http://pmse.scu.edu.cn

一种生物基聚碳酸酯及梳状材料的构筑

海梦娅，段中余，刘宾元

（河北工业大学 化工学院 河北省功能高分子重点实验室，天津 300401）

摘要：以10-十一烯酸与五氟苯酚为原料，先后进行酯化反应和烯烃环氧化反应制备了一种生物基环氧化合物，即氧化10-十一烯酸五氟苯酚酯(PFPUO)。继而在锌钴双金属氰配合物(DMC)催化下将PFPUO与CO_2进行开环共聚，得到了聚碳酸酯PFPUC。将此侧链上带有五氟苯酯结构的聚合物与聚乙二醇单甲醚(mPEG)通过酯交换反应进行功能化，制备了梳状材料PFPUC-g-mPEG。研究表明，mPEG-2000的引入可以使烷基侧链部分结晶，其熔融温度(T_m)和热焓值(ΔH_m)分别为52 ℃和38.9 J/g，具有较好的热性能。

关键词：生物基单体；二氧化碳；聚碳酸酯；酯交换反应；梳状材料

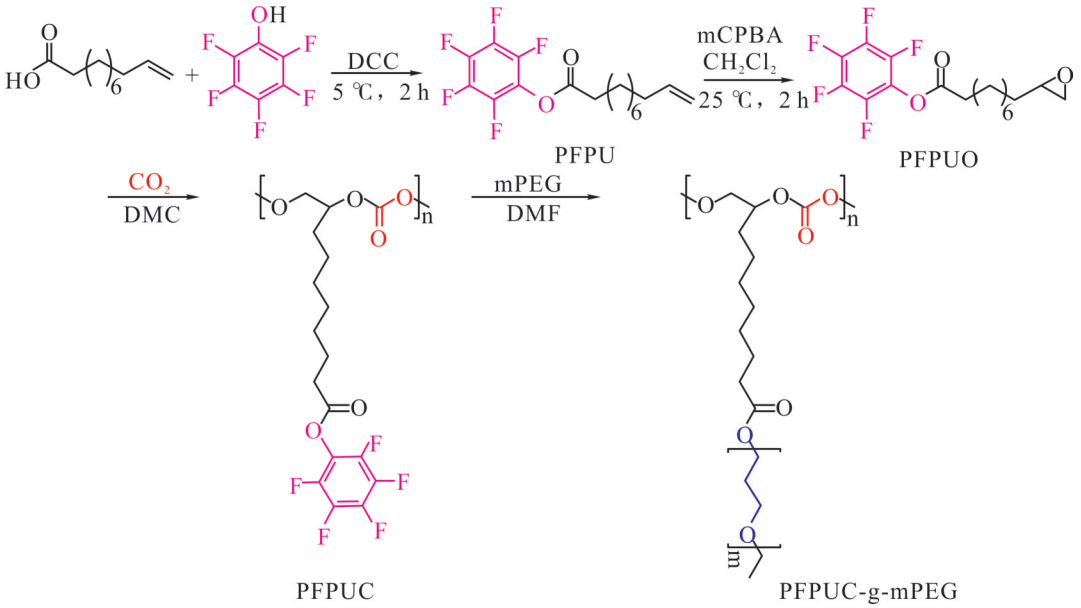
中图分类号：TQ323.4+1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)06-0001-06

近年来，可再生资源的开发和利用受到人们普遍关注[1]。从多种生物质资源如松香、脂肪酸、木质素、腰果酚及蓖麻油等出发可提取和制备各种生物基单体[2-4]，这些单体对环境影响小、可持续性好、物理化学性能优异，其不同的结构和性能为后续合成具有特定性能的聚合物提供了更多的选择[5,6]。

