



有机季铵碱催化剂催化 γ -丁内酯开环聚合

赵素素¹, 李永正², 韩瑞², 李志波^{1,2*}

1. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042

2. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042

*通讯作者, E-mail: zbli@qust.edu.cn

收稿日期: 2025-11-11; 接受日期: 2025-12-17; 网络版发表日期: 2026-02-24

国家自然科学基金(编号: 22031005)资助项目

摘要 本文运用四丁基氢氧化铵(TBAH)与苯甲醇(BnOH)经过脱水反应形成 $\text{TBA}^+/\text{BnO}^-$ 二元催化体系, 用于 γ -丁内酯(γ -BL)的开环聚合. 研究发现, 在 -40°C 单体浓度10 M条件下反应4 h, 单体转化率最高可达76%, 所得聚 γ -丁内酯(P γ BL)的数均分子量(M_n)可达11.1 kg/mol. 进一步使用醇作为链转移剂, 可实现对P γ BL分子量的调控. 该策略可进一步拓展至双官能度聚酯多元醇的合成, TBAH能与不同结构的二醇进行脱水反应, 生产活化的催化体系并能够有效引发 γ -BL聚合. 此外, $\text{TBA}^+/\text{BnO}^-$ 可在室温条件下实现 γ -BL与 ϵ -己内酯(ϵ -CL)的共聚, 通过调节两种单体的投料摩尔比, 成功合成了一系列 γ -BL含量可调的无规共聚酯(PBL-co-PCL), 其熔点(T_m)可随共聚物的组成在 $15.7\sim 35.1^\circ\text{C}$ 范围内实现有效调控. 该催化体系具有无金属、操作简便、成本低廉等突出优势, 为 γ -BL基聚酯的规模化合成提供了一条极具应用潜力的新途径.

关键词 开环聚合, γ -丁内酯, 四丁基氢氧化铵, 聚酯多元醇

1 引言

聚羟基脂肪酸酯(PHAs)作为一类重要的生物基聚酯, 通常通过微生物发酵法制备. 其因结构多样、性能可调且具备良好的生物可降解性, 已成为替代传统石油基塑料的关键候选材料^[1~3]. 其中, 聚(4-羟基丁酸酯) (P4HB)不仅能在自然环境中完全降解, 还可在人体内代谢为内源性物质4-羟基丁酸, 代谢周期短, 避免了炎症反应. 加之其优异的柔韧性、生物相容性与适宜的降解速度, 在手术缝合线、组织工程支架等医疗领域展现出广阔的应用前景^[4~8]. 然而, 微生物发酵法制备的P4HB存在价格昂贵、重复性差的问题, 这在很

大程度上限制了其大范围的实际应用^[9,10].

除微生物发酵法外, P4HB还可以通过 γ -丁内酯(γ -BL)的开环聚合制备^[11,12]. γ -BL具有天然可再生的绿色来源特征, 是琥珀酸的关键下游产品, 而琥珀酸已被美国能源部列为是最适合代替石油化工产品的生物来源化合物之一^[13~16]. 然而, γ -BL热力学稳定性高, 长期以来被视为“不可聚合”的单体^[17~19]. 直至2016年, Hong和Chen^[11]使用 $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 及钪金属有机配合物为催化剂, 在 -40°C 的低温条件下实现了常压下 γ -BL的开环聚合, 并能够将所得聚 γ -丁内酯(P γ BL)完全解聚回 γ -BL单体, 成功构建了“单体-聚合物-单体”的闭环循环. Guo等^[20]使用商品化有机镁化

引用格式: Zhao S, Li Y, Han R, Li Z. Ring-opening polymerization of γ -butyrolactone catalyzed by organic quaternary ammonium base catalysts. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 953–963, doi: 10.1360/SSC-2025-0288

合物($n\text{-Bu}_2\text{Mg}$)合成了高分子量的 $\text{P}\gamma\text{BL}$, 并且通过调控反应条件可有效调控 $\text{P}\gamma\text{BL}$ 的拓扑结构. 尽管金属基催化剂表现出较高的催化活性, 但在合成末端官能团可控的聚酯多元醇方面仍存在困难. 受热力学限制, $\gamma\text{-BL}$ 开环聚合通常需在低温下进行, 在该条件下, 有机催化剂不仅溶解性良好, 也展现出较高的催化活性, 因此无金属有机催化体系被视为实现 $\text{P}\gamma\text{BL}$ 高效合成的可行策略. Chen课题组^[21]使用磷腈超强碱 $t\text{-BuP}_4$ 作为催化剂, 实现了 $\gamma\text{-BL}$ 的无金属高效开环聚合, 得到线形和环状 $\text{P}\gamma\text{BL}$ 的混合物. 2017年, 我们课题组^[22]开发了一种具有环状结构的新型磷腈超强碱CTPB, 成功实现了 $\gamma\text{-BL}$ 的高效聚合, 并获得了以线形结构为主的 $\text{P}\gamma\text{BL}$. 为进一步提升催化性能, 我们课题组将CTPB与脲结合构建了二元催化体系, 该体系在低温下通过增强的氢键作用同时活化增长链末端的醇羟基与 $\gamma\text{-BL}$ 的羰基, 使开环过程由传统的分子间亲核进攻转变为经由八元环过渡态的分子内亲核进攻, 不仅显著加快了链增长速率, 也有效抑制了副反应, 从而成功制备了高数均分子量(M_n)的 $\text{P}\gamma\text{BL}$ (80.4 kg/mol)^[14,23]. Zhang等^[24]使用 $t\text{-BuP}_4$ /硫脲二元有机催化体系也选择性地合成了高分子量的线形 $\text{P}\gamma\text{BL}$. 然而, 有机磷腈碱类催化剂的合成通常涉及多步反应, 在一定程度上限制了其广泛应用. 在另一研究中, Meng等^[25]使用简单易得的碱金属甲醇盐(KOMe, NaOMe)与脲组成的二元催化体系同样获得了高分子量的线形 $\text{P}\gamma\text{BL}$, 但在催化剂种类多样性、金属残留问题及双组分协同机制的精准调控方面仍存在局限.

