

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0319

氨基桥联双酚钪配合物催化 δ -和 ϵ -己内酯开环共聚合

戴雅男, 蒋 浩, 牟泽怀*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 脂肪族聚酯因具有良好的易降解性和生物相容性而在环保材料和医学领域具有广泛的应用。共聚合策略是调节聚合物性能的有效手段, 是高分子合成的研究重点。氨基桥联双酚钪配合物能够高效引发 ϵ -己内酯 (ϵ CL) 和其生物基异构体 δ -己内酯 (δ HL) 的均聚以及二者的共聚合。采用混合加料法制备了系列 δ HL/ ϵ CL 梯度共聚物, 聚合物中 δ HL 单元的摩尔分数在 9%~75%。采用顺序加料法制备了 δ HL- b - ϵ CL 两嵌段共聚物。凝胶渗透色谱显示所得共聚物为单峰并具有较窄的分子量分布 ($D < 1.4$)。差示扫描量热法分析显示共聚物中 δ HL 单元的摩尔分数对其熔点有明显的影响, 相比 ϵ CL 均聚物, δ HL 单元的引入可以调节共聚物的结晶性能。

关键词: 钪配合物; 开环聚合; 己内酯; 共聚酯

中图分类号: O63-0

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2025) 06-0054-06

聚己内酯 (PCL) 是一种重要的脂肪族聚酯, 有良好的可降解性能、生物相容性以及机械强度和流变性能, 可作为环境友好型高分子材料应用于日常包装和添加剂^[1-2], 在制药和医疗行业广泛用于手术缝合线、药物控制释放载体、抗体和基因传递等^[3]。 ϵ -己内酯 (ϵ CL) 的开环聚合是制备 PCL 的有效方法, 易于合成聚合度高、分子量可控、分子量分布窄的聚合物^[4]。目前 ϵ CL 来源于石油化工, 但生物质转化也能生产 ϵ CL, 这将更有利于 PCL 材料的可持续发展^[5-6]。PCL 是一种半结晶聚合物, 熔融温度 (T_m) 约为 60 $^{\circ}\text{C}$, 使用中存在脆性问题, 可以通过在聚合物链中引入柔性单体单元来制备基于 PCL 的共聚物, 如嵌段共聚物、梯度共聚物、交替共聚物及无规共聚物。目前已报道了 ϵ CL 和 α -亚甲基- δ -戊内酯^[7]、丙交酯^[8]、三亚甲基碳酸酯^[9]、官能化 ϵ CL^[10]等共聚, 共聚单体的引入调节了共聚物的结晶度, 提升了整体的力学和热学性能。

作为 ϵ CL 的一个异构体, δ -己内酯 (δ HL) 是一种可以从可再生资源提取而来的生物质脂肪族内酯单体^[11]。 δ HL 的开环聚合可以制备易化学回收

的环境友好型聚 δ -己内酯 (P δ HL)^[12], 但由于 δ -位甲基的位阻因素, δ HL 的开环聚合相对于七元环的 δ CL 困难很多。目前报道的催化体系比较少, 如脂肪酶^[13]、二苯基磷酸酯^[14]、有机碱 1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯 (TBD)^[15]等, 面临着单体转化率低、所得聚合物分子量分布宽、聚合反应条件苛刻等难题。由于聚合物中侧链甲基的无规分布, P δ HL 是一种无定形的非晶聚合物。近年来, 利用生物质 δ HL 与其他内酯单体的开环共聚合策略引起越来越多的关注。Hardouin Duparc 等^[16]报道了甲醇钠引发 δ HL 和 δ -戊内酯在本体条件下的开环共聚合, 聚合反应需要加热至 60 $^{\circ}\text{C}$, 而且需要较长的反应时间。Niu 等^[17]采用脲-磷腈碱二元催化剂实现了 δ HL 和反-六氢苯并呋喃酮的共聚合, 制备了具有闭环回收性能的压敏型黏合剂。此外, 该团队还合成了 δ HL 和丙交酯的三嵌段共聚物, 可用作热塑性弹性体^[18]。Song 等^[19]采用磷酸二苯酯在 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下催化 δ HL 和 ϵ CL 的共聚合, 所得聚合物中 δ HL 的质量分数为 5%~38%。Bandelli 等^[20]采用 TBD/醇体系催化 δ HL 和 ϵ CL 的

