

# 聚己内酯热分解机制及其热分解产物

杨军<sup>1</sup>, 黄陵陵<sup>1</sup>, 姚宝晶<sup>2</sup>

1. 造纸工程学院; 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 西安 710021

2. 陕西科技大学; 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021

**摘要** 精制后的聚己内酯用三氯甲烷为溶剂制成溶剂膜。以调制式热重分析(TGA)为聚己内酯热裂解的研究方法, 并使用核磁共振(NMR)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析其热裂解后所得的产物。TGA的结果表明, 聚己内酯的热裂解过程分为两步, 第一步的分解温度为 205~295℃, 失重率为 7.0%; 第二步分解温度为 311~374℃, 失重率为 88%, 结果同时得到了聚己内酯热分解的活化能、指前因子和速率比等热分解动力学常数, 分别为第一步 80kJ/mol, 5min<sup>-1</sup> 和 0.3, 第二步分别为 146kJ/mol, 11min<sup>-1</sup> 和 0.47。裂解后的产物经过 NMR 和 FTIR 分析, 发现不但有高分子的聚己内酯, 也有呋喃、取代环丙烷以及不饱和的羧酸等小分子化合物产生。

**关键词** 聚己内酯; 热裂解; 调制式热重分析; 热分解机制

**中图分类号** TQ050.4+25

**文献标识码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.07.010

## Thermal Degradation Mechanism and Pyrolysis of the Polycaprolactone

YANG Jun<sup>1</sup>, HUANG Lingling<sup>1</sup>, YAO Baojing<sup>2</sup>

1. Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, College of Papermaking Engineering, Xi'an 710021, China

2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China

**Abstract** The Polycaprolactone (PCL) cast film was made using purified PCL, the purified CHCl<sub>3</sub> acted as solvent. The specimen was investigated by using modulated thermogravimetry analysis, the structure of low molecular compounds were determined by NMR and FTIR. It can be found from results of modulated TGA that the PCL pyrolysis had two steps, the decomposition temperature and the weight loss rate in the first step were 205~295℃ and 7.0% respectively, while in the second were 311~374℃ and 88%. At the same time the  $E_a$ ,  $Z$  and  $\ln[\text{rate ratio}]$  be got, in the first step the results were respectively 80kJ/mol, 5min<sup>-1</sup> and 0.3, as in the second were 146kJ/mol, 11min<sup>-1</sup> and 0.47. And the result of the NMR and FTIR suggested that during the pyrolysis process, not only be get macromoleclar PCL, but also the furan, cyclopropanes displaced unsaturation carboxylic acid were produced.

**Keywords** polycaprolactone; heat degradation; modulated thermogravimetry analysis; pyrolysis mechanical mechanism

### 0 引言

本研究以调制式热重分析(TGA)技术为聚己内酯(PCL)的热裂解的研究手段, 计算了聚己内酯的热分解动力学参数, 并对其在各个分解温度下的分解产物以核磁共振(NMR)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)为研究工具进行表征, 并提出了PCL的分解机制。

PCL的热性质尤其是其热降解性, 对于研究其加工性及

热循环有着重要意义。

聚己内酯、聚乳酸、聚羟基丁酸酯等生物可降解高分子化合物, 在过去的 20 多年里, 关于此类聚合物的结构与性质已有大量的论文和专利发表<sup>[1-11]</sup>。它们来源于可再生的资源, 具有良好的生物可降解性和生物相容性。

关于 PCL 热裂解和生物降解性的研究, 已有大量的文献报道, 聚己内酯的热裂解及裂解机制也有相关的报道<sup>[12-15]</sup>。在

收稿日期: 2010-07-31; 修回日期: 2011-01-23

作者简介: 杨军, 教授, 研究方向为高分子材料, 电子信箱: yangjun@sust.edu.cn

惰性气体动态加热速率下,聚己内酯的分子链为随机切断和定向链切断同时发生;在等温热裂解时,PCL热裂解方式为链端热裂解,从链端的羟基开始分解,在溶液状态下为链随机切断;也有报道,在高解析的热重技术下研究聚己内酯的热分解,PCL在动态加热速率下,分为两步,先为随机的链切断,接着为定点的链切断。

