

聚合级 L-丙交酯

L-lactide for polymerization

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国石油和化学工业联合会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：万华化学集团股份有限公司、浙江大学、浙江大学衢州研究院、珠海金发生物材料有限公司。

本文件主要起草人：迟森森、王勤隆、黄长荣、周芸、李晶、欧阳春平、潘鹏举、余承涛、辛波、田博、何岩、胡江林。

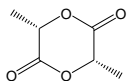
聚合级 L-丙交酯

警示——本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了聚合级L-丙交酯的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输和贮存。本文件适用于以乳酸为原料经化学法制得的聚合级L-丙交酯。

分子式： $C_6H_8O_4$

结构式：

相对分子质量：144.13（按 2016 年国际相对原子质量）

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4456 包装用聚乙烯吹塑薄膜

GB 5009.74 食品安全国家标准 食品添加剂中重金属限量试验

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 8946 塑料编织袋通用技术要求

GB/T 9345.1 塑料 灰分的测定 第一部分：通用方法

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

GB/T 19466.3 塑料 差示扫描量热法（DSC） 第 3 部分：熔融和结晶温度及热焓的测定

3 术语和定义

3.1

丙交酯 lactide

乳酸的环状二聚物，合成聚乳酸的中间体，分子内含有两个不对称碳原子，存在右旋丙交酯（D-丙交酯）、左旋丙交酯（L-丙交酯）和内消旋丙交酯（meso-丙交酯）三种非对映异构体。

3.2

聚合级 L-丙交酯 **l-lactide for polymerization**

用于合成聚乳酸的 L-丙交酯。

4 技术要求

4.1 外观

本品为白色片状晶体，无可见杂质。

4.2 理化性能

本品的理化性能应符合表 1 的要求。

表1 理化性能

序号	项 目	单 位	要 求
1	游离酸含量	mmol/kg	≤7
2	水分含量	%	≤0.03
3	光学纯度	%	≥99.0
4	化学纯度	%	≥99.0
5	meso-丙交酯含量	%	≤0.5
6	熔点	°C	98~100
7	锡 (Sn) 含量	%	≤0.0002
8	灰分	%	≤0.01
9	重金属 (以铅计)	%	≤0.001

5 试验方法

警示：试验方法规定的一些试验过程可能导致危险情况，操作者应采取适当的安全和防护措施。

5.1 外观的测定

取适量试样于无色透明比色管中，在自然光或日光灯下目视观察。

5.2 游离酸含量的测定

5.2.1 方法提要

利用酸碱中和反应原理，试样用甲醇和乙腈混合溶剂溶解，用甲醇钠标准溶液滴定试样中的酸性物质，以非水相酸碱电极为指示电极，计算得到游离酸含量。

5.2.2 试剂和材料

5.2.2.1 甲醇：分析纯。

5.2.2.2 乙腈：分析纯。

5.2.2.3 甲醇和乙腈混合溶剂：取 500 mL 分析纯甲醇（5.2.2.1）和 500 mL 分析纯乙腈（5.2.2.2）混合均匀。

5.2.2.4 乙酸的乙醇溶液：0.05 mol/L。

5.2.2.5 甲醇钠标准溶液：0.1 mol/L。

5.2.3 仪器和设备

5.2.3.1 电位滴定仪。

5.2.3.2 分析天平：精度万分之一。

5.2.4 分析步骤

称取 10 g（精确至 0.1 mg）试样于一次性塑料烧杯中，用量筒加入 100 mL 甲醇和乙腈混合溶剂（5.2.2.3），试样溶解后置于滴定台上。预加 2 mL 0.05 mol/L 乙酸的乙醇溶液（5.2.2.4），用 0.1 mol/L 甲醇钠标准溶液（5.2.2.5）滴定至等当点，记录体积 V_1 。不加试样进行空白实验，记录体积 V_0 。

5.2.5 结果计算

5.2.5.1 酸含量的计算

试样酸含量 ω_1 ，以 mmol/kg 计，按公式（1）计算：

$$\omega_1 = \frac{C \times (V_1 - V_0) \times 1000}{m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——甲醇钠标准溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——滴定样品消耗甲醇钠标准溶液（5.2.2.5）的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白消耗甲醇钠标准溶液（5.2.2.5）的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样的质量，单位为克（g）。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果相对差值不大于3%。

