

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.029

改性聚碳酸亚丙酯研究进展

李祥瑞, 孟令宇, 秦泽秀, 刘明利, 李春风

(北华大学材料科学与工程学院, 吉林吉林 132000)

摘要: 对可降解塑料聚碳酸亚丙酯 (PPC) 进行改性是改善其力学性能和热学性能的有效方法。综述了近年来改性 PPC 的研究机理, 介绍了 PPC 的合成机理和热降解机理, 主要阐述了 PPC 物理改性和化学改性方法。物理方法主要包括碳纤维、碳酸钙、改性纳米二氧化硅、纳米粘土、纤维素、有机蒙脱土 (OMMT) 等材料与 PPC 进行共混改性, 化学方法主要介绍了三元共聚法。分析了在挤出条件下加工温度和螺旋转速对改性 PPC 材料性能的影响。此外, 还介绍了土壤、光照、酸碱性等因素对改性 PPC 降解的影响, 并对改性 PPC 未来发展趋势进行展望。

关键词: 聚碳酸亚丙酯; 热稳定性; 生物降解性; 改性聚碳酸亚丙酯; 共混改性

中图分类号: TQ327.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0164-06

Research Progress of Modified Propylene Carbonate

Li Xiangrui, Meng Lingyu, Qin Zexiu, Liu Mingli, Li Chunfeng

(School of Materials Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132000, China)

Abstract : The modification of degradable plastic polypropylene carbonate (PPC) is an effective method to improve its mechanical and thermal properties. The research mechanism of modified PPC in recent years was summarized, the synthesis mechanism and thermal degradation mechanism of PPC, and mainly expounds the physical and chemical modification methods of PPC were introduced. Physical methods mainly include blending modification of carbon fiber, calcium carbonate, modified nano silica, nano clay, cellulose, thermoplastic starch, organic montmorillonite (OMMT) and PPC. Chemical methods mainly introduce ternary copolymerization. The effects of processing temperature and screw speed on the properties of modified PPC were analyzed. In addition, the effects of soil, light, acid-base and other factors on the degradation of modified PPC were introduced, and the future development trend of modified PPC was prospected.

Keywords : propylene carbonate ; thermal stability ; biodegradability ; modified polypropylene carbonate ; blending modification

近年来, 由于石油资源的过度使用导致了环境的污染。其中, 塑料对环境造成的危害十分严重^[1]。塑料的使用已经贯彻日常生活生产的大部分领域。然而作为高分子材料, 塑料的性质非常稳定, 在自然界中降解需要几十年至上百年时间^[2]。除了肉眼可见的塑料, 在工业的初生产和垃圾降解过程中产生的微塑料已经通过各类介质出现在生存环境当中, 严重威胁人体健康^[3]。二氧化碳 (CO₂) 是生产生活中一种常见的气体, 矿物燃料的燃烧和其它工业活动往往伴随着 CO₂, 这些工程中不可避免地会产生 CO₂^[4-5]。由于大量的 CO₂ 被排放到空气中, 导致了温室效应的产生^[6-7]。然而

CO₂ 本身是碳资源, 为了缓和 CO₂ 对全球变暖的影响, CO₂ 的捕获、储藏、利用具有现实意义。与此同时, 石油资源也日益短缺, 因此, 可生物降解的聚合物引起了广泛关注。

聚碳酸亚丙酯 (PPC) 是 CO₂ 和环氧丙烷 (PO) 的共聚物, 可以将 CO₂ 作为资源和 PO 结合。无毒、可生物降解、生物适应性好、韧性强、气体阻隔性优异等一系列特点使 PPC 备受关注^[8-9]。PPC 应用领域十分广泛, 目前 PPC 广泛应用于包装、地膜、增韧剂、生物医学等领域, 其具有代替聚乙烯、聚丙烯等制备一次性材料的潜能。然而由均相催化剂制备的 PPC 的热稳定性较差, 由于正常工业高分子材料的生产温度

基金项目: 吉林省预算内基本建设资金项目 (创新能力建设) (2021C036-8)

通信作者: 李春风, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物质复合材料

收稿日期: 2022-02-13

引用格式: 李祥瑞, 孟令宇, 秦泽秀, 等. 改性聚碳酸亚丙酯研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):164-169.

Li Xiangrui, Meng Lingyu, Qin Zexiu, et al. Research progress of modified propylene carbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):164-169.

