

· 研究论文 ·

## 有机碱催化 $\omega$ -十五内酯开环聚合制备类聚乙烯性质的可降解塑料

黄炳政<sup>1</sup> 韩瑞<sup>2</sup> 李峥<sup>2</sup> 李志波<sup>1,2\*</sup>

(青岛科技大学<sup>1</sup>化工学院<sup>2</sup>高分子科学与工程学院 青岛 266042)

**摘要** 以环三磷腈碱(CTPB)为催化剂,以苯醇(BnOH)为引发剂,实现了 $\omega$ -十五内酯(PDL)的高效可控开环聚合.通过优化实验条件,得到了高分子量的聚 $\omega$ -十五内酯(PPDL).示差扫描量热法(DSC)表征证明了PPDL聚酯材料较好的结晶性.高分子量的PPDL不仅有与聚乙烯相似的力学性质、结晶性和高熔点( $T_m=95.5^\circ\text{C}$ ),而且还具有聚酯类材料的降解性.合成了PDL与 $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -CL)的无规共聚物,证明可以通过改变 $\epsilon$ -CL的含量实现共聚物的熔点、力学性质和降解性可控调节.进一步通过双官能团引发剂合成中低分子量的双羟基端PPDL,证明可以通过与二异氰酸酯进行扩链反应制备高分子量PPDL(PPDL-E),力学性能能够得到有效提升.最后在碱性条件下实现了PPDL共聚酯的水解,验证了PPDL及其与 $\epsilon$ -CL共聚物的水解性能.

**关键词** 开环聚合,有机碱,类聚乙烯高分子,可降解聚酯

**引用:** 黄炳政,韩瑞,李峥,李志波.有机碱催化 $\omega$ -十五内酯开环聚合制备类聚乙烯性质的可降解塑料.高分子学报,doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24067

**Citation:** Huang, B. Z.; Han, R.; Li, Z.; Li, Z. B. Ring-opening polymerization of  $\omega$ -pentadecalactone catalyzed by organobases toward degradable polyethylene-like plastics. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24067

聚乙烯材料具有优良的化学稳定性和力学性质,并且性价比非常高,是应用最广泛的高分子材料之一<sup>[1-3]</sup>.然而以碳-碳键为主链的聚乙烯的物理化学性质非常稳定,并且加上材料表面的疏水性,导致其在自然界中几乎不降解.聚乙烯大量用于一次性塑料制品,如塑料袋、塑料瓶和农用薄膜等,这些一次性塑料制品在大量使用后的不恰当处理造成了严重的环境污染问题<sup>[4-6]</sup>.为了克服聚乙烯材料难以自然降解的难题,一种策略是在聚乙烯主链结构中引入可降解的单元,同时不损失材料本身的优良性质,这类材料被称为类聚乙烯材料.其中将酯键引入聚乙烯中是一种典型的方式,这种制备出的聚合物的链结构中不仅保留了与聚乙烯相似的长亚甲基链结构,还包含

了具有潜在可降解性的酯键基团,同时降解后的产物能够在纯化后重新聚合,从而实现塑料绿色和可持续化的应用<sup>[7-9]</sup>.类聚乙烯的材料应该具有2个基本的特点,一是具有能够与聚乙烯材料相媲美的热性质和力学性质,二是能够在使用完成后自然降解或者解聚回收.

目前,这种含有酯键的类聚乙烯材料主要通过2种方式合成,一是大环内酯的开环聚合(ROP),二是长碳链的二酸与乙二醇缩合<sup>[10,11]</sup>. $\omega$ -十五内酯(PDL)的ROP是合成类聚乙烯材料的一种可行方法,值得注意的是PDL可以从当归的根中提取,是一种生物基来源单体<sup>[12,13]</sup>.相比于环张力较大的 $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -CL)和 $\delta$ -戊内酯( $\delta$ -VL)等单体,PDL几乎没有环张力,ROP反应的焓变趋近于

2024-03-03 收稿, 2024-04-12 录用,

网络出版; 国家自然科学基金(基金号 22031005)资助项目.

\* 通信联系人, E-mail: zbli@qust.edu.cn

本文附有电子支持材料,与正文一并刊登在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24067

零( $\Delta H_p^\theta \approx 0$ ), 要想反应能够发生( $\Delta G_p^\theta < 0$ ), 开环反应的熵变必须大于 0 ( $\Delta S_p^\theta > 0$ ), 因此 PDL 的 ROP 是熵驱动反应, 一般在较高温度下进行<sup>[14,15]</sup>. 在过去的 20 年里, PDL 的催化 ROP 得到了广泛的研究, 催化剂种类包括酶<sup>[16,17]</sup>、金属配合物<sup>[18~20]</sup>、路易斯酸碱对<sup>[21,22]</sup>和有机碱<sup>[23~25]</sup>等. 其中, 金属催化剂和酶催化剂表现出很好的催化活性. 然而酶催化剂价格昂贵, 且考虑到聚酯材料在生物医用领域的应用, 无金属残留的有机碱催化具有很好的优势<sup>[26~28]</sup>. 在之前的研究中, 碱性适中的三环磷腈碱(CTPB)被证明可以催化  $\epsilon$ -CL 和  $\delta$ -VL 等环内酯单体进行 ROP<sup>[29~32]</sup>. 更重要的是, 相比之前报道的有机催化体系, CTPB 表现出对 PDL 更高的催化活性<sup>[33]</sup>.

研究表明 PPDL 材料的表面具有与聚乙烯类类似的疏水性, 因此阻碍了自身在高碱性或酸性条件下的水解性<sup>[34,35]</sup>. 与 PPDL 相比,  $\epsilon$ -CL 和  $\delta$ -VL 等单体开环聚合制备的聚酯材料具有良好的降解性, 如果在 PPDL 的链中引入这些更易降解的结构单元, 能够通过引入缺陷来加速降解.

我们在以前的工作中实现了 CTPB 催化的 PDL 的可控开环聚合, 但是合成的 PPDL 的分子量不是很高, 因此没有对其力学性能进行更加系统的研究. 通过开环聚合合成高分子量的聚酯有 2 种策略, 一是开发高效催化剂一步法合成高分子量聚酯, 另外一种是在合成分子量稍低的聚酯, 然后通过扩链的方式来提高分子量<sup>[36~38]</sup>.

基于上述的背景, 本研究设计以 CTPB 和苯醇(BnOH)组成的催化体系对 PDL 进行 ROP, 通过不断筛选聚合条件, 合成高分子量的 PPDL (HM<sub>w</sub>-PPDL), 并研究其力学性质与分子量之间的关系. 通过 PDL 与  $\epsilon$ -CL 开环共聚制备 2 种结构单元不同比例的无规共聚物, 进一步调节 PPDL 的热性质和力学性质. 另外, 通过双官能团引发剂合成中低分子量的双羟基端 PPDL (PPDL-diol), 并证明可以通过异氰酸酯的扩链反应来提高聚合物的分子量和力学性质, 同时对 2 种方式合成的高分子量 PPDL 聚酯材料的各性能进行了对比.

