



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115073418 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202210890799.0

(22) 申请日 2022.07.27

(71) 申请人 中国科学院青岛生物能源与过程研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路189号

(72) 发明人 王庆刚 徐广强 苏家丰 杨茹琳

(74) 专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司 23211

专利代理师 王芳

(51) Int. Cl.

C07D 319/12 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

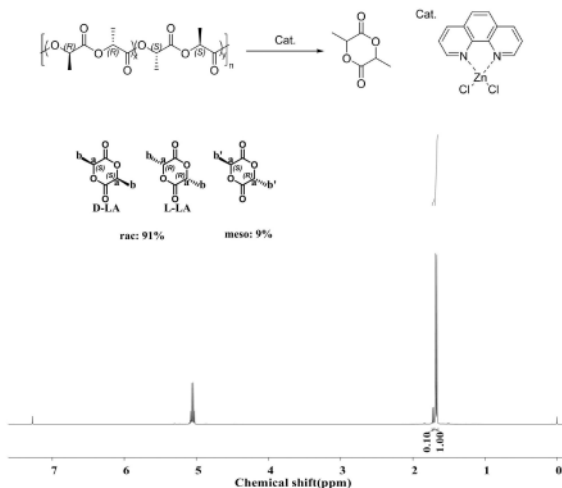
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种镁催化剂及其解聚高规整度聚乳酸回收外消旋丙交酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种镁催化剂及其解聚高规整度聚乳酸回收外消旋丙交酯的方法,属于高规整度聚乳酸降解技术领域。本发明解决了现有聚乳酸降解大多都是针对的PLLA,缺乏针对高立构规整度聚乳酸降解的问题。本发明采用无机锌化合物与1,10-菲罗啉原位制备而成的锌类配合物催化剂,在高温、高真空度条件下催化降解高规整度聚乳酸,从而实现规整度高于85%的废弃聚乳酸的循环利用。且本发明采用的锌类配合物催化剂只需在解聚过程原位制备即可,使得生产成本更加经济,适用于大规模生产。



1. 一种解聚高规整度聚乳酸的方法,其特征在于,在高温、真空条件下,利用锌类配合物催化剂催化解聚高规整度聚乳酸,获得丙交酯,其中高规整度聚乳酸的 $P_m=0.85\sim 1.0$ 。

2. 根据权利要求1所述的解聚高规整度聚乳酸的方法,其特征在于,锌类配合物催化剂由1,10-菲罗啉和金属锌化合物直接加入解聚反应体系中原位制备。

3. 根据权利要求2所述的解聚高规整度聚乳酸的方法,其特征在于,金属锌化合物为氯化锌或醋酸锌。

4. 根据权利要求1所述的解聚高规整度聚乳酸的方法,其特征在于,锌类配合物添加量为高规整度聚乳酸的 $0.01\sim 20\text{wt}\%$ 。

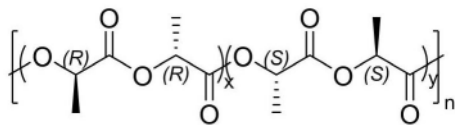
5. 根据权利要求1所述的解聚高规整度聚乳酸的方法,其特征在于,高温为 $30^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的解聚高规整度聚乳酸的方法,其特征在于,真空条件为 $0.001\sim 100\text{mbar}$ 。

7. 根据权利要求1所述的解聚高规整度聚乳酸的方法,其特征在于,高规整度聚乳酸的数均分子量为 $10^2\sim 10^7\text{g/mol}$ 。

8. 根据权利要求1所述的解聚高规整度聚乳酸的方法,其特征在于,高规整度聚乳酸中L构型的含量为 $1\sim 100\%$ 。

9. 根据权利要求1所述的解聚高规整度聚乳酸的方法,其特征在于,高规整度聚乳酸的聚合单元具有以下结构:



式中,x和y分别代表高规整度聚乳酸中L构型和D构型的含量。

10. 应用权利要求1所述的方法获得的丙交酯,其特征在于,内消旋丙交酯的比例为 $2\sim 10\%$ 。

一种镁催化剂及其解聚高规整度聚乳酸回收外消旋丙交酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种镁催化剂及其解聚高规整度聚乳酸回收外消旋丙交酯的方法,属于高规整度聚乳酸降解技术领域。

