选择性催化混合单体制备多组分聚酯的研究进展

周延川, 庞烜*, 陈学思*

中国科学院长春应用化学研究所, 中国科学院生态环境高分子材料重点实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: xpang@ciac.ac.cn; xschen@ciac.ac.cn

收稿日期: 2020-09-15; 接受日期: 2020-11-11; 网络版发表日期: 2021-01-27

国家自然科学基金(编号: 21574124)资助项目

摘要 以聚乳酸和聚碳酸酯等为代表的生物可降解高分子材料已被应用于包装材料和生物医用等领域。然而受链段结构的影响, 这类均聚物材料在实际应用中受到了一定限制。将不同性质聚合物链段通过共价键连接形成的嵌段共聚物具有组分均匀、性能可控等优点, 是优化材料性能的一种方法。本文概述了环酯、环氧化物和CO₂(或环状酸酐)的多元共聚反应合成嵌段聚酯的研究进展。首先介绍了多元共聚反应中链增长机理和判断嵌段共聚物结构的表征方法, 进一步讨论了催化体系-聚合物结构的关系和聚合物材料的性能表征。

关键词 选择性催化, 开环聚合反应, 聚酯, 多元共聚物

1 引言

作为一类潜在替代石油基传统塑料的环保材料, 生物可降解高分子材料的研究和推广已经成为社会各界备受关注的领域之一^[1,2]。聚酯是一类重要的化学合成生物可降解高分子材料, 常见的材料有聚乳酸(PLA)、聚己二酸-对苯二甲酸-丁二醇酯(PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚己内酯(PCL)等。其中, 聚乳酸是以乳酸作为重复单元的可再生材料, 乳酸来源于玉米和甜菜等农作物资源, 具有优异的生物相容性、热力学性质和拉伸强度, 是替代传统石油基不可降解塑料的性价比最高的高分子材料^[3-5]。此外, 聚碳酸丙烯酯(PPC)等是以CO₂为C1原料来源的可降解高分子材料^[6], 具有单体取代结构丰富、价格低廉和低能耗等特点^[7,8]。据统计, 与传统的石化产品相比, 合成聚碳酸酯材料可以减少20%的石化原料消耗, 并减

少大约20%的二氧化碳排放。这些可降解材料虽然已应用于包装材料、餐具和生物医用等领域, 但是与传统的聚乙烯、聚苯乙烯等不可降解材料相比, 其性能仍然有一定的差距, 从而限制了他们的进一步推广应用。

高分子材料通常采用共混改性或表面改性等方法改善材料性能, 这种方法虽然操作简便, 但是所制备材料的稳定性相对较差。为了合成组分均一、性能可控的聚合物, 科研工作者设计合成了多元共聚物, 调节聚合物中单体插入的序列实现从分子尺度上对材料性能进行调控^[9-13]。这类材料的性能无法从对应的嵌段组分或其混合物中获得, 因此具有极大的实用价值。

经过近50年的发展, 科研工作者已经从催化体系和聚合机理等方面对PLA、PCL、PPC等聚(碳酸)酯的制备作了系统的研究, 其中美国的Coates教授、英

引用格式: Zhou Y, Pang X, Chen X. Recent progress in the preparation of multicomponent polyesters by selective catalysis from mixed monomers. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 144-153, doi: 10.1360/SSC-2020-0181

国的Williams教授和大连理工大学的吕小兵教授等对该领域做了重要贡献. 同时, 由相同开环聚合反应机理的多组分单体制备嵌段聚酯(如聚乳酸-聚己内酯共聚物(PLA-PCL)和聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)等)也引起人们的关注^[11,14], 这种方法具有简便调节嵌段聚合物的分子结构、组成和分子量等优点. 然而环内酯单体和交酯单体的取代结构较少, 导致所得材料性能的调节范围受限. 环氧化物和环状酸酐的丰富单体取代结构赋予了对应交替共聚物材料丰富的性能, 将其与聚乳酸或聚己内酯等链接为嵌段共聚物可以整合对应链段的性能, 扩展材料的应用领域. 在环酯、环氧化物和CO₂ (或环状酸酐)的多组分

聚合反应中, 调节反应条件和催化体系可以得到无规或(多)嵌段聚酯(示意图1). 其中, 2014年Williams教授课题组开创性地报道了在“一锅法”多组分聚合反应中, CO₂调节环氧化物、CO₂和环内酯的可控共聚反应, 实现了链段结构可控嵌段聚合物的制备, 具有操作简便、聚合物结构可以调控等优点^[12]. 本文概括了近年来在催化环酯、环氧化物与CO₂ (或环状酸酐)的多元共聚反应合成多嵌段聚酯方面的研究进展. 首先介绍了在多组分共聚反应中的链增长机理, 进一步介绍了催化体系设计思路和聚合物性能表征等方面的研究工作, 并对该体系的未来发展进行了展望.