5.2.5.2 酸含量的计算（以乳酸计）

试样酸含量（以乳酸计） ω_2 ，数值以%表示，按公式（2）计算：

$$\omega_2 = \frac{C \times (V_1 - V_0) \times 90}{1000 \times m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C ——甲醇钠标准溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——滴定样品消耗甲醇钠标准溶液（5.2.2.5）的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白消耗甲醇钠标准溶液（5.2.2.5）的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样的质量，单位为克（g）；

90——乳酸摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果相对差值不大于3%。

5.3 水分含量的测定

5.3.1 方法提要

根据卡尔费休反应原理，试样中的水与电解产生的碘反应。消耗的碘的量与电解池的电量成正比，由法拉第电解定律，通过电解碘所消耗的电量，计算得到试样中的水含量。

5.3.2 试剂和材料

5.3.2.1 库仑法卡尔·费休试剂：阳极液、阴极液。

5.3.2.2 乙腈：色谱纯。

5.3.3 仪器设备

5.3.3.1 库仑水分仪：配备固体进样器。

5.3.3.2 分析天平：精度万分之一。

5.3.4 分析步骤

向滴定杯中加入30 mL乙腈和70 mL阳极液，待仪器的漂移值小于20 $\mu\text{g}/\text{min}$ ，用固体进样器减量法称取1 g试样（精确至0.1 mg）至水分仪的阳极池中，开始测定。控制搅拌速率，确保试样在90 s内溶解。仪器滴定至无水状态后，记录水分数据。不加试样，重复以上操作，做90 s空白实验。

5.3.5 结果计算

试样水分含量 ω_3 ，数值以%计，按公式（3）计算：

$$\omega_3 = \frac{\omega_s \times 10^{-6} \times 100}{m_s} - \frac{\omega_b \times 10^{-6} \times 100}{m_b} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ω_s ——试样测定时，仪器测得的总水重量，单位为微克（ μg ）；

m_s ——试样测定时，试样的质量，单位为克（g）；

ω_b ——空白测定时，仪器测得的总水重量，单位为微克（ μg ）；

m_b ——空白测定时，试样的质量，单位为克（g）。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的相对差值不大于3%。

5.4 光学纯度和 meso-丙交酯含量的测定

5.4.1 方法提要

采用气相色谱法，在选定的色谱操作条件下，使样品汽化后经色谱柱分离，氢火焰离子化检测器检测，面积归一化法计算试样的光学纯度。

5.4.2 试剂和材料

5.4.2.1 乙腈：色谱纯。

5.4.2.2 氮气：体积分数不低于 99.99%。

5.4.2.3 氢气：体积分数不低于 99.99%。

5.4.2.4 空气：经活性炭、硅胶和分子筛净化、干燥。

5.4.3 仪器设备

5.4.3.1 气相色谱仪：配有火焰离子化检测器，整机灵敏度和稳定性应符合 GB/T 9722 中有关规定。

5.4.3.2 色谱工作站：色谱数据处理机或带色谱工作软件的计算机。

5.4.3.3 数据处理系统：色谱数据处理机或色谱工作站。

5.4.3.4 进样器：10 μL 微量注射器或自动进样器。

5.4.3.5 进样试瓶：2 mL。

5.4.3.6 容量瓶：10 mL。

5.4.3.7 分析天平：精度万分之一。

5.4.4 色谱柱及典型操作条件

本文件推荐的色谱柱和色谱操作条件见表2。典型色谱图及各组分保留时间见附录A。其他能达到同等分离程度的色谱柱及色谱操作条件亦可使用。

表2 推荐的色谱柱及典型操作条件

毛细管色谱柱	Rt-βDEXsm (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
固定相	2,3-二-O-甲基-6-O-叔丁基二甲基硅烷基-β-环糊精+14%氰丙基苯基 86%二甲基聚硅氧烷
载气	氮气
载气流速/(mL/min)	1.0
柱温	80°C保持 2 min, 5°C/min 升至 150°C, 然后 10°C/min 升至 220°C, 保持 10 min
汽化室温度/°C	220
检测器温度/°C	230
进样量/μL	1.0
分流比	30:1
氢气流速/(mL/min)	40
空气流速/(mL/min)	400
尾吹气流速(N ₂)/(mL/min)	30

5.4.5 分析步骤

称取试样0.1 g (精确至0.1 mg), 置于10 mL容量瓶中, 加入适量乙腈溶解并稀释至刻度, 密封摇匀, 在选定的色谱条件下进行分析。

5.4.6 结果计算

5.4.6.1 光学纯度的计算

试样光学纯度 ω_4 , 数值以%表示, 按公式(4)计算:

$$\omega_4 = \frac{A_L}{A_m + A_L + A_D} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

