

乳酸-3-苯甲基-2,5-吗啉二酮共聚物的合成及共聚物组分分析*

刘 迎 魏荣卿 刘晓宁**

(南京工业大学制药与生命科学学院 南京 210009)

摘 要 以苯丙氨酸为原料合成 3-苯甲基-2,5-吗啉二酮(PMD),以辛酸亚锡为催化剂,研究 PMD 与丙交酯(LA)开环共聚得到乳酸-3-苯甲基-2,5-吗啉二酮共聚物,用 IR、¹H-NMR、DSC 对共聚物进行分析表征,表明可得到含有苯丙氨酸的聚乳酸共聚物.利用红外定量分析法替代¹H-NMR法测定共聚物中 PMD 的组分含量,以 1671.53 cm⁻¹和 870.82 cm⁻¹两波数处特征峰的吸光度比值,作标准工作曲线 $Y = 0.05567X + 0.1091$, $r = 0.9993$.比较了催化剂浓度、反应时间、温度对共聚物组分含量、共聚物特性黏数 $[\eta]$ 的影响.结果表明,低催化剂浓度条件下(0.025 mol%与 0.1 mol%),产物特性黏数 $[\eta]$ 随反应时间的延长先增加然后下降,而在高催化剂浓度(0.2 mol%)的条件下,因主链中形成了更多更稳定的酰胺键,产物特性黏数 $[\eta]$ 10 h 内维持不变,随 PMD 加入量的增多,进入共聚物中的 PMD 组分也相应地呈线性增加,但因 PMD 的开环活性低于丙交酯,所以苯丙氨酸引入聚乳酸链段中比较困难,但在低投料比条件下(< 20 mol%),升高反应温度有利于 PMD 含量的增加,同样也因为 PMD 在共聚物中组分含量的增多,苯环的稳定性使共聚物 $[\eta]$ 受催化剂浓度及温度的影响逐渐减弱.

关键词 丙交酯, 3-苯甲基-2,5-吗啉二酮, 乳酸-3-苯甲基-2,5-吗啉二酮共聚物, 红外定量, 共聚物组成分析

聚乳酸材料具有优良的生物降解性和生物相容性,特别因其降解产物的体内无毒性,使其广泛应用于与生物医药等相关的各个行业^[1,2].为更好地改善聚乳酸性质、扩大其在更多行业的应用,聚乳酸的改性工作逐渐成为当今的研究重点^[3,4].

1985 年 Feijen 等^[5]以丙氨酸为原料,制备得到 3-甲基-2,5-吗啉二酮衍生物,并使其开环自聚得到聚酯酰胺.在此基础上,人们先后利用不同的氨基酸为原料制备 2,5-吗啉二酮衍生物,或自聚或使其与 α -羟基酸形成的六元环内酯进行开环共聚得到多种共聚物^[6-8].

2,5-吗啉二酮衍生物与丙交酯进行开环共聚,即是氨基酸基团引入聚乳酸链中,通过调节氨基酸的组分含量在一定程度上改善聚乳酸的结晶性、调节聚乳酸的降解行为、提高材料的亲水性,此类共聚物材料可更好的应用于组织工程支架^[9]、药物控释载体^[10]等方面.因此利用氨基酸改性聚乳酸的工作受到越来越多的重视.常用的 α -氨基酸包括半胱氨酸^[11]、天冬氨酸^[12,13]、丝氨酸^[14]、赖氨酸^[12,15,16]等;六元环内酯包括丙交酯^[16]、乙交酯^[6,7]等,但尚鲜有含苯环结构的苯丙氨酸的改性报道.

本文选择苯丙氨酸为原料,合成相应的 3-苯甲基-2,5-吗啉二酮,并与丙交酯进行共聚,得到含有苯丙氨酸组分的聚乳酸共聚物.试在聚乳酸链中引入苯环这样的刚性结构,以提高产物的热稳定性能;且采用氨基酸作为改性单体,仍可保持共聚物优良的生物降解性能.另外,文献常利用¹H-NMR法测量共聚物含量,但此法存在分析成本高、耗时长、不方便等问题,而红外光谱不仅广泛用于结构分析,更可用于聚合物的定量分析且具有准确、方便、快捷的优点.因此本文利用红外光谱吸光度比例法测定共聚物的组分,并借此分析聚合条件对共聚物组分比例及产物 $[\eta]$ 的影响.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

苯丙氨酸(国家生化工程研究中心提供),丙交酯(LA)根据文献^[17]实验室自制,经重结晶纯化达到聚合要求;辛酸亚锡(Sn(Oct)₂)购自 Sigma 公司,其他皆为实验室常用分析纯试剂.

