

· 研究论文 ·

基于离子型脲-碱有机催化剂的环酯开环共聚高效合成嵌段共聚酯

潘炜斌¹ 刘先章² 靳 杰¹ 陈杜冰² 杨艺洲² 温 仪¹ 吴静姝¹ 许泳行^{1*} 林丽苗^{2*} 张 敏¹

(佛山大学 ¹材料与能源学院 ²环境与化工学院 佛山 528000)

摘 要 为实现环状单体的绿色高效开环共聚, 制备可持续嵌段共聚酯, 开发了一系列基于脲与有机碱构筑的双功能离子型有机催化剂, 其在交酯和内酯的开环聚合中表现出优异的催化活性与可控性, 特别是在催化丙交酯均聚反应中的转换频率(TOF)值高达 $2.341 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$. 在制备的双功能离子型脲-碱有机催化剂中, 由1,3-二苯基脲(U2)与四丁基氢氧化铵(BN)反应制备得到的催化剂(U2BN)对丙交酯和己内酯同时具有较高的催化活性. 利用该U2BN催化剂, 通过一锅法顺序投料成功制备了以 ϵ -己内酯与 δ -戊内酯的共聚物(PVCL)为软段、聚乳酸(PLA)为硬段的三嵌段共聚酯, 核磁共振波谱(NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)测试结果证明了其ABA序列结构. PLA-PVCL-PLA嵌段共聚酯呈现微相分离结构, 该结构特征使其表现出热塑性弹性体的特性, 实现了高断裂伸长率与高弹性回复率的统一. 本工作为可降解共聚酯材料合成提供了新的催化与结构调控策略.

关键词 双功能有机催化剂; 脲; 开环聚合; 嵌段共聚酯

引用: 潘炜斌, 刘先章, 靳杰, 陈杜冰, 杨艺洲, 温仪, 吴静姝, 许泳行, 林丽苗, 张敏. 基于离子型脲-碱有机催化剂的环酯开环共聚高效合成嵌段共聚酯. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26097.

Citation: Pan, W. B.; Liu, X. Z.; Jin, J.; Chen, D. B.; Yang, Y. Z.; Wen, Y.; Wu, J. S.; Xu, Y. H.; Lin, L. M.; Zhang, M. Efficient synthesis of block copolyesters via ring-opening copolymerization of cyclic esters based on ionic urea-base organocatalysts. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26097.

面对日益严峻的能源与环境挑战, 发展源于可再生资源、具备可控性能且最终可循环再生的高分子材料, 已成为高分子科学领域的关键议题^[1]. 在众多可降解材料体系中, 嵌段共聚酯因其独特的分子可设计性、优异的物理性能以及完全可生物降解的特性而备受瞩目^[2,3]. 通过开环聚合等高原子经济性的合成方法, 能够精确构筑AB、ABA及多嵌段共聚物, 在分子水平上实现序列结构的精准控制^[4]. 此外, 这种结构设计不仅能赋予材料可持续性的内核, 主链上可水解的酯基也为材料的可控降解或化学循环提供了可能性^[5].

可控活性开环聚合是合成目标聚合物结构不

可或缺的工具^[6]. 金属催化剂的效率、稳定性好, 但其着色性和细胞毒性限制了此类共聚酯材料在食品包装和生物医学材料等领域的应用^[7]. 为此, 开发高效、清洁的有机催化体系成为重要替代途径^[8]. 近年来, 用于环状酯开环共聚的有机催化研究发展迅速, 该类催化剂主要可分为有机碱、有机酸和双功能催化剂3大类. 如膦腈碱^[9,10]、磺酰亚胺、席夫碱金属有机催化剂^[11,12]、1,8-二氮杂双环、十一碳-7-烯(DBU)^[13-15]、*N*-杂环卡宾^[16]以及硫脲/DBU复合体系等有机催化体系, 均已被应用于交酯或内酯的聚合反应. 研究发现, 有机碱的催化活性会随碱度的提升而增强, 但过高的碱度可能引发分子间与分子内酯交

生物基高分子专题; 2026-03-27收稿, 2026-05-26录用,

网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52303005)和广东省自然科学基金(基金号 2022A1515010036, 2024A1515012657).

* 通信联系人, E-mail: yonghangxu@fosu.edu.cn; linlimiao@fosu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26097; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7642

换等副反应. 而由亲电单元与亲核单元组成的酸碱双功能对催化剂, 可分别充当氢键供体与氢键受体, 实现对单体和引发剂/链端的双重活化, 进而提升催化效率^[17~19]. Waymouth等^[20]通过将脲与钾醇盐混合制备脲阴离子, 用于多种环酯的开环聚合反应. 随后, Zhao等^[21]开发了一种含脲阴离子和四丁基铵阳离子的离子型有机催化剂, 该催化剂催化丙交酯聚合的转化频率高达 $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$, 可制备出立构规整性接近理想状态、分子量可调控(4~130 kg/mol)的PLA; 但该催化剂对内酯的催化活性稍显不足, 该体系对 ϵ -己内酯(CL)的催化效率显著偏低, 未同时实现LA与CL的高效催化聚合. 此外, 结合酸碱对的协同反应机理, 酸碱强度对此类催化体系的活性也具有显著的影响, 酸碱匹配度是实现不同环酯单体高效催化的关键.

基于上述局限, 本工作选择3种不同酸度的脲和3种不同结构的碱, 制备了9种具有不同酸碱度的新型双功能离子型脲-碱有机催化剂, 系统考察了它们对内酯、交酯的均聚和共聚的催化活性, 并进一步提升了此类催化剂对环酯开环共聚的活性, 将其应用于可持续嵌段共聚酯的高效精准合成. 本工作通过调控催化剂结构与聚合工艺, 为可持续弹性体的绿色制备提供新方法与新思路.

1 实验部分

1.1 主要原料

ϵ -己内酯(CL)、 δ -戊内酯(VL)、1,4-苯二甲醇(BDM)、1-环己基-3-苯基脲(U1)、1,3-二苯基脲(U2)、1-(3',4'-二氯苯基)-3-(4'-氯苯基)脲(U3)、四丁基氢氧化铵(BN)、四丁基氢氧化磷(BP)以及四丙基氢氧化铵(PN)均购自上海安耐吉股份有限公司. CL和VL使用前需与氢化钙混合回流6 h后进行减压蒸馏并储存在手套箱中; L-丙交酯(LA)购自荷兰普拉克公司, 全程存放于手套箱中.

1.2 催化剂合成

参考文献报道方法^[21], 双功能离子型脲-碱有机催化剂可通过如下方法制备: 将2.5 mmol脲(U1、U2或U3)、1.0 mmol有机碱(BN、PN或BP)与15 mL四氢呋喃(THF)依次加入100 mL圆底烧瓶中, 随后将混合物在40 °C下回流2 h, 以确保体系的均匀性. 接着将烧瓶连接至经液氮冷却的真空冷阱装置, 缓慢除去THF. 待溶剂完全去除后, 将反应混合物在80 °C下持续抽真空处理8 h. 待反应结束后, 将烧瓶转移至手套箱中, 最后加入15 mL THF和5 mL二甲基亚砜(DMSO), 搅拌至形成均相溶液, 即可得9种目标有机催化剂(如图1(a)所示, U1BN、U1BP、U1PN、U2BN、U2BP、U2PN、U3BN、U3BP

