

## 新型功能性环状聚( $\epsilon$ -己内酯-co- $\alpha$ -氯代- $\epsilon$ -己内酯)的合成\*

高 超 刘 超 姚军善 张勇林 雷良才 李海英\*\*

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院 抚顺 113001)

**摘 要** 借助活性开环聚合反应和紫外光辐照下的分子内交联反应合成新型功能性环状聚( $\epsilon$ -己内酯-co- $\alpha$ -氯代- $\epsilon$ -己内酯)( $cP(\epsilon CLco\alpha Cl\epsilon CL)$ )。首先,利用 Baeyer-Villiger 氧化法将  $\alpha$ -氯代环己酮在间氯过氧苯甲酸(mCPBA)的作用下制得功能性单体  $\alpha$ -氯代- $\epsilon$ -己内酯( $\alpha Cl\epsilon CL$ )。然后,功能性单体  $\alpha Cl\epsilon CL$  和  $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon CL$ ) 在环状引发剂 2,2-二丁基-2-锡-1,3-二氧环庚烷(DSDOP)的作用下,进行活性开环聚合反应获得活性环状无规共聚酯(LCP( $\epsilon CLco\alpha Cl\epsilon CL$ ))前体,该前体的分子量可以通过改变单体与引发剂的摩尔配比来控制。当单体完全转化后,该活性环状前体再引发反应性单体  $\alpha$ -(1-丙烯酰氧乙基)- $\epsilon$ -己内酯( $\alpha AE\epsilon CL$ ) 进行嵌段聚合反应,合成了在活性中心附近带有不饱和和双键的功能性环状共聚酯,即活性环状聚( $\epsilon$ -己内酯-co- $\alpha$ -氯代- $\epsilon$ -己内酯)-*b*-( $\alpha$ -(1-丙烯酰氧乙基)- $\epsilon$ -己内酯)。最后该活性环状共聚酯在紫外光辐照下,反应性单体单元中的双键发生分子内交联反应,制得稳定的不含有机锡的新型功能性环状无规共聚酯  $cP(\epsilon CLco\alpha Cl\epsilon CL)$  ( $M_{n,NMR} = 32400$ )。采用 SEC, NMR 以及 DSC 等技术对聚合物的结构和性能进行表征, SEC 和黏度表征结果显示新型功能性  $cP(\epsilon CLco\alpha Cl\epsilon CL)$  与分子量相同的线型共聚酯相比具有较小的动态力学体积, DSC 表征结果显示共聚酯环化的结果使其熔点和结晶度下降。该方法的突出特点是能够高效地合成具有高分子量的环状聚合物。

**关键词** 活性开环聚合反应, 功能性环状无规共聚酯, 环状聚( $\epsilon$ -己内酯-co- $\alpha$ -氯代- $\epsilon$ -己内酯), 分子内交联反应

合成具有精确分子结构参数的功能性环状高分子,有助于深入了解聚合物结构与性能之间的关系,更有助于拓展新的研究和应用领域。将线型大分子的两端连接起来形成环状大分子,这看起来是一个较小的概念上的变化,却可改变大分子链段构象自由度及分子尺寸,从而使环状高分子与其分子结构参数相同的线型高分子相比,其性能有明显的不同,诸如较低的本征黏度、较小的动态力学半径、较高的玻璃化转变温度、较低的结晶性、增强的荧光光谱特性、特殊的有序/无序转变过程以及较长的半衰期等等<sup>[1-3]</sup>。

文献报道的环状聚合物的合成方法可以分为两种,其一是从线型前体合成环状高分子;其二是从环状活性前体合成环状高分子。

从线型前体合成环状高分子的方法又可以归纳为两种方法,即双分子环化法和单分子环化法。

前者是利用双反应性端基相同的线型前体与功能性小分子偶合剂反应来合成环状高分子<sup>[4-6]</sup>。Hocker 研究小组用萘钠双阴离子引发单体苯乙烯聚合后,用对二溴甲基苯将活性端基环化合成了环状聚苯乙烯<sup>[7]</sup>。Tezuka 研究小组以四氢吡喃为单体经阳离子聚合反应制得双阳离子封端的活性线型前体,然后将其与双阴离子偶合剂通过静电自组装-共价键稳定的方法,获得环状聚四氢吡喃<sup>[8-10]</sup>。单分子环化法则是先合成一个具有不同双端基的线型聚合物前体,这两个互不相同的反应性端基至少在催化剂的作用下可以相互反应,从而合成环状高分子。Deffieux 研究小组首先利用单分子环化法合成了环状聚(2-氯乙基乙烯基醚),即单体 2-氯乙基乙烯基醚在带有端双键的阳离子引发剂作用下进行聚合反应,制得双端基不同的线型前体,然后在催化剂  $SnCl_4$  的作用下,