从二氧化碳和可再生原料中生产的生物基聚碳酸酯具有较低的碳足迹和环境影响，在塑料替代品的研究中备受关注[7,8]。其改性技术主要集中在化学改性、共混物的开发、增强材料的添加和生物降解性能的优化[9,10]。其中，化学改性是指通过引入功能基团或化学交联，调节材料的结构和性能，从而改善其耐热性、耐老化性等。目前生物基聚碳酸酯改性技术仍然面临一些挑战，例如一些生物基聚碳酸酯在强度、刚度和耐热性等方面仍然需要进一步改进。生物基聚碳酸酯后修饰是化学改性的一个重要方式，是指在聚合条件允许的情况下单体聚合而保持活性官能团（如活化酯基团）不变，在后续步骤中定量和选择性地将活化酯基团转化为其他官能团。这种方法不受官能团耐受量的限制，在温和的条件下容易聚合生成反应性前驱体聚合物，并且官能团可以与可聚合基团本身反应。这种后修饰常涉及硫醇-烯、硫醇-炔、迈克尔加成、酯/胺交换、硫醇-二硫交换、叠氮化物-炔环加成反应等。通过酯交换反应可将生物基聚碳酸酯与相变剂相键联，制备具有梳状结构的聚合物，这种梳状材料具有可控的热性能和结构性能，可应用于温度敏感材料和相变储能材料等领域[11,12]，有着广阔的应用前景及巨大的经济效益。

基于此，本文旨在探索生物基环氧单体的设计与制备、聚碳酸酯及梳状相变材料的构筑方法。以蓖麻油裂解得到的10-十一烯酸为原料，制得的生物基单体采用^{1}H-NMR和FT-IR进行表征，并与二氧化碳共聚制备了生物基聚碳酸酯。继而采用酯交换反应与不同相对分子质量、不同配比的相变剂反应，制备了具有梳状结构的聚合物(Scheme 1)。对所得材料的结构和热性能进行评价，以期为生物基环氧单体和聚碳酸酯的制备和改性提供有益的

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0089
收稿日期：2024-05-25
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52173004)；河北省自然科学基金资助项目(E2022202015)
通讯联系人：段中余，主要从事催化化学和超分子化学研究，E-mail: zyduan@hebut.edu.cn；
刘宾元，主要从事可再生生物质的高分子利用研究，E-mail: byliu@hebut.edu.cn



Scheme 1 Synthesis route of monomer and polymers

探索和数据积累。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

10-十一烯酸、双环己基碳二亚胺(DCC)：98%，江苏艾康生物医药研发有限公司；五氟苯酚、聚乙二醇单甲醚(mPEG500、mPEG2000)：上海迈瑞尔生化科技有限公司；间氯过苯甲酸(mCPBA)：分析纯，天津恒山化工科技有限公司；锌钴双金属氰配合物（DMC）：实验室自制[13]。

核磁共振波谱仪(Bruker AC 400 型)：扫描频率400 MHz，扫描范围δ0 ~ 12，德国Bruker公司；傅里叶变换红外光谱仪(Bruker Vector-22)：分辨率为4 cm^{-1}，扫描范围 400~4000 cm^{-1}；差示扫描量热仪(Netzsch DSC 200 F3 型，德国Netzsch公司)：纯铟校正，样品量为3~6 mg。

1.2 PFPU的合成

称取10-十一烯酸(27.64 g, 0.15 mol)，五氟苯酚(27.61 g, 0.15 mol)溶于150 mL乙酸乙酯中，另取DCC(30.99 g, 0.15 mol)溶于50 mL乙酸乙酯。将体系置于冷水浴中，待温度降至5 ℃以下时，逐滴滴加DCC至上述混合体系中，滴加完毕后控制反应温度不超过5 ℃。搅拌反应2 h。TLC检测反应完全后，滤去不溶物，滤液静置30 min后进行二次抽滤。于45 ℃旋蒸去除体系中的乙酸乙酯，得到淡黄色透明液体。以石油醚为展开剂，残留物通过层析柱分离提纯出产物，于50 ℃真空干燥12 h，得到无色透明油状产物45.5 g，产率85.7%。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 5.85 (ddt, 10H), 5.00 (dd, 1H), 2.70 (t, 1H), 2.09 (q, 1H), 1.82 (p, 1H), 1.45 (p, 2H). FT-IR，σ/cm^{-1}：893，987，1083，1513，1645，1775，2833，2916。

