

· 研究论文 ·

Zn(HMDS)₂ 催化剂对丙交酯的开环聚合研究

杨雪梅^{1,2,3} 郭泫华^{1,2,4*} 何晓智^{3*} 徐广强^{1,2,4} 王庆刚^{1,2,4}

(¹中国科学院青岛生物能源与过程研究所 太阳能光电转化与利用重点实验室 青岛 266101)

(²山东能源研究院 青岛 266101)

(³东北大学理学院化学系 沈阳 110819)

(⁴中国科学院大学材料科学与光电工程中心 北京 100049)

摘要 双(双三甲基硅基)胺锌(Zn(HMDS)₂)作为一种新型、结构简单、无需配体、低毒性的催化剂用于丙交酯的开环聚合,对拓宽其在生物领域的应用具有重要的科学意义.本研究深入探索了Zn(HMDS)₂催化丙交酯L-LA和D-LA开环聚合过程,探讨了聚合活性、可控性以及聚合物的结晶性能和热性能.结果表明,使用Zn(HMDS)₂/苯甲醇(BnOH)催化体系可以实现丙交酯单体的高效可控开环聚合反应,并且所得聚合物保持高的立构规整度, P_m 均大于0.99.用示差扫描量热法(DSC)分析了所得聚合物的热性能,发现随着聚乳酸聚合度的增长,冷结晶温度(T_c)、玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)都呈现一定的变化规律.

关键词 聚乳酸, Zn(HMDS)₂, 开环聚合

引用: 杨雪梅, 郭泫华, 何晓智, 徐广强, 王庆刚. Zn(HMDS)₂ 催化剂对丙交酯的开环聚合研究. 高分子学报, 2025, 56(3), 442-448

Citation: Yang, X. M.; Guo, X. H.; He, X. Z.; Xu, G. Q.; Wang, Q. G. Ring-opening polymerization of lactide with Zn(HMDS)₂ catalyst. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(3), 442-448

由于聚烯烃类塑料制品难降解引发的环境污染问题受到广泛关注,寻找可生物降解材料的需求变得强烈且迫切^[1-3].在已经商业化的生物基可降解高分子材料中,聚乳酸(PLA)是一种利用可再生植物资源(如玉米淀粉)制成的生物降解材料^[4],使用后能够分解为乳酸,并最终转化为二氧化碳和水,而且其本身还具备出色的力学性能和优良的生物相容性,它因其在解决当前严重的塑料污染和石油资源枯竭问题上的潜力而受到广泛关注^[5,6].

聚乳酸通常是通过丙交酯的开环聚合来制备,用于丙交酯开环聚合的催化剂主要有有机小分子催化剂和金属催化剂^[7].金属催化剂一方面由于金属中心种类繁多,包括了碱金属、过渡金

属、其他主族金属在内的几乎所有的金属元素;另一方面,配体种类多样,空间位阻和电子效应易于调控,因此,中心金属和配体的多种组合造就了多样化的催化剂设计的同时,还具有立体选择性强等优点.所以,金属催化剂催化丙交酯开环聚合是目前应用最为广泛的合成聚乳酸方法^[8-11].但是,使用金属催化剂制备的聚乳酸产品中常常存在金属离子的残留,这些残留物很难被除去,有毒的金属残留物限制了所合成聚合物在生物医药方面的应用,对环境也存在一定危害^[12].因此低毒性金属催化剂的开发得到了巨大的发展.例如,2017年, Ma 课题组^[13]合成了一系列带有单阴离子四齿氨基酚酸酯配体的钾金属配合物.这些钾络合物都是极活泼的催化剂,可

2024-09-29收稿, 2024-11-11录用, 2025-01-23网络出版.

* 通信联系人, E-mail: guoxh@qibebt.ac.cn; hexiaozhi@mail.neu.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.issn1000-3304.2024.24246; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7321

在数分钟内实现丙交酯的高转化率, 得到具有稍等规富集微观结构的聚乳酸. 2023年, McCormick和他的同事^[14]提出了三(酚酸锆)胺催化丙交酯开环聚合的方案. 其聚合过程具有良好的可控性, 对反应条件的变化具有耐受性, 对不良副反应具有高度的抵抗力, 用商用聚合物级 *L*-LA 制备高分子量 PLLA, 证明了工业用途的适用性.