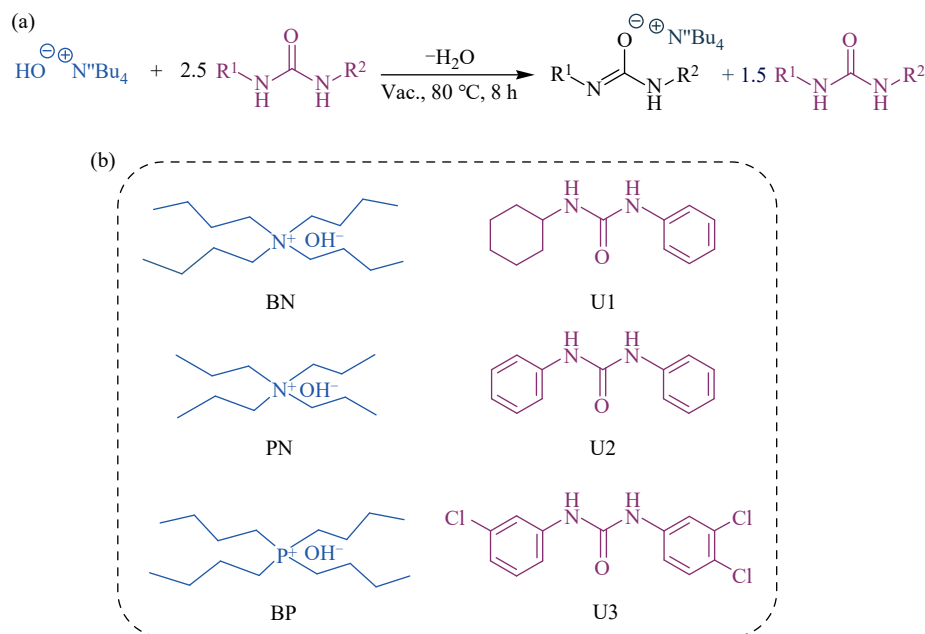


Fig. 1 (a) Schematic diagram of the synthesis of ionic urea catalysts; (b) Different organic ureas and bases used for the synthesis of ionic urea catalysts.

和U3PN).

1.3 聚合反应

所有的聚合反应都在充满高纯度氮气的手套箱中进行. TPE1的聚合过程描述如下: 首先将1,4-对苯二甲醇(BDM, 0.05 mmol, 6.9 mg)、 ϵ -己内酯(CL, 5 mmol, 0.5707 g)、 δ -戊内酯(VL, 5 mmol, 0.5001 g)与二氯甲烷(DCM, 1 mL)在经过严格干燥的反应瓶中混合均匀; 随后加入U2BN催化剂(0.1 mmol, 500 μ L)引发聚合反应. 反应5 h后, 取样并加入苯甲酸淬灭, 所得样品用于核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)和凝胶渗透色谱(GPC)测试. 随即向持续搅拌的反应体系中, 加入溶于1 mL DCM的L-丙交酯(LA, 5 mmol, 0.72 g)溶液. 整个聚合过程中, 在设定时间点取样进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析, 以监测单体的转化率. 反应至预设时间后, 将反应混合物溶于二氯甲烷, 倒入过量冰乙醇中沉淀后过滤, 用乙醇洗涤除去未反应单体后, 置于50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥至恒重.

1.4 测试与表征

核磁共振(NMR): 在Bruker DRX-400型核磁共振波谱仪上完成, 以氘代氯仿(CDCl_3)为测试溶剂.

凝胶渗透色谱(GPC): 分子量测试采用安捷伦1260 Infinity II型凝胶渗透色谱(GPC)仪, 流动相为高效液相色谱级四氢呋喃(THF), 流速为1 mL/min, 并利用窄标聚苯乙烯建立标准曲线.

示差扫描量热法(DSC): 测试在梅特勒托利多DSC3型示差扫描量热仪上进行, 聚合物样品的热程序设定为: 先以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从

-70 $^{\circ}\text{C}$ 升温至200 $^{\circ}\text{C}$, 并在200 $^{\circ}\text{C}$ 恒温5 min; 随后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至-70 $^{\circ}\text{C}$, 并在-70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温5 min; 最后再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至200 $^{\circ}\text{C}$.

拉伸试验: 测试在Testometric m350-ct型万能材料试验机上进行; 样品是通过溶液成膜制备的, 将所得嵌段共聚酯溶于二氯甲烷中, 经溶液浇筑成膜, 获得了透明、均匀且无气泡的聚合物薄膜. 薄膜先在通风橱中自然挥发除去大部分溶剂后, 转入真空烘箱中进一步干燥24 h, 以彻底去除残留溶剂. 所有数据至少重复测试3次; 拉伸测试以15 mm/min的恒定拉伸速率进行; 循环拉伸测试设定目标应变为200%, 以50 mm/min的拉伸速率进行, 累计循环10次.

2 结果与讨论

2.1 离子型脲-碱有机催化剂用于CL和LA的均聚反应

将不同酸碱度的脲、碱化合物进行组合, 通过脱水缩合反应制备了一系列离子型双功能(脲-碱)有机催化剂(图1(a)和1(b)). 基于我们前期的研究结果^[17], U1、U2和U3因其具有相较于其他脲类更高的催化活性而被选用. 分别通过丙交酯(LA)和 ϵ -己内酯(CL)的均聚反应, 评估了各离子型脲-碱有机催化剂对内酯和交酯的反应活性(表1和2). 从表1可以看出不同脲组合的催化剂对LA开环聚合的反应活性顺序为: $\text{U3} > \text{U2} > \text{U1}$, 其中U3系列的TOF均高于 $2.3 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$, 特别是U3PN高达 $2.341 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$. 而从表2可以看出, 当脲结构的吸电子能力越强(酸性越强, U1酸解离

Table 1 Polymerization of LA with different catalysts.

Entry	Catalyst	[M]:[Ini.]:[cat.] ^a	Time (min)	Conv. ^b (%)	TOF ^c (h^{-1})	M_n^d (kDa)	PDI ^d
1	U1BN	500:1:0.25	60	94.2	1.885×10^3	28.3	1.51
2	U1BP	500:1:0.25	60	93.9	1.879×10^3	37.8	1.46
3	U1PN	500:1:0.25	40	69.0	1.289×10^3	28.3	1.52
4	U2BN	500:1:0.25	1.5	98.9	1.174×10^5	37.8	1.34
5	U2BP	500:1:0.25	2.5	95.7	1.837×10^4	42.6	1.44
6	U2PN	500:1:0.25	1.0	94.6	1.136×10^5	53.6	1.63
7	U3BN	500:1:0.125	1.0	97.2	2.334×10^5	63.8	1.47
8	U3BP	500:1:0.125	1.0	97.1	2.333×10^5	53.5	1.63
9	U3PN	500:1:0.125	1.0	97.5	2.341×10^5	56.2	1.35

^a Conditions: 0.04 mmol BDM was used. [M], [Ini.] and [cat.] denote the molar amounts of monomer, initiator, and catalyst, respectively, and [M]:[Ini.]:[cat.] represents the feed molar ratio employed in the polymerization; ^b Determined by $^1\text{H-NMR}$;

^c Amount of monomer converted by 1 mol of catalyst per unit time; ^d Determined by GPC.

Table 2 Polymerization of CL with different catalysts.

