

文章编号: 1008-9357(2026)04-0311-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260303001

胍基锌/环氧化物催化 ϵ -己内酯开环聚合及 PCL 的胺解回收

尤 龙, 索泓一, 秦玉升

(烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005)

摘 要: 聚己内酯(PCL)在生物医用与先进制造领域应用前景广阔,但现有催化体系在高温本体聚合反应中难以兼顾高活性、低催化剂用量与高分子量。本文采用胍基锌配合物为催化剂(cat.),引入4种环氧化物(甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、环氧氯丙烷(ECH)、环氧环己烷(CHO)、环氧丙烷(PO))作为共引发剂高效催化 ϵ -己内酯(ϵ -CL)本体开环聚合。利用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、凝胶渗透色谱(GPC)及差示扫描量热法(DSC)等技术对配合物结构、聚合物相对分子质量及热性能进行了研究。该催化体系可在极低催化剂用量($n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.})=10\,000:2\,500:1$)下实现单体高效转化,聚合转化频率(TOF)高达 $49.3\times 10^2\text{ h}^{-1}$,并在优化条件($n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.})=5\,000:500:1$,反应时间60 min)下获得数均分子量最高达 81.8×10^3 的PCL。此外,所合成的PCL在无催化剂、温和条件下通过乙醇胺解聚,可完全转化为高附加值的羟基酰胺衍生物。该催化体系为生物可降解聚酯的高效制备提供了一种新的策略,同时所合成的PCL在温和条件下可实现化学回收,展现出良好的循环利用潜力。

关键词: 胍基锌配合物; ϵ -己内酯; 开环聚合; 环氧化物; 胺解回收

中图分类号: O63

文献标志码: A

Guanidine-Zinc/Epoxyde Catalyzed Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and Aminolysis Recycling of PCL

YOU Long, SUO Hongyi, QIN Yusheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China)

Abstract: Poly(ϵ -caprolactone) (PCL), a typical aliphatic biodegradable polyester, holds significant application prospects in biomedical and advanced manufacturing fields due to its excellent biocompatibility and processability. However, existing catalytic systems still face challenges in simultaneously achieving high activity, low catalyst loading, and high molecular weight under high-temperature bulk conditions. In this study, a guanidine-zinc complex was employed as the catalyst, and four epoxides (glycidyl methacrylate (GMA), epichlorohydrin (ECH), cyclohexene oxide (CHO), propylene oxide (PO)) were introduced as co-initiators to efficiently catalyze the bulk ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone (ϵ -CL). Techniques including proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$), gel permeation chromatography (GPC), and differential scanning calorimetry (DSC) were employed to study the structures of the complexes, along with the molecular weights and thermal

收稿日期: 2026-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(52073244, 52103011, 52473010); 山东省自然科学基金(ZR2021QE211)

作者简介: 尤 龙(2000—), 男, 山东临沂人, 硕士生, 主要研究方向为金属催化剂催化聚酯的合成。E-mail: youlongytu@163.com

通信联系人: 索泓一, E-mail: hysuo@ytu.edu.cn; 秦玉升, E-mail: ysqin@ytu.edu.cn

引用格式: 尤 龙, 索泓一, 秦玉升. 胍基锌/环氧化物催化 ϵ -己内酯开环聚合及 PCL 的胺解回收 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(4): 311-318.

Citation: YOU Long, SUO Hongyi, QIN Yusheng. Guanidine-Zinc/Epoxyde Catalyzed Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and Aminolysis Recycling of PCL [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(4): 311-318.

properties of the polymers. This catalytic system achieved efficient monomer conversion with an extremely low catalyst loading ($n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.}) = 10000:2500:1$), delivering a turnover frequency (TOF) as high as $49.3 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$. Under optimized conditions ($n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.}) = 5000:500:1$, reaction time: 60 min), PCL with a number-average molecular weight (M_n) of 81.8×10^3 could be obtained. Furthermore, the obtained PCL could be completely depolymerized into high value-added hydroxyamide derivatives under catalyst-free, mild conditions via ethanolamine aminolysis, demonstrating promising potential for chemical circularity. This catalytic system provides a novel approach that is efficient, cost-effective, and environmentally friendly for the industrial preparation of biodegradable polyesters and the chemical recycling of waste plastics.

Key words: guanidine-zinc complex; ϵ -caprolactone; ring-opening polymerization; epoxide; aminolysis recycling

发展可循环、可降解的高分子材料是实现“双碳”目标、缓解塑料污染的重要途径^[1]。脂肪族聚酯因主链含酯键,具有可生物降解特性,且可通过分子结构设计调控性能,成为替代传统石油基塑料的理想选择^[2,3]。聚己内酯(PCL)作为半结晶脂肪族聚酯的典型代表,具有熔点适中、柔韧性较好、加工窗口宽、热稳定性较佳以及生物相容性良好等特点^[4],在组织工程支架、可控药物递送载体、可吸收医疗器械以及3D打印相关材料中均展现出重要应用价值^[5]。在上述生物医用与先进制造场景中,材料的分子量、分子量分布以及结晶行为会直接影响其力学性能、熔融加工流变行为与服役稳定性,因此,如何获得高分子量且分布相对可控的PCL是从实验室研究走向规模化制备与应用推广的基础前提。

