

文章编号: 1008-9357(2026)03-0224-11

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260319001

聚(ϵ -己内酯-*co*-1,2-丙二醇草酸酯)的合成及其性能

李秀才¹, 刘亚雷¹, 孙祥斌², 李志波¹

(1. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042;

2. 枣庄学院化学化工与材料科学学院, 山东 枣庄 277160)

摘要: 以环状 1,2-丙二醇草酸酯(1,2-POx)为改性单体,与 ϵ -己内酯(CL)进行本体开环共聚,制备了一系列聚(ϵ -己内酯-*co*-1,2-丙二醇草酸酯)(P(CL-*co*-POx))。系统考察了 P(CL-*co*-POx) 的聚合条件、理化性能、力学性能及降解性能。结果表明, P(CL-*co*-POx) 的单体转化率超过 94%, 数均分子量(M_n)可达 131.5×10^3 , 结晶度为 39.0%, 兼具良好的力学性能(拉伸强度 26.9 MPa、断裂伸长率 1 928%)与可控的降解性能(降解 28 d 后失重率达 66%)。本研究为设计兼具优异力学性能与可控降解性能的脂肪族聚酯提供了有效途径。

关键词: 可降解聚合物; 共聚酯; ϵ -己内酯; 环状 1,2-丙二醇草酸酯; 开环聚合

中图分类号: O633.14

文献标志码: A

Synthesis and Properties of Poly(ϵ -caprolactone-*co*-1, 2-propanediol oxalate)

LI Xiucui¹, LIU Yalei¹, SUN Xiangbin², LI Zhibo¹

(1. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042,

Shandong, China; 2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Zaozhuang University,

Zaozhuang 277160, Shandong, China)

Abstract: A series of poly(ϵ -caprolactone-*co*-1,2-propylene glycol oxalate) (P(CL-*co*-POx)) copolymers were synthesized via bulk ring-opening copolymerization of ϵ -caprolactone (CL) with cyclic 1,2-propylene glycol oxalate (1,2-POx) as a modifying monomer. The polymerization behavior, physicochemical properties, mechanical properties, and degradation performance of P(CL-*co*-POx) were systematically investigated. Results demonstrated that the monomer conversion exceeded 94%, the number-average molecular weight (M_n) reached up to 131.5×10^3 , and the crystallinity was determined to be 39.0%. The copolymer exhibited favorable mechanical properties with a tensile strength of 26.9 MPa and an elongation at break of 1 928%, as well as excellent degradability, showing a mass loss of 66% after 28 d of degradation. This strategy provides an effective route for designing aliphatic polyesters with superior mechanical performance and tunable degradability.

收稿日期: 2026-03-19

基金项目: 国家自然科学基金 (U24A20558, 22031005)

作者简介: 李秀才(2000—), 男, 山东聊城人, 硕士生, 主要研究方向为开环聚合改性聚酯。E-mail: 15615323257@163.com

通信联系人: 孙祥斌, E-mail: sunxiangbinld@163.com; 李志波, E-mail: zbli@qust.edu.cn

引用格式: 李秀才, 刘亚雷, 孙祥斌, 李志波. 聚(ϵ -己内酯-*co*-1,2-丙二醇草酸酯)的合成及其性能 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(3): 224-234.

Citation: LI Xiucui, LIU Yalei, SUN Xiangbin, LI Zhibo. Synthesis and Properties of Poly(ϵ -caprolactone-*co*-1, 2-propanediol oxalate) [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(3): 224-234.

本刊附有电子资源附件, 请登录本刊网站或扫码阅读。



Key words: degradable polymer; copolyester; ϵ -caprolactone; cyclic 1,2-propylene glycol oxalate; ring-opening copolymerization

合成高分子材料凭借其质轻、力学性能优异、成本低廉及耐久性佳等特点在包装、医药、电子、建筑等领域得到广泛应用,已成为现代社会不可或缺的基础材料^[1-3]。然而,当前塑料经济所遵循的“生产-使用-废弃”线性模式导致塑料垃圾大量堆积,大量废弃物进入海洋,对生态系统的多样性与平衡造成不可逆的破坏^[4,5]。合成高分子材料对石油、天然气等不可再生化石资源的高度依赖亦加剧了资源消耗与碳排放问题^[6]。在此背景下,可降解聚合物作为替代传统石油基塑料、缓解环境与资源危机的重要研究方向而备受关注。其中,脂肪族聚酯因兼具良好的生物相容性与可调控的力学性能成为最具产业化潜力的可降解材料之一^[7-10]。

聚己内酯(PCL)作为一类典型的线性脂肪族聚酯,具有优异的力学性能、加工性能与生物相容性,在环境友好型包装、生物医用载体及高分子复合材料等领域展现出广阔的应用前景^[11,12]。PCL分子链具有高度规整的结构特征,分子间作用力强,结晶度较高,致使其在自然环境或生理条件下的降解速率极为缓慢,尤其在海水环境中几乎不降解。这种缓慢的降解特性难以满足相关应用场景(如一次性制品)对材料快速降解性能的需求^[13]。因此,在保留PCL优良的力学与加工性能的前提下,实现其降解速率的精准调控是拓展PCL应用范围的关键挑战。

针对PCL的改性策略主要包括共混改性^[14]、化学交联与共聚改性^[15-19]等。开环共聚改性可精准调控聚合物分子链结构,实现性能的定向设计,被认为是最具潜力的改性手段。Tonks团队^[20]报道了源自CO₂的 δ -戊内酯衍生物3-乙基-6-乙烯基四氢吡喃-2-酮(EtVP)与 ϵ -己内酯(CL)或L-丙交酯(LLA)的共聚反应,通过调控单体加入时序,可调控共聚物的微观结构,从而获得具有更宽泛热性能与物理性能的材料。唐小燕团队^[21]通过在聚酯主链中引入刚性1,3-环丁基连接基元,构建了新型高稳定性、高性能且可化学循环的聚酯,5%热失重温度($T_{d,5\%}$)达380℃,耐强酸、强碱水解,并可通过侧链取代基灵活调控热学与力学性能,其性能媲美商业化间规聚苯乙烯与低密度聚乙烯。类似地,引入不同结构的共聚单体可有效破坏PCL分子链的结晶完整性,增加链段中的活性降解位点,从而加速材料的水解进程。聚草酸酯材料已成为一类备受关注的可降解聚合物^[22-24],其合成原料草酸或草酸酯可通过碳水化合物氧化或电化学CO₂还原等绿色途径实现大规模制备。更关键的是,聚草酸酯材料分子链中独特的草酸酯键具有极高的水解活性,在酸、碱或微生物作用下易发生断裂,可赋予聚合物快速降解特性,在治理海洋塑料污染方面展现出巨大潜力^[25-27]。Miller团队^[28]系统研究了不同烷基链长的二醇与草酸二甲酯的缩聚反应,并通过金属催化酯交换反应合成了兼具脂肪族与芳香族结构的共聚酯,实现了聚酯力学性能与降解性能的协同调控。魏志勇团队^[27,29,30]通过缩聚法实现了千克级聚草酸乙二醇酯(PEOx)的合成,证实PEOx兼具良好的力学强度与海水降解性能;该团队进一步以PEOx与聚乙醇酸(PGA)为构筑单元,制备了可快速海水降解的聚草酸丁二醇酯(PBOx)共聚物。尽管上述研究证实了聚草酸酯材料在快速降解领域的应用潜力,但目前其合成仍局限于缩聚反应,尚未实现聚合过程的精准调控。若将草酸酯转化为环状草酸酯单体,并与 ϵ -CL进行开环共聚,可将高活性草酸酯降解单元引入PCL主链,构建兼具可控降解速率与优异力学性能的新型共聚酯材料。

