

新型环状聚(ϵ -己内酯-co- γ -三乙基硅氧基- ϵ -己内酯)的合成

刘超 杨长臻 李微雪 张勇林 姚军善 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 设计合成了具有精确分子结构的聚合物对深入了解其结构与性能之间的关系起着至关重要的作用。研究了一种合成带有三乙基硅氧侧基的环状无规共聚酯的新方法。功能性单体 γ -三乙基硅氧基- ϵ -己内酯(γ -Et₃SiO ϵ CL)和 ϵ -己内酯(ϵ -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以制备活性环状无规共聚酯(LCP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL))前体,当单体完全转化后,以该活性环状前体作为大分子引发剂,引发反应性单体 α -(1-丙烯酰氧乙基)- ϵ -己内酯(α AE ϵ CL)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嵌段共聚酯,即活性环状聚(ϵ -己内酯-co- γ -三乙基硅氧基- ϵ -己内酯)-*b*-(α -(1-丙烯酰氧乙基)- ϵ -己内酯)。最后该活性环状嵌段共聚酯在紫外光照射下,反应性单体结构单元中的双键发生分子内交联反应,从而制得稳定的不含有机锡的新型环状无规共聚酯 cP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL) ($M_{n,NMR}$ = 28500)。采用 SEC、¹H NMR 以及 DSC 等技术手段对聚合物的结构和性能进行表征。该方法的突出特点是能够高效地合成带有功能性侧基的高相对分子质量的环状无规共聚酯。

关键词 活性开环聚合反应,环状无规共聚酯,环状聚(γ -三乙基硅氧基- ϵ -己内酯),分子内交联反应,环状聚 ϵ -己内酯

中图分类号:O633.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)10-1135-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30657

高分子科学发展初期,通常认为合成的长链高分子只有线形、支链或交联网状结构,Kramers^[1]在1946年首次提出了所研究的高分子中很可能存在环状结构的论点,并从理论上推导出理想稀溶液中环状高分子的分子参数之间的关系。Jacob和Wollman^[2]在1956年报道的细菌染色基因图谱的文章中发现大肠杆菌的基因为环状结构,初步证实了Kramers的理论。1962年发现了高度有序的天然双螺旋环状DNA^[3],极大地激发了高分子化学家对探索合成环状大分子的研究兴趣^[4-6]。

由于环状大分子的分子链结构有别于线形大分子,表现出许多独特的性质,主要包括玻璃化转变温度、有序-无序转变、结晶度、黏度和动态力学半径^[6-9]等,因而近年来受到科学研究者的广泛关注。按照环化前体的种类不同,可将环状聚合物的合成方法分为两种,其一是从线形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。

由线形前体合成环状高分子的方法研究较多,Hocker^[10]与Grayson^[15-16]研究小组分别运用活性阴离子聚合反应和原子转移自由基聚合(ATRP)来合成线形前体,环化方法分别采用了亲核取代反应和Huisgen's [3+2]环加成反应,合成了环状聚苯乙烯。Tezuka^[11-13]、Deffieux^[14]、Liu^[17]、Li^[18]、Zhu^[19]和陈^[20]等研究小组分别运用高效的环化反应,如静电自组装-共价键稳定法、双键加成反应、'click'环化反应及双键易位闭环反应(RCMR)等,对线形前体(借助活性阳离子聚合、可控自由基聚合及活性开环聚合反应等技术合成)实施环化,分别合成了环状聚四氢呋喃^[11-13]、环状聚(2-氯乙基乙烯基醚)^[14]、环状聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺)^[17]、环状聚苯乙烯接枝PEO^[18]、具有荧光增强特性的环状带有唑啉侧基的聚苯乙烯^[19]、环状聚 ϵ -己内酯^[20]等环状聚合物。这些方法的共同点是为了避免线形前体之间的分子之

间扩链反应,环化反应的实施必需在超稀环境中进行,环化的效率取决于线形前体的相对分子质量大小、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相对分子质量的环状大分子。

从环状活性前体合成环状高分子的优点是可获得高纯度、高相对分子质量的环状大分子。Grubbs等^[21]率先在‘Science’上发表了先驱性的研究成果,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。Pan 研究小组^[22]由丙烯酸甲酯在环状双硫酯引发剂的作用下,通过 γ 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。Jérôme等^[23-24]借助有机锡环状引发剂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的分子内交联反应获得稳定的环状聚酯(ϵ -己内酯)。Liu 研究小组^[25]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。Kricheldorf 和 Li^[26]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酯(ϵ -己内酯)。李等^[27]先合成环状聚 ϵ -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 ϵ -己内酯接枝聚L-乳酸(cPCL-g-PLLA)。

