

由高效双键易位闭环反应合成环状聚 ϵ -己内酯*

陈磊燕 徐博林 李 蒙 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 研究了合成环状大分子的一种新方法,即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 ϵ -己内酯.首先, ϵ -己内酯在环状引发剂 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,获得双羟基封端的聚 ϵ -己内酯(PCLOH);然后,在对甲苯磺酸、1,3-二环己基碳二亚胺(DCC)和 4-二甲氨基吡啶(DMAP)的作用下,将 PCLOH 与 3-丁烯酸反应转化为双烯丙基封端的聚 ϵ -己内酯(allylPCL);在 Grubbs 催化剂($\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$)的作用下,将 allylPCL 经 RCMR 环化成环状聚 ϵ -己内酯,并采用 SEC, NMR, TGA 以及 DSC 等技术对聚合物的结构和热力学性能进行了表征, SEC 和黏度表征结果显示环状聚 ϵ -己内酯具有较小的动力学体积, TGA 和 DSC 表征结果显示环状聚 ϵ -己内酯的热分解温度较其线型前体高 13℃, 环化的结果使其熔点和结晶度下降.结果表明 allylPCL 在较稀($2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)体系中,借助 Grubbs 催化剂进行的 RCMR 分子内环化反应效率高,环化产物无需进一步分离提纯.

关键词 环状聚 ϵ -己内酯, 活性开环聚合反应, 双键易位闭环反应

环状 DNA 的发现^[1]激发了科学工作者对环状大分子的研究兴趣,对环状大分子各种性能的理论预测结果^[2]部分已经得到了实验数据的验证^[3-7],有些则通过计算机模拟研究^[8]得以证实.环状大分子由于其分子链结构有别于线型高分子,因而在性能(如玻璃化转变温度、有序-无序转化、黏度和动力学半径^[9])方面同样显示出明显的差别.

合成环状聚合物一般有 2 种途径:(1)利用活性环状前体制备稳定环状高分子;(2)利用线型前体制备稳定环状高分子.

Grubbs 等首先由环辛烯在环状引发剂作用下进行双键易位开环聚合,然后借助分子内链转移反应制得聚辛烯环状大分子^[10]. Pan 等利用环状二硫酯作为引发剂,在低温下通过 γ 射线辐照使丙烯酸甲酯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制备了环状聚丙烯酸甲酯及其嵌段聚合物^[11]. 近年来, Jérôme 等利用含锡醇盐结构的环状引发剂合成了活性环状聚酯的共聚物,并通过将所引入的少量重复单元结构中所带有的不饱和双键进行分子内光交联的方法获得稳定的环状脂肪族聚酯.有趣的是大分子的环化过程并没有影响锡醇盐结构的活性,能够进一

步引发单体再聚合,从而获得具有复杂结构的共聚酯和两亲性共聚物^[12-14]. 2008 年, Kricheldorf 和 Li 合作研究,利用螺环状的有机锡引发剂制得了双环多臂及星状脂肪族共聚酯^[15]. 以上都是利用活性环状前体制备稳定环状高分子的例子,它们的共同特点是所制备的环状聚合物纯度高,所得产物不需要再进行分离纯化.

利用线型前体制备环状高分子方法又可分为 2 种:双端基相同的线型前体和双端基不同的线型前体制备环状大分子(如图 1 所示).

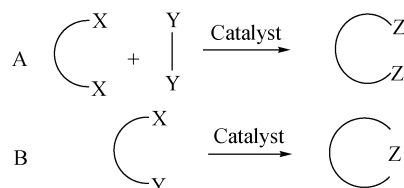


Fig. 1 Two strategies for the preparation of cyclic polymers from linear precursors

从双端基相同的线型前体出发来制备环状高分子时(如图 1 中 A 所示),需要加入偶联剂或催化剂以达到环化的目的. Tezuka 等首先以四氢呋喃为单体制得双阳离子封端的活性线型前体,然后加入具有双阴离子的偶合剂通过静电自组装形

* 2011-11-08 收稿, 2011-12-27 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@ yahoo. com. cn

成一个正负离子平衡的环状离子体,再用稳定共价键取代前体中的离子键,制得定量的环状聚四氢呋喃^[16,17].

