

辛酸镁催化 L-丙交酯与 ϵ -己内酯共聚及其共聚物结构与性能研究*

魏志勇^{1,2} 刘 炼^{1**} 王 沛¹ 高 军¹ 齐 民²

(¹大连海事大学机电与材料工程学院 大连 116026) (²大连理工大学材料科学与工程学院 大连 116024)

摘 要 以无毒性的辛酸镁为催化剂催化 L-丙交酯和 ϵ -己内酯本体开环共聚合,制备了一系列不同单体配比的共聚物.首先用 ¹H-NMR 跟踪了共聚合单体转化率,显示 L-LA 聚合速率显著快于 ϵ -CL.用 ¹³C-NMR 分析共聚物微观结构和计算单体单元平均序列长度(L_{LL}^o 和 L_C^o),表明聚合过程中酯交换反应导致单元序列结构重新分布.随着反应进行, L_{LL}^o 急剧下降而 L_C^o 逐渐增加后稍有降低,游程数逐渐增大,共聚物无规度提高.反应初期主要是一级酯交换反应,二级酯交换反应导致的 CLC 序列结构在反应后期才观察到.由 Fineman-Ross 法计算出 L-丙交酯和 ϵ -己内酯的竞聚率分别为 $r_{LA} = 23$ 和 $r_{CL} = 0.22$,表明在聚合反应初期 L-LA 单体优先插入聚合物增长链端,形成 LL 单元长嵌段结构.共聚物组成显著影响单元序列长度,各序列长度随相应单体加入量增加而增长.二级酯交换系数($T_{II}[CLC]$)随 ϵ -CL 含量增加而增大.对于整个组成范围内,根据竞聚率计算的 L_{LL}^r 值始终要大于聚合产物的 L_{LL}^o ,而 L_C^r 计算值小于或接近 L_C^o 实验值.因此,共聚物单元序列分布随共聚物投料比和反应时间而改变,趋向于无规分布.以 DSC 和 XRD 分析了共聚物热性能和结晶性,表明共聚物结晶性与单元序列长度密切相关.所有共聚物只有一个玻璃化转变温度 T_g ,符合无规共聚物的 Fox 方程,说明所得共聚物为无规共聚物,或者说包含有相容性嵌段成分的共聚物.

关键词 聚(L-丙交酯-co- ϵ -己内酯),辛酸镁,竞聚率,酯交换,微观结构,性能

聚乳酸(PLA)和聚 ϵ -己内酯(PCL)具有良好的生物相容性、可吸收性及优良的力学性能,而且 PCL 对药物具有良好的透过性,PLA 降解速率较快,因此它们的共聚物大量作为生物医学材料应用和研究.目前常用内酯开环聚合催化剂主要是重金属有机化合物,如辛酸亚锡,但这些重金属化合物被证明具有不同程度的细胞毒性,且催化剂的去除相当困难,残留的重金属离子会随着材料在体内的降解而逐渐析出,对人体特别是对儿童发育成长产生不利的影响,因此,开发完全无毒、高效的内酯开环聚合催化剂,对提高生物可降解高分子材料的品质和使用安全性具有非常重要的意义^[1,2].

镁、锌、铁、钙等是人体必需的金属元素,参与人体代谢,具有特殊的生理功能,近年来越来越多的科研工作者转向这些生物金属化合物的研究^[3~8].镁是酶的激活剂,能稳定 DNA 和 RNA 的结构,调节细胞内流通的钙元素,防治多种疾病等^[9].因此,有关醇镁化合物、二丁基镁和格氏试剂作为内酯开环聚合的催化剂研究较多^[9~13],羧

酸镁盐如辛酸镁催化内酯开环聚合已在我们前面的报道中证实可行^[14],本文以辛酸镁催化 L-丙交酯(L-LA)和 ϵ -己内酯(ϵ -CL)本体开环共聚合,制备一系列聚(L-丙交酯-co- ϵ -己内酯)共聚物.由于共聚酯微观结构显著地影响材料的降解速率及其它性能^[15],因此,我们深入研究了不同单体组成和聚合时间下的酯交换反应及其对共聚物微观结构和性能的影响,以期达到调控和预测共聚物微观结构和性能的目的.

1 实验部分

1.1 原材料及精制

L-丙交酯(Purac Co.),使用前经乙酸乙酯重结晶两次; ϵ -己内酯(Acros Co.),用氢化钙回流后减压蒸馏备用.辛酸镁(Strem Chemical.),氯仿、乙醚和正己烷等均为分析纯,直接使用.