## 1 实验部分

### 1.1 聚合反应及扩链反应

聚合反应在 25 mL 的 Schlenk 管中进行, 在

聚合前需要将 Schlenk 管在 120 °C 烘箱中干燥 24 h. 在氮气氛围下的手套箱中, 向反应管中加入预定量的 CTPB、BnOH 和甲苯, 密封搅拌 10 min. 将 Schlenk 管从手套箱中取出, 放入预定温度的油浴中稳定 10 min 后, 然后用注射器快速将 PDL 的甲苯溶液(2.5 mol/L)加入体系中进行开环聚合. 经过一段时间的聚合, 加入苯甲酸的氯仿溶液(10 mg/mL)来终止聚合. 取一部分反应溶液进行核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)测试以确定转化率. 剩余的混合物滴入甲醇中沉淀后过滤, 滤饼用甲醇洗涤除去未反应的单体, 最后将聚合物放置在 35 °C 真空烘箱中干燥至恒重.

PPDL-diol 的合成在 120 mL 的 Schlenk 管中进行, 在聚合前需要将 Schlenk 管在 120 °C 烘箱中干燥 24 h. 在氮气氛围下的手套箱中, 向反应管中加入预定量的 1,5,7-三氮杂二环[4,4,0]癸-5-烯(TBD)、对苯二甲醇(BDM)和 PDL. 将 Schlenk 管密封后从手套箱中取出, 放入预定温度的油浴中进行开环聚合. 经过一段时间的聚合后, 加入苯甲酸的氯仿溶液(10 mg/mL)终止聚合. 聚合物溶液滴入甲醇中沉淀后过滤, 滤饼用甲醇洗涤除去未反应的单体, 重复 3 次, 最后将聚合物放置在 35 °C 真空烘箱中干燥至恒重, 得到 PPDL<sub>x</sub>-diol (x 代表 PPDL 的分子量). 将得到 PPDL-diol 加入三口圆底 Schlenk 瓶中, 在 100 °C 下真空除水 1 h, 加入三氯甲烷将其溶解, 氮气保护下加入预定量的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和二月桂酸二丁基锡(DBTDL)进行扩链反应. 经过一段时间的反应, 加入三氯甲烷稀释溶解, 逐滴滴入过量的甲醇中沉淀后过滤, 滤饼用甲醇洗涤除去未反应的异氰酸酯, 将聚合物放置在 35 °C 真空烘箱中干燥至恒重, 从而得到 PPDL<sub>x</sub>-E.

### 1.2 示差扫描量热法

示差扫描量热法(DSC)用扫描差示量热仪(DSC 25, 美国 TA 公司)进行测试, 该仪器使用高纯度铟在 10 °C/min 的加热速率下进行校准. 将样品以 10 °C/min 的速率加热到 120 °C, 并在此温度下保温 3 min 以消除热历史. 然后以 10 °C/min 的速率冷却至 -80 °C, 并在此温度下保温 2 min. 再以 10 °C/min 的速率加热到 120 °C, 从第二次扫描中确定熔点( $T_m$ ).

### 1.3 拉伸应力-应变测试

应力-应变测试用拉伸机(Instron 5943, 英斯

特朗(上海)试验设备贸易有限公司)进行, 样品首先用钢制模具在模压机中压成薄膜, 热压温度设置在材料 $T_m$ 之上 $20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ . 然后用标准裁刀( $50\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ )裁成哑铃型样条, 在常温下以 $20\text{ mm/min}$ 的应变速率拉伸至断裂. 每批样条重复测量3次, 计算具有标准误差的平均值.

#### 1.4 水解性能测试

将热压成膜的PPDL样条裁成 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 的方形样品, 将其浸泡在 $20\text{ mL}$  NaOH溶液( $5\text{ mol/L}$ )中, 加热到 $37\text{ }^\circ\text{C}$ . 每隔3天取出用蒸馏水冲洗, 经过真空干燥后称重, 再放入重新配的NaOH溶液中.

## 2 结果与讨论

### 2.1 开环聚合制备高分子量PPDL聚酯

以前的工作证实了CTPB与醇组成的催化体系可以有效地催化PDL均聚以及与小环单体(L-LA、 $\epsilon$ -CL和 $\delta$ -VL)共聚<sup>[33]</sup>, 因此在本工作中我们希望能够优化聚合条件来合成更高分子量的PPDL. 首先以CTPB为催化剂, BnOH为引发剂, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 和[PDL][Häußler, 2021 #213]:[CTPB]:[BnOH] = 100:1:1的固定摩尔比下进行了PDL的开环聚合, 通过凝胶渗透色谱(GPC)测试证明, 该条件下得到的PPDL的分子量( $M_n$ )为 $33.9\text{ kDa}$ , 分子量分布( $D$ )为 $1.70$  (表1, run 1). 表明PDL的开环聚合具有较严重的酯交换副反应, 甚至产生分子量较低的环状聚酯, 从而影响聚合的可控性. 随着摩尔比的提高, 聚合反应的转化率明显降低, 并且分子量也偏低(表1, run 2, 3). 这可能是由于反应体系中催化剂的浓度较低造成体系的活性下降. 已知PDL开环聚合具有熵驱动聚合的特性, 高浓度聚合体系的反应总熵更大, 因此

高的浓度有利于聚合的进行. 当单体浓度 $[M]_0 = 2\text{ mol/L}$ 时, 聚合反应速率显著增加, 在 $20\text{ min}$ 达到 $95\%$ 转化率(表1, run 4). 此外, 提高反应温度也能够显著提高催化体系的催化活性, 并且能够提高PPDL聚合物的溶解度和平衡转化率. 因此将聚合温度提升至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 后, PDL的聚合活性进一步提高. 在[PDL][Häußler, 2021 #213]:[BnOH] = 400:1条件下,  $30\text{ min}$ 实现了 $86\%$ 单体转化率, 得到的PPDL分子量高达 $95.7\text{ kDa}$  (表1, run 5), 这个结果符合熵驱动反应的特性. 然而在[PDL][Häußler, 2021 #213]:[BnOH] = 600:1时, 单体转化率出现明显下降(表1, run 6). 推测原因应该是因为催化剂负载量过低并且长时间的高温反应导致的催化剂逐渐失去活性, 从而使聚合反应终止. GPC表征结果显示, 随着摩尔比从 $100:1$ 逐渐提高到 $400:1$ , 所得聚合物的流出时间逐渐变短, 并且能够保持单峰分布(电子支持信息图S1). 因此在较高的单体浓度( $2\text{ mol/L}$ )和较高的聚合温度( $120\text{ }^\circ\text{C}$ )条件下, 得到了更高分子量的PPDL均聚物.

