二氧化碳共聚物的序列结构控制及其结构与性能的关系

梁嘉欣[†], 叶淑娴[†], 王拴紧, 肖敏, 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 510275

[†] 同等贡献

^{*} 联系人, E-mail: mengyzz@mail.sysu.edu.cn

2020-05-14 收稿, 2020-07-27 修回, 2020-08-13 接受, 2020-08-13 网络版发表

国家自然科学基金(21376276)资助

摘要 在二氧化碳基共聚物中, 二氧化碳与环氧化物共聚得到的聚碳酸酯材料研究最为广泛. 近几年不断升级的禁塑令迫切要求开发与应用生物可降解塑料, 二氧化碳基聚碳酸酯材料由于其良好的生物降解性能而备受关注, 但其热性能和力学性能尚未满足应用的需求. 在此基础上, 本文主要关注通过调控二氧化碳基聚碳酸酯的结构, 包括调控聚碳酸酯的立体构型或引入第三单体如环氧化物、酸酐或者内酯进行共聚, 来改变聚合物的性能. 本文总结了二氧化碳共聚物的构型序列结构调控方法, 通过典型示例介绍了不同聚碳酸酯的立构规整性的控制及其对热性能的影响. 此外, 还讨论了三元共聚物的合成方法以及不同序列结构如无规、嵌段、多嵌段以及交联结构对性能的影响, 特别是聚合物的热性能、力学性能和降解性能. 最后, 对二氧化碳基共聚物的发展方向进行了展望.

关键词 二氧化碳, 序列结构, 聚碳酸酯, 酸酐, 二氧化碳共聚物, 生物降解塑料

随着大量化石能源被开发利用, 大气中二氧化碳(CO₂)的浓度逐年升高, 造成严重的温室效应. 据统计, 2018年全球与能源有关的CO₂排放量增长了1.7%, 达到33.1 Gt的历史新高. CO₂是储量丰富、廉价、低毒的碳源, 对其资源化利用有极大的潜力和重要的意义. 但是, 二氧化碳分子结构中的双键非常稳定, 只有在合适的催化条件下才可以打开双键进行聚合反应. 1969年, 日本京都大学的井上祥平(Inoue Shohei)团队^[1]采用CO₂与环氧丙烷(PO)交替共聚的方式, 率先实现二氧化碳基聚碳酸酯材料的合成. 聚碳酸酯具有优异的生物降解性, 跟传统高分子材料相比具有显著的环境优势. 此后, CO₂和环氧化物共聚得到聚碳酸酯的反应得到广泛而深入的研究^[2], 大量均相和非均相的金属催化剂被开发用于催化此类反应, 使用不同环氧化物时能得到结构和性能多样的聚碳酸酯. 虽然金属催化剂具有极高

的催化活性, 但金属的残留限制聚碳酸酯在医用和食品领域的应用. 2016年, 冯小双课题组^[3]利用非金属催化体系“三乙基硼(TEB)/季铵盐”催化CO₂和环氧化物的共聚, 避免了金属的残留, 是一次重大突破.

CO₂和环氧化物共聚的催化体系已经发展得比较成熟, 且催化机理也已经研究得较为透彻, 这便为二氧化碳共聚物结构的拓宽和性能的调节提供了保障^[4]. 聚碳酸酯是最典型的二氧化碳共聚物, 其中CO₂和PO的共聚产物聚碳酸丙酯(PPC)已经商业化. 无定型PPC是一种阻隔性高、可降解性能较好以及柔韧性好的高分子材料, 但由于其玻璃化转变温度较低(T_g , 35~42°C)、热稳定性不高以及拉伸强度较低等因素的影响, 它的实际应用受到了一定的限制^[5]. 本文首先关注聚碳酸酯的立体结构, 例如通过选择手性PO和设计合适的催化剂, 能得到接近100%全同立体化学结构的

引用格式: 梁嘉欣, 叶淑娴, 王拴紧, 等. 二氧化碳共聚物的序列结构控制及其结构与性能的关系. 科学通报, 2021, 66: 798–815

Liang J X, Ye S X, Wang S J, et al. Sequence structure control of CO₂-based copolymer and the relationship between structure and properties (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 798–815, doi: 10.1360/TB-2020-0583

PPC, 使其 T_g 较无规聚合物高 $10\sim 12^\circ\text{C}$ ^[6]. 由此可见, 聚合物的立体构型对性能的影响较大. 此外, 介绍三元共聚物的结构和性能, 如通过引入第三单体如环氧化物、酸酐和内酯以控制聚合物的链段组成也能改变其性能. 本文从聚碳酸酯的立体结构、 CO_2 /环氧化物与第三单体如不同的环氧化物、酸酐和内酯进行三元共聚两个角度总结了二氧化碳共聚物的结构调控方法, 并梳理了结构与性能的关系, 最后对二氧化碳基共聚物的发展方向进行评述.

1 立构规整性聚碳酸酯

CO_2 和不同的环氧化物共聚能得到结构丰富的聚碳酸酯材料, 通常情况下, 得到聚碳酸酯是一种典型的无规聚合物^[7]. CO_2 和端位环氧化物共聚所得聚合物的 T_g 较低, 如PPC树脂的 T_g 与室温相差不大, 在长时间的储存和运输中, 粒状PPC容易黏结成块, 不利于后续加工. 所以通过催化剂的设计合成立构规整的PPC以提高其 T_g 具有十分重要的意义. 而 CO_2 和环状环氧化物共聚所得聚合物的 T_g 虽然较高, 但由于价格和实用性方面的限制, 其作为可降解塑料方面的应用价值没有PPC高, 但研究其规整性和结晶性具有深远的学术价值. 全同立构的聚碳酸酯除了可以单独作为材料外, 还能通过构型相反的分子自组装得到结晶性的立体复合物, 不仅丰富了结晶性碳酸酯材料的种类, 还能提高了材

料的热力学性能.

1.1 CO_2 /端位环氧化物

二氧化碳和端位环氧化物开环聚合得到聚碳酸酯时既存在产物的选择性, 如产生环状碳酸酯和聚醚链段, 也存在区域和立体化学问题^[8]. 如图1所示, 此反应的区域选择性体现在当环氧化物的开环位置不同时, 碳酸酯单元的链接方式有3种: 头-尾、头-头和尾-尾连接. 此外, 得到的聚合物有3种不同的立体化学构型: 无规、间同和全同立构. 吕小兵课题组^[8,9]在调控聚碳酸酯的区域选择性和立构规整性上作出了突出贡献. SalenCr(III)X^[10,11]和SalenCo(III)X^[6,12-16]配合物被用于二氧化碳和环氧丙烷的立体选择性共聚. 在合成PPC中, 用手性SalenCo(III)X配合物1(图2)催化得到的产物醚含量极少(低于1%)且区域选择性很高: 头-尾相连的聚碳酸酯单元高于95%^[12]. 往SalenCo(III)X配合物上引入大位阻基团得到立构规整性催化剂2和3(图2), 进一步提高头-尾相连的聚碳酸酯单元至99%^[6,15], 其中选用手性PO与 CO_2 进行共聚得到接近100%全同立构的PPC, 其 T_g 达到 47°C , 较无规PPC高 $10\sim 12^\circ\text{C}$ ^[6].

具有吸电子取代基的端位环氧化物也能与二氧化碳进行立体选择性共聚, 如氧化苯乙烯^[17]、环氧氯丙烷^[18]和苯基缩水甘油醚^[19]. 氧化苯乙烯与二氧化碳共聚所得产物的聚碳酸酯单元达到99%^[20,21], 但即使采用

图1 聚碳酸酯的区域和立体化学构型

Figure 1 Regio- and stereo-chemistry configurations of polycarbonates

图2 用于二氧化碳和环氧化物共聚的SalenCo(III)X催化剂
Figure 2 SalenCo(III)X complex used for the CO₂/epoxides copolymerization

不对称(*S,S,S*)-SalenCo(III)X配合物做催化剂也很难得到立体选择性共聚物^[22], 因为次甲基C—O键的断裂导致次甲基碳的立体构型发生变化. 直到2017年, 通过采用多手性SalenCo(III)X络合物做催化体系催化亚甲基C—O键的断裂, 合成了半结晶聚碳酸酯, 其全同立构规整度为98%, 熔点为137°C, 玻璃化转变温度为101°C^[17]. 环氧氯丙烷和二氧化碳交替共聚得到碳酸酯含量高于99%的共聚物^[23], 进一步使用双功能(*S,S*)-SalenCo(III)X催化剂催化(*R*)-环氧氯丙烷和二氧化碳共聚反应, 得到97%全同立构的半结晶聚碳酸酯^[18]. 差式扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)结果表明此聚合物在108°C出现明显的结晶熔融吸收峰, 且在42°C有一个玻璃化转变温度(比相应的无规聚合物高12°C). 力学性能测试表明, 该结晶共聚物的屈服强度和拉伸强度分别是其非晶态对应物的10倍和30倍. 苯基缩水甘油醚和二氧化碳交替共聚得到立构规整的聚碳酸酯, 具有>99%的头-尾相连结构和>99%全同立构, 熔点为75°C. 端位环氧化物和二氧化碳共聚得到的立构规整性聚碳酸酯大多是无定型材料, 即使得到少许结晶聚合物, 也存在结晶度和熔点偏低等问题.