1.2 共聚合实验

以安瓿瓶为反应器,在无水无氧条件下进行 L-丙交酯与 ϵ -己内酯本体开环共聚反应.反应器经反复抽空、烘烤和充氮处理后,将一定量的共聚

* 2007-12-20 收稿,2008-01-21 修稿.国家自然科学基金(基金号 30470521)和国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2004AA32G110)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: lliu@newmail.dlmu.edu.cn

单体 L-丙交酯和 ε-己内酯加入,然后加入催化剂辛酸镁.将反应器置于一定温度的油浴中反应预定时间后,所得聚合物依次用氯仿溶解、酸化的乙醚/正己烷混合溶剂凝聚,然后在室温下真空干燥.测定竞聚率实验时,单体投料 L-丙交酯分数少于 50%,反应 10~30 min 后终止,控制总转化率在 10%~15% 之间,以¹H-NMR 测定共聚物组成.

1.3 表征与测试

单体转化率、共聚物组成和微观结构由核磁共振氢谱和碳谱测定,采用美国 Varian INOVA 400M NMR 核磁共振仪测定,以四甲基硅烷为内标,氘代氯仿为溶剂.聚合物分子量及分布采用英国 PL 公司 GPC-220 凝胶渗透色谱仪,四氢呋喃为淋洗液,流速 1.0 mL/min,测试温度 40℃,窄分布聚苯乙烯作标样.聚合物热性质采用瑞士 Mettler Toledo 公司 Mettler Toledo DSC 822^e 型示差扫描量热仪测定,通高纯氮气 30 mL/min,升降温速率 10 K/min,测试温度范围为 -60℃~200℃.聚合物结晶性能采用日本理学电机株式会社 Dmax-Ultima+ 型 X-射线衍射分析,Cu 靶 Kα 线(0.15418 nm),扫描范围 5°~50°.

2 结果与讨论

2.1 共聚合和竞聚率测定

首先用¹H-NMR 跟踪 L-LA 和 ε-CL 共聚合过程中单体转化率和计算共聚物组成如表 1 所示,

结果表明 L-LA 转化率远快于 ε-CL,L-LA 在 8 h 内就基本消耗完,而 ε-CL 此时转化率约 30%,基本转化需要 48 h.因此,共聚反应初期,L-丙交酯单体优先反应进入聚合物链,聚合物主要含有丙交酯嵌段结构,随着反应的进行,大部分 L-丙交酯已消耗掉,反应后期插入聚合物链的主要是 ε-CL,共聚物 L-LA 组分逐渐下降,ε-CL 组分随之增加.相应的羰基碳谱变化过程如图 1,与¹H-NMR 变化趋势一致,根据 2.2 节¹³C-NMR 分析微观结构方法计算双乳酰 LL 和己内酰 C 单元平均序列长度(L_{LL}^e 和 L_C^e),结果表明 L_{LL}^e 先急剧降低后趋缓,结合 L-LA 单体转化率,8 h 时 L-LA 单体转化率已达 95%, L_{LL}^e 仍继续大幅度降低,说明 L-LA 单体进入聚合物链后 ε-CL 聚合过程中存在与 LL 单元酯交换反应,使得 L_{LL}^e 下降.而 L_C^e 先增大而后稍有降低,是 ε-CL 单体插入聚合物链使 L_C^e 增长和聚合物链 C 单元酯交换反应使 L_C^e 降低相互竞争的结果.8 h 前没有观测到 CLC 序列共振峰,即二级酯交换系数 T_{II} 为 0,即酯交换反应主要是一级酯交换.8 h 后出现 CLC 序列共振峰,说明反应后期出现明显的二级酯交换反应,且二级酯交换系数 T_{II} 逐渐增大,因为较多的 ε-CL 单体反应进入聚合物链端后,LL 与 C 发生二级酯交换的几率增大.从表 1 中结果表明,游程数 R 值随着反应时间增加而增大,说明共聚物无规化程度随着反应进行逐渐增大.

Table 1 Copolymerization of L-LA and ε-CL at various reaction times at 130℃^a

Time(h)	F_{LA}	C_{LA+CL}	C_{LA}	C_{CL}	L_C^e	L_{LL}^e	R	T_{II}
3	0.84	0.36	0.80	0.09	1.2	11.0	16.4	ca.0
6	0.78	0.42	0.87	0.15	2.5	9.9	16.1	ca.0
8	0.65	0.56	0.95	0.32	4.0	7.0	18.2	ca.0
24	0.42	0.91	ca.1	0.85	4.1	3.3	27.0	0.18
48	0.40	0.96	ca.1	0.93	3.2	2.4	35.7	0.33

^a In bulk, mole ratio of comonomers to catalyst :100, feed mole fraction of L-LA = 0.38; F_{LA} : mole fraction of lactidyl units in copolymers; C_{LA+CL} : total conversion of the reaction; C_{LA} : conversion of L-LA; C_{CL} : conversion of ε-CL; L_C^e : average length of caproyl blocks; L_{LL}^e : average length of lactidyl blocks; R : run number = 200/($L_C^e + L_{LL}^e$); T_{II} : yield of the second mode of transesterification

