

文章编号: 1672 - 058X(2009)01 - 0049 - 05

生物医用材料聚乳酸的开环聚合研究进展^{*}

陈 佳

(重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程中心, 重庆 400067)

摘 要:聚乳酸是近年来生物相容性和生物可降解性能良好的生物材料。讨论了聚乳酸研究中开环聚合过程中各种催化剂的选择和使用,并对未来工作进行了展望。

关键词:聚乳酸;开环聚合;催化剂

中图分类号: O 643

文献标识码: A

聚乳酸 PLA 是一种重要的可生物降解的材料,由于其良好的生物相容性和生物可吸收性,在医疗植入、外科缝合线、药物控释体系、骨折内固定、组织再生等方面得到了广泛的应用。

目前 PLA 的合成主要是通过两种方式进行的,一是通过乳酸的直接缩聚,二是通过丙交酯开环聚合而成。缩聚形成 PLA 是乳酸脱水缩聚与 PLA 水解之间的一个平衡。但乳酸脱水缩聚在 PLA 相对分子质量达到一定程度后,体系粘度增大,水分不易除去,于是反应达到平衡,PLA 相对分子质量不再增大,最终无法得到高相对分子质量的 PLA。为了提高聚乳酸的相对分子质量,达到生物医学领域的实际应用价值,常采用丙交酯开环聚合制备 PLA。迄今为止人们就丙交酯的开环聚合提出了 3 种聚合机理:(1) 离子的催化机理;(2) 离子催化机理;(3) 位-插入聚合机理。该方法是以乳酸为原料,先制成环状二聚体(丙交酯),通过改变催化剂和引发剂的种类和浓度,实现丙交酯的开环聚合得到相对分子质量数十万至数百万的 PLA。在人们长期的研究中发现不同催化剂的选择和使用对于提高聚乳酸的合成效率和质量有着十分重要的作用,此处就这方面对近年来研究工作进行综合评价。

1 聚乳酸的开环聚合

1.1 聚乳酸的阴离子开环聚合

阴离子的催化机理,即以催化剂负离子亲核进攻丙交酯羰基碳,酰氧键断裂(图 1)。

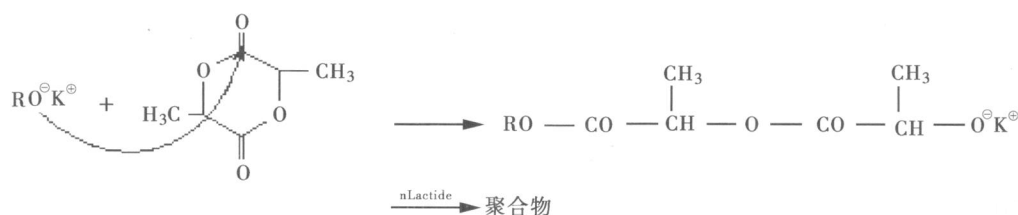


图 1 阴离子开环聚合反应机理

这类催化剂多为强碱,如醇钠、醇钾、丁基锂、 Na_2CO_3 、 LiAlH_4 、ROL 等,其特点是反应速度快、活性高,可进行溶液或本体聚合,但由于催化剂的强碱性,可能出现丙交酯环上叔碳脱质子,使得有旋光性的 L-丙交酯经常出现消旋现象。Kasperczyk 等^[1]以丁基锂和丁基镁为催化剂使 rac-DL-Lactide 发生了立体选择性

收稿日期: 2008 - 11 - 17;修回日期: 2008 - 12 - 29。

*基金项目:重庆工商大学博士科研启动项目(1319 - 31994530)。

作者简介:陈佳(1977 -),女,四川绵阳人,博士,从事组织工程及生物材料的研究。

聚合,在对相应聚合物的结构进行研究时发现当以丁基锂为催化剂时,二间同立构系数 p_2 较高,而随着催化剂浓度的提高,分子间酯交换增强,使得形成的聚乳酸链具有随机结构。相反的是当以丁基镁为催化剂时,随着催化剂用量的增加,不会引发分子间酯交换过程。这可能与镁、锂有不同的电子结构有关。Bhaw 等^[2]研究了用 Lithium Diisopropylamide 引发的 D,L - lactide 的聚合,发现 Lithium Diisopropylamide monoTHF 复合物相对于其他含锂的阴离子引发剂来说,活性更高,但同样存在酯交换反应、消旋化现象以及二间同立构结构取向的趋势。此外,这种引发剂在不同溶剂体系中活性还有所差异,在二氧杂环己烷中,聚合速度快且聚合在几分钟内完成,而在甲苯中,反应温度会提高。

