

三氟化硼-乙醚络合物催化 γ -戊内酯与 ϵ -己内酯开环共聚的研究*

张 萍 吴林波 李伯耿**

(浙江大学化工系高分子工程研究所 聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027)

摘 要 以三氟化硼-乙醚络合物为催化剂,进行了 γ -戊内酯(γ -VL)与 ϵ -己内酯(ϵ -CL)的本体开环共聚的研究.采用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 证实了所得共聚物的结构,并对共聚物的分子量、组成、熔点等进行了表征.结果表明,在一定的条件下,难以均聚的 γ -VL 可与 ϵ -CL 发生共聚反应,从而在共聚物链结构中引入少量的 γ -VL 单元. γ -VL 单元的引入使得共聚物的分子量和熔点下降.由 K-T 法估算出两种单体共聚的竞聚率分别为 $r_{(\epsilon\text{-CL})} = 17.6$, $r_{(\gamma\text{-VL})} = 0.0078$.

关键词 γ -戊内酯, ϵ -己内酯, 脂肪族聚酯, 开环聚合, 竞聚率

聚乳酸及其共聚物、聚己内酯及其共聚物、聚羟基烷酸酯等脂肪族聚酯是一类可生物降解的高分子材料,在日用塑料和生物医用材料领域有着广阔的应用前景^[1].脂肪族聚酯通常有两种合成方法,(1)以羟基酸为单体的缩合聚合法^[2],(2)以内酯或交酯为单体的开环聚合法(ROP)^[3],其中,以开环聚合法最为重要. γ -戊内酯(γ -VL)是一种五元环内酯化合物,可由基于生物质资源的潜在平台化学品——乙酰丙酸经还原、脱水反应制得^[4,5],广泛用于香料、有机中间体、溶剂等领域^[4].由于具有稳定的五元环结构,环张力较小, γ -VL 通常被认为难以进行开环均聚反应^[6],但近年来研究者发现 γ -VL 可与其它内酯单体进行开环共聚反应, Lee 等曾报道在三氟化硼-乙醚络合物催化下 γ -VL 可与 β -丁内酯(β -BL)^[7]、丙交酯^[8]开环共聚; Lin^[9]报道了 γ -VL 与 ϵ -己内酯(ϵ -CL)的水解共缩聚.实现 γ -VL 与其它内酯单体的开环共聚,对扩大内酯单体的来源、调节聚合物性能无疑是有益的.聚己内酯降解时间约为两年,用作生物医用材料时,降解速率过慢;其熔点约为 60°C ,用作体内使用的可降解形状记忆材料的开关链段时,其开关温度(即熔点)偏高,因此有必要对其进行改进.本文采用三氟化硼-乙醚络合物为催化剂,进行 γ -VL 与 ϵ -CL 的开环共聚,期望在聚己内酯(PCL)的大分子链结构中引入少量 γ -VL 结构单元,以便适当调节其熔点和降解速率,更好

地满足体内使用的要求.该聚合体系尚鲜见报道.

1 实验部分

1.1 原料

ϵ -己内酯(ϵ -CL, Acros Co.)、 γ -戊内酯(γ -VL, 招远市林海化工有限公司)用氢化钙干燥两天后减压蒸馏,备用.三氟化硼-乙醚络合物($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 上海化学试剂厂)减压蒸馏提纯.甲苯用金属钠干燥回流后使用.乙醚、氯仿以及正己烷均为分析纯,直接使用.

1.2 共聚物合成

以安瓿瓶为反应器,在无水无氧条件下进行 γ -VL 与 ϵ -CL 的本体开环共聚反应.反应器经反复抽烤处理后,将一定量(总重量 W_0)的共聚单体 γ -VL 和 ϵ -CL 依次用注射器加入,然后在液氮浴下用注射器加入适量的催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.将反应器置于油浴中,在一定的温度下进行聚合反应.反应结束后,将氯仿注入反应器溶解所得聚合物,聚合物溶液用乙醚/正己烷(体积比 = 1:1)进行沉淀,经洗涤过滤后得到的聚合物在 45°C 下真空干燥,称重(W_1)后备用.由称重法求得共聚单体的总转化率 x (式 1).

