

文章编号: 1008-9357(2025)03-0228-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250206001

基于硼酸酯键的 CO₂ 基聚碳酸酯聚合后改性

胡莉, 李悦, 孙淼, 刘建宇, 古雅楠, 秦玉升
(烟台大学化学化工学院, 山东烟台 264005)

摘要: 以 CO₂、环氧丙烷(PO)和烯丙基缩水甘油醚(AGE)为原料,通过三元共聚制备了侧链含有双键的 CO₂ 基聚碳酸酯(PAGC)。利用紫外光引发的巯基-烯点击反应将 2,2'-(1,4-苯基)-双(4-巯基 1,3,2-二氧硼杂环戊烷)(BDB)引入 PAGC 侧链实现聚合后改性,制备了系列 PAGC-BDB 改性材料。实验结果表明,点击反应所形成的交联网络结构可以明显改善材料的力学和热学性能。性材料的抗拉强度从 32.4 MPa 提高到 51.6 MPa,玻璃化转变温度(T_g)从 24.7 °C 升高到 38.5 °C,热稳定性也得到了有效提高。得益于硼酸酯键的动态可逆特性,PAGC-BDB 改性材料表现出良好的自修复性能,并且使用后可以回收并实现再加工。在 160 °C 和 5 MPa 下热压 1 h 后,回收材料保留了其初始抗拉强度的 95%。这些结果充分证实了该聚合后修饰改性策略在提升 CO₂ 基聚碳酸酯综合性能方面的有效性,有助于拓展其应用领域。

关键词: 二氧化碳基聚碳酸酯; 点击反应; 生物降解; 聚合后改性; 循环利用

中图分类号: O63

文献标志码: A

Post-Polymerization Modification of CO₂-Based Polycarbonate Based on Borate Ester Bond

HU Li, LI Yue, SUN Miao, LIU Jianyu, GU Yanan, QIN Yusheng

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

Abstract: Carbon dioxide (CO₂)-based polycarbonates represent a class of green and sustainable polymers that have attracted considerable attention due to their CO₂ utilization and biodegradability. However, as an emerging polymer material, research on their modification and applications remains in the exploratory stage. In this study, CO₂, propylene oxide (PO), and allyl glycidyl ether (AGE) were used as raw materials to synthesize CO₂-based polycarbonate (PAGC) bearing pendant double bonds through terpolymerization. The structure and composition of the target polymer were confirmed by nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and gel permeation chromatography (GPC). Post-polymerization modification was achieved by introducing 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(4-mercapto-1,3,2-dioxaborolane) (BDB) into PAGC side-chains through UV-initiated thiol-ene click reaction, yielding a series of PAGC-BDB modified materials. Experimental results demonstrated that the crosslinked network structure formed by the click reaction significantly enhanced the material properties. The tensile strength of the modified material increased from 32.4 MPa to 51.6 MPa. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis revealed an increase in glass transition temperature (T_g) from

收稿日期: 2025-02-06

基金项目: 国家自然科学基金(52073244, 52473010)

作者简介: 胡莉(1998—),女,山东宁阳人,硕士生,主要研究方向为二氧化碳基高分子。

通信联系人: 秦玉升, E-mail: ysqin@ytu.edu.cn

引用格式: 胡莉,李悦,孙淼,刘建宇,古雅楠,秦玉升.基于硼酸酯键的 CO₂ 基聚碳酸酯聚合后改性[J].功能高分子学报,2025,38(3):228-236.

Citation: HU Li, LI Yue, SUN Miao, LIU Jianyu, GU Yanan, QIN Yusheng. Post-Polymerization Modification of CO₂-Based Polycarbonate Based on Borate Ester Bond [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(3): 228-236.

24.7 °C to 38.5 °C, and thermal stability was also effectively enhanced. Further investigation showed that the material exhibited excellent self-healing properties and recyclability, benefiting from the dynamic reversibility of boronic ester bonds. After hot-pressing at 160 °C and 5 MPa for 1 h, the recycled material retained 95% of its initial tensile strength. These results collectively demonstrate the efficacy of this post-polymerization modification strategy in improving the overall performance of PAGC, thereby broadening its potential applications.

Key words: carbon dioxide-based polycarbonate; click reaction; biodegradation; post-polymerization; recycle and reuse

二氧化碳(CO₂)基聚合物是以CO₂为原料合成的一类新型高分子材料,其中以CO₂与环氧烷烃共聚制备的聚碳酸酯最为典型。该聚碳酸酯不仅可以实现CO₂的固定利用,而且具有生物可降解特性,符合目前高分子产业可持续发展理念^[1,2]。1969年,日本科学家井上祥平首次利用二乙基锌-水催化体系实现了CO₂-环氧烷烃共聚物的合成,此后催化剂开发成为该领域研究的热点^[3],多种非均相与均相催化剂相继出现,推动了该领域基础和应用研究的发展。以CO₂与环氧丙烷(PO)共聚物聚碳酸亚丙酯(PPC)为代表的CO₂共聚物已经实现了规模化生产,并在一次性塑料包装、地膜等领域实现了应用,发展成为典型的生物降解高分子材料品种之一,应用潜力巨大^[4]。