因此, 为推进 $\text{P}\gamma\text{BL}$ 的实际应用, 本研究致力于开发一种简单易得的商品化试剂, 可实现 $\gamma\text{-BL}$ 高效开环聚合的非金属催化体系. 已有研究表明, 四丁基氢氧化铵(TBAH)与过量脲组成的离子有机催化剂可用于丙交酯(LA)^[26]、 $\gamma\text{-BL}$ ^[27]、 $\epsilon\text{-己内酯}(\epsilon\text{-CL})$ 、 $\delta\text{-戊内酯}(\delta\text{-VL})$ 和 $\delta\text{-己内酯}(\delta\text{-CL})$ ^[28]的开环聚合. 受此启发, 本研究提出将TBAH与苯甲醇(BnOH)经过脱水反应形成阴阳离子对, 直接用于 $\gamma\text{-BL}$ 的开环聚合, 并系统地研究了其催化行为. 进一步将该策略拓展至双官能度聚酯多元醇的合成, TBAH能够通过脱水反应活化多种结构二醇, 从而有效引发聚合, 而且通过调节链转移剂醇的用量, 可实现对 $\text{P}\gamma\text{BL}$ 分子量的有效调控. 此外, 本文还探究了该二元催化体系在 $\gamma\text{-BL}$ 与 $\epsilon\text{-CL}$ 的共聚反应中的应用, 通过调控共聚单体比例和聚合温度, 成功合

成了具有不同组成与热性质的聚(γ -丁内酯- co - ϵ -己内酯)(PBL-co-PCL)共聚酯.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

四丁基氢氧化铵(TBAH, 上海阿拉丁公司, 0.8 M); 苯甲醇(BnOH, 上海阿拉丁公司, 99%); 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(BEPD, 上海阿拉丁公司, 99%); 1,2-丁二醇(1,2-BDO, 上海麦克林公司, 99%); 1,2-丙二醇(PG, 上海麦克林公司, 99%); 1,2-辛二醇(1,2-octanediol, 上海麦克林公司, 99%); 无水四氢呋喃(THF, 百灵威, 99%); 三氯甲烷、乙酸(国药化学试剂有限公司); 甲醇(富宇精细化工有限公司); γ -丁内酯($\gamma\text{-BL}$, 滨州市元裕新材料科技有限公司)用经活化的4A分子筛干燥72 h, 并置于氮气气氛的手套箱中备用, 分子筛的具体活化条件为将分子筛放入马弗炉中, 以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 然后 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 活化4 h; $\epsilon\text{-己内酯}(\epsilon\text{-CL}$, 上海麦克林公司, 99%)室温(RT)下加入氢化钙搅拌24 h, 随后减压蒸馏, 并收集于溶剂存储瓶中, 置于氮气气氛手套箱中备用; 甲苯(富宇精细化工有限公司)经活化中性氧化铝柱, 用活化分子筛储存, 得到无水甲苯. 其他化学品均未经进一步处理直接使用, 除非另有说明.

核磁共振波谱仪(NMR): Bruker AVANCE NEO, 以 CDCl_3 、二甲亚砜($\text{DMSO-}d_6$)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标进行结构表征, ^1H NMR频率为400 MHz, ^{13}C NMR频率为100 MHz.

凝胶渗透色谱仪(GPC): Aglient 1260, 使用聚苯乙烯(PS)标样标定校正曲线, 测定聚合物的分子量及其分布, 测试溶剂THF, 流速 1.0 mL/min , 柱温箱温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 样品浓度 5 mg/mL .

基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS): Bruker Microflex LRF, 配备337 nm的正离子线性模式氮激光器. 将样品溶液(THF中为 10 mg/mL)、反式-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-丙烯]丙二腈(DCTB)溶液(THF中为 40 mg/mL)和三氟乙酸钠溶液(THF中为 5 mg/mL)按8:8:2的体积比混合, 取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 沉积在靶板上干燥后测定.

差示扫描量热法(DSC): TA DSC25, 温度采用钢标准校准, 试验在 N_2 气氛下进行(N_2 流速为 50 mL/min),

升温速率为10 °C/min, 取5~10 mg样品用于测试. 程序如下: 在第一次加热扫描中, 将样品从-80 °C加热到100 °C后保持3 min以消除热历史; 在第二次加热扫描中, 将样品冷却至-80 °C平衡3 min, 随后再加热至100 °C, 从第二次加热扫描中确定熔点(T_m).

2.2 实验方法

将TBAH的甲醇溶液和BnOH混合于Schlenk管中, 并在70 °C、180 Pa真空条件下反应1 h以去除甲醇和反应生成的水, 产物记作 TBA^+/BnO^- , 然后在氮气气氛的手套箱中加入THF混合备用. 聚合反应在干燥的Schlenk管中进行, 在氮气气氛的手套箱中将 γ -BL加入Schlenk管中密封并移出置于-40 °C下预冷30 min, 之后用注射器快速将 TBA^+/BnO^- 加入到 γ -BL中进行聚合反应, 反应结束后, 加入乙酸的氯仿溶液以终止聚合反应. 取一部分反应溶液进行 ^1H NMR分析以确定转化率, 将剩余的混合物滴入到过量的冰甲醇中, 并通过离心分离聚合物, 聚合物用甲醇洗涤三次以除去未反应的单体, 最后将聚合物放置在真空环境下干燥至恒重, 最终得到均聚物P γ BL.

反应在干燥的Schlenk管中进行, 在氮气气氛的手套箱中将 γ -BL、 ϵ -CL及THF加入Schlenk管中, 然后用注射器快速将 TBA^+/BnO^- 加入体系中进行聚合反应. 反应结束后, 加入乙酸的氯仿溶液终止反应, 后处理步

骤同上, 最终得到共聚物PBL-*co*-PCL.

3 结果与讨论

3.1 γ -BL的开环均聚合

首先考察TBAH (真空下去除原始TBAH溶液中的甲醇)单独催化 γ -BL开环聚合的行为(表1, run 1), 反应4 h后 ^1H NMR谱未检测到P γ BL的特征信号, 表明单独使用TBAH无法引发 γ -BL的开环聚合. 进一步使用TBAH与BnOH的物理混合物(TBAH去除甲醇但未与BnOH进行脱水反应)催化 γ -BL开环聚合(表1, run 2), 反应4 h后 ^1H NMR谱检测到 γ -BL转化率仅为2%. 而当TBAH和BnOH进行脱水反应后, 生成的 TBA^+/BnO^- 混合物能够有效引发 γ -BL的开环聚合, 并得到不同分子量的P γ BL (表1, runs 3–10).

