



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102952259 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 06

(21) 申请号 201110371830. 1

C08J 9/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 11. 21

C08L 67/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2011-0085182 2011. 08. 25 KR

(71) 申请人 现代自动车株式会社

地址 韩国首尔

申请人 韩国科学技术研究院

(72) 发明人 洪采焕 韩道锡 金寿铉 丁英美

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

C08G 63/08 (2006. 01)

C08G 63/78 (2006. 01)

C08J 9/12 (2006. 01)

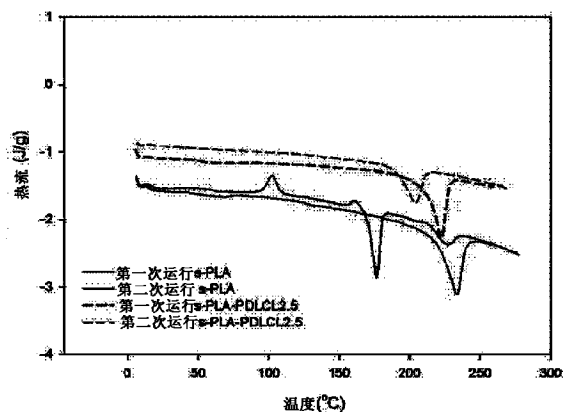
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

柔性聚丙交酯立体复合物的制备方法及该化合物

(57) 摘要

本发明公开一种具有改善的热稳定性并由此具有改善的加工性能的聚丙交酯立体复合物及其制备方法。为了使聚合物链具有柔性,合成含有少量己内酯的 D 型聚丙交酯聚合物(聚 D- 丙交酯-己内酯共聚物)并将其与 L 型单相聚丙交酯均匀混合以制备柔性聚丙交酯立体复合物。由于具有柔性聚合物链的聚丙交酯立体复合物具有优异的耐热性和机械稳定性,且即使在热处理后也几乎不经历立体复合物的形成度的降低,具有改善的热稳定性的聚丙交酯立体复合物因其显著改善的加工性能可以有利地用于需要高强度和良好的热稳定性的工程材料、一般用途塑料的替代材料、高性能的医用材料或此类。



1. 一种柔性聚丙交酯立体复合物的制备方法,包括以下步骤:
 - (i) 向反应器中加入聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物和聚 L- 丙交酯聚合物 ;和
 - (ii) 通过向所述反应器中加入有机溶剂然后注入超临界流体使所述两种聚合物聚合成聚丙交酯立体复合物 ;以得到所述柔性聚丙交酯立体复合物。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中所述聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物包括约 99.5 : 0.5 至约 70 : 30 的聚 D- 丙交酯与聚己内酯之比。
3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中所述聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物具有 70,000-300,000Da 的重均分子量。
4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中通过使用所述有机溶剂溶液浇铸、通过熔体混合或本体聚合、或通过使用超临界流体 - 有机溶剂体系来制备所述聚丙交酯立体复合物。
5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中所述聚丙交酯立体复合物是颗粒形式或多孔泡沫形式。
6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中所述超临界流体是选自二氧化碳 (CO₂)、二氯三氟乙烷 (HFC-23)、二氟甲烷 (HFC-32)、二氟乙烷 (HFC-152a)、三氟乙烷 (HFC-143a)、四氟乙烷 (HFC-134a)、五氟乙烷 (HFC-125)、七氟丙烷 (HFC-227ea)、六氟丙烷 (HFC-236fa)、五氟丙烷 (HFC-245fa)、六氟化硫 (SF₆)、全氟环丁烷 (C-318)、二氯氟乙烷 (HCFC-1416)、一氯二氟乙烷 (HCFC-1426)、氯氟甲烷 (HCFC-22)、二甲醚、二氧化氮 (NO₂)、丙烷和丁烷中的一种或多种的压缩气体。
7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中所述有机溶剂是选自氯仿、二氯甲烷、二噁烷、甲苯、二甲苯、乙基苯、二氯乙烯、二氯乙烷、三氯乙烯、氯苯、二氯苯、四氢呋喃、二苄醚、二甲醚、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、苯乙酮、甲基异丁基酮、异佛尔酮、二异丁基酮、乙酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、碳酸二乙酯、硫酸二乙酯、乙酸丁酯、二丙酮醇、二乙二醇单丁醚、癸醇、苯甲酸、硬脂酸、四氯乙烷、六氟异丙醇、六氟丙酮倍半水合物、乙腈、一氯二氟甲烷、三氟乙烷和二氟乙烷中的一种或多种有机溶剂。
8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中相对于 100 重量份的所述有机溶剂,包括 1-50 重量份的所述聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物和所述聚 L- 丙交酯聚合物。
9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中相对于 100 重量份的所述超临界流体,包括 0.5-100 重量份的所述有机溶剂。
10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中聚合所述聚丙交酯立体复合物在 25-250℃ 的温度和 40-700 巴的压力下进行。
11. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其中聚合所述聚丙交酯立体复合物进行 5 分钟至 10 小时。
12. 根据权利要求 1 所述的制备方法,还包括降低所述反应器内的压力以控制所述聚丙交酯立体复合物的孔隙率和孔径的步骤。
13. 根据权利要求 12 所述的制备方法,其中通过降低所述反应器内所述超临界流体和所述溶剂的注入速度来降低所述反应器内的压力。
14. 一种通过权利要求 1 所述的制备方法所制备的聚丙交酯立体复合物。