A_L ——试样中L-丙交酯的峰面积;

A_m ——试样中meso-丙交酯的峰面积;

A_D ——试样中D-丙交酯的峰面积。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

5.4.6.2 meso-丙交酯含量的计算

试样meso-丙交酯含量 ω_5 ，数值以%表示，按公式（5）计算：

$$\omega_5 = \frac{A_m}{\Sigma A_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

A_m ——试样中meso-丙交酯的峰面积；

ΣA_i ——试样中各组分峰面积总和（除溶剂峰）。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

5.5 化学纯度的测定

5.5.1 方法提要

试样化学纯度采用扣减法计算，准确测定试样中水分含量和游离酸含量，扣减水分和游离酸，经光学纯度校正，计算得试样的化学纯度。

5.5.2 结果计算

试样化学纯度 ω_6 ，数值以%表示，按公式（6）计算：

$$\omega_6 = \frac{100 - \omega_2 - \omega_3}{100} \times \omega_4 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

ω_2 ——试样中游离酸含量，按本文件5.2测得游离酸的质量分数，以%表示；

ω_3 ——试样中水分含量，按本文件5.3测得的水的质量分数，以%表示；

ω_4 ——试样的光学纯度，按本文件5.4测得的光学纯度，以%表示。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

5.6 熔点的测定

按GB/T 19466.3规定的方法测定。典型试样的熔点测定结果见附录B。

5.7 锡含量的测定

5.7.1 方法提要

采用硝酸配合微波消解进行试样处理，采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行检测。采用外标法计算Sn元素含量。

5.7.2 试剂和材料

5.7.2.1 硝酸：优级纯（65%）。

5.7.2.2 盐酸：优级纯（35%）。

5.7.2.3 Sn 标准贮存溶液：称取 1.0000 g 金属 Sn ($\omega_{Sn} \geq 99.99\%$)，置于 150 mL 烧杯中，加入 50 mL 盐酸（5.7.2.2），在水浴上加热溶解，冷却，移入 1000 mL 容量瓶中，补加盐酸（5.7.2.2）80 mL，用水稀释至刻度，混匀。

5.7.2.4 1%硝酸水溶液：使用 500 mL 超纯水稀释 8 mL 优级纯硝酸配制（现配现用）。

5.7.2.5 逆王水：硝酸:盐酸（v/v）=3:1。

5.7.2.6 超纯水：GB/T 6682 规定的一级水。

5.7.2.7 氩气：体积分数不低于 99.99%。

5.7.2.8 玻璃消解管：18 mL。

5.7.2.9 容量瓶：20 mL、100 mL、1000 mL。

5.7.3 仪器设备

5.7.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪：配置有同心雾化器、高灵敏 CCD 检测器的电感耦合等离子体发射光谱仪。

5.7.3.2 微波消解仪。

5.7.4 分析条件

本文件推荐的仪器条件表3和表4。典型试样的Sn元素谱图见附录C。仪器参数能达到同等标准的其它电感耦合等离子体发射光谱仪亦可使用。

表3 推荐的电感耦合等离子体发射光谱仪仪器条件

功率/kW	1.2
等离子气流量/(L/min)	12.0
辅助气流量/(L/min)	1.0
雾化气流量/(L/min)	0.70
一次读数时间/s	5
仪器稳定时间/s	15
进样延时/s	25
泵速/rpm	12
清洗时间/s	30
读数次数	3
观察方式	轴向

表4 推荐的微波消解仪程序参数

CAMP/min	HOLD/min	温度/°C	压力/bar
30	/	220	140
/	15	220	140

5.7.5 分析步骤

5.7.5.1 标准品的配制

精密移取50、100、200、400、600 uL 1000 mg/L的Sn的标准溶液（5.7.2.3）于100 mL容量瓶中，用1%硝酸（5.7.2.4）定容至刻度，密封摇匀，制得浓度为0.5、1.0、2.0、4.0、6.0 mg/L的标准品溶液，在选定的仪器下进行分析。

5.7.5.2 空白试验

随同试样做空白试验。

5.7.5.3 试样预处理

准确称取0.2 g（精确到0.1 mg）试样于18 mL玻璃消解管中，记录试样质量，加入逆王水3 mL（5.7.2.5），盖上密封盖，放入微波消解仪中，按选定程序进行微波辅助消解，消解完成后取出消解管，放置于赶酸器中130°C（温度由低温开始放入，禁止温度升起后直接放入赶酸器，容易爆沸溢出）加热30 min，冷却后将消解液转移至20 mL容量瓶中，超纯水冲洗罐体3次转移至容量瓶中，定容，摇匀待测，按同样方法制备平行试样，在选定的仪器下进行分析。