在-40 °C、单体浓度 $[M]_0=10$ M的条件下进行 TBA^+/BnO^- 催化 γ -BL开环聚合的研究. 当 $[\gamma\text{-BL}]/[TBAH]/[BnOH]=100:1:1$ 时, γ -BL的转化率仅为28%. 增加BnOH用量至 $[\gamma\text{-BL}]/[TBAH]/[BnOH]=100:1:2$ 时, 过量的BnOH确保了TBAH的氢氧根阴离子被完全消耗, 同时增强了催化体系的溶解性, 从而提高了催化效率, 促使转化率提升至76%. 进一步增加引发剂BnOH的用量会导致所得聚合物 M_n 降低, 当投料摩尔比为100:1:4时(表1, run 7), P γ BL的 M_n 降低至4.5 kg/mol, 证

表 1 TBA^+/BnO^- 催化 γ -BL的开环聚合^{a)}

Table 1 ROP of γ -BL using TBA^+/BnO^-

Run	[M]/[cat]/[I]	Sol.	Conv. ^{b)} (%)	$M_{n, GPC}$ ^{c)} (kg/mol)	$\bar{D}$ ^{c)}
1	100:1:0	THF	0	—	—
2 ^{d)}	100:1:1	THF	2	—	—
3	100:1:1	THF	28	7.3	1.30
4	100:1:2	THF	76	9.1	1.32
5	100:1:3	THF	83	5.2	1.76
6	100:1:4	THF	83	4.5	1.72
7	200:1:2	THF	63	11.1	1.41
8	300:1:2	THF	46	9.2	1.39
9	100:1:1	Tol	24	5.3	1.35
10	100:1:2	Tol	77	8.4	1.37
11	200:1:2	Tol	61	11.1	1.53
12	300:1:2	Tol	47	5.7	1.46

a) 反应条件: $n_{TBAH}=1$ mmol, 反应温度-40 °C, 单体浓度10 M, 反应时间4 h. b) 由 ^1H NMR监测. c) 分子量及分子量分布由流动相为THF的GPC测定, 测试温度为40 °C, 标样为聚苯乙烯. d) 真空下去除原始TBAH溶液中的甲醇后与BnOH只物理混合不进行脱水反应.

明引发剂含量对聚合物 M_n 具有调控性. 通过调节 $[\gamma\text{-BL}]/[\text{TBAH}]/[\text{BnOH}]$ 投料摩尔比, 可制备不同 M_n 的 $\text{P}\gamma\text{BL}$, 如表1所示, 随着 $[\gamma\text{-BL}]/[\text{TBA}^+]/[\text{BnO}^-]$ 投料摩尔比从100:1:2提高至200:1:2时, $\text{P}\gamma\text{BL}$ 的 M_n 从9.1 kg/mol增加至11.1 kg/mol (表1, runs 4, 5), 然而, 进一步增加 $[\gamma\text{-BL}]/[\text{TBAH}]/[\text{BnOH}]$ 投料摩尔比至300:1:2时(表1, run 6), 未能获得更高 M_n 的 $\text{P}\gamma\text{BL}$, 这可能是由于催化剂相对负载量降低, 导致 $\gamma\text{-BL}$ 转化率下降. 此外, 溶剂对该催化体系的影响较小, 分别以THF和甲苯(Tol)作为溶剂进行 $\gamma\text{-BL}$ 的开环聚合时(图1和图2), 单体转化率相近, 所得 $\text{P}\gamma\text{BL}$ 的 M_n 也较为接近(表1, runs 4, 10).

为确认所制备 $\text{P}\gamma\text{BL}$ 的分子结构, 采用 ^1H NMR和MALDI-TOF MS对聚合物结构进行了表征. 图3a中位于4.12、2.39和1.96 ppm处的共振峰归属于聚合物重复单元中的亚甲基质子, 7.36和5.13 ppm处的信号分别对应于 α 链末端的苯基质子及其相邻亚甲基质子, 该结果直接证实BnOH作为引发剂参与了聚合反应. 进一步通过MALDI-TOF MS分析 $\text{P}\gamma\text{BL}$ 的链端结构, 图3b中显示出两组信号峰, 其中主要的信号峰对应于链端为BnO/H的线形 $\text{P}\gamma\text{BL}$ 分子链, 次要的可归属为无端基的环状 $\text{P}\gamma\text{BL}$ 分子链, 从而进一步验证了BnOH作为引发剂参与聚合反应的机制.

对比图4中BnOH及 $\text{TBA}^+/\text{BnO}^-$ 的 ^1H NMR谱发现, $\text{TBA}^+/\text{BnO}^-$ 中对应的BnOH亚甲基质子信号向低场位移, 且由二重峰转变为单峰, 该现象直接证实TBAH通过脱水反应成功活化BnOH, 生成 $\text{TBA}^+/\text{BnO}^-$. 上述表征结果共同证实所得聚合物由 BnO^- 引发制备, 为本文

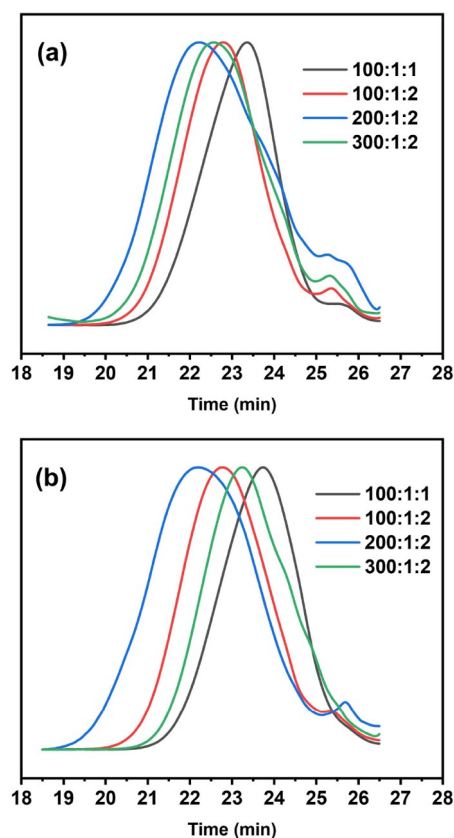


图1 (网络版彩图) $\text{P}\gamma\text{BL}$ 的GPC曲线. (a) 反应溶剂为四氢呋喃; (b) 反应溶剂为甲苯

Figure 1 (Color online) Gel permeation chromatography (GPC) traces of $\text{P}\gamma\text{BL}$. (a) The solvent is tetrahydrofuran (THF); (b) the solvent is toluene.

提出的 $\text{TBA}^+/\text{BnO}^-$ 催化 $\gamma\text{-BL}$ 开环聚合反应机理(图2)提供了关键支撑.

