



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102199257 A

(43) 申请公布日 2011.09.28

(21) 申请号 201110063163.0

(22) 申请日 2011.03.16

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 尹园 邓鹏飏 郑春柏 柳美华
郑晓伟

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.
C08F 283/02 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种改性聚乳酸的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种改性聚乳酸的制备方法,包括以下步骤:将聚乳酸在空气气氛中进行辐照;将所述经过辐照后的聚乳酸与助剂和含有双键的单体在溶剂中进行接枝反应,得到改性聚乳酸,所述接枝反应的温度为 30℃ 以上。聚乳酸在空气气氛中接受辐照后,其分子链上形成稳定的过氧化物;当经过辐照后的聚乳酸受热时,该过氧化物形成聚乳酸的大分子自由基,作为引发剂引发含有双键的单体在聚乳酸大分子上进行接枝聚合,从而得到改性聚乳酸。本发明直接在空气气氛中对聚乳酸进行辐照,对工艺要求不高,也降低了成本。经过辐照后的聚乳酸与含有双键的单体在溶剂中进行接枝反应,助剂能够防止含有双键的单体发生自聚反应,生成均聚物。

1. 一种改性聚乳酸的制备方法,包括以下步骤:
将聚乳酸在空气气氛中进行辐照;
将所述经过辐照后的聚乳酸与助剂和含有双键的单体在溶剂中进行接枝反应,得到改性聚乳酸,所述接枝反应的温度为 30℃ 以上。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述辐照源为钴 60 或电子加速器。
3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述辐照剂量率为 0.8kGy/h ~ 1.5kGy/h。
4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述辐照剂量为 5kGy ~ 30kGy。
5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述含有双键的单体为苯乙烯、丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯、醋酸乙烯酯、马来酸酐、N- 乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯。
6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述含有双键的单体与所述溶剂的质量比为 10 ~ 30 : 100。
7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述含有双键的单体与所述聚乳酸的质量比为 5 ~ 50 : 10。
8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述助剂为水合硫酸亚铁、莫尔盐、氯化铁、氯化铜或硫酸铜。
9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述助剂与所述溶剂的质量比为 0.1 ~ 1 : 100。
10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述接枝反应的温度为 40℃ ~ 70℃,所述接枝反应的时间为 3h ~ 8h,所述溶剂为水或甲醇。

一种改性聚乳酸的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于可生物降解材料技术领域,尤其涉及一种改性聚乳酸的制备方法。

背景技术

[0002] 聚乳酸是一种完全利用生物资源、通过化学方法合成得到的材料。聚乳酸具有较高的结晶度、优良的加工性能、优异的机械性能、良好的生物相容性和完全生物降解性,是目前产量最高、应用范围最广、发展潜力最大的生物降解材料之一。

[0003] 接枝是指大分子链上通过化学键结合适当的支链或功能性侧基的反应,是一种广泛用于聚合物材料改性的手段。通过接枝向聚合物材料引入第二聚合物链段或特殊反应性官能团可以有效改善聚合物材料的力学性能、加工流变性能、耐热性能、特殊粒子的选择性吸附性能、亲水性或疏水性等。在聚乳酸分子量上通过接枝引入第二聚合物链段或特殊反应性官能团,可以改善聚乳酸的力学性能或耐热性能等,也能够赋予聚乳酸材料新的性能,从而得到完全生物降解的多功能聚乳酸材料。

[0004] 现有技术公开了多种通过接枝反应得到改性聚乳酸的方法,如于人同等将聚乳酸、马来酸酐和过氧化二异丙苯混合均匀,利用双螺杆共混熔融接枝的方法得到了马来酸酐接枝聚乳酸材料,该材料能够改善聚乳酸与淀粉共混材料的相容性(于人同,方显力,张云灿等.反应挤出法制备马来酸酐接枝聚乳酸[J].高分子材料科学与工程,2009,25(3):85-88),但是,通过该方法得到的材料中,马来酸酐的接枝率仅为0.45%。彭少贤等人将聚乳酸溶解于四氢呋喃中,然后添加丙烯酸和过氧化二苯甲酰,反应后得到丙烯酸接枝聚乳酸材料,该材料能够改善聚乳酸与淀粉共混材料的相容性(彭少贤,池彩云,应继儒等.丙烯酸接枝聚乳酸的初步研究[J].现代塑料加工应用,2006,18(4):19-21),但是,该方法得到的材料中,丙烯酸的接枝率仅能达到8%。