本工作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,旨在合成新型的带有活性羟基的环状无规共聚酯。考虑到活性羟基(—OH)与活性开环聚合反应不兼容,故在设计合成功能性单体时,选择三乙基硅作为羟基的保护基团。将 γ -三乙基硅氧代环己酮在间氯过氧苯甲酸(mCPBA)的作用下,运用Baeyer-Villiger氧化法制得功能性单体 γ -三乙基硅氧基- ϵ -己内酯(γ -Et₃SiO ϵ CL)。将功能性单体(γ -Et₃SiO ϵ CL)和 ϵ -己内酯(ϵ -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(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL))前体。该前体实际上是活性大分子引发剂,加入反应性单体 α -(1-丙烯酰氧乙基)- ϵ -己内酯(α AE ϵ CL)后,可以进行嵌段聚合反应,生成活性环状聚(ϵ -己内酯-co- γ -三乙基硅氧基- ϵ -己内酯)-*b*-(α -(1-丙烯酰氧乙基)- ϵ -己内酯)。最后该活性环状共聚酯在紫外光照射下,反应性单体结构单元中的双键发生分子内交联反应,制得稳定的新型环状聚(ϵ -己内酯-co- γ -三乙基硅氧基- ϵ -己内酯),即环状无规共聚酯cP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)。采用SEC、¹H NMR以及DSC等技术对聚合物的结构和性能进行表征。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

ϵ -己内酯(美国Aladdin化学公司,规格99%),使用前经氢化钙干燥48 h后减压蒸馏提纯; γ -三乙基硅代环己酮与间氯过氧苯甲酸(mCPBA),均购于美国Aladdin化学公司,规格均为85%;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N₂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,以上试剂均为分析纯,购置于国药集团化学试剂有限公司。

Brucker AN 400 型核磁共振仪(瑞士Brucker公司),以CDCl₃为溶剂,测量温度为25℃。采用乌氏黏度计在25℃恒温下测试溶解在甲苯中样品的黏度。Hewlette-Packard 1090 型液相色谱仪(美国Hewlette-Packard公司)。以THF为溶剂,温度为40℃,流速为1.0 mL/min, Hewlette-Packard 1073 型折光指数检测仪(美国Hewlette-Packard公司),色谱柱为styregel柱(four columns PL gel 5 μ m,孔径为10⁴、10³、10²和10¹ nm),以聚苯乙烯作为标样。差示扫描热量仪(TA-2010,钢校准)(美国TA公司),样品的升温速率为10 K/min,温度测试范围为-90~200℃。

1.2 功能性单体 γ -三乙基硅氧基- ϵ -己内酯(γ -Et₃SiO ϵ CL)的合成

在干燥的圆底烧瓶中加入11.4 g(50 mmol)的 γ -三乙基硅氧基环己酮和80 mL二氯甲烷,搅拌下缓慢地在40 min内加入9.7 g(56 mmol)间氯过氧苯甲酸,反应持续24 h后,将反应液置于冰水浴中以使间氯苯甲酸全部析出,过滤,用预先冷却的二氯甲烷洗涤滤瓶,合并有机相。分别用饱和硫代硫酸钠(80 mL×1)、饱和碳酸氢钠(80 mL×3)、饱和氯化钠溶液(80 mL×1)和去离子水(80 mL×2)洗涤,经