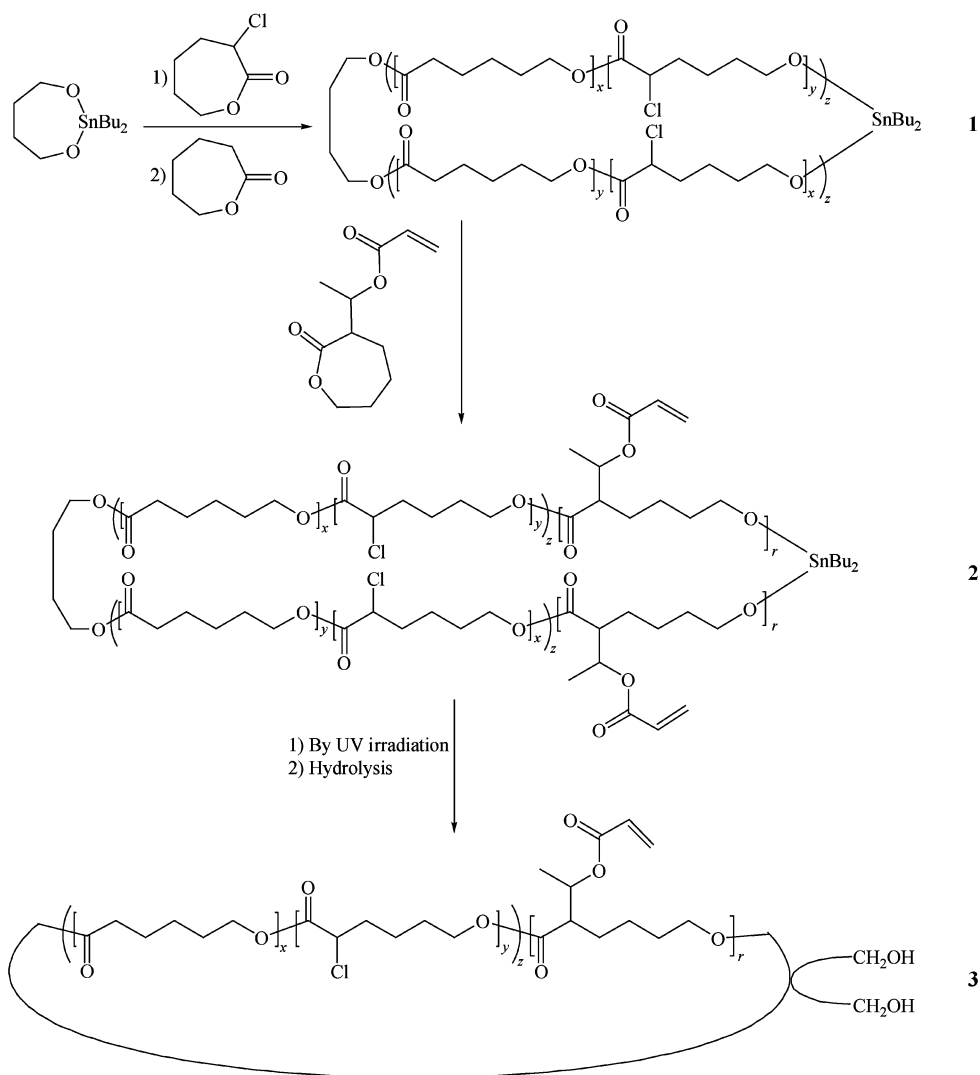
\* 2013-03-22 收稿, 2013-07-01 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20974042)资助项目。

\*\* 通讯联系人, E-mail: haiying.li@hotmail.com

该前体的两端基之间发生加成反应来达到环化大分子的目的<sup>[11]</sup>. Grayson 等借助带有炔端基的引发剂经 ATRP 反应, 获得带有不同双端基(乙炔基和叠氮基)的线型聚苯乙烯, 利用高效的 Huisgen's [3 + 2] 环加成反应制得环状聚苯乙烯<sup>[12,13]</sup>. Liu 等运用高选择性的“click”环化反应与可控自由基聚合相结合的方法合成了环状聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)<sup>[14]</sup>. Li 等将 ATRP 技术与“click”反应结合起来合成了具有两亲功能的环状聚苯乙烯接枝 PEO<sup>[15]</sup>. Zhu 等借助 ATRP 反应合成了带有咪唑侧基的聚苯乙烯, 并运用“click”反应进行环化, 获得具有荧光增强特性的环状聚合物<sup>[16]</sup>. 陈磊燕等借助活性开环聚合反应和高效双键易位闭环反应(RCMR)合成环状聚  $\epsilon$ -己内酯<sup>[17]</sup>. 以上两种方法, 即双分子环化法和单分子环化法, 共同的特点是环化反应必需在超稀环境

中进行, 环化的效率取决于线型前体的分子量大小、环化反应的溶液浓度以及用于环化的反应性端基的活性, 其缺点是难于合成具有较高分子量的环状大分子.