示意图 1 (a) 选择性催化多组分单体制备聚酯示意图; (b) 催化合成(多)嵌段聚合的催化体系(网络版彩图)

Scheme 1 (a) Scheme of preparation of polyesters by selective polymerization of multicomponent monomers; (b) catalyst systems for the preparation of (multi)block polymer (color online).

2 三元共聚反应的机理及嵌段共聚物判断依据

聚乳酸和聚己内酯等聚酯类材料通常是由其对应的环状单体通过开环聚合反应制备得到^[15~18], 在此反应过程中, 催化剂决定着聚合反应的活性和聚合物链段结构。目前, 席夫碱金属(铝、镁、锌、铁和钛等)配合物^[19~26]、 β -二亚胺金属配合物(锌和镁等)^[27,28]和稀土配合物^[29~31]等有机金属配合物对开环聚合反应表现出对反应进程和聚合物分子量可控、分子量分布窄, 以及聚合物立体结构可控等优点, 其聚合反应机理和材料性能已经得到深入的研究^[14,15,32~34]。

另一方面, 采用环氧化物/ CO_2 催化共聚反应合成聚碳酸酯是一种废弃资源高值化利用的绿色反应路线。取代结构丰富的环氧类单体赋予了聚碳酸酯材料丰富的链段结构和物理/化学性质^[35~37]。例如, 将环氧单体由环氧丙烷(PO)替换为环氧环己烷(CHO)可以将材料的玻璃化转变温度(T_g)从42℃提高至118℃^[38]; 带有乙烯基等官能团的环氧单体为聚合物的后修饰提供了活性位点^[39,40]。此外, 该共聚反应对环氧化物和环状酸酐也具有普适性^[41]。由环氧化物与环状酸酐的共聚反应可以得到链段结构丰富、性能可调的聚酯材料^[42,43], 英国的Williams教授^[41]和美国的Coates教授^[44]已经详细综述了这类聚合反应的单体结构、催化剂类型、聚酯链段结构及其物理性能。

许多催化体系可以分别适用于环酯开环聚合反应和环氧化物/ CO_2 (或环状酸酐)共聚反应, 但是这两类聚合反应的链增长机理的差异导致不同的催化体系和单体通过“一锅法”共聚反应可以得到不同链段结构的聚合物。以金属配合物催化多元共聚反应的反应机理为例说明(图1): 环酯单体连续在金属-烷氧键间配位插入、开环形成聚酯链段; 而对于环氧化物/ CO_2 (或环状酸酐)的共聚反应, CO_2 (或环状酸酐)单体在金属-烷氧键间配位的配位能力强于环氧化物的配位能力, 得到金属-碳酸酯键(或金属-酯键), 之后环氧化物的插入再次形成金属-烷氧键, 通过 CO_2 (或环状酸酐)和环氧化物的连续交替插入形成聚碳酸酯(或聚酯)链段。在这三类聚合反应中都有金属-烷氧基键中间体, 这为桥连不同类型的聚合反应制备多元聚合物提供了机会。不同单体在金属-烷氧基键间的配位能力差别较大(通常其配位能力的强度比较为环状酸酐> CO_2 >环

图1 金属配合物催化多组分共聚反应的链增长机理

Figure 1 Chain-grown mechanism of multicomponent polymerization catalyzed by metal complexes.

酯^[45~49], 导致多元聚合反应易生成嵌段共聚物或梯形共聚物; 而在一些催化反应体系中单体的配位能力相近, 使聚合物链段单元在统计意义上呈无规分布。

在多组分单体的聚合反应后需要进一步分析聚合物的结构, 以判断是否为共聚物。常用于确定这类聚合反应得到嵌段共聚物的依据有: (1) 聚合物分子量随聚合反应进程逐渐增加, 同时维持稳定的分子量分布; (2) 聚合反应不同阶段端基基团的转换; (3) 聚合物的扩散系数表征(通常采用DOSY NMR核磁方法测试); (4) 不同聚合物链段间连接基团的表征; (5) 酯交换反应; (6) 材料的热学和机械性能变化; (7) 聚合物采用溶剂洗涤保持稳定的组分比例^[50]。