1.3 PFPUO的合成

在装有冷凝管500 mL三颈圆底烧瓶中加入10-十一烯酸五氟苯酚酯(35.4 g, 0.1 mol)，抽排3次，通Ar状态下加入300 mL CH_2Cl_2，在冰浴下搅拌，将间氯过氧苯甲酸(mCPBA, 20.7 g, 0.12 mol)分3次加入三颈圆底烧瓶中，产生大量白色固体，在磁力搅拌下25 ℃反应12 h。反应结束后，将混合物抽滤，用10%的Na_2SO_3水溶液洗涤滤液，然后用170 mL 5%的NaOH溶液洗涤，再用饱和NaCl溶液洗涤，有机相冷藏过滤除去残余的mCPBA，无水$MgSO_4$干燥，最后减压蒸馏得到无色油状的PFPUO，产率为65%。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 2.94 (h, 1H), 2.78 (t, 1H), 2.69 (t, 2H), 2.50 (dd, 1H), 1.81 (p, 2H), 1.50~1.62(m, 2H), 1.46~1.53 (m, 2H), 1.35~1.49 (m, 5H). FT-IR，σ/cm^{-1}：839，1000，1090，1513，1775，2850，2920。

1.4 PFPUO与CO_2共聚制备聚碳酸酯PFPUC

称10 mg DMC于25 mL高压反应釜内，60 ℃抽

真空2 h后,冰水浴冷却,然后在CO_2保护下加入1.0 g PFPUO,并充入3 MPa压力的CO_2,在一定温度磁力搅拌反应12 h。反应结束后,用CH_2Cl_2溶解后滴入酸化甲醇中,重复多次以除去未反应的单体和环状碳酸酯,然后60 ℃真空干燥12 h,得到无色黏稠聚合物。聚合物相对分子质量为8800,分子量分布为3.36。

1.5　梳状聚合物材料PFPUC-g-mPEG的制备

在支口瓶中取聚碳酸酯溶解于1 mL CH_2Cl_2中,取0.5 mmol反应单体溶解于3 mL DMF中,并转移至上述支口瓶中,在30 ℃油浴锅中搅拌6 h,得到的产物在甲醇中沉淀析出,洗涤至无剩余反应单体,在60 ℃真空干燥24 h。PFPUC-g-mPEG2000的相对分子质量为10000 ,分子量分布为3.08。

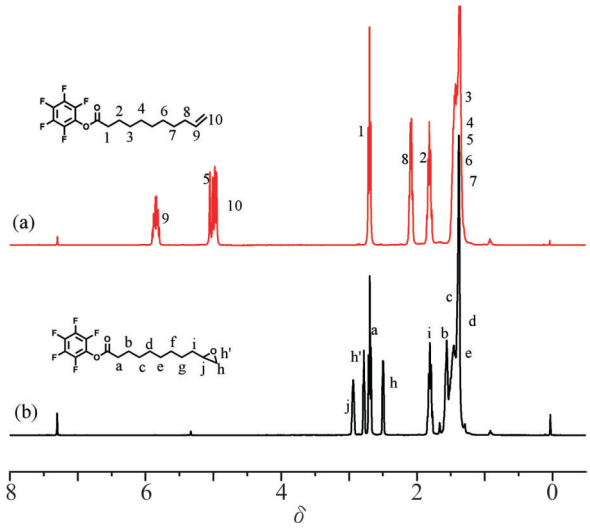


Fig. 1 ^{1}H-NMR spectra of (a) PFPU and (b) PFPUO

2　结果与讨论

2.1　PFPU和PFPUO的表征与分析

PFPU和PFPUO的^{1}H-NMR如Fig.1所示。在δ4.95~5.12和δ5.78~5.89位置处的峰是PFPU中双键上的质子峰,在δ2.60~2.71位置处的单峰是五氟苯酚与十一烯酸成酯后相连的亚甲基质子峰。PFPU发生烯烃环氧化反应后,原δ4.95~5.12和δ5.78~5.89位置处的双键活泼氢原子的化学位移消失,在δ2.90~2.99,δ2.77~2.83和δ2.45~2.55位置处出现新的峰,这些峰归属于氧化后环氧环上的质子单体环氧基团的氢原子化学位移。

