

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200710044504.3

[51] Int. Cl.

C08G 63/91 (2006.01)

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100558786C

[22] 申请日 2007.8.2

[21] 申请号 200710044504.3

[73] 专利权人 同济大学

地址 200092 上海市四平路 1239 号

[72] 发明人 任 杰 杨 铭 顾书英 于 涛
任天斌

[56] 参考文献

CN1546549A 2004.11.17

JP 7-82369A 1995.3.28

审查员 黄 姗

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 张 磊

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法

[57] 摘要

本发明属于高分子材料技术领域，具体涉及一种聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法。本发明采用熔融直接缩聚的方法制备出乳酸预聚物，然后通过扩链的方法制备出高分子量的聚乳酸多元嵌段共聚物。具体步骤是：先将乳酸和脂肪族聚碳酸酯二元醇在催化剂条件下反应直接缩聚合成羟基封端的乳酸预聚物，然后加入扩链剂和催化剂，在 N_2 气氛下，抽真空，在 150~200℃ 温度下，反应 10~50 分钟，最终得到高分子量聚乳酸基嵌段共聚物。本发明方法工艺简单，易于工业化生产，制得的共聚树脂产品可完全生物降解，应用领域广泛。

1、一种聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法，其特征在于具体步骤如下：

(1) 将乳酸和脂肪族聚碳酸酯二元醇加入到反应釜中，抽真空，在催化剂作用下进行缩聚反应，控制反应釜中的压力为 1000~2000Pa，反应温度为 90~120℃，反应时间为 1~5 小时，然后将反应釜中的压力降至 100Pa 以下，将反应温度升至 150~200℃，继续反应 15~20 小时，得到 $M_w=0.8 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^4$ 的乳酸预聚物；乳酸和脂肪族聚碳酸酯二元醇反应的摩尔比为 50:1~10:1，催化剂的加入量为乳酸质量的 0.05%~1%；

(2) 将步骤(1)中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，在 N_2 气氛下，在扩链剂和催化剂作用下进行聚合反应，反应温度为 150~200℃，反应时间为 10~50 分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ ，催化剂的加入量为乳酸预聚物质量的 0.05%~2%，乳酸预聚物与扩链剂的摩尔比为 3:1~1:1；

其中，所述脂肪族聚碳酸酯二元醇为聚碳酸亚丙酯、聚碳酸 1, 6-己二醇酯、聚 1, 6-己二醇碳酸酯二醇、聚六亚甲基碳酸酯二醇或聚碳酸 1, 4-丁二醇酯中任一种。

2、根据权利要求 1 所述的聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法，其特征在于所述脂肪族聚碳酸酯二元醇重均分子量 M_w 为 1000~5000。

3、根据权利要求 1 所述的聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法，其特征在于步骤(1)中所述催化剂为辛酸亚锡、氯化亚锡、氯化锡、溴化亚锡、氯化锌、二氧化锡、氧化锌或甲苯-4-磺酸中任一种。

4、根据权利要求 1 所述的聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法，其特征在于在步骤(2)所述催化剂为辛酸亚锡、氯化亚锡、二丁基锡二月桂酸酯、三氧化二锑、氯化锆、辛酸铁、辛酸钴、环氧酸锌、三亚乙基二胺、乙醇胺或二乙醇胺中一至多种。

5、根据权利要求 1 所述的聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法，其特征在于步骤(2)中所述扩链剂为二异氰酸酯类化合物、异氰酸酯类化合物或酰胺类化合物中任一种。

6、根据权利要求 1 所述聚乳酸基共聚物的制备方法，其特征在于在扩链反应前先将乳酸预聚体进行精制、提纯。

一种聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法

技术领域

本发明属于高分子材料技术领域，具体涉及一种聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法。

背景技术

聚乳酸 (Poly lactic acid, PLA) 是以微生物发酵产物乳酸为单体而化学合成的一类聚合物，是一种无毒、无刺激性，具有良好生物相容性、可生物分解吸收的聚酯类线性生物降解高分子材料。乳酸可由淀粉发酵得到，而淀粉来源广泛，可再生的天然植物，如红薯，玉米及其他谷物都可作为它的原料。

专利 CN1298892 公开了一种乳酸直接缩合聚合聚乳酸生物降解材料的制备方法，制得的生物可降解的聚乳酸重均分子量为 10 万。但是这种聚乳酸韧性不足，且生产成本比较高，限制了它的广泛应用。Hiltunen 等从预聚体的合成到扩链后高分子的降解等方面，对乳酸熔融共聚/二异氰酸酯扩链法进行了深入研究。以乳酸与 1,4-丁二醇直接熔融共聚的羟基封端预聚体为原料，用 HDI 扩链得到热塑性的 Poly(ester-urethane) (PEU)，当 $-OH/-NCO$ 摩尔比为 1:1，反应 100min 时，线型 PEU 的 M_w 高达 39 万， T_g 为 53.7℃。早在 1982 年就有报道，利用二羟基封端聚丙交酯(聚丙交酯二元醇)与 MDI、TDI、DES 和 HDI 等扩链剂扩链，得到线型的聚乳酸类降解材料。1994 年，Storey 等报道以三羟甲基丙烷(TMP)为引发剂，使 D,L-丙交酯开环均聚，或使 D,L-丙交酯与三亚甲基碳酸酯开环共聚，得到三羟基封端的预聚体(聚丙交酯三元醇)，与 TDI 扩链后可以合成无定型的生物降解网状材料。