从环状活性前体合成环状高分子的优点是可获得高纯度, 高分子量的环状大分子. Grubbs 等率先在“Science”上发表了先驱性的研究工作, 即利用环状引发剂使环辛烯发生双键易位开环聚合反应, 再借助分子内链转移反应获得聚辛烯环状大分子<sup>[18]</sup>. Pan 研究小组由丙烯酸甲酯在环状双硫酯引发剂的作用下, 通过  $\gamma$  射线在低温下辐照进行可控自由基聚合, 然后借助分子内链终止反应进行环化获得了环状聚丙烯酸甲酯及其嵌段聚合物<sup>[19]</sup>. Jérôme 等在含有锡醇盐结构的环状引发剂的作用下合成了活性环状聚酯, 并通过不饱和双键在紫外光的照射下, 发生分子内交联反应获



Scheme 1 The strategy for the synthesis of macrocyclic poly( $\epsilon$ CL-co- $\alpha$ CL $\epsilon$ CL)

得稳定的环状聚酯( $\epsilon$ -己内酯)<sup>[20-22]</sup>. Liu 等运用高选择性的“click”环化反应与分子自组装相结合的方法合成了环状聚甲基丙烯酸齐聚乙二醇酯嵌段共聚物<sup>[23]</sup>. Kricheldorf 和 Li 利用螺环状的有机锡作为引发剂,结合活性开环聚合反应和紫外光分子内交联反应获得了双环状聚( $\epsilon$ -己内酯)<sup>[24]</sup>. 李二平等先合成环状聚  $\epsilon$ -己内酯活性大分子引发剂(LCPCLI),再由 LCPCLI 引发 L-丙交酯(LLA)进行活性开环聚合,获得环状聚  $\epsilon$ -己内酯接枝聚 L-乳酸(cPCL-*g*-PLLA)<sup>[25]</sup>.

本工作借助活性开环聚合反应和紫外光照射下的分子内交联反应合成新型功能性环状聚( $\epsilon$ -己内酯-*co*- $\alpha$ -氯代- $\epsilon$ -己内酯)(cP( $\epsilon$ CL*co*- $\alpha$ CL $\epsilon$ CL)). 功能性单体  $\alpha$ CL $\epsilon$ CL 和  $\epsilon$ -CL 在环状引发剂 DSDOP 的作用下,进行活性开环聚合反应获得活性环状无规共聚酯 LCP( $\epsilon$ CL*co* $\alpha$ CL $\epsilon$ CL)前体. 该活性环状前体再引发反应性单体  $\alpha$ AE $\epsilon$ CL 进行嵌段聚合反应,合成了在活性中心附近带有不饱和和双键的环状嵌段共聚酯,即活性环状聚( $\epsilon$ -己内酯-*co*- $\alpha$ -氯代- $\epsilon$ -己内酯)-*b*-( $\alpha$ -(1-丙烯酰氧乙基)- $\epsilon$ -己内酯). 然后该环状嵌段共聚酯在紫外光照射下,反应性单体中的双键发生分子内交联反应制得稳定的不含锡氧键的新型功能性环状无规共聚酯 cP( $\epsilon$ CL*co* $\alpha$ CL $\epsilon$ CL), 功能性单体  $\alpha$ CL $\epsilon$ CL 的引入使环状共聚酯的进一步后修饰成为可能. 采用 SEC, NMR 以及 DSC 等技术对聚合物的结构和性能进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

$\epsilon$ -己内酯(美国 Aldrich 化学公司),使用前经氯化钙干燥 48 h 后减压蒸馏提纯;氯代环己酮与间氯过氧苯甲酸(*m*CPBA),均购于美国 Aldrich 化学公司;2,2-二丁基-2-锡-1,3-二氧环庚(DSDOP)采用文献[26]报道的方法合成;甲苯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)在金属钠/二苯甲酮回流至深蓝色,在氮气保护下蒸馏后使用;正己烷,二氯甲烷,乙酸乙酯,庚烷,无水硫酸镁,碳酸氢钠,氯化钠,硫代硫酸钠购置于国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 测试方法

体积排阻色谱(SEC)采用 Hewlette-Packard 1090 型液相色谱仪. 以 THF 为溶剂,温度为 40 °C,流速为 1.0 mL/min,检测器为 Hewlette-

Packard1073 折光指数检测仪,色谱柱为 styregel 柱(four columns PL gel 5  $\mu$ m,孔径为  $10^4$ ,  $10^3$ ,  $10^2$  和  $10^1$  nm),以聚苯乙烯作为标样.<sup>1</sup>H-和<sup>13</sup>C-NMR 谱采用 Bruker AN 400 仪器测定,以 CDCl<sub>3</sub> 为溶剂,测量温度为 25 °C. 示差扫描热量(DSC)分析采用示差扫描热量仪(TA-2010,钢校准),样品的升温速率为 10 K/min,温度测试范围为 -90 ~ 200 °C. 采用乌氏黏度计在 25 °C 恒温下测试溶解在甲苯中样品的黏度.

