



二氧化碳基聚碳酸酯多元醇及聚氨酯的合成与应用

黄鑫, 赵婷婷, 肖敏, 王拴紧, 韩东梅, 黄盛, 孟跃中*

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

* 联系人, E-mail: mengyzzh@mail.sysu.edu.cn

2023-10-24 收稿, 2023-12-22 修回, 2023-12-28 接受, 2024-01-08 网络版发表

国家自然科学基金(22179149)、山东联欣环保科技有限公司项目(HT-99982020-0538)、茂名天源石化有限公司项目(HT-99982021-0264)、河北中煤旭阳能源有限公司项目(HT-99982021-0681)、沧州临港丰亚化工有限公司项目(HT-99982022-0067)和中化泉州能源科技有限公司项目(HT-99982023-0011)资助

摘要 二氧化碳(CO_2)是一种来源丰富、价格低廉、无毒的可再生资源,以其为原料合成高附加值产品是二氧化碳固定领域备受关注的课题. 其中,利用二氧化碳与环氧化物的共聚反应合成二氧化碳基聚碳酸酯多元醇,进而制备二氧化碳基聚氨酯材料,这一路线作为绿色高分子化学的重要组成部分,正成为符合国家碳中和目标的前沿热点. 本文主要介绍了近年来二氧化碳基聚碳酸酯多元醇的合成方法,着重关注链转移剂存在下二氧化碳和环氧化物不朽聚合成聚碳酸酯多元醇的研究进展,从非均相催化剂、均相金属催化剂和均相非金属催化剂三个方面进行分类和综述,并比较了它们的优缺点. 同时,重点探讨了二氧化碳基多元醇在环保型热塑性聚氨酯、水性聚氨酯、发泡材料等领域的广泛应用,并对其未来发展趋势进行了预测.

关键词 二氧化碳, 环氧化物, 催化剂, 聚碳酸酯多元醇, 聚氨酯

二氧化碳是人类活动中最为丰富的气体,其理想的特性(无毒、不燃、储量丰富、成本低廉)使其成为大规模工业生产中有吸引力的碳资源,因此如何高效地利用二氧化碳引起学术界和工业界的极大关注^[1~7]. 自从Inoue等人^[8]报道了二乙基锌/水($\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$)催化剂可用于 CO_2 和环氧化物开环聚合以来,二氧化碳与环氧化物共聚的高效催化体系的开发,以及二氧化碳共聚物改性与应用成为了研究热点^[9~15]. 利用二氧化碳为原料合成高分子材料,这种方式符合可持续发展理念,可实现二氧化碳的高附加值利用,减少对石油资源的依赖. 二氧化碳基高分子材料在不久的将来有望替代部分传统的化石原料基塑料.

除了合成高分子量聚合物外,利用 CO_2 和环氧化物制备二氧化碳基聚碳酸酯多元醇也是高效利用 CO_2 的

重要研究方向. 传统的聚碳酸酯多元醇的合成方法主要有光气法、酯交换缩聚法和环状碳酸酯开环聚合,这些方法要么涉及高毒性材料,要么涉及苛刻的条件和复杂的路线,不利于聚碳酸酯多元醇的结构多样性和大规模生产. 因此, CO_2 和环氧化物直接合成聚碳酸酯多元醇的路线近年来受到广泛关注. 作为聚氨酯的原材料,二氧化碳基聚碳酸酯多元醇的研究和应用不仅推动了聚氨酯工业的原料的多元化,降低了聚氨酯工业对石油资源的依赖,而且可赋予聚氨酯材料高的强度、优异的耐水解性和耐老化性^[16~20].

本文系统总结了利用 CO_2 和环氧化物制备二氧化碳基聚碳酸酯多元醇的研究进展,并阐述了将低聚物多元醇用于聚氨酯产品制备的价值,最后对二氧化碳基聚合物的发展方向进行了评述.

引用格式: 黄鑫, 赵婷婷, 肖敏, 等. 二氧化碳基聚碳酸酯多元醇及聚氨酯的合成与应用. 科学通报, 2024, 69: 2923–2934

Huang X, Zhao T T, Xiao M, et al. Synthesis and application of CO_2 -based polycarbonate polyols and their polyurethanes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 2923–2934, doi: 10.1360/TB-2023-1089

1 二氧化碳基多元醇(CO₂-polyol)

二氧化碳基多元醇是由CO₂和环氧化物共聚反应生成的含两个或多个端羟基的低聚物, 由于聚合过程中除了CO₂和环氧化物共聚外, 环氧化物本身也会发生自聚, 因此一般聚合物链段中既含有聚碳酸酯单元, 也含有聚醚单元. 此外, 反应过程中还可能有环状碳酸酯副产物的生成(图1). 二氧化碳基多元醇主要合成方法包括CO₂和环氧化物在催化剂和链转移剂的作用下发生不朽聚合、多官能引发阴离子聚合以及醇解高分子量聚碳酸丙烯酯(PPC)三种方法. 其中最为普遍的方法是在链转移剂的存在下催化CO₂和环氧化物共聚. 通过CO₂合成多元醇的核心是催化剂, 因此催化剂决定了反应合成效率、产物选择性以及对产物的分子量等精准控制^[21,22]. 根据其是否能溶解于反应介质, 催化剂又可细分为均相和非均相催化剂, 再根据是否含有金属元素, 可分为金属均相催化剂和非金属均相催化剂.

1.1 高分子量聚碳酸酯醇解法制备聚碳酸酯多元醇

孟跃中团队^[23]提出高分子量PPC在1, 2-丙二醇(PDO)、1, 4-丁二醇(BDO)或1, 6-己二醇(HDO)存在下, 可以轻松地醇解为PPC二醇. 根据实验结果, 他们提出了醇解的反应机理, 二元醇进攻羰基碳后会形成一个四面体过渡态, 这时四面体过渡态有机会断开原本的碳酸酯键, 与小分子二元醇结合形成新的碳酸酯键, 从而起到切割聚合物分子的作用. 结果表明, PPC中微量残留的锌催化剂(ZnGA)、过量的二醇和较高的温度可以加速醇解反应. 此外, 相比于PDO, 使用BDO和HDO作为醇解剂时, 可以大大减少环状碳酸酯的形成. 这是由于环状碳酸酯主要是在高温下末端羟基回咬邻近的羰基而形成, 以PDO为醇解剂时, 形成的PDO端更容易回咬形成稳定的六元环碳酸酯, 而以BDO和HDO作为醇解剂时, 形成的BDO或HDO端封基团回咬形成七元环或九元环碳酸酯的可能性较小.

1.2 双(多)官能引发阴离子聚合法制备聚碳酸酯多元醇

冯晓双课题组^[24]首次报道了非金属三乙基硼(TEB)/季铵盐体系用于催化二氧化碳和环氧化物共聚合成高分子量聚碳酸酯, 证明了聚合反应机理是季铵盐的阴离子引发的阴离子聚合物机理. 阴离子位于聚合物链的一端, 另一端是反应终止时活性烷氧基阴离子夺取质子形成的羟基. 阴离子聚合产物的分子量与引发剂的量成比例关系, 因此, 增加引发剂的量可以合成低分子量聚合物. 但是基于单阴离子的氯化季铵盐、溴化季铵盐或单羧酸季铵盐只能得到单端羟基的聚合物. 为了获得低聚碳酸酯二(多)元醇, 冯晓双课题组^[25]合成了双官能团、三官能团和四官能团的羧酸铵盐引发剂, 在TEB存在下催化CO₂和环氧丙烷(PO)共聚合成了分子量为1~10 kg/mol的具有线性、三臂和四臂星状聚碳酸酯多元醇样品, 链段中聚碳酸酯的含量约为50%~95%. 反应机理是首先TEB与羧酸铵盐相互作用, 形成活性种, PO的开环是通过活性种攻击TEB活化的PO实现的, 即产生与TEB配位的烷氧基中间体. 随后, CO₂插入烷氧基末端, 聚合物链通过重复上述循环进行增长. 该方法可以获得分子量完全可控、分子量分布约为1.1的聚碳酸酯多元醇. 但是该方法需要很高的羧酸铵盐和TEB负载量才能获得低分子量, 如PO/引发剂/TEB=10/1/2.8的摩尔比获得分子量为1100 g/mol的聚碳酸酯多元醇, 这大大增加了生产的成本. 虽然有报道称TEB和铵盐阳离子可以同时回收, 收率超过95%^[26], 但这仍然是一个复杂的多步骤过程, 其工业应用前景不乐观.

