

## 低分子量聚-L-乳酸的SEC/GPC、DSC和TGA分析

---

James Browne, Jennifer Gough

TA Instruments, Waters Corporation



### 摘要

使用超高效聚合物色谱(APC)、差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TGA)等正交分析仪器分析聚乳酸(PLA)聚合物聚-L-乳酸(PLLA)，可以揭示聚合物特性，深入了解PLLA的生产和加工。体积排阻色谱(SEC)分析结合APC可揭示分子量分布。利用互补分析技术表征一系列具有不同分子量的样品将阐明低分子量PLLA系列的特性。DSC和TGA等热分析技术揭示了聚合物的熔融特性、结晶特性和稳定性，有助于更好地了解成品的生产和加工以及最终产品性能。

### 优势

#### ACQUITY APC:

- 系统与氯仿兼容
- 在10 min等度运行中完成PLA分析
- 稳定的小颗粒色谱柱，可实现高速/高分离度色谱分析

## TA Instruments DSC 2500:

- Tzero技术可提供优异的基线、转变分辨率和灵敏度
- 调制型DSC，可区分热力学和动力学转变，直接测量热容量
- 使用直观的TRIOS软件，可简化数据和实验设置

## TA Instruments TGA 5500:

- 优异的准确度、灵敏度和可靠性
- Hi-Res模式，具有更高的分辨率
- 调制型TGA，可直接测量活化能

---

## 简介

在过去几十年里，使用来源于可再生资源的聚合物替代石油基不可再生的塑料引起人们的极大兴趣。“环保”聚合物的开发取得了长足进步，这类聚合物特性可与常见的通用塑料相媲美。聚乳酸(PLA)是这些材料中比较常见的一种。PLA拥有多项优势，包括来源于可再生资源、生物降解性（在特定条件下）、热塑性和无毒。这些优势使PLA在接触式应用（例如医疗器械和食品包装）中备受青睐。PLA的生产有两种不同的聚合途径：通过缩合直接聚合或丙交酯开环聚合。聚合过程示意图见图1。

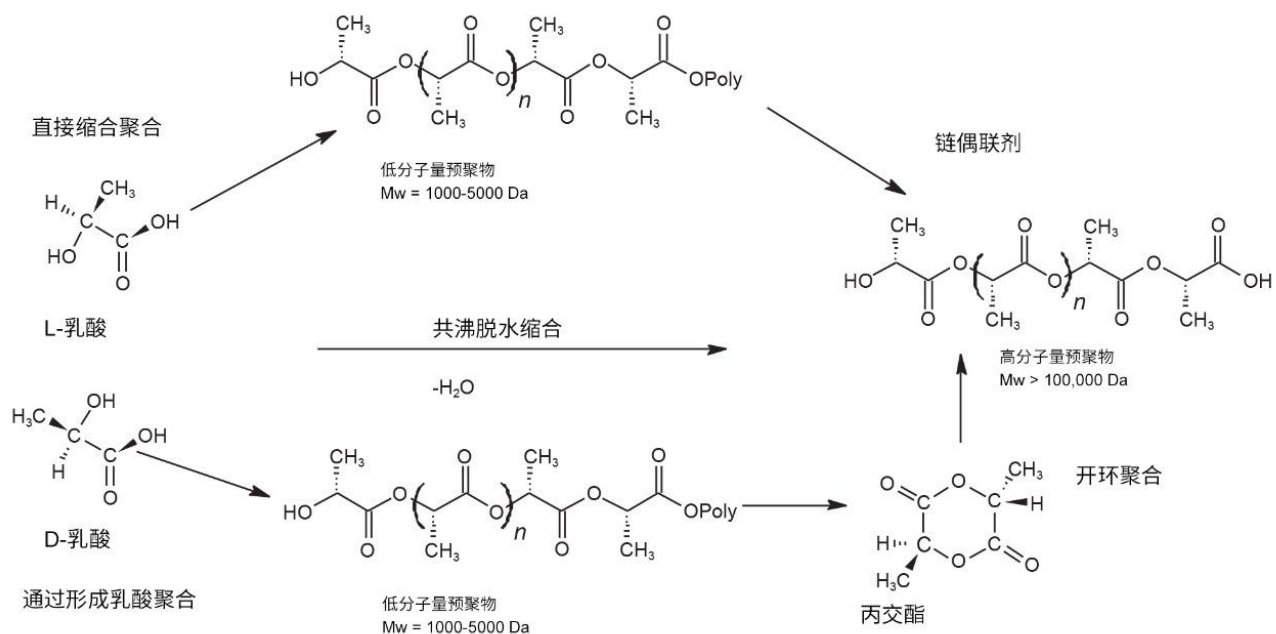


图1.PLA聚合示意图<sup>1</sup>

表征分子量、分子量分布、热稳定性、熔点、玻璃化转变和结晶行为，是所有聚合物分析的重要组成部分，因为它们与加工、稳定性和许多最终用途性能方面相关。本研究展示了Waters ACQUITY超高效聚合物色谱系统、TA Instruments Discovery 2500差示扫描量热仪和Discovery 5500热重分析仪在表征四个聚-L-乳酸样品中的应用。

## 实验

本文重点是使用APC对PLA进行SEC分析，以及使用DSC和TGA对PLA进行热分析。这些聚合物分析技术有机结合，可揭示低分子量PLLA系列的特性，对环境条件下聚合物在加工过程中或成品的表现加深理解。

## 结果与讨论

## 体积排阻色谱结果

### APC

用氯仿（经0.75%乙醇稳定）制备各样品(Sigma Aldrich, St. Louis, MO)的5 mg/mL储备液并用注射器过滤，对PLLA样品的分子量系列进行APC分析（表1）。

样品	D,L	分子量	端基	制造商	部件号
聚(L-丙交酯)	L	5000	CH3	Sigma Aldrich	764590
聚(L-丙交酯)	L	10000	CH3	Sigma Aldrich	765112
聚(L-丙交酯)	L	20000	CH3	Sigma Aldrich	764698
聚(L-丙交酯)	L	40000	CH3	Sigma Aldrich	94829

表1.本实验中使用的PLLA样品

本SEC实验使用了聚苯乙烯校准标准品的相对校准曲线。使用表2中的APC仪器设置进样，并在分析完成后创建数据处理方法处理采集的数据。

液相色谱系统： 配备p-QSM泵的超高效聚合物  
色谱(APC)

检测器： 示差折光检测器

检测器温度： 40 °C

样品瓶： 2 mL

色谱柱： ACQUITY APC XT 4.6 × 150  
mm 450 Å, 125 Å, 45 Å (550  
K~200 Da)

柱温： 40 °C

样品温度： 20 °C

进样体积：	20 $\mu$ L
流速：	0.8 mL/min
运行时间：	10 min
流动相：	经0.75%乙醇稳定的氯仿
密封件清洗液：	异丙醇
校准类型：	相对
校准标准品：	聚苯乙烯Ready Cal试剂盒
色谱软件：	Empower 3 FR5

---

表2. PLLA实验使用的液相色谱条件

比较PLLA与校准标准品色谱图时，由于样品折射率和流动相折射率接近，因此与标准品相比，几乎观察不到PLLA的峰高（图2）。PLLA样品无紫外(UV)活性，不适合使用紫外检测器分析。因此，运行更高浓度的样品（样品前处理和校准详细信息可参见“附加信息”）<sup>2</sup>。