$$x = W_1 / W_0 \quad (1)$$

1.3 共聚物表征

共聚物以四氢呋喃为溶剂,在 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 下用乌氏粘度计测量聚合物溶液(浓度范围 0.45

* 2005-01-31 收稿, 2005-04-15 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20304012)、国家重大基础研究专项项目(项目号 2004CCA05500)和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(基金号 20304012, 20020335101); ** 通讯联系人, E-mail: bgli@cmsce.zju.edu.cn

~0.70 g/dL)和纯溶剂的流出时间,以五点法求算聚合物的特性粘数 $[\eta]$,并根据式(2)^[10]计算聚合物的粘均分子量.以凝胶渗透色谱仪(GPC, Waters/1525/2414)测定共聚物的分子量及其分布,流动相 THF,流速 1 mL/min,测量温度 30℃,色谱柱为三根 PL 柱子联用,检测器为示差折光检测仪,窄分布聚苯乙烯作标样.以 AVANCE DMX500 (Bruker Co.)测定聚合物¹H-NMR、¹³C-NMR 谱,测定条件为氘代氯仿作溶剂,聚合物溶液浓度 5% 左右,四甲基硅烷(TMS)为内标,测定温度 25℃.根据式(3)计算共聚物的组成($F_{\gamma\text{-VL}}$).以 Perkin Elmer DSC7 差示扫描量热仪测定共聚物的熔点,升温速率为 10 K/min,扫描范围为 25~80℃,以峰值温度作为共聚物的熔点.

$$[\eta] = 1.09 \times 10^{-3} \times M_{\eta}^{0.6} \tag{2}$$

$$F_{\gamma\text{-VL}} = \frac{A_8}{A_8 + A_1/2} \tag{3}$$

式中, A_1, A_8 分别是图 1 中 1,8 峰的面积

2 结果与讨论

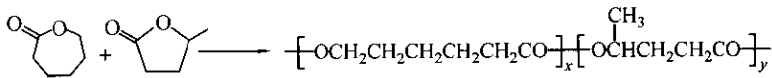
2.1 催化剂的选择

五元环内酯如 γ-VL、γ-丁内酯(γ-BL),由于热力学上稳定,不能进行开环均聚,除非在非常苛

刻的聚合条件($2.026 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ 、160℃)^[6]下进行开环聚合,可以得到数均分子量数千的均聚物.但若采用合适的催化剂,如四苯基锡(SnPh_4)^[11]、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ^[7,8,12]、三异丙氧基铝三聚体(A_3)^[13],五元环内酯与其他内酯单体可以开环共聚.此外,也可进行五元环内酯与其他内酯单体水解后的共缩聚^[9].

我们尝试将一系列内酯开环聚合的催化剂用于 γ-VL 与 ε-CL 的开环共聚,以合成含有 γ-VL 单元的可降解脂肪族共聚酯(示意式 1),结果见表 1.可见, SnPh_4 不能引发 γ-VL/ε-CL 开环共聚,而三异丙氧基铝三聚体(A_3)和 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 均表现出一定的开环共聚活性.按文献方法^[9]将 γ-VL 和 ε-CL 水解后进行共缩聚,亦可得到相应的共聚物.

所得共聚物中 γ-VL 单元含量均较低,其中以水解共缩聚物中 γ-VL 含量最低,单体组成 1:1 时 γ-VL 含量仅 6.1%,而 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 催化的阳离子开环共聚所得共聚物中 γ-VL 含量有所提高,达 10.5%.由于水解共缩聚需要 200℃ 的高温和长的反应时间,而 A_3 的制备和保存相对困难^[14],故本文选择 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 作为 γ-VL/ε-CL 开环共聚的催化剂,后面的实验均以 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 为催化剂.



