third reaction was highly irreversible.

Key words: polyreaction of lactic acid; enthalpy of formation; standard entropy; Gibbs free energy; equilibrium constant; reversible reaction

0 引言

聚乳酸是近年发展起来的环保型高分子材料。因其能够缓慢降解,且最终降解产物为水和二氧化碳,对环境友好,因而发展很快^[1-5]。但是,尚未见到对其热力学数据的报道,给研究造成了不便。因此,本文对有关的热力学数据进行了测量,并以此计算了有关乳酸聚合反应的吉布斯自由能和平衡常数,对反应的可逆性做出判断。

1 研究思路

与化学反应有直接关系的热力学数据中,最重要的是生成焓和标准熵,尤其是生成焓。生成焓的测量方法有多种,其中测量燃烧热的方法简便易行^[11]。通过测定某物质的燃烧热,即可计算出其生成焓。对于包括聚乳酸在内的

聚合物来说,这一方法尤其重要,可能是唯一的方法。原因是,聚合物在溶剂中的溶解往往要持续很长的时间,且聚合物不一定能够和其单体同时溶解在一种溶剂中,因而用普通的生成焓测量仪测量会造成很大的误差。本文采用该法测量聚乳酸的生成焓。

聚乳酸的合成,一般采用2步法,第1步先合成低聚物,低聚物合成六元环内酯的丙交酯;第2步由丙交酯开环聚合合成高聚物^[6-10]。因此需要测定丙交酯、低聚乳酸和高聚乳酸的燃烧热。至于其熵值,则通过估算得到。另外,为了计算不同温度下的反应热力学数据,还需要测定这3种物质的热容。因这3种物质,连同乳酸单体,都是处于凝聚态,其恒压热容和恒容热容基本相等,本文中即统称“热容”。

收稿日期:2008-09-28;修订日期:2008-11-16;*:通讯联系人,zhangbl@zzu.edu.cn

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划课题子项目(2006BAD10B03-4)

作者简介:李延升(1971-),男,山东章丘人,讲师,博士生,从事高分子材料和精细化工研究;张保林(1947-),男,教授,博士生导师,从事功能肥料和新材料研究。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

乳酸,含量为 85%;氧化锌、氯化亚锡、乙酸乙酯、甲苯、氢氧化钠、苯甲酸,均为分析纯,使用前未作处理。

250 mL 三颈瓶;蒸馏装置;水环式真空泵;电热套;电动搅拌器;25 mL 碱式滴定管 1 支;凝胶渗透色谱仪,1515 型,美国 Waters 公司;测量燃烧热的辅助小器材 1 套;氧弹热量计,SHR-15 型,南京桑力电子设备厂;数字式精密温差测量仪,SWC-II D 型,仪器均为南京桑力电子设备厂;差式扫描量热计,DSC204 型,德国 NETZSCH 公司。

2.2 实验过程

按照文献 [5-8] 的方法合成丙交酯 ($C_6H_8O_4$)、低聚乳酸、高聚乳酸。用碱式滴定法测定丙交酯的纯度,用端基分析法测定低聚乳酸的数均分子量及其聚合度,用凝胶渗透色谱法测定高聚乳酸的数均分子量及其聚合度。根据文献 [11] 的操作方法测量这 3 种物质的燃烧热。测量 3 次,取其平均值。再测量上述 3 种物质的热容。所用仪器为差式扫描量热计,测量过程见文献 [12-14]。也是测量 3 次,取其平均值。

3 测量结果和有关的计算

3.1 测量结果

经过测定,合成的丙交酯纯度为 98.7%,低聚乳酸的聚合度为 23,高聚乳酸的聚合度为 432。其燃烧热见表 1,热容见表 2。

表 1 合成的丙交酯、低聚乳酸和高聚乳酸的燃烧热

Tab. 1 The combustion heat of synthesized lactide, lactic acid oligomer and lactic acid high polymer

项目	丙交酯	低聚乳酸	高聚乳酸
燃烧热 / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-2 723.69	-3.13×10^4	-5.81×10^5
测定条件	温度:22℃,压力: $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$		