然而, 上述报道中用于丙交酯开环聚合的低毒性金属催化剂都需要精细复杂的辅助配体参与, 配体的合成增加了催化剂的成本, 从而降低了催化剂的实际工业应用价值^[15-19]. 所以, 寻找新的结构简单的, 无需配体的, 且低毒性的催化剂尤为重要. 在先前的工作中, 我们报道了这样一种催化剂——双(双三甲基硅基)胺锌 (Zn(HMDS)₂)^[20-22]. 该催化剂不仅对各种内酯具有强大的开环聚合能力, 可以获得具有高链端保真度、分子量可控, 窄分子量分布的聚酯材料; 而且也可以用来降解聚酯生成有价值的小分子, 具有优异的产率, 展示了真正的循环经济方法的可持续性. 值得注意的是, 此催化剂并未对光学纯丙交酯的开环聚合反应进行研究. 因此, 本工作详细探究了此催化剂用于光学纯丙交酯 *L*-LA 和 *D*-LA 的开环聚合过程, 研究了聚合活性、可控性. 而且通过示差扫描量热法(DSC)研究了所得聚合物的结晶性能和热性能.

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

光学纯丙交酯 *L*-LA 和 *D*-LA (>99.9%, TCI) 由甲苯重结晶 2~3 次, 在使用前真空干燥过夜. 苯甲醇 BnOH (>99.9%, Alfa Aesar), 在氢化钙中进行减压蒸馏以备使用. 苯甲醇引发剂: 将苯甲醇溶解于 1 mol/L 无水 DCM 溶液中, 用 4Å 分子筛干燥后保存. 苯甲酸 (>99.9%, Sigma-Aldrich, 在 CDCl₃ 中的浓度是 1 mol/L) 作为聚合淬灭剂. 所有实验溶剂从溶剂净化系统收集后, 重新蒸馏, 通过加入活化的 4Å 分子筛储存在手套箱中, 使用周期不超过 1 个月. 色谱级四氢呋喃(THF)用于凝胶渗透色谱(GPC)测试分析.

1.2 Zn(HMDS)₂的合成过程

所有反应过程均在氩气保护的环境中进行. 用氯化锌(55 mmol, 7.4 g)和 NaHMDS (110 mmol, 20 g)在 80 mL 乙醚中回流制备 Zn(HMDS)₂. 反应

混合物在 50 °C 下搅拌回流 3 h, 停止加热并冷却至室温. 真空除去溶剂乙醚, 所得粗产物经真空蒸馏(120 °C, 7.5 Pa)纯化, 得到 Zn(HMDS)₂ (15.5 g, 75%) 无色液体. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, 298 K, δ): 0.10 (s); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K, δ): 5.1.

1.3 聚合过程

所有反应过程均在氩气保护的环境下进行. 聚合过程描述如下, 将催化剂 Zn(HMDS)₂ (10 μmol, 3.86 mg, 1.0 mmol)、引发剂 BnOH (20 μmol, 20 μL, 2.0 mmol)和 DCM (1.0 mL)依次加入 5 mL 干燥的施伦克瓶中, 搅拌 5 min 后加入 LA (1 mmol, 144 mg, 100 mmol). 在特定时间加入苯甲酸溶剂来猝灭聚合反应. 单体转化率通过核磁共振氢谱(¹H-NMR)监测, 通过比较沉淀前未反应单体的甲基信号与聚合物甲基区的积分计算. 反应中的溶剂通过真空除去, 聚合物随后从冷甲醇(MeOH)中洗涤和沉淀, 然后真空干燥 24 h.

1.4 测试与表征

凝胶渗透色谱(GPC): 使用 Agilent 1260 LC 仪器(安捷伦公司), 测定聚合物的分子量(*M_n*)和分子量分布(*D*), 洗脱液为四氢呋喃(THF), 流速为 1 mL/min, 温度为 40 °C, 样品浓度为 1 mg/mL. 采用单分散聚苯乙烯建立标准曲线.

核磁共振波谱(NMR): 所有室温 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 在 Bruker AV-400 MHz 和 Bruker AV-100 MHz(德国 Bruker 公司)上测试, 测试溶剂为氘代氯仿(CDCl₃).

示差扫描量热法(DSC): 采用德国耐驰的 DSC 3500 Sirius 仪器进行测量. 在氮气环境下, 测定聚合物的玻璃化转变温度(*T_g*)、熔融温度(*T_m*)、冷结晶温度(*T_c*). 每个样品质量为 5~10 mg. 一般的测试程序如下: 首先, 以 10 °C/min 的加热速率将样品从 0 °C 加热至 250 °C, 并在此温度下保持 10 min 消除样品热历史; 然后, 以 10 °C/min 的速率将样品冷却至 0 °C, 并在 0 °C 下保持 10 min; 最后, 以 10 °C/min 的速度将样品重新加热至 250 °C.