Scheme 1 Copolymerization of γ-VL and ε-CL

Table 1 Conditions and results of copolymerization of γ-VL and ε-CL with various catalysts^a

Run no.	Conditions		Results				
	Copolymn. method	Catalyst	Catalyst amount (mol%) ^b	Temperature(℃)	Time(h)	α (%)	$F_{\gamma\text{-VL}}$
1	Bulk ROP	SnPh_4	0.5	100	10	47.2	0
2	bulk ROP	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	1.5	120	10	38.7	0.105
3	Hydrolysis/polycondensation	Phosphoric acid ^c	0.2	200	48	46.0	0.061
4	Solution ROP	A_3 ^d	2.2	60	48	46.1	0.087

^a γ-VL/ε-CL = 5:5 (in molar ratio); ^b Based on monomer mixture; ^c Phosphoric acid aqueous solution $\rho = 1.2 \text{ g/L}$; ^d Toluene solution
 A_3 : trimer of aluminium triisopropoxide, $[\text{A}_3] = 0.116 \text{ mol/L}$, $[\epsilon\text{-CL}] = 2.6 \text{ mol/L}$, $[\gamma\text{-VL}] = 2.6 \text{ mol/L}$

所得共聚物的¹H-NMR谱见图 1,¹³C-NMR谱见图 2.与 PCL 均聚物(图 1a)相比,共聚物的¹H-NMR 谱中出现了额外的化学位移,分别为 γ-VL 单元中的 δ 1.23 (3H, H_7)、δ 1.86 (2H, H_9)、δ 2.32 (2H, H_{10})、δ 4.93 (1H, H_8)、δ 3.64~δ 3.75 为聚合物链端亚甲基上 H 原子的化学位移^[15].由于共聚物分子量下降,端基数量增多,因而该峰的面积比 PCL 均聚物明显变大.在共聚物的

¹³C-NMR谱中,除了对应于 ε-CL 单元的化学位移外(δ 24.4 (C_4)、δ 25.5 (C_2)、δ 28.3 (C_3)、δ 34.3 (C_5)、δ (C_1)、δ (C_6)),也出现了对应于 γ-VL 单元的化学位移 δ 20 (C_7)、δ 30 ($\text{C}_9, \text{C}_{10}$)、δ 70 (C_8)、δ 173 (C_{11}).图中 δ 77.3 是内标 TMS 的化学位移.结果表明,γ-VL 与 ε-CL 共聚后,γ-VL 确实已进入共聚物链结构中,得到二者的共聚物.

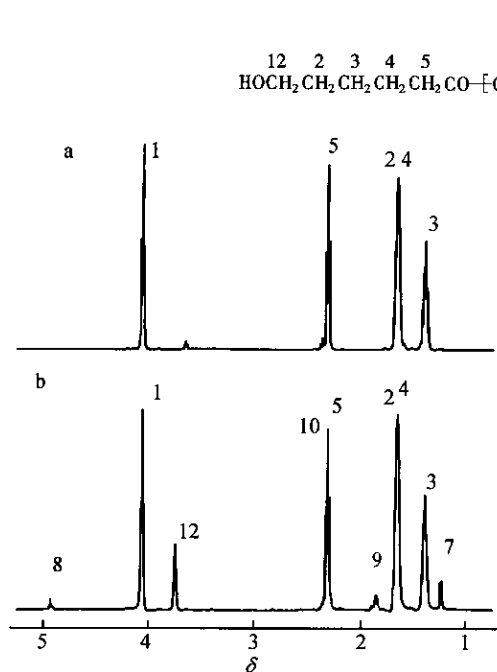


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of PCL (a) and P(γ -VL-co- ϵ -CL) (b) at a feed ratio of γ -VL to ϵ -CL = 5:5

δ 1.23 (3H, H_7), δ 1.86 (2H, H_9), δ 2.32 (2H, H_{10}), δ 4.93 (1H, H_8)

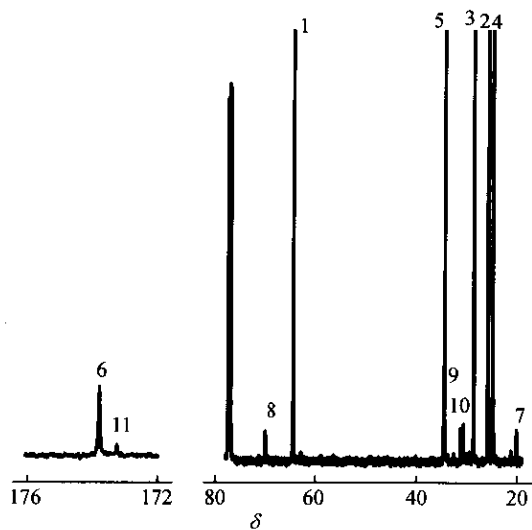


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectrum of P(γ -VL-co- ϵ -CL) at a feed ratio of γ -VL to ϵ -CL = 3:7

