

· 研究论文 ·

可化学回收三嵌段共聚酯的合成与性能研究

王佳伟 潘晨琳 何金林* 倪沛红

(苏州大学材料与化学化工学部 新型功能高分子材料国家地方联合工程实验室 先进功能高分子材料省高校重点实验室 苏州市大分子设计与精密合成重点实验室 苏州 215123)

摘要 首先使用Bayer-Villiger反应制备得到3,4-二氢-2H-苯并[b][1,4]二氧杂环丙烷-2-酮(BDXO)单体,再利用两端含羟基的聚(ϵ -己内酯)(PCL)引发BDXO的开环聚合(ROP)反应,得到三嵌段共聚酯PBDXO-*b*-PCL-*b*-PBDXO(简称BCB).采用体积排除色谱(SEC)和核磁共振波谱(NMR)表征聚合物的化学结构、分子量及分子量分布(*D*),结果表明共聚物的分子量可调、分子量分布较窄.通过改变体系中PBDXO链段和PCL链段的摩尔比,可调控BCB共聚酯的热性能和机械性能.热重分析(TGA)结果表明聚合物发生了阶段性的分解过程,示差扫描量热法(DSC)表明在PCL软段占主体时,材料表现出结晶性能,而当PBDXO硬段含量超过一半时,材料的结晶性能消失.力学性能测试表明,BCB共聚酯的结晶性对其力学性能产生了影响.通过SEC和扫描电子显微镜(SEM)表征共聚酯的降解性能,实验结果表明,BCB共聚酯在碱性条件下具有良好的降解性能,利用¹H-NMR和SEC表征BCB的化学回收性质,PBDXO硬段可以通过真空热解回收为单体,而PCL软段则基本保留.

关键词 嵌段共聚酯,开环聚合,可化学回收,可降解

引用: 王佳伟,潘晨琳,何金林,倪沛红.可化学回收三嵌段共聚酯的合成与性能研究.高分子学报,2025,56(11),1965–1975

Citation: Wang, J. W.; Pan, C. L.; He, J. L.; Ni, P. H. Synthesis and properties of chemically recyclable triblock copolyester. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 1965–1975

高分子材料的广泛应用在带来便利的同时,也造成了塑料废弃物的不断累积,引发了日益严峻的环境危机^[1~5].这一问题促使科学家积极探寻可生物降解或可化学回收的可持续高分子材料^[6~9].聚酯在可化学回收方面具有内在优势,通过内酯的开环聚合(ROP)得到的聚酯不但可以解聚为相应的单体,而且在各种环境中都表现出优异的可降解性.这使得聚酯成为传统通用塑料的理想替代候选材料,近期的研究显著推动了该类聚合物的发展^[10~14].

在可化学回收聚酯研究领域,Chen等^[15]做

出了开创性工作.他们在低温下实现了 γ -丁内酯(γ -BL)的ROP反应,制得的均聚物可以有效地解聚回到单体.另外,通过引入六元环稠合结构,获得了具有更高聚合上限温度(*T*_c)的改性 γ -BL单体,能在保持聚合物的可化学回收性的同时,提高其热性能和机械性能^[16,17].同时,也可设计新型双环或苯并环内酯,制得主链含有刚性环结构、具有优异热性能和机械性能的可化学回收聚酯^[18~20].其中,苯并七元环内酯因比五元环内酯和六元环内酯具有更高的环张力而备受关注^[21~24].Shaver等^[18]率先报道了苯并七元环内酯2,3-二

2025-05-07 收稿, 2025-07-14 录用, 2025-09-26 网络出版; 江苏省高等学校自然科学研究重大项目(基金号20KJA150009)资助.

* 通信联系人, E-mail: jlhe@suda.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

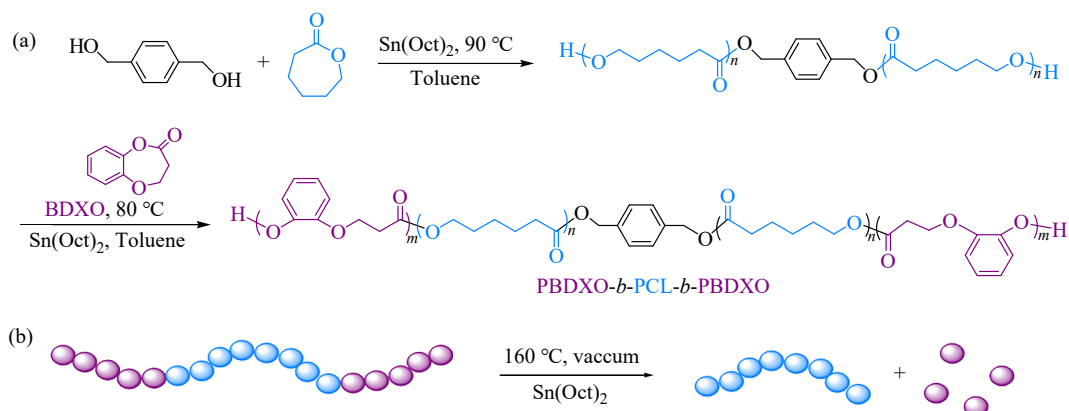
doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25117; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7450

氢-5*H*-1,4-苯并二氧杂环庚烯-5-酮(2,3-DHB)的ROP反应,并实现相应聚酯向其单体的化学回收.然而,在2,3-DHB单体中,芳香环直接与酯羰基相连产生的共轭效应,可能会对其聚合活性产生不利影响.Zhu等设计合成了芳香环不与酯羰基直接相连的苯并七元环内酯,利用它们制得的聚酯都可以解聚回收单体,并且表现出优异的热性能^[23],并且还可以通过立体络合作用及侧链柔韧性的调控来调节其机械性能^[24].

在设计苯并七元环内酯及相应具有良好化学回收性和性能的半芳香族聚酯时,单体合成与回收方法的简便高效也是需要考虑的重点.Ellison和Hillmyer等^[25]发现,水杨酸乙交酯和水杨酸甲基乙交酯单体在ROP过程中,更倾向于优先断裂连接羰基与未共轭苯环的酯键.受此启发,Wang等^[26]改变了2,3-DHB单体中酯键与苯环的连接位置,利用一步法合成了一种新的苯并七元

环内酯单体,即3,4-二氢-2*H*-苯并[*b*][1,4]二氧杂环庚烯-2-酮(BDXO).BDXO单体表现出较高的ROP活性,其均聚物PBDXO具备良好的可化学回收性.此外,PBDXO展现出优异的热稳定性、良好的可降解性与生物相容性、较高的机械强度,但其断裂伸长率相对较低^[26].三嵌段共聚物因其独特的相分离结构,可协同刚性材料的高模量和柔性材料的延展性,广泛应用于高性能弹性体及热塑性材料^[27-32].基于其优良的刚性结构特征,通过与柔性聚酯进行嵌段共聚,可制备具有可化学回收的三嵌段共聚酯.

