

## 乙酰丙酮铁催化丙交酯开环聚合的研究\*

王小莺 廖凯荣\*\* 全大萍 伍 青

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

**摘 要** 以乙酰丙酮铁 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 为催化剂进行  $D, L$ -丙交酯的开环聚合及在聚乙二醇(PEG)存在下的开环共聚,研究了催化剂用量、反应温度和反应时间对聚合反应的影响以及 PEG 用量对共聚反应的影响,并探讨了丙交酯开环聚合机理.结果表明, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 是按配位-插入机理催化丙交酯开环聚合的;在本文的聚合条件下,大部分聚合的单体转化率都达 90% 以上,聚合产物的粘均分子量最高可达 66 000,均显示出较好的催化性能.在 PEG 存在下,PEG 作为引发剂参与了丙交酯的开环聚合, $D, L$ -丙交酯是沿着 PEG 分子两端开环聚合的,分子链的链端结构是以羟基为端基的乳酰基结构单元, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 有促进 PEG 参与聚合成酯的作用.

**关键词** 乙酰丙酮铁,  $D, L$ -丙交酯, 聚乙二醇, 开环聚合

聚乳酸类材料在生物医学工程领域有重要地位<sup>[1,2]</sup>.高分子量的聚乳酸(PLA)通常由丙交酯(LA)在有机金属化合物催化下开环聚合制得.到目前为止,人们发现具有催化活性的有机金属化合物有铝、铅、锡、镉、铋、锆等化合物,其中又以锡盐类催化剂特别是辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ 的催化活性最高,应用最广.但这些重金属化合物都被认为具有不同程度的细胞毒性,它们在催化过程中自身又都以共价键的形式嵌入到聚合物的链段中<sup>[3]</sup>,难以在纯化过程中完全除去,这些有毒的金属离子会随着材料在体内的降解而逐渐析出,对人体产生不同程度的毒副作用,甚至还可能导致有毒金属离子在体内的沉积.

铁元素能参与人体的自然新陈代谢,对人体无害,大部分商业上可得铁化合物被认为是低毒的<sup>[4,5]</sup>,以铁化合物催化合成聚乳酸类材料已经引起了人们的注意.目前发现对交酯的开环聚合有催化活性的铁化合物有氧化铁、氯化铁、铁的羧酸盐、乙醇铁、乙酰丙酮铁以及二茂铁和卟啉铁等<sup>[6-9]</sup>,但它们大都存在反应温度高、催化活性低、产物分子量低,易发生消旋化等缺点.乙酰丙酮铁 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ <sup>[6]</sup>是其中较为有效的催化剂,但关于它的催化机理以及在含羟基化合物存在下的催化聚合行为的研究,还有待深入研究.本文以 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 为催化剂,采用本体封管聚合方法,在实现外消旋丙交酯( $D, L$ -LA)开环均聚的基础上,

进一步考察了在聚乙二醇(PEG)存在下的开环共聚行为,并探讨了可能的聚合机理.

### 1 实验部分

#### 1.1 主要试剂和原料

$D, L$ -LA, 自制;  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , 工业品,使用前重新蒸馏,减压下( $< 1330 \text{ Pa}$ )收取  $230 \sim 240^\circ\text{C}$  的馏分,然后用正己烷配制成一定浓度的溶液备用; $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , AR, Fluka chemical; PEG400, 进口分装,使用前经四氢呋喃溶解,正己烷沉淀,  $40^\circ\text{C}$  真空干燥 24 h,  $^1\text{H-NMR}$  分析其数均聚合度为 5.25, 相对数均分子质量为 249.

#### 1.2 $D, L$ -LA 的开环聚合和聚合产物的纯化

反应在安瓿瓶中进行,安瓿瓶经硅烷化处理,在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 24 h 后使用.在安瓿瓶中依次加入反应单体和催化剂,在红外灯照射下抽真空 5 ~ 6 h,熔封安瓿瓶.熔封后的安瓿瓶先加热至单体完全融解并摇动数分钟,然后放入预先设定温度的烘箱中反应一定时间取出.

聚合产物用丙酮溶解,蒸馏水沉析,反复洗涤后于  $40^\circ\text{C}$  下真空干燥 24 h.