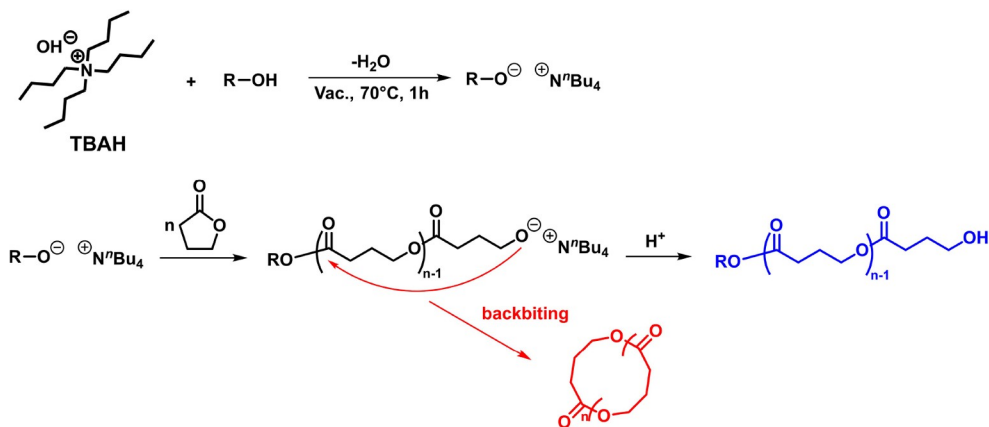


图2 (网络版彩图) $\text{TBA}^+/\text{BnO}^-$ 催化 $\gamma\text{-BL}$ 开环聚合示意图

Figure 2 (Color online) Schematic illustration of $\gamma\text{-BL}$ ring-opening polymerization (ROP) catalyzed by $\text{TBA}^+/\text{BnO}^-$.

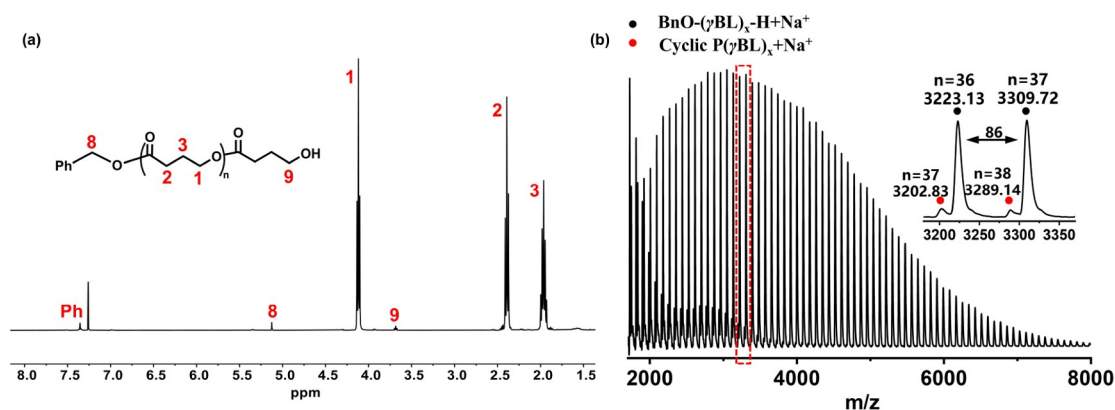


图 3 (网络版彩图) (a) P γ BL的 ^1H NMR谱 (CDCl_3); (b) P γ BL的MALDI-TOF MS谱图(表1, run 4)

Figure 3 (Color online) (a) ^1H NMR spectrum of P γ BL (CDCl_3); (b) matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass (MALDI-TOF MS) spectra of P γ BL (Table 1, run 4).

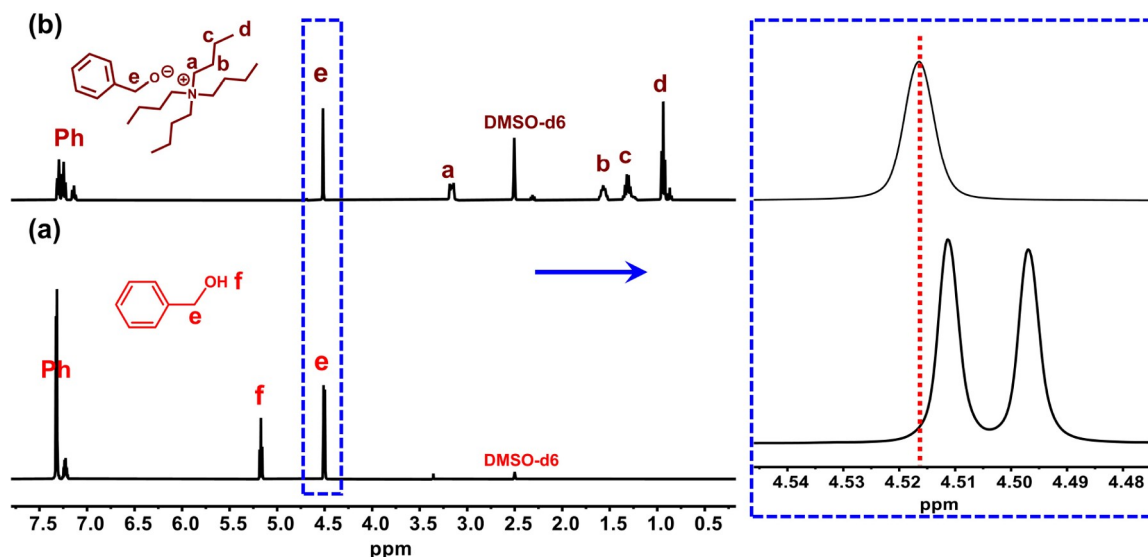


图 4 (网络版彩图) (a) BnOH和 (b) TBA $^+$ /BnO $^-$ 的 ^1H NMR谱($\text{DMSO}-d_6$)

Figure 4 (Color online) ^1H NMR spectra of (a) BnOH and (b) TBA $^+$ /BnO $^-$ (dimethyl sulfoxide- d_6 ($\text{DMSO}-d_6$)).