从双端基不同的线型前体出发来制备环状高分子时(如图 1 中 B 所示),其中双端基至少在催化剂的作用下,可以发生分子内反应,不需要加入偶联剂,以实现环化的目的. Deffieux 研究小组^[18]首先通过 2-氯乙基乙烯基醚的阳离子聚合制得线型阳离子前体,然后再加入 SnCl_4 等催化剂进行环化反应制得稳定的环状聚醚大分子. Grayson 等从带有炔基的引发剂出发首先借助 ATRP 获得带有不同双端基(炔基和叠代基)的线型聚苯乙烯,再借助高效的“click”反应制得环状聚苯乙烯^[19]. 虽然科学家们一直都在致力于环状高分子的合成,但由于环状高分子合成和分离提纯较困难,与线型高分子相比对它的深入研究相对较少. 本文报道一种生物相容性脂肪族环状聚酯合成的新方法,即将活性开环聚合反应(LROP)和高效双键易位闭环反应(RCMR)相结合来合成环状脂肪族聚 ϵ -己内酯. 首先,采用 Kricheldorf 报道^[20]的方法,将 ϵ -己内酯在环状引发剂 2, 2-二丁基-2-锡-1, 3-二氧环庚烷(DSDOP)的作用下,在干燥的甲苯中进行活性开环聚合反应,获得双羟基封端的聚 ϵ -己内酯(PCLOH). 然后,在对甲苯磺酸、4-二甲氨基吡啶(DMAP)和 1, 3-二环己基碳二亚胺(DCC)的作用下,于室温下将 PCLOH 与 3-丁烯酸反应转化为双烯丙基封端的聚 ϵ -己内酯(allylPCL). 环化反应的实施是在 Grubbs 催化剂($\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$)的作用下,将 allylPCL 经 RCMR 环化成环状聚 ϵ -己内酯,并运用 SEC, NMR, TGA 以及 DSC 等技术对其结构和热力学性能进行表征. 该环化反应的特点是首先合成具有相同双端基的遥爪型聚合物,无需借助小分子偶合试剂,仅使用了高效的 Grubbs 催化剂,利用高效的 RCMR 来实现提高环化效率的目的.

1 实验部分

1.1 原料

ϵ -己内酯(ϵ -CL)(美国 Aldrich 化学公司),使用前经 CaH_2 干燥 48 h 后减压蒸馏提纯;2, 2-二丁基-2-锡-1, 3-二氧环庚烷(DSDOP)采用文献报道^[21]的方法合成;甲苯(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司)在少量二苯甲酮存在下的金属钠中干燥,并在氮气下蒸馏后使用;二氯甲烷,分

析纯,天津市富宇精细化工有限公司;对甲苯磺酸(PTSA),分析纯,北京西中化工厂;1, 3-二环己基碳二亚胺(99%)(DCC)、3-丁烯酸(97%)和 4-二甲氨基吡啶(DMAP)购置于美国 Aldrich 公司;Grubbs 催化剂($\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$)购置于 Strem 公司.

1.2 测试方法

体积排阻色谱(SEC)采用 Hewlett-Packard 1090 液相色谱仪. 以 THF 为溶剂,温度为 40℃,流速为 1.0 mL/min,检测器为 Hewlett-Packard 1073A 折光指数检测仪,色谱柱为 styregel 柱(four columns PL gel 5 μm ,孔径为 10^4 , 10^3 , 10^2 和 10^1 nm),以聚苯乙烯作为标样.¹H-NMR 光谱采用 Bruker AN 400 仪器测定,以 CDCl_3 为溶剂,测量温度为 25℃. 示差扫描量热(DSC)分析采用示差扫描量热仪(TA 2010, 钢校准)测试,样品的升温速率为 10 K/min,温度测试范围为 -90 ~ 200℃. 热重量分析(TGA)采用 TA2050 热重分析仪,在高分辨率的动态模式(Hi-Res sensitivity: 1.00℃, resolution number: 4.00℃)下,25 ~ 600℃的温度范围内氮气流中测定. 采用乌氏黏度计恒温在 25℃下测量样品溶解在甲苯溶液中的黏度.