乌式黏度计法测纯化共聚物的特性黏数 $[\eta]$ (dL·g⁻¹),溶剂为过滤后的 CHCl₃,温度(25 ± 0.1)℃;¹H-NMR 分析采用 Bruker 公司 AVANCE

* 2008-04-24 收稿,2008-06-18 修稿.国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2007AA02Z200)和“十一·五”国家科技支撑计划(项目号 2006BAK03A06)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xiaoningliu@163.com

核磁共振谱仪测定,TMS 做内标,400 MHz,溶剂为 CDCl_3 红外分析采用美国 Thermo 公司 Nicolet 380 FT-IR 型红外光谱仪测定,溴化钾压片 差热分析测试 (DSC) 分析采用美国 Perkin Elmer 公司的 Pyris 1 型差示扫描量热仪测试,在 N_2 保护下以 20 K/min 的升温速率从 0°C 升到 120°C .

1.2 乳酸-3-苯甲基-2,5-吗啉二酮共聚物的制备及纯化

根据文献 [18] 制备 3-苯甲基-2,5-吗啉二酮

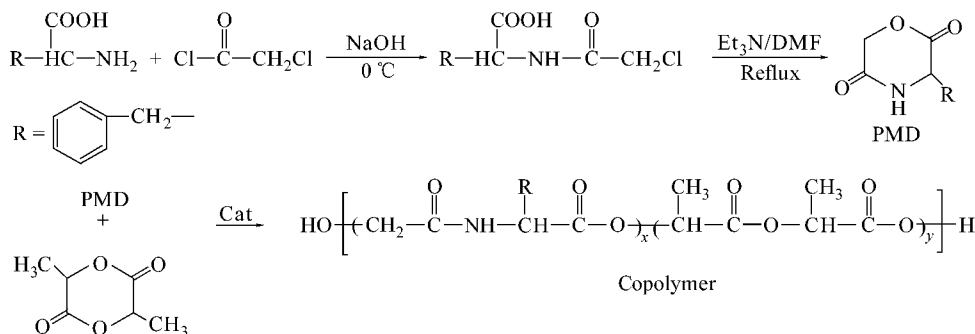


Fig. 1 Scheme 1 Synthesis route of poly(lactic acid-co-3-phenyl-2,5-morpholinedione)

1.3 共聚物组分含量测定

1.3.1 红外光谱法标准工作曲线的确定 利用红外光谱的吸光度比例法定量测定共聚物的组分含量.以 1671.53 cm^{-1} 和 870.82 cm^{-1} 波数处的吸收峰作为含有氨基酸单体的 PMD 均聚物 (PPMD) 和聚乳酸 (PLA) 的特征峰,并选择 PPMD 和 PLA 的链节摩尔比例为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5,分别混合研磨均匀,用 KBr 压片法,测定各比例下,两处特征波数处的吸光度比值,得到标准工作曲线:

$$Y = 0.05567X + 0.1091, r = 0.9993$$

其中 X 为 PPMD 的链节 PMD,即氨基酸组分摩尔百分浓度的倒数, Y 为在特定波数 870.82 、 1671.53 cm^{-1} 两处吸光度的比值.

1.3.2 共聚物组分含量测定 在测得的共聚物的红外光谱中,以 1671.53 cm^{-1} 和 870.82 cm^{-1} 两波数处特征峰的吸光度比值,根据上述标准工作曲线方程,即可求得共聚物中氨基酸组分所占的摩尔百分浓度.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的光谱分析

2.1.1 聚合物的表征 对 PMD 含量为 15.35 mol% 的共聚物的结构特征进行了红外和 $^1\text{H-NMR}$

(PMD),并用异丙醇纯化,熔点达到 $142 \sim 144^\circ\text{C}$. 5 mL 安瓿瓶中加入 0.5 g 丙交酯 (LA)、相应摩尔比例的 PMD 及一定量的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$,抽真空后封管,放入烘箱,先在 150°C 反应 10 min,待反应物熔融完全后,再在特定反应温度下进行聚合反应 (示意图 1).将产物完全溶于氯仿,5 倍体积乙醇沉淀得到膜状固体,洗涤过滤出该固体,经室温真空干燥至恒重,备分析使用.

