

稀土化合物催化内酯开环聚合

II. 异丙氧基稀土催化 D,L-丙交酯开环聚合*

申有青 张富尧 张一峰 沈之荃

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 系统地研究了异丙氧基稀土催化 D,L-丙交酯(LA)开环聚合的规律。实验表明:在甲苯溶剂中,异丙氧基稀土对 D,L-丙交酯聚合有较高的催化活性,可获得较高的分子量($M_n = 4.0 \times 10^4$)。不同稀土元素的活性次序如下: $La > Nd > Dy > Y$ 。异丙氧基稀土催化 D,L-丙交酯聚合的合适条件为: $[LA] = 1.95 \text{ mol/l}$, $[Ln(O-i-Pr)_3] = 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 甲苯, 90°C , 聚合反应速度与单体和催化剂浓度均成一级关系, 聚合反应表现活化能为 67.7 kJ/mol 。

关键词 开环聚合, D,L-丙交酯, 异丙氧基稀土化合物

聚丙交酯(PLA), 聚己内酯及聚乙交酯等脂肪类聚酯, 由于它们在人体内无毒, 无积蓄并可以通过水解被人体吸收, 而被用于医用缝合线、人造皮肤及可降解型药物载体等, 是一类使用价值很高的生物降解高分子材料。因此, 寻求低成本的聚合方法具有重要意义。

聚丙交酯一般由逐步缩聚和开环聚合两种方法获得, 逐步缩聚法难以得到高分子量聚丙交酯, 且存在着化学计量难以调节和存留催化剂较难除去等缺点^[1], 而开环聚合可以避免上述缺点, 催化丙交酯开环聚合的离子型、配位型催化剂已有不少报道^[2,3], 在一般情况下, 配位型催化剂更易获得高分子量聚丙交酯, 如辛酸锡,^[4]四苯基锡^[5], 双金属氧联醇^[6]等, Dubois^[7]、Inoue^[8] 等研究发现, 异丙氧基铝、烷氧基卟啉铝能有效地催化丙交酯开环聚合, 并具有活性聚合的特点。

近来我们研究发现, 烷氧基稀土化合物是己内酯开环聚合的高效催化剂^[9], 在此基础上, 系统地研究了异丙氧基稀土化合物在甲苯中催化 D,L-丙交酯聚合的规律。

1 实验部分

1.1 原料

D,L-乳酸, A. R. 杭州双林化工厂产品。ZnO, A.R. 成都化学试剂厂产品。乙酸乙酯: A.R. 上海试剂一厂产品。稀土氧化物: A.R. 上海跃龙化工厂产品。甲苯: A.R. 杭州化学试剂厂产品, 在钠-二苯甲酮上回流后蒸出, 氮气保护。苯: A.R. 衢州化学工业公司, 处理同甲苯。所用其它溶剂用 CaH_2 回流蒸出, 氮气保护。

1.2 单体和催化剂的制备

* 1993-09-02 收稿; 国家自然科学基金资助课题

丙交酯按文献^[10]制备, 乙酸乙酯重结晶三次, 再经干燥处理。

无水氯化稀土 (LnCl_3) 按文献^[11]方法制备, 再按文献^[12]制得异丙氧基稀土化合物 ($\text{Ln}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$)。

1.3 聚合物的合成与表征

严格脱水, 脱氧的聚合管中, 在氮气保护下加入单体, 催化剂和溶剂后封管, 置于恒温槽中聚合。聚合结束后, 产物用少量氯仿溶解, 甲醇沉淀, 真空干燥。

聚合物的特性粘度用乌氏粘计, 于 37°C 的四氢呋喃中测得, 粘均分子量由以下公式计算得到: $[\eta] = 1.04 \times 10^{-4} M_v^{0.75}$ ^[13]

2 结果与讨论

2.1 溶剂对聚合反应的影响

溶剂对异丙氧基稀土催化丙交酯开环聚合有很大的影响, 结果如表 1 所示, 以甲苯为溶剂时, 可以获得高的转化率和分子量, 而在氯仿和四氢呋喃中, 转化率和分子量都很低, 这说明甲苯是该聚合体系的优良溶剂。可见, 极性溶剂对该聚合反应不利, 这与配位型聚合相符。

