

• 研究论文 •

乙交酯开环聚合的金属化合物催化剂的研究

边宇飞¹, 于佩潜¹, 段雪蕾¹, 俞越¹, 陈林枫^{1*}, 孙文华^{2*}

(1. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211; 2. 中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要:工业上由开环聚合法生产聚乙交酯(亦称聚乙醇酸, PGA), 使用的催化剂种类对 PGA 的聚合反应和分子量的控制至关重要。本研究利用不同的金属化合物催化剂/羟基化合物引发剂进行乙交酯(GL)聚合研究, 探索了中心金属(锡(Sn)、铝(Al)、锌(Zn)和锆(Zr))与配体结构(烷氧基(OR)、羧基(OC(O)R)、乙酰丙酮基(acac)和卤素(Cl))对乙交酯开环聚合以及所得 PGA 色泽的影响规律。实验结果表明金属中心对于 GL 开环聚合活性及所得 PGA 分子量起到决定作用, 配体的影响较弱, 而且金属种类显著影响 PGA 色泽。锡催化剂获得最高的 GL 开环聚合活性, 在极低催化剂浓度和短时间内可使单体完全转化; 而且, 锡和锆催化聚合所得 PGA 具有良好的色泽。

关键词:聚乙交酯; 金属化合物催化剂; 开环聚合; 色泽

Study on Metal Compounds as Catalysts for Ring-opening Polymerization of Glycolide

BIAN Yu-fei¹, YU Pei-qian¹, DUAN Xue-lei¹, YU Yue¹, CHEN Lin-feng^{1*}, SUN Wen-hua^{2*}

(1. *National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China*; 2. *Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China*)

Abstract: In the industrial production of polyglycolide (PGA) prepared *via* ring-opening polymerization (ROP) of glycolide (GL), the catalysts used play a significant role in controlling the polymerization reaction and the molecular weights of the resultant PGA products. In this study of ring-opening polymerization of glycolide using various metal compound catalysts and hydroxyl initiators, the effects of different metal centers (tin, aluminum, zinc and zirconium) and different ligand structures (alkoxy, carboxylate, acetylacetonate and halogen) on the ring-opening polymerization reaction of glycolide and the coloring issues of the resulting polymer were investigated. It was found that the metal used dominantly determined its catalytic activity and the color of the PGA products obtained, while the anionic ligands showed only limited influence. Among the catalyst systems studied, the tin metal center catalysts exhibited the highest catalytic activity, enabling rapid and complete conversion of the GL monomer even at very low concentration. Moreover, the PGA products obtained from the tin or zirconium metal center catalysts possessed the most desirable color attributes.

Keywords: Polyglycolide; Metal compound catalysts; Ring-opening polymerization; Product color

当前的限塑禁塑和“双碳”政策为生物可降解材料带来了新的发展机遇和市场前景^[1]。聚乙交

酯(PGA)因其独特的规整结构和亲水特性, 具有优异的生物降解性、生物相容性、气体阻隔性能和

收稿: 2022-06-29; 修回: 2022-08-09

基金项目: 国家能源集团公司资助项目(KJ9300000218)

* 通讯联系人: 陈林枫(1963-), 男, 博士。E-mail: linfeng.chen, c@chnenergy.com.cn; 孙文华(1963-), 男, 博士。E-mail: whsun@iccas.ac.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.02.009

力学性能,力学强度可比拟工程塑料如聚醚醚酮(PEEK)、聚苯醚(PPO)等,在石油气开采、食品包装和农用地膜、生物医用等领域有广泛的应用前景^[1~3]。此外,PGA 是一种可海水降解的聚酯材料,在海洋污染防治领域具有独特优势。

通常,PGA 主要通过缩合聚合法和开环聚合法两种方法合成,开环聚合法因可实现高分子量 PGA 的可控合成,是目前优选的工业合成方法^[4~6]。其中,以辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)为代表的锡类催化剂因其高效的催化活性,已然成为乙交酯(GL)开环聚合最为普遍使用的催化剂之一,并在工业上多有应用。其他如钙、镁、铁、铝、铋和锌类的有机酸、烷氧化合物、卤素等金属基化合物催化的内酯开环聚合的研究也多有报道^[4,6~10]。陈群团队^[11]采用碘化铋(BiI_3)为催化剂,在 210 °C 下催化 GL 开环聚合,得到数均分子量 M_n 为 6×10^4 的 PGA。鲁康伟等^[12]报道了乙酸铋催化的 GL 开环聚合工艺研究,并与 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 比较发现,乙酸铋催化剂具有更高的催化活性和更低的细胞毒性。Ovitt 等^[13,14]分别对铝醇盐催化的乙交酯和丙交酯共聚合进行研究,发现金属铝可能导致内酯的消旋化和酯交换等副反应的发生。上海浦景化工技术有限公司^[8]开发了一类 GL 开环聚合反应活性适中的羟基烷酸锌类催化剂,这类催化剂与内酯单体具有更好的相容性。江苏金聚合材料有限公司^[10]以二正丁基镁为催化剂,月桂醇为引发剂,开发了一种制备分子量可控的低毒性 PGA 的生产方法,有望作为食品包装和医用材料的原材料。尽管在过去的几十年,有大量的报道研究了金属化合物催化剂在内酯开环聚合中的应用,但是大都建立在以聚乳酸(PLA)和聚己内酯(PCL)为代表的聚酯开环聚合研究的基础上,而专门针对 PGA 合成的系统性的研究报道较少^[4,6]。陈群团队^[15]采用差示扫描量热法研究了 3 类金属化合物催化剂在 PGA 聚合过程中的反应动力学。这种方法虽然快速高效,但是仅从热力学角度考察了聚合反应特性,并没有系统地考察催化剂对最终产物 PGA 性能方面的影响。

