

基于 PLA 制备的高分子化学理论与实践的有机结合

朱久进¹, 李 刚²

(1. 重庆理工大学化学化工学院, 重庆 400054; 2. 重庆理工大学计算机科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要: 高分子化学课程以基本概念、聚合原理和基本聚合方法为主, 按照聚合机理分为逐步聚合、自由基聚合、自由基共聚合、离子聚合和配位聚合。为避免课程理论教学过于空洞和抽象, 作者以科研中乳酸为原料制备聚乳酸的合成过程为例, 结合课程教学中聚合反应的基本原理, 探讨了线性缩聚反应、阳离子开环聚合反应、阴离子开环聚合反应、配位聚合反应等反应机理, 将理论教学与科研工作、生产实际相结合, 使教与学达到双赢。

关键词: 高分子化学; 理论教学; 理论与实践; 探讨

《高分子化学》是建立在有机、物化、生化、物理学和力学等学科基础上逐渐发展而成的一门新兴学科, 是继“四大化学”后又被称为“第五大化学”。课程主要讲授高分子化合物的聚合原理和方法, 包括逐步聚合、自由基聚合、自由基共聚合、离子型聚合与配位聚合、聚合物化学反应等。为了让学生真切感受学科的发展和科技进步在人类生活中的作用, 结合自己的科研工作, 笔者将国内外商业化的生物可降解高分子材料聚乳酸的制备为例, 探讨了线型缩聚反应、离子型聚合反应及配位聚合反应的基本原理在实际工业生产中的指导作用, 让学生既能理解高分子化学的基本概念、基本原理, 又能真切感受学习该课程的实用性和重要性, 实现书本知识和生产实践的有机结合。

1 线型缩聚反应的基本原理

聚合反应按反应机理分为逐步聚合和链式聚合两大类, 逐步聚合包括缩聚反应、逐步加聚反应、氧化偶联聚合、加成缩合聚合、分解缩聚等。缩聚反应是最重要, 也是最典型的逐步聚合反应, 在分子聚合反应中占有重要地位, 日常生活中常用的聚合物如由苯酚和甲醛缩聚而成的酚醛树脂、由含有氨基的化合物与醛类缩聚得到的氨基树脂、由己二胺和己二酸缩聚或者由己内酰胺开环聚合而成的聚酰胺、由对羟基苯甲酸/聚对苯二甲酸乙二酯/香草酸三元共缩聚得到的液晶共聚酯等都是通过缩聚反应制备^[1~3]。线型缩聚反应是缩聚反应类型之一, 是指参加反应的单体都含有两个官能团, 反应中形成的大分子向两个方向增长, 得到线型缩聚物的反应。作为线型缩聚反应的单体须具备两个基本条件: (1) 带有两个不同或相同的官能团; (2) 两种官能团之间或者与别的官能团之间可以进行化学反应并生成稳定的共价键。其中只有一种单体参与的缩聚反应, 为均缩聚反应。乳酸(α -羟基丙酸)分子中含有一个—OH 和—COOH, 这种单体的羟基和羧基之间可连续、重复进行缩合反应, 是一种标准的均缩聚反应。反应原理如图 1 所示。

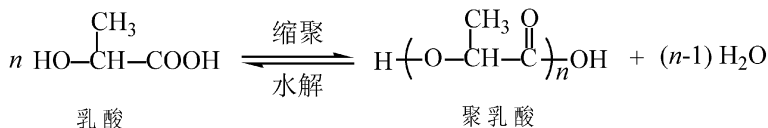


图 1 乳酸的缩聚

Figure 1 Polycondensation of lactic acid

可见聚乳酸可以通过乳酸直接缩聚而得, 且直接缩聚, 一步完成, 操作简单。

收稿: 2013-01-25; 修回: 2013-05-16;

基金项目: 本文得到重庆理工大学化学工程与技术潜力学科专项经费的资助; 重庆理工大学高等教育研究项目(20120036);

作者简介: 朱久进(1967—), 女, 博士, 副教授, 主要从事有机合成、高分子合成研究, E-mail: zhujujin@163.com.