在实际应用中, 双官能度的聚酯多元醇可作为聚氨酯合成等领域的关键中间体, 具有重要的研究价值。为此, 本研究首先选用BEPD作为双官能团引发剂, 采用与前述BnOH体系相同的预处理方法对其羟基进行活化。当 $[\gamma\text{-BL}]/[\text{TBAH}]/[\text{BEPD}]=100:1:2$ 时(表2, run 1), 反应4 h后单体转化率可达78%, 成功制备出 M_n 为8.7 kg/mol, D 为1.40的P γ BL。通过 ^1H NMR谱(图5)对BEPD引发的P γ BL进行结构表征, 谱图中可明确归属BEPD结构中的亚甲基与甲基质子信号, 证实BEPD成功引发聚合。通过系统调节链转移剂BEPD的用量可

实现对P γ BL分子量的有效调控。如表2, runs 1~5所示, 随着 $[\gamma\text{-BL}]/[\text{TBAH}]/[\text{BEPD}]$ 中BEPD的当量从2增至8时, P γ BL的 M_n 从8.7 kg/mol逐步降低至1.9 kg/mol, 且分散度始终保持在较窄范围(1.40~1.20)。进一步地, 我们将有机催化剂TBAH与不同结构的小分子二醇(包括1,2-BDO、PG及1,2-辛二醇)进行结合, 均成功合成了预期分子量的P γ BL。上述结果表明, TBAH能够通过脱水反应实现对小分子多元醇的活化并形成高效催化体系。

在 $[\gamma\text{-BL}]/[\text{TBAH}]/[\text{BnOH}]=100:1:2$ 条件下, 进一步

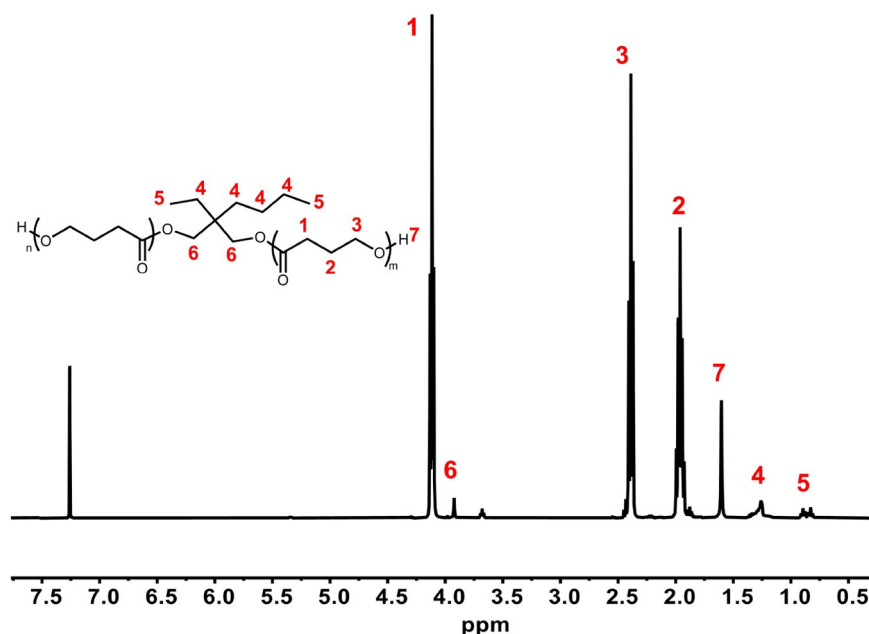


图5 (网络版彩图) P γ BL的 ^1H NMR谱 (CDCl_3) (表2, run 1)

Figure 5 (Color online) ^1H NMR spectrum of P γ BL (CDCl_3) (Table 2, run 1).

表2 TBA^+ /多元醇 $^-$ 体系催化 γ -BL的开环聚合^{a)}

Table 2 ROP of γ -BL using TBA^+ /Polyol $^-$

Run	[M]/[cat]/[I]	Initiator	Conv. ^{b)} (%)	$M_{n,\text{GPC}}$ ^{c)} (kg/mol)	$\bar{D}$
1	100:1:2	BEPD	78	8.7	1.40
2	100:1:4	BEPD	75	3.5	1.25
3	100:1:6	BEPD	66	2.4	1.20
4	100:1:8	BEPD	61	1.9	1.22
5	100:1:10	BEPD	46	1.2	1.25
6	100:1:8	1,2-BDO	45	2.2	1.24
7	100:1:8	PG	46	2.0	1.23
8	100:1:8	1,2-Octanediol	43	2.1	1.23

a) 反应条件: $n_{\text{TBAH}}=1$ mmol, 反应温度 -40 $^{\circ}\text{C}$, 单体浓度10 M, 反应时间4 h. b) 由 ^1H NMR监测. c) 分子量及分子量分布由流动相为THF的GPC测定, 测试温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 标样为聚苯乙烯.

研究了 γ -BL的聚合动力学行为. 如图6a所示, $\text{TBA}^+/\text{BnO}^-$ 催化体系在 -40 $^{\circ}\text{C}$ 下表现出较高的反应活性, 其平衡单体浓度为 $[\gamma\text{-BL}]_{\text{eq}}=2.2$ M. 通过对聚合动力学数据的线性拟合发现, $\ln([M]_0-[M]_{\text{e}})/([M]_t-[M]_{\text{e}})$ 与时间呈良好的线性关系, 表明该聚合反应遵循一级动力学特征, 并计算得到 γ -BL开环聚合的表观速率常数(k_{app})为 $1.34 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. 进一步分析聚合物分子量与单体转化率的关系(图6b)可见, P γ BL的 M_n 随单体转化率增加呈线性增长趋势, 同时 $\bar{D}$ 始终保持在1.32~1.39

的较窄分布范围, 这一结果表明 γ -BL的链增长过程具有良好的可控性.

对P γ BL (表1, run 4)进行DSC分析, 其第二次升温曲线呈现出两个明显熔点(T_m) (图7), 其中低熔点(~ 50.7 $^{\circ}\text{C}$)归属于环状聚合物的熔融过程, 而高熔点(~ 63.0 $^{\circ}\text{C}$)则对应于线形P γ BL的熔融过程, 这一结果突显了环状拓扑结构对分子链折叠与晶格堆积的显著影响, 该结果与文献中报道的规律一致^[11]. P γ BL的DSC曲线辅助验证了其拓扑结构, 与MALDI-TOF MS