注:按照纯度为 100% 折算

表 2 丙交酯、低聚乳酸和高聚乳酸的热容

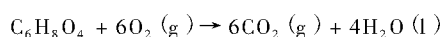
Tab. 2 The heat capacity of lactide, lactic acid oligomer and lactic acid high polymer

温度 / $^{\circ}\text{C}$	丙交酯的热容值 / ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	低聚乳酸的热容值 / ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	高聚乳酸的热容值 / ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
20	188.9	2 230	4.31×10^4
100	部分聚合,无法测量	2 351	4.62×10^4
200	大部分已聚合,无法测量	2 405	5.08×10^4

注:按照纯度为 100% 折算

3.2 丙交酯、低聚乳酸和高聚乳酸的生成焓计算

丙交酯燃烧的反应式为



$$\Delta_c H_m^{\theta}(C_6H_8O_4) = 6\Delta_f H_m^{\theta}(CO_2, g) +$$

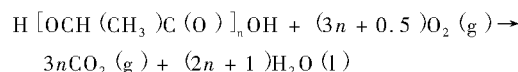
$$4\Delta_f H_m^{\theta} - \Delta_f H_m^{\theta}(C_6H_8O_4)$$

所以

$$210$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^{\theta}(C_6H_8O_4) &= 6\Delta_f H_m^{\theta}(CO_2, g) + \\ &4\Delta_f H_m^{\theta}(H_2O, l) - \Delta_c H_m^{\theta}(C_6H_8O_4) = \\ &6 \times (-383.51) + 4 \times (-285.83) - \\ &(-2723.69) = -780.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

同理可根据聚乳酸燃烧的反应式



$$\Delta_c H_m^{\theta}(H[OCH(CH_3)C(O)]_nOH) =$$

$$3n\Delta_f H_m^{\theta}(CO_2, g) + (2n + 1)\Delta_f H_m^{\theta}(H_2O, l) -$$

$$\Delta_f H_m^{\theta}(H[OC(CH_3)C(O)]_nOH)$$

计算出低聚乳酸和高聚乳酸的生成焓分别为 $-9.27 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-1.77 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (反应式中水和二氧化碳的标准生成焓和标准熵的数据来源于文献 [15], 下同)。

以上计算是在温度为 22 $^{\circ}\text{C}$ 时所得到的数值。因生成焓与温度有关,相应的表达式为

$$\Delta_f H_{m,T}^{\theta} = \Delta_f H_{m,298}^{\theta} + \int_{298}^T C_p dT$$

在温度 20 ~ 210 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,所测得的热容数据取平均值,则为

C_p (低聚乳酸) = $2328 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, C_p (高聚乳酸) = $4.67 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。丙交酯的热容仍则取 22 $^{\circ}\text{C}$ 时的测量值。因此

$$\Delta_f H_{m,298}^{\theta}(C_6H_8O_4) = \Delta_f H_{m,298}^{\theta}(C_6H_8O_4) +$$

$$\int_{298}^{298} C_p(C_6H_8O_4) dT = -780.69 +$$

$$188.9 \times 3 \times 10^{-3} = -780.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同理可以算出

$$\Delta_f H_{m,298}^{\theta}(\text{低聚乳酸}) = -9.26 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_{m,298}^{\theta}(\text{高聚乳酸}) = -1.77 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

因为实验温度 22 $^{\circ}\text{C}$ 和室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 很接近,故计算得到的标准生成焓也和实验得到的 22 $^{\circ}\text{C}$ 的生成焓很接近。

3.3 乳酸聚合反应热力学数据的计算

与化学反应有关的重要的热力学数据包括反应的吉布斯自由能和平衡常数。计算吉布斯自由能需要反应物和产物的标准熵值。限于实验条件,本文采用估算得到标准熵值。根据文献 [16] 提供的固体的标准熵的估算方法为

$$S_{298}^{\theta}(s) = 1.1C_p(s)$$

则

$$S_{298}^{\theta}(C_6H_8O_4) = 1.1C_p(C_6H_8O_4) =$$

$$1.1 \times 188.9 = 207.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{298}^{\theta}(\text{低聚乳酸}) = 1.1C_p(\text{低聚乳酸}) =$$