5.7.6 结果计算

试样中Sn含量 ω_7 ，数值以%表示，按公式（7）计算：

$$\omega_7 = \frac{(C_{Sn} - C_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

C_{Sn} ——计算机输出的试样中Sn元素的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

C_0 ——计算机输出的空白试样中Sn元素的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试样溶液的体积，20 mL；

m ——试样的质量，单位为克（g）。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

5.8 灰分的测定

按GB/T 9345.1规定的方法测定。

5.9 重金属的测定

按GB 5009.74规定的方法测定。

6 检验规则

6.1 型式检验

外观和表1中规定的所有项目均为型式检验项目，正常情况下每三个月至少进行一次型式检验。当遇到下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品的试制定型鉴定或者产品转厂生产时；
- b) 正常生产后，结构、材料、工艺有较大改变时；
- c) 正常生产三个月时；
- d) 停产一个月再生产时；
- e) 国家质量监督机构提出进行型式检验要求时。

6.2 出厂检验

外观和表1中规定的所有项目均为出厂检验项目，出厂检验项目应逐批进行检验。每批产品必须由生产厂的质量检验部门进行检验，产品检验合格并附合格证方可出厂。

6.3 组批规则

在原材料、生产工艺不变的条件下，产品连续生产的实际批次为一批，但若干个生产批次构成一个检验批次的时间通常不超过24 h。

6.4 采样规则

本品采样单元数按GB/T 6678的规定确定。采样方法按GB/T 6679的规定确定。

6.5 判定规则与复验

检验结果的判定采用GB/T 8170中规定的修约值比较法。检验结果中如有一项不符合本文件要求时，应重新自两倍量的包装单元中采样进行复验，重新检验的结果即使只有一项指标不符合本文件要求时，则整批产品应做不合格处理。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

本品的外包装上应有明显的标志，内容包括：商标、生产厂名、厂址、产品名称、牌号、净含量、批号（或生产日期）、本文件编号等。

7.2 包装

本品应充干燥氮气密封包装，包装用符合GB/T 8946的塑料编织袋或牛皮纸袋，内衬符合GB/T 4456的聚乙烯塑料袋，塑料袋口热合或用绳扎紧。根据客户需求进行适当定制包装。

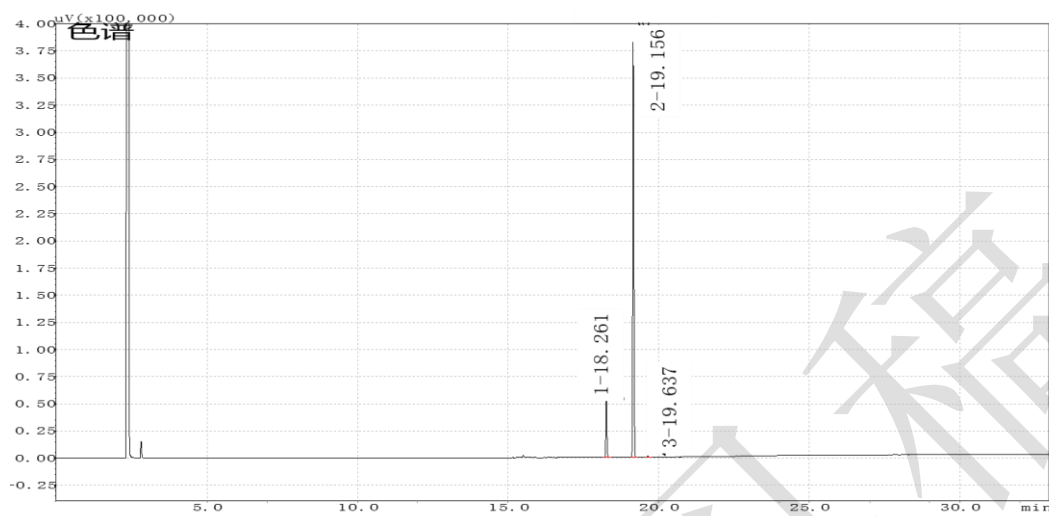
7.3 运输

本品在运输过程中应遵守运输部门各项有关规定，应装在清洁、干燥的运输工具中，勿与酸、碱混放或与氧化腐蚀性物质接触，避免产品变质。运输时注意小心轻放，防止包装袋破损。