1.2 聚乳酸的阳离子开环聚合

阳离子催化机理,即以催化剂阳离子先与单体中氧原子作用生成氧鎓离子,然后单体开环(酰氧键断裂)产生酰基正离子,最后单体再对这个增长中心进攻(图 2)。

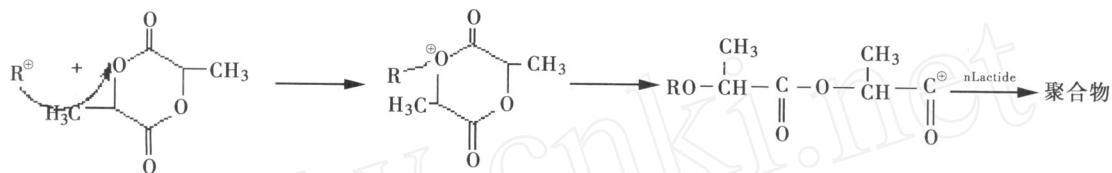


图 2 阳离子开环聚合机理

根据聚合过程中活化中心的不同,可以分为 3 类:

(1) 质子酸、烷基化试剂体系。这类催化剂主要包括羧酸、对苯磺酸、 HCl 、 HBr 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 等,这类催化剂对丙交酯的聚合具有一定活性,但一般只能进行本体聚合,反应温度较高,而且催化剂用量大,产物相对分子质量不高并且光学纯度不够。质子酸类催化剂是以 H^+ 进攻丙交酯环外氧生成氧鎓离子,按酰氧键断裂方式形成阳离子中间体,从而进行链增长。此外对于烷基化试剂体系人们也做了研究,Hans 等^[3]以 Bu_2Mg 为催化剂,甲苯或二噁烷为溶剂,低温引发 L - 或 D,L - 丙交酯聚合,结果得到数均相对分子质量高达 3×10^5 的聚乳酸。更严格的单体纯化和反应器表面的减活化作用可以得到相对分子质量更高的聚合物。

(2) 路易斯金属盐及其氧化物。这类催化剂主要包括一些卤化物和金属氧化物,如 AlCl_3 、 ZnCl_2 、 BBF_3 、 TBF_3 、 FeCl_3 、 ZnBr_2 、 SnCl_2 、 SnCl_4 、 MnCl_2 、 Sb_2O_3 等。其中 SnCl_4 常作为 L - LA 开环聚合的高效催化剂,一般认为 SnCl_4 先与单体中的氧原子配位、极化,然后再通过酰氧键的断裂生成氧鎓离子,并引发单体进行增长,在聚合温度较高的情况下 (> 160) 得到的聚合物仍保持原来的构型,而不会发生消旋化。而 Kricheldorf 等^[4]在仔细研究 $\text{Sn}(\text{O})$ 和 $\text{Sn}(\text{O})$ 的卤化物催化丙交酯聚合的反应后认为卤化锡可与体系中痕量乳酸或其他羟基的杂质形成络合物,这个络合物的中心 Sn - O 键是活性物种,引发一种非离子性的络合插入。

(3) 路易斯金属盐 - 水体系。包括 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。一般认为真正的引发中心为催化剂和水作用后释放出的强质子酸,如 HCl 、 HBr 等。由于水的引入,使聚合速度较前一类快,但获得的相对分子质量则大大降低。通常为了调节聚合物的相对分子质量,可以加入含羟基或羧基的官能团,以获得功能性聚乳酸。

1.3 聚乳酸的配位 - 插入开环聚合

配位 - 插入聚合的机理是丙交酯环上氧原子与催化剂中金属原子空轨道配位,然后单体的酰氧键对金属 - Y 键进行插入,并在金属 - Y 键上链增长见图 3。

以铝的烷氧化物为例,根据催化活性中心不同,配位型催化剂分为 4 类:

(1) 金属烷基化合物体系。这一体系包括 Bu_2Zn 、 CdEt_2 、 AlEt_3 、 SnPh_4 等。此类化合物对 LA 的开环聚合的机理一般是单体上的氧原子先与催化剂金属原子的空轨道络合,然后单体再在金属 - C 链上进行插入增长。

(2) 金属烷氧基化合物体系。金属铝化合物催化剂: $\text{Al}(\text{Oct})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、吡啶铝化合物等。这类催化剂反应机理是丙交酯环上氧原子对铝原子空轨道配位,然后单体的酰氧键对 Al - O 键进行插入,并在 Al - O 键上链增长。Teyssie 等^[5-7]研究了金属铝与不同配体形成的配位化合物如 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 、 Et_2Al

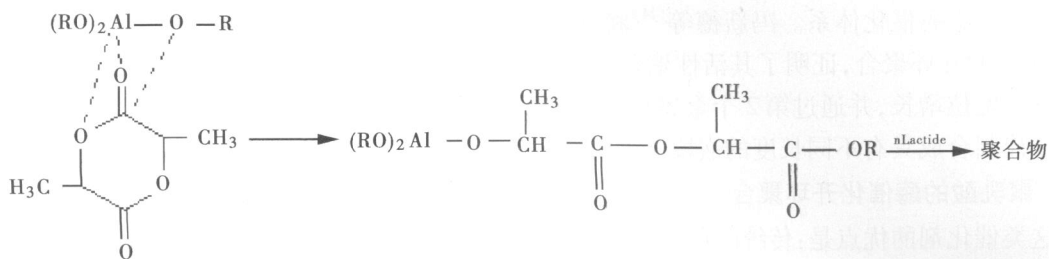


图 3 配位-插入开环聚合机理

(O₂Pr)等对内酯的开环聚合,用带官能团(如烯基等)的有机铝催化剂对 LA 开环聚合得到聚乳酸大分子单体^[6-8],进而可制备接枝、星型等结构的共聚物,其中开环反应在一定程度(相对分子质量 $M_n < 10\ 000$)显示聚合活性。同时依据异丙醇铝引发丙交酯聚合得到的低聚物的核磁表征结果可知,两端基分别为羟基核异丙醇的酯基,而不存在羧端基。说明反应过程中,LA 插入引发剂的铝氧键,然后 LA 的酰氧键断开,从聚合物的聚合度与 [单体]/[引发剂] 关联结果可知,在一定范围内([单体]/[引发剂] 小于 1 600,甲苯溶液中,70%),认为异丙醇铝分子中所有的“Al-OR”都参与了引发反应。进一步发现,当 PLLA 的理论相对分子质量超过 90 000 时(70% 溶液聚合),或延长聚合时间,或提高聚合温度,都能导致分子内酯交换,生成环状的乳酸齐聚物,从而导致相对分子质量分布变宽,不再符合活性聚合。Inoué 等^[9,10]分别研究了二乙基吡啶铝、四苯基吡啶铝对内酯的开环聚合,证明其具有活性聚合特性,并合成了内酯间的嵌段共聚物。利用此类催化剂制得的聚合物在低相对分子质量范围内相对分子质量分布较窄,但随着聚合物相对分子质量的增加,易发生酯交换等副反应,相对分子质量分布逐步变宽,因而难以制备高相对分子质量聚合物。邓先模等^[9]利用异丁基铝复合催化剂,如 $(i\text{-Bu})_3\text{Al}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 等对内酯进行开环聚合,得到超高相对分子质量的 PLA ($M_w > 100$ 万),转化率达 90% 以上,反应条件温和。Spassky 等^[10]设计了一种手性的铝和西佛碱的络合物引发 D,L-丙交酯的配位聚合,发现此反应具有高度的立体选择性,得到了含有 88% 的 D 型单元的聚合物。