作为一种新型高分子材料品种,CO₂基聚碳酸酯在应用过程中出现了诸多问题,例如PPC的玻璃化转变温度较低,导致其低温脆、高温软,影响其应用^[5]。通过引入环氧环己烷(CHO)等共聚单体实现三元共聚可以有效改善其性能,也丰富了CO₂基聚碳酸酯的结构。但是,多元共聚对于催化剂的要求较高,不同的共聚单体可能需要采用不同的催化体系,规模化应用的局限性较大^[6]。物理共混是一种有效的低成本改性手段,但PPC与无机纳米材料及其他高分子材料间的相容性仍存在诸多难题需要解决^[7]。聚合后修饰技术是一种在聚合物合成完成后对其进行进一步改性的方法,旨在通过点击反应等手段改善聚合物的性能,以满足特定应用的需求^[8,9]。与传统的在聚合过程中直接引入功能性单体的方法相比,该技术具有操作简便、成本低廉、灵活性高等优点。聚合后修饰技术的应用范围广泛,可以针对聚合物的力学性能、热稳定性、生物降解性、阻隔性能等多个方面进行优化。

巯基-烯点击反应是聚合后修饰的重要手段^[10,11],Darensbourg课题组^[12]通过巯基-烯点击反应,将羟基和羧基引入1,2-乙基环氧乙烷聚碳酸酯,显著提高了其亲水性和玻璃化转变温度。他们^[12]还利用不同硫醇修饰烯丙基缩水甘油醚嵌段共聚物,制备出带正负电荷的两亲性聚碳酸酯,这些聚合物能在去离子水中自组装成胶束,拓展了其在生物医学领域的应用。

Hauenstein等^[13]采用巯基-烯点击反应对柠檬烯聚碳酸酯(PLC)进行改性,提升了其热性能和亲水性。巯基乙酸的引入使PLC具有与pH相关的水溶性。通过硫化处理,PLC由热塑性塑料转变为弹性橡胶,杨氏模量和玻璃化转变温度大幅下降。此外,PLC与2-(二乙氨基)乙硫醇和溴化苄季铵盐反应后,制得具有抗菌性能的阳离子聚合物。PLC的双键还可与巯基封端的聚乙二醇通过酸催化亲电加成反应,进一步增强其亲水性。Frey课题组^[14]采用环加成、Diels-Alder(DA)反应等方法也成功实现了CO₂基聚碳酸酯的聚合后修饰。

本文以CO₂、PO和烯丙基缩水甘油醚(AGE)为原料,通过三元共聚制备了侧链含有双键的CO₂基聚碳酸酯(PAGC),采用巯基-烯点击化学策略,引入具有二硫醇硼酸酯结构的交联剂2,2'-(1,4-苯基)-双(4-巯基-1,3,2-二氧硼杂环戊烷)(BDB)实现PPC的聚合后改性。该方法旨在通过构建新型交联网络结构,提升PPC的力学性能、热稳定性及自修复特性,从而拓展其应用领域。BDB分子结构中含有多个通过柔性酯键连接的苯环单元,赋予其优异的柔韧性和可逆性,使其成为理想的交联改性剂^[15]。此外,BDB分子中的硼酸酯键具有动态可逆特性,在特定条件下可发生断裂-重组,为材料提供了自修复性能和再加工性能^[16]。这种基于点击化学的聚合后改性策略提供了一种提高CO₂基聚碳酸酯性能的新方法,为开发可以适应更多应用场景的CO₂基聚合物材料提供了新的技术路线。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

PO: $w=98\%$,经氯化钙重蒸除水处理,上海安耐吉化学有限公司;四氢呋喃(THF):优级纯,上海安耐吉

化学有限公司;二氯甲烷、氘代氯仿、安息香二甲醚(DMPA)、戊二酸锌:分析纯,上海安耐吉化学有限公司;烯丙基缩水甘油醚(AGE): $w=97\%$,经氯化钙重蒸除水处理,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;苯-1,4-二硼酸: $w=99\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1-硫代甘油:分析纯,天津希恩思生化科技有限公司;盐酸:分析纯,烟台三和化学试剂有限公司;乙醇:工业级,天津市博华通化工产品销售中心;无水硫酸镁:分析纯,上海笛柏生物科技有限公司;氯化钙: $w=97\%$,上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)和核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$):德国 Bruker 公司 Avance Neo 400 Ascend FT-NMR 型核磁共振氢谱仪,溶剂为氘代氯仿,扫描 64 次,延迟时间为 20 s;傅里叶变换红外光谱(FT-IR):美国赛默飞公司 Nicolet 6700 型红外光谱仪,扫描范围 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,扫描 32 次;凝胶渗透色谱(GPC):美国 Waters 公司 Waters 2414 型凝胶渗透色谱仪,以 THF 为洗脱液, $40\text{ }^\circ\text{C}$,流速为 1 mL/min ,以聚苯乙烯为标样;扫描电子显微镜(SEM):日本电子 JEOL 株式会社 JEOL JSM-7900F 型扫描电镜,在 5 kV 加速电压下测试膜的断面形貌与元素分布;差示扫描量热(DSC):德国 Netzsch 公司 DSC-200 F3 型差示扫描量热仪,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,温度范围为 $-50\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$;万能试样机:深圳市三思纵横科技股份有限公司 SUNS UTM 4103 型,温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$,速率为 5 mm/min ,湿度为 30% ,膜为哑铃形样条(平行段长 12 mm 、宽 2 mm 、厚度 0.4 mm);热重分析(TGA):德国 Netzsch 公司 TG 209 F3 型热重分析仪,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,温度范围为 $30\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$;平板硫化机:青岛亚东橡塑机械有限公司 XLB 型;溶胀率与凝胶含量:将样品完全浸泡于 THF 中 48 h,用试纸迅速擦去样品表面试剂后称其质量,将样品放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱加热干燥至恒重后称重。