1.3 合成方法

1.3.1 双羟基封端的聚 ϵ -己内酯(PCLOH)的合成

在氮气保护下,取 36 mmol 的 ϵ -CL 溶于 22 mL 的干燥甲苯中,加入 0.5 mmol 环状引发剂 DSDOP,于 40℃反应 2 h 后,将反应体系冷却至室温,将聚合物在庚烷中沉淀、过滤、洗涤并在真空下干燥至恒重,获得双羟基封端的聚 ϵ -己内酯(PCLOH),收率 95%.

1.3.2 双烯丙基封端的聚 ϵ -己内酯(allylPCL)的合成

将 0.3 mmol PCLOH 溶于干燥的二氯甲烷和甲苯混合($V:V = 1:1$, 30 mL)溶剂中,分别加入 4.3 mmol 3-丁烯酸、2.2 mmol 的 DCC 和新配制的对甲苯磺酸(PTSA, 2.2 mmol)与 4-二甲氨基吡啶(DMAP, 2.2 mmol)的二氯甲烷(10 mL)溶液,在室温下搅拌,用¹H-NMR 跟踪反应,24 h 后双端羟基酯化反应完全,即完全转化为双烯丙基封端的聚 ϵ -己内酯(allylPCL). 将反应体系中的混合溶剂用旋转蒸发仪除去后,搅拌下加入二氯甲烷(50 mL),溶液经饱和氯化钠水溶液洗涤(2×60 mL)分离后,allylPCL 在甲醇中沉淀、过滤、洗涤并

在真空下干燥至恒重,产物经收率 86%,产物 allylPCL 用 $^1\text{H-NMR}$ 和 SEC 进行表征。

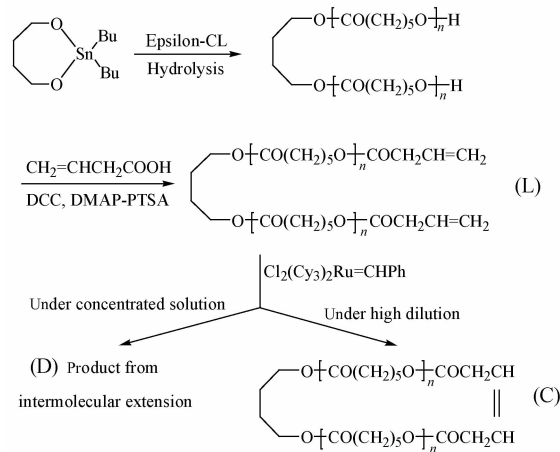
1.3.3 环化反应

稀溶液中的反应是在手套箱中称取 0.125 mmol 的 Grubbs 催化剂 ($\text{Cl}_2(\text{Cy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$), 在氮气保护下,将其溶于 10 mL 干燥的甲苯中,将该溶液转移至 allylPCL (0.025 mmol) 的干燥甲苯 (1 L) 溶液中,将反应体系置于事先预热至 60°C 的油浴中搅拌,并用 $^1\text{H-NMR}$ 跟踪双键易位闭环反应 (RCMR), 3 h 后反应完全,将反应液冷却至室温,将大量溶剂除去后,并将其加入到甲醇中沉淀,过滤、真空下干燥,收集环状产物,收率 75%,并运用 SEC, NMR, TGA 以及 DSC 等技术对其进行表征。

