文章编号：1001-3555(2012)04-0293-07

# 磺酸功能化离子液体催化 3-羟基丙酸甲酯酯交换聚合反应

徐国荣[1,2]，刘建华[1]，宋大勇[1,2]，陈　静[1*]，夏春谷[1]
（1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室，甘肃 兰州　730000；
2. 中国科学院研究生院，北京 100049）

**摘　要：**以磺酸功能化咪唑离子液体为催化剂，以 3-羟基丙酸甲酯为原料，采用自身酯交换法合成了具有生物可降解性能的聚羟基脂肪酸酯. 系统考察了离子液体种类、反应温度以及聚合反应时间对反应性能的影响，同时采用红外、核磁、热分析等手段对产物进行表征. 研究结果表明：阴离子为 $CF_3SO_3^-$ 的磺酸功能化离子液体在 120 ℃ 的低温下催化聚合反应所得聚酯 $M_w$ 可达 10 159，收率 82.1%；通过水洗方法可有效去除产物中的离子液体催化剂，从而避免催化剂污染产物.

**关　键　词：**磺酸功能化离子液体；3-羟基丙酸甲酯；聚 3-羟基丙酸酯；酯交换聚合
**中图分类号：**O631.5；TQ316.33　　**文献标识码：**A

聚羟基脂肪酸酯(PHAs，polyhydroxyalkanoates)是近年来发展迅速的一种新型聚酯材料，同聚乳酸相似，PHAs 具有良好的生物相容性能、生物可降解性和优良的力学机械性能，可作为生物医用材料和生物可降解包装材料，是环境友好型聚合材料中最为活跃的研究热点之一. 目前合成 PHAs 的方法主要有微生物法和化学方法两种，微生物法研究最多发展最成熟[1]，然而由于微生物法本身的工艺路线和操作条件，决定了其生产周期长、产量低，使 PHAs 成本太高，从而使其应用受到限制[2].

化学方法主要有：内酯开环聚合法、羟基羧酸的直接缩聚法和羟基羧酸酯的自身酯交换聚合法. 通过内酯开环可以获得高分子量的 PHAs[3]，常用的内酯有：β-丁内酯、γ-丁内酯、乙交酯、丙交酯、ε-己内酯. 但是这些内酯单体不易制备，而且有的内酯具有高致癌性(比如β-丁内酯)，难以处理，与当今社会提倡的环保产品相悖，因此，限制了这种方法的推广应用. 用羟基酸直接聚合的方法虽然简单[4,5]，但是羟基酸不稳定，很容易水解脱掉羟基，也容易自行聚合，而且聚合温度高于 180 ℃，通常导致产物带色，因此，羟基酸直接缩聚制备聚羟基羧酸酯的方法需进一步的探索改进.

酯交换聚合法用到的单体羟基羧酸酯稳定、易提纯，并且反应过程简单，是一种环保高效的方法. 然而近几十年来对化学法合成 PHAs 的研究主要集中在开环聚合法上，对酯交换聚合的研究并不多. 1992 年，Hori 等[6]曾在 Macromolecule 上发表了用 $Bu_2OSn$ 催化 3-羟基丁酸甲酯和扩链剂反应的文章，反应得到高分子量的聚羟基丁酸酯. 1996 年，John C. 等[7]报道过用钛和锑金属催化剂，催化各种 3-羟基羧酸酯聚合，得到了不同种类的 PHAs. 在前人研究的基础上，开发高效、环境友好的 3-羟基羧酸酯酯交换聚合方法显的极为重要. 本课题组已成功开发了由环氧乙烷反应制备 3-羟基丙酸甲酯(3-HPM)的工艺路线，产物纯度高达 95% 以上，合成方案如图 1 所示. 我们就以此反应合成的 3-羟基丙酸甲酯作为反应原料开展酯交换聚合方法的研究.

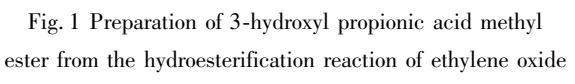



图 1 环氧乙烷氢酯基化制备 3-羟基丙酸甲酯
Fig. 1 Preparation of 3-hydroxyl propionic acid methyl ester from the hydroesterification reaction of ethylene oxide

前面提到的金属催化剂在有机溶剂中溶解性好且催化得到的产物产率高，然而这类催化剂在安全、分离、回收等方面存在严重不足[8]，使得生产的 PHAs 在许多方面的应用受到限制，尤其在医学方面. 因此，探索开发羟基羧酸酯自身酯交换聚合的