Tab. 1 Effect of solvent on the polymerization of D,L-LA

No.	Solvent	Catalyst	Conversion(%)	$M_v \times 10^{-4}$
1	Toluene	$\text{La}(\text{OiPr})_3$	85.8	3.98
2	Chloroform	$\text{La}(\text{OiPr})_3$	45.0	1.72
3	THF	$\text{La}(\text{OiPr})_3$	37.2	1.56
4	Toluene	$\text{Nd}(\text{OiPr})_3$	80.0	3.86
5	Chloroform	$\text{Nd}(\text{OiPr})_3$	38.1	1.45
6	THF	$\text{Nd}(\text{OiPr})_3$	27.2	1.23

Polymn. conditions: $[\text{Ln}(\text{OiPr})_3] = 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\text{LA/Ln} = 300$, 90°C , 21h

2.2 稀土元素的影响

考察了 D,L-丙交酯在四种异丙氧基稀土化合物的甲苯溶剂中的聚合行为, 发现它们

Tab. 2 Polymerization of D,L-LA catalyzed with different rare earth isopropoxides

Catalyst	Temp.($^\circ\text{C}$)	Polymn. Time(h)	Conversion(%)	$M_v \times 10^{-4}$
$\text{La}(\text{OiPr})_3$	90	21	87.6	4.27
	100	10	87.0	4.15
$\text{Nd}(\text{OiPr})_3$	90	21	80.0	3.98
	100	10	84.0	3.88
$\text{Dy}(\text{OiPr})_3$	90	21	75.0	3.45
	100	10	80.0	3.15
$\text{Y}(\text{OiPr})_3$	90	21	70.5	2.95
	100	10	70.5	3.32

Polymn. condition: $[\text{Ln}(\text{OiPr})_3] = 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\text{LA/Ln} = 300$, toluene

都能使丙交酯聚合(见表 2), 从表 2 中可以看出, 虽然各稀土元素的化学性质相似, 但它们催化 D,L-丙交酯聚合的活性却有差别, 在不同温度下, 转化率和分子量都依以下次序递减: $\text{La}(\text{OiPr})_3 > \text{Nd}(\text{OiPr})_3 > \text{Dy}(\text{OiPr})_3 > \text{Y}(\text{OiPr})_3$, 这与催化己内酯聚合的活性次序相同^[9].

2.3 单体/催化剂比 (LA/Ln) 的影响

不同 LA/Ln 比对转化率和分子量的影响如图 1, 2 所示, 随着 LA/Ln 比的增大, 转化率降低, 而分子量则在 LA/Ln = 300 附近出现最大值, 而且不同的稀土异丙氧基化合物呈现出相同的变化趋势. 这与烷氧基稀土催化 ϵ -CL 聚合规律相同^[9], 这主要是因为单体的高极性.

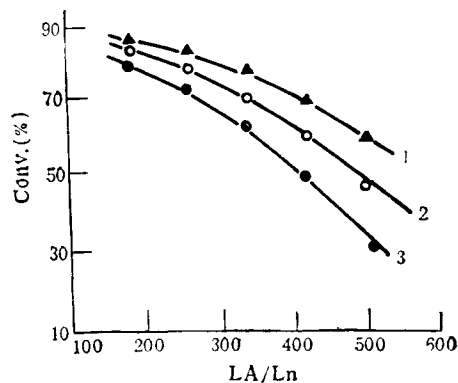


Fig. 1 Effect of LA/Ln molar ratio on conversion of LA

Polymn. conditions: $[\text{Ln}(\text{OiPr})_3] = 6.5 \times 10^{-3}$ mol/l, 90°C, 21hr, toluene
1-La, 2-Nd, 3-Y