2 问题的提出

纵观国内外聚乳酸的合成,尤其是医用聚乳酸材料的制备几乎都未采用直接缩聚法,为什么呢?在课堂教学中,将线型缩聚反应的基本理论知识讲解后,和学生一起探讨乳酸的直接缩聚反应。乳酸缩聚反应达平衡时,体系中所有聚乳酸同系物(其中含单体)的平均聚合度 $\bar{X}_n$ 与平衡常数 K 、反应程度 p 及体系中副产物水的含量 n_w 之间的关系式

$$\bar{X}_n = \sqrt{\frac{K}{pn_w}}$$

由于反应体系中有水,为得到高分子量聚乳酸,缩聚反应必须在敞开体系中进行,同时需加热、减压、通惰性气体等方法以促进小分子水不断从反应器中排出,使残留在反应体系中小分子尽可能少。实际上,在反应后期,体系粘度急剧上升,水的去除较为困难。而高温也将导致乳酸分子中羟基氧化,在适当温度时,一分子乳酸中的羟基与另一分子乳酸中的羧基两两失水生成稳定的六元环状化合物丙交酯,导致分子之间的线型聚合反应难以进行,因此体系中既有乳酸、水、聚酯也有六元环交酯。成环与缩聚是一对竞争反应,也是一个热力学平衡过程,与反应条件有关^[4~5]。

可见由乳酸直接缩合制备聚乳酸,尽管方法简单、便宜,但体系中存在着游离酸、水、聚酯及丙交酯的平衡,高分子量聚乳酸,尤其是医用聚乳酸基本上是由丙交酯开环制备,即首先是乳酸分子间发生酯化反应生成乳酸低聚物,其次是低聚物在较高的温度下裂解得到乳酸的环状二聚体丙交酯^[6,7],最后丙交酯再在一定条件下开环聚合,反应路线如图 2 所示。

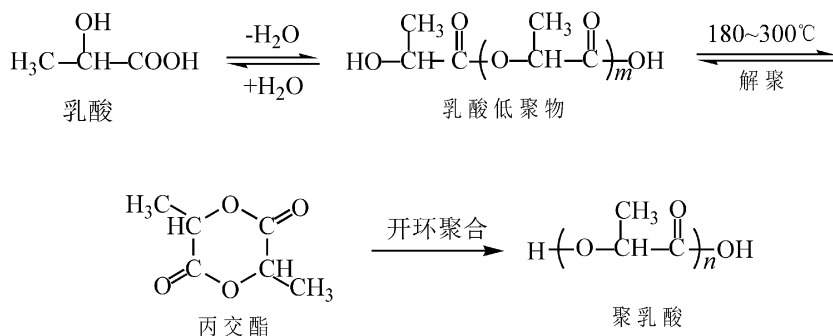


图 2 乳酸聚合成低聚体并裂解成丙交酯

Figure 2 The sketch of synthesis of lactide from oligomer poly(lactic acid)

3 开环聚合

所谓开环聚合是环状单体在引发剂或催化剂作用下开环转变成线型聚合物。与缩聚相比,开环聚合没有小分子副产物产生,已成为高分子化学发展较快的一个领域,通过开环反应可以得到很多新型聚合物。三元环醚的阴离子开环聚合可制得聚醚类非离子表面活性剂、3,3'-二(氯亚甲基)环氧丁烷的阳离子开环聚合可制备工程塑料氯化聚醚树脂、环戊烯开环异位聚合得到的聚 1,5-戊二烯是性能优异的橡胶产品等等。开环聚合也是除连锁聚合和逐步聚合之外获得聚合物的另一种方法。环烷烃极性小,不易被引发剂活性种进攻,当环烷烃中碳原子被杂原子取代形成杂环化合物后,聚合能力增大。常见的开环反应单体有环酰胺、环内酯、环醚、环硅氧烷等,大多数开环聚合反应按照离子型聚合机理(阳离子、阴离子及配位离子聚合)进行,少数按照逐步聚合及自由基聚合机理进行,引发剂在开环聚合反应中具有重要的作用^[1,2,8]。作为开环聚合的环状单体能否开环聚合及其聚合能力的大小,取决于热力学及动力学因素。讲解完教材的相关知识点后,和学生一道探讨丙交酯制备聚乳酸的三种常见开环聚合反应。

