

聚乳酸立构选择性聚合的研究进展

高勤卫¹, 李明子², 董晓¹

(1. 南京林业大学化工学院, 江苏南京 210037; 2. 南京林业大学图书馆技术部, 江苏南京 210037)

摘要:以高光学活性的聚乳酸合成为出发点,对近年来聚乳酸的非立构选择性聚合与立构选择性聚合的国内外研究进展进行了较详细的总结和评述;对聚乳酸立构选择性聚合的发展进行了预测,指出高效立构选择性催化体系的筛选和聚合工艺的优化是聚乳酸工业发展的关键。

关键词:聚乳酸;乳酸;丙交酯;立构选择性聚合;缩聚反应

中图分类号:O633.14

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)10-0020-05

Progress in stereoselective polymerization of poly (lactic acid)

GAO Qin-wei¹, LI Ming-zi², DONG Xiao¹

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Library of Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: From the view of the synthesis of poly (lactic acid) with high optical activity, the progress in the recent synthesis of poly(lactic acid) through stereoselective and non-stereoselective polymerization at home and abroad is summarized and reviewed. The prospect of stereoselective polymerization of poly(lactic acid) is also forecasted, the key to promote the development of poly (lactic acid) industry should be the selection of catalytic system with high stereoselectivity and the optimization of polymerization processes.

Key words: poly(lactic acid); lactic acid; lactide; stereoselective polymerization; polycondensation

近年来,大量含难降解聚合物的生活垃圾和工业废弃物等导致了严重的环境污染,国内外越来越重视寻求可生物降解的环境友好型高分子材料。聚乳酸(PLA)是一类重要的可生物降解的脂肪族聚酯,具有优异的生物降解性、生物相容性、机械性能、热力学性能和化学性能等。商品化 PLA 均聚物及其与乙醇酸的共聚物已由美国食品及药品管理局(FDA)批准可应用于生物医用材料领域^[1]。PLA 还可以通过与其他单体的共聚或与其他聚合物共混来改善性能,适应更多用途^[2]。随着发酵制备乳酸技术与聚乳酸制备技术的不断发展和完善,聚乳酸的价格可望有较大幅度的下降。聚乳酸在纺织材料、塑料和涂料等领域具有广阔的应用前景,引起国内外广泛关注。

1 聚乳酸的合成方法

聚乳酸的合成方法可分为直接法与间接法。直接法是以乳酸为原料,直接熔融缩聚制备 PLA。间接法也称开环聚合法,即丙交酯开环聚合制备 PLA。

聚乳酸包括聚 L-乳酸(PLLA)、聚 D-乳酸(PDLA)和聚 D,L-乳酸(PDLLA)等。聚乳酸的性能取决于其分子链结构与聚集态结构。PLLA 和 PDLA 分子链规整,具有光学活性(分别为 $\pm 156^\circ$),为结晶聚合物,熔点较高,而 PDLLA 分子链为内消旋结构,无光学活性,是非晶聚合物,无熔点。PLLA 和 PDLA 共混时形成消旋的络合结晶,其熔点高于 PLLA 的熔点^[3]。

为了提高 PLA 的性能,需要控制 PLA 的分子链结构。光学活性 PLA 的制备方法有 2 种^[4]:①采用光学活性单体/非手性催化剂的聚合体系,进行非手性聚合(或非立构选择性聚合),制备光学活性的 PLA。即以光学活性的乳酸或丙交酯为原料,采用合适的催化剂,控制反应过程中结构单元的构型转变,从而获得高光学活性的聚乳酸。②采用消旋单体/手性催化剂的聚合体系,进行手性聚合(或立构选择性聚合),制备光学活性的 PLA。即以无光学活性的 D,L-乳酸或外消旋丙交酯(rac-丙交酯)为原料,采用合适的手性催化剂,通过反应过程中催化剂

收稿日期:2007-05-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50573032);南京林业大学人才基金资助项目(G2002-24)

作者简介:高勤卫(1968-),男,博士,副教授,研究领域为生物高分子材料、环境友好高分子材料、高分子物理与化学,025-85427432, Qinway_gao@yahoo.com.cn。