#### 1.3 结构表征和性能测试

1.3.1  $^1\text{H-NMR}$  Varian 公司的 INOVA 500 型超导核磁共振仪,共振频率 500 MHz, 5 mm 样品管, TMS 为内标,温度  $28^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂,样品浓度约为 10 mg/mL.

\* 2003-11-26 收稿, 2004-03-07 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 30270393, 30200063) 和广东省“十五”重点攻关项目(项目号 A302020201); \*\* 通讯联系人

1.3.2 DSC TA Instruments DSC 2910 热分析仪,  $N_2$  气氛(40 mL/min). 升温速率 10 K/min, 降温速率 20 K/min, 扫描范围  $-20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ .

1.3.3 相对分子质量及其分布的测定 GPC 法, Waters Breese 型凝胶色谱仪. 洗脱剂为四氢呋喃, 洗脱速率为 1 mL/min, 柱温  $40^\circ\text{C}$ , 标样为单分散聚苯乙烯. 三条色谱柱串联使用, 它们分别是 Styragel 7.8  $\times$  300 mm HR1、HR3 和 HR4.

1.3.4 特性粘数( $[\eta]$ ) 用乌氏粘度计测定, 溶剂为  $\text{CHCl}_3$ , 温度( $25 \pm 0.1$ ) $^\circ\text{C}$ , 根据“一点法”公式  $[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}/c$  计算  $[\eta]$ . 均聚产物 PDLLA 由公式  $[\eta] = 2.21 \times 10^{-4} M_v^{0.77}$  计算粘均分子量  $M_v$ .

1.3.5 元素分析 ICP 法, IRIS Adventism (HR) 全谱直读等离子体原子发射光谱仪, 样品用浓硝酸消化后再用蒸馏水配成溶液供测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 催化 $D, L$ -LA 开环聚合

催化剂用量、聚合时间和聚合温度对聚合结果的影响见表 1. 结果显示, 以  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  为催化剂可获得  $M_v$  为  $3.0 \times 10^4 \sim 6.6 \times 10^4$  的聚( $D, L$ -LA)(PDLLA).

**Table 1** Results of ring-opening polymerization of  $D, L$ -lactide using  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  as catalyst

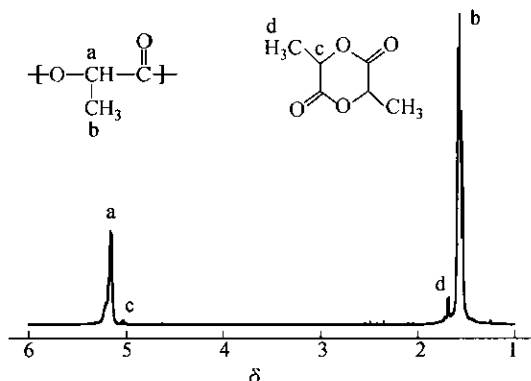
No	$n(\text{Fe}(\text{acac})_3)/n(\text{LA})$	$T(^\circ\text{C})$	$t(\text{h})$	Conv. (%) <sup>a</sup>	$M_v \times 10^{-3}$	$T_g(^\circ\text{C})$
1	$0.5 \times 10^{-3}$	130	40	87.8	31.9	54.9
2	$1.0 \times 10^{-3}$	130	40	95.9	55.1	56.1
3	$1.5 \times 10^{-3}$	130	40	94.4	37.6	55.9
4	$1.0 \times 10^{-3}$	140	40	92.9	46.6	54.7
5	$1.0 \times 10^{-3}$	150	40	90.5	42.3	52.9
6	$1.0 \times 10^{-3}$	130	30	92.7	31.9	54.8
7	$1.0 \times 10^{-3}$	130	50	96.8	66.0	56.3
8	$1.0 \times 10^{-3}$	130	60	94.2	54.7	54.5
9	$1.0 \times 10^{-3}$	130	70	91.3	53.3	53.0
10	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 1:8000	130	40	85.5	190.8	58.6

<sup>a</sup> Determined by  $^1\text{H-NMR}$  (before dissolution-precipitation)