对比Fig.2中PFPU和PFPUO的红外数据可进一步说明两者的成功合成。PFPU环氧化为PFPUO后,在839 cm^{-1}位置处出现新的环氧基团特征吸收峰,而1645 cm^{-1}位置原来的碳碳双键伸缩振动峰消失,证明烯烃发生了环氧化。

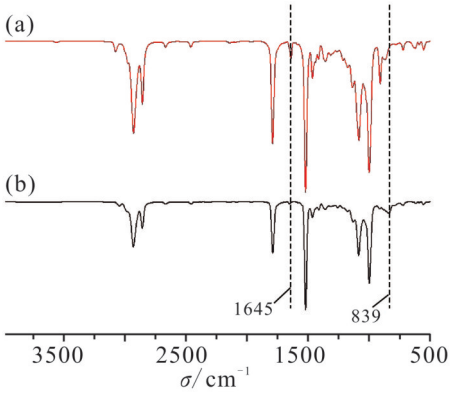


Fig. 2 IR spectra of (a) PFPU and (b) PFPUO

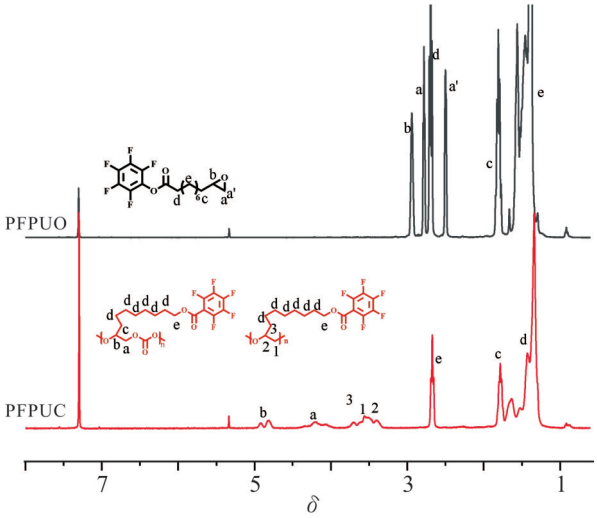


Fig. 3 ^{1}H-NMR spectra of PFPUC and PFPUO

2.2　PFPUC的表征与分析

对PFPUO与CO_2在110 ℃反应12 h得到的共聚物PFPUC进行^{1}H-NMR表征,与PFPUO的谱图进行对比(Fig.3)。在PFPUC共聚物产品的核磁氢谱中,δ2.45~2.56,δ2.75~2.85和δ2.87~3.03位置没有出现环氧基团上氢的峰,而在δ4.02~4.13位置有环状碳酸酯的氢原子化学位移出现,在δ4.82~4.90和δ4.15~4.22位置有碳酸酯的特征氢原子化学位移出现,在δ3.40~3.80位置 有聚醚链段的特征氢原子化学位移出现,说明有副产物环状碳酸酯的生成。核磁氢谱图进一步证明聚合物链中有二氧化碳插入

而且有醚链段的产生。而聚合物PFPUC保留了五氟苯基酯基团的峰，为后续进行酯交换提供了活性位点。

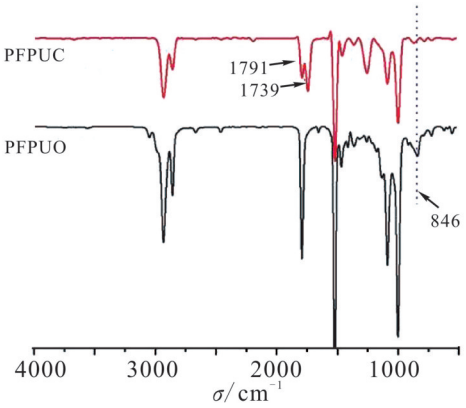


Fig. 4 IR spectra of PFPUO and PFPUC

从PFPUO与PFPUC的红外谱图(Fig.4)可以看出，1739 cm^{-1}位置为碳酸酯的特征吸收峰，PFPUO和CO_2发生共聚反应后，位于846 cm^{-1}位置的环氧基团特征吸收峰消失，说明PFPUO单体均参与了反应。与粗聚合物相比，甲醇纯化后的聚合物在1815 cm^{-1}位置处没有环状碳酸酯的特征吸收峰，说明甲醇可有效去除粗聚合物中的副产物。