由上述结果可知,L-丙交酯与 ε-己内酯共聚时聚合活性相差较大,我们测算辛酸镁作催化剂时二者的竞聚率.保持反应温度(130℃)和催化剂浓度(1 mol%) 不变,设计五组不同单体配比实验,并控制单体转化率在 10%~15%^[16].以 L-LA 作为第一单体 M_1 ,ε-CL 作为第二单体 M_2 .共聚单体竞聚率 $r_1 = k_{11}/k_{12}$ 、 $r_2 = k_{22}/k_{21}$, M_1/M_2 、 $m_1/$

m_2 分别代表单体投料比、¹H-NMR 测定的共聚物组成.在共聚单体转化率较低时,根据的 Fineman-Ross 方程^[17]:

$$\frac{m_1}{m_2} \approx \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{M_1 + r_2 M_2} \tag{1}$$

设定 $f = (M_1/M_2)$, $F = (m_1/m_2)$,则方程变为:

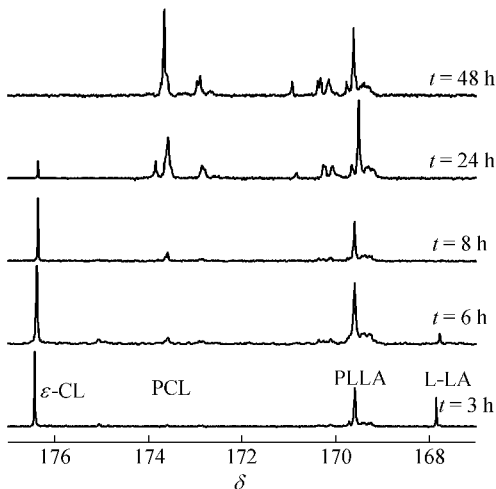


Fig. 1 CO signals in ^{13}C -NMR spectra for the reaction progress of the copolymerization of L-LA and ϵ -CL in bulk at 130°C

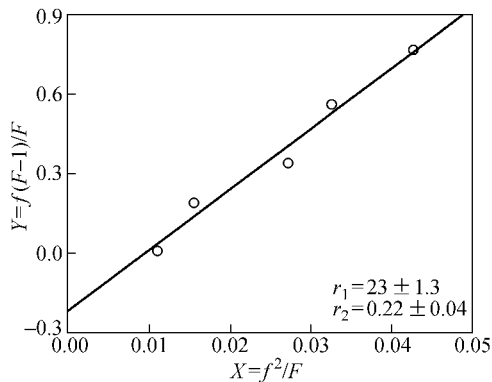


Fig. 2 Determination of the reactivity ratios of L-LA (r_{LA}) and ϵ -CL (r_{CL}) using the Fineman-Ross method

$$F = f \frac{r_1 f + 1}{r_2 + f} \quad (2)$$

重排变为以下形式：

$$\frac{f(F-1)}{F} = r_1 \frac{f^2}{F} - r_2 \quad (3)$$

以 $Y = f(F-1)/F$ 对 $X = f^2/F$ 作图如图 2 呈现良好的线性关系,计算二者竞聚率分别为 $r_{\text{LA}} = 23$ 和 $r_{\text{CL}} = 0.22$,与文献报道辛酸亚锡作催化剂测定的 $r_{\text{LA}} = 49$ 和 $r_{\text{CL}} = 0.35$ 相当^[18],虽然辛酸镁催化 L-丙交酯与 ϵ -己内酯聚合速率显著低于辛酸亚锡.

基于所得竞聚率,计算等摩尔配比时共聚单体插入聚合物链端的条件概率见表 2,为对比方便,根据文献报道 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ^[18], $\text{Al}(\text{acac})_3$ ^[19] 和 $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ^[20] 作催化剂时的竞聚率,计算条件概率值也列于表 2.结果表明不论使用何种催化剂和聚合温度,单体插入聚合物链的条件概率很相似, ϵ -CL 单体插入 L-LA 链端的概率很低,而 L-LA 单体插入 ϵ -CL 链端的概率很高.因此在反应初始阶段,L-LA 分子强烈地阻止 ϵ -CL 的插入,而只有当 L-LA 基本反应完, ϵ -CL 插入聚合反应才占主导.该竞聚率($r_{\text{LA}} > 1, r_{\text{CL}} < 1$)结果表明将形成 L-LA 单元过渡到 ϵ -CL 单元的渐变型嵌段共聚物,然而共聚过程中是否发生酯交换反应,造成单元序列结构重新分布,将在下一节讨论.