柔性聚丙交酯立体复合物的制备方法及该化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种柔性聚丙交酯立体复合物的制备方法和由此制备的聚丙交酯立体复合物。

背景技术

[0002] 近来,随着不可降解的石油类塑料导致的环境污染和石油资源的耗竭受到的关注日益增加,可再生的天然资源如淀粉、果胶、蛋白质等等因其在需要生物可降解性和水溶性的食品包装中的应用而得到许多关注。生物可降解的聚合物材料因其固有的降解性质,在许多领域包括医学科学、农业、生态学等等中受到高度重视。新近,它们的价值在生态学和医学科学领域中迅速上升。聚合物可以主要分成天然的生物可降解聚合物和合成的生物可降解聚合物。尽管已知天然的生物可降解聚合物因其良好的环境友好性、物理性能和生物相容性是大有前景的,但其昂贵且难以如预期控制其性质。另一方面,合成的生物可降解聚合物受到高度重视在于可如预期对其性质进行微调。因此,目前它们的商业价值受到很高评价。

[0003] 在合成的生物可降解的聚合物材料中,聚丙交酯 (PLA) 因其相对优异的性能以及对环境和生物体的亲和性、无毒性或此类而广泛用于生态学和医学科学领域中。其在环境领域中用作材料例如一次性包装膜、用于农业或工业应用的膜、食品包装容器或此类。而且,开发聚丙交酯并将其用于医学目的例如药物递送系统 (DDS)、用于固定骨骼和组织的针和螺钉、缝合线或此类。此外,进行研究以通过提高生物可降解聚合物的热稳定性和机械稳定性而在汽车部件和工业材料中使用聚丙交酯。

[0004] 开发这些新材料旨在发展环境友好性的产品和提高质量。因此,工业中对能满足这些要求的新型材料的需求在增长。例如,通过熔融两种具有不同对映形态的单相聚合物或在升高的温度在有机溶剂中混合这两种聚合物而制备的聚合物立体复合物,表现出新的晶体结构和比单相聚合物更好的热稳定性和机械稳定性。其可能是能满足工业需求的新型材料 [Ikada 等人, *Macromolecules*, 20, 904 (1987)]。特别地,由于该立体复合物可以显著改善物理性质和产品性能并延长其使用时间,立体复合物可有助于减少环境污染。根据使用的聚合物的种类和分子量,立体复合物可用于各种领域,包括汽车、包装材料、半导体,以及食品、药物、通讯和军事。

[0005] 当使用高分子量的线性聚丙交酯来制备聚丙交酯立体复合物时,由于单相聚丙交酯自身具有刚性的晶体结构,通常使立体复合物的聚合物链的柔性差。而且,在这种情况下,据报道热处理后立体复合物的形成大大降低,结果,单相聚丙交酯与聚丙交酯立体复合物共同存在 (Penczek 等人, *Macromolecules* 2006, 39, 3711)。因此,研究已经定位于在制备聚丙交酯立体复合物时提高单相聚丙交酯的柔性。Penczek 小组报道他们制备了具有与线性聚丙交酯相似的分子量的非线性星形聚丙交酯以使聚合物链具有柔性,并用该聚合物制备了聚丙交酯立体复合物。对热稳定性进行评价后,他们报道,热处理后立体复合物的形成度与线性聚丙交酯相比并未降低。

[0006] 在制备立体复合物时通常使用有机溶剂,或者不用有机溶剂采用直接熔体混合或本体聚合。经常使用溶液浇铸,其需要能很好地溶解生物聚合物的有机溶剂以制备生物可降解的聚合物立体复合物。然而,难以选择合适的有机溶剂,并且制得立体复合物后需要较长时间来完全去除有机溶剂 [Tsugi 等人, *Macromol. Biosci.*, 5, 569 (2005)]。熔体混合法需要 200°C 或以上的高温,其可以加速生物可降解聚合物的降解。众所周知,在这种情况下,可能引起单相聚合物结晶,而不是形成立体复合物 [Tsugi 等人, *Macromolecules*, 25, 4144 (1992)]。而且,据报道该方法在制备高分子量的、高强度的生物可降解的聚合物立体复合物中受限,因为已知可通过该方法制备的生物可降解聚合物具有十万的平均重均分子量 [Fukushima 等人, *Macromol. Symp.*, 224, 133 (2005)]。因此,可见上述方法在制备具有良好的热稳定性和机械稳定性的高强度的生物可降解聚合物立体复合物中受限。为此,研究者正在进行具有大的重均分子量的高强度的生物可降解聚合物立体复合物的新制备方法。

[0007] 二氧化碳因其低临界温度和压力、低廉的价格、不可燃烧性和无毒性,是广泛使用的超临界流体。但超临界二氧化碳具有如下问题:其不可以溶解除氟聚合物和硅类聚合物(硅氧烷聚合物)以外的聚合物。