### 1.3 合成方法

#### 1.3.1 $\alpha$ CL $\epsilon$ CL 的合成

在一个干燥的圆底烧瓶中,加入  $\alpha$ -氯代环己酮(0.1 mol)和 120 mL 二氯甲烷,搅拌下缓慢加入间氯过苯甲酸(0.16 mol),于室温下反应 12 h 后,过滤,并用 15 mL 二氯甲烷洗涤固体 3 次. 将有机相置于分液漏斗中,分别用饱和硫代硫酸钠(1  $\times$  100 mL)、饱和碳酸氢钠(3  $\times$  100 mL)、饱和氯化钠溶液(1  $\times$  100 mL)和去离子水(2  $\times$  100 mL)洗涤,经无水硫酸镁干燥后,旋转蒸发以 H 溶剂. 所得粗产品用硅胶柱色谱进行分离,洗脱液为己烷/乙酸乙酯(9:1,体积比),收集  $R_f$  为 0.34 的组份,收率 85%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 4.75 ~ 4.70 (1H, m, —OC $\underline{H}_2$ ), 和 4.48 ~ 4.42 (1H, m, —OC $\underline{H}_2$ ), 4.18 ~ 4.12 (1H, m, —COCH $\underline{Cl}$ ), 2.15 ~ 1.90 (3H, m, —OCH $\underline{2}$ CH $\underline{2}$ CH $\underline{2}$ CH $\underline{2}$ ), 1.84 ~ 1.65 (3H, m, —OCH $\underline{2}$ CH $\underline{2}$ CH $\underline{2}$ CH $\underline{2}$ ).

#### 1.3.2 无规共聚酯 cP( $\epsilon$ CL*co* $\alpha$ CL $\epsilon$ CL)的合成

在氮气保护下,取 0.5 g 的  $\alpha$ CL $\epsilon$ CL (3.36 mmol) 和 2 mL 的  $\epsilon$ -CL (18.89 mmol) 溶于 6.5 mL 的干燥甲苯中,加入 3 mL 环状引发剂 DSDOP (0.09 mmol) 的甲苯溶液,搅拌下于 40 °C 反应 2 h 后,取样 2 mL,水解(醋酸/甲苯溶液,1 mol L<sup>-1</sup>)后在庚烷中沉淀、过滤并在真空下干燥,得到线型无规共聚酯 P( $\epsilon$ CL*co* $\alpha$ CL $\epsilon$ CL)用于表征. 将 3 mL  $\alpha$ -(1-丙烯酰氧乙基)- $\epsilon$ -己内酯(0.25 g, 1.2 mmol) 的甲苯溶液加入反应体系中,于 60 °C 反应 2 h 后,取样 3 mL,经水解、沉淀、过滤并干燥,获得线型聚( $\epsilon$ -己内酯-*co*- $\alpha$ -氯代- $\epsilon$ -己内酯)-*b*-( $\alpha$ -(1-丙烯酰氧乙基)- $\epsilon$ -己内酯)用于表征. 将反应体系冷却至室温,向其中加入 3 mL 二苯甲酮(2.4 mg, 12.9  $\mu$ mol)的甲苯溶液以及 200 mL 甲苯后,将其置于紫外光(350 nm ~ 420 nm, 1000 W)下照射 120 min 后,旋转蒸发 H 大部分溶

剂. 加入少量乙酸的甲苯溶液 ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) 水解后, 将聚合物在冷庚烷中沉淀, 过滤并在真空下干燥, 得环状无规共聚酯  $cP(\varepsilon\text{CLco}\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL})$ , 收率 95%.

## 2 结果与讨论

如示意图 1 所示, 首先  $\varepsilon\text{-CL}$  与功能性单体  $\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL}$  ( $f_{\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL}} = 0.15$ ) 在环状引发剂 DSDOP 的作用下, 于  $40^\circ\text{C}$  在甲苯溶液中发生活性开环聚合反应, 实际上是一个环扩张过程, 因为 DSDOP 含有双锡氧键, 可以引发内酯类或交酯类单体聚合, 是一个双活性引发剂. 随着单体的不断插入, 该活性环状反应链的分子量随之增加, 用  $^1\text{H-NMR}$  跟踪聚合反应过程, 结果显示反应 2 h 后, 混合单体