Entry	Catalyst	[M]:[Ini]:[cat.] ^a	Time (min)	Conv. ^b (%)	TOF ^c (h ⁻¹)	M_n^d (kDa)	PDI ^d
1	U1BP	500:1:0.5	0.5	98.1	1.176×10^5	56.8	1.34
2	U1BN	500:1:0.5	2	94.2	2.820×10^4	56.6	1.55
3	U1PN	500:1:0.5	2	60.0	1.800×10^4	44.0	1.19
4	U2BP	500:1:0.5	10	82.0	4.920×10^3	46.7	1.61
5	U2BN	500:1:0.5	10	96.7	5.803×10^3	72.0	1.47
6	U2PN	500:1:0.5	15	85.0	3.400×10^3	50.3	1.19
7	U3BP	500:1:0.5	70	68.2	5.850×10^2	38.7	1.54
8	U3BN	500:1:0.5	70	64.5	5.520×10^2	36.4	1.44
9	U3PN	500:1:0.5	65	80.0	7.380×10^2	45.6	1.47
10 ^e	U2BN	500:0:0.5	70	23.1	1.970×10^2	13.1	1.26

^a 0.05 mmol BDM was used; ^b Determined by ¹H-NMR; ^c Amount of monomer converted by 1 mol of catalyst per hour; ^d Determined by GPC; ^e Polymerization without the addition of BDM.

常数的负对数(pK_a): 22.8/25.1; U2 pK_a : 20.8; U3 pK_a : 19.0/19.2)^[17], 催化剂的活性反而越低, 其活性顺序为: U1 > U2 > U3, 其中U1BP的TOF达到 $1.176 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$. 上述结果表明, 在开环聚合(ROP)反应中, 脲的结构起主导作用(而非所搭配的碱), 且脲与碱的酸碱性对LA和CL的聚合反应活性呈现相反的影响趋势. 此外, 我们尝试分别用U2、BN的混合物以及单纯BN作为催化剂进行反应, GPC结果表明其在24 h后未形成聚合物.

为了更直观地反应不同组合的离子型脲-碱催化剂对LA和CL聚合的反应活性, 我们用点-线图描绘聚合反应的TOF. 如图2所示, U3系列催化剂对LA表现出极高的催化活性, 但对CL的活性较低(TOF低于 $0.8 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$); 相反地, U1系列催化剂对CL的催化活性最高, 却对LA的催化活性最低(TOF低于 $2.1 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$). 由此可见, 脲的酸性有利于CL的ROP反应, 而其碱性则促进LA的ROP反应.

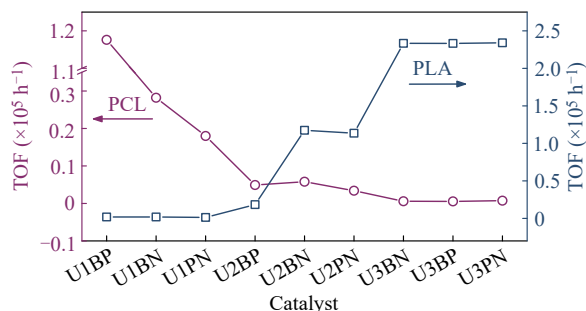


Fig. 2 TOF values of CL and LA with different ionic urea-base catalysts.

根据已报道的类似催化反应机理^[21-24], 此类催化剂的高活性和高选择性主要归因于离子型催化剂脲-碱的双功能活化机制以及反应路径的稳定性. 催化剂一方面充当氢键供体活化环状酯单体的羰基; 另一方面也充当氢键受体活化醇引发剂的羟基, 这增强了单体的亲电性和引发剂的亲核性. 同时在以醇引发时, 醇与阴离子之间的氢键相互作用抑制了阴离子自身的亲核进攻, 从而使反应仅通过“活化单体-活化引发剂”的双分子协同路径进行, 有效避免酯交换等副反应.

值得注意的是, 具有温和酸碱性的U2系列对LA和CL的ROP均表现出优异的催化活性. 特别是U2BN, 其对LA的TOF为 $1.174 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$, 对CL的TOF为 $5.803 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, 因此被选用作后续催化交酯和内酯开环共聚合成嵌段共聚酯的催化剂. 该组合是基于U2的酸性与BN的碱性相匹配, 能形成稳定的酸碱对, 从而提升了整体催化活性^[18].

2.2 离子型脲-碱有机催化剂用于合成 PLA-PVCL-PLA嵌段共聚酯

2.2.1 CL与VL的共聚反应

为了构建具有“硬-软-硬”结构的三嵌段共聚酯, 我们采用前期筛选的双功能离子型脲-碱催化剂U2BN, 设计并合成了以CL与VL共聚物为中间软段、以PLA为硬段的PLA-PVCL-PLA三嵌段共聚酯. 由于CL和VL的均聚物均为结晶性聚合物, 通过共聚可有效破坏其分子链规整性, 降低结晶度, 从而提升链段的柔顺性. 因此, 我们首先探究了CL和VL的共聚反应行为

和产物组成结构. 为实时监测 CL 与 VL 共聚过程中单体的消耗与序列结构演变, 在相同反应条件下分别在不同时间段进行取样并立即淬灭, 通过 $^1\text{H-NMR}$ 监测残留的 VL ($\delta=4.3$) 与 CL ($\delta=4.2$) 特征峰的积分变化(如图 3 所示), 据此计算实时转化率并分析共聚组成(表 3). 由不同反应时间下的核磁谱图可得, 在反应初期(2 min) VL 转化率已达 96.2%, 而 CL 仅为 83.4%, 表明 VL 具有更高的反应活性, 其优先聚合导致软段起始部分富含 VL 单元; 随反应的进行, VL 浓度下降, CL 单元插入逐渐增多, 链结构逐渐过渡为 CL-VL 嵌段序列为主的中间段; 反应至约 6 分钟时 VL 已接近完全转化, 这时体系转而进入 CL 主导的聚合阶段, 最终在链末端形成富含 CL 单元序列结构, 从而该 PVCL 共聚物整体呈现具有嵌段

特征的梯度结构. 此外, 随着反应的进行, 聚合产物的分子量亦逐步增长(图 4), 进一步印证了该共聚反应的活性特征.

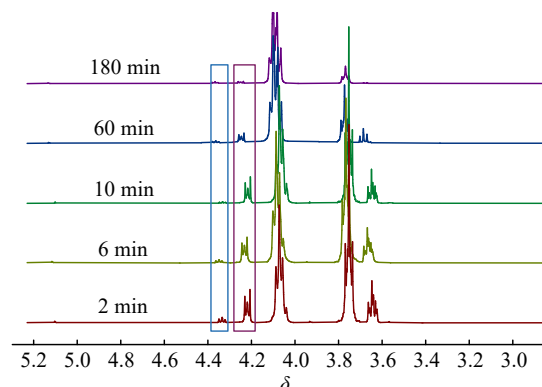


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of copolymerization of CL and VL at different reaction time.

Table 3 Copolymerization of VL/CL catalyzed by U2BN with different reaction time ^a.

Entry	Sample	Time (min)	CL Conv. ^b (%)	VL Conv. ^b (%)	VL in polymer (%)	M_n ^c (kDa)	PDI ^c
1	$^{500}\text{VL}/^{500}\text{CL}$	2	83.4	96.2	58.0	56.8	1.28
2	$^{500}\text{VL}/^{500}\text{CL}$	6	87.7	97.2	56.0	58.4	1.32
3	$^{500}\text{VL}/^{500}\text{CL}$	10	88.0	98.1	56.1	62.9	1.41
4	$^{500}\text{VL}/^{500}\text{CL}$	60	94.3	98.0	51.5	78.2	1.57
5	$^{500}\text{VL}/^{500}\text{CL}$	180	98.0	98.2	51.4	85.6	1.67

^a The copolymerization was carried out at room temperature with a feed molar ratio of VL:CL:BDM:U2BN = 500:500:1:0.5;

^b Determined by $^1\text{H-NMR}$; ^c Determined by GPC.