背景技术

[0002] 石油类化合物中最重要的就是塑料,塑料是世界上最大的合成消费品,但石油类资源是有限且不可再生的,为实现可持续发展,其目标之一就是寻找现有塑料的替代品,脂肪族聚酯类的生物质材料长作为石油衍生材料的替代品,其中聚乳酸材料来自天然玉米,玉米的种植比较广泛,产量稳定,且聚乳酸材料属于完全生物可分解的环保材料,在大自然中经过微生物作用,可以在大自然中自然分解为二氧化碳和水,有望成为传统石油基来源塑料的替代物。

[0003] 现研究表面,聚乳酸的主链结构尤其是立构规整度对其性能具有重要影响,由左旋丙交酯L-LA制备获得的左旋聚乳酸PLLA是目前应用较为广泛的聚乳酸材料,这类聚乳酸作为半结晶性聚合物,具有160°C-170°C的熔点。为了进一步获得更高性能的聚乳酸材料,目前已有大量关于高立构规整度的聚乳酸的研究,这类高立构规整度的聚乳酸是由外消旋丙交酯在具有立体选择性的催化剂催化下开环聚合制备所得,该类聚乳酸由于分子链中存在着长嵌段的聚左旋聚乳酸以及聚右旋聚乳酸的相互作用,使其具有不同于PLLA的一些性能,例如其熔点比PLLA高30-60°C,同时也具有更高的机械强度。另一方面,由外消旋丙交酯作为聚合单体,减少了为获得高光学纯度的左旋丙交酯的单体纯化过程,因此这类高规整度聚乳酸目前得到较大发展。如李志波报道了利用CTPB催化的外消旋丙交酯的开环聚合,聚合物的 P_m 可达0.93,熔点可达183°C,高于相同分子量下PLLA的熔点167°C (ACS Macro Lett. 2018, 7, 624-628)。邬金才利用冠醚辅助的金属钾配合物催化外消旋丙交酯开环聚合,聚合物的 P_m 可达0.94,熔点可达192°C (Inorg. Chem. 2016, 55, 1, 136-143)。

[0004] 在高立构规整度聚乳酸在得到了较大的发展的同时,基于可持续发展的原则,其废弃物的循环利用也得到关注。虽然目前对于聚乳酸的解聚有一系列研究报道,但都是集中于PLLA的解聚研究,没有对这类高立构规整度聚乳酸的循环利用研究。因此,对于废弃高规整度聚乳酸材料,亟需一种能够快速实现高规整度聚乳酸材料定向解聚的方法。

发明内容

[0005] 本发明为了解决现有聚乳酸降解大多都是针对的PLLA,缺乏针对高立构规整度聚乳酸降解的问题,提供一种镁催化剂及其解聚高规整度聚乳酸回收外消旋丙交酯的方法。

[0006] 本发明的技术方案:

[0007] 本发明的目的之一是提供一种解聚高规整度聚乳酸的方法,该方法为:在高温、真空条件下,利用锌类配合物催化剂催化解聚高规整度聚乳酸,获得丙交酯,其中高规整度聚乳酸的 $P_m=0.85\sim 1.0$ 。

[0008] 进一步限定, 锌类配合物催化剂由1,10-菲罗啉和金属锌化合物直接加入解聚反应体系中原位制备。

[0009] 进一步限定, 金属锌化合物为氯化锌或醋酸锌。

[0010] 进一步限定, 锌类配合物添加量为高规整度聚乳酸的0.01wt%~20wt%。

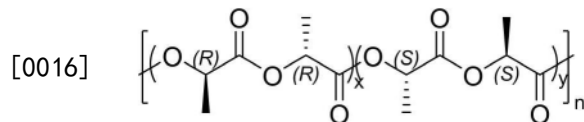
[0011] 进一步限定, 高温为30℃~300℃。

[0012] 进一步限定, 真空条件为0.001mbar~100mbar。

[0013] 进一步限定, 高规整度聚乳酸的数均分子量为 10^2 g/mol~ 10^7 g/mol。

[0014] 进一步限定, 高规整度聚乳酸中L构型的含量为1%~100%。

[0015] 进一步限定, 高规整度聚乳酸的聚合单元具有以下结构:



[0017] 式中, x和y分别代表高规整度聚乳酸中L构型和D构型的含量。

[0018] 进一步限定, 内消旋丙交酯的比例为2%~10%。

[0019] 本发明采用无机锌化合物与1,10-菲罗啉原位制备而成的锌类配合物催化剂, 在高温、高真空度条件下催化降解高规整度聚乳酸, 从而实现规整度高于85%的废弃聚乳酸的循环利用。与现有技术相比本申请还具有以下有益效果:

[0020] (1) 本发明采用锌类配合物催化高规整度聚乳酸, 催化剂只需在解聚过程原位制备即可, 使得生产成本更加经济。

[0021] (2) 本发明催化降解聚乳酸获得的产物中L-LA和D-LA的含量取决于高规整度聚乳酸中两者的比例。

[0022] (3) 本发明降解的聚乳酸为高规整度聚乳酸, 填补了高规整度聚乳酸催化降解的空白, 为聚乳酸的应用提供更多可能。

[0023] (4) 本发明提供的高规整度聚乳酸降解的工艺简单, 适用于大规模生产。

附图说明

[0024] 图1为实施例2解聚高规整度聚乳酸获得产物的核磁谱图。

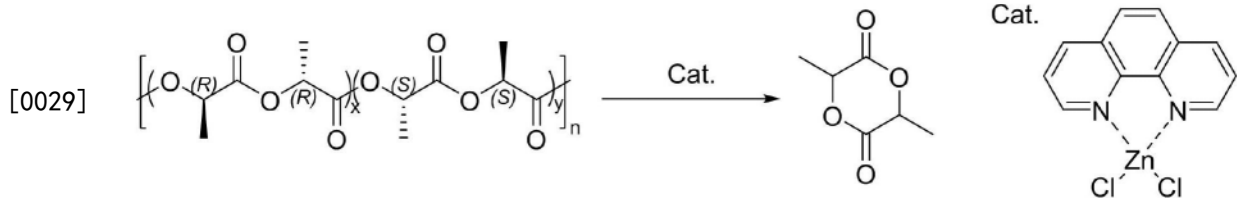
具体实施方式

[0025] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白, 以下结合实施例, 对本发明进行进一步详细说明。应当理解, 此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明, 并不用于限定本发明。

[0026] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明均为常规方法。所用材料、试剂、方法和仪器, 未经特殊说明, 均为本领域常规材料、试剂、方法和仪器, 本领域技术人员均可通过商业渠道获得。

[0027] 实施例1:

[0028] 本实施例解聚规整度为99%的聚乳酸的反应过程如下:

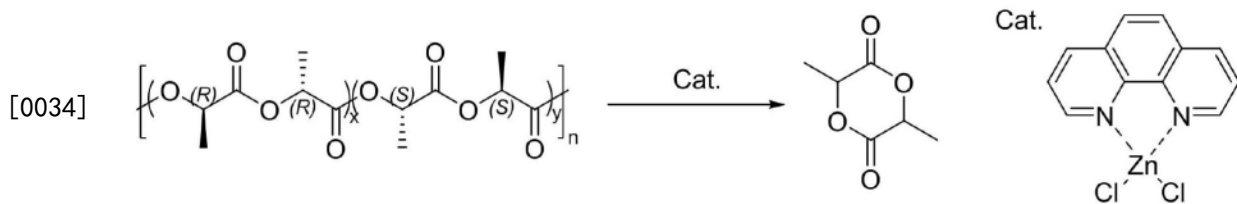


[0030] 实验过程包括以下步骤:

[0031] 取25mL的圆底烧瓶,加入10g规整度为99%的聚乳酸 ($M_n=40\text{kg/mol}$, $PDI=1.81$, L-LA:50%), 然后加入95mg的 ZnCl_2 和等摩尔量的1,10-菲罗啉,加热到 220°C ,在压力为1mbar的条件下,减压蒸馏反应4h后,通过称量得到产率为98%,经高效液相色谱和核磁谱图验证的产物丙交酯,且其中外消旋丙交酯的比例为95%,内消旋丙交酯的比例为5%。

[0032] 实施例2:

[0033] 本实施例解聚规整度为99%的聚乳酸的反应过程如下:

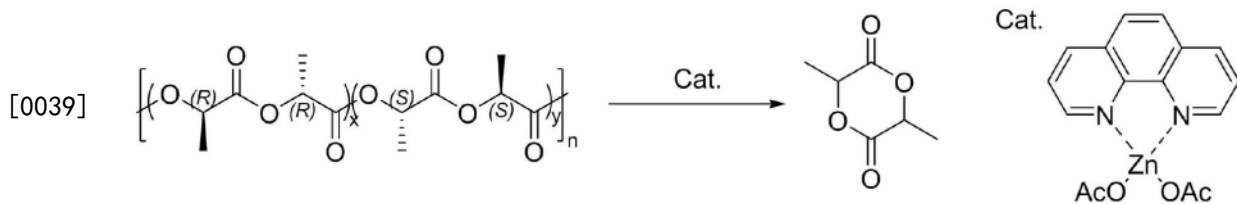


[0035] 实验过程包括以下步骤:

[0036] 取25mL的圆底烧瓶,加入10g规整度为99%的聚乳酸 ($M_n=40\text{kg/mol}$, $PDI=1.81$, L-LA:50%), 然后加入190mg的 ZnCl_2 和等摩尔量的1,10-菲罗啉,加热到 220°C ,在压力为1mbar的条件下,减压蒸馏反应5h后,通过称量得到产率为97%,经高效液相色谱和核磁谱图(如图1所示)验证的产物丙交酯,且其中外消旋丙交酯的比例为91%,内消旋丙交酯的比例为9%。

[0037] 实施例3:

[0038] 本实施例解聚规整度为99%的聚乳酸的反应过程如下:

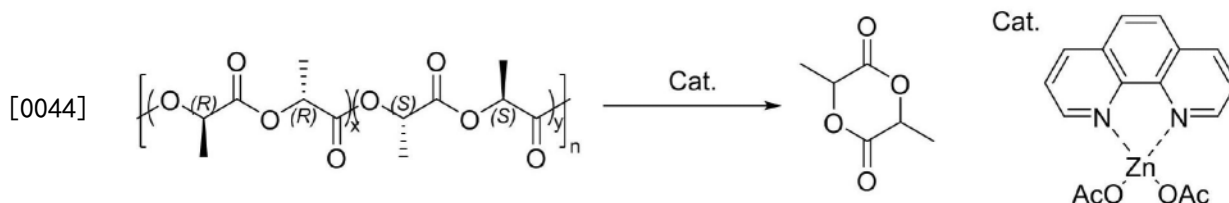


[0040] 实验过程包括以下步骤:

[0041] 取25mL的圆底烧瓶,加入10g规整度为99%的聚乳酸 ($M_n=40\text{kg/mol}$, $PDI=1.81$, L-LA:50%), 然后加入127mg的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 和等摩尔量的1,10-菲罗啉,加热到 220°C ,在压力为1mbar的条件下,减压蒸馏反应4h后,通过称量得到产率为96%,经高效液相色谱和核磁谱图验证的产物丙交酯,且其中外消旋丙交酯的比例为96%,内消旋丙交酯的比例为4%。

[0042] 实施例4:

[0043] 本实施例解聚规整度为99%的聚乳酸的反应过程如下:

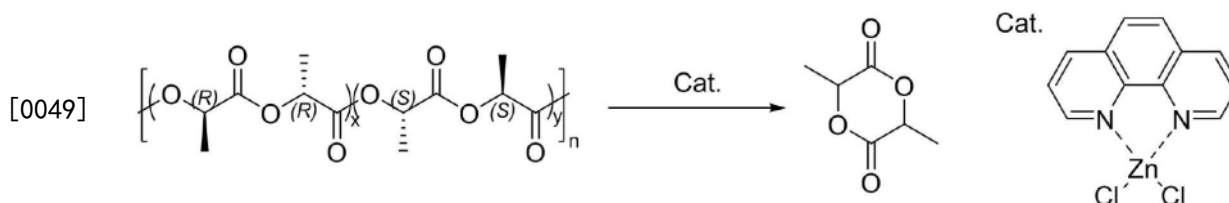


[0045] 实验过程包括以下步骤:

[0046] 取25mL的圆底烧瓶,加入10g规整度为99%的聚乳酸 ($M_n=40\text{kg/mol}$, $PDI=1.81$, L-LA:50%),然后加入254mg的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 和等摩尔量的1,10-菲罗啉,加热到 220°C ,在压力为1mbar的条件下,减压蒸馏反应5h后,通过称量得到产率为97%,经高效液相色谱和核磁共振图验证的产物丙交酯,且其中外消旋丙交酯的比例为95%,内消旋丙交酯的比例为5%。