本课题组^[31]利用大宗化学品草酸二甲酯与脂肪族二醇成功制备出具有快速降解能力的环状1,2-丙二醇草酸酯(1,2-POx)单体。本研究进一步以1,2-POx为共聚单元,与CL单体通过开环聚合反应制备聚(ϵ -己内酯-co-1,2-丙二醇草酸酯)(P(CL-co-POx))。通过调控共聚单体比例与聚合条件,实现共聚酯结晶度与降解位点密度的协同调控,最终获得降解速率显著提升且力学性能良好的新型可降解脂肪族聚酯。本研究不仅为解决PCL降解缓慢的问题提供了可行方案,也为高性能可降解聚酯材料的设计与开发提供了新思路。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

CL($w=99\%$): 麦克林试剂有限公司,经氢化钙干燥24 h后减压蒸馏提纯;草酸二甲酯(DMO, $w=99\%$)、1,2-丙二醇(PGO, $w=99\%$)、钛酸四丁酯(TBT, $w=98\%$)、辛酸亚锡(Sn(Oct)₂, $w=95\%$)、苄醇(BnOH, $w=99\%$)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU, $w=98\%$)、1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-双[三(二甲氨基)磷酸

亚胺基 β -2 λ^5 ,4 λ^5 -连二磷氮烯(tBu-P₁, w=98%)、三氮杂双环癸烯(TBD, w=98%)、二乙基锌(ZnEt₂, 1.0 mol/L 己烷溶液)、三甲基铝(AlMe₃, 1.0 mol/L 己烷溶液):阿拉丁试剂有限公司;四氢呋喃(THF, w=99%)、冰醋酸(w=99%):国药集团化学试剂有限公司。文中试剂除特别说明外均直接使用。

1.2 测试与表征

核磁共振波谱(NMR):采用德国布鲁克公司 AVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪,以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂、四甲基硅烷(TMS)为内标,测试温度为室温,分别采集¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱图,通过特征峰积分比值计算单体转化率。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR):采用日本 JASCO 公司 FT/IR-4700 光谱仪,将样品的二氯甲烷(DCM)溶液滴于高纯度溴化钾窗口上,并通过热空气干燥去除溶剂,随后用 JASCO Spectra Manager 软件记录红外吸光度,并扣除空气背景以获得聚合物的红外光谱。

尺寸排阻色谱(SEC):采用美国安捷伦公司凝胶渗透色谱仪进行测定,该系统由 1260Infinity II 型 Hip 脱气机、Iso 泵和差示折光检测器组成,由安捷伦 HPLC 系统控制。色谱柱包括一根 5 μ m 保护柱(PLgel MIXED)及 3 根分析柱(PLgel 10⁴ $\text{\AA}$ 、500 $\text{\AA}$ 、10⁵ $\text{\AA}$ (1 $\text{\AA}$ =10⁻¹⁰ m));样品质量浓度为 5~10 mg/mL,以 THF 为流动相,流速为 1.0 mL/min。采用窄分子量分布的聚苯乙烯标样进行校准,测定数均分子量(M_n)范围为 1 $\times$ 10⁶~6 $\times$ 10⁶。文中所有 M_n 及分子量分布(D)均由 SEC 测得。

差示扫描量热法(DSC):采用瑞士梅特勒托利多公司 DSC3 差示扫描量热仪,在氮气氛围(流速 50 mL/min)下进行测试。取约 5 mg 样品,先以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率从 -80 $^{\circ}\text{C}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,恒温 5 min 以消除热历史,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温速率冷却至 -80 $^{\circ}\text{C}$,最后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率再次升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 。以第 2 次升温曲线确定聚合物的玻璃化转变温度(T_g)和熔点(T_m)。

热重分析(TGA):采用美国 TA 仪器公司 Q500 热重分析仪,在氮气氛围(流速 20 mL/min)下进行测试。取约 5 mg 样品,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率从 30 $^{\circ}\text{C}$ 升至 600 $^{\circ}\text{C}$,记录热失重曲线,并确定 $T_{d,5\%}$ 。

X 射线衍射(XRD):采用法国 Xenocs 公司 Xeuss 2.0 X 射线衍射仪,扫描范围 5 $^{\circ}$ ~60 $^{\circ}$,扫描速率 5($^{\circ}$)/min。采用分峰拟合法对衍射谱图进行解析,计算聚合物的结晶度(X_c)。

拉伸性能:依据 ASTM D638—22 标准,采用美国英斯特朗公司 Instron 5967 万能试验机进行测试。将聚合物压制成厚度约 0.5 mm 的薄膜,裁切成标准哑铃状试样,标距 25 mm,拉伸速率 50 mm/min,每个样品至少测试 5 个平行试样,取平均值计算拉伸强度、断裂伸长率、韧性及杨氏模量。

降解性能:采用静态浸泡法进行体外降解实验,分别以海水、HCl 溶液(0.5、2、4 mol/L)、NaOH 溶液(0.5、2、4 mol/L)为降解介质,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中进行。将聚合物薄膜样品干燥至恒重(约 0.05 g),精密称其质量记为 m_0 ,完全浸没于密封容器中(液固比 20 mL:1 g);定期取出样品,经去离子水冲洗后,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥至恒重,称其质量记为 m_t ,并计算质量损失率(r): $r = (m_0 - m_t) / m_0 \times 100\%$ 。同时结合¹H-NMR 与 SEC 表征降解前后样品的化学结构与分子量变化。每个降解条件设置至少 3 个平行试样,取平均值。

1.3 实验步骤

P(CL-co-POx)的合成路线如图 1 所示。

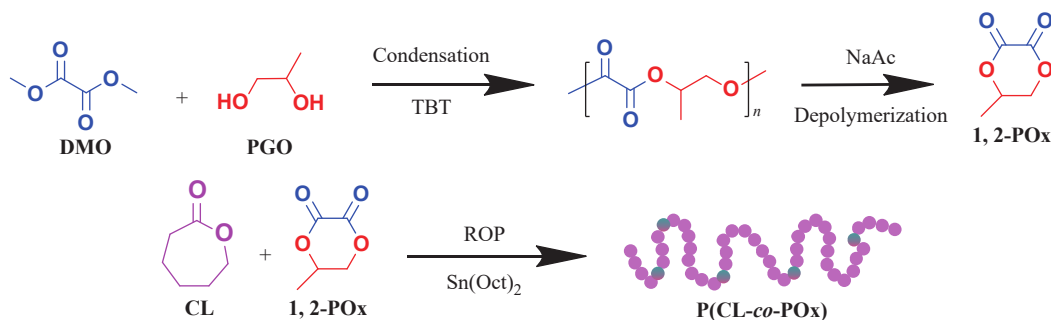


图 1 P(CL-co-POx)的合成路线
Fig. 1 Synthesis route of P(CL-co-POx)

1.3.1 单体合成 将草酸二甲酯(300 g, 2.54 mol)、1,2-丙二醇(230 g, 3.05 mol)与钛酸四丁酯(0.09 g)加入 1000 mL 圆底烧瓶中,烧瓶配备磁力搅拌子与回流冷凝管;在氮气氛围下,先于 80 $^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h,随后升温至 110 $^{\circ}\text{C}$ 反应