[0005] 除了上述化学方法接枝外,共辐射法也可引发单体在聚乳酸分子链上的接枝聚合,从而得到改性聚乳酸,如彭朝荣等将聚乳酸与N-乙烯基吡咯烷酮混合,在氮气环境中进行辐照,得到N-乙烯基吡咯烷酮接枝的聚乳酸,该材料中,N-乙烯基吡咯烷酮的接枝率可达到50%。但是,该共辐射过程需要在氮气或真空环境中进行,工艺成本较高;另外,在共辐射过程中,N-乙烯基吡咯烷酮发生自聚反应生成聚乙烯基吡咯烷酮,不仅会降低单体的利用率,而且生成的聚乙烯基吡咯烷酮容易粘附于N-乙烯基吡咯烷酮接枝聚乳酸材料的表面,难以完全分离。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种改性聚乳酸的制备方法,本发明提供的方法工艺简单、反应速率快、原料利用率高,得到的改性聚乳酸材料中,单体的接枝率较高、接枝效率也较高。

[0007] 本发明提供了一种改性聚乳酸的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将聚乳酸在空气气氛中进行辐照;

[0009] 将所述经过辐照后的聚乳酸与助剂和含有双键的单体在溶剂中进行接枝反应,得到改性聚乳酸,所述接枝反应的温度为 30℃ 以上。

[0010] 优选的,所述辐照源为钴 60 或电子加速器。

[0011] 优选的,所述辐照剂量率为 0.8kGy/h ~ 1.5kGy/h。

[0012] 优选的,所述辐照剂量为 5kGy ~ 30kGy。

[0013] 优选的,所述含有双键的单体为苯乙烯、丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯、醋酸乙烯酯、马来酸酐、N- 乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯。

[0014] 优选的,所述含有双键的单体与所述溶剂的质量比为 10 ~ 30 : 100。

[0015] 优选的,所述含有双键的单体与所述聚乳酸的质量比为 5 ~ 50 : 10。

[0016] 优选的,所述助剂为水合硫酸亚铁、莫尔盐、氯化铁、氯化铜或硫酸铜。

[0017] 优选的,所述助剂与所述溶剂的质量比为 0.1 ~ 1 : 100。

[0018] 优选的,所述接枝反应的温度为 40℃ ~ 70℃,所述接枝反应的时间为 3h ~ 8h,所述溶剂为水或甲醇。

[0019] 与现有技术相比,本发明首先将聚乳酸在空气气氛中进行辐照,然后将所述经过辐照的聚乳酸与助剂和含有双键的单体在溶剂中、在 30℃ 以上的温度进行接枝反应,得到改性聚乳酸。聚乳酸在空气气氛中接受辐照后,其分子链上形成稳定的过氧化物;当经过辐照后的聚乳酸受热时,该过氧化物形成聚乳酸的大分子自由基,作为引发剂引发含有双键的单体在聚乳酸大分子上进行接枝聚合,从而得到改性聚乳酸。本发明直接在空气气氛中对聚乳酸进行辐照,对工艺要求不高,也降低了成本。经过辐照后的聚乳酸与含有双键的单体在溶剂中进行接枝反应,助剂能够防止含有双键的单体发生自聚反应,生成均聚物。

[0020] 另外,本发明提供的方法工艺简单、反应速率快、原料利用率高,得到的改性聚乳酸材料中,单体的接枝率较高、接枝效率也较高。实验表明,以甲基丙烯酸缩水甘油酯为接枝单体、采用本发明提供的方法制备得到的甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的聚乳酸中,甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率为 204%,接枝效率为 68%。

具体实施方式

[0021] 本发明提供了一种改性聚乳酸的制备方法,包括以下步骤:

[0022] 将聚乳酸在空气气氛中进行辐照;

[0023] 将所述经过辐照后的聚乳酸与助剂和含有双键的单体在溶剂中进行接枝反应,得到改性聚乳酸,所述接枝反应的温度为 30℃ 以上。

[0024] 本发明将聚乳酸在空气气氛中进行辐照,聚乳酸分子链上形成稳定的过氧化物,在受热的情况下,该过氧化物形成大分子自由基,引发含有双键的单体在聚乳酸大分子上进行接枝聚合,得到改性聚乳酸。

[0025] 本发明对所述聚乳酸没有特殊限制,可以为聚乳酸板材、聚乳酸薄膜、聚乳酸纤维或者聚乳酸颗粒。在对所述聚乳酸进行辐照前,优选对所述聚乳酸进行清洗和干燥,更优选用丙酮进行清洗。

