第 28 卷 第 3 期
2013 年 6 月

天津科技大学学报
Journal of Tianjin University of Science & Technology

Vol. 28 No. 3
Jun. 2013

L–丙交酯结晶介稳区性质研究

刘跃文，王学魁，沙作良，朱 亮
（天津科技大学海洋科学与工程学院，天津 300457）

摘 要：采用激光法测定了不同温度下 *L*–丙交酯在乙醇中的介稳区宽度以及结晶诱导期数据，得到 *L*–丙交酯在不同降温速率和搅拌转速下的结晶介稳区宽度和不同温度条件下诱导期数据. 结果表明：结晶介稳区宽度随着搅拌转速的增大而变窄，且温度越高影响越大；结晶介稳区宽度随着降温速率的减小而变窄；计算得到了各个温度条件下成核过程阶数，其相关性较高.

关键词：结晶；*L*–丙交酯；介稳区；诱导期
中图分类号：TQ31 **文献标志码**：A **文章编号**：1672-6510（2013）03-0039-04

Study of the Properties of the Metastable Zone of *L*-lactide Crystallization

LIU Yuewen，WANG Xuekui，SHA Zuoliang，ZHU Liang
（College of Marine Science and Engineering，Tianjin University of Science & Technology，Tianjin 300457，China）

Abstract：The solubility curve，supersolubilities curves and the induction periods of L-lactide in ethanol solvate were measured at different temperatures with a laser method. The metastable zones were got at different cooling rates and stirring speeds. The results showed that the width of metastable zone was narrowed with the increase of the stirring speed and the decrease of the cooling rate. And the higher the temperature was the greater the influence. The nucleation number was calculated at different temperatures and the correlation was considerably high.

Key words：crystallization；*L*-lactide；metastable zone；induction period

聚乳酸（poly lactide acid，PLA）是一种新型的具有生物降解能力的半晶聚合物，被应用于生活中的许多领域[1–3]，如医学材料、建筑行业、食品包装等. 而 *L*–丙交酯作为开环聚合法合成 PLA 的中间产物，其纯度和粒度对 PLA 的合成有直接的影响[4–5]. *L*–丙交酯沸点高、凝固点高，具有热敏性，极易吸水发生开环反应，因此，*L*–丙交酯精制难度很大，这也是影响聚丙交酯工业化的主要因素之一[6].

L–丙交酯的纯化方法主要有 3 种：重结晶法、水解法和气提杂质法[7]. 目前国内常用的是重结晶法，所用溶剂有甲乙酮、乙酸乙酯、苯或烷基苯以及低级醇、酮、酯类或其混合物等. 其中，采用乙酸乙酯[8]较多. 本实验采用乙醇作为重结晶溶剂.

工业结晶作为提纯物质的方法，其优点是耗能低、提纯效率高[9–11]. 溶解度、结晶介稳区、结晶诱导期都是结晶工艺优化的前提和基础，所以在进行结晶操作之前需要提前测定其溶解度、结晶介稳区和诱导期[12–14].

本实验采用激光法测定了 *L*–丙交酯在乙醇中的介稳区数据，并得到了在不同温度条件下降温速率和搅拌速率对介稳区宽度的影响；本实验还测定了在不同结晶条件下，*L*–丙交酯在乙醇中结晶的诱导期，这些数据旨在为结晶工艺提供指导.

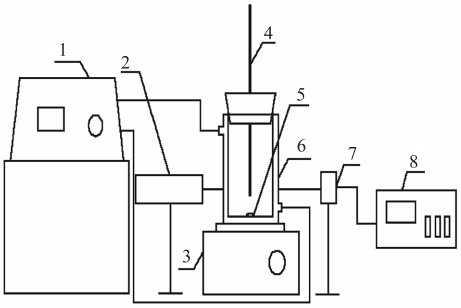
1 材料与方法

1.1 原料及仪器

本实验所用的 *L*–丙交酯产品为孝感市易生新材料有限公司所提供的粗品通过 3 次冷却重结晶后得到，经由气相色谱测定其纯度大于 99.5%（该公司测定）；乙醇，分析纯，天津江天化工技术有限公司，其质量分数大于 99.5%（由毛细管气相色谱法测得）.

收稿日期：2012–11–29；**修回日期**：2012–12–13
作者简介：刘跃文（1987—），男，内蒙古呼和浩特人，硕士研究生；**通信作者**：沙作良，教授，zsha@tust.edu.cn.