1.3 实验步骤

1.3.1 PAGC 的合成 将 PO(17.43 g , 0.3 mol)、AGE(8.66 g , 0.076 mol)和戊二酸锌催化剂^[17](0.5 g)依次加入预先干燥的 50 mL 不锈钢高压反应釜中,随后通入 CO_2 至压力达到 5 MPa 。在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 200 r/min 持续搅拌条件下进行共聚反应 40 h 。反应结束后,将所得聚合物溶解于 30 mL 二氯甲烷中,随后滴加盐酸-乙醇(盐酸与乙醇体积比为 $5/95$)混合溶液进行沉淀纯化,以去除环状碳酸酯副产物、剩余催化剂和低分子量组分。所得产物经充分洗涤后,于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h ,得到目标聚碳酸酯 PAGC。

1.3.2 BDB 的制备 参照文献 [18] 报道的方法,将苯-1,4-二硼酸(2.0 g , 12.0 mmol)与 1-硫代甘油(2.4 g , 22.2 mmol)溶于 THF(15 mL)中,于室温($25\text{ }^\circ\text{C}$)下搅拌至完全溶解。随后,向反应体系中加入无水硫酸镁(3.0 g)作为脱水剂,继续在室温下搅拌 24 h 。反应完成后,经抽滤除去脱水剂,将滤液浓缩,并采用正己烷多次洗涤,最终得到目标产物 BDB,其合成路线如图 1 所示。

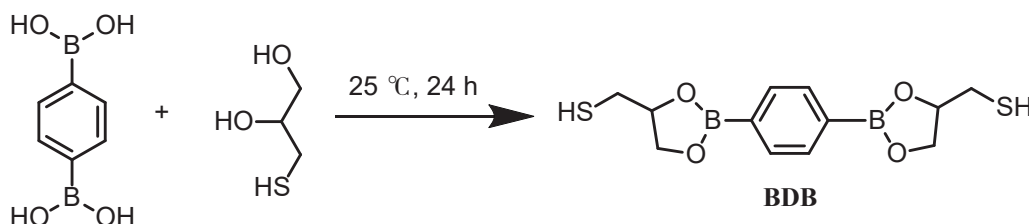


图 1 BDB 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of BDB

1.3.3 PAGC-BDB 的制备及结构表征 在 100 mL 的圆底烧瓶中,将 1.6 g PAGC 与不同添加量的交联剂 BDB,以及光引发剂 DMPA(0.045 g)溶解于 20 mL 的 THF 中。将所得溶液浇注于聚四氟乙烯模具上,在室温下经紫外光($\lambda = 365\text{ nm}$,光强为 50 mW/cm^2)照射 25 min 进行光固化,随后干燥得到厚度为 $0.4\sim 0.5\text{ mm}$ 的交联薄膜。在此过程中,BDB 通过紫外光诱导的巯基-烯点击反应与 PAGC 分子链上的双键发生交联,最终形成交联网络结构的 PAGC-BDB,其合成路线如图 2 所示。当 BDB 的质量分数($w(\text{BDB})$)分别为 3% 、 5% 、 7% 和 10% 时,所得交联材料分别标记为 PAGC-BDB3%, PAGC-BDB5%, PAGC-BDB7% 和 PAGC-BDB10%。

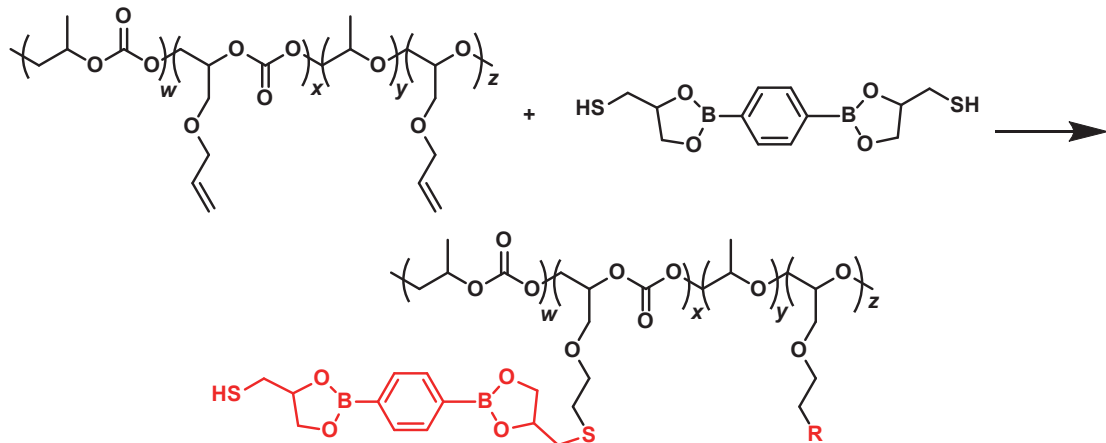


图2 PAGC-BDB的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of the PAGC-BDB

2 结果与讨论

2.1 PAGC 的表征

图3所示为PAGC的¹H-NMR谱图。化学位移为5.8和5.1~5.3处的特征吸收峰对应聚碳酸酯中的-CH=CH₂,证明带有双键基团的AGE单体成功聚合到了聚合物主链上。此外,化学位移为4.2和5.0处的特征峰对应碳酸酯单元中的-CH₂和-CH,证实了目标产物PAGC的成功合成;通过核磁积分计算聚合产物中含有双键的AGE单元的摩尔分数为12.1%。通过凝胶渗透色谱仪对所合成的三元聚合物PAGC进行表征,得到聚合产物的重均分子量为 1.53×10^5 ,分子量分布为1.77,如图4所示。