目前,工业与实验室中制备PCL的有效途径主要是 ϵ -己内酯($\epsilon\text{-CL}$)的开环聚合(ROP)。与直接缩聚法相比,金属催化剂催化的ROP在获得更高分子量、较窄分子量分布以及更高反应效率方面具有明显优势,也更适合在无溶剂或少溶剂条件下开展,从而降低溶剂使用带来的成本与环境负担^[6],此时,催化剂需同时满足:(1)高活性以适配本体高温条件;(2)对痕量水氧与杂质具有耐受性;(3)金属中心低毒、成本可控;(4)易合成、结构可调并易于放大生产。因此,理想的 $\epsilon\text{-CL}$ 本体ROP催化体系应在高活性与高稳定性之间取得平衡,并尽可能在低催化剂用量下实现高分子量PCL的可控合成,从而兼顾生产成本与材料性能需求。

目前,以稀土金属^[7]、镁^[8]、锌^[9-11]、铝^[12]、铁^[13]等低毒金属为中心的金属配合物催化剂发展迅速。其中,锌金属作为生物友好的绿色金属,因其在自然界中含量丰富、生产成本低、稳定性高,符合工业催化剂的选择标准而受到持续关注^[14]。然而,传统锌催化剂普遍存在水氧敏感、高温下易失活等问题,在贴近工业的实际生产条件下,要在高温本体环境中稳定、快速地生产高分子量PCL仍然并不容易。由此可见,围绕锌催化体系开展配体结构设计,提高配合物热稳定性与抗杂质能力,并抑制不利的链转移过程,是提升锌催化ROP综合性能、推动其走向实际应用的关键。

配体的电子效应与空间效应对锌中心的活性与稳定性具有决定性影响。近年来,胍类化合物因其较强的碱性与优良的给电子能力而受到广泛关注^[15]。胍类分子通常可作为中性N-给体与金属离子形成多样的配位结构,胍基内部的离域特征有利于增强与金属的相互作用,从而提高配合物的稳定性与潜在催化活性^[16-18]。文献^[19-22]已有胍基锌配合物用于内酯开环聚合的报道,部分体系表现出一定催化活性与可控性,但在快速引发、抑制副反应、低催化剂用量以及适应高温本体条件等方面仍存在提升空间。

值得注意的是,除了优化配体结构外,采用合适的引发与促活化策略同样能够显著改善催化体系的聚合表现。引入环氧化物作为共引发剂可在聚合初期与金属中心发生协同作用,通过原位生成金属醇盐等活性中间体来加速ROP过程,并在一定程度上改善聚合的可控性与效率^[23-26]。对于胍基锌体系而言,这一策略有望缓解引发效率不足带来的速率瓶颈,使体系更快进入稳定的链增长阶段,同时减少因活性中心生成缓慢或不均一而引起的分子量分布变宽等问题。基于此,本文利用胍基锌配合物为催化剂(cat.),引入4种环氧化物(甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、环氧氯丙烷(ECH)、环氧环己烷(CHO)、环氧丙烷(PO))分别作为共引发剂,系统比较不同环氧化物对 $\epsilon\text{-CL}$ 本体开环聚合的促进效果,并进一步考察共引发剂用量、反应温度与催化剂浓度等因素对聚合活性、分子量及分子量分布的影响规律,以期建立更贴近工业生产需求的工艺条件。与此同时,从循环利用角度出发,考虑到PCL在自然环境中往往难以实现材料价值的回收与再利用,本文进一步探索了PCL在无催化剂的温和条件下通过胺解实现化学回收的可行性,以获得具有进一步利用潜力的羧基酰胺衍生物,为可降解聚酯材料的绿色制备与开环回收提供实验依据与策略参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

ε -CL、三氟甲烷磺酸锌($\text{Zn}(\text{OTf})_2$)、1,2-环己二胺、2-氯-1,3-二甲基氯化咪唑鎓、乙醇胺(ETA)、正丁胺($n\text{-BuNH}_2$)、GMA、CHO、PO、三乙胺、乙腈:纯度 99%,安徽泽升科技有限公司;ECH:纯度 98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;四氢呋喃(THF):纯度 99.5%,天津市富宇精细化工有限公司;乙醚(Et_2O):纯度 99.5%,国药集团化学试剂有限公司。THF 加入钠丝并在氩气保护下回流,以二苯甲酮作指示剂,直至溶液颜色变为紫色,常压蒸馏至安瓿瓶备用;CHO、PO 和 ECH 使用前先加氢化钙并在氩气保护下回流搅拌 3 d,常压蒸馏至安瓿瓶备用; ε -CL 和 GMA 使用前先加氢化钙并在氩气保护下回流搅拌 3 d,减压蒸馏至安瓿瓶备用。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$):日本 JEOL 公司 JNM-ECZ400YH 型核磁共振波谱仪,溶剂为氘代氯仿(CDCl_3),四甲基硅烷(TMS)为内标;凝胶渗透色谱(GPC):采用美国 Waters Alliance 型凝胶渗透色谱仪(配 2414 型示差折光检测器)测定聚合物的数均分子量(M_n)及其分散度(D),样品质量浓度为 1.33 mg/mL,流动相采用色谱纯 THF,流速为 1 mL/min,柱温为 40 $^\circ\text{C}$,标样为聚苯乙烯;差示扫描量热(DSC):采用德国 NETZSCH 公司 DSC 200 F3 型差示扫描量热仪测定聚合物的熔点(T_m),测试过程在氮气环境下进行,先以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热至 150 $^\circ\text{C}$,平衡 3 min,随后以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降至 -50 $^\circ\text{C}$,平衡 3 min,再以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率重新加热到 150 $^\circ\text{C}$,所有的热力学数据来自第 2 次加热过程。