**收稿日期：**2012-05-15；**修回日期：**2012-06-16.
**作者简介：**徐国荣，女，生于 1987 年，硕士，研究方向为聚酯合成.
* 通讯联系人，陈静 chenj@lzb.ac.cn.

高效环保的非金属催化剂体系具有非常重要的意义. 二烷基咪唑盐类离子液体作为绿色溶剂以及催化剂曾被应用于缩聚反应中，这类离子液体可以用作催化剂前躯体，从而避免合成的聚酯中有金属污染. Wang 等人[9]曾将这种二烷基咪唑类离子液体作为催化剂催化乳酸的熔融聚合. Fu 和 Liu 等人[10]在二烷基咪唑离子液体中采用两步聚合法实现了寡酯的后缩聚得到了高分子量的芳香聚酯，但是两步法要求 160 ℃的高温，反应时间长而且还需要金属催化剂. 磺酸功能化离子液体作为具有较强 Brønsted 酸性的离子液体而被广泛用于酯化反应和缩醛反应中[11-13]，而且磺酸功能化离子液体可以很好的溶解于用来沉降聚酯产物的溶剂甲醇和水中，所以我们推测可以通过甲醇和水多次洗涤产物将残留在聚酯产物中的离子液体催化剂洗净. 因此我们制备了五种咪唑类的磺酸功能化离子液体，用于催化 3-HPM 的自身酯交换聚合反应，考察了其催化效果，并详细考察了反应条件对聚合反应的影响.

# 1 实验部分

## 1.1 原料

无水甲醇，丙酮，二氯甲烷，甲苯，乙醚，1,4-丁烷磺酸内酯，1-甲基咪唑，对甲苯磺酸 TsOH，硫酸，三氟甲磺酸，磷酸 $H_3PO_4$，三氟乙酸 $CF_3COOH$，均为国产分析纯试剂；3-羟基丙酸甲酯(3-HPM)实验室自制(95%).

## 1.2 磺酸功能化离子液体的制备

依据已有文献[11, 14-16]，通过两步反应制备了不同结构的磺酸基功能化离子液体，如图 2 所示. 根据核磁、质谱等表征，表明离子液体成功制备.

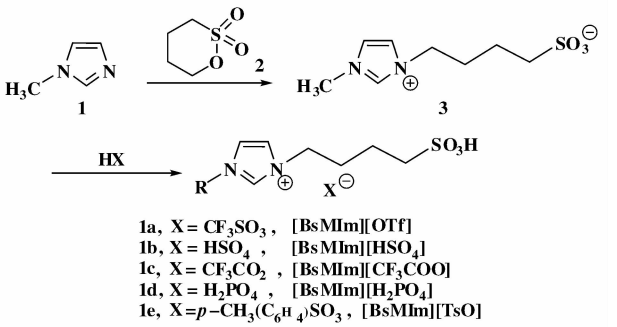
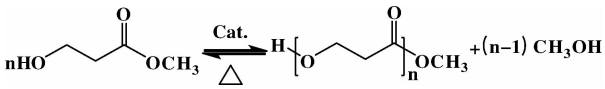



图 2 磺酸基功能化离子液体的合成路线

Fig. 2 Synthetic routes for sulfonic acid-functionalized ionic liquids

## 1.3 离子液体催化 3-HPM 酯交换聚合

3-HPM 自身酯交换聚合反应是一个可逆平衡反应，正反应是聚酯化，逆反应是醇解. 此反应的平衡常数很小，低分子副产物甲醇的存在会限制分子量的提高，所以需借助外加条件将甲醇驱逐出来. 我们把反应分为两个阶段，先在常压、流动氩气的保护下进行自身酯交换反应，生成具有一定分子量的预聚体，我们称之为预聚阶段；然后进入减压阶段，将甲醇不断排出，提高反应程度和产物分子量，称作缩聚阶段. 反应式如下：




## 1.4 表征测试

采用 Bruker Avance Ⅲ 400 MHz NMR spectro-meter(以 $CDCl_3$ 为溶剂、TMS 为内标)和 Nicolet Nexus 870 红外光谱仪(KBr 压片)对聚合物结构进行表征；GPC 采用溶胶凝胶色谱检测系统测定，温度 40 ℃，凝胶柱分子量范围为 1 200 ~ 3 790 000，用聚苯乙烯标样，流动相为三氯甲烷，流速为 1.0 mL/min；聚合物玻璃化温度与分解温度在 NETZSCH STA449F3 TG-DSC 同步分析仪测定，$Al_2O_3$ 做参比，氩气保护，升温速度 10 ℃/min，升温范围 -10 ~ 450 ℃；聚合物中离子液体残余量在 Elementar Analysensysteme GmbH VarioEL 上测定.

