

# 2022 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	030023
參展科別	化學
作品名稱	以非金屬催化劑降解 rPLA 應用於合成類玻璃 高分子
得獎獎項	一等獎 美國ISEF正選代表
就讀學校	臺北市立第一女子高級中學
指導教師	梁文傑、許名智
作者姓名	林律安、許緹安
關鍵詞	<u>聚乳酸、有機催化劑、類玻璃高分子</u>

## 作者簡介



大家好，我們是北一女中數理資優班的林律安、許緹安，從小對於科學探究懷抱熱情。因緣際會下進入了數理資優班就讀，並有寶貴的機會進行專題研究。在研究過程中，遇到各種瓶頸時，非常感謝一路上支持我們的教授、學長及老師的協助。

## 摘要

聚乳酸(PLA)為廣泛應用於冷飲杯之生物可分解材料。然而，在自然條件下完全降解 PLA 需至少 80 年。本研究可達到快速回收並即時轉化為高值化產品的目標。

本研究欲將廢棄 PLA 應用於 Vitrimer 的合成。第一階段實驗使用有機催化劑 PLADEG 醇解回收 PLA，探討溫度、催化劑濃度、雙醇種類對降解效率的影響，並與其他研究的催化劑效果比較。實驗結果顯示：以莫耳數比例 rPLA: diol: 催化劑 = 1 : 6.45 : 0.25，在 140°C 時，30 分鐘即可完全降解 PLA。且減壓蒸餾所回收之雙醇與催化劑仍能用於另一批次 rPLA 之降解。

第二階段實驗以降解得到之乳酸雙醇合成類玻璃高分子。合成方法的第一途徑為利用乳酸雙醇、丙交酯、季戊四醇先進行預聚合，再利用雙異氰酸酯作為鏈延長劑。第二途徑則是加入丁二酸、季戊四醇先行縮合聚合，同樣再利用雙異氰酸酯作為鏈延長劑，探討反應過程。

## Abstract

Polylactic acid, a biodegradable material, has been widely used in making cold drink cups. However, it takes at least 80 years to be fully degraded under natural conditions. The goal for this research is to efficiently recycle and upcycle PLA into a product of high value.

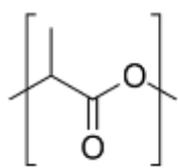
This research aims to utilize recycled PLA to synthesize vitrimers. In the first phase, we use glycolysis along with our organic catalyst, PLADEG, to degrade rPLA. Not only do we discuss the effects of temperature, catalyst concentration and different types of diols on the degradation efficiency, but we compare our catalyst with those in other studies. The experiment demonstrates that the mole ratio of rPLA: diol: PLADEG = 1: 6.45: 0.25, PLA can be fully degraded into its monomers in 30 minutes at 140°C. To test the recyclability of PLADEG and the solvents, we utilize the solvents collected by vacuum distillation after degrading PLA, to reperform PLA degradation. The result turns out that the organic catalyst (PLADEG) and the solvents for PLA degradation are both recyclable.

The second phase focuses on the synthesis of vitrimers. The first way, lactate diol, lactide, and pentaerythritol are used to achieve pre-polymerization and diisocyanate is added as the chain extender. The second, we take lactate diol, succinic acid and pentaerythritol as the reactants to conduct the condensation polymerization, and diisocyanate is employed as the chain extender.

## 壹、前言

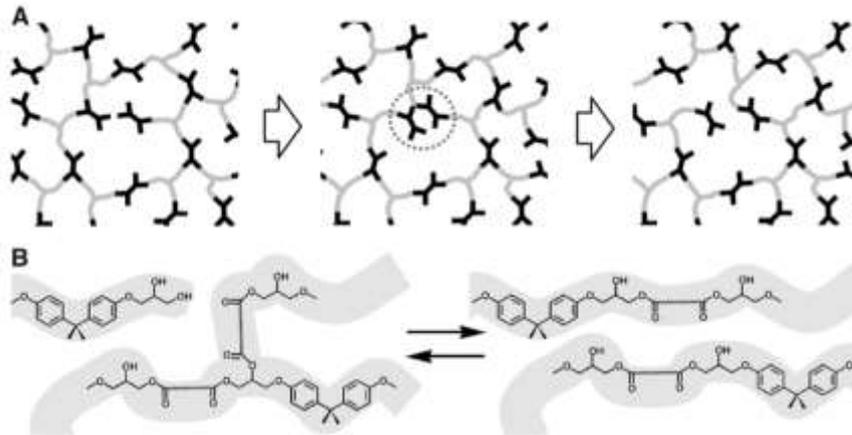
### (一) 研究動機

聚乳酸 (PLA) 為生物可分解之材料，因此已廣泛應用於包裝及紡織品。在台灣 PLA 年產量超過六千噸，但回收量一直在百分之六到八左右，且預測在西元 2023 年前，全球每年將有 826,000 噸 PLA 原料用於工業製造，卻僅有少於 10% PLA 製品進入回收過程。另外，儘管 PLA 為生物可分解的材料，但在自然條件下需至少 80 年才可完全降解，rPLA (recycled PLA) 之回收利用中，主要可分為物理與化學兩大製程，於物理製程中，由於塑膠經過多次高溫熔解，大多性質不復從前，無法完全作為原生 PLA 之替代品；因此，面對回收量不足及無法有效利用之窘境，選用化學降解法處理廢棄 PLA 將其高值化轉換為其他具商業價值之化學品為較可靠之長遠之計，而在化學回收法中，又以醇解最為常見，因此我們嘗試以醇解降解回收 rPLA，找出降解回收 PLA 的最佳條件。



圖一、聚乳酸結構

類玻璃高分子 (Vitrimer) 是由 Leibler et al. 於 2011 年所開發出的新型塑膠材料，其兼具熱塑性塑膠可塑性與熱固性塑膠堅固的優良物性。因具有永久性的動態網絡 (Permanent dynamic networks)，故隨著溫度上升，黏稠性會降低。且在溫度高於玻璃轉化點 (T<sub>g</sub>) 之下時，展現彈性體 (Elastomer) 特性，反之則展現熱固性塑膠之特性。儘管類玻璃高分子內共價鍵已交聯，但在高於 T<sub>v</sub> (Topology freezing point) 時，內部結構可在交聯密度不變之下進行共價鍵交換，因而展現流體的可塑性，因此類玻璃高分子具有可修復性、可塑性、延展性與可回收性，可望解決當前熱固性塑膠低回收率與熱塑性塑膠低耐用性的問題。



圖二、溫度高於  $T_v$ ，內部共價鍵進行轉酯化可重新塑形

## (二) 研究目的

1. 探討非金屬催化劑 PLADEG 降解聚乳酸的效果
2. 找出以 PLADEG 降解聚乳酸的最佳反應條件，以蒸餾收集液再次降解 rPLA
3. 以降解後所得乳酸雙醇作為原料，合成類玻璃高分子