完全转化, 得到活性环状无规共聚酯 (LCP- $(\varepsilon\text{CLco}\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL})$ ) 前体. 然后, 向体系中加入反应性单体  $\alpha\text{AE}\varepsilon\text{CL}$  ( $\text{DP}_{\alpha\text{AE}\varepsilon\text{CL}, \text{th}} = 16$ ) 进行嵌段聚合反应, 合成了在活性中心附近带有不饱和双键的功能性环状共聚酯 LCP- $(\varepsilon\text{CLco}\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL})$ - $b$ - $(\alpha\text{AE}\varepsilon\text{CL})$ . 该环状嵌段共聚酯 (浓度为  $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) 在紫外光的辐射下, 反应性单体中的双键发生分子内交联反应, 获得稳定的不含有双锡氧键的新型功能性环状无规共聚酯  $cP(\varepsilon\text{CLco}\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL})$ . 值得提及的是本合成路线实施环化反应的溶液浓度比传统的由线型前体合成环状高分子的浓度 ( $< 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) 提高了一个数量级.

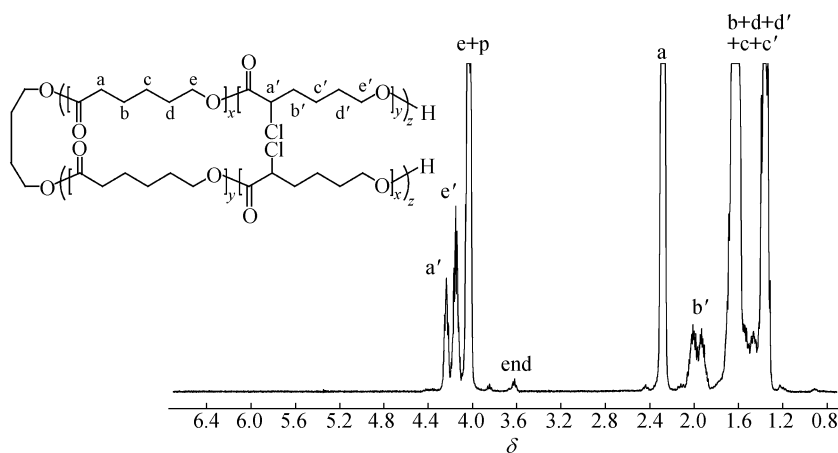


Fig. 1 The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of linear poly( $\varepsilon\text{CL-co-}\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL}$ )

图 1 为活性环状无规共聚酯 (LCP- $(\varepsilon\text{CLco}\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL})$ ) 前体 **1** (示意图 1) 经水解后得到的线型无规共聚酯  $P(\varepsilon\text{CLco}\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL})$  的  $^1\text{H-NMR}$  谱, 图中可以清晰地观察到  $\varepsilon\text{CL}$  结构单元的特征共... , 根据谱中  $\varepsilon\text{CL}$  链节上与羰基相连的氢 ( $-\text{COCH}_2-$ ) 与端基的积分值相比较, 可以计算出聚酯链中  $\varepsilon\text{CL}$  的平均聚合度 ( $\text{DP}_{\varepsilon\text{CL}} = 215$ ). 还可以观察到典型的  $\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL}$  结构单元上的特征质子峰, 位于 4.25 和 4.15 处的共... 分别归属为与氯原子相连的碳原子上的氢 ( $-\text{COCHClCH}_2-$ ) 和与氧原子相连的碳原子上的氢 ( $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 位于 1.85 ~ 2.05 处的共... 归属为在氯原子邻位碳原子上的氢 ( $-\text{COCHClCH}_2-$ ). 根据谱中  $\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL}$  链节上与羰基相连的氢 ( $-\text{COCHClCH}_2-$ ) 与端基的积分值相比较, 可以计算出聚酯链中  $\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL}$  的平均

聚合度 ( $\text{DP}_{\alpha\text{Cl}\varepsilon\text{CL}} = 32.5$ ). 此外,  $^{13}\text{C-NMR}$  谱中在羧基区域位于 170.4 ~ 170.7 和 174.3 ~ 174.6 处都分别观察到了无规共聚的特征. 当功能性活性环状前体 **1** (示意图 1) 与反应性单体  $\alpha\text{AE}\varepsilon\text{CL}$  聚合之后, 得到活性环状共聚酯 **2** (示意图 1), 将链中的有机锡水解后得到线型共聚酯, 其  $^1\text{H-NMR}$  谱如图 2 所示, 与图 1 比较图中清晰可见  $\alpha\text{AE}\varepsilon\text{CL}$  结构单元的特征质子峰, 位于 6.36、6.04 和 5.85 处应该分别归属于丙烯酸酯中双键上的 3 个氢质子, 以及位于 5.13 处归属为与丙烯酰氧基相连的次甲基上的氢. 由谱中  $\alpha\text{AE}\varepsilon\text{CL}$  链节上与丙烯酰氧基相连的次甲基上氢与端基的积分值相比较, 可以计算出共聚酯链中  $\alpha\text{AE}\varepsilon\text{CL}$  的平均聚合度 ( $\text{DP}_{\alpha\text{AE}\varepsilon\text{CL}} = 15.7$ ) 与理论值接近. 说明在活性环状共聚酯 **2** (示意图 1) 大分子链中平均拥有 15.7 个丙烯酸双键结构单元, 这些定域在活性中