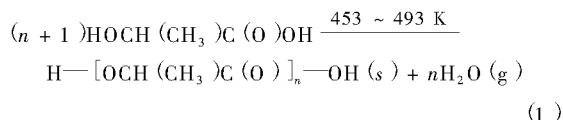
$$1.1 \times 2.3 = 2560 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{298}^{\theta}(\text{高聚乳酸}) = 1.1C_p(\text{高聚乳酸}) =$$

$$1.1 \times 4.67 \times 10^4 = 5.14 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

根据以上的数据,即可计算乳酸聚合反应的吉布斯自由能和平衡常数。因反应的焓差和熵差受温度的变化较小,为计算方便,按照 22 $^{\circ}\text{C}$ 的生成焓和标准熵计算。先计

算乳酸单体聚合为低聚乳酸反应的吉布斯自由能和平衡常数. 该反应的反应式为



按照反应温度为 200 °C 计算,则反应物和产物的生成焓和标准熵分别为

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\theta, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ (23+1) \times (-674.5) = 1.62 \times 10^4 \text{ (反应物)} \\ -9.27 \times 10^3 \text{ (产物 1)} \\ 23 \times (-241.8) = -5561 \text{ (产物 2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S^\theta, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ (23+1) \times 192.1 = 4160 \text{ (反应物)} \\ 2560 \text{ (产物 1)} \\ (23+1) \times 188.72 = 4529.3 \text{ (产物 2)} \end{aligned}$$

则反应的吉布斯自由能为

$$\begin{aligned} \Delta G_1 = \Delta H_1 + T\Delta S_1 = -9.27 \times 10^3 - 5561 - \\ (-1.62 \times 10^4) - (200+273) \times (4529.3 \times \\ 2560 - 4160) \times 10^{-1} = -16 \text{ kJ} \end{aligned}$$

反应的平衡常数为

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{RT_1}\right) = \exp\left(-\frac{-16000}{8.314 \times 473}\right) = 4.07$$

该聚合反应为逐步聚合反应,聚合时每一步的吉布斯自由能和平衡常数近似相等,则该聚合反应对应的单步反应的吉布斯自由能 $\Delta G'_1$ 和平衡常数 K'_1 分别为

$$\Delta G_1 = \frac{\Delta G_1}{23} = 0.70 \text{ kJ}, K'_1 = \sqrt[23]{K} = \sqrt[23]{4.07} = 10.6$$

若要求该反应的吉布斯自由能小于零,即热力学上可以自发进行该聚合反应,则温度要求为

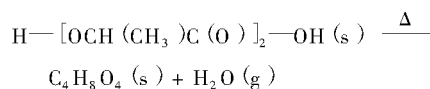
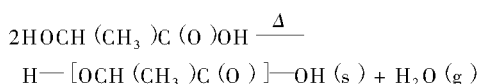
$$T > \frac{\Delta H_1}{\Delta S_1} = \frac{1367.7}{2.93} = 467 \text{ K}$$

由此可以看出,该反应的可逆性很大,但是在室温下,含水量为 15% 左右的乳酸聚合程度不大. 若要反应向聚合的方向进行,必须将产物及时从反应体系中分离出来. 按照缩聚平衡的计算公式^[17],若要得到聚合度为 1000 的高聚乳酸,则反应体系中残余的水分物质的量 n_w 的含量为:

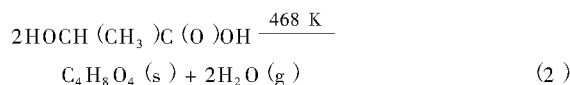
$$n_w = \frac{K'_1}{(X_N)^2} = \frac{1.06}{1000^2} = 1.06 \times 10^{-6}$$

这是很难达到的. 事实上,在反应的后期,整个反应体系非常黏稠,水分的排除极为困难. 所以,无法用一步聚合的方法得到高聚乳酸.