1.3 链转移剂存在下的“不朽”聚合法制备聚碳酸酯多元醇

日本的Asano等人^[27]于1985年报道了含活泼氢链转移剂存在下, PO不朽聚合制备分子量可控的聚醚.

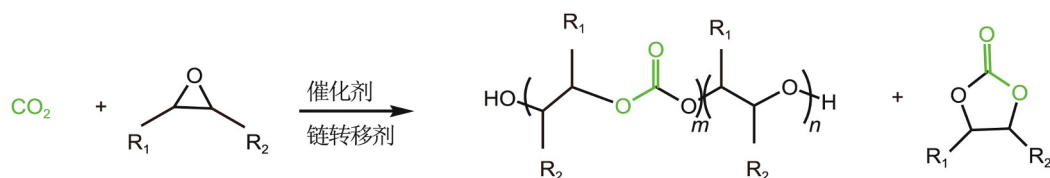


图1 CO₂/环氧化物共聚制备聚碳酸酯多元醇
Figure 1 Preparation of polycarbonate polyol by CO₂/epoxide copolymerization

Chen和Huang^[28]首先采用双金属氰化物络合物(DMC)催化二氧化碳聚合反应. 利用这种催化剂, 以含有活泼氢原子的化合物(如含羟基的低聚物、小分子多元醇、酚类化合物等)作为分子量调节剂, 可以引发环氧化合物和二氧化碳开环聚合, 合成出相对分子量较低的聚碳酸酯多元醇. 但是他们并未对机理进行深入研究. 随后, Gao等人^[29]继续以DMC为催化剂, 以不同分子量聚丙二醇(PPG)为链转移剂揭示其反应机理, PPG首先配位到Zn中心并释放一个 Cl^- , 形成活性中心S, 然后游离的 Cl^- 打开配位的环氧丙烷(PO)形成活性中心 $\text{S}^*(\text{a}, \text{b})$. 在活性中心形成后, PO/ CO_2 随机插入活性的Zn-O键中逐步扩链. 同时, PPG和增长链之间发生快速的链转移反应, 形成一个新的活性中心和羟基终止的休眠链. 由于链转移剂PPG的摩尔数远大于引发剂, 确保了几乎所有链都含有一个PPG. 由于链转移反应速率快于链增长速率, 最终共聚物的分子量降低, 且分子量与PPG的呈负相关.

链转移剂的官能团数决定了产物的官能团数目. 一般常用的链转移剂主要有酚、醇、羧酸, 其结构如图S1所示. 对于不同的链转移剂, 由于结构和活性不同, 链转移能力有所差别. 仲羟基相对于伯羟基, 其链转移能力较弱, 但转移后单体插入的活性较高, 因此链增长较快. 相对于醇类, 酚类和羧酸类链转移剂的链转移能力逐渐增强, 而转移后单体插入的活性较低, 从而影响链增长反应速率. 催化剂是决定二氧化碳基多元醇合成和组成的最重要的影响因素, 下面对各类催化体系下“不朽”聚合法制备聚碳酸酯多元醇的活性和选择性进行总结和对比.

1.3.1 非均相催化剂

最早用于 CO_2 /环氧化物共聚的催化剂为非均相金属催化剂, 主要包括二元羧酸锌配合物体系和双金属氰化物(DMC)体系.

二元羧酸锌配合物催化剂的典型代表是戊二酸锌(ZnGA)(图S2(a)), 它是由氧化锌和戊二酸制备而成的, 锌原子周围有四个配位的羧酸基^[30-33]. Marbach等人^[34]利用戊二酸锌作为催化剂、芳香族双酚A衍生物作为链转移剂, 成功合成了分子量为1~66 kg/mol的聚碳酸酯-聚醚二元醇. 戊二酸锌催化剂的典型特点是制备的聚碳酸酯二元醇的碳酸酯链段含量较高(85%以上), 聚醚链段相对较少.

双金属氰化物(DMC)(图S2(b))中Zn-Co DMC是一种常见的催化剂, 锌原子由四个氰基氮配位, 呈四面体

结构, 在工业生产中被广泛使用. 由于良好的耐受质子化合物的特性, 其是最为成熟的 CO_2 基多元醇制备用催化剂. 早期广泛使用的链转移剂主要是低聚物聚醚多元醇. 1989年, Gürtle等人^[35]、Chen等人^[36]报道了使用DMC催化剂($\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$), 以聚丙二醇(PPG-400, 700 g/mol)为链转移剂, 制备碳酸酯含量最大仅为30%的聚醚-聚碳酸酯多元醇(Mn在1.5~2 kg/mol). 2012年, Gao等人^[29]使用相同的催化剂和不同分子量的PPG(192, 350, 500 g/mol)作为链转移剂, 同样成功得到了聚醚-聚碳酸酯二元醇. 然而, 该反应的时间较长(10~50 h), 限制了其在工业应用中的推广. 这是因为PPG容易与DMC发生配位竞争, 导致反应诱导期延长.

虽然低聚物聚醚多元醇作为链转移剂具有较强的配位能力, 但链转移速率较慢, 且作为链转移剂的聚醚多元醇存在于最终的二氧化碳基多元醇的分子链中, 使得二氧化碳基多元醇的聚碳酸酯含量很低. 羧酸类链转移剂的链转移速度更快, Gao等人^[37]使用癸二酸(SA)作为链转移剂, 在较短的反应时间(5 h)内得到了分子量低于2 kg/mol且碳酸酯含量在42%~75%可调的低聚(碳酸酯-醚)二元醇. 之后通过使用预活化方法, 先在PO中加入链转移剂-草酸形成活性种, 然后通入 CO_2 , 再与PO进行共聚反应^[38]. 结果发现, 预活化的方法可以显著减少聚合时间, 从原本的255 min缩短至160 min. 随后, Liu等人^[39]在1, 3, 5-均苯三甲酸(TMA)、1, 2, 4, 5-均苯四甲酸(btCH_4)^[40]的存在下, 分别合成了聚碳酸酯-聚醚三元醇、聚碳酸酯-聚醚四元醇, 并且提出了TMA在参与 CO_2 /PO共聚反应中的可能机理. 在引发阶段, TMA首先与DMC催化剂配位形成新的活性中心. 然后配位的TMA催化PO均聚形成TMA基低聚醚三元醇. 最后, TMA基低聚醚三元醇会作为新的链转移剂参与 CO_2 /PO的共聚反应生成低聚(碳酸酯-醚)三元醇.

除了羧酸和低聚物二元醇作为链转移剂外, 小分子醇也可以起到相同的作用. 2007年, Liu和Ba^[19]通过添加一缩二丙二醇(DPG)、季戊四醇和1, 4-环己二醇等小分子醇链转移剂, 合成了聚碳酸酯-聚醚多元醇. 2013年, Varghese等人^[41]通过 $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 和 ZnCl_2 在甲醇中简单混合, 析出 $[\text{ZnCl}]^{+2}$ 和 $[\text{HCo}(\text{CN})_6]^{2-}$, 得到了一种新型的双金属氰化物(DMC)催化剂. 传统的制备DMC催化剂方式通常使用 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 和 ZnCl_2 作为原料, 但是得到的产物具有较低的碳酸酯含量(10mol%~40mol%). 他们使用新型DMC催化剂, 以1-10-癸二醇为链转移剂,

成功制备了聚碳酸酯含量可以超过60%且分子量分布较小(<1.8)的聚碳酸酯-聚醚多元醇. 上述非均相催化剂合成二氧化碳基多元醇的结果总结如表1.

