

· 研究论文 ·

二氧化碳/环氧丙烷/苯酐/邻苯二甲醛四元共聚物的合成及其水解

罗子琳 刘思翊 黄盛 韩东梅 王拴紧 孟跃中 肖敏*

(中山大学材料科学与工程学院 广东省低碳化学与过程节能重点实验室 广州 510006)

摘要 利用非金属催化剂三乙基硼(TEB)/四丁基氯化铵(TBACl)催化环氧丙烷(PO)/二氧化碳(CO₂)/苯酐(PA)/邻苯二甲醛(OPA)四元共聚, 得到具有不同链段组成的高分子量的聚(缩醛-酯-碳酸酯)(PPCP-PAC). 随后在温和的酸性条件下选择性水解聚合物链中的缩醛键, 得到了一系列分子量不同、聚酯(PE)含量不同的低分子量聚(酯-碳酸酯)二元醇(PPCP-DL). 通过基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)和¹⁹F核磁共振谱验证了PPCP-DL的两端均为羟基封端, 且伯羟基含量为43%.

关键词 二氧化碳; 聚碳酸酯二元醇; 邻苯二甲醛; 水解

引用: 罗子琳, 刘思翊, 黄盛, 韩东梅, 王拴紧, 孟跃中, 肖敏. 二氧化碳/环氧丙烷/苯酐/邻苯二甲醛四元共聚物的合成及其水解. 高分子学报, 2026, 57(8), 1732–1739.

Citation: Luo, Z. L.; Liu, S. H.; Huang, S.; Han, D. M.; Wang, S. J.; Meng, Y. Z.; Xiao, M. Synthesis and degradation of CO₂/propylene oxide/phthalic anhydride/*o*-phthalaldehyde copolymers. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(8), 1732–1739.

二氧化碳(CO₂)是一种无毒、廉价易得且绿色可持续的C1资源. 自1969年井上祥平教授团队的开创性发现以来^[1,2], 大量系统性研究围绕CO₂与环氧化物的共聚反应开展^[3–7]. 其中, 最具工业应用价值的产物之一是低分子量、羟基封端的CO₂基聚碳酸酯二(多)元醇, 其CO₂质量分数可高达43%^[8,9]. 聚碳酸酯二(多)元醇可作为前驱体原料用于聚氨酯(PU)的合成, 发展CO₂基二(多)元醇可以降低PU产品全生命周期的碳足迹, 为PU工业提供一种绿色、可持续发展的原料^[10,11].

通过CO₂/环氧化物直接共聚合成低分子量的二(多)元醇的路线, 当前仍面临若干挑战, 其中最为突出的是催化剂的高负载量需求及其对质子性物质的不耐受^[12,13]. 其中, 双金属氰化物催

化剂(DMC)因其较高的催化活性和质子耐受性, 目前已在工业上应用于在双官能团或多官能团质子转移剂存在下制备聚碳酸酯二(多)醇^[14,15]. 但是, DMC催化得到的产物存在碳酸酯单元含量低以及多分散指数宽等问题, 不利于PU的制备. 在非金属催化剂领域, Feng等^[16]设计了一系列鎓盐引发剂, 并将其与三乙基硼(TEB)复配, 用于催化环氧丙烷(PO)/CO₂的共聚反应. 但是, 为了获得目标低分子量(如1100 g/mol)的二元醇, 需要投入高浓度的催化剂与引发剂(PO/鎓盐/TEB摩尔比高达10/1/2.8). 本课题组在CO₂基聚碳酸酯二元醇的合成方面也有大量工作. 在最近的研究中, 引入1,4-丁二醇(BDO)作为链转移剂, 在TEB及少量铵盐引发剂存在下, 成功催化了PO/CO₂的不朽聚合^[17], 制备得到双羟基封

2026-04-03收稿, 2026-05-15录用, 2026-07-14网络出版.

基金项目: 广东省重点研发计划(项目号2025B0101010005).

* 通信联系人, E-mail: stsxm@mail.sysu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26105; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7629

端、聚碳酸酯摩尔分数高于90%的聚碳酸酯二元醇。此外, 还验证了产物的分子量与PO/BDO投料比呈良好的线性关系, 可以在一定范围内精确控制分子量, 且表现出窄的多分散指数, 说明聚合的可控性高。尽管如此, 该策略同样存在局限性: 由于BDO与环氧单体竞争与TEB络合, TEB的用量也需要大幅增加(相比于合成高聚物时的量)才能保证聚合反应的活性和产物的选择性, 增加了经济成本。

除了直接聚合, 通过链断裂将高分子量的聚碳酸酯解聚为低分子量的聚碳酸酯二元醇是另一种可考虑的制备方案。本课题组^[18]曾提出一种高温醇解法, 以短链二醇为醇解剂, 在180℃高温下, 高分子量聚碳酸酯(80~100 kg/mol)可以高效进行醇解反应, 得到目标分子量(3000 g/mol)的聚碳酸酯二元醇。然而高温条件伴随着剧烈的副反应, 生成了副产物环状碳酸酯(PC)和聚醚链段, 降低了目标产物的产率, 也影响了其结构与纯度。Feng等^[19,20]探索了邻苯二甲醛(OPA)和环氧化物的共聚反应。在TEB/季铵盐催化体系下, 将缩醛键随机引入高摩尔质量的聚碳酸酯链中, 然后利用缩醛键的不稳定性, 在酸性条件下水解后得到低分子量的聚碳酸酯二元醇。