[0026] 将清洗并干燥后的聚乳酸置于空气气氛中进行辐照,在辐照的过程中,聚乳酸分子链上形成稳定的过氧化物。按照本发明,所述进行辐照的辐照源优选为钴 60 或电子加速器;所述辐照剂量率优选为 0.8kGy/h ~ 1.5kGy/h,更优选为 0.9kGy/h ~ 1.4kGy/h,最优选

为 1kGy/h ~ 1.2kGy/h ;所述辐照剂量优选为 5kGy ~ 30kGy,更优选为 8kGy ~ 25kGy,最优选为 10kGy ~ 20kGy ;进行辐照时的温度优选为 10℃ ~ 25℃,更优选为 20℃ ~ 25℃。

[0027] 将所述经过辐照后的聚乳酸与助剂和含有双键的单体在溶剂中、在 30℃ 以上的温度下进行接枝反应,即可得到改性聚乳酸。

[0028] 首先将含有双键的单体和助剂溶解于溶剂中,得到单体溶液。所述含有双键的单体优选为苯乙烯、丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯、醋酸乙烯酯、马来酸酐、N-乙炔基吡咯烷酮、丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯,更优选为苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、醋酸乙烯酯或 N-乙炔基吡咯烷酮。所述助剂的作用在于阻止含有双键的单体发生自聚反应,形成均聚物。所述助剂优选为水合硫酸亚铁、莫尔盐、氯化铁、氯化铜或硫酸铜,更优选为七水合硫酸亚铁。所述溶剂优选为水、甲醇或乙醇,更优选为水或甲醇。

[0029] 在所述单体溶液中,所述含有双键的单体与所述溶剂的质量比优选为 10 ~ 30 : 100,更优选为 15 ~ 20 : 100 ;所述助剂与所述溶剂的质量比优选为 0.1 ~ 1 : 100,更优选为 0.5 ~ 0.8 : 100。

[0030] 将所述经过辐照后的聚乳酸加入到所述单体溶液中,在氮气气氛下升温至 30℃ 以上进行接枝反应。在受热的条件下,经过辐照后的聚乳酸分子链上的过氧化物形成大分子自由基,引发含有双键的单体在聚乳酸大分子上进行接枝聚合,得到改性聚乳酸。所述接枝反应的温度优选为 40℃ ~ 70℃,更优选为 45℃ ~ 65℃,最优选为 50℃ ~ 60℃;所述接枝反应的时间优选为 3h ~ 8h,更优选为 4h ~ 7h。本发明优选在搅拌的条件下进行接枝反应,优选采用水浴加热的方式保持所述接枝反应所需的温度。

[0031] 在进行接枝反应过程中,所述含有双键的单体与所述聚乳酸的质量比优选为 5 ~ 50 : 10,更优选为 10 ~ 40 : 10,最优选为 15 ~ 30 : 10。

[0032] 在进行接枝反应过程中,由于反应溶液中存在防止含有双键的单体发生自聚的助剂,因此,含有双键的单体不易发生自聚,不会产生大量均聚物,粘附在聚乳酸表面,因此提高了含有双键的单体的利用率,降低了对得到的改性聚乳酸的后续处理难度。

[0033] 反应结束后,将得到的固体产物滤出后,进行抽提或者浸泡,然后洗涤、干燥后得到改性聚乳酸。

[0034] 得到改性聚乳酸后,对其接枝率及接枝效率进行测定,结果表明,以甲基丙烯酸缩水甘油酯为接枝单体、采用本发明提供的方法制备得到的甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的聚乳酸中,甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率为 204%,接枝效率为 68% ;以醋酸乙烯酯为接枝单体,采用本发明提供的方法制备得到的醋酸乙烯酯接枝的聚乳酸中,醋酸乙烯酯的接枝率为 86%,接枝效率为 86%。

[0035] 本发明直接在空气气氛中对聚乳酸进行辐照,对工艺要求不高,也降低了成本。经过辐照后的聚乳酸与含有双键的单体在溶剂中进行接枝反应,助剂能够防止含有双键的单体发生自聚反应,生成均聚物。另外,本发明提供的方法工艺简单、反应速率快、原料利用率高,得到的改性聚乳酸材料中,单体的接枝率较高、接枝效率也较高。

