

醇铁化合物引发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 分别以乙醇铁、正丙醇铁、异丙醇铁、正丁醇铁为引发剂进行 *D, L*-丙交酯和 *L*-丙交酯的单体开环聚合,研究了在 130℃ 的聚合温度下引发剂用量和聚合时间对聚合反应的影响.结果表明这些醇铁化合物对丙交酯开环聚合都有较好的引发作用;聚合 36 h,单体转化率可达 90% 以上.单体转化率在引发剂/单体摩尔比为 1/1000 时最高,然后随引发剂用量增加和聚合时间延长而降低.乙醇铁表现出最高的引发活性,聚合产物的相对粘均分子量最高可达 7.28×10^4 [聚(*D, L*-丙交酯)]和 19.00×10^4 [聚(*L*-丙交酯)].醇盐配体对聚合产物的分子量和分子量分布影响显著,随醇铁配体体积增大,聚合产物的分子量逐渐降低,分子量分布也逐渐加宽.¹H 和 ¹³C-NMR 分析表明醇铁对 *L*-丙交酯的开环聚合没有发生消旋化,对 *D, L*-丙交酯的开环聚合有一定的等规加成选择性.MALDI-TOF MS 分析指出 *D, L*-丙交酯在开环聚合过程中发生了分子间的酯交换反应,用 ¹³C-NMR 评价了各醇铁引发体系在聚合过程中的酯交换程度.但基于谱峰分辨原因,醇铁配体对立构加成选择性和酯交换的影响的规律性不明显.

关键词 醇铁, 丙交酯, 开环聚合, 酯交换反应, 等规立构加成选择性

聚乳酸(PLA)类材料具有良好的生物相容性和生物降解性,降解产物能参与人体的新陈代谢,通过与其它单体共聚可在较大范围内调节其性能,是目前医用可降解材料领域中最重要材料之一.合成高分子量 PLA 材料的引发剂也得到了广泛研究.到目前为止,人们发现许多铝、铅、锡、镉、铋、锆等的有机化合物都对交酯开环聚合具有引发活性,其中又以锡盐类引发剂特别是辛酸亚锡[Sn(Oct)₂]的引发活性最高,应用最广.但这些重金属化合物都具有不同程度的细胞毒性,它们在引发过程中重金属原子又都以共价键的形式与聚合物的链段相键合,难以在纯化的过程中完全除去,会随着材料在体内的降解而逐渐析出,对人体产生不利的影响.

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^[1,2],开发铁化合物引发剂合成 PLA 类材料已经引起了人们的重视.已经发现氧化铁、氯化铁、羧酸铁盐、乙醇铁、乙酰丙酮铁以及二茂铁和卟啉铁等^[2-6]铁化合物能引发交酯开环聚合,但有关铁化合物引发交酯开环聚合的性能和作用机理的报道还很不深入.已有的研究表明,对交酯开环聚合较为有效的两类引发剂为多价金属的

烷氧基化合物和含羰基化合物^[6-9],而通常的羧酸铁盐存在反应温度高、催化活性低、产物分子量低以及易发生消旋化等缺点^[4].在铁的醇盐中,已发现乙醇铁[Fe(OEt)₃]^[2,5,10,11]对交酯的开环聚合有较强的引发作用,提示醇铁可能是铁化合物中对交酯开环聚合较为有效的引发剂,但关于这方面的研究报道很少.为此,本文以含不同烷氧基配体的 Fe(OEt)₃、正丙醇铁[Fe(OPr)₃]、异丙醇铁[Fe(OⁱPr)₃]、正丁醇铁[Fe(OⁿBu)₃]为引发剂,采用本体封管聚合方法,考察了它们引发交酯开环聚合的性能,研究了配体性质对聚合产物分子量及分子量分布的影响及醇铁在引发交酯开环聚合过程中立构选择性及酯交换行为.

1 实验部分

1.1 主要试剂和原料

D, L-丙交酯(*D, L*-LA)按文献[12]方法合成,经乙酸乙酯多次重结晶至白色晶体备用,用前再新重结晶两次,mp125 ~ 126℃. *L*-丙交酯(*L*-LA),购自 Purac 公司,用前经乙酸乙酯重结晶两次;Fe(OR)₃,其中 R = Et, ⁿPr, ⁱPr, ⁿBu,按文献[13,14]方法合成,用甲苯(经 CaH₂干燥后在氮气保护下用金属钠回流蒸出备用)配成一定浓度的

* 2004-10-08 收稿,2004-11-29 修稿;国家自然科学基金(基金号 30270393,30200063)和广东省“十五”重点攻关项目(项目号 A302020201)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: cedc36@zsu.edu.cn