在聚碳酸酯二元醇中引入第三单体可以改善后续PU的性能。最近, 本课题组^[21]在BDO的存在下, 通过无金属Lewis酸碱对成功催化CO₂/PO/邻苯二甲酸酐(PA)的三元共聚, 得到分子量为1100~7100 g/mol的聚(酯-碳酸酯)二元醇(PPCP-DL)。得益于芳香族聚酯链段中的刚性苯环结构, 以PPCP-DL为软段制备得到的PU的热性能和机械性能显著提高, 作为软段用于制备热塑性PU, 显著提高了PU的热性能和机械性能, 其硬度(97, ShoreA)和力学强度(30.2 MPa)均优于商业PU。同样地, 该合成策略需要较高比例的催化剂(PO/TEB/TEA的摩尔比为3000/12/1)和链转移剂, 增加了经济成本。基于上述背景, 本工作设计了一条自上而下的合成路线: 在CO₂/PO/PA共聚中, 引入OPA为第四单体, 合成高分子量的聚(缩醛-酯-碳酸酯)共聚物(命名为PPCP-PAc)。随后, 利用缩醛键对酸的敏感性, 实现高分子链的可控断裂, 获得目标低分子量PPCP-DL。该策略显著减少催化剂的用量, 从而降低合成成本, 提升经济可行性。

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧丙烷(PO, Energy公司, 纯度99%), 经氢化钙(CaH₂)回流干燥24 h后, 通过常压蒸馏纯化后使用。邻苯二甲醛(OPA, Bide公司, 纯度98%), 在正己烷和二氯甲烷(DCM)混合溶剂中通过重结晶纯化后使用。

以下样品直接使用: 邻苯二甲酸酐(PA, 唐山旭阳化工有限公司, 纯度99.8%); 三乙基硼(TEB, Energy公司, 溶于四氢呋喃(THF), 浓度1 mol/L); 四丁基氯化铵(TBACl, Alfa Aesar公司, 纯度97%); 高纯二氧化碳(广气气体公司, 纯度大于99.999%)。

1.2 PO/CO₂/PA/OPA四元共聚反应

以表1中Entry 3为例, 将50 mL带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜洗涤干净后, 在110℃下干燥后转移至手套箱中冷却。依次向反应釜中加入PO (11.600 g, 200.0 mmol)、THF (14.420 g, 200.0 mmol)、PA (2.960 g, 20.0 mmol)、OPA (2.680 g, 20.0 mmol)、TEB(0.4 mL, 0.4 mmol)、TBACl (0.055 g, 0.2 mmol)。投料完成后立刻密封反应釜并从手套箱中取出, 置于加热套中, 通入0.2 MPa CO₂, 加热至40℃, 反应48 h。反应结束后, 待反应釜冷却至室温后, 释放釜内气压。粗产物于DCM中溶解, 在乙醇中反复沉淀纯化。沉淀产物于真空中干燥48 h, 得到纯净聚合物, 为白色粉末。

1.3 PPCP-PAc的水解

以表3中样品1为例, 在20 mL闪烁瓶中, 称量1 g聚合物, 加入5 mL THF充分溶解后, 再加入5 mL HCl混合溶液(2 mol/L in THF), 于室温下搅拌2 h, 结束反应。将反应溶液滴入正己烷中, 沉淀得到到低分子量二元醇粗产物。粗产物溶于DCM中, 在去离子水中反复沉淀纯化。沉淀产物于真空中干燥48 h, 得到纯净的二元醇聚合物。

1.4 聚合物的结构表征

所有核磁共振氢谱(¹H-NMR)、扩散有序核磁共振谱(DOSY-NMR)、核磁共振氟谱(¹⁹F-NMR)均在Bruker DRX-400 (400 MHz)核磁共振仪上测定, 以含0.03%四甲基硅烷(TMS)的氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂及内标。

聚合物分子量及分散指数通过凝胶渗透色谱

(GPC)在 Waters 凝胶渗透色谱仪上测定,以 THF 为流动相,聚苯乙烯(PDI=1.02)为标样,流速为 1.0 mL/min.

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)通过 Bruker UltrafleXtrem 质谱仪进行测试,以 2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-丙烯]丙二腈(DCTB)为基质.