分析.图 1 为丙交酯均聚物 (PLA),PMD 均聚物 (PPMD) 及乳酸-3-苯甲基-2,5-吗啉二酮共聚物的红外光谱图.图中,A、B 与 C 同时在 1750 cm^{-1} 附近出现羰基的特吸收峰,以及 2900 cm^{-1} 附近的烷基特征峰.但是 B 较 A 而言,在 3400 cm^{-1} 及 1671 cm^{-1} [19] 处分别出现了 N-H 伸缩峰与酰胺特征吸收峰,且 1500 、 700 cm^{-1} 附近的苯环特征峰,正是 PPMD 所特有的特征峰.同样 A 较 B 而言,在 870 cm^{-1} 附近出现 C-COO 的伸缩振动特征峰 [20],这是 LA 开环共聚反应得到的 PLA 的特征峰.而聚合物 C 同时具备以上所述 PPMD 和 PLA 的特征峰,因此表明 PMD 和 LA 发生共聚反应得到乳酸-3-苯甲基-2,5-吗啉二酮共聚物.

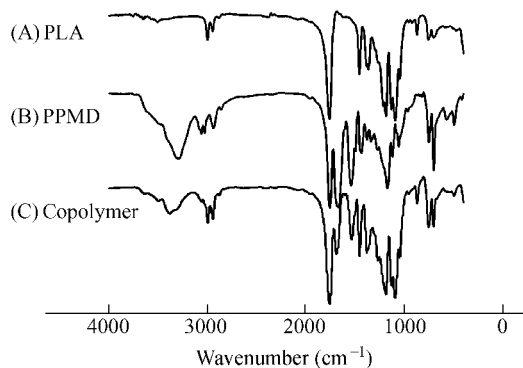


Fig. 1 IR spectra of PLA, PPMD and copolymer

图 2 为共聚物的¹H-NMR图谱,其中,δ = 1.59 ~ 1.60 (a)的两重峰和 δ = 5.08 ~ 5.18 (b)的四重峰分别为 PLA 的甲基峰(CHCH₃)和次甲基峰(CHCH₃);δ = 4.54 ~ 4.59 的三重峰为 PMD 的亚甲基峰 OCH₂CO(c),δ = 7.12 附近为 CONH(d),δ = 4.93 ~ 5.08 为 COCHNH(e),3.13 ~ 3.18 为 CH₂Ph(f),7.21 附近为 Ph 的多重峰(g),即共聚物结构如示意图 1 中所示.

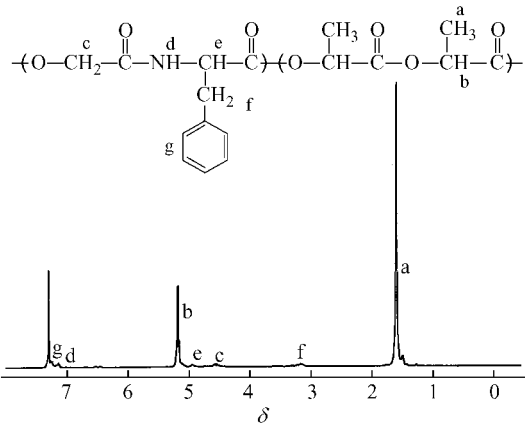


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of the copolymer

2.1.2 共聚物的 DSC 图谱 催化剂浓度为 0.1 mol%,聚合温度为 130℃ 下反应 12 h,对不同 PMD 组分含量的共聚物进行 DSC 测试,结果见表 1.可见各共聚物只有一个玻璃化温度,证明产物为共聚物,而非均聚物的混合物.

Table 1 Data of *T_g* of copolymer

Sample	PMD content(mol%) ^a	[η](dL·g ⁻¹)	<i>T_g</i> (℃)
1	2.83	1.95	65.2
2	5.12	1.48	66.9
3	15.35	0.85	67.6
4	21.91	0.51	67.0

^a Determination of the content of PMD in copolymer by IR

2.2 反应时间及催化剂浓度的确定

Sn(Oct)₂ 既是最为常用的 LA 开环聚合催化剂^[21~23],也是 PMD 单体开环聚合的有效催化剂^[18].因此选用 Sn(Oct)₂ 为共聚催化剂,PMD 的投料摩尔比约为 4%,研究催化剂浓度、时间对共聚产物特性黏数的影响(图 3).