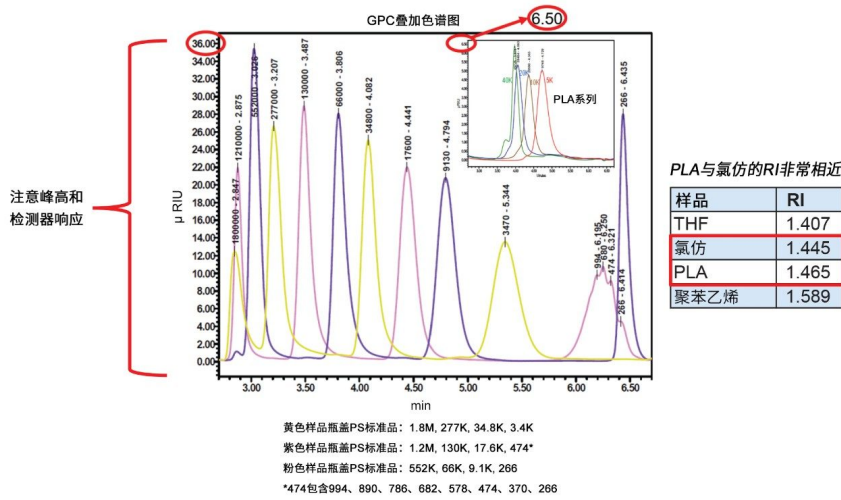


图2.氯仿流动相中的聚苯乙烯RI检测器响应示例及相应的折射率表

图3中PLLA系列的洗脱时间遵循从最大分子量到最小分子量的可预测模式。但是，40 KDa样品有一个较高分子量小峰在大峰之前洗脱，并且在5 min处有一个低分子量物质的平坦小峰（图4）。在一个聚合物样品中，这些分子量种类的差异可能影响聚合物的熔融和冷却性能<sup>3</sup>。

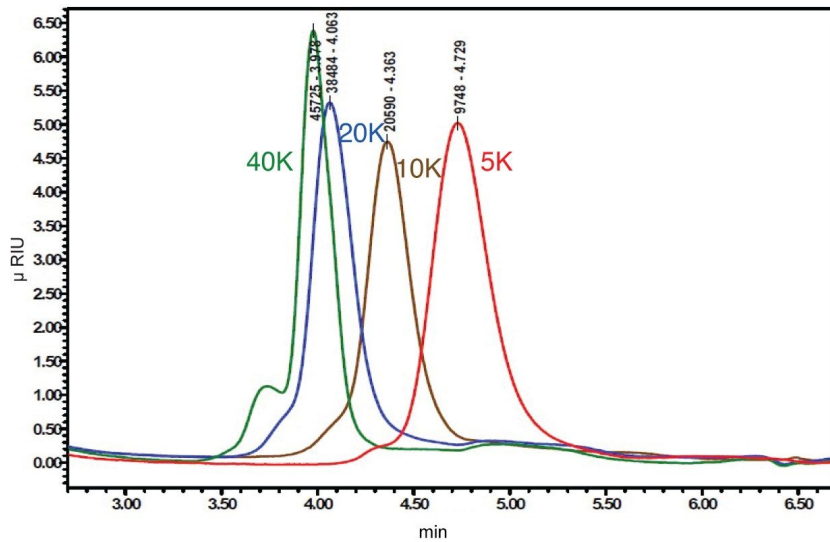


图3.PLLA分子量系列: 5 KDa、10 KDa、20 KDa和40 KDa

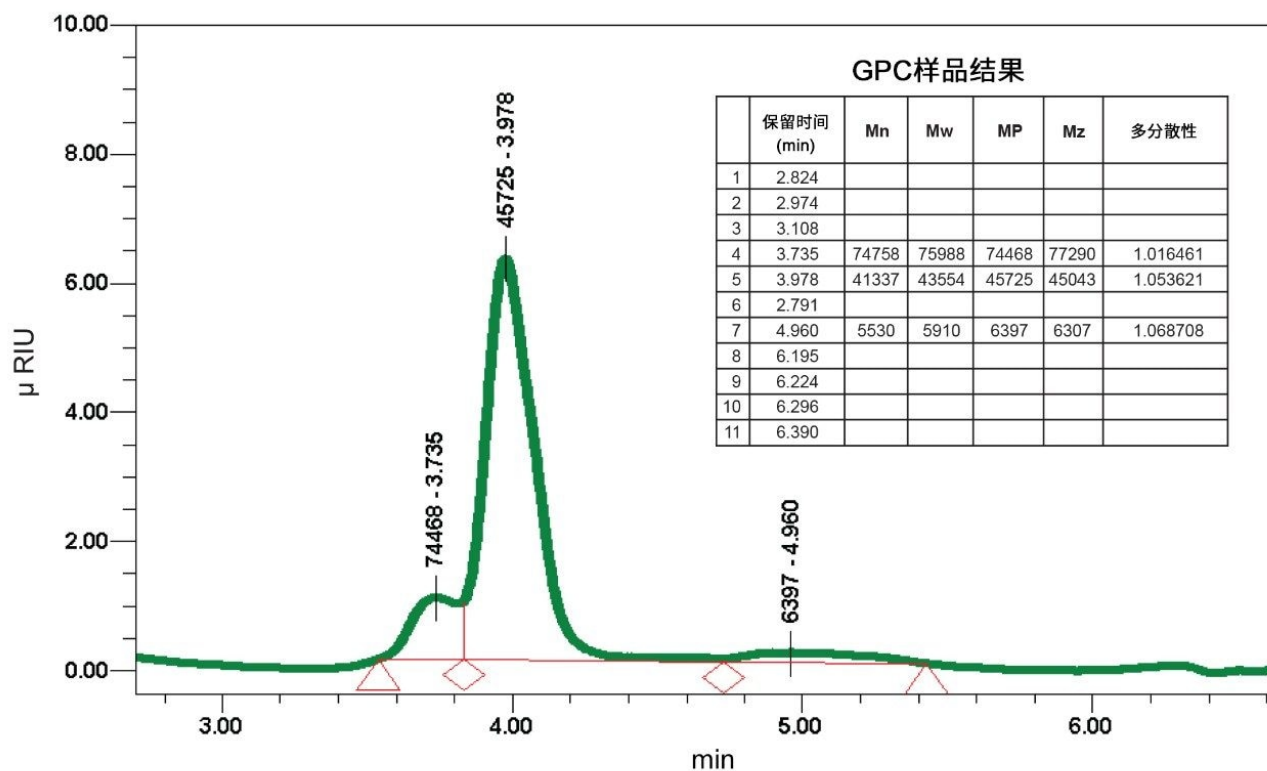


图4.40 KDa PLLA样品分子量积分

SEC可揭示低分子量和高分子量区域，这些区域可在热分析中增加令人惊讶的结果，尤其是当峰低于15 KDa~20 KDa时。聚合物会在某个分子量开始具有稳定一致的热行为。这种一致性是PLLA所特有的，就如每种聚合物的行为都是独特。聚合物一致行为的普遍接受点是15 KDa~20 KDa。下文展示了聚合物特性数据库中的一个示例（图5），其他示例参见本研究的热分析部分<sup>4</sup>。

“平均分子量及其分布对物理、机械和加工性能都有显著影响。在大多数情况下，窄分子量分布将比宽分子量分布产生更出色的机械性能，因为低分子量部分将充当增塑剂并软化聚合物材料，而极高的分子量部分将使聚合物树脂的加工变得非常困难，因为它对熔体粘度的贡献不成比例地偏高。”