为了调节PDL产物的降解性, 我们设计在长碳链聚酯中引入一些碳链较短的聚酯单元, 希望通过这个策略来调整聚合物主链中酯基的密度来调节其降解性能. 因此, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下利用一锅法合成了PDL与CL的无规共聚物(PPDL-*r*-PCL). 为了探究共聚物中PDL与CL相对比例对材料性质的影响, 设计了PDL和CL在摩尔比为 $90/10$ 、 $70/30$ 、 $30/70$ 和 $10/90$ 的聚合反应. 随着CL投入比例的增加, 聚合反应需要的时间逐渐缩短, 并且都能在较短的时间内( $\leq 30\text{ min}$ )达到较高的转化率( $\geq 98\%$ ). 由于 $^1\text{H-NMR}$ 测出的PDL与CL的亚

**Table 1** Results of solution ROPs of PDL <sup>a</sup>.

Run	$[M]_0/[B]_0/[I]_0$	$[M]_0$ (mol/L)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Time (min)	Conv. <sup>b</sup> (%)	$M_{n,theo}$ <sup>c</sup> (kDa)	$M_{n,GPC}$ <sup>d</sup> (kDa)	$D$ <sup>d</sup>
1	100/1/1	1	80	10	98	23.7	33.9	1.70
2	200/1/1	1	80	30	58	28.0	36.1	1.82
3	400/1/1	1	80	120	19	18.3	N.A. <sup>e</sup>	N.A.
4	200/1/1	2	80	20	95	45.8	64.4	1.88
5	400/1/1	2	120	30	86	82.8	95.7	1.91
6	600/1/1	2	120	120	56	80.9	90.5	1.74

<sup>a</sup> Conditions: M/B/I = monomer/CTPB/initiator; the base and initiator were mixed first in toluene, followed by addition of PDL. <sup>b</sup> Determined by  $^1\text{H-NMR}$ . <sup>c</sup> The theoretical molecular weight was calculated based on:  $M_{n,theo} = ([M]_0/[I]_0) \times \text{conv.}\% \times (\text{molecular weight of monomer}) + (\text{molecular weight of BnOH})$ . <sup>d</sup> Determined by GPC at  $35\text{ }^\circ\text{C}$  in chloroform relative to polystyrene standards. <sup>e</sup> The molecular weight is low, so it is not determined.

甲基上质子的出峰位置完全重叠, 因此共聚实验的转化率记为CL与PDL的转化率之和. 通过 $^{13}\text{C}$ -NMR表征对所得共聚物的链结构进行了分析, 在 $\delta=174.01$ 、 $173.95$ 、 $173.64$ 和 $173.56$ 处出现的峰分别归属于PDL\*-PDL、PDL\*-CL、CL\*-PDL和CL\*-CL键所对应的羰基碳(图1). 并且通过分析 $^{13}\text{C}$ -NMR中对应峰之间的比例, 计算出共聚物中PDL与CL链段比例, 结果基本符合我们预设的摩尔比(电子支持信息表S1). 通过DOSY-NMR实验进一步证明了无规共聚物的合成(电子支持信息图S2).

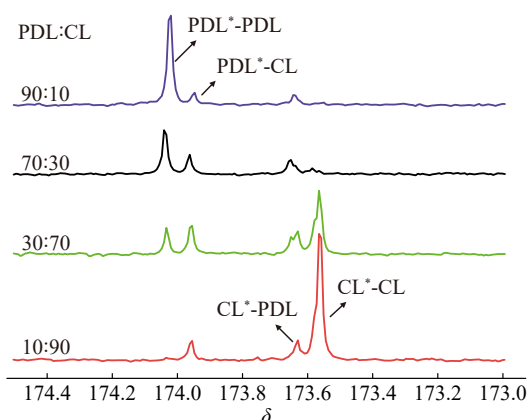


Fig. 1  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of the PPDL-*r*-PCL copolyesters with different compositions in  $\text{CDCl}_3$  (Table S1 run 1-4).

## 2.2 开环与扩链协同合成高分子量PPDL聚酯

考虑到CTPB催化剂的PDL聚合合成高分子量PPDL需要较多的催化剂, 如果能够以廉价易得的有机催化剂合成中低分子量的PPDL<sub>*x*</sub>-diol为原料, 通过扩链反应来制备高分子量PPDL-E, 就会具有更好的经济性. 根据之前的报道, 有机碱TBD能够催化PDL开环聚合合成中低分子量的PPDL<sup>[25,39]</sup>. 因此以TBD为催化剂, BDM为引发剂, 在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行PDL的开环聚合, 通过调控单体与引发剂的比例得到不同分子量的PPDL<sub>*x*</sub>-diol(电子支持信息表S2). 通过 $^1\text{H}$ -NMR实验对所得聚合物进行分析, 分别在 $\delta=4.05$ (信号d)、 $2.28$ (信号b)和 $1.61$ (信号c)处显示出3个聚合物特征峰,  $\delta=7.33$ (信号h)和 $5.10$ (信号a)处分别归属于引发剂中苯基和亚甲基质子, 表明PDL主要由BDM引发(图2).

由于HDI具有长碳链可以避免引入苯基, 因此选择HDI作为扩链剂. 然后以DBTDL为催化剂, 三氯甲烷为溶剂, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行PPDL的