1.3.2 均相金属催化剂

均相催化剂可以分为均相金属催化剂和均相非金属催化剂. 均相金属配合物催化剂的通式为 LnMX , 由金属中心(M)、配体(Ln)和共配体(X)组成. 一般而言, X指的是亲核性基团. 大部分均相金属催化剂使用时需要搭配阳离子助催化剂(一般是铵盐), 均相金属催化剂的催化活性高度依赖助催化剂. 在低助催化剂浓度下, 双组分催化体系的催化活性会迅速下降. 因此, 将助催化剂部分和金属配合物催化剂结合在一个分子中得到的双功能催化剂是提高催化活性的一个解决方法.

典型的均相金属催化剂包括金属卟啉催化剂、金属Salen催化剂以及大环配体的多核金属配合物催化剂等, 其结构如图2所示.

金属卟啉络合物(TPP)MX由金属中心和卟啉环(TPP)配体组成(图2, 催化剂1), 金属中心为三价, 包括铝、铬、钴和锰等. 最近, 曹瀚等人^[42]合成了一种铝卟啉低聚物(OligoAl)催化剂(图2, 催化剂3), 在低催化剂浓度(0.002mol%)以及1 equiv.双(三苯基膦基)氯化铵(PPNCL)作为助催化剂、衣康酸作为起始剂(链转移剂)条件下, 可以精准调控二氧化碳基多元醇的链长和结构, 同时仅有1wt%以下的环状碳酸丙烯酯生成, 显示出极高的反应活性和选择性.

之后, 王献红团队^[43]提出一种链转移催化剂(CTC)的策略, 将催化剂和CTA结合起来, 成功得到了位点特异性功能聚合物(图2, 催化剂4). 在羟基功能化的四苯

基卟啉钴络合物(TPP)CoCl的作用下, 实现了分子量为1~16.8 kg/mol的完全交替聚碳酸酯的合成. 最近, 他们继续构建负载型的铝铵基卟啉催化剂(图2, 催化剂5)^[44]. 优化得到的催化剂S-Al₁₃₈%表现出极高的质子耐受性和选择性. 在催化剂含量极低(0.02mol%)的情况下, 成功合成了超低分子量的二元醇(Mn=0.58 kg/mol). 另外, 使用均苯三甲酸(TMA)、均苯四甲酸(PMA)和二季戊四醇(DPE), 还获得了具有不同结构(三臂、四臂和六臂)的其他CO₂多元醇, 证明了该催化剂的广泛适用性.

金属Salen催化剂由Salen配合物(图2, 催化剂6)和季铵盐助催化剂组成. 2010年, Allen等人^[45]利用高活性的Salen-Co(图3, 催化剂7)和季铵盐的双组分体系, 将含有活泼氢化合物作为链转移剂, 使CO₂和环氧化合物共聚, 制备出具有完全交替共聚的聚碳酸酯多元醇. 随后, 研究者尝试将Salen Co催化剂与助催化剂以化学键的形式连接在配体骨架中, 形成有分子内协同催化机制的单分子的双功能催化剂. 由于催化剂和助催化剂都存在于同一分子中, 即使是微量的催化剂, 也能发挥高效的催化活性. Cyriac等人^[46]在75°C下使用的季铵盐功能化的Salen-Co(图2, 催化剂8), 在大量己二酸存在下保持了优异的催化活性, TON高达15700. 之后, Cyriac等人^[47]、Lee等人^[48]还分别以膦酸衍生物(二苯基膦酸Ph₂P(O)(OH)、苯基膦酸PhP(O)(OH)₂、磷酸P(O)(OH)₃)和苯基衍生物(对苯二甲酸、2, 6萘二羧酸、对苯二甲酸、苯二羧酸)作为链转移剂, 制备了链段中含有机膦和苯环的聚碳酸酯多元醇, 并与二异氰酸酯反应得到了具有阻燃性能的聚氨酯.

表 1 非均相催化剂合成二氧化碳基多元醇的聚合结果^{a)}

Table 1 Heterogeneous catalysts for production of carbon dioxide-based polyols

催化剂	温度 (°C)	时间 (h)	压力 (MPa)	投料比PO/CTA (mol/mol)	碳酸酯 (mol%)	分子量 (kg mol ⁻¹)	PDI	环状碳酸 (W%)	反应活性 (kg g ⁻¹)	文献
ZnGA	60	4	3	50~930	85~91	1.0~66	3.4~8.3	3.2~18.8	0.27~1.15	[34]
DMC	80~130	10	2~5.5	143	15~30	1.6~2.5	2.0~2.9	12~28	1.50~2.1	[34]
DMC	50~90	10~50	4~6	9.2~28	15~63	1.9~6.4	1.14~1.83	1.8~6.9	0.16~10	[29]
DMC	50~80	5~30	4~6	15~41	42~75	1.5~4.9	1.21~1.72	2~11	1.3~2.5	[37]
DMC	80	2.7~5.8	4	40	37~45	3.5~5.0	1.26~1.33	6.0~7.6	—	[38]
DMC	60~80	8~28	2~4	15~35	26~54	1.4~3.8	1.15~1.45	7.9~28	0.46~1.0	[39]
DMC	50~80	8~41	3~5.8	18~37	26~55	1.6~3.5	1.08~1.35	4~21	0.36~2.4	[40]
DMC	60	12	9 ^{b)}	—	30~37	3.9~7.3	—	—	—	[19]
DMC	65	6.5~11	1.5	50~200	59~64	1.2~13	1.17~1.78	90~92 ^{c)}	0.80~1.3	[41]