1.2 CO₂/环状环氧化物

环状环氧化物刚性大, 与CO₂的共聚物通常具有比较高的 T_g . 为了进一步改善其性能, 以期与某些商用工程塑料的性能相匹配, 许多研究投入到调整它们的立构规整度上. 其中, 环氧环己烷(CHO)和二氧化碳的立

体选择性共聚是研究最广泛的, 目前主要采用手性的Zn(II)^[24~28]、Co(III)^[29~32]和Al(III)^[33]配合物做催化剂. 吕小兵课题组^[30]发现具有不对称结构的催化剂有利于合成立构规整的聚碳酸环己烯酯(PCHC), 改变催化剂的不对称结构能调节产物中的对映体选择性. 高度等规立构的PCHC具有半结晶结构, 其熔点受聚合物链的对映体选择性的影响很大. 例如, 在DSC曲线上, 相对低全同度(92%)的PCHC能在122°C处观测到玻璃化转变温度, 又在207°C处观察到熔点; 而高全同度(98%)PCHC在216°C出现非常明显的熔融吸收峰, 却难以在120°C左右观察到玻璃化转变温度. 进一步发现, 高分子量($M_n = 3.56 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$)的全同PCHC(98%全同度)的熔点高达272.4°C^[31]. 一般来说, 对于内消旋环氧化物的去对称开环反应, 单核金属催化剂的活性比双金属配合物的低, 如简单联苯桥连的双核钴(III)配合物4(图2)对不对称共聚具有非常高的活性和对映选择性^[30,31,34]. 在这些全同结构聚碳酸酯中, 除PCHC外, 3,4-环氧四氢呋喃^[35]、3,5-二氧杂环氧烷烃类衍生物(如4,4-二甲基-3,5,8-三氧杂-双环[5.1.0]-辛烷)^[34]分别与二氧化碳共聚得到的聚碳酸酯也具有比较好的结晶性能, 熔点在180~270°C.

1.3 立体复合物

实验发现, 全同结构的聚碳酸酯只有少数能结晶, 多数是不能结晶的. 2012年, 吕小兵课题组^[36]首次发现结晶的二氧化碳基聚碳酸立体复合物, 即全同度为98%

的(*S*)-PCHC和(*R*)-PCHC立体复合物(1:1, 质量比)拥有全新的结晶形态, 且熔点提高到227°C, 比单个对应异构体的熔点高11°C. 进一步实验发现, 构型相反的全同结构聚碳酸酯等质量混合, 均容易形成紧密堆积结构的立体复合物^[37,38]. 如: 全同结构的CO₂/3,4-环氧四氢呋喃交替共聚物(PCOPC)的熔点为271°C, 而其(*R*)-PCOPC和(*S*)-PCOPC组成的立体复合物的熔点高达300°C; 全同结构的CO₂/4,4-二甲基-3,5,8-三氧杂-双环[5.1.0]-辛烷(PCXC)的熔点为242°C, 其立体复合物由广角X射线衍射谱图证明是结晶的, 但DSC曲线上测不到熔融吸收峰, 因为它的熔点高于分解温度. 同时, 全同度超过99%的聚碳酸环戊烯酯(PCPC)和聚碳酸2,3-丁烯酯(PCBC)均为无定型聚合物, 但对应的立体复合物是典型的半结晶性材料, 熔点分别为199和177°C. 有趣的是, 不同结构和不同构型的无定型全同聚碳酸酯经过简单的自组装, 也可以形成高结晶性的聚碳酸酯立体复合物^[39]. 以上结晶立体复合物需要通过混合具有相反构型的对映聚合物来制备, 而合成单一构型的聚合物需要使用昂贵的手性催化剂. 但利用外消旋双核钴催化剂, 就能实现了二氧化碳与内消旋环氧化物的立构规整性交替共聚反应, 一步法获得高结晶性的二氧化碳基聚碳酸酯^[39].

2 CO₂/不同环氧化物共聚

无定型材料的璃化转变温度关系到材料的应用范围, 而研究最广泛的二氧化碳共聚物PPC的 T_g 较低, PCHC的 T_g 较高, 但该材料较脆的特性限制其使用. 因此, 需要通过与其他环氧化物单体共聚调节聚碳酸酯的性能.

2.1 无规/梯度结构

最早的不同环氧化物与CO₂共聚的体系是CHO/PO/CO₂, 催化体系是稀土催化体系, 但催化活性不高. 另一方面, 由于CO₂/CHO和CO₂/PO的反应活性相差较大, CHO/PO/CO₂三元共聚产物(PCHC)的组成和连接方式都很难控制^[10,29,40,41]. 2010年, 吕小兵课题组^[42]将高活性的双功能SalenCo(III)X催化剂用于合成CHO/PO/CO₂三元共聚物, 发现当CHO和PO的摩尔投料比相等时, 产物里PCHC和PPC的含量均很接近, 由于CHO具有相对较高的碱性和配位能力, 抑制了配位聚合过程中PO的反应性, 从而导致在反应过程中CHO和PO的反应活性相似. 除了CHO/PO/CO₂三元共聚, 其他环氧

化物如环氧乙烷(EO)、环氧苯乙烷(SO)、烯丙基缩水甘油醚(AGE)、环氧丁烯(VIO)、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷(VCHO)等也能在SalenCo(III)X配合物的催化下与CHO或PO共聚, 但其在聚碳酸酯中的含量总是少于投料比^[42-46]. 铬配合物也能高效催化不同环氧化物/CO₂共聚^[47], 包括来源于生物基的氧化蒎烯^[48], 但钴和铬配合物具有毒性, 需要寻找无毒的、高效的催化剂用于二氧化碳共聚物的合成. Rieger课题组^[49]报道了均相BDI-Zn配合物用于CHO/PO/CO₂和氧化柠檬烯(LO)/PO/CO₂三元共聚物的合成, 避免了有毒的钴和铬配合物的使用, 但聚合物中PPC的含量低于投料比.

2.2 嵌段结构

目前报道的催化体系均不能实现一步一锅法制备嵌段聚碳酸酯, 通常要采用连续投料的方式合成相应的嵌段聚碳酸酯, 该策略需要使第一个单体完全转化或者移去第一个单体, 再加入第二单体. 2006年, Nozaki课题组^[50]利用含有哌啶臂的SalenCo(III)X配合物用于CO₂/PO和CO₂/环氧己烷(HO)的连续聚合, 实现了PPC-PHC嵌段聚碳酸酯的合成. 随后, Darensbourg课题组^[51]使用相同的策略, 利用SalanCr(III)Cl/PPNN₃催化体系实现了PPC-PCHC二嵌段、PPC-PCHC-PVCHC三嵌段聚碳酸酯的合成. 但由于体系中的水可作为链转移剂, 导致合成的二嵌段共聚物中含有三嵌段聚碳酸酯. 2015年, Darensbourg课题组^[52]设计了一种含有三氟乙酰基团(TFA)的SalenCo(III)TFA配合物用于CO₂/PO和CO₂/AGE的连续聚合, 由于TFA的极易水解性, 保证了PPC的末端为双羟基, 进而实现完全的三嵌段聚碳酸酯. 吕小兵课题组^[53]采用不同的策略, 在SalenCo(III)X的催化下使用单羟基链转移剂、通过一锅两步或一锅三步法合成了多种结构的二嵌段和三嵌段聚碳酸酯. 但金属催化剂的使用会导致聚合物中含有残留的金属, 限制共聚物的应用, 所以非金属催化剂的使用受到了极大的关注. 2019年, 冯小双课题组^[54]利用TEB/双(三苯基正膦基)氯化铵(PPNCl)催化体系, 将三异丁基铝干燥后的CO₂用于合成聚碳酸酯, 并采用连续投料的方法合成高分子量的PPC-PCHC嵌段共聚物($M_n=3.1 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$).

2.3 聚碳酸酯的功能化

聚碳酸酯的功能化能赋予聚碳酸酯不同的性能和用途, 通常是通过环氧化物的双键与巯基化合物进行

烯疏点击反应实现. 通常聚碳酸酯是疏水性, 在水中不能分散, 通过带有羟基或羧基的单巯基试剂使聚碳酸酯侧链带有羟基或羧基基团, 再通过 L -天冬氨酸酐盐酸盐的开环或者氢氧化铵水溶液的去质子作用使聚合物带上电荷, 实现两亲性聚碳酸酯的合成^[44,52], 该两亲性聚合物自组装成纳米颗粒. 此外, PAGEC-PPC-PAGEC(PAC=AGE/CO₂共聚物)三嵌段聚碳酸酯经乙酰基半胱胺修饰可在侧基引入酰胺键(-NH-CO-), 通过-NH-CO-与-NH-CO-、-NH-CO-与碳酸酯键(-O-CO-O-)之间的氢键作用, 赋予该材料出色的自修复能力^[55]. 类似地, 首例聚碳酸酯弹性体PCHC-PAGEC-PCHC通过3-巯基-1,2-丙二醇(MTG)修饰后, 二醇基团和远端二硼酸酯键之间的快速动态交换使该材料具有良好的自修复能力^[56]. 另一方面, 利用多巯基试剂可以实现交联的聚碳酸酯的合成^[45,57]. 值得注意的是, 通过对聚碳酸酯的双键进行环氧化后再将其与CO₂进行加成反应可以使聚碳酸酯带有环状碳酸酯的侧基, 这是一种提高聚碳酸酯 T_g 的策略^[58]. 但以上功能化策略合成步骤繁琐, 且需要使用有刺激性气味和有毒的巯基试剂, 限制该策略的应用范围.

2.4 性能

生物基单体环氧-甲基-10-十一烯酸甲酯(EMU)与CO₂共聚, 得到的EMU/CO₂共聚物的 T_g 为-38~44°C, 是迄今为止报道的二氧化碳基聚碳酸酯的最低 T_g 值^[59]. 而高 T_g 的聚碳酸酯通常是由带有刚性环结构的环氧化物和CO₂共聚得到, 最高可达157°C^[60]. 不同环氧化物与CO₂的共聚策略使得聚碳酸酯的 T_g 得以调控, 通常 T_g 可以在两种聚碳酸酯结构的 T_g 之间变化, 即 T_g 可以在-44~157°C之间调控. 另一方面, 通过引入不同的环氧化物, 可以改善聚碳酸酯的热稳定性^[57].