发明内容

[0008] 在制备具有优异的热稳定性和机械稳定性的高分子量的聚丙交酯立体复合物时,为了防止热处理后立体复合物的形成降低,本发明的发明者已发现了一种方法,其中在制备 D 型单相聚丙交酯时加入少量的己内酯以使聚 D-丙交酯-己内酯共聚物的聚合物链具有柔性。使用方便经济的超临界流体-有机溶剂体系,可在短期内在恒温恒压下制备聚丙交酯立体复合物。将由此制备的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物与 L 型单相聚丙交酯混合以制备具有改善的热稳定性以及优异的耐热性和机械稳定性的聚丙交酯立体复合物,其立体复合物形成度即使在热处理后也几乎不降低。

[0009] 本发明旨在提供使用方便经济且环境友好的超临界流体-有机溶剂体系来制备柔性聚丙交酯立体复合物的方法。

[0010] 本发明还旨在提供因柔性聚合物链而具有优异的热稳定性和机械稳定性以及改善的加工性能且热处理后立体复合物形成几乎不降低的聚丙交酯立体复合物。

[0011] 从以下详细的描述、附图和权利要求中其它特征和方面将显而易见。

[0012] 一方面,本发明提供柔性聚丙交酯立体复合物的制备方法,包括以下步骤:(i) 向反应器中加入聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物;和(ii) 通过向反应器中加入有机溶剂然后注入超临界流体使两种聚合物聚合成聚丙交酯立体复合物,以得到柔性聚丙交酯立体复合物。

附图说明

[0013] 现在将参照本发明的某些示例性的实施方式详细描述本发明的以上和其它目的、特征和优势。附图仅仅意在说明目的,而不是要限制本发明。

[0014] 图 1 示出证实根据本发明在实施例 1 中制备的含有 2.5% 己内酯的柔性聚丙交酯立体复合物的热稳定性的差示扫描量热结果。

[0015] 图 2 示出对于根据本发明在实施例 2 中制备的具有不同己内酯含量的聚丙交酯立

体复合物,热处理后立体复合物形成度的变化。

具体实施方式

[0016] 以下,现在将详细参照本发明的各个实施方式,其实例在所附附图中图示且在以下说明。尽管将结合示例性实施方式描述本发明,但可以理解,本说明书无意于将本发明限制在这些示例性的实施方式中。相反,本发明不仅要涵盖示例性的实施方式,还要涵盖由所附权利要求所限定的本发明的精神和范围内的各种替换方式、变化方式、等同方式和其它实施方式。

[0017] 一方面,本发明提供柔性聚丙交酯立体复合物的制备方法,包括以下步骤:(i) 向反应器中加入聚 D- 丙交酯-己内酯共聚物和聚 L- 丙交酯聚合物;和(ii) 通过向反应器中加入有机溶剂然后注入超临界流体使两种聚合物聚合成聚丙交酯立体复合物,以得到柔性聚丙交酯立体复合物。

[0018] 在本发明的一个具体实施方式中,聚 D- 丙交酯-己内酯共聚物包括约 99.5 : 0.5 至约 70 : 30 的聚 D- 丙交酯与聚己内酯之比。在某些实施方式中,聚 D- 丙交酯与聚己内酯的比例在约 99 : 1 至约 70 : 30 的范围内。在某些实施方式中,聚 D- 丙交酯与聚己内酯的比例在约 98 : 2 至约 70 : 30 的范围内。在某些实施方式中,聚 D- 丙交酯与聚己内酯的比例在约 97 : 3 至约 70 : 30 的范围内。在某些实施方式中,聚 D- 丙交酯与聚己内酯的比例在约 95 : 5 至约 70 : 30 的范围内。在某些实施方式中,聚 D- 丙交酯与聚己内酯的比例在约 90 : 10 至约 70 : 30 的范围内。在某些实施方式中,聚 D- 丙交酯与聚己内酯的比例在约 99.5 : 0.5 至约 75 : 25 的范围内。在某些实施方式中,聚 D- 丙交酯与聚己内酯的比例在约 99.5 : 0.5 至约 80 : 20 的范围内。在某些实施方式中,聚 D- 丙交酯与聚己内酯的比例在约 99.5 : 0.5 至约 85 : 15 的范围内。在某些实施方式中,聚 D- 丙交酯与聚己内酯的比例在约 99.5 : 0.5 至约 90 : 10 的范围内。

[0019] 在本发明的一个具体实施方式中,聚 D- 丙交酯-己内酯共聚物具有 25,000-500,000Da 的重均分子量。在本发明的一个具体实施方式中,聚 D- 丙交酯-己内酯共聚物具有 70,000-300,000Da 的重均分子量。在本发明的一个具体实施方式中,聚 D- 丙交酯-己内酯共聚物具有 75,000-250,000Da 的重均分子量。在本发明的一个具体实施方式中,聚 D- 丙交酯-己内酯共聚物具有 70,000-150,000Da 的重均分子量。在本发明的一个具体实施方式中,聚 D- 丙交酯-己内酯共聚物具有 80,000-100,000Da 的重均分子量。在本发明的一个具体实施方式中,聚 D- 丙交酯-己内酯共聚物具有 90,000-120,000Da 的重均分子量。在本发明的一个具体实施方式中,聚 D- 丙交酯-己内酯共聚物具有 100,000-250,000Da 的重均分子量。