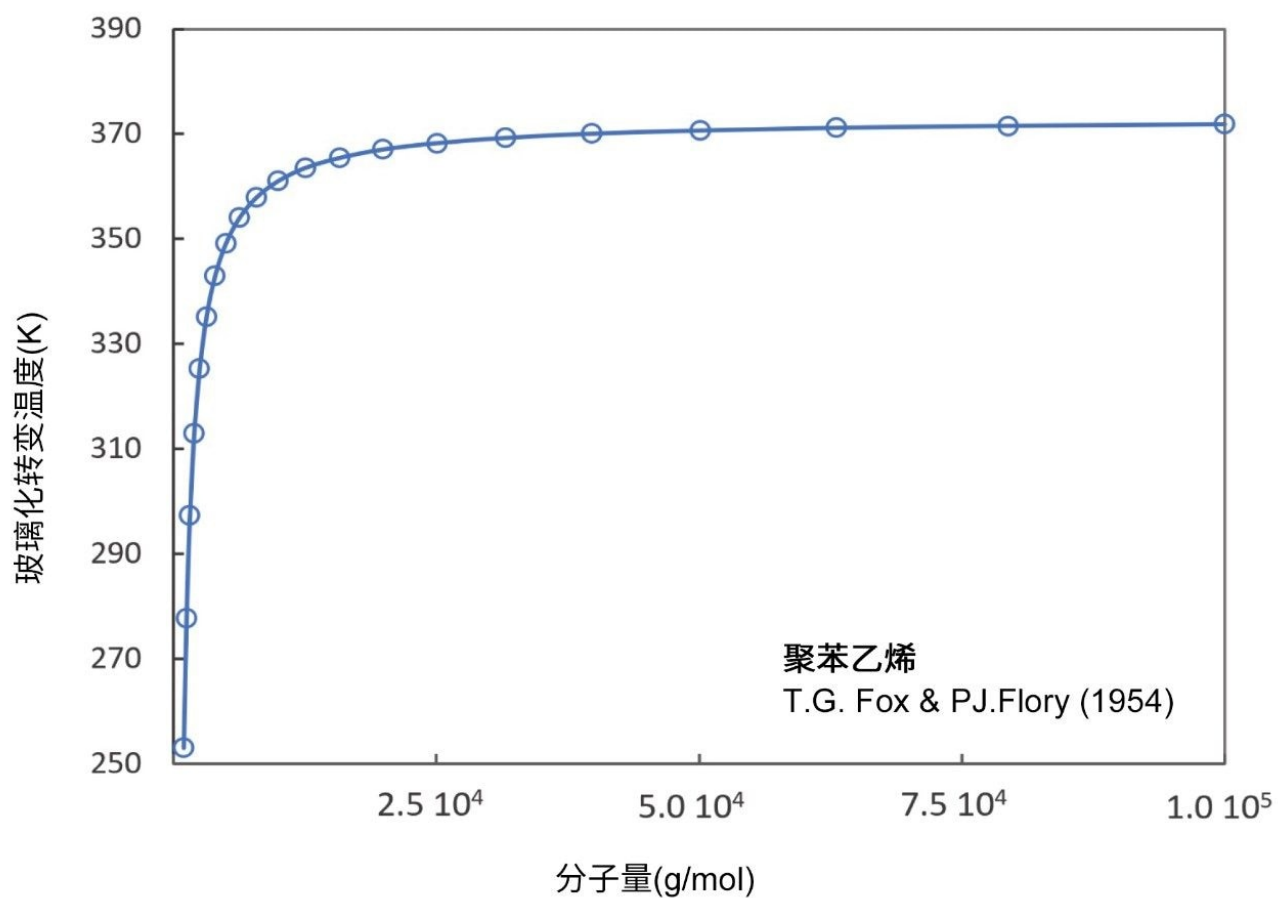


图5.聚苯乙烯行为受分子量变化影响示例

## 热分析结果

热分析系统:	TA Instruments Discovery 5500
样品容器:	100 mL 铂盘
清除气体:	氮气
最高温度:	800 °C



最低温度：23 °C

样品质量：4 mg (标示)

加热速率：10 °C/min

表3.TGA实验条件

图6显示了使用铂坩埚在N<sub>2</sub>和10 °C/min的加热速率下质量损失和质量损失速率随温度变化的比较。TGA数据表明，样品稳定性从低到高依次为：40 KDa < 10 KDa < 5 KDa < 20 KDa。直觉上，我们预计分子量较高的物质更稳定，表明对于该样品组，有其他结构特征影响稳定性。一些可能的特性包括阻碍或支持氧化攻击的立构规整性或构象。

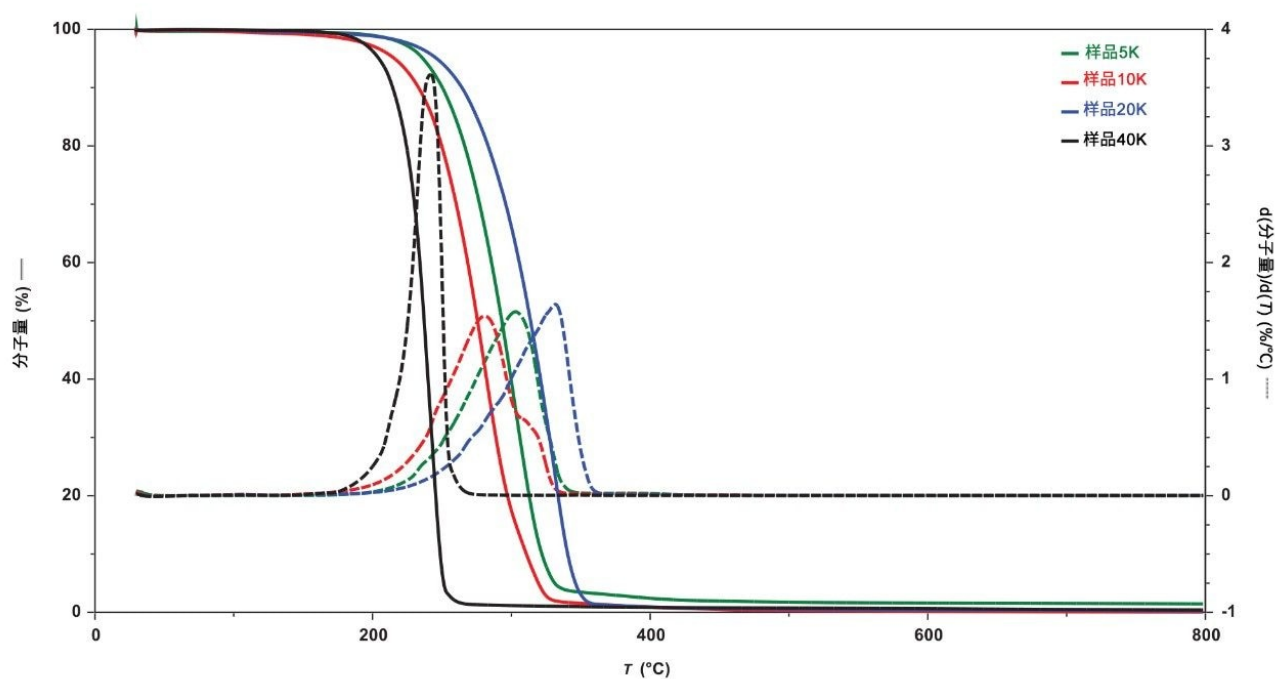


图6.质量损失和质量损失速率随温度变化的TGA结果

## DSC

热分析系统:	TA Instruments DSC 2500
样品容器:	Tzero铝盘
清除气体:	氮气
最高温度:	190 °C
最低温度:	-70 °C
样品质量:	4 mg (标示)
加热速率:	10 °C/min
冷却速率:	10 °C/min
实验类型:	加热、冷却、加热

---

表4.DSC实验条件

在DSC实验之前，应实施TGA实验以确定目标样品的分解温度。该温度通常被视为发生约2%质量损失的点。由于分解的动力学性质，TGA实验应采用与DSC实验相同的参数，特别是样品质量、吹扫气体组成、加热速率和样品形式（膜、粉末、模制部件等）。对于我们的样品，将温度上限确定为190 °C。

Zhang及同事以及Saiedlou及同事报告了PLLA的平衡熔融温度( $T_M^0$ )，根据计算方法不同，报告的平衡熔融温度在172 °C至约200 °C之间<sup>5,6</sup>。使用Hoffman-Weeks方法，估计看起来热稳定性最高的样品20 K的平衡熔融温度为185 °C<sup>7</sup>。在之前的研究中，我们已经证明在DSC实验中加热至明显高于平衡熔融温度对于破坏所有初始样品结构的重要性<sup>8</sup>。这在评估结晶行为时尤为重要。显然，在PLLA样品的分析中需要谨慎操作，因为在高于平衡熔融温度的温度下会发生显著的质量损失，对于样品40 K和10 K而言尤其如此（图6）。