溶液备用;FeCl₃、氨水,AR,广州化学试剂厂。

1.2 LA 的开环聚合

反应在安瓿瓶中进行,安瓿瓶经硅烷化处理,在 120℃下干燥 12 h 后使用。在安瓿瓶中依次加入一定量的反应单体和催化剂,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油浴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℃下真空干燥 24 h。

1.3 表征

1.3.1 ¹H 和 ¹³C-NMR Varian 公司的 Inova 500 NB 型超导核磁共振仪。¹H-NMR 的共振频率 500 MHz,5 mm 样品管,TMS 为内标,温度 28℃,CDCl₃ 为溶剂。¹³C-NMR 的共振频率 125 MHz,谱宽 29.36 kHz,扫描 3000 次,采样脉冲宽度 2.2 μs(翻转角 22.5°),采样时间 1.8 s,延迟时间 3.0 s,温度 28℃,CDCl₃ 为溶剂。

1.3.2 相对分子质量及其分布 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℃,标样为单分散聚苯乙烯。三根色谱柱串联使用,分别是 Styragel 7.8 × 300 mm HR1、HR3 和 HR4。

1.3.3 特性粘数([η]) 用乌氏粘度计测定,溶剂为 CHCl₃,温度(25±0.1)℃,根据“一点法”公式 $[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2} / c$ 计算[η]。聚(D,L-丙交酯)(PDLLA)和聚(L-丙交酯)(PLLA)的相对粘均分子量 M_v 分别根据公式 $[\eta] = 2.21 \times 10^{-4} M_v^{0.77}$ 和 $[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} M_v^{0.73}$ 计算^[15]。

1.3.4 MALDI-TOF MS 采用 REFLEX III 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪(Bruker 公司,德国)氮激光器,激光波长 337 nm,采用延迟引出技术,线性正离子检测,采样间隔 0.5 ns,加速电压 25 kV,检测器电压 1.55 kV,基体为反式三吡啶丙烯酸(IAA),溶剂为四氢呋喃(THF)。

2 结果与讨论

2.1 聚合条件对开环聚合的影响

2.1.1 引发剂用量的影响 表 1 列出了 4 种不同配体的醇盐在不同的[I]/[M]比下引发 D,L-LA 开环聚合的结果。文献报道许多其它铁的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,但从表 1 结果可以看出,在相对温和的反应条件下,4 个醇盐都显示较高的引发活性。当[I]/[M]比等于或大于 1.0 × 10⁻³,单体聚合转化率都在 90%以上,最高达 97%左右。在相同[I]/[M]比时,除了 Fe(OⁱPr)₃ 引发聚合的单体转化率较低外,其它 3 种铁化合物并无显著差别。聚合产物的相对分子质量在[I]/[M]比为 0.5 × 10⁻³时,除 Fe(OⁿBu)₃外,其它 3 个醇盐的均明显较低。但当[I]/[M]比大于 0.5 × 10⁻³后,总的情况是随[I]/[M]比的增大而降低,[I]/[M]比在 1.0 × 10⁻³~1.5 × 10⁻³的相对分子质量最大。这可能是在引发剂用量较小时单体与链增长的活性种的接触机会减少,延长了链增长的时间导致聚合速率较慢,而随着引发剂用量增加,链增长活性中心的数目增加导致每个分子链所连的单体数目减少所致。

Table 1 Results of polymerization of D, L-lactide at 130℃ for 48 h with ferric alkoxides as initiators in different [I]/[M] ratios

Initiators	[I]/[M](10 ⁻³)	Conv.(%) ^a	$M_n \times 10^{-4}$ ^b	M_w/M_n ^b	$M_v \times 10^{-4}$	T_g (℃) ^c
Fe(OEt) ₃	0.5	86.2	4.36	1.62	5.73	52.9
	1.0	94.4	6.14	1.61	7.28	54.9
	1.5	95.4	5.87	1.60	6.62	54.1
	2.0	96.8	5.26	1.63	6.44	53.2
Fe(O ⁿ Pr) ₃	0.5	85.3	3.94	1.65	4.86	53.7
	1.0	93.9	5.08	1.68	6.24	53.2
	1.5	95.3	4.20	1.68	5.51	52.9
	2.0	96.5	3.61	1.69	4.72	52.6
Fe(O ⁱ Pr) ₃	0.5	83.4	2.10	1.72	3.05	51.3
	1.0	91.6	2.96	1.73	4.51	53.3
	1.5	92.1	2.87	1.74	4.28	52.5
	2.0	92.6	2.77	1.76	3.86	53.0
Fe(O ⁿ Bu) ₃	0.5	86.0	1.90	1.98	3.17	50.7
	1.0	96.2	1.86	1.92	3.14	50.2
	1.5	96.8	1.84	1.92	2.99	49.3
	2.0	96.9	1.78	1.88	2.78	48.6