2 结果与讨论

2.1 Zn(HMDS)₂催化丙交酯开环聚合反应

采用 Zn(HMDS)₂ 催化剂, 在室温条件下, 以二氯甲烷(DCM)为溶剂用于光学纯丙交酯(*L*-

LA/D-LA)的开环聚合反应,聚合数据如表1所示(相关GPC谱图见支持信息图S3~S15).使用苯甲醇(BnOH)为引发剂与Zn(HMDS)₂发生原位醇解反应生成锌的烷氧化物.当向Zn(HMDS)₂中加入1.0 mmol的苯甲醇时,聚合速率低,测得聚合物分子量(7.9 kDa)与理论分子量(7.2 kDa)差距较大,分子量分布较宽(表1, entry 1, \bar{D} =1.22),

表明聚合过程可控性较差.当苯甲醇的量增加到2.0 mmol时,分子量分布变窄(表1, entry 2, \bar{D} =1.16),测得聚合物分子量为3.6 kDa,与理论分子量3.7 kDa较为吻合,得到高规整度聚合物 $P_m > 0.99$,说明聚合过程较为可控,无消旋化副反应发生.和entry 1相比,聚合速率提高1倍,99%的单体转化率仅需要5 min.

Table 1 Results for ROP of LA by Zn (HMDS)₂ ^a.

Entry	Monomer	[M] ₀ /[Zn] ₀ /[I] ₀	Time (min)	Conv. ^b (%)	$M_{n,calcd}$ ^c (kDa)	$M_{n,GPC}$ ^d (kDa)	\bar{D} ^d	P_m ^e
1	L-LA	50/1/1	10	99	7.2	7.9	1.22	-
2	L-LA	50/1/2	5	99	3.7	3.6	1.16	>0.99
3	L-LA	100/1/2	10	98	7.2	6.7	1.12	>0.99
4	L-LA	200/1/2	20	98	14.2	13.8	1.13	>0.99
5	L-LA	300/1/2	40	97	21.5	18.3	1.11	>0.99
6	L-LA	(200+200)/1/2	25/40	99/99	14.4/28.7	13.1/29.5	1.13/1.33	>0.99
7	D-LA	50/1/2	5	99	3.7	3.8	1.16	>0.99
8	D-LA	100/1/2	10	99	7.2	8.3	1.11	>0.99
9	D-LA	200/1/2	25	99	14.4	14.9	1.10	>0.99
10	D-LA	300/1/2	40	98	21.5	21.4	1.08	>0.99
11	D-LA+L-LA	(200+200)/1/2	25/40	99/99	14.4/28.7	14.8/32.7	1.12/1.32	>0.99

^a Conditions: [LA] = 1.0 mol/L, in DCM at room temperature; ^b Monomer conversions were determined by ¹H-NMR spectroscopy; ^c $M_{n,calcd} = ([LA]_0/[OH]_0) \times 144.14 \times \text{Conv.} (\%) + M_{n,BnOH} (108.14)$; ^d Apparent number-average molar mass ($M_{n,GPC}$) and dispersity (\bar{D}) values were determined by GPC in THF using polystyrene standards for calibration, and corrected using the factor 0.58 for polylactide; ^e Determined by homonuclear decoupled ¹H-NMR spectroscopy.

为了进一步探究聚合特性,将单体L-LA与引发剂的比值从50/2增加到100/2、200/2和300/2,所有的聚合反应均能高效地进行(表1, entries 3~5),300 mmol的单体在40 min内可转化为聚合物,分子量分布为1.11,规整度 $P_m > 0.99$,无消旋化副反应发生.为了更好地了解聚合过程,进行了动力学监测实验,观察到单体的 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 和反应时间之间的一级动力学特征(图1(a)).图1(b)显示,聚合物分子量与转化率之间呈现线性相关,且保持较窄的分子量分布($\bar{D} = 1.1\sim 1.2$),说明聚合过程是可控的.同时,分子量随聚合度DP线性增加(图1(c)),这是活性聚合的特征.为了进一步探究活性聚合特征,进行了链延伸实验(entry 6,图1(d)).当200 mmol的L-LA完成ROP后,将相同摩尔量的L-LA加入聚合体系中继续反应,反应的转化率达到99%,分子量从13.1 kDa增加到29.5 kDa,并且观察到高 P_m (0.99),这意味着聚合反应展示出活性聚合的特性.