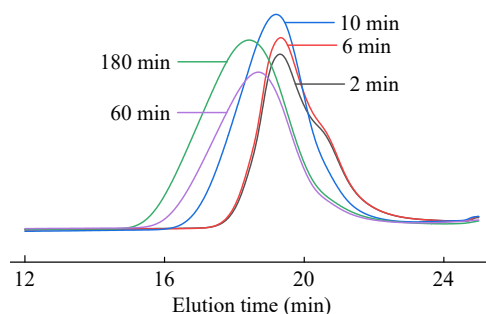


Fig. 4 GPC traces of the polymeric products obtained at different reaction time during CL and VL copolymerization.

2.2.2 PLA-PVCL-PLA 三嵌段共聚酯的合成

PLA-PVCL-PLA 共聚酯通过两步活性聚合制备: 首先进行 VL 与 CL 的开环共聚反应作为柔性软段(表 4, entry 1); 待该阶段结束后, 随即向体系中加入 LA 单体继续聚合(表 4, entries 2~4), 形成两端的刚性嵌段, 最终获得具有明确 ABA 结构的三嵌段共聚酯(图 5). 实验结果表明, LA 在加入后 10 min 内转化率即达到 65.8%, 30 min 后提升至 83.3%, 延长反应时间至 120 min 可进一

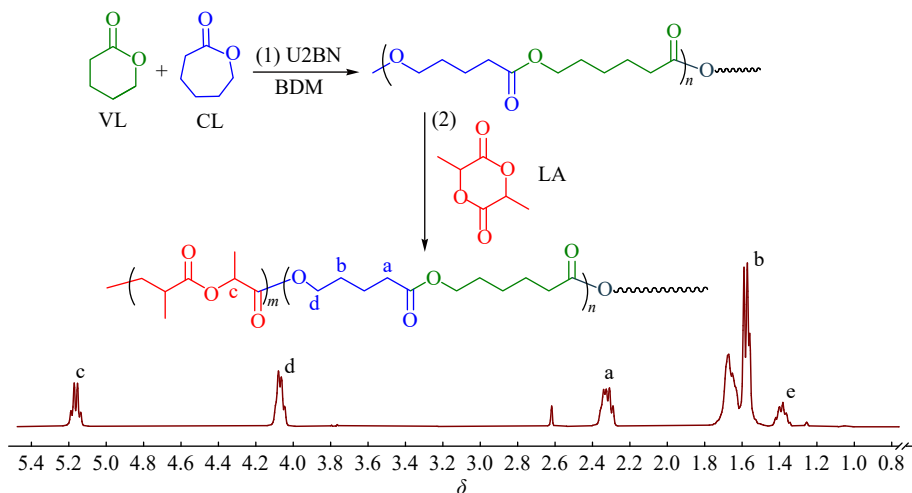
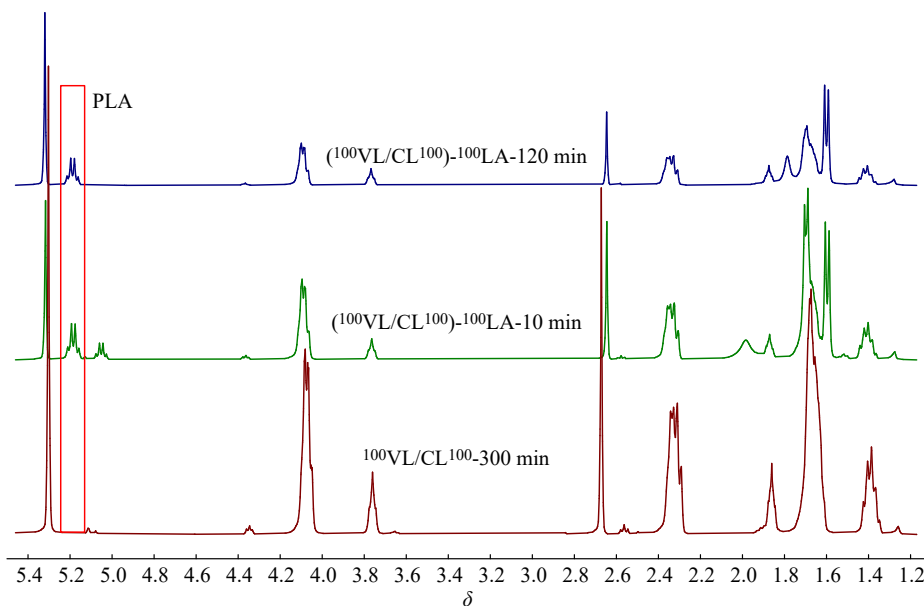
步将转化率提高至 96.3%. $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 6)进一步证实了嵌段结构的形成: $\delta=5.2$ 处出现归属于 PLA 链段次甲基的特征共振峰, 证明了 LA 的成功聚合; 同时该峰与 $\delta=4.0$ 处 PVCL 链段亚甲基共振峰并存, 表明了 PLA-PVCL-PLA 三嵌段结构的构建(图 5). 从图 7 和表 4 可以看到, 随着 LA 聚合的进行, 产物的数均分子量逐步增长, 从 23.4 kDa 提升至 29.3 kDa, 这表明链段的持续可控增长. 对于最终获得的 ABA 型三嵌段共聚酯产物, 其软段为具有梯度序列特征的 VL/CL 共聚结构(PCL-PCVL-PVL-PCVL-PCL), 沿链段从中心至两端呈现 PVL 到 PCL 的渐进式分布, 硬段为 PLA 均聚链段, 其结构示意图如图 8 所示.

此外, 图 9 的二维核磁谱图(DOSY)表明共聚反应的产物只有一个扩散系数, 而 PVCL、PLA 的混合物有 2 个扩散系数, 有力说明了 PLA-PVCL-PLA 的嵌段结构. 综上所述, 本工作开发的新型双功能离子型脲-碱有机催化剂能够高效、可控地催化合成序列结构明确的 ABA 型

Table 4 Synthesis of PLA-PVCL-PLA using the U2BN catalyst.

Entry	Sample ^a	Time (min)	CL Conv. ^b (%)	VL Conv. ^b (%)	LA Conv. ^b (%)	$M_{n,theo}$ ^c (kDa)	M_n ^d (kDa)	PDI ^d
1	$^{100}\delta VL/^{100}CL$	180	99.3	95.2	—	20.7	21.3	1.58
2	$^{100}\delta VL/^{100}CL/^{100}LA$	10	—	—	65.8	29.4	23.4	1.57
3	$^{100}\delta VL/^{100}CL/^{100}LA$	30	—	—	83.3	31.9	24.0	1.48
4	$^{100}\delta VL/^{100}CL/^{100}LA$	120	—	—	96.3	33.3	29.3	1.43

^a Conditions: 0.05 mmol BDM, VL:CL:LA:BDM:U2BN=100:100:100:1:0.5; ^b The superscript numbers represent the monomer feed ratio to the initiator; ^c Determined by 1H -NMR; ^d Determined by GPC.

**Fig. 5** Synthesis of PLA-PVCL-PLA catalyzed by U2BN/BDM.**Fig. 6** 1H -NMR spectra of VL/CL/LA copolymerization catalyzed by U2BN with different reaction time.