再计算丙交酯生成反应的吉布斯自由能和平衡常数. 生成丙交酯的反应比较复杂,可以认为先得到二聚体,再由二聚体首尾相接、关环脱水生成丙交酯. 考虑到焓和熵都是状态函数,与路径无关,因此这样设计反应历程:乳酸单体先聚合为二聚体,再由二聚体生成丙交酯. 其反应式为



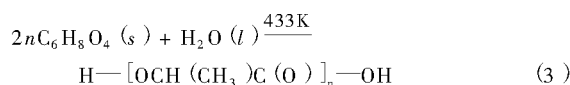
实验时的反应温度为 205 °C,则总的反应式为



反应(2)的有关计算过程同前. 计算结果为:反应的吉布斯自由能 $\Delta G_2 = -10.2 \text{ kJ}$,反应的平衡常数 $K_2 = 11.7$,反应能够正向进行的理论最低温度 $T = 424 \text{ K}$.

所以 205 °C 时,乳酸单体可以在较大程度上生成丙交酯,虽然反应 2 也是可逆反应.

再计算丙交酯开环聚合为高聚乳酸反应的吉布斯自由能和平衡常数. 反应式为



该反应的吉布斯自由能 $\Delta G_3 = -1.09 \times 10^4 \text{ kJ}$,反应的平衡常数 $K_3 = 10^{8.970}$,该逐步聚合反应的单步反应吉布斯自由能 $\Delta G'_3 = -50.4 \text{ kJ}$,平衡常数 $K'_3 = 10^{415}$. 平衡常数如此大,说明该反应是高度不可逆的. 因该反应的 ΔG 和 $-T\Delta S$ 均为负值,故在常温和低温下丙交酯聚合的趋势也很大. 丙交酯在常温下能稳定存在,是动力学原因,可能是其聚合的活化能较大. 只有把丙交酯作为单体进行聚合反应,才可以得到乳酸高聚物. 若要控制乳酸高聚物的聚合度,则应该在配料时,确定丙交酯和水的合适的比例,因为在该反应中,水的作用是端基封闭剂. 进一步的研究已超出本文的范围,可参考高分子化学的专著^[17-18].

4 结论

(1) 本文通过实验、估算与计算相结合的方法,测量了丙交酯、低聚乳酸、高聚乳酸的燃烧热和热容,并由此计算出这 3 种物质的生成焓,估算出其标准熵. 有关的数据为:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\theta, \text{丙交酯} &= -780 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta_f H_{298}^\theta, \text{低聚乳酸} &= -9.26 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta_f H_{298}^\theta, \text{高聚乳酸} &= -1.77 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S_{298}^\theta, \text{丙交酯} &= 207.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ S_{298}^\theta, \text{低聚乳酸} &= 2560 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ S_{298}^\theta, \text{高聚乳酸} &= 5.14 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

(2) 计算了乳酸单体直接聚合反应、丙交酯的生成反应、丙交酯开环聚合生成高聚乳酸反应的焓、熵、吉布斯自由能、平衡常数. 结论是,乳酸单体直接聚合反应的可逆程度很大,通过该反应只能得到乳酸低聚物;丙交酯的生成反应的可逆程度较小,故丙交酯的收率较高;丙交酯开环聚合生成高聚乳酸反应的平衡常数极大,是不可逆的聚合反应. 这和实验事实吻合.

(3) 本文中的标准熵值是用估算的方法得到的,存在一定的误差. 因熵随温度的升高而增大,其计算公式为

(下转第 221 页)

分析模式。本文的分析方法不仅可以用于鹤壁,还可以用于国内外的其他城市的人口动态分析和预测。这类方法的探索和发展,对地理学改进研究方法、提高实际应用水平,可能具有一定的实践意义。

参考文献:

- [1] Philo C, Mitchell R, More A. *Reconsidering quantitative geography: things that count* (Guest editorial) [J]. *Environment and Planning A* (S0308-518X), 1998, 30 (2): 191-201.
- [2] 陈彦光,张大丽. 城乡人口地域分异特征的多形刻画 [J]. 信阳师范学院学报:自然科学版,2006,19 (1):42-46.
- [3] 陈彦光. 地理数学方法:从计量地理到地理计算 [J]. 华中师范大学学报:自然科学版,2005,39 (1):113-119,125.
- [4] Taylor P J. *Quantitative methods in geography: an introduction to spatial analysis* [M]. Illinois: Waveland Press, Inc, 1983:297-302.
- [5] Wilson A G. *Entropy in urban and regional modelling* [M]. London: Pion Press, 1970.
- [6] Wilson A G. 地理学与环境:系统分析方法 [M]. 蔡运龙,译. 北京:商务印书馆,1997.
- [7] Wilson A G. *Complex spatial systems: the modelling foundations of urban and regional analysis* [M]. Singapore: Pearson Education Asia Pte Ltd., 2000.
- [8] 陈秉钊. 城市规划系统工程学 [M]. 上海:同济大学出版社,1996.
- [9] 杨吾扬,梁进社. 高等经济地理学 [M]. 北京:北京大学出版社,1997.
- [10] Meyn S P, Tweedie R L. *Markov chains and stochastic stability* [M]. London: Springer-Verlag, 2005.
- [11] Gartner B, Matousek J. *Understanding and using linear programming* [M]. Berlin: Springer, 2006.