2 结果与结论

2.1 PO/CO₂/PA/OPA 四元共聚物的合成

根据文献报道,在 TEB/TBACl 催化体系下,PO/OPA/CO₂^[19]和 PO/PA/CO₂^[22]这 2 个体系是可以进行三元共聚的.为确保 PA 与 OPA 能同时参与开环共聚,首先尝试了 PO/PA/OPA 三元共聚

(表 1, Entry 1). 此时 OPA 与 PA 均发生插入,转化率分别为 69% 与 61%,说明两者在该条件下反应速率相当.随后,尝试了 PO/PA/OPA/CO₂ 的四元共聚(表 1, Entry 2). 在 CO₂ 压力为 0.2 MPa, 反应温度为 40 °C 下,反应 48 h 后,得到了分子量为 14.1 kg/mol 的聚合物(图 1(a)). 纯化后的产物结构通过 ¹H-NMR 谱图得到验证(图 1(b)), 显示聚缩醛(PAC)/聚酯(PE)/聚碳酸酯(PPC)/聚醚(PPO)的生成,说明在该反应条件下四元开环共聚的顺利进行.进一步的 DOSY-NMR 谱图(图 1(c))分析显示,产物仅有一个扩散系数,表明这些信号来源于同一聚合物,该结果进一步证明了所得产物为四元共聚物,而非结构不同的聚合物的共混合物.

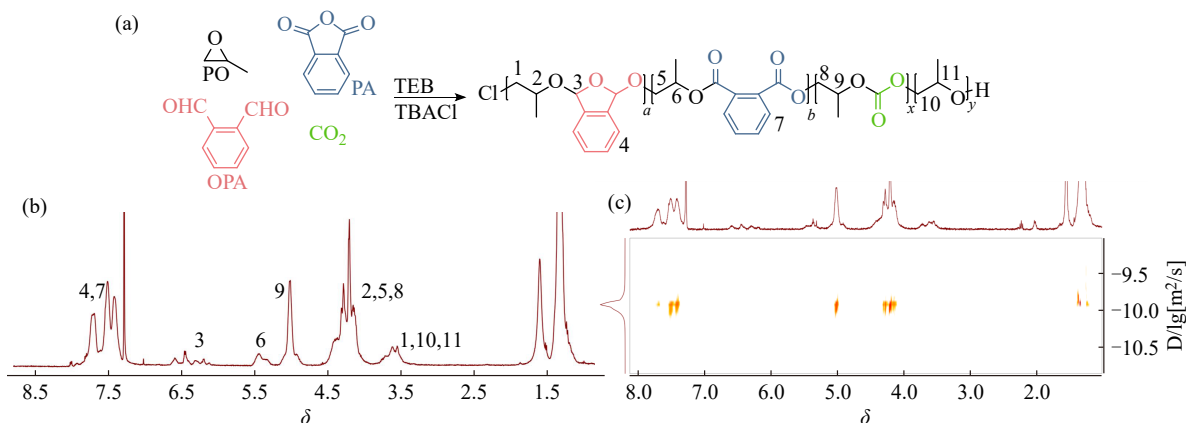


Fig. 1 (a) Synthetic schematic diagram of PPCP-PAC; (b) ¹H-NMR and (c) DOSY spectra of PPCP-PAC.

但是,聚合物中 PPO 含量较高(38.9 mol%),这是由于在反应的后期,PO 转化率高导致体系的黏度增大,CO₂ 的溶解受限,此时 PO 的活性链末端与 CO₂ 的碰撞概率降低,PO 容易发生均聚产生 PPO. 在表 1, Entry 3 中,尝试加入了与 PO 等当量的 THF 为溶液,以降低体系的黏度.结果显示,产物中 PPO 降至<1 mol%、PPC 提升至 70.6 mol%,且 PA 的转化率得到显著提高.综合考虑选择性与操作性,后续的合成中,均采用 THF 作溶剂进行溶液聚合.

随后,对 PO/PA/OPA/CO₂ 四元共聚的反应条件进行优化探索.优化目标主要包括以下 3 个方面:(1) 实现高单体转化率,以提高单体原料的利用率;(2) 获得高聚合物选择性,即尽可能抑制副产物 PC 的生成;(3) 降低 PPO 含量.

首先是比较了不同的 CO₂ 压力对共聚反应的影响(表 1, Entries 3~5). 随着 CO₂ 压力的提

高,副产物 PC 的生成量减少,PPC 含量增加.这一趋势说明,在聚碳酸酯的链增长过程中,适当的 CO₂ 压力能有效抑制烷氧阴离子的末端回咬,减少 PC 的生成.另外,由于 CO₂ 与 OPA、PA 的插入存在竞争关系,提高 CO₂ 在体系中的浓度会相对抑制 OPA、PA 的反应速率,减少聚合物中聚缩醛和聚酯的含量.然后,考察了反应温度对共聚反应的影响(表 1, Entries 3, 6 和 7). 随着反应温度的提高,PO、PA 的反应速率加快,在 50 °C 下,PA 转化率可以达到 100%.但是,OPA 转化率呈下降趋势,这归因于 OPA 本身具有较低的上限聚合温度(T_c =−36 °C),热稳定性低,容易发生解聚逆反应.同时,高温下更有利于热力学稳定的链回咬反应,PC 的生成比例大幅升高(29.6 wt%),聚合物的选择性显著下降.综上所述,考虑到活性与选择性,最佳的 CO₂ 压力确定为 0.2 MPa,最佳的反应温度确定

Table 1 Results of PO/PA/OPA/CO₂ copolymerization under different conditions ^a.