1 h、140 °C 反应 2 h、150 °C 反应 1 h,最后在 150 °C 下逐步减压至 50 Pa,维持 2 h 以脱除甲醇与过量 1,2-丙二醇,得到低分子量预聚物。在氮气保护下,向上述预聚物中加入质量分数为 3% 的乙醇酸钠作为解聚催化剂,体系抽真空至 50 Pa,于 180 °C 反应 2 h,得到 1,2-POx 粗产物。粗产物经精馏纯化后,与氯化钙搅拌 48 h,再次减压蒸馏,最终产物储存于手套箱中备用。

1.3.2 溶液共聚 在充满氮气的手套箱中,向 15 mL Schlenk 瓶中依次加入 CL (0.8 mL, 7.7 mmol)、1,2-POx (1g, 7.7 mmol)、BnOH (5.5 μ L, 0.05 mmol)、0.05 mmol 催化剂及 1.925 mL THF,控制单体总浓度为 4 mol/L,投料单体(CL、1,2-POx)、引发剂(I)、催化剂(C)的物质的量之比($n(\text{CL}):n(1,2\text{-POx}):n(\text{I}):n(\text{C})$)为 150:150:1:1;将 Schlenk 瓶密封后移出手套箱,于 60 °C 恒温搅拌反应 36 h;反应结束后,加入冰醋酸猝灭反应,将产物滴入过量甲醇中沉淀,抽滤后将固体置于 40 °C 真空干燥箱中干燥 24 h,得到 P(CL-co-POx)无规共聚物。

1.3.3 本体共聚 在充满氮气的手套箱中,向 15 mL Schlenk 瓶中加入 CL、1,2-POx、BnOH 与 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$,调节 $n(\text{CL}):n(1,2\text{-POx}):n(\text{I}):n(\text{C})$ 分别为 1940:60:1:2、1900:100:1:2、1860:140:1:2、1800:200:1:2、1400:600:1:2,制备不同 1,2-POx 摩尔分数($x(1,2\text{-POx})$)的共聚物,各体系总投料量约 3 g。将 Schlenk 瓶密封后移出手套箱,于 130 °C 恒温搅拌反应 6 h;反应结束后加入冰醋酸猝灭。将产物溶于二氯甲烷,然后将其滴入过量甲醇中沉淀、抽滤,于 40 °C 真空干燥 24 h,得到目标共聚物。

2 结果与讨论

2.1 单体表征

采用 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 对所制备的 1,2-POx 单体进行结构表征,结果如图 2 所示。单体分子中各氢原子与碳原子的化学位移均与理论预期值一致,且特征峰峰形清晰、无明显杂峰,证实 1,2-POx 单体结构正确,合成反应效率较高;在此基础上,进一步筛选合适催化剂,实现 1,2-POx 与 CL 的开环共聚合反应,成功制备共聚酯 P(CL-co-POx)。

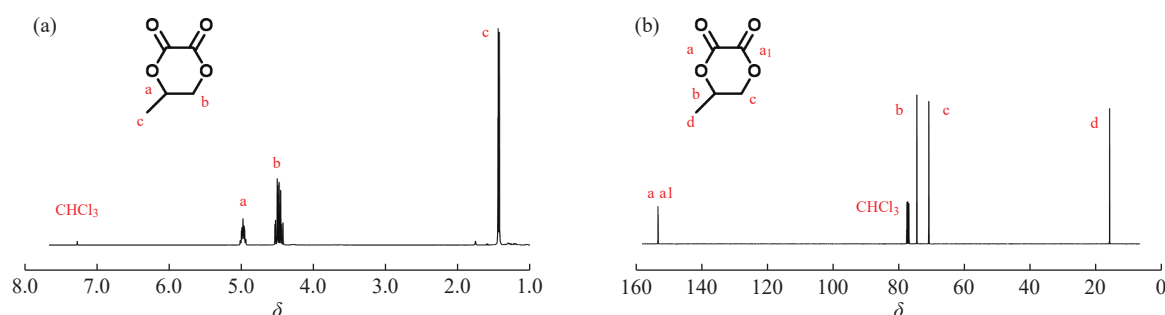


图2 1,2-POx 的(a) $^1\text{H-NMR}$ 与(b) $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图
Fig. 2 (a) $^1\text{H-NMR}$ and (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of 1,2-POx

2.2 共聚条件筛选

为实现 CL 与 1,2-POx 的高效共聚反应,首先采用溶液聚合体系,系统开展催化剂活性筛选实验。实验选取有机碱类催化剂(TBD、DBU、 $t\text{Bu-P}_1$)与金属有机类催化剂(ZnEt_2 、 AlMe_3)作为研究对象,重点考察不同催化剂种类对单体转化率(y)、共聚物的 M_n 及 D 的影响规律,进而筛选出适配该共聚体系的高效催化剂。实验结果如附件表 S1 所示。

在以 THF 为溶剂、反应温度为 60 °C 的溶液共聚体系中,有机碱类催化剂催化所得 P(CL-co-POx)的 M_n 范围为 $0.2 \times 10^3 \sim 2.9 \times 10^3$,分子量较低,难以满足实际应用需求。在 ZnEt_2 催化体系中,共聚物的 M_n 进一步降至 0.5×10^3 ,催化效果亦不理想;尽管 AlMe_3 可使 1,2-POx 单体转化率达到 98%,表现出优异的 1,2-POx 开环催化活性,但无法有效引发 CL 单体的开环共聚合,未能获得目标共聚物。上述结果表明,以 THF 为溶剂的溶液共聚体系难以实现 CL 与 1,2-POx 的高效共聚。结合反应机理与实验条件分析,推测其主要原因可能在于 THF 沸点(66 °C)较低,且所用催化剂活性不足。

鉴于溶液聚合难以满足高分子量共聚物的合成要求,进一步采用本体聚合对不同催化剂进行筛选(表 1)。考虑到不同类型催化剂在热稳定性与催化活性窗口方面存在显著差异,本研究采用了差异化的温度控制策

略。结合文献 [31] 的报道,有机碱类催化剂(TBD、DBU、tBu-P₁)与常规金属烷基催化剂(ZnEt₂、AlMe₃)的聚合温度设定为 60 ℃,而 Sn(Oct)₂ 催化体系则采用 130 ℃ 进行聚合。TBD、DBU、tBu-P₁ 在 60 ℃ 条件下对 1,2-POx 表现出较高催化活性,单体转化率最高可达 97%。然而,在相同条件下,有机碱类催化剂对 CL 的催化活性较低,难以实现 CL 的高效开环聚合,因此无法制备结构可控的 P(CL-co-POx) 共聚物(表 1, Run 1~3)。ZnEt₂ 与 AlMe₃ 虽可同时催化 CL 与 1,2-POx 发生开环聚合,实现两种单体的协同转化,但其整体催化活性偏低,且单体间聚合活性差异显著:CL 转化率分别为 8%、21%,1,2-POx 转化率分别为 31%、96%。所得共聚物分子量较低,聚合可控性较差(表 1, run 4~5)。相比之下,以 Sn(Oct)₂ 为催化剂,在 130 ℃ 下反应 6 h 即可实现 CL 与 1,2-POx 的高效共聚,CL 与 1,2-POx 转化率分别达 94% 与 98%;共聚物的 M_n 为 23.0×10³, $\bar{D}$ 为 1.8,表现出适中的分子量分布与良好的聚合可控性。综合对比可知,Sn(Oct)₂ 为本共聚体系的最优催化剂。