基于此,本工作选择PBDXO作为硬段,引入柔性的PCL作为软段来制备ABA型三嵌段共聚酯PBDXO-*b*-PCL-*b*-PBDXO(简称BCB),合成路线如示意图1所示.采用多种表征手段研究了聚合物的化学结构、分子量及其分布、热性能、机械性能以及降解性能和化学回收特性.



Scheme 1 Schematic diagrams of (a) the two-step synthesis and (b) selective thermal depolymerization of triblock copolyester.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

甲醇(分析纯)、二氯甲烷(DCM, 分析纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯)、亚硫酸钠(分析纯)、氯化钠(分析纯)、碳酸氢钠(分析纯)、石油醚(PE, 分析纯)和乙酸乙酯(EA, 分析纯)购自江苏强盛功能化学股份有限公司,间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA, 85%)购自上海麦克林生化科技有限公司,4-色酮(98%)购自上海皓鸿生物医药科技有限公司,以上试剂直接使用;甲苯(分析纯, 购自江苏强盛功能化学股份有限公司)和辛酸亚锡(Sn(Oct)₂, 95%, 购自上海阿达玛斯试剂

有限公司),蒸馏后使用;1,4-苯二甲醇(98%, 购自上海麦克林生化科技有限公司)用THF重结晶并真空干燥后使用.

利用核磁共振波谱仪(NMR, Avance NEO-400, Bruker)表征聚合物的化学结构,以四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂.使用GC-TOF MS质谱仪(GCT Premier, Waters)对BDXO单体进行测试,采用电离方式为电子轰击电离的正离子模式.利用体积排除色谱法(SEC, HLC-8320, TOSOH)来分析聚合物分子量和分子量分布,以DMF作为洗脱液,流速为1.0 mL/min,温度为35 °C,以窄分布聚苯乙烯为标样.

采用热重分析(TGA, Discovery, TA)测试聚

合物的热稳定性,在氮气气氛中以 20 °C/min 的升温速率将温度从 30 °C 升至 700 °C. 采用差示扫描量热仪(DSC, DSC2010, TA)在 -50~180 °C 的温度范围内以 20 °C/min 的升温速率进行测试. 通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)表征 BCB 三嵌段共聚酯的结晶度,扫描范围设置为 5°~50°.

使用万能拉伸试验机(Instron 5965, 5 kN)表征 BCB 三嵌段共聚酯的力学性能. 在成膜过程中,首先将 0.35 g 聚合物溶解于 2 mL DMF 中,完全溶解后倒入 4 cm × 2 cm × 0.1 cm 的聚四氟乙烯方槽模具内,置于 80 °C 烘箱中保温 24 h 后,再次在 60 °C 烘箱中真空干燥 24 h. 将样品切割成哑铃状(尺寸为 12 mm × 2 mm × 0.2 mm)以进行测试,测试过程中拉伸速率设定为 20 mm/min.

通过冷场发射扫描电子显微镜(SEM, SU-8010, Hitachi)表征 BCB 三嵌段共聚酯的表面形态,样品在测试前需在 20 mA 电流下进行 60 s 的喷金处理.

1.2 BCB 三嵌段共聚酯的合成

1.2.1 BDXO 单体的合成

根据文献报道^[31],如电子支持信息图 S1 所示,利用 4-色酮和 *m*-CPBA 在 DCM 回流条件下的 Baeyer-Villiger 氧化反应合成 BDXO 单体. 具体操作如下:依次往在圆底烧瓶中加入 4-色酮(14.8 g, 0.1 mol)、*m*-CPBA (85%, 40.4 g, 0.2 mol) 和 DCM (300 mL),加热回流 20 h. 反应完成后,将恢复至室温的烧瓶置于冰水浴中,缓慢加入 150 mL 饱和 Na₂SO₃ 水溶液以淬灭过量的 *m*-CPBA,整个过程持续 30 min 左右. 淬灭结束后,通过过滤去除固体,滤液用 200 mL 2 wt% 的 NaHCO₃ 水溶液萃取 3 次,并用 200 mL 饱和 NaCl 水溶液萃取 3 次. 通过旋转蒸发仪将得到的溶液进行浓缩,获得深棕色粗产物. 通过柱层析(PE/EA=10/1, *V/V*)进行纯化,得到无色油状物(11.2 g, 产率为 68.3%). 对得到的产物进行减压蒸馏后密封保存于 Schlenk 瓶中冷藏备用.

1.2.2 BCB 的合成

如示意图 1(a)所示,BCB 的合成分两步进行:首先在 Sn(Oct)₂ 的存在下利用对苯二甲醇引发 ϵ -CL 的 ROP 反应,得到端羟基 PCL;再利用其引发 BDXO 的 ROP,制得 BCB 三嵌段共聚酯.

首先进行端羟基 PCL 的合成,以 PCL-1 为

例,往置于手套箱的 Schlenk 瓶中加入 ϵ -CL (2 g, 17.5 mmol)、对苯二甲醇(0.02 g, 0.15 mmol)、Sn(Oct)₂ (0.06 g, 0.15 mmol)、以及 2 mL 无水甲苯. 将瓶子密封后移出手套箱并置于 90 °C 油浴中反应 12 h. 反应结束后,用冰甲醇对反应溶液进行沉淀,将过滤得到的固体置于 35 °C 真空干燥 24 h 得到端羟基 PCL (1.66 g, 产率为 83.2%).

BCB 三嵌段共聚酯的合成以 BCB-1 为例,往置于手套箱的 Schlenk 瓶中加入端羟基 PCL (0.2 g, 0.015 mmol)、BDXO (0.2 g, 0.85 mmol)、Sn(Oct)₂ (0.014 g, 0.031 mmol),以及 1 mL 无水甲苯. 将瓶子密封后移出手套箱并置于 80 °C 油浴中反应 24 h. 反应后的溶液滴入冰甲醇中沉淀,将过滤得到的固体置于 35 °C 真空干燥箱真空干燥 24 h 得到产物(0.227 g, 产率为 68.2%). 通过改变单体和引发剂的摩尔比能够获得具有不同软硬段比例的 BCB 三嵌段共聚酯.

1.3 BCB 三嵌段共聚酯的降解

使用 NaOH 水溶液(0.2 mol·L⁻¹)在室温下对 BCB 共聚酯薄膜进行降解测试,以 BCB-4 为例. 裁剪一小片 BCB-4 薄膜(本研究中的薄膜制备步骤如拉伸测试中薄膜制备流程所述,将厚度为 0.2 mm 的薄膜切成小块用于降解测试),称量后放入装有 NaOH 水溶液的离心管中,在室温环境下,定时通过 SEC 和 SEM 表征监测 BCB 薄膜的降解过程.