本文基于 GL 的本体开环聚合方法,系统地研究了不同金属中心(锡、锌、铝和锆)和配体结构(烷氧基、羧酸基、卤素和乙酰丙酮基)共 11 种金属基催化剂对 PGA 聚合反应特性及 PGA 色泽的影响规律,构建催化剂结构与 PGA 聚合反应特性

及产品基本物性之间的构效关系,为开发高效的高分子量 PGA 合成用催化剂提供思路。

1 实验和方法

1.1 原料与试剂

乙交酯(GL,聚合级, $\geq 99.5\%$)购自济南岱罡生物工程有限公司,经乙酸乙酯重结晶后干燥备用;月桂醇(DA,ACS 试剂, $\geq 98\%$,Sigma-Aldrich)、乙酸乙酯(EtOAc,HPLC, $>99.0\%$,阿拉丁)和甲苯(AR,99.5%,通广精细化工)通过分子筛干燥后备用;丙酮(AR,99.5%,国药集团),经 10% 的硝酸银溶液和 1 mol/L 的氢氧化钠水溶液处理后,加入无水碳酸钙和分子筛干燥后,蒸馏收集密封备用;辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{Oct})_2$,AR,伊诺凯)经分子筛干燥后备用;二水合乙酸锌($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,AR,伊诺凯)、二水合氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,ACS 试剂,阿拉丁)、乙酰丙酮锆($\text{Zr}(\text{acac})_4$,AR,伊诺凯)、乙酰丙酮铝($\text{Al}(\text{acac})_3$,AR,Acros)和乙酰丙酮锌($\text{Zn}(\text{acac})_2$,AR,阿拉丁)均采用真空烘箱干燥后备用;异丙醇铝($\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$,AR,阿拉丁)、乙酰丙酮亚锡(II)($\text{Sn}(\text{acac})_2$,AR,阿拉丁)、无水氯化亚锡(SnCl_2 ,AR,阿拉丁)、乙醇锡(II)($\text{Sn}(\text{OEt})_2$,AR,Alfa)、丙醇锌($\text{Zn}(\text{O}-i\text{Pr})_2$,AR,Strem)均无水无氧保存,直接使用。六氟异丙醇(HFIP,99.5%,阿拉丁)直接使用无需进一步处理;氘代三氟乙酸($d\text{-TFA}$,99.5%,Alfa)含有 0.03% (V/V)的四甲基硅烷(TMS)作为内标物。

1.2 PGA 的制备

实验前反应装置先经过抽真空-烘烤-充氩气 3 次重复操作,以排除反应瓶中的空气和水蒸气。在氩气保护下,向干燥的 100 mL 带抽气接头的圆底烧瓶中依次加入月桂醇的甲苯溶液(单体引发剂配比 $[\text{M}]/[\text{I}]=1000(\text{mol/mol})$)和催化剂的稀释溶液($m_{(\text{cat.})}/m(\text{GL})=0.1 \text{ mg/g}$),并抽真空除去反应瓶中的溶剂;然后再加入 10.0 g 精制后的 GL,经过重复多次抽真空-充氩气循环进行脱气,之后将反应瓶放入油浴锅中,在 100 °C 下加热磁力搅拌熔融反应 30 min,继续升温至 180 °C 反应 3 h;产物因固化呈圆底烧瓶底部形状圆形;反应结束后取出块状固体产物并粉碎,在 40 °C 真空烘箱中干燥至恒重。反应示意图如图 1 所示。