# 2 结果与讨论

## 2.1 磺酸功能化离子液体催化 3-HPM 酯交换聚合

我们将制备的 5 种咪唑类磺酸功能化离子液体作为催化剂，在不同温度下催化 3-HPM 酯交换聚合，比较它们的催化活性：将 0.5% 的磺酸功能化离子液体加入 3-HPM 溶液(10.95 g, 95%)中，采用空气冷凝，流动氩气保护下反应 11 h 后，减压到-0.082 MPa 再反应 12 h. 反应结果如表 1 所示.

从表 1 可以看出，不同阴离子的磺酸功能化离子液体的催化活性相差较大. 120 ℃反应温度下，不同离子液体的催化活性由高到低依次为[BsMIm][OTf] > [BsMIm][$HSO_4$] > [BsMIm][TsO]，而[BsMIm][$H_2PO_4$]与[BsMIm][$CF_3COO$]没有催化活性. 3-HPM 酯交换聚合属于酸催化机理，于是我们猜测这几种磺酸化功能离子液体催化活性的差异与它们的酸性有关. 赵和李等人[17, 18]采用 UV-vis 测定 Hammette 常数法[19]测定了各种磺酸功能化离

子液体的酸度，测试结果表明，[BsMIm][OTf]的酸性最强，[BsMIm][$CF_3COO$]的酸性最弱，[BsMIm][$HSO_4$]的酸性处于两者之间，[BsMIm][OTf]的酸性明显强于[BsMIm][TsO]. 可见上面我们的推测是正确的，催化活性和它们的酸度是成正比的，酸度越高催化活性越高.

**表 1 不同阴离子的磺酸功能化离子液体的催化活性比较**[a]

Table 1 The catalytic performances of the $SO_3H$-functionalized ionic liquids in the ester exchange polymerization at different reaction temperatures[a]

| Entry | Ionic liquid | T(℃) | $M_w(10^3)$ | PDI | Yield(%) | Appearance |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | [BsMIm][OTf] | 120 | 7.43 | 1.16 | 81.6 | White powder |
| 2 | [BsMIm][OTf] | 100 | 3.93 | 1.06 | 59.6 | White powder |
| 3 | [BsMIm][OTf] | 140 | 5.15 | 1.32 | 78.5 | Slight yellow |
| 4 | [BsMIm][$HSO_4$] | 120 | 5.90 | 1.13 | 82.4 | White powder |
| 5 | [BsMIm][TsO] | 120 | 3.25 | 1.20 | 74.0 | White powder |
| 6 | [BsMIm][$H_2PO_4$] | 120 | –[b] | – | – | – |
| 7 | [BsMIm][$CF_3COO$] | 120 | –[b] | – | – | – |

a Reaction conditions: 0.1 mol 3-HPM, Cat. 0.5%, 0.1 MPa, 11 h; then 0.082 MPa, 12 h

b no reaction

由表 1 还可以看出，[BsMIm][OTf]催化 3-HPM 反应的最佳反应温度为 120 ℃，要比金属催化剂催化羟基羧酸酯酯交换聚合反应的最佳反应温度低[6, 7]. 当反应温度低于 120 ℃时，聚合物的分子量和收率均较低，而当反应温度大于 120 ℃时，收率变化不明显，但是聚合物分子量呈明显下降趋势，而且在高温下产物变色. 这可能是因为每种离子液体催化反应都有一个最佳的反应温度，温度太低时催化剂催化反应所需要的能量不足，不能充分催化反应；温度太高会导致催化剂部分失活，从而使得催化活性下降，而且温度过高，反应体系中产生大量白色泡沫状固体，该固体不溶于氯仿，可能是在高温下离子液体催化生成的交联聚合物.

在所考察的离子液体催化剂中，[BsMIm][OTf]催化剂表现出了最佳的反应性能，因此接下来我们进一步探索了[BsMIm][OTf]催化 3-HPM 酯交换聚合的最佳反应条件.