2.3 梳状聚合物PFPUC-g-mPE2000的结构与热性能

从PFPUC与PFPUC-g-mPEG的红外谱图(Fig.5)可以看出，1054 cm^{-1}位置的强吸收峰归属于CH_2CH_2O碳碳不对称伸缩振动特征吸收峰，2900 cm^{-1}是CH_2CH_2O单元中亚甲基碳氢伸缩振动吸收峰，说明mPEG成功接枝到聚合物上。

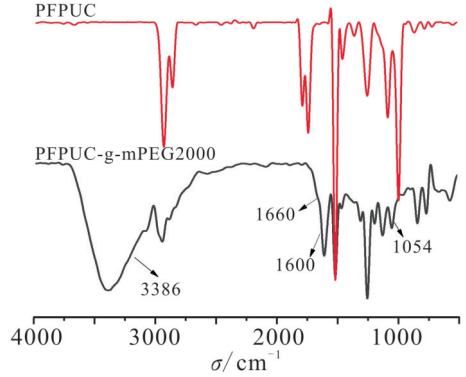


Fig. 5 IR spectra of PFPUC and PFPUC-g-mPEG

聚合物PFPUC-g-mPEG2000的核磁图(Fig.6)测试结果进一步证实了聚碳酸酯PFPUC侧链酯基与mPEG2000发生了酯交换反应。除在δ4.71~4.90和δ4.09~4.33处观察到聚碳酸酯主链上与碳酸酯基团相连的亚甲基峰—CH_2和次甲基峰依然存在外，在δ3.65~3.76处出现了聚乙二醇基团提供的H峰，证明了酯交换反应的发生。分析对比δ3.64~3.75和δ4.75~4.87处峰面积的比例关系，可得出接枝率大约为1%。

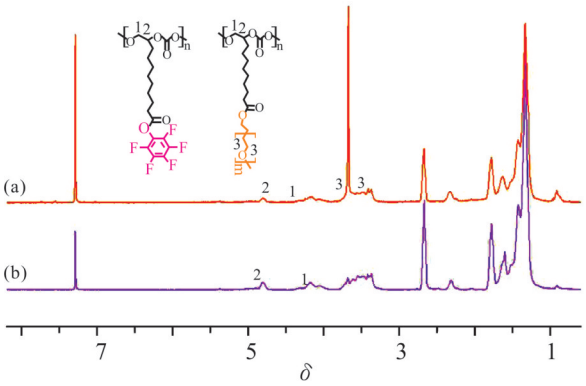


Fig. 6 ^{1}H-NMR of (a) PFPUC-g-mPEG2000 and (b) PFPUC

梳状相变材料重要的性能之一是其储能能力，通过对相变材料进行DSC测试，研究了使用相对分子质量为500，600和2000的mPEG和不同PFPUC/mPEG比例所得的梳状PFPUC-g-mPEG材料的热性能。PFPUC-g-mPEG接枝聚合物的DSC曲线如Fig.7所示，DSC熔融数据结果总结在Tab.1中。从Fig.7(a)可知，对于侧链较短的聚合物PFPUC-g-mPE，玻璃化转变温度随着烷基链长度的增加而降低，这是因为链长增加，聚合物分子链之间距离增大，T_g下降。从Fig.7(b)可以看出，mPEG接枝聚合物的DSC熔融曲线相似且相变温度分布在51~53 ℃。PFPUC-g-mPEG接枝聚合物的相变温度高于纯mPEG的相变温度(35.22 ℃)。随着相变剂mPEG含量的增加，PFPUC-g-mPEG接枝聚合物的相变温度略有升高；此外，PFPUC-g-mPEG接枝聚合物的相变焓随着mPEG含量的增加(从Tab.1 Entry 4到Entry 5)大幅度提升。通过调控相变剂的含量，可制备出适用于不同温度范围的PFPUC基相变储能材料。在不同相对分子质量mPEG的作用下，相变储能材料的DSC熔融曲线形状相似。对比相态转变温度和相变焓发现，随着mPEG相对分子质量的增加，PFPUC-g-mPEG接枝聚合物的相变温度及相变焓增加。表明改变mPEG的相对分子质量，能够使