[0020] 在本发明的一个具体实施方式中,通过使用有机溶剂溶液浇铸、通过熔体混合或本体聚合、或使用超临界流体-有机溶剂体系来制备聚丙交酯立体复合物。

[0021] 在本发明的一个具体实施方式中,聚丙交酯立体复合物是颗粒形式或多孔泡沫形式。

[0022] 在本发明的一个具体实施方式中,超临界流体是选自二氧化碳(CO₂)、二氯三氟乙烷(HFC-23)、二氟甲烷(HFC-32)、二氟乙烷(HFC-152a)、三氟乙烷(HFC-143a)、四氟乙烷(HFC-134a)、五氟乙烷(HFC-125)、七氟丙烷(HFC-227ea)、六氟丙烷(HFC-236fa)、五氟丙

烷 (HFC-245fa)、六氟化硫 (SF₆)、全氟环丁烷 (C-318)、二氯氟乙烷 (HCFC-1416)、一氯二氟乙烷 (HCFC-1426)、氯氟甲烷 (HCFC-22)、二甲醚、二氧化氮 (NO₂)、丙烷和丁烷中的一种或多种的压缩气体。在某些实施方式中,超临界流体是二氧化碳 (CO₂)、二氯三氟乙烷 (HFC-23)、二氟甲烷 (HFC-32)、二氟乙烷 (HFC-152a)、三氟乙烷 (HFC-143a)、四氟乙烷 (HFC-134a)、五氟乙烷 (HFC-125)、二氯氟乙烷 (HCFC-1416)、一氯二氟乙烷 (HCFC-1426) 或氯氟甲烷 (HCFC-22)。在某些实施方式中,超临界流体是二氧化碳 (CO₂)。

[0023] 在本发明的一个具体实施方式中,有机溶剂是选自氯仿、二氯甲烷、二噁烷、甲苯、二甲苯、乙基苯、二氯乙烯、二氯乙烷、三氯乙烯、氯苯、二氯苯、四氢呋喃、二苄醚、二甲醚、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、苯乙酮、甲基异丁基酮、异佛尔酮、二异丁基酮、乙酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、碳酸二乙酯、硫酸二乙酯、乙酸丁酯、二丙酮醇、二乙二醇单丁醚、癸醇、苯甲酸、硬脂酸、四氯乙烷、六氟异丙醇、六氟丙酮倍半水合物、乙腈、一氯二氟甲烷、三氟乙烷和二氟乙烷的一种或多种有机溶剂。在某些实施方式中,有机溶剂是氯仿、二氯甲烷、二氯乙烯、二氯乙烷、三氯乙烯、氯苯、二氯苯、四氯乙烷、六氟异丙醇、六氟丙酮、一氯二氟甲烷、三氟乙烷或二氟乙烷。在某些实施方式中,有机溶剂是二氯甲烷。

[0024] 在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的有机溶剂,包括约 1-50 重量份的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物。在某些实施方式中,相对于 100 重量份的有机溶剂,包括约 1-40 重量份的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物。在某些实施方式中,相对于 100 重量份的有机溶剂,包括约 1-25 重量份的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物。在某些实施方式中,相对于 100 重量份的有机溶剂,包括约 1-10 重量份的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物。在某些实施方式中,相对于 100 重量份的有机溶剂,包括约 1-5 重量份的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物。在某些实施方式中,相对于 100 重量份的有机溶剂,包括约 2-40 重量份的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物。在某些实施方式中,相对于 100 重量份的有机溶剂,包括约 5-40 重量份的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物。在某些实施方式中,相对于 100 重量份的有机溶剂,包括约 10-40 重量份的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物。在某些实施方式中,相对于 100 重量份的有机溶剂,包括约 15-40 重量份的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物。在某些实施方式中,相对于 100 重量份的有机溶剂,包括约 20-40 重量份的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯聚合物。

[0025] 在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界流体,包括约 0.5-100 重量份的有机溶剂。在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界流体,包括约 0.5-90 重量份的有机溶剂。在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界流体,包括约 0.5-75 重量份的有机溶剂。在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界流体,包括约 0.5-50 重量份的有机溶剂。在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界流体,包括约 0.5-25 重量份的有机溶剂。在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界流体,包括约 0.5-10 重量份的有机溶剂。在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界流体,包括约 1-100 重量份的有机溶剂。在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界流体,包括约 5-100 重量份的有机溶剂。在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界

流体,包括约 10-100 重量份的有机溶剂。在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界流体,包括约 25-100 重量份的有机溶剂。在本发明的一个具体实施方式中,相对于 100 重量份的超临界流体,包括约 50-100 重量份的有机溶剂。

[0026] 在本发明的一个具体实施方式中,在 25-250°C 的温度进行步骤 (ii)。在某些实施方式中,温度在约 50-250°C 的范围内。在某些实施方式中,温度在约 75-250°C 的范围内。在某些实施方式中,温度在约 100-250°C 的范围内。在某些实施方式中,温度在约 150-250°C 的范围内。在某些实施方式中,温度在约 25-150°C 的范围内。在某些实施方式中,温度在约 25-100°C 的范围内。在某些实施方式中,温度在约 25-75°C 的范围内。