3.1 阳离子聚合

大多数杂环化合物由于具有亲电中心,质子酸、Lewis 酸、碳正离子等都可以引发阳离子开环聚合。

用于丙交酯开环聚合的阳离子引发剂主要有质子酸、路易斯酸和烷基化试剂。一般认为丙交酯阳离子开环聚合的反应过程是以引发剂阳离子先与单体中氧原子作用生成氧鎓离子,然后单体开环(酰氧键断裂)产生酰基正离子,最后单体再对这个增长中心进攻。如三氟甲基磺酸甲酯($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$)和($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)引发丙交酯阳离子聚合的机理如图 3 所示^[9]。丙交酯上的羰基氧烷基化或质子化后,使烷氧键($\text{O}-\text{CH}$)活化,另一个单体分子进攻已活化的 $\text{O}-\text{CH}$ 键,使 $\text{O}-\text{CH}$ 键断裂并形成新的碳正离子,以此类推使聚合物链不断增长而得到高分子量聚乳酸,直至聚合体系中的亲核试剂(如水)终止链增长丙交酯的阳离子开环聚合是烷氧键断开,由于链增长发生在手性碳原子上,消旋化不可避免,随聚合温度升高消旋程度增加,因此选择阳离子引发剂有其弊端。

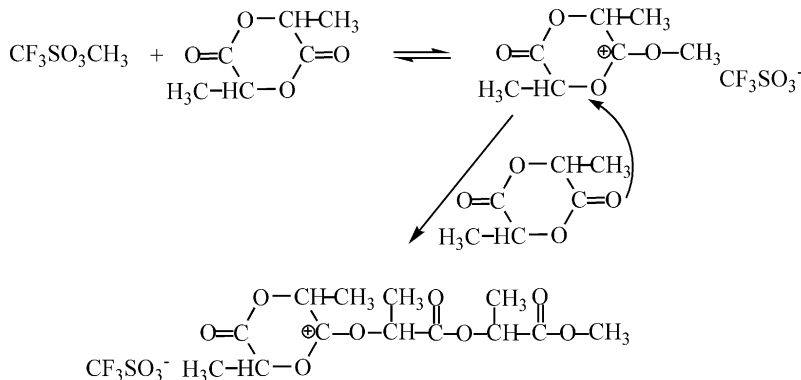


图 3 丙交酯阳离子聚合机理

Figure 3 Mechanism of the cationic polymerization of lactide

3.2 阴离子聚合

环状单体阴离子开环聚合的引发剂有烷氧基碱金属、氢氧化物、碱金属盐等。丙交酯属于六元环状内酯,大部分内酯的阴离子聚合,都是通过酰-氧键断裂,生成烷氧阴离子增长链进行增长反应。丙交酯发生阴离子聚合的引发剂一般为强碱,如 Na_2CO 、 ROK 、 ROLi 等,引发机理如图所示^[9~11]:

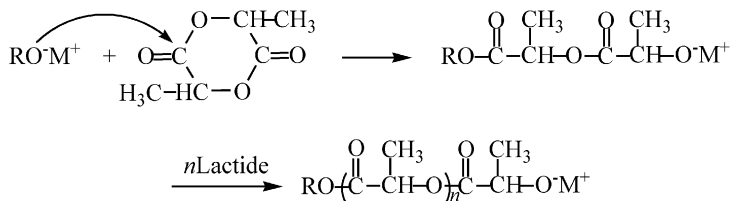


图 4 丙交酯阴离子聚合机理

Figure 4 Mechanism of the anionic polymerization of lactide

由于链引发和增长涉及到烷氧负离子亲核进攻丙交酯羰基碳,单体通过酰氧键断裂开环,不会导致消旋化,但烷氧负离子碱性强,能夺去 α 碳上的氢,从而导致部分外消旋化,同时聚合物的分子量升高也受到限制^[9~10]。

3.3 配位聚合

配位聚合是指单体分子首先在活性引发剂的空位上配位,形成 $\sigma-\pi$ 配合物,随后单体分子相继插入过渡金属-烷基键中进行增长。在丙交酯配位开环聚合中,引发剂主要为过渡金属的有机化合物和其氧化物的配合物。目前常用的引发剂主要有烷基金属、烷氧基金属、羧酸盐等。比如烷氧基金属异丙醇铝 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-pr})_3$ 引发丙交酯开环聚合的机理如下^[9,12]:首先丙交酯中的羰基与异丙醇铝配位形成四元环(过渡态),羰基氧双键断裂成单键,形成新的四元环(过渡态),然后单体的酰氧键对 $\text{Al}-\text{O}$ 键进行插入,丙交酯产生开环,丙交酯单体依次以这样的机理在 $\text{Al}-\text{O}$ 键上进行配位、插入,导致聚乳酸链不断增长,直至形成高分子量聚合物。聚合过程中,除单体开环外,也有铝氧键的断裂。