责任编辑:张建合

(上接第 211 页)

$$S_r^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{dU + p dV}{T} = S_{298}^0 + \int_{298}^T \left(\frac{C_v}{T} dT + \frac{p}{T} dV \right).$$

热容的数据太少,无法得到热容与温度的关系式,从而也无法更准确计算熵值。这几个方面的原因都影响了有关

反应的焓、熵、吉布斯自由能、平衡常数的数据准确性。若能通过实验来测定丙交酯、低聚乳酸、高聚乳酸的标准熵和热容-温度关系式,则可以使有关的计算更精确。这是后续研究的内容。

参考文献:

- [1] 曾 炜,陈丰秋,詹晓力. 乳酸的生产技术及其研究进展 [J]. 化工进展,2006,25 (7):744-749.
- [2] 朱汪群,孙复华,黄继红. 乳酸发酵生产综述 [J]. 发酵科技通讯,2006,35 (3):97-100.
- [3] Woiciechowski A L, Soccol C R, Ramos L P, etc. *Experimental design to enhance the production of L- lactic acid from steam-exploded wood hydrolysate using Rhizopus oryzae in a mixed-acid fermentation* [J]. *Process Biochem* (S0032-9592), 1999, 349 (9): 949-955.
- [4] Hujanen M, Linko Y Y. *Optimisation of media and cultivations for conditions for L-lactic acid production by Lactobacillus casei NRRL B-441* [J]. *Applied Microbiol Biotechnol* (S0175-7598), 2001, 56 (6): 126-130.
- [5] 吴之中. 聚乳酸-聚乙二醇嵌段共聚物及其交联聚氨酯弹性体的性能研究 [J]. 信阳师范学院学报:自然科学版,1999,12 (4):166-169.
- [6] 方林霞,井强山,陈 强. L-丙交酯催化合成 L-聚乳酸 [J]. 信阳师范学院学报:自然科学版,2008,21 (4):246-248.
- [7] 兰 平. 乳酸及其共聚物直接合成法合成的研究 [D]. 上海:东华大学,2003.
- [8] 宇恒星. 聚乳酸聚合及其降解性能研究 [D]. 上海:东华大学,2002.
- [9] 罗彦凤. 聚 (D,L-乳酸) 的改性及体外降解和细胞兼容性的研究 [D]. 重庆:重庆大学,2003.
- [10] 方大庆. 聚乳酸的合成及其降解性能研究 [D]. 合肥:合肥工业大学,2004:6.
- [11] 复旦大学. 物理化学实验 [M]. 北京:高等教育出版社,2003:43-48.
- [12] 衬镜泓,李传儒. 热分析及其应用 [M]. 北京:科学出版社,1985:382-386.
- [13] 德国耐驰公司. DSC 实验仪说明书 [Z]. 德国 NETZSCH 公司,2003.
- [14] 刘 丽,郑娜娜. 轮胎塑胶比热的研究 [J]. 弹性体,2005,15 (4):55-57.
- [15] 迪安 J A. 兰氏化学手册,第 6 部分,热力学性质 [M]. 魏俊发,译. 北京:科学出版社,2003.
- [16] 赵国良,靳长德. 有机物热力学数据的估算 [M]. 北京:高等教育出版社,1984:107-114.
- [17] 董炎明,张海良. 高分子科学教程 [M]. 北京:科学出版社,2004:154-160.
- [18] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2003:178-246.

责任编辑:张建合