收稿日期: 2025-03-25

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波市自然科学基金 (2024J113)

第一作者: 戴雅男, 硕士研究生, 主要研究方向为聚酯材料合成。E-mail: daiyanandai@163.com

*通信作者: 牟泽怀, 博士/副教授, 主要研究方向为高分子合成。E-mail: mouzehuai@nbu.edu.cn

共聚合,有效调节了共聚物的结晶性能。要得到 δ HIL的共聚物,开发高效的催化剂是关键。

氨基桥联双酚型稀土金属配合物对内酯的开环聚合展现出优异的活性和可控性,广泛应用于 β -丁内酯^[21-22]、 δ -戊内酯^[23]和丙交酯^[24]等的聚合研究。这类配合物可以通过改变酚环上的取代基团和侧链配位原子来调节电子效应和位阻效应,以此实现聚合反应的高活性、高立体选择性和可控性^[25]。本文报道了含吡咯烷基侧臂的双酚钇配合物对 δ HIL和 ϵ CL的均聚和共聚合行为,采用混合加料和顺序加料两种方法合成了系列共聚物,并对所得聚合物进行了表征。这两种路径合成的共聚物具有可控的分子量和组成,凝胶渗透色谱(GPC)显示单峰分布,分子量分布较窄。通过改变共聚物的组成,可实现共聚物热学性能的改变。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

ϵ -己内酯、 δ -己内酯、三甲基硅甲基锂、1-(2-氨基乙基)吡咯烷、甲醛(质量分数37%)、2,4-二叔丁基苯酚、2,4-二氯苯酚、1-苯乙醇等试剂购于安耐吉公司,无水氯化钇购于吉林大学。 ϵ -己内酯、 δ -己内酯、1-苯乙醇在 CaH_2 中搅拌24 h后,减压蒸馏储存于冰箱中($-25\text{ }^\circ\text{C}$)。三甲基硅甲基钇四氢呋喃配合物($\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$)依据文献^[26]方法制备。核磁共振波谱(^1H NMR和 ^{13}C NMR)使用Bruker AVANCE III 500 MHz型超导核磁共振仪测定。 ^1H NMR和 ^{13}C NMR化学位移 δ 参照物为 CDCl_3 (^1H NMR: 7.16, ^{13}C NMR: 128.06)和 $\text{THF}-d_8$ (^1H NMR: 1.72, ^{13}C NMR: 67.21)。PL-50凝胶渗透色谱仪(美国安捷伦公司)。

1.2 实验方法

所有对空气和水汽敏感的实验操作均在氩气保护下进行,采用Schlenk技术或在充满氩气的手套箱中完成。

1.2.1 氨基桥联双酚钇配合物的制备

钇配合物1:在氩气气氛和室温条件下,称取0.22 g (0.4 mmol)叔丁基取代的双酚配体加至4.0 mL四氢呋喃中,搅拌至完全溶解。再缓慢滴加 $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ (0.21 g, 0.42 mmol)的四氢呋喃溶液(4.0 mL),室温下搅拌4 h。减压除去液

体,用冷的正己烷洗涤两次后,在 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 下用四氢呋喃重结晶得到白色晶体0.22 g,收率64%。

钇配合物2:氯取代的双酚配体(0.19 g, 0.4 mmol)的甲苯(4.0 mL)悬浊液缓慢滴加到 $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ (0.21 g, 0.42 mmol)的己烷(4.0 mL)溶液中,于室温下反应4 h。减压除去液体,用冷的己烷洗涤两次后,在 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 下的甲苯/己烷中重结晶得到白色晶体0.12 g,收率42%。

1.2.2 聚合物的制备

均聚物:将钇配合物1或2(10 μmol)、1-苯乙醇(10 μmol)的甲苯溶液(53 μL)放入10 mL西林瓶中,磁力搅拌10 min。再用注射器将单体 δ -己内酯或 ϵ -己内酯(1 mmol)加入西林瓶中,反应2 h后用过量的甲醇终止。从西林瓶中取出少量的混合物进行 ^1H NMR分析,测定单体的转化率。聚合物用过量乙醇沉降后进行凝胶渗透色谱和差示扫描量热法(DSC)分析。