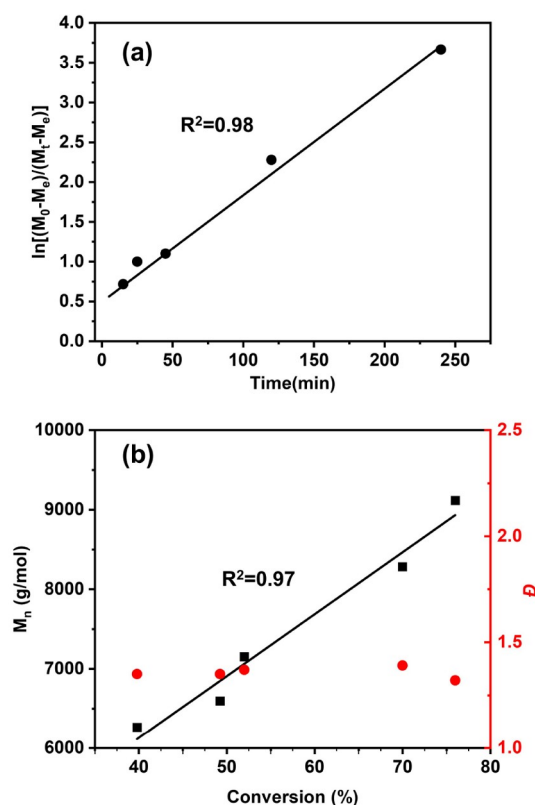


图 6 (网络版彩图) (a) $\ln([M]_0 - [M]_e)/([M]_t - [M]_e)$ 随时间的动力学曲线; (b) M_n 和 D 随单体转化率的变化曲线

Figure 6 (Color online) (a) Plot of $\ln([M]_0 - [M]_e)/([M]_t - [M]_e)$ vs. time; (b) plots of M_n and D as a function of monomer conversion.

确定的P γ BL拓扑结构(图3b)相一致, 进一步支持了环状与线形结构P γ BL共存的结论.

3.2 γ -BL与 ϵ -CL的开环共聚合

由于 γ -BL单体的热力学稳定性较好, TBA^+ / BnO^- 催化其均聚需在 $-40^\circ C$ 的低温苛刻条件下进行, 这在一定程度上限制了其实用性. 针对这一问题, 文献中已证实将非张力环内酯与张力环内酯共聚是突破 γ -BL开环热力学限制的有效策略, 利用张力环内酯开环过程释放的焓变($\Delta H < 0$)为 γ -BL开环提供热力学驱动力, 从而降低反应对低温的依赖^[29,30]. 基于此, 本研究选择 ϵ -CL与 γ -BL进行共聚, 结果显示该共聚反应在RT条件下即可成功进行, 显著提高了反应条件的温和性. 表3总结了 TBA^+ / BnO^- 催化的 γ -BL与 ϵ -CL的共聚反应, 合成了一系列共聚酯(PBL-co-PCL) (图8). RT条件下将 γ -BL/ ϵ -CL的摩尔比从1:1提高至5:1 (表3, runs 2~5) 时, 共聚酯中 γ -BL含量从27%增加至43%. 鉴于较低的

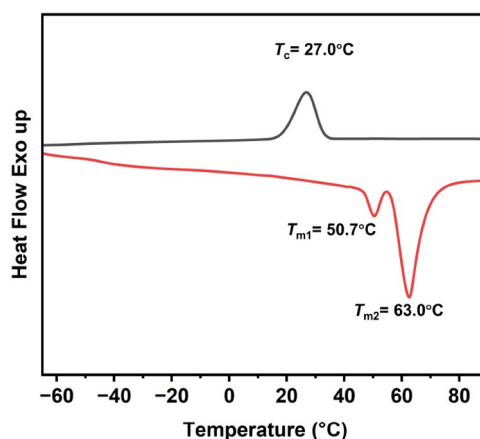


图 7 (网络版彩图) P γ BL的DSC第二次升温曲线

Figure 7 (Color online) The 2nd heating differential scanning calorimetry (DSC) curves of P γ BL.

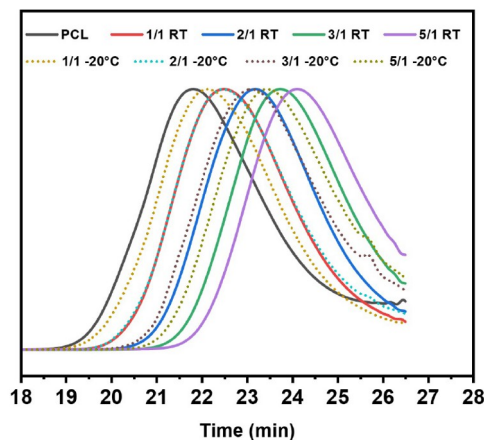


图 8 (网络版彩图) PBL-co-PCL的GPC曲线

Figure 8 (Color online) GPC traces of PBL-co-PCL.

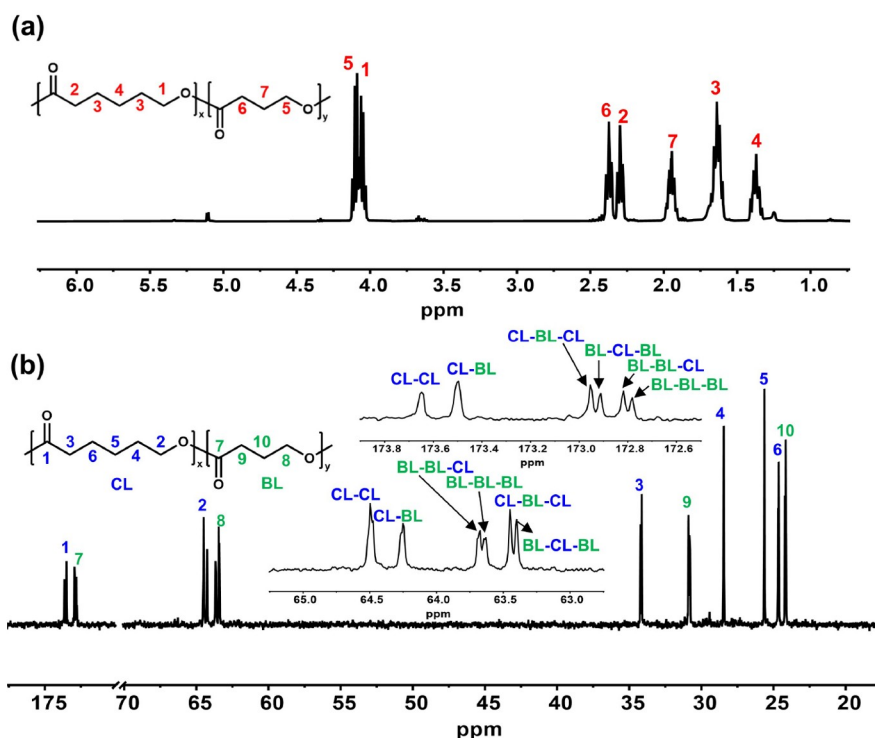
聚合温度条件有利于 γ -BL的开环聚合, 将温度从RT降低至 $-20^\circ C$, 当 γ -BL/ ϵ -CL摩尔比为5:1时(表3, runs 5, 9), γ -BL含量从43.0%提高到57.0%, 共聚酯的 M_n 也从3.2 kg/mol提高至4.6 kg/mol.