## 貳、研究方法與過程

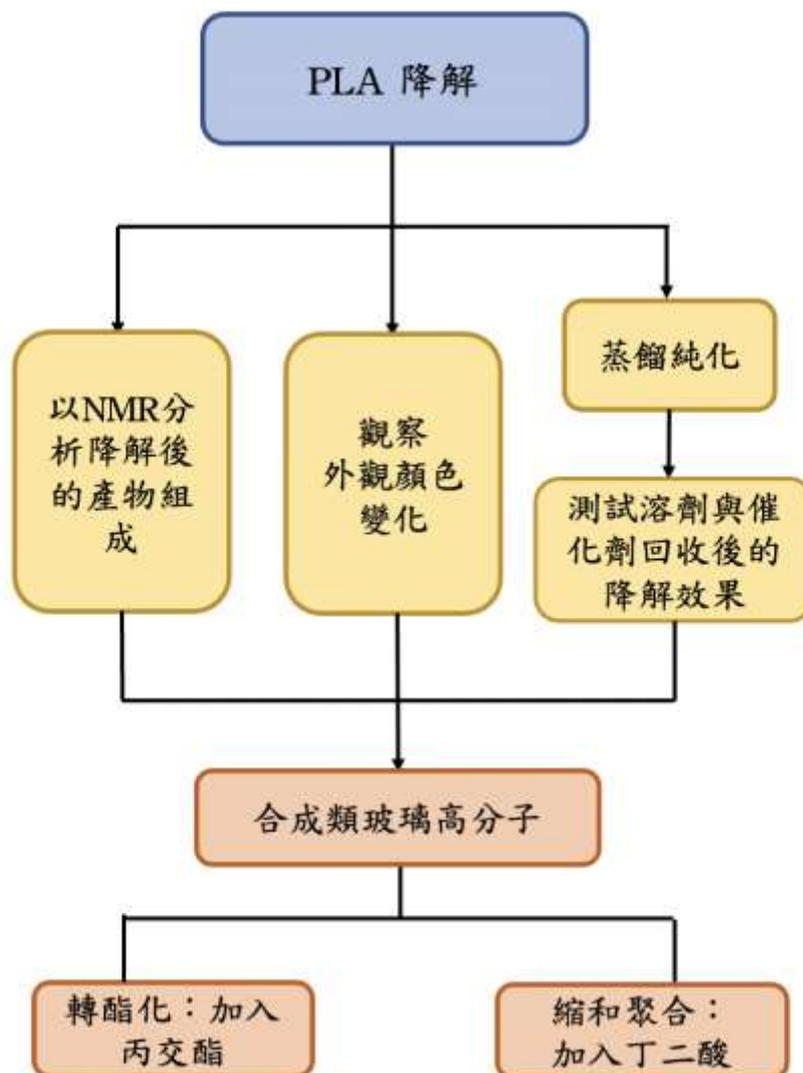
### (一) 研究藥品、器材

藥品	廠牌
Ethylene glycol	Acros
Succinic acid	長春石化
Catalyst (PLADEG)	——
Pentaerythritol	Acros
Sn(Oct) <sub>2</sub>	Acros
Ti(OBu) <sub>4</sub>	Acros
Dichloromethane (DCM)	Seedchem
Tetrahydrofuran (THF)	Merck
1,6-Diisocyanatohexane(HDI)	Acros
Lactide	Alfa Aesar
Butane diol	Acros

\* 降解 PLA 之催化劑以代號 PLADEG 代替

圓底燒瓶	蒸餾管	核磁共振光譜儀	布式漏斗	玻璃罩
磁石攪拌器	真空幫浦	球管玻璃爐	培養皿	水流抽氣機

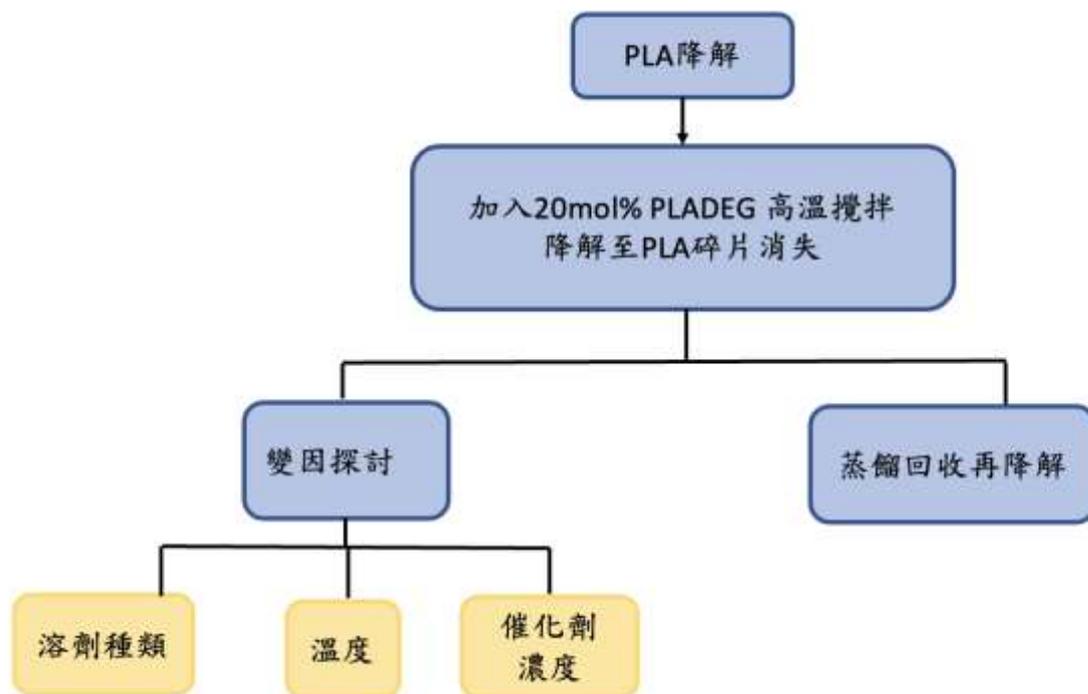
(二) 研究流程



圖三、降解及合成流程圖

### (三) 研究步驟

#### 1. 第一階段：降解 rPLA

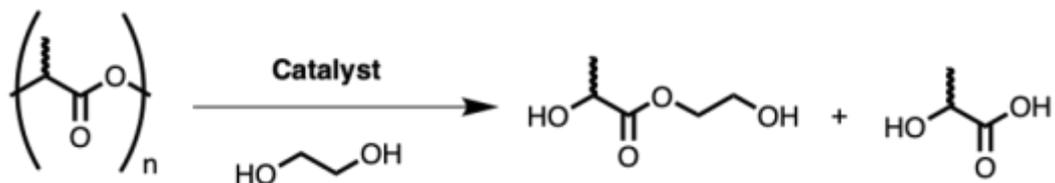


圖四、PLA 降解流程圖

(1) 收集 rPLA：清洗後裁剪成小碎片，並測光譜確認純度及計算分子量

(2) 加入有機催化劑 PLADEG 降解：

在圓底燒瓶內加入 PLA、乙二醇( 莫耳數比 rPLA : EG= 1 : 6.45 )、催化劑，抽真空後加熱反應，至塑膠碎片完全降解，停止反應並記錄時間及顏色變化。