心附近的双键在紫外光照射下发生交联反应后的 $^1\text{H-NMR}$ 谱见图3.与图2相比,归属为丙烯酸中双键上的3个氢质子的共振峰强度明显减弱,

积分值计算结果为平均每条链中尚有6个未参与反应的丙烯酸双键,说明每条链中平均有10个不饱和双键在紫外光作用下发生了交联反应.

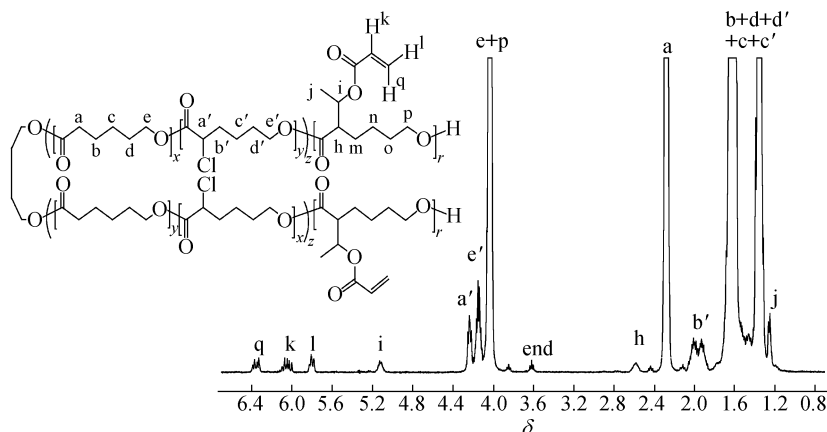


Fig. 2 The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the sample after hydrolysis of tin dialkoxides before UV irradiation

运用 SEC 对紫外光照射前后的样品进行表征如图4所示,结果显示反应前后 SEC 曲线对称且峰形和分布宽度 ( $M_w/M_n = 1.40$ ) 没有改变,所不同的是由于丙烯酸酯中不饱和双键在紫外光作用下发生交联反应后的样品的 SEC 曲线(C),与交联反应前的样品的 SEC 曲线(L)相比较,向保留时间增长的方向位移,即保留时间延长,且交联反应发生的结果使得表观分子量从 28700 下降到 24500,表观分子量的减小表明紫外光照射后大分子的动态力学体积较其前体小,说明在给定的反应条件下,体系中的不饱和双键发生了分子内交联反应,即环化反应而不是分子间扩链副反应,而且当双锡氧键被水解后,功能性环状无规共聚酯依然稳定存在.

由 SEC 图中可以得到  $\langle G \rangle$  值 ( $M_{p,SEC}(\text{cyclic})/M_{p,SEC}(\text{linear})$ ),即分子量相同的环状聚合物与线型聚合物的 SEC 曲线峰值之比,为 0.78,正好解释了 cP( $\epsilon\text{CLco}\alpha\text{CL}\epsilon\text{CL}$ )的动态力学半径较与其分子量相同的线型同系物的动态力学半径小的事实,与文献报道的环状聚合物所具有的特征一致<sup>[2, 24]</sup>.此外,另一个成功环化该共聚酯的佐证来自特性黏数的表征结果,即环状共聚酯与分子量相同的线型共聚酯的特性黏数之比,  $g$  值 ( $[\eta]/[\eta]_l$ ) 为 0.68,与 SEC 表征的结果一致,同样支持功能性环状共聚酯 cP( $\epsilon\text{CLco}\alpha\text{CL}\epsilon\text{CL}$ )较其分子量相同的线型无规共聚酯有较小的动态力学体积这一事实,与文献报道的环状大分子所具有的特征相符<sup>[2, 24]</sup>.

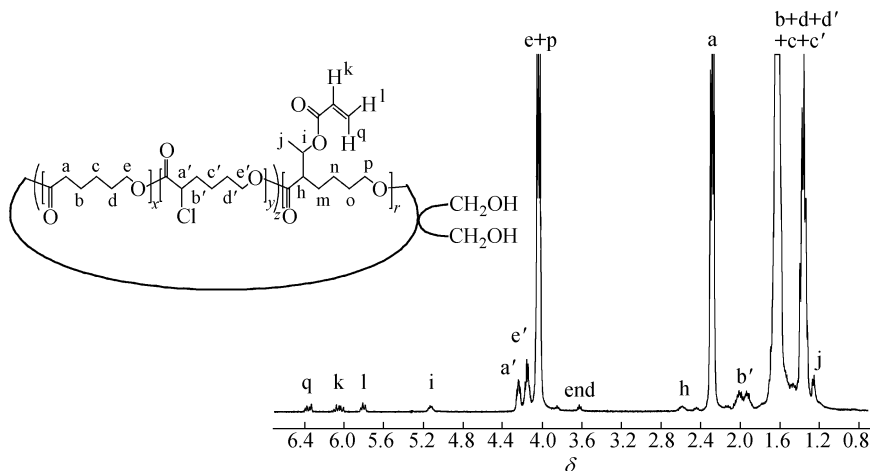


Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the sample after UV irradiation and hydrolysis of tin dialkoxides