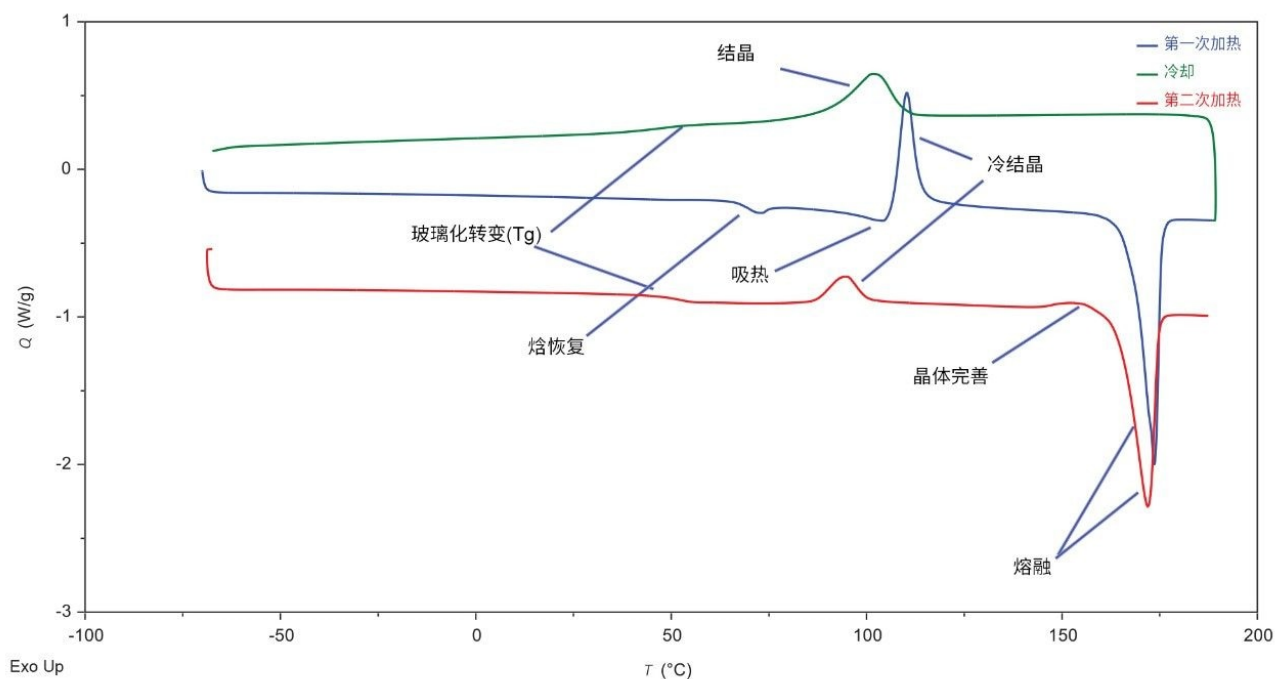


图7.带注释的样品40 K

表5总结了每个样品的加热-冷却-加热DSC结果。图7显示了用表5中所列的转变项注释的样品40 K。图8、9和10中显示了DSC叠加迹线。样品5 K表现出最简单的热行为，在第一次加热中发生玻璃化转变、晶体完善和熔融；在冷却过程中发生结晶和玻璃化转变；然后在第二次加热中依次发生晶体完善和熔融。样品10 K、20 K和40 K表现出比样品5 K更复杂的热行为，表现出以下转变：

### 第一次加热

- 玻璃化转变 - 在样品20 K和40 K中，玻璃化转变温度下发生的吸热是由于非晶相焓弛豫导致焓恢复。
- 吸热发生在冷结晶之前。这种吸热可能是与冷结晶同时发生的亚稳态结构熔融转变。需要采用更多的实验设计来表征这种吸热。
- 冷结晶
- 熔融

### 冷却

- 结晶放热

- 玻璃化转变

## 第二次加热

- 玻璃化转变 – 样品20 K或40 K中均无焓恢复的迹象
- 冷结晶（不存在第一次加热冷结晶前观察到的吸热）
- 晶体完善
- 熔融

### 第一次加热

样品	$T_G$ °C	$T_C$ °C	$T_M$ °C	$T_M$ °C	$\Delta H_F$ (J/g)
5 K	69.6	-	135	159	-59.21
10 K	62.9	110	105	167	-47.09
20 K	68.9	110	105	173	-32.98
40 K	67.8	110	104	174	-21.39

### 冷却

样品	$T_G$ °C	$T_C$ °C	$\Delta H_C$ (J/g)
5 K	47.3	105	49.03
10 K	50.5	104	37.28
20 K	53.4	108	28.73
40 K	45.9	102	25.89

### 第二次加热

样品	$T_G$ °C	$T_C$ °C	$T_M$ °C	$T_M$ °C	$\Delta H_F$ (J/g)
5 K	51.6	-	149	161	-57.53
10 K	56.2	96.4	-	164	-47.82
20 K	58.4	91	161	173	-34.59
40 K	50.8	94.7	-	172	-28.23

表5.PLLA样品的DSC结果总结

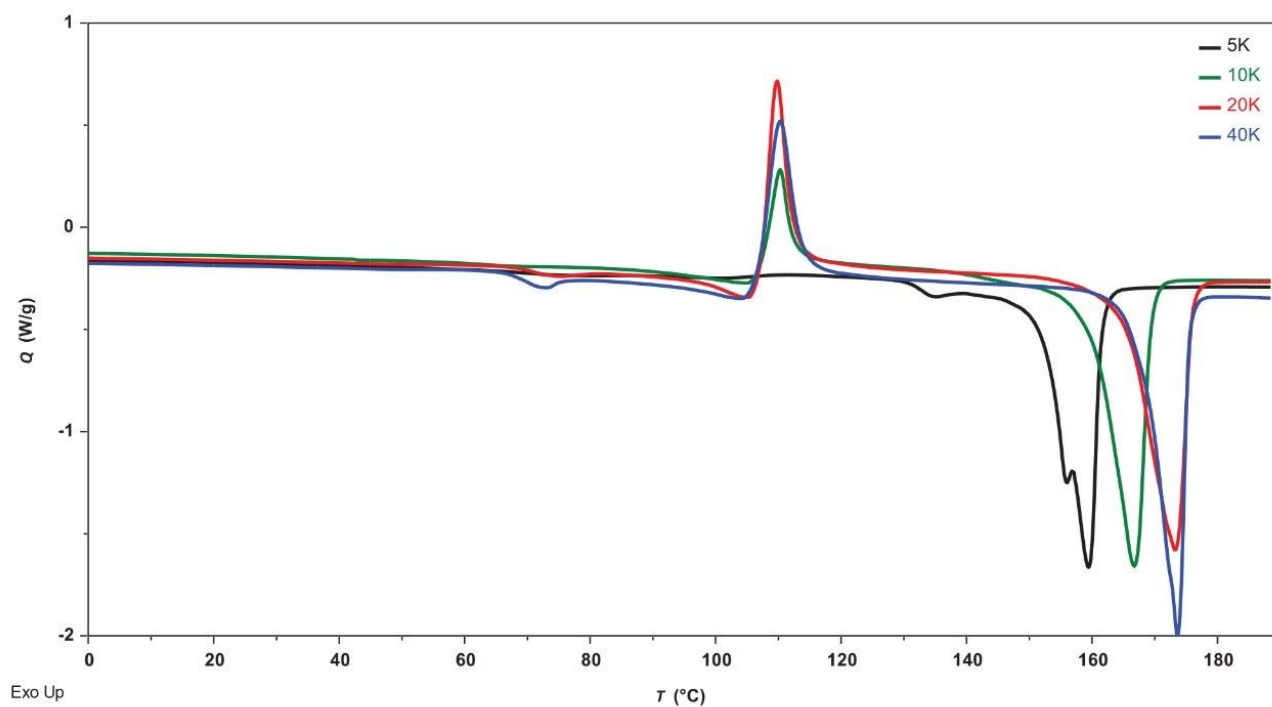


图8.PLLA样品的第一次加热叠加图比较

第一次加热叠加图 - 图8中的叠加图比较了DSC第一次加热数据，表明仅样品5 K未发生冷结晶。熔点随分子量的增加而提高，样品20 K和40 K发生聚合。每个样品都表现出焓恢复的迹象，其中样品20 K和40 K最为明显。