锡盐类催化剂:锡盐如 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 、 Bu_3SnOMe 、辛酸亚锡、乙酸亚锡等对内酯的开环聚合均具有催化活性,其中辛酸亚锡是目前效果最好的催化剂,它在有机溶剂或熔融丙交酯中的溶解性很好,贮存的稳定性好,反应活性高,催化剂用量少,可制得高相对分子质量聚合物,缺点是只能进行高温本体聚合,且相对分子质量达到最高时其转化率只有 50% 左右^[11]。如果要提高转化率,必须以降低相对分子质量为代价。对这类化合物引发的内酯开环聚合反应,提出了不同引发机理,如阳离子型机制^[12]。目前多数认为辛酸亚锡只是催化剂,真正的引发剂是体系内的极少量杂质(如水或含羟基化合物 ROH 等)。Ikada^[13]也研究了辛酸亚锡引发 LLA 本体聚合制备不同相对分子质量的 PLLA 的条件。Witzke^[14]等从动力学角度研究了辛酸亚锡引发的 LLA 本体聚合,认为聚合对单体是一级动力学关系,并根据可逆动力学模型,得出了聚合活化能及聚合的焓变和熵变。而且体系中的含羟基杂质能定量地控制聚合物的相对分子质量,当对聚合速率没有明显影响,这就表明不能通过调节 [单体]/[引发剂] 来控制产物的相对分子质量。

稀土化合物催化剂:由于稀土金属元素具有较强的络合能力,因而引发内酯的开环聚合反应一般属于配位催化开环聚合,其反应速度比烷氧基铝高得多。沈之荃等^[15,16]首次报道了稀土环烷酸盐 $[\text{Ln}(\text{naph})_3]$ 催化聚合聚乳酸,随后研究了 $\text{Nd}(\text{OiPr})_3$ 、 NdCl_3 、环氧丙烷对内酯的开环聚合,发现这类化合物是 LA、 ϵ -己内酯开环聚合的高效催化剂。McLain 等^[17]报道了烷氧基稀土化合物,如 $\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_3$ 、 $\text{Y}[\text{Me}_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CMe}_3]_2$ 、 $(\text{OCHMe}_2)_2$ 等对内酯的开环聚合,具有活性聚合的特性。Yamashita^[18]、Evans^[19]等考察了烷基稀土化合物、稀土氧化物如 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_x$ 、 $\text{SmMe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{THF})$ 、 $[\text{SmH}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]_2$ 等对内酯的开环聚合,发现它们的催化活性高,可制备高相对分子质量的聚合物,且属于活性开环聚合,但催化剂的制备和纯化比较困难。姚英明^[20]研究了 $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$ ($\text{ArO} = 2,6\text{-二叔丁基-4-甲基苯氧基}$) 催化 LA 的聚合机理,即催化剂先与 LA 反应,夺取活泼氢,形成环状烯醇式结构,然后引发聚合。邓先模等^[21-23]研究了苯基稀土化合物、有机酸稀土化合物等对内酯的开环聚合,其催化活性高,反应速度快,能制备高相对分子质量的聚合物。

(3) 双金属催化体系。冯新德等^[24]将这类引发剂如 $(\text{EtO})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-\text{Al}(\text{OEt})_2$ 应用于 D,L-LA 及 GA 的开环聚合,证明了其活性聚合的特点,同时阐释了这类引发剂对 LA 的催化机理是单体在 Al-O 之间进行配位增长,并通过第 2 个金属组分 Zn 使催化剂的催化效率大大提高。该活性引发剂体系最大的优点是能控制合成具有不同长度的嵌段共聚物^[25]。

1.4 聚乳酸的酶催化开环聚合

这类催化剂的优点是:传统的催化剂需要在纯单体和无水条件下进行,聚合后产物中一般残留金属如锡,有研究表明锡仍具有一定的细胞毒性,因此作为医用材料时必须事先除去催化剂残留物,酶催化就没有这种麻烦。Matsumura 等^[26,27]率先进行在酶催化开环聚合方面进行了研究。随后 Wahlberg 等^[28]在前者的研究基础上深入研究了脂肪酶催化的 ϵ -caprolactone 和 D,L-lactide 的共聚物的结构特点,发现由于酶催化酯交换反应的发生,使得共聚物的非随机结构随着时间的推移而消失。