**Table 1** Characteristic properties of the linear (L) and cyclic random copolyesters (C)

| Samples          | $M_{n,th}$ | $M_{n,NMR}$ | $M_{n,SEC}$ | $M_w/M_n$ | $F_{CL}$ | $\langle G \rangle^a$ | $[\eta]$<br>( $dL \cdot g^{-1}$ ) | $T_m^b$<br>( $^{\circ}C$ ) | $\Delta H_m^b$<br>( $J/g$ ) | $T_c^c$<br>( $^{\circ}C$ ) | $\Delta H_c^c$<br>( $J/g$ ) |
|------------------|------------|-------------|-------------|-----------|----------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $L_{linear}$     | 32800      | 32500       | 28700       | 1.40      | 0.83     | —                     | 0.381                             | 40.4                       | 32.5                        | 12.0                       | 34.5                        |
| $C_{marocycles}$ | 32800      | 32400       | 24500       | 1.40      | 0.83     | 0.78                  | 0.259                             | 31.0                       | 21.0                        | -10.8                      | 12.5                        |

<sup>a</sup>  $\langle G \rangle = M_{p,SEC}(\text{cyclic})/M_{p,SEC}(\text{linear})$ , where  $M_p$  is the molecular weight at the maximum of the elution peak; <sup>b</sup>  $T_m$  and  $\Delta H_m$  measured during the second heating run at a 10 K/min rate; <sup>c</sup>  $T_m$  and  $\Delta H_c$  measured during the cooling run at a 10 K/min rate.

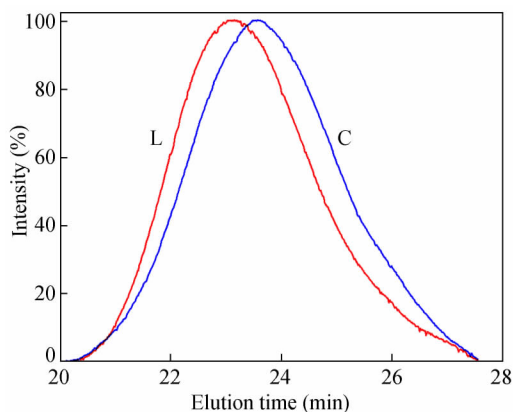


Fig. 4 The SEC curves of the samples before (L) and after (C) UV irradiation

借助 DSC 技术对环化反应前后无规共聚酯表征的结果见表 1, 当功能性单体  $\alpha Cl\epsilon CL$  作为共聚物的组成之一与  $\epsilon CL$  在环状引发剂 DSDOP 的作用下, 进行无规共聚后, 当  $\alpha Cl\epsilon CL$  结构单元在共聚物组成中仅占 0.17 时, 虽然在一定程度上使  $P\epsilon CL$  的结晶程度有所下降, 但是还不足以使得无规共聚酯成为无定形态的共聚物. 无论在环状或者线型无规共聚酯的冷却和第二次加热的曲线上, 均观察到  $P\epsilon CL$  的结晶和熔融相变过程. 在冷却曲线上观察到功能性环状无规共聚酯  $cP(\epsilon CLco\alpha Cl\epsilon CL)$  的结晶峰位于  $-10.8^{\circ}C$ , 结晶焓为  $12.5 J g^{-1}$ , 和与其分子量相同的线型无规共聚酯比较, 结晶温度与结晶焓分别降低了  $22.8 K$  和  $22 J g^{-1}$ , 说明环化的结果同时对结晶程度和结晶速率产生影响. 在加热曲线上观察到环状无规共聚酯  $cP(\epsilon CLco\alpha Cl\epsilon CL)$  的熔融峰位于

$31.0^{\circ}C$ , 熔融焓为  $21.0 J g^{-1}$ , 熔融温度和熔融焓较其相应的线型无规共聚酯分别降低了  $9.4 K$  和  $11.5 J g^{-1}$ , 这可以间接地佐证紫外光照射下分子内交联反应的结果使大分子的链得以环化.