无规共聚物:将钇配合物2(7.1 mg, 10 μmol)、1-苯乙醇(10 μmol)的甲苯溶液(53 μL)放入10 mL西林瓶中,磁力搅拌10 min。将 δ HIL(114 mg, 10 μmol)和 ϵ CL(114 mg, 10 μmol)混合均匀后用注射器加入西林瓶中,反应2 h后用过量甲醇终止,进行 ^1H NMR分析,测定单体的转化率。共聚物用过量乙醇沉降后进行GPC和DSC分析。

嵌段共聚物 δ HIL- b - ϵ CL:将钇配合物2(7.1 mg, 10 μmol)、1-苯乙醇(10 μmol)的甲苯溶液(53 μL)放入10 mL西林瓶中,磁力搅拌10 min。将 δ HIL(114 mg, 10 μmol)加入西林瓶中反应1 h后,用注射器取 ϵ CL(114 mg, 10 μmol)加入西林瓶中继续反应1 h。用过量甲醇终止后进行 ^1H NMR分析,测定单体的转化率。共聚物用过量乙醇沉降后进行GPC和DSC分析。

1.2.3 聚合物分子量及分子量分布的测定

GPC测试:使用配备1525型等度泵、2414型示差折光计和聚苯乙烯柱(PLgel Mixed C)的Waters凝胶渗透色谱仪,洗脱剂为四氢呋喃,洗脱速度为1.00 mL/min,检测温度为40 $^\circ\text{C}$,聚苯乙烯为标准样。

1.2.4 聚合物的差示扫描量热测试

采用美国TADSC 250差示扫描量热仪。测试时,控制升温速率为10 $^\circ\text{C}/\text{min}$,扫描温度区间为

-60 ℃至 150 ℃。第一次扫描结束后,在 150 ℃稳定 5 min 后开始降温,待降至-60 ℃后再次升温扫描,为消除样品热历史对玻璃化转变测量的影响,玻璃化转变温度(T_g)以第 2 次升温曲线数据为准。

2 结果与讨论

苯环上取代基为叔丁基或氯的双酚配体与三甲基硅烷基钇化合物($Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$)简单烷基消除反应能够以中等程度的产率制备钇配合物 **1** 和 **2** (图 1)。

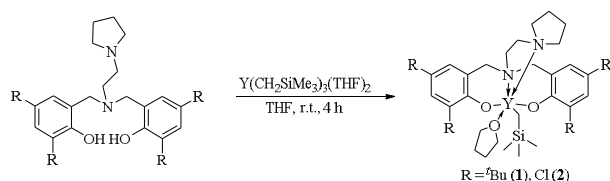


图 1 双酚型钇配合物 **1** 和 **2** 的合成

配合物 **1** 具有较大的脂肪族叔丁基,溶解性较好,易溶于甲苯和苯。氯取代的配合物 **2** 溶解性相对较差,难溶于苯,因此须溶解于氘代四氢呋喃进行核磁共振表征。在 1H NMR 中,配合物 **2** 的苄位亚甲基质子($ArCH_2N$)是非对映异位质子,在 4.02×10^{-6} 、 3.21×10^{-6} 处为 AB 自旋($^2J_{H-H}=12.7$ Hz),与原配体中的共振单峰信号不同。此外,四氢呋喃的