## 2.2 [BsMIm][OTf]催化反应条件的优化

2.2.1 催化剂用量对聚合反应的影响　根据以往文献报道，酸性离子液体通常作为溶剂兼催化剂来促进酯化反应的进行，即使是磺酸功能化离子液体，其使用量也通常在 10% 以上[20, 21]. 然而当我们用 10% 的[BsMIm][OTf]催化 3-HPM 反应时，无色液体变成深黄色液体，通过气质联用仪分析后得出 3-HPM 部分分解成了丙烯酸甲酯和其它副产物，并没有生成聚合物，这暗示过多的离子液体并不能有效催化 3-HPM 的酯交换聚合. 因此我们降低催化剂的用量，系统考察了[BsMIm][OTf]用量对酯交换聚合反应效率的影响，结果如图 3.

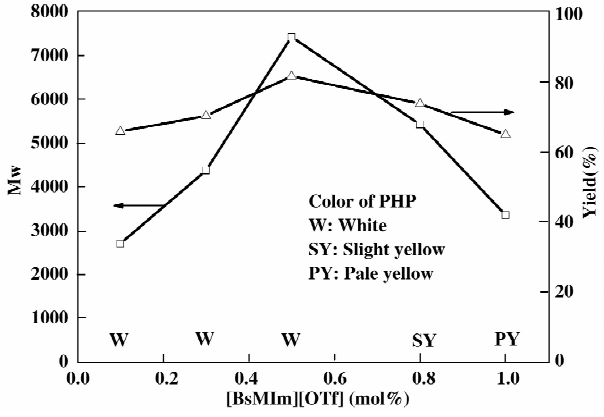



图 3 不同催化剂用量下 3-HPM 酯交换聚合反应的结果

Fig. 3 The effect of the [BsMIm][OTf] amount on the catalytic performance of ester exchange polymerization (Reaction conditions: 120 ℃, 0.1 MPa, 11 h, then 0.082 MPa, 11 h)

由图 3 可知，当[BsMIm][OTf]的用量从 0.1%（相对于 3-HPM）增加到 1% 的过程中，聚合物的分子量和产率逐渐增加，在 0.5% 的用量时

得到白色粉末状产物，分子量和产率都达到最高值，分别为 7 434 和 81.6%，当进一步增大催化剂用量时，产物的分子量和产率呈现下降趋势. 这清楚地表明，离子液体催化剂在催化聚酯合成的过程中存在一个最优配比问题. 用量过少，活性位点就太少，不利于聚合反应的充分进行. 催化剂用量过多，会在催化缩聚反应的同时提高解聚反应的速率，还会导致一些副反应的发生，使得最终产物颜色变深.

2.2.2 反应时间的影响　　由于 3-HPM 自身酯交换聚合有预聚和缩聚两个阶段，所以我们要分别考察这两个阶段反应时间对聚合反应的影响. 首先考察预聚反应时间的影响，具体操作如下：将 0.5% 的[BsMIm][OTf]加入到 3-HPM 溶液(10.95 g，95%)中，空气冷凝，流动氩气氛围中 120 ℃下反应数小时，定时取样. 然后将最佳预聚反应时间下得到的反应体系减压到-0.082 MPa，缩聚反应数小时，具体反应结果如图 4、图 5.

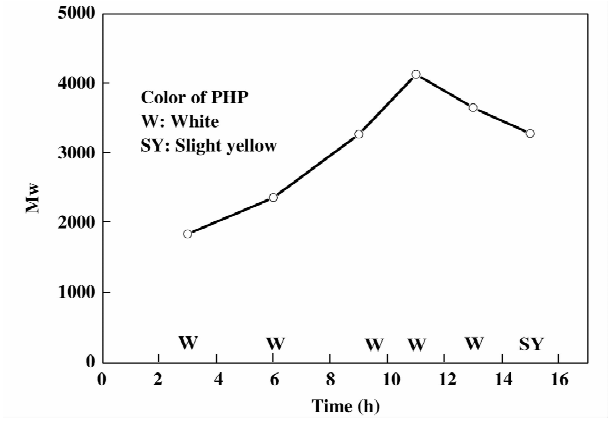



图 4 预聚反应时间对聚合的影响

Fig. 4 The effect of prepolymerization time on the catalytic performance of ester exchange polymerization

(Reaction conditions: [BsMIm][OTf] 0.5%; 120 ℃; 0.1 MPa)

如图 4 所示，反应初期，随着反应时间的延长，聚合物的分子量增加很快，但是当超过 11 h 后趋于下降，而且产物颜色逐渐变深. 这可能由两方面的原因所致：其一，随聚合物分子量增加，体系粘度增大，副产物甲醇被包裹在粘稠的反应体系中，导致反应不能向正方向进行，从而引发氧化、热降解、断链等副反应；其二，由于副反应的发生，使得[BsMIm][OTf]所处的反应体系复杂化，导致[BsMIm][OTf]部分变质，从而催化活性降低. 于是在常压反应 11 h 后将体系减压到-0.082 MPa，考察减压条件下的反应时间对聚合反应的影响，结果如图 5 所示，在减压条件下包裹在粘稠体系中的甲