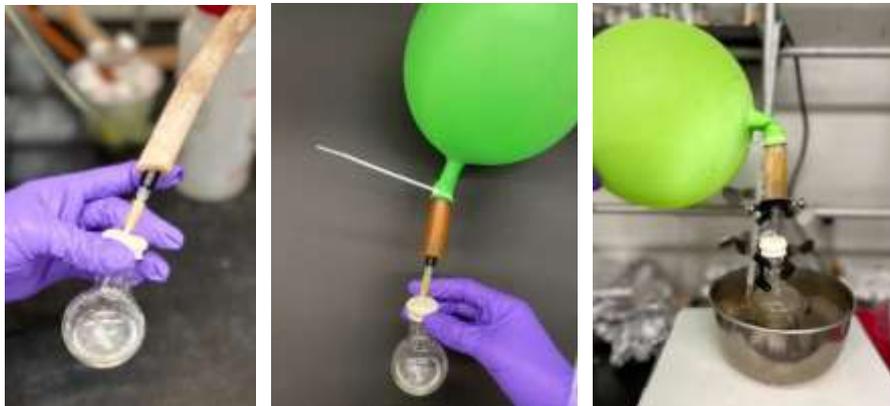


表一、探討催化劑對反應速率的影響

	1	2	3	4	5	6	7
Catalyst--PLA DEG(mL)	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6

表二、探討不同雙醇的醇解效果

	1	2
雙醇	乙二醇	丁二醇



圖五、加熱降解反應步驟：抽真空後裝氫氣氣球，140°C反應

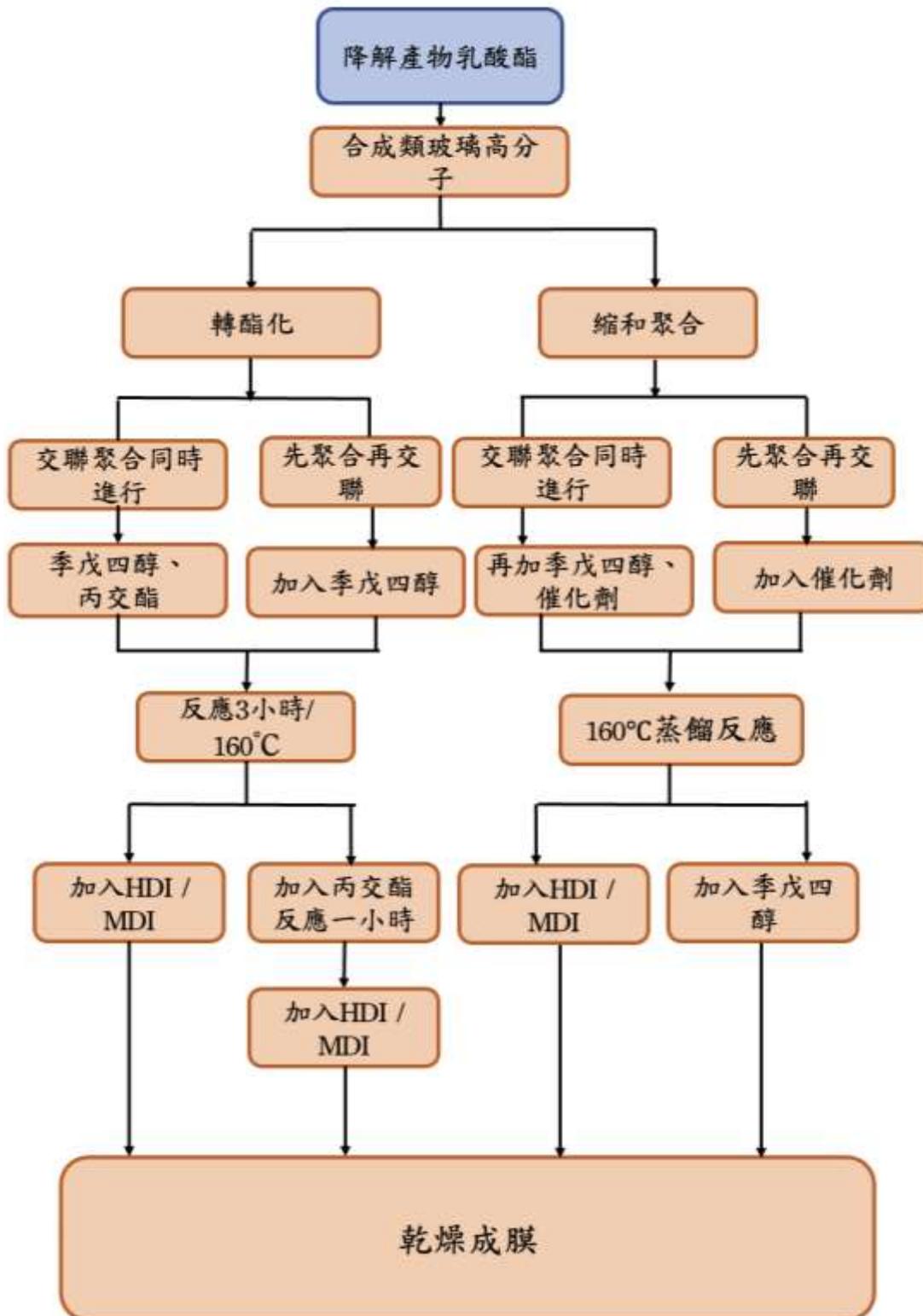
(3) 產物的純化及回收：

以減壓蒸餾去除乙二醇，並稱重計算產物的莫耳數。用蒸餾收集到的透明混合液再加入 rPLA 進行降解反應。



圖六、純化及回收再降解，最右圖為回收完全降解後的外觀

2. 第二階段：合成類玻璃高分子



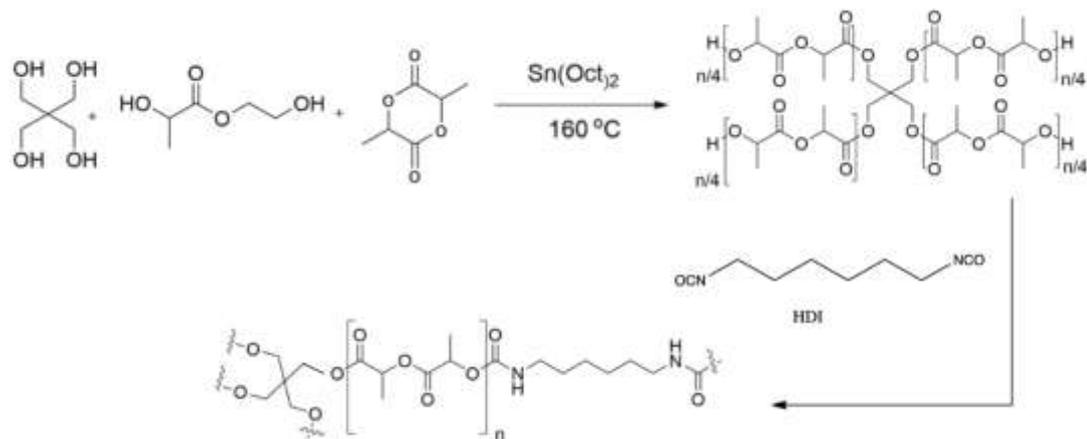
圖七、合成類玻璃高分子流程圖

關於合成類玻璃高分子，我們同時嘗試了兩種方式，第一種是參考自論文所設計的實驗流程，在丙交酯(lactide)中混合降解所得乳酸雙醇，利用轉酯化再進一步聚合交聯。而第二種和乳酸雙醇聚合的則是丁二酸(Succinic acid)，為脫水聚合反應。

