

脂肪族聚酯的热降解回收

李岭高,杜福胜,李子臣*

(北京大学化学与分子工程学院,北京 100871)

摘要:通过热降解方式回收脂肪族聚酯,得到对应的内酯,再将其开环聚合重新得到性质完全相同的聚合物的方法,是一种绿色、高效的闭环式回收方法。这种方法所利用的反应过程本质为聚合-解聚的化学平衡。目前,利用这一方法已经可以对多种主要的市售脂肪族聚酯进行回收再利用。最近,为拓宽这类可以回收的脂肪族聚酯的应用范围,使其具有更好的力学性质或者更低廉的价格,人们又设计合成了多种新结构的聚酯材料。本文对热降解回收脂肪族聚酯的原理、回收效率与聚酯化学结构的构效关系以及近期的研究进展进行简要综述,希望对这一领域的深入研究有所帮助与启发。

关键词:脂肪族聚酯;热回收;聚合-解聚平衡

合成高分子材料是 20 世纪以来人类发明的最重要的材料之一,具有质量轻,韧性强,可加工性佳等特点,在人类社会生产生活中的各个方面得到极为广泛的应用。但是,聚合物材料使用后的回收及处置,也逐渐成为一个严重问题^[1~5]。由于合成聚合物材料的化学稳定性好,因此弃置的聚合物往往需要很长时间才能降解,对自然环境造成极大压力。另外,合成高分子所需的单体,往往也需要将初级原料(石油或生物质)通过多步化学转化才能得到,如果仅仅将服役后的聚合物进行弃置或者焚烧等简单处理,也浪费了聚合物材料再次利用的潜力。因此,许多研究者开始关注如何实现聚合物材料的循环再利用,提高能量与物料的使用效率。目前对服役后聚合物的处理方式如图 1 所示,其中回收再利用的方式主要有三种,分别为物理回收、能源回收以及化学回收^[1,6]。物理回收就是将服役后的聚合物经分类收集后重新熔融加工,这一方法简单高效,但是在热加工过程中聚合物的性质会不可避免地劣化,使其不能胜任之前的功能。能源回收就是将聚合物焚烧,或者将其转化为燃料,仍然不能实现对物质利用的循环。化学回收则通过化学反应将聚合物转化为单体或者单体片段,将其再次聚合之后的新聚合物和原聚合物没有本质区别。三者之中,只有化学回收方式能够使得聚合物的生产和后处理形成闭环。

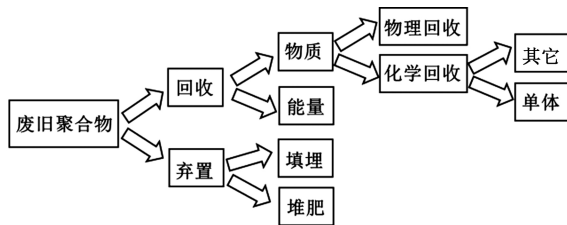


图 1 服役后聚合物的处理方式

Figure 1 Treatment of polymeric materials after usage

化学回收需要聚合物在降解时发生确定的化学反应,产生纯度较高、种类较少的产物,否则无法纯化得到具有工业应用价值的化学物质。这需要聚合物中含有在特定条件下能够断裂的化学键,并且其反应产物数量较少、结构清晰且易于纯化分离。能够满足上述要求的只有聚酯、聚碳酸酯以及聚酰胺。这些聚合物中的酯键和碳酸酯键,可以与醇、胺或者水在特定条件下高效发生降解反应,从而得到全部或者部

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.02.011

收稿:2018-12-09;修回:2018-12-11;

基金项目:国家自然科学基金资助(21534001);

作者简介:李岭高,博士研究生在读,主要从事疏杂聚酯的设计合成及化学回收;

* 通讯联系人,E-mail: zcli@pku.edu.cn.

分聚合物的组成结构单元^[2,7]。醇解或水解的方法虽然可以高效降解聚合物,获得纯度较高的单体或者单体片段,但仍然需要使用过量的反应试剂,反应完成后需要去除过量未反应的部分,因此纯化过程较为复杂,原子利用率较低,经济效率也较低^[8~10]。如果聚合物能够在某些特定条件下,不需要加入过量的反应试剂,甚至不需要加入溶剂就能以高原子利用率高效地转化为单体,那么其解聚回收则更具经济价值。某些特殊结构脂肪族聚酯的热降解过程就体现了这一特性。过去几十年的研究已经发现,相当数量的脂肪族聚酯在热降解过程中能够选择性地再生内酯单体,这些聚酯包括但不限于聚羟基乙酸(PGA)、聚乳酸(PLA)、聚羟基丁酸(PHB)、聚对二氧环己酮(PPDO)、聚己内酯(PCL)和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等。这些脂肪族聚酯通常通过开环聚合或缩聚合方法制备得到,普遍具有较好的生物相容性,不仅可以满足不同用途的力学性能,而且可以在自然环境中或者堆肥条件下发生降解,是一种环境友好的聚合物材料。根据其主链中酯键间隔的碳数与方向的不同,其热学性质以及力学性质有较大区别,除了在生物医学领域有重要应用外,也广泛用作如纤维、包装、地膜材料等^[11~15]。因此,对这类聚酯材料的热回收,并将这一回收模式拓展到应用更广的聚合物中具有重要意义和价值。近年来,随着利用生物质转化过程制备单体、高效聚合催化剂等领域的发展以及对这一降解模式研究的深入,一些新型的可热降解聚酯结构也陆续见诸报道。本文尝试从化学结构以及聚酯降解效率与过程的关系对这一领域进行综述,主要包括脂肪族高温热降解过程中的反应类型、聚酯回收的具体示例以及近年的研究进展。

1 脂肪族高温降解过程中的反应

聚酯在加热至高温时会发生多种反应,包括无规的消除反应、高分子内环化反应、高分子链之间的酯交换反应^[16,17]。根据聚合物的结构、温度和催化剂残余量的不同,上述几种反应具有截然不同的反应速率,对聚合物的热降解效率有显著影响。以下将着重讨论热降解回收过程的热力学本质以及所发生的主要反应,包括回咬、酯交换以及消除反应。

1.1 环链平衡

对于大部分内酯的开环聚合来说,虽然在本体聚合时单体能够基本完全转化为聚合物,但是理论上都存在一个聚合-解聚合平衡,平衡时仍然有少量单体残余,且其与聚合物的相对比例只与温度有关,不会随着聚合时间的增加而变化。如果利用高真空将残余的单体分离出体系,平衡就会向解聚方向移动。如果持续将单体移除出聚合体系,那么聚合物就会持续发生降解,直至完全转化为小分子。