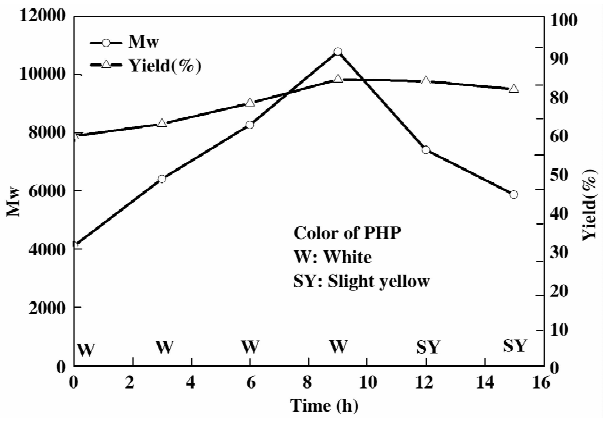



图 5 缩聚反应时间对聚合的影响

Fig. 5 The effect of time on the catalytic performance of ester exchange polymerization

(Reaction conditions: [BsMIm][OTf] 0.5%; 120 ℃; 0.1 MPa, 11 h, then 0.082 MPa)

醇被顺利带出，使得反应继续向聚合方向进行，所以随着减压时间的延长，聚合物分子量和产率也随之增加，但是减压反应 9 h 后，聚合物的分子量又明显下降，反应到 12 h 时产物变成浅黄色. 由反应结果可知，[BsMIm][OTf]对此聚合反应体系较敏感，虽然它的催化活性很高，但是在粘稠复杂的聚合反应体系中[BsMIm][OTf]较容易失活.

综上所述，[BsMIm][OTf]催化剂在 3-HPM 酯交换聚合反应体系中的催化寿命不长，但是[BsMIm][OTf]在较低的温度下(120 ℃)就可以很好的引发 3-HPM 的酯交换聚合反应，聚合得到 $M_w$ 为 10 000 左右的白色粉末状 PHP，产率达到 80% 以上.

### 2.3 聚合物的表征分析

2.3.1 红外表征　　[BsMIm][OTf]催化 3-HPM 酯交换聚合得到的聚合产物及其单体 3-HPM 的红外光谱如图 6 所示，a、b 图中都存在 3-HPM 的一些特征峰：2 966 $cm^{-1}$ 处是-$CH_2$-的伸缩振动峰，1 430 $cm^{-1}$ 处为-$CH_2$-的反对称变形振动吸收峰，1 348 $cm^{-1}$ 处是-$CH_2$-的对称变形峰，1 730 $cm^{-1}$ 处是-C=O 的伸缩振动峰，1 273、1 173 $cm^{-1}$ 处为酯基的 $\upsilon_{as}$(C-O-O)的强吸收峰. 对比图 4(a)与(b)可以看出：原单体经聚合反应后在 1 068 $cm^{-1}$ 处的 $\upsilon$(OH-C)极大地减弱，对应在 1 011 $cm^{-1}$ 处出现酯

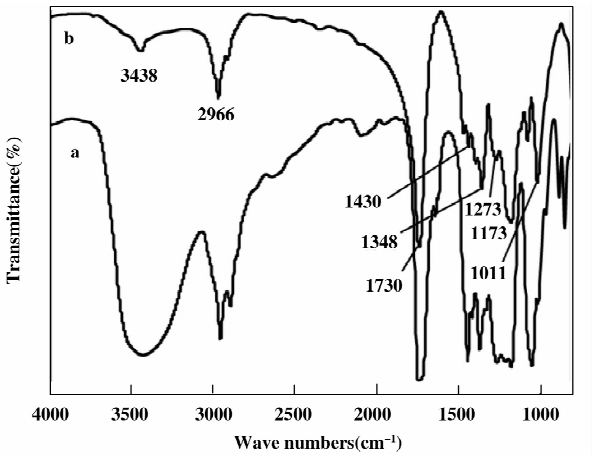



图 6 单体(a)和聚羟基丙酸酯(b)的红外谱图

Fig. 6 IR spectra of the monomer(a) and PHP(b)

基的 $\upsilon_s$(C–O–C)吸收峰. 此外, 合成的聚 3-羟基丙酸酯在 3 438 $cm^{-1}$ 处仅表现为一弱末端基-OH 的伸缩振动吸收峰, 可以看出, 与原单体相比该峰的吸收强度极大地被减弱. 根据 IR 谱图中官能团的出峰情况, 初步可以说明单体发生了聚合反应.