a) “—”表示没有该数据; b) 反应消耗的CO₂体积(mL); c) 聚合物对环状碳酸丙烯酯的选择性

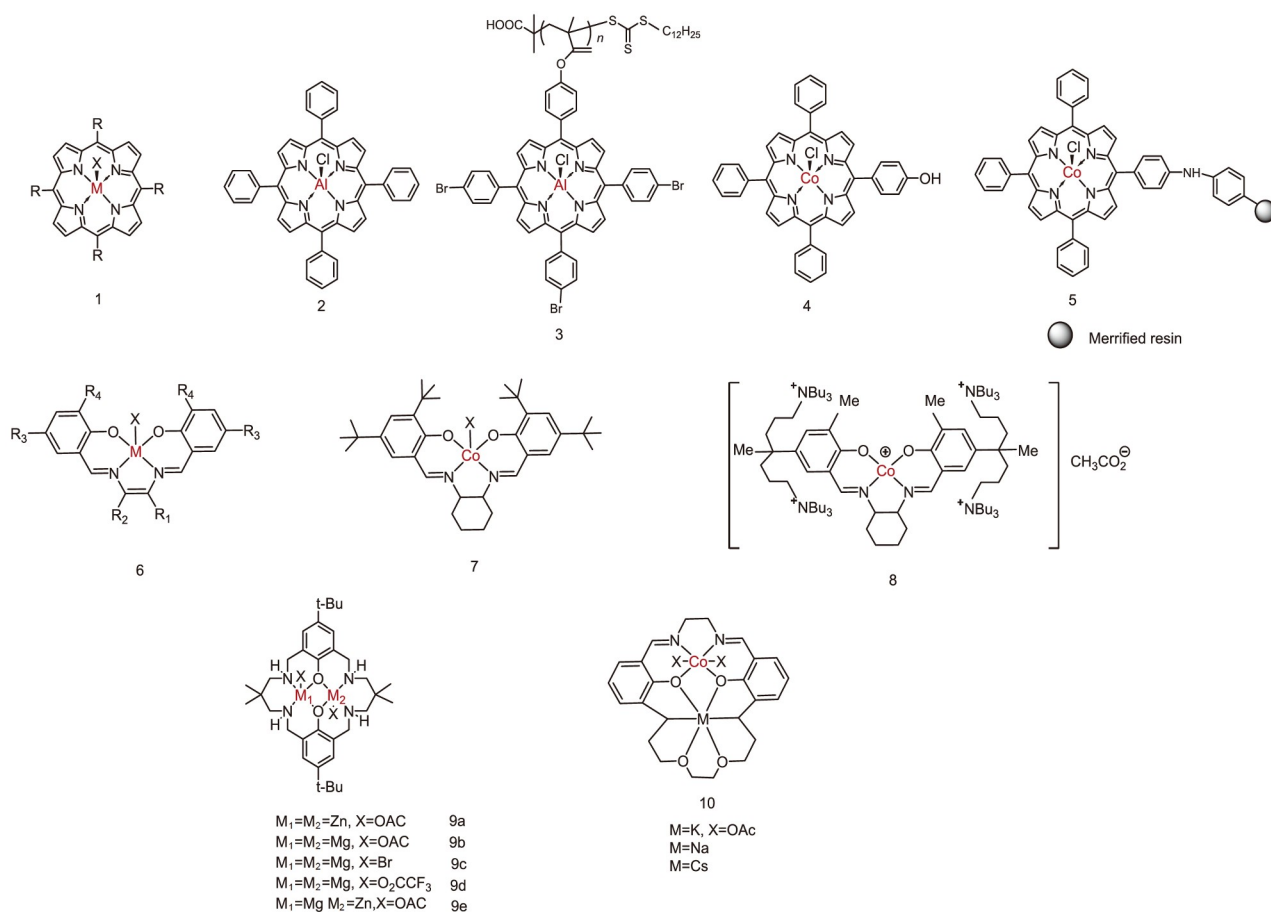


图 2 均相金属催化剂的结构

Figure 2 Structure of homogeneous metal catalysts

大环配体多核金属络合物催化剂是一类含有两个中心金属原子和大环配体的配合物，两个中心金属原子可以是同一原子，也可以是不同的原子。Willimas课题组^[49,50]设计的均相双核Zn和Mg催化剂体系(图2, 9a~9d)，催化 CO_2 和环氧环己烷(CHO)共聚，可以合成99%碳酸酯重复单元的共聚物。即使在常压下，高达30 equiv.水(3mol%)的条件下仍然可以得到聚碳酸环己酯多元醇(PCHC)，同时证明了镁配合物催化剂比锌配合物催化剂活性高得多。随后，Willimas课题组^[51]又设计了异核锌(II)/镁(II)催化剂体系(图2, 9e)用于 CO_2 和CHO共聚，发现异核的催化活性远高于之前的同核催化剂，归因于分子内的异核协调作用，即链穿梭作用。然而，上述这些双核催化剂在PO/ CO_2 聚合反应中表现不佳：它们要么很少转化为PPC，要么产生环状碳酸酯。为了解决这个问题，2020年，他们合成了钴(III)-钾(I)的异核双金属催化剂(图2, 10)^[52]，当PO/1, 2-环己二醇/催

化剂的比例为10000/250/1时，可制备出碳酸酯选择性超过99%、分子量为1.3 kg/mol的PPC二元醇。上述均相金属催化剂合成二氧化碳基多元醇的结果总结如表2。

1.3.3 均相非金属催化剂

虽然均相金属催化剂在环氧化物和 CO_2 共聚反应中表现出优秀的反应活性，然而它们的配体常需要进行繁琐的合成操作，成本较高，而且难以避免金属残留，限制了其在工业上的应用。2016年，冯晓双团队^[24]报道了三乙基硼(TEB)/有机碱路易斯酸碱对催化体系用于 CO_2 /环氧化物共聚。自此，非金属催化剂体系引起了广泛关注，一系列非金属Lewis酸碱对被开发并应用于环氧化物和二氧化碳的共聚，大部分为商业化的化合物，其聚合结果的总结见表3。孟跃中课题组^[53,54]使用TEB/PPNCl的催化剂体系，在PDO(丙二醇)和BDO作为链转移剂条件下，得到了高碳酸酯(>90mol%)含量

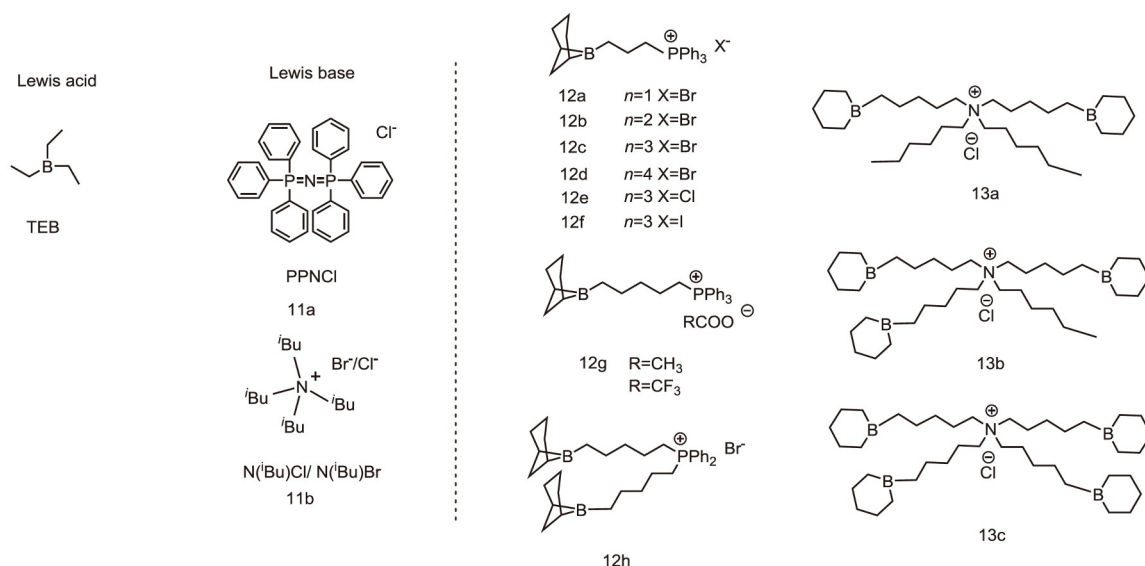


图 3 均相非金属催化剂的结构

Figure 3 Structure of homogeneous non-metal catalysts

表 2 均相金属催化剂合成二氧化碳基多元醇的聚合结果^{a)}

Table 2 Homogeneous catalysts for production of carbon dioxide-based polyols

催化剂 ^{b)}	单体	温度 (°C)	时间 (h)	压力 (MPa)	投料比CTA/Cat (mol/mol)	碳酸酯 (mol%)	分子量 (kg mol ⁻¹)	PDI	选择性 (%)	反应活性 (TON)	文献
3	PO	60~80	12~24	0.8~4.5	1000~2083	15~54	1.9~3.8	1.07~1.12	0.4~1.1 ^{c)}	48000~50000	[42]
4	PO	50~70	0.3~9	3	—	>99	1.0~11	1.11~1.77	66~82	—	[43]
5	PO	70	24	3	100~8000	16~43	0.58~2.5	1.00~1.11	92~99	250~340 ^{d)}	[44]
8	PO	75	1	2.5	200~600	>99	2.4~12.4	1.03~1.07	—	7300~15700	[46]
8	PO	70~75	1	3.5	300~600	>99	3.0~8.3	1.03~1.14	—	9000~16100	[47]
8	PO	70	1	3	400~600	>99	1.3~3.5	—	91~97	7400~13900	[48]
9d	CHO	80~100	3~18	0.1	10~30	>99	1.7~3.6	1.12~1.16	>99	350~360	[50]
9e	CHO	80	6	0.1	10	>99	6	1.14	>99	274	[51]
10	PO	50	3	2	50~250	>99	1.3~12	1.07~1.16	94~97	3700~6900	[52]

a) “—”, 表示没有该数据; b) 结构如图6所示; c) 环状碳酸酯的质量分数; d) 产率(g(polyol)/g(Al))

的PPC二元醇。二元醇的分子量与链引发剂的量成反比关系, 由于TEB对活泼质子化合物的耐受性较低, 需要远高于有机碱的比例(8~12 equiv.)才能高选择性地制备分子量低于2000的聚碳酸酯二元醇(图3, 11)。