同时,Zn(HMDS)₂催化剂对D-LA单体也能实现相应的可控聚合(entries 7~10),说明催化剂是非手性催化剂,不会受手性单体构型变化的影响.对于制备的PLA的微观结构,如图1(e)和1(f)所示,进行了同核去耦¹H-NMR分析.结果表明 $P_m > 0.99$,在核磁上可以看到明显的链末端是一个苯甲醇引发的,是由羟基封端的一个聚乳酸结构,它的比例跟设计的聚合物也相吻合.此外,设计了两嵌段PLA的合成,用以探究2种单体的立构复合现象.先加入200 mmol的D-LA,聚合完成后再加入200 mmol L-LA,测得聚合物的分子量与理论值比较接近(entry 11),得到的高规整两嵌段共聚物PDLA-*b*-PLLA聚合物的分子量高达32.7 kDa.

2.2 热学性能

接下来探究一系列聚乳酸的热学性能.采用DSC分析聚合物的热性能,结果如表2所示(相关DSC谱图见支持信息图S16~S24).首先对由BnOH为1.0 mmol时制备的聚乳酸进行DSC测试

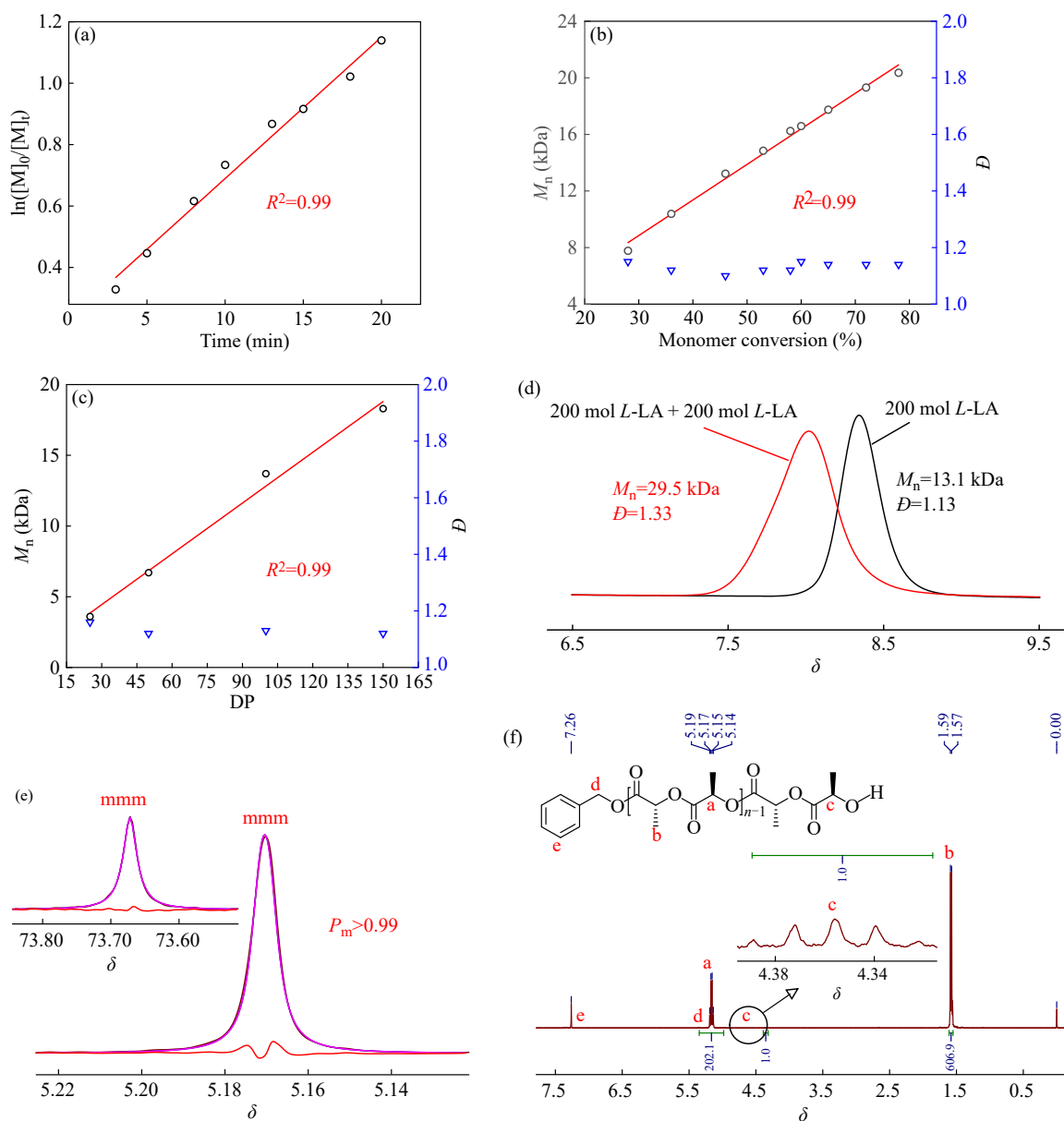


Fig. 1 (a) Kinetic curve of ring-opening polymerization of L-LA; (b) Plot of monomer conversion versus M_n and \bar{D} at DP=150; (c) Plot of DP versus M_n and \bar{D} ; (d) GPC traces for the chain extension of PLLA (entry 6); (e) Homonuclear-decoupled $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polylactide at room temperature; (f) $^1\text{H-NMR}$ analysis of the microstructure of PLA.

(表2, entry 1), 仅第一圈降温过程出现结晶温度 T_c , 第二圈无结晶温度, 说明聚合物规整性不高, 没有形成更稳定的结晶结构, 结晶性能差. 然后对由 BnOH 为 2.0 mmol 时得到的高规整度聚乳酸进行 DSC 测试(表2, entry 2), 可以看到第一圈降温过程和第二圈升温过程均出现明显的冷结晶峰.

另外, 聚合度 DP 与玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)之间存在一定的关系(表2, entries 2~5; 图2(a)). T_g 随聚合度 DP 的增大而发生变化, 显示出存在临界值约 55 °C; 随着聚合度的

增大, 聚合物的 T_m 逐渐提高, 然而并非呈线性增长, 而是变化趋势逐渐缓慢趋向稳定. 图2(b) 为不同聚合度 PDLA 的第一圈降温曲线(表2, entries 6~8), 可以看到, 随着聚合度增大, 冷结晶温度 T_c 从 88.4 °C 提高至 95.2 °C, 放热峰面积 (ΔH_c) 从 17.1 J/g 增加到 45.6 J/g, 说明 PDLA 结晶度随着 DP 的增大而增大, 结晶性能越好. 图2(c) 是 PDLA 聚合物第二圈升温曲线, 随着 DP 增大, 熔融温度 T_m 从 151.9 °C 提高到 179.2 °C, 熔融峰面积逐渐增大, 聚合物的稳定性越强. 此外, 对制备的高分子量两嵌段聚合物 PDLA-*b*-PLLA