不同环氧化物与CO₂共聚还能调控聚碳酸酯的机械性能. 本课题组^[61]发现含有4.0mol% PCHC的CHO/

PO/CO₂无规共聚物的硬度比PPC高(221 vs. 155 MPa), 而含有5.8mol% PCHC的二嵌段PPC-PCHC具有更高的硬度(235 MPa). 含有24mol% PCHC的PCHC-PAGEC-PCHC^[56]和含有29mol% PCHC的PCHC-聚(OO-CO₂)-PCHC^[62]三嵌段共聚物(OO: 环氧辛烷)由于相分离有两个 T_g , 且断裂伸长率大于450%, 远高于PCHC, 但弹性模量和拉伸强度较低. 另一方面, 二氧化碳基聚碳酸酯具有良好的透光性, CHO/PO/CO₂共聚物薄膜制品(0.13 mm厚)在400~800 nm有80%~90%的透光率, 而LO/PO/CO₂共聚物薄膜制品(0.70 mm厚)具有更优的透光性(95%~99%的透光率)^[49]. CO₂/不同环氧化物共聚物的热性能和机械性能总结于表1.

3 CO₂/环氧化物/酸酐

环氧化物与酸酐共聚合成聚酯是现在研究的热点. 有趣的是, 其反应机理与CO₂/环氧化物共聚反应类似, 因此CO₂、环氧化物和酸酐三者可以共聚制备聚(酯-聚碳酸酯). 引入酸酐作为第三单体, 一方面可以提升聚碳酸酯的热性能和力学性能, 另一方面由于酸酐和环氧化物的结构多样性, 可以极大地丰富聚(酯-碳酸酯)的结构和性能, 满足不同工业需求.

在CO₂/环氧化物/酸酐三元共聚制备聚(酯-碳酸酯)的研究中, 已报道的催化体系均为金属体系, 其反应机理如图3所示. 环氧化物与催化剂的金属活性位点配位, 然后O-C键断裂, 生成金属烷氧基末端(1), 随后由环状酸酐(步骤A)或者CO₂(步骤C)插入形成金属羧酸基末端(2)或金属碳酸酯基末端(3), 然后环氧化物插入金属羧酸基或碳酸酯基末端(步骤B和D)再形成链增长了金属烷氧基末端(1), 链增长通过重复上述两个反应历程循环, 形成聚酯和聚碳酸酯结构. k_1 ~ k_4 分别是步骤A~D的速率常数. 通常, 环氧化物的插入是决速步骤, 而两个反应历程循环的速率差异决定了共聚物的微观结构. 特别地, 如果聚酯的生成速率远远大于聚碳酸酯,

表1 CO₂/不同环氧化物共聚物的热性能和机械性能^{a)}

Table 1 Thermal and mechanical properties of CO₂/different epoxides terpolymers

聚合物	结构	T_g (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)	拉伸强度(MPa)	杨氏模量(MPa)	断裂伸长率(%)	文献
CHO/PO/CO ₂ (4.0mol% PCHC)	无规	-	-	-	4028	-	[61]
CHO/PO/CO ₂ (5.8mol% PCHC)	嵌段	41/66/113	260	37.1	4379	10.2	[61]
CHO/AGE/CO ₂ (24mol% PCHC)	嵌段	-20/98	-	5.1	8.6	490	[56]
CHO/OO/CO ₂ (29mol% PCHC)	嵌段	-19/119	-	3.2	2.5	454	[62]

a) “-”表示没有该数据

图3 CO_2 /环状单体共聚的反应机理

Figure 3 Mechanism pathway for copolymerization of CO_2 with cyclic monomers

则生成嵌段的聚(酯-碳酸酯)。通过选择不同的单体、催化剂和聚合方式,可以调控聚合物的序列结构,得到无规、梯度、嵌段或者交联的聚合物。文中出现的酸酐的结构和缩写总结于图4。

3.1 无规/梯度结构

最早用于 CO_2 /环氧化物/酸酐三元共聚的催化剂是非均相催化剂,包括聚合物负载双金属配位催化剂(PBM)、戊二酸锌以及锌-钴双金属氰化络合物[Zn-Co(III) DMCC],但只能得到无规或梯度结构。值得注意的是,与PBM对 CO_2 和酸酐的活性相当不同,戊二酸锌对 CO_2 的活性远高于酸酐($k_3 > k_1$),因此共聚物中聚酯的含量总是低于理论值^[63]。尽管戊二酸锌对 CO_2 和不同的环氧化物共聚均有活性,但戊二酸锌仅被报道用于 CO_2 /PO/酸酐三元共聚中,且不同酸酐插入到PPC链中的活性不同,活性从高到低为马来酸酐(MA)>戊二酸酐(GA)>六氢苯酐(HHPA)>5-降冰片烯-2,3-二酸酐(NA)>四氢苯酐(THPA)>邻苯二甲酸酐(PA)^[64]。Zn-Co(III) DMCC在反应初期对酸酐的活性略高于 CO_2 ,形成

Cyclic anhydrides

Cyclic esters

图4 (网络版彩色)酸酐和环酯的结构

Figure 4 (Color online) Structures of cyclic anhydrides and cyclic esters

梯度共聚物,但对酸酐具有很强的选择性,只有MA和丁二酸酐(SA)有活性^[65].

尽管非均相催化剂对CO₂/环氧化物/酸酐的共聚反应具有活性,但它们需要较长的反应时间且伴随着聚醚的形成.随后, Lee课题组^[66]设计了一种高活性的均相SalenCo(III)X配合物用于CO₂/PO/PA三元共聚,其TOF可高达12000 h⁻¹,且没有聚醚链段生成,由于酸酐在PO中的溶解度问题,得到的CO₂/PO/PA三元共聚物为梯度聚合物.

3.2 嵌段结构

聚合物的结构决定其性能,开发其他序列结构的聚合物尤其重要,特别是嵌段共聚物的设计.嵌段共聚物能将两种性能不同的链段通过化学方法连接在一起,综合两种链段的优异性能,拓宽材料的应用范围.2008年, Jeske等人^[67]用β-二亚胺锌配合物(BDI-Zn)(5, 图5)催化CHO/CO₂/二甘醇酐(DGA)三元共聚,首次实现了一步一锅法制备了聚酯-聚碳酸酯二嵌段共聚物.这是由于酸酐插入的速率远远大于CO₂的插入速率($k_3/k_1=130\pm10$),只有当酸酐基本转化完, CO₂才能插入到聚合物链中.但当CO₂压力超过2.7 MPa后, CO₂会竞争

性地插入到链中. Jeske等人^[67]的工作之后,很多催化剂被设计、应用于CO₂/环氧化物/环状酸酐三元共聚一步一锅法制备聚(酯-碳酸酯)嵌段共聚物,包括SalenCr(III)Cl(6, 图5)/4-二甲氨基吡啶(DMAP)催化体系^[68]、TPPCr(III)Cl(7, 图5)/DMAP催化体系^[68,69]、带大环配体的双金属配合物(8, 图5)^[70]、双核SalenCr(III)X配合物(9, 图5)^[71]、SalenCo(III)NO₃配合物(10, 图5)^[72]等.此外,酸酐的构型会影响聚合效率和聚合物的结构,具有两种构型的NA是被深入研究的单体.由于endo-NA具有更大的空间位阻,其反应活性比exo-NA低,生成的三元共聚物聚酯含量和区域选择性更高^[72,73].

3.3 交联结构

通常情况下,交联结构的引入能提高聚合物的热稳定性和机械性能,目前报道的交联体系均采用非均相催化剂,一般是通过环氧化物或酸酐的双键来形成交联结构,如烯丙基缩水甘油醚(AGE)、MA、MA的同分异构体衣康酸酐(IAn)^[74]等.本课题组^[75]利用过氧化二异丙苯(DCP)作为交联剂,使CO₂/PO/MA三元共聚物交联.2016年, Müller课题组^[76]通过以CO₂/PO/烯丙基缩水甘油醚(AGE)/MA四元共聚物为基体合成交

图5 用于CO₂/环氧化物/酸酐三元共聚一步一锅法制备嵌段共聚物的催化剂

Figure 5 Catalysts used for CO₂/epoxides/anhydrides copolymerization to prepare block copolymers by one-step/one-pot technique

联的二氧化碳基透明薄膜,通过添加引发剂过氧化二苯甲酰(BPO),使聚合物中电子给体AGE和电子受体MA的双键进行交联反应.有趣的是,通过调整单体的加料顺序可以调节凝胶产物的黏度、凝胶时间和硬度.2019年,丰九英课题组^[77]设计了一种PPC交联网络(图6),CO₂、PO、缩水甘油醚(FGE)和MA在戊二酸锌的催化下共聚,利用共聚物中FGE的呋喃环和MA的双键进行D-A反应形成交联网络.另一种形成凝胶结构的方法是引入二酸酐单体,丰九英课题组利用均苯二酸酐(PMDA)^[78]和双环[2.2.2]癸-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(BTCDA)^[79]与PO/CO₂共聚,实现了热和机械性能增强的伪互穿PPC网络的合成.

3.4 性能

引入酸酐能调节聚碳酸酯的玻璃化转变温度,芳香族酸酐的引入能提高聚碳酸酯的 T_g ,含有46mol%聚酯的CO₂/PO/PA三元共聚物 T_g 为48°C,相较于PPC T_g 提高了10°C^[66].2013年,Koning等人^[80]尝试将CO₂/CHO/PA三元共聚物作为新型涂料,但由于其较高的 T_g ,该聚合物表现出非常差的流动性,限制其在涂料方面的应用.多环脂肪族酸酐的引入也能提高聚碳酸酯的 T_g ,CO₂/PO/NA三元嵌段共聚物有两个 T_g ,40°C附近的 T_g 归属于PPC链段,62~67°C附近的 T_g 归属于聚酯链段^[72].而单环脂肪族酸酐的引入对提高聚碳酸酯的 T_g 的作用不明显.另一方面,酸酐的引入可以提高聚碳酸酯的热稳定性,CO₂/CHO/MA三元共聚物的 $T_{d5\%} \geq 273^\circ\text{C}$ ^[65],聚酯含量为15.7%的CO₂/PO/MA三元共聚物的 $T_{d5\%}$ 和 T_{dmax} 相对于PPC均提高了~30°C^[81].