3 多嵌段共聚物

由于环酯开环聚合反应和环氧化物/ CO_2 共聚反应的过程中都有烷氧基中间体, 因此可以采用链转移方法或单体的竞争插入方法将两类聚合物链结合在一起, 形成多嵌段共聚物。

2015年, 中山大学的孟跃中等^[51]以己二酸锌为催化剂, 采用“一步一锅法”催化PO、 CO_2 和左旋丙交酯(LLA)的三元共聚反应, 由于LLA的配位-开环活性较高, 得到了一种具有较长LLA链段的三元共聚物。在反应过程中, LLA单体的引入可显著提高催化剂的催化活性, 同时对聚碳酸酯单元的选择性也有明显的提

升. 在PPC聚合物中引入聚乳酸链段, 不仅可以提高材料的热稳定性, 同时其晶体结构也赋予了材料优异的力学性能.

2015年, 浙江大学的张兴宏等^[52]设计了锌-钴双金属氰化络合物(Zn-Co(III) DMCC)/辛酸亚锡(Sn(Oct)₂)二元体系用于催化CHO/CO₂/ε-己内酯(ε-CL)的共聚反应体系. Zn-Co(III) DMCC是一种对CHO/CO₂共聚反应具有高催化活性的催化剂, 而对ε-CL无催化活性; 与之相反, Sn(Oct)₂只能催化ε-CL的开环聚合反应. 该聚合反应体系中的两类催化剂分别催化CHO/CO₂的共聚反应和ε-CL的开环聚合反应的同时, 两类不同的烷氧基中间体在Zn-Co(III) DMCC和Sn(Oct)₂间的缓慢链交换反应将聚碳酸环己烯酯(PCHC)链段和聚己内酯(PCL)链段通过共价键连接, 得到多嵌段共聚物.

2018年, 陈学思课题组^[53]报道了Salen-Co(II)/Salen-Co(III)/双(三苯基膦)氯化铵(PPNCl)的三组分体系催化环氧化物、CO₂和LA三元共聚反应合成多嵌段聚合物的工作. 在该三组分单体的共聚反应中, Salen-Co(III)催化环氧化物/CO₂的共聚反应, 而对LA是催化惰性的^[54], 与之相反, Salen-Co(II)对聚碳酸酯链段的选择性非常差, 但可以催化LA的开环聚合反应. 不断增长的两类聚合物链末端在Salen-Co(III)和Salen-Co(II)之间链转移和持续的链增长反应, 将PLLA和PPC链段连接在一起, 形成多嵌段共聚物(链转移和链增长机理见图2), 该反应机理对不同配体结构的钴配合物 and 不同取代结构的环氧单体都具有普适性(图2).

4 序列可控嵌段聚合物

核酸、蛋白质等生物大分子中单体序列的精确控制是导致生物体多样性、复杂性和适应性的关键因素之一. 聚合物链上的单元序列决定了材料的微观和宏观性质, 如将自然界大分子的结构精确转化为合成高分子化学中单体序列的可控性, 对于聚合物结构的多样性和精细定制聚合物性能十分重要. 早期通常是采用多步法合成结构精确的嵌段共聚物^[55], 例如, 吕小兵教授和Darensbourg教授等^[56]采用Salen-Co(III)/PPNCl催化氧化苯乙烯/CO₂聚合反应合成羟基末端的聚碳酸酯, 再进一步在1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)的催化作用下引发LA的开环聚合反应, 得到嵌

图2 Salen-Co(II)/Salen-Co(III)/PPNCl三组分体系催化PO、CO₂和LA三元共聚反应的链增长机理(网络版彩图)

Figure 2 The proposed propagation mechanism for the terpolymerization of PO, CO₂ and LA catalyzed by Salen-Co(II)/Salen-Co(III)/PPNCl (color online).

段共聚物. 这种方法可以得到链段精确的聚合物, 但操作步骤烦琐, 增加了时间和人工成本.

近年来, 科研工作者开发了一些利用氧化还原^[57]和光^[58]等外部调制的方案在线切换聚合进程的策略. 而一种更简单的方法是自切换聚合策略, 即在没有任何外部刺激的情况下实现一步选择性转换聚合进程. 在混合单体原料中, 一种单体是否存在会影响到另一种单体的反应, 这种方法不需要单体或活化剂的连续添加和反应条件的改变即可实现结构精确嵌段共聚物的制备. 以下介绍近几年在环酯、环氧化物和CO₂ (或环状酸酐)的混合单体中实现序列可控的嵌段聚合物方面的研究进展.