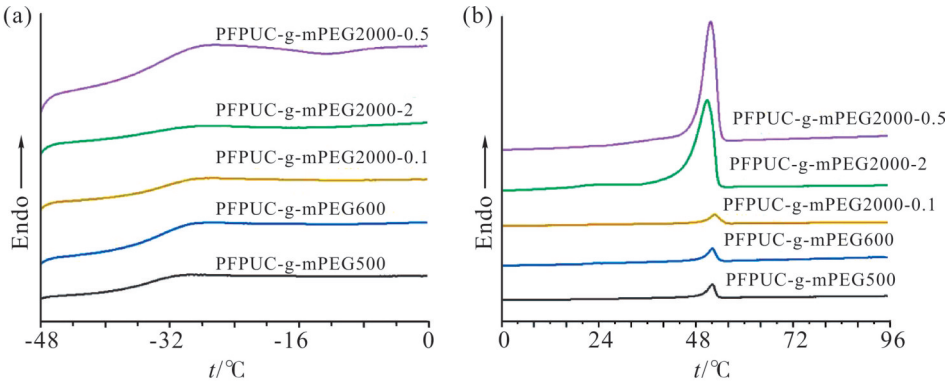


Fig. 7 DSC curves of comb-like PFPUC-g-mPEG polymer: (a) glass transition temperature curves; (b) secondary heating curves

Tab. 1 DSC melting of PFPUC-g-mPEG grafted polymer[a]

Entry	mPEG	*n*(PFPUC)/*n*(mPEG)	T_g^b/℃	T_m^b/℃	ΔH_m^b/(J·g^{-1})
1			-36.6		
2	500	1:5	-37.7	52.0	3.0
3	600	1:5	-37.8	52.2	3.9
4	2000	1:0.1	-37.9	52.6	3.4
5	2000	1:0.5	-38.3	52.4	38.9
6	2000	1:2	-38.0	51.7	25.8

reaction conditions: synthetic route for PFPUC: *m*(PFPUO)=2.5 g, P_{CO2}=4 MPa, *t*=12 h, *θ*=110 ℃; [a] *m*(PFPUO)= 0.48 g, *θ*=30 ℃, *t*=6 h; [b] obtained by DSC

PFPUC基相变储能材料的相态转变温度与相变焓发生改变,此结论符合物质的组成决定相变点的规律。即mPEG相对分子质量越大,热焓越高,储能能力越好[14]。侧链mPEG2000一端接枝在PFPUC主链上,其分子运动不易受到主链的限制,但较多的接枝共聚物在溶液中链的活动性不够强,运动受到限制,主链对支链的牵制作用被大大增强,储能效果减弱。从侧链与侧链及侧链与主链之间相互作用影响的综合作用结果来看,PFPUC与mPEG2000摩尔比为1:0.5时,与1:0.1,1:2相比,所得梳状聚合物在储能性能方面更具优势,其相变热焓ΔH_m的实测数据最大(38.9 J/g),储能效果最好。

3　结论

综上所述,本文以源自蓖麻油裂解的10-十一烯酸为原料,制得了一种带有活化酯结构的生物基单体,继而与CO_2共聚得到了生物基聚碳酸酯。利用聚合物侧链上的活化酯单元,以耐高温性能优异的聚乙二醇为改性单体,通过酯交换反应对其进行了功能化改性,构筑了梳状材料。侧链引入mPEG-2000后所得的聚碳酸酯梳状材料热焓高,储能能力好,具有较高的熔点。虽然研究结果还不尽如人意,PFPUC-g-mPEG相变材料的设计与构筑仍为新型生物基梳状储能材料的研究进行了有益的探索,为梳状相变材料的合成提供了新思路。而对于结构规整性、分子链排列等对梳状聚合物的储能影响,课题组仍在探究中。

参考文献:

[1] Wang Z K, Ganewatta M S, Tang C B. Sustainable polymers from biomass: bridging chemistry with materials and processing[J]. Progress in Polymer Science, 2020, 101: 101197.