Table 2 DSC results of polylactide.

Entry	Polymer	[M] ₀ /[Zn] ₀ /[I] ₀	$M_{n, \text{GPC}}^a$ (kDa)	D^a	T_g^b (°C)	T_c^b (°C)		ΔH_c^b (J/g)		T_m^b (°C)		ΔH_m^b (J/g)	
						1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd
						cool	heat	cool	heat	heat	heat	heat	heat
1	PLLA	50/1/1	7.9	1.22	49.4	114.0	n.d.	43.2	n.d.	160.8	157.9	-58.0	-50.1
2	PLLA	50/1/2	3.6	1.16	43.1	101.4	92.5	19.6	9.8	151.9	146.9	-45.5	-35.9
3	PLLA	100/1/2	6.7	1.12	54.8	89.2	88.3	26.1	11.3	165.5	160.4	-70.1	-50.6
4	PLLA	300/1/2	18.3	1.11	53.6	99.1	93.0	42.7	3.7	176.3	171.4	-68.5	-56.3
5	PLLA	(200+200)/1/2	29.5	1.33	54.9	96.0	95.2	26.0	13.3	179.2	173.4	-62.1	-55.0
6	PDLA	50/1/2	3.8	1.16	43.0	88.4	88.2	17.1	16.6	158.7	150.3	-59.0	-43.1
7	PDLA	100/1/2	8.3	1.11	46.7	90.2	113.2	32.3	3.2	158.7	157.5	-61.3	-53.8
8	PDLA	200/1/2	14.9	1.10	49.6	95.2	n.d.	45.6	n.d.	161.1	164.6	-57.9	-56.6
9	PDLA- <i>b</i> - PLLA	(200+200)/1/2	32.7	1.32	45.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	219.1	n.d.	n.d.	n.d.

^a Apparent number-average molar mass ($M_{n, \text{GPC}}$) and dispersity (D) values were determined by GPC in THF using polystyrene standards for calibration, and corrected using the factor 0.58 for polylactide; ^b Determined by differential scanning calorimetry (DSC) analysis.