4.1 有机金属配合物催化体系

2014年, 英国的Williams教授课题组^[59]选用Robson型配体与醋酸锌反应合成的双核锌配合物, 催化CHO、CO₂和ε-CL的三组分聚合反应. 该配合物可以分别催化CHO/CO₂的共聚反应和ε-CL的开环聚合反应. 然而当反应体系中存在CO₂时, ε-CL无法开环插入

图3 双核Zn配合物选择性催化CHO/CO₂/ε-CL三元共聚反应示意图(网络版彩图)

Figure 3 Scheme of terpolymerization of CHO/CO₂/ε-CL catalyzed by dinuclear Zn complex (color online).

到链增长进程中, 释放CO₂才能激活开环聚合反应(图3)。他们通过简单的调节反应体系中的气氛实现了嵌段共聚物的制备。随后, 该课题组报道了该双核锌配合物催化CHO、邻苯二甲酸酐(PA)和ε-癸内酯(ε-DL)的三元共聚反应^[60]。聚合体系首先进行的是CHO/PA共聚反应, 待PA完全耗尽后则立即转换为ε-DL的开环聚合反应。该聚合体系表现出活性聚合的特点, 连续投料可以得到链段长度可控、窄分子量分布的多嵌段聚酯化合物。

在以上研究的基础上, 该课题组^[45]采用实验和密度泛函理论相结合的方法比较了双核锌配合物催化多组分共聚反应中的单体选择性插入的机理。如图4所

示, CO₂(或PA)在锌-烷氧基中间体插入的能垒差远低于ε-CL的能垒差, 因此CO₂(或PA)会优先插入到链末端, 这与反应体系中存在CO₂或PA时无ε-CL开环插入的实验现象相符; 而在CHO/CO₂/PA三元聚合体系中, CO₂与PA在插入锌-烷氧基中间体的能垒差虽然接近, 但是由于PA的自由能较低, 只有在PA完全消耗尽后才会进行CHO/CO₂的共聚反应。综合以上研究可以得出结论: 在锌配合物的催化体系中, 单体在锌-烷氧基中间体插入顺序为PA>CO₂>ε-CL。这为后续工作研究提供了理论基础。

2018年, Williams课题组^[61]报道了采用席夫碱铝(Salen-Al(Cl))/PPNCl催化PO、PA和外消旋丙交酯(*rac*-LA)的三元共聚反应体系, 同样在PA完全消耗后才转换至*rac*-LA的开环聚合反应, 得到嵌段共聚物。该催化反应表现出活性聚合的特点: 在LA基本反应之后继续补加PA和*rac*-LA, 所得聚合物的分子量继续增加且分子量分布保持稳定, 最终能得到窄分子量分布(*D*=1.21)的二十七嵌段共聚物。

β-二亚胺锌(BDI-Zn)配合物在催化环酯的开环聚合反应和环氧化物/CO₂共聚反应中表现出优异的催化活性和聚合物结构选择性^[46,62-64]。慕尼黑工业大学的Rieger课题组^[65]发现, 以β-二亚胺锌为催化剂, 在“一锅法”催化β-丁内酯(BBL)、CHO和CO₂的三元共聚反应中, 调节反应体系中CO₂的压力可实现对聚合物链

图4 通过实验和理论方法比较的三种聚合过程中单体的不同排列方式^[45] (网络版彩图)

Figure 4 Three polymerization processes, using various permutations of the monomers, compared by experimental and theoretical methods^[45] (color online).

段结构的调控,即在体系中充入0.3 MPa CO₂时,CO₂和LA插入到锌-烷氧基中间体的能垒差别相近,通过两类聚合反应在链末端的竞争插入、链增长反应,得到具有统计意义上无规序列的三元共聚物;而4 MPa CO₂只能得到CHO/CO₂的共聚链段,释放CO₂后则转化为BBL的开环聚合反应,得到结构明确的两嵌段共聚物(图5)。

2018年,陈学思课题组^[66]采用席夫碱铬(Salen-Cr(Cl))/DBU双组分催化剂PO、CO₂和LA的共聚反应。在惰性气体(氩气)氛围中,DBU可以催化丙交酯的开环聚合反应形成聚乳酸链节,期间无环氧化物的插入;当反应气氛置换为CO₂后,CO₂在聚合物的烷氧基链末端快速插入能够完全抑制丙交酯的开环-插入反应,在此情况下Salen-Cr(Cl)/DBU催化PO和CO₂的开环共聚反应。通过调控反应气氛中Ar与CO₂间的切换,实现了链段长度可控的嵌段聚合物的制备(图6)。