2020年, 浙江大学的伍广朋课题组^[55,56]设计合成了系列既含有机硼又含有季铵盐的单组分双功能催化剂, 根据催化剂中硼的数目分为双核、三核和四核型双功能有机硼催化剂。由于这类催化剂既包含亲电的硼中心, 又包含亲核的氮中心, 对水、醇等含活泼氢的杂质具有很好的耐受性, 在不同的链转移剂下(乙二

醇、丙二醇、丙烯醇), 环氧化物自聚合产生的末端功能化的聚醚多元醇中展现出超高的活性^[57]。

最近, 冯晓双课题组^[58]使用类似的新型铵硼双功能有机催化剂(图3, 13)成功实现了低分子量聚碳酸酯二元醇的制备。由于B4催化剂具有四个硼中心, 即使在很低催化剂用量下(0.01mol%), 对各种环氧化物也显示出很高的活性, PCHC多元醇和PPC多元醇的产率高达18.2 kg/g催化剂和1.1 kg/g催化剂, 但是聚碳酸酯含量低。此外, 使用不同的链转移剂(季戊四醇乙氧基化合物(PEG₄OH)、羟基乙基丙烯酸酯(HEA)和丙炔醇

(PA))可以得到具有不同结构(例如星型、刷型)的聚碳酸酯多元醇,表明双功能催化剂对CTA具有高耐受性和广泛适用性。几乎同期,李志波团队^[59]将单组分磷硼烷双功能有机催化剂(图3, 12)成功应用于二氧化碳与环氧环己烷(CHO)共聚,通过改变水量和催化剂负载量,可以获得不同分子量(1.5~7.5 kg/mol)、低分散性(PDI<1.2)和碳酸酯含量(>99%)的PCHC二醇。上述均相非金属催化剂合成二氧化碳基多元醇的结果总结如表3。

综上,各类催化剂的优缺点总结如表S1。

2 二氧化碳基聚氨酯

由于二氧化碳基多元醇型得到的聚氨酯(CO₂-PU)具有出色的力学性能、简单的制备工艺和优异的耐水解性能,在热塑性聚氨酯弹性体、水性聚氨酯和二氧化碳基发泡材料等领域的应用受到了广泛关注。

2.1 二氧化碳基热塑性聚氨酯(CO₂-TPU)

CO₂-TPU的合成机理与传统聚氨酯相同(图4)^[60]。首先,通过多元醇、异氰酸酯和小分子醇作为扩链剂,可以得到聚氨基甲酸酯。常见的聚氨酯分为聚醚型和聚酯型。聚醚型聚氨酯的醚键内聚能较低,具有优良的低温柔顺性和耐水解性,但力学性能较差。聚酯型聚氨酯具有较强极性的酯键,通常具有良好的力学性能、耐油耐磨性,但其耐水解性和柔顺性相对较差。CO₂-TPU中的聚碳酸酯键兼具聚醚和聚酯的优点,不仅保持良好的力学性能,还具有优异的耐水解性、耐氧化

性、可加工性和良好的生物相容性。

2012年,王亦云等人^[61]以聚碳酸亚丙酯二元醇(Mn=2.5 kg/mol)作为软段,甲苯二异氰酸酯(TDI)和1, 4-丁二醇(BDO)作为硬段,通过两步法制备了TPU,并研究了硬段含量对材料结构与性能的影响。结果显示,随着硬段含量的增加,弹性体的力学性能显著提高,而热稳定性和耐水解性的变化不明显。

刘保华团队^[62]利用二氧化碳基二元醇(Mn=3.0 kg/mol)、BDO、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)等原料成功合成了二氧化碳基热塑性聚氨酯(TPU)。与聚醚型聚氨酯相比,该聚氨酯具有更好的拉伸强度和撕裂强度,并且比聚酯多元醇型聚氨酯具有更强的耐水解性。此外,随着异氰酸酯指数(R)的减小,其拉伸强度和撕裂强度先增加后减小。

孟跃中团队^[54]同样利用聚碳酸亚丙酯二元醇(Mn=1.0, 2.0 kg/mol,碳酸酯超过90%)作为软段、MDI和BDO为硬段,成功制备了PPCDL-PU(聚碳酸型聚氨酯)。与具有相同硬段含量的聚醚型聚氨酯相比,PPCDL-PUs具有更高的硬度、抗拉强度和断裂伸长率,说明二氧化碳和PO共聚得到的PPCDL在聚氨酯工业中具有广阔的应用前景。

Cyriac等人^[47]通过使用SalenCo(III)催化剂合成了分子量在1~3 kg/mol范围内的聚碳酸酯二元醇,然后原位加入异氰酸酯制备了TPU。通过改变CTA(二苯基膦酸Ph₂P(O)(OH),苯基膦酸PhP(O)(OH)₂,磷酸P(O)(OH)₃)和异氰酸酯的种类,可以在40~60℃的范围内调节TPU的玻璃化温度(T_g)。与常规塑料相比,含膦聚氨酯在烟

表 3 均相非金属催化剂合成二氧化碳基多元醇的聚合结果

Table 3 Homogeneous non-metal catalysts for production of carbon dioxide-based polyols

催化剂 ^{a)}	单体	温度(°C)	时间(h)	压力(MPa)	投料比CTA/Cat(mol/mol)	碳酸酯(mol%)	分子量(kg mol ⁻¹)	PDI	选择性(%)	反应活性(TON)	文献
11a	PO	40~60	24	0.5~2	30~160	86~97	1.2~3.8	1.0~1.2	1~15 ^{b)}	110~206	[53,54]
12h	CHO	80	1~2	1.5	2~10	94~99	1.5~7.5	1.12~1.22	94~99	18~114	[59]
13c	PO	50~70	12	1	20~200	45~65	1.6~6.9	1.04~1.18	92~99	4500~9700	[58]

a) 结构如图6所示; b) 环状碳酸酯的质量分数

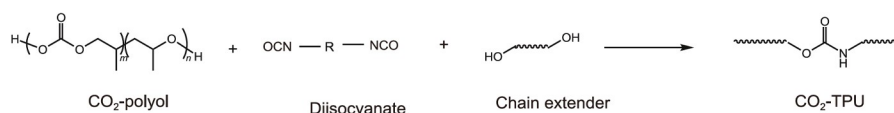


图 4 CO₂-TPU制备

Figure 4 Preparation of CO₂-PU

雾排放上明显较少, 展现出良好的阻燃性能。

2.2 二氧化碳基水性聚氨酯

水性聚氨酯(WPU)因其绿色环保、经济高效、低毒性等优点而越来越引起人们的关注。刘保华团队^[63]分别以PPC二元醇($M_n=3000$ g/mol)为软段、HMDI和BDO为硬段、2, 2-双羟基丁酸(DMBA)和2-[(2-氨基乙基)氨基]-乙磺酸单钠盐(AAS)为亲水基团供体, 合成了高固体含量的水性聚氨酯(WPU)。他们发现, 在相同的固体含量下, PPC-WPU比PPG-WPU或PTMG-WPU的颗粒更小, 颗粒分布更窄, 黏度更低。此外, PPC-WPU因为具有碳酸酯键和醚键结构, 具有较高的耐酸碱性。Xian等人^[64]继续以同样的PPC二元醇($M_n=3.0$ kg/mol)为原料, 通过预聚体法制备了一系列阴离子型PPC-异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)-WPU。随着双羟基甲基丙酸(DMPA)含量的增加(3.08wt%~5.03wt%), PPC-WPU乳化液的粒径逐渐减小, 黏度逐渐增加, 吸水率也增加。PPC-WPU的拉伸强度从18.02 MPa增加到28.57 MPa, 断裂伸长率从780.6%下降到643.9%。