特征峰出现在 1H NMR 和 ^{13}C NMR 中,表明配合物含有四氢呋喃配位分子。

双酚型钇配合物 **1** 和 **2** 被用于催化 δ HLL 和 ϵ CL 的开环聚合研究,聚合数据见表 1。首先考察了二者对开环聚合活性较低的 δ HLL 的催化性能,当单体与配合物摩尔比为 100 时,配合物 **1** 和 **2** 在没有醇的情况下都能有效催化 δ HLL 开环聚合,单体转化率在 90% 以上。采用凝胶渗透色谱法表征所得聚合物实际分子量与理论分子量较接近,分子量分布在 1.10 以下(条目 1 和 3),表明双酚型钇配合物对 δ HLL 开环聚合的可控性很好。提高单体摩尔比到 200 时,配合物 **1** 催化聚合转化率明显降低,只有 39%,而配合物 **2** 仍能达到 90%(条目 2 和 4),说明具有吸电子氯原子取代的配合物 **2** 具有更好的单体耐受性。在当量 1-苯乙醇存在下,将配合物 **1** 和 **2** 中硅烷基转化为烷氧基后,催化 200 倍的 δ HLL 开环聚合转化率分别提高到 55% 和 95%,同时所得聚合物分子量分别是 12.8 和 18.4 kDa,且分子量分布很窄(小于 1.05)(条目 5 和 6),表明有当量 1-苯乙醇存在时,配合物的催化性能比没有醇时更好。相同条件下,在 60 min 内,配合物 **2** 醇体系催化 ϵ CL 聚合的单体转化率可达 98%,所得聚合物分子量为 19.9,分子量分布为 1.32(条目 7)。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 催化 δ HLL 和 ϵ CL 开环(共)聚合情况

条目	配合物	$[\delta\text{HLL}]_0:[\epsilon\text{CL}]_0$ [Y]:[ROH]	转化率/% ^①		摩尔分数/% ^①		$M_{n,\text{calcd}}/\text{kDa}$ ^②	$M_{n,\text{GPC}}/\text{kDa}$ ^③	$\bar{D}$ ^③	$T_g/^\circ\text{C}$ ^④	$T_m/^\circ\text{C}$ ^④
			δ HLL	ϵ CL	δ HLL	ϵ CL					
1	1	100:0:1:0	96	—	100	0	11.0	10.7	1.09		
2	1	200:0:1:0	39	—	100	0	8.9	8.8	1.08		
3	2	100:0:1:0	94	—	100	0	10.7	9.8	1.04		
4	2	200:0:1:0	90	—	100	0	20.5	21.8	1.10		
5	1	200:0:1:1	55	—	100	0	12.5	12.8	1.04		
6	2	200:0:1:1	95	—	100	0	19.0	18.4	1.04	-40	—
7	2	0:200:1:1	—	98	0	100	22.4	19.9	1.32	—	56
8	2	20:180:1:1	83	98	9	91	20.7	23.1	1.36	—	47, 53
9	2	50:150:1:1	91	98	25	75	21.7	24.4	1.30	—	44, 50
10	2	80:120:1:1	89	98	38	62	21.4	23.2	1.18	—	37, 46
11	2	100:100:1:1	93	97	47	53	21.9	25.8	1.25	-47	40
12	2	150:50:1:1	91	98	75	25	21.7	24.9	1.26	-50	—
13 ^⑤	2	100:100:1:1	94	97	48	52	21.9	27.5	1.84	-43	51, 54

注:聚合溶剂为甲苯,温度为 28 ℃,时间为 2 h,配合物为 10 μmol 。

① 1H NMR 测试;② 投料比 $\times$ 转化率 $\times 114$;③ 凝胶渗透色谱测试,四氢呋喃为流动相;④ 差式扫描量热仪测试,取第二次升温值;⑤ 顺序加料,先加 δ HLL 后加 ϵ CL。

配合物 **2** 对 δ HL 和 ϵ CL 的开环聚合均表现出高催化活性和较好的聚合可控性,这为实现二者的共聚提供了可能。 δ HL 和 ϵ CL 的共聚在 28 °C 下进行,以配合物 **2** 为催化剂,1-苯乙醇为共引发剂,单体的总投料比为 $([\delta\text{HL}]_0 + [\epsilon\text{CL}]_0) : [\text{Y}] : [\text{ROH}] = 200 : 1 : 1$ (图 2)。改变 δ HL 和 ϵ CL 的比例,从 20:180 逐步提高到 150:50,制备了 5 组不同组成的共聚物 (条目 8~12)。共聚反应进行 2 h 后,通过 ^1H NMR 检测体系中两种单体的转化率,结果表明 δ HL (83%~93%) 和 ϵ CL (97%~98%) 都能达到较高的转化率。对分离到的共聚物进行 ^1H NMR 表征,共聚物 $\text{P}(\delta\text{HL-co-}\epsilon\text{CL})$ 中 δ HL 的摩尔分数从 9% 增加到 75%,与单体投料比成正比相关,表明共聚物的微观组成可以简单地通过改变单体的投料比来调控。图 3 展示了代表性共聚物 $\text{P}(\delta\text{HL-co-}\epsilon\text{CL})$ 的核磁谱 (表 1 条目 11)。

