
聚乳酸替代石油基通用高分子材料的技术关键

——低成本乳酸聚合物合成技术新进展

余木火 徐红 滕翠青

纤维材料改性国家重点实验室 东华大学材料学院 上海 200051

聚乳酸(PLA)因其良好的生物降解性和优良的可加工性能,被认为是最有应用前景的生物降解材料^[1-3]。聚乳酸材料可以应用于生物医药、工农业生产的各个方面,但目前主要应用于生物医药方面,主要是由于以下两个方面的原因:一是现有合成方法导致成本太高;二是聚乳酸呈现脆性,冲击强度差。

制备 PLA 的方法主要有直接缩聚法和开环聚合法等^[4-6]。目前制备高分子量的 PLA 的工业方法是丙交酯开环聚合法(如美国 Cargill Dow 公司年产 14 万吨的生产线)。但该法生产工艺冗长,丙交酯的纯化要求高,设备复杂,成本高,因此直接决定了 PLA 产品的价格昂贵,限制了其应用。熔融直接缩聚法可以克服以上缺点,但很难合成高分子量的 PLA。

因此,必须寻找一种全新的合成方法,并且这种合成方法还要从根本上改善 PLA 的抗冲击性能,提高其冲击强度。近年来国内外开展了大量的研究开发,本报告将对国内外在这方面的工作进行较系统的介绍。

东华大学纤维材料改性国家重点实验室经过多年的研究开发了一种制备高分子量的聚乳酸嵌段共聚物的全新工艺路线,即首先采用熔融直接缩聚法制得一定分子量的 PLLA 预聚体,然后与通用高分子的齐聚物进行共聚,利用聚乳酸两端的活性官能团与通用高分子齐聚物的端基官能团进行反应,形成聚乳酸与通用高分子的嵌段共聚物。这种新工艺具有以下优点:

(1) 由熔融直接缩聚制备 PLA 预聚体,避开了高成本丙交酯的制备,因此可以大大降低生产成本。

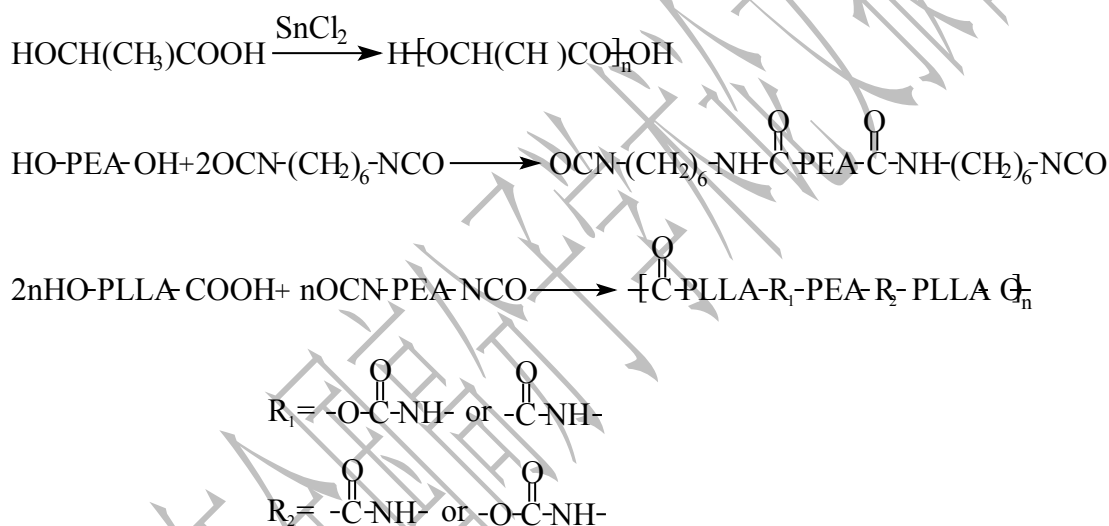
(2) 可以制得性能优良的乳酸聚合物,由于最终产品是嵌段共聚物,具有了共混改性的特点,产物可以很好的综合两种高聚物的性能,同时避免了共混改性易相分离的缺点。若选用韧性好的通用高分子齐聚物,可以很好的改善共聚物的脆性。

(3) 可以实现连续化生产,为 PLA 的产业化打下基础。该法工艺流程简单易控制,产品性能优良,因此可以降低 PLA 的生产成本,最终实现 PLA 的产业化。

采用这条工艺路线,选择通用高分子齐聚物的种类,可以非常方便地合成各种聚乳酸的多种嵌段共聚物。我们已经成功合成了: PLLA-PCL(聚己内酯)多嵌段共聚物、PLLA-PEA(聚己二酸乙二醇酯)多嵌段共聚物、PLLA-THPB(聚丁二烯橡胶)多嵌段共聚物、PLLA-EP(环氧树脂)多嵌段共聚物。在本报告中将介绍上述多嵌段共聚物的合成、结构及其性能。下面以 PLLA-PEA 嵌段共聚物为例,详细介绍其合成方法及结构表征。

1. PLLA-PEA 嵌段共聚物的合成

聚乳酸嵌段共聚物的合成反应方程式如下式所示:



首先,乳酸熔融缩聚得到聚乳酸,其端基是 -OH 和 -COOH;下一步,聚酯多元醇 HO-PEA-OH 与过量 HDI 反应,得到两端端基是 -NCO 的预聚体 OCN-PEA-NCO;最后,PLLA 两端的 -OH 和 -COOH 与 PEA 预聚物两端的 -NCO 反应,得到 PLLA 和 PEA 嵌段共聚物。