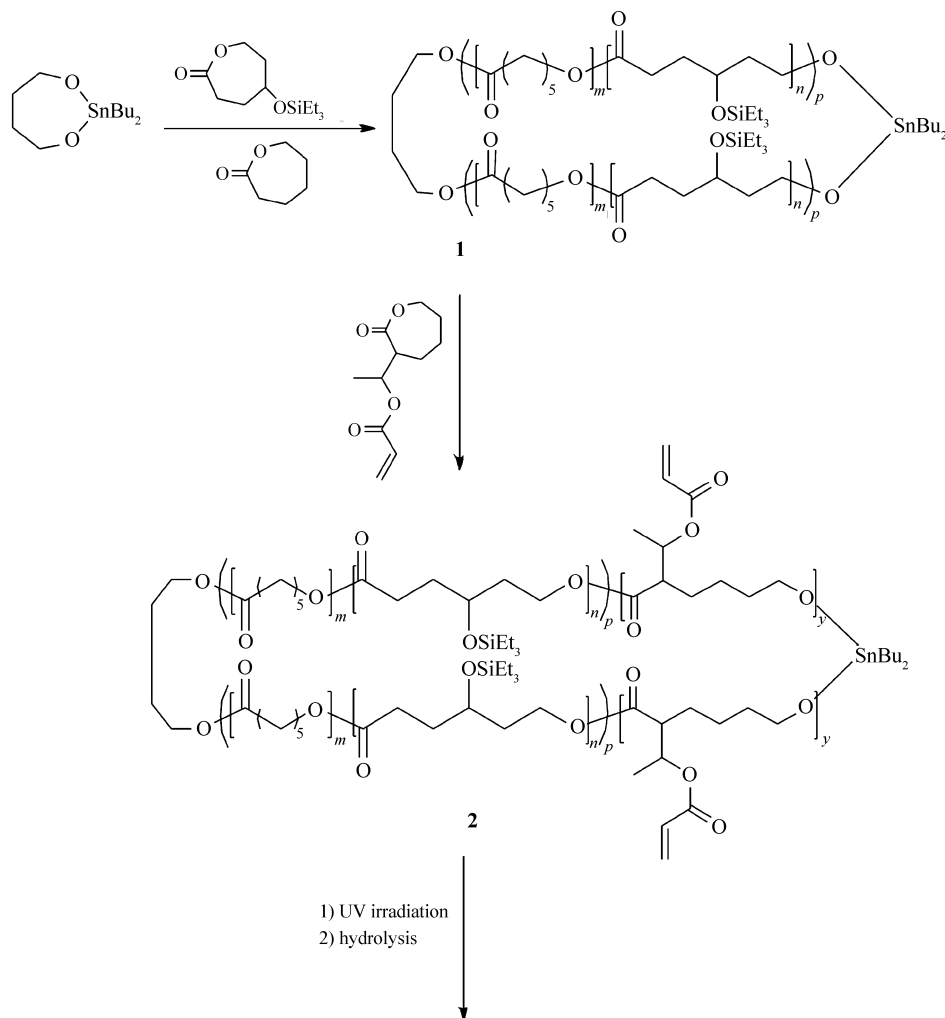
无水硫酸镁干燥后,旋转蒸发以除去溶剂。所得粗产品用硅胶柱色谱进行分离,洗脱液为己烷/乙酸乙酯(体积比 1:1),收集 R_f 为 0.30 的组份,收率 89%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 0.88 (t, $J = 16$ Hz, 9H, $-\text{OSiCH}_2\text{CH}_3$), 4.32 (m, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.12 (m, 1H, $-\text{CHOSiEt}_3$), 2.75 (m, 2H, $-\text{COCH}_2$), 2.01 (m, 4H, $-\text{COCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CHOSiEt}_3$), 0.58 (q, 6H, $-\text{OSiCH}_2\text{CH}_3$)。

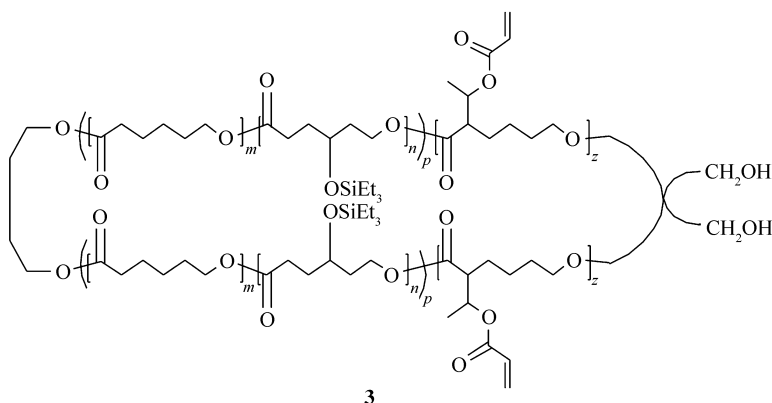
1.3 环状聚(ϵ -己内酯-co- γ -三乙基硅氧基- ϵ -己内酯)无规共聚酯(cP($\epsilon\text{CLco}\gamma\text{Et}_3\text{SiO}\epsilon\text{CL}$))的合成

在 N_2 气保护下,取 0.4 g (1.64 mmol) 的 $\gamma\text{-Et}_3\text{SiO}\epsilon\text{CL}$ (预先经干燥的甲苯减压下恒沸蒸馏 3 次) 和 1.8 mL (16.2 mmol) 的 $\epsilon\text{-CL}$ 溶于 13.5 mL 的干燥甲苯中,加入 3 mL (0.09 mmol) 环状引发剂 DSDOP 的甲苯溶液,于 40 $^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 2 h 后,取样 2 mL,水解(醋酸/甲苯溶液, 1 mol/L)后在庚烷中沉淀、过滤并在真空下干燥,得到线形无规共聚酯前体 P($\epsilon\text{CLco}\gamma\text{Et}_3\text{SiO}\epsilon\text{CL}$) 用于表征。将 3 mL (0.31 g, 1.45 mmol) α -(1-丙烯酰氧乙基)- ϵ -己内酯的甲苯溶液加入反应体系中,于 60 $^\circ\text{C}$ 反应 2 h 后,取样 3 mL,经水解、沉淀、过滤并干燥,获得线形聚(ϵ -己内酯-co- γ -三乙基硅氧基- ϵ -己内酯)-*b*-(α -(1-丙烯酰氧乙基)- ϵ -己内酯)用于表征。将反应体系冷却至室温,向其中加入 2.3 mg (15 μmol) 二苯甲酮的甲苯 (0.5 mL) 溶液以及 339 mL 甲苯后,将其置于紫外光 (350 ~ 420 nm, 1000 W) 下照射 150 min 后,旋转蒸发除去大部分溶剂。加入少量乙酸的甲苯溶液 (1 mol/L) 水解后,将聚合物在冷庚烷中沉淀,过滤并在真空下干燥,得活性环状无规共聚酯 cP($\epsilon\text{CLco}\gamma\text{Et}_3\text{SiO}\epsilon\text{CL}$), 收率 92%。