在 230℃ 左右,因此在制备过程中可能会受到影响。此外,由于 PPC 是非晶聚合物,分子间作用力小,从而导致 PPC 本身的力学性能较差,玻璃化转变温度 (T_g) 较低,以上缺陷严重限制了 PPC 在工业生产中的应用。因此使用不同填料或添加剂对 PPC 进行改性,提高其性能,拓展其工业应用领域,成为了当下研究的热点。

1 PPC 的结构与性能

1.1 PPC 的合成原理

井上祥平在 1969 年首次发现 PPC^[10]。在二乙基锌/水催化系统的催化下,CO₂ 和环氧化物共聚得到脂肪族聚碳酸酯,PPC 合成反应如图 1 所示。这种物质具有良好的氧气屏障性、生物降解性和低温灵活性,但其转化率很小。自此,有研究者致力于寻求一种催化效率高,反应条件温和的催化剂。

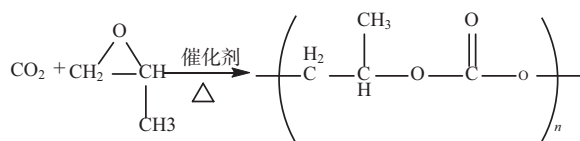


图 1 PPC 合成反应

目前针对合成脂肪族聚碳酸酯的催化体系主要有以下几种: 锌系催化剂、稀土配位催化剂、金属卟啉络合物催化剂以及双金属氰化物催化剂^[11-12]。二乙基锌体系催化剂是目前使用最为广泛的催化剂,主要包括 ZnEt₂-H₂O, ZnEt₂-H₂O-CO₂, ZnEt₂-RNH₂ 等^[13-14]。此类催化体系的反应机理是阴离子络合催化机理^[15]。Ang 等^[16]研究戊二酸锌 (ZnGA) 作为催化剂,在不同温度、不同尺寸下对 PPC 合成的影响。选取在不同温度 (40, 50, 60, 70℃) 和时间 (3, 6, 9 h) 条件下合成不同的 ZnGA。研究发现,在较高温度下制备的 ZnGA 催化剂具有较高的结晶度,并且能够产生较高的产率和选择性 PPC。

1.2 PPC 的性能

可完全降解是 PPC 独特的优势之一,使用 PPC 代替传统塑料,可以减少对环境的污染。PPC 的降解方式有很多种,如热降解、生物降解以及水解 (酸碱条件下) 等。其中影响 PPC 使用的是热降解问题。据报道,由于 PPC 内含有大量醚键,分子链易发生旋转,链的柔性增加,分子链容易解开,因此 PPC 的 T_g 为 30~41℃,不耐高温。PPC 的起始分解温度较低,为 180~240℃。而在工业生产中,加工温度在 200℃ 以上,影响 PPC 材料的性能。此外,PPC 具有较好的阻隔性能,Flodberg 等^[17]为了比较 PPC 与聚乳酸 (PLA) 铸膜后的阻隔性能,通过动态透射测量,并对测量所得的数据使用 Matlab 中特殊算法 fminsearch 进行处理和分析。结果表明,由于制膜 PPC 溶液的正焓量和水蒸气渗透焓较高,导

致 PPC 的透氧率和水蒸气透过率比 PLA 膜低。基于此性能,PPC 可作为良好的低温包装材料。此外,由于其优异的阻隔性能和降解性,周庆海等^[18]将超高分子量 PPC、己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二酯、二氧化碳基聚 (碳酸酯-醚) 型聚氨酯、扩链剂和纳米填料通过熔融共混法制备出可生物降解农用地膜。此种地膜不仅具有较好的力学性能,还具有较高的阻隔性,保湿性优异。因此 PPC 是良好的低温包装阻隔材料。

2 PPC 的改性

对 PPC 进行改性是常用并且可行的方案,经常使用的改性方法有物理改性和化学改性方法。在塑料工业生产中,考虑到成本与反应问题,采用的改性方法通常是物理改性,然而化学改性也具有一定优势,因此从物理改性和化学改性两个方面进行介绍。