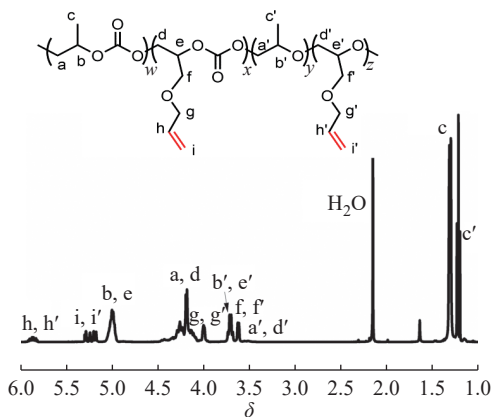


图3 PAGC的核磁共振氢谱

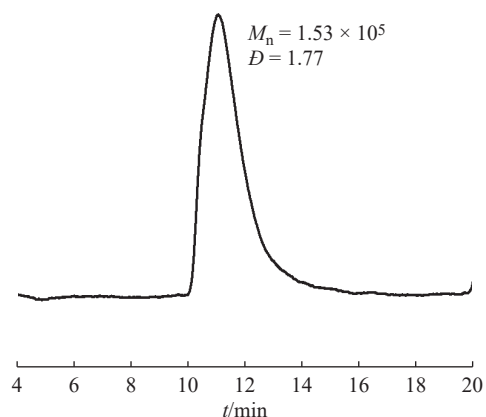
Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of PAGC

图4 PAGC的GPC曲线

Fig. 4 GPC curve of PAGC

2.2 BDB 的表征

通过核磁共振波谱对所得产物的分子结构进行表征,结果如图5所示,¹H-NMR谱图(图5(a))中观察到多组特征峰:芳环质子的单峰出现在化学位移7.82(s,4H)处;硼酸酯环上的质子分别出现在化学位移4.74(m,2H)、4.47(dd,2H)和4.19(m,2H)处;巯基邻位亚甲基质子的多重峰位于化学位移2.81(m,4H)处;巯基质子的三重峰出现在化学位移1.48(t,2H)处。¹³C-NMR谱图(图5(b))显示出4组特征信号峰:芳环碳原子的共振峰位于化学位移134处,硼酸酯环上的碳原子信号峰分别出现在化学位移77和70处,巯基邻位碳原子的共振峰位于化学位移29处。核磁共振波谱证实了目标产物BDB的成功合成。

2.3 PAGC-BDB 的表征

通过调节BDB的添加量可控制材料的交联度,其中BDB的巯基与PAGC中的双键发生点击反应,使聚合物从线型结构转变为三维网状结构。

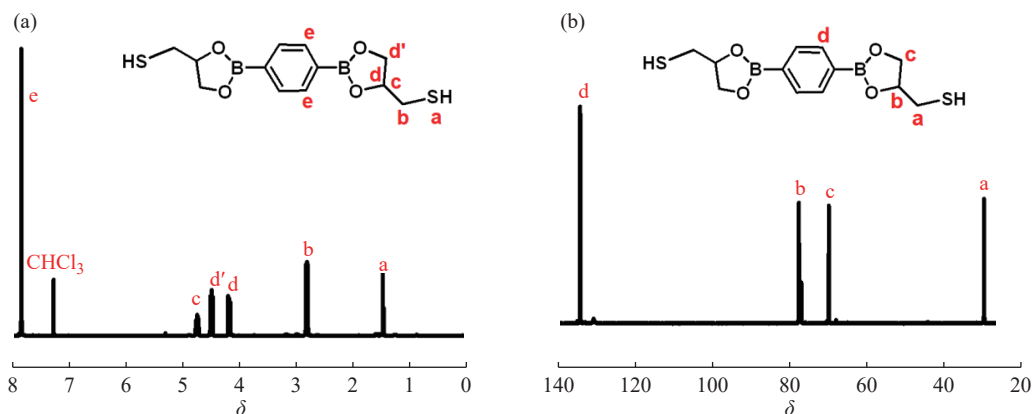


图 5 BDB 的(a)核磁共振氢谱图和(b)核磁共振碳谱图

Fig. 5 (a) ^1H -NMR spectrum and (b) ^{13}C -NMR spectrum of BDB

交联前后聚合物的红外光谱如图 6 所示,通过紫外光诱导的巯基-烯点击反应使得 PAGC 上的乙烯基与 BDB 中的巯基发生偶联。在 BDB 的 FT-IR 谱图中, 1273 cm^{-1} 和 2364 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 $-\text{SH}$ 和 $\text{B}-\text{O}$ 的伸缩振动。对 PAGC 而言, 1643 cm^{-1} 处为侧链上 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰。经紫外光照射后, PAGC-BDB 在 1643 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰完全消失,表明 BDB 与 PAGC 成功形成共价交联网络^[19]。

紫外光照射下,膜材料交联前后的宏观视图如图 7 所示。未改性 PAGC 和 PAGC-BDB10% 复合膜均表现出优异的透明性,表明紫外条件下 BDB 的引入未明显影响膜的透明性。与纯 PAGC 膜相比, PAGC-BDB10% 膜呈现淡黄色,这可能是由于 BDB 结构中存在的芳环所致。

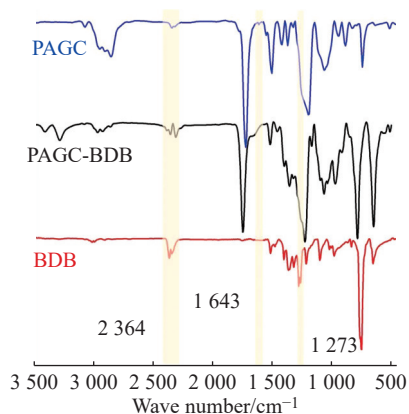
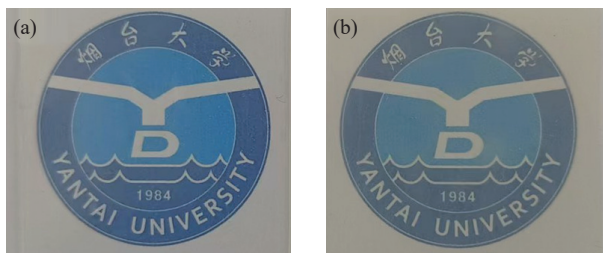
图 6 PAGC、BDB 和 PAGC-BDB 的红外谱图
Fig. 6 FT-IR spectra of PAGC、BDB and PAGC-BDB