1.4 BCB 三嵌段共聚酯的化学回收

使用电子支持信息图 S2 所示装置进行 BCB 共聚酯的化学回收实验. 在无溶剂条件下,使用 Sn(Oct)₂ 作为催化剂对 BCB 进行解聚测试,解聚温度为 160 °C,解聚过程如示意图 1(b)所示. 以 BCB-3 为例,210 mg BTB-3 样品解聚后剩余质量为 89 mg,结合核磁共振氢谱(¹H-NMR)图谱计算得到解聚回收的 BDXO 产率约为 86.4%. 对解聚前后的产物进行 ¹H-NMR 和凝胶渗透色谱(GPC)测试来表征化学结构、分子量及分子量分布.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

使用 ¹H-NMR 表征 BDXO 的结构,结果如电子支持信息图 S3(a)所示,从图中可以找到单体特征质子峰的归属,具体如下:其中苯环上的质

子峰归属于 $\delta=7.13\sim7.22$ (1~4, $-\text{C}_6\text{H}_4-$); $\delta=4.57$ (5, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) 是七元环上与醚键相连的质子峰; 七元环上与羰基相连的质子峰归属于 $\delta=2.88$ (6, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 并且这3处质子峰的数目比约为2:1:1, 与分子中氢原子数目相符. 同时对 BDXO 单体的结构进行 ^{13}C -NMR 表征, 结果如电子支持信息图 S3(b) 所示. 从图中可以找到不同性质碳原子的归属. 羰基上碳原子归属于 $\delta=168.71$ (1, $-\text{O}-\text{CO}-$), 苯环与醚键相邻的2个碳原子归属于 $\delta=145.94$ (2, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$), 145.64 (3, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$); 苯环上的4个碳原子归属于 $\delta=126.65$, 125.61, 123.14, 120.40 (4, 5, 6, 7, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 七元环上与醚键相邻的碳原子归属于 $\delta=71.43$ (8, $-\text{O}-\text{CH}_2-$); 与酯基相连的碳原子归属于 $\delta=33.21$ (9, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$). 以上结果表明 BDXO 的成功合成.

通过 ^1H -NMR 对端羟基 PCL 的结构进行表征, PCL-1 的谱图如图 1(a) 所示, 从图中可以确定该聚合物特征质子峰的归属. 引发剂上苯环的质子峰归属于 $\delta=7.39$ (4, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$). 引发剂上亚甲基的质子峰归属于 $\delta=5.15$ (3, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$). 重复单元中与醚键相邻的亚甲基的质子峰, 以及末端最后1个单元中与羰基相连的质子峰归属于 $\delta=4.01\sim4.12$ (1, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$). 与重复单元中羰基相邻的亚甲基的质子峰归属于 $\delta=2.24\sim2.38$ (7, $-\text{COCH}_2-$). 该质子峰左侧的亚甲基质子峰及链段另一端与醚键相邻的第二位的质子峰归属于 $\delta=1.52\sim1.72$ (2, CH_2CH_2 , $-\text{COCH}_2\text{CH}_2-$). 它们2个质子峰之间的亚甲基质子峰归属于 $\delta=1.32\sim1.44$ (6, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). 末端羟基附近的亚甲基质子峰归属于 $\delta=3.66\sim3.71$ (5, $-\text{CH}_2\text{OH}$).

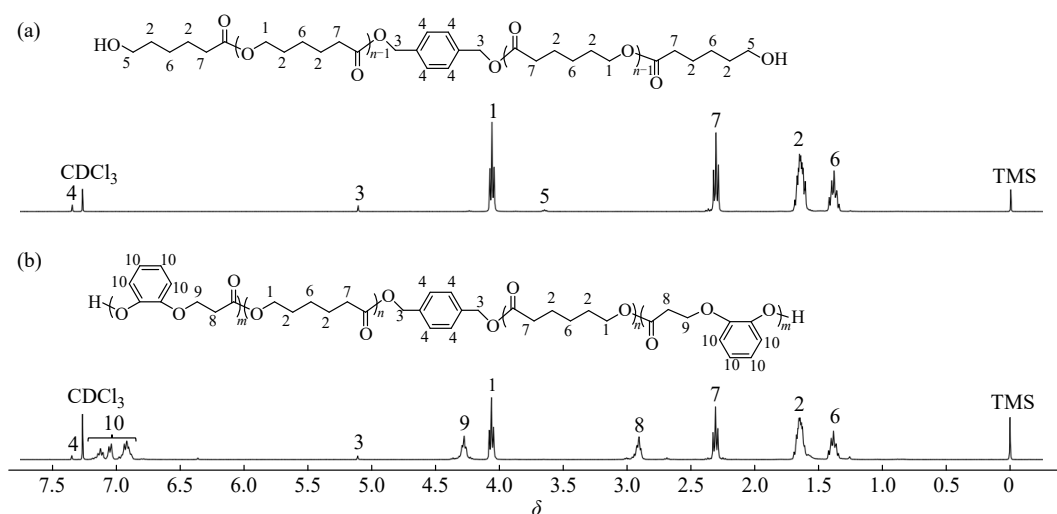


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of (a) PCL-1 and (b) BCB-4 (solvent: CDCl_3).

利用 ^1H -NMR 对 BCB 三嵌段共聚酯的结构进行表征, BCB-4 的谱图如图 1(b) 所示. 从图中可以确定该聚合物特征质子峰的归属. 引发剂上苯环的质子峰归属于 $\delta=7.39$ (4, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$). 引发剂上亚甲基的质子峰归属于 $\delta=5.15$ (3, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$). 软段 PCL 中与醚键相邻的亚甲基质子峰归属于 $\delta=4.01\sim4.12$ (1, $-\text{O}-\text{CH}_2-$). 软段 PCL 中与羰基相邻的亚甲基质子峰归属于 $\delta=2.24\sim2.38$ (7, $-\text{COCH}_2-$). 该质子峰左侧的亚甲基质子峰及链段另一端与醚键相邻的第二位的质子峰归属于 $\delta=1.52\sim1.72$ (2, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2-$). 它们之间的亚甲基质子峰归属于 $\delta=1.32\sim1.44$ (6, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). 在 PBDXO

链段中, 与醚键相邻的亚甲基质子峰归属为 $\delta=4.21\sim4.35$ (9, $-\text{O}-\text{CH}_2-$). PBDXO 链段中与羰基相邻的质子峰归属为 $\delta=2.84\sim3.03$ (8, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$). PBDXO 链段中苯环的4个质子峰归属为 $\delta=6.86\sim7.22$ (10, $-\text{C}_6\text{H}_4-$). 其中, 通过对引发剂苯环上的质子峰 $\delta=7.39$ (4, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$)、PCL 链段中 $\delta=1.32\sim1.44$ (6, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 处的质子峰以及 PBDXO 链段中 $\delta=2.84\sim3.03$ (8, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$) 处的质子峰进行积分, 可以计算出 PCL 软段与 PBDXO 硬段的重复单元数, 并得到软硬段摩尔比. 所有 BCB 样品的积分值如电子支持信息图 S4~S8 所示.

