



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101864061 B

(45) 授权公告日 2012.05.23

(21) 申请号 201010186423.9

(22) 申请日 2010.05.27

(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 张忠海 冯玥

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 张磊

(51) Int. Cl.

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

审查员 王普天

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的方法。具体步骤为：将己内酯与双季戊四醇按一定比例置于干燥带有搅拌子的单口烧瓶，氮气保护熔融混合后，加入催化剂，抽真空 - 冲氮气三次，然后将烧瓶置于微波反应器中反应，得到聚合物；将所得聚合物与丙交酯按一定比例，氮气保护熔融混合后，加入催化剂，抽真空 - 冲氮气三次，然后将烧瓶置于微波反应器中反应，即得到了星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物。本发明在保证产物性能不受影响的前提下可缩短反应时间，具有成本低、绿色环保、工艺简单等特点。

1. 一种微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的方法，其特征在于具体步骤如下：

(1) 将双季戊四醇与己内酯单体按照 1 : 180 的摩尔比置于带有搅拌子单口烧瓶中，抽真空，充氮气，在 115-125℃温度下熔融混合，再加入催化剂，催化剂与己内酯的摩尔比为 1 : 1000，再次抽真空，充氮气，置于微波反应器中，微波聚合温度为 115-125℃，聚合时间为 50min，得到数均分子量为 23460g/mol 的星型聚己内酯；

(2) 将步骤 (1) 得到的星型聚己内酯与丙交酯按比例置于带有搅拌子单口烧瓶中，抽真空，充氮气，在 115-125℃温度下熔融混合，再加入催化剂，催化剂与丙交酯单体的摩尔比为 1 : 1000，再次抽真空，充氮气，置于微波反应器中，微波聚合温度为 115-125℃，聚合时间为 20min，得到数均分子量为 39470 ~ 54047g/mol 的星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的方法，其特征在于步骤 (1) 和步骤 (2) 中所述微波反应器采用美国 CEM 公司的单模聚焦微波合成反应器。

3. 根据权利要求 1 所述的微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的方法，其特征在于步骤 (2) 中星型聚己内酯与丙交酯的比例是按星型聚己内酯中己内酯与丙交酯的质量分数范围为 30 : 70 ~ 70 : 30 加料。

4. 根据权利要求 1 所述的微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的方法，其特征在于步骤 (1) 和步骤 (2) 中催化剂采用辛酸亚锡甲苯溶液，辛酸亚锡与甲苯的比为 1/1000mmol/ml。

一种微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的方法。

背景技术

[0002] 聚乳酸是一种生物相容性良好、可降解、无细胞毒性的天然聚酯，几十年来研究人员对聚乳酸物化和生物性质的认识不断深入。1966年，Kulkarni等提出PLA在体内能够降解，最终的代谢产物是CO₂和H₂O，中间产物乳酸也是体内正常糖代谢的产物，不会在体内积累。从此，PLA在外科和医药方面的应用得到了广泛的研究，如骨折内固定材料、手术缝合线、药物载体材料、组织工程支架等。但是，乳酸均聚物性质比较脆，随着聚乳酸应用领域的不断扩展，单纯的乳酸均聚物已经不能满足人们的要求。因此，对于聚乳酸的改性成为了目前的研究热点。聚己内酯同样是一种应用广泛的可降解的天然聚酯，通过聚乳酸与聚己内酯的共聚，可以得到一种结合聚己内酯的良好渗透性和聚乳酸的降解时间长的优点共聚物。余木火等以端基聚乳酸预聚物和端异氰酸酯基聚己内酯预聚物为原料，在双螺杆挤出机反应挤出，得到聚乳酸 - 聚己内酯嵌段共聚物（公开号CN1769317A）。这实际上是一种聚酯聚氨酯，含有不可降解的氨酯键。吴林波等以乳酸和己内酯为原料，制的聚乳酸 / 聚己内酯合金（公开号CN101121814A），反应时间为4-16小时。

[0003] 微波化学作为一门新兴技术，微波辐照可以促进化学反应，加速化学反应进程。由于微波加热具有选择性，且可以内外同时加热。因而大大优于传统的加热方式，使反应效率大大提高，能耗降低。微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物尚未见报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种绿色高效的微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的方法。

