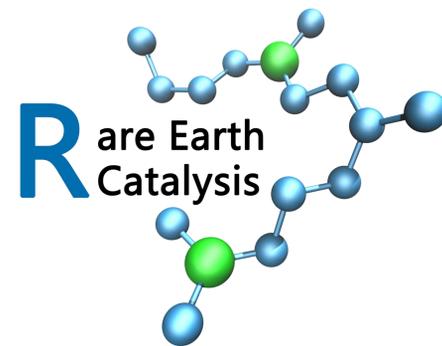




镧配合物催化 ϵ -癸内酯均聚及其与L-丙交酯共聚合研究

Jin-ou Lin (林金鸥 21129013) 导师: 凌君



引言: 脂肪族聚酯因其生物相容性、生物可降解和低毒等优异的性能而广泛应用于医学领域, 其可控合成方法主要为环酯类单体开环聚合。 ϵ -癸内酯(DL)是一种来源于蓖麻油的食物调味剂, 无毒且来源丰富, 但迄今为止关于其聚合的文献仅有两篇报道^[1,2]。

本文首次将稀土镧金属配合物用于催化DL均聚合, 并将其与L-丙交酯(LLA)共聚合制备弹性体。研究发现硼氢化镧 $[La(BH_4)_3(THF)_3]$ 、三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)镧 $[La(OAr)_3]$ 两种稀土配合物对催化DL聚合都表现出了较高的活性, 比辛酸亚锡催化聚合的反应条件更温和、速度更快。

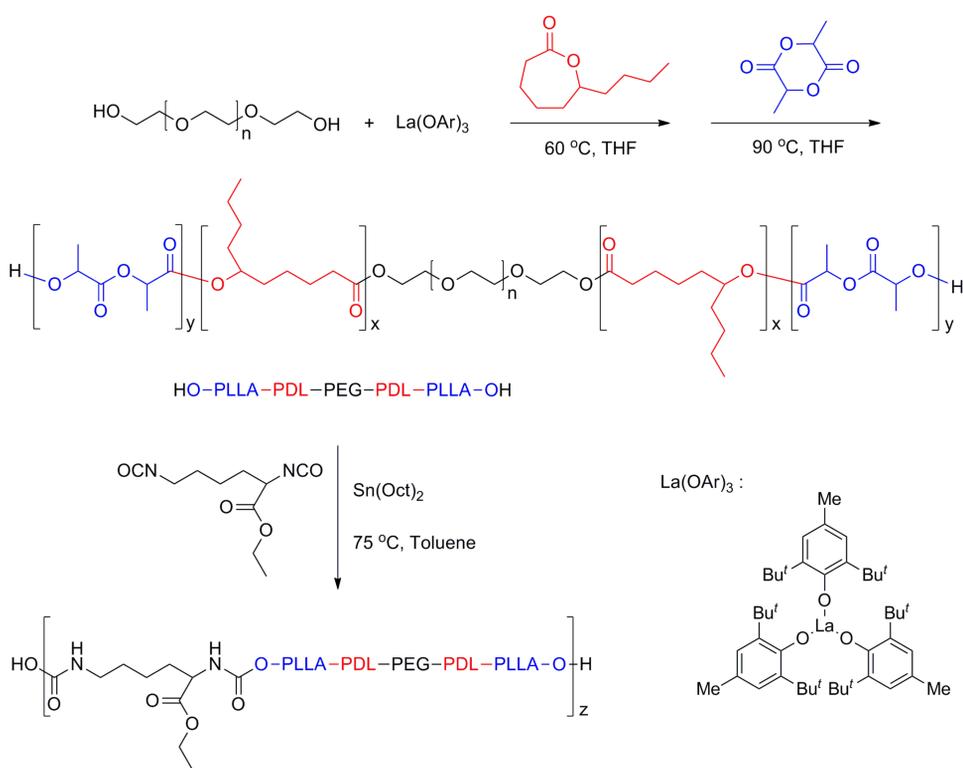


Figure 1. Synthesis and chain extension of PLLA-*b*-PDL-*b*-PEG-*b*-PDL-*b*-PLLA pentablock copolymers.