δ 20 (C_7), δ 30 ($\text{C}_9, \text{C}_{10}$), δ 70 (C_8), δ 173 (C_{11})

2.2 聚合动力学

在不同温度 (60 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$) 下进行了 γ -VL/ ϵ -CL 的共聚, 聚合转化率和所得共聚物分子量的结果分别见图 3 和图 4。

可见, 随聚合温度升高, 聚合速率显著提高, 达到最终转化率的时间显著缩短, 最终转化率亦

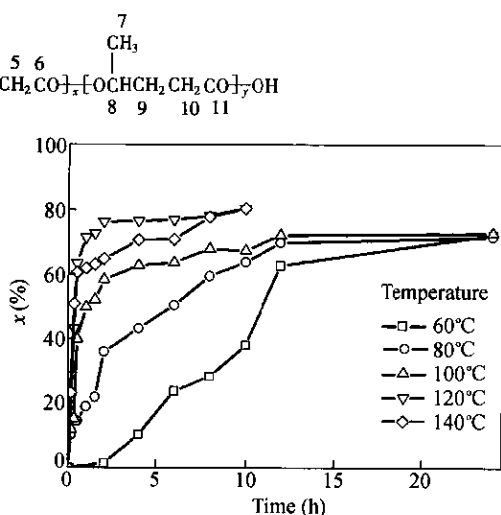


Fig. 3 Conversion-time (x -time) curves of the copolymerization at different temperature

γ -VL/ ϵ -CL = 2:8; $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: 1.5 mol %

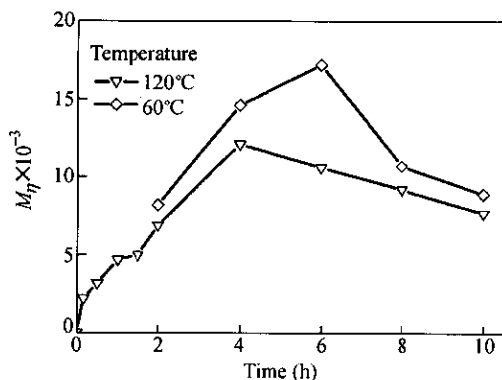


Fig. 4 M_n -time (M_n -time) curves of the copolymerization at different temperature

γ -VL/ ϵ -CL = 2:8; $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: 1.5 mol %

有所提高。在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下共聚时, 反应 2 h 即基本达到最终转化率, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下共聚时则需约 15 ~ 20 h。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在室温下分别催化 γ -BL/ β -BL^[12] 和 γ -VL/ β -BL^[8] 共聚时, 聚合反应进行数天后得到分子量数千、 γ -BL 和 γ -VL 含量分别为 39%、34% 的共聚产物。相对而言, 本文得到的聚合速率要快得多。在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合时, 反应速率反而有所降低, 可能是因为过高的反应温度促进聚合物解聚所致^[16]。

随着聚合的进行, 共聚物的分子量逐渐增大, 达到最大值后又开始降低, 符合内酯聚合分子量变化的一般规律, 这主要是反应后期解聚反应加剧的缘故^[17]。提高聚合温度, 聚合物分子量有所下降, 且达到峰值分子量的时间随之提前, 120 $^{\circ}\text{C}$ 聚合时达到峰值分子量的时间约为 4 h, 因此聚合

时间一般控制在 2~4 h.

保持聚合温度 120℃ 不变,在不同催化剂用量下所得的聚合转化率-时间曲线见图 5.随催化剂浓度增加,聚合速率增加,达到最终转化率的时间缩短,与此同时,所得共聚物分子量下降.

固定聚合温度 120℃ 和催化剂用量 1.5 mol% 不变,在不同单体配比(1:9~5:5)下进行共聚反应,其结果见图 6.可见, γ -VL 聚合活性很低,随着共聚单体中 γ -VL 含量提高,聚合速率明显减慢,最终转化率亦显著下降;另一方面达到最终转化率的时间基本不受单体配比的影响,保持在 2~4 h.