^a Determined by ¹H-NMR; ^b Determined by GPC; ^c Determined by DSC (N₂ = 40 mL/min, Heating rate = 10 K/min)

如表 1 所示,醇盐的配体对聚合物产物的分子量有显著影响,以 $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ 为引发剂的聚合产物的相对分子质量最高,并按 $\text{Fe}(\text{OEt})_3 > \text{Fe}(\text{O}^n\text{Pr})_3 > \text{Fe}(\text{O}^i\text{Pr})_3 > \text{Fe}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ 顺序递减.在 $[\text{I}]/[\text{M}]$ 比为 1.0×10^{-3} 时,以 $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ 为引发剂的聚合产物的相对粘均分子质量(M_v)达 7.28×10^4 ,而以 $\text{Fe}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ 为引发剂的聚合产物的 M_v 仅为 3.14×10^4 .表面看来,似乎是醇盐配体的体积越大,其引发聚合所得聚合物的分子量越低,其原因有待进一步研究.

2.1.2 聚合时间的影响 $[\text{I}]/[\text{M}]$ 比为 1.0×10^{-3} 和聚合温度为 130°C 的 L -LA 开环聚合的结果见表 2.4 个引发体系都随反应时间的延长,单体聚合转化率增大,在反应 72 h 后单体的聚合转化率都达 100%(残余单体峰的相对强度低于 $^1\text{H-NMR}$ 谱的检测范围).但从表中数据可看出,以 $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ 为引发剂的聚合单体转化率在各时间段仍略高于其它 3 个引发剂.聚合产物的分子量在聚合 36 h 达到最大值,然后随反应时间的延长而出现下降趋势,这与聚合时间过短时单体转化率偏低,而聚合时间过长时可能出现热降解和酯交换等副反应有关.这一结果与以 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 及其它有机金属化合物^[16,17] 为引发剂或催化剂对交酯开环聚合结果是相似的.与前述的 D, L -LA 的聚合结果相似,引发剂配体对聚合产物的分子量影响显著,以 $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ 引发剂的聚合产物的分子量最高,在本研究条件下, M_v 最高达 19×10^4 .总体而言,对应于各个醇盐, L -LA 的聚合产物的分子量均明显高于 D, L -LA 的聚合产物.影响聚合产物分子量的因素很多,我们认为 D, L -LA 的聚合产物分子量较低,主要与其纯度有关.

2.2 聚合物的分子量分布

4 个醇盐引发 D, L -LA 开环聚合产物 GPC 分析如图 1 所示,结果表明它们的分子量都呈单分布.表 1 列出了在一定聚合温度和聚合时间下醇盐配体以及醇盐用量对聚合产物的分子量分布的测定结果.从表 1 结果看到,聚合产物的分子量分布按 $\text{Fe}(\text{OEt})_3 < \text{Fe}(\text{O}^n\text{Pr})_3 < \text{Fe}(\text{O}^i\text{Pr})_3 < \text{Fe}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ 顺序而逐渐变宽.如表 2 所示,这一变化规律在以 L -LA 为单体的聚合产物同样出现.由此可见,醇盐配体的大小不但对交酯开环聚合产物的分子量影响显著,对聚合产物的分子量分布也有很大影响.另外,聚合过程中可能发生的酯

交换反应对聚合产物的分子量分布也有一定影响,酯交换反应通常导致聚合产物的分子量分布变宽.如表 1 和表 2 所示,对应于每个醇盐,两种交酯单体的聚合产物的分子量分布并无显著差别.而醇盐配体体积越大,引发聚合的聚合产物的分子量分布越宽,提示配体体积较大的醇盐引起酯交换反应的可能性较大.

Table 2 Results of polymerization of *L*-lactide at 130°C for different times with ferric alkoxides as initiators with $[\text{I}]/[\text{M}] = 1.0 \times 10^{-3}$

Initiators	<i>t</i> (h)	Conv(%) ^a	$M_n \times 10^{-4}$ ^b	M_w/M_n ^b	$M_v \times 10^{-4}$
$\text{Fe}(\text{OEt})_3$	24	92.6	12.98	1.54	18.19
	36	97.5	13.97	1.55	19.00
	48	98.0	10.63	1.54	14.87
	72	100.0	8.42	1.52	11.85
$\text{Fe}(\text{O}^n\text{Pr})_3$	24	90.8	9.83	1.62	14.60
	36	95.3	10.07	1.63	15.01
	48	96.7	9.03	1.63	13.36
	72	100.0	8.60	1.64	12.67
$\text{Fe}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	24	86.2	6.24	1.72	9.84
	36	92.1	6.31	1.74	9.99
	48	96.5	5.43	1.74	8.67
	72	100.0	5.32	1.76	8.31
$\text{Fe}(\text{O}^n\text{Bu})_3$	24	90.5	2.37	1.87	5.14
	36	95.5	4.08	1.87	8.52
	48	96.5	3.03	1.89	7.01
	72	100.0	2.67	1.91	4.11