吴之中通过控制聚乙二醇(PEG)用量，将丙交酯开环制成 PLA-PEG 嵌段预聚体，MDI 扩链后再用 TMP 交联，合成的系列聚氨酯型弹性体可以制得符合要求的可降解尿道支架管用弹性材料。宋谋道以辛酸亚锡为共聚引发剂合成端羟基三嵌段共聚物(HO-PLA-PE-PLA-OH)。共聚物的拉伸强度随 PEG 含量的增加先升后降，共混物的断裂伸长率随 PEG 含量的增加而增加，当 PEG 含量达到一定程度(如 11.7%)后，材料由玻璃态进入橡胶态的活化能较低，很容易发生强迫高弹形变。随着 PEG 的加入，共聚物的伸长率增加，当 PEG 含量达到一定程度后，共聚物出现屈服拉伸，从而使 PLA 的脆性得到了克服。2000 年，张艳红等报道了乙二醇开环的低分子量聚 D,L-丙交酯、聚己内酯齐聚物、TDI 等三者的扩链反应，合成了具有一定强度和韧性的弹性体，其性能可以满足临床颌骨固定的要求。Storey 等使用“绿色试剂”LDI 合成了聚乳酸衍生物。当使用甘油开环的聚 D,L-丙交酯三元醇预聚体时，可生物吸收的网状材料是

刚性的,水中降解实验表明其60天内质量和物理性质几乎没有变化,适宜于长期使用;如果用甘油引发D,L-丙交酯、 ϵ -己内酯的混合单体开环,共聚的预聚体扩链后,聚乳酸衍生物的韧性可以提高。他们还利用LDI与聚D,L-丙交酯三元醇的扩链产物为基体,以高结晶性的聚乙醇酸纤维为增强材料,制备了无毒的、可生物吸收的骨科固定复合材料。

上述研究或用熔融直接缩聚得到的聚乳酸然后在进行扩链,此种方法得到的聚乳酸韧性不足;或由丙交酯与PEG聚合得到韧性较好的聚乳酸,但由于丙交酯要经过多重精制、提纯,使得成本较高,本发明的研究思路与上述研究思路不同,本发明在聚乳酸链中引入韧性较好的链段,然后扩链,最终得到韧性较好的多元共聚物。

发明内容

本发明的目的在于提供一种工艺简单、易于工业化生产、韧性良好的聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法。

本发明提出的聚乳酸基嵌段共聚物的制备方法,采用熔融直接缩聚的方法制备出乳酸预聚物,然后通过扩链的方法制备出高分子量的聚乳酸多元嵌段共聚物。具体步骤如下:

(1) 将乳酸和脂肪族聚碳酸酯二元醇加入到反应釜中,抽真空,在催化剂作用下进行缩聚反应,控制反应釜中的压力为1000~2000Pa,反应温度为90~120℃,反应时间为1~5小时,然后将反应釜中的压力降至100Pa以下,将反应温度升至150~200℃,继续反应15~20小时,得到 $M_w=0.8\times 10^3\sim 3.0\times 10^4$ 的乳酸预聚物;其中,乳酸和脂肪族聚碳酸酯二元醇反应的摩尔比为50:1~10:1;

(2) 将步骤(1)中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中,抽真空,在 N_2 气氛下,在扩链剂和催化剂作用下进行聚合反应,反应温度为150~200℃,反应时间为10~50分钟,即得所需产品,该产品重均分子量 M_w 为 $1\times 10^5\sim 2\times 10^5$ 。

本发明中,所述脂肪族聚碳酸酯二元醇为聚碳酸亚丙酯、聚碳酸1,6-己二醇酯、聚1,6-己二醇碳酸酯二醇、聚六亚甲基碳酸酯二醇或聚碳酸1,4-丁二醇酯等中任一种。

本发明中,所述脂肪族聚碳酸酯二元醇重均分子量 M_w 为1000~5000。

本发明中,步骤(1)中所述催化剂为辛酸亚锡、氯化亚锡、氯化锡、溴化亚锡、氯化锌、二氧化锡、氧化锌、甲苯-4-磺酸等中任一种。催化剂的加入量乳酸质量的0.05%~1%。

本发明中,步骤(2)中所述催化剂为辛酸亚锡、氯化亚锡、二丁基锡二月桂酸酯、辛酸铁、辛酸钴、环氧酸锌、三亚乙基二胺、乙醇胺或二乙醇胺等中一至多种,催化剂的加入量为乳酸预聚物质量的0.05%~2%。