对结构单元的选择性获得高光学活性的聚乳酸。目前 PLA 研究主要集中在聚乳酸的非立构选择性聚合领域,但聚乳酸立构选择性聚合也逐渐受到关注。

2 聚乳酸非立构选择性聚合的研究进展

2.1 丙交酯开环聚合

催化体系和反应条件不同,开环聚合所得到的聚合物的光学活性不同,反应机理包括阳离子、阴离子以及配位机理(见表 1)。阴离子开环聚合的引发剂一般为强碱,主要有醇钠、醇钾、丁基锂、碱金属烷氧化物等。引发过程中存在 2 种链增长方式:一种是阴离子首先进攻内酯,诱发内酯质子化形成活性中心内酯阴离子,该内酯阴离子再进攻内酯单体而进行链增长;另一种是阴离子直接进攻内酯单体而产生链增长^[5]。开环聚合的阳离子引发剂主要分为质子酸、路易斯酸、酰化剂和烷基化剂 4 类^[6],聚合时阳离子先与单体中氧原子作用生成氧⁺离子,经单体开环(酰氧键断裂)产生酰基正离子,然后单体再进攻这个增长中心。离子聚合得到的 PLA 往往具有较多的消旋结构。

表 1 聚乳酸开环聚合的反应机理及催化剂^[3-9]

机理	催化剂
阳离子开环聚合	质子酸: HCl, HBr, RCOOH, RSO ₃ H 路易斯酸: AlCl ₃ , BF ₃ , FeCl ₂ , ZnCl ₂ 酰化剂: CH ₃ C(O)OCl ₄ , CH ₃ COSbF ₆ 烷基化剂: FSO ₃ CH ₃ , CF ₃ SO ₃ CH ₃ , Et ₃ OBF ₄ , (CH ₃) ₂ ISbF ₆
阴离子开环聚合	醇盐: ROM (M 为碱金属) 羧酸盐: RCOOM (M 为碱金属) 碱金属烷氧化物 丁基锂
配位开环聚合	金属烷基化物: MR _x (M 为锌、镉、铝、锡和稀土金属等) 醇盐: ROM (M 为锌、镉、铝、锡和稀土金属等) 羧酸盐: RCOOM (M 为锌、镉、铝、锡和稀土金属等) 金属氧化物和卤化物: 主要是锡和过渡金属

配位聚合是目前为止研究最多、应用最广的一种聚合方法。金属化合物催化内酯开环聚合的机理被系统地探讨,这些催化剂包括氧化物、卤化物、烷基化物及羧酸盐^[7-9]。含铝引发剂,特别是铝醇盐如异丙醇铝和可溶性的 μ -氧合铝双金属醇盐^[7]

等被用于脂肪族聚酯(如聚己内酯、PLA 和聚乙醇酸)的合成。当锡、镁和过渡金属(如锌、钛和锆)的醇盐引发内酯开环聚合时,以配位机理插入。迄今为止,锡羧酸盐尤其辛酸亚锡是高效催化剂,使用低浓度的辛酸亚锡作为催化剂便可制得高相对分子质量和高光学活性的聚合物^[8-9]。辛酸亚锡是 FDA 批准的食品添加剂,广泛用于组织工程中聚乳酸的合成。

丙交酯的开环聚合(尤其是配位聚合)可以有效地控制聚乳酸的光学活性、相对分子质量及其分布。但是,要得到高相对分子质量的聚合物需要高纯度的丙交酯,由于丙交酯产率低且提纯过程复杂,导致聚乳酸价格昂贵,限制了聚乳酸的发展。

2.2 乳酸直接聚合

乳酸直接缩聚时存在聚酯合成与水解、聚酯合成与热解生成丙交酯这 2 个动态平衡反应,通常不能制备高相对分子质量的聚合物。合理控制平衡反应,使反应向缩聚方向进行,减少丙交酯的生成,有利于提高聚乳酸的相对分子质量。