[0005] 本发明提出的微波辐照制备星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的方法，具体步骤如下：

[0006] (1) 将双季戊四醇与己内酯单体按照1：180的摩尔比置于带有搅拌子单口烧瓶中，抽真空，冲氮气，在115-125℃温度下熔融混合，再加入催化剂，催化剂与单体的摩尔比为1：1000，再次抽真空，冲氮气，置于微波反应器中，微波聚合温度为115-125℃，聚合时间为50min，得到数均分子量为23460g/mol的星型聚己内酯；

[0007] (2) 将步骤(1)得到的星型聚己内酯与丙交酯按不同比例置于带有搅拌子单口烧瓶中，抽真空，冲氮气，在115-125℃温度下熔融混合，再加入催化剂，催化剂与丙交酯单体的摩尔比为1：1000，再次抽真空，冲氮气，置于微波反应器中，微波聚合温度为115-125℃，聚合时间为20min，得到数均分子量为39470～54047g/mol的星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物。

[0008] 本发明中，步骤(1)和步骤(2)所述微波反应器可以采用美国CEM公司的单模聚

焦微波合成反应器。

[0009] 本发明中,步骤(2)中按星型聚己内酯中己内酯与丙交酯的质量分数范围为30:70~70:30的比例加料。

[0010] 本发明中,步骤(1)和步骤(2)中所述催化剂采用辛酸亚锡甲苯溶液,辛酸亚锡与甲苯的比为1/1000mmol/ml。

[0011] 本发明的有益效果在于:在微波辐照下合成星型聚己内酯-聚乳酸嵌段共聚物的时间不超过1h,而传统的加热方式的反应时间在24h左右,聚合过程中在氮气保护下,微波辐照技术大大缩短了反应时间,降低了能耗,为合成星型聚己内酯-聚乳酸嵌段共聚物提供了一种高效绿色环保的合成途径。

附图说明

[0012] 图1为实施例1中产物的红外光谱图,其中:曲线a为6sPCL大分子引发剂在2943cm⁻¹左右有明显的亚甲基γ-CH的伸缩振动峰,曲线(b)为6sPCL-b-PLLA的红外图谱,

[0013] 图2为实施例1中产物的氢谱核磁共振图,图2(a)中所标示的a-d的峰都是PCL得特征峰,因此能够证明以双季戊四醇为核的星型聚己内酯聚合物的合成。图2(b)为6sPCL-b-PLLA的氢谱核磁共振图。

具体实施方式

[0014] 为了更好的理解本发明,下面结合具体实施方式进一步阐述本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施方式。

[0015] 实施例1:0.038g双季戊四醇置于25ml的带有搅拌子的单口烧瓶中,加入3.0g己内酯(双季戊四醇与己内酯单体摩尔比1:180),抽真空-冲氮气三次。120℃油浴中搅拌熔融,加入26.5μl辛酸亚锡甲苯溶液(辛酸亚锡和甲苯的比为1/1000mmol/ml),抽真空-冲氮气三次。将烧瓶放入微波反应器中,120℃反应50min,得到星型聚己内酯。星型聚己内酯的数均分子量为24360g/mol。

[0016] 将0.4289g星型聚己内酯(数均分子量为24360g/mol)和1.02g丙交酯置于25ml的带有搅拌子的单口烧瓶中,抽真空-冲氮气三次。120℃油浴中搅拌熔融,加入7.0ul辛酸亚锡甲苯溶液(辛酸亚锡和甲苯的比为1/1000mmol/ml),抽真空-冲氮气三次。将烧瓶放入微波反应器中,120℃反应20min,得到星型聚己内酯-聚乳酸嵌段共聚物。星型聚己内酯-聚乳酸嵌段共聚物的数均分子量为60355g/mol。