本发明中,步骤(2)中所述扩链剂为二异氰酸酯类化合物、异氰酸酯类化合物或酰胺类化

合物等中任一种,其中,乳酸预聚物与扩链剂的摩尔比为3:1~1:1。

本发明中,在扩链反应前先将乳酸预聚体进行精制、提纯。

本发明的优点在于:

(1) 采用扩链方法对乳酸预聚物进行扩链制备出生物降解性能优良的、高分子量的、机械性能优良的聚乳酸材料。

(2) 不同结构、不同性能线性的脂肪族聚碳酸酯的引入,改变了聚乳酸本身的脆性,使得制备出的共聚物具有优良的机械性能。

(3) 相对于两部法制备高分子量的聚乳酸,本发明工艺简单、可行,易于工业化生产。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明进一步加以说明。

实施例 1:

(1) 将 L-乳酸 400g 和聚碳酸 1, 4-丁二醇酯 (分子量 2000) 20g 加入到真空反应釜中,加入催化剂辛酸亚锡 0.5%,抽真空,反应釜中的压力为 1500Pa,温度为 100℃,反应 2 小时,然后将反应釜中的压力降至 100Pa 以下,将反应温度升至 160℃,继续反应 16h,得到 $M_w=0.8 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^4$ 的乳酸预聚物;

(2) 将步骤 (1) 中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中,抽真空,通 N_2 气,加入扩链剂六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和催化剂氯化亚锡,进行扩链反应,其中 PLA 和 HDI 摩尔量比为 3:1,辛酸亚锡加入量为 1%;反应温度为 170℃,反应 30 分钟,即得到所需产品,该产品重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ 。

实施例 2:

(1) 将 L-乳酸 800g 和聚碳酸 1, 4-丁二醇酯 (分子量 3000) 40g 加入到真空反应釜中,加入催化剂氯化亚锡 0.7%,抽真空,反应釜中的压力为 1000Pa,温度为 120℃,反应 5 小时,然后将反应釜中的压力降至 100Pa 以下,将反应温度升至 200℃,继续反应 15 小时,得到 $M_w=0.8 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^4$ 的乳酸预聚物;

(2) 将步骤 (1) 中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中,抽真空,通 N_2 气,加入扩链剂六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和催化剂三亚乙基二胺,进行扩链反应,其中 PLA 和 HDI 摩尔量比为 2:1,三亚乙基二胺加入量为 0.5%;反应温度为 150℃,反应 50 分钟,即得到所需产品,该产品重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ 。

实施例 3:

(1) 将 L-乳酸 800g 和聚碳酸 1, 6-己二醇酯 (分子量 4000) 40g 加入到真空反应釜中,

加入催化剂溴化亚锡 1%，抽真空，反应釜中的压力为 1800Pa，温度为 110℃，反应 3 小时，然后将反应釜中的压力降至 100Pa 以下，将反应温度升至 150℃，继续反应 20 小时，得到 $M_w=0.8 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^4$ 的乳酸预聚物；

(2) 将步骤 (1) 中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，通 N_2 气，加入扩链剂六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和催化剂二丁基锡二月桂酸酯，进行扩链反应，其中 PLA 和 HDI 摩尔量比为 2.5: 1，二丁基锡二月桂酸酯加入量为 2%；反应温度为 160℃，反应 20 分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ 。

实施例 4:

(1) 将 L-乳酸 800g 和聚碳酸 1, 6-己二醇酯 (分子量 2000) 20g 加入到真空反应釜中，加入催化剂甲苯-4-磺酸 0.1%，抽真空，反应釜中的压力为 2000Pa，温度为 110℃，反应 4 小时，然后将反应釜中的压力降至 100Pa 以下，将反应温度升至 170℃，继续反应 18 小时，得到 $M_w=0.8 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^4$ 的乳酸预聚物；

(2) 将步骤 (1) 中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，通 N_2 气，加入扩链剂二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI) 和催化剂辛酸亚锡，进行扩链反应，其中 PLA 和 MDI 摩尔量比为 1: 1，辛酸亚锡加入量为 1.5%；反应温度为 180℃，反应 40 分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ 。

实施例 5:

(1) 将 L-乳酸 800g 和聚六亚甲基碳酸酯二醇 (分子量 2000) 20g 加入到真空反应釜中，加入催化剂辛酸亚锡 1%，抽真空，反应釜中的压力为 1500Pa，温度为 90℃，反应 2 小时，然后将反应釜中的压力降至 100Pa 以下，将反应温度升至 180℃，继续反应 20 小时，得到 $M_w=0.8 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^4$ 的乳酸预聚物；

(2) 将步骤 (1) 中得到的乳酸预聚物加入到反应釜中，抽真空，通 N_2 气，加入扩链剂二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI) 和催化剂二丁基锡二月桂酸酯，进行扩链反应，其中 PLA 和 MDI 摩尔量比为 3: 1，二丁基锡二月桂酸酯加入量为 0.5%；反应温度为 180℃，反应 10 分钟，即得到所需产品，该产品重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ 。