三嵌段共聚酯。

如图8所示, PLA-PVCL-PLA 三嵌段共聚酯合成的高效性与选择性归因于催化剂独特的双功能活化机制: 脲阴离子同时作为氢键供体与受体, 一方面通过 $N-H\cdots O=C$ 氢键活化单体

(CL、VL 或 LA) 的羰基, 增强其亲电性; 另一方面通过 $O\cdots H-O$ 氢键活化引发剂或增长链末端的羟基, 提升其亲核进攻能力^[21]。这种协同活化显著降低了单体开环的能垒, 从而实现室温下的快速聚合。更为关键的是, 该机制优先促进单体

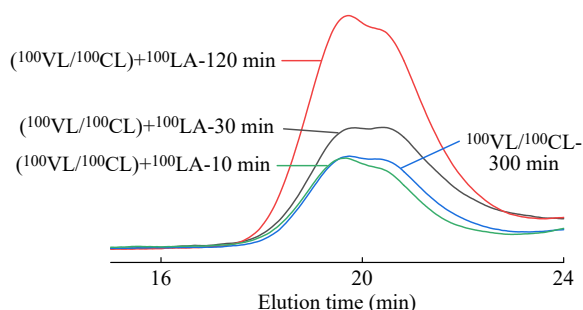


Fig. 7 GPC curves after the addition of LA in the second-step reaction.

向活性链末端的顺序插入，有效抑制了脲阴离子对单体或聚合物的直接亲核进攻以及分子间酯交

换等副反应，确保了聚合过程的化学选择性与立构规整性^[25]。催化剂与羟基引发剂的相互独立性为嵌段序列的灵活设计提供了前提条件：首先在U2BN催化下由双羟基引发剂引发CL与VL的共聚，获得末端为羟基的梯度结构的柔性软段；随后无需分离，直接加入LA单体，U2BN继续活化软段末端的羟基与LA单体，实现PLA硬段在两端的选择性增长，最终得到分子量可控、结构明确的三嵌段共聚酯。该催化体系兼顾了高活性、高选择性与出色的链结构控制能力，为预定结构的可降解聚酯的精准合成提供了有效途径。

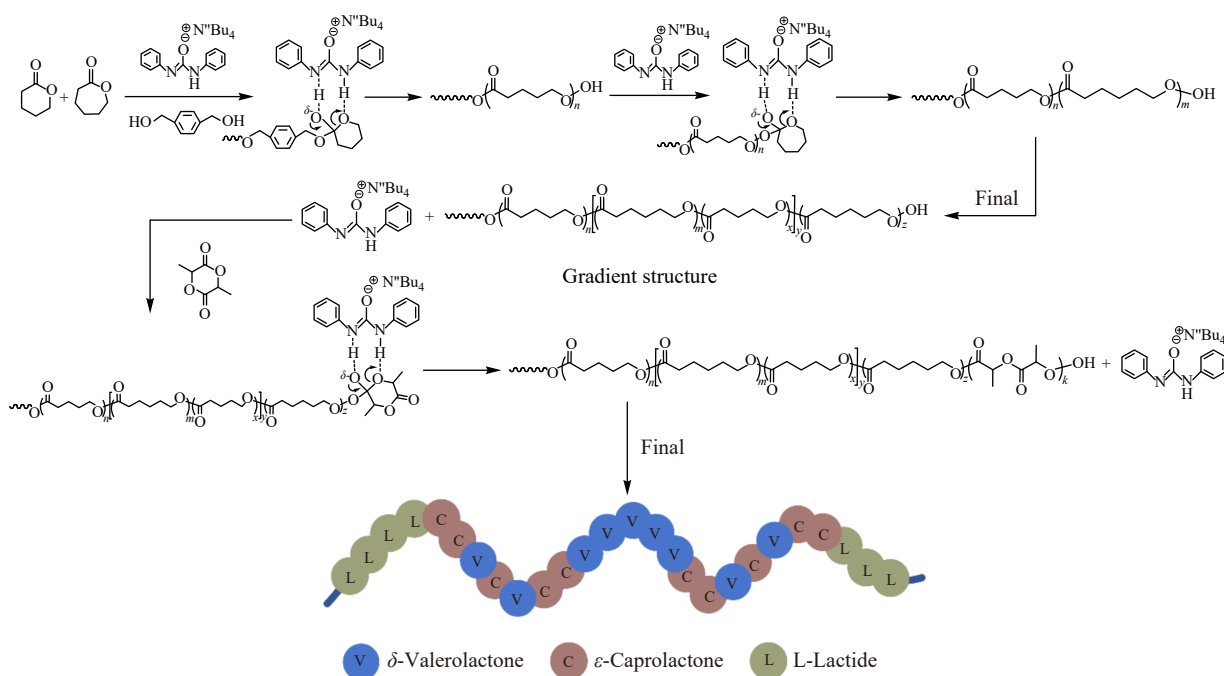


Fig. 8 Schematic illustration of the synthesis of PLA-PVCL-PLA triblock copolymer catalyzed by U2BN.

2.3 PLA-PVCL-PLA 嵌段共聚酯的热学和力学性能

通过示差扫描量热法(DSC)研究了PVL、PCL、PLA及其共聚物的热力学行为。如图10所示，PVCL共聚物的熔点($T_m=25.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)明显低于其对应均聚物PCL($T_m=56.6\text{ }^{\circ}\text{C}$)与PVL($T_m=58.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)的熔点。这是由于CL与VL共聚所形成的梯度序列结构，聚合产物分子链同时包含PCL/PVL均聚序列与PVCL杂合序列，该结构显著降低了分子链的规整性，从而导致其熔点下降^[26]。值得注意的是，由于PVL和PCL在主链和晶体结构上高度相似，其结晶过程具有类质同晶特性，因此PVCL仅检测到一个熔点^[27]。

PLA的DSC曲线呈现3个典型特征：首先在约 $55\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现1个玻璃化转变台阶，这对应于无定形区分子链段开始运动；随后在约 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 观察到1个冷结晶放热峰，表明被冻结的分子链在加热过程中重新排列形成晶体；最后，在 $140\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内出现2个分离的熔融吸热峰，其中，较低的熔点($147\text{ }^{\circ}\text{C}$)通常对应于不完善、热稳定性较差的亚稳态的 α' 型晶体，而较高的熔点($156\text{ }^{\circ}\text{C}$)则代表完善、稳定的 α 型晶体的熔融^[28]。这种双峰结构主要源于PLA独特的“熔融一再结晶一再熔融”行为，在升温过程中，不完善的晶体首先熔融，其释放出的分子链有足够的时间立即重排，形成更完善的晶体，随后这些新生成

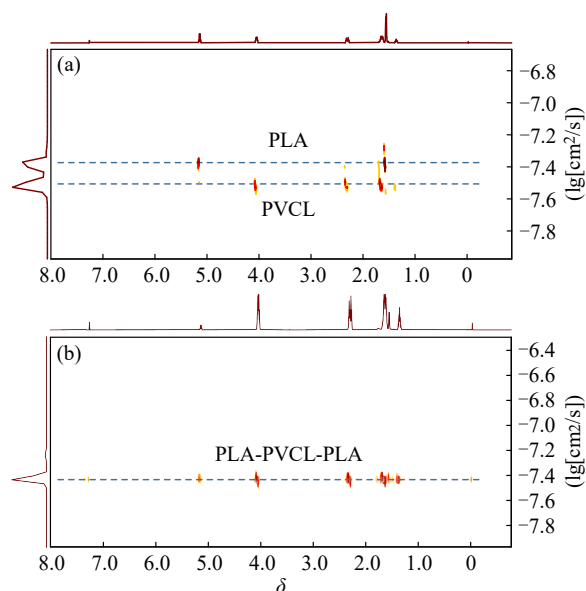


Fig. 9 DOSY spectra of the blend of PVCL/PLA (a) and PLA-PVCL-PLA triblock copolymer (b).

的完善晶体在更高温度下发生第二次熔融^[29].