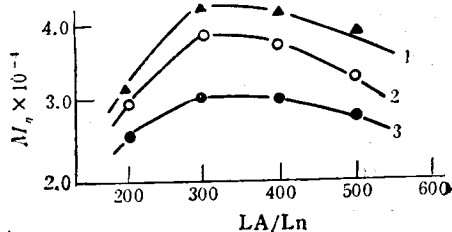


Fig. 2 Effect of LA/Ln molar ratio on the molecular weight (M_n) of PLA

Conditions are the same as in Fig. 1
1-La, 2-Nd, 3-Y

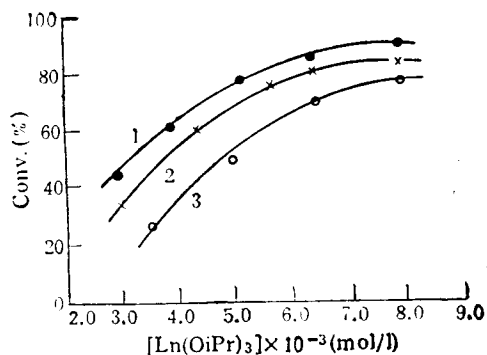


Fig. 3 Effect of catalyst concentration $[\text{Ln}]$ on the conversion of LA

Polymn. conditions: $[\text{LA}] = 1.95$ mol/l, other conditions are the same as Fig. 1
1-La, 2-Nd, 3-Y

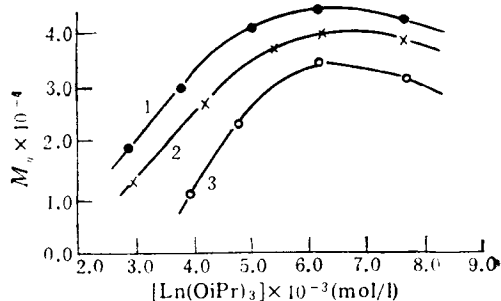


Fig. 4 Effect of catalyst concentration $[\text{Ln}]$ on the molecular weight (M_n) of PLA

Polymn. conditions are the same as in Fig. 3
1-La, 2-Nd, 3-Y

2.4 催化剂浓度的影响

催化剂对聚合的影响如图 3, 4 所示. 由图 3, 4 可见, 不同异丙氧基稀土催化剂具

有相同的规律, 随着催化剂浓度的升高, 转化率和分子量同时增大, 当催化剂浓度达到 $6.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时, 转化率基本不变, 而分子量则开始出现下降趋势。

当固定 $\text{LA/La} = 300$, 同时改变催化剂浓度和单体浓度时, 同样也可以发现催化剂浓度对聚合反应有较大的影响(见图 5), 当 $[\text{cat}] < 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时转化率和分子量较低, 当 $[\text{cat}] > 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时转化率在 80% 以上, 分子量可达 4×10^4 左右。

2.5 聚合温度的影响

聚合温度也是影响聚合反应的一个重要因素, 结果如图 6 所示。在较短的聚合时间

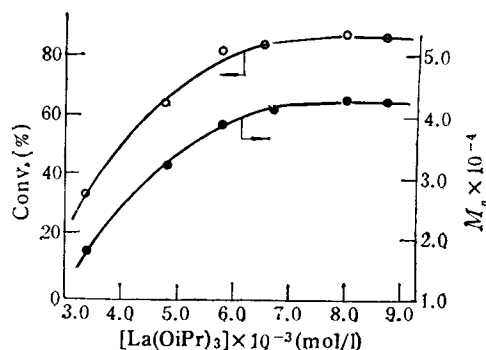


Fig. 5 Effect of concentration of catalyst on conversion of LA and molecular weight of PLA (M_n)

Polymn. conditions: $\text{LA/Ln} = 300$, 90°C , 21hr, toluene

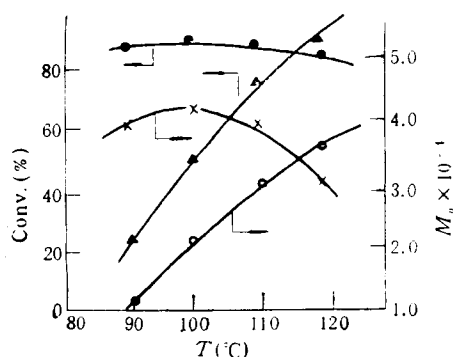


Fig. 6 Effect of polymerization temperature on conversion of D,L-LA and molecular weight (M_n) of PLA

Polym. conditions: $[\text{La}(\text{OiPr})_3] = 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\Delta, \circ$ — 2h, $\bullet, \times$ — 21h, others are the same as in Fig. 5

(2h)内, 转化率和分子量随着温度的升高而迅速增大, 而当聚合时间较长(21h)时, 转化率和分子量则随着温度的升高而略有下降, 这可能是由于在较高温度和较长聚合时间下, 加剧了分子间的酯交换反应, 生成了环状聚酯以及低聚物, 从而导致了分子量的降低, 生成的低聚物容易被甲醇溶解洗去, 转化率略有下降。