除了水性阴离子聚氨酯, 带有正电荷的水性阳离子聚氨酯(CWPU)得到了研究学者的极大关注。与阴离子聚氨酯相比, 阳离子聚氨酯因为其分散性以及乳液稳定性差, 发展较为滞后, 所以选择合适的亲水扩链剂就显得尤为重要。Gong等人^[65]使用二氧化碳基多元醇($M_n=2.0$ kg/mol碳酸酯含量为36mol%~65mol%)合成CWPU, 并探究了亲水基团位分别在CWPU主链、侧链和端基3种情况下的乳化能力, 发现亲水基团在端基的乳化能力是最高的, 由此开发了端内乳化剂诱导的高效分散策略。他们仅使用0.1wt%的乳化剂3-二甲胺基-1, 2-丙二醇(DMAP)成功制备出分散稳定的 CO_2 -CWPU乳液。同时, 该乳液展示出出色的耐水解性能。

2.3 二氧化碳基发泡材料

二氧化碳基的聚氨酯可用于各种软质和硬质泡沫。Langanke等人^[66]用三元醇类的CTA合成了 CO_2 -polyol($M_n=3.0$ kg/mol, 聚碳酸酯含量10.5%), 然后与甲苯异氰酸酯反应, 得到聚氨酯软质泡沫。该产品的密度、拉伸强度和断裂伸长率与传统的石油基聚醚基聚氨酯软质泡沫相近, 表明 CO_2 基聚醚-聚碳酸酯多元醇在聚氨酯的应用中具有巨大潜力。

Lee等人^[67]利用DMC双金属氧化物催化剂, 将 CO_2

和PO聚合得到聚醚-聚碳酸酯二元醇(PEC, $M_n=1.3$ kg/mol, 聚碳酸酯含量20.2%), 然后与多异氰酸酯反应成功制备了刚性聚氨酯发泡材料(RPUFs)。RPUFs具有闭孔结构, 同时具备较高的抗压强度和相对较低的导热系数值, 表明了其作为隔热材料的潜力。他们发现, 随着碳酸酯含量的增加, 聚氨酯泡沫的断裂伸长率降低, 但强度增加, 这是由于相对于醚键, 碳酸酯键的刚性更大^[68]。在120°C下, PUF-24 PEC的挥发性有机化合物(VOC)最少, 仅为2.8 ppm, 展现了 CO_2 基PEC多元醇的聚氨酯泡沫作为绿色和低VOC产品的潜力。

3 总结与展望

本文总结了几十年来研究者在二氧化碳基多元醇及其聚氨酯方面的工作进展, 并梳理了不同催化剂合成二氧化碳基聚碳酸酯多元醇的反应条件和二氧化碳基多元醇合成聚氨酯应用。目前, 非均相催化剂中双金属氧化物已经应用于大规模生产二氧化碳基聚碳酸酯多元醇, 但大部分市面的二氧化碳基多元醇存在碳酸酯链段含量较低、合成过程副产物环状碳酸酯较多的问题。非金属催化体系在提高催化效率、减少催化剂用量、调控产物结构、降低催化剂残留物毒性等方面展现出独特的优势。因此, 开发稳定的、价格低廉的非金属催化体系最具工业化前景。

二氧化碳基多元醇的工业化和大规模应用不仅对发展低碳化学、绿色化学起到良好的示范作用, 同时制备的生物可降解塑料的聚氨酯等产品也带来了重要的商业效益^[69-71]。但目前仍存在商品化二氧化碳基多元醇产品单一(主要是PPC二元醇)等问题。为了丰富二氧化碳基聚碳酸酯多元醇的种类, 促进其在聚氨酯工业的应用, 今后还需在以下几个方面展开研究: (1) 开发新型均相非金属质子耐受型催化剂, 进一步提高催化效率和选择性, 降低成本。(2) 扩展链转移剂(质子交换剂)的种类。利用含有特殊官能团, 如碳碳双键、碳碳三键、卤素以及多羟基的质子交换剂, 如丙三醇、季戊四醇、蔗糖等, 制备具有特殊功能的二氧化碳基多元醇, 从而拓展其在新型功能化聚氨酯领域的应用。(3) 扩展环氧单体种类, 通过改变环氧单体种类而调节聚碳酸酯多元醇的玻璃化转变温度、相同分子量下的黏度以及功能性, 以满足其在各个聚氨酯工业的应用要求。(4) 开发二氧化碳基聚氨酯在弹性体、涂料、黏结剂、密封剂方面的应用。