2.2 共聚物微观结构分析

为进一步考察微观结构对共聚物性能的影响

Table 2 Probability of monomer addition to the copolymer chain in the copolymerization of L-LA with ϵ -CL

Chain end	Added monomer	New chain end	P^a			
			$\text{Mg}(\text{Oct})_2$ (130°C)	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (110°C)	$\text{Al}(\text{acac})_3$ (150°C)	$\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (70°C)
~LA*	LA	~LALA*	0.96	0.98	0.98	0.95
~LA*	CL	~LACL*	0.04	0.02	0.02	0.05
~CL*	LA	~CLLA*	0.82	0.74	0.74	0.63
~CL*	CL	~CLCL*	0.18	0.26	0.22	0.37

^a $P_{11} = r_1 f_1 / (r_1 f_1 + f_2) = 1 - P_{12}$, calculated for $f_1 = f_2 = 0.5$

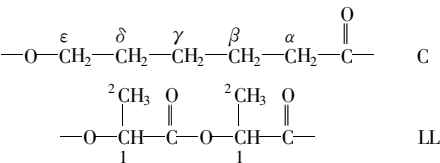
Table 3 Copolymerizations of L-LA and ϵ -CL with various feed monomer ratios catalyzed by $\text{Mg}(\text{Oct})_2$ at 130°C for 48 h^a

Sample	f_{CL}	F_{CL}	Yield	M_n	M_w/M_n	L_c^e	L_{LL}^e	R	T_{II}
A1	0.10	0.083	0.93	19 200	1.72	1.5	10.2	17.0	~ 0
A2	0.35	0.359	0.94	17 300	1.88	2.4	4.6	28.7	0.03
A3	0.55	0.545	0.97	18 500	1.98	3.1	3.1	33.3	0.13
A4	0.75	0.768	0.95	20 800	1.86	5.2	1.8	29.5	0.15
A5	0.95	0.946	0.98	21 500	1.75	12.4	1.2	14.9	0.24

^a In bulk, mole ratio of comonomers to catalyst : 100; f_{CL} : feed mole fraction of ϵ -CL; F_{CL} : mole fraction of caproyl units in copolymers; L_c^e : average length of caproyl blocks; L_{LL}^e : average length of lactidyl blocks; R : run number = $200/(L_c^e + L_{\text{LL}}^e)$; T_{II} : yield of the second mode of transesterification

响,制备了一系列不同 L-LA/ ϵ -CL 单体组成的共聚物,实验结果总结于表 3. 根据¹H-NMR 谱中 L-LA 单元上的 CH 和 ϵ -CL 上的 ϵ -CH₂ 计算共聚物 ϵ -CL 组成分数与单体 ϵ -CL 投料含量基本一致,虽然 L-LA 的竞聚率远大于 ϵ -CL, L-LA 先反应完,但反应时间比较长,单体 ϵ -CL 转化也较为彻底. 所有共聚物都有相当高的产率和较高的分子量,可以满足药物缓释载体材料要求,由于采用完全无毒性的辛酸镁作催化剂,提高了合成材料在生物医学上使用的安全性.

共聚物许多性质如热性能、结晶性主要取决于单体单元序列结构的分布. 为研究共聚物微观结构方便,定义 C 表示己内酯结构单元,LL 表示双乳酸结构单元,L 表示乳酸结构单元,其结构分别如下所示:



共聚酯的羰基碳($\delta = 175 \sim 165$)对立构序列很敏感,常用来定性分析立构序列和定量计算立构序列长度. 所得共聚物碳谱羰基局部放大图如图 3,除 C 和 LL 嵌段序列结构峰外,中间出现了许多新的序列结构峰,说明共聚过程中发生了明显地酯交换反应,导致序列结构重新分布,根据共聚物组成和参考文献[21]对上述聚合产物中序列结构的共振峰归属结果见表 4.

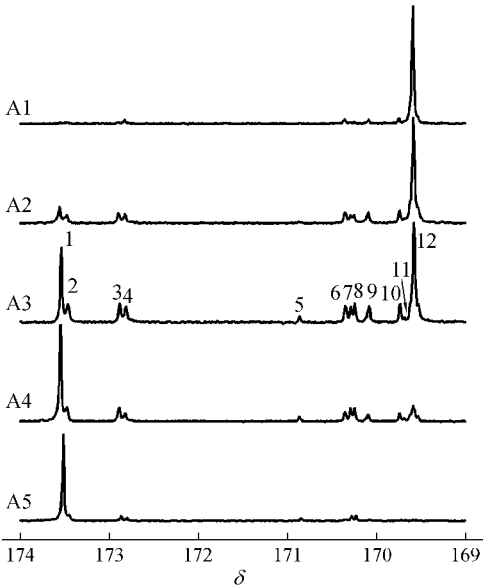


Fig. 3 CO signals in ¹³C-NMR spectra of the P(LLA-co-CL) copolymers

Table 4 Peaks assignment of carbonyl resonances in ¹³C-NMR spectra of the P(LLA-co-CL) copolymers

Peaks	δ	Sequences
1	173.54	CCC
2	173.47	LLCC
3	172.88	CCLL
4	172.81	LLCLL
5	170.87	CLC
6	170.35	LLLLC + CLLLC
7	170.29	CLLC
8	170.24	CLLC
9	170.08	CLLLL
10	169.74	LLLLC
11	169.69	CLLLC
12	169.58	CLLLL + LLLLLL

Kasperczyk 等^[19, 21, 22]在研究 L-LA 和 ϵ -CL 共聚合时提出两种酯交换模式,一级酯交换发生在 LL 单元和 C 单元或它们的多重单元之间的酯交换;二级酯交换是 LL 单元或它们的多重单元发生断裂,其结果导致形成 CLC 序列,以及 CLLL 及其它微结构中具有奇数 L 单元的序列.