2.6 聚合时间的影响

转化率、分子量与聚合时间的关系曲线如图 7 所示, 由图 7 可以看到, 本聚合反应有诱导期, 这是因为 D, L 丙交酯需要一段时间才能溶于甲苯所造成。随后, 转化率和分子量随着时间的延长而增大, 当聚合时间为 21 小时左右出现最大值, 聚合时间进一步延长, 转化率和分子量下降, 这可能是因为反应后期, 单体浓度较低, 酯交换反应加剧的缘故。

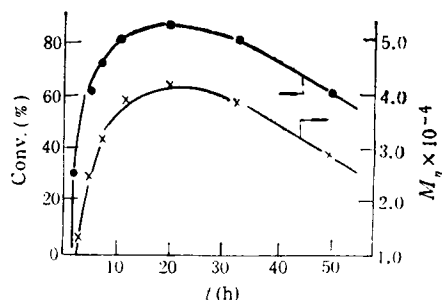


Fig. 7 The time-conversion and time- M_n curves for the polymn. of D,L-LA

Polymn. conditions: $[\text{Ln}(\text{OiPr})_3] = 6.5 \times 10^{-3} \text{ M/l}$, $\text{LA/Ln} = 300$, 90°C , toluene

综上所述,异丙氧基稀土化合物催化 D.L-丙交酯开环聚合的最佳条件为: $[LA] = 1.95 \text{ mol/l}$, $[Ln(OiPr)_3] = 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $LA/Ln = 300$, 甲苯, 90°C , 21 小时, 可见, 异丙氧基稀土是 D.L-LA 聚合的有效催化剂, 其催化活性高于辛酸亚锡类催化剂, 而与其它烷氧基金属的活性相当。

D.L-丙交酯开环聚合反应动力学及热力学:

$\ln[1/(1-p)]-t$ 关系曲线如图 8 所示, 由图可见在不同温度下, $\ln[1/(1-p)]$ 与时间 t 都呈直线关系, 这说明聚合反应与单体浓度呈一级关系. (p 为反应转化率)。

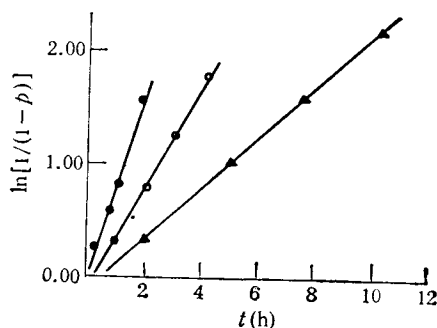


Fig. 8 Polymn. time vs. $\ln[1/(1-p)]$ curves of D.L-LA at different temperature

Polymerization conditions: $[La(OiPr)_3] = 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $LA/La = 300$, toluene