内酯与聚合物的环链平衡主要受到两种因素影响,即温度与环张力^[18,19]。对于小环单体而言,开环聚合时,焓变 $\Delta H < 0$,而熵变 $\Delta S < 0$,聚合的主要驱动力为环张力的释放,温度越高越有利于这类聚酯的解聚。环张力主要受到内酯环大小与取代基的影响,四元环内酯环张力最大,聚合倾向也最大,而五元环环张力最小,聚合倾向较低。六元环环张力适中,七元环环张力又大于六元环。取代基对于内酯环张力的影响虽然已经被广泛研究,但是其规律性不甚明确。总体而言,具有如下的现象:(1)对同样结构的内酯环母体,开链取代基多的内酯环相较于同样环大小的内酯环更难开环聚合;(2)对同一内酯环母体,同一取代基结构,取代基位置的不同对开环聚合倾向的影响不同;(3)对同样环数的内酯环,将环中的亚甲基替换为杂原子,将显著改变内酯的开环聚合倾向;(4)并环结构对内酯环张力影响较大,但是对环张力增大或者减小的方向难以预判。值得注意的是,目前商业化的脂肪族聚酯材料中,只有聚乳酸含有侧基,所以对它们而言,环大小是影响环张力的主要因素。对于大环内酯而言,环张力较小,开环聚合时,焓变 $\Delta H \approx 0$,但是大环内酯开环聚合时,构象熵显著增加,因此熵变 $\Delta S > 0$,所以大环内酯的聚合属于熵驱动,温度升高有利于开环聚合^[20]。

1.2 回咬反应

回咬反应可以视作羟基对内酯开环增长反应的逆反应,亦即聚酯末端的羟基对相邻的酯键进攻,生成内酯小分子与新的羟基末端,并重复以上反应过程,直至聚合物链完全降解^[16,17,21],如图2路径1所

示。在聚合达到平衡时,回咬与增长两者速率相同;而在聚合物热分解时,更高的温度加速回咬过程,同时单体在高温高真空中离开体系,使得增长反应远远慢于回咬降解,于是聚合物发生热分解。这一种从头到尾的降解方式也被称为“拉链”式降解(unzipping reaction)^[16,17,21]。

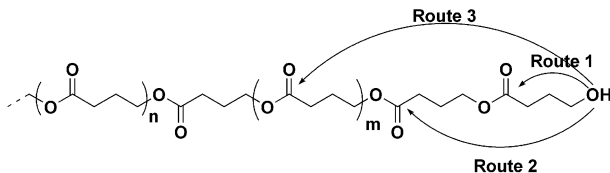


图 2 聚酯末端羟基的回咬反应

Figure 2 Back-biting reaction of polyester terminal hydroxyl group

值得注意的是,末端羟基回咬时,除了进攻相邻的酯键外,还可以进攻同一条聚合物链上的其它酯键,生成低聚物环,这一过程的选择性与内酯结构和催化剂有关^[21~23]。环张力较小的环更容易形成,在回咬过程中形成单体的选择性高(路径 1)^[24,25];而环张力大的环不易形成,相对而言形成单体的选择性低,而且往往伴随环状低聚物的生成(路径 2)^[21~23]。如果聚酯末端羟基对同一分子链上相距较远的酯键进行回咬,则生成大分子量环状聚合物以及另一线性聚合物^[26~28](路径 3),这一反应使体系内产生了新的聚合物链,因此聚合物的数均分子量下降。

1.3 酯交换反应

聚酯在高温下的酯交换反应包括两种基本反应:羟基与酯键反应生成新的羟基与酯键(图 3 路径 4),或者酯键与酯键反应生成两个新的酯键(图 3 路径 5)。对于发生在同一分子链上的羟基对酯基的酯交换,则视为回咬反应。当酯交换反应发生在分子间时,则会造成聚酯的分散度变宽,但是数均分子量并不发生变化(图 3 路径 4 和路径 5);而当酯交换发生在分子内时,则会产生更多低聚物链,导致聚酯数均分子量的下降(图 3 路径 6 与图 2 路径 3)。特别的,如果同一高分子链上相邻的酯键之间发生交换,那么同样会降解产生单体,表现现象与“拉链”式降解类似,但是其动力学表现不同。由于“拉链”式降解过程的速率取决于羟基数量,而每次回咬后羟基数量不变,反应表现上为零级反应。而酯-酯交换产生单体的速率取决于酯键的数量,每次产生一个单体,单体离开体系后,酯键的数量下降,反应表现上为一级动力学过程^[29]。

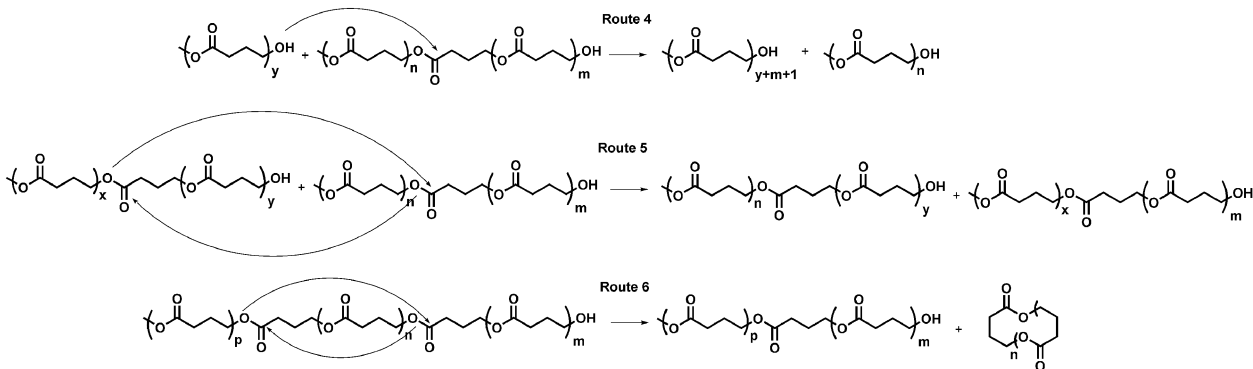


图 3 聚酯的酯交换反应

Figure 3 Ester-exchange reactions of polyesters

相对于酯-酯交换,羟基-酯交换的活化能更低,一般在更低的温度点开始发生^[23,25,30],虽然酯-酯交换需要更高温度,反应常数也低于回咬反应,但是聚合物中酯键密度高,因此,在较高温度下,酯键降解时两种过程往往均为主要反应^[16,17,21,25,30]。

1.4 消除反应

聚酯在高温降解过程中,除了上述的酯交换反应以及回咬反应外,还可能发生消除反应等副反应,这

对聚酯回收的化学过程有极大影响。聚酯主链上的酯键发生消除反应后生成羧酸和对应的烯烃(图 4 路径 7)^[31~34]。羧酸在高温下能够催化回咬反应,使降解加速,同时也伴随着进一步的脱羧反应,转化为副产物。而末端羟基发生消除,则生成水以及对应烯烃(图 4 路径 8)^[22,35]。由于失去了末端的羟基结构,因此回咬反应无法发生。新生成的水可能和酯键反应产生羧酸和羟基,但是大部分水分会在高温、高真空中直接被分离出体系。如果消除反应在热降解过程中成为主导,那么环状内酯的再生选择性将大大下降,降解产物也往往变得十分复杂^[33,36]。