PLA-PVCL-PLA 三嵌段共聚酯的 DSC 曲线均出现 2 个特征熔融峰(T_m), 分别对应 PVCL 段

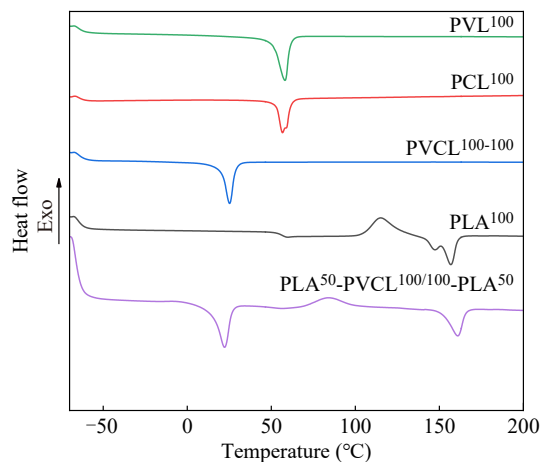


Fig. 10 DSC traces (second heating scan) of PVL, PCL, PVCL, PLA and TPE1.

(21.7 °C)和 PLA 段(160.6 °C). 2 个熔融峰相互分离, 说明软段与硬段具有热学独立性, 且该特征在晶区中尤为显著. 此外, AFM 测试结果(图 11)也表明 TPE 样品存在微相分离结构, 该 AFM 图像与文献报道类似^[26]. 以上实验结果证实了 PLA-PVCL-PLA 在聚集态下的相分离结构特性.

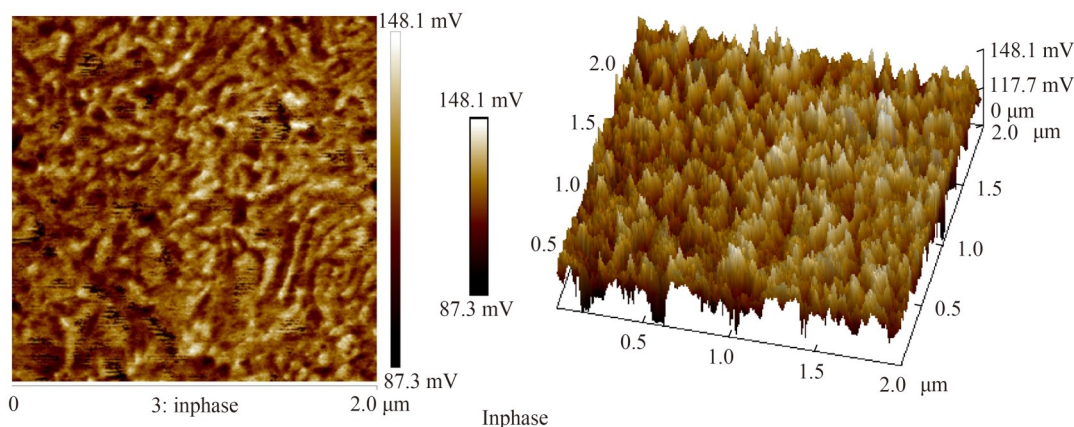


Fig. 11 AFM images of TPE1 films.

通过调节内酯(VL/CL)与丙交酯(LA)的投料比, 合成了 3 种硬段长度固定、软段长度不同的 PLA-PVCL-PLA 嵌段共聚酯 (TPE1, TPE2, TPE3). 如表 5 所示, 随着软段投料比的增加, 嵌段共聚酯的单体转化率均高于 90%, 数均分子量从 20.2 kDa 逐步增加至 65.5 kDa, 与理论分子量相近. 并且分子量随着投料比的增加呈现出阶梯式增长, 表明了对嵌段共聚酯链长的精准调控.

从表 6 所列力学性能数据以及图 12(a)可以看出, TPE1、TPE2 和 TPE3 随着分子量上升及软段体积分数增加($f_{\text{soft}}=0.67\sim0.86$), 薄膜的拉伸强

度从 5.96 MPa 增至 13.37 MPa; 断裂伸长率从 615% 增至 1221%. 归功于软段独特的梯度结构, TPE 薄膜随着软段含量的增加, PCVL 在拉伸时更易发生应变诱导结晶, 从而在保持高延展性的同时通过形成物理交联点同步增强其强度和断裂伸长率^[26]. 此外, 分子量的整体提升有助于增加链缠结密度并优化应力在连续相中的传递, 这有效促进了断裂伸长率的增长^[30].

为评估弹性体的弹性回复性能, 对样品 TPE1 进行了 10 次循环拉伸测试(应变 200%, 速率 50 mm/min). 如图 12(b)所示, 首次循环(第

Table 5 Synthesis of TPE using the U2BN catalyst^a

Sample	Entry	Sample ^b	CL Conv. ^c (%)	VL Conv. ^c (%)	LA Conv. ^c (%)	M_n ^d (kDa)
TPE1	1-1	¹⁰⁰ δ VL/ ¹⁰⁰ CL	98	92	—	20.2
	1-2	¹⁰⁰ δ VL/ ¹⁰⁰ CL/ ¹⁰⁰ LA	—	—	98	30.5
TPE2	2-1	²⁰⁰ δ VL/ ²⁰⁰ CL	99	92	—	38.8
	2-2	²⁰⁰ δ VL/ ²⁰⁰ CL/ ¹⁰⁰ LA	—	—	96	45.7
TPE3	3-1	³⁰⁰ δ VL/ ³⁰⁰ CL	98	95	—	56.9
	3-2	³⁰⁰ δ VL/ ³⁰⁰ CL/ ¹⁰⁰ LA	—	—	94	65.5

^a The numbers denote the monomer feed ratio to the initiator; ^b Determined by GPC; ^c Tensile test data; the symbol $\pm$ represented the standard deviation from at least three measurements.

Table 6 Summary of mechanical properties of PLA-PVCL-PLA films.

Sample	Name ^a	f_{soft}	M_n ^b (kDa)	Elastic modulus ^c (MPa)	Tensile strength ^c (MPa)	Elongation at break ^c (%)
TPE1	⁵⁰ PLA- ^{100/100} PVCL- ⁵⁰ PLA	0.67	30.5	1.27 $\pm$ 0.25	5.96 $\pm$ 0.31	729 $\pm$ 40
TPE2	⁵⁰ PLA- ^{200/200} PVCL- ⁵⁰ PLA	0.80	45.7	0.71 $\pm$ 0.05	6.57 $\pm$ 0.40	795 $\pm$ 50
TPE3	⁵⁰ PLA- ^{300/300} PVCL- ⁵⁰ PLA	0.86	65.5	1.04 $\pm$ 0.10	13.73 $\pm$ 2.41	848 $\pm$ 110

^a Conditions: 0.05 mmol BDM, VL:CL:LA:BDM:U2BN = 100:200:300:100:200:300:100:0.5; ^b The superscript numbers represent the monomer feed ratio to the initiator; ^c Determined by ¹H-NMR; ^d Determined by GPC.