在相同聚合温度( $130^\circ\text{C}$ )和聚合时间(40 h)条件下, 随着反应体系催化剂用量增大, 单体转化率逐渐增大, 产物分子量在催化剂摩尔含量为  $1.0 \times 10^{-3}$  时最大; 在相同催化剂用量 [ $n(\text{Fe}(\text{acac})_3)/n(\text{LA}) = 1.0 \times 10^{-3}$ ] 和聚合时间(40 h)条件下, 随着反应温度升高, 单体转化率和分子量都呈下降趋势; 在相同催化剂用量 [ $n(\text{Fe}(\text{acac})_3)/n(\text{LA}) =$

$1.0 \times 10^{-3}$ ] 和聚合温度( $130^\circ\text{C}$ )条件下, 随着反应时间的延长, 单体转化率和分子量开始都同时逐渐增大, 然后出现下降的趋势. 与文献[6~9]报道的许多其它铁化合物都要在较高的温度下才显示出一定的催化聚合活性比较,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  显示具有较高的催化聚合活性.

聚合产物的  $^1\text{H-NMR}$  谱如图 1 所示. 图中 a ( $\delta 5.15 \sim 5.21$ ) 和 b ( $\delta 1.56 \sim 1.59$ ) 处的共振峰分别是 PDLLA 链段中次甲基质子和甲基质子的化学位移, 而未反应的  $D, L$ -LA 单体的次甲基和甲基质子的化学位移分别位于  $\delta 5.03 \sim 5.04$  (c) 和  $\delta 1.68 \sim 1.73$  (d). 根据未纯化的聚合产物的  $^1\text{H-NMR}$  谱的 a 和 c 或 b 和 d 的积分强度, 算出单体转化率.



**Fig. 1**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PDLLA using  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  as catalyst

$T = 130^\circ\text{C}; t = 50 \text{ h}$

以  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  和  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  为催化剂的  $D, L$ -LA 开环聚合的聚合产物的 GPC 曲线见图 2. 与以  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  为催化剂的聚合产物的分子量呈单分布不同, 以  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  为催化剂的聚合产物显示出较复杂的分子量分布. 这与  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  催化交酯开环聚合机理及其聚合产物分子间的酯交换作用有关.

在  $130^\circ\text{C}$  聚合不同时间而得的 PDLLA 的 DSC 二次升温曲线见图 3, 测得的玻璃化转变温度  $T_g$  见表 1. 以  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  催化聚合的 PDLLA 的  $T_g$  比  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  催化聚合而得的 PDLLA 的低, 这与前者的分子量较低有关.

采用  $n(\text{Fe}(\text{acac})_3)/n(\text{LA}) = 1:15$  的催化剂用量催化  $D, L$ -LA 聚合, 产物用氯仿溶解, 然后用可溶解  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  的乙醇分别作一次纯化和二次纯化. 二次纯化产物的元素分析(ICP)结果显示铁

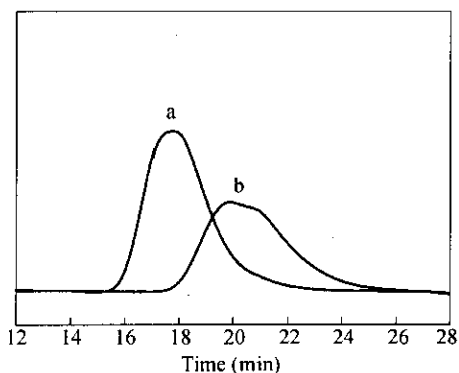


Fig. 2 GPC curves of PDLLA catalyzed by (a)  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  (1/8000, 130°C and 40 h) and (b)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (1/1000, 130°C and 40 h)

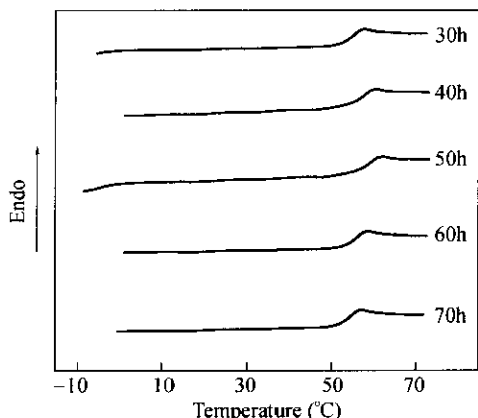


Fig. 3 DSC curve of PDLLA initiated by  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  for different times