## 1 实验方法与材料

### 1.1 实验方法

1992年,Reading发明了调制差示扫描量热技术,在普通的热分析技术线性加热速度上引入一个正弦波函数<sup>[16]</sup>。在这种加热速度下,输出的是波形的热流(与样品的物理性质呈比例)。对波形的温度和热流进行反卷积运算后,可以得到两部分,与热容相关的可逆部分和不可逆的动力学部分。

热流速率可以用以下公式表述:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T) \quad (1)$$

式中,  $C_p$  为热容,  $t$  为时间,  $T$  为温度。  $C_p dT/dt$  为与热容相关的热流(可逆部分),  $f(t, T)$  为与  $t, T$  相关的热流部分(不可逆)。

将调制温度的概念引到热重分析技术中,可以得到

$$\frac{dw}{dt} = C \frac{dT}{dt} + f(t, T) \quad (2)$$

式中,  $dT/dt$  表示温度随着时间的变化率,热重分析中,  $C$  为  $C_p$  热容对应的部分(热分解变化中的可逆部分),在热重分析中为零,即  $CdT/dt=0$ 。  $f(t, T)$  为与  $t, T$  相关的热重部分,则  $dw/dt=f(t, T)$ 。

根据化学反应动力学方程和 Arrhenius 方程:

$$\frac{dw}{dt} = Kf(\alpha) \quad K = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \frac{dw}{dt} = f(\alpha, T)$$

可以得到

$$d\alpha/dt = Z[f(\alpha)] \exp(-E/RT) \quad (3)$$

式中,  $\alpha$  为反应分数,  $d\alpha/dt$  为反应速率,  $f(\alpha)$  为动力学部分,  $E$  为活化能,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $Z$  为指前因子。

如果升温以调制正弦波的方式进行反应,比邻的两个波峰和波谷的反应速率比值表达式为

$$\frac{d\alpha_p/dt}{d\alpha_v/dt} = \frac{Zf(\alpha_p) \exp(-E/RT_p)}{Zf(\alpha_v) \exp(-E/RT_v)} \quad (4)$$

如果反应在波峰与波谷变化很小,波峰与波谷的活化能计算式为

$$E = RT_p T_v \frac{\ln(d\alpha_p/d\alpha_v)}{T_p - T_v} \quad (5)$$

式中,  $T_p, T_v$  分别为调制分解过程中正弦曲线峰谷和峰底的温度,  $d\alpha_p$  和  $d\alpha_v$  分别为调制分解过程中正弦曲线峰谷和峰底反应分数变化率。

在调制实验中,波温度函数由平均温度、温度振幅  $A$  定义,即

$$\begin{aligned} T_p &= T + A \\ T_v &= T - A \end{aligned}$$

$$T_p - T_v = 2A$$

$$\ln d\alpha_p - \ln d\alpha_v = \ln \frac{d\alpha_p}{d\alpha_v}$$

$$E = \frac{R(T_p^2 - A^2) \ln(d\alpha_p/d\alpha_v)}{2A}$$

上述方程被称为无模型动力学参数,用它计算动力学参数不依赖于具体的分解模型,用它可以计算活化能  $E$ 、指前因子  $Z$ 。大部分的分解反应可以用式(6)计算:

$$\ln Z = \ln \frac{d\alpha}{-\alpha} + \frac{E}{RT} \quad (6)$$

### 1.2 材料

聚己内酯 ( $M_n=80000, D=1.37$ ) 购于深圳光华伟业有限公司,三氯甲烷(分析纯,天津试剂厂),甲醇(分析纯,购自天津试剂厂);三氯甲烷和 PCL 在使用前经过精制,而甲醇则直接使用。