浓溶液中的反应是在手套箱中称取 0.125 mmol 的 Grubbs 催化剂 ($\text{Cl}_2(\text{Cy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$), 在氮气保护下,将其溶于 10 mL 干燥的甲苯中,将该溶液转移至 allylPCL (0.025 mmol) 的干燥甲苯 (10 mL) 溶液中,将反应体系置于事先预热至 60°C 的油浴中搅拌,并用 $^1\text{H-NMR}$ 跟踪双键易位闭环反应 (RCMR), 1 h 后反应完全,将反应液冷却至室温,并将其加入到甲醇中沉淀,过滤、真空下干燥,收集产物,收率 95%,并运用 SEC, NMR, TGA 以及 DSC 等技术对其进行表征。示意图 1 给出了聚合物的合成过程。

2 结果与讨论

双羟基封端的聚 ϵ -己内酯 (PCLOH) 的合成是由环状 DSDOP 引发单体 ϵ -己内酯 (ϵ -CL) 在干燥的甲苯中于 40°C 进行活性开环溶液聚合反应,该聚合反应体系首先由 Kricheldorf^[20] 报道并系



Scheme 1 The approach to cyclic PCL (C) and intermolecular extension product (D)

统地研究了开环聚合反应的动力学,证实了该体系具有活性开环聚合反应特征。

将所获得的 PCLOH 在对甲苯磺酸、4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 和 1,3-二环己基碳二亚胺 (DCC) 的作用下,于室温下与 3-丁烯酸反应,酯化反应过程用 $^1\text{H-NMR}$ 跟踪,结果显示 24 h 后双端羟基完全酯化,即完全转化为环化反应的前体双烯丙基封端的聚 ϵ -己内酯 (allylPCL),该前体是一个带有相同的双功能性端基 (双键) 的遥爪型均聚物。

大分子的环化反应则采用了高效的双键易位闭环反应 (RCMR) 来实现,将 allylPCL 在 Grubbs 催化剂 ($\text{Cl}_2(\text{Cy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$) 的作用下,于 60°C 的干燥甲苯稀溶液 ($2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 中进行反应,并借助 $^1\text{H-NMR}$ 跟踪 RCMR 过程,结果显示 3 h 后环化反应完全。

环化反应前后 PCL 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 2 所

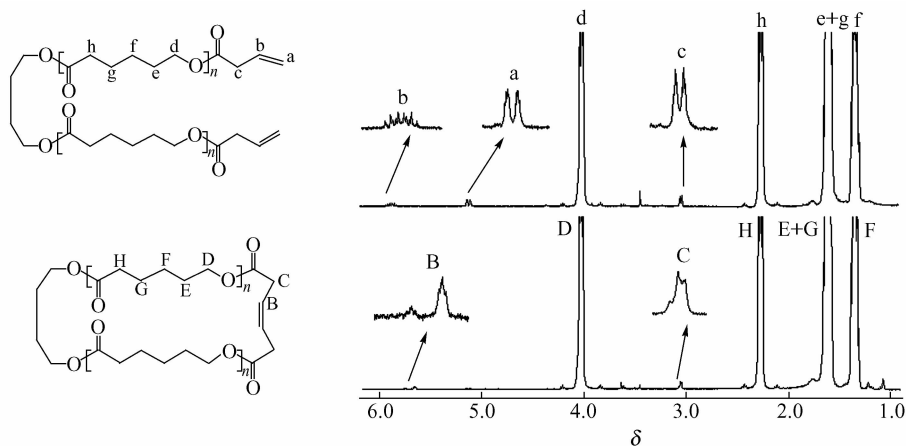


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the allylPCL (top) and cyclic PCL (bottom)

示,比较 2 张谱图可以发现,在反应前体 allylPCL 中位于 $\delta = 5.9$ (m), 5.15 (dd) 和 5.12 (dd) 处分别归属为末端烯丙基双键上氢 ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 的共振谱峰在环化反应后的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中完全消失了,后者出现了新的位于 $\delta = 5.65$ 处的共振谱峰,该谱峰归属为经双键易位闭环反应新生成的双键上氢 ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$) 的共振带,这说明双端基烯丙基中的双键与 Grubbs 催化剂完全反应,生成了新的易位双键,且环化效率很高。