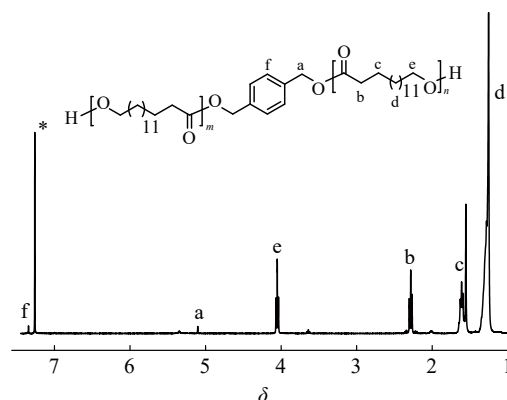
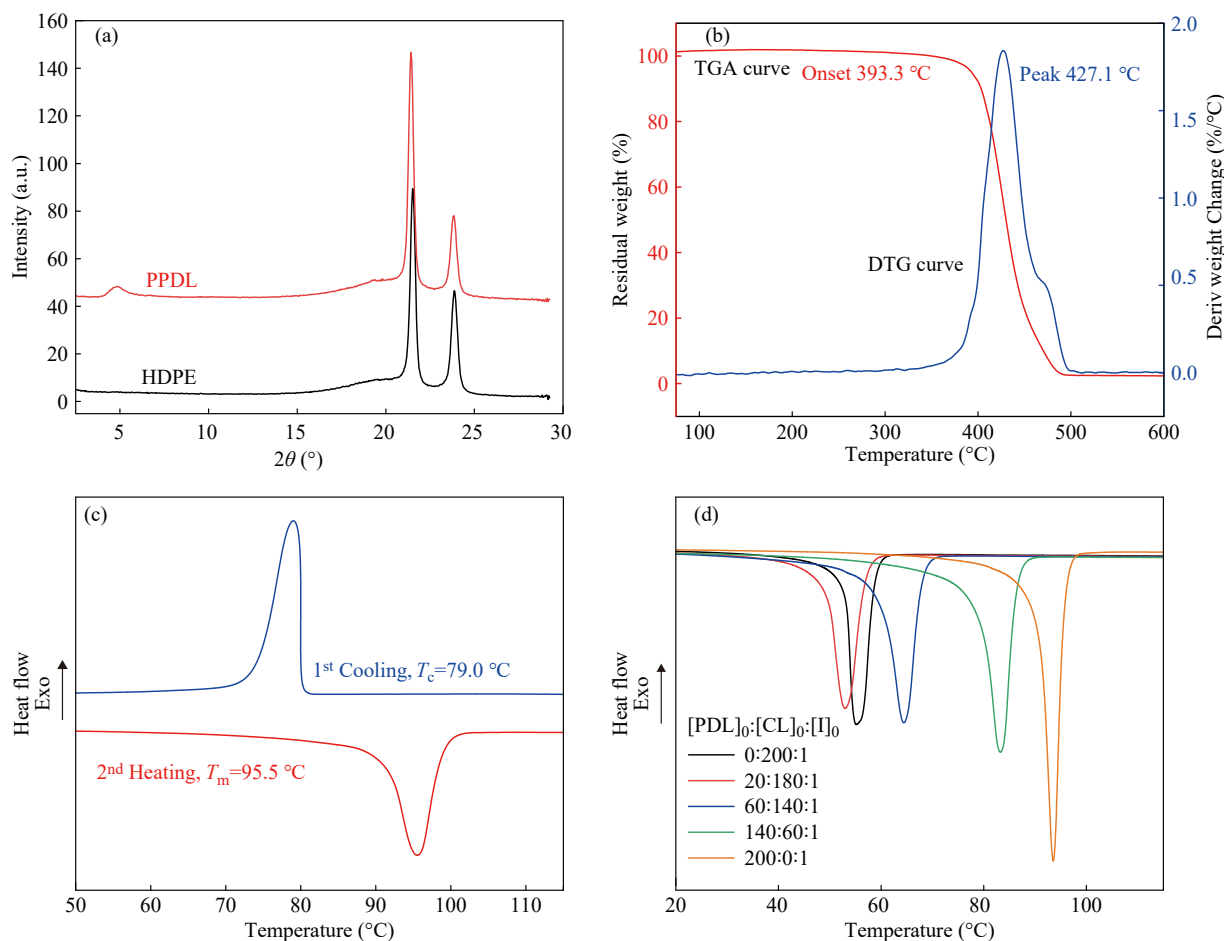


Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectrum PPDL<sub>9.1k</sub>-diol in  $\text{CDCl}_3$  (Table S2 run 3). \* Indicates solvent.

扩链反应, 并通过调节R值(NCO/OH)的比例调节聚合物的分子量与性质. 在不同的R值下, 分别对PPDL<sub>3.8k</sub>-diol、PPDL<sub>5.1k</sub>-diol和PPDL<sub>9.1k</sub>-diol进行扩链反应, 得到了一系列PPDL<sub>*x*</sub>-E材料(电子支持信息表S3). 异氰酸酯键具有很强的化学活性, 能与羟基、氨基和水等发生反应. 因此在使用氯仿相GPC测量分子量时, 并未检测到聚合物的吸收峰或有很弱的吸收峰, 推测是样品与色谱柱发生相互作用后导致.

## 2.3 高分子量PPDL聚酯结晶行为表征

利用广角X射线衍射实验(WAXS)对PPDL的结晶性进行了表征, 结果显示PPDL展示了与商用的高密度聚乙烯(HDPE, 连云港石化有限公司)相似的晶胞结构, 这说明晶体结构是由亚甲基单元排列主导的. 在 $5^\circ$ 左右有一个额外的峰出现, 这可能是酯基参与结晶产生的. 对WAXS数据进一步拟合积分, 可以计算出PPDL结晶度 $\chi_{\text{WAXS}} = 49.0\%$ (图3(a)). 通过示差扫描量热法(DSC)和热重分析(TGA)对于聚合物的热性质和稳定性进行了表征. TGA结果表明PPDL 5%重量损失时的温度( $T_{d,5\%}$ )为 $393.3\text{ }^\circ\text{C}$ , 最大热失重温度( $T_{d,\text{max}}$ )为 $427.1\text{ }^\circ\text{C}$ , 证明PPDL具有很好的热稳定性(图3(b)). 相比于PCL和PVL等短碳链聚酯, PPDL主链上酯键密度低, 因此PPDL热分解温度较高<sup>[40]</sup>. 从DSC的扫描曲线中可以看出, 2次加热扫描均有熔融峰的出现. 通过第二次加热扫描的曲线, 确定了PPDL的熔融温度( $T_m$ )为 $95.5\text{ }^\circ\text{C}$ , 因此在使用温度层面, PPDL比PCL有更大的应用范围<sup>[39]</sup>. 通过降温扫描曲线, 确定了PPDL的结晶温度( $T_c$ )为 $79.0\text{ }^\circ\text{C}$ , 并且结晶峰很窄, 说明PPDL的结晶速率非常快. Gross等通过



**Fig. 3** (a) WAXS diffractograms of PPDL and commercial HDPE; (b) TGA and DTG curves of PPDL (Table 1, run 5); (c) DSC curves of PPDL (Table 1, run 5); (d) 2<sup>nd</sup> heating DSC curves of PPDL-*r*-PCLs (Table 1 run 4, Table S1, runs 1-3,5). (The online version is colorful.)