^a) Determined by $^1\text{H-NMR}$; ^b) Determined by GPC

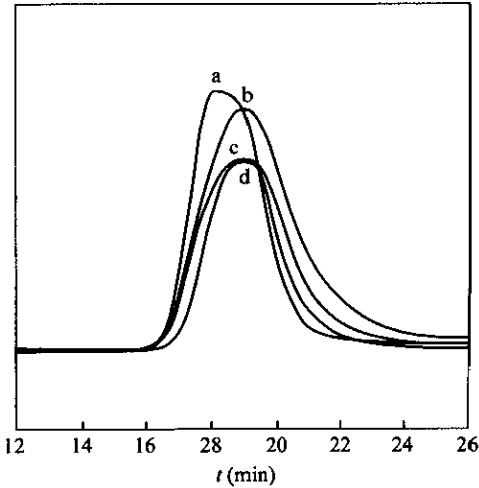


Fig. 1 GPC curves of PDLLA initiated by (a) $\text{Fe}(\text{OEt})_3$, (b) $\text{Fe}(\text{O}^n\text{Pr})_3$, (c) $\text{Fe}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ and (d) $\text{Fe}(\text{O}^n\text{Bu})_3$
 $[\text{I}]/[\text{M}] = 1/1000$; $T = 130^\circ\text{C}$; $t = 48 \text{ h}$

文献中鲜见关于铁化合物与其它有机金属化合物引发或催化交酯聚合的聚合产物的分子量分布的比较.在本研究聚合条件下,以 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 为

引发剂($[I]/[M] = 1/8000$)合成的 PDLLA 的分子量分布为 1.49,而以醇铁为引发剂合成的 PDLLA 和 PLLA 的分子量分布都比它宽.

2.3 醇铁引发交酯开环聚合过程中的消旋化作用和立体选择性

2.3.1 聚合过程中的消旋化作用 以 $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ 引发 L -LA 聚合所得产物的同核去偶 ^1H -NMR 谱如图 2 所示,图中只在 $\delta = 5.17$ 处呈现很强的单峰.实

际上 4 种醇铁在 130°C 引发 L -LA 开环聚合 72 h 得到的产物在该处都只出现单峰.聚合过程中如发生消旋化作用,聚合物的分子链将会出现多种不同的立构序列,它们的存在会在试样的次甲基质子同核去偶 ^1H -NMR 谱中产生的多种化学位移的峰值^[18,19].上述结果说明该聚合物链是完全左旋等规的,4 个醇铁化合物在 130°C 引发 L -LA 开环聚合都不会引起聚合产物的消旋化.

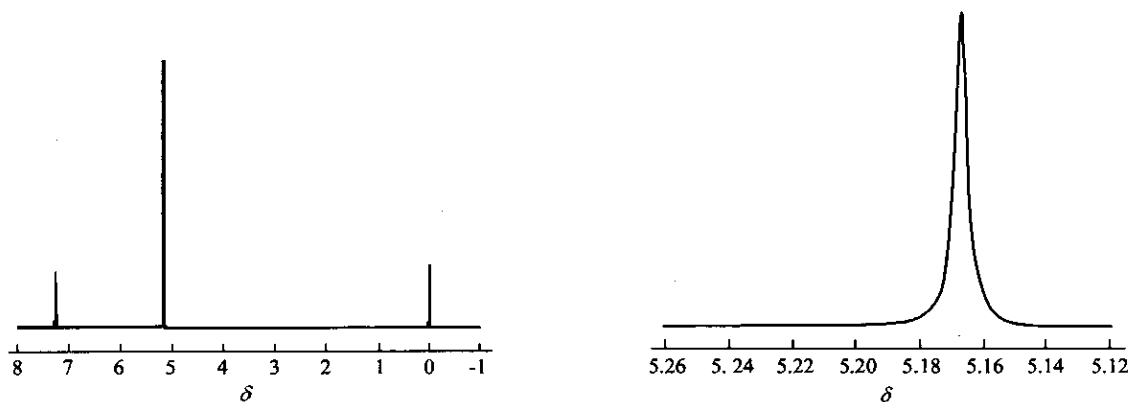


Fig. 2 The homonuclear-decoupled methine ^1H -NMR spectra of PLLA synthesized at 130°C for 72 h using $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ as initiator

2.3.2 醇铁对丙交酯开环聚合的立构选择性

有关研究^[20~23]表明,PLA 分子链中不同立构序列的化学位移在 ^{13}C -NMR 谱中有较好的分辨,其中又以四元立构序列中的次甲基碳和六元立构序列中的羰基碳最为敏感. PLA 分子链中相邻立构单元的组合以 i 和 s 来表示, i 表示相邻的两个立构中心成等规关系, s 表示相邻的两个立构中心成间规关系.图 3 是以醇铁引发 D, L -LA 开环聚合所得产物的 ^{13}C -NMR 谱,根据文献^[21~23]归属的立构序列如图所示,试样的聚合条件及不同序列的相对积分强度列于表 3.