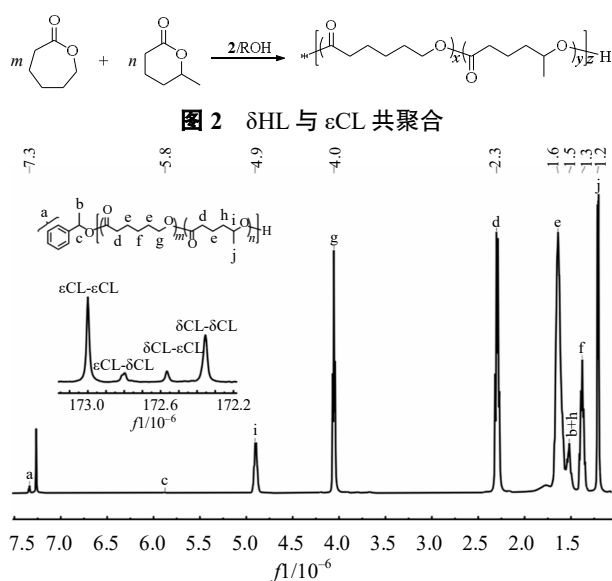


图 2 δ HL 与 ϵ CL 共聚

图 3 $\delta\text{HL}_{47}\epsilon\text{CL}_{53}$ 的 ^1H NMR 谱和羰基区域的 ^{13}C NMR 谱

1-苯乙醇的末端基团出现在 a、b、c 处。 δ HL-和 ϵ CL-的信号峰都标记在氢谱中,信号 i 和 g 处的积分面积比用于计算 δ HL 和 ϵ CL 单元在共聚物中的比例,根据所得共聚物的组成表示为 $\delta\text{HL}_x\epsilon\text{CL}_y$, x 和 y 分别为 δ HL 和 ϵ CL 单元在共聚物中的比例。由于羰基碳对周围的化学环境表现出高的化学位移敏感性,可以通过 ^{13}C NMR 了解 $\text{P}(\delta\text{HL-co-}\epsilon\text{CL})$ 共聚物的微观结构。 ^{13}C NMR 展示了共聚物中 4 组不同羰基碳原子的信号峰 (图 3 $172 \times 10^{-6} \sim 173 \times 10^{-6}$), 从左到右依次是 $\epsilon\text{CL-}\epsilon\text{CL}$ 、 $\epsilon\text{CL-}\delta\text{HL}$ 、 $\delta\text{HL-}$

ϵCL 、 $\delta\text{HL-}\delta\text{HL}$ 序列的羰基碳信号峰。从 ^{13}C NMR 中可以看出 $\delta\text{HL}_{47}\epsilon\text{CL}_{53}$ 共聚物中均相序列 ($\delta\text{HL-}\delta\text{HL}$ 和 $\epsilon\text{CL-}\epsilon\text{CL}$) 的百分比远高于相应的交替序列 ($\delta\text{HL-}\epsilon\text{CL}$ 和 $\epsilon\text{CL-}\delta\text{HL}$)。条目 13 采用顺序加料法制备的 $\delta\text{HL}_{48}\text{-b-}\epsilon\text{CL}_{52}$ 仅存在均相序列 ($\delta\text{HL-}\delta\text{HL}$ 和 $\epsilon\text{CL-}\epsilon\text{CL}$) 和 $\delta\text{HL-}\epsilon\text{CL}$ 交替序列,未出现 $\epsilon\text{CL-}\delta\text{HL}$ 交替序列,表明 $\delta\text{HL}_{48}\text{-b-}\epsilon\text{CL}_{52}$ 为两嵌段共聚物。