此后,陈学思课题组^[67]选用半席夫碱铝(half Salen-Al(Me))/PPNCI双组分体系催化环氧化物、环状酸酐和丙交酯三元共聚反应,详细分析了聚合进程、聚合物链段结构及其影响因素,同时也研究了单体取代结构对聚合物热性能的影响。在以环氧氯丙烷(ECH)、PA和LLA为反应模型的研究中发现:反应的第一阶段主要是ECH/PA共聚反应,待PA完全消耗后则进行LA的开环聚合反应,得到两嵌段聚酯;反应条件也会影响到链段的规整度,如升高反应温度或降低

图5 CO₂调控的CHO/CO₂/BBL三元共聚反应^[65] (网络版彩图)

Figure 5 Chemoselective terpolymerization of CHO/BBL/CO₂ by CO₂ switching ^[65] (color online).

图6 席夫碱铬/DBU催化制备结构可控嵌段共聚物示意图^[66] (网络版彩图)

Figure 6 Scheme of preparation of block copolymers with controllable structure catalyzed by salen-Cr(Cl)/DBU binary catalyst ^[66] (color online).

PPNCI的比例都会导致少量LA插入到ECH/PA共聚反应过程中。此外,细胞毒性试验发现,该系列嵌段聚酯和对应官能化材料几乎没有毒性,这类生物相容性材料具有 biomedical 应用的前景。

4.2 非金属催化体系

以铝、钴和铬等为活性中心的有机金属配合物在可降解聚合物的催化合成中虽然表现出优异的催化活性和链段结构控制性,然而聚合物的纯化处理仍然有金属残留,限制了其在组织工程等领域的应用。为此,近年来有机碱、硫脲和硼系等非金属催化剂逐渐引起了科研工作者的关注。这类催化体系具有合成简单、催化活性较高和毒性低等优点。

磷腈类催化剂是一类高活性有机催化剂,对环酯的开环聚合反应^[68,69]和环氧化物/环状酸酐的共聚反应^[70]都表现出优异的催化性能。^tBuP₁是一种非亲核催化剂,在醇作为引发剂的条件下催化环氧化物、环状酸酐和丙交酯的三元共聚反应,首先进行的是环氧化物/酸酐的共聚反应,待环状酸酐完全消耗后丙交酯才在链末端开环插入;此外,在催化丙交酯开环聚合反应过程中加入环状酸酐单体,聚合反应会立即转化为为环氧化物/环状酸酐的共聚反应,形成链段规整、窄分子量分布的嵌段共聚物(图7)^[71,72]。

三乙基硼/有机碱组成的路易斯对是近年来受关注的一类非金属催化剂,在环氧化物/CO₂和环氧化物/酸酐的共聚反应中表现出优异的催化性能和选择

图7 ^tBuP₁/醇体系催化环氧化物、酸酐和丙交酯三元共聚反应的单体转化率随时间变化的示意图^[71] (网络版彩图)

Figure 7 Plots of monomer conversion versus time for the terpolymerization of epoxide, cyclic anhydride and lactide catalyzed by ^tBuP₁/alcohol [71] (color online).

性^[73,74]。王勇等^[75]利用三乙基硼(Et₃B)和DBU催化PO、PA和LA的共聚反应,路易斯酸碱对的摩尔比例决定着聚合物链段的序列结构。在二元醇做引发剂的情况下,等摩尔比的Et₃B/DBU首先催化PO/PA的共聚反应,之后为LA的开环聚合反应,得到三嵌段聚酯;提高Et₃B/DBU摩尔比(2:1)则会在LA消耗尽后继续进行PO的开环均聚反应,形成聚醚链段,得到五嵌段共聚物;进一步增加Et₃B的摩尔比则会导致LA开环聚合反应过程中PO的插入,得到聚乳酸链段中含有聚醚链节的五嵌段共聚物(图8)。

5 嵌段共聚物性能

与均聚物相比,调节多元共聚物的链段结构可以对材料的宏观性能进行更程度的控制,包括机械性能、热学性能、相位变化及降解性能等^[9,76,77]。

两亲性嵌段聚合物具有自组装特性,在生物材料、胶黏剂和添加剂等领域有着广泛的应用。这类材料通常采用端基官能化大分子引发第二段聚合反应等方法,实验步骤繁琐并且所得嵌段聚合物的分子量分布相对较宽。Williams课题组^[78]报道了含醚段取代基团的环氧化物、丁二酸酐和ε-CL的三元共聚反应,一锅法合成了链段分子量可控、窄分子量分布的嵌段聚酯。其中环氧化物/丁二酸酐链段受侧链聚醚链节的影响表现出亲水性,与疏水的PCL链段组成双亲性聚酯。这种材料通过自组装的方式能够进入细胞,同时其降

图8 Et₃B/DBU对催化PO、PA和LA共混单体的示意图^[75] (网络版彩图)

Figure 8 Scheme of polymerization of PO, PA and LA catalyzed by Et₃B/DBU pair [75] (color online).