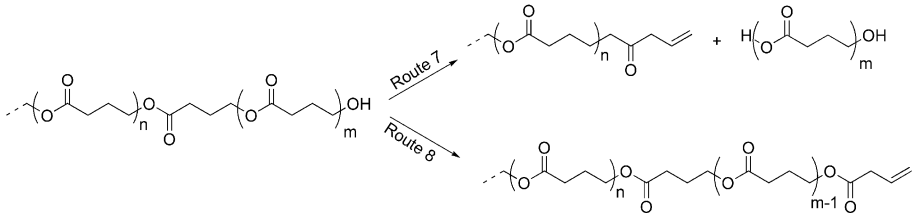


图 4 聚酯的消除反应
Figure 4 Elimination reactions of polyesters

2 商业化脂肪族聚酯高温降解回收示例

早在 19 世纪末 20 世纪初,人们就已经认识到某些具有特定结构的聚酯可以在高温下发生分解,并能够通过高真空蒸馏得到单体^[37~41],但是,由于各方面条件的限制,研究结论主要是对现象的描述,缺乏定量化的分析与讨论。随着理论的完善与仪器的进步,人们渐渐对以上热降解过程有了更深入的认识,总结出定量的结构与性能规律^[18,19]。同时,伴随着金属催化剂体系的发展,人们还认识到金属残余对于聚合物的热降解过程及其回收也有举足轻重的影响,为热回收聚酯提供了坚实的理论依据^[17,21,42~48]。目前已经商业化脂肪族聚酯中,已经有不少种类可以进行热回收降解,接下来将逐一进行简要介绍。

2.1 聚羟基乙酸(PGA)的回收

PGA 在 19 世纪末开始就零星见诸报道^[37,38],并于 1954 年杜邦公司的专利文献中被再次提及^[49],1962 年被商业化(Dexon)。它是一种高结晶性的硬度较大的聚酯材料,熔点为 225~230℃,玻璃化转变温度为 35~40℃,可以作为纤维材料、包装材料和医用缝合线等等。通过将乙交酯和丙交酯共聚能够得到聚乳酸-羟基乙酸共聚物 P(GA-co-LA),也是一种经典的生物医用材料。PGA 可以通过乙醇酸的缩合聚合、 α -卤代乙酸的缩合聚合^[50]、乙交酯的开环聚合^[51]以及一氧化碳和甲醛的共聚合^[52]来制备。目前最主要的合成方法是乙交酯开环聚合。

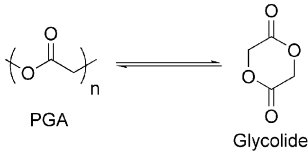


图 5 PGA 热降解为单体
Figure 5 Thermal recycling of PGA

PGA 的合成过程就是热回收与再加工的一种典范,现以杜邦公司 1954 年的专利为例进行说明。将乙醇酸在高温下加热除水,可以定量得到低聚 PGA,随后加入三氟化锑催化剂,在 270~285℃下使聚合物解聚,并利用高真空使单体被蒸馏出来,收率可达 93%。将蒸馏得到的乙交酯纯化后进行开环聚合,就能得到高分子量的 PGA。这一过程虽然已商业应用,但是受限于当时仪器的发展不完善,高分子量的 PGA 的热降解过程的详细表征直到 20 世纪 70 年代方见报道。Tighe 等^[29]利用 TGA 对 PGA 的恒温失重过程进行了研究,发现表现失重过程为一级动力学,产生挥发性气体的过程也为第一级动力学,主要产

物为乙交酯。实验结果表明,降解过程主要为分子内的酯-酯交换,而不是回咬反应,否则失重动力学应更接近零级动力学。Kim 等^[53]研究了固相聚合制备的 PGA 降解过程,发现它与市售 PGA 的降解行为类似,端基影响较小,失重过程也为一级动力学,进一步辅证了上述推论。

2.2 聚乳酸(PLA)的回收

与 PGA 类似,乳酸及其线性低聚物的研究也早在 19 世纪末便见诸报道^[37],但未受到很大关注。由于乳酸可以被人体自然代谢,因此 PLA 在生物可降解材料方面的应用一直受到关注,但是 PLA 的价格较为昂贵,限制了其大规模使用。直到 20 世纪初,由 NatureWorks 公司成功规模化生产 PLA,商品名为 Ingeo。与 PGA 相比,PLA 最大的不同在于酯键 α 位引入的甲基,使得聚合物具有不同的立构规整性手性,对聚合物的性质影响巨大。立构规整的全同左旋聚乳酸 PLLA 和全同右旋聚乳酸 PDLA 是结晶性聚合物,熔点为 170~180℃,而无规的 PLA 为无定形物质,玻璃化转变温度为 55℃。PLA 是目前应用最为广泛的脂肪族聚酯,其应用领域包括包装材料、板材、3D 打印材料、医用缝合线、工程组织和药物运载体等等^[54]。其合成方式与 PGA 类似,主要通过乳酸的缩合聚合或者丙交酯的开环聚合,目前最主流的方式为后者^[55]。

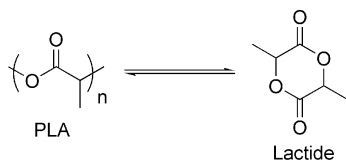


图 6 PLA 热降解为单体

Figure 6 Thermal recycling of PLA

PLA 的合成与 PGA 一样,也是先缩聚合得到低聚物,再解聚得到丙交酯,然后再使丙交酯开环聚合,得到高分子量聚合物。但是,在不含金属催化剂残余时,高分子量 PLA 直接加热分解,收集挥发性组分,得到的物质包含多种成分,主要成分为丙交酯,其它成分包括二氧化碳和乙醛等^[32,36,56]。而当 PLA 中含有残余金属催化剂时,热稳定性显著下降,其降解产物主要为丙交酯^[30,42~44,48],并且不同的金属离子对 PLA 热稳定性的影响不同^[42,43]。此外,金属离子还会改变降解过程,当纯 PLA 发生热降解时,恒温失重曲线为下凹曲线,而含有金属催化剂时为直线,近似零级动力学,活化能数值也不同^[30]。这说明纯 PLA 降解过程包括回咬反应、酯交换反应和消除反应等过程。当 PLA 中含有金属离子时,金属离子主要催化回咬反应,降解动力学近似零级动力学。值得注意的是,热降解过程往往伴随着消旋反应,使得产生的丙交酯发生手性变化,得到的单体需要提纯后才能再次使用。

基于大量的基础研究工作,目前比利时格拉特(Galactic)公司发展了一种将 PLA 进行商业化化学回收的流程,并受到了社会各界的广泛关注。

2.3 聚羟基丁酸(PHB)的回收

PHB 是聚羟基酸(PHA)中最常见的一类,有两种同分异构体,分别为 P3HB 和 P4HB,其结构如图 7 所示。PHB 从 20 世纪 80 年代开始被商业化开发,直到 21 世纪初才大规模市售,目前主要用作医用塑料。虽然 P3HB 与 P4HB 是同分异构体,但是两者的性质相差很大。P3HB 与 PLA 类似,主链中带有手性碳,但因为 P3HB 为生物合成法制备,所以手性碳没有消旋。P3HB 熔点为 170℃,玻璃化转变温度为 2℃,材料性质与全同聚丙烯类似。而 P4HB 则为软质材料,熔点为 60℃,玻璃化转变温度为 -47℃^[57,58]。目前 PHB 的制备方法主要为开环聚合与生物合成。生物合成的 P3HB 分子量大,立构规整,但是过程较为复杂^[59,60]。化学合成 P3HB 主要通过 β -丁内酯的开环聚合,但由于 b -丁内酯环张力大,因此其可控聚合具有挑战性^[61,62]。最近,Chen 等利用手性催化剂对八元环内酯进行开环聚合,成功获得高分子量立体规整的 P3HB,使 P3HB 的化学合成迈出重要一步^[63]。生物合成的 P4HB 与 P3HB 类似,具有较高的分子量,但是过程复杂^[58,64]。而化学合成 P4HB 则充满挑战,由于 γ 丁内酯的环张力