1. 冷却叠加图 - 图9显示了冷却数据的比较，表明可进一步评估结晶动力学的潜在差异。

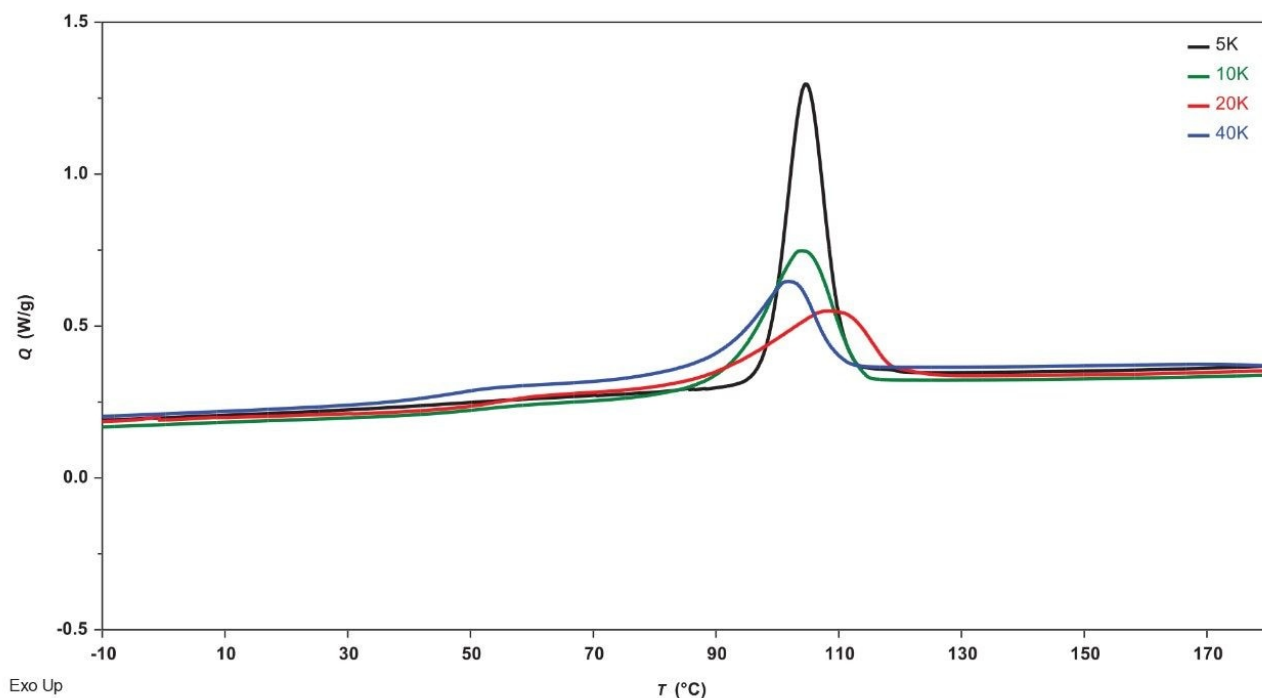


图9.PLLA样品冷却叠加图比较

第二次加热叠加图 - 图10比较了第二次加热DSC数据。样品5 K未表现出冷结晶的迹象，但是除从熔体中结晶以外，其他各个样品均表现出冷结晶。这可能表明在选定的冷却速率(10 °C/min)下未发生完全结晶或形成的晶体结构处于亚稳态。可通过后续实验获得更多信息。每个样品在熔融前也表现出一定的晶体完善。

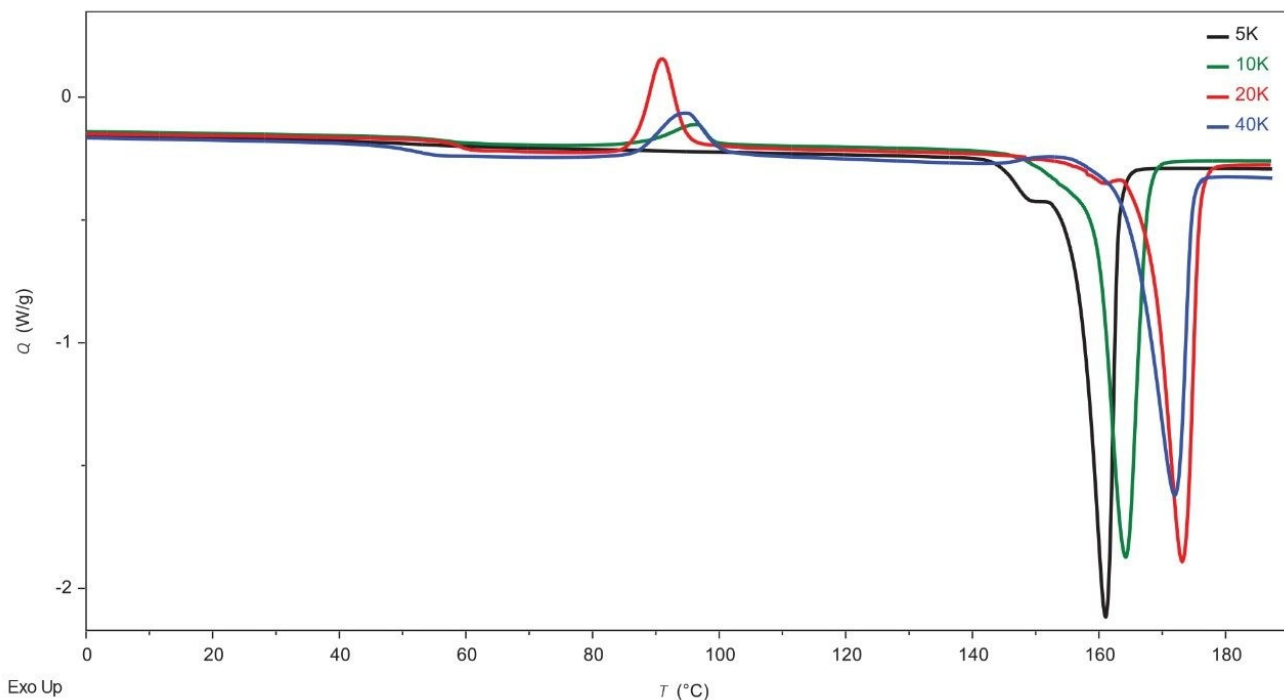


图10. PLLA样品的第二次加热叠加图比较

## 玻璃化转变温度

图11比较了玻璃化转变温度随分子量的变化。第一次加热样品是从样品瓶中获得的纯样品，因此它们包含聚合后发生的所有老化效应。样品5 K、20 K和40 K的玻璃化转变温度相似，但样品10 K的玻璃化转变温度较低，这可能意味着该样品经历了较低程度的老化。第一次加热与第二次加热之间的玻璃化转变温度存在显著差异，这是由于存在老化效应（特别是焓弛豫）。这是一个重要的特征，因为较高的玻璃化转变与增加的模量和脆性断裂相关。样品5 K、10 K和20 K在冷却和第二次加热时的玻璃化转变温度随分子量的增加而提高，但样品40 K的玻璃化转变温度随分子量的增加而降低。这可以通过塑化来解释，因为在图4的APC实验数据中观察到低分子量部分。