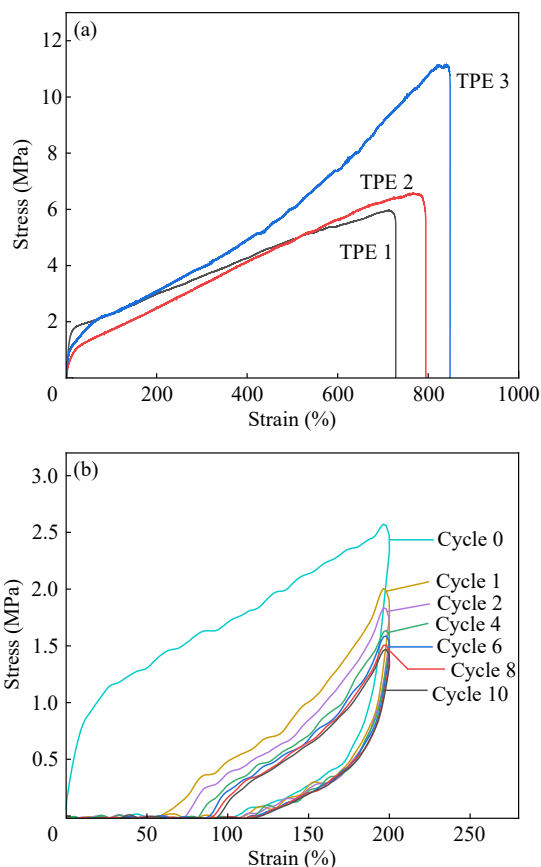


Fig. 12 (a) Stress-strain curves of TPE1, TPE2, TPE3. (b) Cyclic tensile testing to 200% strain at a rate of 50 mm/min for TPE1.

0次)中,材料在加载时发生了明显的应力软化现象,这是由于内部微观结构发生重排或不可逆滑移所致,并最终导致卸载后产生较大的塑性变形^[31].在随后的循环中,一旦初始塑性变形被克服,材料即表现出相对稳定的弹性行为,滞后损失显著降低,其弹性回复率趋于稳定,约为87%.该结果说明所制备的弹性体在经历较大形变后仍具备优异的回复能力,具有典型的热塑性弹性体性能特征.

3 结论

基于不同脲(U1、U2、U3)与有机碱(BN、PN、BP)的脱水缩合反应,成功构建了一系列双功能离子型脲-碱有机催化剂.通过对丙交酯(LA)和 ϵ -己内酯(CL)均聚反应的催化活性评价,发现脲结构在催化过程中起主导作用,且对两种单体的催化活性呈相反规律,LA的反应活性随脲酸性增强而升高,而CL则相反.同时,评价实验结果表明U2BN对LA和CL均具有较高的催化活性,是合成嵌段共聚酯的理想选择.以PLA为硬段、梯度PCVL为软段,通过一锅法成功制备一系列结构明确的三嵌段共聚酯PLA-PVCL-PLA,并且通过精确调节单体投料比实现了对聚

合物分子量与序列结构的有效调控. $^1\text{H-NMR}$ 与 GPC 结果证实了其严格的 ABA 序列结构. DSC 曲线表明嵌段共聚酯的 PCVL 与 PLA 链段呈现出相互独立、分离的熔融峰, 这证实其形成了微相分离结构. 力学性能测试表明, 该系列三嵌段共聚酯展现出典型的热塑性弹性体力学行为. 在固

定 PLA 硬段含量的前提下, 增加 PVCL 软段比例可显著提升材料的断裂伸长率和强度, 同时保持优异的弹性回复率, 实现了高延展性与高弹性的统一. 综上所述, 本工作从高效催化剂的设计出发, 实现了对聚合物结构精准设计与性能调控, 为可降解嵌段共聚酯的合成提供了新方法.

REFERENCE

- Zhang, X. Y.; Fevre, M.; Jones, G. O.; Waymouth, R. M. Catalysis as an enabling science for sustainable polymers. *Chem. Rev.*, **2018**, 118(2), 839–885.
- Yu, P. J.; Lin, Y. C.; Chen, W. C. Review of bioderived and biodegradable polymers/block-copolymers and their biomedical and electronic applications. *Polym. J.*, **2025**, 57(3), 233–247.
- Liu, Y. Y.; Zhang, M.; Shen, Y.; Li, Z. B. Biodegradable and chemically recyclable thermoplastic elastomers prepared by ring-opening polymerization of cyclic monomers. *Polym. Sci. Technol.*, **2025**, 1(6), 529–540.
- Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Sakellariou, G. Synthesis of well-defined polypeptide-based materials via the ring-opening polymerization of α -amino acid *N*-carboxyanhydrides. *Chem. Rev.*, **2009**, 109(11), 5528–5578.
- Albertsson, A. C.; Varma, I. K. Aliphatic polyesters: synthesis, properties and applications. *Degradable Aliphatic Polyesters*. Berlin, Heidelberg: Springer, **2002**, 1–40.
- Stanford, M. J.; Dove, A. P. Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(2), 486–494.
- Zhou, Y. C.; Hu, C. Y.; Zhang, T. H.; Xu, X. W.; Duan, R. L.; Luo, Y.; Sun, Z. Q.; Pang, X.; Chen, X. S. One-pot synthesis of diblock polyesters by catalytic terpolymerization of lactide, epoxides, and anhydrides. *Macromolecules*, **2019**, 52(9), 3462–3470.
- Williams, C. K. Synthesis of functionalized biodegradable polyesters. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36(10), 1573–1580.
- Basko, M.; Duda, A.; Kazmierski, S.; Kubisa, P. Cationic copolymerization of racemic- β -butyrolactone with L,L-lactide: one-pot synthesis of block copolymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, 51(22), 4873–4884.
- Fèvre, M.; Pinaud, J.; Gnanou, Y.; Vignolle, J.; Taton, D. *N*-Heterocyclic carbenes (NHCs) as organocatalysts and structural components in metal-free polymer synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(5), 2142–2172.
- Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. Guanidine and amidine organocatalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters. *Macromolecules*, **2006**, 39(25), 8574–8583.
- Fastnacht, K. V.; Spink, S. S.; Dharmaratne, N. U.; Pothupitiya, J. U.; Datta, P. P.; Kiesewetter, E. T.; Kiesewetter, M. K. Bis- and tris-urea H-bond donors for ring-opening polymerization: unprecedented activity and control from an organocatalyst. *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(8), 982–986.
- Liu, S. F.; Ren, C. L.; Zhao, N.; Shen, Y.; Li, Z. B. Phosphazene bases as organocatalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(24), 1800485.
- Zhang, C. J.; Hu, L. F.; Wu, H. L.; Cao, X. H.; Zhang, X. H. Dual organocatalysts for highly active and selective synthesis of linear poly(γ -butyrolactone)s with high molecular weights. *Macromolecules*, **2018**, 51(21), 8705–8711.
- Zhang, C. J.; Duan, H. Y.; Hu, L. F.; Zhang, C. H.; Zhang, X. H. Metal-free route to precise synthesis of poly(propylene oxide) and its blocks with high activity. *ChemSusChem*, **2018**, 11(24), 4209–4213.
- Makiguchi, K.; Satoh, T.; Kakuchi, T. Diphenyl phosphate as an efficient cationic organocatalyst for controlled/living ring-opening polymerization of δ -valerolactone and ϵ -caprolactone. *Macromolecules*, **2011**, 44(7), 1999–2005.
- Lin, L. M.; Han, D. M.; Qin, J. X.; Wang, S. J.; Xiao, M.; Sun, L. Y.; Meng, Y. Z. Nonstrained γ -butyrolactone to high-molecular-weight poly(γ -butyrolactone): facile bulk polymerization using economical ureas/alkoxides. *Macromolecules*, **2018**, 51(22), 9317–9322.
- Lin, B. H.; Waymouth, R. M. Organic ring-opening polymerization catalysts: reactivity control by balancing acidity. *Macromolecules*, **2018**, 51(8), 2932–2938.
- Ge, F.; Wang, Z.; Zhu, Y. Y.; Wang, X. W. Ionic (co)organocatalyst with (thio)urea anion and tetra-*n*-butyl ammonium cation for the polymerization of γ -butyrolactone. *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, 221(16), 2000172.