1.5 聚乳酸开环聚合的其他催化体系

孙俊全^[29]等以钨、锌、铁、钴、镍 5 种乙酰基丙酮盐 $\text{M}(\text{AcAc})_n$ 成功地催化丙交酯开环聚合成聚乳酸。结果表明,使用这些催化剂都能得到高于 90% 的高聚合转化率,而且其中的稀土催化剂在聚合转化率和聚乳酸相对分子质量方面,均显示更高催化性能。过高的聚合温度和过长的聚合时间会导致聚乳酸相对分子质量的下降。

最近,人们又开发出一类新型催化剂,它就是无毒的人体新陈代谢的产物-肌酐酸酐,将肌酐酸酐作为催化合成 PLLA,与锡盐类催化剂相比,生物安全性更高,而且有许多令人满意的催化特性。王晨红等^[30]首次采用肌酐催化合成 PLLA,得到的 PLLA 的相对分子质量为 1.56×10^4 ,相对分子质量分布 $\text{PDI}=1.28$ 。同时他们考察了聚合温度和催化剂用量对聚合反应的影响,并检测了 PLLA 的性能。此外他们还根据中间增殖物种和最终产物 PLLA 的 ¹H NMR 谱图提出肌酐催化机理。虽然用肌酐催化合成的 PLLA 的相对分子质量并不太高,但这类材料不含有金属,具有高度生物安全性,适合作为药物控释体系的基底材料。

2 展 望

对于内酯的开环聚合,较长的转化时间限制了许多催化体系的应用,最近有人将 $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ 用于内酯(如 CL,VL)的聚合^[31],发现这种盐特定晶型结构决定了它在催化内酯开环聚合过程中具有高效性,在两小时以内可以合成相对分子质量高、聚合分散度适中的聚合物,其中 $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]^{8-}$ 是真正的活性物种。此催化剂易分离,且在一轮聚合反应完成后能再生循环利用,其催化活性基本不变。此外催化体系中 ROH 既是引发剂也是链转移剂,因此在聚合过程中体系的最终相对分子质量是可以控制的。由此看出,固体类催化剂的晶型结构对于催化活性有很大的影响,因此 PLA 的合成过程中催化剂选择或改良应该充分考虑到这一点。

丙交酯开环聚合反应,根据不同催化剂机理研发的催化剂体系也很多,从实验数据可以看出,采取配位-插入开环聚合方式,能够控制聚合物的相对分子质量以及相对分子质量分布。但按此机理进行聚合反应在温度大于 120 时,体系中酯交换问题导致的相对分子质量的提高和相对分子质量分布变宽这一矛盾不容忽视,因此如何通过催化剂体系(包括相关引发剂、溶剂)的选择,改善反应条件,最终得到相对分子质量较大,且分布较窄的聚合物也将成为未来的一个研究方向。此外人们也在关注一些生物安全性更高的催化体系,以减小催化剂的细胞毒性。

参考文献:

- [1] KASPERCZYK J, BERO M. Stereoselective Polymerization of Racemic DL-lactide in the Presence of Butyllithium and Butylmagnesium. Structural Investigations of the Polymers [J]. Polymer, 2000, 41: 391 - 395
- [2] BHAW L A, JHURRY D, SPASSKY N, et al. Anionic Polymerization of D,L-lactide Initiated by Lithium Diisopropylamide [J]. Polymer, 2004, 42 (24): 9 651 - 9 656
- [3] HANS R, KRICHELDORF H R. Poly lactones: 32 High-molecular-weight Poly lactides by Ring-opening Polymerization with Dibutylmagnesium or Butylmagnesium Chloride [J]. Polymer, 1995, 36: 2 995 - 3 003