假设在聚合过程中 D, L -LA 随机加成,则发生等规和间规加成的概率 P_i 都为 0.5.根据成对方式的 Bernoullian 统计,当 $P_i = 0.5$ 时,图 3 中各立构序列的 Bernoullian 统计为^[22,23] $D = 0.25, E = 0.75; A = 0.375, B = 0.5, C = 0.125$.虽然 ^{13}C -NMR

谱中相关共振吸收的不完全分辨会给积分强度带来一定误差,但总的来说,表 3 所列的各立构序列的相对积分强度与 $P_i = 0.5$ 的 Bernoullian 统计值相比有明显的差别,说明醇铁引发 D, L -LA 的加成反应不是完全随机的,存在一定程度的立构选择性.在已有的报道中,只有以乙酰丙酮铝 $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ 为引发剂合成的 PDLLA 分子链符合 Bernoullian 统计^[22],在聚合过程中 D, L -LA 是完全随机加成的.根据 Coudane 等^[24]和 Kasperczyk^[25]提出的概率 P_i 的统计方法和 4 元立构序列 $isii$ 的相对积分强度计算,4 个醇盐引发 D, L -LA 开环聚合的 PDLLA 的 P_i 都大于 0.5,见表 3.虽然由于 ^{13}C -NMR 谱的不完全分辨导致醇盐配体体积对结果的规律性影响不明显,但仍表明它们对 D, L -LA 开环聚合有一定的等规加成选择性,这与以 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 为引发剂所得的结果^[22]相反.

Table 3 Intensities of different tetrad and hexad stereosequences measured in ^{13}C -NMR spectra of PDLLAs using ferric alkoxides as initiators*

Initiator	M_w/M_n	Tetrad			Hexad			P_i	$T_1(\%)$	$T_2(\%)$
		$D(isi)$	E	iss	A	B	C			
$\text{Fe}(\text{OEt})_3$	1.61	0.22	0.69	0.09	0.26	0.61	0.14	0.56	24	68
$\text{Fe}(\text{O}^n\text{Pr})_3$	1.68	0.19	0.77	0.04	0.40	0.48	0.12	0.72	48	32
$\text{Fe}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	1.73	0.23	0.67	0.10	0.24	0.58	0.14	0.54	16	80
$\text{Fe}(\text{O}^n\text{Bu})_3$	1.91	0.18	0.74	0.08	0.20	0.51	0.09	0.64	56	64