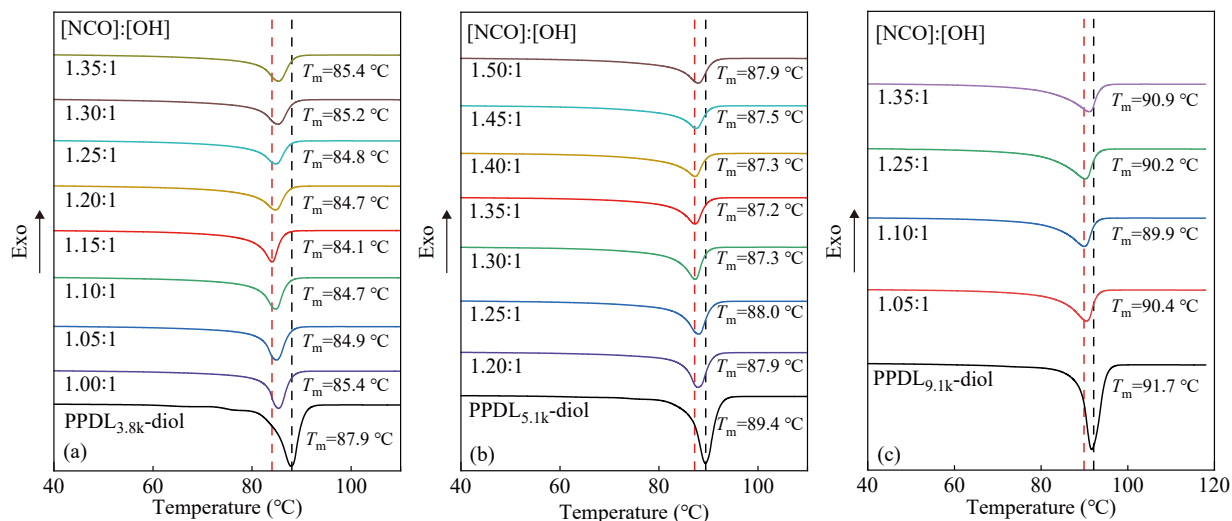
外推法计算出了PPDL完全结晶焓变( $\Delta H_f$ )为227 J/g<sup>[41]</sup>, 结合熔融峰的面积可以计算出该聚合物的结晶度 $\chi_{DSC} = 61.9\%$  (图3(c)). 随后对PPDL-*r*-PCL进行了DSC测试, 结果表明PDL与CL的无规共聚物也是可以结晶的. 共聚物的熔点基本都介于2种均聚物的熔点之间, 并且随着PDL比例的增大而增大(图3(d)). 仅当PDL的相对含量较低时, 共聚物的熔点比CL均聚物还低, 这是因为共聚物的无规结构降低了聚合物的立构规整度, 因此降低了聚合物的结晶性.

PPDL-E的DSC扫描结果显示, 扩链方式所得材料的熔融温度整体低于对应的PPDL-diol, 可能是氨基甲酸酯键的加入破坏了聚合物的规整度, 从而降低了聚合物的结晶性. 并且相同的PPDL-diol扩链得到的PPDL-E的熔点随着R值呈现先增加后下降的趋势, 这符合一般聚氨酯合成中R值影响分子量的趋势. PPDL-diol的分子量增

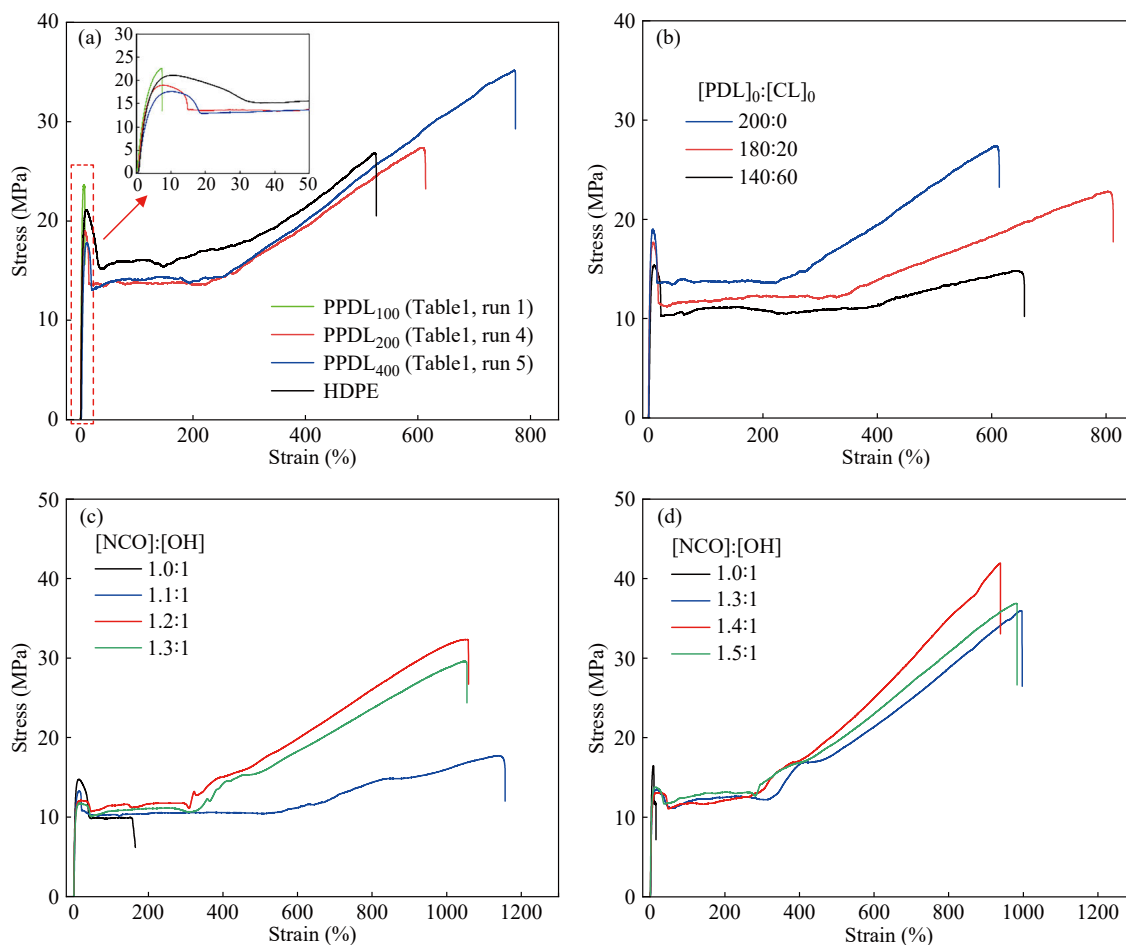
加可以明显提升扩链后聚合物的熔融温度, 因为前驱体分子量的增加会降低材料中氨基甲酸酯键的密度, 从而提高材料的结晶性(图4).

## 2.4 高分子量PPDL聚酯力学性质测试

通过拉伸应力-应变实验对PPDL的力学性质进行测试. 首先, 通过熔融模压法制备出厚度0.3 mm的哑铃型测试样条, 制备过程并未发现有气泡产生, 样品表面光滑, 这些现象说明酯键的加入不会影响材料的成型加工. 然后对不同分子量的PPDL薄膜进行了测试, 并选用商用的高密度聚乙烯作为对照. 其中分子量较低(31.8 kDa)的PPDL<sub>100</sub>断裂伸长率 $\epsilon_b = (6.89 \pm 0.39)\%$ , 表现为脆性断裂, 猜测其分子量低于缠结分子量, 使材料缺少了链缠结作用. 分子量较高的样品表现出了热塑性塑料的力学行为, PPDL<sub>400</sub>屈服应力 $\sigma_y = (18.2 \pm 0.36)$  MPa, 断裂伸长率 $\epsilon_b = (696 \pm 57)\%$ , 这些性质与商用的HDPE力学性质相似(图5(a)).



**Fig. 4** (a) 2<sup>nd</sup> Heating DSC curves of PPDL<sub>3.8k</sub>-E synthesized by chain extension reaction; (b) 2<sup>nd</sup> heating DSC curves of PPDL<sub>5.1k</sub>-E synthesized by chain extension reaction; (c) 2<sup>nd</sup> heating DSC curves of PPDL<sub>9.1k</sub>-E synthesized by chain extension reaction.