表 1 催化剂类型对 CL 与 1,2-POx 开环共聚反应的影响

Table 1 Influence of catalyst type on the ring-opening copolymerization of CL with 1,2-POx

Run	Catalyst	$n(\text{CL}):n(1,2\text{-POx}):n(\text{I}):n(\text{C})$	t/h	Conversion ¹⁾		$M_{n,\text{theo}}^{2)}$	$M_{n,\text{SEC}}^{3)}$	$\bar{D}^{3)}$
				CL	1,2-POx			
1	TBD	150:150:1:1	6	0	54%	10.5×10 ³	6.2×10 ³	1.3
2	DBU	150:150:1:1	6	0	97%	18.9×10 ³	7.6×10 ³	1.4
3	tBu-P ₁	150:150:1:1	6	0	74%	14.4×10 ³	10.7×10 ³	1.3
4	ZnEt ₂	150:150:1:1	6	21%	96%	22.3×10 ³	15.6×10 ³	1.3
5	AlMe ₃	150:150:1:1	6	8%	31%	7.4×10 ³	4.6×10 ³	1.3
6	Sn(Oct) ₂	150:150:1:1	6	94%	98%	35.2×10 ³	23.0×10 ³	1.8

Conditions: The initiator system was composed of BnOH and Sn(Oct)₂, and the reaction was conducted at 130 ℃; for all other systems, the reaction temperature was set at 60 ℃; Upon completion of the reaction, glacial acetic acid was employed for quenching; 1) Determined by ¹H-NMR spectra; 2) Calculated from the feeding molar ratio and monomer conversion;

3) Determined by SEC in THF relative to PS standards

以 Sn(Oct)₂ 为催化剂,在 $n(\text{CL}):n(1,2\text{-POx}):n(\text{I}):n(\text{C}) = 150:150:1:1$ 的条件下,系统考察了 110、130、150、180 ℃ 这 4 个聚合温度对 CL 与 1,2-POx 本体开环共聚行为的影响,结果如图 3 所示。Sn(Oct)₂ 可同时高效催化 CL 与 1,2-POx 的开环聚合,聚合温度对两者的共聚动力学与可控性具有显著影响。当聚合温度为 110 ℃ 时,共聚反应速率较慢,反应 360 min 时 1,2-POx 转化率达 98%,而 CL 转化率仅为 64%,表明该温度下 CL 聚合活性不足,其动力学速率显著低于 1,2-POx(图 3(a),附件表 S1)。130 ℃ 为兼顾反应速率、单体转化同步性与聚合可控性的最优聚合温度,在此条件下反应 360 min,1,2-POx 与 CL 转化率分别达 98% 和 94%,且在聚合前期即表现出良好的共聚同步性;同时,共聚物的 M_n 随单体转化率呈线性增长,最终达到 23.0×10³,且 $\bar{D} = 1.8$ 。对共聚物进行动力学测试,结果表明:当聚合温度为 130 ℃ 时,1/(1-y) 与反应时间呈良好的线性关系($R^2 = 0.99$),说明 CL 和 1,2-POx 的开环聚合过程各自符合表观二级动力学特征;通过直线斜率计算得到 CL 与 1,2-POx 的表观速率常数(K)分别为 0.0094 L/(mol·min) 与 0.031 L/(mol·min),1,2-POx 的反应活性显著高于 CL(图 3(b),附件表 S2 与图 S3、S4)。当聚合温度为 150 ℃ 时,反应初期速率显著加快,但 5 min 内 1,2-POx 与 CL 的转化率即出现显著差异,后续 CL 转化率虽然逐步提升,但仍无法实现两者的同步转化,且共聚物的 M_n 与 $\bar{D}$ 均出现明显波动,链降解、链转移等副反应开始显现,聚合可控性下降(图 3(c),附件表 S3)。当聚合温度为 180 ℃ 时,共聚反应速率最快,10 min 内 CL 与 1,2-POx 这两种单体的转化率分别达 94% 和 96%,但过高的温度会引发严重的热降解副反应,共聚物的 M_n 从初始的 14.0×10³ 大幅降至 5.8×10³, $\bar{D}$ 升至 2.3,分子量完全失控,聚合过程可控性极差(图 3(d),附件表 S4)。上述结果表明,反应温度对 CL 与 1,2-POx 本体共聚的反应活性、单体转化同步性及聚合过程可控性均具有关键调控作用。低温环境虽能保障聚合的可控性,但会加剧单体间的反应活性差异,同时降低整体聚合效率;高温环境虽能有效提升聚合速率,却易诱发链降解、链转移等副反应,导致单体转化同步性下降,且共聚物分子量难以精准调控。综合来看,130 ℃ 为该共聚体系的最优反应温度,在实现两种单体高效转化的同时,兼顾共聚反应的同步性与可控性,最终获得分子量可控、分子量分布均一的 PCL-co-PPOx 无规共聚物。

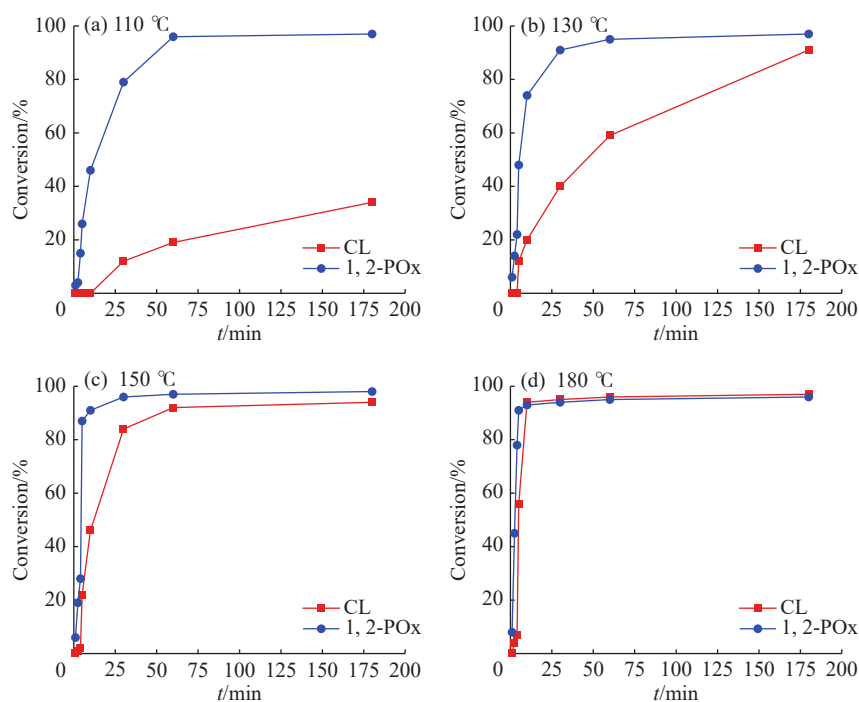
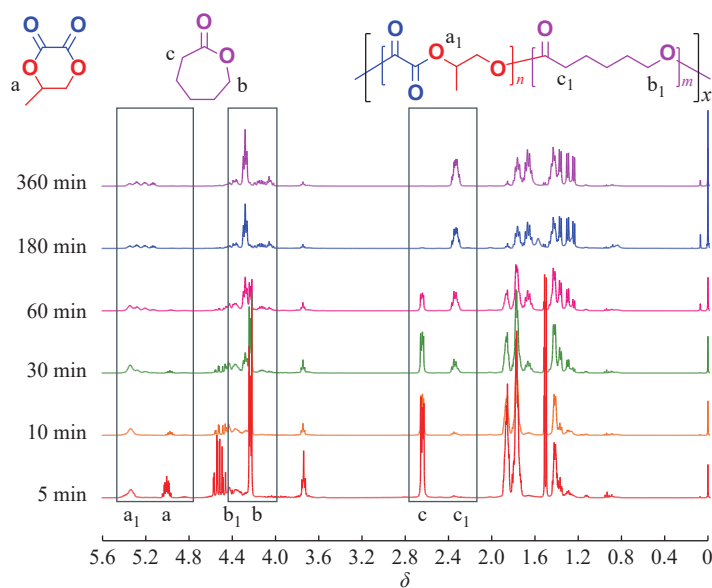