* Polymerization in bulk at 130°C for 48 h with $[I]/[M] = 1.0 \times 10^{-3}$

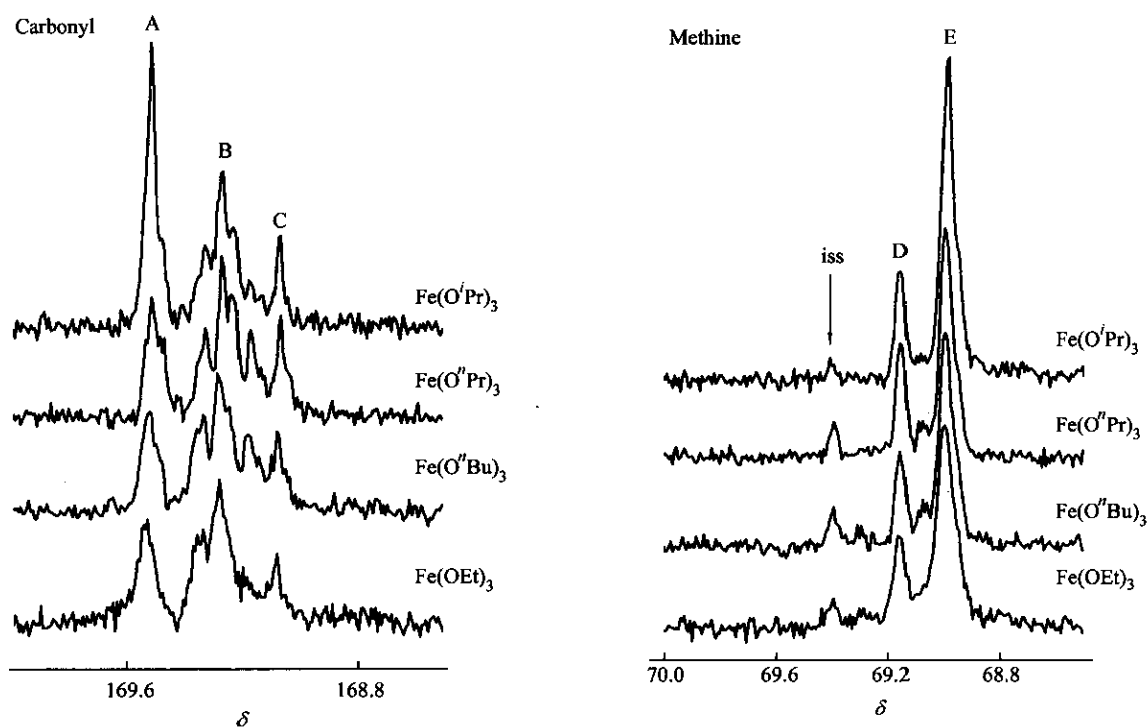


Fig. 3 Expanded regions of carbonyl and methine carbon atoms in ^{13}C -NMR spectra of PDLLAs obtained using ferric alkoxides as initiators
Where A ($\delta 169.45 \sim 169.6$) = iiiii + iiiis + siiii + siis sequences; B ($\delta 169.2 \sim 169.4$) = iiisi + iisii + sisii + sisis + isiii sequences; C ($\delta 169.05 \sim 169.15$) = isisi sequences; D = isi sequences; E = iiii + iis + sii + sis sequences

2.4 聚合过程中的酯交换作用

2.4.1 聚合产物的激光飞行质谱 (MALDI-TOF MS) 分析

MALDI-TOF MS 能分辨聚合物中每一分子的质量, 为聚合物的结构分析和端基分析提供了一个有效手段^[16, 17, 26]. 图 4 是以 $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 为引发剂合成的 PDLLA 的 MALDI-TOF MS 谱图, 产物经 1 mol/L 盐酸处理, 并对试样进行了 Na、K 阳离子化. 谱图中呈现了一系列由不同聚合度分子链产生的分子离子峰, 以乳酸基 (La) 为重复结构单元表征的聚合度相差 1 的 PDLLA 质谱峰都可被清楚的分辨, m/z 值显示两值间的质量差为 72, 符合乳酸基的质量数. 局部放大的质谱峰和数据显示, 在强度最大的一组离子峰 (m/z : 2833.7, 2905.6, 2977.5, 3049.6) 的右侧, 相邻存在另一组质量增大了 16 的离子峰 (m/z : 2849.7, 2922.1, 2993.7, 3065.4), 由此可推测, 这两组离子峰分别为 PDLLA 加 $\text{Na}([m + \text{Na}]^+)$ 和加 $\text{K}([m + \text{K}]^+)$ 的系列离子峰. 由此计算聚合物分子链端基的质量数都为 73, 表明聚合物分子链的端基为丁氧基, 丁醇铁的配体以端基的形式与聚合物的分子链相链接, 提示链增长是按配位-插入机理进行的 (将在另文讨论). PDLLA 质谱峰质量差为 72, 等于二分之一一个丙交酯的单体单元的质量数, 这表明在

聚合过程中发生了分子间的酯交换反应. 同文献报道^[17, 26] 的结果相比, 谱图中没有出现由分子内酯交换反应产生的环状低聚物的分子离子峰, 表明丁醇铁在 130℃ 下反应 48 h 只发生了分子间的酯交换反应, 没有发生分子内的酯交换反应, 这与以铝盐、镧和钇的醇盐不同^[16, 17, 26].

2.4.2 ^{13}C -NMR 谱的定量分析

如图 3 所示, 4 个醇铁化合物引发 *D, L*-LA 开环聚合所得的 PDLLA 均在 $\delta = 69.40$ 附近出现了共振吸收, 它归属为 iss 立构序列中次甲基质子的共振吸收, 而该立构序列只有在聚合过程中发生了分子间酯交换反应才会存在^[22, 24], 表明 4 种醇铁在引发 *D, L*-LA 开环聚合的过程中都发生了分子间的酯交换反应.

利用 ^{13}C -NMR 谱能定量评价发生酯交换反应的程度. Bero 等^[22] 根据只有发生酯交换反应才会出现的 iss 序列的相对积分强度为标准引入酯交换系数 T_2 :

$$T_2 = I_{\text{iss}} / I_{\text{max}}$$

式中 I_{iss} 是实验测得的 iss 序列在四元序列中的相对积分强度即它的序列分布, I_{max} 是发生最大程度酯交换反应 (分子链完全发生酯交换) iss 序列的