图 7 (a)PAGC 膜与(b)PAGC-BDB10% 膜的宏观视图

Fig. 7 Macro views of (a) PAGC film and (b) PAGC-BDB 10% film

通过测定改性材料在 THF 中的溶胀行为(图 8),验证了巯基-烯点击反应的成功进行。随着 $w(\text{BDB})$ 的增加,改性材料的凝胶含量(质量分数,下同)呈现显著上升趋势(图 8(a))。当 $w(\text{BDB})$ 为 3% 时,凝胶含量达到 94.2%;当 $w(\text{BDB})$ 增加至 10% 时,凝胶含量进一步提高到 97.7%。溶胶-凝胶实验证明了 PAGC 和 BDB 发生点击反应后,其结构由线型转变成了三维网状,不能被 THF 所溶解。经 THF 抽提后,只有少量的未被交联的分子链从三维网状结构中脱离出来。与此相反,改性材料的溶胀率则随 $w(\text{BDB})$ 的增加而降低(图 8(b))。当 $w(\text{BDB})$ 从 3% 增加至 10% 时,溶胀率从 4.63% 下降至 3.34%。这种趋势进一步表明, $w(\text{BDB})$ 的增加导致材料交联度的提高。

2.4 PAGC-BDB 的力学性能

在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、20% 相对湿度下,对纯 PAGC 膜和 PAGC-BDB 膜进行了力学性能测试,结果如图 9 所示。BDB 的加入显著提升了聚碳酸酯的力学性能。当 $w(\text{BDB})$ 达到 5% 时,材料的拉伸强度从原来的 32.4 MPa 提高至 41.8 MPa ,增加了 19.2 MPa 。随着 $w(\text{BDB})$ 的进一步增加,材料的拉伸强度持续提高;当 $w(\text{BDB})$ 为 10% 时,

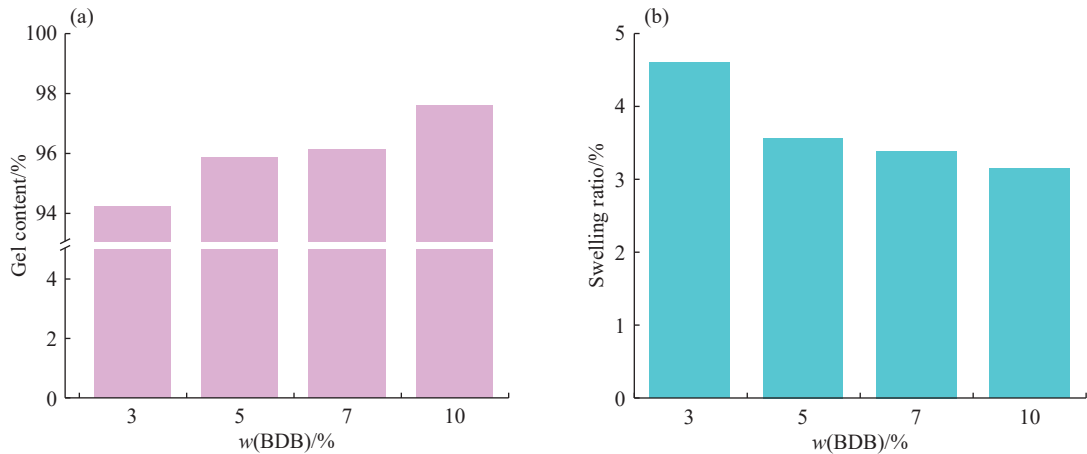


图8 PAGC-BDB 的(a)凝胶含量和(b)溶胀率

Fig. 8 (a) Gel content and (b) swelling ratio of PAGC-BDB

拉伸强度达到 51.6 MPa。拉伸强度的提升归因于 PAGC 和 BDB 之间通过硫醇-烯反应形成了更紧密的交联网络, 但交联网络的形成会对材料的韧性造成不利影响, PAGC-BDB10% 的断裂伸长率只有 5.2%, 实际应用中可根据需要调节 BDB 的含量, 从而实现理想的韧性和强度调控。

用动态热机械分析法(DMA)研究了纯 PAGC 和 PAGC-PBDB 的动态热力学性能。随着温度的升高, 聚碳酸酯的储能模量下降(图 10(a)), 在 40~60 °C 的玻璃态-橡胶态转变区间, 储能模量出现显著降低, 这归因于温度升高导致聚合物分子链运动能力增强。实验结果表明, BDB 的引入显著提升了材料的储能模量, 纯 PAGC 的储能模量为 2407 MPa, PAGC-PBDB10% 的储能模量达到了 3809 MPa。在相同温度下, 储能模量随 w(BDB) 的增加而逐步提高。这种显著增强效应主要源于 BDB 改性后形成的化学交联网络结构。PAGC-BDB 的玻璃化转变温度(T_g)在 50 °C 左右(图 10(b))。值得注意的是, 在 100 °C 以上观察到损耗角正切($\tan \delta$)曲线出现轻微波动, 这与材料的交联程度密切相关。随着 w(BDB) 增大, 交联网络密度提高, 进而影响材料的黏弹性行为。这一现象进一步证实了 BDB 引入对 PAGC 分子结构及其热学性能的调控作用。