● 110°C , ○ 100°C , ▲ 90°C

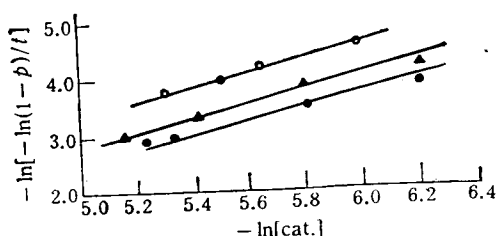


Fig. 9 Correlation of $-\ln[-\ln(1-p)/t]$ with $-\ln[\text{cat}]$

Polymn. conditions: Temp.: 90°C , others are the same as in Fig. 8

● Y, ○ La, ▲ Nd

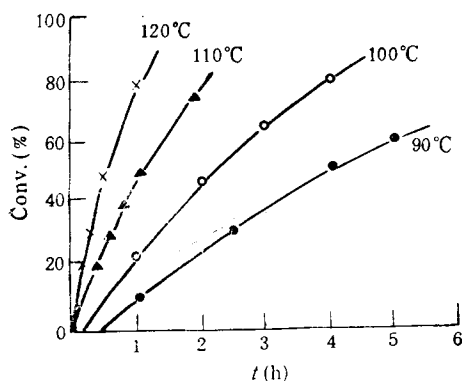


Fig. 10 Polymn. time vs. conversion at different temperature

Polymn. conditions are the same as in

Fig. 8

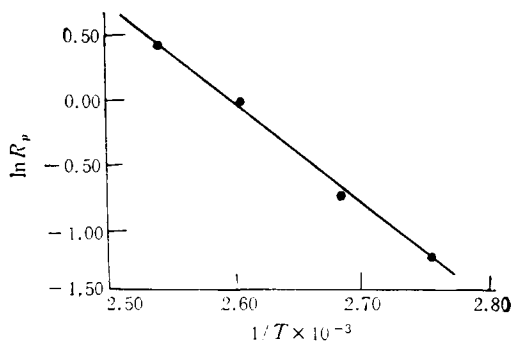


Fig. 11 Effect of polymn. temperature on polymn. rate

Polymn. conditions are the same as in the Fig. 8

$-\ln[-\ln(1-p)/t]$ 与 $-\ln[\text{cat}]$ 关系曲线如图 9 所示, 不同异丙氧基稀土都得到一直线且相互平行, 斜率为 1, 即聚合反应速度与催化剂浓度也呈一级关系, 因此, 异丙氧基稀土催化 D.L-丙交酯开环聚合的速度方程可写为: $R_p = k_p[\text{cat}][LA]$

不同温度下, $La(OiPr)_3$ 催化 D.L-丙交酯聚合的转化率-时间关系如图 10 所示, 由

图 10 可以求得不同温度下的 R_p , 以 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图得一直线 (见图 11), 求得 $\text{La}(\text{OiPr})_3$ 在甲苯溶剂中催化 D.L-LA 聚合的表现活化能为 67.7kJ/mol .

参 考 文 献

- [1] Peckham G T, Filichioni E M, In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Wiley, New York: 1967, 12: 170
- [2] Kricheldorf H R, Dunsing R. *Makromol Chem*, 1986, 187: 1611
- [3] Kricheldorf H R, Kreiser-Saunders I. *Makromol Chem*, 1990, 191: 1057
- [4] Leenslag J W, Pennings A J. *Makromol Chem*, 1987, 188: 1809
- [5] Van Dijk J A P P, Smit J A M, Kohn F E. et al. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1983, 21: 197
- [6] Kricheldorf H R, Berl M, Scharnagl N. *Macromolecules*, 1988, 21: 286
- [7] Dubois Ph, Jacobs C, Jerome R, et al. *Macromolecules*, 1991, 24: 2266
- [8] Trofimoff L, Aida T, Inoue S. *Chem Lett*, 1987, 991
- [9] 沈之荃, 申有青, 孙俊全, 等. 科学通报, 1994, 39(11): 1005
- [10] Kulkarni R K, Moore E G, Hegyeli A F, et al. *J Biomed Mater Res*, 1971, 5: 169
- [11] Taylor M D, Carter C P, *J Inorg Nucl Chem*, 1962, 24: 387
- [12] Mehrotra R C, Batwara J M. *Inorg Chem*, 1970, 9(11): 2505
- [13] Wise D L, Fellmann T D, Sanderson J E, et al. *Drug Carriers Biol Med*, 1979, 237

RING-OPENING POLYMERIZATION OF LACTONE BY RARE EARTH COMPOUNDS

II. SYNTHESIS OF POLY(D. L-LACTIDE) CATALYZED WITH RARE EARTH ISOPROPOXIDES

SHEN Youqing, ZHANG Fuyao, ZHANG Yifeng, SHEN Zhiquan

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Ring-opening polymerization of D. L-lactide (D.L-LA) have been successfully carried out by using rare earth isopropoxides as catalyst for the first time. The effects of different rare earth isopropoxides different solvents LA/Ln molar ratio time and polymerization temperature on the polymerization reaction were investigated. It was found that the catalytic activity of different rare earth isopropoxides is as follows: $\text{La} > \text{Nd} > \text{Dy} > \text{Y}$, and the optimum conditions of the ring-opening polymerization of D. L-LA were: $[\text{LA}]: 1.95\text{mol/l}$, $[\text{Ln}(\text{OiPr})_3]: 6.5 \times 10^{-3}\text{mol/l}$, 90°C , toluene. A kinetic study has shown that the polymerization is first order in both monomer and catalyst. The apparent activation energy of the polymerization of D.L-LA with $\text{La}(\text{OiPr})_3$ is 67.7KJ/mol .

Key words Ring-opening polymerization, D.L-lactide, Rare earth isopropoxides