从图 3 中可见,在不同组成共聚物的 L 结构单元中的酯羰基共振峰附近均可观察到 CLC 序列所对应的共振峰. 共聚物中 LL 单元的二级酯交换系数 T_{II} [CLC] 参照文献[21]按下式计算:

$$T_{II}[\text{CLC}] = [\text{CLC}]/[\text{CLC}]_R \tag{4}$$

式中 [CLC] 为共聚物中¹³C-NMR 谱中 CLC 序列的相对分数;[CLC]_R 为按伯努利统计公式计算所得共聚物中 CLC 序列的分数:

$$[\text{CLC}]_R = k^2/(k+1)^3 \tag{5}$$

式中 $k = [C]/[L]$ 是共聚物中 C 和 L 结构单元分数之比,根据共聚物¹H-NMR 谱中 C 单元上的 ϵ -CH₂ 和 L 单元上的 CH 质子共振峰的积分强度计算的.

从表 3 看到,根据式(4)计算的共聚物的 T_{II} [CLC],随聚合体系中 ϵ -CL 单体摩尔投料比增加而增大,即 ϵ -CL 含量越多,C 单元与 LL 单元发生酯交换反应几率增大,使 LL 单元断裂与 C 单元形成 CLC 序列结构的几率相应增加.

虽然羰基碳谱可以分辨四单元、五单元序列结构,但三单元计算 LL 和 C 单元平均嵌段长度足够精确,因此采用下式计算 L_{LL}^e 和 $L_C^{e[20]}$:

$$L_{LL}^e = \frac{1}{2} \left[\frac{I_{LLL} + (I_{CLL} + I_{LLC})/2}{(I_{CLL} + I_{LLC})/2 + I_{CLC}} + 1 \right] \tag{6}$$

$$L_C^e = \frac{I_{CCC} + I_{LCC}}{I_{CCL} + I_{LCL}} + 1 \tag{7}$$

其中 I 表示¹³C-NMR 测得共聚物链中相应序列结构的含量。

根据式(6)和(7)计算 LL 和 C 单元平均序列长度(L_{LL}^e 和 L_C^e)列于表 3 和图 4。结果表明,共聚物组成显著影响单元序列长度,各序列长度随相应单体加入量增加而增长。各序列平均长度变化随组成变化规律明显,可用来预测共聚产物各单元序列长度(见图 4 实线)。

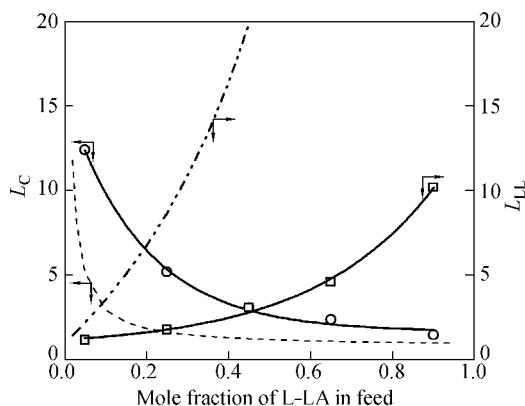


Fig. 4 Average block length as a function of L-LA in feed with theoretical (dashed curves) and experimental (dots) values

根据竞聚率和单体投料比可以计算 LL 和 C 单元的平均序列长度 L_{LL}^r 和 L_C^r 如下式^[23]：

$$L_{LL}^r = r_{LA} \frac{f_{LA}}{f_C} + 1 \quad (8)$$

$$L_C^r = r_C \frac{f_C}{f_{LA}} + 1 \quad (9)$$

L_{LL}^r 和 L_C^r 描述的是共聚初始阶段,LL 和 C 单元平均序列长度与单体投料比关系。图 4 显示各单元平均序列长度实验值(L_{LL}^e 和 L_C^e ,空心点)和理论计算值(L_{LL}^r 和 L_C^r ,虚线)对于整个组成,LL 单元的平均序列长度计算值 L_{LL}^r 始终要大于聚合产物的实验值 L_{LL}^e ,且随 L-LA 含量增加,二者相差急剧增大。对于 ε-CL 则相反, L_C^r 计算值小于或接近 L_C^e 实验值。这也说明共聚过程中酯交换反应改变了最初形成的 LL 和 C 单元序列长度和分布,使得较长的 LL 单元序列长度下降,而较短的 C 单元序列长度增加。