**Fig. 5** (a) Stress-strain curves of PPDLs (Table 1, runs 1, 4, 5) and commercial HDPE; (b) Stress-strain curves of PPDL-*r*-PCLs (Table 1, run 4 and Table S1, runs 1, 2). (c) Stress-strain curve of PPDL<sub>3.8k</sub>-E polyesters synthesized by chain extension reaction; (d) Stress-strain curve of PPDL<sub>5.1k</sub>-E polyesters synthesized by chain extension reaction. (The online version is colorful.)

增加分子量，可以明显提升材料的断裂伸长率和断裂强度，使材料由脆性转变为强韧性。值得注意的是，这类由开环聚合合成的材料，其 $\sigma_y$ 可以

媲美于 Mecking 等制备的其他类型类聚乙烯材料，例如 PE-2,8 和 PE-18,18 等<sup>[10,11]</sup>，并且具有更好的断裂伸长率(电子支持信息图 S3)。PPDL 的断

链伸长率明显高于其他的材料, 这可能是酯交换生成的低分子量物质起到了增塑剂的作用, 从而增强了材料的韧性. 然后研究了 PDL-*r*-CL 共聚物的力学性质, 共聚物材料的力学性质随着 CL 比例的增加而降低, 但依旧高于 15 MPa, 可以作为一般材料使用(图 5(b)). CL 的引入增大了聚合物链中的酯键密度, 酯键增加了链的柔顺性, 并且共聚物的无规分布的结构降低聚合物的立构规整度, 从而使聚合物结晶性和力学性质下降.

通过扩链方式制备的高分子量 PPDL 材料表现出热塑性塑料的力学行为, 并且力学性质随 R 值呈现先增加后降低的趋势, 且随着前驱体 PPDL-diol 分子量的增加, 扩链所得一系列聚合物的力学性质整体呈现增加的趋势, 这个趋势与相应的 DSC 结果相符合. 而 PPDL-diol 分子量从 5.1 kDa 提高到 9.1 kDa 后, 所得 PPDL-E 力学性质只有小幅提升, 这说明当 PPDL-diol 分子量升高到一定程度后, PPDL-diol 分子量对聚合物力学性质的影响变小. 值得注意的是, 最佳配比下的 PPDL<sub>5.1k</sub>-E 和 PPDL<sub>9.1k</sub>-E 的力学性质均要高于开环聚合得到高分子量 PPDL (图 5(c), 5(d) 和电子支持信息图 S4~S6).

### 2.5 PPDL 水解性测试

为了测定均聚物与共聚物的水解性差异, 在碱性条件 (5 M NaOH) 下分别对 PPDL 样品与 PPDL-*r*-PCL 样品进行了测试. 水解结果显示, PPDL 样条在观察的 75 天里, 质量降低非常缓慢, 水解性较差. PPDL 的聚合物主链中酯基密度较低, 并且材料表面具有较强的疏水性, 因此水解速率非常缓慢. 而 PPDL-*r*-PCL 样品在 20 天左右质量开始缓慢降低, 在 39 天时样条破裂成多个碎片, 而后水解速率明显加快. 这归结于 PCL 的引入增大了酯基密度, 增加了能发生水解

的活性位点. 并且, 水解在 CL 片段处发生后, 会破坏 PPDL 材料高度缠结的晶体结构, 从而使材料的水解性明显增强(图 6).

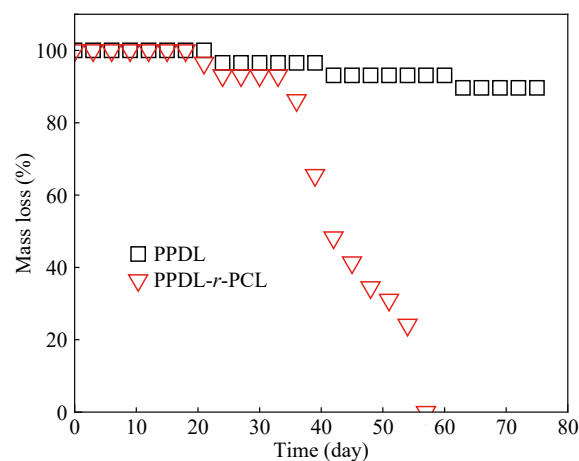


Fig. 6 Mass changes in PDL copolymer and homopolymer studied in accelerated degradation conditions.

## 3 结论

报道了一种利用 PDL 为单体, 通过 CTPB 催化的开环聚合得到的高分子量 (95.7 kDa) 的 PPDL 聚酯材料. 并且还利用异氰酸酯扩链的方式协同开环聚合, 成功制备了优于 PDL 均聚物力学性质的聚酯材料, 扩展了 PDL 基聚酯的多样性. PPDL 具有类似于聚乙烯材料的力学性质, 并且具有高于聚己内酯和聚丁内酯等短碳链聚酯熔点, 能够满足一般塑料的使用需求. 并且制备了 PDL 与 CL 的无规共聚物, 其中 PDL 链段为聚合物提供了较好的结晶性, CL 链段提供了更好的水解性, 这提高了 PDL 基聚酯材料的环境友好性. PPDL 塑料具有能够成为聚乙烯塑料可选择的替代品潜力, 具有很好的发展前景.

## REFERENCES

- Haider, T.; Shyshov, O.; Suraeva, O.; Lieberwirth, I.; von Delius, M.; Wurm, F. R. Long-chain polyorthoesters as degradable polyethylene mimics. *Macromolecules*, **2019**, 52(6), 2411–2420.
- Stempfle, F.; Ortmann, P.; Mecking, S. Long-chain aliphatic polymers to bridge the gap between semicrystalline polyolefins and traditional polycondensates. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(7), 4597–4641.
- Gan, L.; Dong, Z. W.; Xu, H. F.; Lv, H. D.; Liu, G. X.; Zhang, F.; Huang, Z. Beyond conventional degradation: catalytic solutions for polyolefin upcycling. *CCS Chem.*, **2024**, 6(2), 313–333.
- Kim, M. S.; Chang, H.; Zheng, L.; Yan, Q.; Pflieger, B. F.; Klier, J.; Nelson, K.; Majumder, E. L. W.; Huber, G. W. A review of biodegradable plastics: chemistry, applications, properties, and future research needs. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(16), 9915–9939.