利用 ^{13}C -NMR 对 BCB 三嵌段共聚酯的嵌段

结构进行表征,如电子支持信息图S9所示.从谱图中可以看到每个碳信号的归属.其中在羰基区域附近($\delta=170$),可以看到硬段中的羰基峰归属于 $\delta=168.71$ (1, $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2$),软段中的羰基峰归属于 $\delta=173.52$ (10, $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).若产物为无规共聚物,会在2个信号附近观察到其它信号,而在这两个信号之间,并没有多余的信号出现,这表明嵌段共聚物的成功合成.利用SEC表征PCL和BCB三嵌段共聚酯的分子量及分子量分布,相应的SEC流出曲线如图2所示,相关数据汇总于表1.从图中可以看出,各聚合物的SEC流出曲线表现出单峰分布.与PCL均聚物的曲线相比,BCB三嵌段共聚酯的曲线明显向左偏移,并且随着分子量的增大,向左位移的程度也增加,进一步证明硬段PBDXO被成功接在PCL上.

2.2 热性能与结晶性能表征

利用TGA对端羟基PCL、PBDXO和BCB三嵌段共聚酯的热稳定性进行了表征,对比分析

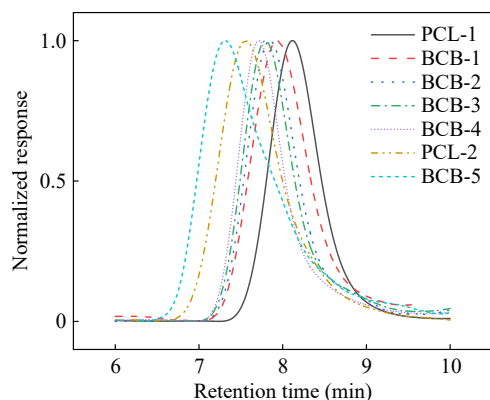


Fig. 2 SEC traces of PCL and BCB.

Table 1 Summary of characterization data of PCL and BCB.

Sample	$M_{n,SEC}^a$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{w,SEC}^a$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{n,NMR}^b$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	f_{hard}^b	D^a
PCL-1	13.2	16.4	9.1	—	1.24
BCB-1	16.4	22.2	12.2	0.21	1.36
BCB-2	18.3	24.2	14.5	0.30	1.32
BCB-3	20.9	27.1	18.0	0.42	1.30
BCB-4	21.6	29.7	23.4	0.54	1.37
PCL-2	52.5	68.7	38.2	—	1.31
BCB-5	63.4	88.6	61.5	0.39	1.39

^a Determined by SEC with DMF as the eluent and polystyrene as standards; ^b Calculated from $^1\text{H-NMR}$ spectra.

它们在热分解行为上的差异.同时,为了更清晰地揭示材料热分解过程中的速率变化特征,对TGA测试结果进行了微分处理,进而得到各自的微商热重曲线(DTG),结果分别如图3(a)和3(b)所示,相关数据被详细汇总于表2.从TGA曲线中可以清晰地观察到,PBDXO在PCL分解之前就已经发生了分解.在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右这一特定温度区间,BCB共聚酯的曲线呈现明显的阶梯状.这种阶梯状曲线形态暗示着聚合物在该温度附近发生了阶段性的热分解过程,并且,随着PBDXO硬段含量的增加,在该温度下聚合物的分解速率逐渐加快. T_{d5} 随着硬段增加呈现出降低的趋势,同时在DTG曲线中,出现在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的峰(T_{d1})越来越大,这进一步证实了从TGA曲线中观察到的现象,即随着硬段含量的增加,聚合物在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的热分解过程变得更加剧烈.引入硬段PBDXO后的三嵌段共聚酯由于链段之间出现相互作用,相较于PCL均聚物,其整体在受热过程中的稳定性增强,使得 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的热分解温度(T_{d2})升高.

利用DSC表征聚合物的玻璃化转变温度(T_g),结果如图3(c)所示,未观察到明显的玻璃化转变现象.除BCB-4样品外,其余样品在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右均出现明显的结晶熔融峰,且峰信号逐渐减弱直至消失.这是因为当硬段含量处于较低水平时,聚合物仍能保持较好的结晶性能.链段能够相对有序地排列形成结晶区域,整体分子链结构较为规整且具有一定的刚性,因此出现相对明显的结晶峰.随着PBDXO含量的增加,聚合物仍具备一定的结晶性能.但硬段含量的增加改变了链段间的相互作用以及微观相分离情况,导致结晶能力下降.不过,聚合物整体仍保留部分结晶能力,只是结晶峰信号变弱.当PBDXO含量达到0.54时(BCB-4),硬段在整个聚合物中占主导地位,阻碍了链段排列形成有序的结晶区域,结晶结构遭到严重破坏.因此,整个聚合物失去结晶性能,分子链呈现出相对无序的状态,在DSC曲线中观察不到结晶熔融峰.

从XRD图谱(图4)中可以进一步观察BCB三嵌段共聚酯的结晶状态,表现为在 $2\theta=21.3^\circ$ 和 23.6° 附近出现明显的尖锐峰,而这2个尖锐峰分别对应着PCL结晶时典型的衍射峰,分别对应于(110)和(200)晶面.可以看出BCB三嵌段共聚