图3 不同温度下单体转化率随反应时间的变化曲线

Fig. 3 Monomer conversion as a function of reaction time at different temperatures

2.3 共聚物链结构分析

在完成条件优化后,采用 $^1\text{H-NMR}$ 对 $\text{P}(\text{CL-co-POx})$ 共聚物(表1, run 6)的链结构进行表征,结果如图4所示。初始单体混合体系中,1,2-POx 单体环草酸酯的特征质子峰(标记为a)位于4.8处,CL 单体内酯氧邻位亚甲基的特征质子峰(标记为b)位于4.4处。随着共聚反应的进行,单体特征峰a、b的峰强逐渐减弱,同时在5.3与4.0处出现新的特征吸收峰,分别对应共聚物中PPOx链段的次甲基质子($-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCO}-$,标记为 a_1)与PCL链段的亚甲基质子($-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}-$,标记为 b_1)。反应后期,单体峰a和b完全消失, a_1 与 b_1 的信号融合为连续且均一的谱形,未出现两种均聚物特征峰的独立叠加现象,证实1,2-POx与CL单元通过共



$$n(\text{CL}):n(1,2\text{-POx}):n(\text{I}):n(\text{C}) = 150:150:1:1, T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$$

图4 共聚体系随时间变化的原位 $^1\text{H-NMR}$ 谱图Fig. 4 *In-situ* $^1\text{H-NMR}$ spectra of copolymerization system as a function of time

价键连接于同一聚合物主链,并非 PCL 与 PPOx 均聚物的物理共混物;且 a_1 与 b_1 的信号呈现均匀分布特征,初步表明该共聚体系可生成无规共聚物。结合 CL 与 1,2-POx 的反应活性差异分析可知,共聚反应至 180 min 时两种单体完全转化,由于 1,2-POx 的开环聚合速率显著高于 CL,体系中优先形成嵌段型共聚物。从 $^1\text{H-NMR}$ 图谱的时间演化特征可进一步观察到,随反应时间的延长,初始存在的嵌段结构特征峰逐渐消失,最终形成 a_1 与 b_1 信号均匀分布的连续谱图,该现象表明反应体系中存在明显的链转移与酯交换反应。此类副反应可打破初始形成的嵌段序列结构,使聚合物主链中的 PCL 与 PPOx 链段重新排布,进而促使共聚物从嵌段型向无规型转变,最终形成序列结构均匀的 $\text{P}(\text{CL-co-POx})$ 无规共聚物(附件图 S1、S2)。

2.4 共聚物性质表征与分析

基于上述优化的共聚条件与明确的共聚物结构特征,为系统探究 1,2-POx 摩尔分数对共聚物宏观性能的调控规律,建立分子结构与性能之间的构效关系,本研究制备了分子量相近、 $x(1,2\text{-POx})$ 分别为 3%、5%、7%、10%、30% 的 $\text{P}(\text{CL-co-POx})$ 无规共聚物,分别命名为 PCL-PPOx-3%、PCL-PPOx-5%、PCL-PPOx-7%、PCL-PPOx-10%、PCL-PPOx-30%,并以纯 PCL 均聚物为对照(附件图 S5),对上述样品的热性能、结晶结构、力学性能及降解行为进行了系统表征与对比分析。当 $x(1,2\text{-POx}) \geq 10\%$ 时,共聚物的 M_n 难以达到目标值,且 D 显著变宽,材料呈无定形态。因此,本研究选取 1,2-POx 摩尔分数较低的共聚物进行后续深入研究,相关性能参数汇总于表 2、表 3。

表 2 PCL 均聚物及 $\text{P}(\text{CL-co-POx})$ 无规共聚物的表征结果

Table 2 Results and characterizations of PCL homopolymer and $\text{P}(\text{CL-co-POx})$ random copolymers

Sample	$n(\text{CL}):n(1,2\text{-POx}):n(\text{I}):n(\text{C})$	Conversion ¹⁾		$M_{n,\text{theo}}^{2)}$	$M_{n,\text{SEC}}^{3)}$	$D^{3)}$	X_c
		CL	POx				
PCL	2 000:0:1:2	96%	n.d.	218.9×10^3	138.8×10^3	1.3	44.6%
PCL-PPOx-3%	1 940:60:1:2	94%	97%	215.5×10^3	129.6×10^3	1.8	42.9%
PCL-PPOx-5%	1900:100:1:2	94%	98%	216.3×10^3	131.5×10^3	1.6	39.0%
PCL-PPOx-7%	1860:140:1:2	95%	96%	216.7×10^3	120.8×10^3	1.6	38.6%
PCL-PPOx-10%	1 800:200:1:2	96%	97%	222.2×10^3	68.8×10^3	2.0	n.d.
PCL-PPOx-30%	1 400:600:1:2	95%	98%	228.1×10^3	63.2×10^3	1.9	n.d.

Conditions: The initiator system consists of BnOH and $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, reacting at 130 °C for 6 h; Upon completion of the reaction, glacial acetic acid was employed for quenching; n.d. = not determined; 1) Determined by $^1\text{H-NMR}$ spectra; 2) Calculated from the feeding molar ratio and monomer conversion; 3) Determined by SEC in THF relative to PS standards

表 3 PCL 均聚物及 $\text{P}(\text{CL-co-POx})$ 无规共聚物的热性能与力学性能

Table 3 Thermal and mechanical properties of PCL homopolymer and $\text{P}(\text{CL-co-POx})$ random copolymers

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{d,5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{d,\text{max}}/^\circ\text{C}$	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Toughness/(MJ·m ⁻³)	Young's modulus/MPa
PCL	-64.1	57.3	350	380	39.8	1 553	322.0	119.8
PCL-PPOx-3%	-63.2	48.7	340	375	23.1	1 786	251.4	42.9
PCL-PPOx-5%	-62.4	41.5	330	370	26.9	1 928	300.8	104.3
PCL-PPOx-7%	-59.5	34.3	320	365	8.5	1 249	79.0	40.6

Conditions: The initiator system consists of BnOH and $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, reacting at 130 °C for 6 h; Upon completion of the reaction, glacial acetic acid was employed for quenching

为了评估 1,2-POx 摩尔分数对聚酯结晶度的影响,采用 XRD 结合分峰拟合法,对所合成聚酯样品的结晶结构与结晶度进行表征。纯 PCL 在 2θ 为 21.5° 和 23.8° 处出现强而尖锐的特征衍射峰,分别对应正交晶系的 (110) 和 (200) 晶面,结晶度高达 44.6%,表现出优异的结晶性能。当 $x(1,2\text{-POx})$ 为 3% 时,共聚物的衍射峰强度显著降低且峰形略有宽化,结晶度降至 42.9%; 当 $x(1,2\text{-POx})$ 增至 5% 时,结晶度进一步大幅降至 39.0%; 当 $x(1,2\text{-POx})$ 继续增至 7% 时,结晶度 (38.6%) 未见明显降低(图 S7)。1,2-POx 基元的引入可破坏 PCL 结晶的规整性,从而降低其结晶度。PPOx 链段中的甲基取代基与草酸酯键在 PCL 结晶晶格中充当“缺陷点”,阻碍完