为进一步了解共聚物中单体的分布,采用 ^1H NMR 跟踪 $[\delta\text{HL}]_0 : [\epsilon\text{CL}] : [\text{Y}] : [\text{ROH}] = 100 : 100 : 1 : 1$ 投料比下的聚合过程。从图 4 可知,共聚体系中 ϵ CL 活性更高,在聚合初期快速开环聚合插入聚合物链中,转化率在数分钟内可达 90%,而 δ HL 活性相对较低,转化率增加相对较慢。结合以上共聚物 ^{13}C NMR 中均聚序列 ($\delta\text{HL-}\delta\text{HL}$ 和 $\epsilon\text{CL-}\epsilon\text{CL}$) 百分比明显高于相应交替序列 ($\delta\text{HL-}\epsilon\text{CL}$ 和 $\epsilon\text{CL-}\delta\text{HL}$),推测所得 $\text{P}(\delta\text{HL-co-}\epsilon\text{CL})$ 为梯度共聚物,聚合物前段中 ϵ CL 单体比例高,后段中 δ HL 单体含量增加。

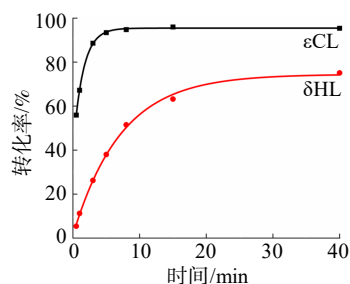


图 4 共聚过程中单体转化率与时间关系

采用差示扫描量热法对 $\text{P}(\delta\text{HL-co-}\epsilon\text{CL})$ 进行热学性能表征,图 5 展示了第 2 次升温扫描曲线,结果见表 1。均聚物 $\text{P}\delta\text{HL}$ 的 T_g 为 -40 °C,而熔融温度没有观察到,这归因于侧链甲基的无规分布。均聚物 $\text{P}\epsilon\text{CL}$ 没有观测到玻璃化转变温度,而 T_m 为 56 °C。随着共聚物中 δ HL 摩尔分数从 9% 增加到 38%,共聚物没有出现玻璃化转变温度,而熔融温度逐渐降低,这表明 δ HL 的插入在一定程度上影响了 $\text{P}\epsilon\text{CL}$ 的结晶性能,导致熔融温度下降。当 δ HL 摩尔分数增加到 47% 时,共聚物仍然存在熔融温度 40 °C,而且出现了玻璃化转变温度 -47 °C,这说明 δ HL 单体投料比达到 50% 时,共聚物中出现了较长的 δ HL 均聚链段,表现出玻璃化转变温度。共聚物中 δ HL 摩尔分数进一步增加到 75% 时, T_g 下降到 -50 °C,这比均聚物 $\text{P}\delta\text{HL}$ 的 T_g 低了 10 °C,表明少量柔性 ϵ CL 单元的插入增加了共聚物链段的

运动能力。采用顺序加料法所得的两嵌段聚合物 $\delta\text{HL}_{48}\text{-b-}\epsilon\text{CL}_{52}$ 的 T_g 为 $-43\text{ }^\circ\text{C}$, 而 T_m 为 51 、 $54\text{ }^\circ\text{C}$, 分别与两种均聚物的玻璃化转变温度和熔融温度接近。

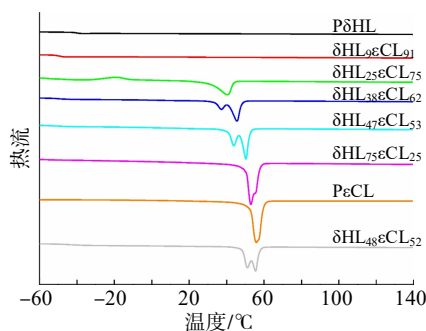


图5 聚合物的差示扫描量热第2次升温曲线

3 结论

内酯单体 δHL 和 ϵCL 作为异构体, 开环聚合活性存在明显差异, 其中带有侧基的六元环 δHL 活性较低。双酚型钇烷基配合物能够有效催化两种单体开环聚合, 并对分子量和分子量分布具有很好的可控性, 其中氯取代的配合物 **2** 对单体的耐受性更好, 表现出更高的活性。在 1-苯乙醇存在下配合物 **2** 可以很好地催化 δHL 和 ϵCL 的共聚反应, 改变两种单体的投料比就能够调控聚合物中 δHL 和 ϵCL 单元的含量, 制备系列不同组成的梯度共聚物, 而采用顺序加料法可以制备两嵌段共聚物。差示扫描量热法表明共聚物玻璃化转变温度和熔融温度受组成成分的影响较大, δHL 含量增加会降低熔融温度, 能够发挥调节共聚物结晶性能的作用。