2. FTIR

图 1 是不同聚合物的红外谱图。从该图曲线(b)所示的 PLLA 均聚物的 FTIR 可以看出,在 1759 cm⁻¹ 处有强的 C=O 伸缩振动峰,在 1091 cm⁻¹, 1131 cm⁻¹, 1185 cm⁻¹ 处有 C-O-C 的伸缩振动峰,表明酯基的存在;在 2997 cm⁻¹ 有 C-H 伸缩振动峰,在 1456 cm⁻¹ 有 -CH₃ 弯曲峰;3441 cm⁻¹ 有 -OH 端基的特征吸收。图 1a 是 PEA 预聚体的红外谱图,从中可以看出,在 2270 cm⁻¹ 处有 -NCO

的特征吸收峰，而在 PLLA-PEA 嵌段共聚物的谱图（曲线 d）中，2270 cm⁻¹ 处 -NCO 的特征吸收峰消失，表明 OCN-PEA-NCO 中的 -NCO 端基确实已经与 PLLA 两端的 -OH 或 -COOH 发生了反应。作为对比，我们测试了 PLLA 和 PEA 预聚物的共混物的红外谱图（见图 1 曲线 c），该谱图在 2270 cm⁻¹ 处呈现 -NCO 的特征吸收峰。因此，从以上分析可以看出，PLLA 与 PEA 预聚体确实发生了反应，得到的产物是共聚物，而不是共混物。

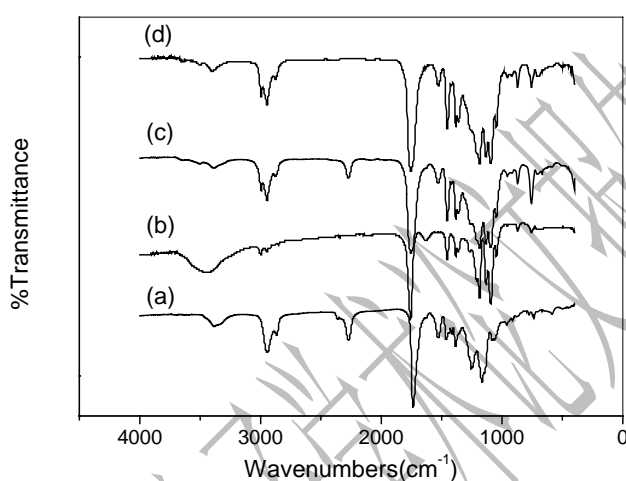


Figure 1 FTIR spectra of (a) OCN-PEA-NCO, (b) PLLA, (c) polyblends of PLLA and PEA, and (d) PLLA-PEA multiblock copolymer.

3. 预聚物配比对共聚产物分子量的影响

改变 PEA 预聚物的用量，以考察其对 PLLA-PEA 嵌段共聚物分子量的影响。采用共聚温度 180℃，共聚时间 9min，用粘度法及 GPC 法测定 PLLA 及其共聚物的分子量，所得结果列于表 1。

Table 1. Changes of molecular weight of PLLA and PLLA/PEA copolymers with their composition

Composition of PLLA-PEA (w/w)	M_n^a	M_n^b	M_w^b	MWD ^b
100/0	12700	6900	14100	2.04
90/10	18900	-	-	-
81/19	51000	-	-	-

70/30	116300	72600	130700	1.80
60/40	97000	47100	113600	2.41
53/47	90100	-	-	-

a. Measured in THF at 30±0.1 using an Ubbelohde viscometer.

b. Measured by GPC.

从表 1 中数据可以看出, PLLA 与 PEA 预聚体进行扩链反应后, 分子量得到了很大的提高, 分子量分布变化不大。这是因为 PEA 预聚体的端基—NCO 的反应活性很高, 易与 PLLA 的端基 - OH 发生反应, 高温下还能与 - COOH 反应, 使 PLLA 分子链增长, 分子量增大。在 PLLA/PEA 为 70/30 时, 分子量达到最大。

参考文献：

- [1] Sodergard A, Stolt M. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27:1123-63.
 [2] Slivniak R, Langer R, Domb AJ. *Macromolecules* 2005, 38
 [3] Ray WC, Grinstaff MW. *Macromolecules* 2003, 36:3557-62.
 [4] Shin D, Shin K, Aamer KA, Tew GN, Russell TP. *Macromolecules* 2005, 38:104-109
 [5] Teng C, Yang K, Ji P, Yu M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 5045-53.
 [6] Dechy-Cabaret O, Martin-Yaca B, Bourissou D. *Chem. Rev.* 2004, 104:6147-6176.

ABSTRACT

Several kinds of PLLA multiblock copolymer were prepared by a novel process. For example, PLLA-PEA multiblock copolymers were prepared by using the coupling reaction between PLLA oligomer and PEA oligomer with -NCO terminals. Fourier transform infrared (FTIR) was used to characterize the copolymers and the results showed that the PLLA and PEA were coupled by the reaction between -NCO groups at the end of PEA and -OH (or -COOH) groups at the end of PLLA. Gel permeation chromatography (GPC) was employed to study the effect of the content of PEA on the molecular weight and its distribution of the copolymers. The molecular weight of PLLA-PEA multiblock copolymers reached a maximum value under an optimum condition of PLLA/PCL =70/30(w/w), and a reaction time of 9 min at 180 .

Keywords: Poly(L-lactic acid), Multiblock copolymer, Melt polycondensation