整晶体的形成,进而削弱晶体规整性与结晶度。结晶度的适度降低对材料降解性能、热性能与力学性能的协同调控具有重要意义:无定形区比例的提升可增强水分子渗透性,加速材料的水解降解进程;同时,适度降低结晶度不会显著劣化 PCL 的热性能与力学性能,从而使 P(CL-co-POx) 共聚物保持良好的柔韧性与力学强度。

材料的热转变行为与热稳定性如图 5 所示。纯 PCL 的 T_g 为 $-64.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_m 为 $57.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表现出脂肪族半结晶聚酯的典型热转变特征。当 1,2-POx 摩尔分数从 3% 增至 7% 时,共聚物的 T_g 从 $-63.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 小幅升至 $-59.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这归因于 PPOx 链段中甲基取代基的空间位阻效应限制了分子链的自由运动; T_m 则从 $48.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持续降至 $34.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且熔融峰逐渐宽化,该现象源于 1,2-POx 的引入破坏了 PCL 分子链的规整排列,导致晶体规整性下降。

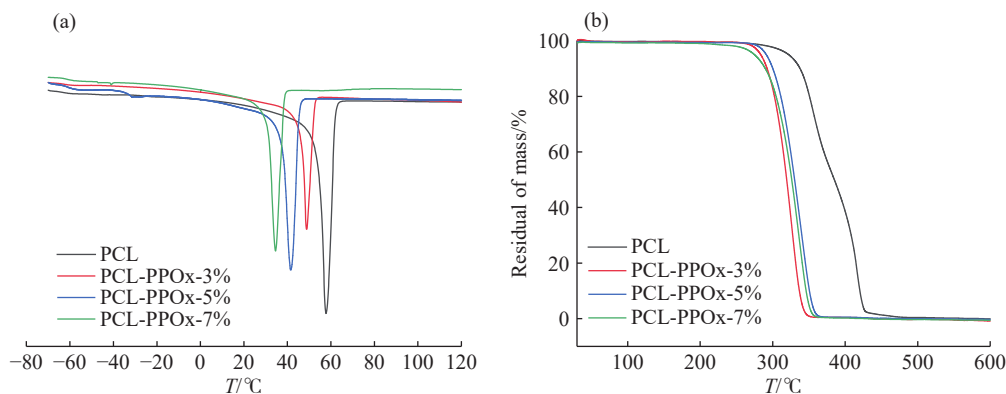


图 5 PCL 及 P(CL-co-POx) 无规共聚物的 (a) DSC 曲线与 (b) TGA 曲线

Fig. 5 (a) DSC and (b) TGA curves of PCL and P(CL-co-POx) random copolymers

TGA 测试结果(图 5(b))表明,所有测试样品均呈现典型的单步热降解特征,未观察到明显的分步失重现象,说明共聚物主链的热降解过程遵循无规断链机制,且 PCL 与 1,2-POx 链段在共聚物主链中实现均匀分散,未出现显著的链段聚集或相分离。纯 PCL 样品的 $T_{d,5\%}$ 约为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 展现出优异的热稳定性。随着 1,2-POx 单体含量的逐步增加,系列共聚物的 $T_{d,5\%}$ 依次小幅下降, PCL-PPOx-3%、PCL-PPOx-5% 与 PCL-PPOx-7% 的 $T_{d,5\%}$ 分别降至 340 、 330 、 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。热稳定性略有下降的原因在于 1,2-POx 链段中含有的草酸酯键($-\text{OCOO}-$)的热稳定性显著低于 PCL 链段中的普通酯键($-\text{COO}-$);随着共聚物中草酸酯键含量的提升,材料整体热稳定性逐渐降低。所有共聚物样品的 $T_{d,5\%}$ 均显著高于常规热加工温度($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$),证实 1,2-POx 单体的引入未破坏共聚物的可热加工性,该系列共聚物可采用常规热成型工艺进行加工制备(详见附件图 S6)。

样品的拉伸性能测试结果如图 6 所示。纯 PCL 表现出优异的力学性能,拉伸强度为 39.8 MPa ,断裂伸长率为 1553% ,韧性为 322.0 MJ/m^3 ,杨氏模量为 119.8 MPa ,兼具高强度与高柔韧性,是典型的软质脂肪族聚酯。引入 1,2-POx 后,共聚物的拉伸强度与杨氏模量略有下降,断裂伸长率则显著提升,且所有共聚物均保持优异的柔韧性,断裂伸长率均超过 1200% ,可满足实际应用对材料柔韧性的要求。其中 PCL-PPOx-5% 表现出最优的综合力学性能,拉伸强度为 26.9 MPa (为纯 PCL 的 70%)、杨氏模量为 104.3 MPa (为纯 PCL 的 87%),力学强度未明显降低;断裂伸长率达 1928% (为纯 PCL 的 124%),韧

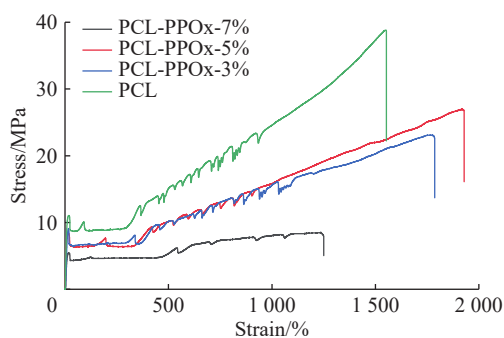


图 6 PCL 及 P(CL-co-POx) 无规共聚物的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of PCL and P(CL-co-POx) random copolymers

性为 300.8 MJ/m^3 (为纯 PCL 的 93%),仍具备优异的抗冲击与变形能力。当 1,2-POx 摩尔分数增至 7% 时,共聚物力学强度明显降低,拉伸强度降至 8.5 MPa ,杨氏模量降至 40.6 MPa 。上述力学性能的变化规律与共聚物结晶度的变化高度相关,结晶相是脂肪族聚酯力学强度的核心贡献相,引入 1,2-POx 导致的结晶度降低是共聚物拉伸强度与杨氏模量小幅下降的主要原因,而无定形区占比的提升增强了分子链的运动能力,使材料的柔韧性与形变能力显著改善,表现为断裂伸长率的大幅提高。其中 PCL-PPOx-5% 实现了结晶度与力学性

能的最佳平衡,而 PCL-PPOx-7% 因高活性的草酸单体含量增加导致副反应更加活跃,分子量与结晶度均较低,造成了力学强度的过度劣化。图 6 的应力-应变曲线中纯 PCL 及 PCL-co-PPOx 的锯齿状波动,经不同拉伸仪器重复验证,并非由仪器误差、夹具打滑或样品制备缺陷等非本征因素导致,而是半结晶聚酯在室温单轴拉伸下常见的非稳态塑性变形行为^[32]。对于具有晶区/非晶两相结构的 PCL,试样屈服后会发生局部颈缩的形成与传播,颈缩区内晶体片层滑移、非晶链段取向及结构重排的不同步性,会导致载荷交替释放与承载,宏观表现为应力的周期性起伏。少量 1,2-POx 单元的引入虽削弱了 PCL 的结晶能力,但材料仍保留半结晶特征,因此冷拉伸过程中仍会发生相似的颈缩传播行为;同时,共聚单元造成的晶区不均一性和局部结构缺陷会加剧应力集中,使锯齿状波动更为显著。