[0047] 实施例5:

[0048] 本实施例解聚规整度为99%的聚乳酸的反应过程如下:

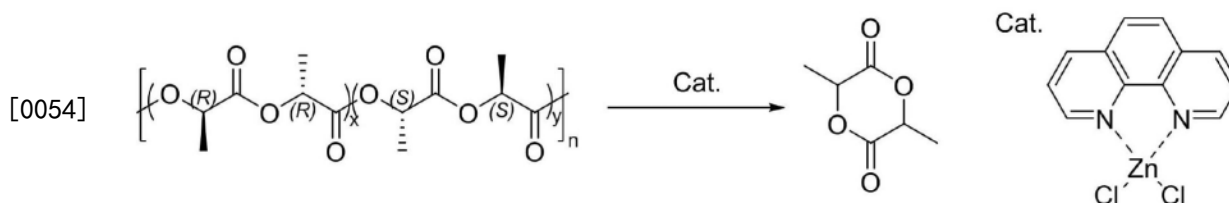


[0050] 实验过程包括以下步骤:

[0051] 取25mL的圆底烧瓶,加入10g规整度为99%的聚乳酸 ($M_n=40\text{kg/mol}$, $PDI=1.81$, L-LA:99%),然后加入95mg的 ZnCl_2 和等摩尔量的1,10-菲罗啉,加热到 220°C ,在压力为1mbar的条件下,减压蒸馏反应4h后,通过称量得到产率为97%,经高效液相色谱和核磁共振图验证产物为丙交酯,且其中L-LA的比例为95%,D-LA的比例 $<0.5\%$,内消旋丙交酯的比例为5%。

[0052] 实施例6:

[0053] 本实施例解聚规整度为99%的聚乳酸的反应过程如下:

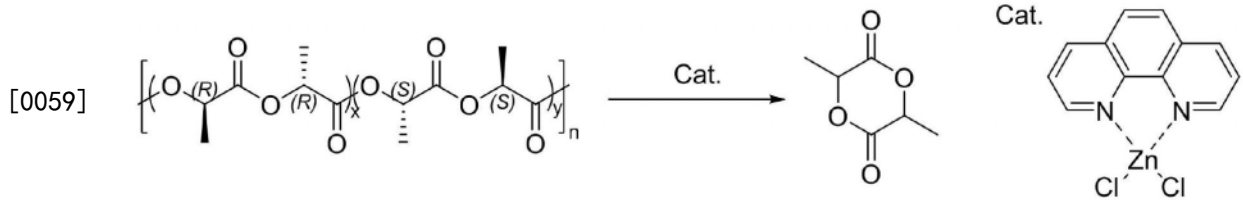


[0055] 实验过程包括以下步骤:

[0056] 取25mL的圆底烧瓶,加入10g规整度为99%的聚乳酸 ($M_n=40\text{kg/mol}$, $PDI=1.81$, L-LA:1%),然后加入95mg的 ZnCl_2 和等摩尔量的1,10-菲罗啉,加热到 220°C ,在压力为1mbar的条件下,减压蒸馏反应4h后,通过称量得到产率为94%,经高效液相色谱和核磁共振图验证的产物丙交酯,且其中L-LA的比例为 $<0.5\%$,D-LA的比例94%,内消旋丙交酯的比例为6%。

[0057] 实施例7:

[0058] 本实施例解聚规整度为99%的聚乳酸的反应过程如下:

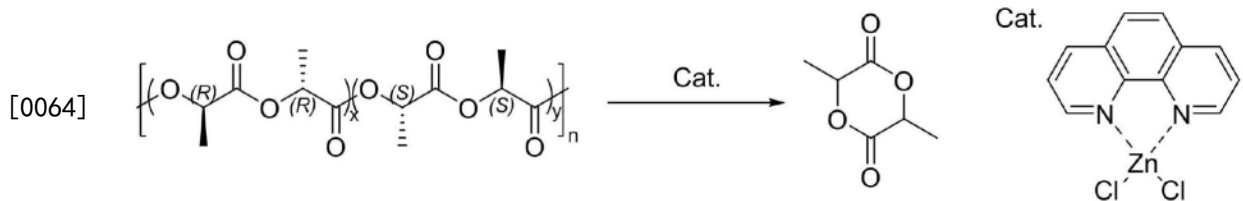


[0060] 实验过程包括以下步骤:

[0061] 取25mL的圆底烧瓶,加入10g规整度为99%的聚乳酸 ($M_n=40\text{kg/mol}$, $PDI=1.81$, L-LA:50%), 然后加入95mg的 ZnCl_2 和等摩尔量的1,10-菲罗啉,加热到 220°C ,在压力为0.07mbar的条件下,减压蒸馏反应2h后,通过称量得到产率为95%,经高效液相色谱和核磁共振图验证产物为丙交酯,且其中外消旋丙交酯的比例为92%,内消旋丙交酯的比例为8%。

[0062] 实施例8:

[0063] 本实施例解聚规整度为99%的聚乳酸的反应过程如下:

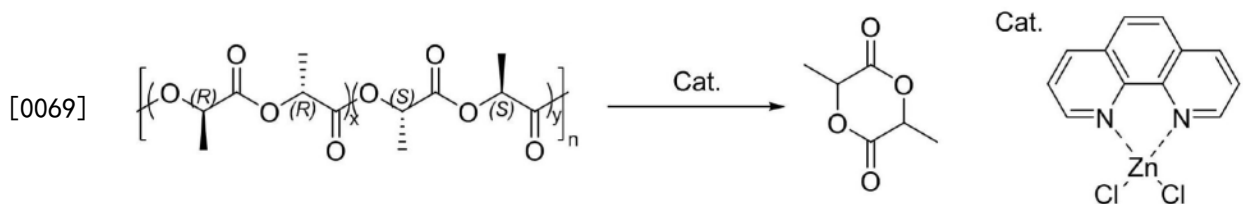


[0065] 实验过程包括以下步骤:

[0066] 取25mL的圆底烧瓶,加入10g规整度为99%的聚乳酸 ($M_n=40\text{kg/mol}$, $PDI=1.81$, L-LA:50%), 然后加入95mg的 ZnCl_2 和等摩尔量的1,10-菲罗啉,加热到 180°C ,在压力为0.07mbar的条件下,减压蒸馏反应10h后,通过称量得到产率为93%,经高效液相色谱和核磁共振图验证的产物丙交酯,且其中外消旋丙交酯的比例为93%,内消旋丙交酯的比例为7%。

[0067] 实施例9:

[0068] 本实施例解聚规整度为99%的聚乳酸的反应过程如下:

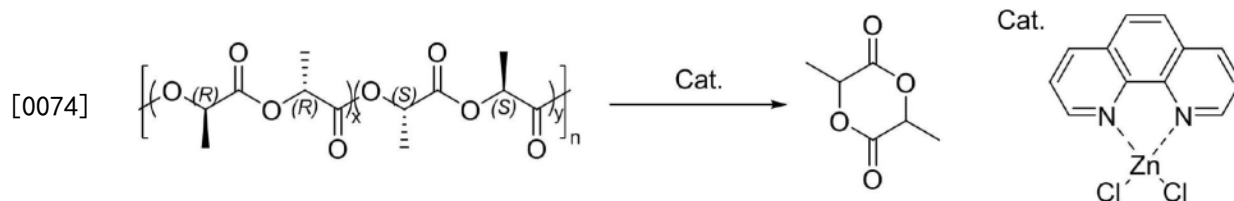


[0070] 实验过程包括以下步骤:

[0071] 取25mL的圆底烧瓶,加入10g规整度为99%的聚乳酸 ($M_n=40\text{kg/mol}$, $PDI=1.81$, L-LA:50%), 然后加入95mg的 ZnCl_2 和等摩尔量的1,10-菲罗啉,加热到 250°C ,在压力为0.07mbar条件下,减压蒸馏反应1h后,通过称量得到产率为96%,经高效液相色谱和核磁共振图验证的产物丙交酯,且其中外消旋丙交酯的比例为90%,内消旋丙交酯的比例为10%。

[0072] 实施例10:

[0073] 本实施例解聚规整度为95%的聚乳酸的反应过程如下:



[0075] 实验过程包括以下步骤:

[0076] 取25mL的圆底烧瓶,加入10g规整度为95%的聚乳酸($M_n=40\text{kg/mol}$, $PDI=1.81$, L-LA:50%),然后加入95mg的 ZnCl_2 和等摩尔量的1,10-菲罗啉,加热到 220°C ,在压力为0.07mbar的条件下,减压蒸馏反应1.8h后,通过称量得到产率为95%,经高效液相色谱和核磁谱图验证的产物丙交酯,且其中外消旋丙交酯的比例为92%,内消旋丙交酯的比例为8%。