2.3.2 $^1$H NMR 表征　　图 7 为[BsMIm][OTf]催化 3-HPM 聚合得到的产物的$^1$H NMR, 图中显示: 在 4.37 ppm 出现聚合物链中 a 次甲基质子信号, 在 2.67 ppm 出现聚合物链中 b 次甲基质子信号. 在 3.86 ppm 和 2.58 ppm 出现的分别是聚合物链端的两个次甲基质子信号峰(d 和 c). 在 3.72 ppm 处有聚合物链端的甲氧基上的甲基质子(e)信号. 7.2 ppm 处为氯仿溶剂峰. 其中端羟基峰不显示. 根据 NMR 谱图中氢的出峰情况, 进一步说明了单体发生了聚合反应.

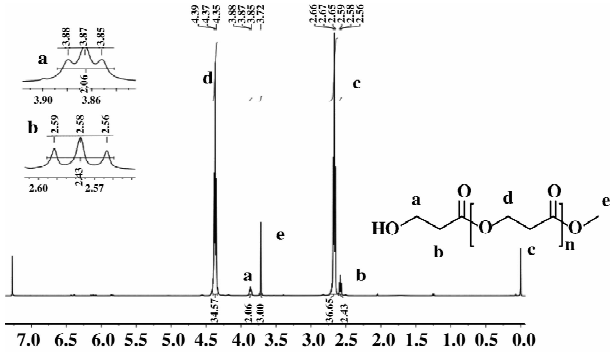



图 7 聚 3-羟基丙酸酯的核磁氢谱

Fig. 7 $^1$H NMR spectra of the PHP

## 2.4 聚合物的热性能分析

采用 DSC 和 TG 测定不同反应条件下离子液体[BsMIm][OTf]催化得到的聚合产物 PHP 的热性能. 代表性的 DSC 曲线见图 8, 由此图可知: 随着分子量的增加, 产物的 Tg 增加, 特别是当分子量较低时, 这种影响就更为明显. 当分子量超过一定程度以后, Tg 随分子量的增加就不明显了. 这是因为在分子链的两头各有一个链端链段. 这种链端链段的活动能力要比一般的链段来得大. 分子量越低时, 链端链段的比例越高, 所以 Tg 也越低. 随着分子量的增大, 链端链段不断地减少, 所以 Tg 不断增高, 分子量增大到一定程度后, 链端链段的比例可以忽略不计, 所以 Tg 趋于稳定, 变化不明显.

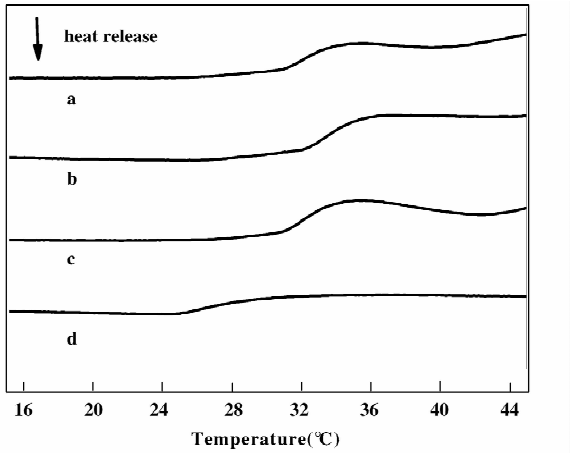



图 8 分子量不同, 分子量分布系数相似的聚合物的 DSC 谱图

Fig. 8 DSC thermograms of PHP with different molecular weight but similar distribution

(a. $M_w$ = 8.29×10$^3$, PDI = 1.22; b. $M_w$ = 6.43×10$^3$, PDI = 1.20; c. $M_w$ = 4.37×10$^3$, PDI = 1.22; d. $M_w$ = 3.28×10$^3$, PDI = 1.99)

图 9 为分子量不同但分子量分布系数相似的聚合物的 TG 谱图, 从图中可以看出: 在低于 200 ℃条件下, PHP 质量几乎没有损失, 高于 200 ℃后质量开始减少, 接着迅速减少, 最后完全失重. 这是因为 PHP 在 220 ℃开始降解, 变成分子量较小的片段, 最终转化成水和二氧化碳而完全失重. 由[BsMIm][OTf]催化得到的四种分子量不同但分子量分布系数相似的聚羟基丙酸酯的分解温度均在 250 ~ 300 ℃之间.