由图 3 可见,在低催化剂浓度条件下(0.025 mol%与 0.1 mol%),产物特性黏数[η]随反应时间的延长先增加然后下降,且两者各自最大[η]基本一致(约 2.25),在此催化剂浓度范围内,催化剂浓度越大,其聚合速率越快,并可在较短的时

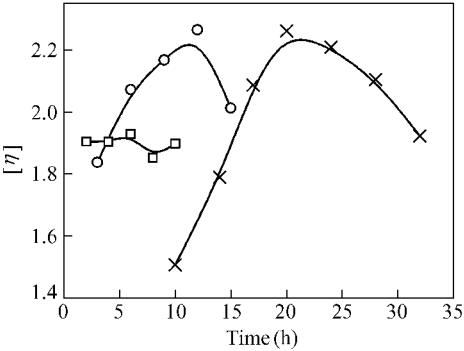


Fig. 3 Effects of catalyst content and reaction time on copolymerization
Catalyst content : × 0.025 mol% ;○ 0.1 mol% ;□ 0.2mol% ; Temperature : 130℃

间内达到最大[η]值;但继续延长反应时间,聚合物的降解速率会逐渐超过聚合速率,[η]值开始下降.因此在以上催化剂浓度范围,存在最佳的聚合时间,且较高的催化剂浓度可加快聚合速率,使其优先达到最佳聚合时间点.根据此规律,将催化剂浓度增加至 0.2 mol% 进行反应,仅聚合 2 h,[η]就达最大值,但数值不高(1.92).在反应的 2 ~ 10 h 范围内,[η]值没有明显增加或下降的现象,基本维持不变.

在低催化剂浓度(0.025 mol%与 0.1 mol%)的条件下,催化剂的增多可促进 LA 和 PMD 的开环聚合,但增加的活性中心数目使与之反应的聚合单体量减少,分子量降低.而在高催化剂浓度(0.2 mol%)的条件下,分子量这种不变化的规律,可认为是虽然 PMD 的开环聚合活性低^[5],但当催化剂浓度提高(0.2 mol%)后,促进 PMD 单体开环聚合更多地进入分子链,因主链中形成了更多、更稳定的酰胺键,使其降解活性降低,因此分子量即[η]值在 10 h 内不随时间发生明显变化.根据以上结果,本文选择如下聚合条件以获得共聚产物最大[η]值,即催化剂浓度分别为 0.1 mol%和 0.2 mol%,聚合时间相应为 12 h 和 6 h.

2.3 红外光谱法测定共聚物的组分含量

除共聚物的特性黏数外,共聚物中的组分含量也关系着聚合产物的性能,分别利用¹H-NMR法和红外法对共聚物的组分进行测定,见表 2.由结果可见,两种方法获得的测定值相对误差均在 2% 以内,证明红外光谱测定共聚物的组分含量与¹H-NMR测定方法的结果基本一致.且红外光谱法可迅速、方便、准确地测定出乳酸-3-苯甲基-2,5-

吗啉二酮共聚物的组分含量,文中选定的特定波数 1671.53 cm^{-1} 及 870.82 cm^{-1} 处的特征峰分别为 PPMD 和 PLA 特有,因此该红外定量测定法也适合其他吗啉-2,5 二酮衍生物和丙交酯形成的乳酸-吗啉二酮共聚物的组分测定。

Table 2 Accuracy of the analysis method

No.	$c_{\text{IR}}^{\text{a}}(\%)$	$c_{\text{H-NMR}}^{\text{b}}(\%)$	Relative error (%)
1	15.35	15.07	1.99
2	10.65	10.62	0.28

^a c_{IR} : Determination by standard curve; ^b $c_{\text{H-NMR}}$: Determination by $^1\text{H-NMR}$