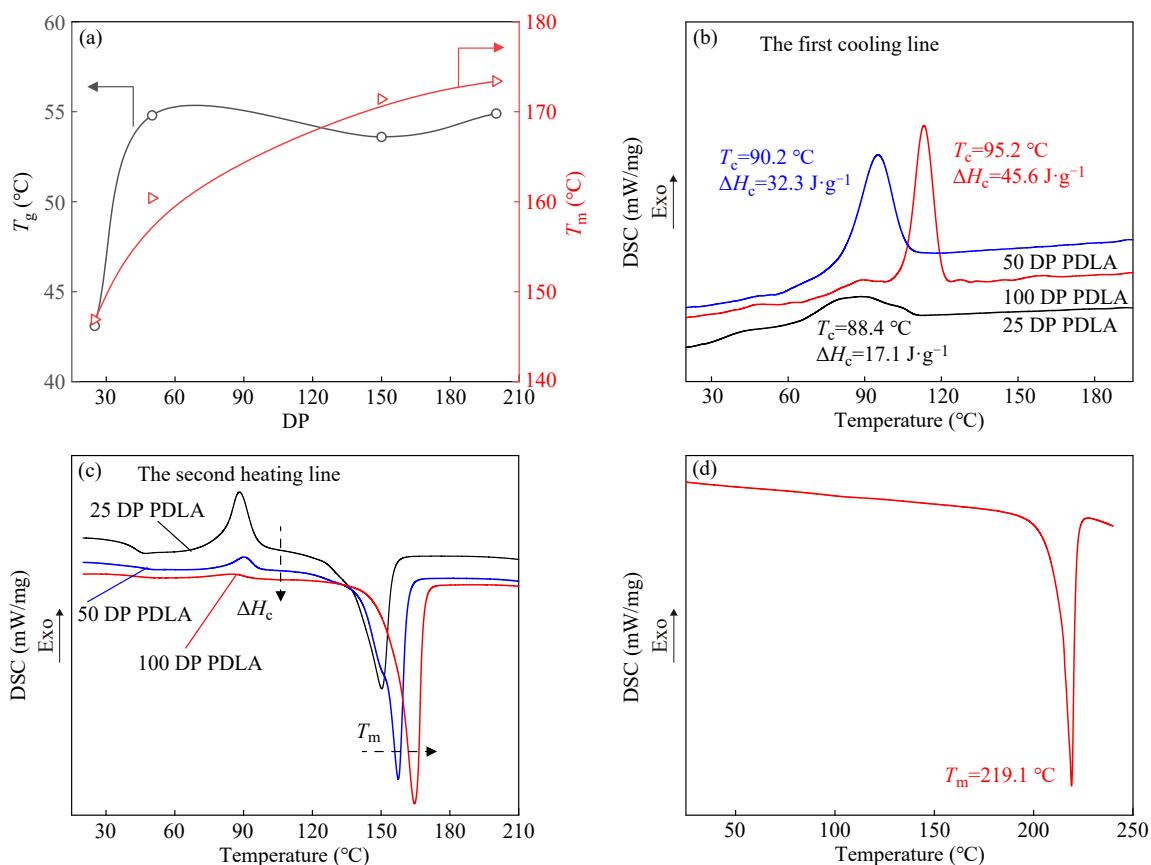


Fig. 2 (a) The relationship curves between DP, T_g , and T_m ; (b) DSC curves of PDLA in the first cooling process; (c) DSC curves of PDLA in the second heating process; (d) DSC curve of PDLA-*b*-PLLA in the first heating process.

测试DSC发现, 相较于相同聚合度的等规PLLA, 其 T_g 由 54.9°C 降至 45.6°C , T_m 由 179.2°C 升高至 219.2°C (表2, entry 9, 图2(d)), 表现出立构复合物优异的热性质, 拓宽了PLA的使用范围.

3 结论

研究了 $\text{Zn}(\text{HMDS})_2$ 催化剂对于 *L*-LA 和 *D*-LA 的开环聚合过程, 以及对所得聚合物的热性

能分析. 实验结果表明, 此催化剂对丙交酯的聚合高度可控, 可得到高分子量的 PLLA ($M_n = 29.5$ kDa), 而且规整度 $P_m > 0.99$. 通过分段加 L-LA 单体聚合验证了活性可控聚合的特性. 对制备的 PLA 用 DSC 法探究了它们的热性能. 结果显示, 聚合度 DP 从 25 增至 200 时, 冷结晶温度 T_c 从 88.4 °C 到 95.2 °C, T_m 从 151.9 °C 提高到 179.2 °C,

聚合物均有良好的结晶结构. 同时, 制备了分子量高达 32.7 kDa 的两嵌段共聚物 PDLA-*b*-PLLA, 相较于同聚合度的等规 PLLA, 其 T_g 由 54.9 °C 降至 45.6 °C, T_m 由 179.2 °C 升高至 219.2 °C, 表现出立构复合的性质. 本研究采用 Zn(HMDS)₂ 这种结构简单且低毒性催化剂可得到高规整度聚乳酸, 为其在医学领域的应用提供了发展潜力.