元素的含量没有降低(一次纯化为 0.69%, 二次纯化为 0.80%, 略为偏高是测定偏差), 表明铁原子已键入到聚合物的分子链中, 可以认为  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  是按配位-插入机理引发丙交酯开环聚合的.  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  的 3 个配体中的羰基可与铁原子螯合形成双齿配位结构<sup>[10]</sup>, 可看作是特殊结构的醇盐 ( $\text{Fe}[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3$ ). 金属醇盐<sup>[5, 11, 12]</sup>对环酯开环聚合的配位-插入机理, 一般认为是首先金属醇盐分子进攻环酯的羰基碳, 削

弱了环酯的酰氧键而引起该键断裂, 由此形成含开环环酯结构单元的新的金属醇盐化合物, 这一过程重复发生而实现链增长, 最终聚合产物的链端结构为醇盐的配体. 将二次纯化的产物进行  $^1\text{H-NMR}$  分析, 未观察到相应的配体基团 [ $-\text{CH}_3$ ,  $\delta = 2.0$ ;  $\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)$ ,  $\delta = 5.45$ ] 的共振吸收; 将二次纯化产物用浓度为 1 mol/L 的 HCl 溶液处理, 处理后的产物的  $^1\text{H-NMR}$  谱也只观察到 PDLLA 的两组质子吸收, 而未观察到羟基和相应的配体基团的质子吸收. 这可能是大分子端基数目太少之故.

本研究中, 聚合物显示较复杂的分子量分布, 这可能与  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  分子中 3 个配体都能形成链增长的活性点有关, 由于空间位阻的原因活性中心存在是否都实现链增长和链增长速率是否一致的问题. 此外, 聚合过程中的酯交换也会对聚合产物的分子量分布产生影响, 酯交换的结果最终导致聚合产物的分子量呈单分布. 研究发现, 丁氧基亚锡 [ $\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2$ ] 催化丙交酯开环聚合, 两个丁氧基都能形成链增长的活性点<sup>[11]</sup>, 但聚合反应的酯交换作用使产物分子量呈单分布. 上述实验结果提示在所研究的聚合温度下,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  对聚合物分子间的酯交换作用不如锡盐显著.

## 2.2 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 为催化剂在 PEG 存在下的 *D, L*-LA 开环聚合

以  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  为催化剂在 PEG 存在下进行开环聚合的结果见表 2. 由于共聚物中 PEG 相对分子质量一定, 聚合产物的相对分子质量可以通过其  $^1\text{H-NMR}$  谱中 PLA 和 PEG 链段相应共振峰的积分强度来计算<sup>[13, 14]</sup>. 如表 2 所示, 聚合产物的 *D, L*-LA/PEG 摩尔比与投料比相吻合, 与以  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  为催化剂的实验结果<sup>[13, 14]</sup>一致. 在此处实测值略高于投料比, 主要是 PEG 的相对分子质量测定误差所致.

### 2.2.1 聚合物结构的分析 *D, L*-LA/PEG 摩尔投料比为 100/1 的聚合产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 4 所示.

Table 2 Results of ring-opening polymerization of *D, L*-lactide in the presence of PEG400 using  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  as catalyst

<i>D, L</i> -LA/PEG in feed(mol)	<i>D, L</i> -LA conv(%) <sup>a</sup>	PEG conv(%) <sup>a</sup>	<i>D, L</i> -LA/PEG in product(mol) <sup>a</sup>	$M_n$ $\times 10^{-4}$ <sup>b</sup>	$M_w/M_n$ $M_n^b$	$T_g$ (°C)	$[\eta]$ ( $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ )
200:1	93.6	97.9	203.2:1	1.74	1.45	44.5	0.263
100:1	90.3	97.1	107.1:1	1.23	1.40	42.0	0.246
80:1	84.3	96.0	85.6:1	1.01	1.43	34.2	0.235
50:1	81.5	94.0	53.5:1	0.97	1.29	18.1	0.232

Polymerization conditions:  $n(\text{Fe}(\text{acac})_3)/n(\text{LA}) = 1.0 \times 10^{-3}$ ;  $T = 130^\circ\text{C}$ ;  $t = 40$  h