参考文献:

- [1] RHIM J W, PARK H M, HA C S. Bio-nanocomposites for food packaging applications[J]. Progress in polymer science, 2013, 38(10/11):1629-1652.
- [2] CHIU F C, MIN K. Miscibility, morphology and tensile properties of vinyl chloride polymer and poly(ϵ -caprolactone) blends[J]. Polymer international, 2000, 49(2):223-234.
- [3] WOODRUFF M A, HUTMACHER D W. The return of a forgotten polymer: polycaprolactone in the 21st century [J]. Progress in polymer science, 2010, 35(10):1217-1256.
- [4] MUNZEIWA W A, OMONDI B O, NYAMORI V O. A perspective into ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and lactides: effect of, ligand, catalyst structure and system dynamics, on catalytic activity and polymer properties[J]. Polymer bulletin, 2024, 81(11): 9419-9464.
- [5] ZHAO Z L, GAO G, XI Y J, et al. Selective and stable upgrading of biomass-derived furans into plastic monomers by coupling homogeneous and heterogeneous catalysis[J]. Chem, 2022, 8(4):1034-1049.
- [6] XUE G X, LIU H L, LIU W, et al. Major-auxiliary cooperative metal pairs in MOFs enable cascade oxidation of KA oil to ϵ -caprolactone[J]. Nature communications, 2024, 15(1):9659.
- [7] LIU Y L, KOU X H, XU C, et al. Chemoselective and controlled ring-opening copolymerization of biorenewable α -methylene- δ -valerolactone with ϵ -caprolactone toward functional copolyesters[J]. Polymer chemistry, 2023, 14(19):2326-2332.
- [8] BEAMENT B, BRITTON D, MALCOMSON T, et al. Selective transesterification to control copolymer microstructure in the ring-opening copolymerization of lactide and ϵ -caprolactone by lanthanum complexes[J]. Inorganic chemistry, 2024, 63(1):280-293.
- [9] WANG Y, GUO J Z, ZHANG L F, et al. Preparation, characterization, and microstructure of poly(ϵ -caprolactone-co-2,2-dimethyltrimethylene carbonate) using metal-free organocatalysts[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2015, 36(7):1799-1805.
- [10] 高超, 刘超, 姚军善, 等. 新型功能性环状聚(ϵ -己内酯-co- α -氯代- ϵ -己内酯)的合成[J]. 高分子学报, 2013, 44(11):1459-1466.
- [11] PRADES A, DORNIER M, DIOP N, et al. Coconut water uses, composition and properties: a review[J]. Fruits, 2012, 67(2):87-107.
- [12] JIANG H, LI Z Y, DAI Y N, et al. Synthesis of poly(δ -caprolactone) via bis(phenolate) rare-earth metal complexes mediated ring-opening polymerization and its chemical recycling[J]. Inorganic chemistry, 2024, 63(1): 441-450.
- [13] KIKUCHI H, UYAMA H, KOBAYASHI S. Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of substituted lactones[J]. Polymer journal, 2002, 34(11):835-840.
- [14] ZHAO J P, HADJICHRISTIDIS N. Polymerization of 5-alkyl δ -lactones catalyzed by diphenyl phosphate and their sequential organocatalytic polymerization with monosubstituted epoxides[J]. Polymer chemistry, 2015, 6(14):2659-2668.
- [15] JEONG H, HONG S J, YUK J S, et al. Renewable and degradable triblock copolymers produced via metal-free polymerizations: from low sticky pressure-sensitive