### 3 结论

本文将活性开环聚合反应与紫外光作用下的分子内交联反应相结合来合成具有高分子量的新型功能性环状无规共聚酯  $cP(\epsilon CLco\alpha Cl\epsilon CL)$ . 功能性单体  $\alpha Cl\epsilon CL$  与  $\epsilon CL$  在环状引发剂 DSDOP 的作用下进行活性开环聚合反应, 获得活性环状无规共聚酯 LCP ( $\epsilon CLco\alpha Cl\epsilon CL$ ), 引入适量反应性单体  $\alpha AE\epsilon CL$  后, 合成了在活性中心附近带有不饱和双键的功能性环状共聚酯. 然后, 该活性环状共聚酯在紫外光的辐照下,  $\alpha AE\epsilon CL$  结构单元中的双键发生分子内交联反应, 从而实现了大分子环化的目的. 当活性有机锡氧键被水解之后, 获得稳定的新型功能性环状无规共聚酯  $cP(\epsilon CLco\alpha Cl\epsilon CL)$ . 将其与分子量相同的线型无规共聚酯进行比较, 环状共聚酯具有较小的动态力学体积, 较低的特性黏数. 同时发现环化后的共聚酯结晶速率、结晶度以及熔融温度都有明显的下降. 功能性单体  $\alpha Cl\epsilon CL$  的引入使得环状无规共聚酯的进一步后修饰成为可能, 为最终实现合成具有某种生物活性功能的环状大分子架起了桥梁. 使构建以功能化环状高分子为结构基元的新型超分子结构成为可能, 使聚酯系聚合物具有更广阔的应用前景.

## REFERENCES

- 1 Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Mays J. *Prog Polym Sci*, 2006, 31:1068 ~ 1132
- 2 Roovers J. *Cyclic Polymers*, 2<sup>nd</sup> ed. In: Semlyen J A, ed. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer, 2000. 347 ~ 383
- 3 Endo K. *Adv Polym Sci*, 2008, 217:121 ~ 183
- 4 Gorbunov A A, Skvortsov A M. *Polym Sci USSR*, 1984, 26:2305 ~ 2314
- 5 Boyd L A, Grayson S M. *Chem Soc Rev*, 2009, 38:2202 ~ 2213
- 6 Hadziioannou G, Cotts P M, Brinke G, Han C C, Lutz P, Strazielle C, Rempp P, Kovacs A. *Macromolecules*, 1987, 20:493 ~ 497
- 7 Geiser D, Hocker H. *Polym Bull*, 1980, 2:591 ~ 597
- 8 Oike H, Kobayashi S, Mouri T, Tezuka Y. *Macromolecules*, 2001, 34:2742 ~ 2744
- 9 Adachi K, Tezuka Y. *Macromolecules*, 2006, 39:5585 ~ 5588
- 10 Takuya Y, Yasuyuki T. *Polym Chem*, 2011, 2:1930 ~ 1941
- 11 Schappacher M, Deffieux A. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1991, 12:447 ~ 453
- 12 Laurent B A, Grayson S M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128:4238 ~ 4239
- 13 Hoskins J N, Grayson S M. *Polym Chem*, 2011, 2:289 ~ 299
- 14 Xu J, Ye J, Liu S Y. *Macromolecules*, 2007, 40:9103 ~ 9110
- 15 Dong Y Q, Tong Y Y, Dong B T, Du F Sh, Li Z Ch. *Macromolecules*, 2009, 42:2940 ~ 2948
- 16 Zhu X, Zhou N, Zhang Zh, Sun Ba, Yang Y, Zhu J, Zhu X. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50:6615 ~ 6618
- 17 Chen Leiyuan(陈磊燕), Xu Bolin(徐博林), Li Meng(李蒙), Li Haiying(李海英). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (7):743 ~ 748
- 18 Bielawski C W, Benitez D, Grubbs R H. *Science*, 2002, 297:2041 ~ 2044
- 19 He T, Zheng, G H, Pan C Y. *Macromolecules*, 2003, 36:5960 ~ 5966
- 20 Li H, Debuigne A, Jérôme R, Lecomte P. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45:2264 ~ 2267
- 21 Li H, Riva R, Jérôme R, Lecomte P. *Macromolecules*, 2007, 40:824 ~ 831
- 22 Li H, Riva R, Jérôme R, Lecomte P. *Macromolecules*, 2008, 41:650 ~ 654
- 23 Ge Z S, Zhou Y M, Xu J, Liu H W, Chen D Y, Liu S Y. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:1628 ~ 1629
- 24 Li H, Riva R, Jérôme R, Kricheldorf H R, Lecomte P. *Chem Eur J*, 2008, 14:358 ~ 368
- 25 Li Erli(李二丽), Ba Wenjun(巴文军), Li Meng(李蒙), Xu Jili(徐继立), Li Haiying(李海英). *Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学)*, 2013, 21(1):6 ~ 10
- 26 Kricheldorf H R, Lee S R, Schttenhelm N. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199:273 ~ 282