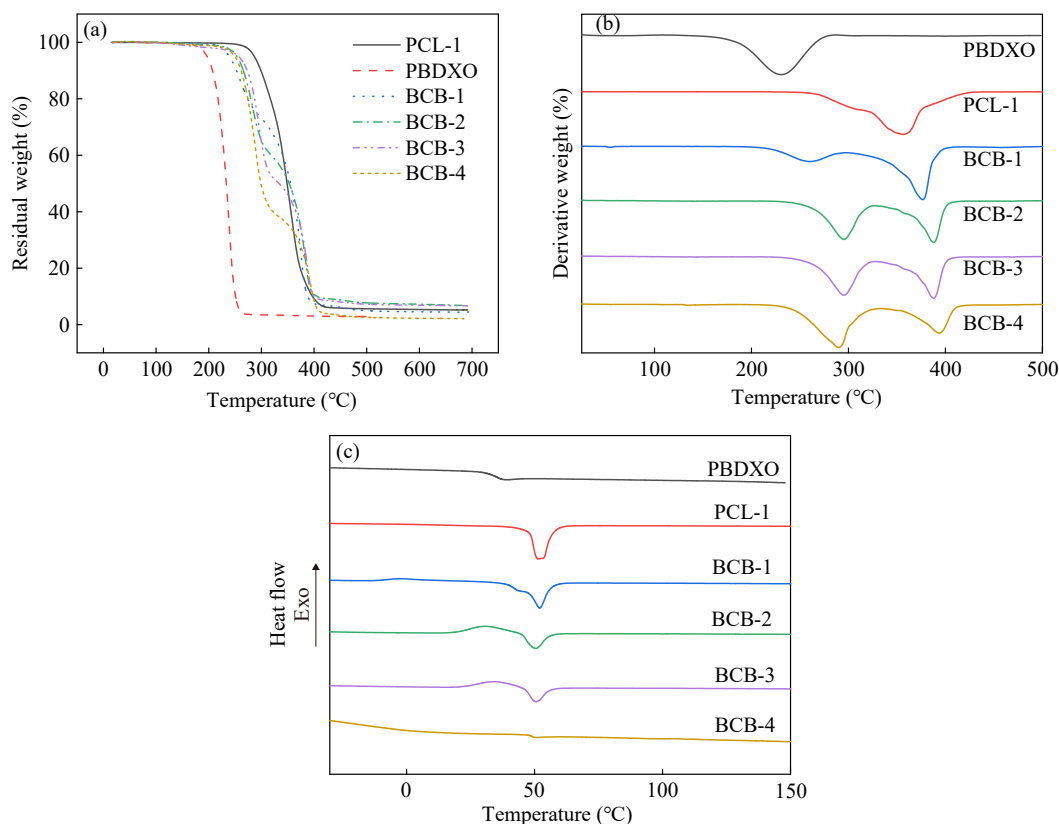


Fig. 3 (a) TGA, (b) DTG, and (c) DSC thermograms of PCL, PBDXO and BCB triblock copolyesters.

Table 2 Summary of thermal property data of PCL, PBDXO and BCB.

Sample	T_{d5} (°C)	$T_{d,1}$ (°C)	$T_{d,2}$ (°C)
PCL-1	286	—	356
PBDXO	187	228	—
BCB-1	239	262	381
BCB-2	253	295	387
BCB-3	256	295	389
BCB-4	231	290	393

酯样品的尖锐峰随着硬段的增多逐渐消失, 最终转变为1个宽的弥散峰. 在BCB三嵌段共聚酯中, 当PBDXO硬段含量相对较低时, 由于PCL软段的结晶性, 聚合物能够保持一定的结晶度. 此时, 整体分子链结构规整且具有一定的刚性, 链段能够相对有序地排列并整齐堆叠, 形成结晶区域. 随着硬段含量逐渐增加, 增多的硬段改变了链段之间的相互作用以及微观相分离情况. 尽管聚合物仍保留一些结晶度, 但其结晶能力逐渐下降, 导致XRD图谱中尖锐峰的信号减弱. 当硬段含量达到较高水平时, 硬段在整个聚合物中占主导地位, 链段难以形成有序的结晶区域, 结晶

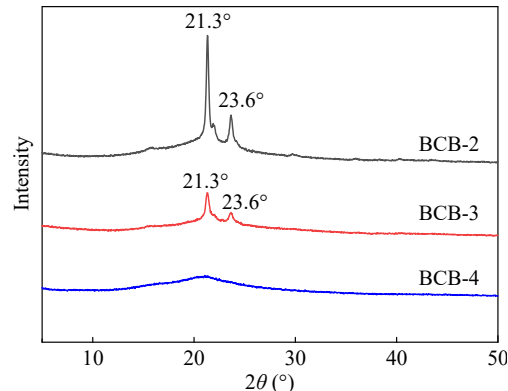


Fig. 4 XRD patterns of BCB triblock copolyesters.

结构遭到严重破坏, 分子链呈现出相对无序的状态. 因此, 在XRD图谱中只能观察到一个宽的弥散峰, 表明聚合物已转变为无定形状态.

2.3 力学性能表征

利用万能拉伸试验机表征BCB三嵌段共聚酯的力学性能, 其应力-应变曲线如图5所示, 相应的数据汇总于电子支持信息表S1. PCL-2的拉伸曲线如电子支持信息图S10所示. BCB-1样品由于脆性很大而无法进行拉伸实验. 就断裂伸长率而言, 随着PBDXO硬段含量的增加, BCB材料的应力显著降低, 而应变反而增加. 当硬段

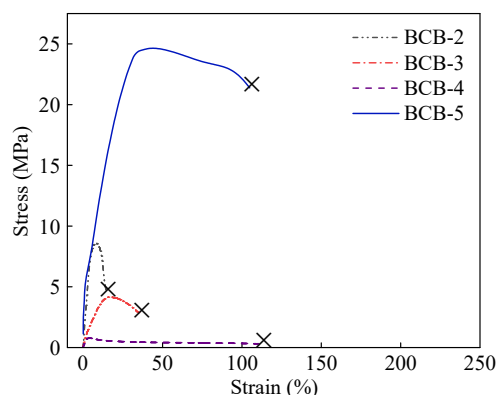


Fig. 5 The stress-strain curves of BCB triblock copolyesters.

比例为0.30时, BCB-2表现出相对较高的应力和较低的应变. 此时, 由于PBDXO含量较低, 可能会形成具有微观相分离的刚性区域, 赋予材料一定的强度. 同时, 由于PCL软段具有结晶性, 存在一定的结晶区域. 当材料受到拉力作用时, 这些结晶相能够有效抵抗变形, 使材料能够承受相对较高的应力. 然而, 结晶作用进一步限制了分子链的滑动, 导致应变能力下降. 随着硬段比例逐渐增加, 断裂应力显著降低, 而应变略有增加. PBDXO比例的增加会干扰软段的结晶能力(从XRD图谱中也可以观察到这一点). 尽管仍存在结晶现象, 但结晶结构发生了变化, 分子链的规整性在一定程度上受到影响. 这导致材料抵抗外部变形的能力减弱, 从而使强度降低. 同时, 结晶能力的降低增强了分子链的流动性, 进而增

加了应变. 当硬段比例达到0.54时, BCB-4样品DSC曲线中的结晶熔融峰和XRD图谱中的尖锐峰消失, 表明此时体系中硬段的增加使得软段的结晶性也几乎消失, 材料转变为无定形状态. 无定形结构缺乏刚性的结晶区域以及对分子链的刚性约束, 从而导致低应力和高应变. 为了使BCB样品能够兼具强度与韧性, 选择硬段含量为0.4左右的比例来合成了分子量更高的BCB-5样品. 从图5可以看出, BCB-5具有较高断裂应力(>24 MPa)的同时, 也表现出良好的断裂伸长率(>100%).