解产物具有生物活性,可以引起细胞分化反应,诱导基质细胞增殖和巨噬细胞凋亡。

在热学性能和机械性能方面,嵌段共聚物通过整合均聚物链段的性质,可以扩展材料的应用范围。例如,柔性的聚ε-癸内酯(PDL)和刚性的Poly(CHO-*alt*-PA)链接得到的多嵌段聚酯,调节链段间的比例实现了材料从高弹性热塑性弹性体、硬质塑料到形状记忆聚合物间改变^[79]。这类嵌段聚酯有着比聚乳酸更宽的工作温度范围,以及与聚苯乙烯类材料相当的机械性能^[80]。

Rieger课题组在研究了BBL、CHO和CO₂三元共聚反应的基础上,对所得聚合物的性能进行了分析^[81]。由于聚β-丁内酯(PHB)链段与聚碳酸酯链段间的相分离导致嵌段聚合物表现出两个明显不同的T_g值,而无规共聚物只表现出一个T_g值。在脆性的聚(碳酸环己烯)聚合物中链接柔性的PHB链后,嵌段和无规共聚物的杨氏模量都下降了。聚合物分子量提高到100 kg/mol后增加了材料的断裂伸长率,增强了材料的力学性能。

6 总结与展望

在多组分单体的共聚反应中,单体序列的调控对所得聚合物的热学性能、降解性和弹性等理化性质有着重大的影响。本文介绍了近年来环酯、环氧化物和CO₂(或环状酸酐)的多组分共聚反应的重要研究进展,包括催化体系的组分结构和单体取代等因素对聚合物结构的影响、聚合反应机理,以及多元聚酯在自组装材料和弹性体材料等方面的性能表征。相比于均聚物,该聚合反应策略所合成的多元聚酯赋予了材料更宽的性能可调性。

然而该系列多元聚酯的进一步研究和应用推广的

道路上仍然有许多问题亟待解决, 如单体序列的精确调控、链段结构的立体构型控制、高分子量嵌段的可控合成和材料结构-性能之间的关系等. 为此, 今后的研究工作重点应从催化体系的设计着手, 使多组分聚

合反应在保持链段序列可控的基础上, 实现立体构型和区域选择性等微观结构的可控调节. 另外, 也需要进一步总结多元聚酯的单体取代基团、链段结构与材料性能间的关系, 为材料的应用提供理论指导.