- 20 Lin, B. H.; Waymouth, R. M. Urea anions: simple, fast, and selective catalysts for ring-opening polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(4), 1645–1652.
- 21 Jiang, Z. L.; Zhao, J. P.; Zhang, G. Z. Ionic organocatalyst with a urea anion and tetra-n-butyl ammonium cation for rapid, selective, and versatile ring-opening polymerization of lactide. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(7), 759–765.
- 22 Feng, X. M.; Geng, X. W.; Zhang, C. J.; Zhang, X. H. Chain shuttle between dual sites of a monomolecular organocatalyst enables controlled ring-opening copolymerization. *Macromolecules*, **2024**, 57(17), 8401–8408.
- 23 Geng, X. W.; Liu, X.; Yu, Q. L.; Zhang, C. J.; Zhang, X. H. Advancing H-bonding organocatalysis for ring-opening polymerization: intramolecular activation of initiator/chain end. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(37), 25852–25859.
- 24 Xie, R.; Wang, Y. H.; Li, S.; Li, B.; Xu, J.; Liu, J. Q.; He, Y. C.; Yang, G. W.; Wu, G. P. Insights into the distinct behaviors between bifunctional and binary organoborane catalysts through terpolymerization of epoxide, CO₂, and anhydride. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(27), e202404207.
- 25 Zhang, X. Y.; Jones, G. O.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. Fast and selective ring-opening polymerizations by alkoxides and thioureas. *Nat. Chem.*, **2016**, 8(11), 1047–1053.
- 26 Zhao, W. C.; Li, C. K.; Yang, X.; He, J. H.; Pang, X.; Zhang, Y. T.; Men, Y. F.; Chen, X. S. One-pot synthesis of supertough, sustainable polyester thermoplastic elastomers using block-like, gradient copolymer as soft midblock. *CCS Chem.*, **2022**, 4(4), 1263–1272.
- 27 Huang, Y. F.; Chang, R. X.; Han, L. L.; Shan, G. R.; Bao, Y. Z.; Pan, P. J. ABA-type thermoplastic elastomers composed of poly(ϵ -caprolactone-co- δ -valerolactone) soft midblock and polymorphic poly(lactic acid) hard end blocks. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, 4(1), 121–128.
- 28 辛长征; 张浩; 王延伟; 于翔. 聚乳酸的多重熔融转变与冷结晶行为研究. *塑料科技*, **2017**, 45(1), 74–77.
- 29 Gracia-Fernández, C. A.; Gómez-Barreiro, S.; López-Beceiro, J.; Naya, S.; Artiaga, R. New approach to the double melting peak of poly(l-lactic acid) observed by DSC. *J. Mater. Res.*, **2012**, 27(10), 1379–1382.
- 30 Wei, Z. Y.; Che, R.; Shao, S. N.; Wang, Y. S.; Leng, X. F.; Li, Y. ABA triblock copolyesters composed of poly(l-lactide) A hard blocks: a comparative study of amorphous and crystalline aliphatic polyesters as B soft blocks. *Polym. Test.*, **2020**, 83, 106348.
- 31 Yuan, L. Y.; Zhou, W.; Shen, Y.; Li, Z. B. Chemically recyclable polyurethanes based on bio-renewable γ -butyrolactone: from thermoplastics to elastomers. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2022**, 204, 110116.

Research Article

Efficient Synthesis of Block Copolyesters *via* Ring-opening Copolymerization of Cyclic Esters Based on Ionic Urea–Base Organocatalysts

Wei-bin Pan¹, Xian-zhang Liu², Jie Jin¹, Du-bing Chen², Yi-zhou Yang², Yi Wen¹, Jing-shu Wu¹,
Yong-hang Xu^{1*}, Li-miao Lin^{2*}, Min Zhang¹

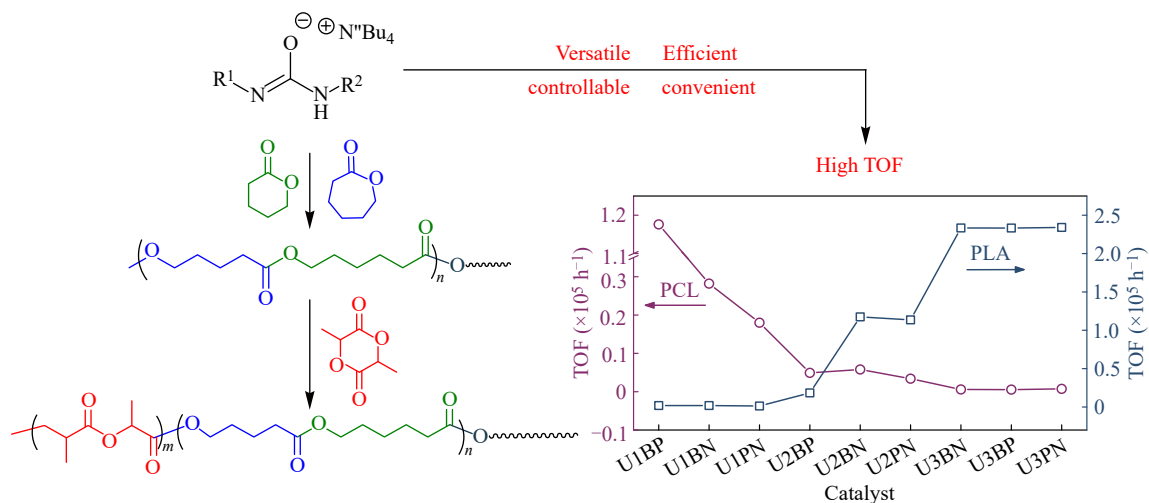
(¹School of Materials and Energy, ²School of Environment and Chemical Engineering, Foshan University,
Foshan, 528000)

Abstract To achieve green and efficient ring-opening copolymerization of cyclic monomers and prepare sustainable block copolyesters, this study developed a series of bifunctional ionic organocatalysts based on ureas and organic bases. These catalysts exhibited excellent catalytic activity and controllability in the ring-opening polymerization of lactides and lactones, achieving a turnover frequency (TOF) as high as $2.341 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ in the homopolymerization of lactide. Among the prepared bifunctional ionic urea-base organocatalysts, the catalyst U2BN, derived from the reaction of 1,3-diphenylurea (U2) and tetrabutylammonium hydroxide (BN), exhibited high catalytic activity toward both lactide and caprolactone simultaneously. Therefore, a triblock copolyester with poly(ϵ -caprolactone-co- δ -valerolactone) (PCVL) as the soft segment and polylactide (PLA) as the hard segment

* Corresponding authors: Yong-hang Xu, E-mail: yonghangxu@fosu.edu.cn

Li-miao Lin, E-mail: linlimiao@fosu.edu.cn

was successfully synthesized *via* a one-pot sequential feeding strategy using U2BN. Nuclear magnetic resonance (NMR) and gel permeation chromatography (GPC) analyses confirmed the ABA sequence structure. The PLA-PVCL-PLA block copolyester exhibited a microphase-separated morphology, as evidenced by the distinct melting peaks of PVCL and PLA in the differential scanning calorimetry (DSC) analysis. This structural feature endowed the polymer with thermoplastic elastomer characteristics, achieving a combination of high elongation at break and high elastic recovery. This study provides a new strategy for the catalytic and structural regulation of biodegradable copolyesters.



Keywords Bifunctional organocatalysts; Urea; Ring-opening polymerization; Block copolyesters