2 结果与讨论

如 Scheme 1 所示, $\epsilon\text{-CL}$ 与功能性单体 $\gamma\text{-Et}_3\text{SiO}\epsilon\text{CL}$ 在环状引发剂 DSDOP 的作用下,于 40 $^\circ\text{C}$ 在甲





Scheme 1 The strategy for the synthesis of macrocyclic poly(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)

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。随着单体的不断插入,该活性环状大分子的相对分子质量随之增加,用¹H 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(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL))前体。图 1 为该活性环状前体 **1** 经水解后得到的线形无规共聚酯 P(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)的¹H NMR 谱,图中可以清晰地观察到 ϵ -CL 结构单元的特征共振带,比较¹H NMR 谱中 ϵ -CL 链节中与羰基相连的氢(—COCH₂—)与端亚甲基氢的积分值,可以计算出聚酯链中 ϵ -CL 的平均聚合度(DP _{ϵ CL} = 175)。还观察到典型的 γ -Et₃SiO ϵ CL 结构单元上的特征质子峰,位于 δ 0.56 处的四重峰和 δ 0.92 处的三重峰分别归属为与硅原子相连的亚甲基 γ -OSiCH₂CH₃)和甲基 γ -OSiCH₂CH₃)上的氢,位于 δ 3.85 处的共振带归属于与三乙基硅氧基相连的碳原子上的氢(—CH₂CH(OSiEt₃)CH₂—)。比较谱中 γ -Et₃SiO ϵ CL 链节中与硅原子相连的甲基氢与端亚甲基氢的积分值,可以计算出聚酯链中 γ -Et₃SiO ϵ CL 的平均聚合度(DP _{γ -Et₃SiO ϵ CL} = 17)。此外,¹³C NMR 谱中在羧基区域位于 174.2 ~ 174.6 处观察到了无规共聚酯的特征。

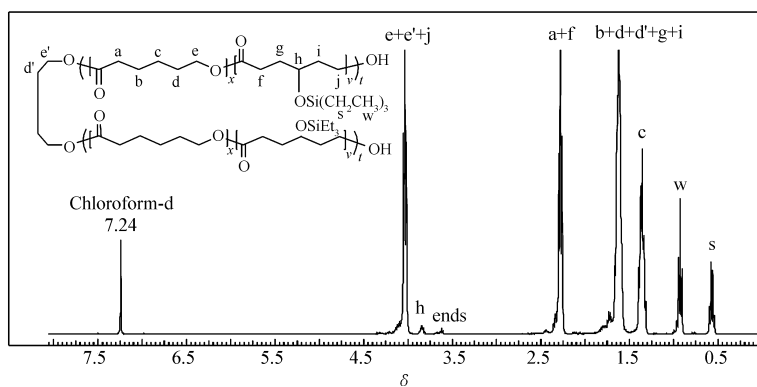


图 1 LCP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)水解后的线形共聚酯的¹H NMR 谱

Fig. 1 ¹H NMR spectrum for linear counterpart of LCP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)

当活性环状前体 **1** (Scheme 1) 与反应性单体 α AE ϵ CL 进行活性开环聚合反应之后,得到活性环状嵌段共聚酯 **2**,即 LCP((ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)-*b*-(α AE ϵ CL)),为了对其结构进行表征,取部分样品,将链中的有机锡水解后得到相应的线形嵌段共聚酯,其¹H NMR 谱如图 2 所示。与图 1 相比,图 2 中除观察到共聚单体 ϵ CL 和 γ Et₃SiO ϵ CL 的特征峰之外, α AE ϵ CL 结构单元中的特征质子峰亦清晰可见。位于 δ 6.4、6.1 和 5.8 处的共振峰,分别归属于丙烯酸双键上的质子 n、l 和 m,位于 5.10 处的共振峰,归属为与丙烯酰氧基相连的次甲基上的氢 r。分别比较谱中位于 δ 0.92、2.25 和 6.4 处质子峰与端亚甲基的积分值,可以计算出共聚酯链中 γ -Et₃SiO ϵ CL、 ϵ CL 和 α AE ϵ CL 的平均聚合度(DP _{γ -Et₃SiO ϵ CL} = 17, DP _{ϵ CL} = 175, DP _{α -AE ϵ CL} = 16),观测值和理论值(DP _{γ -Et₃SiO ϵ CL,th} = 18.2, DP _{ϵ CL,th} = 180, DP _{α -AE ϵ CL,th} = 18.2)接近。