NMR

利用红外定量法替代 $^1\text{H-NMR}$ 法进行组分测定,进一步分析 PMD 与 LA 以不同的摩尔投料比进行共聚物反应(图 4)。

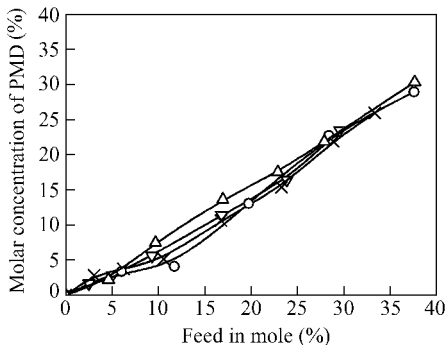


图 4 分别以 PMD 的投料摩尔浓度与共聚物中 PMD 实际的摩尔浓度为坐标,结果表明在 4 种聚合体系下 PMD 链节在共聚物中的实际含量都低于其投料含量,这是因为 PMD 的苯甲基取代基团的存在增加了吗啉环结构的稳定性,从而降低 PMD 的开环活性.当使用其它吗啉-2,5-二酮与环内酯进行共聚物时,也出现类似的实验结果^[6,24,25].关于这一原因,研究者认为,由于吗啉-2,5-二酮的反应活性会随着 3 位或 6 位取代基团数目和体积的增加而降低^[5],所以吗啉-2,5-二酮衍生物与环内酯进行开环反应时因两种反应单体开环活性的差异,影响共聚物中的组分含量,因此共聚物中吗啉-2,5-二酮衍生物的组分含量低于其实际投料量。

图 4 分别以 PMD 的投料摩尔浓度与共聚物中 PMD 实际的摩尔浓度为坐标,结果表明在 4 种聚合体系下 PMD 链节在共聚物中的实际含量都低于其投料含量,这是因为 PMD 的苯甲基取代基团的存在增加了吗啉环结构的稳定性,从而降低 PMD 的开环活性.当使用其它吗啉-2,5-二酮与环内酯进行共聚物时,也出现类似的实验结果^[6,24,25].关于这一原因,研究者认为,由于吗啉-2,5-二酮的反应活性会随着 3 位或 6 位取代基团数目和体积的增加而降低^[5],所以吗啉-2,5-二酮衍生物与环内酯进行开环反应时因两种反应单体开环活性的差异,影响共聚物中的组分含量,因此共聚物中吗啉-2,5-二酮衍生物的组分含量低于其实际投料量。

图 4 表现出的另一结果更值得注意,即在相同 PMD 投料比条件下,与催化剂浓度为 $0.1\text{ mol}\%$ 的聚合效果相比,催化剂浓度为 $0.2\text{ mol}\%$ 时,共聚物中 PMD 的实际含量要高些(约 $2\% \sim 5\%$).这证明 2.2 节中的推测,高催化剂浓度促进了 PMD 的开环活性,提高 PMD 在共聚反应中的单体转化率.另外,当催化剂浓度都为 $0.1\text{ mol}\%$,温度对 PMD 的开环活性也略有影响,PMD 的投料摩尔浓度低于 20% 时, $110 \sim 150^\circ\text{C}$ 温度范围内,温度升高略可提高 PMD 的开环活性,但投料比超过 20% 后,温度的影响可忽略。

2.4 聚合条件对共聚物组分含量与 $[\eta]$ 的影响

因吗啉环的开环活性低于丙交酯,吗啉环在共聚物中的实际含量低于投料量,所以有必要同时研究聚合条件对共聚物的 $[\eta]$ 值和实际含量的影响,以助于此类氨基酸改性聚乳酸研究的进行.本节研究了几种聚合条件下,共聚物中 PMD 组分含量对 $[\eta]$ 的影响,结果见图 5。

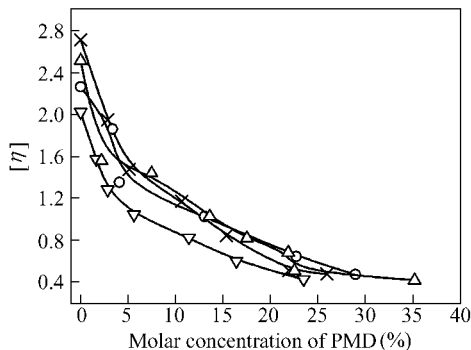


图 5 Effect of PMD molar concentration on $[\eta]$ of copolymer
Temperature (cat content): $\triangle$ 130°C ($0.2\text{ mol}\%$); ∇ 150°C ($0.1\text{ mol}\%$); $\times$ 130°C ($0.1\text{ mol}\%$); $\circ$ 110°C ($0.1\text{ mol}\%$); Determination of molar concentration of PMD by IR