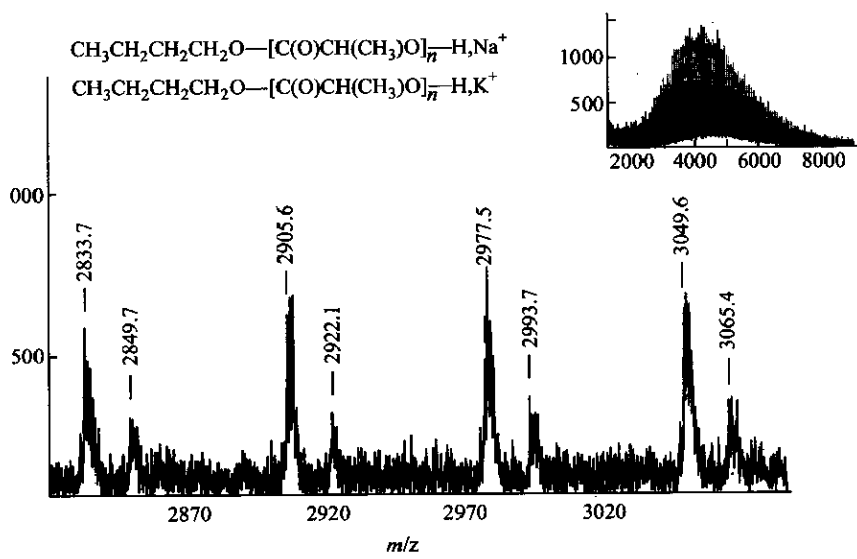


Fig. 4 MALDI-TOF spectrum of a [I]/[M](1:20) PDLLA sample using $\text{Fe}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ as initiator
 $\text{Mass}(m/z) = (M_{\text{BuOH}} - 1) + nM_{\text{Ia}} + M_{\text{Na}}^+$ or $\text{Mass}(m/z) = (M_{\text{BuOH}} - 1) + nM_{\text{Ia}} + M_{\text{K}}^+$
(Where $M_{\text{BuOH}} = 74$, $M_{\text{Ia}} = 72$, $M_{\text{Na}}^+ = 23$, $M_{\text{K}}^+ = 39$)

相对积分强度,根据 Bernoullian 统计的单个加成方式计算 $I_{\text{max}} = 0.125$.

根据 Bernoulli 统计,如果分子链完全发生酯交换反应,isi 立构序列的相对积分强度为 0.25,如果分子链完全不发生酯交换反应,isi 立构序列的相对积分强度为 0.125,即随着酯交换程度的增长,isi 立构序列的相对积分强度从 0.125 增到 0.25.Coudane 等^[24]根据发生酯交换反应后 isi 立构序列的这一相对积分强度的变化提出了另一个酯交换程度评价标准酯交换系数 T_1 :

$$T_1 = [(I_{\text{isi}(0)} - I_{\text{isi}}) / I_{\text{isi}(0)} - 0.125] \times 100$$

式中 $I_{\text{isi}(0)}$ 是不发生酯交换反应情况下 isi 立构序列的相对积分强度, $I_{\text{isi}(0)} = 0.25$; I_{isi} 是实验测得 isi 序列的相对积分强度,0.125 是分子链完全发生酯交换后 isi 立构序列的最大相对积分强度.

两种表征方法的结果列于表 3.从表中数据来看,虽然同样是由于 ^{13}C -NMR 谱的不完全分辨导致醇铁配体体积对结果的影响的规律性不明显,但 4 个醇铁化合物对丙交酯开环聚合的酯交换作用都较高,根据 T_1 值判断,丁醇铁具有最高的酯交换活性,这与以它为引发剂合成的 PLA 的分子量分布较宽(见表 1 和表 2)是一致的.

综上所述,在较温和的反应条件下, $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{O}^n\text{Pr})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ 对 LA 的开环聚合都有较高的引发活性;对 L -LA 的开环聚合无消旋化作用,对 D 、 L -LA 的开环聚合有一定的等规立构加成选择性; D 、 L -LA 在开环聚合的过程中有较显著的分子间酯交换反应;醇铁配体对聚合产物的分子量和分子量分布有显著影响.

REFERENCES

1 Hoppe J O, Marcelli G M A, Tainter M L. Am J Med Sci, 1955: 558 ~ 571
2 Dobrzynski P, Kasperczyk J, Janeczek H, Bero M. Polymer, 2002, 43: 2595 ~ 2601
3 Södergard A, Stolt M. Macromol Symp, 1998, 130: 393 ~ 402
4 Stolt M, Sodergard A. Macromolecules, 1999, 32: 6412 ~ 6417
5 O'Keefe B J, Monnier S M, Hillmyer M A, Tolman W B. J Am Chem Soc, 2001, 123: 339 ~ 340
6 O'Keefe B J, Breyfogle L E, Hillmyer M A, Tolman W B. J Am Chem Soc, 2002, 124: 4284 ~ 4393
7 Albertsson A C, Indra K V. Biomacromolecules, 2003, 4: 1466 ~ 1486
8 Kricheldorf H R. Chemosphere, 2001, 43: 49 ~ 54
9 Kowalski A, Libiszowski J, Duda A, Penczek S. Macromolecules, 2000, 33: 1964 ~ 1971