Entry	<i>P</i> _{CO₂} (MPa)	<i>T</i> (°C)	Conversion ^b (%)			Composition ^b (mol%)				<i>ω</i> _{PC} ^b (wt%)	<i>M_n</i> ^c (kg/mol)	<i>D</i> ^c
			OPA	PA	PO	PAc	PE	PPC	PPO			
1 ^{d,e}	0	40	69	61	55	13	11	—	76	—	11.4	1.42
2 ^d	0.2	40	69	73	46	18	19	24	39	15	14.1	1.06
3	0.2	40	49	98	57	10	20	70	<1	9	19.4	1.35
4	0.4	40	41	89	62	8	16	76	<1	6	20.4	1.38
5	0.8	40	34	84	52	7	17	76	<1	4	20.7	1.36
6	0.2	30	53	89	40	15	16	67	2	4	17.5	1.42
7	0.2	50	32	100	48	11	34	53	2	30	17.7	1.34

^a Initial molar feed ratio: [PO]/[PA]/[OPA]/[TEB]/[I] = 1000/100/100/2/1, [PO]/[THF] = 1/1, THF as solution, reaction time was 48 h, PAc = acetal, PE = ester, PC = carbonate, and PPO = polyether in copolymer; ^b Determined by ¹H-NMR of crude product in CDCl₃, OPA conv. = $A_{6.34}/(A_{6.34} + A_{10.54})$, PA conv. = $A_{5.35}/((A_{6.34} + A_{10.54})/2 \times [\text{PA}]/[\text{OPA}])$, PO conv. = $(A_{6.34}/2 + A_{5.35} + A_{4.97} + (A_{3.72} - A_{1.84} - A_{6.34})/3)/((A_{6.34} + A_{10.54})/(2 \times [\text{PO}]/[\text{OPA}]))$, PAc% = $(A_{6.34}/2)/(A_{6.34}/2 + A_{5.35} + A_{4.97} - A_{4.54} + (A_{3.72} - A_{1.84} - A_{6.34})/3)$, PE% = $A_{5.35}/(A_{6.34}/2 + A_{5.35} + A_{4.97} - A_{4.54} + (A_{3.72} - A_{1.84} - A_{6.34})/3)$, PPC% = $(A_{4.97} - A_{4.54})/(A_{6.34}/2 + A_{5.35} + A_{4.97} - A_{4.54} + (A_{3.72} - A_{1.84} - A_{6.34})/3)$, PPO% = 1 - PAc% - PE% - PPC%, PC wt% = $(A_{4.54} \times 102)/(A_{4.97} \times 102 + A_{5.35} \times 206 + A_{6.34}/2 \times 192 + (A_{3.72} - A_{1.84} - A_{6.34})/3 \times 58)$; ^c Determined by GPC with THF as eluent; ^d No THF was used in the reaction; ^e Reaction was stopped after 20 h.

为40 °C.

接下来,在最佳反应条件下,通过调整单体的投料比,获得一系列具有不同链段组成的PPCP-PAc(见表2).结果表明,单体配比对共聚物链段结构具有显著影响:增加PA、OPA的投料比可以有效提高聚合物中PE、PAc的含量,主链PPC的比例也随着其他单体引入量的增加而相应下降.另一方面,虽然溶剂THF不参与聚合反

应,但其作为稀释剂会显著影响链段结构与副反应的发生.当溶剂用量减少时(表2, Entries 3~4),溶剂对催化剂的稀释作用被削弱,聚合速率加快,得到了更高的聚合物分子量但同时PC生成量增加,表明黏度较高时会加剧末端链回咬副反应.综合来看,通过合理调控单体比例及反应体系的稀释度,可有效实现PPCP-PAc共聚物链段组成与结构的可控调变.

Table 2 Results of PO/PA/OPA/CO₂ copolymerization under different feed ratios ^a.

Entry	PO/PA/OPA/TEB/I	PO/THF	Conversion ^b (%)			Composition ^b (mol%)				PC ^b (wt%)	<i>M_n</i> ^c (kg/mol)	<i>D</i> ^c
			OPA	PA	PO	PAc	PE	PPC	PPO			
1	1000/150/100/2/1	1/1	53	100	83	7	21	72	<1	6.7	23.3	1.36
2	1000/100/150/2/1	1/1	28	70	36	13	21	65	1	7	17.5	1.20
3	1000/100/100/2/1	2/1	56	89	78	8	12	77	3	7	30.5	1.35
4	1500/150/100/2/1	2/1	32	100	62	4	19	75	2	9	30.1	1.39
5	1500/100/150/2/1	2/1	27	72	41	8	13	79	<1	11	23.9	1.37

^a Polymerization was carried out at 40 °C for 48 h under 0.2 MPa CO₂; ^b Determined from ¹H-NMR of crude product in CDCl₃; ^c Determined by GPC with THF as eluent.