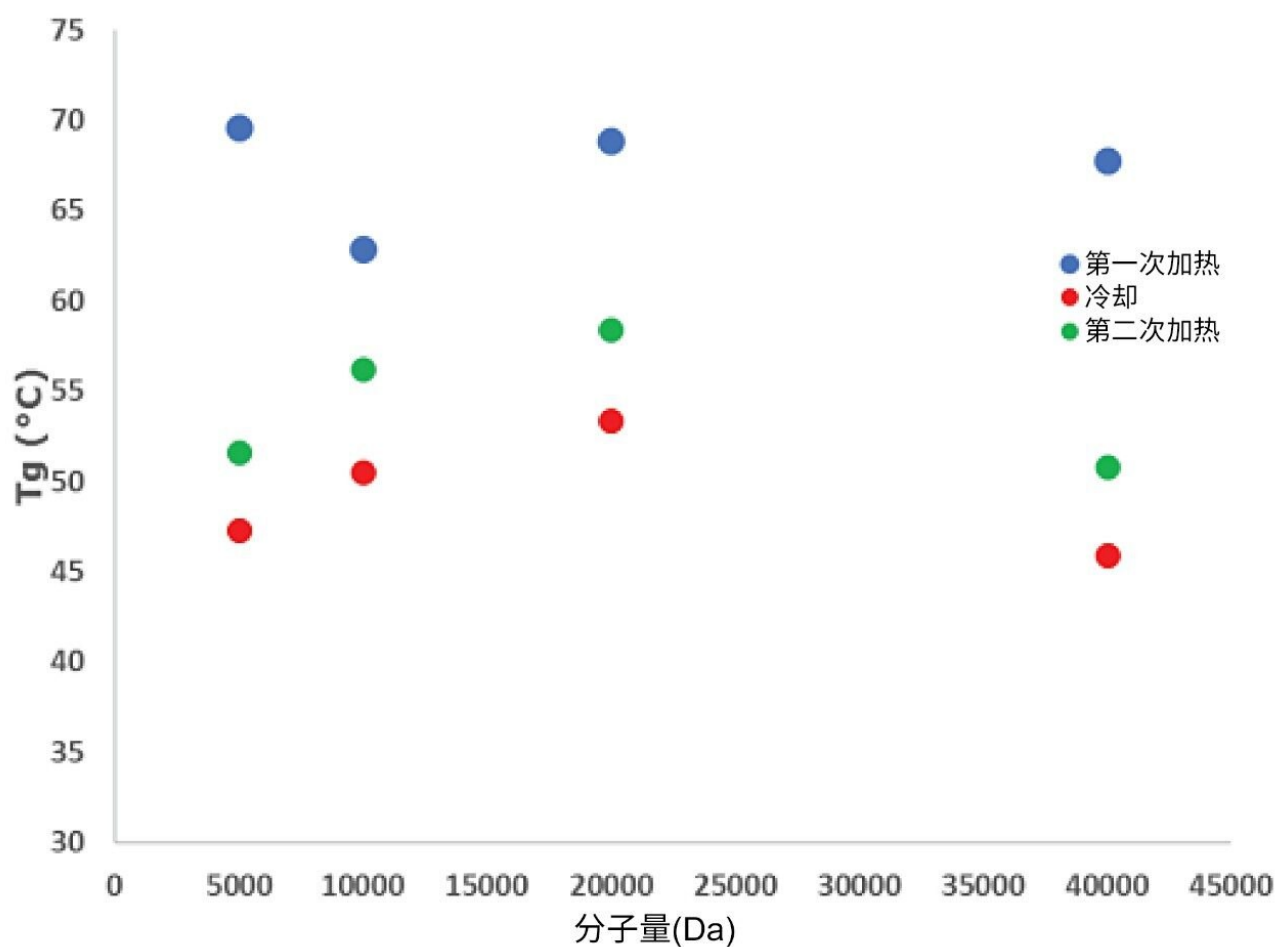


图11.玻璃化转变温度随分子量变化的比较

玻璃化转变过程中热容的变化与存在的非晶相含量成正比。下表6总结了相对热容的变化，该变化也显示于图12中。随着分子量增加，观察到的热容变化更大，数据表现出明显的收敛。第二次加热中玻璃化转变的焓值作为分子量的函数线性增加，并显示在最后一列中<sup>9</sup>。

样品	$\Delta C_p$ 第一次加热 (J/g °C)	$\Delta C_p$ 冷却 (J/g °C)	$\Delta C_p$ 第二次加热 (J/g °C)	$\Delta H$ 第二次加热 (J/g)
5 K	0.141	0.184	0.110	0.007
10 K	0.109	0.183	0.152	0.195
20 K	0.231	0.250	0.228	0.268
40 K	0.244	0.280	0.299	0.665

表6.玻璃化转变过程中的热容变化

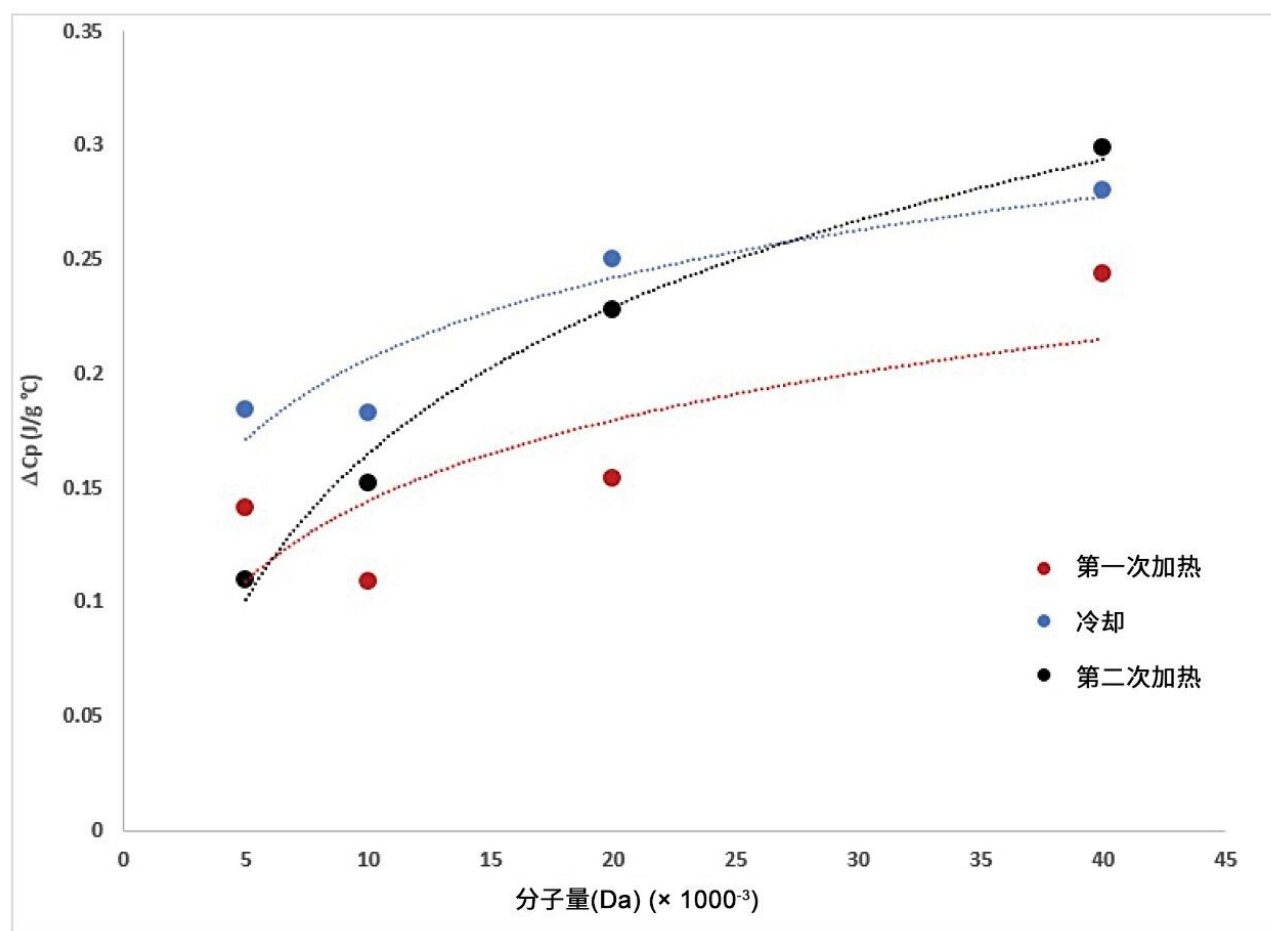


图12.玻璃化转变温度下热容随分子量的变化

## 焓恢复

样品表现出不同水平的焓恢复（由玻璃化转变温度下的吸热表示）。焓恢复是焓弛豫的结果，简而言之，是非晶相在冷却至玻璃化转变温度以下的非平衡状态后接近平衡时释放能量的过程。无额外热过程的样品第一次加热的结果如图13所示。对于该样品组，样品40 K中焓弛豫/恢复的程度与分子量的相关性最明显。