参考文献

- Iwata T. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3210–3215
- Gross RA, Kalra B. *Science*, 2002, 297: 803–807
- Tsuji H. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 569–597
- Madhavan Nampoothiri K, Nair NR, John RP. *Bioresource Tech*, 2010, 101: 8493–8501
- Rasal RM, Janorkar AV, Hirt DE. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 338–356
- Huang J, Worch JC, Dove AP, Coulembier O. *ChemSusChem*, 2020, 13: 469–487
- Darensbourg DJ. *Inorg Chem Front*, 2017, 4: 412–419
- Darensbourg DJ. *Polym Degradation Stability*, 2018, 149: 45–51
- Bates CM, Bates FS. *Macromolecules*, 2016, 50: 3–22
- Yang J, Sun Z, Duan R, Li L, Pang X, Chen X. *Sci China Chem*, 2016, 59: 1384–1389
- Hillmyer MA, Tolman WB. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2390–2396
- Bates FS, Hillmyer MA, Lodge TP, Bates CM, Delaney KT, Fredrickson GH. *Science*, 2012, 336: 434–440
- Lutz JF, Ouchi M, Liu DR, Sawamoto M. *Science*, 2013, 341: 1238149
- Dechy-Cabaret O, Martin-Vaca B, Bourissou D. *Chem Rev*, 2004, 104: 6147–6176
- Pang X, Zhuang X, Tang Z, Chen X. *Biotech J*, 2010, 5: 1125–1136
- Dijkstra PJ, Du H, Feijen J. *Polym Chem*, 2011, 2: 520–527
- Stanford MJ, Dove AP. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 486–494
- Wang H, Yang Y, Ma H. *Macromolecules*, 2014, 47: 7750–7764
- Chen HY, Tang HY, Lin CC. *Macromolecules*, 2006, 39: 3745–3752
- Pang X, Duan R, Li X, Hu C, Wang X, Chen X. *Macromolecules*, 2018, 51: 906–913
- Duan R, Hu C, Li X, Pang X, Sun Z, Chen X, Wang X. *Macromolecules*, 2017, 50: 9188–9195
- Chisholm MH, Gallucci JC, Quisenberry KT, Zhou Z. *Inorg Chem*, 2008, 47: 2613–2624
- Gregson CKA, Blackmore IJ, Gibson VC, Long NJ, Marshall EL, White AJP. *Dalton Trans*, 2006, 3134–3140
- Hu CY, Duan RL, Yang JW, Dong SJ, Sun ZQ, Pang X, Wang XH, Chen XS. *Chin J Polym Sci*, 2018, 36: 1123–1128
- Gao B, Li X, Duan R, Pang X. *New J Chem*, 2015, 39: 2404–2408
- Manna CM, Kaur A, Yablon LM, Haefner F, Li B, Byers JA. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 14232–14235
- Chisholm MH, Huffman JC, Phomphrai K. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2001, 222–224
- Chamberlain BM, Cheng M, Moore DR, Ovitt TM, Lobkovsky EB, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 3229–3238
- Ebrahimi T, Aluthge DC, Patrick BO, Hatzikiriakos SG, Mehrkhodavandi P. *ACS Catal*, 2017, 7: 6413–6418
- Yu I, Acosta-Ramírez A, Mehrkhodavandi P. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 12758–12773
- Zhao W, Cui D, Liu X, Chen X. *Macromolecules*, 2010, 43: 6678–6684
- Wu J, Yu T, Chen C, Lin C. *Coord Chem Rev*, 2006, 250: 602–626
- Pappalardo D, Annunziata L, Pellicchia C. *Macromolecules*, 2009, 42: 6056–6062
- Sun Z, Zhang H, Chen X, Pang X, Zhou Y, Duan R. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 806–815 (in Chinese) [周延川, 张涵, 段然龙, 孙志强, 庞烜, 陈学思. 中国科学: 化学, 2020, 50: 806–815]
- Lu XB, Ren WM, Wu GP. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1721–1735
- Liu Y, Ren WM, He KK, Lu XB. *Nat Commun*, 2014, 5: 5687
- Liu Y, Wang M, Ren WM, Xu YC, Lu XB. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7042–7046