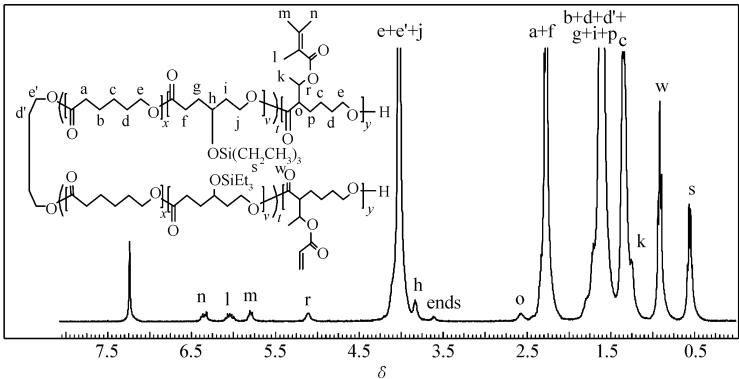


图 2 LCP((εCLcoγEt₃SiOεCL)-b-(αAEεCL)) 水解后的线形嵌段共聚酯的¹H NMR 谱

Fig. 2 ¹H NMR spectrum for linear counterpart of LCP((εCLcoγEt₃SiOεCL)-b-(αAEεCL))

活性环状嵌段共聚酯前体 **2** 经甲苯稀释(浓度为 1.9×10^{-4} mol/L)后,加入摩尔分数 1% 的二苯甲酮,室温下紫外光照射 150 min,使得那些定域在活性中心附近的丙烯酸双键在紫外光照射下发生交联反应。其¹H 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 n,l 和 m 的共振峰强度明显减弱,积分值计算结果显示平均每条链中的丙烯酸双键从 16 减小到 8.2,说明每条链中平均约有 8 个不饱和双键在紫外光作用下发生了交联反应。而 γ-Et₃SiOεCL 结构单元的摩尔分数依然不变,这表明三乙基硅氧基与紫外光照射的环化过程相兼容,并能稳定存在。

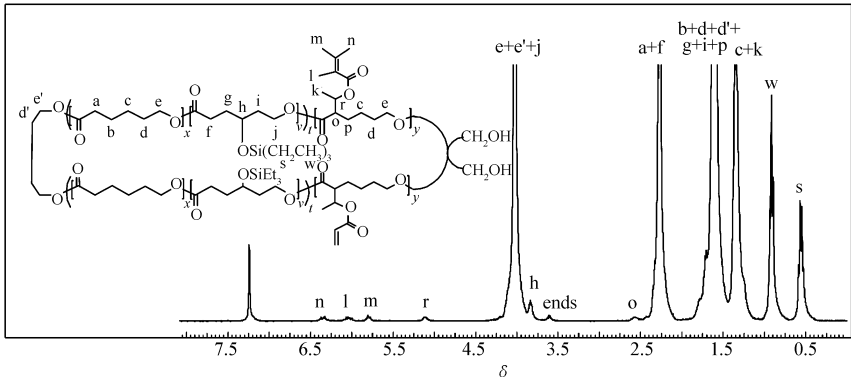


图 3 环状共聚酯 **3** cP(εCLcoγEt₃SiOεCL) 的¹H NMR 谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectrum of macrocycles **3**, cP(εCLcoγEt₃SiOεCL)

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样品的 SEC 曲线(b),与交联反应前的曲线(a)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相对分子量从 25500 减小到了 21500,表观相对分子质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,而且当活性的双锡氧键被水解后,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 ($M_{p,SEC(cyclic)}/$