测试前 PGA 样品需经过模压成型机(Platen Press P 300 PM, COLLIN, 德国)热压去结晶。

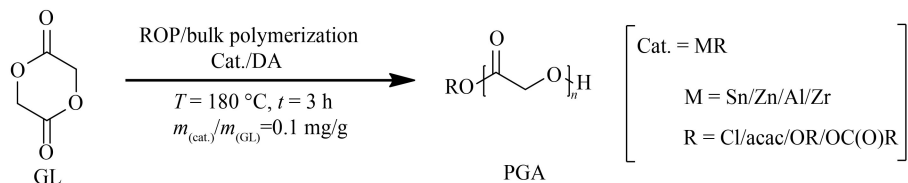


图 1 PGA 开环聚合反应示意图

Figure 1 Scheme of the ring-opening polymerization of PGA

10.0 g PGA 置于模具之间,在 230 °C 下熔融 5 min,然后在 0.2 MPa 压力下继续热压 2 min,最后在液氮中迅速冷却,制备成厚度为 0.5 mm 的无定型薄膜进行测试。

1.3 测试表征

1.3.1 核磁共振波谱仪(¹H-NMR)

采用 Bruker Advance II 400MHz 核磁共振波谱仪进行微观化学结构的测试表征,以 d-TFA 为测试溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标物,测试温度为 25 °C。

1.3.2 特性粘度([η])

通过乌氏粘度计法表征 PGA 的特性粘度^[16,17]。去结晶处理的 PGA 样品经过 HFIP 充分溶解后在无水乙醇中沉降以除去未反应的乙交酯,经真空烘箱干燥至恒重后方可进行特性粘度测试。采用管径为 0.5~0.6 mm 乌氏粘度计,测试温度为 25 °C,以六氟异丙醇为溶剂,分别测试溶剂 HFIP 和聚合物溶液的流出时间 t_0 和 t ,通过“一点法”公式(1)计算特性粘度:

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}}{c} \quad (1)$$

其中, η_r 为相对粘度, $\eta_r = t/t_0$; η_{sp} 为增比粘度, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ 。

每组样品平行测定 3 次,每次测试的流出时间差不能超过 0.2 s,取其平均值作为待测液的流出时间。

1.3.3 同步热分析仪(STA)

采用德国 NETZSCH-STA 449 F3 型同步热分析仪测试 PGA 的热性能。所有样品的测试均在氮气氛围下进行。称取 6~10 mg 干燥样品于陶瓷坩埚中,以 10 °C/min 的升温速率由室温升温至 550 °C,记录热重分析(TGA)曲线。

2 结果与讨论

2.1 PGA 的合成

采用本体开环聚合的方法,以月桂醇为分子

量调节剂,在不同催化剂的作用下 GL 开环聚合制备高分子量 PGA,如图 1 所示。主要考察不同金属中心和配体结构的催化剂对 PGA 聚合反应活性和色泽的影响,建立催化剂与 GL 开环聚合特性的构效关系,实验结果如表 1 所示。实验采用前期优化的聚合反应条件:固定单体-引发剂配比 $[M]/[I] = 1000$ (mol/mol),催化剂用量 $m_{cat.}/m(GL) = 0.1$ mg/g,在 180 °C 下反应 3 h。

图 2 为以 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Zr(acac)_4$ 和 $Sn(OEt)_2$ 为催化剂制备的 PGA 与单体 GL 的¹H-NMR 谱图及其特征峰归属。由图可知,前面两种催化剂合成的产物均在 $\delta = 4.98$ 处出现特征峰,为 PGA 主链重复单元亚甲基的特征峰,与文献报道相一致^[18]。这表明两种催化剂均能催化 GL 进行开环聚合,对 PGA 聚合均具有催化活性。此外,PGA- $Zr(acac)_4$ 在 $\delta = 5.12$ 处出现单体 GL 环的亚甲基的特征峰,而 PGA- $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 在对应位置处无质子特征峰,表明在相同聚合条件下以 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 为催化剂时,GL 发生完全转化;而以 $Zr(acac)_4$ 为催化剂时,单体转化不完全,有残留,