2.2 PPCP-PAc的水解与PPCP-DL的结构表征

在酸性条件下,缩醛键极易被水解,而酯键与碳酸酯键相对更稳定.从机理上来看,缩醛结构中的氧原子在酸中容易被质子化,使其成为较好的离去基团,随后该C—O键断裂,形成氧鎓离子中间体,再经质子转移和—OR脱离步骤,最终生成羰基结构与醇.而酯和碳酸酯键虽然在酸中也可能发生水解,但其质子化能较高、离去

基团稳定性较差、反应速率较慢,因此在较温和的酸性条件下不容易断裂.

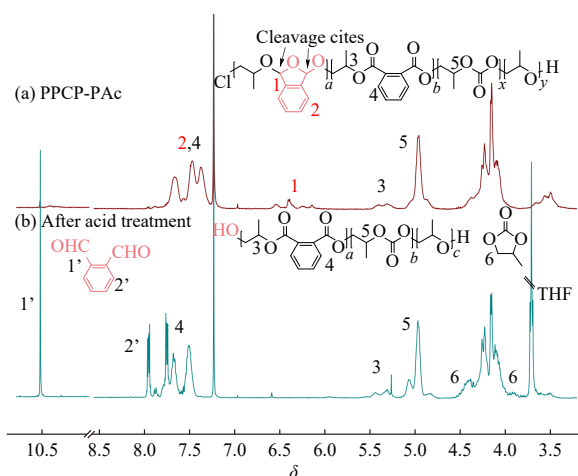
本体系合成得到的PPCP-PAc是一种无规四元共聚物,其中含有随机分布于主链中的缩醛单元.缩醛键被选择性断裂后,高聚物降解为低分子量、羟基封端的聚合物,即PPCP-DL.对不同链段组成的PPCP-PAc进行水解,可以得到不同分子量、不同PE含量的PPCP-DL(见表3).

Table 3 Hydrolysis results of PPCP-PAc samples with different compositions ^a.

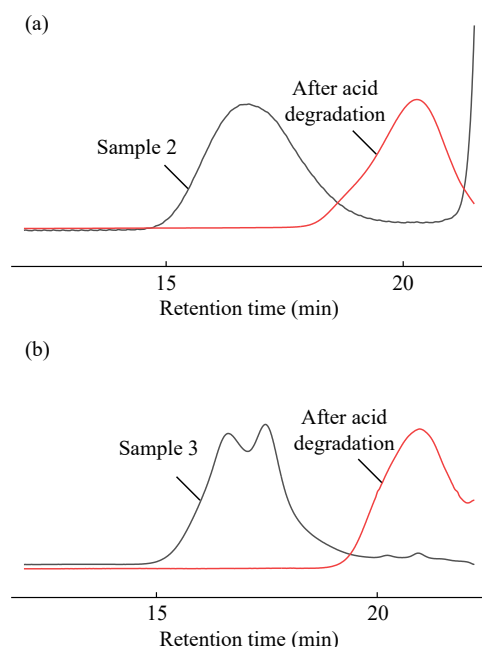
Sample	Raw material			After acid treatment				
	Composition ^b (mol%)	M_n ^c (kg/mol)	$\bar{D}$ ^c	Composition ^b (mol%)	PC ^b	Theory M_n ^d	M_n ^c	$\bar{D}$ ^c
	PAC/PE/PPC/PPO			PE/PPC/PPO	(wt%)	(kg/mol)	(kg/mol)	
1	10/20/70/<1	19.4	1.35	25/65/10	2	1.2	2.1	1.20
2	11/34/53/2	17.7	1.34	37/60/3	4	1.2	2.1	1.25
3	13/21/65/1	17.5	1.20	29/70/1	4	0.9	1.6	1.07
4	4/19/75/2	30.1	1.39	27/70/3	5	3.1	3.3	1.68
5	8/13/79/<1	23.9	1.37	13/81/6	<1	1.5	2.5	1.33

^a Reaction conditions: 1 g polymer/10 mL THF (2 mol/L HCl); ^b Determined by ¹H-NMR of crude product in CDCl₃; ^c Determined by GPC with THF as eluent; ^d Theory $M_n = 58 + ((PE\%)/(PAC\%)) \times 206 + ((PPC\%)/(PAC\%)) \times 102 + ((PPO\%)/(PAC\%)) \times 58$.

反应结束后, 通过对 PPCP-PAc 与其水解粗产物的 ¹H-NMR 谱图(图2)进行对比, 观察到属于聚缩醛链段的特征峰消失, 有力证明了聚合物链上缩醛键的全部水解. 在水解过程中, 由于不可避免的末端回咬反应, 生成了少量的 PC, 引起产物中的 PE/PPC 比例发生变化, 且 PPO 链段比例增加. 样品水解前后的 GPC 曲线如图3所示. 水解后, 由于缩醛键的断裂实现了对聚合物主链的切割, 产物的 GPC 曲线移至低摩尔质量部分并呈现单峰分布, 进一步证明了缩醛键的彻底水解. 由于聚合物链上的各部分链段分布并非完全均匀, 所以产物的实际分子量略高于理论分子量, 且多分散指数较宽.