(1) 乳酸雙醇與丙交酯：

我們同時嘗試了以下兩種途徑，以找出最佳的合成方式。

- a. 途徑一：同時聚合和交聯：加入丙交酯增加分子量，並以季戊四醇作為交聯劑，進行預聚合，最後再加入 HDI 作為鏈延長劑過濾乾燥成膜。
- b. 途徑二：先聚合再交聯：實驗目的為測試先完全聚合再交聯是否會較途徑一更提高類玻璃高分子的分子量與交聯度，故僅先加入丙交酯，使之與乳酸雙醇完全聚合，再與季戊四醇交聯。同樣的，最後也計算當量加入 HDI 增加鏈長，過濾滴

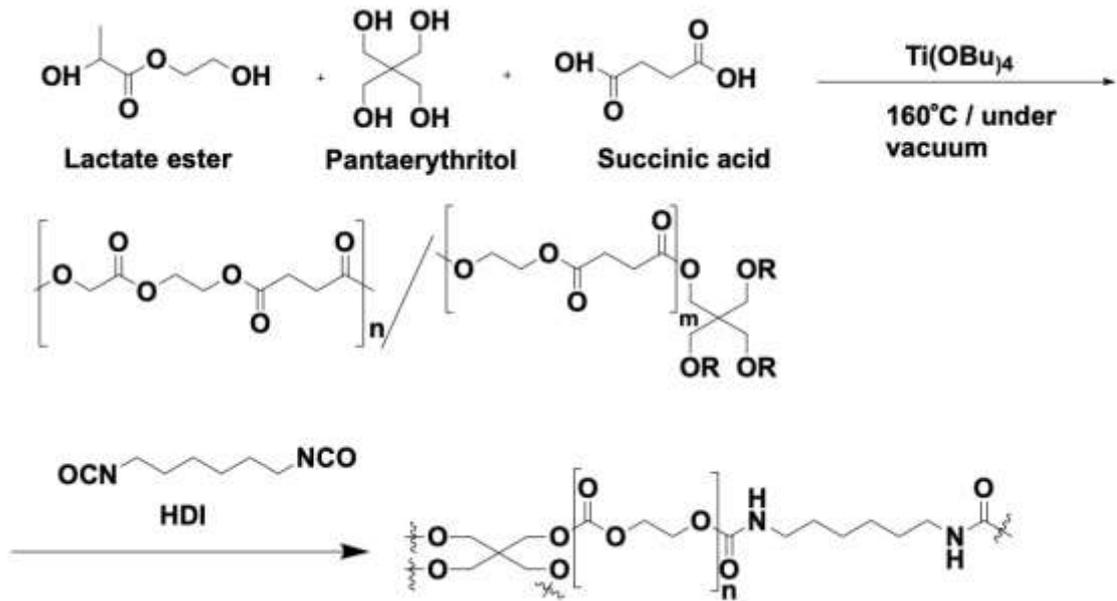


圖八、仿照論文的第一種嘗試之反應流程

(2) 乳酸雙醇與丁二酸

- a. 途徑一、同時聚合和交聯：同時加入季戊四醇及丁二酸在減壓蒸餾 160 °C 預聚合反應直到未有蒸餾出來的液體。此時 -OH 的量會多於 -COOH，之後再與雙異氰酸酯反應。

b. 途徑二、先聚合再交聯：實驗目的為測試先完全聚合再交聯是否會較途徑一更提高類玻璃高分子的分子量、交聯度，且可以計算預聚物的分子量再去調整 HDI 須加的當量。先單純跟丁二酸進行預聚合 (prepolymer)，此時先加入過量的丁二酸，是為了能與季戊四醇反應。同樣的，最後用 NMR 光譜計算分子量，加入 HDI 增加鏈長，過濾滴膜。