- 10 Penczek S, Duda A, Szymanski R, Biela T. *Macromol Symp*, 2000, 153: 1 ~ 15
- 11 Baran J, Duda A, Kowalski A, Szymanski R, Penczek S. *Macromol Symp*, 1998, 123: 93 ~ 101
- 12 Gilding D K, Reed A M. *Polymer*, 1979, 20: 1459 ~ 1464
- 13 Bradley D C, Multani R K, Wardlaw W. *J Chem Soc*, 1958: 126 ~ 129
- 14 Bradley D C, Multani R K, Wardlaw W. *J Chem Soc*, 1958: 4153 ~ 4155
- 15 Schindler A, Harper D. *J polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1979, 17(8): 2593 ~ 2599
- 16 Kowalski A, Duda A, Penczek S. *Macromolecules*, 2000, 33: 689 ~ 695
- 17 Spassky N, Simic V, Montaudo M S, Hubert-Pfalzgraf L G. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 2432 ~ 2440
- 18 Zhao Jianhao(赵剑豪), Liao Kairong(廖凯荣), Quan Daping(全大萍), Lu Zejian(卢泽俭). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis SunYatseni*. (中山大学学报(自然科学版)), 2002, 41(4): 45 ~ 48
- 19 Thakur K A M, Kean R T, Hall E S, Doscotch M A, Munson E J. *Anal Chem*, 1997, 69: 4303 ~ 4309
- 20 Thakur K A M, Kean R T, Hall E S, Kolstad J J, Lindgren T A, Doscotch M A, Siepmann J I, Munson E J. *Macromolecules*, 1997, 30: 2422 ~ 2428
- 21 Chabot F, Vert M, Chapelle S, Granger P. *Polymer*, 1983, 24: 53 ~ 59
- 22 Bero M, Kasperczyk J, Jedlinski Z. *Makromol Chem*, 1990, 191: 2287 ~ 2296
- 23 Kasperczyk J E. *Polymer*, 1999, 40: 5455 ~ 5458
- 24 Coudane J, Ustarritz-Peyret C, Schwach G, Vert M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 1651 ~ 1656
- 25 Kasperczyk J E. *Macromolecules*, 1995, 28: 3937 ~ 3940
- 26 Montaudo G, Montaudo M S, Puglisi C, Samperi F, Spassky N, LeBorgne A, Wisniewski M. *Macromolecules*, 1996, 29: 6461 ~ 6465

FERRIC ALKOXIDES-INITIATED RING-OPENING POLYMERIZATION OF LACTIDES

WANG Xiaoying, LIAO Kairong, QUAN Daping, WU Qing

(Institute of Polymer Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Ferric ethoxide, ferric *n*-propoxide, ferric *iso*-propoxide and ferric *n*-butoxide were used as initiators respectively for bulk ring-opening polymerization of lactides. The effects of initiator content and polymerization time on the polymerization were investigated. It was showed that these ferric alkoxides were efficient initiators for the ring-opening polymerization of lactides with higher than 90% of monomer conversions polymerized at 130°C for 36 h. Maximum molecular weights were achieved at 1/1000 of initiator/monomer mole ratio for the four ferric alkoxides and then decreased gradually with increasing the amount of initiator and prolonging polymerization time. Poly(*D*; *L*-lactide) and poly(*L*-lactide) with the maxium viscosity-average molecular weights (M_v) of 7.28×10^4 and 19.00×10^4 respectively were synthesized by using ferric ethoxide as initiator. It was found that the ligands of the ferric alkoxides had significant influence on the molecular weight and molecular weight distribution of the polymerization products. With increasing the volume of the ligands of the ferric alkoxides, the molecular weight decreased and the molecular weight distribution broadened. ^1H and ^{13}C -NMR analyses indicated that the ferric alkoxides studied here had no racemization on the ring-opening polymerization of *L*-lactide, but exhibited isotactic stereoselectivity addition on the ring-opening polymerization of *D*, *L*-lactide. Intermolecular tranesterification took place during polymerization of *D*, *L*-lactide for the four ferric alkoxides as evidenced by the results of MALDI-TOF MS analysis, and quantitative evaluations by ^{13}C -NMR were made for the four initiation systems. However, no regularity of ligands of the ferric alkoxides on both of isotactic stereoselectivity addition and intermolecular tranesterification was found due to incomplete resolution of the ^{13}C -NMR spectra.

Key words Ferric alkoxides, Lactide, Ring-opening polymerization, Tranesterification, Stereoadditive selectivity