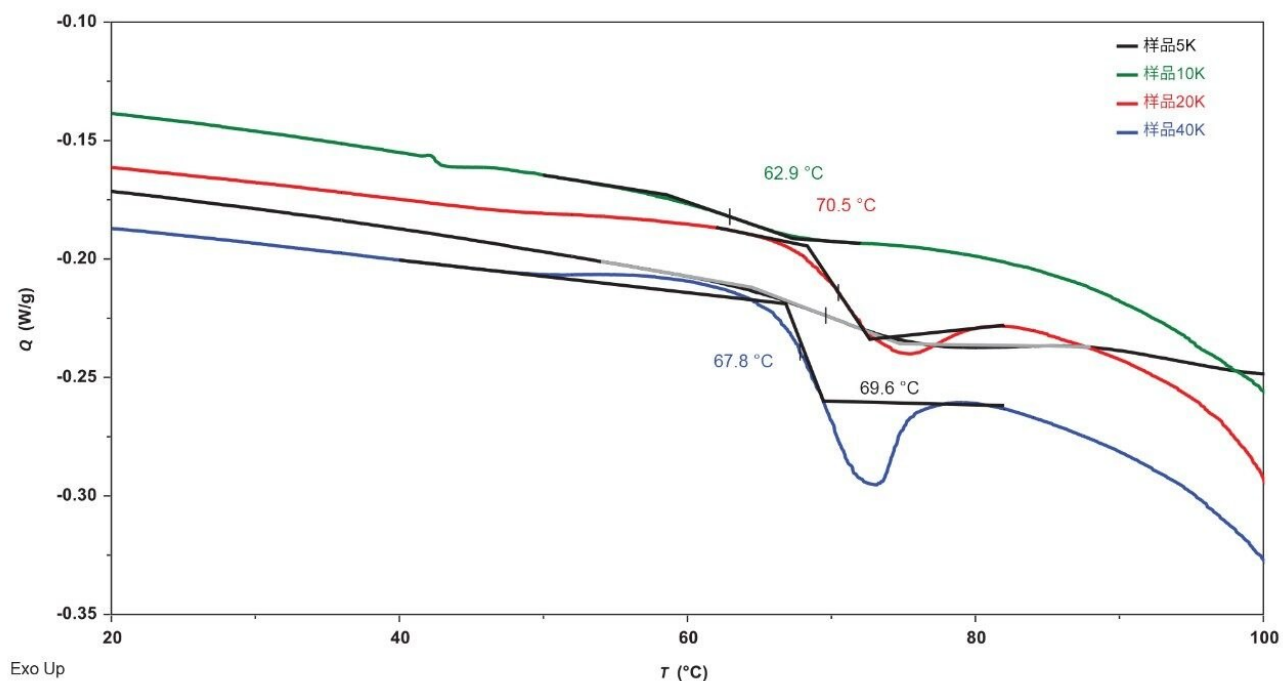


图13.PLLA样品的第一次加热结果比较，展示了焓恢复

图14展示了在受控加热和冷却后的第二次加热中样品玻璃化转变的比较，几乎没有观察到焓恢复。

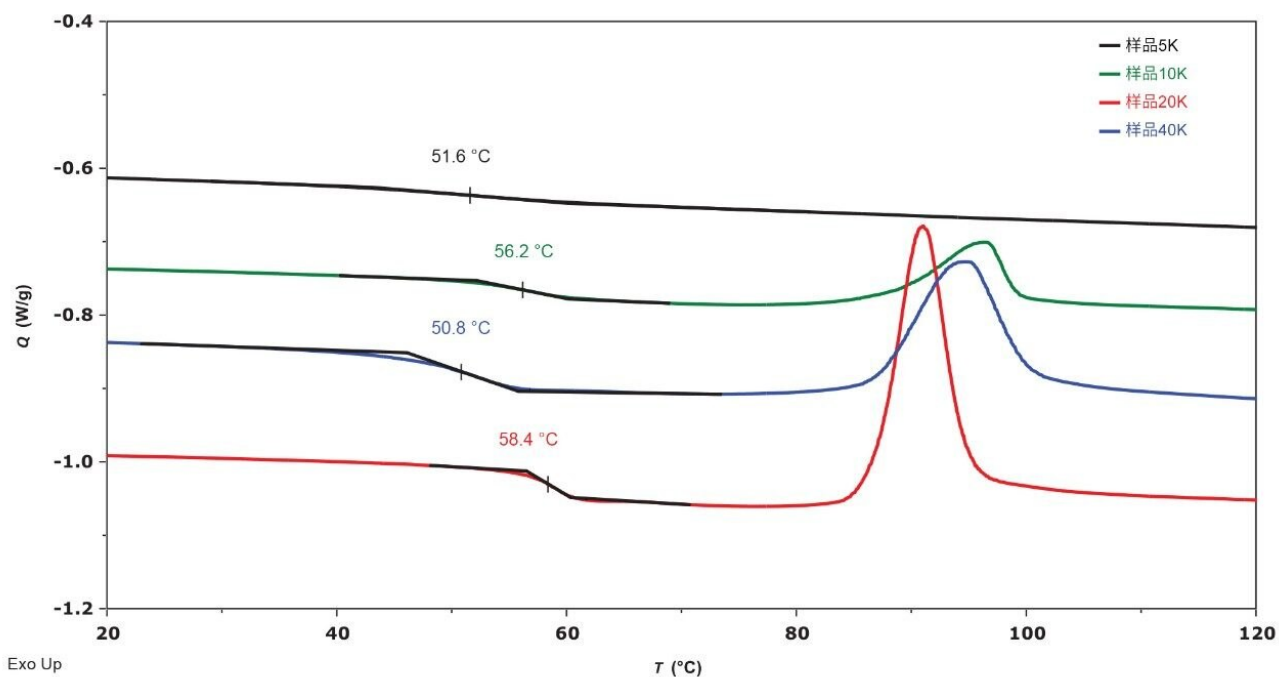


图14.PLLA样品的第二次加热结果比较

样品40 K第一次和第二次加热结果比较显示了最突出的第一次热焓恢复，如图15所示。

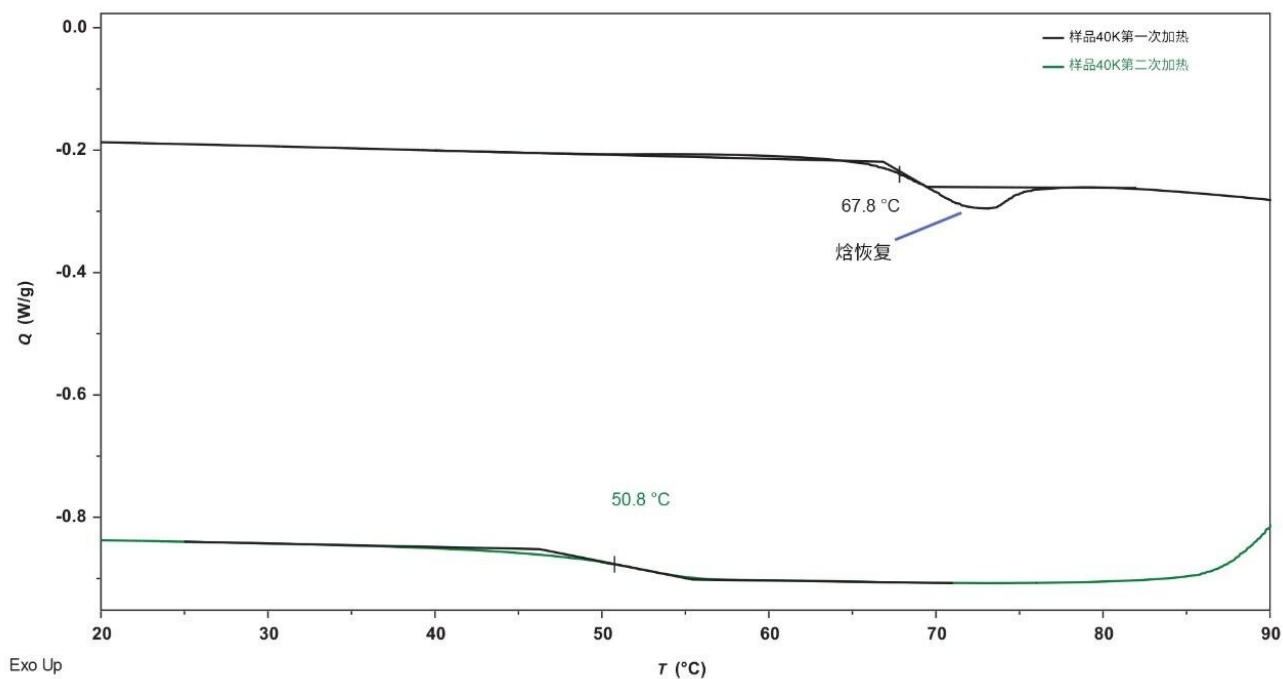


图15. 样品40 K第一次和第二次加热的玻璃化转变比较

与焓恢复相关的能量可使用Yue<sup>9</sup>所述的方法计算，或通过调制型DSC (MDSC)计算，该MDSC有效地将焓恢复的热流与玻璃化转变分开<sup>10</sup>。