圖九、縮合聚合反應

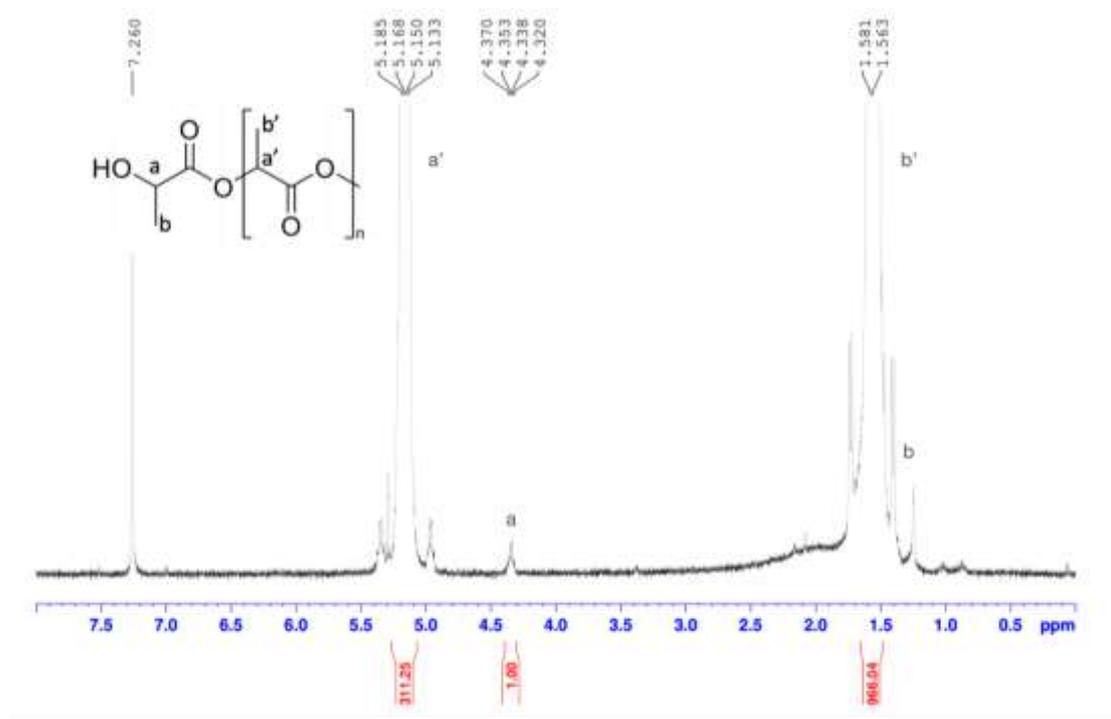


圖十、合成類玻璃高分子步驟：減壓蒸餾下聚合、交聯，加入 HDI 後過濾滴膜

## 參、研究結果與討論

### (一) 第一階段結果

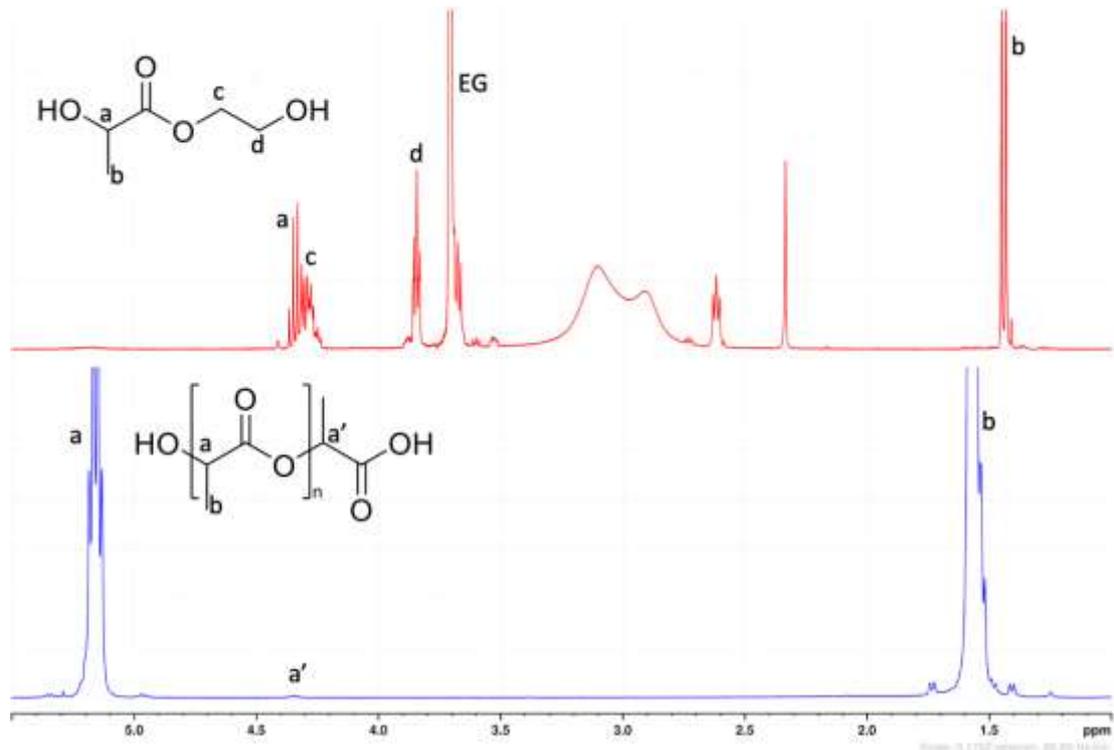
#### 1. 計算原料 rPLA 分子量



圖十一、rPLA 光譜

由 NMR 光譜面積積分可知，重複單元：末端=311:1，分子量各為 72 及 89，計算出此 PLA 分子量為  $311 \times 72 + 89 + 1 = 22482$

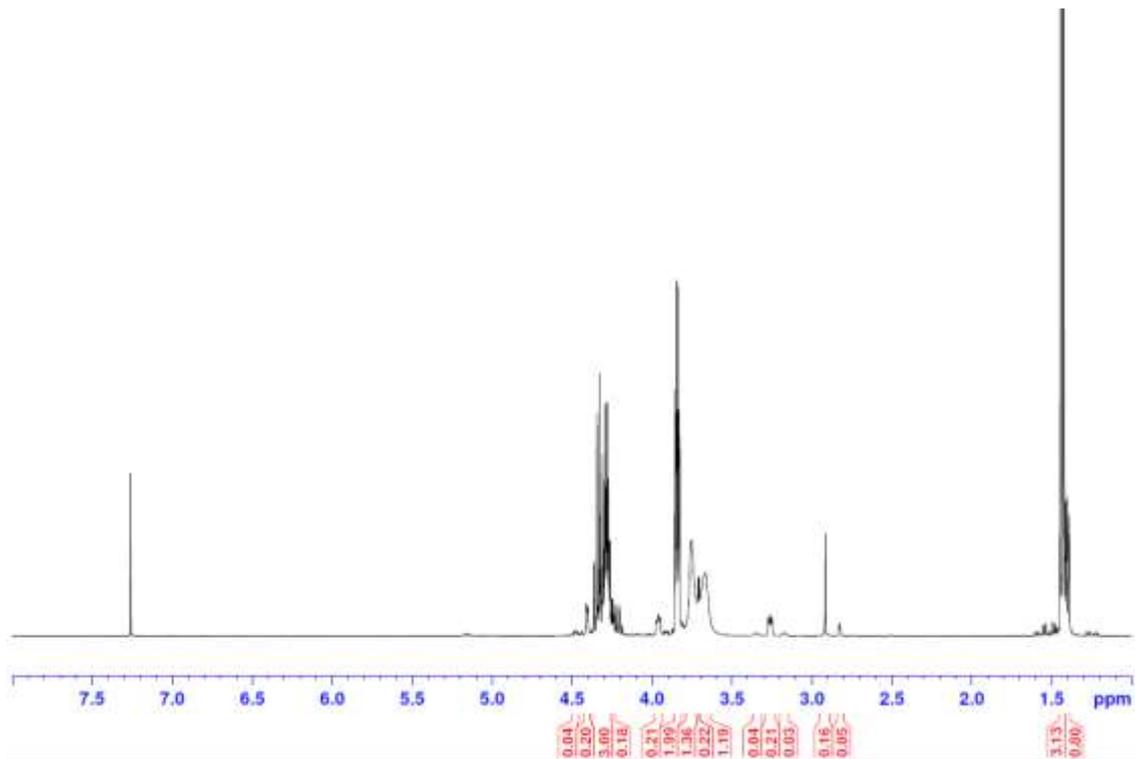
2. 降解前後比較：



圖十二、降解前後比較（下方藍色的是降解前的 PLA 原料，上方紅色圖為降解後尚未蒸餾的乳酸雙醇的光譜，可以看見在化學位移 4-4.5ppm 及 3.5-4ppm 處有乳酸雙醇的訊號。）



圖十三、從降解前到完全降解後的外觀變化、最後用 Kugelrohr 純化分離產物

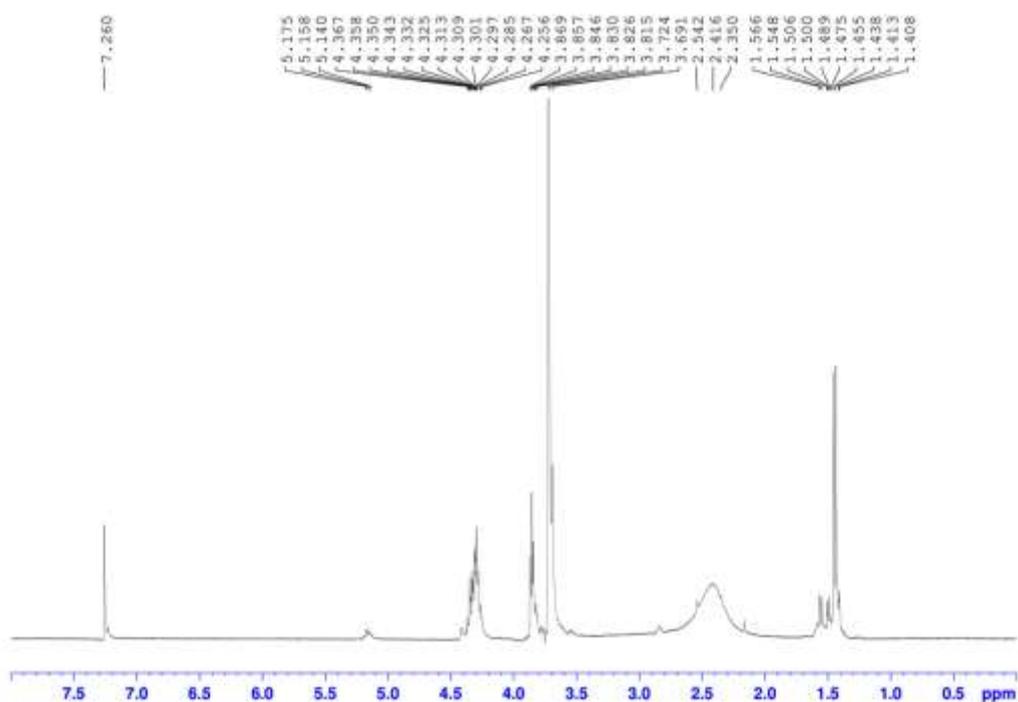


圖十四、使用 Kugelrohr 分離出乙二醇後的產物光譜

討論：

從圖十二中，可看出在轉酯化反應三十分鐘後，rPLA 的訊號消失，代表完全降解，取代的是我們所要的乳酸雙醇，在蒸餾分離乙二醇後，即可進行下一步地合成利用。我們也使用 Kugelrohr 更完全的分離乙二醇及乳酸雙酯，再用 NMR 光譜確認，如圖十四。