2.1 物理改性

物理改性法通常是使用无机填料填充或高分子材料混合的方法进行改性,常用的方法有熔融共混法和溶液共混法。

熔融共混法在工业上易于实现,操作简单,不需要进行溶剂回收的操作,对环境的污染较小。熔融共混法是使用填料可以改善复合材料的性能。无机填料主要为天然矿物开采、加工而制成。Wang 等^[19]使用碳纤维 (CF) 与 PPC 制备复合材料,使用无溶液的熔融法将 CF 均匀嵌入 PPC 基质中,增强了复合材料的流变性和耐热性。提出在较宽的范围,通过调节 CF 含量,可以有效地提高流变性能、储能模量和耐热性。朱敬阳等^[20]使用碳酸钙作为填料制备 PPC/木薯秸秆复合材料,不同类型碳酸钙的加入能不同程度地改善复合材料的拉伸性能、弯曲强度。当碳酸钙填料的填充比例小于 15% 时,复合材料的拉伸性能、弯曲强度与添加量呈正比。此外,碳酸钙热膨胀系数小并且可以均匀地分散在秸秆和 PPC 树脂之间,在一定程度上能减缓复合材料的热降解,改善其热稳定性。使用其它可降解材料与 PPC 进行共混,也可以得到较好的改性效果。Jiang Guo 等^[21]使用双螺杆挤出机采用熔融共混法制成不同组成比 (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90) 的 PPC/聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 共混物。实验结果表明, PBAT 的加入改善了 PPC 的 T_g 并且使共混物的热稳定性增强,提高了 PPC/PBAT 共混物吹膜基础加工的稳定性。

溶液共混法程序更复杂,在操作过程中不可避免地会造成污染,但使用溶液共混法对 PPC 进行改性,所得到的共混物混合得更加充分,共混物的性能更加优异,因此值得推广。Wang 等^[22]使用溶液共混法制备透明 PPC/膨润土和 PPC/蒙脱土 (MMT) 纳米复合材料,膨润土和 MMT 填料

在 PPC 基体中的分散性良好,提高了复合材料的热稳定性、氧阻隔性和储能模量。谢东等^[23]使用改性纳米二氧化硅与 PPC 进行共混,分析了硅烷偶联剂和改性剂的选取对二氧化硅在 PPC 溶液中分散性的影响。发现在使用改性纳米二氧化硅的共混物中,PPC 基体与改性二氧化硅存在较强的相互作用,改善了 PPC 的热性能和力学性能。陶剑等^[24]使用溶液浇注法以 PLA, PPC, β -羟基戊酸酯共聚物(PHBV)三种环境友好型材料选用不同比例(60/20/20, 40/20/40, 40/40/20, 20/60/20, 20/40/40, 20/20/60)制备共混膜。共混体系的 T_g 随着 3 种组分含量的变化而变化,在 PLA, PPC 含量不变时,共混物的 T_g 随着 PHBV 含量的增加而降低, PLA 的情况与之相反。当共混物中 PLA 含量增加,共混物的 T_g 升高。此外,共混物的熔融温度(T_m)较单体的 T_m 普遍降低。此种三元共混体系使 3 种材料优势互补,PLA, PPC, PHBV 分别提高了材料的强度、断裂伸长率、生物降解速率。

虽然通过无机填料填充可以有效地提升 PPC 的性能,但是无机填料的获取和成本影响改性 PPC 的应用,并且在改性之后,可能会影响 PPC 的完全降解性能。采用高分子材料对 PPC 进行改性,能取得较好的效果。高分子材料可分为可降解高分子材料和不可降解高分子材料^[25-26]。其中,纤维素、木质素、淀粉、苧麻等天然可降解高分子材料具有可再生、可降解、可广泛获取、价格低廉等特点^[27]。由于天然高分子材料本身具有生物降解性,因此所制得的复合材料仍具有生物降解性。PPC 与纤维素、木质素、废弃茶叶粉等进行混合改性可以提高 PPC 的热稳定性和力学性能。但使用不同的催化剂和助剂最终得到复合材料的性能有所不同。安晶晶等^[28]提出使用双螺杆挤出机可以制备完全生物降解的 PPC/纤维素复合材料,纤维素的加入提高了复合材料的拉伸性能、储能模量,然而 PPC 与纤维素的相容性较差,增强作用存在一定限制。此外,PPC 的加入一定程度上阻碍了 PPC 分子链运动,提升了复合材料的热稳定性和 T_g 。王华山等^[29]将纤维素与 PPC 多醇混合,制备出的 PPC/纤维素共混膜的力学性能和透湿性有所提高。实验表明,共混膜力学性能与 PPC 的多醇含量呈正相关,但通气性则与 PPC 的多醇含量负相关。当 PPC 的多元乙醇含量达到 30% 时混合膜的力学性能最高。当 PPC 的多元乙醇含量达到 40% 时混合膜的通气性最差。Wu 等^[30]开发天然木质素改性 PPC,使用溶液-凝胶法制备二氧化钛(TiO_2)改性木质素($TiO_2@$ 木质素),将 $TiO_2@$ 木质素制成厚度约为 23 μm 的薄片,使用溶液法将 $TiO_2@$ 木质素加入到 PPC 基体中,改性后的 PPC 具有较强的紫外屏蔽性,同时热稳定性、储能模量、 T_g 都有所提升。此外, Xia 等^[31]使用废茶叶制备废茶叶粉(STLP)作为填料,制备 STLP/PPC 复合膜,PPC 与 STLP 之间的界面