[0017] 从图1(a)中,我们可以看出,6sPCL大分子引发剂在2943cm⁻¹左右有明显的亚甲基γ-CH的伸缩振动峰;聚合物在1722cm⁻¹左右有强的C=O伸缩振动吸收峰,这些都是证明PCL聚合物的合成。图1(b)为6sPCL-b-PLLA的红外图谱,从6sPCL和6sPCL-b-PLLA的红外图谱中可以看到,两者最大区别在于羰基峰所在的位置。在图1(b)中,羰基峰变得更宽,且分裂成两个峰。在1751cm⁻¹左右处的羰基伸缩振动峰对应的是嵌段共聚物中聚乳酸链段中的羰基,而1722cm⁻¹左右处的羰基伸缩振动峰对应的是嵌段共聚物中聚己内酯链段中的羰基峰。这证明了在聚合物中确实接上了PLLA链段。

[0018] 从图2(a)和图2(b)的对比中,我们可以看到(a)图中3.65ppm处的端基亚甲基峰(d')消失了,而取而代之的是在4.36ppm(e')和1.50ppm(f')两处的PLLA端基特征

峰。e 处的 CH 特征峰和 f 处的 CH₃ 特征峰也都是 PLLA 的特征峰, 这些都证明了端基带羟基的 6sPCL 大分子引发剂成功引发了 L-丙交酯的开环聚合, 制备合成了 6sPCL-b-PLLA 嵌段共聚物。

[0019] 实施例 2 :0.038g 双季戊四醇置于 25ml 的带有搅拌子的单口烧瓶中, 加入 3.0g 己内酯, 抽真空 - 冲氮气三次。120℃油浴中搅拌熔融, 加入 26.5 μl 辛酸亚锡甲苯溶液 (辛酸亚锡和甲苯的比为 1/1000mmol/ml), 抽真空 - 冲氮气三次。将烧瓶放入微波反应器中, 120℃反应 50min, 得到星型聚己内酯。星型聚己内酯的数均分子量为 24360g/mol。

[0020] 将 0.6678g 星型聚己内酯 (数均分子量为 24360g/mol) 和 1.05g 丙交酯置于 25ml 的带有搅拌子的单口烧瓶中, 抽真空 - 冲氮气三次。120℃油浴中搅拌熔融, 加入 7.0ul 辛酸亚锡甲苯溶液 (辛酸亚锡和甲苯的比为 1/1000mmol/ml), 抽真空 - 冲氮气三次。将烧瓶放入微波反应器中, 120℃反应 20min, 得到星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物。星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的数均分子量为 52388g/mol。

[0021] 实施例 3 :0.038g 双季戊四醇置于 25ml 的带有搅拌子的单口烧瓶中, 加入 3.0g 己内酯, 抽真空 - 冲氮气三次。120℃油浴中搅拌熔融, 加入 26.5 μl 辛酸亚锡甲苯溶液 (辛酸亚锡和甲苯的比为 1/1000mmol/ml), 抽真空 - 冲氮气三次。将烧瓶放入微波反应器中, 120℃反应 50min, 得到星型聚己内酯。星型聚己内酯的数均分子量为 24360g/mol。

[0022] 将 1.0223g 星型聚己内酯 (数均分子量为 24360g/mol) 和 1.00g 丙交酯置于 25ml 的带有搅拌子的单口烧瓶中, 抽真空 - 冲氮气三次。120℃油浴中搅拌熔融, 加入 7.0ul 辛酸亚锡甲苯溶液 (辛酸亚锡和甲苯的比为 1/1000mmol/ml), 抽真空 - 冲氮气三次。将烧瓶放入微波反应器中, 120℃反应 20min, 得到星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物。星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的数均分子量为 42054g/mol。

[0023] 实施例 4 :0.038g 双季戊四醇置于 25ml 的带有搅拌子的单口烧瓶中, 加入 3.0g 己内酯, 抽真空 - 冲氮气三次。120℃油浴中搅拌熔融, 加入 26.5 μl 辛酸亚锡甲苯溶液 (辛酸亚锡和甲苯的比为 1/1000mmol/ml), 抽真空 - 冲氮气三次。将烧瓶放入微波反应器中, 120℃反应 50min, 得到星型聚己内酯。星型聚己内酯的数均分子量为 24360g/mol。