酸酐的加入还能调控聚碳酸酯的机械性能.CO₂/PO/NA三元共聚物的弹性模量、拉伸强度均比PPC高,分别为95和14 MPa^[64].2008年,本课题组^[81]发现随着MA含量的增加,CO₂/PO/MA三元共聚物的拉伸强度下降,断裂伸长率增加,含有4mol%的聚酯的共聚物的拉伸强度为20.6 MPa,断裂伸长率为550%.交联后的CO₂/PO/MA三元共聚物 T_g 能提高到42.9°C,拉伸强度

增加到45.6 MPa^[75].

许多交联结构也被证实能提高聚碳酸酯的热性能和机械性能.CO₂/PO/FGE/MA四元共聚物组成的交联网络具有弹性和尺寸稳定性,最小永久变形为6.5%,远低于PPC的157.2%,但抗拉强度和断裂伸长率比PPC低^[77].添加二酸酐的聚碳酸酯的 $T_{d5\%}$ 和 T_{dmax} 分别能提高到270和290°C以上,3mol%的PMDA的CO₂/PO/PMDA三元共聚组成的交联网络^[78]和添加2mol%的BTCDA的CO₂/PO/BTCDA三元共聚组成的交联网络^[79]的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率分别为41 MPa vs. ~30 MPa、662 MPa vs. 1932 MPa、406% vs. 98%.此外,后者在60~70°C的热定形伸长率和永久变形相较于PPC大幅降低,仅为55.0%和16.3%,流变性能变差,不能注射成型,但可以热压成型.CO₂/环氧化物/酸酐共聚物的热性能和机械性能总结于表2.

引入脂肪族酸酐能提高聚碳酸酯的降解速度.含有57mol%的聚酯结构的CO₂/PO/MA三元共聚物在37°C、pH 7.4的PBS缓冲溶液中降解8周,质量损失26.8%,而PPC的质量损失不超过4%^[82].CO₂/PO/IAAn交联共聚物也显示出比PPC更优异的降解性,在37°C、pH 7.4的PBS缓冲溶液中水解10周,质量损失为28.3%,而PPC的质量损失仅为4.6%^[74].但引入芳香族酸酐如PA的共聚物的降解性能未见报道.实际上,引入苯酐的三元共聚物结构与常见的生物可降解塑料聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)类似,PBAT是一种结晶性的脂肪族/芳香族聚酯,当芳香族聚酯的含量不超过50mol%,其具有良好的降解性能^[83],因此,研究引入苯酐的聚碳酸酯的降解性能有重要意义.

4 CO₂/环氧化物/环酯

常见的由环酯开环生成的聚酯如聚丙交酯(PLA)和聚己内酯(PCL)是结晶聚合物,其具有优异的生物降解性和生物相容性,可以用作热塑性塑料和生物材料.由于聚酯和聚碳酸酯的降解方式不同,二者的共聚物具有可调节的降解速度,应用于生物医药领域.

图6 (网络版彩色)由CO₂/PO/MA/FGE四元共聚制备PPC交联网络

Figure 6 (Color online) The formation of networks in the CO₂/PO copolymerization in the presence of MA and FGE

表2 CO₂/环氧化物/酸酐共聚物的热性能和机械性能^{a)}Table 2 Thermal and mechanical properties of CO₂/epoxides/cyclic anhydrides terpolymers

聚合物	结构	T_g (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)	T_{dmax} (°C)	拉伸强度(MPa)	杨氏模量(MPa)	断裂伸长率(%)	文献
CO ₂ /PO/NA(0.1mol%) ^{b)}	无规	37.0	-	275	14.0	95	-	[64]
CO ₂ /PO/MA(4mol%) ^{b)}	无规	37.5	235	253	20.6	-	550	[81]
CO ₂ /PO/MA(4mol%) ^{b)}	交联	42.9	-	-	45.6	-	-	[75]
CO ₂ /PO/FGE/MA	交联	11.1	271	289	8.3	-	273	[77]
CO ₂ /PO/PMDA	交联	-	281	306	41.0	662	406	[78]
CO ₂ /PO/BTCDA	交联	26.3	274	294	~30.0	1932	98	[79]

a) “-”, 没有该数据; b) 括号中的数值为聚酯在聚合物中的含量

已报道的催化CO₂/环氧化物/环酯三元共聚的催化体系均为金属体系, 由于CO₂/环氧化物共聚和环酯开环均聚的机理相差较大, 能一步一锅法制备聚(酯-碳酸酯)的报道较少, 其机理如图3所示. 环氧化物与催化剂的金属活性位点配位, 然后O-C键断裂, 生成金属烷氧基末端(1), 随后环酯插入(步骤E)再形成金属烷氧基末端(1), CO₂/环氧化物的共聚机理已经在第二节讨论过, 链增长通过重复上述两个反应历程循环, 形成聚酯和聚碳酸酯结构. k_3 ~ k_5 分别是步骤C~E的速率常数. 同样的, 不同的催化剂的 k_3 ~ k_5 不同, 影响着聚合物的序列结构. 多步一锅法制备聚(酯-碳酸酯)的机理不尽相同, 将在下文中逐一讨论.

4.1 无规/梯度共聚物

早期合成的CO₂/环氧化物/环酯三元共聚物为无规或梯度结构, 最先使用的是PBM和戊二酸锌. 戊二酸锌能催化 β -丁内酯(BBL)^[84]、己内酯(CL)^[85,86]和丙交酯(LA)^[87]插入到PPC主链中, 前者为无规共聚物, 后两者为梯度共聚物. 在PO的存在下, CL和LA的开环聚合活性高于CO₂/PO的共聚, 因此产物中聚酯的含量高于理论值. PBM也能使 γ -丁内酯(GBL)^[88,89]、CL^[90,91]和LA^[92]插入到PPC主链中, 但活性要比戊二酸锌差. 本课题组还将更便宜的己二酸锌^[93]和设计了一种三锌配合物^[94]分别用于CO₂/PO/LA和CO₂/CHO/CL的三元共聚, 得到的依旧是富含内酯的梯度聚合物.

4.2 嵌段共聚物

嵌段聚(酯-碳酸酯)的合成已被深入研究. 一种合成策略涉及链转移剂(chain transfer agent, CTA), 在CO₂/环氧化物的共聚过程中加入末端带有-OH或-COOH等引发基团的大分子(如HO-PCL-OH、PCL-OH

等)作为链转移剂, 以制备二嵌段或三嵌段共聚物^[95]. 该合成策略要求催化剂活性高且对质子化合物不敏感. 另一种途径是在CO₂/环氧化物的共聚过程添加水或二醇, 以获得-OH封端的聚碳酸酯, 随后将其用作环酯开环聚合的引发剂. Williams课题组^[96]和张兴宏课题组^[59]通过该策略分别实现了聚酯-聚碳酸酯-聚酯三嵌段共聚物的合成. 但该合成方法需要繁琐的步骤, 聚碳酸酯需要纯化干燥等, 因此, 采用一锅法合成嵌段共聚物具有重要意义.

随后, Wu等人^[97]在氧化苯乙烯(SO)/CO₂共聚后加入H₂O和LA, 原位生成PLA-PSC-PLA三嵌段共聚物, 实现了一锅法合成嵌段共聚物. 类似的串联催化策略也可以用于合成PLA-PPC-PLA三嵌段共聚物^[98], 不同的是H₂O一开始就被加到PO/CO₂共聚体系中. 该策略要求单体分步加入体系中, 有可能会给体系引入新的引发剂, 生成共混物, 因此采用一锅法进行混合单体的化学选择聚合成为研究热点.

2014年, Williams课题组^[99]报道了一种双锌配合物(11, 图7)能通过调整N₂/CO₂气氛选择性地从CHO/CL混合物中生成聚酯、聚碳酸酯或不同序列结构的二嵌段聚(酯-碳酸酯)(图8). 这种化学选择性取决于聚合物增长链末端官能团的性质, 较低的活化势垒和较稳定的中间产物是这种选择性的关键^[100]. 如图9所示, 烷氧基锌末端能有效地引发CHO/CO₂共聚和CL的开环聚合, 但它会在CO₂的存在下转化为不能引发CL开环聚合的碳酸酯锌末端. 由于水的链转移作用, 上述制备得到的二嵌段共聚物含有三嵌段共聚物. 随后, Williams课题组^[101]利用上述化学选择性策略和三氟乙酸根的极易水解性, 通过双(锌-三氟乙酸根)配合物(12, 图7)实现了PCL-PCHC-PCL三元嵌段共聚物的合成, 但由于分子量低, 只显示出一个 T_g (-54~34°C). 2018年, Williams课

图7 用于CO₂/环氧化物/环酯三元共聚一步一锅法制备嵌段共聚物的催化剂

Figure 7 Catalysts used for CO₂/epoxides/cyclic esters copolymerization to prepare block copolymers by one-step/one-pot technique

图8 化学选择性聚合控制

Figure 8 Chemoselective copolymerization

图9 (网络版彩色)化学选择性聚合控制机理($k_1 \approx k_1' > k_3 \gg k_2$). R=聚合物增长链^[99]

Figure 9 (Color online) Mechanism of chemoselective polymerization control ($k_1 \approx k_1' > k_3 \gg k_2$). R=growing polymer chain^[99]

课题组^[102]继续报道了PC-PDL-PE-PDL-PC五嵌段共聚物的合成, 其中PE为聚酯, PC为聚碳酸酯. 在酸酐/环氧化

物/ ϵ -十内酯(DL)的混合物中, 优先发生酸酐/环氧化物共聚, 酸酐消耗完后进行DL的开环聚合, 通入CO₂后发生CO₂/环氧化物共聚, 最终生成五嵌段共聚物, 但由于不同嵌段之间良好的相容性, 聚合物仅显示出一个 T_g .

