

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08G 63/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115821.1

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1544504A

[22] 申请日 2003.11.27

[21] 申请号 200310115821.1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 陈学思 汤朝辉 庞 烜 杨永坤
景遐斌 张雪飞

权利要求书 2 页 说明书 8 页

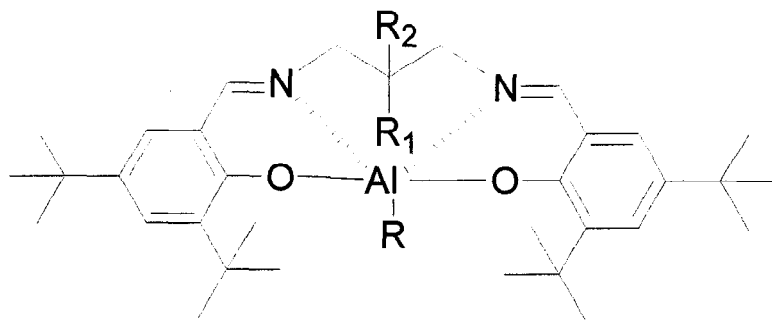
[54] 发明名称 环酯开环聚合催化剂及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一类环酯开环聚合催化剂及其制备方法，还涉及应用这类催化剂聚合外消旋丙交酯的方法。本发明的催化剂是席夫碱与乙基铝或者异丙醇铝反应生成的产物。它们对外消旋丙交酯的聚合有立体选择性，可以聚合外消旋丙交酯得到结晶性聚乳酸。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一类环酯开环聚合催化剂，它具有如下结构通式：



其中，R 是乙基或者异丙氧基，R₁, R₂ 是氢、甲基或者乙基。

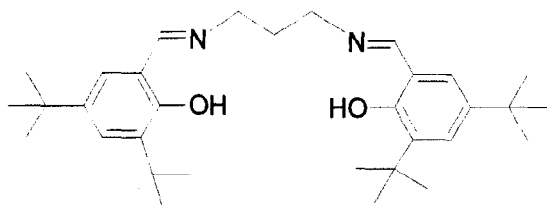
2、如权利要求 1 所述的环酯开环聚合催化剂的制备方法，制备步骤如下：

(a) 在惰性气体保护下，把席夫碱、乙基铝或者是异丙醇铝溶解在甲苯中；

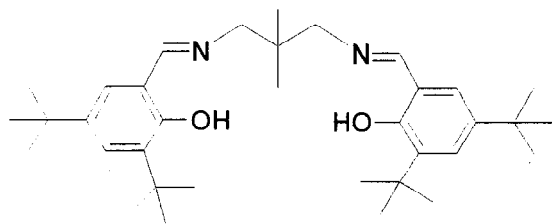
(b) 控制席夫碱与乙基铝或者是与异丙醇铝的摩尔比为 1:1，在搅拌条件下，把它们混合；

(c) 控温 50-120℃，搅拌，然后降温，抽真空除去挥发性物质，得到席夫碱-铝化合物。

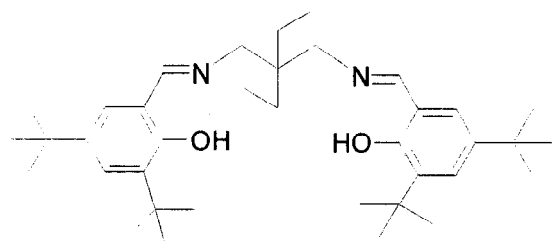
3、如权利要求 1、2 所述的环酯开环聚合催化剂的制备方法，其特征在于所述席夫碱是指具有如下结构的化合物：



，用 Salpen(^tBu)₂H₂ 表示；



, 用 Salmpen(^tBu)H₂ 表示;



, 用 Salepen(^tBu)H₂ 表示;

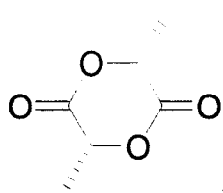
4、如权利要求 1 所述的环酯开环聚合催化剂应用于外消旋丙交酯的立体选择性聚合方法如下:

(a) 在无水无氧条件下, 把重结晶过的外消旋丙交酯和环酯开环聚合催化剂混和, 催化剂的加入量为外消旋丙交酯的摩尔比为 1/50-1/600;