3. 利用減壓蒸餾的收集液再次進行降解反應：



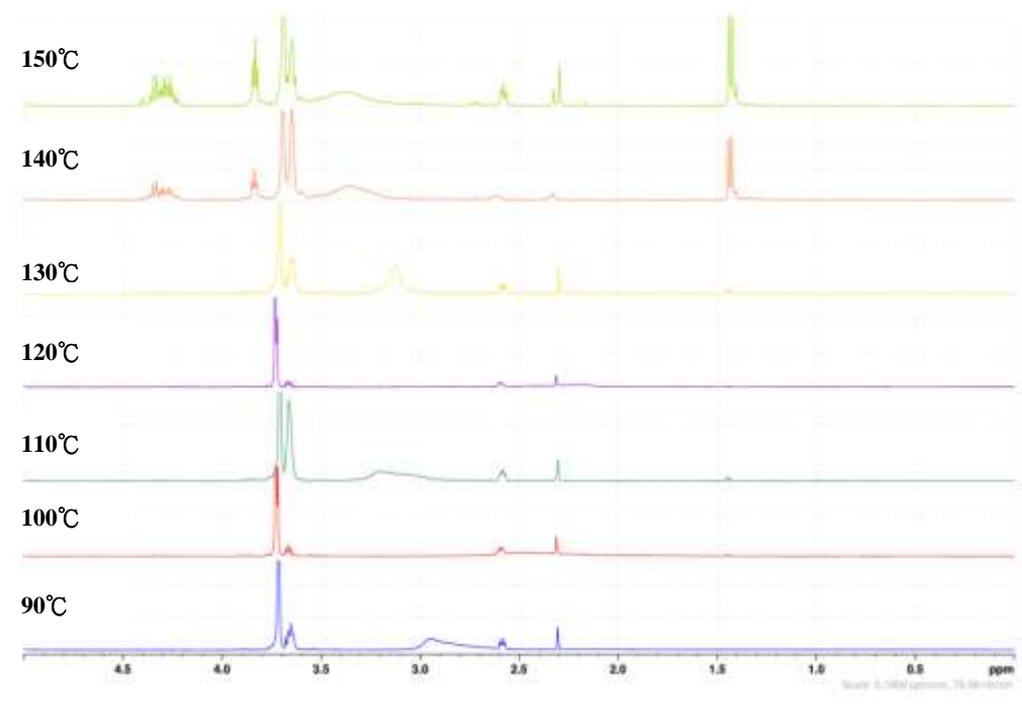
圖十五、利用蒸餾收集液再次降解之產物光譜

討論：

在將最佳條件下的降解反應減壓蒸餾後，利用收集得到的液體加入 rPLA 再次降解，在 45 分鐘後即無塑膠片存在(如圖六)，上圖是降解後的 NMR 光譜，與第一次降解所得產物相同，可知我們所使用的溶劑及催化劑可回收再使用。

#### 4. 降解變因比較

(1) 溫度對反應速率的影響：

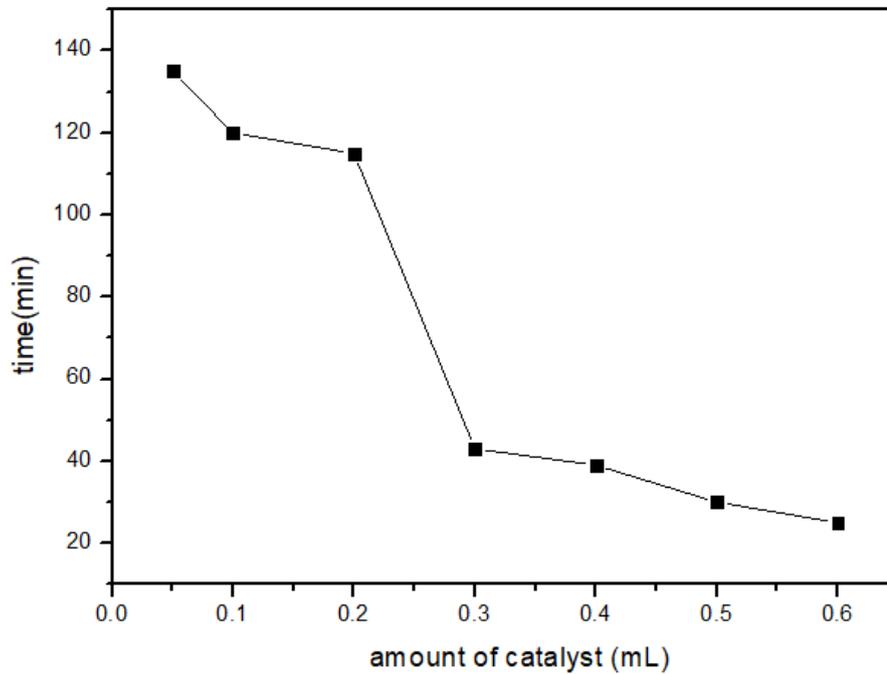


圖十六、90-150°C在 40 分鐘的降解比較

討論：

在固定各反應物當量比，僅改變溫度下，70°C到 130°C都無法降解，在 NMR 光譜上僅可測得催化劑(PLADeg)及溶劑(乙二醇)的訊號，且 PLA 轉化率皆近 0%。而在 140°C和 150°C皆可以達到 100%的 PLA 轉化率，由 NMR 光譜上也可以看出降解後產物乳酸雙醇的訊號。經過測試，140°C和 150°C的完全降解時間相差甚小，為節省能源消耗，故最佳反應溫度訂於 140°C。

(2)



圖十七、催化劑量對完全降解時間的影響

反應條件：莫耳數比 rPLA: diol: PLADEG = 1 : 6.45 : 0.25、140°C、氬氣環境

討論：

由圖表可看出，在同樣的條件下，催化劑的多寡會影響反應時間，當催化劑量為 0.5-0.6mL 時有最快的反應時間，在半小時內即可反應完全，因此我們選用 20 mol %（相對於 rPLA）作為我們降解的標準條件。