除了Williams课题组, 许多课题组也利用化学选择策略合成二氧化碳基嵌段聚(酯-碳酸酯). 2017年, Rieger课题组^[103]利用BDI-Zn配合物(**13**, 图7)作为催化剂, 从CO₂/CHO/BBL的混合物中选择性地合成无规和嵌段共聚物, CO₂的压力是控制反应途径的关键(图10). 当CO₂的压力从4 MPa降低到0.3 MPa时, CHO/CO₂共聚对CO₂的浓度从零级依赖性变为一级依赖性, 在0.3 MPa时, CHO/CO₂共聚和BBL的开环聚合速率相当, 生成无规共聚物(路径C, 图10)^[104]. CO₂的压力为4 MPa时, 与Williams课题组^[99]报道的CO₂/CHO/CL化学选择

图10 (网络版彩色)通过CO₂压力(4 vs. 0.3 MPa)控制的CHO/BBL/CO₂的化学选择性三元共聚

Figure 10 (Color online) Chemoselective copolymerization from mixtures of CHO, CO₂, and BBL using CO₂ as the switch agent (4 vs. 0.3 MPa)

聚合体系类似,通过调整CO₂/Ar气氛可以调控嵌段聚合物的序列结构(路径A和B,图10)。环氧环戊烷(CPO)也能进行该化学选择聚合,但通过路径B只能得到梯度共聚物。陈学思课题组^[105]利用DBU/ROH催化引发体系在CO₂气氛下对LA开环聚合失活的特点,将DBU/ROH和SalenCr(III)Cl(14,图7)结合,通过调整反应气氛使反应在PO/CO₂共聚和LA均聚之间切换,得到嵌段共聚物。

4.3 多嵌段共聚物

多嵌段二氧化碳基聚(酯-碳酸酯)也可以通过一步一锅法制备。2015年,张兴宏课题组^[106]利用增长链与不同结构的休眠链的交换,即链交换反应(CCER),使用Zn-Co(III) DMCC/Sn(Oct)₂二元催化体系,成功地制备了PCHC-PCL多嵌段共聚物。其中,Zn-Co(III) DMCC仅能催化CHO/CO₂共聚,而Sn(Oct)₂仅能催化CL均聚,且二者能在二元催化体系存在下独立地进行,反应速率相当,作者指出这是合成多嵌段共聚物的关键。类似地,陈学思课题组^[107]利用SalenCo(III)X/SalenCo(II)/PPNCl三元催化体系实现了PPC-PLA多嵌段共聚物的合成,除了PO,CHO和SO也适用。SalenCo(II)/PPNCl催化体系催化LA的开环聚合,而SalenCo(III)X/PPNCl催化体系催化环氧化物/CO₂的开环共聚,

二者在体系中独立进行,并通过分子内链转移连接在一起形成多嵌段共聚物。

4.4 性能

引入环酯能调节聚碳酸酯的热性能,甚至赋予共聚物结晶性能。EMU/CO₂共聚物与PLA组成的三嵌段共聚物PLA-PEMU-PLA具有两个 T_g ,在-35°C的 T_g 属于聚碳酸酯嵌段,在45°C的 T_g 属于PLLA嵌段,在132和142°C也观察到两个熔化峰,表明存在双(或多)晶结构^[59]。富含长链PLA的CO₂/PO/LA三元共聚物在PLA含量超过8mol%时显示出熔点(164.5°C),相比于PPC, $T_{d5\%}$ 和 T_{dmax} 分别提高了37和43°C^[93]。富含长链PCL的CO₂/PO/CL三元共聚物在PCL含量超过14mol%时显示出熔点(55~58°C)^[86]。

另一方面,引入环酯也会影响聚碳酸酯的机械性能。富含长链PLA的CO₂/PO/LA三元共聚物中PLA含量从0增加到49mol%,相应地拉伸强度从18.6 MPa增加到49.5 MPa,但由于PLA材料的脆性,断裂伸长率从647.5%下降到14.8%^[93]。同样地,富含长链PCL的CO₂/PO/CL三元共聚物80°C的熔融指数随着PCL含量(14mol%~64mol%)的增加而增加(0.46~4.39 g/10 min)^[86]。BBL的引入可以改善PCHC的韧性,含有

表3 CO₂/环氧化物/环酯共聚物的热性能和机械性能^{a)}Table 3 Thermal and mechanical properties of CO₂/epoxides/cyclic esters terpolymers

聚合物	结构	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_{d5\%}(^{\circ}\text{C})$	$T_{dmax}(^{\circ}\text{C})$	拉伸强度(MPa)	杨氏模量(MPa)	断裂伸长率(%)	文献
CO ₂ /PO/LA(8mol%) ^{b)}	梯度	48.5	165	245	289	39.6	-	73	[93]
CO ₂ /CHO/BBL(40mol%) ^{b)}	嵌段	3/124	\	-	-	26.0	1170	5.0	[104]
CO ₂ /CHO/BBL(45mol%) ^{b)}	无规	58.0	\	-	-	23.0	1600	1.5	[104]
CO ₂ /CHO/DL(60wt%) ^{b)}	嵌段	-49.0	110	278	-	5.1	81	1920	[108]
CO ₂ /CHO/CL(49mol%) ^{b)}	多嵌段	71.8	54.2	-	-	20.4	-	23	[106]

a) “-”表示没有该数据; “\”表示未测得该数据; b) 括号中的数值为聚酯在聚合物中的含量

40mol%~45mol% BBL的嵌段PHB-PCHC, 杨氏模量从2500 MPa下降到1200~1350 MPa, 断裂伸长率为5%, 而无规共聚物的杨氏模量更高, 但断裂伸长率低^[104]. 2020年, Williams课题组^[108]合成了PCHC-PDL-PCHC三嵌段共聚物, 发现该共聚物表现出良好的热稳定性($T_{d5\%}\sim 280^{\circ}\text{C}$), 高韧性(112 MJ m³)和极高的断裂伸长率(>900%); 室温下水解数月无明显的质量损失, 但在酸性环境(60 $^{\circ}\text{C}$, 甲苯, 对甲苯磺酸)中聚合物会迅速降解. 含有49.2mol% PCL的PCL/PCHC多嵌段共聚物断裂伸长率为22.8%, 高于PCHC(3.3%)和PCHC/PCL共混物(1.8%), 但断裂强度(20.4 MPa)略低于PCHC^[106]. CO₂/环氧化物/环酯共聚物的热性能和机械性能总结于表3.

引入环酯可以改善聚碳酸酯的降解性能. 引入聚酯链段后PPC的水解和药物释放速度提高, CO₂/PO/GBL、CO₂/PO/CL三元共聚物制备的微胶囊药物释放速度分别比PPC快8倍和4.8倍, 后者在pH 7.4 PBS缓冲溶液中水解8周后, 质量损失为30%, CO₂/PO/LA三元共聚物在pH 7.4 PBS缓冲溶液中水解10周后, 质量损失为23%^[89,92,109].

5 结论与展望

本文总结了近几十年来研究者在二氧化碳基聚碳酸酯的立体结构的调控、CO₂/环氧化物与第三单体如不同的环氧化物、酸酐和内酯进行三元共聚方面的进展, 并梳理了不同序列结构对材料性能的影响. 聚碳酸酯的立体结构能通过使用立构规整性催化剂得到调控, 二氧化碳和端位环氧烷烃交替共聚得到的全同结构聚合物的玻璃化转变温度较无规结构的高, 少数来自端位环氧烷烃的聚碳酸酯具有结晶性; 二氧化碳和环状

环氧烷烃的全同立构产物具有较高的熔点和结晶度; 构型相反的全同结构聚碳酸酯分子链能通过自组装作用形成半结晶材料. 另一方面, 通过引入环氧化物、酸酐或内酯作为第三反应单体, 可以调节二氧化碳基聚碳酸酯的降解性能和改善其热性能和力学性能. 此外, 由于酸酐结构的多样性, 可以赋予二氧化碳基聚碳酸酯可功能化的基团, 如不饱和双键.

二氧化碳共聚物未来的发展方向可能有以下几个方面: (1) 开发并使用高效的非金属催化体系用于二氧化碳基共聚物的合成. 现有的催化体系大部分是金属催化体系, 特别是环氧化物/CO₂/酸酐和环氧化物/CO₂/内酯三元共聚体系, 目前只有金属催化体系有报道. 非金属催化体系“TEB/有机碱”虽然能有效地催化不同的环氧化物与CO₂的共聚合, 但由于其空气/水敏感性、昂贵的价格和危险性限制其工业化应用, 此外与金属催化体系相比活性较低. 因此, 开发和利用高活性的、稳定的、价格低廉的非金属催化体系具有重要意义. (2) 提高材料性能, 使其满足实际使用需求. 二氧化碳基聚合物的热性能和力学性能与已经商业化的石油基高分子如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯相比都较差, 且使用温度范围窄. 合成超高分子量的二氧化碳基聚合物或继续调控二氧化碳基聚合物的结构是提高性能的解决途径. (3) 发掘更简单便捷的材料制备方法, 简化材料的合成, 促进工业化生产. 无规/梯度三元共聚物往往能简单地通过一步一锅法合成, 但嵌段结构和交联结构以及二氧化碳基聚碳酸酯的后功能化都需要繁琐的步骤, 如分步投料、改变反应气氛、前驱物的合成和纯化等. 因此发掘一步一锅法制备具有不同序列结构的二氧化碳基共聚物有经济价值, 要从催化剂的设计出发, 简化合成步骤.