由图 5 可见,不加入 PMD,即纯 LA 进行聚合反应时,当催化剂浓度同为 $0.1\text{ mol}\%$ 时,所得 LA 均聚物(PLA)的 $[\eta]$ 值 $130^\circ\text{C} > 110^\circ\text{C} > 150^\circ\text{C}$.温度低(110°C)会降低单体的开环活性,而温度高(150°C)又会氧化降解,同样会降低产物的 $[\eta]$ 值;当反应温度同为 130°C ,催化剂浓度为 $0.1\text{ mol}\%$ 时,所得 PLA 的 $[\eta]$ 值高于 $0.2\text{ mol}\%$ 条件下的均聚物 $[\eta]$ 值.这是因为随催化剂的增加,产生的聚合活性中心也随之增加,从而降低所得产物的 $[\eta]$ ^[26].

当加入 PMD 与 LA 进行共聚反应时,因 PMD 较低的开环活性,随 PMD 加入量的增多,共聚产

物的 $[\eta]$ 值随之降低,而当 PMD 的组分含量相同时,不同聚合条件下共聚物的 $[\eta]$ 值则逐渐趋至相近.其原因可能是:当 PMD 和 LA 进行反应时,由于 PMD 开环活性较低,所以苯环氨基酸引入聚乳酸链段中比较困难,但随 PMD 加入量的增多,苯环氨基酸的稳定性使其共聚物 $[\eta]$ 受催化剂浓度及温度的影响逐渐减弱.

3 结论

以苯丙氨酸衍生物 PMD 作为改性单体,可与

丙交酯共聚,得到含有苯环基团的聚乳酸共聚物.用红外定量分析法对共聚物中的组分含量进行分析,结果证实,因 PMD 低于丙交酯的开环活性,使得共聚物中 PMD 的含量低于实际投料量;又因进入共聚物中苯环基团的稳定性,可减弱催化剂浓度及温度对共聚物 $[\eta]$ 的影响.