**Fig. 2** Comparison of ¹H-NMR spectra between (a) PPCP-PAc and (b) its crude after acid treatment.

对纯化后的 PPCP-DL 进行 MALDI-TOF MS 表征, 证实了其结构(图4(a)). 谱图中可见 3 组不同的离子碎片峰, 每组质谱峰的质量间隔均为 102.1 Da, 对应于碳酸酯重复单元(PO+CO₂)的分子量. 不同峰系列之间的质量差异可归因于聚合物

**Fig. 3** GPC curves for PPCP before and after acid treatment: (a) sample 2 and (b) sample 3 in Table 3.

链中其他结构单元(PE 和 PPO)的组成不同, 每组峰的质荷比(m/z)满足关系式 $m/z = [nPPC + nPE + nPPO + OH + H + Na]$. 由此还可以分析出聚合物链段的端基结构, 链的两端均以羟基封端. 虽然聚合由单官能引发剂 TBACl 启动, 但没有检测到由 α -Cl- ω -OH 封端的二元醇. 这是由于, 水解后, 每个缩醛断裂位点会生成 2 个羟基端基, 仅引发端至首个缩醛键的链段带有氯端基, 该类链段在体系中仅少量存在, 因此没有出现明显的信号峰.

PPCP-DL 的端羟基可与三氟乙酸酐发生酰化反应, 生成三氟乙酯, 再对其进行 ¹⁹F-NMR 测试, 可以对端羟基中的伯、仲羟基含量进行定量分析^[23]. 如图4(b)所示, 与碳酸酯、芳香酯链段相邻的伯羟基所形成的酯化三氟甲基的信号峰

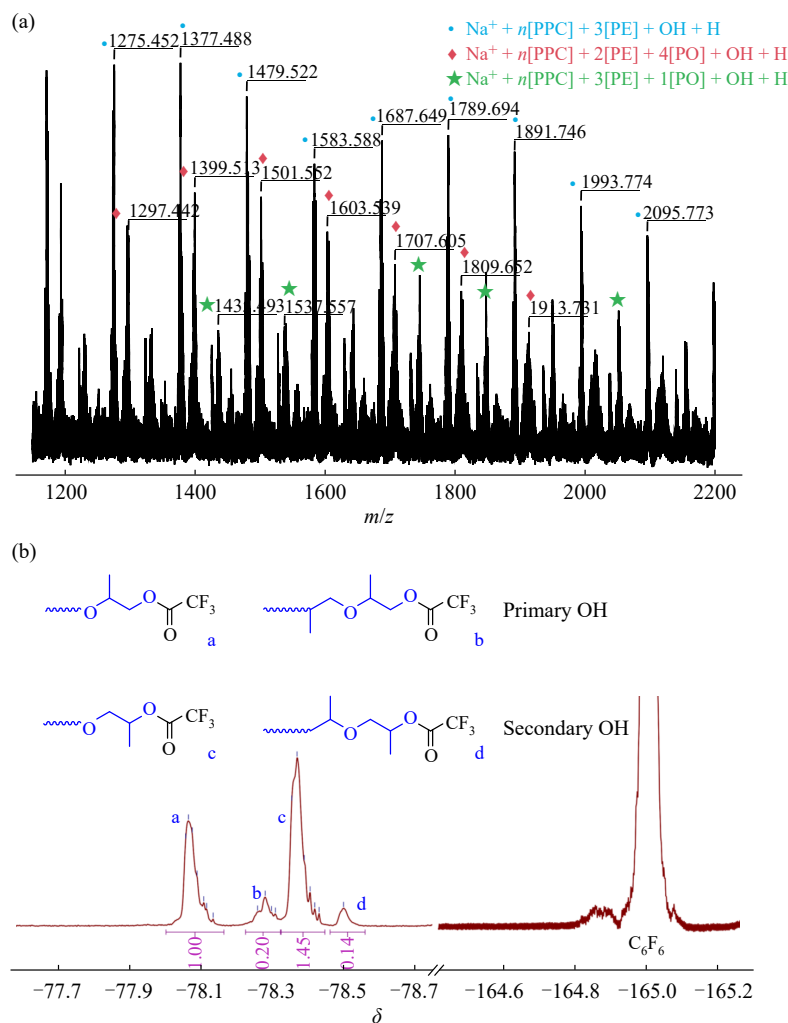


Fig. 4 (a) MALDI-TOF MS spectrum and (b) ^{19}F -NMR spectrum of the hydrolysis product PPCP-DL.

位于 $\delta = -78.07$ 处, 而与之相邻的仲羟基所形成的酯化三氟甲基的信号峰则位于 $\delta = -78.37$ 处. 此外, 还有与聚醚链段相邻的伯、仲羟基, 它们所形成的信号峰分别位于 $\delta = -78.28$ 和 -78.5 处. 通过对这些峰的积分计算, PPCP-DL 的伯羟基含量为 43%. 由于每个缩醛单元完全水解后, 一端生成伯羟基, 另一端则为仲羟基, 得益于该水解机理, 所得二元醇具有较高的伯羟基含量. 一般而言, 伯羟基因位阻较小、亲核性较强, 反应活性高于仲羟基; 因此, 较高的伯羟基含量有利于后续与异氰酸酯反应或其他基于羟基的化学转化.