- [4] KRICHELDORF H, SUMBEL M. Poly lactones 18 Polymerization of L,L - lactide with Sn() and Sn() Halogenides [J]. Eur Polym., 1989, 25: 585
- [5] DUBOIS P, JEROME R, TEYSSIE P. Macromolecular Engineering of Poly lactones and Poly lactides . End - functionalization of Poly - caprolactone [J]. Polym. Bull., 1989, 22(5 - 6): 475 - 482
- [6] DUBOIS P, JACOBS C, JEROME R, et al Macromolecular Engineering of Poly lactones and Poly lactides 4 Mechanism and Kinetics of Lactide Homopolymerization by Aluminum Isopropoxide [J]. Macromolecules, 1991, 24(9): 2266 - 2270
- [7] DUBOIS P, TEYSSIE P. Macromolecular - engineering of Poly lactones and Poly lactides 17. Cryometric and Viscosimetric Analysis of the Species Active in the Ring - opening Polymerization of Lactones, Lactide, and Cyclic Anhydrides as Initiated by Aluminum Triisopropoxide [J]. Macromolecules, 1994, 27(21): 5950 - 5956
- [8] BARAKAT I, DUBOIS P, TEYSSIE P, et al Macromolecular Engineering of Poly lactones and Poly lactides XV. Poly(D,L) - lactide Macromonomers as Precursors of Biocompatible graft Copolymers and Bioerodible Gels [J]. Polym Sci Polym Chem, 1994, 32(11): 2099 - 2110
- [9] DENG X, XONG C. Studies on the Block Copolymerization of D,L - lactide and Poly(ethylene glycol) with Aluminum Complex Catalyst [J]. Appl Polym Sci, 1995, 55(8): 1193 - 1196
- [10] MONTAUDO G, MONTAUDO M, PUGLISIC, et al Evidence for Ester - exchange Reactions and Cyclic Oligomer Formation in the Ring - opening Polymerization of Lactide with Aluminum Complex Initiators [J]. Macromolecules, 1996, 29(20): 6461 - 6465
- [11] LEENSLAG J, PENNING S A. High - strength Poly(L - Lactide) Fibers by a Dry - spinning/Hot - drawing Process [J]. Polymer, 1987; 28(10): 1695 - 1702
- [12] SCHWACH G, COUDANE I, ENGEL R. More about the Polymerization of Lactides in the Presence of Stannous Octoate [J]. Polym. Chem, 1997, 35(16): 3434 - 3440
- [13] SUONG - Hyu H, YOSHITO I. Synthesis of Poly lactides with Different Molecular Weights [J]. Biomaterials, 1997, 18(22): 1503 - 1508
- [14] WITZKE D, NARA YAN R, KOLSTAD J. Reversible Kinetics and Thermodynamics of the Homopolymerization of L - lactide with 2 - ethylhexanoic acid tin() salt [J]. Macromolecules, 1997, 30(23): 7075 - 7085
- [15] 沈之荃, 申有青, 孙俊全, 等. 稀土化合物催化内酯开环聚合 - 烷氧基稀土催化 - 己内酯聚合规律 [J]. 科学通报, 1994, 39: 1005 - 1010
- [16] SHEN Y, SHEN Z, ZHANG Y, et al Characteristics and Mechanism of - caprolactone Polymerization with Rare Earth Halide Systems [J]. Macromolecules, 1996, 29(10): 3441 - 3446
- [17] MCLEAN S, DRYSDALE N. Living Ring - opening Polymerization of (L,L) - lactide by Yttrium and Lanthanum Alkoxides [J]. Polym. Prepr., 1992, 33(2): 463
- [18] YAMASHITA M, TAKEMOTO Y, IHARA E, et al Organolanthanide - Initiated Living Polymerizations of - Caprolactone, - Valerolactone, and a - Propiolactone [J]. Macromolecules, 1996, 29(5): 1798 - 1805
- [19] WILLIAM J, EVANS W J, KATSUMATA H. Polymerization of ϵ - Caprolactone by Divalent Samarium Complexes [J]. Macromolecules, 1994, 27(11): 4011 - 4013
- [20] 姚英明. 二(2,6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯氧基)钐催化丙交酯开环聚合 [J]. 应用化学, 1998, 15(1): 62
- [21] 邓先模, 袁明龙. 生物降解性聚酯材料的合成方法 [P]. 中国专利申请号: 96117591. 5. 1997 - 04 - 02
- [22] 袁明龙, 邓先模. 用稀土化合物催化内酯开环聚合的方法 [P]. 中国专利申请号: 96117690. 3. 1998 - 03 - 11
- [23] DENG X, YUAN M, XONG C. Ring - opening Polymerization of - caprolactone Initiated by Cyclopentadienyl Sodium [J]. Appl Polym. Sci, 1998, 67(7): 1273 - 1276
- [24] SONG C, FENG X. Synthesis of ABA Triblock Copolymers of Caprolactone and DL - Lactide [J]. Macromolecules, 1984, 17(1): 2764
- [25] SONG C, SUN H, FENG X. Microspheres of Biodegradable Block Copolymer For Long - acting Controlled Delivery of Contraceptives [J]. Polymer, 1987, 19(5): 485 - 491
- [26] MATSUMURA S, TOSHIMA K, TOSHIMA K. Enzyme - catalyzed Ring - opening Polymerization of 1,3 - dioxan - 2 - one to Poly(trimethylene carbonate) [J]. Macromolecules, 1997, 30(10): 3122 - 3124