2.5 共聚物的降解性能

降解性能是可降解聚酯材料最关键的应用性能指标。本研究在系统表征共聚物结晶结构、热性能与力学性能的基础上,分别在酸性介质、海水及碱性介质 3 种典型环境中开展降解行为研究。在酸性介质与海水中,所有样品浸泡后均未出现明显质量损失,表明该条件下材料降解速率十分缓慢。与之形成鲜明对比的是,共聚物在碱性介质中表现出明显的水解降解行为,且降解速率随 1,2-POx 摩尔分数增大而显著提升,呈现出明显的组成依赖性。PCL 及 PCL-co-PPOx 共聚物在不同浓度碱性介质中的失重率如图 7 所示。

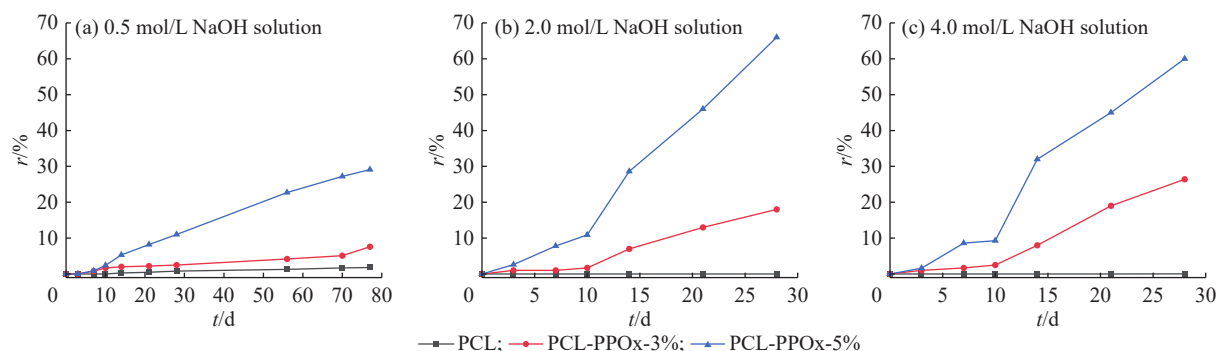
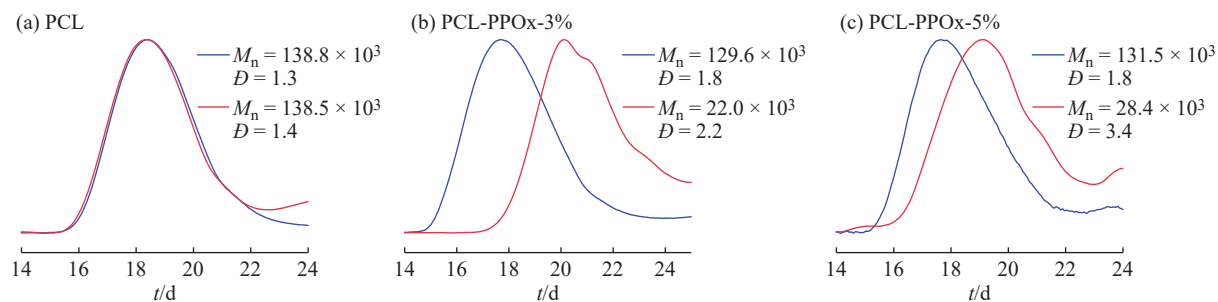


图 7 PCL 及 P(CL-co-POx) 共聚物在不同浓度碱性介质中的失重率

Fig. 7 Mass loss rate of PCL and P(CL-co-POx) copolymers degrading in alkaline media of different concentrations

样品在 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 77 d 后,纯 PCL 几乎不发生降解(失重率约 1%),而 PCL-PPOx-3% 与 PCL-PPOx-5% 共聚物的失重率则分别达到 8% 与 29%。在 2 mol/L 和 4 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 28 d 后,纯 PCL 同样几乎不发生降解(失重率约 1%),PCL-PPOx-3% 共聚物的失重率分别达 18% 与 26%,PCL-PPOx-5% 的失重率则分别高达 66% 与 60%,进一步证实降解速率随 1,2-POx 摩尔分数增大而显著加快。此外,样品表面出现明显微孔与凹坑结构,表明水解降解已从材料表面深入至内部,呈现出均匀的表面侵蚀与本体断链协同进行的降解机制,无明显局部降解特征(附件图 S8~S11)。

SEC 分析进一步揭示(图 8),降解前后纯 PCL 的 M_n 仅从 138.8×10^3 微降至 138.5×10^3 , D 维持在 1.3~1.4,表现为典型的极缓慢“表面溶蚀”特征;相比之下,PCL-PPOx-3% 降解后的 M_n 从 129.6×10^3 骤降至 22.0×10^3 , D 由 1.8 显著拓宽至 2.2; PCL-PPOx-5% 降解后的 M_n 从 131.5×10^3 骤降至 28.4×10^3 , D 由 1.8 显著拓宽至 3.4,



Blue curves represent pristine samples before degradation; Red curves represent samples after alkaline degradation

图 8 (a)PCL、(b)PCL-PPOx-3%、(c)PCL-PPOx-5% 在 2 mol/L NaOH 溶液中降解的 SEC 谱图

Fig. 8 SEC chromatograms of (a) PCL, (b) PCL-PPOx-3%, (c) PCL-PPOx-5% degraded in 2 mol/L NaOH solution

证明大分子主链发生了严重的随机断裂。共聚物降解性能的显著提升主要归因于 PPOx 链段中草酸酯键优异的水解性,以及 1,2-POx 单元引入所导致的结晶度下降,从而提高了水分子在聚合物基体中的渗透与扩散能力。

3 结 论

(1)以 1,2-POx 为改性单体,在 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化下与 CL 进行开环共聚,制备出新型可降解共聚酯 P(CL-co-POx),实现了 CL 与 1,2-POx 单体的高效同步转化,获得数均分子量为 131.5×10^3 的 P(CL-co-POx)无规共聚物。

(2)当 1,2-POx 摩尔分数为 5% 时,共聚物的综合性能最优,其拉伸强度达 26.9 MPa,断裂伸长率高达 1928%。同时,草酸酯键优异的水解性与甲基侧链引起的结晶度降低产生协同效应,使共聚物在碱性条件下 28 d 的失重率可达 66%,显著提升了材料的降解速率。

(3)本文为设计与制备兼具优良力学性能与可控降解性的生物基脂肪族聚酯提供了可行性与实验依据。

参考文献:

- [1] SHI C, QUINN E C, DIMENT W T, CHEN E Y. Recyclable and (bio)degradable polyesters in a circular plastics economy [J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(7): 4393-4478.
- [2] HAQUE F M, ISHIBASHI J S A, LIDSTON C A L, SHAO H, BATES F S, CHANG A B, COATES G W, CRAMER C J, DAUENHAUER P J, DICTEL W R, ELLISON C J, GORMONG E A, HAMACHI L S, HOYE T R, JIN M, KALOW J A, KIM H J, KUMAR G, LASALLE C J, LIFFLAND S, LIPINSKI B M, PANG Y, PARVEEN R, PENG X, POPOWSKI Y, PREBIHALO E A, REDDI Y, REINEKE T M, SHEPPARD D T, SWARTZ J L, TOLMAN W B, VLASAVLJEVICH B, WISSINGER J, XU S, HILLMYER M A. Defining the macromolecules of tomorrow through synergistic sustainable polymer research [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(6): 6322-6373.
- [3] SUN Y, AN Z, GAO Y, HU R, LIU Y, LU H, LU X B, PANG X, QIN A, SHEN Y, TAO Y, WANG Y Z, WANG J, WU G, WU G P, XU T Q, ZHANG X H, ZHANG Y, ZHANG Z, ZHU J B, HONG M, LI Z. New sustainable polymers with on-demand depolymerization property [J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67(9): 2803-2841.
- [4] JADAUN J S, BANSAL S, SONTALIA A, RAI A K, SINGH S P. Biodegradation of plastics for sustainable environment [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126697.
- [5] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, SIEGLER T R, PERRYMAN M, ANDRADY A, NARAYAN R, LAW K L. Marine pollution: Plastic waste inputs from land into the ocean [J]. *Science*, 2015, 347(6223): 768-771.
- [6] JEHANNO C, ALTY J, ROOSEN M, DE MEESTER S, DOVE A P, CHEN E Y X, LEIBFARTH F A, SARDON H. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers [J]. *Nature*, 2022, 603: 803-814.
- [7] SAMIR A, ASHOUR F H, HAKIM A A A, BASSYOUNI M. Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications [J]. *npj Materials Degradation*, 2022, 6(1): 68.
- [8] QIN B, ZHANG X. On depolymerization [J]. *CCS Chemistry*, 2024, 6(2): 297-312.
- [9] HONG M, CHEN E Y X. Completely recyclable biopolymers with linear and cyclic topologies via ring-opening polymerization of γ -butyrolactone [J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(1): 42-49.
- [10] 冯西敏, 耿晓维, 张成建, 张兴宏. 多功能单分子催化丙交酯开环聚合和共聚合 [J]. *功能高分子学报*, 2025, 38(6): 471-480.
FENG X M, GENG X W, ZHANG C J, ZHANG X H. Multifunctional monomolecular catalysis for ring-opening polymerization and copolymerization of lactide [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(6): 471-480.
- [11] WOODRUFF M A, HUTMACHER D W. The return of a forgotten polymer-polycaprolactone in the 21st century [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(10): 1217-1256.
- [12] SONG M, LI S, ZHU G, GUO J. Compatibilisation and toughening of PLA/PCL blends via modified chitosan linking amorphous regions: 4D printing and shape memory processes [J]. *Polymer Testing*, 2023, 125: 108105.
- [13] RANGEL A L R, COLAÇO L, NGUYEN N T, GROSSET J F, EGLES C, MIGONNEY V. Adapting mechanical characterization of a biodegradable polymer to physiological approach of anterior cruciate ligament functions [J]. *IRBM*, 2020, 43(1): 39-48.
- [14] PFAU M R, MCKINZEY K G, ROTH A A, GRUNLAN M A. PCL-Based shape memory polymer semi-IPNs: The role of miscibility in tuning the degradation rate [J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21(6): 2493-2501.

- [15] TERZI M, CELESTRE V, TANG P, MADSEN J, DAUGAARD A E. Accelerating polyester hydrolysis through blending with bio-based poly(4-hydroxyphenylacetate) multiblock copolymers [J]. *European Polymer Journal*, 2025, 228: 113841.
- [16] BARTNIKOWSKI M, DARGAVILLE T R, IVANOVSKI S, HUTMACHER D W. Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment [J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 96: 1-20.
- [17] LANG F, FEI F, SUN C, WU S. Highly efficient degradation of polybutylene succinate (PBS) and polycaprolactone (PCL) by a recombinant marine fungal cutinase [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2025, 91(9): e0083325.
- [18] SHEN J, YUAN W, BADV M, MOSHAVERINIA A, WEISS P S. Modified poly(ϵ -caprolactone) with tunable degradability and improved biofunctionality for regenerative medicine [J]. *ACS Mater Au*, 2023, 3(5): 540-547.
- [19] 谢美昌, 刘悦洋, 向洪平, 章明秋. 基于动态共价化学的弹性体可控降解与回收研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2025, 38(1): 1-12.
- XIE M C, LIU Y Y, XIANG H P, ZHANG M Q. Research progress on controllable degradation and recycling of elastomers based on dynamic covalent chemistry [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(1): 1-12.
- [20] ANDERSON R J, FINE R L, RAPAGNANI R M, TONKS I A. Ring-opening copolymerizations of a CO₂-derived δ -valerolactone with ϵ -caprolactone and L-lactide [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(13): 6248-6254.
- [21] WENG C, DING Z, QIU W, WANG B, TANG X. Achieving exceptional thermal and hydrolytic resistance in chemically circular polyesters via in-chain 1, 3-cyclobutane rings [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(24): e202401682.
- [22] MURCIA VALDERRAMA M A, van PUTTEN R J, GRUTER G J M. The potential of oxalic- and glycolic acid based polyesters (review). Towards CO₂ as a feedstock (Carbon Capture and Utilization-CCU) [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 119: 445-468.
- [23] CAROTHERS W H, NATTA F J V. Studies on polymerization and ring formation: III. Glycol esters of carbonic acid [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 52(1): 314-326.
- [24] IAKIMOV N P, BUDYNINA E M, BERKOVICH A K. Polymerization of six-membered propylene oxalate [J]. *European Polymer Journal*, 2024, 220: 113410.
- [25] LUAN Q, HU H, OUYANG X, JIANG X, LIN C, ZHU H, SHI T, ZHAO Y L, WANG J, ZHU J. New modifications of PBAT by a small amount of oxalic acid: Fast crystallization and enhanced degradation in all natural environments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 133475.
- [26] HU H, LIN C, LUAN Q, JIANG X, ZHANG X, WANG Q, DONG Y, WEI J, WANG J, ZHU J. Synergistic modification of PBT with diglycolic acid and succinic acid: Fast crystallization and high strength-toughness copolyesters for environmentally degradable packaging [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(38): 14068-14080.
- [27] TU Z, LU Y, SANG L, ZHANG Y, LI Y, WEI Z. Kilogram-scale preparation of poly(ethylene oxalate) toward marine-degradable plastics [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(8): 3149-3159.
- [28] GARCIA J J, MILLER S A. Polyoxalates from biorenewable diols via oxalate metathesis polymerization [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(3): 955-961.
- [29] TU Z, WANG B, LU Y, WANG L, LI Y, SANG L, ZHANG Y, WEI Z. Incorporation of large-scale prepared poly(ethylene oxalate) into biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) blown films with enhanced mechanical and barrier performance [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(26): 9833-9845.
- [30] TU Z, WANG L, LU Y, LI Y, SANG L, ZHANG Y, WEI E. Rapid marine degradable poly(butylene oxalate) by introducing promotion building blocks [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 462: 132791.
- [31] LIU Y, LI Z, ZHAO D, SHEN Y, LI Z. A polycondensation-depolymerization strategy enables closed-loop recyclable polyoxalates via ring-opening polymerization of six-membered cyclic oxalates [J]. *Chemical Science*, 2026, 17(7): 3733-3742.
- [32] DAI J, XIONG W, DU M R, WU G, CAI Z, ZHU J B. A facile approach towards high-performance poly(thioether-thioester)s with full recyclability [J]. *Science China Chemistry*, 2023, 66(1): 251-258.

(责任编辑: 刘亚萍)