[0027] 在本发明的一个具体实施方式中,在约 40-700 巴的压力下进行步骤 (ii)。在某些实施方式中,压力是约 40-500 巴。在某些实施方式中,压力是约 40-250 巴。在某些实施方式中,压力是约 40-100 巴。在某些实施方式中,压力是约 50-700 巴。在某些实施方式中,压力是约 100-700 巴。在某些实施方式中,压力是约 200-700 巴。

[0028] 在本发明的一个具体实施方式中,在 25-250°C 的温度和 40-700 巴的压力下进行步骤 (ii)。

[0029] 在本发明的一个具体实施方式中,步骤 (ii) 进行 5 分钟至 10 小时。在某些实施方式中,步骤 (ii) 进行 5 分钟至 5 小时。在某些实施方式中,步骤 (ii) 进行 5 分钟至 2.5 小时。在某些实施方式中,步骤 (ii) 进行 5 分钟至 1 小时。在某些实施方式中,步骤 (ii) 进行 10 分钟至 10 小时。在某些实施方式中,步骤 (ii) 进行 30 分钟至 10 小时。在某些实施方式中,步骤 (ii) 进行 60 分钟至 10 小时。

[0030] 在本发明的一个具体实施方式中,步骤 (ii) 完成之后,降低反应器内的压力以控制聚丙交酯立体复合物的孔隙率和孔径。更具体地,通过降低反应器中超临界流体和溶剂的注入速度来降低反应器内的压力。

[0031] 另一方面,本发明提供通过上述制备方法制备的聚丙交酯立体复合物。

[0032] 以下,将更详细地描述本发明。

[0033] 在本发明的制备方法的步骤 (i) 中,由结晶聚合物 D- 聚丙交酯 (PDLA) 与柔性聚合物聚己内酯 (PCL) 聚合形成聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物。在 120-150°C 在氮气或真空气氛下聚合 1-3 天。具体地,PDLA 和 PCL 的共聚比例可以是 99.5 : 0.5 至 70 : 30。

[0034] 通过聚合形成的聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物是具有 70,000Da 或更大的重均分子量的合成的生物可降解聚合物。具体地,其可具有 100,000-300,000Da 的重均分子量。

[0035] 在步骤 (ii) 中,由聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物和单相的聚 L- 丙交酯制备聚丙交酯立体复合物。

[0036] 在本发明中,将聚丙交酯立体复合物定义为包括丙交酯作为单体的聚合物立体复合物。聚丙交酯立体复合物通常具有比单相聚合物更高的结晶熔点,从而具有提高的耐热性。

[0037] 可通过使用有机溶剂溶液浇铸、通过熔体混合或本体聚合、或使用超临界流体 - 有机溶剂体系来制备立体复合物。

[0038] 使用聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物代替仅使用 D 型单相聚丙交酯来制备柔性聚丙交酯立体复合物,其中聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物由聚 D- 丙交酯和聚己内酯共聚以提高聚合物链的柔性。由于聚己内酯的重量比保持在 20% 或以下,聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物

保留有手性。

[0039] 作为测试聚丙交酯立体复合物的热稳定性的结果,首次热处理后立体复合物的形成度为 60-100%,但第二次热处理后立体复合物的形成度根据己内酯的添加量而变化。当聚合物链未被赋予柔性时,第二次热处理后立体复合物的形成度显著下降至约 30%。相比之下,当使用基于 D-丙交酯的重量包括 2.5% 己内酯的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物来制备聚丙交酯立体复合物时,即使在第二次热处理后立体复合物的形成度也保持在 100%。因此,步骤 (i) 中的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物具有具体为 2-20% 的己内酯与 D-丙交酯的重量比。

[0040] 更具体地,在步骤 (ii) 中,可使用超临界流体-有机溶剂体系制备柔性聚丙交酯立体复合物。

[0041] 在制备柔性聚丙交酯立体复合物的方法中,使用超临界流体的压缩气体和少量有机溶剂来溶解并均匀混合聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和聚 L-丙交酯。然后在恒温恒压下进行结晶,以制备柔性聚丙交酯立体复合物。

[0042] 在本发明中,将超临界流体定义为处于高于其临界温度 (T_c) 和临界压力 (P_c) 的状态的物质。每种纯气体具有临界温度 (T_c) 和在临界温度下使气体液化所需的临界压力 (P_c),其中在临界温度以上其不可以通过压缩而液化。由于高于其临界温度和临界压力的超临界流体具有与液体相当的溶解力,还具有类似于气体的粘度性质,其可取代不可压缩的有机溶剂。

[0043] 使用超临界流体作为聚合物反应中的连续介质最重要的优势之一在于,可以通过改变反应体系的温度或压力并由此通过控制例如介电常数的溶剂性质而简单地控制聚合物的溶解度。尽管二氧化碳因其低临界温度和压力、低廉的价格、不可燃烧性和无毒性是常用的超临界流体,其具有如下问题:二氧化碳不可以溶解除氟聚合物和硅类聚合物以外的聚合物。特别地,已知聚酯类生物可降解聚合物例如聚丙交酯几乎不在超临界二氧化碳中溶解。相反,其在通过超临界流体沉淀制备聚合物颗粒时用作抗溶剂。已知聚丙交酯即使在 80MPa 或以上的高压和 373.15K 或以上的高温在纯的超临界二氧化碳中也不完全溶解 [Lee 等人, J. Chem. Eng. Data, 45, 1162 (2000)]。