粘结增强了复合膜的拉伸强度。复合膜的热降解温度也高于纯 PPC。

除了天然高分子材料,PLA 也常被用来改性 PPC。王淑芳等^[32]使用溶液浇铸法制得 PPC/PLA 共混物,观察不同组分的 PPC/PLA 共混物的力学性能和降解性能。当 PPC/PLA 质量比为 60/40, 80/20 时,共混物的生物降解性优于纯 PPC 和纯 PLA。由于 PPC 本身力学性能较差,共混物中 PPC 的比例增加时,拉伸强度和拉伸弹性模量有所降低。对 PLA 进行改性后再与 PPC 进行共混也能够达到提升 PPC 性能的目的。Li 等^[33]先使用等物质的量的 PLA 和聚 D-丙交酯制备出 PLA 立体复合物(sc-PLA),再利用熔融共混法制备出 PPC/sc-PLA 共混物。当 sc-PLA 的含量增加时,PPC 基体中的 sc-PLA 球状物的变化并不明显,说明 sc-PLA 在 PPC 基体中具有良好的分散性。随着 sc-PLA 的加入,PPC 的流变性能有较大的提高,尤其是当 sc-PLA 的质量分数为 20% 时,共混物中会形成网络结构,从而增强 PPC 基体。此外,共混物的维卡软化温度也有所提高。以上说明,PPC 与 PLA 是可以互补的共混体系,因此 PPC 也可以作为 PLA 的改性材料。王翔宇等^[34]研究 PPC 含量对 PLA/PPC 共混体系性能的影响,发现在 PLA/PPC 共混体系中,当 PPC 含量保持在较低水平(不超过 30%)时,PLA/PPC 共混物的冲击强度、断裂伸长率随 PPC 含量的增加而增强。康凯尔等^[35]使用长链型超支化聚合物(LCHBP)对 PLA/PPC 共混物进行改性,由于 PLA 和 PPC 部分相容,改性剂 LCHBP 的使用改善了 PLA/PPC 的相容性。在以上体系中,共混物的断裂伸长率和冲击强度大大提高,而拉伸强度基本不变,并且改性后的共混物提高了脆性。

2.2 化学改性

虽然物理改性易于实现工业化,但其改性调节的范围有限,化学改性得到的改性 PPC 性能更加稳定。化学改性需要从微观结构出发,在聚合物中引入适当的单元,从而发生化学反应共聚,实现调节分子链结构的目的^[36]。化学改性方法有三元共聚反应、封端、交联反应、链转移反应、嵌段共聚反应和接枝共聚反应等,而脂肪族聚碳酸酯主要的改性方式是三元共聚法,这里主要介绍三元共聚法。

三元共聚是指在二元共聚物的基础上加入第三种单体,由于第三种单体选取的灵活性,因此制备出的聚合物性能也有所不同^[37]。常用的第三单体有环氧类、酞酸类、内酯类等^[38]。早期的研究中,尝试引入碳酸环己烯酯结构单元,一定程度上改善了 PPC 分子链的柔顺性,提升了 PPC 的热性能和力学性能^[39]。然而改性效果有限。Seong 等^[40]将单组分双功能催化剂 SalenCo(III)X 作为催化剂用于 $CO_2/PO/$ 氧化环己烯(CHO)共聚,此催化剂具有较高的催化效率。