参考文献

- 1 Grignard B, Gennen S, Jérôme C, et al. Advances in the use of CO₂ as a renewable feedstock for the synthesis of polymers. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 4466–4514
- 2 Cao H, Liu S, Wang X. Environmentally benign metal catalyst for the ring-opening copolymerization of epoxide and CO₂: State-of-the-art, opportunities, and challenges. *Green Chem Eng*, 2022, 3: 111–124
- 3 Li Y, Zhang Y Y, Hu L F, et al. Carbon dioxide-based copolymers with various architectures. *Prog Polym Sci*, 2018, 82: 120–157
- 4 Klaus S, Lehenmeier M W, Anderson C E, et al. Recent advances in CO₂/epoxide copolymerization—New strategies and cooperative mechanisms. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 1460–1479
- 5 Yadav N, Seidi F, Crespy D, et al. Polymers based on cyclic carbonates as *Trait d'Union* between polymer chemistry and sustainable CO₂ utilization. *ChemSusChem*, 2019, 12: 724–754
- 6 Darensbourg D J, Moncada A I. Tuning the selectivity of the oxetane and CO₂ coupling process catalyzed by (Salen)CrCl/*n*-Bu₄NX: Cyclic carbonate formation vs aliphatic polycarbonate production. *Macromolecules*, 2010, 43: 5996–6003
- 7 Alves M, Grignard B, Boyaval A, et al. Organocatalytic coupling of CO₂ with oxetane. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1128–1138
- 8 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide. *J Polym Sci B Polym Lett*, 1969, 7: 287–292
- 9 Liang J, Ye S, Wang S, et al. Biodegradable copolymers from CO₂, epoxides, and anhydrides catalyzed by organoborane/tertiary amine pairs: High selectivity and productivity. *Macromolecules*, 2022, 55: 6120–6130
- 10 Rauch M, Strater Z, Parkin G. Selective conversion of carbon dioxide to formaldehyde via a bis(silyl)acetal: Incorporation of isotopically labeled C₁ moieties derived from carbon dioxide into organic molecules. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17754–17762
- 11 Chu B, Zhang H, Hu L, et al. Altering chain flexibility of aliphatic polyesters for yellow-green clusteroluminescence in 38% quantum yield. *Angew Chem*, 2022, 134: e202114117
- 12 Lu X B, Shi L, Wang Y M, et al. Design of highly active binary catalyst systems for CO₂/epoxide copolymerization: Polymer selectivity, enantioselectivity, and stereochemistry control. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1664–1674
- 13 Xu Y, Lin L, Xiao M, et al. Synthesis and properties of CO₂-based plastics: Environmentally-friendly, energy-saving and biomedical polymeric materials. *Prog Polym Sci*, 2018, 80: 163–182
- 14 Ye S, Wang S, Lin L, et al. CO₂ derived biodegradable polycarbonates: Synthesis, modification and applications. *Adv Ind Eng Polym Res*, 2019, 2: 143–160
- 15 Liang J, Ye S, Wang S, et al. Design and structure of catalysts: Syntheses of carbon dioxide-based copolymers with cyclic anhydrides and/or cyclic esters. *Polym J*, 2021, 53: 3–27
- 16 Wang J, Zhang H, Miao Y, et al. Waterborne polyurethanes from CO₂ based polyols with comprehensive hydrolysis/oxidation resistance. *Green Chem*, 2016, 18: 524–530
- 17 von der Assen N, Bardow A. Life cycle assessment of polyols for polyurethane production using CO₂ as feedstock: Insights from an industrial case study. *Green Chem*, 2014, 16: 3272–3280
- 18 Yin X, Luo Y. Green fluorescent waterborne polyurethane polyols. *Colloid Polym Sci*, 2021, 299: 845–853
- 19 Liu B H, Ba W. Copolymerization of CO₂ and propylene oxide to synthesize polypropylene carbonate polyols (in Chinese). *J Nanjing Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 2007, 29: 33–36 [刘保华, 巴伟. CO₂/环氧丙烷共聚合成聚碳酸亚丙酯多元醇. 南京工业大学学报(自然科学版), 2007, 29: 33–36]
- 20 Qin Y S. Green synthesis of polycarbonate materials from CO₂/bio-based epoxy compounds by copolymerization (in Chinese). *J Funct Polym*, 2019, 32: 558–566 [秦玉升. CO₂/生物基环氧化物共聚制备绿色聚碳酸酯材料. 功能高分子学报, 2019, 32: 558–566]
- 21 Kember M R, Buchard A, Williams C K. Catalysts for CO₂/epoxide copolymerisation. *Chem Commun*, 2011, 47: 141–163
- 22 Kuran W, Listoś T. Initiation and propagation reactions in the copolymerization of epoxide with carbon dioxide by catalysts based on diethylzinc and polyhydric phenol. *Macro Chem Phys*, 1994, 195: 977–984
- 23 Luo W, Qin J, Xiao M, et al. Synthesis of aliphatic carbonate macrodiols and their application as sustainable feedstock for polyurethane. *ACS Omega*, 2017, 2: 3205–3213
- 24 Zhang D, Boopathi S K, Hadjichristidis N, et al. Metal-free alternating copolymerization of CO₂ with epoxides: Fulfilling “Green” synthesis and activity. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 11117–11120
- 25 Patil N G, Boopathi S K, Alagi P, et al. Carboxylate salts as ideal initiators for the metal-free copolymerization of CO₂ with epoxides: Synthesis of well-defined polycarbonates diols and polyols. *Macromolecules*, 2019, 52: 2431–2438
- 26 Patil N, Bhoopathi S, Chidara V, et al. Recycling a borate complex borate complex for synthesis of polycarbonate polyols: Towards an environmentally friendly and cost-effective process. *ChemSusChem*, 2020, 13: 5080–5087
- 27 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
- 28 Chen L B, Huang B. Preparation of aliphatic polycarbonate diols (in Chinese). PRC Patent, CN1060299A, 1992-04-15 [陈立班, 黄斌. 脂肪族聚碳酸酯二醇的制备. 中国专利, CN1060299A, 1992-04-15]
- 29 Gao Y, Gu L, Qin Y, et al. Dicarboxylic acid promoted immortal copolymerization for controllable synthesis of low-molecular weight oligo (carbonate-ether) diols with tunable carbonate unit content. [J Polym Sci Polym Chem](#), 2012, 50: 5177–5184
- 30 Kim J S, Kim H, Ree M. Hydrothermal synthesis of single-crystalline zinc glutarate and its structural determination. [Chem Mater](#), 2004, 16: 2981–2983
- 31 Tang L, Xiao M, Xu Y, et al. Zinc adipate/tertiary amine catalytic system: Efficient synthesis of high molecular weight poly(propylene carbonate). [J Polym Res](#), 2013, 20: 190
- 32 Wang J T, Shu D, Xiao M, et al. Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide using zinc adipate as catalyst. [J Appl Polym Sci](#), 2006, 99: 200–206
- 33 Yang Y, Lee J D, Seo Y H, et al. Surface activated zinc-glutarate for the copolymerization of CO₂ and epoxides. [Dalton Trans](#), 2022, 51: 16620–16627
- 34 Marbach J, Höfer T, Bornholdt N, et al. Catalytic chain transfer copolymerization of propylene oxide and CO₂ using zinc glutarate catalyst. [ChemistryOpen](#), 2019, 8: 828–839
- 35 Gürtler C, Grassler S, Wolf A. Process for the production of polyether polyols. US Patent, CA2859238 A1, 2013-08-15
- 36 Chen S, Hua Z, Fang Z, et al. Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with highly effective zinc hexacyanocobaltate(III)-based coordination catalyst. [Polymer](#), 2004, 45: 6519–6524
- 37 Gao Y, Qin Y, Zhao X, et al. Selective synthesis of oligo(carbonate-ether) diols from copolymerization of CO₂ and propylene oxide under zinc-cobalt double metal cyanide complex. [J Polym Res](#), 2012, 19: 9878
- 38 Liu S, Qin Y, Qiao L, et al. Cheap and fast: Oxalic acid initiated CO₂-based polyols synthesized by a novel preactivation approach. [Polym Chem](#), 2016, 7: 146–152
- 39 Liu S, Qin Y, Chen X, et al. One-pot controllable synthesis of oligo(carbonate-ether) triol using a Zn-Co-DMC catalyst: The special role of trimesic acid as an initiation-transfer agent. [Polym Chem](#), 2014, 5: 6171–6179
- 40 Liu S, Miao Y, Qiao L, et al. Controllable synthesis of a narrow polydispersity CO₂-based oligo(carbonate-ether) tetraol. [Polym Chem](#), 2015, 6: 7580–7585
- 41 Varghese J K, Park D S, Jeon J Y, et al. Double metal cyanide catalyst prepared using H₃ Co(CN)₆ for high carbonate fraction and molecular weight control in carbon dioxide/propylene oxide copolymerization. [J Polym Sci Part A-Polym Chem](#), 2013, 51: 4811–4818
- 42 Cao H, Gong R N, Zhou Z Z, et al. Precision synthesis of functionalized CO₂-based polyols (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2021, 52: 1006–1014 [曹瀚, 巩如楠, 周振震, 等. 功能化二氧化碳基多元醇的精准合成. *高分子学报*, 2021, 52: 1006–1014]
- 43 Wang E, Liu S, Cao H, et al. Chain-transfer-catalyst: Strategy for construction of site-specific functional CO₂-based polycarbonates. [Sci China Chem](#), 2022, 65: 162–169
- 44 Kuang Q, Zhang R, Zhou Z, et al. A supported catalyst that enables the synthesis of colorless CO₂-polyols with ultra-low molecular weight. [Angew Chem Int Ed](#), 2023, 62: e202305186
- 45 Allen S D, Coates G W, Cherian A E, et al. Polycarbonate polyol compositions and methods. Jpn Patent, JP20150514230, 2015-06-22
- 46 Cyriac A, Lee S H, Varghese J K, et al. Immortal CO₂/propylene oxide copolymerization: Precise control of molecular weight and architecture of various block copolymers. [Macromolecules](#), 2010, 43: 7398–7401
- 47 Cyriac A, Lee S H, Varghese J K, et al. Preparation of flame-retarding poly(propylene carbonate). [Green Chem](#), 2011, 13: 3469
- 48 Lee S H, Cyriac A, Jeon J Y, et al. Preparation of thermoplastic polyurethanes using *in situ* generated poly(propylene carbonate)-diols. [Polym Chem](#), 2012, 3: 1215
- 49 Jutz F, Buchard A, Kember M R, et al. Mechanistic investigation and reaction kinetics of the low-pressure copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide catalyzed by a dizinc complex. [J Am Chem Soc](#), 2011, 133: 17395–17405
- 50 Kember M R, Williams C K. Efficient magnesium catalysts for the copolymerization of epoxides and CO₂; using water to synthesize polycarbonate polyols. [J Am Chem Soc](#), 2012, 134: 15676–15679
- 51 Trott G, Garden J A, Williams C K. Heterodinuclear zinc and magnesium catalysts for epoxide/CO₂ ring opening copolymerizations. [Chem Sci](#), 2019, 10: 4618–4627
- 52 Deacy A C, Moreby E, Phanopoulos A, et al. Co(III)/alkali-metal(I) heterodinuclear catalysts for the ring-opening copolymerization of CO₂ and propylene oxide. [J Am Chem Soc](#), 2020, 142: 19150–19160
- 53 Alferov K, Wang S, Han D, et al. 2D NMR study on chemical structure of the co-oligomers from carbon dioxide/propylene oxide/diol synthesized by a metal-free catalyst. [Polym Testing](#), 2022, 107: 107485
- 54 Huang X, Alferov K, Zhao T, et al. Facile and direct synthesis of oligocarbonate diols from carbon dioxide and their application as sustainable