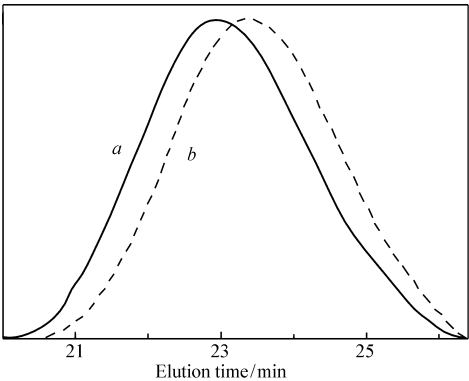


图 4 线形(a)和 UV 辐射后的环状(b)共聚酯的 SEC 曲线

Fig. 4 SEC traces for linear (a) and cyclic (b) copolyester after UV treatment

$M_{p, SEC(linear)}$),即相对分子质量相同的环状共聚酯cP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)与线形共聚酯的 SEC 曲线峰值之比,为 0.79,正好解释了 cP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)的动态力学半径较与其相对分子质量相同的线形同系物的动态力学半径小的事实,与文献^[6,23]报道的环状聚合物所具有的特征一致;此外,另一个成功环化该共聚酯的佐证来自本征黏度的表征结果, g 值($[\eta]_{cyclic}/[\eta]_{linear}$),即环状共聚酯与相对分子质量相同的线形共聚酯的本征黏度之比,为 0.70,与 SEC 表征的结果一致,同样支持环状共聚酯 cP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)较与其相对分子质量相同的线形无规共聚酯有较小的动态力学体积这一事实,与文献^[6,23]报道的环状大分子所具有的特征相符。

借助 DSC 技术对环化反应前后无规共聚酯进行表征,其结果见表 1。功能性单体 γ -Et₃SiO ϵ CL 作为共聚物的组成之一与 ϵ CL 在环状引发剂 DSDOP 的作用下,进行无规共聚反应,当 γ -Et₃SiO ϵ CL 结构单元在共聚物组成中仅占摩尔分数 8% 时,与完全均聚的 P ϵ CL 相比,共聚的结果在一定程度上使 P ϵ CL 的结晶程度有所下降,但还不足以使得无规共聚酯成为无定形态的共聚物。在冷却和第二次加热的 DSC 曲线上,无论是环状或者线形共聚酯均观察到玻璃化转变过程,以及结晶和熔融相变过程。环化的结果使共聚酯的玻璃化转变温度升高 7.7 °C。与相对分子质量相同的线形无规共聚酯比较,环状共聚酯的结晶温度与熔融温度分别下降 10 和 5.5 °C,结晶度由 32.6% 降低至 27.2%,说明环化的结果同时对结晶程度和结晶速率产生影响,这可以间接地佐证紫外光照射下发生了分子内交联反应,实现了大分子链环化的目的。

表 1 线形(活性前体 2 中的锡氧键水解后)和环状共聚酯 3 的表征

Table 1 Characteristic properties of linear(2 after hydrolysis of tin alkoxides) and cyclic(3) copolyesters

Sample	$M_{n,th}$	$M_{n,NMR}$	$M_{n,SEC}$	M_w/M_n	$\langle G \rangle^a$	$F_{\epsilon CL}$	$[\eta]/(dL \cdot g^{-1})$	$T_g^{b}/^{\circ}C$	$T_m^{b}/^{\circ}C$	$T_c^{c}/^{\circ}C$	$X_c^{d}/\%$
L-linear	28 300	27 500	25 500	1.40	—	0.92	0.363	-64.5	41.38	0.10	32.6
C-macrocycles	28 300	28 500	21 500	1.40	0.79	0.92	0.247	-56.8	35.29	-10.1	27.2

$a. G = M_{p, SEC(cyclic)}/M_{p, SEC(linear)}$, where M_p is the molecular mass at the maximum of the elution peak; $b. T_g$ and T_m measured during the second heating run at a 10 °C/min rate; $c. T_c$ measured during the cooling run at a 10 °C/min rate; $d. X_c = \Delta H_m/\Delta H_{100}$, where ΔH_m is the actual melting enthalpy, and ΔH_{100} is the melting enthalpy for 100% crystalline PCL($\Delta H_{100} = 136.4$ J/g)^[28].

3 结 论

本文合成了带有保护羟基的环状无规共聚酯 cP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL),是将活性开环聚合反应与紫外光作用下的分子内交联反应结合起来,制得具有高相对分子质量的环状共聚酯。首先 ϵ CL 与功能性单体 γ -Et₃SiO ϵ CL 在环状引发剂 DSDOP 的作用下实施活性开环聚合反应,获得活性环状无规共聚酯(LCP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)),当引入适量反应性单体 α AE ϵ CL 后,合成了在活性中心附近带有不饱和双键的活性环状嵌段共聚酯。然后,该活性环状嵌段共聚酯在紫外光的辐照下, α AE ϵ 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后,可获得稳定的不含有机锡的环状无规共聚酯 cP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)。将相对分子质量相同的环状与线形无规共聚酯进行比较,结果显示环状共聚酯具有较小的动态力学体积,较低的本征黏度;环化后的共聚酯结晶速率、结晶度以及结晶和熔融温度均有不同程度的下降。