为了确认PBL-co-PCL的分子结构与序列特征, 采用 ^1H NMR和 ^{13}C NMR进行表征(图9), 其中各信号峰根据以前的文献方法^[29,31]以及通过比较不同 γ -BL含量的均聚物和共聚物之间的峰位置来分配. 以表2中run 8条件下得到的共聚酯为例, 其 ^1H NMR谱(图9a)中各信号峰均可明确归属, 基于此计算了共聚酯中 γ -BL的结构单元含量. 进一步采用 ^{13}C NMR分析了PBL-co-PCL的序列结构, 图9b中 ϵ -CL单元羰基碳信号分裂为两个峰, 分别对应于CL-CL序列和CL-BL序列. γ -BL单元羰

表 3 TBA⁺/BnO⁻催化 γ -BL与 ϵ -CL开环共聚^{a)}Table 3 ROP of γ -BL and ϵ -CL using TBA⁺/BnO⁻

Run	$[\gamma\text{-BL}]/[\epsilon\text{-CL}]$ ^{b)}	Temp. (°C)	Conv. ^{c)} (γ -BL%)	Conv. ^{c)} (ϵ -CL%)	Incorp. ^{d)} (γ -BL%)	$M_{n,\text{GPC}}$ ^{e)} (kg/mol)	$\bar{D}$ ^{e)}	T_m (°C)
1 ^{f)}	0/100	RT	—	95	—	11.8	1.62	57.6
2	1/1	RT	37	97	27	7.0	1.79	35.1
3	2/1	RT	26	88	36	5.1	1.83	31.3
4	3/1	RT	22	91	40	3.8	1.62	29.9
5	5/1	RT	16	91	43	3.2	1.56	26.7
6	1/1	-20	43	99	31	8.6	1.83	29.9
7	2/1	-20	43	99	45	7.2	1.76	27.4
8	3/1	-20	33	98	53	6.4	1.50	22.2
9	5/1	-20	26	97	57	4.6	1.62	15.7

a) 反应条件: $[M]/[\text{cat}]/[I]=100:1:2$, $n_{\text{TBAH}}=1$ mmol, THF为溶剂, $[\gamma\text{-BL}+\epsilon\text{-CL}]=6.0$ M, 反应时间1 h. b) γ -BL/ ϵ -CL的投料摩尔比. c) 由¹H NMR监测. d) 由¹H NMR监测, $\gamma\text{-BL mol\%}=[I_{2.38\text{ ppm}}/(I_{2.38\text{ ppm}}+I_{2.30\text{ ppm}})]\times 100\%$. e) 分子量及分子量分布由流动相为THF的GPC测定, 测试温度为40 °C, 标样为聚苯乙烯. f) $n_{\epsilon\text{-CL}}=100$ mmol, 2.0 M, 反应时间30 min.

图 9 (网络版彩图) PBL-co-PCL(CDCl₃)的 (a) ¹H NMR谱和 (b) ¹³C NMR谱(表3, run 8)Figure 9 (Color online) (a) ¹H NMR spectrum and (b) ¹³C NMR spectrum of PBL-co-PCL(CDCl₃) copolymer (Table 3, run 8).

基碳区则显示出更为复杂的多重信号, 可归属于CL-BL-CL、BL-CL-BL交替序列, 以及BL-BL-CL和BL-BL-BL连续序列. 此外, 在 ϵ -CL与 γ -BL单元中位于氧原子邻位的亚甲基碳信号中也观察到类似的序列分布特征, 结果表明, 所合成的PBL-co-PCL共聚酯具有无

规序列结构.

为探究共聚组成对PBL-co-PCL热性质的影响, 对不同 γ -BL/ ϵ -CL投料摩尔比的PBL-co-PCL进行了DSC测试. 结果表明, 所有样品在第二次升温曲线中均呈现单一 T_m (图10), 且其数值均低于P γ BL与P ϵ CL均聚物.

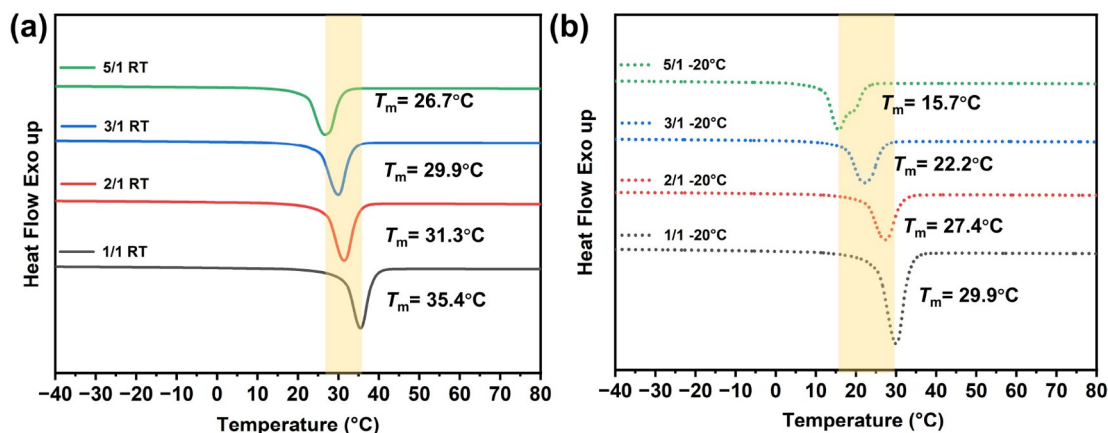


图 10 (网络版彩图) 不同温度条件下制备的PBL-co-PCL共聚物的DSC第二次升温曲线。(a) RT (表3, runs 2~5); (b) -20°C (表3, runs 6~9)

Figure 10 (Color online) The 2nd heating DSC curves of PBL-co-PCL copolymer synthesized at different temperatures. (a) RT (Table 3, runs 2~5); (b) -20°C (Table 3, runs 6~9).