日本 Ajioka 等^[10]开发了联苯醚溶剂共沸除水的乳酸直接聚合工艺,PLA 的相对分子质量可达 30 万,使日本 Mitsui Toatsu 化学公司实现了 PLA 的商品化生产。此后,乳酸直接缩聚的研究引起了广泛关注。赵耀明等^[11]以 D, L-乳酸为原料,锡粉为催化剂,联苯醚为溶剂共沸回流,得到相对分子质量为 4 万的 PDLLA。秦志忠等^[12]用锡粉作催化剂,分阶段升温减压除水,通过本体聚合及溶液聚合制备了相对分子质量达 20 万的 PDLLA,并对聚乳酸的降解性能进行了研究。任杰等^[13]研究了熔融聚合的反应时间、反应温度和催化剂等反应条件对 PLA 相对分子质量的影响。熔融聚合得到的产物纯净,不需分离介质,大大降低了成本,但是随着反应体系黏度的增大,小分子难以排出,平衡难以向生成聚合物的方向移动,产物相对分子质量不高。

汪朝阳等^[14]采用熔融聚合得到相对分子质量为 5 000 的预聚物,然后固相聚合得到相对分子质量超过 2 万的 PLA。Moon 等^[15]采用熔融固相聚合,首先得到聚乳酸低聚物,然后以 SnCl₂·2H₂O 和对甲苯磺酸为催化剂,在结晶温度(T_c)下进行固相聚合,得到了相对分子质量超过 50 万的聚乳酸,为直接合成聚乳酸开辟了新的途径。当熔融产物进行固相缩聚时,随着结晶度的不断提高,体系中的低分子物质(催化剂、丙交酯)以及大分子端基(—OH、—COOH)都聚集在无定形区,可以发生进一步的酯

化反应,有利于反应向生成聚合物的方向进行,使分子链继续增长,得到较高相对分子质量的产物。这些增长的分子链在结晶区与无定形区的边缘聚结,又使聚合物的结晶度增加。

与开环聚合相比,直接聚合所得的 PLA 光学活性和相对分子质量偏低,需进一步提高其光学活性和相对分子质量,才能使其具有更加广泛的用途。

3 聚乳酸立构选择性聚合的研究进展

聚乳酸高分子链的规整性、相对分子质量以及相对分子质量分布等因素决定材料的性能。采用非立构选择性聚合制备高光学活性的聚乳酸,无论开环聚合还是直接缩聚,活性单体的制备和纯化都要消耗大量有机溶剂,从而造成环境污染、PLA 成本昂贵,极大地阻碍了 PLA 的商业用途。此外,由于在聚合过程中高温、催化剂、杂质等因素的影响,所得 PLA 往往含有一定数量的消旋结构,也影响 PLA 材料的性能。因此,人们开始关注 PLA 的可控聚合研究,采用消旋单体/手性催化剂体系进行立构选择性聚合,制备光学活性 PLA 及其共聚物;通过手性催化剂对 rac-丙交酯(开环聚合的单体)或 *D,L*-乳酸(直接聚合的单体)进行立构选择,并控制 PLA 聚合过程中的构型转变。聚合物的立构可控性受电子效应和空间位阻效应 2 方面因素的影响。在某些体系中,立构选择性也会受端基控制和溶剂的影响。

3.1 *D,L*-丙交酯的立构选择性聚合

目前,PLA 的立构选择性聚合研究主要集中在 *D,L*-丙交酯的开环聚合领域。*D,L*-丙交酯开环聚合常用的手性催化剂包括金属醇盐类、金属络合物和席夫碱基络合物等(见表 2)。沈之荃等^[16]用稀土化合物和吡啶铝为催化剂,控制丙交酯开环聚合所得的聚乳酸分子质量及其分布。Spassky^[17]研究了 *D,L*-丙交酯在席夫碱/烷氧基铝手性催化剂作用下的立构选择性聚合。Amass 等^[18]研究了 *L*-乳酸和 *D,L*-乳酸的亚硫酸酯酐的开环聚合的立构选择性。