尽管间接法生产流程长,成本高,但制备的材料能满足各类需求,因此国内外聚乳酸的制备大多采用

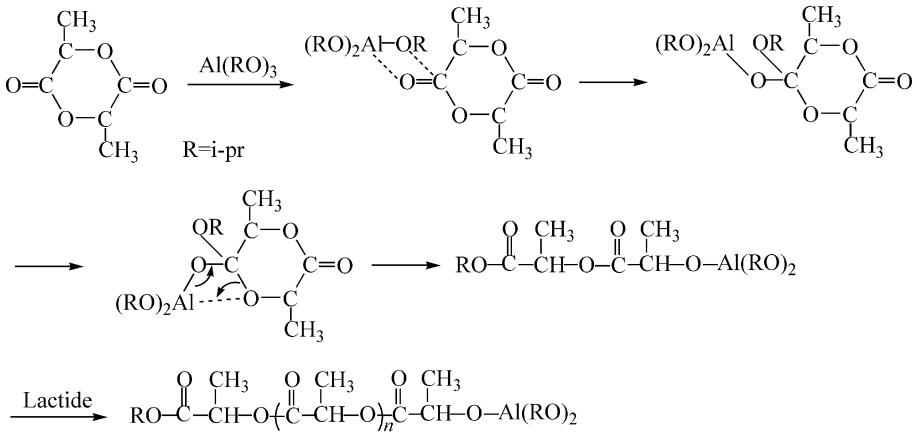


图 5 丙交酯的配位-插入聚合机理

Figure 5 Coordination-insertion mechanism for the lactide polymerization

间接法。鉴于引发剂在聚合反应中的重要作用,各种引发剂得到广泛研究。

4 结论

教学虽然是教师的教与学生的学二者互动统一的活动,但处于课堂教学活动核心地位的教师,有意识地让理论知识与工业化生产或者相应的科研工作结合,让教学在一个理论和实践交叠重合的集合内进行,实现教学、科研、生产三位一体的相互促进和融合,势必会给学生带来更强的求知欲和学习兴趣。也可实现理论知识向实践的转变,从而改变课堂教学贫乏无味,抽象难学的局面,让学生充分意识到教材中的理论知识不是白学、空学无用的,而是和实际工业生产紧密相连的,从而得到满意的教学效果。

参考文献:

[1] 王槐三,王亚宁,寇晓康. 高分子化学教程北京:科学出版社. 2011.
[2] 潘祖仁. 高分子化学. 北京:化学工业出版社. 2008.
[3] Li X G, Huang M R, Guan G H, Sun T. J Appl Polym Sci,1997, 66, 2129~2138.
[4] 朱久进,王远亮,胡勇,赵明媚. 包装工程,2005, 26(2): 1~3.
[5] 麦杭珍,汪朝阳,严冰,赵耀明. 化学研究与应用,2002,14(5):534~536.
[6] Anders S,Mikael S. Prog Polym Sci,2002,27:1123~1163.
[7] Ajioka M,Enomoto K,Suzuki K,Yamaguchi A. Bull Chem Soc JP,1995,68(8):2125~2131.
[8] 韩哲文,张德震,庄启昕,徐世爱,李欣欣,钱军. 高分子科学教程. 上海:华东理工大学出版社,2011.
[9] 于翠萍,李希,沈之荃. 化学进展,2007,19(1):136~144.
[10] 王丹,张颂培,张晓玲. 应用化工,2010,39(8):1244~1247.
[11] 胡玉山,白东仁,张政朴,王咏梅,何炳林. 离子交换与吸附,2000,16(3):280~288.
[12] 马强,杨青芳,姚军燕. 高分子材料科学与工程,2004,20(3):21~24.

Discussion of Organic Combination with Theory and Practice of Polymer Chemistry Course Based on PLA Preparation

ZHU Jiu-jin¹, LI Gang²

(1. *School of Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;*

2. *School of Computer, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China*)

Abstract: Polymer chemistry course mainly introduces basic concepts, principles and basic methods of polymerization, and according to the mechanism, polymerization is divided into step polymerization, radical polymerization, radical copolymerization, ionic polymerization and coordination polymerization. To avoid too empty and abstract in the curriculum theory teaching, this paper uses the authors' scientific research as an example, i. e. , the synthesis process of lactic acid as raw material for preparing PLA(polylactic acid), combining with the basic principles of the polymerization reaction in the course of teaching, to discuss the reaction mechanism of linear condensation polymerization, cationic ring-opening polymerization, anionic ring-opening polymerization, coordination polymerization, etc. It integrates theory teaching, scientific research work and actual production together, to achieve a win-win of teaching and learning.

Key words: Polymer chemistry; Theory teaching; Theory and practicing; Discussion