共聚物的无规度由聚合物链序列分布来评价,定义参数^[23]——共聚物的游程数(run number)为每 100 个单体单元中任一类型序列的平均数,计算公式为：

$$R = 200 / (L_{LL}^e + L_C^e) \quad (10)$$

根据实验测得的 L_{LL}^e 和 L_C^e 计算结果见表 3,游程数 R 先增大后减小,说明在两组分投料比相当时,共聚物的无规度最大。

2.3 共聚物热性能和结晶性分析

采用 DSC 分析共聚物的热性能如图 5,第一次加热所有共聚物都出现了熔融峰,根据共聚物组成归属为相应 PLLA 或 PCL 嵌段的晶体熔融峰。以 L-LA 为主的 A1 在 157℃ 出现明显的 PLLA 熔融峰,随着 ε-己内酯含量增多,A2 和 A3 样品熔融峰急剧下降,峰形也变得较宽,相应熔融热焓很小,特别是 A3 出现了两个熔融峰,与一般文献报道共聚物中间组分均不能结晶结果有差别^[20]。从微观结构来看,LL 和 C 平均序列长度较大,大约为 3 个重复单元,即出现了熔融峰,但在降温后第二次升温时 A2 和 A3 熔融峰消失,晶体熔融后冷却过程中不能结晶或者来不及结晶,说明 3 个单元序列长度还较短,其结晶能力还较弱。

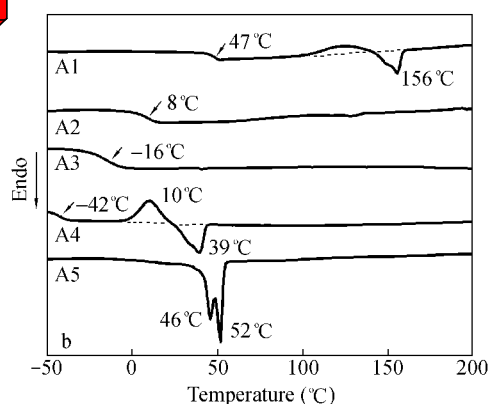
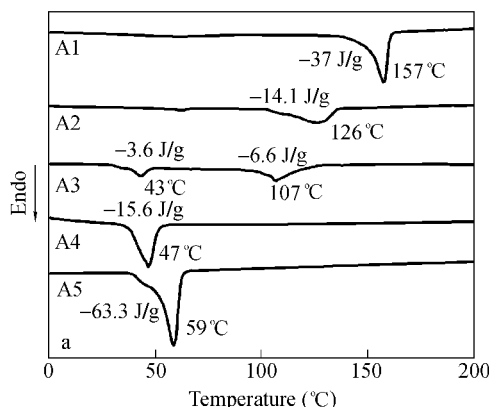


Fig. 5 First heating (a) and second heating (b) curves of the P(LLA-co-CL) copolymers

另一方面,从共聚物 XRD 分析图 6 来看,均出现了结晶衍射峰,表明所合成共聚物为结晶性聚合物,PLLA 和 PCL 为两种不同的晶型,随着 L-LA 的减少、ε-CL 的增加,由 PLLA 的衍射峰过渡

到 PCL 的衍射峰,中间组分共聚物衍射峰强度明显减弱,结晶度大大下降,与 DSC 测试结果熔融峰的变化规律一致.因此,含量较多的组分各自均能够结晶,晶型受另一组分的影响较小,但两种组分含量相当时,彼此强烈地相互影响,导致二者结晶能力急剧下降,甚至均不能结晶.

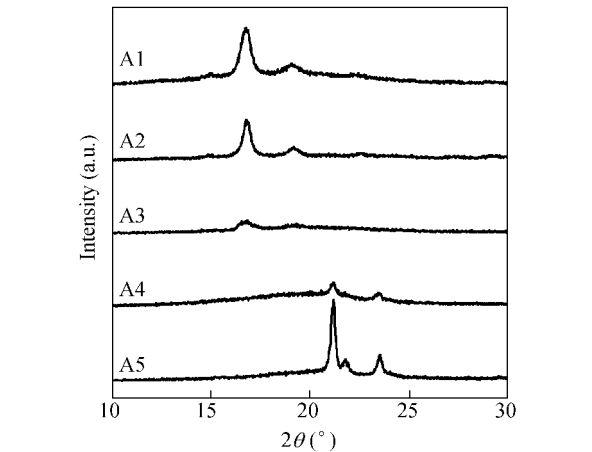


Fig. 6 XRD patterns of the P(LLA-co-CL) copolymers

对于以 ϵ -己内酯为主的样品 A4 和 A5,两次熔融曲线差别较大,相对于 PLLA 段,PCL 第二次熔点下降明显.对于 A4 第二次升温过程中出现了一个结晶放热峰,而 A5 出现双重熔融峰,与 PCL 均聚物熔融现象类似,由于分子量较大,链段较长,不同片晶厚度或折叠链数目导致熔点差异^[24].