- 5 Alimi, O. S.; Farner Budarzi, J.; Hernandez, L. M.; Tufenkji, N. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(4), 1704–1724.
- 6 Li, Z.; Shen, Y.; Li, Z. B. Ring-opening polymerization of lactones to prepare closed-loop recyclable polyesters. *Macromolecules*, **2024**, 57(5), 1919–1940.
- 7 冯澳, 段素华, 曹晓环, 谭睿, 黄智豪, 张晓华, 张正彪. 单一分子量 $\gamma$ -丁内酯齐聚物的合成及其结晶行为研究. *高分子学报*, **2022**, 53(9), 1131–1141.
- 8 Martinez, M. R.; Matyjaszewski, K. Degradable and recyclable polymers by reversible deactivation radical polymerization. *CCS Chem.*, **2022**, 4(7), 2176–2211.
- 9 Zhou, T.; Guo, Y. T.; Du, F. S.; Li, Z. C. Ring-opening polymerization of 2-oxabicyclo[2.2.2]octan-3-one and the influence of stereochemistry on the thermal properties of the polyesters. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(10), 1173–1182.
- 10 Häußler, M.; Eck, M.; Rothauer, D.; Mecking, S. Closed-loop recycling of polyethylene-like materials. *Nature*, **2021**, 590(7846), 423–427.
- 11 Eck, M.; Schwab, S. T.; Nelson, T. F.; Wurst, K.; Iberl, S.; Schleheck, D.; Link, C.; Battagliarin, G.; Mecking, S. Biodegradable high-density polyethylene-like material. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, **2023**, 62(6), e202213438.
- 12 Witt, T.; Mecking, S. Large-ring lactones from plant oils. *Green Chem.*, **2013**, 15(9), 2361–2364.
- 13 Nivinskienė, O.; Butkienė, R.; Mockutė, D. The chemical composition of the essential oil of *Angelica archangelica*. Roots growing wild in Lithuania. *J. Essent. Oil Res.*, **2005**, 17(4), 373–377.
- 14 Kalana, U. L. D. I.; Datta, P. P.; Hewawasam, R. S.; Kiesewetter, E. T.; Kiesewetter, M. K. Organocatalytic ring-opening polymerization of thionolactones: anything O can do, S can do better. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(10), 1458–1464.
- 15 张昊天, 胡晨阳, 李莉莉, 庞烜. 开环聚合催化剂用于脂肪族聚酯合成的研究进展. *高分子学报*, **2022**, 53(9), 1057–1071.
- 16 Pflughaupt, R. L.; Hopkins, S. A.; Wright, P. M.; Dove, A. P. Synthesis of poly( $\omega$ -pentadecalactone)-*b*-poly(acrylate) diblock copolymers via a combination of enzymatic ring-opening and RAFT polymerization techniques. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2016**, 54(20), 3326–3335.
- 17 Spinella, S.; Ganesh, M.; Re, G. L.; Zhang, S.; Raquez, J. M.; Dubois, P.; Gross, R. A. Enzymatic reactive extrusion: moving towards continuous enzyme-catalysed polyester polymerisation and processing. *Green Chem.*, **2015**, 17(8), 4146–4150.
- 18 Amador, A.; Watts, A.; Neitzel, A. E.; Hillmyer, M. A. Entropically driven macrolide polymerizations for the synthesis of aliphatic polyester copolymers using titanium isopropoxide. *Macromolecules*, **2019**, 52(6), 2371–2383.
- 19 Myers, D.; Witt, T.; Cyriac, A.; Bown, M.; Mecking, S.; Williams, C. K. Ring opening polymerization of macrolactones: High conversions and activities using an yttrium catalyst. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(37), 5780–5785.
- 20 Fernández, J.; Etxeberria, A.; Sarasua, J. R. Synthesis and properties of  $\omega$ -pentadecalactone-*co*- $\delta$ -hexalactone copolymers: a biodegradable thermoplastic elastomer as an alternative to poly( $\epsilon$ -caprolactone). *RSC Adv.*, **2016**, 6(4), 3137–3149.
- 21 Wang, B.; Pan, L.; Ma, Z.; Li, Y. S. Ring-opening polymerization with lewis pairs and subsequent nucleophilic substitution: a promising strategy to well-defined polyethylene-like polyesters without transesterification. *Macromolecules*, **2018**, 51(3), 836–845.
- 22 Walther, P.; Naumann, S. N-heterocyclic olefin-based (*co*)polymerization of a challenging monomer: homopolymerization of  $\omega$ -pentadecalactone and its copolymers with  $\gamma$ -butyrolactone,  $\delta$ -valerolactone, and  $\epsilon$ -caprolactone. *Macromolecules*, **2017**, 50(21), 8406–8416.
- 23 Ladelta, V.; Kim, J. D.; Bilalis, P.; Gnanou, Y.; Hadjichristidis, N. Block copolymers of macrolactones/small lactones by a “catalyst-switch” organocatalytic strategy. *thermal properties and phase behavior. Macromolecules*, **2018**, 51(7), 2428–2436.
- 24 Ladelta, V.; Bilalis, P.; Gnanou, Y.; Hadjichristidis, N. Ring-opening polymerization of  $\omega$ -pentadecalactone catalyzed by phosphazene superbases. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(3), 511–515.
- 25 Todd, R.; Tempelaar, S.; Lo Re, G.; Spinella, S.; McCallum, S. A.; Gross, R. A.; Raquez, J. M.; Dubois, P. Poly( $\omega$ -pentadecalactone)-*b*-poly(L-lactide) block copolymers via organic-catalyzed ring opening polymerization and potential applications. *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4(4), 408–411.
- 26 沈勇, 李志波. 有机磷碱催化环内酯开环聚合制备可降解聚酯研究进展. *高分子学报*, **2020**, 51(8), 777–790.
- 27 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), e1800485.