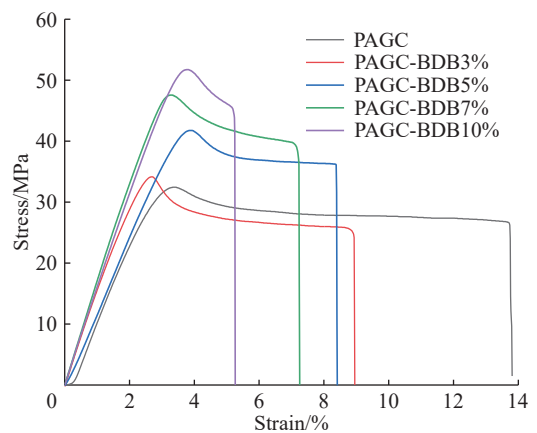


图9 PAGC 和 PAGC-BDB 在 20 °C 下的应力-应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curves of PAGC and PAGC-BDB at 20 °C

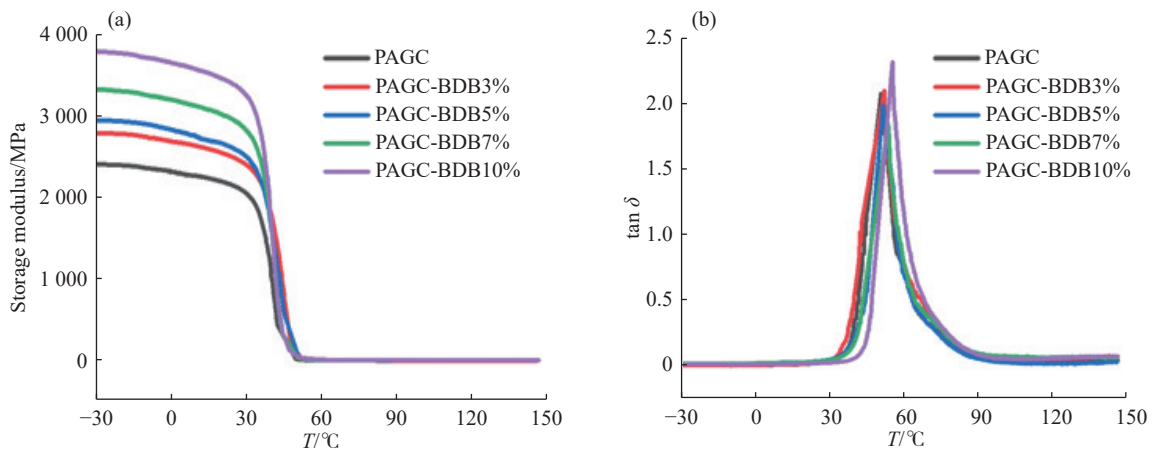


图10 PAGC 和 PAGC-BDB 的(a)储能模量曲线和(b)tan δ 曲线

Fig. 10 (a) Storage modulus curves and (b) $\tan \delta$ curves of PAGC and PAGC-BDB

2.5 PAGC-BDB 的热性能

BDB 改性对 PAGC 玻璃化转变温度的影响如图 11(a) 所示。所有样品均表现出单一的 T_g , 随着 $w(\text{BDB})$ 从 0 增加至 10%, T_g 从 24.7 °C 显著提升至 38.5 °C。这种 T_g 的显著提高主要归因于 BDB 的引入增加了体系的交联度, 从而增强了分子链的结构刚性。值得注意的是, DMA 和 DSC 测得的 T_g 存在一定差异, 这主要源于两种测试方法的原理不同。DSC 是基于比热变化估算 T_g , 其测量结果易受材料结晶度和交联度的影响; 而 DMA 则是通过检测材料黏弹性变化来表征分子运动从局部原子振动到大范围链段运动的转变过程。因此, 两种方法获得的 T_g 存在合理的差异。

通过热重分析进一步评价了材料的热稳定性, 结果如图 11 (b) 所示。BDB 的引入显著提升了 PAGC 的热稳定性。纯 PAGC 失重 5% 的降解温度 ($T_{d5\%}$) 为 210 °C, PAGC-BDB 的 $T_{d5\%}$ 为 230 °C。特别是当 $w(\text{BDB})$ 达到 10% 时, 材料质量损失 90% 的降解温度 ($T_{d90\%}$) 提升至 320 °C, 较纯 PAGC 提高约 30 °C。这种热性能的改善主要归因于 PAGC 分子链与 BDB 通过化学交联形成了更为致密的网络结构。此外, BDB 的引入还导致残碳率增加。