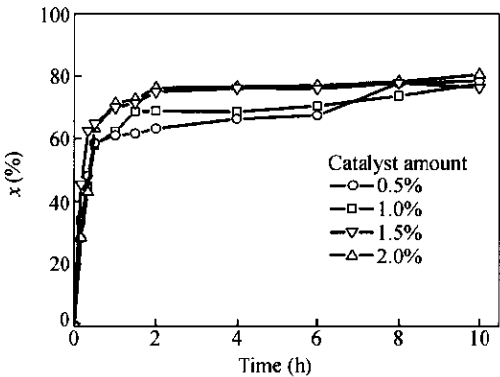


Fig. 5 Conversion-time (x -time) curves of copolymerization with different amount of catalyst (γ -VL/ ϵ -CL=2:8, 120℃)

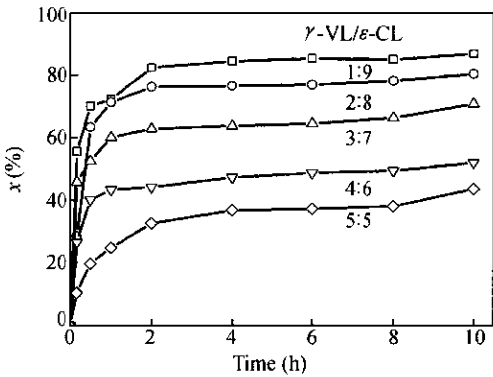


Fig. 6 Conversion-time (x -time) curves of copolymerization of γ -VL and ϵ -CL at different monomer feed ratios ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: 1.5 mol%, 120℃)

2.3 共聚物组成及热性能

在催化剂浓度为 1.5 mol%、温度为 120℃ 的条件下,改变共聚单体的配比进行聚合,所得共聚物的组成、分子量和熔点见表 2.由于 γ -VL 聚合活性很低,难以进入共聚物链中,因此随着共聚单体中 γ -VL 含量增加,共聚物组成仅缓慢增加,共聚物组成远小于单体组成,在单体等摩尔配比时,

共聚物组成仅达到 10.5%.聚合 4 h 和 10 h 得到的共聚物的组成基本一致,表明在达到最终转化率后,共聚物组成基本保持不变.随共聚物中 γ -VL 单元含量的增加,共聚物分子量和熔点均呈下降趋势.共聚物的熔点在 44.5~54℃ 范围内,比体温高 7~17 K,非常适合用于可降解形状记忆材料的开关链段.

共聚物分子量的下降与 γ -VL 聚合活性低有关,而熔点则同时受共聚物分子量和组成的影响.一般,分子量下降会导致聚合物熔点降低.当 PCL 均聚物的数均分子量从 4500 下降到 2500 时,其熔点仅下降 3.5 K^[18];而在相同的分子量变化范围内,P(γ -VL-co- ϵ -CL)共聚物的熔点下降幅度达 12 K,明显大于 PCL 均聚物.这表明 P(γ -VL-co- ϵ -CL)共聚物的熔点下降不仅与其分子量下降有关,更重要的是 γ -VL 单元的引入破坏了共聚物结构的规整性,因而导致熔点显著下降.这也旁证了 γ -VL 单元已进入共聚物链结构中的结论.

为提高共聚物中 γ -VL 单元的含量,进一步采用补加活泼单体的方法,即保持 γ -VL 与 ϵ -CL 单体摩尔比为 5:5,先加入全部的 γ -VL 和一半 ϵ -CL,然后分次加入剩余的 ϵ -CL,共聚物组成可提高到 13.7%.为此,我们正在尝试采用半饥饿的半连续共聚方法^[19],即先加入全部的 γ -VL 和部分 ϵ -CL,然后连续滴加剩余的 ϵ -CL,以进一步提高共聚物中的 γ -VL 含量.