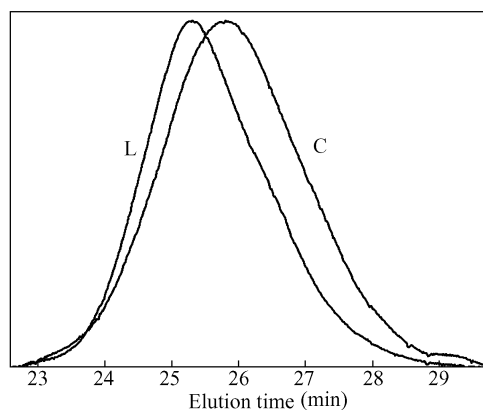


Fig. 3 SEC curves for cyclic PCL (C) and its linear precursor (L)

环化反应前后 PCL 的 SEC 谱图如图 3 所示,由图可见经双键易位闭环反应后产物 (C) 的留出时间明显长于其线型前体 PCL (L) 的留出时间,这意味着在 Grubbs 催化剂的作用下在稀溶液 (浓度 2.5×10^{-5} mol/L) 中分子内的双键易位闭环反应发生了,即反应产物环状 PCL 的动态力学体积较其线型前体的动态力学体积小,因而在 SEC 谱中显示更长的留出时间。另外需要说明的是 RCMR 反应后其 SEC 曲线较其前体没有变宽,数据表明 (见表 1) 环化反应前后分子量分布指数相同,即在给定的反应条件下,该体系没有观察到不

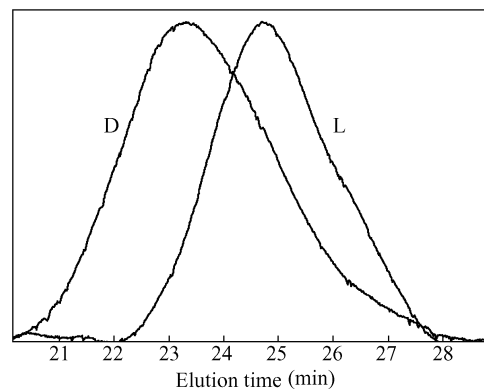


Fig. 4 SEC curves for extension product D and its linear precursor (L)

期望的分子间扩链副反应的发生。另外,在 SEC 谱图中可以得到 $\langle G \rangle$ 值,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,这里 $\langle G \rangle$ 值为 0.75 正好解释了环状 PCL 的动态力学半径较其线型前体的动态力学半径小的事实。也表明了在该稀 ($ca. 10^{-5}$ mol/L) 体系中,借助高效的 Grubbs 催化剂进行的 RCMR 分子内环化反应占绝对优势,且效率高。

为了进行比较研究,在其他条件不变的情况下,只增加线型前体的浓度 (1.25×10^{-3} mol/L),同样用 $^1\text{H-NMR}$ 跟踪至反应完全,产物 (D) 的 SEC 曲线 (见图 4) 与其线型前体 (L) 相比, D 的留出时间明显变短,说明分子量明显增大,而且 D 的分子量分布指数 (2.45) 也明显变宽,这说明在较浓的反应体系中分子间扩链反应发生的几率远远高于分子内环化反应的几率。

通过外推法测定了环状 PCL 和其反应前体特性黏数见表 1,结果显示环状 PCL 的黏度较线型 PCL 的黏度小,比值 $g = [\eta]_c / [\eta]_l$ 为 0.76,黏度表征的结果与 SEC 表征结果一致,同样支持环状 PCL 较其线型前体有较小的动态力学体积。