(下转第 83 页)

1994, 2148: 351 - 358

- [3] BEACH R, BENETT W, Freitas B, et al Modular microchannel cooled heatsinks for high average power laser diode arrays[C]. IEEE J Quantum Electron, 1992, 28(4): 966 - 976
- [4] LOOSEN P. Cooling and packaging of high - power diode lasers[C]. High - Power Diode Laser, Topics Appl Phys 2000, 289 - 301
- [5] EBERT T. Optimization of microchannel heatsinks for high power diode lasers in copper technology[C]. SPIE, 1998, 24 - 29
- [6] 唐淳, 武德勇. 高占空比、高功率线阵二极管激光器封装技术 [J]. 强激光与粒子束, 2003, 12(5): 544 - 546
- [7] 马杰慧, 方高瞻, 蓝永生. 应用于大功率激光二极管阵列的单片集成微通道制冷热沉 [J]. 半导体学报, 2005, 26(3): 476 - 479

Microchannel heatsink for the heat dissipation of high power semiconductor laser diode arrays

TANG Yu - xia

(School of Computer Science and Information Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing, 400067)

Abstract: The thermal resistance of microchannel heatsink is theoretically analyzed. An Oxygen - free copper microchannel heat sink consisting of five copper sheets is designed and fabricated. By testing, the uniformity of the face temperature of the microchannel heatsink is good and the thermal resistance is $0.645 \text{ } ^\circ\text{C/W}$. The output power of the high power semiconductor diode laser linear arrays packaged with the microchannel heatsink is 38.5W .

Keyword: semiconductor laser diode arrays; microchannel heatsink; thermal resistance

责任编辑:代晓红

(上接第 53 页)

- [27] MATSUMURA S, BEPPU H, TOSHIMA K. Enzyme - Catalyzed Ring - Opening Polymerization of Four - Membered Lactones: Preparation of Poly(ϵ -propiolactone) and Poly(ϵ -malic acid) [J]. ACS Symposium Series, 1998, 684: 74 - 89
- [28] WAHLBERG J, PERSSON P, OLSSON T, et al. Structural Characterization of a Lipase - catalyzed Copolymerization of ϵ -caprolactone and D, L - lactide [J]. Biomacromolecules, 2006, 4(4): 1068 - 1071
- [29] 孙俊全, 崔立强, 吴兰亭. 乙酰基丙酮络合物催化合成聚乳酸 [J]. 功能高分子学报, 1996, 9(2): 252 - 253
- [30] CHEN H, LI H, ZHAO X. Ring Opening Polymerization of L - lactide Initiated by Creatinine [J]. Biomaterials, 2005, 25(27): 5797 - 5801
- [31] JOSE E, MERCED M, ANTON D M. Ring - opening Polymerization of Lactone Catalyzed by Decamolybdate Anion [J]. Polymer, 2007, 44: 6767 - 6772

Advances in the synthesis by catalysts of biomedical polymers of polylactides

CHEN Jia

(Engineering Research Centre for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University Chongqing 400067, China)

Abstract: PLA is a well - known biocompatible and biodegradable polymer. In this paper, the advances on selection and use of catalysts for ring - opening polymerization of PLA are reviewed and the future work in this area is also evaluated.

Keywords: PLA; ring - opening polymerization; catalysts

责任编辑:李翠薇