参考文献

- 1 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide. *J Polym Sci B Polym Lett*, 1969, 7: 287–292
- 2 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
- 3 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
- 4 Li Y, Zhang Y Y, Hu L F, et al. Carbon dioxide-based copolymers with various architectures. *Prog Polym Sci*, 2018, 82: 120–157
- 5 Luinstra G. Poly(propylene carbonate), old copolymers of propylene oxide and carbon dioxide with new interests: Catalysis and material properties. *Polym Revs*, 2008, 48: 192–219
- 6 Ren W M, Liu Y, Wu G P, et al. Stereoregular polycarbonate synthesis: Alternating copolymerization of CO₂ with aliphatic terminal epoxides catalyzed by multichiral cobalt(III) complexes. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2011, 49: 4894–4901
- 7 Wang Y, Darensbourg D J. Carbon dioxide-based functional polycarbonates: Metal catalyzed copolymerization of CO₂ and epoxides. *Coord Chem Rev*, 2018, 372: 85–100
- 8 Lu X B, Ren W M, Wu G P. CO₂ copolymers from epoxides: Catalyst activity, product selectivity, and stereochemistry control. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1721–1735
- 9 Lü X B. Stereoregular CO₂ copolymers: From amorphous to crystalline materials (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2016, (9): 1166–1178 [吕小兵. 立构规整性二氧化碳共聚物: 从无定型到结晶性材料转变. *高分子学报*, 2016, (9): 1166–1178]
- 10 Li B, Zhang R, Lu X B. Stereochemistry control of the alternating copolymerization of CO₂ and propylene oxide catalyzed by SalenCrX complexes. *Macromolecules*, 2007, 40: 2303–2307
- 11 Li B, Wu G P, Ren W M, et al. Asymmetric, regio- and stereo-selective alternating copolymerization of CO₂ and propylene oxide catalyzed by chiral chromium Salen complexes. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2008, 46: 6102–6113
- 12 Lu X B, Wang Y. Highly active, binary catalyst systems for the alternating copolymerization of CO₂ and epoxides under mild conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3574–3577
- 13 Ren W M, Zhang W Z, Lu X B. Highly regio- and stereo-selective copolymerization of CO₂ with racemic propylene oxide catalyzed by unsymmetrical (S,S,S)-salenCo(III) complexes. *Sci China Chem*, 2010, 53: 1646–1652
- 14 Nakano K, Hashimoto S, Nakamura M, et al. Stereocomplex of poly(propylene carbonate): Synthesis of stereogradient poly(propylene carbonate) by regio- and enantioselective copolymerization of propylene oxide with carbon dioxide. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4868–4871
- 15 Ren W M, Wu G P, Lin F, et al. Role of the co-catalyst in the asymmetric coupling of racemic epoxides with CO₂ using multichiral Co(III) complexes: Product selectivity and enantioselectivity. *Chem Sci*, 2012, 3: 2094–2102
- 16 Salmeia K A, Vagin S, Anderson C E, et al. Poly(propylene carbonate): Insight into the microstructure and enantioselective ring-opening mechanism. *Macromolecules*, 2012, 45: 8604–8613
- 17 Ren W M, Yue T J, Zhang X, et al. Stereoregular CO₂ copolymers from epoxides with an electron-withdrawing group: Crystallization and unexpected stereocomplexation. *Macromolecules*, 2017, 50: 7062–7069
- 18 Wu G P, Xu P X, Lu X B, et al. Crystalline CO₂ copolymer from epichlorohydrin via Co(III)-complex-mediated stereospecific polymerization. *Macromolecules*, 2013, 46: 2128–2133
- 19 Ren W M, Liang M W, Xu Y C, et al. Trivalent cobalt complex mediated formation of stereoregular CO₂ copolymers from phenyl glycidyl ether. *Polym Chem*, 2013, 4: 4425–4433
- 20 Wu G P, Wei S H, Lu X B, et al. Highly selective synthesis of CO₂ copolymer from styrene oxide. *Macromolecules*, 2010, 43: 9202–9204
- 21 Wei R J, Zhang X H, Du B Y, et al. Highly regioselective and alternating copolymerization of racemic styrene oxide and carbon dioxide via heterogeneous double metal cyanide complex catalyst. *Macromolecules*, 2013, 46: 3693–3697
- 22 Wu G P, Wei S H, Ren W M, et al. Alternating copolymerization of CO₂ and styrene oxide with Co(III)-based catalyst systems: Differences between styrene oxide and propylene oxide. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 5084–5092
- 23 Wu G P, Wei S H, Ren W M, et al. Perfectly alternating copolymerization of CO₂ and epichlorohydrin using cobalt(III)-based catalyst systems. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15191–15199
- 24 Nozaki K, Nakano K, Hiya T. Optically active polycarbonates: Asymmetric alternating copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11008–11009
- 25 Cheng M, Darling N A, Lobkovsky E B, et al. Enantiomerically-enriched organic reagents via polymer synthesis: Enantioselective copolymerization of cycloalkene oxides and CO₂ using homogeneous, zinc-based catalysts. *Chem Commun*, 2000, 20: 2007–2008
- 26 Xiao Y, Wang Z, Ding K. Copolymerization of cyclohexene oxide with CO₂ by using intramolecular dinuclear zinc catalysts. *Chem Eur J*, 2005,

- 11: 3668–3678
- 27 Abbina S, Du G. Chiral amido-oxazolate zinc complexes for asymmetric alternating copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide. *Organometallics*, 2012, 31: 7394–7403
 - 28 Ellis W C, Jung Y, Mulzer M, et al. Copolymerization of CO₂ and meso epoxides using enantioselective β -diiminate catalysts: A route to highly isotactic polycarbonates. *Chem Sci*, 2014, 5: 4004–4011
 - 29 Shi L, Lu X B, Zhang R, et al. Asymmetric alternating copolymerization and terpolymerization of epoxides with carbon dioxide at mild conditions. *Macromolecules*, 2006, 39: 5679–5685
 - 30 Wu G P, Ren W M, Luo Y, et al. Enhanced asymmetric induction for the copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide with unsymmetric enantiopure SalenCo(III) complexes: Synthesis of crystalline CO₂-based polycarbonate. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 5682–5688
 - 31 Liu Y, Ren W M, Liu J, et al. Asymmetric copolymerization of CO₂ with *meso*-epoxides mediated by dinuclear cobalt(III) complexes: Unprecedented enantioselectivity and activity. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 11594–11598
 - 32 Liu Y, Fang L M, Ren B H, et al. Asymmetric alternating copolymerization of CO₂ with *meso*-epoxides: Ring size effects of epoxides on reactivity, enantioselectivity, crystallization, and degradation. *Macromolecules*, 2020, 53: 2912–2918
 - 33 Nishioka K, Goto H, Sugimoto H. Dual catalyst system for asymmetric alternating copolymerization of carbon dioxide and cyclohexene oxide with chiral aluminum complexes: Lewis base as catalyst activator and Lewis acid as monomer activator. *Macromolecules*, 2012, 45: 8172–8192
 - 34 Liu Y, Wang M, Ren W M, et al. Stereospecific CO₂ copolymers from 3,5-dioxepoxides: Crystallization and functionalization. *Macromolecules*, 2014, 47: 1269–1276
 - 35 Liu Y, Ren W M, He K K, et al. Crystalline-gradient polycarbonates prepared from enantioselective terpolymerization of meso-epoxides with CO₂. *Nat Commun*, 2014, 5: 5687
 - 36 Wu G, Jiang S, Lu X, et al. Stereoregular poly(cyclohexene carbonate)s: Unique crystallization behavior. *Chin J Polym Sci*, 2012, 30: 487–492
 - 37 Liu Y, Ren W M, Wang M, et al. Crystalline stereocomplexed polycarbonates: Hydrogen-bond-driven interlocked orderly assembly of the opposite enantiomers. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2241–2244
 - 38 Liu Y, Ren W M, Zhang W P, et al. Crystalline CO₂-based polycarbonates prepared from racemic catalyst through intramolecularly interlocked assembly. *Nat Commun*, 2015, 6: 8594
 - 39 Liu Y, Wang M, Ren W M, et al. Crystalline hetero-stereocomplexed polycarbonates produced from amorphous opposite enantiomers having different chemical structures. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7042–7046
 - 40 Sugimoto H, Kuroda K. The cobalt porphyrin-Lewis base system: A highly selective catalyst for alternating copolymerization of CO₂ and epoxide under mild conditions. *Macromolecules*, 2008, 41: 312–317
 - 41 Li H, Niu Y. Bifunctional cobalt Salen complex: A highly selective catalyst for the coupling of CO₂ and epoxides under mild conditions. *Appl Organometal Chem*, 2011, 25: 424–428
 - 42 Ren W M, Zhang X, Liu Y, et al. Highly active, bifunctional Co(III)-Salen catalyst for alternating copolymerization of CO₂ with cyclohexene oxide and terpolymerization with aliphatic epoxides. *Macromolecules*, 2010, 43: 1396–1402
 - 43 Seong J E, Na S J, Cyriac A, et al. Terpolymerizations of CO₂, propylene oxide, and various epoxides using a cobalt(III) complex of Salen-type ligand tethered by four quaternary ammonium salts. *Macromolecules*, 2010, 43: 903–908
 - 44 Darensbourg D J, Tsai F T. Postpolymerization functionalization of copolymers produced from carbon dioxide and 2-vinylloxirane: Amphiphilic/water-soluble CO₂-based polycarbonates. *Macromolecules*, 2014, 47: 3806–3813
 - 45 Darensbourg D J, Wang Y. Terpolymerization of propylene oxide and vinyl oxides with CO₂: Copolymer cross-linking and surface modification via thiol-ene click chemistry. *Polym Chem*, 2015, 6: 1768–1776
 - 46 Wu G P, Xu P X, Zu Y P, et al. Cobalt(III)-complex-mediated terpolymerization of CO₂, styrene oxide, and epoxides with an electron-donating group. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2013, 51: 874–879
 - 47 Darensbourg D J, Poland R R, Strickland A L. (Salen)CrCl, an effective catalyst for the copolymerization and terpolymerization of epoxides and carbon dioxide. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2012, 50: 127–133
 - 48 Zhi Y, Shan X, Shan S, et al. Synthesis and thermal degradation kinetics of new terpolymer of carbon dioxide, cyclohexene oxide and α -pinene oxide. *J CO₂ Util*, 2017, 22: 299–306
 - 49 Reiter M, Vagin S, Kronast A, et al. A Lewis acid β -diiminato-zinc-complex as all-rounder for co- and terpolymerisation of various epoxides with carbon dioxide. *Chem Sci*, 2017, 8: 1876–1882
 - 50 Nakano K, Kamada T, Nozaki K. Selective formation of polycarbonate over cyclic carbonate: Copolymerization of epoxides with carbon dioxide catalyzed by a cobalt(III) complex with a piperidinium end-capping arm. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7274–7277
 - 51 Darensbourg D J, Ulusoy M, Karroonnirum O, et al. Highly selective and reactive (salen)CrCl catalyst for the copolymerization and block copolymerization of epoxides with carbon dioxide. *Macromolecules*, 2009, 42: 6992–6998
 - 52 Wang Y, Fan J, Darensbourg D J. Construction of versatile and functional nanostructures derived from CO₂-based polycarbonates. *Angew Chem*