1.3 配体及胍基锌配合物的合成

1.3.1 配体的合成 在 0 $^\circ\text{C}$ 下,将 2-氯-1,3-二甲基氯化咪唑鎓(2.53 g, 15 mmol)的乙腈溶液(15 mL)滴加到 1,2-环己二胺(0.85 g, 7.5 mmol)和三乙胺(2.08 mL)的乙腈溶液(15 mL)中,在 83 $^\circ\text{C}$ 油浴中回流搅拌 12 h;冷却至室温,加入 NaOH(60 mmol);旋干后加入 KOH 溶液(30 mL, $w=50\%$),用乙腈($3\times 30\text{ mL}$)萃取后减压蒸馏得到黄色油状物质。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=3.29$ (m, 2 H), 3.21 (m, 4 H), 2.93 (m, 4 H), 2.74 (s, 12 H), 1.74 (m, 2 H), 1.65 (m, 2 H), 1.42 (m, 2 H), 1.27 (m, 2 H)。

1.3.2 配合物的合成 将三氟甲烷磺酸锌(0.15 g, 0.4 mmol)溶解于 THF(4 mL)中,再将配体(0.31 g, 1 mmol)溶解于 THF(6 mL)中;在 55 $^\circ\text{C}$ 油浴中,将配体溶液滴加到三氟甲烷磺酸锌溶液中,得到白色固体沉淀,过滤后用 THF 和 Et_2O 洗涤 3 次,干燥后得到白色粉末状固体。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=3.48$ (m, 12 H), 3.26 (m, 8 H), 2.92 (m, 24 H), 1.92 (m, 4 H), 1.74 (m, 4 H), 1.56 (m, 4 H), 1.32 (m, 4 H)。

1.4 PCL 的开环聚合和胺解实验

PCL 的聚合-胺解示意图如图 1 所示。PCL 的聚合过程以 $n(\varepsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.})=1000:500:1$ 为例。首先,在手套箱中分别加入胍基锌配合物(0.01 mmol, 6.78 mg)、CHO(5 mmol, 0.5 mL)和 $\varepsilon\text{-CL}$ (10 mmol, 1.1 mL);接着,将混合物置于事先设定好温度的油浴锅中反应;然后,冷却至室温,取出少量反应混合物进行核磁共振氢谱分析,剩余混合物则用二氯甲烷溶解后倒入乙醇中沉淀;最后,收集得到的聚合物 PCL,用乙醇洗涤 3 次,放入 45 $^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 24 h 备用。

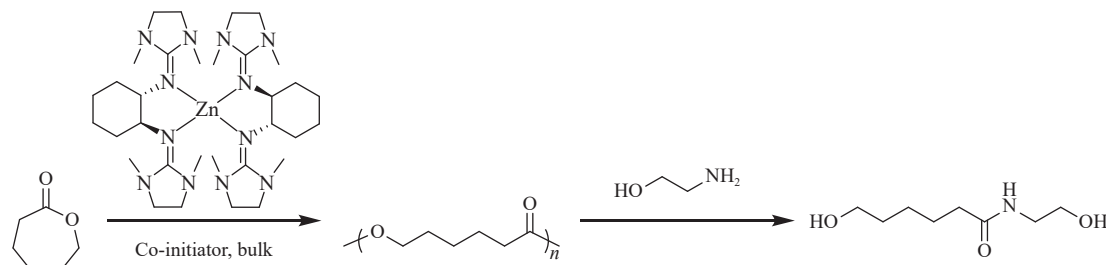


图 1 PCL 的聚合-胺解示意图
Fig. 1 Synthetic diagram for polymerization and aminolysis of PCL

称取 0.228 g PCL 置于反应管中,加入 2.76 mL THF 充分溶解,随后将反应管置于 60 $^\circ\text{C}$ 油浴环境。待 PCL 完全溶解后,在氩气气氛保护下滴加 2.76 mL 乙醇胺,恒温反应 4 h。反应结束后旋蒸除去溶剂,收集降解产物,采用 $^1\text{H-NMR}$ 与 GPC 表征,判定 PCL 的降解程度。