[0024] 将 0.7757g 星型聚己内酯 (数均分子量为 24360g/mol) 和 0.50g 丙交酯置于 25ml 的带有搅拌子的单口烧瓶中, 抽真空 - 冲氮气三次。120℃油浴中搅拌熔融, 加入 7.0ul 辛酸亚锡甲苯溶液 (辛酸亚锡和甲苯的比为 1/1000mmol/ml), 抽真空 - 冲氮气三次。将烧瓶放入微波反应器中, 120℃反应 20min, 得到星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物。星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的数均分子量为 33440g/mol。

[0025] 实施例 5 :0.038g 双季戊四醇置于 25ml 的带有搅拌子的单口烧瓶中, 加入 3.0g 己内酯, 抽真空 - 冲氮气三次。120℃油浴中搅拌熔融, 加入 26.5 μl 辛酸亚锡甲苯溶液 (辛酸亚锡和甲苯的比为 1/1000mmol/ml), 抽真空 - 冲氮气三次。将烧瓶放入微波反应器中, 120℃反应 50min, 得到星型聚己内酯。星型聚己内酯的数均分子量为 24360g/mol。

[0026] 将 1.0260g 星型聚己内酯 (数均分子量为 24360g/mol) 和 0.44g 丙交酯置于 25ml 的带有搅拌子的单口烧瓶中, 抽真空 - 冲氮气三次。120℃油浴中搅拌熔融, 加入 7.0ul 辛酸亚锡甲苯溶液 (辛酸亚锡和甲苯的比为 1/1000mmol/ml), 抽真空 - 冲氮气三次。将烧瓶放入微波反应器中, 120℃反应 20min, 得到星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物。星型聚己内酯 - 聚乳酸嵌段共聚物的数均分子量为 29256g/mol。