本合成方法与传统的由线形前体合成环状聚合物的方法相比,突出的特点是便于合成具有精确分子结构参数的高相对分子质量的环状聚合物,且高效率。在合成功能性单体时,选择了三乙基硅氧基作为羟基的保护基团,因其可以同时与活性开环聚合反应和环化反应两个过程兼容。所合成的环状无规共聚酯 cP(ϵ CLco γ Et₃SiO ϵ CL)在脱保护基团后,则会获得带有活泼羟基的环状无规共聚酯,借助后修饰反应,可以灵活方便地对其进一步功能化以及探究其微观结构和宏观性能。

参 考 文 献

[1] Kramers H A. The Behavior of Macromolecules in Inhomogeneous Flow[J]. *Chem Phys*,1946,**14**: 415-424.
[2] Wollman E L,Jacon F,Hayes W. Conjugation and Genetic Recombination in *Escherichia Coli* K-12[C]//. Cold Spring

- Harbor Symposia on Quantitative Biology, 1956, **21**:141-162.
- [3] Fiers W, Sinsheimer R L. The Structure of the DNA of Bacteriophage IX174[J]. *Mol Biol*, 1962, **5**:408-419.
- [4] Gorbunov A A, Skvortsov A M. Patterns of the Behaviour of Ring Macromolecules in Pores[J]. *Polym Sci USSR*, 1984, **26**:2305-2314.
- [5] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, *et al.* Macromolecular Architectures by Living and Controlled/Living Polymerizations[J]. *Polym Sci*, 2006, **31**:1068-1132.
- [6] Roovers J. Cyclic Polymers[M]. 2nd Ed. Semlyen J A, Ed. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 2000, 347-383.
- [7] Boyd L A, Grayson S M. Synthetic Approaches for the Preparation of Cyclic Polymers[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**:2202-2213.
- [8] Hadziioannou G, Cotts P M, Brinke G, *et al.* Thermodynamic and Hydrodynamic Properties of Dilute Solution of Cyclic and Linear Polystyrenes[J]. *Macromolecules*, 1987, **20**(3):493-497.
- [9] Endo K. Synthesis and Properties of Cyclic Polymers[J]. *Adv Polym Sci*, 2008, **217**:121-183.
- [10] Geiser D, Höcker H. Preparation of Macrocyclic Polystyrene[J]. *Polym Bull*, 1980, **2**:591-597.
- [11] Adachi K, Takasugi H, Tezuka Y. Telechelics Having Unstrained Cyclicammonium Salt Groups for Electrostatic Polymer Self-Assembly and Ring-Emitting Covalent Fixation[J]. *Macromolecules*, 2006, **39**:5585-5588.
- [12] Yamamoto T, Tezuka Y. Topological Chemistry: A Cyclic Approach Toward Novel Properties and Functions[J]. *Polym Chem*, 2011, **2**:1930-1941.
- [13] Oike H, Kobayashi S, Mouri T, *et al.* Kyklo-Telechelics: Tailored Synthesis of Cyclic Poly(tetrahydrofuran)s Having Two Functional Groups at Opposite Positions[J]. *Macromolecules*, 2001, **34**:2742-2744.
- [14] Schappacher M, Deffieux A. Synthesis of Macrocyclic Poly(2-chloroethyl vinyl ether)s[J]. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1991, **12**:447-453.
- [15] Laurent B A, Grayson S M. An Efficient Route to Well-Defined Macrocyclic Polymers via “Click” Cyclization[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**:4238-4239.
- [16] Hoskins J N, Grayson S M. Cyclic polyesters: Synthetic Approaches and Potential Applications[J]. *Polym Chem*, 2011, **2**:289-299.
- [17] Xu J, Ye J, Liu S Y. Synthesis of Well-Defined Cyclic Poly(*N*-isopropylacrylamide) via Click Chemistry and Its Unique Thermal Phase Transition Behavior[J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(25):9103-9110.
- [18] Dong Y Q, Tong Y Y, Li Z Ch, *et al.* Preparation of Tadpole-Shaped Amphiphilic Cyclic PS-*b*-Linear PEO via ATRP and Click Chemistry[J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(8):2940-2948.
- [19] Zhu X, Zhou N, Zhang Zh, *et al.* Cyclic Polymers with Pendent Carbazole Units: Enhanced Fluorescence and Redox Behavior[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, **50**(29):6615-6618.
- [20] CHEN Leiyan, XU Bolin, LI Haiying, *et al.* Synthesis of Cyclic Poly(ε -caprolactone) by High Efficient Ring-Closing Metathesis Reaction[J]. *Acta Polym Sin*, 2012, **7**:743-748 (in Chinese).
- 陈磊燕, 徐博林, 李海英, 等. 由高效双键易位闭环反应合成环状聚 ε -己内酯[J]. 高分子学报, 2012, **7**:743-748.
- [21] Christopher W, Bielawski, Grubbs, *et al.* An “Endless” Route to Cyclic Polymers[J]. *Science*, 2002, **297**:2041-2044.
- [22] He T, Zheng G H, Pan C Y. Synthesis of Cyclic Polymers and Block Copolymers by Monomer Insertion into Cyclic Initiator by a Radical Mechanism[J]. *Macromolecules*, 2003, **36**(16):5960-5966.
- [23] Li H, Debuigne A, Jérôme R, *et al.* Synthesis of Macrocyclic Poly(ε -caprolactone) by Intramolecular Cross-Linking of Unsaturated End Groups of Chains Precyclic by the Initiation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**:2264-2267.
- [24] Li H Y, Riva R, Jérôme R, *et al.* Combination of Ring-Opening Polymerization and “Click” Chemistry for the Synthesis of an Amphiphilic Tadpole-Shaped Poly(ε -Caprolactone) Grafted by PEO[J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(4):824-831.
- [25] Ge Z S, Zhou Y M, Liu S Y, *et al.* High-Efficiency Preparation of Macrocyclic Diblock Copolymers via Selective Click Reaction in Micellar Media[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(5):1628-1629.
- [26] Kricheldorf H R, Lee S R, Schittenhelm N. Macrocyclic Polymerization of (thio) Lactones-Stepwise Ring Expansion Contraction[J]. *Macromol Chem Phys*, 1998, **199**:273-282.
- [27] LI Erli, BA Wenjun, LI Haiying, *et al.* Synthesis of Cyclic Poly(ε -caprolactone)-*g*-poly(*L*-lactide) from Living Macrocyclic Precursor[J]. *Chinese J Synth Chem*, 2013, **21**(1):6-10 (in Chinese).
- 李二丽, 巴文军, 李海英, 等. 由活性大分子环状前体合成环状聚 ε -己内酯接枝聚 *L*-乳酸[J]. 合成化学, 2013, **21**(1):6-10.
- [28] Crescenzi V, Manzini G, Calzolari G, *et al.* Thermodynamics of Fusion of Poly- β -propiolactone and Poly- γ -caprolactone. Comparative Analysis of the Melting of Aliphatic Polylactone and Polyester Chains[J]. *Eur Polym J*, 1972, **8**:449-463.