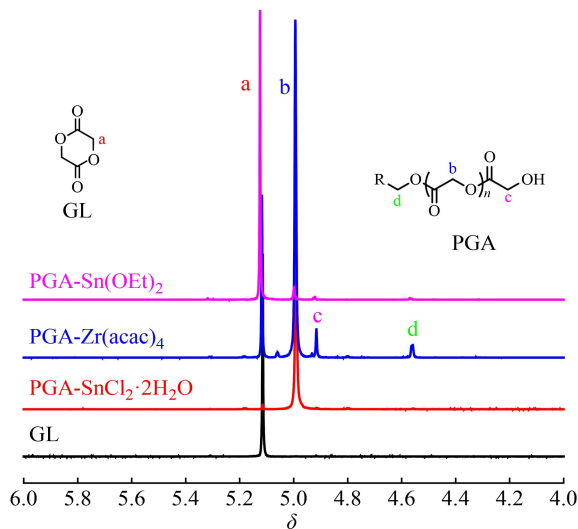


图 2 GL 和不同催化剂的反应产物的¹H-NMR 谱图

Figure 2 ¹H-NMR spectra of GL and products synthesized using various catalysts

$\text{Zr}(\text{acac})_4$ 对 GL 开环聚合活性明显低于 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。特殊的是 $\text{PGA-Sn}(\text{OEt})_2$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图在单体 GL 相同位置处出峰,在 $\delta = 4.98$ 处的 PGA 链的亚甲基重复单元只有很弱的信号,表明 $\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 对 GL 开环基本无催化活性。由图 3 的 STA 曲线也可以发现,PGA- $\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 的 DSC 曲线在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现了 GL 的熔融峰,且热降解曲线与 GL 的热降解轨迹完全重合,进一步表明 $\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 对 GL 开环聚合基本无催化活性。

表 1 列出了 11 种不同金属化合物催化剂合成的 PGA 的聚合反应结果。通过 PGA 的特性粘度 $[\eta]$ 可知,在相同的 $[\text{M}]/[\text{I}]=1000$ 下,以 Sn 为

金属中心时得到的 PGA 的特性粘度 $[\eta]$ 明显高于 Al、Zn 和 Zr 三种金属中心催化剂合成的 PGA。比较相同金属中心不同配体结构的催化剂时发现,对于 Sn 基催化剂,不同配体结构对 PGA 的 $[\eta]$ 略有差异;以乙酰丙酮基为配体的催化剂得到的 PGA 的 $[\eta]$ 最高,为 2.23 dL/g (粘均分子量 $M_\eta=5.34\times10^5$)。特殊的是以乙氧基为配体时,因 $\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 催化剂对 PGA 聚合基本无催化活性,而未观察到开环聚合反应。这一结果与文献报道的类似结构的催化剂的结果不一致。目前虽未发现烷氧基锡(II)用于乙交酯开环聚合的相关报道,但已有大量文献研究了烷氧基锡(II)催化丙

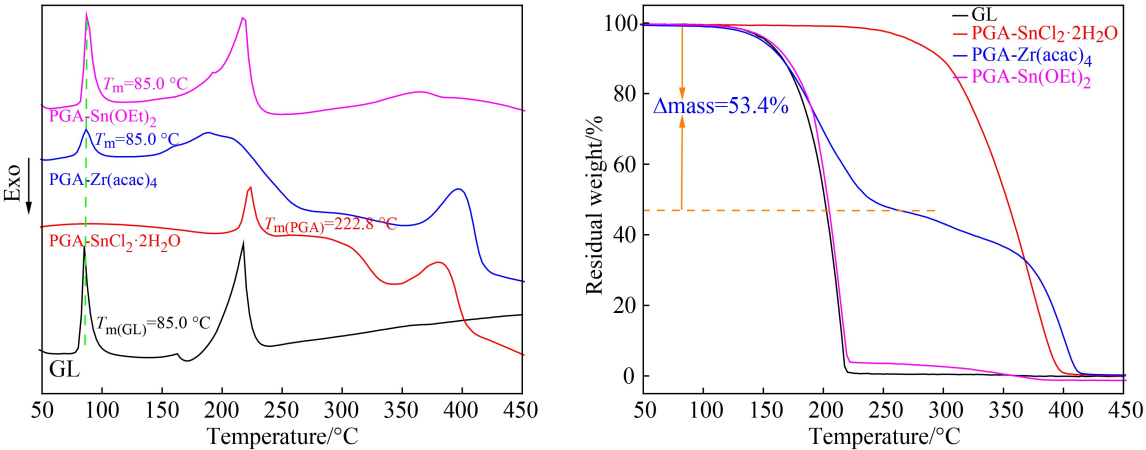


图 3 GL 和不同催化剂的反应产物的 STA 联用谱图 (DSC 和 TGA 曲线)

Figure 3 STA curves of GL and products synthesized using various catalysts (DSC and TGA curves)

表 1 不同催化剂催化合成的 PGA

Table 1 Synthesis of PGA with different metal-based catalysts

No.	Catalyst	$[\eta]^1/(\text{dL/g})$	$M_\eta^2)\times10^{-4}/(\text{g/mol})$	Conv. _(GL) ³⁾ %
PGA-Sn(Oct) ₂	Sn(Oct) ₂	1.95	41.0	100
PGA-SnCl ₂ ·2H ₂ O	SnCl ₂ ·2H ₂ O	1.93	40.2	100
PGA-SnCl ₂	SnCl ₂	1.82	35.9	100
PGA-Sn(acac) ₂	Sn(acac) ₂	2.23	53.4	100
PGA-Sn(OEt) ₂ ⁴⁾	Sn(OEt) ₂	—	—	0
PGA-Al(acac) ₃	Al(acac) ₃	1.12	13.9	59.2
PGA-Al(O-iPr) ₃	Al(O-iPr) ₃	1.02	11.5	62.6
PGA-Zr(acac) ₄	Zr(acac) ₄	0.96	10.3	46.6
PGA-Zn(acac) ₂	Zn(acac) ₂	1.15	14.5	60.1
PGA-Zn(O-iPr) ₂	Zn(O-iPr) ₂	1.27	17.7	82.0
PGA-Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	1.16	15.0	67.1