Table 2 Results of copolymerization of γ -VL and ϵ -CL with $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ at different monomer feed ratios^a

$f_{\gamma\text{-VL}}$	M_n	PDI	$F_{\gamma\text{-VL}}$	T_m (℃)
0	3410	1.99	0	56.40
0.1	4250	2.17	0.0246 (0.0243 ^a)	53.93
0.2	2980	2.07	0.0513	50.13
0.3	3310	1.52	0.0827	49.40
0.4	3130	1.73	0.0885	46.53
0.5	2680	1.63	0.105 (0.103 ^b)	44.47

^a $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: 1.5 mol%, 120℃, 10 h; ^b Polymerization time was 4 h.

2.4 共聚单体的竞聚率

由上述结果可知, γ -VL 与 ϵ -CL 共聚时二者聚合活性相差很大,二者的竞聚率迄今鲜见报道.

我们进行了二者竞聚率的测算.保持反应温度(120℃)和催化剂浓度(1.5 mol%)不变,改变单体配比,控制单体转化率 10% 以下,所得共聚物组成见表 3.以 γ -VL 作为第一单体 M_1 , ϵ -CL 作为第二单体 M_2 ,用 Kellen-Tudos (K-T)法^[20,21]对所得

实验数据进行处理以求算竞聚率.

由 K-T 法(式 4~6),

$$A = \left(r_1 + \frac{r_2}{a}\right)B - \frac{r_2}{a} \tag{4}$$

式中, $r_1 = (r_{(\gamma\text{-VL})})$ 、 $r_2 = (r_{(\epsilon\text{-CL})})$ 分别为 $\gamma\text{-VL}$ 、 $\epsilon\text{-CL}$ 的竞聚率.

$$A = \frac{G}{a + H}, B = \frac{H}{a + H} \tag{5}$$

式中, $a = (H_m \times H_M)^{1/2}$ (H_m 、 H_M 分别是 H 的极小值、极大值)

$$G = X - \frac{X}{Y}, H = \frac{X^2}{Y} \tag{6}$$

式中, $X = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{f_{\gamma\text{-VL}}}{1 - f_{\gamma\text{-VL}}}$ 、 $Y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{F_{\gamma\text{-VL}}}{1 - F_{\gamma\text{-VL}}}$ 分别是单体配比、共聚组成比. A 、 B 计算值见表 3, 其中 $a = 14.37$. 以 A 对 B 作图, 得到一条直线 (截距 = -1.22, 斜率 = 1.23, 相关系数 = 0.993), 由斜率和截距得到 $r_1 = r_{(\gamma\text{-VL})} = 0.0078$, $r_2 = r_{(\epsilon\text{-CL})} = 17.6$.

将求出的竞聚率代入共聚物组成方程计算共聚物组成 ($F_{\gamma\text{-VL,cal}}$), 结果亦见表 3. 可见, 实测值

与计算值相对误差 < 6%, 两者吻合得较好, 表明竞聚率的测算结果是可靠的.

Table 3 Copolymerization of $\gamma\text{-VL}$ and $\epsilon\text{-CL}$ at low conversion^a

Run no	$f_{\gamma\text{-VL}}$	$F_{\gamma\text{-VL}}$	x (%)	A	B	$F_{\gamma\text{-VL,cal}}$	Error (%)
1	0.20	0.014	3.28	-0.925	0.234	0.014	0
2	0.30	0.022	12.0	-0.826	0.362	0.023	4.54
3	0.40	0.037	6.70	-0.643	0.446	0.035	5.40
4	0.50	0.053	2.50	-0.523	0.554	0.051	3.77
5	0.60	0.073	11.6	-0.409	0.665	0.074	1.37
6	0.70	0.104	10.3	-0.290	0.766	0.106	1.92

^a $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: 1.5 mol%, 120℃

综上所述, γ -戊内酯在三氟化硼-乙醚络合物催化下可与 ϵ -己内酯开环共聚, 得到分子量数千、含部分 $\gamma\text{-VL}$ 结构单元的共聚物 $\text{P}(\gamma\text{-VL-co-}\epsilon\text{-CL})$, 从而将不能均聚的 γ -戊内酯部分地引入到共聚物链结构中. $\gamma\text{-VL}$ 结构单元的引入, 会导致共聚物的分子量和熔点明显下降. 两种单体在 120℃ 下共聚的竞聚率分别为 $r_{(\epsilon\text{-CL})} = 17.6$ 、 $r_{(\gamma\text{-VL})} = 0.0078$.