2 结果与讨论

2.1 共引发剂对聚合反应的影响

单独使用胍基锌配合物催化 ϵ -CL 本体聚合时 ($n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{cat.})=1\,000:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min), 转化率仅 21%, 聚合转化频率 (TOF) 为 $4.20\times 10^2\text{ h}^{-1}$ (表 1, Entry 1), 表明该催化体系在聚合诱导阶段活性中心生成效率偏低, 聚合活性的提升可能与体系内金属醇盐活性物种的逐步生成有关。当引入环氧化物作为共引发剂后, 体系聚合活性得到整体提高, 但不同环氧化物带来的促进幅度差异显著 (表 1, Entry 2~5, 图 2)。以 CHO 为共引发剂时, 转化率可由 21% 显著提高至 97%, TOF 大幅增至 $19.4\times 10^2\text{ h}^{-1}$, 同时得到 M_n 达 46.4×10^3 的 PCL。相比之下, 尽管以 PO 为共引发剂得到的 PCL 数均分子量 (56.2×10^3) 更高, 但引发活性与 TOF 降低 (转化率 63%, TOF 为 $12.6\times 10^2\text{ h}^{-1}$)。这一现象可能与环氧化物的空间位阻效应有关: 较低的引发效率可能导致有效活性链数量减少, 从而使平均链长增加, 因此表现出较高的数均分子量。以 ECH 或 GMA 为共引发剂则呈现抑制作用 (转化率低于 10%)。这一现象可能与其分子中存在的极性取代基有关, 该类基团可能与锌中心发生较强配位作用, 从而改变金属中心的电子环境或阻碍单体的配位与插入过程, 进而降低催化体系的活性。

综合 $^1\text{H-NMR}$ 全谱 (图 3) 及局部谱图 (图 2) 分析可知, 聚合物主链特征峰明显, 且环氧化物几乎未发生开环聚生成聚醚。这表明其主要作用集中在聚合初期的活化与引发环节, 即通过与锌中心发生开环反应生成 Zn-OR 型活性物种, 并在随后以该醇盐作为链端不断插入 $\epsilon\text{-CL}$ 完成链增长。鉴于 CHO 在活性提升和高温热稳定性方面的优势, 后续研究选用 CHO 作为共引发剂。

表 1 使用不同环氧化物作为共引发剂时聚合结果对比

Table 1 Comparison of polymerization results using different epoxides as co-initiators

Entry ¹⁾	Epoxide	Conversion ²⁾ /%	TOF ³⁾ / h^{-1}	M_n ⁴⁾	D ⁴⁾	T_m ⁵⁾ / $^\circ\text{C}$
1	No epoxide	21	4.20×10^2	27.3×10^3	1.18	57.6
2	CHO	97	19.4×10^2	46.4×10^3	1.57	55.6
3	PO	63	12.6×10^2	56.2×10^3	1.41	— ⁷⁾
4	ECH	5	1.00×10^2	— ⁶⁾	— ⁶⁾	— ⁷⁾
5	GMA	7	1.40×10^2	— ⁶⁾	— ⁶⁾	— ⁷⁾

¹⁾ $n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{Epoxide}):n(\text{cat.})=1\,000:500:1$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min ; ²⁾ Determined by $^1\text{H-NMR}$; ³⁾ TOF = moles of $\epsilon\text{-CL}$ consumed per mole of zinc per hour; ⁴⁾ Determined by GPC in THF against PS standards with a correction factor of 0.56; ⁵⁾ Determined by DSC; ⁶⁾ No polymer precipitated; ⁷⁾ Not measured

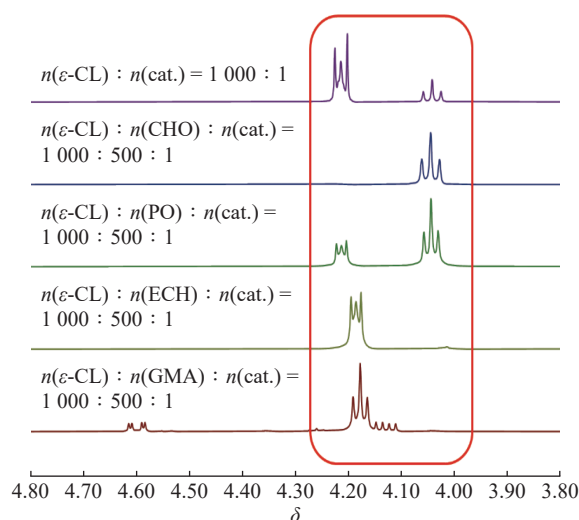


图 2 不同环氧化物作为共引发剂, 反应 30 min 时 PCL 的核磁共振氢谱

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PCL using different epoxides as co-initiators for 30 min

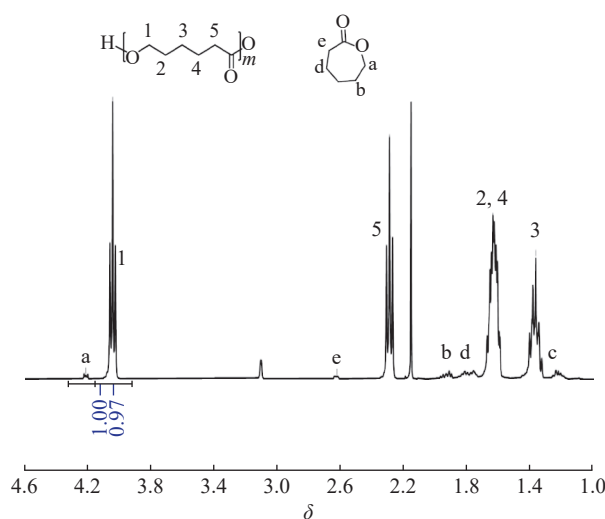


图 3 在 $n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.})=1\,000:500:1$ 反应条件下, 反应 30 min 时 PCL 的核磁共振氢谱

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCL under the conditions of $n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.})=1\,000:500:1$ for 30 min