## 2.5 聚合物残留催化剂的测试

聚 3-羟基丙酸酯是只含有碳氢氧的聚合物, 而使用的离子液体催化剂是含有氮元素的有机物, 于是可以采用元素分析的方法测定所得产物中氮含量, 以此来分析产物中催化剂的残余量. 我们将得到的产物用氯仿充分溶解之后加入到过量甲醇中将

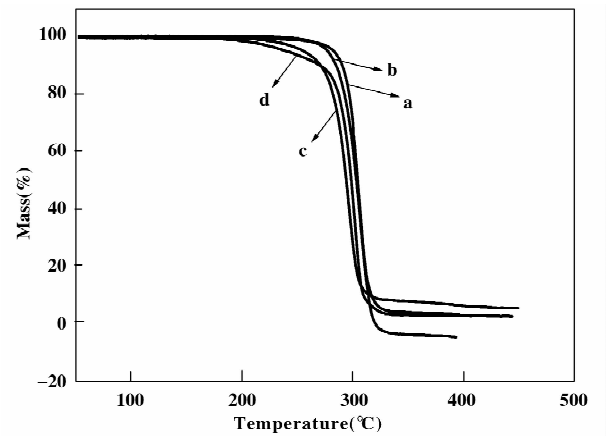



图 9 分子量不同，分子量分布系数相似的聚合物的 TG 谱图

Fig. 9 TG thermograms of PHP with different molecular weight but similar distribution

(a. $M_w$ = 8.29×10$^3$, PDI = 1.22; b. $M_w$ = 6.43×10$^3$, PDI = 1.20; c. $M_w$ = 4.37×10$^3$, PDI = 1.22; d. $M_w$ = 3.28×10$^3$, PDI = 1.99)

产物沉降，过滤得到白色粉末状固体聚合物. 然后用甲醇和去离子水分别洗涤 3 次，经过充分干燥之后做元素分析，具体结果见表 2.

**表 2 聚合产物中催化剂的残余量**

Table 2 The residual catalyst amount (RCA) in the polymerisate

| Polymer | Cat. | $M_w$(10$^3$) | RCA(%)[a] |
|---|---|---|---|
| Table1. Entry2 | [BsMIm][OTf] | 7.43 | 0 |
| Table1. Entry4 | [BsMIm][$HSO_4$] | 5.90 | 0 |
| Table1. Entry5 | [BsMIm][TsO] | 3.25 | 0 |

a Determined by Elementar Analysen systeme GmbH VarioEL.

由表 2 可知，磺酸功能化离子液体催化 3-HPM 酯交换聚合反应得到的产物中不含有氮元素，也就是说聚合物中不残留有离子液体催化剂. 因此用磺酸功能化离子液体催化 3-HPM 酯交换聚合反应在生物医药领域具有十分重要的意义，但是此类催化剂的催化寿命等方面还需进一步的探索改进.

## 3 总 结

不同磺酸功能化离子液体催化 3-羟基丙酸甲酯自身酯交换聚合的反应活性差距较大，其中具有较强酸性的[BsMIm][OTf]催化效果最佳. 此催化剂可以在较低的温度(120 ℃)下启动 3-HPM 酯交换聚合反应，催化得到的聚合物 PHP 产率为 82.1%，分子量为 10 159，且其产率要比金属催化剂的高；此外，此种离子液体具有超强的水溶性，产物通过水洗即可将残留在聚合物中的微量离子液体催化剂完全洗脱，有效避免了催化剂对聚合产物的污染.

## 参考文献：


[1] Lee S Y, Choi J-i, Wong H H. Recent advances in polyhydroxyalkanoate production by bacterial fermentation: mini-review [J]. *Int J Biol Macromol*, 1999, **25**(1-3): 31-36

[2] Guo Xiujun(郭秀君), Yu Xin(于 昕). Progress in the research and utilization of a new kind of bioplastics (PHB)(一种新型生物塑料(PHB)的研究进展和开发前景) [J]. *Chinese journal of biotechnology*(生物工程进展), 1997, **05**: 61-68

[3] Moore T, Adhikari R, Gunatillake P. Chemosynthesis of bioresorbable poly (gamma-butyrolactone) by ring-ope-ning polymerisation: a review [J]. *Biomaterials*, 2005, **26**(18): 3 771-3 782

[4] Moon S I, Lee C W, Miyamoto M, *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**(9): 1 673-1 679