REFERENCES

- 1 Li, C. J.; Wang, L. Y.; Yan, Q.; Liu, F. S.; Shen, Y.; Li, Z. B. Rapid and controlled polymerization of bio-sourced δ -caprolactone toward fully recyclable polyesters and thermoplastic elastomers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(16), e202201407.
- 2 Anastas, P. T. Beyond reductionist thinking in chemistry for sustainability. *Trends Chem.*, **2019**, 1(2), 145–148.
- 3 Tang, X. Y.; Chen, E. Y. X. Toward infinitely recyclable plastics derived from renewable cyclic esters. *Chem*, **2019**, 5(2), 284–312.
- 4 陈学思, 陈国强, 陶友华, 王玉忠, 吕小兵, 张立群, 朱锦, 张军, 王献红. 生态环境高分子的研究进展. *高分子学报*, **2019**, 50(10), 1068–1082.
- 5 安泽胜, 陈昶乐, 何军坡, 洪春雁, 李志波, 李子臣, 刘超, 吕小兵, 秦安军, 曲程科, 唐本忠, 陶友华, 宛新华, 王国伟, 王佳, 郑轲, 邹文凯. 中国高分子合成化学的研究与发展动态. *高分子学报*, **2019**, 50(10), 1083–1132.
- 6 Zhu, J. B.; Watson, E. M.; Tang, J.; Chen, E. Y. X. A synthetic polymer system with repeatable chemical recyclability. *Science*, **2018**, 360(6387), 398–403.
- 7 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(09), 1057–1071.
- 8 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.
- 9 González, D. M.; Cruz, N. B.; Hernández, L. A.; Oyarce, J.; Benavente, R.; Manzur, C. Bis- β -(diketonates) Zn(II) complexes substituted with thiophene: electropolymerization, homogeneous and heterogeneous catalysis for ring opening polymerization of lactide. *J. Polym. Sci.*, **2020**, 58(4), 557–567.
- 10 Guo, X. H.; Xu, G. Q.; Yang, R. L.; Wang, Q. G. Specific discrimination polymerization for highly isotactic polyesters synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(13), 9084–9095.
- 11 Wang, X. Q.; Huang, Y.; Xie, X. Y.; Liu, Y.; Huo, Z. Y.; Lin, M.; Xin, H. L.; Tong, R. Bayesian-optimization-assisted discovery of stereoselective aluminum complexes for ring-opening polymerization of racemic lactide. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 3647.
- 12 Li, G. J.; Du, P.; Xu, G. Q.; Guo, X. H.; Wang, Q. G. Asymmetric kinetic resolution polymerization of racemic lactide mediated by axial-chiral thiourea/phosphazene binary organocatalyst. *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30(53), e202402201.
- 13 Yao, C. H.; Yang, Y.; Xu, S. A.; Ma, H. Y. Potassium complexes supported by monoanionic tetradentate amino-phenolate ligands: synthesis, structure and catalysis in the ring-opening polymerization of rac-lactide. *Dalton Trans.*, **2017**, 46(18), 6087–6097.
- 14 Buchard, A.; Chuck, C. J.; Davidson, M. G.; Gobius du Sart, G.; Jones, M. D.; McCormick, S. N.; Russell, A. D. A highly active and selective Zirconium-based catalyst system for the industrial production of poly(lactic acid). *ACS Catal.*, **2023**, 13(4), 2681–2695.
- 15 Zhao, W. C.; Cui, F. C.; He, J. H.; Zhang, Y. T.; Chen, E. Y. X. Oscillatory adaptive catalysis: intramolecular chain shuttling regulated by stereo-autocorrection in stereoselective polymerization of lactide. *Chem*, **2024**, 10(11), 3396–3409.
- 16 Wu, W. H.; Zhai, H. J.; Wu, K. T.; Wang, X.; Rao, W. H.; Ding, J. D.; Yu, L. Cheap organocatalyst diphenyl phosphate for efficient chemical recycling of poly(lactic acid), other polyesters and polycarbonates. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 480, 148131.
- 17 Wang, Y.; Zhao, W.; Liu, X. L.; Cui, D. M.; Chen, E. Y. X. Ligand-free magnesium catalyst system: immortal polymerization of l-lactide with high catalyst efficiency and structure of active intermediates. *Macromolecules*, **2012**, 45(17), 6957–6965.
- 18 Xu, G. Q.; Wang, Q. G. Chemically recyclable polymer materials: polymerization and depolymerization cycles. *Green Chem.*, **2022**, 24(6), 2321–2346.