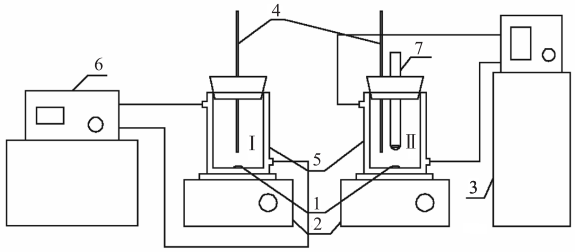
测定 *L*–丙交酯在乙醇中的溶解度和介稳区的实验装置如图 1 所示，测量装置主要由恒温系统、结晶器、搅拌平衡系统和激光测量系统 4 个部分组成. 诱导期测量装置如图 2 所示，主要由控温系统、结晶器和搅拌平衡系统 3 部分组成. 采用肉眼观测溶液中固体粒子爆发成核的时机.



1. 恒温循环水浴装置；2. 激光发射器；3. 磁力搅拌器；4. 温度计；5. 磁力搅拌子；6. 结晶器；7. 激光接收器；8. 记录仪

图 1　*L*–丙交酯介稳区测量装置图

Fig. 1　Measurement device of *L*-lactide metastable zone



1. 磁力搅拌子；2. 磁力搅拌器；3. 恒温循环水浴装置；4. 温度计；5. 结晶器；6. 恒温水浴装置；7. 比色管

图 2　*L*–丙交酯诱导期测量实验装置

Fig. 2　Measurement device of *L*-lactide induction period

1.2　介稳区的测定

实验中采用激光检测系统、恒温系统以及搅拌平衡系统都是为了进一步保证研究对象达到充分平衡. 按图 1 安装好实验装置，开启恒温循环水浴装置，将系统温度恒定在预设值；用分析天平（精度为 0.000 1 g）准确称量一定量的乙醇溶剂；根据测定的溶解度数据所拟合的溶解度曲线，计算出特定温度下称取的乙醇量中所能溶解 *L*–丙交酯的最大量，然后用分析天平准确称取，加入结晶器中；打开磁力搅拌装置，令固液充分混合，使 *L*–丙交酯充分溶解于乙醇中. 当固体完全溶解时，用精密温度计（最小刻度为 0.1 ℃）测量结晶器内溶液的温度 T_1，记录下该温度；当温度降至某个温度时，出现爆发成核现象，记录此时的体系温度 T_2. 此时 T_1 与 T_2 的差值即为一定浓度下、一定搅拌速率以及一定降温速率下的介稳区宽度，重复上述实验 3 次，取平均值即可得到介稳区宽度的值；采用控制变量法，分别考察降温速率、搅拌速率以及溶液浓度对研究对象结晶介稳区宽度的影响.

1.3　诱导期的测定

按图 2 安装好实验装置，由于诱导期与温度有关，所以将恒温循环水浴以及超级恒温水浴打开并分别设定好体系温度，稳定各自的预设值；使用分析天平准确称量适量的乙醇溶剂；称取过量的 *L*–丙交酯溶质，加入结晶器Ⅰ中，然后打开磁力搅拌器使溶质与溶剂充分混合. 一段时间后，当 *L*–丙交酯溶质不再溶解，关闭结晶器Ⅰ的磁力搅拌系统，静置 10 min；使用移液管快速将结晶器Ⅰ内的上层清液移至结晶器Ⅱ中的比色管内，同时记录时间. 在一定的过饱和度下，随着时间的推移，会出现爆发成核现象，记录爆发的时刻，由此可得到从溶液进入试管内到爆发成核出现过程所需要的时间，即为在一定初始浓度、一定搅拌速率下的结晶诱导期，重复上述实验 3 次，取平均值；通过降低恒温循环水浴的温度以获得不同过饱和度，由此测定不同过饱和度下的结晶诱导期.

2　结果与讨论

2.1　溶解度

不同温度下 *L*–丙交酯在乙醇中的溶解度如图 3 所示.

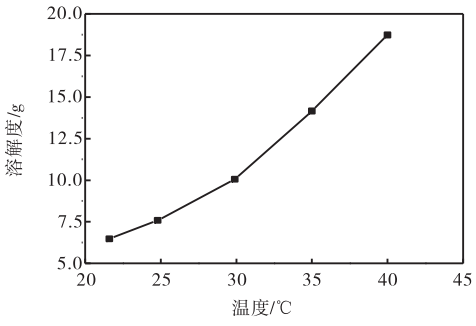


图 3　*L*–丙交酯在乙醇中的溶解度

Fig. 3　Solubility of *L*-lactide in the ethanol

L–丙交酯在乙醇中的溶解度随着温度升高而逐渐增加. 对图中曲线进行拟合，*L*–丙交酯在乙醇中的溶解度（S_{eq}）与温度（T）之间的关系可用式（1）表示.

$$S_{eq} = 0.021\ 6T^2 - 0.658\ 3T + 10.622$$

$$R^2 = 0.999\ 5 \qquad (1)$$

2.2　结晶介稳区宽度

在测量 *L*–丙交酯在乙醇中的介稳区宽度时，主要考察了搅拌速率以及降温速率对其的影响. 使用控制变量的方法考察单因素对实验结果的影响. 不同搅拌速率的超溶解度曲线如图 4 所示、不同降温速率的介稳区宽度曲线如图 5 所示.

