丁二酸酐与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共催化乳酸缩聚 制备高分子量聚乳酸

雷自强 白雁斌 王寿峰

(甘肃省高分子材料重点实验室, 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070. E-mail: leizq@nwnu.edu.cn)

摘要 用丁二酸酐与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共催化含水乳酸本体缩聚, 合成分子量 60000 的聚乳酸, 合成的聚乳酸产率、纯度高, 反应时间短; 单体为含水 10%~15% 的乳酸, 价格低廉, 原料来源丰富; 聚合方法环境友好, 不使用任何共沸溶剂或有毒催化剂.

关键词 聚乳酸 本体聚合 催化聚合

聚乳酸由于其良好的机械和可控降解特性而被广泛应用于可降解塑料和医用材料方面. 自从以淀粉为原料通过发酵方法制备乳酸的方法面世以来, 将聚乳酸价格降到普通烯烃类聚合物水平已不再是梦想. 随着石油储量的告罄, 聚乳酸这一环境友好、原料可再生的聚合物引起了人们极大的关注. 通常, 聚乳酸由丙交酯的开环聚合制备^[1~3], 但由于丙交酯合成成本高, 导致聚乳酸价格昂贵, 限制了这一环境友好高分子的大规模推广使用. 含水 10%~20% 的乳酸便宜易得, 这就使得人们开始把目光投向含水乳酸的直接缩聚. 起初人们一致认为: 由于乳酸、水、聚酯和丙交酯之间的平衡阻止了反应很难向聚合的方向进行, 从而得不到性能好的高分子量的聚乳酸. 经过许多化学工作者的不懈努力, 近年来, 人们开始接受乳酸也能脱水缩聚制备高分子量聚乳酸这一观点. Ajioka 等人^[4]以乳酸为原料, 二价锡化合物为催化剂, 使用溶剂共沸除水的方法得到分子量高达 300000 (凝胶渗透色谱GPC) 的聚乳酸. 但其反应时间长, 大量使用共沸溶剂导致高聚物提纯的复杂化和产物成本的提高. 金属醇盐与二价锡化合物结合也可以在短时间内催化合成高分子量的聚乳酸^[5]. Moon 等人^[6]用质子酸活化的二价锡化合物为催化剂, 成功地通过乳酸直接熔融缩聚得到高分子量的聚乳酸. 这种二元的催化体系在缩聚反应中很有效, 没有严重的消旋化和颜色变化, 分子量可达 100000 (GPC). 然而, 本方法的缺陷在于: (1) 大量强质子酸如苯磺酸的使用会严重污染环境和腐蚀设备; (2) 产物中的强酸不易除去; (3) 制备产率最高只达到 60%. 汪朝阳等人^[7]用占单体含量为 0.5% (质量分数) 的锡为催化剂, 通过乳酸熔融缩聚, 在 10 小时内合成分子量为 10000 (黏度法) 的聚乳酸. 反应时间较短, 但分子量

较低. 除了以上几种方法以外, 由乳酸直接聚合制备聚乳酸的研究还有许多报道, 但分子量均在 500~8000 之间. 我们发现, 用丁二酸酐与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共催化乳酸本体缩聚, 结果在短时间生成分子量超过 60000 的聚乳酸.

在 50 mL 三口烧瓶中加入 20 mL 85%~90% 的乳酸溶液, 然后将一定量的丁二酸酐和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到反应容器中 (详见表 1), 在持续减压, 180 °C 油浴中磁力搅拌反应 10 h. 冷却后用丙酮溶解, 然后用乙醇沉淀, 再用蒸馏水重沉淀, 得到白色粉末状固体聚合物. 结果见表 1.

表 1 丁二酸酐用量对乳酸聚合的影响^{a)}

序号	丁二酸酐(质量分数)	纯产率/粗产率(%)	黏均分子量 ($\times 10^4$)
1	0	/47	0.6
2	0.005	67/58	5.2
3	0.01	75.2/60.5	5.3
4	0.035	80/81.4	5.3
5	0.07	68.6/63.8	6.2
6	0.14	78.6/76.2	5.1
7	0.28	61.9/61.0	4.9
8	0.56	68.6/33.8	4.9

a) 反应条件: 180 °C, 10 h, 0.085 MPa, 0.12 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 聚乳酸黏均分子量(M_v)按照下列公式计算^[8]: $[\eta] = 1.25 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.717}$

从表 1 可以得出, 该催化体系的最佳反应条件为: 丁二酸酐为单体乳酸质量的 0.07%, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为单体质量的 0.6%, 反应温度为 180 °C, 压力为 0.085 MPa, 反应时间 10 h.