<sup>a</sup> Determined by  $^1\text{H-NMR}$ ; <sup>b</sup> Determined by GPC

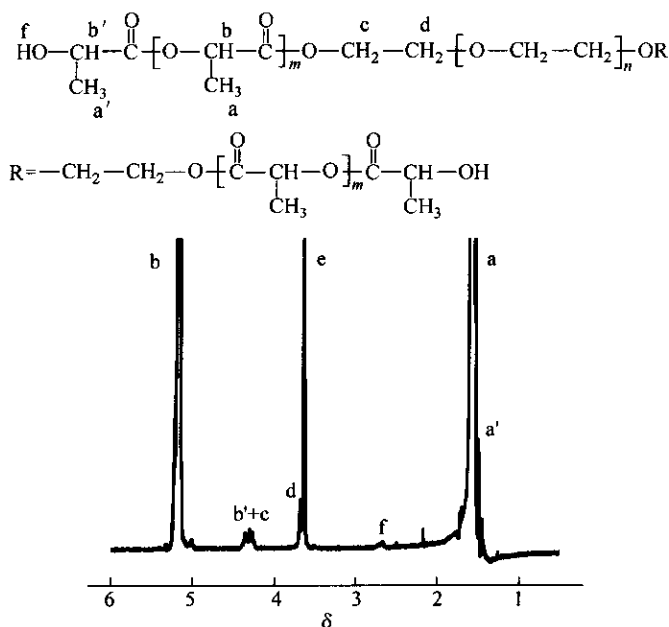
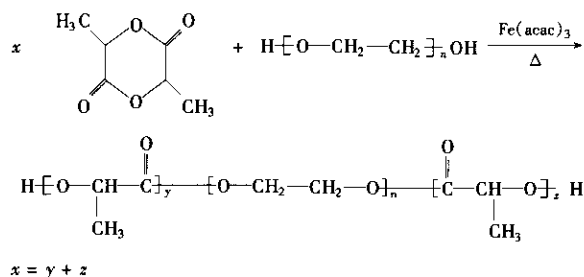


Fig. 4  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the product of ring-opening polymerization of *D, L*-LA catalyzed by  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  and in the presence of PEG400 with molar ratio LA/PEG = 100/1

各峰的归属也示于图中. 其中  $\delta 5.03 \sim 5.04$  和  $\delta 1.68 \sim 1.73$  两处弱小的峰分别是未反应的 *D, L*-LA 单体中次甲基和甲基的共振吸收.  $\delta 3.72$  (d) 和  $\delta 4.3$  (b' + c) 两组共振峰的出现是 PEG 嵌段与 PDLA 嵌段成酯键相连的特征<sup>[13,15]</sup>, 前者是 PEG 嵌段与丙交酯结构单元相连的 PEG 链端第二个亚甲基质子的共振吸收, 后者则是与丙交酯结构单元相邻的 PEG 亚甲基质子的共振吸收(与 PLA 嵌段末端乳酰基次甲基质子  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  的共振吸收交叠). PLA 嵌段末端乳酰基的羟基质子  $[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]$  的化学位移在  $\delta 2.6 \sim 2.8$  (f) 处<sup>[15,16]</sup>, 与之对应的甲基质子 ( $-\text{CH}_3$ ) 的共振吸收位于  $\delta 1.52 \sim 1.54$  (a'). 值得注意的是, 在聚合物的  $^1\text{H-NMR}$  谱中未观察到羧化的乳酰基末端结构 ( $\delta 4.9 \sim 5.0$ ) 和游离乳酸 ( $\delta 4.0$ ), 表明在聚合反应条件下没有发生 *D, L*-LA 开环均聚<sup>[14,16]</sup>.

综上所述, PEG 参与了引发丙交酯的开环聚合, *D, L*-LA 是沿着 PEG 分子两端开环聚合的, 分子链的链端结构是以羟基为端基的乳酰基结构单元. 随着 PEG 用量增大, 聚合体系中 PEG 分子数增加, 因此, 聚合产物的相对分子质量随 PEG 用量增大而下降. PEG 参与引发 *D, L*-LA 聚合的反应可表示如下:



文献[15]报道 PEG 本身也能引发 *D, L*-LA 开环聚合. 在 PEG 存在下, 引入与不引入  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  的聚合结果见表 3.  $^1\text{H-NMR}$  测试结果表明聚合产物都是 PLA-PEG-PLA 的三嵌段结构. 但如表 3 所示, 在  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  催化下, *D, L*-LA 的转化率和根据文献[15]的方法计算的 PEG 参与聚合成酯的转化率均明显高于无  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  的聚合体系, 表明  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  有促进 PEG 参与聚合成酯的作用, 这与以  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  为催化剂的实验结果<sup>[15]</sup>一致.