[2] Pezzana L, Malmström E, Johansson M, *et al*. Multiple approaches to exploit ferulic acid bio-based epoxy monomer for green thermoset[J]. Industrial Crops Products, 2024, 212: 118304.

[3] Long Y, Han W, Xing Z, *et al*. Synthesis of pyrogallol triglycidyl ether: a bio-based epoxy resin monomer with low viscosity, high activity, and good thermomechanical properties[J]. Polymer, 2024, 297: 126851.

[4] Ge M, Liang G, Gu A. Structural design strategy of biobased

propargyl ether-functionalized epoxy monomer to access low viscosity resin with excellent heat resistance and mechanical properties for advanced composite via VARTM[J]. Chemical Engineering Journal,2023, 475: 146269.

[5] Louis S, Forouzan K, Elby M, *et al*. Trans‐limonene dioxide, a promising bio-based epoxy monomer[J]. Journal of Polymer Science, 2021, 59: 321-328.

[6] 葛涛, 刘若玲, 罗楚江, 等. 植物油基多元醇水性聚氨酯的制备及防污性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(5): 22-30.
Ge T, Liu R L, Luo C J, *et al*. Preparation and anti-fouling performance of plant oil-based polyol waterborne polyurethane [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(5): 22-30.

[7] Cui S Q, Qin Y S, Li Y B. Sustainable approach for the synthesis of biopolycarbonates from carbon dioxide and soybean oil[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 9014-9022.

[8] Huang M Q, Bai D, Chen Q, *et al*. Facile preparation of polycarbonates from bio-based eugenol and 2-methoxy-4-vinylphenol[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11: 5133-5139.

[9] Xu H X, Wang H X, Mao H Q, *et al*. Crystallization and thermal performance of poly (acrylonitrile-co-alkyl acrylate) comb-like polymeric phase change materials upon the varied side-chain lengths[J]. CrystEngComm., 2020, 22: 5799-5808.

[10] Lamparelli D H, Villar-Yanez A, Dittrich L, *et al*. Bicyclic guanidine promoted mechanistically divergent depolymerization and recycling of a biobased polycarbonate[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202314659.

[11] Kong W, Fu X, Liu Z, *et al*. A facile synthesis of solid-solid phase change material for thermal energy storage[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 117: 622-628.

[12] 闫东广, 葛驰, 吴奇, 等. 聚乙二醇基可加工固-固相变储能复合材料的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 51-58.
Yan D G, Ge C, Wu Q, *et al*. Preparation and characterization of polyethylene glycol-based processable solid-solid phase change energy storage composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(10): 51-58.

[13] Yang J, Dong J, Wang Y, *et al*. Phase transition and crystallization of bio-based comb-like polymers based on renewable castor oil-derived epoxides and CO_2[J]. Macromolecules, 2021, 54: 8503-8511.

[14] Imanishi R, Nagashima Y, Takishima K, *et al*. Induction of highly ordered smectic phases in side chain liquid crystalline polymers by means of random copolymerization[J]. Macromolecules, 2020, 53: 1942-1949.

Construction of a Bio-Based Polycarbonate and Comb-Like Material

Mengya Hai, Zhongyu Duan, Binyuan Liu

(*Hebei Key Laboratory of Functional Polymer, School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China*)

ABSTRACT: A bio-based epoxy monomer, pentafluorophenol undecylenate (PFPUO) was synthesized simply and efficiently via esterification and epoxidation, and the effects of temperature, time, solvent dosage and catalyst concentration on the double bond epoxidation efficiency were investigated. Then polycarbonate PFPUC was prepared by ring-opening copolymerization of PFPUO and CO_2 catalyzed with Zn-Co bimetallic cyanide complex. The transesterification of the binary polymer bearing pentafluorophenyl ester structure with polyethylene glycol monomethyl ether (mPEG) occurred to produce comb-like polymer PFPUC-g-mPEG. It is shown that the alkyl side chain can be partially crystallized by the introduction of mPEG-2000, and its melting temperature (T_m) and heat enthalpy (ΔH_m) are 52 ℃ and 38.9 J/g, respectively, which possess good thermal performance.

Keywords: bio-based monomer; carbon dioxide; polycarbonate; ester exchange; comb-like materials