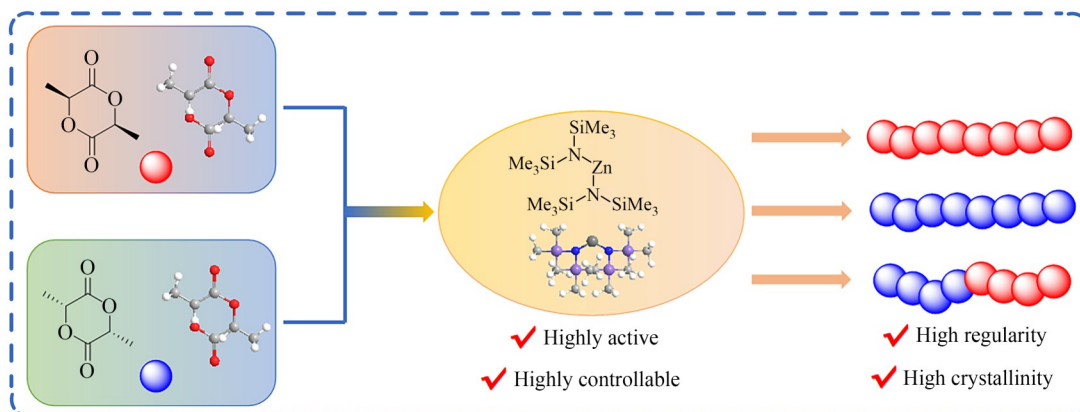
- 19 Luo, Z. X.; Tian, G. Q.; Chen, S. C.; Wu, G.; Wang, Y. Z. Solvent-free one-pot recycling of polylactide to usable polymers and their closed-loop recyclability. *Macromolecules*, **2024**, 57(14), 6828–6837.
- 20 Yang, R. L.; Xu, G. Q.; Lv, C. D.; Dong, B. Z.; Zhou, L.; Wang, Q. G. Zn(HMDS)₂ as a versatile transesterification catalyst for polyesters synthesis and degradation toward a circular materials economy approach. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8(50), 18347–18353.
- 21 Yang, R. L.; Xu, G. Q.; Dong, B. Z.; Guo, X. H.; Wang, Q. G. Selective, sequential, and “one-pot” depolymerization strategies for chemical recycling of commercial plastics and mixed plastics. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10(30), 9860–9871.
- 22 Wang, Y. Z.; Yang, R. L.; Xu, G. Q.; Guo, X. H.; Dong, B. Z.; Zhang, Q. F.; Li, R.; Wang, Q. G. Zn-catalyzed coordination-insertion depolymerization strategy of poly(3-hydroxybutyrate) under bulk conditions. *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, 214, 110413.

Research Article

Ring-Opening Polymerization of Lactide with Zn(HMDS)₂ Catalyst

Xue-mei Yang^{1,2,3}, Xuan-hua Guo^{1,2,4*}, Xiao-zhi He^{3*}, Guang-qiang Xu^{1,2,4}, Qing-gang Wang^{1,2,4}
 (¹Key Laboratory of Photoelectric Conversion and Utilization of Solar Energy, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101)
 (²Shandong Energy Institute, Qingdao 266101)
 (³Department of Chemistry, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819)
 (⁴Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract As a new catalyst with simple structure, no ligands and low toxicity, bis(trimethylsilyl) amine zinc [Zn(HMDS)₂] has been used for ring-opening polymerization of lactide, which is of great scientific significance to expand its application in the biological field. In this work, the ring-opening polymerization of lactide *L*-LA and *D*-LA catalyzed by Zn(HMDS)₂ was investigated, and the polymerization activity, controllability, crystallization, and the thermal properties of the polymer were discussed. The results showed that the Zn(HMDS)₂/BnOH catalytic system could achieve highly efficient and controllable ROP of lactide monomer, and the obtained polymers maintain high stereo-regularity with P_m greater than 0.99. The thermal properties of the polymer were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC). It was found that the cold crystallization temperature (T_c), glass transition temperature (T_g) and melting temperature (T_m) changed regularly with the increase of polymerization degree.



Keywords Polylactide, Zn(HMDS)₂, Ring-opening polymerization

* Corresponding authors: Xuan-hua Guo, E-mail: guoxh@qibebt.ac.cn
 Xiao-zhi He, E-mail: hexiaozhi@mail.neu.cn