中国科学院长春应用化学研究所 Tang 等^[19-20]研究了铝/席夫碱基络合物 LAIEt[L = N, N'-(2,2-二甲基丙烯)二(3,5-二-特丁基亚水杨基亚胺)]异丙醇铝,该引发剂在固态时 5 个配位铝原子分别位于三角双锥的 5 个顶点上,其 2 种构象异构体在核磁共振谱图的测试范围内快速变化。在二丙醇存在时,该引发剂对 *D,L*-丙交酯的聚合表现出很高的选择性,是 *D,L*-丙交酯的立构选择性开环聚合的

高效引发剂。该反应对 *D,L*-丙交酯是一级反应,且 *D,L*-丙交酯的转化率和平均分子质量之间存在线性关系。所得的聚合产物有很好的全同立构结构,形成了聚 *L*-乳酸与聚 *D*-乳酸嵌段的交替共聚结构,分别以异丙基酯和羟基封端,熔点高达 196 ~ 201 °C。

表 2 用于聚乳酸开环聚合与直接聚合的立构选择性催化剂^[16-30]

聚合方法	催化剂
开环聚合	金属醇盐类
	单金属体系: $M(OR)_x$, 其中 $M = Al, Zn, Yt, Fe$; $R = Et, n-Pr, i-Pr$ 或 $n-Bu$; $x = 1 \sim 3$
	双金属体系: $M_1M_2(OR)_x$, 其中 $M = Al, Zn, Yt, Fe$; $R = Et, n-Pr, i-Pr$ 或 $n-Bu$; $x = 1 \sim 3$
	金属络合物: (SalBinap)MOR, 其中 $M = Ca, Mg, Zn, Al, Yt$; $R = i-Pr; (CH_2)_2NMe_2, (Tpt-Bu)Ca(OC_6H_3-2,6-Pr_2i), TpM(OR)$
	席夫碱基络合物: LAIEt[L = N, N'-(2,2-二甲基丙烯)二(3,5-二-特丁基亚水杨基亚胺)]
直接聚合	锡盐 + 磺酸类

英国 Twente 大学的 Zhong 等^[21-22]将以环己基沙仑为配体的异丙醇铝盐的光学活性体或外消旋混合物用于 *D,L*-丙交酯的开环聚合,反应温度 70 °C,以甲苯为溶剂。引发剂(*R,R*)-沙仑基异丙醇铝对 *L*-丙交酯表现出明显的选择性,其对 *L*-丙交酯的聚合速率明显高于对 *D*-丙交酯的聚合速率,速率常数之比约为 14。以(*R,R*)-环己基异丙醇铝作为引发剂引发 *D,L*-丙交酯聚合,产生结晶聚合物。当转化率达到 50% 时,测得其对于某一光学活性单体分子的选择性因数约为 5.5。沙仑基异丙醇铝对 *D,L*-丙交酯的溶液聚合或非溶液聚合都有较好的分子质量可控性和立构选择性。美国 Cornell 大学的 Ovitt 等^[23-25]发现金属络合物(SalBinap)MOR[络合物-I, $M = Al, R = i-Pr$; 络合物-II, $M = Yt, R = (CH_2)_2NMe_2$]可用于 *D,L*-丙交酯的立构选择性聚合。手性钪金属络合物-II 在内消旋丙交酯(meso-丙交酯)和 rac-丙交酯的聚合反应中不能够有效地控制反应的进行,而手性铝金属络合物-I 在 meso-丙交酯的开环聚合中表现出极好的立构控制能力。光学活性的金属络合物-I 可催化 meso-丙交酯聚合成间规立构聚乳酸,而非光学活性的络合物-I(即 rac-I)催化 meso-、rac-丙交酯聚合分别生成杂同和全同立构的 PLA 嵌段。作者通过对络合物-

I 催化 meso-LA 开环聚合的立体化学的研究,提出了高分子交换机理,用于解释 rac-I 催化的聚合物微结构。美国 Michigan 州立大学 Radano 等^[26]研究了用 rac-I 催化 rac-丙交酯的聚合,可制得接近于单分散的全同立构外消旋 PLA(即 rac-PLA)。rac-PLA 的单体纯度比 PLLA 的稍差,玻璃化转变温度(T_g)与 PLLA 相近,但是熔点(T_m)、 T_c 明显高于 PLLA。rac-PLA 样品的高结晶度可能是由于形成了络合物结晶(PDLA 与 PLLA 的 1:1 混合物或 PDLA 与 PLLA 在结晶区域的 1:1 的混合物)。此外,他们还发现手性席夫碱基催化剂催化 rac-丙交酯聚合可制得高分子质量 rac-PLA 立构络合物。