## 数据管理

色谱软件： Empower 3 FR5

热分析软件： TRIOS 5.5

## 结论

使用各种分析技术组合（例如SEC、DSC和TGA）来分析PLLA，可以揭示聚合物特性，从而深入了解PLLA的生产

和加工。SEC分析技术对于了解分子量分布非常重要，在本实验中，利用APC，每次进样10 min内即可提供分子量数据，并在30 min内提供校准曲线。利用TGA确定相对稳定性，结果指示需要了解其他结构特性对聚合物稳定性的影响。4个样品中3个样品的DSC表现出复杂的热转变（包括熔体结晶和冷结晶）。由于焓弛豫（老化），每个样品还表现出焓恢复，这种效应可通过工艺控制得到缓解。

分析显示了40 kDa样品中3个单独峰的分布异常。75 kDa和6 kDa样品峰可能影响聚合物的熔融和结晶特性，这些影响可能会体现在最终产品性能中。75 kDa馏分对结晶的潜在影响可通过等温或非等温动力学方法进行评估。6 kDa馏分的影响在样品塑化中很明显，导致观察到的玻璃化转变温度较低，暗示模量较低。

有待进一步研究的内容包括：

- 评估亚稳态晶形
- 晶形的结晶动力学
- 评估焓弛豫动力学

## 附加信息

### SEC样品前处理和校准

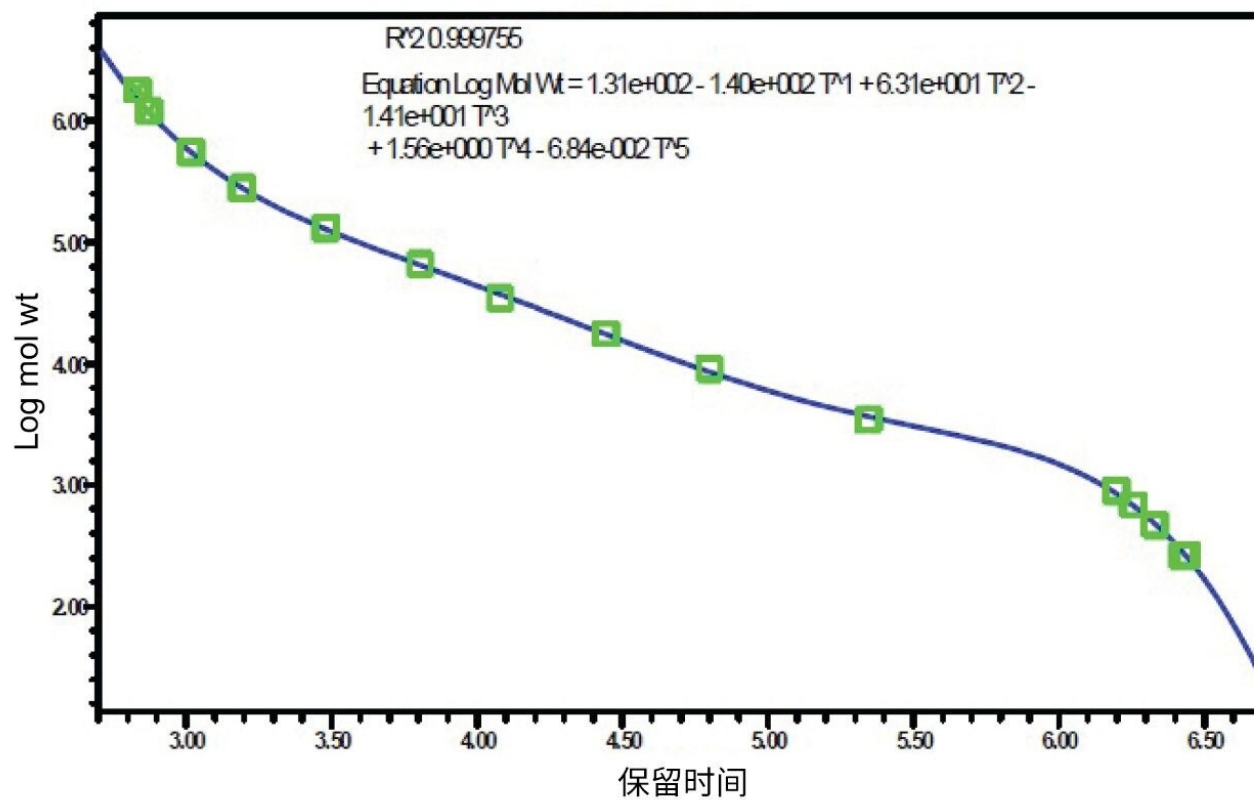
将样品置于通风橱中放置过夜使其溶解（表1）。完成溶解后，将各储备液通过13 mm的0.2 μm针式过滤器过滤到带有聚乙烯锥形内插管盖的20 mL洁净闪烁瓶中。将过滤后的样品加入每个带有相应标记的2 mL APC样品瓶中，使用经乙醇稳定的氯仿稀释至浓度1 mg/mL。

将三个聚苯乙烯Ready-Cal校准标准品样品瓶（黄色盖、紫色盖和粉色盖，分子量为180 mDa至200 Da）用1.5 mL经乙醇稳定的氯仿稀释，并置于通风橱中放置过夜使其溶解。所有APC样品瓶均放置在APC样品瓶架中，所有储备液在最终稀释后储存于5 °C冰箱中。

在校准标准品分析完成后，创建数据处理方法以分析数据。将各个峰的给定峰分子量值输入样品表中各个相应的保留时间处。

使用5 mg/mL PLLA样品重复实验，标准品浓度保留1 mg/mL。使用由聚苯乙烯标准品绘制的相对校准曲线处理PLLA分子量系列，由于色谱柱库的分离范围为550 kDa至200 Da，因此排除了两个分子量最高的峰。所得色谱图见附加图1。

## GPC校正图



## GPC校正表

	分子量 (Da)	保留时间 (min)	计算分子量 (Da)	%残差
1	1800000	2.832		
2	1200000	2.871		
3	562000	3.016	555300	-0.594
4	277000	3.195	276844	0.056
5	130000	3.481	127495	1.965
6	66000	3.804	64852	1.770
7	34800	4.078	37288	-6.673
8	17600	4.443	17423	1.016
9	9130	4.798	8541	6.901
10	3470	5.344	3666	-5.334
11	890	6.197	851	4.551
12	682	6.256	667	0.680
13	474	6.328	496	-2.569
14	266	6.425	282	-5.728
15	266	6.441	253	5.038

附加图1.聚苯乙烯标准品的标准曲线



---

## 参考资料

### 体积排阻色谱分析

1. Rafael Auras, Bruce Harte, Susan Selke, An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromol.Biosci.*2004, 4, 835–864.
2. Serban C. Moldoveanu, Victor David, Chapter 13 - Solvents, Buffers, and Additives Used in the Mobile Phase, Editor(s): Serban C. Moldoveanu, Victor David, Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis, Elsevier, 2017, Pages 393–450, ISBN 9780128036846, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803684-6.00013-5> <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803684-6.00013-5>> .
3. A.A. Cuadri, J.E. Martín-Alfonso, Thermal, Thermo-Oxidative and Thermomechanical Degradation of PLA: A Comparative Study Based on Rheological, Chemical, and Thermal Properties, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 150, 2018, Pages 37–45, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.011> <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.011>> .
4. Polymer Properties Database, 2015–2021, <https://polymerdatabase.com/home.html> <<https://polymerdatabase.com/home.html>> .

### 热分析

5. Ri-Chao Zhang, Dan Sun, Ai Lu, Meiling Zhong, Guangyao Xiong, Yizao Wan; *Polymers* 2017, 9, 625; doi:10.3390/polym9110625.
6. Sajjad Saeidlou, Michel A. Huneault, Hongbo Li, Chul B. Park; Poly(lactic acid) Crystallization; *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 1657–1677.
7. Hoffman J., Weeks J.; Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene; *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, Vol.66A, No.1, January-February 1962.

## 致谢

Ben MacCreath, Claudia Lohmann

---

## 特色产品

[ACQUITY超高效聚合物色谱系统 <https://www.waters.com/134724426>](https://www.waters.com/134724426)

[ACQUITY UPLC 示差折光检测器 <https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=134726507>](https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=134726507)

[Empower色谱数据系统 <https://www.waters.com/10190669>](https://www.waters.com/10190669)

720007344ZH, 2021年8月

© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie](#) [设置](#)

沪 ICP 备06003546号-2

京公网安备 31011502007476号