(3) 不同雙醇的降解效果：

	乙二醇	丁二醇
Conversion	100%	100%

反應條件：莫耳數比 rPLA: diol: PLADEG= 1 : 6.45 : 0.25、140°C、氬氣環境、反應時間=40 分鐘

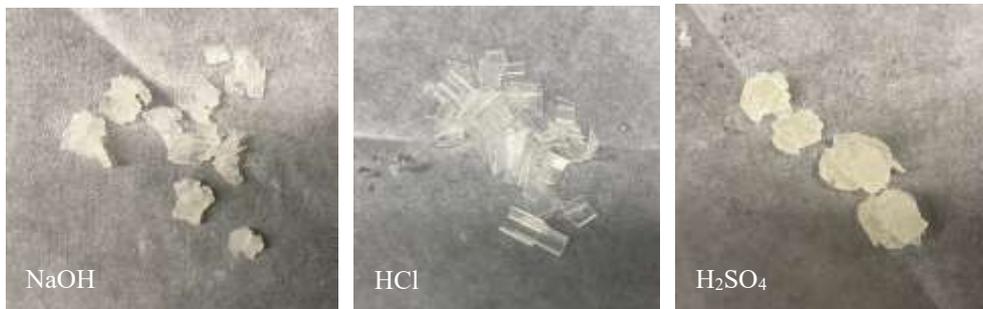
討論：

在維持各反應物間當量比、固定反應溫度(140°C)、壓力(氫氣)下，改變溶劑種類時，可以看出，以乙二醇和丁二醇兩種不同溶劑降解聚乳酸時，皆可以達到 100%PLA 轉化率。

(4) 同樣條件下使用其他論文的催化劑進行降解比較：

	PLADEG	NaOH	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	DMPDA	MEA
未降解重量百分比(%)	0	48	28	100	100	100

反應條件：莫耳數比 rPLA: diol: 催化劑 = 1 : 6.45 : 0.25、140°C、氫氣環境、反應時間=40 分



圖十八、未降解的塑膠片

討論：

固定反應 40 分鐘後，我們將未降解的塑膠抽氣過濾，秤重比較剩餘的塑膠量，以未降解重量百分比比較不同催化劑對於降解效率的影響。圖十八三張照片即為乾燥後的塑膠片，可看出只有部分降解。催化劑的選用是相關研究中所使用效果良好的，根據比較結果，我們選用的 PLADEG 不僅是有機非金屬，反應在四十分鐘之內早已降解完全。

(二) 第二階段結果：

1. 乳酸雙醇及丙交酯、季戊四醇進行轉酯化反應

(1) 先聚合再交聯：

a. 優點：較容易計算聚合完的鏈狀聚合物之式量，進而在交聯步驟時，能更清楚掌握季戊四醇所須的量。

b. 遇到的困難及解決方法：

困難：由於聚合反應在減壓蒸餾的裝置下進行，且反應物中（乳酸雙醇、季戊四醇、乙二醇），因乳酸雙醇沸點較乙二醇高，且季戊四醇為固體，不易蒸餾出，因此乙二醇被減壓蒸餾分離的速度遠大於其與乳酸雙醇聚合的速度，故以此方法所合成的類玻璃高分子的分子量太低。

解決方法：藉由增加反應時間、提高交聯劑（季戊四醇）、同時聚合和交聯都能夠提高分子量。



圖十九、交聯劑加不足，多短鏈造成均勻度差

(2) 同時聚合與交聯：

欲藉此提高類玻璃高分子的分子量，且為避免季戊四醇與丙交酯反應後，所剩之 OH 不足以和鏈延長劑（雙異氰酸酯）完全反應，故實驗採取先加入丙交酯（Lactide）與乳酸雙醇（Lactate diol）反應後，再加入季戊四醇進行交聯反應。

實驗結果：所合成出的類玻璃高分子堅硬度及韌性仍不足。

解決方法：增加反應時間、提高交聯劑用量（季戊四醇）。



圖二十、黏性過高的產物

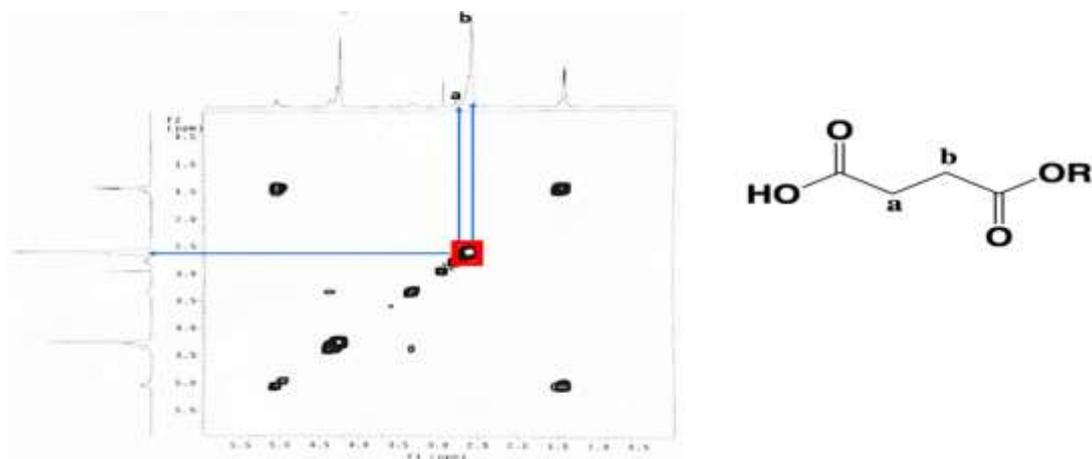
途徑一之總結：由於此途徑乃以丙交酯與季戊四醇進行轉酯化，且因乳酸雙醇僅具有一個酯基，僅可進行環化，無法聚合為大分子量物質，故應持續探討提高乳酸雙醇使用量的方法。

## 2. 乳酸雙醇、丁二酸、季戊四醇進行縮合聚合

### (1) 先聚合再交聯：

困難：聚合時反應溫度過高（160°C），在未加入鏈延長劑前即交聯。曾經嘗試的解決讓交聯反應改在 140°C 下進行，但將聚合完所得之鏈狀聚合物溶於二氯甲烷時，因其不為極性非質子溶劑，故其羥基上的 OH 會消耗能作為增加分子量之用的雙異氰酸酯(Diisocyanate)，進而導致所合成出的類玻璃高分子式量太低。