3.2 D, L-乳酸的立构选择性聚合

由于丙交酯产率低且提纯过程复杂,导致聚乳酸价格昂贵。而采用乳酸为原料,进行立构选择性聚合,则可以降低 PLA 的成本。目前,以 D, L-乳酸为原料,采用直接法熔融缩聚制备高光学活性的聚乳酸的研究报道还很少。笔者^[27-30]研究了 L-乳酸的熔融缩聚及 L-乳酸与乙醇酸的熔融共聚,发现 PLLA 及其共聚物的光学活性与聚合反应的时间、温度、催化剂的种类与用量、单体的配比等均有明显的关系。以 SnCl_2 /磺酸盐类为催化体系,以 D, L-乳酸为原料,采用熔融缩聚法分别制备了相对分子质量为 2 万的 L-PLA 含量较高的 PLA 和分子质量为 2 万的 D, L-嵌段 PLA 聚合物材料。此外还进行了立构选择性催化剂的研究,得到光学活性高于 95% 的 L-PLA 聚合物。

4 聚乳酸立构选择性聚合研究的发展预测

近年来,为适应各种新的性能与应用需求,PLA 的研发重点是开发出各种高性能共聚物,有效地降低成本,使 PLA 产品得到推广,并且人们开始广泛关注聚乳酸微结构的研究。光学活性的 PLA 可以分别采用非立构选择性聚合或立构选择性聚合 2 种方法制备,关于非立构选择性聚合的研究比较系统。从合成工艺来看,开环聚合是被研究得最系统的合成路线。但无论开环聚合还是直接缩聚,活性单体的制备和纯化都要消耗大量有机溶剂,从而造成环境污染、PLA 成本昂贵,极大地阻碍了 PLA 的商业用途。此外,由于在聚合过程中受高温、催化剂、杂质等因素的影响,所得 PLA 往往含有一定数量的消旋结构,也影响了 PLA 材料的性能。

采用立构选择性聚合方法,通过手性催化剂对 rac-丙交酯的开环聚合或 D, L-乳酸的直接聚合进

行立构选择,并控制 PLA 聚合过程中的构型转变,制备光学活性 PLA 及其共聚物,这对于 PLA 类材料的应用推广具有重要意义。与 rac-丙交酯的立构选择性开环聚合相比, D, L-乳酸的立构选择性聚合可直接使用乳酸作为原料,原料更便宜。另外,该方法简化了反应工序,省去了原有合成工序中的丙交酯反复结晶纯化操作,由此可望降低成本。尤其是采用直接法本体熔融缩聚,不需采用大量的溶剂纯化丙交酯,减少了对环境的污染,对环境更加友好。但与立构选择性的开环聚合相比, D, L-乳酸的立构选择性聚合发展较晚,所得的 PLA 光学活性和相对分子质量偏低,关于其反应机理尚需研究,直接法的高效催化体系也仍有待进一步研究。因此,今后的研究重点是通过高效催化剂体系的选择和聚合工艺的优化,进一步提高立构选择性聚合所得的 PLA 的光学活性、分子质量和分子质量分布,从而提高 PLA 的性能,拓展其应用领域,这将是今后聚乳酸工业得以发展的关键所在。

聚乳酸具有优异性能,但由于其成本高昂,目前聚乳酸主要用作生物医用材料。从廉价的 D, L-乳酸制备实用化的立构规整的聚乳酸,既能提高聚乳酸的性能,又能降低聚乳酸产品成本,解决高分子材料废弃物的环境污染问题。因此,高效立构选择性催化体系的筛选将是今后聚乳酸工业得以发展的关键所在。