最终得到的共聚物的 T_g 有所提高,共聚物具有更宽的温度使用范围。

近年来,环酸酐以改性单体的身份映入行业人士的眼帘。环酸酐可以和环氧化合物共聚生成聚酯,而 CO_2 是碳酸的酸酐,从而引起了行业人士的重视。马来酸酐常被用作封端剂对 PPC 进行改性。刘旭慧等^[41]制得 PPC/热塑性淀粉(TPS)共混物,研究发现在挤出过程中,无 TPS 接枝 PPC 生成,说明 PPC 与 TPS 只是简单的物理混合。在此基础上,马来酸酐的加入明显地抑制挤出过程中 PPC 的降解,可能是在挤出过程中 PPC 的端羟基与马来酸酐反应,使 PPC 端基转变为马来酸酯基,从而对 PPC 进行封端。宋鹏飞等^[42]在负载戊二酸锌(s-ZnGA)催化条件下,将 CO_2 /PO/邻苯二甲酸酐(PA)聚合成共聚物聚碳酸亚丙酯苯酐(PPCPA),发现当加入少量 PA 时,共聚物的分子量和分子间作用力有所增加。与此同时,在主链中引入刚性苯环,增加了主链的刚性,提高了共聚物的热性能和力学性能。内酯的引入也可以提高 PPC 的热性能和力学性能。Rec 等^[43]研究在 ZnGA 催化下,将 CO_2 , PO 和戊内酯(VL)进行三元共聚,通过调节 PO/VL 配比,得到的共聚物分子量高,并且具有良好的酶解性和生物降解性。

总之,根据 PPC 的结构特性,选用合适的第三单体进行共聚改性能够有效地改善其性能。但在制造过程中,制造工艺如加工温度、螺杆转速的差异也会导致改性后的 PPC 体现出不同的性能特征。李金梅等^[44]研究了加工温度和螺杆转速对 PPC 热稳定性、力学性能和生物降解性的影响。研究指出加工温度的上升会导致 PPC 的热稳定性降低;螺杆旋转速度降低也会降低 PPC 的热稳定性。在加工温度和螺杆旋转速度协同作用下,加工温度越高旋转速度越低,加工后的 PPC 的力学性能越差,并且加工的过程会降低 PPC 的生物降解性。

2.3 其它方式改性

此外,还有其它方式对 PPC 进行改性。Wang 等^[45]以环氧化合物 ADR-4368 为扩链剂,使用熔融共混法对 PPC 进行化学改性。通过仪器表征和分析,发现 ADR-4368 中的环氧基团和 PPC 中的端羟基发生反应,使改性后的 PPC 的力学性能、热稳定性有所提升,且对氧气和 CO_2 的阻隔性能也有所增强。刘晓娟等^[46]使用硅烷偶联剂 KH550 对剑麻表面进行预处理,将异氰酸酯预聚物(PUP)加入 PUP/剑麻纤维复合材料,改善了复合材料的界面粘结性,提高了材料的力学性能。同时,PUP 与剑麻纤维的协同效应提升了复合材料的耐热稳定性。Jiang 等^[47]将 PPC 与聚丁二酸-己二酸丁二酯(PBSA)使用反应增容法制备可生物降解的包装材料。基于反应增容机理,使用一步法进一步制备了含有 AX

8900 的乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯随机三元共聚物(PPC/PBSA/AX 8900)共混物。结果显示, PBSA 可以显著改善 PPC 的热性能和力学性能。随着 AX 8900 的加入,AX 8900 的环氧基团可以与 PPC/PBSA 分子链上的羧基和羟基进行反应,使其分子链进行缠结,改善共混物的性能和相容性。此外,共混物的 T_g 和阻隔性能也有所提升。

3 PPC 的降解

很多研究在改性 PPC 后,重点研究 PPC 的各项性能。例如力学性能、热性能等,而忽视了改性材料的降解。理论上 PPC 具有降解性,但其降解的条件、降解速率等却很少被研究。

针对热降解,Phillips 等^[48]在 1975 年提出 PPC 热降解机制,指出 PPC 热降解方式为随机断链式降解和“回咬”式降解/解拉链式降解。随后有学者指出在较低温度下,PPC 容易发生解拉链式降解,在较高温度下发生无规断链式降解。其中,影响 PPC 解拉链式分解的主要因素是末端羟基,因此对羟基进行封端处理是抑制拉链式降解的有效方法。解拉链式降解机理如图 2 所示。然而封端法解决不了无规断链式降解,使用有机添加剂能够有效抑制无规断链式降解,无规断链式降解机理如图 3 所示。