[0077] 虽然本发明已以较佳的实施例公开如上,但其并非用以限定本发明,任何熟悉此技术的人,在不脱离本发明的精神和范围内,都可以做各种改动和修饰,因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

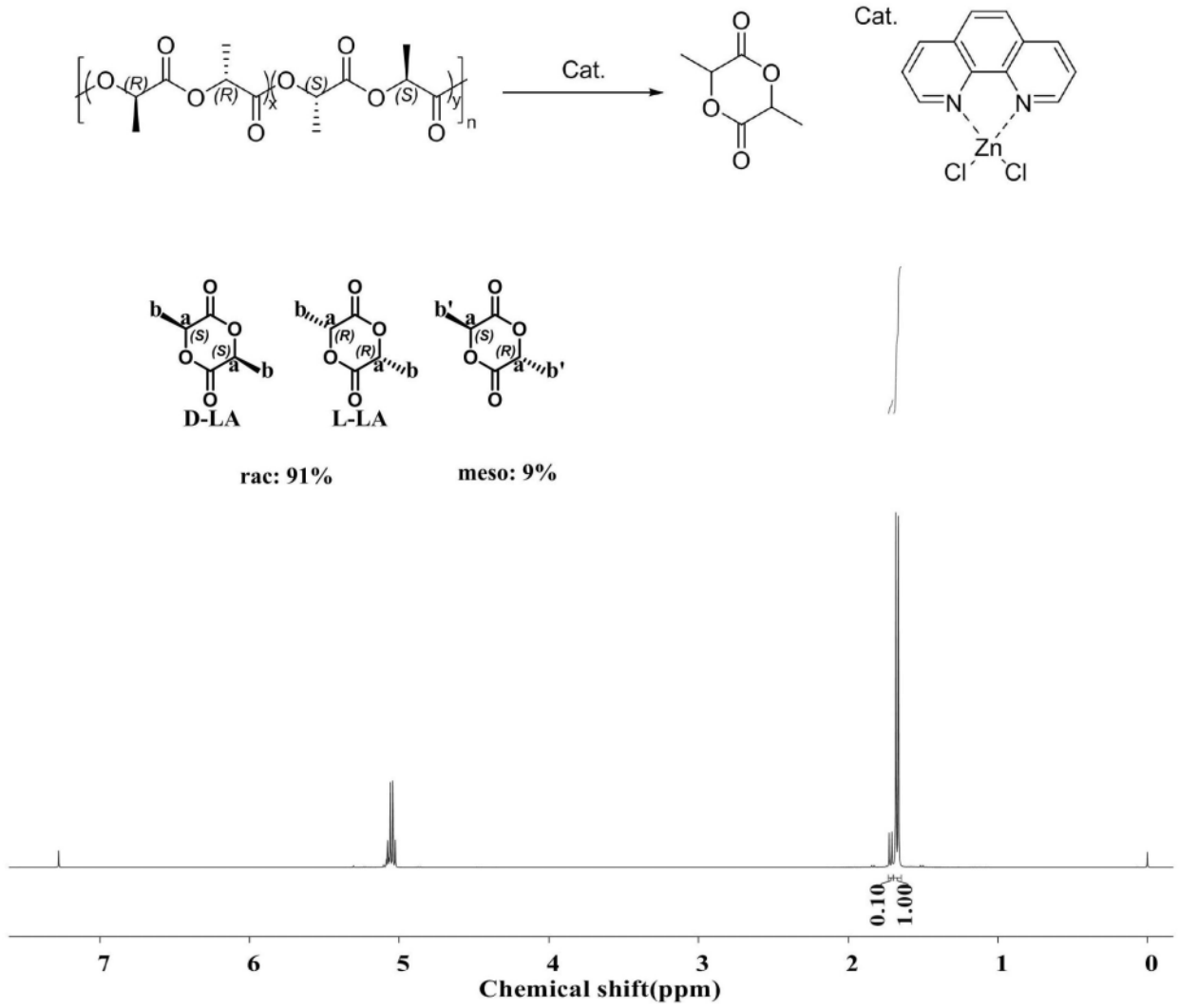


图1