参考文献

- [1] Proiakakis C S, Tarantili P A, Andreopoulos A G. The role of polymer/drug interactions on the sustained release from poly(D, L-lactic acid) tablets[J]. Eur Polym J, 2006, 42(12): 3269 - 3276.
- [2] Huda M S, Drzal L T, Misra M, et al. Wood-fiber-reinforced poly(lactic acid) composites: Evaluation of the physico-mechanical and morphological properties[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102(5): 4856 - 4869.
- [3] Furuhashi Y, Kimura Y, Yoshie N. Self-assembly of stereocomplex-type poly(lactic acid)[J]. Polym J, 2006, 38(10): 1061 - 1067.
- [4] Amgoune A, Thomas Christophe M, Roisnel T, et al. Ring-opening polymerization of lactide with group 3 metal complexes supported by dianionic alkoxy-amino-bis-phenolate ligands: Combining high activity, productivity, and selectivity[J]. Chemistry: A European J, 2006, 12(1): 169 - 179.
- [5] Kricheldorf H R, Kreiser-Saunders I. Polylactones 19 anionic polymerization of L-lactide in solution[J]. Makromol Chem, 1990, 191: 1057 - 1066.
- [6] Kricheldorf H R, Dunsing R. Polylactones: 8. Mechanism of the cationic polymerization of L, L-dilactide[J]. Makromol Chem, 1986, 187: 1611 - 1625.
- [7] Jacobs C, Dubois Ph, Jerome R, et al. Macromolecular engineering of

- polylactones and polylactides: 5. Synthesis and characterization of diblock copolymers based on poly- ϵ -caprolactone and poly(*L, L* or *D, L*-lactide) by aluminiumalkoxides[J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 3027 - 3034.
- [8] Schwach G, Coudane J, Vert M, *et al.* More about the polymerization of lactides in the presences of stannous octoate[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1997, 35: 3431 - 3440.
- [9] Chen Hsuan-Ying, Huang Bor-Hunn, Lin Chu-Chieh. A highly efficient initiator for the ring-opening polymerization of lactides and caprolactone: A kinetic study[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5400 - 5405.
- [10] Ajioka M, Suizu K, Higuchi C, *et al.* Aliphatic polyesters and their copolymers synthesized through direct condensation polymerization[J]. *Polym Degrad Stab*, 1998, 42: 137 - 143.
- [11] 赵耀明, 张军, 麦杭珍. 直接缩聚法合成聚乳酸的研究[J]. *合成纤维*, 2001, 30(3): 3 - 5.
- [12] 秦志忠, 秦传香, 曹雪琴. 聚乳酸的直接合成研究(II)[J]. *合成技术及应用*, 2003, 18(3): 1 - 2.
- [13] 任杰, 王秦峰, 张乃文. 熔融缩聚法制备聚乳酸[J]. *塑料工业*, 2004, 32(5): 1 - 4.
- [14] 汪朝阳, 赵耀明, 麦杭珍, 等. 熔融-固相聚合法中固相聚合对聚乳酸合成的影响[J]. *材料科学与工程*, 2002, 20(3): 403 - 406.
- [15] Moon S-I, Lee C-W, Kimura Y, *et al.* Melt polycondensation of *L*-lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids: a direct manufacturing route to high molecular weight poly(*L*-lactic acid)[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 1673 - 1679.
- [16] 沈之荃, 孙俊全, 吴良江, 等. 稀土配位催化合成聚乳酸[J]. *化学学报*, 1990, 48(7): 685 - 692.
- [17] Spassky N, Wisniewski M, Pluta C, *et al.* Highly stereoselective polymerization of rac-(*D, L*)-lactide with a chiral Schiff's base/aluminium alkoxide initiator[J]. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 2627 - 2637.
- [18] Amass A J, N'Goala K L R, Tighe B J, *et al.* Polylactic acids produced from *L*- and *D, L*-lactic acid anhydrosulfite: Stereochemical aspects[J]. *Polymer*, 1999, 40: 5073 - 5078.
- [19] Tang Z H, Chen X S, Yang Y K, *et al.* Stereoselective polymerization of rac-lactide with a bulky aluminum/Schiff base complex[J]. *J Polym Sci Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(23): 5974 - 5982.
- [20] Tang Z H, Yang Y K, Pang X, *et al.* Controlled and stereospecific polymerization of rac-lactide with a single-site ethyl aluminum and alcohol initiating system[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98(1): 102 - 108.
- [21] Zhong Z Y, Dijkstra P J, Feijen J. Controlled and stereoselective polymerization of lactide: Kinetics, selectivity and microstructures[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(37): 11291 - 11298.
- [22] Zhong Z Y, Dijkstra P J, Feijen J. Determination of the stereoselectivity factor for an asymmetric enantiomer-differentiating polymerization: A revisit[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(12): 4740 - 4746.
- [23] Ovitt T M, Coates G W. Stereochemistry of lactide polymerization with chiral catalysts: New opportunities for stereocontrol using polymer exchange mechanisms[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(7): 1316 - 1326.
- [24] Chamberlain B M, Cheng M, Moore D R, *et al.* Polymerization of lactide with zinc and magnesium-diiminate complexes: Stereocontrol and mechanism[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(14): 3229 - 3238.
- [25] Ovitt T M, Coates G W. Stereoselective ring-opening polymerization of rac-lactide with a single-site, racemic aluminum alkoxide catalyst: Synthesis of stereoblock poly(lactic acid)[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 4686 - 4692.
- [26] Radano C P, Baker G L, Smith Milton R. Stereoselective polymerization of a racemic monomer with a racemic catalyst: Direct preparation of the poly(lactic acid) stereocomplex from racemic lactide[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(7): 1552 - 1553.
- [27] 高勤卫. 东华大学博士后研究报告: 熔融聚合直接法合成 *L*-乳酸的均聚物和共聚物及其微结构分析[D]. 上海: 东华大学, 2002.
- [28] Gao Q W, Lan P, Shao H, *et al.* Direct synthesis with melt polycondensation and microstructure analysis of poly(*L*-lactic acid-co-glycolic acid)[J]. *Polym J*, 2002, 35(11): 786 - 790.
- [29] Gao Q W, Li M Z. Stereoselective polymerization of *D, L*-lactic acid through melt polycondensation[C]//The 3rd East Asian Polymer Conference, Chengdu: Sichuan University, 2004.
- [30] Gao Q W, Li M Z. Stereocomplex of enantiomeric poly(lactic acid)s prepared through stereoselective polycondensation of *D, L*-lactic acid[C]//International Symposium on Biological Polyesters (ISBP), Beijing: Tsinghua University, 2004. ■