Synthesis of Novel Cyclic Poly(ϵ -caprolactone-*co*- γ -triethylsilyloxy- ϵ -caprolactone)

LIU Chao, YANG Changzhen, LI Weixue, ZHANG Yonglin, YAO Junshan, LEI Liangcai, LI Haiying*
(College of Chemistry and Materials Science, Liaoning SHIHUA University, Fushun 113001, China)

Abstract Design and synthesis of well-defined polymers are of the utmost importance for the reliable establishment of macromolecular structure-properties relationships. This work reports a novel strategy to synthesize cyclic random copolyesters with triethylsilyloxy groups. The ring-opening polymerization of a mixture of ϵ CL and functional monomer γ -triethylsilyloxy- ϵ -caprolactone (γ -Et₃SiO ϵ CL) was initiated by 2,2-dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepane (DSDOP) to obtain a precursor, *i. e.*, a living cyclic copolyester (LCP(ϵ CL $co\gamma$ Et₃SiO ϵ CL)). When the comonomers were converted completely, a fresh feed of α -(1-acryloyloxyethyl)- ϵ -caprolactone (α AE ϵ CL) was added to the polymerization medium to achieve a living cyclic block copolyester, poly((ϵ CL $co\gamma$ Et₃SiO ϵ CL)-*b*-(α AE ϵ CL)). Finally, stable functional cyclic copolyester free of tin dialkoxides, *i. e.*, cP(ϵ CL $co\gamma$ Et₃SiO ϵ CL) ($M_{n,NMR} = 28500$), was synthesized by intramolecular photo cross-linking of acrylic unsaturations in the proximity of the living cyclic chain under the irradiation of ultraviolet light. The structure and properties of the copolymers were characterized by size-exclusion chromatography (SEC), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR), and differential scanning calorimetry (DSC) technologies. The strategy herein disclosed has been successfully tested for the synthesis of functional cyclic copolyesters with high relative molecular mass in high efficiency.

Keywords living ring opening polymerization, cyclic random copolyester, cyclic poly(γ -triethylsilyloxy- ϵ -caprolactone), intramolecular cross-linking reaction, macrocyclic poly(ϵ -caprolactone)

Received 2013-12-23; Revised 2014-02-18; Accepted 2014-03-28

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20974042)

Corresponding author: LI Haiying, professor; Tel: 024-56861809; E-mail: Li.haiying@aliyun.com; Research interests: macrocycles, living/controlled polymerization, light-emitting materials *etc*