注:反应条件:[M]/[I]=1000 (mol/mol),催化剂用量 $m_{\text{(cat)}}/m_{\text{(GL)}}=0.1\text{ mg/g}$,反应温度 $T=180\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 $t=3\text{ h}$;1) 特性粘度,通过公式(1)计算得到;2) 粘均分子量,计算如下: $\lg M_\eta=1.9593\times[\eta]+1.0452^{[16,17]}$;3) 单体转化率,由公式:Conv. _(GL) % = 100% - wt _(GL) % 计算得到,其中单体残留率(wt _(GL) %)通过 TGA 曲线测得;4) 反应未聚合,得到 GL 的晶体。

交酯(LA)和己内酯(CL)开环聚合的动力学和聚合机理。Duda 等^[19]发现烷氧基锡(II)作为催化剂或引发剂时具有较高的反应活性,其反应速率是 Sn(Oct)₂ 的 10⁴ 倍。此外,对 Sn(Oct)₂/ROH 为引发体系的内酯的开环聚合,很多报道提出了基于 Sn(Oct)₂ 与 ROH 反应生成的烷氧基锡(II)为活性中心的机理,且在该引发体系中检测到辛酸的存在,进一步表明烷氧基锡(II)对内酯开环聚合具有催化活性^[4~6,20]。Storey 等^[21]采用 Sn(OEt)₂ 为引发剂制备了用于 LA 和 CL 的大分子 Sn(II)引发剂。这些结果均表明在基于 LA 或 CL 的开环聚合的研究中,烷氧基锡(II)具有很高的反应活性。那么,导致这一结果的原因,一个可能是来自于单体结构的差异造成反应机理不同,但是在目前大量的研究结果中,GL 的聚合特性与 LA 类似,且表现出更高的反应活性;另一个可能的原因是催化剂的热不稳定性^[6],已报道的采用烷氧基锡(II)的开环聚合的研究均在较低的温度下进行,最高的反应温度不超过 140 ℃,在更高的反应温度下催化剂是否因发生热分解或其他反应而失效还需进一步确定。最后,以 Al 和 Zn、Zr 为金属中心时,不同配体结构的催化剂得到的 PGA 的[η]无显著差异,配体的影响不明显。总的来说,不同金属中心和配体结构的催化剂催化 GL 聚合的催化活性和产物分子量主要由金属中心决定^[5]。

2.2 催化剂对 GL 开环聚合反应活性的影响

在相同反应时间和催化剂用量下,通过单体转化率判断催化剂的反应活性,单体转化率越高则表明催化剂的活性越高。因 PGA 的溶解性较差,无法通过溶解整个样品对组分进行测试,故采用 TGA 测试样品中单体残留来分析单体转化率。图 3 为不同催化剂合成 PGA 的代表性的 TGA 曲线,不同催化剂制备的 PGA 中 GL 的残留量为第一阶段热降解的质量损失,结果总结在表 1 中。

图 4 所示是不同催化剂合成的 PGA 的单体转化率和特性粘度的柱状图。可以观察到,四种不同金属中心催化剂制备的 PGA 的单体转化率存在明显差异,其顺序为:Sn (100%)>Zn (>60%)>Al (≈60%)>Zr (47%)。Sn 基催化剂在聚合过程中单体 100%转化,例外的是,以 Sn(OEt)₂ 为催化剂时单体未反应;而以 Zn、Al 和 Zr 基化合物为催化剂时,单体均只发生部分转化,其对应的

特性粘度也都低于 Sn 基催化剂制备的 PGA。催化剂对 GL 开环聚合活性与单体转化率成正相关性。实验结果表明配体结构对单体转化率影响较小;但是,不同配体结构的 Zn 基催化剂的单体转化率则略有不同,推测可能与金属中心和配体之间的相互作用强弱,特别是配体结构离开金属中心的难易程度有关。