样品制备:将 1g 的 PCL 溶于 24g 的  $CHCl_3$ , 搅拌待全部溶解后,将 PCL 溶液滴入 500mL 甲醇中,洗去杂质,过滤干燥,除去溶剂;然后将精制的 PCL 0.8g 溶于精制好的  $CHCl_3$ , 搅拌 2h, 静置 24h 后,用移液管将溶液移入培养皿中,溶剂自然挥发,成膜后低温冷冻干燥 48h, 除去膜中少量的残存溶剂。

### 1.3 热重分析

试样的热降解测试条件为:保护气和冲扫气为高纯氮  $100\text{cm}^3/\text{min}$ , 加热速率为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 频率为  $200\text{s}^{-1}$ , 温度振幅  $A$  为  $\pm 5^\circ\text{C}$ , 试样的重量约为 5mg。

### 1.4 核磁共振

取约 5mg 试样,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  从室温加热至裂解温度,恒温 1min,将试样溶解在氘代氯仿中,氢谱和碳谱用瑞士布鲁克 Advance-III, 400MHz 傅里叶变换核磁共振仪测定,以 TMS 做内标。

### 1.5 傅里叶变换红外光谱

核磁共振测定完毕后,将样品涂在 KBr 表面,将表面残存的氘代氯仿除去,采用瑞士布鲁克 Vector-22 红外光谱仪在室温下测试,扫描波长范围为  $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为  $4.0\text{cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热重结果

图 1 为热量和微分热量曲线,可以看出,PCL 在惰性气体动态热分解下为两步分解,第一步的分解温度为  $205\sim 295^\circ\text{C}$ , 失重率为 7.0%; 第二步的分解温度为  $311\sim 374^\circ\text{C}$ , 失重率为 88%。该结果与已有的研究<sup>[17]</sup>有所差别。对于聚合物的热裂解反应,一般为一级反应,第一步反应的活化能、指前因子和速率比等热分解的力学常数  $\ln[\text{rate ratio}]$  分别为  $80\text{kJ}/\text{mol}$ ,  $5\text{min}^{-1}$  和 0.3, 第二步的反应活化能、指前因子和速率比等热分解动力学常数  $\ln[\text{rate ratio}]$  分别为  $146\text{kJ}/\text{mol}$ ,  $11\text{min}^{-1}$  和 0.47。

根据得到的动力学参数可以推测,在较低温度下裂解的

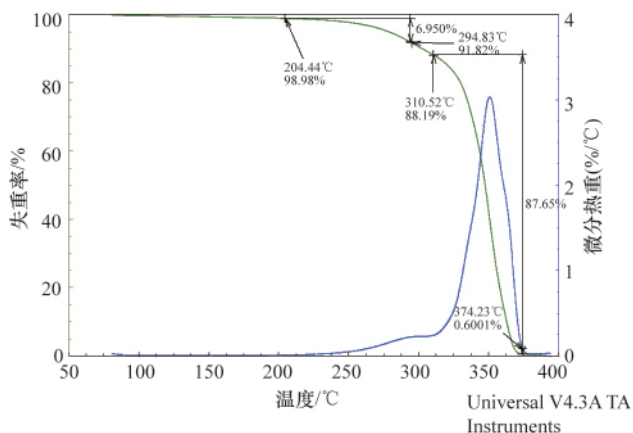


图 1 热重和微分热重

Fig. 1 Thermogravimetric and derivative thermogravimetry

第一步反应,可能是聚合物分子链的随机切断,导致聚合物的分子量降低,这和以前的研究结果一致。只有少部分高分子链分解物为低分子产物,即分子链段的末端分解方式,产生部分小分子化合物,例如水和二氧化碳。对于残存聚合分解物中的小分子物质的结构尚未见相关报道。本研究中将会用 NMR 和 FTIR 分析产物中小分子的结构,并研究相应的反应机制。