随着 γ -BL结构单元含量的增加, 分子链的序列规整性被破坏, 导致其 T_m 逐渐降低, 当 γ -BL结构单元含量达到57%时, T_m 降至 15.7°C , 共聚物在常温下表现为无定形的油状物, 这一规律与文献报道相一致^[29], 进一步证实了所制备的聚合物是无规共聚物, 而非均聚物的混合物。

4 结论

综上所述, 本研究证实季铵碱TBAH与醇类引发

剂经简单的脱水反应后得到混合物, 可高效催化 γ -BL的开环聚合。通过调控醇类引发剂的分子结构, 可定向合成具有明确链端结构的聚酯多元醇, 同时, 调节醇的用量能够实现对 $P\gamma$ BL分子量的有效调控。此外, $\text{TBA}^+/\text{BnO}^-$ 催化体系能够在RT条件下实现 γ -BL与 ε -CL的共聚, 通过调控两种单体的投料摩尔比及反应温度, 成功合成了一系列 γ -BL含量可调的无规共聚酯(PBL-co-PCL)。相较于传统金属基催化剂及制备过程复杂的有机催化剂, 该催化体系展现出更具应用前景的潜力。

参考文献

- Liu Y, Wu J, Hu X, Zhu N, Guo K. *ACS Macro Lett*, 2021, 10: 284–296
- Zhang Z, Gowda RR, Chen EYX. *Acc Mater Res*, 2024, 5: 1340–1352
- Liu Y, Xu J, Zhang Y, Shen Y, Li Z. *Chem — An Asian J*, 2023, 18: e202201107
- Williams SF, Rizk S, Martin DP. *Biomed Technik Biomed Eng*, 2013, 58: 439–452
- Martin DP, Williams SF. *Biochem Eng J*, 2003, 16: 97–105
- Yuan S, Chen Q, Guo M, Xu Y, Wang W, Li Z. *Macromol Biosci*, 2024, 24: 2400036
- Yuan S, Sun X, Shen Y, Li Z. *J Mater Chem B*, 2021, 9: 8074–8080
- Yuan S, Shen Y, Li Z. *ACS Appl Bio Mater*, 2021, 4: 4432–4440
- Ma H, Sun Y, Tang Y, Shen Y, Kan Z, Li Q, Fang S, Lu Y, Zhou X, Li Z. *Macromol Biosci*, 2021, 21: 2100134
- Utsunomia C, Ren Q, Zinn M. *Front Bioeng Biotechnol*, 2020, 8: 257
- Hong M, Chen EYX. *Nat Chem*, 2016, 8: 42–49
- Yamashita K, Yamamoto K, Kadokawa J. *Chem Lett*, 2014, 43: 213–215
- Yuan PJ, Hong M. *Acta Polym Sin*, 2019, 50: 327–337 (in Chinese) [袁鹏俊, 洪缪. 高分子学报, 2019, 50: 327–337]
- Shen Y, Zhao Z, Li Y, Liu S, Liu F, Li Z. *Polym Chem*, 2019, 10: 1231–1237

- 15 Song Q, Zhao J, Zhang G, Peruch F, Carlotti S. *Polym J*, 2019, 52: 3–11
- 16 Bozell JJ, Petersen GR. *Green Chem*, 2010, 12: 539–554
- 17 Moore T, Adhikari R, Gunatillake P. *Biomaterials*, 2005, 26: 3771–3782
- 18 Houk KN, Jabbari A, Hall HK, Alemán C. *J Org Chem*, 2008, 73: 2674–2678
- 19 Aleman C, Betran O, Casanovas J, Houk KN, Hall Jr. HK. *J Org Chem*, 2009, 74: 6237–6244
- 20 Liu Y, Yuan X, Wu J, Hu X, Zhu N, Guo K. *Polym Chem*, 2022, 13: 439–445
- 21 Hong M, Chen EY. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4188–4193
- 22 Zhao N, Ren C, Li H, Li Y, Liu S, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12987–12990
- 23 Shen Y, Li ZB. *Acta Polym Sin*, 2020, 50: 777–788 (in Chinese) [沈勇, 李志波. 高分子学报, 2020, 50: 777–788]
- 24 Zhang CJ, Hu LF, Wu HL, Cao XH, Zhang XH. *Macromolecules*, 2018, 51: 8705–8711
- 25 Lin L, Han D, Qin J, Wang S, Xiao M, Sun L, Meng Y. *Macromolecules*, 2018, 51: 9317–9322
- 26 Jiang Z, Zhao J, Zhang G. *ACS Macro Lett*, 2019, 8: 759–765
- 27 Ge F, Wang Z, Zhu Y, Wang X. *Macro Chem Phys*, 2020, 221: 2000172
- 28 Jiang ZL, Zhao JP, Zhang GZ. *Chin J Polym Sci*, 2019, 37: 1205–1214
- 29 Hong M, Tang X, Newell BS, Chen EYX. *Macromolecules*, 2017, 50: 8469–8479
- 30 Song Q, Pascouau C, Zhao J, Zhang G, Peruch F, Carlotti S. *Prog Polym Sci*, 2020, 110: 101309
- 31 Liu X, Hong M. *Eur Polym J*, 2019, 121: 109277

Ring-opening polymerization of γ -butyrolactone catalyzed by organic quaternary ammonium base catalysts

Susu Zhao¹, Yongzheng Li², Rui Han², Zhibo Li^{1,2*}

¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

² College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

*Corresponding author (email: zbli@qust.edu.cn)

Abstract: In this study, a low-cost quaternary ammonium base, tetrabutylammonium hydroxide (TBAH), was combined with benzyl alcohol (BnOH) through a simple dehydration process to form a catalytic system for the efficient ring-opening polymerization (ROP) of γ -butyrolactone (γ -BL). Under the conditions of $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a monomer concentration of 10 M, the conversion can reach up to 76% after 4 h, and the number-average molecular weight (M_n) of the obtained poly(γ -butyrolactone) (P γ BL) was as high as 11.1 kg/mol. The M_n of P γ BL could be effectively controlled by varying the monomer to initiator ratio. Furthermore, this strategy was also applied to synthesize bisfunctional polyester polyols, where TBAH activated various diols via dehydration to efficiently initiate polymerization. In addition, TBA⁺/BnO[−] system facilitated the copolymerization of γ -BL and ϵ -caprolactone (ϵ -CL) at room temperature. A series of random copolyesters (PBL-*co*-PCL) with tunable γ -BL content were successfully synthesized by adjusting the γ -BL/ ϵ -CL feed ratio. The melting points (T_m) of these copolymers could be tuned in the range of 15.7–35.1 $^{\circ}\text{C}$ by varying the copolymer composition. This catalytic system exhibits prominent advantages such as being metal-free, operationally simple, and low-cost, providing a new and highly promising approach for the large-scale synthesis of γ -BL-based polyesters.

Keywords: ring-opening polymerization, γ -butyrolactone, tetrabutylammonium hydroxide, polyester polyol

doi: [10.1360/SSC-2025-0288](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0288)