[0044] 相比之下,当使用比如氯仿、二氯甲烷或二噁烷的这些有机溶剂时,聚酯类生物可降解聚合物即使在室温下也可以容易地溶解。因此,由于有机溶剂的极矩与聚酯类生物可降解聚合物的酯基的极矩之间的相互作用,可通过向超临界二氧化碳中添加少量有机溶剂来提高聚合物的溶解度。

[0045] 在各个实施方式中,在向反应器中加入聚 D-丙交酯-己内酯共聚物和 L 型单相聚丙交酯聚合物后,加入有机溶剂,并注入超临界流体的压缩气体作为反应溶剂。然后在 25-250°C,更具体地在 25-150°C 的温度下和 40-700 巴,更具体地在 100-400 巴的压力下搅拌所得混合物,以制备柔性聚丙交酯立体复合物。

[0046] 当反应压力低于 40 巴时,可保持在反应器内的单相聚合物的量下降,从而导致产生的聚丙交酯立体复合物的量减少。并且,当反应器内的压力超过 700 巴时,整个反应体系的运行成本大大增加。

[0047] 当反应温度低于 25°C 时,由于该温度低于二氧化碳气体的临界点,超临界二氧化碳的形成受到抑制。而且,当反应温度超过 150°C 时,因为聚合物热解,聚丙交酯立体复合物

的形成减少。因此,反应温度可具体为 25-150℃,更具体为 35-150℃。

[0048] 当反应时间在 10 小时内时,聚丙交酯立体复合物的形成度达到 100%。当反应时间更长时,可能发生热解。因此,反应时间可具体为 5 分钟至 10 小时,更具体地,10 分钟至 5 小时。

[0049] 超临界流体可以是,例如,选自二氧化碳(CO₂)、二氯三氟乙烷(HFC-23)、二氟甲烷(HFC-32)、二氟乙烷(HFC-152a)、三氟乙烷(HFC-143a)、四氟乙烷(HFC-134a)、五氟乙烷(HFC-125)、七氟丙烷(HFC-227ea)、六氟丙烷(HFC-236fa)、五氟丙烷(HFC-245fa)、六氟化硫(SF₆)、全氟环丁烷(C-318)、二氯氟乙烷(HCFC-1416)、一氯二氟乙烷(HCFC-1426)、氯氟甲烷(HCFC-22)、二甲醚、二氧化氮(NO₂)、丙烷和丁烷的一种或多种的压缩气体,但不限于此。

[0050] 将超临界流体通过冷凝器以使其完全液化,然后使用高压液泵将其注入反应器中。

[0051] 超临界流体-有机溶剂体系的有机溶剂可以是,例如选自氯仿、二氯甲烷、二噁烷、甲苯、二甲苯、乙基苯、二氯乙烯、二氯乙烷、三氯乙烯、氯苯、二氯苯、四氢呋喃、二苄醚、二甲醚、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、苯乙酮、甲基异丁基酮、异佛尔酮、二异丁基酮、乙酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、碳酸二乙酯、硫酸二乙酯、乙酸丁酯、二丙酮醇、二乙二醇单丁醚、癸醇、苯甲酸、硬脂酸、四氯乙烷、六氟异丙醇、六氟丙酮倍半水合物、乙腈、一氯二氟甲烷、三氟乙烷和二氟乙烷的一种或多种,但不限于此。

[0052] 在本发明中,当使用超临界流体和有机溶剂的混合物作为反应溶剂时,初始注入的单相聚丙交酯的总重分数可以是基于 100 重量份的总溶剂的 1-50 份。当单相聚丙交酯的重量分数少于 1 重量份时,溶剂混合物体系的效率降低,且难以保持以颗粒形式或多孔泡沫形式产生的聚丙交酯立体复合物的形状。而且,当重量分数超过 50 重量份时,聚丙交酯立体复合物的形成度降低,而且可能形成不均匀的立体复合物。

[0053] 而且,在本发明中,有机溶剂的重量分数可以是基于 100 重量份的超临界流体的 0.5-100 重量份。当有机溶剂的重量分数少于 0.5 重量份时,通过有机溶剂提高溶解度的作用只有很小,因此聚丙交酯立体复合物的形成度降低。而当有机溶剂的重量分数超过 100 重量份时,残余的有机溶剂的毒性可能抵消超临界流体的环境友好性。

[0054] 在本发明中使用的反应器是在约 350 巴的高压下使用的高压反应器,可装备有比例积分微分温度控制器、温度计、加热器、压力计、安全阀、用于搅拌反应物的搅拌器、速度控制器、用于测量速度的转速计或此类。

[0055] 可通过分批或连续操作来注入超临界流体,并且注入的压缩气体可完全溶解注入的单相聚合物和产生的聚丙交酯立体复合物聚合物以确保均匀反应。

[0056] 在本发明中,可通过超临界流体的种类、有机溶剂的种类、溶剂的总浓度、超临界流体和有机溶剂的重量比、反应温度、反应压力、反应时间或此类来控制聚丙交酯立体复合物的形成度。

[0057] 反应完成后,可将反应器内的产物喷射到大气中以收集聚丙交酯立体复合物聚合物颗粒(粉末)。或者,在反应完成后,可在控制反应器内超临界流体和溶剂的注入速度时降低反应器内的压力,以得到具有不同孔隙率和孔径的泡沫形式的聚丙交酯立体复合物。