2.4 水解降解实验

在碱性水溶液及室温下模拟BCB薄膜的降解情况, 以评估其碱性环境下的水解降解性. 以BCB-4为例, 如图6(a)所示, 重量保持率随着降解时间的增加而稳步下降, 降解64天后达到85.8%, 表明BCB-4在碱性环境中表现出较好的降解性. 从如图6(b)所示降解过程中样品的SEC流出曲线图可以看出, 重均分子量随着降解时间增多而逐渐降低, D 也随之变宽. 通过SEM观察BCB-4薄膜在降解过程中的表面形貌变化, 如图6(c)所示. 在降解之初, 薄膜表面呈现出平整且致密的结构, 未观察到明显的孔洞或缺陷; 然而, 随着降解时间的延长, 第19天发现其表面出现了少量的微孔, 这些孔洞的分布较为稀疏且尺寸较小, 随着降解天数的进一步增加, 薄膜表

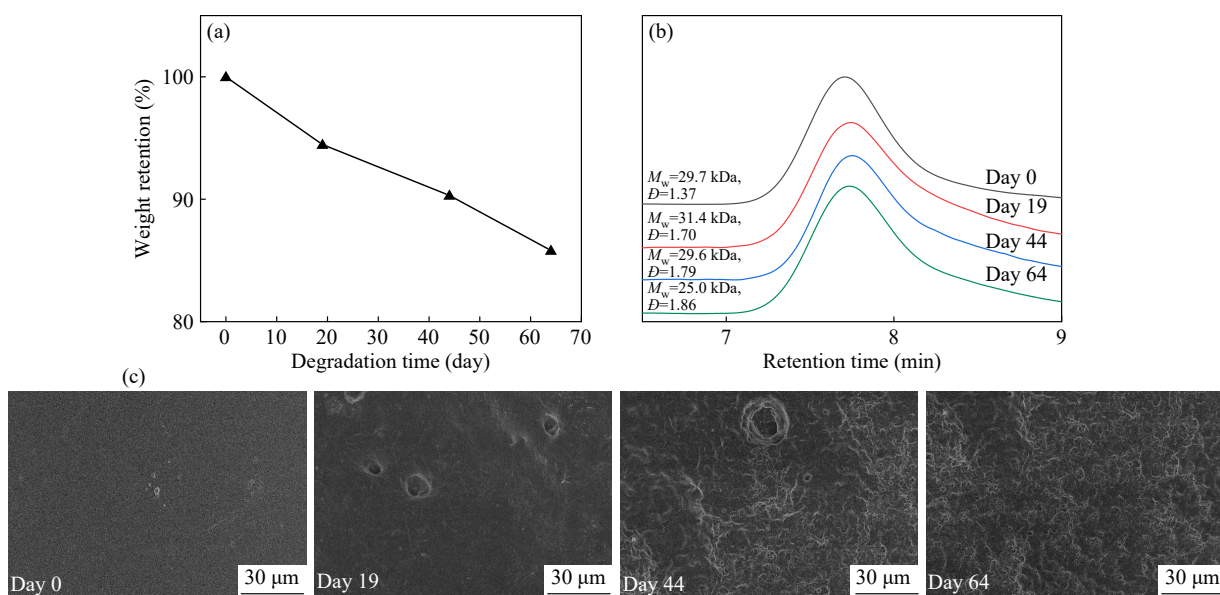


Fig. 6 Investigation of the hydrolytic degradation of BCB film: (a) plots of the weight retention rate as a function of time, (b) SEC elution curves, (c) SEM images of film at different degradation time points.

面的粗糙度显著提高,同时表面结构逐渐变得松散且不规则.这一观察结果显示其符合表面侵蚀机制^[25,26].

2.5 化学回收实验

使用 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (2 wt%) 作为催化剂,在 160 °C 本体减压下对 BCB 嵌段共聚酯进行解聚.以 BCB-3 为例,解聚产物主要为 PCL 与单体 BDXO,如图 7 所示,由于采用类似减压蒸馏的解聚方

法,得到的 BDXO 产物较纯净,产率约为 86.4%.与初始 BCB 相对比可以看出,解聚回收 PCL 的 ^1H -NMR 谱图中已经看不到 PBDXO 硬段的信号峰,表明硬段的解聚较为完全.然而,回收 PCL 的 D 值变得更大(图 8),这可能是反应混合物中由于难以避免的水分或其他引发杂质,导致了轻微链的断裂或酯交换反应.

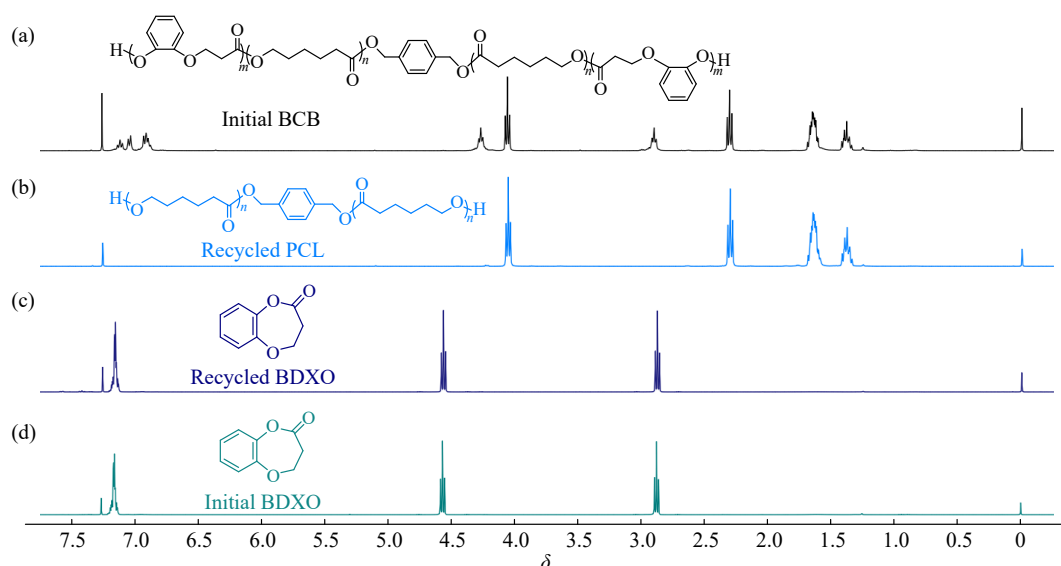


Fig. 7 ^1H -NMR spectra of BCB and its depolymerized products: (a) initial BCB copolyester; (b) recycled PCL after depolymerization; (c) BDXO monomer obtained from depolymerization; (d) initial BDXO monomer (solvent: CDCl_3).

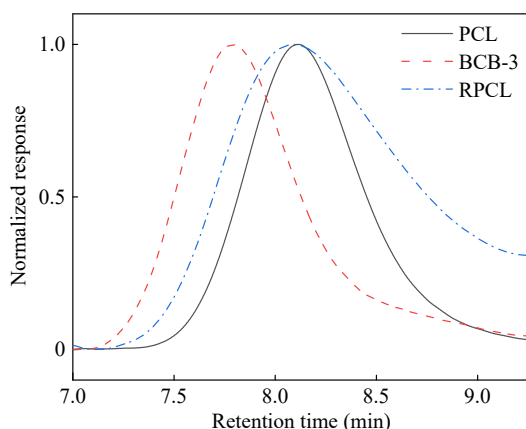


Fig. 8 SEC traces of BTB-3, starting PCL and recycled PCL (RPCL) after depolymerization in bulk at 160 °C.