3 结论

采用自上而下的合成策略, 首先在聚合物主链中引入缩醛结构单元, 随后利用缩醛键的化学

不稳定性, 通过选择性水解成功制备得到目标低分子量 PPCP-DL. 目前, 现有文献报道的聚碳酸酯二元醇合成方法中, 绝大多数依赖于链转移剂与催化剂的协同作用, 且该类直接聚合路线通常需要较高的催化剂负载量. 例如, 本课题组此前报道了通过链转移策略直接合成 PPCP-DL 的方法^[21], 在该体系中, 催化剂用量对应的摩尔比为 $\text{PO/TEB} = 3000/12$. 与之相比, 在本研究的合成策略中, 催化剂用量对应的摩尔比为 $\text{PO/TEB} = 1000/2$, 其用量显著降低, 展现出优异的经济性与工业应用竞争力. 水解得到的 PPCP-DL 均为双羟基封端结构, 且具有较高的伯羟基含量 (43%). 同时, PPCP-DL 中 PE 结构单元的含量可在 13 mol%~37 mol% 范围内调控, 为后续制备不同性能需求的 PU 提供了便利.

REFERENCES

- 1 Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide. *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, **1969**, 7(4), 287–292.
- 2 Asano, S.; Aida, T.; Inoue, S. ‘Immortal’ polymerization. Polymerization of epoxide catalysed by an aluminium porphyrin-alcohol system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, (17), 1148–1149.
- 3 Kuang, Q. X.; Zhang, R. Y.; Zhou, Z. Z.; Liao, C.; Liu, S. J.; Chen, X. S.; Wang, X. H. A supported catalyst that enables the synthesis of colorless CO₂-polyols with ultra-low molecular weight. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(35), e202305186.
- 4 Kim, C.; Yoo, C. J.; Oh, H. S.; Min, B. K.; Lee, U. Review of carbon dioxide utilization technologies and their potential for industrial application. *J. CO₂ Util.*, **2022**, 65, 102239.
- 5 Wei, P. R.; Bhat, G. A.; Darensbourg, D. J. Enabling new approaches: recent advances in processing aliphatic polycarbonate-based materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(48), e202307507.
- 6 Liang, Y. F.; Zhao, T. T.; Wang, S. J.; Han, D. M.; Huang, S.; Liu, W.; Guo, H.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. High-molecular-weight biodegradable CO₂/propylene oxide/epichlorohydrin terpolymers with outstanding gas barrier performance synthesized using an organoboron catalyst. *ChemPlusChem*, **2025**, 90(7), e202500175.
- 7 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. *Chem. Rev.*, **2024**, 124(21), 12305–12380.
- 8 Fan, C. G.; Lu, S. J.; Ge, Q. Y.; Lin, S. H.; Pan, Q. M. Controllable synthesis of CO₂-based poly(carbonate-ether)diols catalyzed by Salen-cobalt complex. *J. Polym. Sci.*, **2022**, 60(17), 2553–2561.
- 9 Chen, C.; Gnanou, Y.; Feng, X. S. Ultra-productive upcycling CO₂ into polycarbonate polyols via borinane-based bifunctional organocatalysts. *Macromolecules*, **2023**, 56(3), 892–898.
- 10 Alagi, P.; Ghorpade, R.; Choi, Y. J.; Patil, U.; Kim, I.; Baik, J. H.; Hong, S. C. Carbon dioxide-based polyols as sustainable feedstock of thermoplastic polyurethane for corrosion-resistant metal coating. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5(5), 3871–3881.
- 11 von der Assen, N.; Bardow, A. Life cycle assessment of polyols for polyurethane production using CO₂ feedstocks: insights from an industrial case study. *Green Chem.*, **2014**, 16(6), 3272–3280.
- 12 Lidston, C. A. L.; Abel, B. A.; Coates, G. W. Bifunctional catalysis prevents inhibition in reversible-deactivation ring-opening copolymerizations of epoxides and cyclic anhydrides. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(47), 20161–20169.
- 13 Darensbourg, D. J. Chain transfer agents utilized in epoxide and CO₂ copolymerization processes. *Green Chem.*, **2019**, 21(9), 2214–2223.
- 14 Zhang, X.; Dong, J. C.; Su, Y.; Lee, E. G.; Duan, Z. Y.; Kim, I.; Liu, B. Y. Construction and arm evolution of trifunctional phenolic initiator-mediated polycarbonate polyols produced by using a double metal cyanide catalyst. *Polym. Chem.*, **2023**, 14(11), 1263–1274.
- 15 Tran, C. H.; Kim, S. A.; Moon, Y.; Lee, Y.; Ryu, H. M.; Baik, J. H.; Hong, S. C.; Kim, I. Effect of dicarbonyl complexing agents on double metal cyanide catalysts toward copolymerization of CO₂ and propylene oxide. *Catal. Today*, **2021**, 375, 335–342.
- 16 Patil, N. G.; Boopathi, S. K.; Alagi, P.; Hadjichristidis, N.; Gnanou, Y.; Feng, X. S. Carboxylate salts as ideal initiators for the metal-free copolymerization of CO₂ epoxides with: synthesis of well-defined polycarbonates diols and polyols. *Macromolecules*, **2019**, 52(6), 2431–2438.
- 17 Huang, X.; Alferov, K.; Zhao, T. T.; Yin, J. Y.; Wang, S. J.; Han, D. M.; Huang, S.; Huang, Z. H.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Facile and direct synthesis of oligocarbonate diols from carbon dioxide and their application as sustainable feedstock for polyurethane. *J. CO₂ Util.*, **2023**, 75, 102571.
- 18 Luo, W. K.; Qin, J. X.; Xiao, M.; Han, D. M.; Wang, S. J.; Meng, Y. Z. Synthesis of aliphatic carbonate macrodiols and their application as sustainable feedstock for polyurethane. *ACS Omega*, **2017**, 2(7), 3205–3213.
- 19 Patil, N.; Gnanou, Y.; Feng, X. S. Low molar mass polycarbonate diols from degradation of terpolymers obtained by epoxide/*o*-phthalaldehyde/CO₂ copolymerization. *J. CO₂ Util.*, **2024**, 83, 102795.
- 20 Patil, N.; Gnanou, Y.; Feng, X. S. Anionic copolymerization of *o*-phthalaldehyde with epoxides: facile access to degradable polyacetals and their copolymers under ambient conditions. *Macromolecules*, **2022**, 55(17), 7817–7826.