图 1 为所得聚乳酸的红外谱图. 谱图显示, 在 1760 和 1090 cm^{-1} 出现—COO—和—O—的吸收峰, 在 2850 和 3050 cm^{-1} 分别出现—CH₂—, —CH₃—的吸收峰. 羧酸羟基特征吸收峰消失.

图1 丁二酸酐- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 催化聚合 P(D,L)LA ($M_v = 5.3 \times 10^4$) 的红外谱图

图2为所得聚合物的 ^1H NMR谱图。图中显示,在 $\delta 5.15$ 出现次甲基质子信号,在 $\delta 1.55$ 出现甲基质子信号。在 $\delta 4.4$ 处有烷氧基碳上甲基的质子信号,羧酸中羟基质子信号消失。图3和图4为不同分子量聚合物的TG/DTA谱图,从图中可以看出,随聚合物分子量的增加,聚合物的玻璃化温度、熔融温度及热降解温度稍有升高,但变化不大。

本文用丁二酸酐与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共催化乳酸本体缩聚,合成60000的聚乳酸,合成的聚乳酸产率、纯度高;反应时间短;单体为含水10%~15%的乳酸,价

图2 丁二酸酐- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 催化聚合 PLA ($M_v = 5.3 \times 10^4$) 的 ^1H NMR谱图

图3 丁二酸酐- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 催化聚合不同分子量 P(D,L)LA 的TG曲线

1, $M_v = 6.2 \times 10^4$; 2, $M_v = 5.6 \times 10^4$; 3, $M_v = 5.6 \times 10^4$; 4, $M_v = 5.0 \times 10^4$

图4 丁二酸酐- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 催化聚合不同分子量 P(D,L)LA 的DTA曲线

1, $M_v = 6.2 \times 10^4$; 2, $M_v = 5.6 \times 10^4$; 3, $M_v = 5.6 \times 10^4$; 4, $M_v = 5.0 \times 10^4$

格低廉,原料来源丰富;聚合方法环境友好,不使用任何共沸溶剂或有毒催化剂。

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号:20174031和20474052)。

参 考 文 献

- Hormnirun P, Marshall E L, Gibson V C, et al. Remarkable stereocontrol in the polymerization of racemic lactide using aluminum initiators supported by tetradentate aminophenoxide ligands. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2688~2689 [DOI]
- Ovitt T M, Coates G W. Stereochemistry of lactide polymerization with chiral catalysts: New opportunities for stereocontrol using polymer exchange mechanisms. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 1316~1326 [DOI]
- Cheng M, Attygalle A B, Lobkovsky E B, et al. Single-site catalysts for ring-opening polymerization: Synthesis of heterotactic poly(lactic acid) from rac-lactide. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11583~11584 [DOI]
- Ajioka M, Enomoto K, Suzuki K, et al. Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. *Bull Chem Soc, Jpn*, 1995, 68: 2125~2131
- Moon S I, Kimura Y. Melt polycondensation of L-lactic acid to poly(L-lactic acid) with $\text{Sn}(\text{O}i\text{Pr})_2$ catalysts combined with various metal alkoxides. *Polym Int*, 2003, 52: 299~303 [DOI]
- Moon S I, Lee C W, Miyamoto M, et al. Melt polycondensation of L-lactic acid with $\text{Sn}(\text{O}i\text{Pr})_2$ catalysts activated by various proton acids: a direct manufacturing route to high molecular weight poly(L-lactic acid). *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 1673~1679 [DOI]
- Wang Z Y, Zhao Y M, Mai H Z, et al. Study on the direct synthesis of polylactic acid through melt polycondensation. *Synth Fibre*, 2002, 31(2): 11~13
- Kricheldorf H R, Lee S R, Bush S. Polylactones 36. macrocyclic polymerization of lactides with cyclic Bu_2Sn initiators derived from 1,2-ethanediol, 2-mercaptoethanol, and 1,2-dimercaptoethane. *Macromolecules*, 1996, 29: 1375~1381 [DOI]

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/972005-1208> (2005-07-28 收稿, 2005-09-12 收修改稿)