- 38 Ren WM, Zhang X, Liu Y, Li JF, Wang H, Lu XB. *Macromolecules*, 2010, 43: 1396–1402
- 39 Darensbourg DJ, Chung WC, Yeung AD, Luna M. *Macromolecules*, 2015, 48: 1679–1687
- 40 Martín C, Kleij AW. *Macromolecules*, 2016, 49: 6285–6295
- 41 Paul S, Zhu Y, Romain C, Brooks R, Saini PK, Williams CK. *Chem Commun*, 2015, 51: 6459–6479
- 42 Yu X, Jia J, Xu S, Lao KU, Sanford MJ, Ramakrishnan RK, Nazarenko SI, Hoye TR, Coates GW, DiStasio Jr. RA. *Nat Commun*, 2018, 9: 2880
- 43 Sanford MJ, Van Zee NJ, Coates GW. *Chem Sci*, 2018, 9: 134–142
- 44 Longo JM, Sanford MJ, Coates GW. *Chem Rev*, 2016, 116: 15167–15197
- 45 Romain C, Zhu Y, Dingwall P, Paul S, Rzepa HS, Buchard A, Williams CK. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4120–4131
- 46 Jeske RC, Rowley JM, Coates GW. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 6041–6044
- 47 Huijser S, HosseiniNejad E, Sablong R, de Jong C, Koning CE, Duchateau R. *Macromolecules*, 2011, 44: 1132–1139
- 48 Darensbourg DJ, Poland RR, Escobedo C. *Macromolecules*, 2012, 45: 2242–2248
- 49 Duan Z, Wang X, Gao Q, Zhang L, Liu B, Kim I. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2014, 52: 789–795
- 50 Stößer T, Chen TTD, Zhu Y, Williams CK. *Phil Trans R Soc A*, 2018, 376: 20170066
- 51 Tang L, Luo W, Xiao M, Wang S, Meng Y. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2015, 53: 1734–1741
- 52 Li Y, Hong J, Wei R, Zhang Y, Tong Z, Zhang X, Du B, Xu J, Fan Z. *Chem Sci*, 2015, 6: 1530–1536
- 53 Li X, Hu C, Pang X, Duan R, Chen X. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 6452–6457
- 54 Darensbourg DJ, Wu GP. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10602–10606
- 55 Petersen SR, Wilson JA, Becker ML. *Macromolecules*, 2018, 51: 6202–6208
- 56 Wu GP, Darensbourg DJ, Lu XB. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17739–17745
- 57 Qi M, Dong Q, Wang D, Byers JA. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 5686–5690
- 58 Eisenreich F, Kathan M, Dallmann A, Ihrig SP, Schwaar T, Schmidt BM, Hecht S. *Nat Catal*, 2018, 1: 516–522
- 59 Romain DC, Williams CK. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1607–1610
- 60 Zhu Y, Romain C, Williams CK. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12179–12182
- 61 Stößer T, Mulryan D, Williams CK. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 16893–16897
- 62 Moore DR, Cheng M, Lobkovsky EB, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11911–11924
- 63 Trofymchuk OS, Daniliuc CG, Kehr G, Erker G, Rojas RS. *RSC Adv*, 2015, 5: 21054–21065
- 64 Chen HY, Huang BH, Lin CC. *Macromolecules*, 2005, 38: 5400–5405
- 65 Kernbichl S, Reiter M, Adams F, Vagin S, Rieger B. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6787–6790
- 66 Hu C, Duan R, Yang S, Pang X, Chen X. *Macromolecules*, 2018, 51: 4699–4704
- 67 Zhou Y, Hu C, Zhang T, Xu X, Duan R, Luo Y, Sun Z, Pang X, Chen X. *Macromolecules*, 2019, 52: 3462–3470
- 68 Zhao N, Ren C, Li H, Li Y, Liu S, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12987–12990
- 69 Hong M, Chen EYX. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4188–4193
- 70 Li H, Zhao J, Zhang G. *ACS Macro Lett*, 2017, 6: 1094–1098
- 71 Ji HY, Wang B, Pan L, Li YS. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 16888–16892
- 72 Li H, Luo H, Zhao J, Zhang G. *ACS Macro Lett*, 2018, 7: 1420–1425
- 73 Kummari A, Pappuru S, Chakraborty D. *Polym Chem*, 2018, 9: 4052–4062
- 74 Zhang D, Boopathi SK, Hadjichristidis N, Gnanou Y, Feng X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 11117–11120
- 75 Zhu S, Wang Y, Ding W, Zhou X, Liao Y, Xie X. *Polym Chem*, 2020, 11: 1691–1695
- 76 Weiss J, Li A, Wischerhoff E, Laschewsky A. *Polym Chem*, 2012, 3: 352–361
- 77 Hao Z, Li G, Yang K, Cai Y. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 411–416
- 78 Zhu Y, Poma A, Rizzello L, Gouveia VM, Ruiz-Perez L, Battaglia G, Williams CK. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4581–4586
- 79 Zhu Y, Radlauer MR, Schneiderman DK, Shaffer MSP, Hillmyer MA, Williams CK. *Macromolecules*, 2018, 51: 2466–2475
- 80 Gregory GL, Sulley GS, Carrodegua LP, Chen TTD, Santmarti A, Terrill NJ, Lee KY, Williams CK. *Chem Sci*, 2020, 11: 6567–6581
- 81 Kernbichl S, Reiter M, Mock J, Rieger B. *Macromolecules*, 2019, 52: 8476–8483

Recent progress in the preparation of multicomponent polyesters by selective catalysis from mixed monomers

Yanchuan Zhou, Xuan Pang^{*}, Xuesi Chen^{*}

Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

**Corresponding authors (email: xpang@ciac.ac.cn; xschen@ciac.ac.cn)*

Abstract: Biodegradable polymer materials, such as polylactide and polycarbonate, have been used in packaging materials and biomedicine, *etc.* However, these homopolymeric materials are limited in the practical applications due to the influence of chain structures. Synthesizing block polymers with designed polymer segments is a method to optimize material properties, which has many advantages including uniform components and controllable properties. This review outlined the research progress in the preparation of block polyesters from cyclic esters, epoxides and CO₂ (or cyclic anhydrides). We introduced the chain growth mechanism and the methods of judging block copolymer structures. The relationship between catalytic systems-polymer structures, and materials' properties were further discussed.

Keywords: selective catalysis, ring-opening polymerization, polyester, multi-block polymer

doi: [10.1360/SSC-2020-0181](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0181)