很小,因此,曾在很长一段时间内被认为是“不可开环聚合”的内酯^[65]。但是,2016 年 Chen 课题组^[26]在低温下利用高活性金属催化剂,成功实现了对 γ -BL 的开环聚合,最终完成了 P4HB 解聚与 γ -BL 聚合的闭环。随后陆续有课题组对此课题进行了跟进,不断优化合成效率,目前化学合成的 P4HB 的分子量已经能足以媲美生物合成的 P4HB^[66~69]。

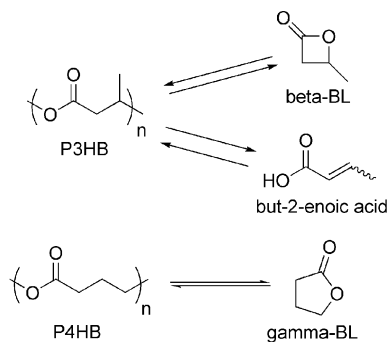


图 7 PHB 的热降解产物

Figure 7 Thermal degradation products of PLA

P3HB 发生回咬降解时,产物为环张力极大的 β -BL,因此热力学上极为不利,很难发生。而如果回咬间隔的酯基形成八元环,同样得到环张力较大的内酯。如果再回咬间隔两个单元的酯键,则效率太低,反应很慢。另一方面,当 P3HB 发生消除反应时,得到的烯烃与羧酸共轭,为 1,2 二取代烯烃,热力学上非常稳定,因此这一过程更容易发生。所以在 P3HB 进行热降解时,主要产物为巴豆酸,环状内酯只占少部分^[31,34]。

相较而言,P4HB 在热降解时的回咬产物是稳定的 γ -BL,因此它能够以极高的选择性进行单体回收,但是这一特性使得聚合物热稳定性低于一般的聚酯^[16,25,26]。为降低回咬降解的速率,使聚合物热稳定性提升,目前有三种方法:(1)将聚合物中残留的金属催化剂含量降低,使其不能催化回咬反应^[17];(2)将聚合物的分子量提高,使端基羟基的数量减少^[25];(3)将聚合物的末端转化为惰性基团^[25,57]。

2.4 聚对二氧环己酮(PPDO)的回收

PPDO 合成早在上世纪 30 年代就见诸报道^[41],但是数十年间一直在材料领域未受到重视,直到上世纪 30 年代单体的合成有了突破性的进展,人们才开始关注其应用^[70]。PPDO 相比其它脂肪族聚酯,由于主链中含有醚结构,因此其熔点与玻璃化转变温度都显著高于全碳链的聚戊内酯,分别达到了 101℃ 和 0℃。

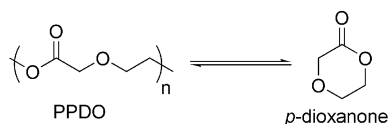


图 8 PPDO 热降解为单体

Figure 8 Thermal recycling of PPDO

相比于 LA, PDO 的环张力更小,平衡单体浓度更高,更容易发生热降解,重新产生单体。Nishida 等^[24]利用 TGA 详细研究了 PPDO 的热降解过程,发现降解过程接近零级动力学,降解产物仅为单体 PDO。通过对不同条件下失重曲线的拟合,作者认为降解过程主要为末端羟基的回咬过程,还伴随着少量分子内酯-酯交换。通过对 PPDO 在 270℃, 7.6mmHg 下进行热降解,能以 99.3% 的高收率回收 PDO。Dubois 等^[71]研究了不同金属催化剂残余对 PPDO 热稳定性的影响,发现金属离子能显著降低 PPDO 的热稳定性,催化剂 Sn 的降低效果最明显。

2.5 聚己内酯(PCL)的回收

聚己内酯于 20 世纪 30 年代在实验室首先合成得到^[72],但由于其质地较软,力学强度低,产品价格

高,因此作为结构材料使用受到限制。但是,聚己内酯可以在体内和自然环境中发生完全的降解,因此在医用塑料和组织工程等方面仍然具有重要应用^[11~13,73]。

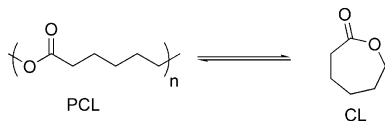


图 9 PCL 热降解为单体

Figure 9 Thermal recycling of PCL

与五元环和六元环内酯不同,CL 的环张力较大,单体平衡浓度非常低,在开环聚合时能够达到几乎定量转化。因此,即使通过加热使平衡向单体方向移动,单体产生的量也非常少,一般而言,纯 PCL 的热降解产物较为混乱,包括 CO_2 、水、己内酯和 5-烯己酸等等^[33]。Höcker 等^[21]详细研究了不同金属催化剂对 PCL 降解的影响,结果与其它脂肪族聚酯类似,加入催化剂后单体的热稳定性显著下降,并且环状产物的选择性显著上升。其中,Sn 催化剂和 Zr 催化剂的表现最好,在 270°C , 0.01mbar 下进行降解,可以分别以 95.4% 和 93.6% 的高收率回收 CL。Doi 和 Abe 等^[45]研究了 PCL 端基结构以及残余 Zn 催化剂对其热降解过程的影响,发现 Zn 能够高效催化末端羟基的回咬反应,失重过程为零级动力学,分子量随着时间变化线性下降。而末端羟基被乙酰化之后,在同样条件下聚合物不失重,分子量也没有变化。

2.6 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的回收

PBS 最早于 18 世纪 60 年代被葡萄牙科学家 Lourenço 所报道,20 世纪 30 年代又被杜邦公司进一步研究^[74],但因其力学性质平庸,未受到进一步关注。直到 20 世纪 90 年代,人们出于对可降解材料的关注,才将目光又聚焦于 PBS^[75,76]。目前 PBS 已实现工业化大规模生产,商品名为 Bionolle 和 GsPLA。PBS 为半结晶聚合物,熔点为 115°C ,玻璃化转变温度为 -32°C ,性质与聚丙烯类似。

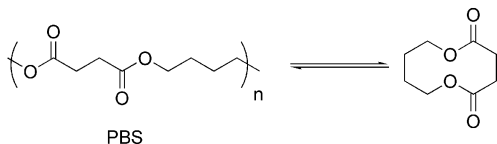


图 10 PBS 热降解为环状低聚物

Figure 10 Thermal degradation of PBS

PBS 与羟基酸类聚酯不同,其组成为二酸与二醇,因此回咬降解时需要末端羟基进攻第二相邻的酯键,形成的环状内酯为环张力较大的八元环。由于第二相邻的酯键位置较远,产物稳定性低,因此回咬反应在动力学与热力学上都不利。Jérôme 等^[23]尝试了利用 ZnCl_2 在高温下催化 PBS 环化降解,并收集挥发性组分,从中分离出环状物质,再重现进行开环聚合。他们发现环状物质的收率只有 14%,同时还有大量的其它挥发性副产物,如 THF 等。将环状物质纯化后,可以聚合得到高分子量的 PBS,但是由于降解回收效率过低,这一过程并不是具有工业化意义的闭环方式。