[0036] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的改性聚乳酸的制备方法进行详细描述。

[0037] 以下各实施例中所用原料均为从市场上购得的常规化学品。

[0038] 实施例 1

[0039] 将 10g 聚乳酸颗粒用丙酮清洗并干燥后置于开口容器中,以钴 60 为辐射源进行辐照,辐射剂量率为 0.8kGy/h,吸收剂量为 20kGy ;

[0040] 将 20g 丙烯酸和 1.0g 七水合硫酸亚铁溶于 100g 蒸馏水中,得到水溶液 ;将所述水溶液置于连接有搅拌桨的三口烧瓶中,加入所述经过辐照的聚乳酸颗粒,向所述三口烧瓶中通氮气 15min 后,将所述三口烧瓶封闭 ;将所述三口烧瓶置于 60℃ 水浴中,搅拌的条件下进行反应,6h 后停止搅拌,待三口烧瓶降至室温后,滤出固体产物 ;用蒸馏水对所述固体产物进行索氏抽提,时间为 10h,抽提后的产物经洗涤、干燥后,得到丙烯酸接枝的聚乳酸。

[0041] 对所述丙烯酸接枝的聚乳酸进行测试,丙烯酸的接枝率为 57%,接枝效率为 28.5%。

[0042] 实施例 2

[0043] 将 10g 聚乳酸纤维用丙酮清洗并干燥后置于开口容器中,采用电子加速器进行辐照,辐射剂量率为 1.0kGy/h,吸收剂量为 10kGy ;

[0044] 将 10g 醋酸乙烯酯和 0.05g 七水合硫酸亚铁溶于 100g 甲醇中,得到甲醇溶液 ;将所述甲醇溶液置于连接有搅拌桨的三口烧瓶中,加入所述经过辐照的聚乳酸纤维,向所述三口烧瓶中通氮气 15min 后,将所述三口烧瓶封闭 ;将所述三口烧瓶置于 50℃ 水浴中,搅拌的条件下进行反应,6h 后停止搅拌,待三口烧瓶降至室温后,滤出固体产物 ;用蒸馏水对所述固体产物进行索氏抽提,时间为 10h,抽提后的产物经洗涤、干燥后,得到醋酸乙烯酯接枝的聚乳酸。

[0045] 对所述醋酸乙烯酯接枝的聚乳酸进行测试,醋酸乙烯酯的接枝率为 86%,接枝效率为 86%。

[0046] 实施例 3

[0047] 将 10g 聚乳酸薄膜用丙酮清洗并干燥后置于开口容器中,以 Co60 为辐射源进行辐照,辐射剂量率为 1.5kGy/h,吸收剂量为 30kGy ;

[0048] 将 30g 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.3g 七水合硫酸亚铁溶于 100g 甲醇中,得到甲醇溶液 ;将所述甲醇溶液置于连接有搅拌桨的三口烧瓶中,加入所述经过辐照的聚乳酸薄膜,向所述三口烧瓶中通氮气 15min 后,将所述三口烧瓶封闭 ;将所述三口烧瓶置于 50℃ 水浴中,搅拌的条件下进行反应,7h 后停止搅拌,待三口烧瓶降至室温后,滤出固体产物 ;用蒸馏水对所述固体产物进行索氏抽提,时间为 10h,抽提后的产物经洗涤、干燥后,得到甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的聚乳酸。

[0049] 对所述甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的聚乳酸进行测试,甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝率为 204%,接枝效率为 68%。

[0050] 实施例 4

[0051] 取若干厚度为 1mm,面积约为 10mm×10mm 的聚乳酸薄片,总计 10g,用丙酮清洗并干燥后置于开口容器中,采用电子加速器进行辐照,辐射剂量率为 1.5kGy/h,吸收剂量为 30kGy ;

[0052] 将 15g 苯乙烯和 1g 七水合硫酸亚铁溶于 100g 甲醇中,得到甲醇溶液 ;将所述甲醇溶液置于连接有搅拌桨的三口烧瓶中,加入所述经过辐照的聚乳酸薄片,向所述三口烧瓶中通氮气 15min 后,将所述三口烧瓶封闭 ;将所述三口烧瓶置于 60℃ 水浴中,搅拌的条件下进行反应,5h 后停止搅拌,待三口烧瓶降至室温后,滤出固体产物 ;将所述固体产物在室温

下于甲苯中浸泡 10h, 经洗涤、干燥后, 得到苯乙烯接枝的聚乳酸。

[0053] 对所述苯乙烯接枝的聚乳酸进行测试, 苯乙烯的接枝率为 48%, 接枝效率为 32%。

[0054] 以上所述仅是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。