REFERENCES

1 Ikada Y,Tsuji H. Macromol Rapid Commun,2000,21(3) 117 ~ 132
2 John M M,David P,Lawrence J B. Tissue Eng,2003,9(1) 63 ~ 70
3 Ji Bin(姬斌),Wu Linbo(吴林波). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(3) 297 ~ 302
4 Yang J Y,Yu J,Li M,Gu Z W,Feng X D. Chinese J Polym Sci,2002,20(5) 413 ~ 418
5 Helder J,Kohn F E,S to S,van den Berg J W,Feijen J. Makromol Chem Rapid Commun,1985,6 9 ~ 15
6 George J,Sakae T,Mikio M. J Polym Sci,Polym Chem,1997,35(10) 1901 ~ 1907
7 Wang D,Feng X D. Macromolecules,1997,30(19) 5688 ~ 5692
8 Liao Yong(廖勇),Chen Qiang(陈强),Li Li(李利),Zhu Caihong(朱彩虹),Shen Jian(沈健),Lin Sicong(林思聪). Materials Review(材料导报),2005,19(9) 1124 ~ 1125
9 Dragoo J L,Choi J Y,Lieberman J R,Huang J,Zuk P A,Zhang J,Hedrick M H,Benhaim P. J Orthopaed Res,2003,21(4) 622 ~ 629
10 Lips P A M,Bross R. van Heeringen M J M,Dijkstra P J,Feijen J. Polymer,2005,46(19) 7823 ~ 7833
11 Ouchi T,Seik H,Nazaki T,Ohya Y. J Polym Sci,Polym Chem,1998,36 1283 ~ 1290
12 Ohya Y,Matsunami H,Yamabe E,Ouchi T. Biomed Matr Res,2003,65A(1) 79 ~ 88
13 Ouchi T,Miyazaki H,Arimura H,Tasaka F,Hamada A,Ohya Y. J Polym Sci,Polym Chem,2002,40(9) 1218 ~ 1225
14 Ouchi T,Ohya Y. J Polym Sci,Polym Chem,2004,42(3) 453 ~ 462
15 Ouchi T,Miyazaki H,Arimura H,Tasaka F,Hamada A,Ohya Y. J Polym Sci,Polym Chem,2002,40(10) 1426 ~ 1432
16 Denise A B,Eroc Z,Peter T L,Robert L. J Am Chem Soc,1993,115(23) 11010 ~ 11011
17 Lou Ling(娄玲),Yin Jingbo(尹静波),Gao Zhantuan(高战团),Liang Qizhi(梁奇志),Dong Lisong(董丽松),Chen Xuesi(陈学思),Jing Xiabin(景遐斌). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2003,19(2) 72 ~ 75
18 Fung F N,Glowaky R C. US patent,C08g,4916209. 1987-12-23
19 Chen Yunkui(陈允魁). Infrared Absorption Spectroscopy and Its Application(红外吸收光谱法及其应用). Shanghai(上海):Shanghai Jiao Tong Universitys Press(上海交通大学出版社),1993. 69 ~ 70
20 Kister G,Cassanas G,Vert M. Polymer,1998,39(2) 267 ~ 273
21 Ray E D,Patrick R G,David E H. Adv Mater,2000,12(23) 1841 ~ 1846
22 Kricheldorf H R,Saunders I K,Boettcher C. Polymer,1995,36(6) 1253 ~ 1259
23 Grijpma W,Zondervan G J,Pennings A J. Polym Bull,1991,25 327 ~ 333
24 Guan H L,Xie Z G,Zhang P B,Deng C,Chen X S,Jing X B. Biomacromolecules,2005,6 1954 ~ 1960
25 Zhu Caihong(朱彩虹),Chen Qiang(陈强),Tian Weiwei(田伟伟),Shen Jian(沈健),Lin Sicong(林思聪). Materials Review(材料导报),2004,18(7) 96 ~ 98
26 Quan Daping(全大萍). Yuan Runzhang(袁润章),Lu Zejian(卢泽俭),Liao Kairong(廖凯荣),Wang Haihua(王海华). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),2000,17(3) 268 ~ 271

SYNTHESIS AND COMPOSITIONAL ANALYSIS OF POLY(LACTIC ACID-*co*-3-PHENYLMETHYL-2,5-MORPHOLINEDIONE)

LIU Ying, WEI Rongqing, LIU Xiaoning

(College of Life Science and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract In the first step, 3-phenylmethyl-2,5-morpholinedione (PMD) was synthesized by using phenylalanine as the raw material. In the second step, poly(lactic acid-*co*-3-phenylmethyl-2,5-morpholinedione) was prepared by ring-opening copolymerization of PMD and lactide (LA). Stannous octanoate was used as catalyst in the reaction of second step. The structure of copolymers was analyzed by IR, $^1\text{H-NMR}$ and DSC. The contents of copolymers were detected by infrared spectroscopy instead of $^1\text{H-NMR}$. Two characteristic peaks at 1671.53 cm^{-1} and 870.82 cm^{-1} were selected for PMD and PLA in IR. A standard working curve was established: $Y = 0.05567X + 0.1091$ ($r = 0.9993$), where X was the reciprocal of PMD monomer molar concentration, and Y was the absorbance ratio of PLA to PMD at their characteristic peaks. Effects of catalyst content, reaction time and temperature on the concentration of PMD and $[\eta]$ in copolymers were studied. It was found that, with prolonging of reaction time, the $[\eta]$ was first increased then decreased under the condition of low catalyst concentration. Furthermore, under the condition of high catalyst concentration, the $[\eta]$ suspended during 10 h because of the formation of amide linkage products which are more stable. The concentration of PMD in resulting copolymers increases linearly with the increase of PMD in feed. The PMD was less ring-opening reactive than LA, so it was difficult to incorporate the phenyls into the copolymer. However, under the condition of low feed ratio, the contents of PMD can increase when the temperature becomes higher. Moreover, with increasing the concentration of PMD in copolymer, the influence of catalyst content and temperature on copolymer decreased by the stability of phenyl.

Keywords Lactide, 3-Phenylmethyl-2, 5-morpholinedione, Poly(lactic acid-*co*-3-phenylmethyl-2,5-morpholinedione), Infrared quantitative analysis, Compositional analysis