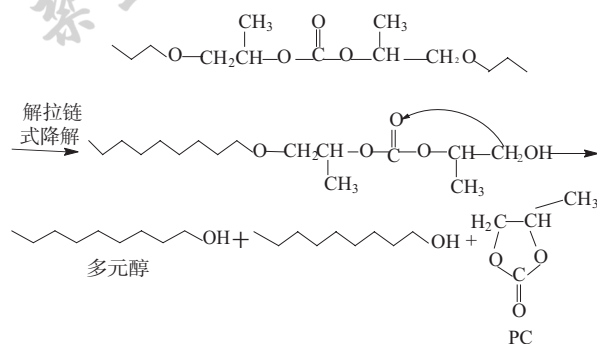


图2 解拉链式降解

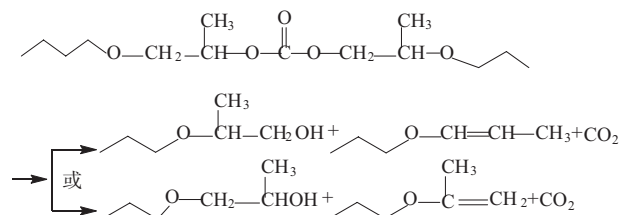


图3 无规断链式降解

其中,PPC 解拉链分解的产物是环状碳酸酯(PC),无规断裂降解产生 CO_2 并生成含端烯键的化合物^[49]。由于 PPC 是在一定催化剂的催化作用下生成的,因此程梦平等^[50]研究了催化剂的有无对 PPC 热降解的影响。在 PPC 精脱催化剂的基础上研究 PPC 的热降解,发现精脱后的 PPC 在达到降解温度后,其相对分子质量仍保持较高水平,说明精脱的 PPC 可能具有良好的热稳定性。但是 PPC 的制备离不开催化剂的使用,因此需要寻求其它方法来提高 PPC 的性能。

除了热降解,PPC还具有生物降解性。土壤中有各种类型的微生物和生物降解菌群,将PPC或改性PPC直接置于土壤环境中,微生物将从PPC表面开始侵蚀,从而导致PPC发生分裂、氧化、断链等降解^[47]。有研究显示PPC膜置于土壤提取液中,其降解性能很差,原因可能是PPC本身具有疏水性,使得微生物无法在PPC表面生长,进而导致PPC的降解速率不尽人意。添加某些改性物质所得到的复合材料可能会丧失生物降解性。除了生物降解,还有其它因素会影响PPC的降解,如光照、酸碱性等。桑练勇等^[51-53]研究了光照、温度、碱性条件等环境对PPC/PLA共聚物的降解行为的影响。在光照条件下,以氙灯模拟光照,得出光照时间越长,共混物降解程度越大;PPC/PLA共混物中PLA含量越大,温度对共混物的影响越小,表明增加PLA含量可以增强PPC/PLA共混物的热稳定性;在碱性条件下,PPC/PLA共混物的降解行为与纯PPC、PLA相似。此外,在研究PPC降解的过程中,塑料的质量和强度通常随着时间而降低。当PPC降解不均匀时测量其降解情况存在一定的误导性。Yang Xuxu等^[54]探究极端形式的可分解塑料的非均匀性劣化:由于化学和力的共同作用,塑料在分解过程中以施加负荷打开裂纹,其尖端暴露于化学作用的侵蚀,使裂纹扩散速度变得更加均匀。在此极端情况下,得出裂纹速度对载荷不敏感,对相对湿度和pH值敏感的结论。

4 结语

PPC作为可完全生物降解的材料,目前已经有诸多研究针对其热学性能、力学性能等缺陷通过物理手段或化学手段进行改性,得到具有不同性能的改性PPC复合材料。为了拓宽其应用场合,今后应着重在以下方面研究:

(1) PPC改性仍要将重点放在热学性能和力学性能方面,但不能一味地只注重单一性能的提高,要注重整体的提高;

(2) 在对PPC进行改性时应考虑其经济性,改性时使用的催化剂、添加剂、填料应经济易得,操作步骤尽量简单,增加其量产化的可能性;

(3) 可以考虑将PPC或者改性PPC与其它材料共混制得新型环境友好型功能性材料(如木塑复合材料),使新材料既具有功能性又具有降解性,制得在自然环境下可自然降解、性能优异并且具有经济效益的改性PPC复合材料是可研究的方向;

(4) 在对PPC改性过程中,结合化学改性和物理改性方法的优势,共同提高PPC的性能。

参考文献

[1] 聂洪光. 中国能源消费增长的问题及对策研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013:1-5.