7.4 贮存

本品应贮存于干燥、清洁、通风的库房内，防火、防潮、防雨淋、防日晒，勿与酸、碱混放或与氧化腐蚀性物质接触，避免产品变质。

附录 A
(资料性)
典型试样气相色谱图



- a 1-meso-丙交酯
- b 2-L-丙交酯
- c 3-D-丙交酯

图 A.1 典型试样气相色谱图

附录 B
(资料性)
典型试样熔点测定谱图

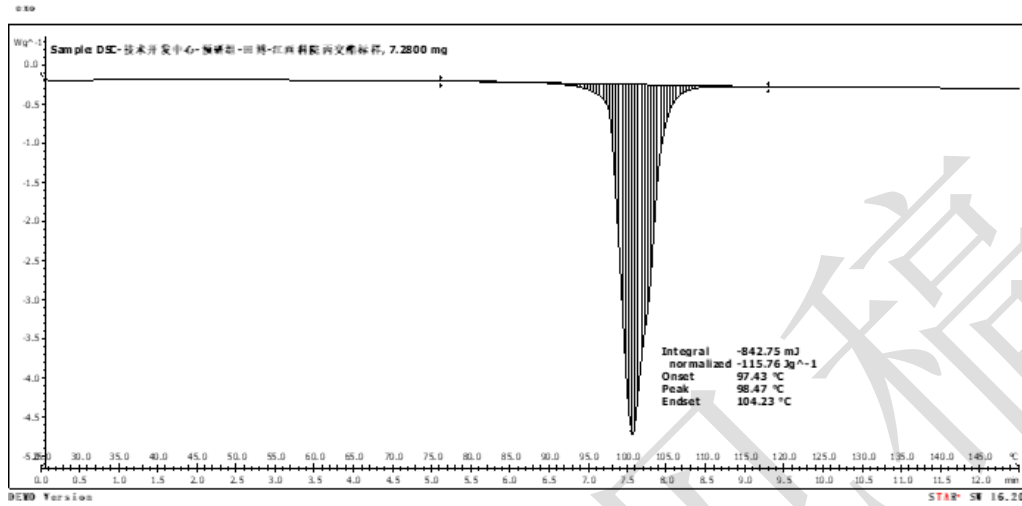


图 B.1 典型试样熔点测定谱图

附录 C
(资料性)
典型试样 Sn 元素谱图

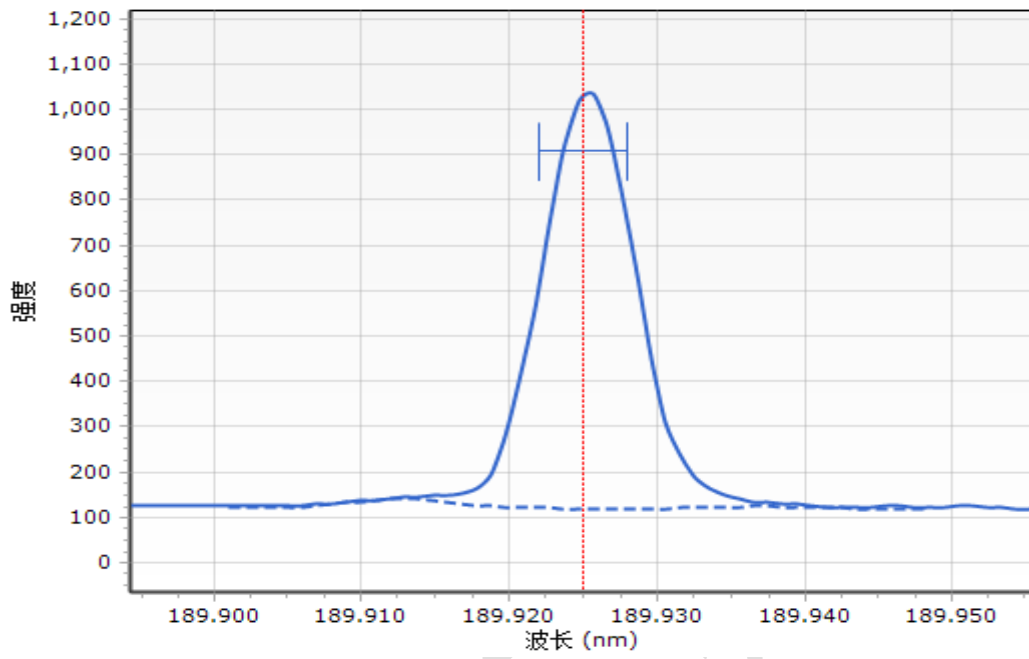


图 C.1 典型试样 Sn 元素谱图