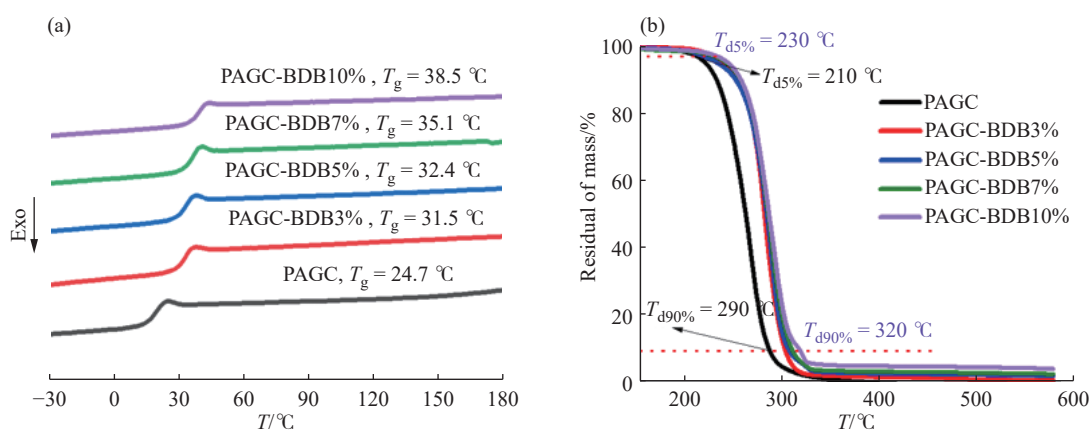


图 11 PAGC 和 PAGC-BDB 的(a)DSC 曲线和(b)TGA 曲线

Fig. 11 (a) DSC curves and (b) TGA curves of PAGC and PAGC-BDB

2.6 PAGC-BDB 5% 材料的修复性能

考虑到硼酸酯键在高温下具有动态断裂和重排的特性, 可能赋予材料快速自修复能力, 本文对厚度为 4 mm 的 PAGC 和 PAGC-BDB 膜进行了划痕测试, 结果如图 12 所示。将制造了十字划痕的膜表面样品置于 140 °C 的烘箱中进行热修复。未改性的 PAGC 样品(图 12(a, b))的划痕宽度仅略有减小, 修复效果不明显。PAGC-BDB5% 样品(图 12(c, d))在 140 °C 下仅需 30 min 即可实现划痕的几乎完全修复, 展现出优异的自愈性能。这一对比结果表明, 动态硼酸酯键的引入赋予了材料优异的自修复性能。

采用热压成型和溶液法重点研究了修复效果最优的 PAGC-BDB5% 样品的再加工性能(图 13)。将干燥

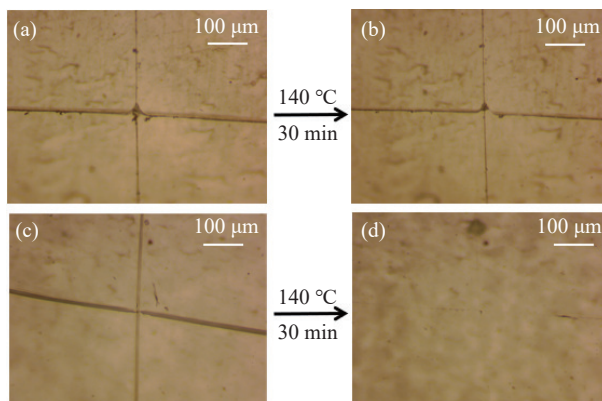


图 12 (a, b)PAGC 和(c, d)PAGC-BDB5% 分别在常温和 140 °C 下的立体显微镜图像

Fig. 12 Stereoscopic microscope images of (a,b) PAGC and (c,d) PAGC-BDB5% at room temperature and 140 °C, respectively

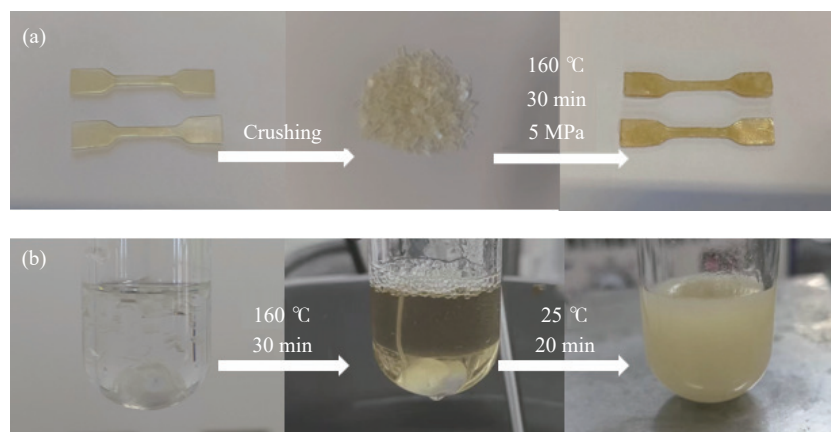


图 13 (a)PAGC-BDB5% 在 160 °C、5 MPa 条件下热压 1 h 前后的照片; (b)PAGC-BDB5% 在 160 °C 加热前后的照片(以邻二氯苯为溶剂)

Fig. 13 (a) Pictures of PAGC-BDB5% before and after hot pressing at 160 °C, 5 MPa for 1 h; (b) Pictures of PAGC-BDB5% before and after hot pressing at 160 °C (Using 1,2-dichlorobenzene as solvent)

成膜的 PAGC-BDB5% 裁剪成哑铃型样条后剪碎, 在 160 °C、5 MPa 条件下热压 1 h, 可重新获得完整的样条(图 13(a))。对该样条进行拉伸测试, 结果显示样品在热压循环 1 次后, 其力学强度可保持原始值的 95%(图 14), 为其循环再利用提供了可能。

将 PAGC-BDB5% 膜剪碎后加入邻二氯苯溶剂中, 1 mL 溶剂中放 0.01 g 样品, 在 25 °C 下搅拌, 样品不溶解, 但升温至 160 °C 搅拌 30 min 后, 样品完全溶解, 形成淡黄色透明溶液; 当溶液冷却至室温时又呈现浑浊状态(图 13(b))。这种温度响应行为可归因于动态硼酸酯键的可逆性: 在 160 °C 高温下, 动态硼酸酯键断裂导致网络结构解交联, 使材料可溶解; 而在室温下, 硼酸酯键重新形成, 材料恢复交联网络结构而不溶解。该结果表明: PAGC-BDB5% 虽具有交联结构, 但通过温度调控可实现材料的可逆回收再利用。