- [Int Ed](#), 2015, 54: 10206–10210
- 53 Jiang Y J, Ren W M, Liu Y, et al. Synthesis of polycarbonate block terpolymers using robust cobalt catalyst systems. [Chin J Polym Sci](#), 2019, 37: 1200–1204
- 54 Jia M, Hadjichristidis N, Gnanou Y, et al. Monomodal ultrahigh-molar-mass polycarbonate homopolymers and diblock copolymers by anionic copolymerization of epoxides with CO₂. [ACS Macro Lett](#), 2019, 8: 1594–1598
- 55 Yang G W, Zhang Y Y, Wang Y, et al. Construction of autonomic self-healing CO₂-based polycarbonates via one-pot tandem synthetic strategy. [Macromolecules](#), 2018, 51: 1308–1313
- 56 Yang G W, Wu G P. High-efficiency construction of CO₂-based healable thermoplastic elastomers via a tandem synthetic strategy. [ACS Sustain Chem Eng](#), 2019, 7: 1372–1380
- 57 Martín C, Kleij A W. Terpolymers derived from limonene oxide and carbon dioxide: Access to cross-linked polycarbonates with improved thermal properties. [Macromolecules](#), 2016, 49: 6285–6295
- 58 Zhang H, Liu B, Ding H, et al. Polycarbonates derived from propylene oxide, CO₂, and 4-vinyl cyclohexene oxides terpolymerization catalyzed by bifunctional salicylhydrazide complex and its post-polymerization modification. [Polymer](#), 2017, 129: 5–11
- 59 Zhang Y Y, Zhang X H, Wei R J, et al. Synthesis of fully alternating polycarbonate with low T_g from carbon dioxide and bio-based fatty acid. [RSC Adv](#), 2014, 4: 36183–36188
- 60 Arai R, Seto K, Bell A, et al. Synthesis of CO₂-derived polycarbonates with high glass transition temperatures. [Polym J](#), 2018, 50: 301–307
- 61 Chen S Y, Xiao M, Wang S J, et al. Mechanical properties of block poly(propylene carbonate-cyclohexyl carbonate) investigated by nanoindentation and DMA methodologies. [J Appl Polym Sci](#), 2013, 128: 1979–1986
- 62 Jia M, Zhang D, de Kort G W, et al. All-polycarbonate thermoplastic elastomers based on triblock copolymers derived from triethylborane-mediated sequential copolymerization of CO₂ with various epoxides. [Macromolecules](#), 2020, 53: 5297–5307
- 63 Liu Y, Xiao M, Wang S, et al. Mechanism studies of terpolymerization of phthalic anhydride, propylene epoxide, and carbon dioxide catalyzed by ZnGa. [RSC Adv](#), 2014, 4: 9503–9508
- 64 Nörnberg B, Luinstra G A. Influence of norbornene dicarboxylic anhydride on the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide. [Eur Polym J](#), 2015, 73: 297–307
- 65 Sun X K, Zhang X H, Chen S, et al. One-pot terpolymerization of CO₂, cyclohexene oxide and maleic anhydride using a highly active heterogeneous double metal cyanide complex catalyst. [Polymer](#), 2010, 51: 5719–5725
- 66 Jeon J Y, Eo S C, Varghese J K, et al. Copolymerization and terpolymerization of carbon dioxide/propylene oxide/phthalic anhydride using a (Salen)Co(III) complex tethering four quaternary ammonium salts. [Beilstein J Org Chem](#), 2014, 10: 1787–1795
- 67 Jeske R C, Rowley J M, Coates G W. Pre-rate-determining selectivity in the terpolymerization of epoxides, cyclic anhydrides, and CO₂: A one-step route to diblock copolymers. [Angew Chem Int Ed](#), 2008, 47: 6041–6044
- 68 Huijser S, HosseiniNejad E, Sablong R, et al. Ring-opening Co- and terpolymerization of an alicyclic oxirane with carboxylic acid anhydrides and CO₂ in the presence of chromium porphyrinato and Salen catalysts. [Macromolecules](#), 2011, 44: 1132–1139
- 69 Bernard A, Chatterjee C, Chisholm M H. The influence of the metal (Al, Cr and Co) and the substituents of the porphyrin in controlling the reactions involved in the copolymerization of propylene oxide and cyclic anhydrides by porphyrin metal(III) complexes. [Polymer](#), 2013, 54: 2639–2646
- 70 Saini P K, Romain C, Zhu Y, et al. Di-magnesium and zinc catalysts for the copolymerization of phthalic anhydride and cyclohexene oxide. [Polym Chem](#), 2014, 5: 6068–6075
- 71 Liu Y, Guo J Z, Lu H W, et al. Making various degradable polymers from epoxides using a versatile dinuclear chromium catalyst. [Macromolecules](#), 2018, 51: 771–778
- 72 Duan Z, Wang X, Gao Q, et al. Highly active bifunctional cobalt-salen complexes for the synthesis of poly(ester-block-carbonate) copolymer via terpolymerization of carbon dioxide, propylene oxide, and norbornene anhydride isomer: Roles of anhydride conformation consideration. [J Polym Sci Part A-Polym Chem](#), 2014, 52: 789–795
- 73 Han B, Liu B, Ding H, et al. CO₂-tuned sequential synthesis of stereoblock copolymers comprising a stereoregularity-adjustable polyester block and an atactic CO₂-based polycarbonate block. [Macromolecules](#), 2017, 50: 9207–9215
- 74 Song P, Mao X, Zhang X, et al. A one-step strategy for cross-linkable aliphatic polycarbonates with high degradability derived from CO₂, propylene oxide and itaconic anhydride. [RSC Adv](#), 2014, 4: 15602–15605
- 75 Song P, Wang S, Xiao M, et al. Cross-linkable and thermally stable aliphatic polycarbonates derived from CO₂, propylene oxide and maleic anhydride. [J Polym Res](#), 2009, 16: 91–97
- 76 Subhani M A, Köhler B, Gürtler C, et al. Transparent films from CO₂-based polyunsaturated poly(ether carbonate)s: A novel synthesis strategy and fast curing. [Angew Chem Int Ed](#), 2016, 55: 5591–5596
- 77 Gao L, Chen X, Liang X, et al. A novel one-pot synthesis of poly(propylene carbonate) containing cross-linked networks by copolymerization of