- feedstock for polyurethane. *J CO₂ Util*, 2023, 75: 102571
- 55 Yang G W, Zhang Y Y, Xie R, et al. Scalable bifunctional organoboron catalysts for copolymerization of CO₂ and epoxides with unprecedented efficiency. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 12245–12255
- 56 Yang G W, Xu C K, Xie R, et al. Pinwheel-shaped tetranuclear organoboron catalysts for perfectly alternating copolymerization of CO₂ and epichlorohydrin. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 3455–3465
- 57 Qi H, Xie R, Yang G W, et al. Rational optimization of bifunctional organoboron catalysts for versatile polyethers via ring-opening polymerization of epoxides. *Macromolecules*, 2022, 55: 9081–9090
- 58 Chen C, Gnanou Y, Feng X. Ultra-productive upcycling CO₂ into polycarbonate polyols via borinane-based bifunctional organocatalysts. *Macromolecules*, 2023, 56: 892–898
- 59 Wang X W, Hui J W, Li Y T, et al. Facile synthesis of polycarbonate diol via copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide catalysed by a combination of one-component phosphonium borane lewis pair and water. *Chin J Polym Sci*, 2023, 41: 735–744
- 60 Wu P, Cheng H, Wang Y, et al. New kind of thermoplastic polyurea elastomers synthesized from CO₂ and with self-healing properties. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 12677–12685
- 61 Wang Y Y, Pang S J, Xu N, et al. Synthesis and properties research of biodegradable thermoplastic polyurethane elastomer (in Chinese). *Appl Eng Plast*, 2012, 40: 4 [王亦云, 庞素娟, 徐鼎, 等. 可生物降解热塑性聚氨酯弹性体的合成与性能研究. *工程塑料应用*, 2012, 40: 4]
- 62 Chen W, Zhang J, Liu B. Synthesis and properties of poly(propylene carbonate)polyurethane elastomer. *Polym Mater Sci Eng*, 2014, 30: 1–5
- 63 Ma L, Song L, Wang H, et al. Synthesis and characterization of poly(propylene carbonate) glycol-based waterborne polyurethane with a high solid content. *Prog Org Coat*, 2018, 122: 38–44
- 64 Xian W, Yuan J, Xie Z, et al. Synthesis and properties of CO₂ copolymer-based waterborne polyurethane with high solid content. *J Polym Res*, 2021, 28: 254
- 65 Gong R, Cao H, Zhang H, et al. Terminal hydrophilicity-induced dispersion of cationic waterborne polyurethane from CO₂-based polyol. *Macromolecules*, 2020, 53: 6322–6330
- 66 Langanke J, Wolf A, Hofmann J, et al. Carbon dioxide (CO₂) as sustainable feedstock for polyurethane production. *Green Chem*, 2014, 16: 1865–1870
- 67 Lee D H, Ha J H, Kim I, et al. Carbon dioxide based poly(ether carbonate) polyol in bi-polyol mixtures for rigid polyurethane foams. *J Polym Environ*, 2020, 28: 1160–1168
- 68 Jang J H, Ha J H, Kim I, et al. Facile room-temperature preparation of flexible polyurethane foams from carbon dioxide based poly(ether carbonate) polyols with a reduced generation of acetaldehyde. *ACS Omega*, 2019, 4: 7944–7952
- 69 Meng M, Wang S, Xiao M, et al. Recent progress in modification and preparations of the promising biodegradable plastics: Polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Sustain Polym Energy*, 2023, 1: 1–43
- 70 Liang J, Ye S, Wang W, et al. Performance tailorable terpolymers synthesized from carbon dioxide, phthalic anhydride and propylene oxide using Lewis acid-base dual catalysts. *J CO₂ Util*, 2021, 49: 101558
- 71 Ye S, Xiang X, Wang S, et al. Nonisocyanate CO₂-based poly(ester-co-urethane)s with tunable performances: A potential alternative to improve the biodegradability of PBAT. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 1923–1932

补充材料

图S1 常见链转移剂的结构

图S2 典型的非均相催化剂结构

表S1 均相和非均相催化剂的优缺点

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “二氧化碳基聚碳酸酯多元醇及聚氨酯的合成与应用”

Synthesis and application of CO₂-based polycarbonate polyols and their polyurethanes

Xin Huang, Tingting Zhao, Min Xiao, Shuanjin Wang, Dongmei Han,
Sheng Huang & Yuezhong Meng*

Key Laboratory of Low-carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province, School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

* Corresponding author, E-mail: mengyzh@mail.sysu.edu.cn

The copolymerization of carbon dioxide and epoxides is utilized to synthesize carbon dioxide-based polycarbonate polyols, which are used to prepare carbon dioxide-based polyurethane materials. This approach is becoming an integral part of green polymer chemistry. It is also at the forefront of the national carbon neutrality strategy. This review primarily focuses on the synthesis methods of carbon dioxide-based polycarbonate polyols in recent years. Emphasis is placed on the research progress of immortal polymerization of carbon dioxide and epoxides in the presence of chain transfer agents, which is further classified and reviewed based on heterogeneous catalysts, homogeneous metal catalysts, and homogeneous non-metallic catalysts. Furthermore, the extensive applications of carbon dioxide-based polyols in environmentally friendly polyurethanes and other fields are discussed, and the future development trends are predicted. Carbon dioxide-based (CO₂-based) copolymers as environmentally friendly materials are highly promising due to their excellent biodegradability. These copolymers effectively utilize carbon dioxide gas, which is abundant, non-toxic, and cost-effective, as one of their raw materials. Given that CO₂ is emitted as a waste gas in numerous economic activities, leading to global warming, the chemical fixation of CO₂ presents a compelling and effective approach to alleviating environmental and energy pressures. The direct utilization of CO₂ in the production of degradable low molecular weight polycarbonate polyols or oligo(carbonate-ether) polyols via epoxides/CO₂ copolymerization has attracted much attention to both academic researches and industrial productions over the past decades due to the following advantages: First, there is no toxic phosgene generated, so it is totally eco-friendly; second, CO₂ is one of the main and renewable materials to reduce dependence on petroleum resources; third, CO₂ as feedstocks is abundant, and inexpensive, which cuts down the cost of produced polyurethane (PU). Regarding the current research situation, the main issues in the copolymerization reaction of carbon dioxide and epoxides are low catalytic efficiency, high catalyst cost, harsh reaction conditions, low copolymer yield, and complex catalyst separation. We have summarized the new catalytic system of copolymers of carbon dioxide and epoxides, and discussed the advantages and disadvantages of various catalytic systems including dimetallic cyanide catalysts, metallic Salen catalysts, metalloporphyrin catalysts and new organic catalysts, which have important application values for the resource utilization of carbon dioxide. Metal-containing catalysts are the earliest catalytic systems used for the synthesis of high molecular polycarbonate from CO₂, and hence are also firstly employed for the synthesis of poly(propylene carbonate) diols from CO₂ and epoxides. The copolymerization of carbon dioxide and epoxides is utilized to synthesize poly(propylene carbonate) diols, which are used to prepare carbon dioxide-based polyurethane materials. Polyurethane is an indispensable polymeric material in our daily lives. PUs prepared by poly(propylene carbonate) diols, which are called as poly(carbonate urethane)s (PCUs) possess many advantages such as excellent mechanical properties, hydrolysis resistance, abrasive resistance, oil and chemical resistance and excellent biocompatibility compared with normal polyurethanes synthesized from the conventional polyether and polyester diols. Therefore, the synthesis of poly(propylene carbonate) diols as feedstocks for poly(carbonate urethane)s has attracted more and more attention in recent years. Furthermore, the extensive applications of carbon dioxide-based polyols in environmentally friendly polyurethanes and other fields are discussed, and the future development trends are predicted.

carbon dioxide, epoxides, catalyst, polycarbonate polyols, polyurethane

doi: [10.1360/TB-2023-1089](https://doi.org/10.1360/TB-2023-1089)