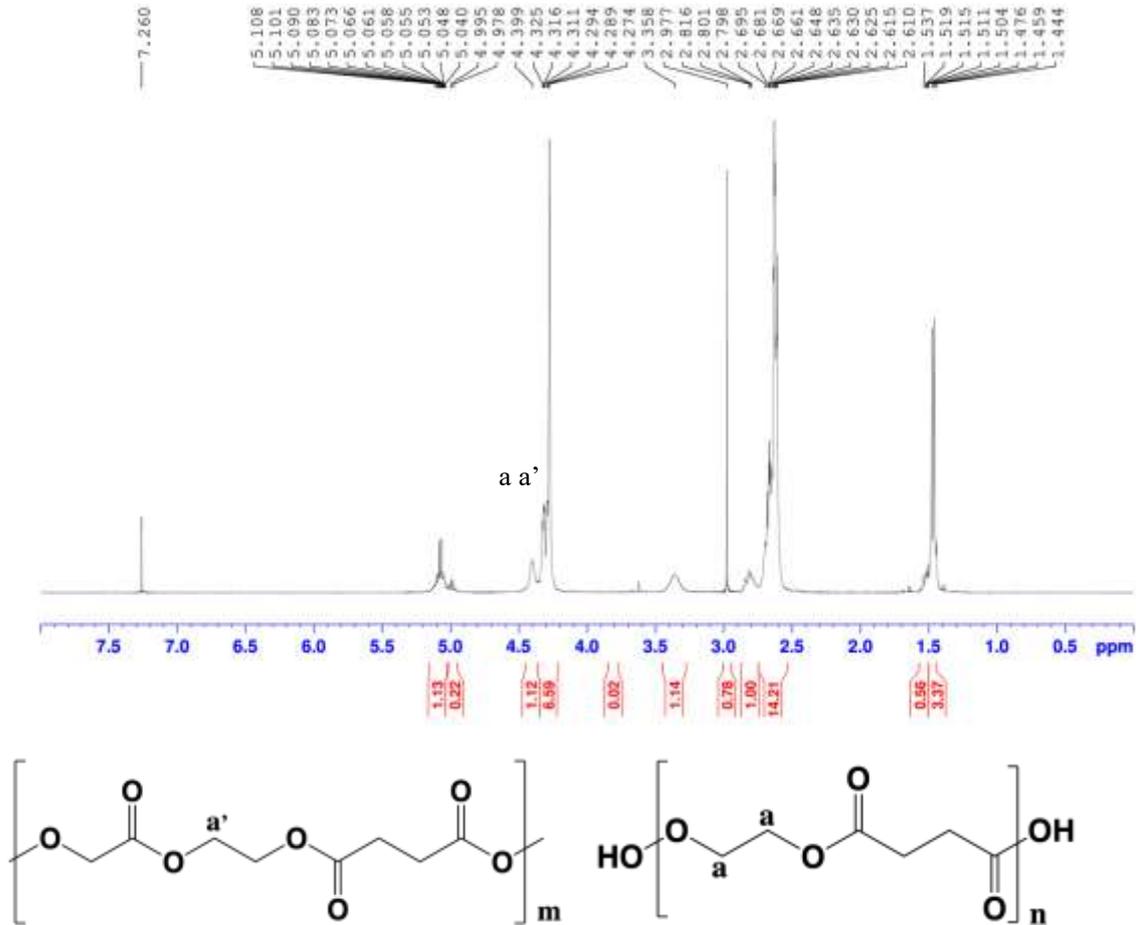
解決方法：採取同時聚合與交聯的方式，並改以極性非質子溶劑，如：二甲基甲醯胺（Dimethylformamide）作為溶劑，而後與鏈延長劑(Diisocyanate)反應。



圖二十一、利用 2D NMR 得知末端位置

討論：

此為乳酸雙醇加入丁二酸聚合後產物的 2D NMR 圖譜。由圖可判斷出：a、b 兩訊號有關聯，且已知 b 處會與內部訊號重疊，推測 a 訊號來自末端。



圖二十二、以 1D NMR 計算預聚物分子量

討論：

1. 由於 a、a' 的訊號會重疊，因此可由積分比得出兩產物的比例分別為 2:1。且因為丁二酸與乳酸雙醇脫水後所得的預聚物雙邊末端具有 COOH，因此由積分可知重複單位  $m+n=14-1=13$ 。

2. 已知預聚物由 m 個重複單位 M、n 個重複單位 N、2 個末端 COOH 組成：

m 個重複單位 M 的分子量為： $13 \times 0.67 \times 226$

n 個重複單位 N 分子量為： $13 \times 0.33 \times 144$

2 個末端 COOH 分子量:45\*2

故可推得預聚物分子量為 2672.22

(2)同時聚合與交聯：

a. 探討交聯劑(季戊四醇)的用量對於類玻璃高分子黏稠度與韌性之影響：

實驗觀察：交聯劑用量愈多，其反應在減壓蒸餾時，愈容易達到膠凝點（Gel point），而使所合成出的聚合物黏稠度及韌性極高，如圖二十三。



圖二十三、反應完所得之韌性極高的聚合物受力延長

b. 測試聚合物的耐重：

測試：延續上個部分觀察到可施力拉長的現象，為得知精確的最大受力，以 0.5 克重的產物進行吊掛重物（裝滿水的玻璃瓶），測試此聚合物可支撐而不會斷裂之最大受力。

結果：如圖二十四，吊掛之重物為 335.16 克重，是受力體的 670 倍。



圖二十四、測試聚合物的最大耐重

## 肆、結論與應用

### (一) 第一階段：

1. 非金屬催化劑 PLADEG 可在極短時間內 (30 分鐘) 完全降解。
2. PLA 降解的最佳條件：140°C、氫氣環境、莫耳數比 rPLA: diol: PLADEG= 1: 6.45 : 0.25
3. 各種變因對催化劑 PLADEG 的影響：
  - (1)溫度：在 140°C、150°C 下降解 PLA，皆可達到 100% 的 PLA 轉化率，且因相對於 150°C，在 140°C 下降解具有能源支出少以及降解效率良好的優點，故 140 °C 為最佳降解條件。
  - (2)溶劑種類：本實驗所選用的兩種雙醇溶劑 (乙二醇、丁二醇) 皆可在 140°C、氫氣環境、莫耳數比 rPLA : diol : PLADEG= 1 : 6.45 : 0.25 下降解，達到 100% 的 PLA 轉化率。
  - (3)催化劑用量：PLA : PLADEG = 4:1 (即 20 mol %) 時有最佳降解效果，且催化劑用量愈多，完全降解所需時間愈短。

### (二) 第二階段：

1. 轉酯化合成：乳酸雙醇、丙交酯與季戊四醇反應分成兩種酯類同時及分開加，目的是為了讓乳酸雙醇先進行轉酯化，但聚合物的性質不夠穩固，且由於乳酸雙醇只有一個酯基，聚合物的分子量較難提高，加入的量有限，對於解決 rPLA 的回收應用需要再探討。
2. 縮合聚合：改變反應機制使用縮合聚合乳酸雙醇及丁二酸、季戊四醇，同時聚合交聯時的當量是 OH 要過量，最後才能與雙異氰酸酯反應使鏈延長；先聚合再交聯的則是酸過量才得以與季戊四醇交聯。

合成出的聚合物可受力延長，經過測試，最大吊掛受力體的 670 倍的重物。

### (三) 未來展望：

1. 測試類玻璃高分子的韌性、抗壓強度等性質，並合成出兼具韌性與廣泛應用性的類玻璃高分子。
2. 將類玻璃高分子應用於工業製程及日常生活用品的製造。

## 伍、參考文獻

1. Julia Pretula, Stanislaw Slomkowski, Stanislaw Penczek . 2016,  
Polylactides—Methods of synthesis and characterization
2. Huiqing Liu, Xiuyan Song , Fusheng Liu, Shiwei Liu, Shitao Yu, 2015,Ferric  
chloride as an efficient and reusable catalyst for methanolysis of poly(lactic acid)  
waste
3. Jacob P. Brutman, Paula A. Delgado,2014, Polylactide Vitrimers
4. Damien Montarnal, Mathieu Capelot, François Tournilhac, Ludwik Leibler, 2011,  
Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks

## 【評語】 030023

本研究利用非金屬催化劑 PLADEG 將廢棄 PLA 進行醇解反應，進而應用於合成高分子技術的開發。這是件具環保意識且創新的研究工作，實驗數據詳實，研究結果具有實用價值。這是今年度參展作品中的佼佼者。可惜的是催化劑為專利限制，無法呈現化學反應機制。另外，建議加強類玻璃高分子物性的測試，以及實際的應用。