3 结论

首先利用 Bayer-Villiger 反应合成了 BDXO 单体,接着通过 ϵ -CL 与 BDXO 的连续 ROP 反应得到了 ABA 型三嵌段共聚酯 PBDXO-*b*-PCL-*b*-PBDXO. 利用 ^1H -NMR 和 SEC 表征了三嵌段共聚酯的化学结构以及分子量相关信息.通过 TGA、DSC、XRD 等测试对共聚酯的热性质及结晶性进行表征,利用拉伸测试对具有不同软硬段比例的三嵌段共聚酯的机械性能进行对比表征,并且对共聚酯进行了降解及本体条件下的回收实验.本工作提供了一种可回收三嵌段共聚酯的制备方法,为可持续嵌段共聚酯的设计提供了思路.

REFERENCES

- MacLeod, M.; Arp, H. P. H.; Tekman, M. B.; Jahnke, A. The global threat from plastic pollution. *Science*, **2021**, 373(6550), 61–65.

- 2 Pinheiro, H. T.; MacDonald, C.; Santos, R. G.; Ali, R.; Bobat, A.; Cresswell, B. J.; Francini-Filho, R.; Freitas, R.; Galbraith, G. F.; Musembi, P.; Phelps, T. A.; Quimbayo, J. P.; Quiros, T. E. A. L.; Shepherd, B.; Stefanoudis, P. V.; Talma, S.; Teixeira, J. B.; Woodall, L. C.; Rocha, L. A. Plastic pollution on the world's coral reefs. *Nature*, **2023**, 619(7969), 311–316.
- 3 Cowger, W.; Willis, K. A.; Bullock, S.; Conlon, K.; Emmanuel, J.; Erdle, L. M.; Eriksen, M.; Farrelly, T. A.; Hardesty, B. D.; Kerge, K.; Li, N.; Li, Y. D.; Liebman, A.; Tangri, N.; Thiel, M.; Villarrubia-Gómez, P.; Walker, T. R.; Wang, M. J. Global producer responsibility for plastic pollution. *Sci. Adv.*, **2024**, 10(17), eadj8275.
- 4 Millican, J. M.; Agarwal, S. Plastic pollution: a material problem? *Macromolecules*, **2021**, 54(10), 4455–4469.
- 5 Chu, M. Y.; Tu, W. L.; Zhang, Q.; Huang, W. Y.; Chen, J. X.; Ma, D. Co-recycling of plastics and other waste materials. *Nat. Rev. Clean Technol.*, **2025**, 1(5), 320–332.
- 6 刘雪辉, 徐世美, 张帆, 汪秀丽, 王玉忠. 高分子材料的化学升级回收. *高分子学报*, **2022**, 53(9), 1005–1022.
- 7 Sun, Y. Y.; An, Z. S.; Gao, Y. S.; Hu, R. R.; Liu, Y.; Lu, H.; Lu, X. B.; Pang, X.; Qin, A. J.; Shen, Y.; Tao, Y. H.; Wang, Y. Z.; Wang, J. P.; Wu, G.; Wu, G. P.; Xu, T. Q.; Zhang, X. H.; Zhang, Y. T.; Zhang, Z. B.; Zhu, J. B.; Hong, M.; Li, Z. B. New sustainable polymers with on-demand depolymerization property. *Sci. China Chem.*, **2024**, 67(9), 2803–2841.
- 8 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. *高分子学报*, **2019**, 50(10), 1068–1082.
- 9 Wu, P. F.; Hu, Q. X.; Ogunfowora, L. A.; Li, Z. X.; Marquardt, A. V.; Savoie, B. M.; Dou, L. T. Toward sustainable polydienes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(4), 2960–2977.
- 10 Li, Z.; Shen, Y.; Li, Z. B. Ring-opening polymerization of lactones to prepare closed-loop recyclable polyesters. *Macromolecules*, **2024**, 57(5), 1919–1940.
- 11 Gu, B. N.; Huang, R.; Zhao, Y. S.; Jiang, X. F. Depolymerization and functionalization of super engineering plastics. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43, 876–886.
- 12 Si, G. F.; Chen, C. L. Cyclic-acyclic monomers metathesis polymerization for the synthesis of degradable thermosets, thermoplastics and elastomers. *Nat. Synth.*, **2022**, 1(12), 956–966.
- 13 Tan, C.; Si, G. F.; Zou, C.; Chen, C. L. Functional polyolefins and composites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(12), e202424529.
- 14 Cederholm, L.; Olsén, P.; Hakkarainen, M.; Odelius, K. Design for recycling: polyester- and polycarbonate-based A-B-A block copolymers and their recyclability back to monomers. *Macromolecules*, **2023**, 56(10), 3641–3649.
- 15 Hong, M.; Chen, E. Y. X. Completely recyclable biopolymers with linear and cyclic topologies via ring-opening polymerization of γ -butyrolactone. *Nat. Chem.*, **2015**, 8(1), 42–49.
- 16 Zhu, J. B.; Chen, E. Y. X. Living coordination polymerization of a six-five bicyclic lactone to produce completely recyclable polyester. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(38), 12558–12562.
- 17 Shi, C.; Quinn, E. C.; Diment, W. T.; Chen, E. Y. Recyclable and (bio)degradable polyesters in a circular plastics economy. *Chem. Rev.*, **2024**, 124(7), 4393–4478.
- 18 MacDonald, J. P.; Shaver, M. P. An aromatic/aliphatic polyester prepared via ring-opening polymerisation and its remarkably selective and cyclable depolymerisation to monomer. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(3), 553–559.
- 19 Sangroniz, A.; Zhu, J. B.; Tang, X. Y.; Etxeberria, A.; Chen, E. Y. X.; Sardon, H. Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability. *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 3559.
- 20 Yang, X.; Zhang, W.; Huang, H. Y.; Dai, J.; Wang, M. Y.; Fan, H. Z.; Cai, Z. Z.; Zhang, Q.; Zhu, J. B. Stereoselective ring-opening polymerization of lactones with a fused ring leading to semicrystalline polyesters. *Macromolecules*, **2022**, 55(7), 2777–2786.
- 21 Sudo, A.; Zhang, Y.; Endo, T. Anionic alternating copolymerization of epoxide and six-membered lactone bearing naphthyl moiety. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2011**, 49(3), 619–624.
- 22 Li, L. G.; Wang, Q. Y.; Zheng, Q. Y.; Du, F. S.; Li, Z. C. Tough and thermally recyclable semiaromatic polyesters by ring-opening polymerization of benzo-thia-caprolactones. *Macromolecules*, **2021**, 54(14), 6745–6752.
- 23 Tu, Y. M.; Wang, X. M.; Yang, X.; Fan, H. Z.; Gong, F. L.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. Biobased high-performance aromatic-aliphatic polyesters with complete recyclability. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(49), 20591–20597.
- 24 Fan, H. Z.; Yang, X.; Chen, J. H.; Tu, Y. M.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. Advancing the development of recyclable aromatic polyesters by functionalization and stereo complexation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(15), e202117639.
- 25 Kim, H. J.; Reddi, Y.; Cramer, C. J.; Hillmyer, M. A.; Ellison, C. J. Readily degradable aromatic polyesters from salicylic acid. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(1), 96–102.