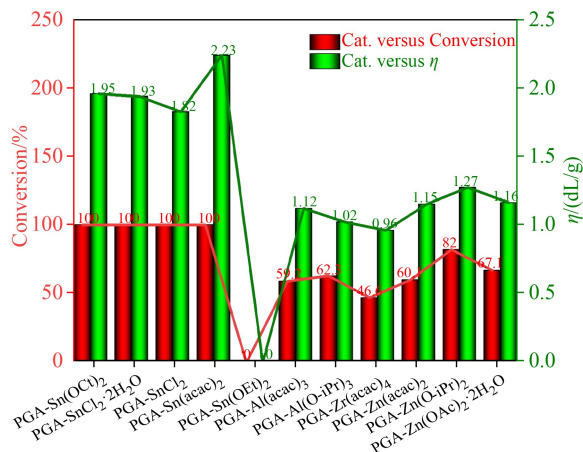


图 4 不同催化剂制备的 PGA 的单体转化率和特性粘度柱状图

Figure 4 Monomer conversion and intrinsic viscosity histograms of PGA synthesized using various catalysts

图 5 所示是不同催化剂催化合成 PGA 的反应固化时间散点图(以 100 ℃时为开始反应起点,至 180 ℃下反应 3 h 为结束反应点,固化时间点则为聚合体系完全凝固变白无透明的时刻点)。由于反应温度与 PGA 的结晶温度 *T_c* 接近^[22],且 PGA 具有较快的结晶速率,因此,随反应进行 PGA 分子链增长,在结晶温度范围内 PGA 链发生规整排列而结晶,从而导致 PGA 逐渐结晶而固化,因此在相同反应条件下,固化时间越短则表明在较短的反应时间内有更多的单体发生转化,使聚合物链增长而结晶,可用于比较不同催化剂的表观活性。由图可知,相同配体结构不同金属中心时,Sn 金属中心的催化剂合成的 PGA 在较短的时间内即发生完全固化,Zn 基催化剂的固化时间延长至 2.5 h,Al 基催化剂制备的 PGA 在反应结束后呈半固化的状态,而 PGA-Zn(acac)₂ 与 PGA-Zr(acac)₄ 在反应结束后呈透明胶状,粘度明显增加但未固化,降温后快速固化。固化时间变化规律与单体转化率呈相同变化趋势,进一步说明四种不同金属中心的催化活性为 Sn>Zn>Al>Zr。对于四种不同配体结构的 Sn 基催化剂制

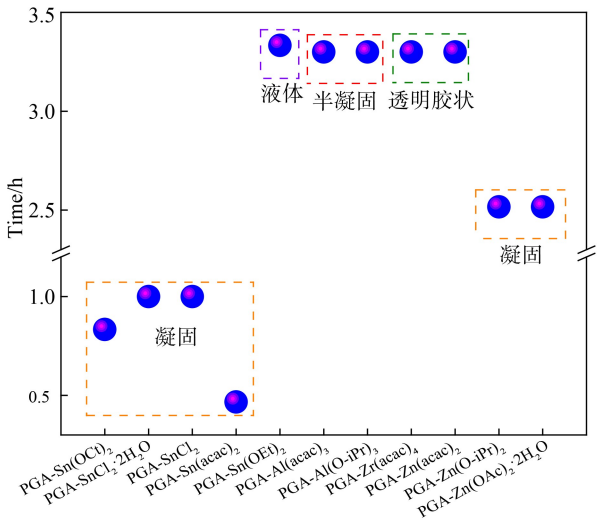


图 5 不同催化剂制备的 PGA 的反应固化时间散点图

Figure 5 Scatter diagram of curing time of PGA catalyzed with various metal-based catalysts

备的 PGA，其固化时间存在明显差异，PGA-Sn(acac)₂ 具有最短的固化时间和最高的反应活性。尽管配体结构对催化剂的活性具有一定的影响，但金属中心的影响更加显著。

综上所述，不同催化剂对 GL 开环反应的催化活性主要由金属中心决定，配体结构对其催化活性的影响相对较小；其中，Sn(acac)₂ 催化剂的催化活性最高，在最短的时间内单体即可完全转化，合成具有最高的特性粘度的 PGA。

2.3 催化剂对 PGA 色泽的影响

图 6 是不同催化剂在相同反应条件下制备的

PGA 的形貌颜色图。分别研究了不同金属中心 (Sn、Al、Zn、Zr) 和配体结构 (烷氧基 (OR)、羧基 (OC(O)R)、卤素 (Cl)、乙酰丙酮基 (acac)) 对 PGA 产品色泽的影响。