[0058] 根据本发明的热稳定性改善的柔性聚丙交酯立体复合物的制备方法不需要除去

立体复合物中残余的有机溶剂,并且因为溶剂可再循环,该方法是环境友好性的。而且,由于可在不添加稳定剂的条件下制造高分子量的聚丙交酯立体复合物,可通过单一且连续的工序来制备具有优异的热稳定性以及良好的强度和改善的加工性能的聚丙交酯立体复合物。而且,由于根据本发明制备的聚丙交酯立体复合物几乎没有残余的有机溶剂,且具有良好的物理性质和显著改善的加工性能,且热处理后几乎没有性质退化,其可用于一般用途和医用材料。而且,其可作为需要高强度和良好的热稳定性的工程塑料、一般用途的塑料的替代材料、高性能的医用材料或此类。

[0059] 实施例

[0060] 现在将描述实施例和实验。以下实施例和实验仅用于说明目的,并不是要限制本发明的范围。

[0061] 实施例 1

[0062] 向 40mL 的高压反应器中加入聚 L- 丙交酯 (0.84g, 重均分子量 = 150,000) 和聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物 (0.84g, 重均分子量 = 164,000, 己内酯与 L- 丙交酯的重量比 = 2.5%)。聚合物与总溶剂 (超临界二氧化碳 (70wt%) 和二氯甲烷 (30wt%)) 的重量比为 5 : 100。向容纳有两种聚合物的高压反应器充入氮 5 分钟后,在 40°C 将反应器保持在真空状态下 1 小时。接着,使用注射器注入有机溶剂后,使用高压液泵向高压反应器中注入二氧化碳。将反应器内的温度保持在 65°C 后,逐渐加热加压直至反应器内的压力达到 350 巴。当温度和压力恒定后,在搅拌下进行反应 5 小时。当反应完成时,立即打开反应器以终止反应。得到粉末形式的聚丙交酯立体复合物。为比较热加工性,使用不含己内酯的纯的聚 L- 丙交酯和聚 D- 丙交酯制备聚丙交酯立体复合物并比较热稳定性。

[0063] 为评价聚丙交酯立体复合物的热稳定性,连续进行差示扫描量热分析 2 次。结果,对于不含己内酯的纯聚丙交酯立体复合物,在第一次循环中在 230°C 处观察到一个熔融峰,但在第二个循环中在 180°C 和 230°C 处出现两个熔融峰。这是因为部分立体复合物在第一个循环过程中通过施加的热变成单相的聚丙交酯结构,从而导致单相聚丙交酯和聚丙交酯立体复合物共存。相比之下,对于柔性聚丙交酯立体复合物,仅在第二次循环中在 230°C 处观察到一个熔融峰,表明聚丙交酯立体复合物的形成度完全没有降低 (图 1)。

[0064] 实施例 2

[0065] 为评价己内酯含量对因聚合物链的柔性增强引起的热稳定性的改善的作用,以不同的己内酯含量来制备聚丙交酯立体复合物。向 40mL 的高压反应器中加入聚 L- 丙交酯 (0.84g, 重均分子量 = 150,000) 和聚 D- 丙交酯 - 己内酯共聚物 [0.84g, 己内酯与 L- 丙交酯的重量比 = 0.6% (重均分子量 = 164,000)、1.2% (重均分子量 = 131,000)、2.5% (重均分子量 = 164,000)、5% (重均分子量 = 184,000)、10% (重均分子量 = 174,000) 或 20% (重均分子量 = 196,000)]。聚合物与总溶剂 (超临界二氧化碳 (70wt%) 和二氯甲烷 (30wt%)) 的重量比是 5 : 100。向容纳有两种聚合物的高压反应器中充入氮 5 分钟后,在 40°C 将反应器保持在真空状态下 1 小时。接着,使用注射器注入有机溶剂后,使用高压液泵向高压反应器中注入二氧化碳。将反应器内的温度保持在 65°C 后,逐渐加热加压直至反应器内的压力达到 350 巴。当温度和压力恒定后,在搅拌下进行反应 5 小时。当反应完成时,立即打开反应器以终止反应。得到粉末形式的聚丙交酯立体复合物。

[0066] 为评价聚丙交酯立体复合物的热稳定性,以与实施例 1 相同的方式连续进行差示

扫描量热分析 2 次。由熔融峰的积分计算立体复合物的形成度。结果,当己内酯与 D-丙交酯的重量比为 1.2%或更小时,几乎没有对聚合物链的柔性的作用,且类似于不含己内酯的样品,立体复合物的形成度显著下降。相比之下,在示差扫描量热分析的第二个循环中,由含有 2.5%或更多的己内酯的聚 D-丙交酯-己内酯共聚物制备的聚丙交酯立体复合物未表现出立体复合物的形成度下降(图 2)。

[0067] 由于具有柔性聚合物链的聚丙交酯立体复合物具有优异的耐热性和机械稳定性,并且即使在热处理后也几乎不经历立体复合物的形成度的降低,具有改善的热稳定性的聚丙交酯立体复合物因其显著改善的加工性能可有利地用于需要高强度和良好的热稳定性的工程塑料、一般用途塑料的替代材料、高性能的医用材料或此类。