REFERENCES

1 Albertsson A C, Varma I K. *Advances in Polymer Science*, 2002, 157: 1 ~ 40
2 Doi Y, Kunioka M, Nakamura Y, Soga K. *Macromolecules*, 1988, 21: 2722 ~ 2727
3 Sosanowski S, Gadzinowski M, Slomkowski S. *Macromolecules*, 1996, 29: 4556 ~ 4564
4 Liu Daojun(刘道君), Liu Ying(刘莹). *Flavour Fragrance Cosmetic(香料香精化妆品)*, 1999, 4: 1 ~ 4
5 Bracca G, Raspolli-Galetti A M, Sbranna G. *J Organomet Chem*, 1991, 417: 41 ~ 49
6 Korte F, Gelt W. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1966, 4: 685 ~ 689
7 Lee C W, Urakawa R. *Eur Polym J*, 1998, 34: 117 ~ 122
8 Lee C W, Oh S W, Kim D C. *Hanguk Somyu Konghakhoechi*, 1998, 35: 678 ~ 684
9 Lin W J. *J Biomed Mater Res*, 1999, 47: 420 ~ 423
10 Vion J M, Jerome R, Teyssie P, Aubin M, Prud'homme R E. *Macromolecules*, 1986, 19: 1828 ~ 1838
11 Nakayama A, Kawasaki N, Aiba S, Maeda Y, Arvanitoyannis I, Yamamoto N. *Polymer*, 1998, 39: 1213 ~ 1222
12 Lee C W, Urakawa R, Kimura Y. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 1109 ~ 1120
13 Duda A, Penczek S, Dubois P, Mecerreyes D, Jérôme R. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 1273 ~ 1283
14 Duda A, Penczek S. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16: 67 ~ 76
15 Duda A. *Macromolecules*, 1994, 27: 576 ~ 582
16 He Guangbo(何光波), Huang Shiqiang(黄世强). *New Chemical Material(化工新型材料)*, 1995, (2): 27 ~ 29
17 Chen Cheng(陈成), Fei Bin(费宾), Peng Shuwen(彭树文), Zhuang Yugang(庄宇钢), Chen Xuesi(陈学思), Dong Lisong(董丽松), Feng Zhiliu(冯之榴). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (2): 142 ~ 148
18 Langer R S, Lendlein A, Schmidt A, Grablowitz H. US patent, A611, 9903977. 1999-08-26
19 Wang Wenjun(王文俊), Li Bogeng(李伯耿), Yu Zaizhang(于在璋), Pan Zuren(潘祖仁). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1995, (1): 44 ~ 49
20 Kelen T, Tudos F. *React Kinet Catal Lett*, 1974, 1: 187 ~ 193
21 Kelen T, Tudos F. *J Macromol Sci Chem*, 1975, 9: 1 ~ 27

RING-OPENING COPOLYMERIZATION OF γ -VALEROLACTONE AND ϵ -CAPROLACTONE CATALYZED BY BORON TRIFLUORIDE ETHERATE

ZHANG Ping, WU Linbo, LI Bogeng

(*Institute of Polymer Engineering, State Key Lab of Polymer Reaction Engineering,
Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Bulk ring-opening copolymerization of γ -valerolactone (γ -VL) and ϵ -caprolactone (ϵ -CL) was carried out with boron trifluoride etherate complex ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) as catalyst. The structures of the resultant copolymers were determined by $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopies. The molecular weight, composition and melting point of the copolymers were characterized by means of GPC, $^1\text{H-NMR}$ and DSC, respectively. Although being unable to ring-opening homopolymerize, γ -VL was ring-opening copolymerized with ϵ -CL to give copolymers $\text{P}(\gamma\text{-VL-co-}\epsilon\text{-CL})$ containing certain amount of γ -VL unit. The introduction of γ -VL unit resulted in significant decrease of the molecular weight and melting point of the copolymers. The reactivity ratio of ϵ -CL and γ -VL was estimated as 17.6 and 0.0078, respectively, by the K-T method.

Key words γ -Valerolactone, ϵ -Caprolactone, Aliphatic polyester, Ring-opening polymerization, Reactivity ratio