- 28 Song, Q. L.; Hu, S. Y.; Zhao, J. P.; Zhang, G. Z. Organocatalytic copolymerization of mixed type monomers. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2017**, 35(5), 581–601.
- 29 Zhao, N.; Ren, C. L.; Li, H. K.; Li, Y. X.; Liu, S. F.; Li, Z. B. Selective ring-opening polymerization of non-strained  $\gamma$ -butyrolactone catalyzed by A cyclic trimeric phosphazene base. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(42), 12987–12990.
- 30 Li, H. K.; Zhao, N.; Ren, C. L.; Liu, S. F.; Li, Z. B. Synthesis of linear and star poly( $\epsilon$ -caprolactone) with controlled and high molecular weights *via* cyclic trimeric phosphazene base catalyzed ring-opening polymerization. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(47), 7369–7374.
- 31 Liu, S. F.; Li, H. K.; Zhao, N.; Li, Z. B. Stereoselective ring-opening polymerization of rac-lactide using organocatalytic cyclic trimeric phosphazene base. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(6), 624–628.
- 32 Li, Y. X.; Zhao, N.; Wei, C. Z.; Sun, A. B.; Liu, S. F.; Li, Z. B. Binary organocatalytic system for ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and  $\delta$ -valerolactone: synergistic effects for enhanced selectivity. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 111, 11–19.
- 33 Zhao, N.; Ren, C. L.; Shen, Y.; Liu, S. F.; Li, Z. B. Facile synthesis of aliphatic  $\omega$ -pentadecalactone containing diblock copolyesters *via* sequential ROP with l-lactide,  $\epsilon$ -caprolactone, and  $\delta$ -valerolactone catalyzed by cyclic trimeric phosphazene base with inherent tribasic characteristics. *Macromolecules*, **2019**, 52(3), 1083–1091.
- 34 van der Meulen, I.; de Geus, M.; Antheunis, H.; Deumens, R.; Joosten, E. A. J.; Koning, C. E.; Heise, A. Polymers from functional macrolactones as potential biomaterials: enzymatic ring opening polymerization, biodegradation, and biocompatibility. *Biomacromolecules*, **2008**, 9(12), 3404–3410.
- 35 Wilson, J. A.; Hopkins, S. A.; Wright, P. M.; Dove, A. P. Synthesis of  $\omega$ -pentadecalactone copolymers with independently tunable thermal and degradation behavior. *Macromolecules*, **2015**, 48(4), 950–958.
- 36 Guo, Z. W.; Lu, X. Y.; Wang, X. H.; Li, X.; Li, J.; Sun, J. Q. Engineering of chain rigidity and hydrogen bond cross-linking toward ultra-strong, healable, recyclable, and water-resistant elastomers. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(21), e2300286.
- 37 Gnanasekar, P.; Chen, H. Y.; Luo, Q.; Tanguy, N.; Li, L. C.; Chen, J.; Yan, N. Mechanically robust, degradable, catalyst-free fully bio-based shape memory polyurethane: Influence of a novel vanillin-alaninol chain extender. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10(16), 5203–5211.
- 38 Shi, L.; Zhang, R. Y.; Ying, W. B.; Hu, H.; Wang, Y. B.; Guo, Y. Q.; Wang, W. Q.; Tang, Z. B.; Zhu, J. Polyether-polyester and HMDI based polyurethanes: effect of PLLA content on structure and property. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37(11), 1152–1161.
- 39 Bouyahyi, M.; Pepels, M. P. F.; Heise, A.; Duchateau, R.  $\omega$ -Pentadecalactone polymerization and  $\omega$ -pentadecalactone/ $\epsilon$ -caprolactone copolymerization reactions using organic catalysts. *Macromolecules*, **2012**, 45(8), 3356–3366.
- 40 Mohamed, A.; Finkenstadt, V. L.; Gordon, S. H.; Biresaw, G.; Palmquist, D. E.; Rayas-Duarte, P. Thermal properties of PCL/gluten bioblends characterized by TGA, DSC, SEM, and infrared-PAS. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 110(5), 3256–3266.
- 41 Cai, J. L.; Hsiao, B. S.; Gross, R. A. Polypentadecalactone prepared by lipase catalysis: crystallization kinetics and morphology. *Polym. Int.*, **2009**, 58(8), 944–953.

## Research Article

## Ring-opening Polymerization of $\omega$ -Pentadecalactone Catalyzed by Organobases toward Degradable Polyethylene-like Plastics

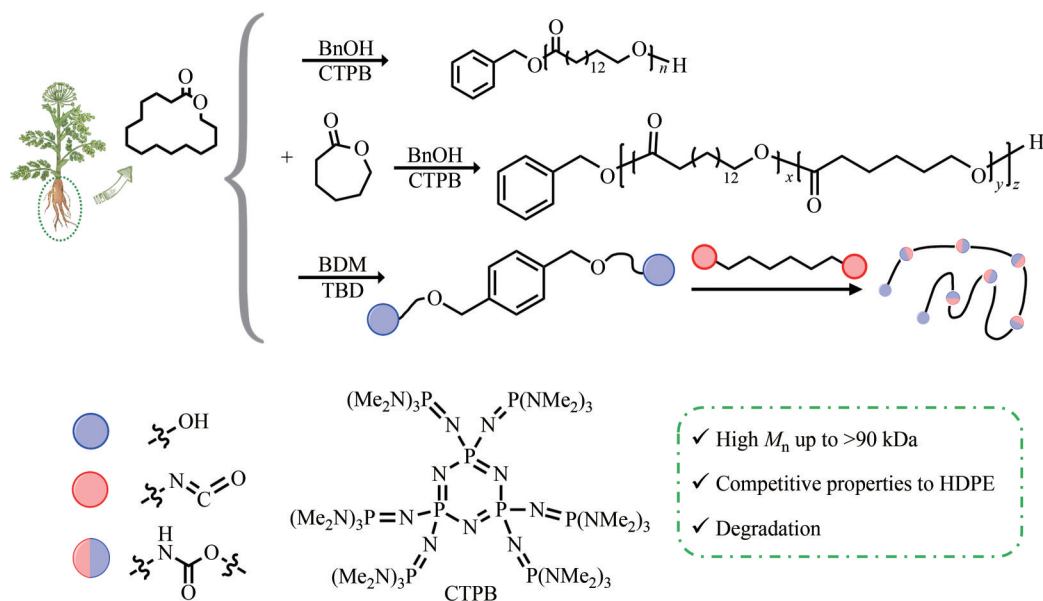
Bing-zheng Huang<sup>1</sup>, Rui Han<sup>2</sup>, Zheng Li<sup>2</sup>, Zhi-bo Li<sup>1, 2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Chemical Engineering, <sup>2</sup>College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042

**Abstract** This study reported that an efficient and controllable ring-opening polymerization of  $\omega$ -Pentadecalactone (PDL) by using cyclic trimeric phosphazene base (CTPB) as a catalyst and benzyl alcohol (BnOH) as an initiator.

\* Corresponding author: Zhi-bo Li, E-mail: zbli@qust.edu.cn

High molecular weight PPDL was obtained after optimizing the experimental conditions. The PPDL film with high molecular weight not only showed similar mechanical properties, crystallinity and high melting point ( $T_m = 95.5\text{ }^\circ\text{C}$ ) as polyethylene, but also exhibited the degradability of aliphatic polyesters. Differential scanning calorimetry (DSC) proved that PPDL had good crystallinity. Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) showed that PPDL had a unit cell structure similar to that of commercial high-density polyethylene (HDPE). Moreover, bishydroxyl-end-capped PPDL (PPDL-diol) can be easily prepared via ROP of PDL with BDM as initiator. Then the PPDLs with high molecular weights were obtained by chain extension reactions with diisocyanates and showed enhanced mechanical properties. In addition, we synthesized a variety of random copolymers with different ratios of PDL and  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL). The melting points and hydrolysis of the copolymers could be adjusted by changing the ratio of  $\epsilon$ -CL. The melting points of the obtained random copolymers could be adjusted in the range of  $53.0\text{--}95.5\text{ }^\circ\text{C}$  by changing the ratio of  $\epsilon$ -CL. Finally, the hydrolysis of PPDL copolyester was achieved under alkaline conditions. Compared with PPDL homopolymer, the hydrolysis of random copolymers showed faster hydrolysis rate and adjustability.



**Keywords** Ring-opening polymerization, Organobase, Polyethylene-like polymers, Degradable polyester