[5] Bai Yanbin(白雁斌). Synthesis of biodegradable poly (lactic acid)(生物可降解聚乳酸的合成) [D]. 2006

[6] Hori Y, Suzuki M, Okeda Y, *et al.* A novel biodegradable poly (urethane ester) synthesized from poly (3-hydroxybutyrate) segments [J]. *Macromolecules*, 1992, **25**(19): 5 117-5 118

[7] Hubbs J C, Harrison M N. Composition and process for the production of poly(3-hydroxyalkan-oates): US[P]. 5 563 239, 1996

[8] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, *et al.* Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethyl--furfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating [J]. *Green Chem.*, 2008, **10**(7): 799-805

[9] Wang W, Wu L, Huang Y, *et al.* Melt polycondensation of L-lactic acid catalyzed by 1, 3-dialkyl-imidazolium ionic liquids [J]. *Polym Int*, 2008, **57**(6):872-878

[10] Fu C, Liu Z. Syntheses of high molecular weight aliphatic polyesters in 1-alkyl-3-methylimidazo-lium ionic liquids [J]. *Polymer*, 2008, **49**(2): 461-466

[11] Xing H B, Wang T, Zhou Z H, *et al.* Novel bronsted

acidic ionic liquids for esterifications [J]. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2005, **44**(11): 4 147-4 150

[12] Gu Y L, Shi F, Deng Y Q. Esterification of aliphatic acids with olefin promoted by Brønsted acidic ionic liquids[J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **212**(1-2): 71-75

[13] Long Jinxing(龙金星), Zhao Yingwei(赵应伟), Cheng Jing(陈静), *et al.* The study of the catalytic activity of functional ionic liquids for acetalization(功能化离子液体在缩醛(酮)反应中催化性能的研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2008, **22**(3): 199-204

[14] Gui J Z, Cong X H, Liu D, *et al.* Novel Bronsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification [J]. *Catal. Commun.*, 2004, **5**(9): 473-477

[15] Forbes D C, Weaver K J. Brønsted acidic ionic liquids: the dependence on water of the fischer esterification of acetic acid and ethanol [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **214**(1): 129-132

[16] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, *et al.* Novel bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(21): 5 962-5 963

[17] Mansoori Y, Kohi-Zargar B, Shekaari H, *et al.* Synthesis of thermally stable polyamides with pendant 1, 3, 4-oxadiazole units via direct polycondensation in ionic liquids [J]. *Polym. Bull.*, 2012, **68**(1): 113-139

[18] Zhang S, Lefebvre H, Tessier M, *et al.* Influence of Bronsted acid ionic liquid structure on hydroxyacid polyesterification [J]. *Green Chem.*, 2011, **13**(10): 2 786-2 793

[19] Thomazeau C, Olivier-Bourbigou H, Magna L, *et al.* Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(18): 5 264-5 265

[20] Zhao Y, Long J, Deng F, *et al.* Catalytic amounts of Bronsted acidic ionic liquids promoted esterification: Study of acidity-activity relationship [J]. *Catal. Commun.*, 2009, **10**(5): 732-736

[21] Zhao G Y, Jiang T, Gao H X, *et al.* Mannich reaction using acidic ionic liquids as catalysts and solvents [J]. *Green Chem.*, 2004, **6**(2): 75-77

# Ester Exchange Polymerization of 3-Hydroxyl Propionic Acid Methyl Ester Catalyzed by $SO_3H$-functionalized Ionic Liquids

XU Guo-rong[1,2], LIU Jian-huan[1], SONG Da-yong[1,2], CHEN Jing[1*], XIA Chun-gu[1]

(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou* 730000, *China*;
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

**Abstract**: Employing $SO_3H$-functionalized ionic liquids as catalysts, the biodegradable poly[3-hydroxypropionic acid](PHP) was obtained by ester exchange polymerization of 3-Hydroxyl propionic acid methyl ester(3-HPM). The effects of various ionic liquids, reaction temperature and reaction time on the polymerization performance were discussed in detail. Meanwhile, the FTIR, NMR and TG-DSC were applied to characterize the products. The PHP with $M_w$ above $1.0\times10^4$ and yield above 82% could be obtained when catalyzed by [BsMIm][OTf] under the optimal reaction conditions. In addition, the catalyst in the polymer could be removed completely after washing with water, efficiently avoiding the pollution of the product.

**Key words**: $SO_3H$-functionalized ionic liquids; 3-hydroxyl propionic acid methyl ester; poly[3-hydroxypropionic acid]; ester exchange polymerization