### 2.2 核磁共振分析结果

将样品分别在 260,330 和 350°C 下的降解产物溶解在氘代氯仿中进行测试。<sup>13</sup>C NMR 的数据说明,降解后的产物主要以分子量降低了的聚己内酯为主,因为在图谱上碳谱的位移主要出现在 174,77,64,34,28,25。氢谱的位移出现了 5 组,分别是出现在 4.1 的三重峰,2.3 的三重峰,以及位移分别为 2.2,1.6,1.4 的多重峰,其比例为 1:1:1:1:1(图 2)。<sup>13</sup>C NMR 中 174 的位移为羰基碳的位移,与 4.1 氢谱对应的碳谱为 77,这是羰基邻位的亚甲基;64 对应的氢谱位移为 2.3,它们为酯基一侧与酯氧碳相连的亚甲基核磁位移;34,28,25 分别与 2.2,1.6,1.4 的多重氢谱峰对应,它们分别为聚己内酯其他 3 个亚甲基的核磁图谱,这就可以证明裂解后的主要产物为聚己内酯。同时在碳谱上发现了许多新的位移峰,由于分解产物的含量较低,低含量的低分子产物的碳谱很难得到,小分子产物的结构只能通过氢谱和红外光谱鉴定,在负位移的 2 个单峰表明分解产物的小分子化合物中有二取代环丙烷产生,其中的 2 个峰是由于二取代环丙烷在同一个碳上产生的不对称性导致的。而在 7.5,7.0 的 2 个单峰则是咪喃环上  $\alpha,\beta$  位上的氢的位移峰。

在 0.9,1.8 处的多重峰则是  $RCH_3$  和  $R_3CH$  氢的峰;5.7 的多重峰和 5.0 处的三重峰则表明可能有如下结构的产物生成  $RCH=CHCOOH$ , 它们分别是羧基相连的碳原子上的氢和双键  $\beta$  位上的氢。4.2,3.9 处的三重峰则表明有  $CH_3CH_2CH_2-O$ ,  $CH_3CH_2-O$ , 与氧相邻的氢的峰。2.5,2.1 处的多重峰则说明有二取代的烯烃产生。

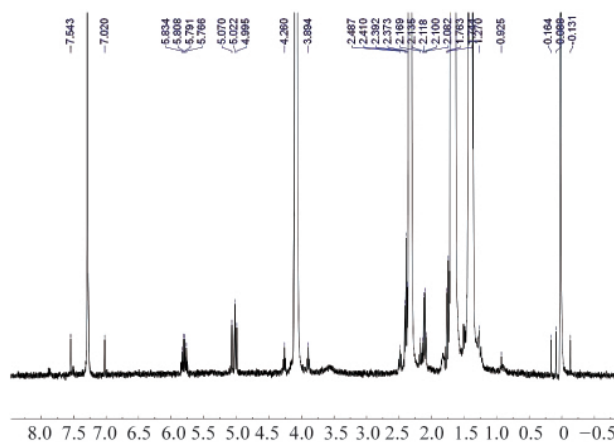


图 2 分解产物的核磁共振氢谱

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR of the degradation residue

通过以上的数据分析可以看出,聚己内酯的分解分为两步,每一步都包含两部分,即末端的链切断,降解为低分子量的聚己内酯;低分子量的聚合物再降解为小分子化合物。第一步以降解为低分子量的聚己内酯为主,第二步反应则是降解为小分子化合物为主。

### 2.3 红外光谱

将核磁共振测试完的样品涂在 KBr 的表面,然后除去溶剂,进行红外光谱的测试。不同温度下的 FTIR 图谱基本相似,结果如下。

(1) 在 3000~3500 $cm^{-1}$  有一个大的峰包,是羧基产生的吸收峰;1750,1240 $cm^{-1}$  则是羰基和碳氧的吸收峰。这说明在小分子化合物中有羧酸产生。