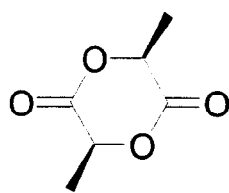
(b) 在 (a) 中加入甲苯并搅拌, 控制聚合温度为 50-120℃, 聚合时间为 6-96 小时;

(c) 将 (b) 中聚合物溶为二氯甲烷溶液, 用过量甲醇沉淀, 过滤, 在室温下真空干燥, 得到聚乳酸。

5、如权利要求 4 所述的环酯开环聚合催化剂应用于外消旋丙交酯的立体选择性聚合方法, 其特征在于所述外消旋丙交酯是指由左旋丙交酯和右旋丙交酯以摩尔比为 1:1 混合而形成的产物, 左旋丙交酯和右旋丙交酯的结构分别如下:



右旋丙交酯,



左旋丙交酯。

环酯开环聚合催化剂及制备方法

技术领域

本发明涉及一类环酯开环聚合催化剂及其制备方法，以及应用这类催化剂立体选择性聚合外消旋丙交酯的方法。

技术背景

从环境保护的角度看，需要聚合物是可生物降解的，以减少废物丢弃和污染。聚乳酸是一种具有良好生物相容性的、可生物降解的高分子材料，与聚烯烃相比，从环保方面来说，它具有无可比拟的优异特性。同时，在医学领域，聚乳酸的应用也越来越广泛，例如：它可以作为缝合线、骨钉、骨棒、药物控制释放载体。

聚乳酸一般是由丙交酯开环聚合得到，已经有大量的专利和科技文献公开了各种丙交酯的开环聚合制备聚乳酸。例如，美国专利5235031，5357034报道了丙交酯开环聚合。

丙交酯的开环聚合通常采用的催化剂有异丙醇铝、辛酸亚锡以及稀土化合物等。这些传统的催化剂对不同构型的丙交酯没有选择性，当用它们来聚合外消旋丙交酯时，只能得到非晶聚合物。但是，非晶聚合物在玻璃化温度以上容易变形，而结晶聚合物的使用温度可以接近熔融温度，这意味着结晶的聚乳酸有比非晶聚乳酸更宽的使用温度范围。因此，需要开发一种对丙交酯聚合有立体选择性的环酯开环聚合催化剂，它能聚合外消旋丙交酯得到结晶性聚乳酸。

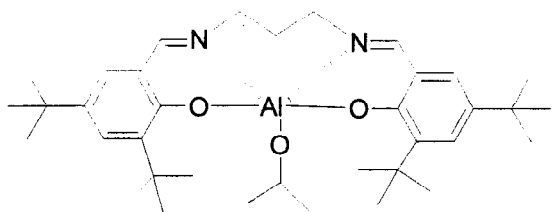
发明内容

本发明的目的是提供一类环酯开环聚合催化剂；

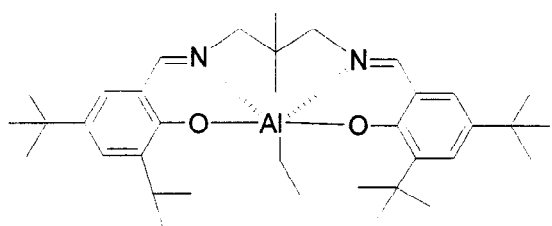
本发明的另一目的是提供一类环酯开环聚合催化剂的制备方法；

本发明的第三个目的是提供一类环酯开环聚合催化剂的应用。

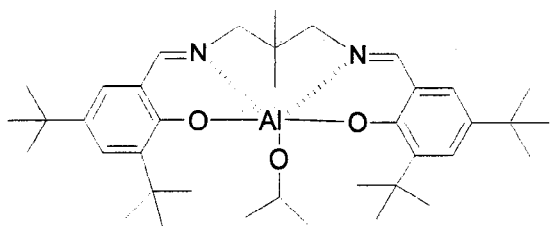
烷基铝和烷氧基铝可以催化丙交酯的开环聚合，而对丙交酯的聚合有较高立体选择性的都是一些位阻大的催化剂，基于这种想法，本发明选择了一类环酯开环聚合催化剂，它们具有如下结构：