固定 $n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{cat.}) = 1000:1$, 考察 CHO 用量对聚合反应的影响(表 2)。当 $n(\text{CHO}):n(\text{cat.})$ 从 50:1 增至 500:1(表 2, Entry 1~3), 转化率由 30% 提升至 97%, M_n 从 39.5×10^3 增至 46.4×10^3 。这一结果表明增加 CHO 含量有助于提高 $\epsilon\text{-CL}$ 开环聚合的反应速率。与此同时, 聚合物的数均分子量总体呈增大趋势, 但未表现出严格的线性关系, 说明其同时受到引发效率及链转移等因素的共同影响。我们推测在反应过程中, CHO 浓度低会限制其与胍基锌配合物的相互作用, 导致较低的单体转化率, CHO 不仅会在引发阶段起到作用, 还会通过与金属配位来抑制链转移反应的发生并促进链增长。然而, 当 $n(\text{CHO}):n(\text{cat.})$ 增加至 1 000 时, 聚合物的分子量下降至 26.6×10^3 (表 2, Entry 5), 推测可能的原因是过量的 CHO 会使反应体系中水含量增大, 导致链转移反应发生概率增加^[27]。需要指出的是, 在本实验条件下, 尽管对 CHO 进行了干燥处理, 但实验过程中仍难以避免痕量水分的引入, 为考察痕量水影响, 在相同反应条件下采用未除水的 CHO 进行了对照实验(表 2, Entry 4), 该条件下所得聚合物 M_n 降低至 35.4×10^3 , 而分子量分布增大至 1.62, 说明微量水可能参与链转移或引发过程, 从而减少有效活性链数量并影响链增长行为。因此, 体系中聚合物分子量及其分布可能同时受到引发效率与链转移过程等多种因素的共同影响。此外, DSC 测试结果表明, 单独使用催化剂与引入 CHO 作为共引发剂时, 所得 PCL 的熔点分别为 57.6 °C 和 55.6 °C(表 1, Entry 1 和 2, 图 4), 这说明加入 CHO 作为共引发剂不会影响聚合物的熔点。从 GPC 曲线(图 5)可以看出, 表 2 所得聚合物的 GPC 曲线均呈单峰分布。

表 2 150 °C 下不同 CHO 用量下的聚合结果

Table 2 Polymerization results with different amounts of CHO at 150 °C

Entry ¹⁾	$n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.})$	Conversion ^{2)/%}	TOF ^{3)/h⁻¹}	M_n ⁴⁾	$D^4)$
1	1 000:50:1	30	6.00×10^2	39.5×10^3	1.28
2	1 000:100:1	53	10.6×10^2	38.0×10^3	1.15
3	1 000:500:1	97	19.4×10^2	46.4×10^3	1.57
4 ⁵⁾	1 000:500:1	97	19.4×10^2	35.4×10^3	1.62
5	1 000:1 000:1	>99	20.0×10^2	26.6×10^3	1.46

¹⁾ 150 °C, 30 min; ²⁾ Determined by ¹H-NMR; ³⁾ TOF = moles of $\epsilon\text{-CL}$ consumed per mole of zinc per hour; ⁴⁾ Determined by GPC in THF against PS standards with a correction factor of 0.56; ⁵⁾ Using un-dried CHO

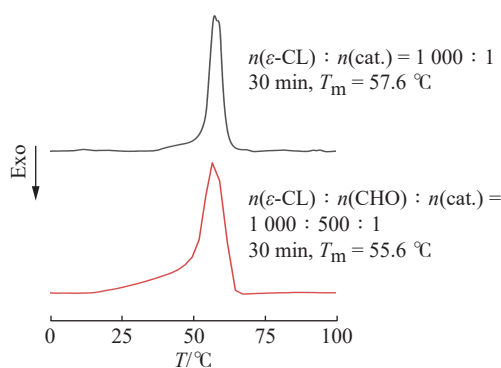


图 4 加入和不加 CHO 共引发剂得到的 PCL 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of PCL obtained with and without CHO as co-initiator

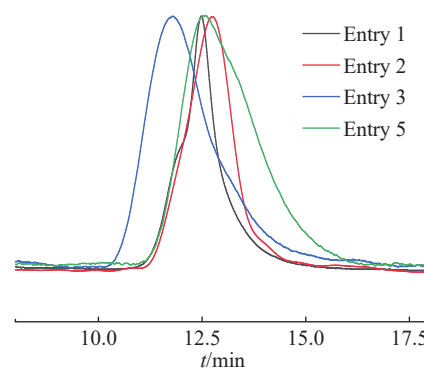


图 5 表 2 中 PCL 的 GPC 曲线

Fig. 5 GPC curves of PCL listed in Table 2

2.2 反应条件对聚合反应的影响

基于上述实验结果, 固定 $n(\text{CHO}):n(\text{cat.})$ 为 500:1, 继续探索反应温度、催化剂用量等对聚合反应的影响(表 3)。当将聚合温度降低至 130 °C 时, 相同条件下该催化体系的转化率显著降低(23%, 表 3, Entry 1), 将温度由 150 °C 降低至 100 °C, 催化体系的 TOF 值降低了一个数量级, 由 $19.4 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ 降低至 $1.60 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ (表 2, Entry 3; 表 3, Entry 2)。