200 名法国企业家将参加 2007 年 11 月 26—27 日在北京举行的中法企业论坛

继 2005 年在上海和 2006 年 11 月在香港成功举办企业论坛后, 法国企业国际发展局和法国驻华大使馆经济处 2007 年 11 月 26—27 日将在北京万达索菲特饭店再次举办中法企业论坛。

此外, 在第八届亚欧论坛的框架下, 法国企业国际发展局、法国外贸顾问以及法国雇主联合会国际部还联合在越南河内组织经贸交流。11 月 22 日和 23 日, 来华参会的法国企业可以继续在中国其他城市的交流活动, 或者参加越南河内的活动。

法国企业国际发展局是法国出口支持机构, 它举办的企业论坛通过组织与外国企业间个性化的交流会见, 向法国企业提供机会, 与潜在的合作伙伴或客户建立联系。企业论坛开办以来成效显著, 使一些新兴法国企业走向世界

各大洲, 并帮助它们探索具有发展潜力的市场。

今年的中法企业论坛也将遵循同样的目标: 在商业、战略、金融或技术方面帮助法国企业找到新的合作伙伴。

2007 年 11 月在中国举行的论坛涉及到多个领域, 将有各行各业的法国企业参加: 农业食品、消费品、卫生/制药、建筑及公共建设/基础设施、工业设备、技术信息通讯、能源、环境、旅游休闲等。

本届论坛还专门开设专家服务区, 由了解中国市场的专业人士向参会企业提供咨询, 因此本届论坛更具吸引力。

希望参加这一论坛、与未来的法国合作伙伴交流的中国企业领导, 现在就可以通过本论坛网站报名参会: www.zhongfaqiyejuntan.com。(法国科技新闻处)