环化反应前后产物分别用 TGA (Hi-Res-

Table 1 Molecular characteristic features of linear and cyclic polyesters

Sample	Structure features	$M_{n, \text{SEC}}$	M_w / M_n	$\langle G \rangle^a$	$[\eta]$ ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)	T_{max}^b ($^{\circ}\text{C}$)	X_c^c (%)	T_m^d ($^{\circ}\text{C}$)
L	Telechelic PCL with allyl end groups	7600	1.34	—	0.278	262.7	56.7	50.8
C	Cyclic PCL without end groups	6100	1.30	0.75	0.210	275.6	42.5	46.0

^a $\langle G \rangle$ value is the ratio of the molecular weights at the maximum of the elution peaks [$M_{p, \text{SEC}}(\text{cyclic}) / M_{p, \text{SEC}}(\text{linear})$]; ^b The temperature at maximum degradation rate; ^c $X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{\text{PCL}}^0) \times 100$, where ΔH_m is the actual melting enthalpy of the sample and ΔH_{PCL}^0 ($136.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) [²²] is the melting enthalpy for 100% crystalline PCL; ^d T_m measured during the second heating run at a 10 K/min rate

Dynamic) 和 DSC 进行表征,其结果见表 1. 结果显示环状 PCL 的最高分解温度较线型 PCL 高 13°C ,可能与环状 PCL 由于不存在端基因而较线型 PCL 显示出较高的热稳定性. DSC 的表征结果显示环状 PCL 的结晶度较线型 PCL 小,可能由于大分子环状的结构限制了 PCL 的链段运动,因而较线型 PCL 更难于结晶,这可以间接推测经双键易位闭环反应后大分子的链结构发生了改变.

3 结论

本文以 ϵ -己内酯为单体在环状引发剂 DSDOP 的作用下进行活性开环聚合反应,获得双羟基封端的聚 ϵ -己内酯,然后将其与 3-丁烯酸反应转化为双烯丙基封端的聚 ϵ -己内酯 (allylPCL),即一个带有相同的双功能性端基(双键)的遥爪型均聚物. 在高活性 Grubbs 催化剂的作用下,在稀溶液(浓度 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)中 allylPCL 经高效双键易位闭环反应环化合成了环状脂肪族聚 ϵ -己内酯. 所合成的环状聚 ϵ -己内酯

与其线型前体相比较,环状聚 ϵ -己内酯具有较小的动态力学体积,表现在运用 SEC 表征时其 $\langle G \rangle (M_{p,SEC}(\text{cyclic})/M_{p,SEC}(\text{linear}))$ 值为 0.75,运用黏度表征时其 $g([\eta]_c/[\eta]_l)$ 值为 0.76. 另外运用 TGA 和 DSC 表征结果显示,聚 ϵ -己内酯的链结构由于从线型转变为环状后,其热稳定性提高,而结晶度下降.

本工作提出了一种合成环状聚酯的新方法,即将活性开环聚合反应和高效双键易位闭环反应有效地相结合,合成环状脂肪族聚酯. 其特点是 i) 活性开环聚合反应的运用能够精确地控制环化反应线型前体的分子结构参数(包括分子量、分子量分布和端基); ii) 采用了高效的 RCMR 实施环化,避免了由传统的合成环状大分子所必需使用的小分子偶合试剂,由于环化反应是高效的 RCMR,使得该环化方法反应条件温和且效率高,所获得的环化产物无需进一步分离提纯. 这种新方法可以进一步扩展到探索不同种类大分子的环化反应体系.