(2) 环丙烷在 1460 $cm^{-1}$  为它的典型吸收,每一个降解后的产物的红外光谱中均有这个吸收峰,说明降解后的产物确有取代环丙烷生成。

(3) 在 1600 $cm^{-1}$  附近有很弱的吸收峰,在 1510~1460 $cm^{-1}$  的多重吸收峰是咪喃环上的碳氢的环状骨架震动吸收,显示小分子化合物中有烯烃化合物和咪喃存在。

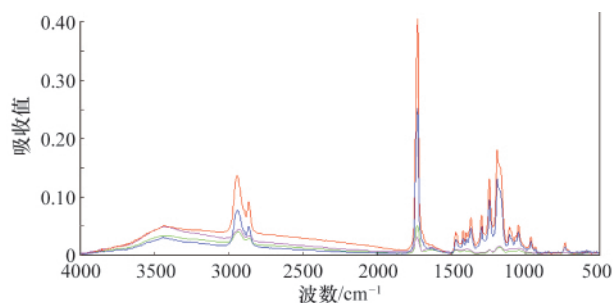
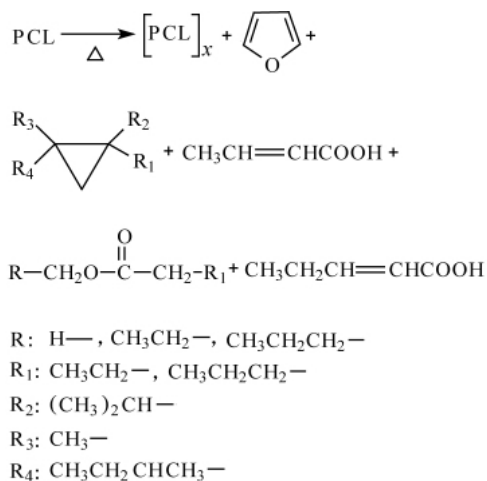


图 3 分解产物的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of the degradation residue

结合以上的核磁共振数据表明,裂解产物除了低分子量的聚己内酯以外,还有咪喃、取代环丙烷和取代不饱和羧酸。其热裂解机制推断如下:



### 3 结论

通过以上分析得出结论如下。

(1) PCL 在惰性气体下的热裂解为两步分解, 两步中分为随机的链切断和末端切断两种分解方式。其两步分解的动力学参数分别为, 第一步反应的活化能、指前因子和  $\ln[\text{rate ratio}]$  分别为 80kJ/mol, 5min<sup>-1</sup> 和 0.3, 第二步反应的活化能、指前因子和  $\ln[\text{rate ratio}]$  分别为 146kJ/mol, 11min<sup>-1</sup> 和 0.47。

(2) 通过核磁共振和红外光谱对于热裂解后的产物结构分析表明, 除了有低分子量的聚己内酯生成外, 还有小分子化合物呋喃、取代环丙烷和不饱和羧酸及羧酸酯生成。

致谢 感谢尹大伟高级工程师、董晓梅博士和孙永会老师提供的测试支持和宝贵建议。

#### 参考文献 (References)

- [1] Williams J M, Adewunmi A, Schek R M, *et al.* Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(23): 4817–4827.
- [2] Michael A R, Sebastianus N H, Bastiaan B P, *et al.* PEO-b-PCL block copolymers: Synthesis, detailed characterization, and selected micellar drug encapsulation behavior[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26(24): 1918–1924.
- [3] Kim K J, Doi Y, Abe H, *et al.* Thermal degradation behavior of poly (4-hydroxybutyric acid)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(10):

2333–2341.