- adhesive to soft superelastomer[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2023, 11(12):4871-4884.
- [16] HARDOUIN DUPARC V, SHAKAROUN R M, SLAWINSKI M, et al. Ring-opening (co)polymerization of six-membered substituted δ -valerolactones with alkali metal alkoxides[J]. European polymer journal, 2020, 134: 109858.
- [17] NIU H N, WANG L Y, ZHANG Z H, et al. Ring-opening copolymerization of biorenewable δ -caprolactone with *trans*-hexahydro-(4,5)-benzofuranone toward closed-loop recyclable copolyesters and their application as pressure-sensitive adhesives[J]. Chinese journal of chemistry, 2024, 42(17):2035-2042.
- [18] LI C J, WANG L Y, YAN Q, et al. Rapid and controlled polymerization of bio-sourced δ -caprolactone toward fully recyclable polyesters and thermoplastic elastomers [J]. Angewandte chemie international edition, 2022, 61(16):e202201407.
- [19] SONG Q L, XIA Y N, HU S Y, et al. Tuning the crystallinity and degradability of PCL by organocatalytic copolymerization with δ -hexalactone[J]. Polymer, 2016, 102:248-255.
- [20] BANDELLI D, MULJAJEW I, SCHEUER K, et al. Copolymerization of caprolactone isomers to obtain nanoparticles with constant hydrophobicity and tunable crystallinity[J]. Macromolecules, 2020, 53(13):5208-5217.
- [21] DHAINI A, SHAKAROUN R M, ALAAEDDINE A, et al. Metal-catalyzed stereoselective ring-opening polymerization of functional β -lactones: methylene-alkoxy-fluorinated polyhydroxyalkanoates unveil the role of non-covalent interactions[J]. Polymer chemistry, 2024, 15(10):999-1014.
- [22] SHAKAROUN R M, LI H, JÉHAN P, et al. Stereoselective ring-opening polymerization of functional β -lactones: influence of the exocyclic side-group[J]. Polymer chemistry, 2021, 12(28):4022-4034.
- [23] LI X L, CLARKE R W, AN H Y, et al. Dual recycling of depolymerization catalyst and biodegradable polyester that markedly outperforms polyolefins[J]. Angewandte chemie international edition, 2023, 62(26):e202303791.
- [24] ZHAO W, LIU B, LIU X L, et al. Neutral lutetium complex/polyamine mediated immortal ring-opening polymerization of rac-lactide: facile synthesis of well-defined hydroxyl-end and amide-core stereoregular star polylactide[J]. Polymer chemistry, 2015, 6(44):7711-7716.
- [25] CARPENTIER J. Rare-earth complexes supported by tripodal tetradentate bis(phenolate) ligands: a privileged class of catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters[J]. Organometallics, 2015, 34(17):4175-4189.
- [26] LAPPERT M F, PEARCE R. Stable silylmethyl and neopentyl complexes of scandium(III) and yttrium(III)[J]. Journal of the chemical society, chemical communications, 1973(4):126.

Ring-opening (co)polymerization of δ - and ϵ -caprolactone mediated by bis(phenolate) yttrium complexes

DAI Yanan, JIANG Hao, MOU Zehuai

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Aliphatic polyesters have been widely used in environment-friendly materials and medical fields because of their good biocompatibility and biodegradability. Copolymerization strategy is an effective strategy to regulate polymer properties and has elicited significant interest in polymer synthesis. The amino-bridged bis(phenolate) yttrium complex can effectively initiate the homopolymerization and their copolymerization of ϵ -caprolactone (ϵ CL) and its bio-based isomer δ -hexalactone (δ HL). In this paper, a series of δ HL/ ϵ CL gradient copolymers were prepared by mixed feeding method, and the molar content of δ HL in copolymers ranged from 9% to 75%. The δ HL-b- ϵ CL diblock copolymer was prepared by sequential feeding. Gel permeation chromatography shows that the resulting copolymers were unimodal with a narrow molecular weight distribution ($D < 1.4$). Differential scanning calorimetry analysis shows that the molar content of δ HL in the copolymer has a significant effect on its melting point. Compared to ϵ CL homopolymer, the incorporation of poly(δ HL) sequence can regulate the crystallization properties of the copolymer.

Keywords: yttrium complex; ring-opening polymerization; caprolactone; copolyester

(责任编辑 韩 超)