该催化体系在低催化剂负载条件下仍能保持较高活性, 并能够制备较高数均分子量的聚合物, 体现出良好的应用潜力。当 $n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{cat.})$ 提高至 2 000 和 3 000 时, 反应 30 min 时 TOF 值分别可达 $38.4 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ 和 $46.2 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$, 聚合物的数均分子量分别为 53.6×10^3 和 43.0×10^3 (表 3, Entry 4 和 5)。需要指出的是, 聚合物分

子量不仅与单体含量有关,还受引发效率、链转移反应以及单体转化率等因素的影响。因此,当 $n(\varepsilon\text{-CL}):n(\text{cat.})$ 由 1000 增加至 3000 时,所得聚合物分子量并未呈现明显增加趋势。此外,进一步降低催化剂用量,当 $n(\varepsilon\text{-CL}):n(\text{cat.})$ 增大至 5000 时,反应 30 min 单体几乎不转化,但适当延长反应时间到 60 min 时,可达到 64% 的单体转化率,所得 PCL 的数均分子量也增加至 81.8×10^3 (表 3, Entry 7),表明该催化体系在低催化剂用量下仍具有较高的催化活性。这可能是由于在较高单体用量条件下,通过延长反应时间能够实现更充分的链增长过程,从而获得更高分子量的聚合物。从工业化生产角度出发,制备 PCL 需兼顾成本控制,尽可能使用少量催化剂,因此尝试将 $n(\varepsilon\text{-CL}):n(\text{cat.})$ 增加到 10 000。结果表明,即使在超低催化剂用量下,催化体系的反应活性有所下降,但反应 300 min 时单体的转化率仍可达 38%,聚合物的数均分子量高达 60.4×10^3 (表 3, Entry 8)。另外,当 $n(\varepsilon\text{-CL}):n(\text{cat.})$ 为 10000 时,增大 $n(\text{CHO}):n(\text{cat.})$ 至 2500,在相同条件下反应 45 min,单体的转化率即可达到 37%,TOF 值高达 $49.3 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ (表 3, Entry 9),这表明该催化体系有工业应用的潜力。

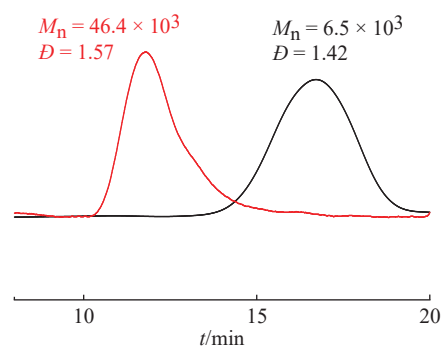
表 3 不同温度、 $\varepsilon\text{-CL}$ 用量与反应时间下的聚合结果Table 3 Polymerization results at different temperatures, $\varepsilon\text{-CL}$ dosages and reaction time

Entry	$T/^\circ\text{C}$	$n(\varepsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.})$	t/min	Conversion ¹⁾ /%	TOF ²⁾ / h^{-1}	M_n ³⁾	$\bar{D}$ ³⁾
1	130	1000:500:1	30	23	4.60×10^2	14.2×10^3	1.13
2	100	1000:500:1	30	8	1.60×10^2	— ⁴⁾	— ⁴⁾
3	100	1000:500:1	240	75	1.87×10^2	31.3×10^3	1.32
4	150	2000:500:1	30	96	38.4×10^2	53.6×10^3	1.49
5	150	3000:500:1	30	77	46.2×10^2	43.0×10^3	1.39
6	150	5000:500:1	30	3	3.00×10^2	— ⁴⁾	— ⁴⁾
7	150	5000:500:1	60	64	32.0×10^2	81.8×10^3	1.39
8	150	10000:500:1	300	38	7.60×10^2	60.4×10^3	1.22
9	150	10000:2500:1	45	37	49.3×10^2	36.0×10^3	1.18

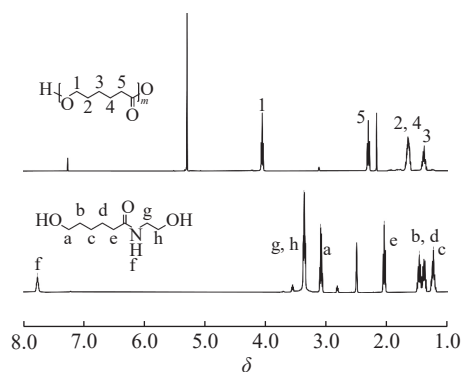
¹⁾ Determined by $^1\text{H-NMR}$; ²⁾ TOF = moles of $\varepsilon\text{-CL}$ consumed per mole of zinc per hour; ³⁾ Determined by GPC in THF against PS standards with a correction factor of 0.56; ⁴⁾ Not measured