- 26 Li, M. Q.; Luo, Z. X.; Yu, X. Y.; Tian, G. Q.; Wu, G.; Chen, S. C.; Wang, Y. Z. Ring-opening polymerization of a seven-membered lactone toward a biocompatible, degradable, and recyclable semi-aromatic polyester. *Macromolecules*, **2023**, 56(6), 2465–2475.
- 27 Lange, J. P.; Kersten, S. R. A.; De Meester, S.; van Eijk, M. C. P.; Ragaert, K. Plastic recycling stripped naked-from circular product to circular industry with recycling cascade. *ChemSusChem*, **2024**, 17(12), e202301320.
- 28 王丽颖, 沈勇, 李志波. 生物基 δ -己内酯与 *L*-丙交酯顺序开环共聚制备热塑性弹性体及其性质研究. *高分子学报*, **2024**, 55(5), 582–593.
- 29 Gao, C.; Poon, K. C.; Concilio, M.; Zinn, T.; Gregory, G. L.; Williams, C. K. High-performance recyclable polyester elastomers through transient strain-stiffening. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(27), 2416674.
- 30 Coates, G. W.; Getzler, Y. D. Y. L. Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy. *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, 5(7), 501–516.
- 31 Qin, B.; Zhang, X. On depolymerization. *CCS Chem.*, **2024**, 6(2), 297–312.
- 32 Liu, Y. Y.; Zhang, M.; Shen, Y.; Li, Z. B.; Biodegradable and chemically recyclable thermoplastic elastomers prepared by ring-opening polymerization of cyclic monomers. *Polym. Sci. Technol.*, **2025**, 1(6), 529–540.

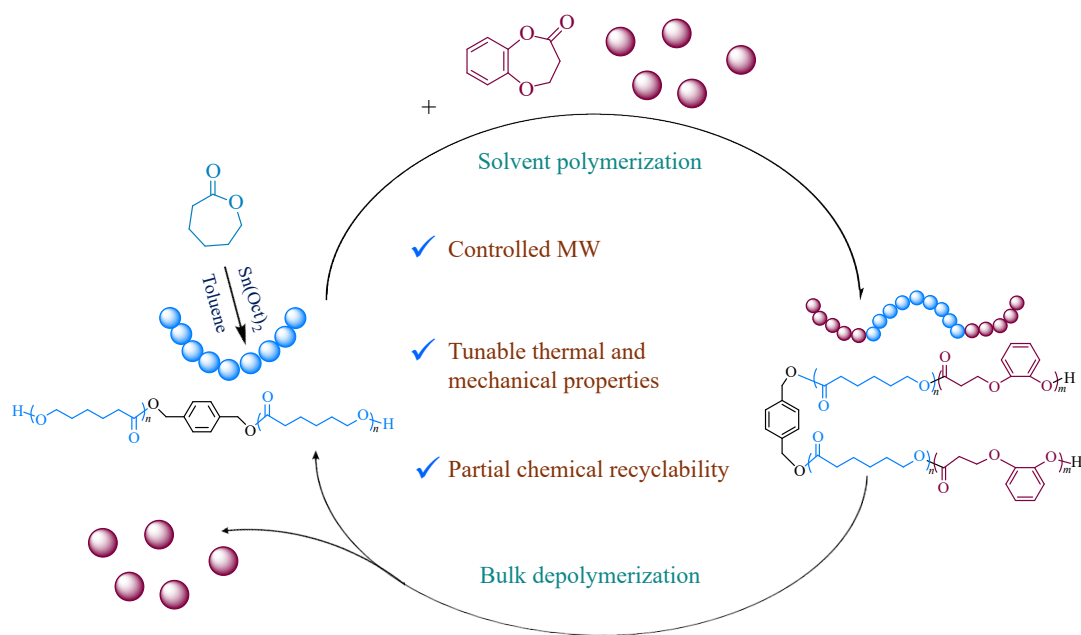
Research Article

Synthesis and Properties of Chemically Recyclable Triblock Copolyester

Jia-wei Wang, Chen-lin Pan, Jin-lin He*, Pei-hong Ni

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, State and Local Joint Engineering Laboratory for Novel Functional Polymeric Materials, Jiangsu Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Materials, Suzhou Key Laboratory of Macromolecular Design and Precision Synthesis, Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract This work reports the preparation and characterization of the triblock copolyester PBDXO-*b*-PCL-*b*-PBDXO, as well as the studies on its degradation and recycling properties. Firstly, a lactone-derived monomer 3,4-dihydro-2*H*-benzo[*b*][1,4]dioxepin-2-one (BDXO) was prepared by the Bayer-Villiger oxidation reaction. Then, the ring-opening polymerization (ROP) of BDXO was initiated by hydroxyl-terminated poly(ϵ -caprolactone)



* Corresponding author: Jin-lin He, E-mail: jlhe@suda.edu.cn

(PCL) to obtain the triblock copolyester PBDXO-*b*-PCL-*b*-PBDXO (abbreviated as BCB) with PBDXO as the hard segments while PCL as the soft segment. By changing the ratio of BDXO monomer to PCL macroinitiator, the thermal and mechanical properties of the BCB copolyesters can be regulated. Size exclusion chromatography (SEC) and nuclear magnetic resonance (NMR) were used to characterize the chemical structure, molecular weight and molecular weight distribution ($\bar{M}$) of the polymers. The results showed that the polymers present a single-peak distribution and relatively low dispersities. Thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile testing were employed to systematically characterize the thermal and mechanical properties of copolyesters. These results indicated that when the soft segment of the copolyester is dominant, with the increase of the hard segments, the rapid decomposition temperature of the copolyester showed an upward trend. When the molar ratio of the soft segment to the hard segments in the copolyester changes, the strength and the elongation at break also exhibited corresponding changes. The degradation properties of the copolyester were characterized by SEC and scanning electron microscopy (SEM). With the increasing time, the weight of BCB copolyester decreased, and SEC results at different degradation time points indicated a downward trend in its weight-average molecular weight, along with a broadening of the molecular weight distribution. In the recycling experiment of BCB, the signal of PBDXO in the ^1H -NMR test results has almost disappeared, and the SEC curve of the recycled PCL showed a broadening of the molecular weight distribution. This work reports the synthesis of a chemically recyclable triblock copolyester, which can be recycled through vacuum pyrolysis to obtain the monomer from hard segment, while the soft segment can be almost retained.

Keywords Block copolyester, Ring-opening polymerization, Chemically recyclable, Degradable