Table 3 Results of ring-opening polymerization of *D, L*-lactide in the presence of PEG400 with and without using  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  as catalyst

<i>D, L</i> - LA/PEG in feed (mol)	$\text{Fe}(\text{acac})_3$ /PEG in feed/(mol)	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t$ (h)	<i>D, L</i> -LA PEG		$M_n$ $\times 10^{-3}$ <sup>a</sup>
				Conv (%) <sup>a</sup>	Conv (%) <sup>a</sup>	
50:1	1:100	130	5	80.5	87.1	3.22
50:1	0:100	130	5	38.7	76.3	1.99
50:1	1:100	130	10	88.0	99.7	5.05
50:1	0:100	130	10	38.7	86.8	2.15

<sup>a</sup> Determined by  $^1\text{H-NMR}$

根据以上实验事实,我们认为在 PEG 存在下  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  催化  $D, L$ -LA 开环聚合的机理与  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  [15,17] 的相似,即  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  首先与 PEG 作用生成铁的醇盐复合物,这种醇盐复合物的引发活化能比  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  低,催化引发  $D, L$ -LA 开环聚合的活性比 PEG 本身大.在这种醇盐复合物作用下,按照配位-插入机理实现  $D, L$ -LA 的开环聚合.在这过程中,PEG 作为引发剂参与了  $D, L$ -LA 的开环聚合.

2.2.2 共聚产物分子量分布和热性质 图 5 为以  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  为催化剂不同  $D, L$ -LA/PEG 比的聚合产物的 GPC 谱图.聚合产物的分子量分散系

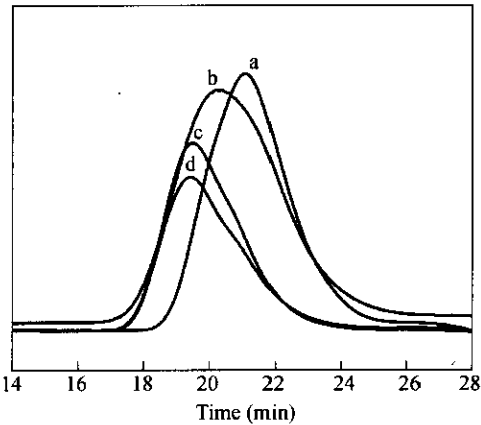


Fig. 5 GPC curves of PLA-PEG-PLA catalyzed by  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  with different  $D, L$ -LA/PEG mole feed ratios  
a)  $n(\text{LA})/n(\text{PEG}) = 200:1$ ; b)  $n(\text{LA})/n(\text{PEG}) = 100:1$ ; c)  $n(\text{LA})/n(\text{PEG}) = 80:1$ ; d)  $n(\text{LA})/n(\text{PEG}) = 50:1$

数基本相同(见表 2),但从图可见聚合产物的分子量分布除了  $D, L$ -LA/PEG = 200/1 呈对称单分布外,其它投料比的聚合产物的分子量分布较宽,这也可由在  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  的作用下的酯交换作用不如锡盐的酯交换作用强来解释.

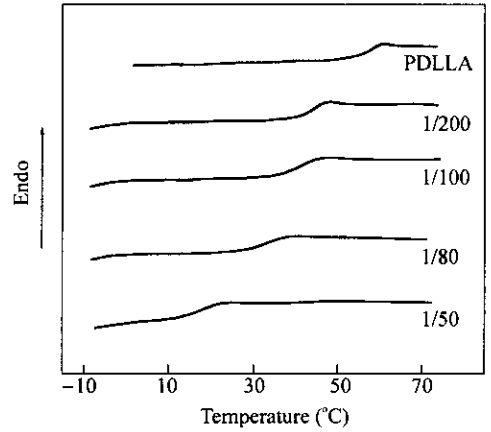


Fig. 6 DSC curves of PLA-PEG-PLA prepared by different  $D, L$ -LA/PEG feed mole catalyzed by  $\text{Fe}(\text{acac})_3$