2.7 脂肪族聚酯热回收过程小结

上述实例表明,不同结构的脂肪族聚酯的热降解与其化学结构密切相关,主要体现在回咬反应、酯交换反应和消除反应三者的速率之差异。

对于环张力比较小的内酯,如 $\gamma\text{-BL}$,其在热力学上更稳定,因此回咬反应快,热降解过程中形成单体的选择性好。而随着环张力增加,回咬速率相对变慢,酯-酯交换与消除反应也成了不可忽视的主要过程。分子间的酯-酯交换不会对降解产物产生实质影响,但是会改变聚合物的分子量分布。分子内的酯-酯交换可能产生环状单体,也可能产生环状低聚物或者聚合物,小分子量的环状低聚物也可以在高温、高真空下被收集,并且也能开环聚合,因此虽然使得回收组分变多,但是不影响整个回收过程的效率。而消除反应会产生末端烯烃和羧酸,这些结构不能再参与开环聚合,而且其存在会显著影响单体的再次聚合,

因此要尽量避免消除反应。

在聚酯主链上引入烷基取代基,对热降解过程也有显著影响:(1)引入取代基后对内酯的环张力有影响^[18,19],其效果与上一段所述过程类似;(2)引入取代基后可能使得酯键中的酰氧基与烷基的键能下降,容易发生断裂,得不到回咬产物,如聚乳酸在降解过程中二氧化碳与乙醛等物质的产生,均有可能与碳氧键均裂产生的自由基有关。

金属催化剂的残余对解聚过程影响主要体现在其大大加速了回咬反应。因此,解聚可以在更低的温度下进行,一方面既能尽量降低消除反应等副反应的比例,另一方面也节省了能源,提高了单体的回收率。

3 可热回收脂肪族聚酯的最近进展

虽然许多脂肪族聚酯具有可以热降解回收单体的性质,但是仍有一些固有缺点使得它们的应用范围受到限制。首先是材料的力学性质,相比于芳香族聚酯,脂肪族聚酯的力学性能普遍较差,在结构材料方面的应用受到限制;其次是成本问题,目前大部分聚酯来源于化石原料,并且从石油到单体需要多步的合成与纯化,所以成本比同为化石来源的聚烯烃要高出许多。另一方面,除了聚乳酸之外,大部分生物基的脂肪族聚酯还需要比较复杂的合成方法,同样面临高成本问题。值得注意的是,催化剂对这一领域同样有举足轻重的作用,特别是近年来高效有机催化剂的发展。高效的有机催化剂可以使聚合反应在更低的温度下进行,减少能量消耗,并且不会降低聚合物的热稳定性,有利于其热加工。面对这些关键问题,研究者们通过设计改变单体结构、优化单体合成路线以及提高聚合效率等方面进行了大量探索,下面尝试对其中一些有代表性的优秀工作进行介绍。

3.1 原料来源拓展

利用易于获得的生物可再生原料拓展脂肪族内酯的制备,是一种降低成本和提升可持续性的思路。目前只有 LA 与 γ -BL 是来源于可再生原料的单体,其种类还需要不断拓展。Hillmyer 课题组一直致力于将可再生来源的物质转化为单体,再利用开环聚合得到可降解的聚酯。2014 年,该课题组报道了利用糖类物质转化为 2-甲基戊内酯(MVL)的方法,并将 MVL 与 LA 共聚得到嵌段共聚物,制备了完全生物基来源的热塑性弹性体^[77]。2016 年,该课题组利用三烷基引发剂引发 MVL 聚合,再与二异腈酸酯反应生成交联的聚氨酯泡沫,该聚氨酯材料与辛酸亚锡于 200℃ 高真空下处理,可以高效率回收单体 MVL^[78],为交联热固性体系的回收提供了新的思路。除此之外,该课题组还详细研究了基于木质素转化为 3-甲基己内酯(MCL)的化学过程^[79]。MCL 聚合所得聚酯与 PMVL 类似,可以作为热塑性弹性体中的软段使用^[79,80],但是目前还没有关于 PMCL 热降解回收的报道。

3.2 材料性能提升

除了 PGA、PLA 与 P3HB 以外,大部分脂肪族聚酯较为柔软。PGA 较硬的特性与其高密度的酯键有关,而 PLA 和 P3HB 则与其取代基的立体构型有关。这也给予研究者以启发,通过在聚合物主链上引入立构规整的取代基,能够提高聚合的力学性能。Chen 等参考 Itabashi^[81]等工作,通过在 γ -BL 的环上再并入反式环己基,制备了 T6GBL 的两种立体异构体,并分别进行了开环聚合,如图 11 所示。立构规整的 P(3,4-T6GBL)具有结晶性,熔点为 126℃,玻璃化转变温度为 49℃。将两种不同手性的 P(3,4-T6GBL)混合后,可以形成立构复合物,熔点为 203℃。单一手性的聚合物与立构复合物均为硬质塑料,但是立构复合物相对而言更脆硬。将聚合物在高温下进行加热,可以定量回收单体,并且单体不经过纯化,即可再次聚合得到高分子量聚合物。相比于 PLA,P(3,4-T6GBL)的性质与 PLA 类似,而回收过程更高效,但是由于 3,4-T6GBL 的环张力小,因此聚合时单体转化率相对更低。另一种异构体 P(4,5-T6GBL),即使在单体为手性纯时,对应的聚合物也没有表现出结晶性,玻璃化转变温度为 72℃,降解过程中单体不稳定,回收效率不如 P(3,4-T6GBL)。

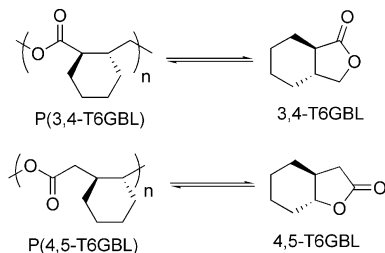


图 11 并环丁内酯的热降解

Figure 11 Thermal recycling of P(3,4-T6GBL) and P(4,5-T6GBL)

Shaver 等利用市售的含有苯并结构的己内酯衍生物单体 2,3-DHB, 通过开环聚合合成了高分子量窄分布的 P2HB, 并对聚合过程和聚合物性质进行了详细研究^[82,83]。他们发现, 与其它七元环内酯不同, 2,3-DHB 在聚合过程中有明显的平衡单体浓度, 不能完全转化, 并且聚合物在低浓度下会发生降解, 重新转化为单体。

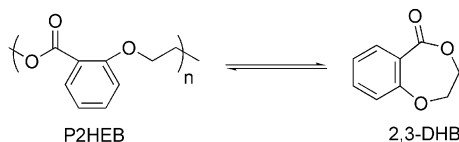


图 12 P2HEB 的热降解

Figure 12 Thermal recycling of P2HEB

由于主链中含有苯环结构, 因此 P2HB 可视为脂肪-芳香族聚酯, 其力学性质比一般的脂肪族聚酯有所提高。P2HB 的玻璃化转变温度为 26℃, 熔点为 69℃, 0℃ 进行 DMA 测试, 其模量为 1050MPa^[83]。相比于传统脂肪-芳香族聚酯其力学性质虽然不尽如人意, 但是通过引入苯并结构同时提升力学性能和可回收性的策略, 为设计出高性能的可回收聚酯提供了新的思路。