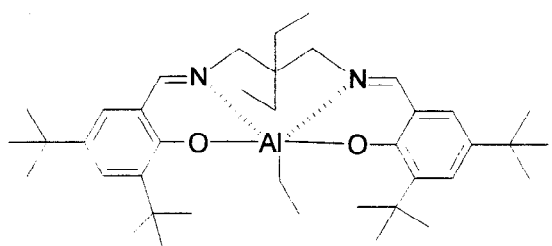
，用 Salpen(ᵗBu)AlOᵗPr 表示；



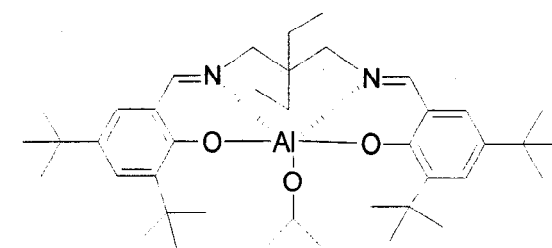
，用 Salmpen(ᵗBu)AlEt 表示；



，用 Salmpen(ᵗBu)AlOᵗPr 表示；



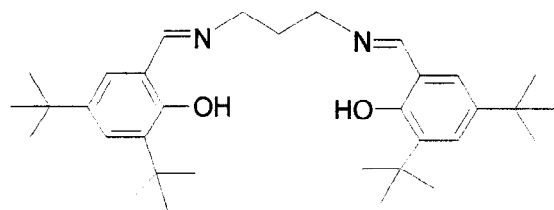
，用 Salepen(ᵗBu)AlEt 表示；



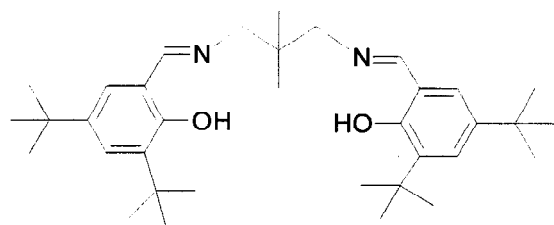
，用 Salepen(ᵗBu)AlOᵗPr 表示；

以席夫碱、乙基铝或者是异丙醇铝为原料，制备步骤如下：

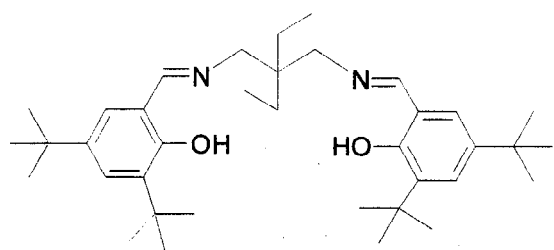
(a) 在惰性气体保护下，把席夫碱、乙基铝或者是异丙醇铝溶解在甲苯中，其中席夫碱是指具有如下结构的化合物：



, 用 Salpen(^tBu)H₂ 表示;



, 用 Salmpen(^tBu)H₂ 表示;



, 用 Salepen(^tBu)H₂ 表示;

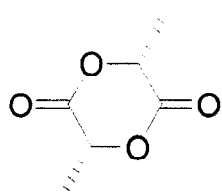
(b) 控制席夫碱与乙基铝或者是与异丙醇铝的摩尔比为 1:1, 在搅拌条件下, 把它们混合;

(c) 控温 50-120℃, 搅拌, 然后降温, 抽真空除去挥发性物质, 得到席夫碱-铝化合物, 所得席夫碱-铝化合物就是本发明的环酯开环聚合催化剂。

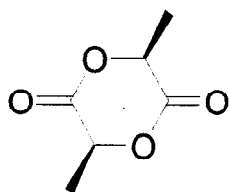
本发明的环酯开环聚合催化剂, 立体选择性聚合外消旋丙交酯得到结晶性聚乳酸, 其聚合方法如下:

(a) 在无水无氧条件下, 把重结晶过的外消旋丙交酯和环酯开环聚合催化剂混和, 催化剂的加入量为外消旋丙交酯的 1/50-1/600

(摩尔比), 其中, 外消旋丙交酯是指由左旋丙交酯和右旋丙交酯以摩尔比为 1:1 混合而形成的产物, 左旋丙交酯和右旋丙交酯的结构分别如下:



右旋丙交酯,



左旋丙交酯

(b) 在 (a) 中加入甲苯并搅拌, 控制聚合温度为 50-120°C, 聚合时间为 6-96 小时;

(c) 将 (b) 中聚合物溶为二氯甲烷溶液, 用过量甲醇沉淀, 过滤, 在室温下真空干燥, 得到聚乳酸。

具体实施方式

下面借助实施例对本发明进行更加详尽的说明, 但是, 应当理解, 这些实施例仅是为了解释本发明, 而不是对本发明加以限制。在本发明基础上所作出的任何改变、替代、或修饰都没有超出本发明的精神和范围。