2.3 PCL 的降解性能

在“双碳”背景下,塑料循环经济显得尤为重要。本文通过化学回收将废弃的 PCL 降解为高附加值小分子,实现了废物的再利用,提升了其价值。若能够实现 PCL 在温和反应条件下的无催化剂化学回收,则有利于实现废弃 PCL 的工业化回收。根据文献 [28, 29] 报道,胺在聚酯的化学回收中表现出较高的活性,并能得到结构复杂的羟基酰胺衍生物,这些衍生物可以用于合成性能更好的聚合物。本文选择 ETA 和 $n\text{-BuNH}_2$ 作为亲核试剂,在温和反应条件下将 PCL 降解为酰胺类化合物。使用合成的 PCL (表 1, Entry 2),在 60°C 下,以 $n\text{-BuNH}_2$ 作为亲核试剂(亲核试剂与 PCL 的质量比为 14:1)、THF 作为溶剂(THF 与亲核试剂的体积比为 1:1),反应 4 h 后 PCL 仅能降解为数均分子量为 6500、 $\bar{D}$ 为 1.42 的齐聚物(图 6),未实现完全降解。即使适当延长反应时间,正丁胺体系仍主要生成低分子量齐聚物,未观察到完全降解为小分子的现象。在相同条件下,当以乙醇胺作为亲核试剂时,核磁共振氢谱分析显示,化学位移 3.37 处出现对应乙醇胺片段中的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 亚甲基质子的信号,7.76 处出现酰胺 $-\text{NH}-$ 的特征信号,同时在

图 6 PCL 经 $n\text{-BuNH}_2$ 胺解降解前后的 GPC 曲线Fig. 6 GPC traces of PCL before and after aminolysis degradation with $n\text{-BuNH}_2$

2.05 处可观察到与酰胺羰基邻位 $-\text{CH}_2-$ 对应的信号,而 PCL 中 4.04 处的 $-\text{OCH}_2-$ 特征峰消失,表明 PCL 已经完全降解,并生成新的 6-羟基-N-(2-羟乙基)己酰胺结构(图 7)。推测其胺解机理为:胺分子作为亲核试剂进攻酯键羰基碳形成四面体中间体,经重排后酯键断裂,生成酰胺结构并释放羟基产物,进而实现聚酯链降解。

图7 PCL降解(a)前、(b)后的 ^1H -NMR谱图Fig. 7 ^1H -NMR spectra of PCL (a) before and (b) after degradation

3 结 论

(1)成功构建了“胍基锌配合物/环氧化物”高效催化体系,克服了现有锌催化剂在高温本体条件下活性不足、产物分子量受限的瓶颈,实现了 ϵ -CL的快速开环聚合。

(2)证实CHO为最优共引发剂,在 $n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.})=1\,000:500:1$ 、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 30 min 的条件下,单体转化率达97%,所得PCL的数均分子量达 46.4×10^3 。

(3)在极低催化剂负载量($n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{cat.})=10\,000:1$)下,TOF高达 $49.3\times 10^2\text{ h}^{-1}$;当 $n(\epsilon\text{-CL}):n(\text{CHO}):n(\text{cat.})=5\,000:500:1$ 时,延长反应时间,可获得数均分子量最高达 81.8×10^3 的PCL。

(4)PCL在温和且无额外催化剂的条件下,可通过乙醇胺完全解聚为高附加值的羟基酰胺衍生物,形成了从高效合成到化学回收的完整链条,对推动塑料循环经济从实验室研究走向工业实践具有积极意义。

参考文献:

- [1] 庞烜,边新超,陈学思. 中国可降解、可回收高分子材料化学领域发展现状和未来挑战 [J]. *科学观察*, 2023, 18(4): 1-4.
PANG X, BIAN X C, CHEN X S. Current status and future challenges of chemistry of degradable and recyclable polymer materials in China [J]. *Science Focus*, 2023, 18(4): 1-4.
- [2] PLACE E S, EVANS N D, STEVENS M M. Complexity in biomaterials for tissue engineering [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 457-470.
- [3] VIEIRA I D S, HERRES-PAWLIS S. Lactide polymerisation with complexes of neutral N-donors: New strategies for robust catalysts [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 2012(5): 765-774.
- [4] PALIVAN C G, GOERS R, NAJER A, ZHANG X, CAR A, MEIER W. Bioinspired polymer vesicles and membranes for biological and medical applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(2): 377-411.
- [5] POHLMANN A R, PAESE K, DETONI C B, CORADINI K, BECK R C, GUTERRES S S. Poly(ϵ -caprolactone) microcapsules and nanocapsules in drug delivery [J]. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2013, 10(5): 623-638.
- [6] JEROME C, LECOMTE P. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2008, 60(9): 1056-1076.
- [7] PARADISO V, CAPACCIO V, LAMPARELLI D H, CAPACCHIONE C. [OSSO]-bisphenolate metal complexes: A powerful and versatile tool in polymerization catalysis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 429: 213644.
- [8] ZHANG H, DONG Y, HUANG K, LIU J, DONG B, WANG F. Immortal ring opening polymerization of ϵ -caprolactone and *rac*-lactide by magnesium precatalysts bearing sterically congested phenoxide ligands [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 118: 633-641.
- [9] LIU H, KHONONOV M, FRIDMAN N, TAMM M, EISEN M S. (Benz)imidazolin-2-iminato aluminum, zinc, and magnesium complexes and their applications in ring opening polymerization of ϵ -caprolactone [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(19): 13426-13439.
- [10] OLEJNÍK R, BÍLEK M, RŮŽIČKOVÁ Z, HOŠTÁLEK Z, MERNA J, RŮŽIČKA A. Zinc complexes chelated by bifunctional ketiminate ligands: Structure, reactivity and possible applications in initiation of ROP and copolymerization of epoxides with carbon