3.3 高效有机催化剂

目前工业规模的内酯开环聚合反应, 主流的催化剂主要为金属催化剂。虽然金属催化剂反应高效, 但是其金属残留往往会显著降低聚合物的热稳定性, 特别是对于易于回咬环化的聚酯如 P4HB 等。此外, 常见的金属催化剂往往要在较高温度下才有催化活性, 而高温会显著降低低环张力内酯的转化率。虽然在低温下也表现出高催化活性的金属催化剂亦有大量报道, 但是此类催化剂往往需要多步合成, 或者需要利用价格高昂的贵金属^[84]。因此, 简单高效的有机催化开发剂受到了大量研究者的关注^[85~87]。本小节将介绍目前商业可得, 价格相对低廉, 催化效率高以及易于操作的有机催化剂。

Waymouth 课题组在此领域进行了大量研究工作。2006^[88~90]年, 他们首先报道了 1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(TBD)在开环聚合中的超高活性, 并提出了双重活化的机理(见图 12 TBD)。同年, 该课题组发现将硫脲与有机碱混合使用, 也具有较高的催化活性(TU/Base), 并推测其机理与 TBD 催化机理类似^[89,91](见图 12 TU/base), 硫脲活化单体, 而碱活化末端羟基。之后经过进一步优化, 又开发出了硫脲/脲阴离子催化体系(TU/U anion), 其催化机理与 TBD 的双活化极其类似(见图 12 TU/U anion), 不但在速率上有显著优势, 而且在聚合可控性上也更胜一筹^[92~94]。对常见的内酯如 LA、VL 和 CL, 硫脲/脲阴离子催化体系都能在室温下使其在数分钟甚至数秒以内以高转化率转化为聚合物。除此之外, 硫脲/脲阴离子还能在超低温下表现出高催化活性^[69]。由于脲分子价格低廉, 结构可调, 因此这一催化体系具有优良的在工业应用价值。

除了有机碱催化体系外, 有机酸也可以以双活化过程催化开环聚合。早期的研究主要集中于磺酸类催化剂, 但是聚合控制性差, 副反应多^[95,96]。2011 年, Kakuchi 课题组^[97]报道了磷酸二苯酯(DPP)在开环聚合中的应用。DPP 可以在室温下催化 CL 以及 VL 的活性聚合, 可控性良好。但是, DPP 对于 LA

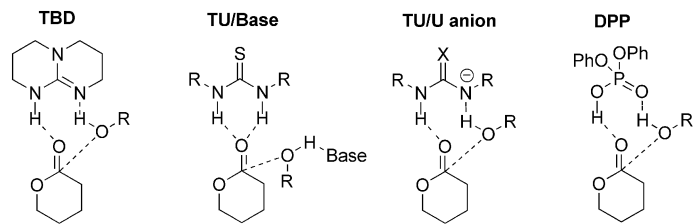


图 13 内酯开环聚合高效有机催化剂

Figure 13 Organic catalysts for ring-opening polymerization of lactones

的催化活性较差,需要在高温下方能催化 LA 聚合^[98,99]。DPP 的优势在于反应条件温和,可控性好,价格低廉,但是催化反应速率不及有机碱体系。

4 总结与展望

通过热降解聚合物回收单体的方法,是一种高效绿色的处理废旧聚合物的方法,具有很好的可持续性。但是受限于适用此方法回收的聚合物的种类有限,聚合物价格高昂,因此还没有大规模的工业化应用。从实际使用的角度而言,理想的可回收聚合物应具有以下特征:(1)具有可以媲美目前通用高分子或者更佳的材料性能,这样才可能代替现有的大量不可降解的大宗聚合物材料;(2)在价格上具有竞争力。因为更高的价格往往意味着更高的单位能量的投入。从可持续发展的角度考虑,不仅要关注物质流动的循环,还要考虑能量的利用效率。目前聚合物材料的生产,使用与废弃的流程如图 12 的上方直线所示,而可热回收的聚合物则可以通过图 12 中下方的折线实现回环。从上述最简单的模型出发,现有模式下聚合物的实际成本为:成本 1=原料+合成 1+聚合 1+加工+废弃,而对于可以热回收的聚合物而言,其成本为:成本 2=分拣废弃材料+热回收+聚合 2+加工。假设材料的适用范围类似,加工过程类似,忽略加工的成本差异,那么两种方法成本的差异主要在于:原料+合成+聚合 1+废弃成本之和与分拣+聚合 2+热回收之和。目前通用高分子材料的废弃成本不计入材料价格,而且其大规模工业化的生产和多年的技术积累使得原料价格低廉,单体制备高效,具有不可比拟的经济优势。但是,这一路径中聚合物材料最终被废弃时,却已经使得人类承受污染的代价,造成数以亿计的经济损失,并且随着聚合物在环境中的积累,其废弃成本在不断增加。此外,目前大宗聚合物的原料来源多为不可再生的石化来源,其价格可能会发生显著上涨。另一方面,对于热降解回收单体的材料而言,废弃成本可以忽略,聚合过程为加聚反应,不需要排除小分子,过程简单。热回收主要能量消耗为真空以及高温,也是现有技术能够实现的条件。最主要的问题在于分拣过程,而对于共聚物和共混物等等难以分离出相对较纯净聚合物的体系而言,这一过程将更加复杂。为真正大规模实现这一可持续性的生产-回收-再生产过程,必然需要多学科的长期合作,甚至于需要大幅改变通用高分子的品种与聚合物材料的利用方式。



图 14 聚合物材料的生产-使用-废弃流程

Figure 14 Life cycle of polymeric materials

目前,我们距离上述的可持续性生产-回收-再生产还非常遥远,但是通过回顾可回收脂肪族聚酯的历史发展以及当前的认识,我们推测这一领域今后可能具有以下关注点:(1)来源广泛的可再生原料。通过高效简单的方法合成内酯单体,降低聚合物的生产成本。虽然最理想的方式是单体全部由聚合物降解而来,但是在某种聚合物得到大规模生产之前不可能得到大量的该聚合物的废弃材料,因此仍然需要按照传统的路线分析。PLA 与 PPDO 等聚合物的发展都证明了这种方法的可行性。虽然目前还没有大