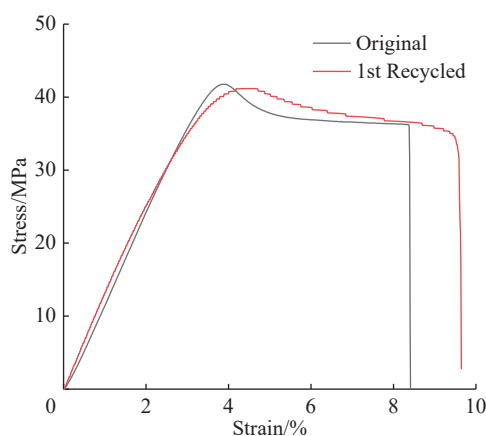


图 14 原始 PAGC-BDB 5% 样品和热压循环一次后的应力-应变曲线

Fig. 14 Stress-strain curves of original PAGC-BDB5% samples and hot pressing after one cycle

3 结 论

(1) 通过 CO₂ 与环氧丙烷、烯丙基缩水甘油醚三元共聚反应成功合成了侧链含双键基团的 CO₂ 基聚碳酸酯 PAGC, 并利用紫外光引发的巯基-烯点击反应将巯基硼酸酯 BDB 引入 PAGC 侧链成功实现了其聚合后改性。

(2) 聚合后改性引入的交联网络显著提升了材料性能, 拉伸强度最高可达 51.6 MPa, 且改性后的 PAGC-BDB 表现出优异的透明性和热稳定性。

(3) 可逆硼酸酯键的引入使材料表现出较好的修复性能, 一次成型后的材料在 160 °C、5 MPa 条件下热压 1 h 后仍可保持原有 95% 的力学强度, 展现出良好的可修复性和再加工性能。

参考文献:

- [1] 陈学思, 陈国强, 陶友华, 王玉忠, 吕小兵, 张立群, 朱锦, 张军, 王献红. 生态环境高分子的研究进展 [J]. 高分子学报, 2019, 50(10): 1068-1082.

- CHEN X S, CHEN G Q, TAO Y H, WANG Y Z, LYU X B, ZHANG L Q, ZHU J, ZHANG J, WANG X H. Research progress of eco-environmental polymers [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(10): 1068-1082.
- [2] 秦玉升. CO₂/生物基环氧化物共聚制备绿色聚碳酸酯材料 [J]. 功能高分子学报, 2019, 32(5): 558-566.
- QIN Y S. Preparation of green polycarbonate materials by copolymerization of CO₂/bio-based epoxides [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(5): 558-566.
- [3] INOUE S, KOINUMA H, TSURUTA T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide with organometallic compounds [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1969, 130(1): 210-220.
- [4] QIN Y S, WANG X H. Carbon dioxide-based copolymers: environmental benefits of PPC, an industrially viable catalyst [J]. *Biotechnology Journal*, 2010, 5(11): 1164-1180.
- [5] REN G, SHENG X, QIN Y, CHEN X, WANG X, WANG F. Toughening of poly(propylene carbonate) using rubbery non-isocyanate polyurethane: Transition from brittle to marginally tough [J]. *Polymer*, 2014, 55(21): 5460-5468.
- [6] YANG G W, XIE R, ZHANG Y Y, XU C K, WU G P. Evolution of copolymers of epoxides and CO₂: Catalysts, monomers, architectures, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(21): 12305-12380.
- [7] ZHANG X H, LI X, JI G Y, HUANG J, LI T, XIA B H, WANG S B, DONG W F. Compatibilization of poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blends by star-shaped multi-arm polymer with low molecular weight [J]. *Polymer*, 2024, 313(15): 127715.
- [8] FARMER T J, COMERFORD J W, PELLIS A, ROBERT T. Post-polymerization modification of bio-based polymers: Maximizing the high functionality of polymers derived from biomass [J]. *Polymer International*, 2018, 67(7): 775-789.
- [9] THAI L D, KAMMERER J A, THEATO P, MUTLU H, BARNER-KOWOLLIK C. Access to main-chain photoswitching polymers via hydroxyl-yne click polymerization [J]. *ACS Macro Letters*, 2024, 13(6): 681-687.
- [10] CUI S Q, QIN Y S, LI Y B. Sustainable approach for the synthesis of biopolycarbonates from carbon dioxide and soybean oil [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(10): 9014-9022.
- [11] LOWE A B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis [J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1(1): 17-36.
- [12] DARENSBURG D J, TSAI F T. Postpolymerization functionalization of copolymers produced from carbon dioxide and 2-vinylloxirane: Amphiphilic/water-soluble CO₂-based polycarbonates [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(12): 3806-3813.
- [13] HAUENSTEIN O, AGARWAL S, GREINER A. Bio-based polycarbonate as synthetic toolbox [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 11862.
- [14] GESCHWIND J, FREY H. Poly(1, 2-glycerol carbonate): A fundamental polymer structure synthesized from CO₂ and glycidyl ethers [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(9): 3280-3287.
- [15] SCHWARZL P, KOCH T, LISKA R, BAUDIS S. Macromolecular metamorphosis of thermoplastic poly (thio) urethanes containing boronic acid esters[J/OL]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024-11-11, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.56429>.
- [16] CASH J J, KUBO T, BAPT A P, SUMMERLIN B S. Room-temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 2098-2106.
- [17] LI Y, LIU J Y, QU R, SUO H Y, SUN M, QIN Y S. Organic-inorganic hybrid materials: Tailoring carbon dioxide-based polycarbonate with POSS-SH crosslinking [J]. *Polymers*, 2024, 16(7): 983.
- [18] CHEN Y, TANG Z H, ZHANG X H, LIU Y J, WU S W, GUO B C. Covalently cross-linked elastomers with self-healing and malleable abilities enabled by boronic ester bonds [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28): 24224-24231.
- [19] DARENSBURG D J, WANG Y Y. Terpolymerization of propylene oxide and vinyl oxides with CO₂: Copolymer cross-linking and surface modification via thiol-ene click chemistry [J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(10): 1768-1776.

(责任编辑: 王吉晶)