[0068] 而且,根据本发明的使用超临界流体的压缩气体和有机溶剂的混合物作为反应溶剂来制备柔性聚丙交酯立体复合物的方法允许使用少量的有机溶剂通过环境友好性的大大简化的工序来制备高分子量的聚丙交酯立体复合物。

[0069] 本发明参照其具体的实施方式进行了详细描述。但是,本领域技术人员应理解,在不偏离本发明的原则和精神的情况下可以对这些实施方式进行各种改变和变更,本发明的范围由所附的权利要求及其等价形式限定。

[0070] 参考引入

[0071] 本申请全篇引用的所有参考资料(包括参考文献、已授权专利、公开的专利申请和共同待决的专利申请)的内容明确地完整引入本文以供参考。

[0072] 等效形式

[0073] 仅使用常规的实验,本领域的技术人员将会认识或者能够确定本文所述的本发明的具体实施方式的许多等效形式。这些等效形式意在被以下权利要求所包括。

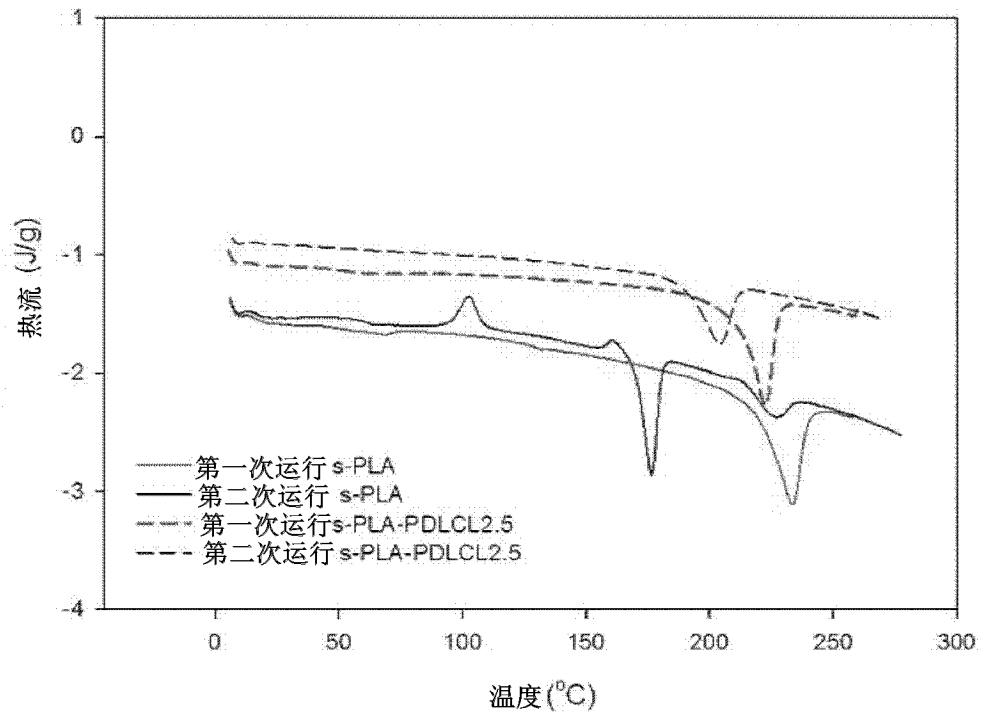


图 1

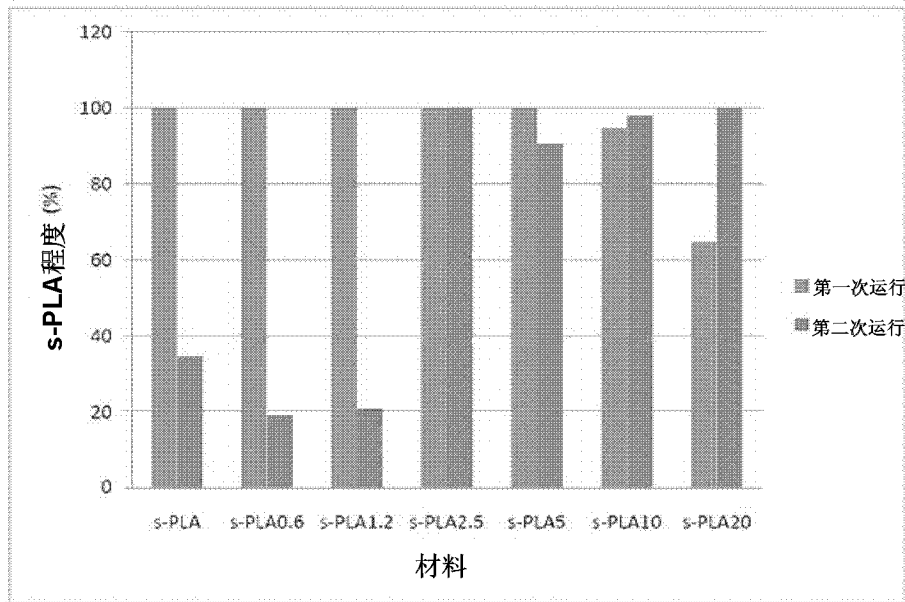


图 2