规模地回收,但是脂肪族聚酯相对容易在环境中降解,废弃成本显著小于传统聚合物材料,这一点本身也是一种进步。而当产量上升之后,规模化的回收便开始具有经济效益;(2)研究内酯的化学结构与对应聚合物性质之间的关系,特别是力学性质。目前能够回收的脂肪族聚酯如 PGA 和 PLA 等虽然具有较好的力学性质,但是其综合性能还是难以与 PET 等通用材料相媲美。值得注意的是,在改变内酯结构时,其可聚合性往往会发生改变。如果某种内酯开环聚合效率很低,即使对应的聚合物性质符合要求,仍然难以大规模使用。同时,聚合物的回收效率与其热稳定性也需要进行平衡。所以从材料的角度而言,理想的单体和其对应的聚合物应该至少具有以下特征——单体聚合转化率高、聚合物热稳定性较好、聚合物力学性能好以及聚合物易于加工。为达到上述一系列要求,还需要研究者们尝试更多样的化学结构,找到其中的构效关系;(3)新型催化剂的研发。一方面催化剂可以提高聚合反应的速率、可控性,甚至聚合物的立构等,提高生产效率及提升聚合物性质;另一方面,某些新型催化剂还可以拓展可聚合单体的种类,极大丰富聚合物结构的可选择性。特别的,如果某些聚合物结构能够通过新型催化剂以简单高效的方法回收单体(未必需要转化为初始的原料),再进行聚合,那么这种催化剂也可以看成第一点所述类型;(4)探索新的可降解回收的聚合物结构,而未必局限于聚酯或者聚碳酸酯。聚合物的解聚与聚合平衡是一种广泛存在的现象,通过反应条件控制或者特殊结构设计,或许能够实现高效率的生产-回收-再生产,为多种聚合物结构的循环利用带来曙光。总之,如果上述的生产-回收-再生产过程能够实现,将极大地改善由于聚合物材料弃置而产生的污染问题,为人类的可持续性发展做出重要贡献,而聚酯的热回收降解必然是其中的重要一环,值得研究者们持续的关注与投入。

参考文献:

- [1] Grause G, Buekens A, Sakata Y, Okuwaki A, Yoshioka T. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2011, 13: 265~282.
- [2] Hong M, Chen E Y X. *Green Chem*, 2017, 19: 3692~3706.
- [3] Auras R, Harte B, Selke S. *Macromol Biosci*, 2004, 4: 835~864.
- [4] Lambert S, Wagner M. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 6855~6871.
- [5] Schneiderman D K, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2017, 50: 3733~3750.
- [6] Tullo A H. *C&EN Global Enterprise*, 2018, 96: 34~39.
- [7] Tang X, Chen E Y X. *Chem*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.10.011>.
- [8] Benavides P T, Dunn J B, Han J, Biddy M, Markham J. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6: 9725~9733.
- [9] Veregue F R, Pereira da Silva C T, Moisés M P, Meneguín J G, Guilherme M R, Arroyo P A, Favaro S L, Radovanovic E, Girotto E M, Rinaldi A W. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6: 12017~12024.
- [10] Wu C H, Chen L Y, Jeng R J, Dai S A. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6: 8964~8975.
- [11] Labet M, Thielemans W. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 3484~3504.
- [12] Woodruff M A, Hutmacher D W. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 1217~1256.
- [13] Rainbolt E A, Washington K E, Biewer M C, Stefan M C. *Polym Chem*, 2015, 6: 2369~2381.
- [14] Gilding D K, Reed A M. *Polymer*, 1979, 20: 1459~1464.
- [15] Tsuji H. *Poly(Lactic Acid)*. In *Bio-Based Plastics: Materials and Applications*, Kabasci S, Ed. Welly; 2013.
- [16] Abe H. *Macromol Biosci*, 2006, 6: 469~486.
- [17] Kim K J, Doi Y, Abe H. *Polym Degrad Stabil*, 2008, 93: 776~785.
- [18] Olsén P, Odelius K, Albertsson A C. *Biomacromolecules*, 2016, 17: 699~709.
- [19] Schneiderman D K, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2016, 49: 2419~2428.
- [20] Hodge P. *Chem Rev*, 2014, 114: 2278~2312.
- [21] Nelißen M, Keul H, Höcker H. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 1645~1661.
- [22] Zhu W, Li C, Zhang D, Guan G, Xiao Y, Zheng L. *Polym Degrad Stabil*, 2012, 97: 1589~1595.
- [23] Labruyère C, Talon O, Berezina N, Khousakoun E, Jérôme C. *RSC Adv*, 2014, 4: 38643~38648.
- [24] Nishida H, Yamashita M, Hattori N, Endo T, Tokiwa Y. *Polym Degrad Stabil*, 2000, 70: 485~496.
- [25] Kim K J, Doi Y, Abe H, Martin D P. *Polym Degrad Stabil*, 2006, 91: 2333~2341.
- [26] Hong M, Chen E Y X. *Nature Chem*, 2016, 8: 42~49.

- [27] Zhu J B, Chen E Y X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12558~12562.
- [28] Zhu J B, Watson E M, Tang J, Chen E Y X. *Science*, 2018, 360: 398~403.
- [29] Cooper D R, Sutton G J, Tighe B J. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 1973, 11: 2045~2056.
- [30] Abe H, Takahashi N, Kim K J, Mochizuki M, Doi Y. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1606~1614.
- [31] Iwabuchi S, Jaacks V, Galil F, Kern W. *Die Makromol Chem*, 1973, 165: 59~72.
- [32] Kopinke F D, Remmler M, Mackenzie K, Möder M, Wachsen O. *Polym Degrad Stabil*, 1996, 53: 329~342.
- [33] Persenaire O, Alexandre M, Degée P, Dubois P. *Biomacromolecules*, 2001, 2: 288~294.
- [34] Ariffin H, Nishida H, Shirai Y, Hassan M A. *Polym Degrad Stabil*, 2010, 95: 1375~1381.
- [35] Hakkarainen M, Adamus G, Hoglund A, Kowalczyk M, Albertsson A-C. *Macromolecules*, 2008, 41: 3547~3554.
- [36] McNeill I C, Leiper H A. *Polym Degrad Stabil*, 1985, 11: 267~285.
- [37] Bischoff C A, Walden P. *Ber*, 1893, 26: 262~265.
- [38] Fichter F, Beisswenger A. *Ber*, 1903, 36: 1200~1205.
- [39] Drew H D K, Haworth W N. *J Chem Soc*, 1927: 775~779.
- [40] Hollo E. *Ber*, 1928, 61: 895~906.
- [41] Carothers W H, Dorrough G L, Natta F J V. *J Am Chem Soc*, 1932, 54: 761~772.
- [42] Cam D, Marucci M. *Polymer*, 1997, 38: 1879~1884.
- [43] Degée P, Dubois P, Jérôme R. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 1985~1995.
- [44] Nishida H, Mori T, Hoshihara S, Fan Y, Shirai Y, Endo T. *Polym Degrad Stabil*, 2003, 81: 515~523.
- [45] Abe H, Takahashi N, Kim K J, Mochizuki M, Doi Y. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1480~1488.
- [46] Motoyama T, Tsukegi T, Shirai Y, Nishida H, Endo T. *Polym Degrad Stabil*, 2007, 92: 1350~1358.
- [47] Li X Y, Zhou Q, Wen Z B, Hui Y, Yang K K, Wang Y Z. *Polym Degrad Stabil*, 2015, 121: 253~260.
- [48] Feng L, Feng S, Bian X, Li G, Chen X. *Polym Degrad Stabil*, 2018, 157: 212~223.
- [49] Charles E, Lowe B N Y. *Preparation of High Molecular Weight Hydroacetic Ester*. U.S. 2676945, 1954.
- [50] Schwarz K, Epple M. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 2221~2229.
- [51] Dechy-Cabaret O, Martin-Vaca B, Bourissou D. *Chem Rev*, 2004, 104: 6147~6176.
- [52] Göktürk E, Pemba A G, Miller S A. *Polym Chem*, 2015, 6: 3918~3925.
- [53] Ayyoob M, Lee D H, Kim J H, Nam S W, Kim Y J. *Fiber Polym*, 2017, 18: 407~415.
- [54] Kfoury G, Raquez J M, Hassouna F, Odent J, Toniazio V, Ruch D, Dubois P. *Front Chem*, 2013, 1: 1~46.
- [55] Stolt A S M. *Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid)*. In *Poly(Lactic Acid)*, John Wiley & Sons, Inc.: 2010.
- [56] McNeill I C, Leiper H A. *Polym Degrad Stabil*, 1985, 11: 309~326.
- [57] Tang J, Chen E Y X. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 2018, 56: 2271~2279.
- [58] Williams S F, Rizk S, Martin D P. *Biomed Tech*, 2013, 58: 439~452.
- [59] Jendrossek D, Pfeiffer D. *Environ Microbiol*, 2014, 16: 2357~2373.
- [60] Khosravi-Darani K, Mokhtari Z B, Amai T, Tanaka K. *Appl Microbiol Biot*, 2013, 97: 1407~1424.
- [61] Fang J, Tschan M J L, Roisnel T, Trivelli X, Gauvin R M, Thomas C M, Maron L. *Polym Chem*, 2013, 4: 360~367.
- [62] Guillaume S M, Annunziata L, Rosal I D, Iftner C, Maron L, Roesky P W, Schmid M. *Polym Chem*, 2013, 4: 3077~3087.
- [63] Tang X, Chen E Y X. *Nat Commun*, 2018, 9: 2345.
- [64] Martin D P, Williams S F. *Biochem Eng J*, 2003, 16: 97~105.
- [65] Houk K N, Jabbari A, Hall H K, Alemán C. *J Org Chem*, 2008, 73: 2674~2678.
- [66] Zhao N, Ren C, Li H, Li Y, Liu S, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12987~12990.
- [67] Lin L, Han D, Qin J, Wang S, Xiao M, Sun L, Meng Y. *Macromolecules*, 2018, 51: 9317~9322.
- [68] Walther P, Frey W, Naumann S. *Polym Chem*, 2018, 9: 3674~3683.
- [69] Zhang C J, Hu L F, Wu H L, Cao X H, Zhang X H. *Macromolecules*, 2018, 51: 8705~8711.
- [70] Yang K K, Wang X L, Wang Y Z. *J Macromol Sci Polymer Rev*, 2002, 42: 373~398.
- [71] Raquez J M, Degée P, Narayan R, Dubois P. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 1063~1071.
- [72] Natta F J V, Hill J W, Carothers W H. *J Am Chem Soc*, 1934, 56: 455~457.
- [73] Dash T K, Konkimalla V B. *J Controlled Release*, 2012, 158: 15~33.
- [74] Carothers W H, Arvin J A. *J Am Chem Soc*, 1929, 51: 2560~2570.
- [75] Xu J, Guo B H. *Biotechnol J*, 2010, 5: 1149~1163.