- dioxide [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, 794: 237-246.
- [11] DARENSBOURG D J, KARROONNIRUN O. Ring-opening polymerization of *L*-lactide and ϵ -caprolactone utilizing biocompatible zinc catalysts: Random copolymerization of *L*-lactide and ϵ -caprolactone [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(21): 8880-8886.
- [12] HUANG H C, WANG B, ZHANG Y P, LI Y S. Bimetallic aluminum complexes with cyclic β -ketiminato ligands: The cooperative effect improves their capability in polymerization of lactide and ϵ -caprolactone [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(37): 5819-5827.
- [13] CHAMPOURET Y, HASHMI O H, VISSEAU M. Discrete iron-based complexes: Applications in homogeneous coordination-insertion polymerization catalysis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 390: 127-170.
- [14] ZHONG Z Y, DIJKSTRA P J, FEIJEN J. [(Salen)Al]-mediated, controlled and stereoselective ring-opening polymerization of lactide in solution and without solvent: Synthesis of highly isotactic polylactide stereocopolymers from racemic D, L-lactide [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(23): 4510-4513.
- [15] DONG S, FENG X, LIU X. Chiral guanidines and their derivatives in asymmetric synthesis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(23): 8525-8540.
- [16] MUTHYALA R, BARBOLLA I, SOTOMAYOR N, LETE E. Transition metal-guanidine complexes as catalysts in organic reactions: Recent developments [J]. *Arkivoc*, 2020, 2020(7): 158-179.
- [17] WITTMANN H, SCHORM A, SUNDERMEYER J. Chelat ligands based on peralkyl bis- and tris-guanidines [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2000, 626(7): 1583-1590.
- [18] WITTMANN H, RAAB V, SCHORM A, PLACKMEYER J, SUNDERMEYER J. Complexes of manganese, iron, zinc, and molybdenum with a superbasic tris(guanidine) derivative of tris(2-ethylamino)amine (tren) as a tripod ligand [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 2001(8): 1937-1948.
- [19] METZ A, PLOTHE R, GLOWACKI B, KOSZALKOWSKI A, SCHECKENBACH M, BERINGER A, RÖSENER T, MICHAELIS DE VASCONCELLOS J, HAASE R, FLÖRKE U, HOFFMANN A, HERRES-PAWLIS S. Zinc chloride complexes with aliphatic and aromatic guanidine hybrid ligands and their activity in the ring-opening polymerisation of D, L-lactide [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 2016(31): 4974-4987.
- [20] METZ A, MCKEOWN P, ESSER B, GOHLKE C, KRÖCKERT K, LAURINI L, SCHECKENBACH M, MCCORMICK S N, OSWALD M, HOFFMANN A, JONES M D, HERRES-PAWLIS S. Zn(II) chlorido complexes with aliphatic, chiral bisguanidine ligands as catalysts in the ring-opening polymerisation of *rac*-lactide using FT-IR spectroscopy in bulk [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 2017(47): 5557-5570.
- [21] HERMANN A, HILL S, METZ A, HECK J, HOFFMANN A, HARTMANN L, HERRES-PAWLIS S. Next generation of zinc bisguanidine polymerization catalysts towards highly crystalline, biodegradable polyesters [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(48): 21778-21784.
- [22] D'AURIA I, FERRARA V, TEDESCO C, KRETSCHMER W, KEMPE R, PELLECCIA C. Guanidinate Zn(II) complexes as efficient catalysts for lactide homo- and copolymerization under industrially relevant conditions [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(8): 4035-4043.
- [23] CHEN J, WU X, ZHANG L, DUAN Z, LIU B. Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone mediated by a di-zinc complex bearing a macrocyclic thioether-phenolate -type ligand [J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13(20): 2971-2979.
- [24] WANG H C, MA H Y. Controlled synthesis of high-molecular-weight and isotactic cyclic polylactides from *rac*-lactide using aminophenolate zinc chlorides [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(13): 6156-6165.
- [25] SUO H, LIU S, LIU J, ZHANG Z, QU R, GU Y, QIN Y. Novel epoxide-promoted polymerization of lactides mediated by a zinc guanidine complex: A potential strategy for the tin-free PLA industry [J]. *Polymer Chemistry*, 2023, 14(40): 4652-4658.
- [26] ZHANG Z, ZHOU Y, LIU S, LI B, QU R, GU Y, SUO H, QIN Y. A highly active zinc-based catalyst system for lactide homo- and copolymerization under industrially relevant conditions [J]. *Polymer Chemistry*, 2024, 15(46): 4732-4740.
- [27] 马钰琨, 沈勇, 李志波. 高热稳定 Lewis 酸碱对催化 *L*-丙交酯均聚及与乙交酯共聚的 本体开环聚合研究 [J]. *高分子学报*, 2022, 53(8): 923-932.
- MA Y K, SHEN Y, LI Z B. Bulk ring-opening polymerization of *L*-lactide and its copolymerization with glycolide catalyzed by highly thermal stable Lewis pairs [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(8): 923-932.
- [28] LIU S, HU L, LIU J Y, ZHANG Z S, SUO H Y, QIN Y S. Zinc catalyst for chemical upcycling of PLA wastes: Novel industrial monomer resource toward poly(ester-amide) [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(10): 4662-4669.
- [29] ZHOU X, CHAI M, XU G, YANG R, SUN H, WANG Q. Catalyst-free amino-alcoholysis depolymerization strategy: A facile and powerful tool for chemical recycling of poly(bisphenol A carbonate) [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(3): 952-959.

(责任编辑: 王吉晶)