- carbon dioxide, propylene oxide, maleic anhydride, and furfuryl glycidyl ether. *Polymers*, 2019, 11: 881
- 78 Gao L, Feng J. A one-step strategy for thermally and mechanically reinforced pseudo-interpenetrating poly(propylene carbonate) networks by terpolymerization of CO₂, propylene oxide and pyromellitic dianhydride. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 3556–3560
 - 79 Chen X, Wang L, Feng J, et al. Enhanced poly(propylene carbonate) with thermoplastic networks: A one-pot synthesis from carbon dioxide, propylene oxide, and a carboxylic dianhydride. *Polymers*, 2018, 10: 552
 - 80 Koning C E, Sablong R J, Nejad E H, et al. Novel coating resins based on polycarbonates and poly(ester-co-carbonate)s made by catalytic chain growth polymerization of epoxides with CO₂ and with anhydride/CO₂. *Prog Org Coat*, 2013, 76: 1704–1711
 - 81 Song P F, Xiao M, Du F G, et al. Synthesis and properties of aliphatic polycarbonates derived from carbon dioxide, propylene oxide and maleic anhydride. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 4121–4129
 - 82 Liu Y, Huang K, Peng D, et al. Synthesis, characterization and hydrolysis of an aliphatic polycarbonate by terpolymerization of carbon dioxide, propylene oxide and maleic anhydride. *Polymer*, 2006, 47: 8453–8461
 - 83 Witt U, Müller R J, Deckwer W D. New biodegradable polyester-copolymers from commodity chemicals with favorable use properties. *J Environ Polym Degr*, 1995, 3: 215–223
 - 84 Padmanaban S, Dharmalingam S, Yoon S. A Zn-MOF-catalyzed terpolymerization of propylene oxide, CO₂, and β -butyrolactone. *Catalysts*, 2018, 8: 393
 - 85 Hwang Y, Jung J, Ree M, et al. Terpolymerization of CO₂ with propylene oxide and ϵ -caprolactone using zinc glutarate catalyst. *Macromolecules*, 2003, 36: 8210–8212
 - 86 Luo W, Xiao M, Wang S, et al. Gradient terpolymers with long ϵ -caprolactone rich sequence derived from propylene oxide, CO₂, and ϵ -caprolactone catalyzed by zinc glutarate. *Eur Polym J*, 2016, 84: 245–255
 - 87 Song P, Xu H, Mao X, et al. A one-step strategy for aliphatic poly(carbonate-ester)s with high performance derived from CO₂, propylene oxide and L-lactide. *Polym Adv Technol*, 2017, 28: 736–741
 - 88 Lu L, Huang K. Synthesis and characteristics of a novel aliphatic polycarbonate, poly[(propylene oxide)-co-(carbon dioxide)-co-(γ -butyrolactone)]. *Polym Int*, 2005, 54: 870–874
 - 89 Lu L, Huang K. Preparation of poly(propylene-co- γ -butyrolactone carbonate) and release profiles of drug-loaded microcapsules. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2005, 43: 2468–2475
 - 90 Liu S, Xiao H, Huang K, et al. Terpolymerization of carbon dioxide with propylene oxide and ϵ -caprolactone: Synthesis, characterization and biodegradability. *Polym Bull*, 2006, 56: 53–62
 - 91 Liu Y F, Huang K L, Peng D M, et al. Synthesis and properties of novel aliphatic polycarbonate from carbon dioxide with 1,2-butylene oxide and ϵ -caprolactone. *Chin Chem Lett*, 2007, 18: 209–212
 - 92 Liu S, Wang J, Huang K, et al. Synthesis of poly(propylene-co-lactide carbonate) and hydrolysis of the terpolymer. *Polym Bull*, 2011, 66: 327–340
 - 93 Tang L, Luo W, Xiao M, et al. One-pot synthesis of terpolymers with long L-lactide rich sequence derived from propylene oxide, CO₂, and L-lactide catalyzed by zinc adipate. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2015, 53: 1734–1741
 - 94 Xu Y, Wang S, Lin L, et al. Semi-crystalline terpolymers with varying chain sequence structures derived from CO₂, cyclohexene oxide and ϵ -caprolactone: One-step synthesis catalyzed by tri-zinc complexes. *Polym Chem*, 2015, 6: 1533–1540
 - 95 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
 - 96 Kember M R, Copley J, Buchard A, et al. Triblock copolymers from lactide and telechelic poly(cyclohexene carbonate). *Polym Chem*, 2012, 3: 1196–1201
 - 97 Wu G P, Darensbourg D J, Lu X B. Tandem metal-coordination copolymerization and organocatalytic ring-opening polymerization via water to synthesize diblock copolymers of styrene oxide/CO₂ and lactide. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17739–17745
 - 98 Darensbourg D J, Wu G P. A one-pot synthesis of a triblock copolymer from propylene oxide/carbon dioxide and lactide: Intermediacy of polyol initiators. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10602–10606
 - 99 Romain D C, Williams C K. Chemoselective polymerization control: From mixed-monomer feedstock to copolymers. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1607–1610
 - 100 Romain C, Zhu Y, Dingwall P, et al. Chemoselective polymerizations from mixtures of epoxide, lactone, anhydride, and carbon dioxide. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4120–4131
 - 101 Paul S, Romain C, Shaw J, et al. Sequence selective polymerization catalysis: A new route to ABA block copoly(ester-b-carbonate-b-ester). *Macromolecules*, 2015, 48: 6047–6056
 - 102 Chen T T D, Zhu Y, Williams C K. Pentablock copolymer from tetracomponent monomer mixture using a switchable dizinc catalyst. *Macromolecules*, 2018, 51: 5346–5351

- 103 Kernbichl S, Reiter M, Adams F, et al. CO₂-controlled one-pot synthesis of AB, ABA block, and statistical terpolymers from β -butyrolactone, epoxides, and CO₂. [J Am Chem Soc](#), 2017, 139: 6787–6790
- 104 Kernbichl S, Reiter M, Mock J, et al. Terpolymerization of β -butyrolactone, epoxides, and CO₂: Chemoselective CO₂-switch and its impact on kinetics and material properties. [Macromolecules](#), 2019, 52: 8476–8483
- 105 Hu C, Duan R, Yang S, et al. CO₂ controlled catalysis: Switchable homopolymerization and copolymerization. [Macromolecules](#), 2018, 51: 4699–4704
- 106 Li Y, Hong J, Wei R, et al. Highly efficient one-pot/one-step synthesis of multiblock copolymers from three-component polymerization of carbon dioxide, epoxide and lactone. [Chem Sci](#), 2015, 6: 1530–1536
- 107 Li X, Hu C, Pang X, et al. One-pot copolymerization of epoxides/carbon dioxide and lactide using a ternary catalyst system. [Catal Sci Technol](#), 2018, 8: 6452–6457
- 108 Sulley G S, Gregory G L, Chen T T D, et al. Switchable catalysis improves the properties of CO₂-derived polymers: Poly(cyclohexene carbonate-*b*- ϵ -decalactone-*b*-cyclohexene carbonate) adhesives, elastomers, and toughened plastics. [J Am Chem Soc](#), 2020, 142: 4367–4378
- 109 Peng D, Huang K, Liu Y, et al. Preparation of carbon dioxide/propylene oxide/ ϵ -caprolactone copolymers and their drug release behaviors. [Polym Bull](#), 2007, 59: 117–125

Summary for “二氧化碳共聚物的序列结构控制及其结构与性能的关系”

Sequence structure control of CO₂-based copolymer and the relationship between structure and properties

Jiaxin Liang[†], Shuxian Ye[†], Shuanjin Wang, Min Xiao & Yuezhong Meng^{*}

Key Laboratory of Low-carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province, School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

[†] Equally contributed to this work

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

Carbon dioxide-based (CO₂-based) copolymer is an attractive environment-friendly material with excellent biodegradability and using non-toxic, abundant and cheap carbon dioxide gas as one of its raw materials. Since CO₂ is generated as a waste gas in many economic activities leading to global warming, chemical fixation of CO₂ can be a developing and effective mean to reduce environmental and energy pressures. Among all the CO₂-based copolymers, the aliphatic polycarbonates obtained by the copolymerization of CO₂ and epoxides are the most widely studied materials due to their excellent biocompatibility, transparency as well as water and oxygen barrier properties, especially poly(propylene carbonate) (PPC). However, undesirable thermal and mechanical properties limit their practical applications. For examples, PPC has a low T_g (35–40°C) close to room temperature, which is easy to bond into blocks during long-term storage and transportation after granulation, leading to the difficulty in subsequent processing. Much efforts have been devoted to tailor the structures of CO₂-based polycarbonates to obtain desirable properties profile. A feasible approach is to control the configurations of synthesized polycarbonates, which can greatly improve the thermal properties. Another effective way is to introduce a third monomer into the CO₂/epoxides copolymerization to endow copolymers with tunable properties by easily changing the monomers and controlling polymer units. Herein, this article summarizes the methods for controlling the sequence structure of CO₂-based copolymers. Four kinds of CO₂-based copolymers are included: (1) Fully alternating polycarbonates with *regio*- and *stereo*-chemistry configurations. In this part, the efforts on the stereochemistry control of polycarbonates are highlighted and the crystallinity of polycarbonates are emphatically introduced. Isotactic polycarbonates have the higher glass transition temperature than the amorphous one and some of them are crystalline. Even though no crystallinity can be observed in isotactic PPC, the T_g was 35–40°C higher than the atactic one. (2) Terpolymers prepared from the copolymerization of CO₂ with different epoxides are introduced. Since the activity of different epoxides copolymerized with CO₂ varied greatly, especially the electron-withdrawing and electron-donating epoxides, the control on the compositions and connections of CO₂/different epoxides terpolymers is a big challenge. Highly effective metal-based catalysts were designed to successfully synthesize defined random terpolymers. Moreover, block polycarbonates can only be synthesized by subsequent monomer additions which requires the completely removal or consumption of the first monomer. CO₂-based polycarbonates with high added value are desirable today. Hence, the efforts on the post-functionalization of polycarbonates are also highlighted. (3) Terpolymers of CO₂, epoxide and cyclic anhydride. The difference in the rates of CO₂/epoxides and cyclic anhydrides/epoxides copolymerization determines the microstructure of CO₂/epoxides/cyclic anhydrides terpolymers. Therefore, copolymers with random/gradient or block structures can be easily prepared by choosing the right catalysts. Note that, some attempts to improve copolymers' properties by introducing the crosslinked structures were also successful. (4) Terpolymers of CO₂, epoxide and cyclic ester. Random poly(ester-carbonate)s can be generated via one-pot/one-step strategy by using heterogeneous catalysts. However, synthesis of block CO₂/epoxides/cyclic esters terpolymers usually requires multi-step operations. The good news that one-pot chemical selective polymerization of mixed monomers can be fulfilled by designing the catalysts, which can tune the sequence structures of copolymers by a switch. Multiblock terpolymers are also presented. Finally, the thermal, mechanical and degradation properties of CO₂-based terpolymers are reviewed in each part to verify the relationships between structures and properties. In a summary, inserting a third monomer into the polycarbonate backbone through terpolymerization is a robust tool to tune polymers' performances. The development directions of CO₂-based copolymers are prospected in the end.

carbon dioxide, sequence structure, polycarbonate, cyclic anhydride, CO₂-based copolymers, biodegradable plastics

doi: [10.1360/TB-2020-0583](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0583)