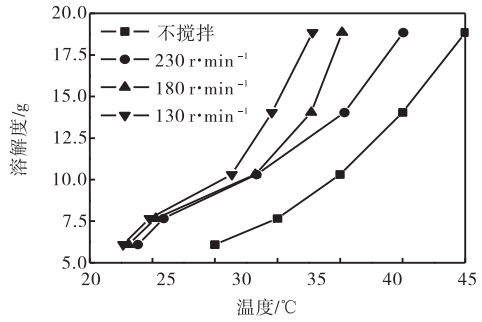


图 4　不同搅拌速率的超溶解度曲线

Fig. 4　Thesupers olubilities curves at different stirring speeds

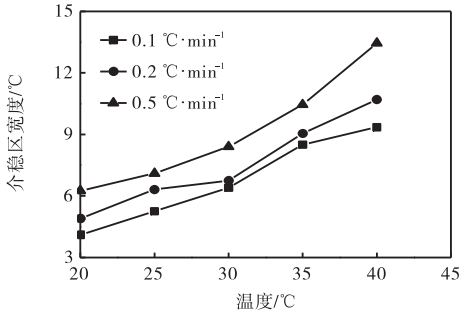


图 5　不同降温速率的介稳区宽度曲线

Fig. 5　Width curves of the metastable zone at different cooling rates

当降温速率一定(降温速率为 0.2 ℃/min)时，随着搅拌速率的增大，在 20 ~ 40 ℃时介稳区宽度逐渐变窄，在 20 ~ 30 ℃的范围内变化趋势较小，在 30 ~ 40 ℃的范围内变化趋势较大；当搅拌速率一定(搅拌速率为 180 r/min)时，随着降温速率的增大，介稳区宽度逐渐变窄.

L–丙交酯的介稳区宽度在高温区狭窄而在低温区较宽，可以解释为：介稳区宽度的增大主要是成核受到抑制，高温区 *L*–丙交酯浓度高，因而溶质分子间距离缩短，从而增加了它们之间碰撞并结合成为晶核的几率；且温度升高，黏度减小，分子运动加快，溶质分子结合成晶核的几率也变大.

2.3　结晶成核诱导期

相变过程的阶段之一是潜伏转变时期，这时看不到新相生成，这一时期称为潜伏期或诱导期. 严格地讲，在不加晶种的情况下，间歇结晶时的诱导期应当在任何条件下都存在. 但是，诱导期的延续时间可能在很宽的范围内波动，从几分之一秒到几个月或几年. 诱导期的延续时间首先取决于过饱和度或过冷度. 这种关系可用不同的方程式表示. 按照相生成的热力学理论，诱导期的时间可用式(2)确定.

$$\lg t_{\mathrm{ind}} = k - n_{\mathrm{N}} \lg S \tag{2}$$

式中：k 是关于浓度差的函数；n_{N} 是成核过程阶数；t_{ind} 是诱导期时间，S 是过饱和度系数. 根据式(2)可知，$\lg t_{\mathrm{ind}}$ 与 $\lg S$ 的对数之间应为直线关系[11]. 在许多情况下，确实出现这样的关系，但应该强调的是，只是在比较窄的初始过饱和度范围内，式(2)才是正确的. 本实验考察了不同温度下的结晶诱导期，实验结果如图 6 所示. 由图 6 可知，随着过饱和度的增大，诱导期开始急剧地缩小，后来变化缓慢. 以 34.8 ℃的数据为例，绘制 $\lg t_{\mathrm{ind}}$ 与 $\lg S$ 的关系曲线，如图 7 所示.

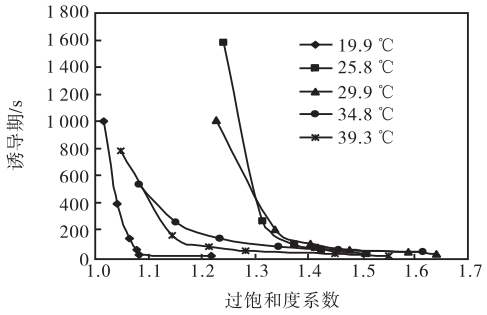


图 6　不同温度下的诱导期

Fig. 6　Induction period at different temperature

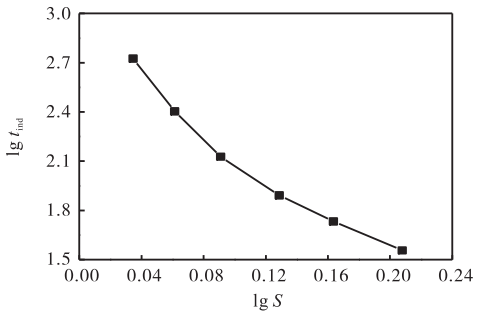


图 7　温度为 34.8 ℃时 $\lg t_{\mathrm{ind}}$ 与 $\lg S$ 关系图

Fig. 7　Diagram of $\lg t_{\mathrm{ind}}$ and $\lg S$ (34.8 ℃)