- [76] Gigli M, Fabbri M, Lotti N, Gamberini R, Rimini B, Munari A. *Eur Polym J*, 2016, 75: 431~460.
- [77] Xiong M, Schneiderman D K, Bates F S, Hillmyer M A, Zhang K. *Proc Natl Acad Sci*, 2014, 111: 8357~8362.
- [78] Schneiderman D K, Vanderlaan M E, Mannion A M, Panthani T R, Batiste D C, Wang J Z, Bates F S, Macosko C W, Hillmyer M A. *ACS Macro Lett*, 2016, 5: 515~518.
- [79] Lundberg D J, Lundberg D J, Hillmyer M A, Dauenhauer P J. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6: 15316~15324.
- [80] Watts A, Kurokawa N, Hillmyer M A. *Biomacromolecules*, 2017, 18: 1845~1854.
- [81] Haba O, Itabashi H. *Polym J*, 2013, 46: 89.
- [82] MacDonald J P, Shaver M P. *Polym Chem*, 2016, 7: 553~559.
- [83] Lizundia E, Makwana V A, Larranaga A, Vilas J L, Shaver M P. *Polym Chem*, 2017, 8: 3530~3538.
- [84] Sarazin Y, Carpentier J F. *Chem Rev*, 2015, 115: 3564~3614.
- [85] Kamber N E, Jeong W, Waymouth R M, Pratt R C, Lohmeijer B G G, Hedrick J L. *Chem Rev*, 2007, 107: 5813~5840.
- [86] Jerome C, Lecomte P. *Adv Drug Delivery Rev*, 2008, 60: 1056~1076.
- [87] Dove A P. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 1409~1412.
- [88] Lohmeijer B G G, Dubois G, Leibfarth F, Pratt R C, Nederberg F, Nelson A, Waymouth R M, Wade C, Hedrick J L. *Org Lett*, 2006, 8: 4683~4686.
- [89] Lohmeijer B G G, Pratt R C, Leibfarth F, Logan J W, Long D A, Dove A P, Nederber F, Choi J, Wade C, Waymouth R M, Hedrick J L. *Macromolecules*, 2006, 39: 8574~8583.
- [90] Pratt R C, Lohmeijer B G G, Long D A, Waymouth R M, Hedrick J L. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4556~4557.
- [91] Dove A P, Pratt R C, Lohmeijer B G G, Waymouth R M, Hedrick J L. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13798~13799.
- [92] Zhang X, Jones G O, Hedrick J L, Waymouth R M. *Nature Chem*, 2016, 8: 1047.
- [93] Lin B, Waymouth R M. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1645~1652.
- [94] Lin B, Waymouth R M. *Macromolecules*, 2018, 51: 2932~2938.
- [95] Bourissou D, Martin-Vaca B, Dumitrescu A, Graullier M, Lacombe F. *Macromolecules*, 2005, 38: 9993~9998.
- [96] Gazeau-Bureau S, Delcroix D, Martin-Vaca B, Bourissou D, Navarro C, Magnet S. *Macromolecules*, 2008, 41: 3782~3784.
- [97] Makiguchi K, Satoh T, Kakuchi T. *Macromolecules*, 2011, 44: 1999~2005.
- [98] Zhao J, Pahovnik D, Gnanou Y, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2014, 47: 3814~3822.
- [99] Saito T, Aizawa Y, Tajima K, Isono T, Satoh T. *Polym Chem*, 2015, 6: 4374~4384.

Thermal Recycling of Aliphatic Polyesters

LI Ling-gao, DU Fu-sheng, LI Zi-chen*

(*College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract: Thermal degradation of aliphatic polyesters into their corresponding lactones and then repolymerizing these monomers into polyesters with identical properties is a green and effective closed-loop method for polyester recycling. This method takes the advantages of the chemical equilibrium between polymer and monomer at different temperatures, and has been successfully applied to the recycling of a variety of commercial available aliphatic polyesters. To expand the scope of polyesters suitable for thermal recycling, new polyesters with good mechanical properties and low cost have been designed and prepared. This review paper will discuss the relationship between thermal recycling and polyester structures, including mechanism, recycling efficiency, together with recent advances in this field.

Key words: Aliphatic polyester; Thermal recycling; Polymerization-depolymerization equilibrium