- Nie Hongguang. Research on the problems and countermeasures of China's energy consumption growth[D]. Changchun: Jilin University, 2013:1-5.
- [2] 程荣,等. 科技导报, 2019, 37(17):50-64.
Cheng Rong, et al. Science & Technology Review, 2019, 37(17):50-64.
- [3] 何丽娟. 环境生态学, 2021, 3(10):70-74.
He Lijuan. Environmental Ecology, 2021, 3(10):70-74.
- [4] Muthuraj R, et al. Polymer, 2018, 145(4):348-373.
- [5] Peters R L, et al. Bioscience, 1985, 35(11):707-717.
- [6] 邹才能,等. 天然气工业, 2021, 41(8):46-57.
Zou Caineng, et al. Natural Gas Industry, 2021, 41(8):46-57.
- [7] Stephen H S. Science, 1989, 243(4892):771-781.
- [8] 王秋艳,等. 中国塑料, 2011, 25(1):8-14.
Wang Qiuyan, et al. China Plastics, 2011, 25(1):8-14.
- [9] 蔡卓,等. 塑料, 2018, 47(5):64-66, 71.
Cai Zhuo, et al. Plastics, 2018, 47(5):64-66, 71.
- [10] Inoue S, et al. Macromolecular Chemistry & Physics, 1969, 130(1):210-220.
- [11] 赵玲. 生物降解聚丙烯碳酸酯共混材料的结构与性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2021:2-5.
Zhao Ling. Study on the structure and properties of biodegradable poly(propylene carbonate) blends[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2021:2-5.
- [12] 雷燕湘. 当代石油石化, 2007, 15(2):28-31.
Lei Yanxiang. Petroleum & Petrochemical Today, 2007, 15(2):28-31.
- [13] 刘峰,等. 石油化工, 2013, 42(5):568-576.
Liu Feng, et al. Petrochemical Technology, 2013, 42(5):568-576.
- [14] 彭静. 高效金属催化体系的设计合成及其在二氧化碳化学固定中的应用研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2016:17-19.
Peng Jing. The design and synthesis of the efficient metal catalyst systems for the chemical fixation of carbon dioxide[D]. Wuhan: South-Central University for Nationalities, 2016:17-19.
- [15] Darensbourg D J, et al. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(25):7586-7591.
- [16] Ang R R, et al. Chemical Engineering Journal, 2017, 327(6):120-127.
- [17] Flodberg G, et al. European Polymer Journal, 2015, 63(12):217-226.
- [18] 周庆海,等. CN105482385A[P]. 2016-04-13.
Zhou Qinghai, et al. CN105482385A[P]. 2016-04-13.
- [19] Wang Wei, et al. Composites Communications, 2020, 21(10):422-427.
- [20] 朱敬阳,等. 木材工业, 2020, 34(3):27-31.
Zhu Jingyang, et al. China Wood Industry, 2020, 34(3):27-31.
- [21] Jiang Guo, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(31):24-35.