- [4] Reiger J, Coulembier O, Dubois Ph, *et al.* Controlled synthesis of an ABC miktoarm star-shaped copolymer by sequential ring-opening polymerization of ethylene oxide, benzyl-malolactonate and  $\epsilon$ -caprolactone[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(26): 10650–10657.
- [5] Joncheray T J, Denoncourt K M, Mathieu C, *et al.* Langmuir and langmuir-blodgett films of poly(ethylene oxide)-b-poly( $\epsilon$ -caprolactone) star-shaped block-copolymers[J]. *Langmuir*, 2006, 22(22): 9264–9271.
- [6] Sarazin P, Roy X, Favis B D. Controlled preparation and properties of porous poly (L-lactide) obtained from a co-continuous blend of two biodegradable polymers[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(28): 5965–5978.
- [7] Aoyagi Y, Yamashita K, Doi Y. Thermal degradation of poly [(R)-3-hydroxybutyrate], poly [ $\epsilon$ -caprolactone], and poly [(S)-lactide][J]. *Polym Degrad Stab*, 2002, 76(1): 53–59.
- [8] Hirotsu T, Ketelaars A A J, Nakayama K. Biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-polycarbonate blend sheets [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 68(3): 311–316.
- [9] Chen E C, Wu T M. Isothermal crystallization kinetics and thermal behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/multi-walled carbon nanotube composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(6): 1009–1015.
- [10] Persenaire O, Alexandre M, Degee P, *et al.* Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)[J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2(1): 288–294.
- [11] Caccamese S, Foti S, Maravigna P, *et al.* Copolyamides from adipic and truxillic acids: Synthesis and characterization by direct pyrolysis in the mass spectrometer [J]. *Polym Sci Polym Chem Ed*, 1977, 15(1): 5–13.
- [12] Uyar T, Tonelli A E, Hacaloğlu J. Thermal degradation of polycarbonate, poly (vinyl acetate) and their blends [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(12): 2960–2967.
- [13] Xie W Y, Jiang N, Gan Z H. Effects of multi-arm structure on crystallization and biodegradation of star-shaped poly( $\epsilon$ -caprolactone)[J]. *Macromol Biosci*, 2008, 8(8): 775–784.
- [14] Blaine R L, Hahn B K. Obtaining kinetic parameters by modulated thermogravimetry[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1998, 54(2): 695–704.
- [15] Price D M, Hourston D J, Dumont F. Thermogravimetry of polymers[J]. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, doi: 10.1002/9780470027318.a2037.
- [16] Blaine R L, Hahn B K. Obtaining kinetic parameters by modulated thermogravimetry[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1998, 54(2): 695–704.
- [17] Sivalingam G, Madras Giridhar. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly (3-caprolactone), poly (D, L-lactide), poly (glycolide)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 84 (3): 393–398.

(责任编辑 岳臣)

### ·科学共同体介绍·

中国数学会是中国数学工作者的学术性法人社会团体, 是中国科学技术协会的组成部分。其主要职能包括: 组织学术交流活动, 编辑出版数学刊物, 开展国际学术交流, 举办数学竞赛, 开展普及工作, 组织促进数学教育改革的, 根据国家建设和学科发展的需要举办培训班或讨论班等。

中国数学会于 1935 年 7 月在上海成立, 设立董事会、理事会、评议会等组织机构, 成员有胡敦复、冯祖荀、周美权、姜立

### 中国数学会

夫、熊庆来、陈建功、苏步青、江泽涵、钱宝琮、傅种孙等。1951 年, 中国数学会在北京召开全国代表大会, 华罗庚任第一届理事长。第二、三、四、五、六、七、八、九届理事长分别为华罗庚、华罗庚、吴文俊、王元、杨乐、张恭庆、马志明、文兰、马志明。

目前, 中国数学会挂靠在中国科学院数学与系统科学研究院, 会员超过 5 万名。下属学科分会有计算数学分会、概率统计分会、数学史分会、均匀设计分会、生物数

学专业委员会、组合数学与图论专业委员会等。设有华罗庚数学奖、陈省身数学奖、钟家庆数学奖等奖项。主办《数学学报》、*Acta Mathematica Sinica*、《应用数学学报》、*Acta Mathematica Applicatae Sinica*、《数学进展》、《数学的实践与认识》、《应用概率统计》、《数学通报》、《中学生数学》、《中等数学》等期刊。

(责任编辑 朱崇开(实习生), 陈广仁)