共聚物的 DSC 二次升温曲线如图 6 所示,由此测得的共聚物的  $T_g$  列于表 2.结果表明,共聚物的  $T_g$  随 PEG 用量的增加而逐步下降.这是因为随着 PEG 摩尔投料比的增大,聚合物的相对分子质量逐渐减小的同时,链中 PEG 链段对共聚物分子链的性质的影响逐渐显著,两者共同作用使得聚合产物的  $T_g$  越来越低.与以  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  为催化剂的实验结果一致.

## REFERENCES

- Kricheldorf H R. *Chemosphere*, 2001, 43: 49 ~ 54
- Ann-Christine A, Indra K V. *Biomacromolecules*, 2003, 4: 1466 ~ 1486
- Schwach G, Coudane J, Engel R, Verm M. *J Polym Sci Part A*, 1997, 35: 3431 ~ 3440
- Hoppe J O, Marcelli G M A, Tainter M L. *Am J Med Sci*, 1955, 230: 558 ~ 571
- O'Keefe B J, Breyfogle L F, Hillmyer M A, Jolman W B. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4284 ~ 4393
- Dobrzynski P, Kasperczyk J, Janeczka H, Bero M. *Polymer*, 2002, 43: 2595 ~ 2601
- Stolt M, Södergård A. *Macromolecules*, 1999, 32: 6412 ~ 6417
- Södergård A, Stolt M. *Macromol Symp*, 1998, 130: 393 ~ 402
- Baran J, Duda A, Kowalski R, Penczek S. *Macromol Symp*, 1997, 123: 97 ~ 100
- Mebdeksohn M, Arnett E M, Freiser H. *J Phys Chem*, 1960, 64: 660 ~ 664.
- Kowalski A, Libiszowski J, Duda A, Penczek S. *Macromolecules*, 2000, 33: 1964 ~ 1971
- Kricheldorf H R, Berl M, Scharnagl N. *Macromolecules*, 1988, 21: 286 ~ 293
- Kubies D, Rypacek F, Kovarova J, Lednicky F. *Biomaterials*, 2000, 21: 529 ~ 536
- Rashkov I, Manolova N, Li S M, Espartero J L, Vert M. *Macromolecules*, 1996, 29: 50 ~ 56
- Du Y S, Lenstra P S, Nijenhuis A J, van Aert H A M, Bastiaansen C. *Macromolecules*, 1995, 28: 2124 ~ 2132
- Korhonen H, Helminen A, Seppälä J A. *Polymer*, 2001, 42: 7541 ~ 7549

17 Kricheldorf H R, Kreiser-Saunders I, Boettcher C. *Polymer*, 1995, 36(5): 1253 ~ 1259

## STUDIES ON THE RING-OPENING POLYMERIZATION OF *D, L*-LACTIDE BY USING IRON( III ) ACETYLACETONATE AS CATALYST

WANG Xiaoying, LIAO Kairong, QUAN Daping, WU Qing

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

**Abstract** Iron( III ) acetylacetonate [Fe(acac)<sub>3</sub>] was used as catalyst for the ring-opening polymerization of *D, L*-lactide and copolymerization of *D, L*-lactide with polyethylene glycol (PEG). The effects of catalyst content, reaction temperature, polymerization time and *D, L*-lactide/PEG molar ratio were investigated. It was showed that the polymerization conversion of lactide more than 90% could be obtained and polylactide (PDLLA) with viscosity-average molecular weight up to 66000 was prepared. Experimental results indicated that the ring-opening polymerization of lactide proceeded via a coordination-insertion mechanism. Analysis by <sup>1</sup>H-NMR showed that PEG acted as an initiator participated in initiation of the ring-opening polymerization of lactide, while Fe(acac)<sub>3</sub> promoted the esterification of PEG with lactide. The lactide chains grew from both ends of the PEG molecules and ended with hydroxy-terminated lactyl units.

**Key words** Iron( III ) acetylacetonate, *D, L*-Lactide, Polyethylene glycol, Ring-opening polymerization