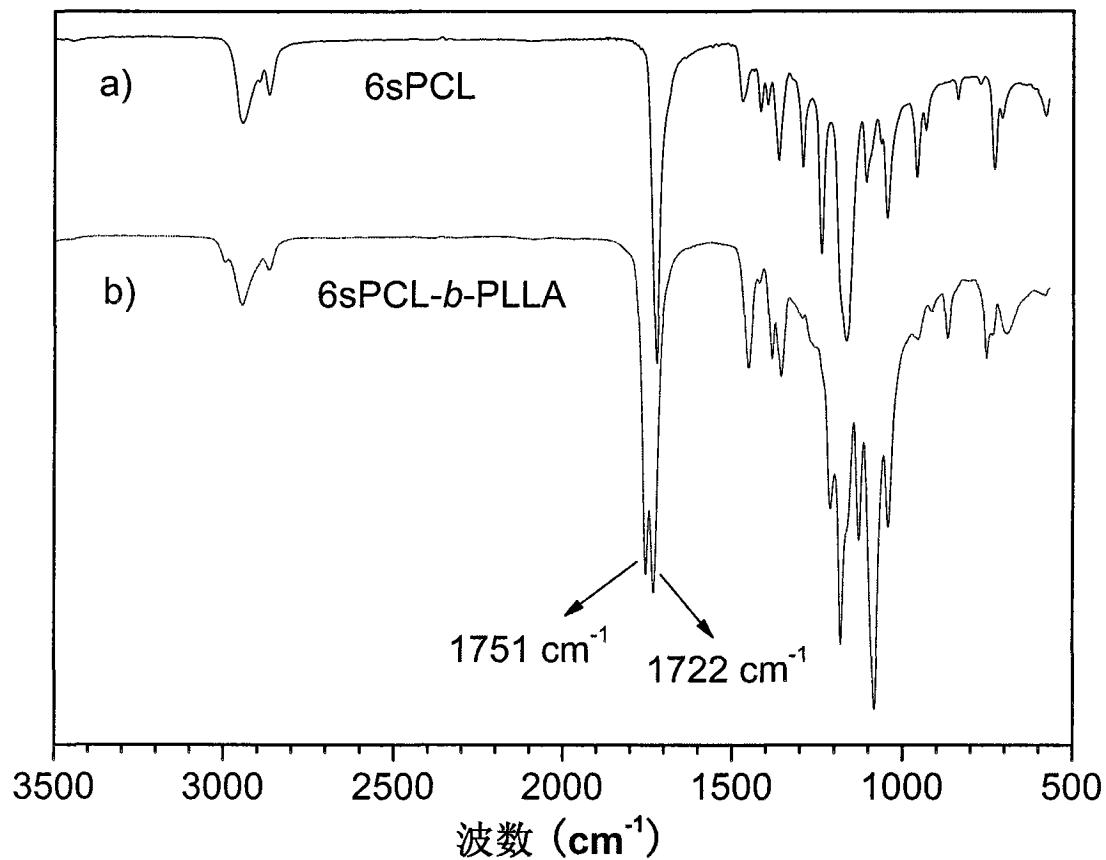


图 1

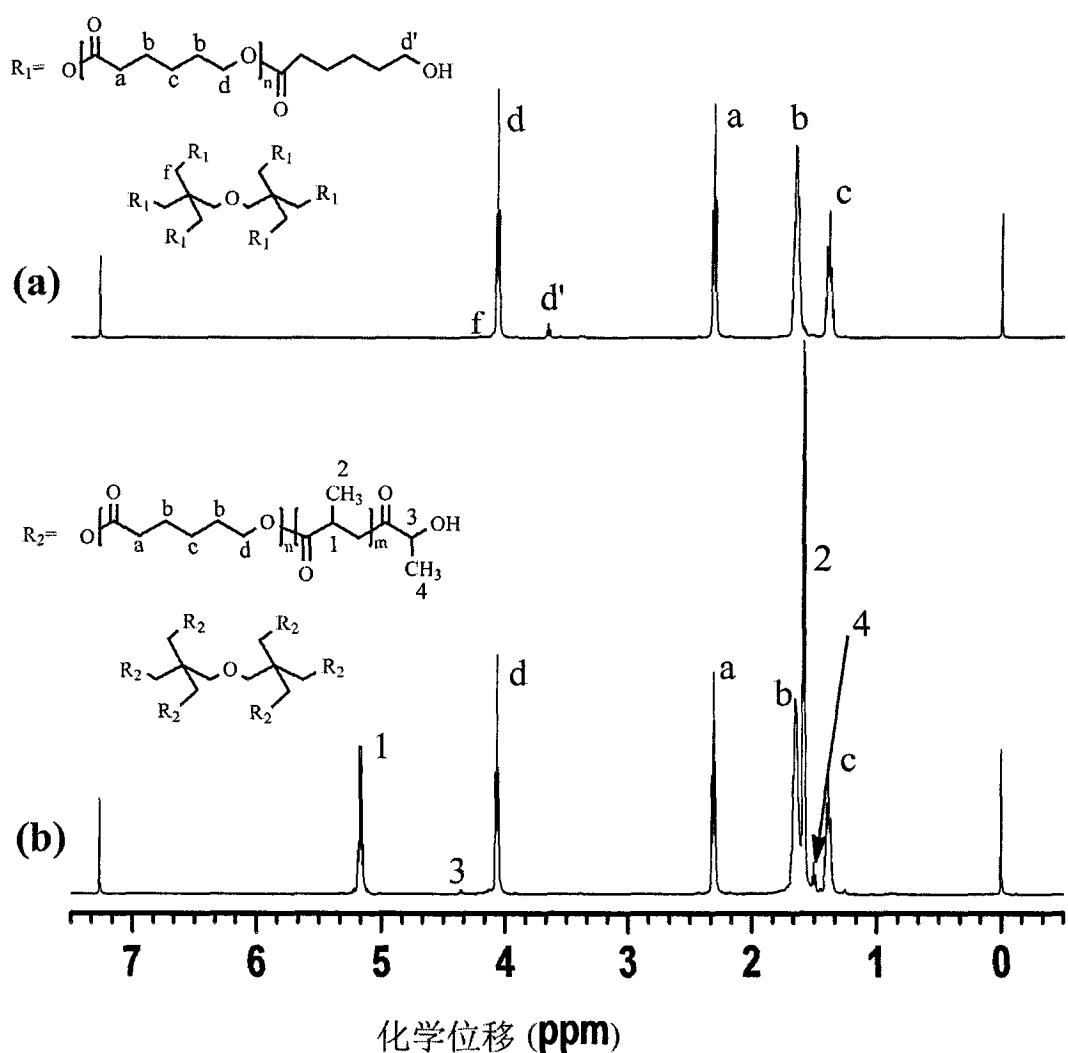


图 2