实施例 1: 催化剂 $\text{Salmpen}(\text{}^t\text{Bu})\text{AlEt}_3$ 的合成

在搅拌和惰性气体的保护条件下, 把 4ml 的席夫碱 $\text{Salmpen}(\text{}^t\text{Bu})\text{H}_2$ 甲苯溶液 (1mol/L) 与 4ml 的 AlEt_3 甲苯溶液 (1mol/L) 混和, 控温 80°C, 搅拌 48 小时, 然后降温, 抽真空除去挥发性物质, 得到产物 $\text{Salmpen}(\text{}^t\text{Bu})\text{AlEt}_3$ 2.24g, 产率为 95.1%。元素分析结果, 计算值: C, 75.47; H, 9.76; N, 4.76; 实测值: C, 75.52; H, 9.59; N, 4.88。

实施例 2: 催化剂 $\text{Salmpen}(\text{}^t\text{Bu})\text{AlO}^i\text{Pr}$ 的合成

除了把实例 1 中的 AlEt_3 改为异丙醇铝, 反应温度改为 120°C 外, 其它步骤与实例 1 相同, 得到产物 $\text{Salmpen}(\text{}^t\text{Bu})\text{AlO}^i\text{Pr}$ 2.31g, 产率为 93.3%。元素分析结果, 计算值: C, 73.75; H, 9.61; N, 4.53; 实测值: C, 73.98; H, 9.87; N, 4.16。

实施例 3: 催化剂 $\text{Salepen}(\text{}^t\text{Bu})\text{AlEt}_3$ 的合成

除了把实例 1 中的席夫碱改为 $\text{Salepen}(\text{}^t\text{Bu})\text{H}_2$, 反应温度改为 50°C 外, 其它步骤与实例 1 相同, 得到产物 $\text{Salepen}(\text{}^t\text{Bu})\text{AlEt}_3$ 2.38g, 产

率为 96.5%。元素分析结果, 计算值: C, 75.93; H, 9.97; N, 4.54; 实测值: C, 75.97; H, 10.21; N, 4.66。

实施例 4: 催化剂 Salepen(^tBu)AlOⁱPr 的合成

除了把实例 3 中的 AlEt₃ 改为异丙醇铝外, 其它步骤与实例 3 相同, 得到产物 Salepen(^tBu)AlOⁱPr 2.49g, 产率为 96.2%。元素分析结果, 计算值: C, 74.26; H, 9.82; N, 4.33; 实测值: C, 73.90; H, 9.97; N, 4.52。

实施例 5: 催化剂 Salpen(^tBu)AlOⁱPr 的合成

除了把实例 2 中的席夫碱改为 Salpen(^tBu)H₂ 外, 其它步骤与实例 2 相同, 得到产物 Salpen(^tBu)AlOⁱPr 2.25g, 产率为 95.2%。元素分析结果, 计算值: C, 73.18; H, 9.38; N, 4.74; 实测值: C, 73.50; H, 9.56; N, 4.94。

实施例 6.

在高纯氩气的保护下, 先往经过无水无氧处理的安培瓶中顺序加入外消旋丙交酯(2.88g, 20mmol)、催化剂 Salmpen(^tBu)AlEt(235.5mg, 0.4mmol) 和 40ml 甲苯, 再把安培瓶置于 70℃ 油浴中, 反应 12 小时后, 用二氯甲烷(60ml) 溶解聚合物, 用足够量甲醇沉淀出聚合物。最后把聚合物在室温下真空干燥 48 小时, 得到 2.5 g 聚合物, 以聚苯乙烯为标准物, GPC 测得产物的数均分子量为 1.6 万, 此聚合物是结晶性的, 熔点为 190℃。

实施例 7.

在高纯氩气的保护下, 先往经过无水无氧处理的安培瓶中顺序加

入外消旋丙交酯(5.76g, 40mmol)、催化剂 Salmpen(^tBu)AlEt(235.5mg, 0.4mmol) 和 80ml 甲苯, 再把安培瓶置于 70℃ 油浴中, 反应 24 小时后, 用二氯甲烷 (120ml) 溶解聚合物, 用足够量甲醇沉淀出聚合物。最后把聚合物在室温下真空干燥 48 小时, 得到 5.0 g 聚合物, 以聚苯乙烯为标准物, GPC 测得产物的数均分子量为 2.2 万, 此聚合物是结晶性的, 熔点为 192℃。

实施例 8.