由式(2)可知 $\lg t_{\mathrm{ind}}$ 与 $\lg S$ 成线性关系，用直线的斜率可以计算出 34.8 ℃下的成核过程阶数. 将 $\lg t_{\mathrm{ind}}$ 与 $\lg S$ 进行线性拟合，可得式(3).

$$\lg t_{\mathrm{ind}} = -7.05 \lg S + 2.861\,9 \quad R^2 = 0.974\,2 \tag{3}$$

则成核过程阶数 $n_{\mathrm{N}} = 7.051$，$k = 2.861\,9$. 按照同样的

方法，可以计算得到不同温度下的成核过程阶数，结果见表 1. 由表 1 可知，随着温度的升高，晶体的成核过程阶数减少.

表 1　不同温度下的成核阶数及其 R^2 值

Tab. 1　Nucleation number and R^2 at different temperature

温度/℃	成核过程阶数	R^2
19.9	64.738	0.969 8
25.8	24.513	0.976 8
29.9	12.539	0.959 3
34.8	7.051	0.974 2
39.3	10.306	0.955 3

由于本实验所用的 *L*–丙交酯溶解度方程（式(1)），其在 15 ℃以下的准确度较差，测定 19.9 ℃时的诱导期的终点温度范围是 10 ~ 15 ℃，所以在 19.9 ℃时，诱导期与过饱和系数的关系稍有偏差，而在其他温度条件下结果都比较准确. 由图 6 可知在 5 个不同温度下的诱导期，可以在冷却结晶提纯 *L*–丙交酯中确定最适的加晶种时机.

3　结　语

乙醇作为溶剂，用冷却结晶法提纯 *L*–丙交酯是一种新的方法. 本实验对 *L*–丙交酯在乙醇中的介稳区宽度和诱导期进行了实验研究，分别考察了不同搅拌速率、不同降温速率以及不同温度条件下的介稳区宽度，并且得到了各自不同条件对介稳区宽度的影响. 实验结果表明：搅拌速率越大介稳区宽度越窄；降温速率越快介稳区宽度越窄；温度越高介稳区宽度越窄. 采用冷却结晶法测定了 *L*–丙交酯在乙醇中的成核诱导期，实验数据都与实际相吻合，并且计算了各自的成核过程阶数，其相关性较高. 这些数据为以后的结晶过程提供了理论依据.

参考文献：

[1] 王晨宏，李弘，王玉琴. 聚乳酸类生物降解性高分子材料研究进展[J]. 离子交换与吸附，2001，17(4)：369–378.

[2] 王珍萍，周涛，周科朝. 丙交酯制备工艺的研究现状[J]. 材料导报，2006，20(8)：52–54.

[3] 方林霞，井强山. 几种 *L*–丙交酯提纯方法的比较与优化[J]. 化学工程师，2008，22(1)：4–6.

[4] 张旺玺. 可降解聚乳酸的合成及改性研究进展[J]. 塑料工业，2006，34(7)：1–3.

[5] 王俊凤，张军，张学龙，等. 聚乳酸合成的研究进展[J]. 化工时刊，2007，21(6)：51–55.

[6] 李南，姜文芳，赵京波，等. *D*，*L*–丙交酯的合成与纯化[J]. 石油化工，2003，32(12)：1073–1077.

[7] 张子勇，陈燕琼. 丙交酯单体的制备及纯化[J]. 高分子材料科学与工程，2003，19(2)：52–56.

[8] 苏涛，唐艳霞，刘晓静. 丙交酯重结晶溶剂考察[J]. 化工时刊，1998，12(5)：18–21.

[9] 丁绪淮，谈遒. 工业结晶[M]. 北京：化学工业出版社，1985：26–29.

[10] Mullin J W. Crystallization [M]. 4th ed. London：Butterworth Heinemann，2001.

[11] 叶铁林. 化工结晶过程原理及应用[M]. 北京：北京工业大学出版社，2006：3.

[12] Mullin J W，Jancic S J. Interpretation of metastable zone widths[J]. Trans Inst Chem Eng，1979，57(3)：188–194.

[13] 陈力，张远谋. 氯化钾水溶液中介稳区的研究[J]. 化工学报，1983(3)：257–263.

[14] Ulrich J，Strege C. Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers [J]. Journal of Crystal Growth，2002，237/238/239：2130–2135.

责任编辑：周建军