聚乳酸均聚物的 IPDI/PEG 二步法扩链改性研究

樊国栋,杨海燕,王海花,陈佑宁
(陕西科技大学化学与化工学院,陕西 西安 710021)

摘要:以乳酸为原料、锌酸亚锡为催化剂,按二者质量比 1:0.008 投料,在 170℃、0.09 MPa 下反应 8 h,直接熔融缩聚生成聚乳酸均聚物,测得其羟值(以 KOH 计)为 112 mg/g。聚乳酸均聚物与 IPDI 反应,当—OH/—NCO 摩尔比为 1.5 时,176℃、0.09 MPa 条件下,反应 13 min 得到 PLA 的 η_r 最大。将 PLA 分别与几种 PEG 共聚合成 PLEGs,对聚合物进行了表征。

关键词:聚乳酸-聚乙二醇;聚乙二醇;直接熔融缩聚
中图分类号:O633.14 **文献标识码**:A **文章编号**:0253-4320(2008)11-0052-03

Study on chain extention and modification of homopolymer poly(lactic acid) via two steps with IPDI/PEG

FAN Guo-dong, *YANG Hai-yan*, *WANG Hai-hua*, *CHEN You-ning*
(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology xi'an 710021, China)

Abstract: Using lactic acid as material and $Sn(Oct)_2$ as catalyst with their mass ratio of 1∶0.008, the homopolymeric poly(lactic acid) is directly synthesized via the melt copolycondensation under the condition of temperature of 170℃ and pressure of 0.09 MPa for 8 h, by which the hydroxyl value is 112 mgKOH/g. The homopolymeric poly(lactic acid) is reacted with IPDI with different molar ratio, and when it is 1.5 and reacting at 176℃ under 0.09 MPa for 13 min, the η_r of polymer can reach maximum value. The prepared PLA is reacted with PEG-400, PEG-600, PEG-800, PEG-4000, PEG-6000 and PEG-10000 to produce a series of new PLEGs. All of the above polymers are characterized also.

Key words: polylactic acid-polyethylene glycol; polyethylene glycol; direct melt polycondensation

聚乳酸以其良好的生物降解性、相容性和可吸收性等特殊性能成为材料科学领域的研究热点,目前聚乳酸均聚物的制备方法主要有丙交酯开环聚合法和乳酸直接缩聚法[1]。丙交酯开环聚合法成本太高,难以大量生产用于日常生活,而乳酸直接缩聚法无法获得高分子质量的产物,且聚乳酸均聚物质硬而韧性较差,断裂伸长率及冲击强度低,缺乏柔性和弹性。因此通过扩链的方法,提高直接缩聚产物分子质量以及引入柔性链段来改善聚乳酸均聚物脆性成为现今比较活跃的课题[2-4],对直接熔融聚合法合成的 PLA 进行共聚改性制备各种聚乳酸类生物降解材料具有广泛的应用前景[5-8]。笔者通过乳酸直接熔融缩聚合成聚乳酸均聚物,并采用二步法完成对其的扩链改性:第一步,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)扩链聚乳酸均聚物得到的聚合体作为硬段部分;第二步,用 PEG-400、PEG-600、PEG-800、PEG-4000、PEG-6000 和 PEG-10000 与上步制得的产物进行扩链改性制备一系列 PLEGs。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

乳酸(85% ~ 90%)、三氯甲烷、PEG(400、600、800、4000、6000、10000)、IPDI,均为分析纯;辛酸亚锡[$Sn(Oct)_2$],化学纯。

1.2 聚乳酸均聚物的合成

以去水处理的乳酸为原料、锌酸亚锡为催化剂,按二者质量比 1:0.008 加料,在 170℃、0.09 MPa 条件下,直接熔融缩聚 8 h,制得聚乳酸均聚物。按照 GB 2895—1982 不饱和聚酯树脂酸值的测定方法测其酸值,然后用 ISO 2554—1974 方法测得其羟值。

1.3 IPDI 扩链聚乳酸均聚物

先升温熔化聚乳酸均聚物,再降温用 IPDI 扩链,固定压强 0.09 MPa,采用最佳摩尔比,在不同温度,不同时间扩链合成,完成第一步反应,制得的

收稿日期:2008-08-03
基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2004B13);陕西省咸阳市科技计划资助项目(XK07011-2)
作者简介:樊国栋(1964-),男,博士,教授,主要从事生物降解高分子材料等方面的研究,029-33579225,fangd@sust.edu.cn。