在高纯氩气的保护下, 先往经过无水无氧处理的安培瓶中顺序加入外消旋丙交酯 (2.88g, 20mmol)、催化剂 Salmpen(^tBu)AlO^tPr (247.5mg, 0.4mmol) 和 40ml 甲苯, 再把安培瓶置于 70℃ 油浴中, 反应 24 小时后, 用二氯甲烷 (60ml) 溶解聚合物, 用足够量甲醇沉淀出聚合物。最后把聚合物在室温下真空干燥 48 小时, 得到 2.4 g 聚合物, 以聚苯乙烯为标准物, GPC 测得产物的数均分子量为 0.83 万, 此聚合物是结晶性的, 熔点为 201℃。

实施例 9.

在高纯氩气的保护下, 先往经过无水无氧处理的安培瓶中顺序加入外消旋丙交酯 (8.65g, 60mmol)、催化剂 Salmpen(^tBu)AlO^tPr (123.8mg, 0.2mmol) 和 120ml 甲苯, 再把安培瓶置于 70℃ 油浴中, 反应 48 小时后, 用二氯甲烷 (180ml) 溶解聚合物, 用足够量甲醇沉淀出聚合物。最后把聚合物在室温下真空干燥 48 小时, 得到 7.5g 聚合物, 以聚苯乙烯为标准物, GPC 测得产物的数均分子量为 4.2 万, 此聚合物是结晶性的, 熔点为 188℃。

实施例 10.

在高纯氩气的保护下,先往经过无水无氧处理的安培瓶中顺序加入外消旋丙交酯(8.65g, 60mmol)、催化剂 $\text{Salmpen}(\text{tBu})\text{AlO}^i\text{Pr}$ (61.9mg, 0.1mmol) 和 120ml 甲苯,再把安培瓶置于 50°C 油浴中,反应 96 小时后,用二氯甲烷(180ml)溶解聚合物,用足够量甲醇沉淀出聚合物。最后把聚合物在室温下真空干燥 48 小时,得到 6.6g 聚合物,以聚苯乙烯为标准物,GPC 测得产物的数均分子量为 7.9 万,此聚合物是结晶性的,熔点为 190°C。

实施例 11.

在高纯氩气的保护下,先往经过无水无氧处理的安培瓶中顺序加入外消旋丙交酯(5.76g, 40mmol)、催化剂 $\text{Salepen}(\text{tBu})\text{AlEt}$ (123.4mg, 0.2mmol) 和 80ml 甲苯,再把安培瓶置于 70°C 油浴中,反应 48 小时后,用二氯甲烷(120ml)溶解聚合物,用足够量甲醇沉淀出聚合物。最后把聚合物在室温下真空干燥 48 小时,得到 5.3 g 聚合物,以聚苯乙烯为标准物,GPC 测得产物的数均分子量为 3.5 万,此聚合物是结晶性的,熔点为 191°C。

实施例 12.

在高纯氩气的保护下,先往经过无水无氧处理的安培瓶中顺序加入外消旋丙交酯(5.76g, 40mmol)、催化剂 $\text{Salepen}(\text{tBu})\text{AlO}^i\text{Pr}$ (64.6mg, 0.1mmol) 和 80ml 甲苯,再把安培瓶置于 70°C 油浴中,反应 96 小时后,用二氯甲烷(120ml)溶解聚合物,用足够量甲醇沉淀出聚合物。最后把聚合物在室温下真空干燥 48 小时,得到 4.7 g 聚

合物，以聚苯乙烯为标准物，GPC 测得产物的数均分子量为 6.2 万，此聚合物是结晶性的，熔点为 194℃。

实施例 13.

在高纯氩气的保护下，先往经过无水无氧处理的安培瓶中顺序加入外消旋丙交酯（5.76g，40mmol）、催化剂 $\text{Salpen}(\text{tBu})\text{AlO}^i\text{Pr}$ （236.3mg，0.4mmol）和 80ml 甲苯，再把安培瓶置于 120℃油浴中，反应 6 小时后，用二氯甲烷（120ml）溶解聚合物，用足够量甲醇沉淀出聚合物。最后把聚合物在室温下真空干燥 48 小时，得到 5.5 g 聚合物，以聚苯乙烯为标准物，GPC 测得产物的数均分子量为 2.7 万，此聚合物是结晶性的，熔点为 150℃。