- [22] Wang Dexiu, et al. *Composites Communications*, 2020, 22(10):520–526.
- [23] 谢东,等. *塑料工业*, 2018, 46(11):24–29.
Xie Dong, et al. *China Plastics Industry*, 2018, 46(11):24–29.
- [24] 陶剑,等. *离子交换与吸附*, 2010, 26(1):59–67.
Tao Jian, et al. *Ion Exchange and Adsorption*, 2010, 26(1):59–67.
- [25] 郭翼遥. *中国石油和化工标准与质量*, 2017, 37(19):74–75.
Guo Yiyao. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*, 2017, 37(19):74–75.
- [26] 谈利承. 熔融酯交换制备可生物降解共聚酯和抗菌性聚酯及其纳米复合材料 [D]. 南昌:南昌大学, 2012:1–4.
Tan Licheng. *Synthesis of Biodegradable copolyesters and antibacterial polyesters via melting transesterification and their nanocomposites*[D]. Nanchang:Nanchang University, 2012:1–4.
- [27] 郭创奇,等. *化学与粘合*, 2002(5):217–219, 240.
Guo Chuangqi, et al. *Chemistry and Adhesion*, 2002(5):217–219, 240.
- [28] 安晶晶,等. *塑料*, 2014, 43(4):60–64.
An Jingjing, et al. *Plastics*, 2014, 43(4):60–64.
- [29] 王华山,等. *包装工程*, 2013, 34(11):5–9.
Wang Huashan, et al. *Packaging Engineering*, 2013, 34(11):5–9.
- [30] Wu Wei, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 126(12):273–290.
- [31] Xia Guangmei, et al. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2015, 20(4):377–387.
- [32] 王淑芳,等. *离子交换与吸附*, 2007, 23(1):1–9.
Wang Shufang, et al. *Ion Exchange and Adsorption*, 2007, 23(1):1–9.
- [33] Li Yi, et al. *Polymer Science:English version*, 2020, 38(11):1 267–1 275.
- [34] 王翔宇,等. *中国塑料*, 2018, 32(2):49–56.
Wang Xiangyu, et al. *China Plastics*, 2018, 32(2):49–56.
- [35] 康凯尔,等. *中国塑料*, 2019, 33(2):5–11.
Kang Kaier, et al. *China Plastics*, 2019, 33(2):5–11.
- [36] 张亦乐,等. *高分子通报*, 2021(8):19–25.
Zhang Yile, et al. *Polymer Bulletin*, 2021(8):19–25.
- [37] 李想. 三元催化体系催化丙交酯、环氧化物和二氧化碳共聚 [D]. 长春:东北师范大学, 2020:19–23.
Li Xiang. *Ternary catalyst system for terpolymerization of lactide, epoxides and carbon dioxide*[D]. Changchun:Northeast Normal University, 2020:19–23.
- [38] 李庆硕. 二氧化碳与环氧化物反应的调控研究 [D]. 开封:河南大学, 2019:14–17.
Li Qingshuo. *Study on the regulation of CO₂-epoxides reaction*[D]. Kaifeng:Henan University, 2019:14–17.
- [39] 常海波,等. *高分子通报*, 2015(5):85–92.
Chang Haibo, et al. *Polymer Bulletin*, 2015(5):85–92.
- [40] Seong J E, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(2):903–908.
- [41] 刘旭慧,等. *内蒙古农业大学学报:自然科学版*, 2017, 38(6):79–85.
Liu Xuhui, et al. *Journal of Inner Mongolia Agricultural University:Natural Science Edition*, 2017, 38(6):79–85.
- [42] 宋鹏飞,等. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(8):1–4.
Song Pengfei, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(8):1–4.
- [43] Ree M, et al. *Catalysis Today*, 2006, 115(1):134–145.
- [44] 李金梅,等. *化学试剂*, 2014, 36(3):210–214.
Li Jinmei, et al. *Chemical Reagents*, 2014, 36(3):210–214.
- [45] Wang Xiyuan, et al. *Polymer Testing*, 2016, 54(7):301–307.
- [46] 刘晓娟,等. *塑料工业*, 2013, 41(3):55–59.
Liu Xiaojuan, et al. *China Plastics Industry*, 2013, 41(3):55–59.
- [47] Jiang Guo, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(7):23–35.
- [48] Phillips O, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 125(1):129–139.
- [49] 石璞,等. *功能材料*, 2015, 46(15):15 090–15 094.
Shi Pu, et al. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(15):15 090–15 094.
- [50] 程梦平,等. *合成树脂及塑料*, 2019, 36(1):80–85.
Cheng Mengping, et al. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2019, 36(1):80–85.
- [51] 桑练勇,等. *中国塑料*, 2018, 32(11):116–124.
Sang Lianrong, et al. *China Plastics*, 2018, 32(11):116–124.
- [52] 桑练勇,等. *塑料工业*, 2018, 46(11):37–41.
Sang Lianrong, et al. *China Plastics Industry*, 2018, 46(11):37–41.
- [53] 桑练勇,等. *中国塑料*, 2018, 32(8):122–130.
Sang Lianrong, et al. *China Plastics*, 2018, 32(8):122–130.
- [54] Yang Xuxu, et al. *Engineering*, 2021. DOI:10.1016/j.eng.2021.02.009.