测得均聚物 PLLA 和 PCL 熔点分别为 171℃ 和 60℃,共聚物中引入少量的 ϵ -CL,PLLA 的熔点和熔融热焓均显著降低(A1 ~ 3 样品),PLLA 结晶完善程度受 ϵ -CL 组分的影响较大,而 L-LA 组分对 PCL 熔点影响很小,而 PCL 的热焓随 L-LA 组分增加急剧下降,说明 PCL 晶体结构不受 L-LA 组分的影响,但较多含量的 L-LA 组分影响 PCL 的结晶能力,降低了其结晶度.

从第二次升温曲线中,所有共聚物只观察到一个玻璃化转变温度,应用无规共聚物的 Fox 方程:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (11)$$

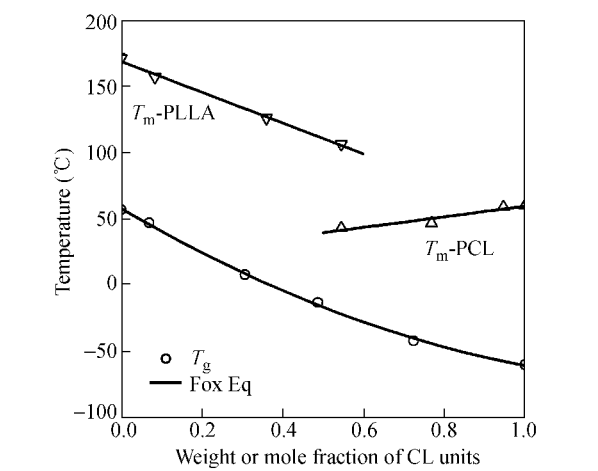


Fig. 7 Phase diagram of the P(LLA-co-CL) copolymers with experimental values of T_g and T_m

式中, T_g 为共聚物玻璃化转变温度, $T_{g1} = 55^\circ\text{C}$ (PLLA)、 $T_{g2} = -60^\circ\text{C}$ (PCL)^[20], w_1 、 w_2 为 L-LA 和 ϵ -CL 单元质量分数.

玻璃化转变温度 T_g 实验值和计算值随组成 ϵ -CL 的变化趋势如相态图 7 所示,实验值与理论值吻合得相当好,因此,所得共聚物是无规共聚物,或者说包含有相容性嵌段成分的共聚物.

把第一次升温所得共聚物 PLLA 和 PCL 嵌段熔点随 ϵ -CL 组成摩尔分数变化曲线也总结于相态图 7 中,发现共聚物熔点与各自组分呈现良好的线性关系,可用来预测各组分共聚物的熔点.

3 结论

辛酸镁对催化 L-丙交酯和 ϵ -己内酯开环聚合具有良好的催化活性,制得了一系列不同单体配比的结晶性共聚物.竞聚率结果表明将形成渐变型共聚物,微观结构分析表明共聚过程中酯交换反应,影响共聚物序列结构及分布,使得平均序列长度降低,共聚物趋向无规化,热性能和结晶性分析表明,所得共聚物为无规共聚物,或者说是包含有相容性嵌段成分的共聚物.以无毒性的辛酸镁催化剂制备脂肪族聚酯,对于提高这类医用材料的使用安全性具有重要的意义.