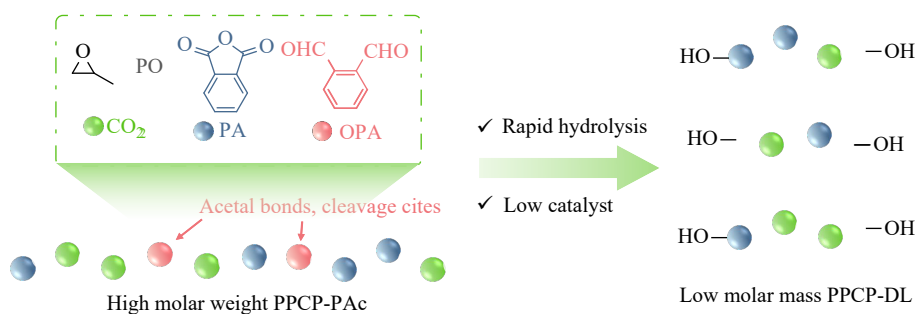
- 21 Zhao, T. T.; Chen, S. F.; Huang, X.; Yin, J. Y.; Wang, S. J.; Han, D. M.; Huang, S.; Huang, Z. H.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Metal-free synthesis of biodegradable CO₂-based oligo(carbonate-ester) diols as building blocks for thermoplastic polyurethanes. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(3), 1813–1822.
- 22 Liang, J. X.; Ye, S. X.; Wang, W. J.; Fan, C. X.; Wang, S. J.; Han, D. M.; Liu, W.; Cui, Y.; Hao, L. M.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Performance tailorable terpolymers synthesized from carbon dioxide, phthalic anhydride and propylene oxide using Lewis acid-base dual catalysts. *J. CO₂ Util.*, **2021**, 49, 101558.
- 23 Fu, S. B.; Qin, Y. S.; Qiao, L. J.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Propylene oxide end-capping route to primary hydroxyl group dominated CO₂-polyol. *Polymer*, **2018**, 153, 167–172.

Research Article

Synthesis and Degradation of CO₂/Propylene Oxide/Phthalic Anhydride/*o*-Phthalaldehyde Copolymers

Zi-lin Luo, Si-hong Liu, Sheng Huang, Dong-mei Han, Shuan-jin Wang, Yue-zhong Meng, Min Xiao*
(Key Laboratory of Low-carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province,
School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006)

Abstract In this study, a top-down strategy was adopted for the synthesis of poly(ester-carbonate) diols (PPCP-DL) by hydrolyzing high-molecular-weight poly(acetal-*co*-ester-*co*-carbonate) (PPCP-PAC). First, the nonmetal catalyst triethylborane (TEB)/tetrabutylammonium chloride (TBACl) was used to catalyze the quaternary copolymerization of propylene oxide (PO), carbon dioxide (CO₂), phthalic anhydride (PA), and *o*-phthalaldehyde (OPA), affording high-molecular-weight PPCP-PAC with varied segmental compositions. Subsequently, the acetal linkages in the polymer backbone were selectively hydrolyzed under mild acidic conditions, yielding a series of low-molecular-weight PPCP-DLs with different molecular weights (1.6–3.3 kg/mol) and polyester (PE) contents (13 mol%–37 mol%). The end-group structures of PPCP-DL, confirmed by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS) and ¹⁹F nuclear magnetic resonance spectroscopy, revealed hydroxyl groups at both termini and a primary hydroxyl content of 43 wt%.



Keywords Carbon dioxide; Poly(carbonate diol); *o*-Phthalaldehyde; Hydrolysis

* Corresponding author: Min Xiao, E-mail: stsxm@mail.sysu.edu.cn