以 $La(OAr)_3$ 为催化剂, 两端带羟基的PEG为大分子引发剂, 采用“一锅两步投料法”制备PLLA-*b*-PDL-*b*-PEG-*b*-PDL-*b*-PLLA五嵌段聚合物, 进一步用L-赖氨酸二异氰酸酯(LDI)为扩链剂对其进行扩链反应合成多嵌段聚合物弹性体。

结论: 稀土镧金属配合物对催化DL聚合表现出了较高的活性, 且反应条件比辛酸亚锡更温和, 可以用一锅法制备DL/LLA五嵌段聚合物, 通过LDI扩链成重复单元结构均匀的多嵌段共聚物, 断裂拉伸率可达700%以上, 是一种新型生物降解型弹性体, 有望在生物医学材料领域得到应用。^[3]

Table 1. Penta- (Sample 1&2) and multi-block copolymers (Sample 3&4) catalyzed by $La(OAr)_3$ and chain extension.

Sample	PEG/DL/LLA (in feed)	PEG/DL/LLA (in polymer)	Yield (%)	M_n (NMR)	M_n (SEC)	PDI
1	1/20/30	1/21/35	87	9200	11000	1.19
2	1/20/56	1/24/59	93	13400	16400	1.28
3 ^a					35500	1.52
4 ^b					49900	1.59

^a Sample 1 as precursor, feeding ratios of 1 to LDI is 1:1.

^b Sample 1 as precursor, feeding ratios of 1 to LDI is 1:1.1.

五嵌段聚合物分子量可以通过单体的加入量来控制, 产物中PEG、DL和LLA各嵌段比例与投料基本一致, SEC测试得到的均为对称的单峰, 分子量分布较窄。用LDI对样品1进行扩链, 分子量可增加近5倍。

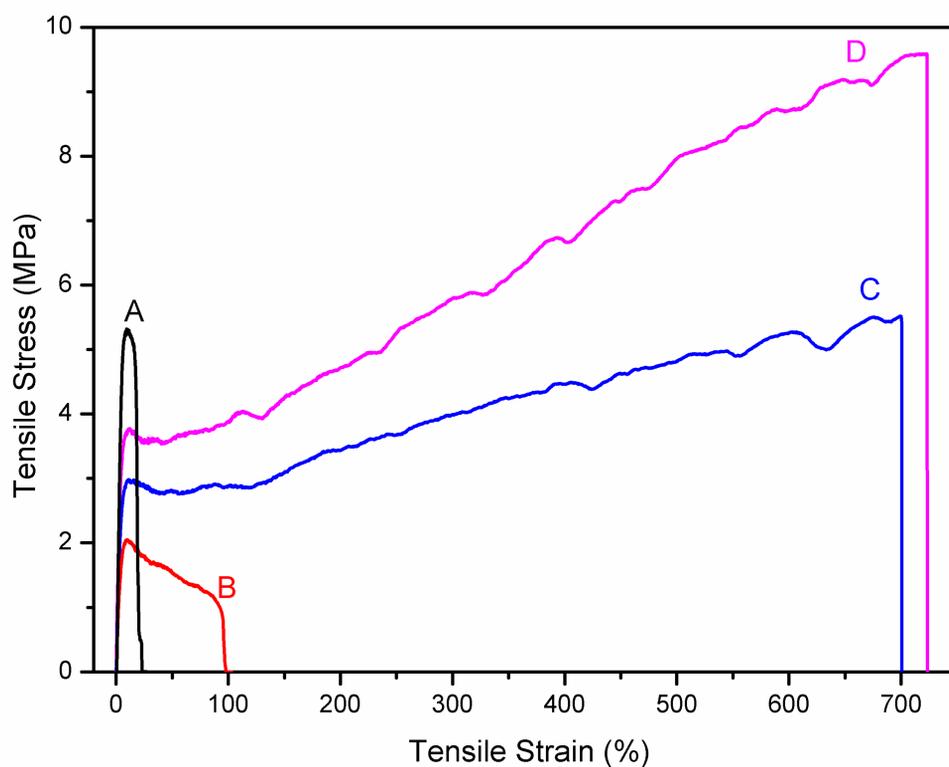


Figure 2. Stress-strain curves of pentablock copolymers (Sample 2 (A) and 1 (B)) and multiblock copolymers (Sample 3 (C) and 4 (D)).

五嵌段聚合物的断裂拉伸率都较小, 仅为17%和90%。经过扩链后, 多嵌段聚合物的断裂拉伸率提高到了700%以上, 表现出了弹性体的性质。

感谢国家自然科学基金 (21174122) 和浙江省自然科学基金 (Y4110115) 资助

参考文献 [1] Chuang, H. J., et al. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1185-1196.

[2] Olsn, P., et al. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 2883-2890.

[3] Lin, J. O., et al. *Macromolecules* **2013**, DOI: ma401218p