REFERENCES

- Okada M. Prog Polym Sci, 2002, 27: 37 ~ 133
- Gupta A P, Kumar V. Eur Polym J, 2007, 43: 4053 ~ 4074
- Zhong Z Y, Ankoné M J K, Dijkstra P J. Polym Bull, 2001, 46: 51 ~ 57
- Piao Longhai (朴龙海), Zhang Xizhao (张昕照), Chen Xuesi (陈学思). Chem J Chinese U (高等学校化学学报), 2003, 24: 346 ~ 349
- Wang X Y, Liao K R, Quan D P. Macromolecules, 2005, 38: 4611 ~ 4617
- Wang Xiaoying (王小莺), Liao Kairong (廖凯荣), Quan Daping (全大萍). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (1): 113 ~ 118
- Wang Xiaoying (王小莺), Liao Kairong (廖凯荣), Quan Daping (全大萍). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (2): 229 ~ 235
- Piao L H, Sun J R, Zhong Z Y. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 2654 ~ 2660
- Dobrzynski P, Kasperczyk J, Jelonek K. J Biomed Mater Res, 2006, 79A: 865 ~ 873
- Kricheldorf H R, Lee S R. Polymer, 1995, 36: 2995 ~ 3003
- Wu J C, Huang B H, Hsueh M L. Polymer, 2005, 46: 9784 ~ 9792
- Liu L, Wei Z Y, Gao J, Qi M. Chinese Chem Lett, 2007, 18: 744 ~ 746
- Wei Z Y, Liu L, Qi M. Eur Polym J, 2007, 43: 1210 ~ 1218
- Wei Z Y, Liu L, Gao J, Wang P, Qi M. Chinese Chem Lett, 2008, 19: 363 ~ 366
- Luo Binghong (罗丙红), Liao Kairong (廖凯荣), Quan Daping (全大萍). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (6): 803 ~ 808
- Zhang Ping (张萍), Wu Linbo (吴林波), Li Bogeng (李伯耿). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (3): 510 ~ 515
- Ying Shengkang (应圣康), Yu Fengnian (余丰年). Principle of Copolymerization (共聚原理). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1984. 163; 65 ~ 66
- Grijpma D W, Pennings A J. Polym Bull, 1991, 25: 335 ~ 341
- Kasperczyk J, Bero M. Makromol Chem, 1993, 194: 907 ~ 912
- Vanhorne P, Dubois Ph, Jerome R. Macromolecules, 1992, 25: 37 ~ 44
- Kasperczyk J, Bero M. Makromol Chem, 1991, 192: 1777 ~ 1787
- Kasperczyk J, Bero M. Makromol Chem, 1993, 194: 913 ~ 925
- Contemporary of Polymer Chemistry (当代聚合物化学), 3rd ed. Translated by Zhang Qijin (张其锦), Dong Yanming (董炎明), Zong Huijuan (崇惠娟). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2006. 227 ~ 229
- Gan Z H, Jiang B Z, Zhang J. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 961 ~ 967

STUDIES ON COPOLYMERIZATION OF L-LACTIDE WITH ϵ -CAPROLATONE CATALYZED BY MAGNESIUM OCTOATE AND THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE COPOLYMERS

WEI Zhiyong^{1,2}, LIU Lian¹, WANG Pei¹, GAO Jun¹, QI Min²

⁽¹⁾ College of Electromechanics and Materials Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026

⁽²⁾ School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Abstract Poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) P(LLA-co-CL) copolymers with various L-lactide/ ϵ -caprolactone (L-LA/ ϵ -CL) mole ratios were prepared by the ring opening copolymerization of L-LA and ϵ -CL using nontoxic magnesium octoate as a catalyst in bulk. The time-conversion curves of L-LA and ϵ -CL copolymerization were recorded by ¹H-NMR. The results showed significantly more rapid polymerization of L-LA relative to ϵ -CL. The carbonyl carbon signals in ¹³C-NMR are most sensitive to the sequence distributions of the lactidyl and caproyl units and used for calculating their average block length (L_{LL}^e and L_C^e). Two modes of transesterification occurred during the copolymerization process and played an important role in the redistribution of comonomer sequences. With polymerization progress, L_{LL}^e decreased sharply and L_C^e increased at first and then decreased gradually, as a result, the run number (R) increased gradually and the extent of randomness enhanced. The CLC sequence formed by the second mode of transesterification was observed at the end of reaction. Then, the reactivity ratios of L-LA and ϵ -CL were measured to be $r_{LA} = 23$ and $r_{CL} = 0.22$, respectively, using the Fineman-Ross method. The results ($r_{LA} > 1$ and

$r_{\text{CL}} < 1$) imply that L-lactide monomer added preferentially into the copolymer chain end in the first step of the reaction, resulting in the formation of long blocks of lactidyl unit in the polymer chain. The copolymer composition has a profound influence on the values of L_{LL}^{e} and L_{C}^{e} . Both L_{LL}^{e} and L_{C}^{e} increased as the relative proportions of their respective monomers increased. The transesterification coefficient of the second mode of lactidyl units (T_{II} [CLC]) increased as the feed mole fraction of ϵ -CL increased. In terms of the overall feed compositions, the L_{LL}^{r} values calculated from the reactivity ratio exceeded the L_{LL}^{e} values determined from the product; however, the L_{C}^{r} values were identical or shorter than the L_{C}^{e} values. Therefore, the repeat unit sequence distribution of the copolymers was varied more or less toward a random sequence distribution by variation in the comonomer feed ratio and reaction time. The thermal properties and crystallization of the copolymers were investigated by DSC and XRD. The results showed that a close relationship between copolymer crystallinity and the length of the copolymer sequences. All copolymers of L-LA and ϵ -CL exhibited a single T_{gs} determined from the second heating scan. The experimental T_{gs} were in agreement with the calculated T_{gs} values from Fox equation. It can be concluded that the copolymers are random, or comprise a mixture of compatible block copolymers.

Keywords Poly (L-lactide-co- ϵ -caprolactone), Magnesium octoate, Reactivity ratio, Transesterification, Microstructure, Properties