可以发现，不同催化剂制备的 PGA 呈现出从淡黄色到棕色的色泽变化。Sn 基和 Zr 基催化剂制备的 PGA 均呈淡黄色，PGA-SnCl₂·2H₂O 的颜色最浅，整体偏白色略显黄色，且沿圆的半径方向从外侧到中心颜色逐渐加深。这是因为 GL 开环聚合反应为放热反应，对于热传递能力较差的高粘或本体聚合体系而言，反应释放的热量在中心处累积导致反应温度大幅升高。据文献报道，从反应器的器壁到中心点处热量累积可形成 40~80℃ 的温度差，反应温度可以升高至 220℃ 以上，接近热降解温度，这将导致 PGA 内部发生显著热降解而褐变，因此 PGA 的色泽沿外壁向内部逐渐加深^[6,23]。这种因传热差导致 PGA 热降解的效应在小规模反应中的影响较小，因此，Sn 基催化剂制备的 PGA 基本上保持较浅色泽。低反应活性的 PGA-Zr(acac)₄ 亦显示出与 Sn 基催化剂制备的 PGA 相似的较浅色泽。对于 PGA-Sn(OEt)₂ 样品，因其未聚合而呈现 GL 晶体状，但颜色由原来的白色转为淡黄色，这可能是因为 GL 长时间处于高于其热降解温度的环境中发生了热降解而显色，如 GL 和 PGA-Sn(OEt)₂ 的 TGA 曲线 (图 3)。

相比之下，Al 基和 Zn 基催化剂制备的 PGA

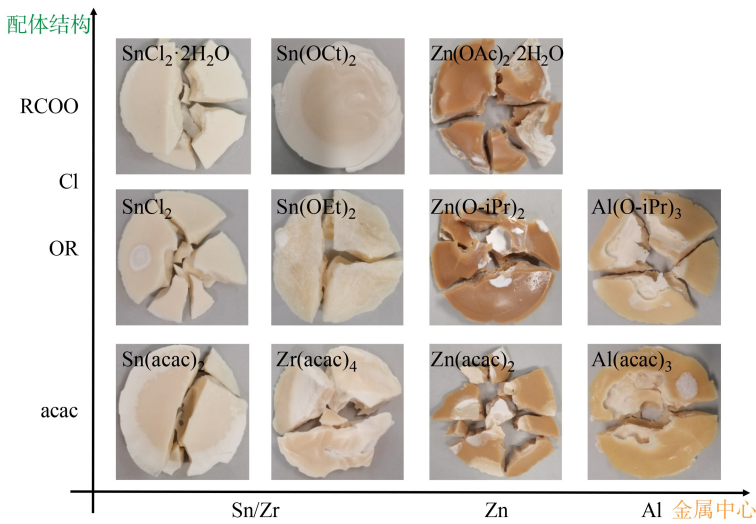


图 6 不同催化剂制备的 PGA 的形貌颜色图

Figure 6 Color map of PGA synthesized with various metal-based catalysts

却表现出更加显著的色泽褐变现象,分别呈现出棕黄色和红棕色。聚酯的色泽褐变较大程度上是由样品的热分解造成的,其热分解可能与 PGA 的分子量和催化剂不同的催化热解途径相关。由于 Al 基和 Zn 基催化剂制备的 PGA 样品的分子量与具有较浅颜色的 PGA-Zr(acac)₄ 样品相近,可以推测,对于不同的催化剂体系而言,分子量对其色泽的褐变贡献较小。褐变可能的原因是不同催化剂对 PGA 的热降解反应的作用机理不同,导致其产生的热降解产物不同而呈现出不同程度的褐变现象^[24]。Sn 和 Zr 基催化剂可能更倾向于催化 PGA 发生从链末端开始的“拉链式”的链断裂,形成颜色较浅的乙交酯等挥发性小分子;而 Al 和 Zn 基催化剂则可能催化 PGA 热解,得到颜色较深的炭化等产物。但是,分离并鉴定导致褐变的主要成分有待进一步的实验来确认。比较相同金属中心不同配体结构的 PGA 的色泽发现,配体结构对 PGA 的色泽基本没有影响,PGA 的色泽主要受金属中心的影响。

3 结论

本文基于金属基催化剂/羟基引发剂体系,通过乙交酯本体开环聚合法制备了高分子量 PGA,研究了不同金属中心和配体结构的催化剂对 GL 开环聚合特性及 PGA 色泽的影响规律,对开发高效的乙交酯开环聚合催化剂具有指导意义。GL 开环聚合反应活性主要由金属中心决定,配体结构对其影响较小;Sn 基催化剂反应活性最高,在相同反应条件下 PGA-Sn(acac)₂ 的特性粘度最高,可达 2.23 dL/g,粘均分子量高达 $M_{\eta} = 5.34 \times 10^5$ 。比较不同催化剂制备的 PGA 的色泽发现,Sn 和 Zr 基催化剂制备的 PGA 色泽良好,而 Al、Zn 基催化剂合成的 PGA 的褐变显著。PGA 的褐变来自 PGA 的热降解,金属基催化剂通过不同的催化热降解机理显著影响其褐变程度。综上所述,设计开发与 PGA 的聚合特性相匹配的催化剂,对于调控 PGA 的分子量和产物的表现色泽至关重要;合适的金属中心在很大程度上决定了催化剂的反应活性和色泽。

参考文献:

- [1] Jem, K. J.; Tan, B. W. The development and challenges of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid). *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **2020**, 3
- [2] Budak, K.; Sogut, O.; Sezer, U. A. A review on synthesis and biomedical applications of polyglycolic acid. *J. Polym. Res.*, **2020**, 27(8), 208-226.
- [3] Yamane, K.; Sato, H.; Ichikawa, Y.; Sunagawa, K.; Shigaki, Y. Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid. *Polym. J.*, **2014**, 46(11), 769-775.
- [4] Rieger, B.; Künkel, A.; Coates, G. W.; Reichardt, R.; Dinjus, E.; Zevaco, T. A. *Synthetic Biodegradable Polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
- [5] Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide. *Chem. Rev.*, **2004**, 104(12), 6147-6176.
- [6] Singh, V.; Tiwari, M. Structure-processing-property relationship of poly(glycolic acid) for drug delivery systems 1: synthesis and catalysis. *Int. J. Polym. Sci.*, **2010**, 2010, 1-23.
- [7] 钟维民, 刘立鹏, 魏志勇. 生物可降解塑料聚乙醇酸的合成及其工业化研究进展. 合成树脂及塑料, **2021**, 38(2), 80-84.
- [8] 孙朝阳, 刘伟, 何佳欢. 羟基烷酸锌聚酯催化剂, 其制备方法以及该催化剂的应用: CN 106146817 A. 中国. 20161123.
- [9] 高建. 铋类催化剂催化合成聚乙醇酸的可行性探讨. 六盘水师范学院学报, **2018**, 30(6), 36-39.
- [10] 吴晓金, 翁伟明, 张涛, 陈家波, 王素真. 一种聚乙醇酸的制备方法: CN 103254413 A. 中国. 20130821.
- [11] 陈群, 崔爱军, 何明阳, 张鑫, 姜海建, 韦梅峻. 一种应用于生产聚乙醇酸的铋类催化剂: CN 104163810 B. 中国. 20160803.
- [12] 鲁康伟, 尹芳华, 崔爱军, 高建, 袁希萌, 叶东伟, 陈群. 乙酸铋催化乙交酯开环聚合的工艺. 化工进展, **2014**, 33(2), 395-399.
- [13] 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(7), 1316-1326.
- [14] Chai, J.; Jancik, V.; Singh, S.; Zhu, H.; He, C.; Roesky, H. W.; Schmidt, H. G.; Noltemeyer, M.; Hosmane, N. S. Synthesis of a new class of compounds containing a Ln-O-Al arrangement and their reactions and catalytic properties. *J.*

- Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(20), 7521-7528.
- [15] 高建, 崔爱军, 陈圣春, 何明阳, 尹芳华, 陈群. 差示扫描量热法对乙交酯开环聚合催化剂的性能评价. *化工进展*, **2015**, 34(8), 3049-3053.
- [16] 田俊凯, 崔爱军, 陆卫良, 朱晔, 陈群, 何明阳, 吴桂宝, 王泽云. 聚羟基乙酸(PGA)分子量测定的方法研究. *高分子通报*, **2012**, (8), 98-104.
- [17] 何佳欢, 孙朝阳, 刘伟. 一种从粗乙交酯中连续精制乙交酯的装置及方法: CN 106928180 B. 中国. 20200103.
- [18] Gautier, E.; Fuertes, P.; Cassagnau, P.; Pascault, J. P.; Fleury, E. Synthesis and rheology of biodegradable poly(glycolic acid) prepared by melt ring-opening polymerization of glycolide. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2009**, 47(5), 1440-1449.
- [19] Duda, A.; Penczek, S.; Kowalski, A.; Libiszowski, J. Polymerizations of ϵ -caprolactone and L, L-dilactide initiated with stannous octoate and stannous butoxide—a comparison. *Macromol. Symp.*, **2000**, 153(1), 41-53.
- [20] Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Stricker, A. Poly lactones 48. SnOct₂-initiated polymerizations of lactide: a mechanistic study. *Macromolecules*, **2000**, 33(3), 702-709.
- [21] Storey, R. F.; Mullen, B. D.; Desai, G. S.; Sherman, J. W.; Tang, C. N. Soluble tin(II) macroinitiator adducts for the controlled ring-opening polymerization of lactones and cyclic carbonates. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2002**, 40(20), 3434-3442.
- [22] Lee, S.; Hongo, C.; Nishino, T. Crystal modulus of poly(glycolic acid) and its temperature dependence. *Macromolecules*, **2017**, 50(13), 5074-5079.
- [23] Leenslag, J.; Pennings, A. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactide) initiated with tin 2-ethylhexanoate. *Die Makromolekulare Chemie*, **1987**, 188(8), 1809-1814.
- [24] McNeill, I. C.; Leiper, H. A. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates-II. polylactide: degradation under isothermal conditions. *Polym. Degrad. Stabil.*, **1985**, 11(4), 309-326.