REFERENCES

- 1 Fiers W, Sinsheimer R L. *J Mol Biol*, 1962, 5: 408 ~ 419
- 2 Gorbunov A A, Skvortsov A M. *Polymer Science U. S. S. R*, 1984, 26: 2305 ~ 2314
- 3 Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Mays J. *Prog Polym Sci*, 2006, 31: 1068 ~ 1132
- 4 Kricheldorf H R, Fechner B. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 691 ~ 695
- 5 Finne A, Albertsson A C. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 684 ~ 690
- 6 Boyd L A, Grayson S M. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2202 ~ 2213
- 7 Li H, Jérôme R, Lecomte P. *Polymer*, 2006, 47: 8406 ~ 8413
- 8 Hadzioannou G, Cotts P M, Brinke G, Han C C, Lutz P, Strazielle C, Rempp P, Kovacs A. *Macromolecules*, 1987, 20: 493 ~ 497
- 9 Roovers J. *Cyclic Polymers*, 2nd ed. In: Semlyen J A, ed. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer, 2000. 347 ~ 383
- 10 Bielawski C W, Benitez D, Grubbs R H. *Science*, 2002, 297: 2041 ~ 2044
- 11 He T, Zheng G H, Pan C Y. *Macromolecules*, 2003, 36: 5960 ~ 5966
- 12 Li H, Debuigne A, Jérôme R, Lecomte P. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2264 ~ 2267
- 13 Li H, Riva R, Jérôme R, Lecomte P. *Macromolecules*, 2007, 40: 824 ~ 831
- 14 Li H, Riva R, Jérôme R, Lecomte P. *Macromolecules*, 2008, 41: 650 ~ 654
- 15 Li H, Riva R, Jérôme R, Kricheldorf H R, Jérôme R, Lecomte P. *Chem Eur J*, 2008, 14: 358 ~ 368
- 16 Oike H, Kobayashi S, Mouri T, Tezuka Y. *Macromolecules*, 2001, 34: 2742 ~ 2744
- 17 Adachi K, Takasugi H, Tezuka Y. *Macromolecules*, 2006, 39: 5585 ~ 5588
- 18 Schappacher M, Deffieux A. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1991, 12: 447 ~ 453
- 19 Laurent B A, Grayson S M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4238 ~ 4239
- 20 Kricheldorf H R. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2004, 42: 4723 ~ 4742
- 21 Kricheldorf H R, Lee S R, Schttenhelm N. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 273 ~ 282
- 22 Crescenzi V, Manzini G, Calzolari G, Borri C. *Eur Polym J*, 1972, 8: 449 ~ 463

SYNTHESIS OF CYCLIC POLY(ϵ -CAPROLACTONE) BY HIGH EFFICIENT RING-CLOSING METATHESIS REACTION

Lei-yan Chen, Bo-lin Xu, Meng Li, Hai-ying Li

(College of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract A novel synthesis strategy combining of living ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and intramolecular cyclization by high efficient ring-closing metathesis reaction (RCMR) to synthesize cyclic macromolecules has been studied. First, homotelechelic PCL with hydroxyl end groups (PCLOH) was generated *via* living ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone by using 2, 2-dibutyl-2-stanna-1, 3-dioxepane (DSDOP) as initiator. Second, homotelechelic PCLOH was reacted with vinylacetic acid, 1, 3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) by utilizing *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (PTSA) as catalyst and then converted to homotelechelic PCL with allyl end groups (allylPCL). Finally, cyclic poly(ϵ -caprolactone) was synthesized by ring-closing metathesis reaction of allylPCL by using bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium (IV) dichloride($\text{Cl}_2(\text{Cy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$) as catalyst under high dilution. The structures and thermodynamic properties of polymers were characterized by SEC, NMR, TGA and DSC technologies. The characterization by SEC and viscosity showed that the hydrodynamic volume of cyclic poly(ϵ -caprolactone) was smaller than that of its linear precursor. DSC study showed that the T_m and ΔH_m of cyclic poly(ϵ -caprolactone) was lower than those of its linear precursor. TGA test showed that the $T_{\max}$ of cyclic poly(ϵ -caprolactone) was 13 K higher than that of its linear precursor. The results indicated that the intra-molecular cyclization of homotelechelic allylPCL by RCMR was high efficient under the high dilution (2.5×10^{-5} mol/L) because the resulted cyclic PCL was pure and no need for further purification.

Keywords Cyclic poly(ϵ -caprolactone), Living ring-opening polymerization, Ring-closing metathesis reaction