



基于酰胺键构建高结晶性、可回收的水杨酸基聚酯

姚舸, 邬金才*

天然产物化学全国重点实验室, 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

*通讯作者, E-mail: wujc@lzu.edu.cn

收稿日期: 2025-09-28; 接受日期: 2025-12-29; 网络版发表日期: 2026-03-02

国家重点研发计划(编号: 2023YFA1506804)和国家自然科学基金(编号: 22471110)资助项目

摘要 本研究旨在开发兼具优秀的热性能与回收性能的可回收聚酯。针对水杨酸聚酯结晶性能不足、高温易降解的难题, 设计引入可形成稳定氢键网络的酰胺结构以增强链段间作用力并促进聚合物的结晶。以水杨酸和氨基酸为原料合成3-甲基-3,4-二氢苯并[f][1,4]噁唑啉-2,5-二酮(3-Me-DH-BOZD)与3-乙基-3,4-二氢苯并[f][1,4]噁唑啉-2,5-二酮(3-Et-DH-BOZD)两种单体。在四丁基氟化铵(TBAF)催化下实现开环聚合(ROP), 然而, 只得到了分子量约2.8和3.4 kg/mol的两种环状小分子量寡聚物。差示扫描量热(DSC)显示P(3-Et-DH-BOZD)在211°C具有明显熔点, 熔融焓高达96.7 J/g, 表明酰胺键的引入显著提升聚合物的结晶能力。该聚合物在85°C真空条件下于聚乙二醇中可高效回收, 单体回收率最高达98.5%。进一步将P(3-Et-DH-BOZD)作为成核剂掺入商业聚乳酸(PLA)中, 可明显加快其结晶动力学并将结晶度由26.6%提升至34.3%, 提高加工效率。基于水杨酸/氨基酸构筑的环状酰胺聚酯兼具高结晶度、优异热稳定性与可回收性, 为可降解高分子材料的分子设计提供了新的策略。

关键词 可回收聚酯, 酰胺键, 结晶性能, 高效回收, 成核剂

1 引言

为应对塑料污染带来的环境挑战, 化学家们持续开发具有商业竞争力的可降解聚酯。目前, 包括聚乳酸(PLA)、聚乙醇酸(PGA)和聚己内酯(PCL)在内的多种可降解聚酯已广泛应用于食品包装和医疗器械等领域。然而, 随着研究的深入, 人们发现这些被视为“可降解”的聚酯在自然环境(如湖泊和海洋)中并不能在短期内有效降解, 因此开发兼具优异热/机械性能和快速环境降解性的聚酯材料具有重要意义^[1~13]。水杨酸基

聚酯(含酚酯键)因同时具备良好的热稳定性、力学强度、易回收和可持续性而受到高分子化学家的广泛关注, 其中通过水杨酸基环状单体的开环聚合(ROP)来制备水杨酸基共聚酯是实现此类材料的高效合成途径。李子臣、杜福胜、杨晶、王玉忠、吴刚、Endo、Hillmyer和Ellison等^[14~21]研究者已报道多种含酚酯键的芳香族聚酯, 如水杨酸甲基乙交酯(SMG)和水杨酸乙交酯(SG), 但由于酚酯键化学活性高, 使用Sn(Oct)₂和4-二甲氨基吡啶(DMAP)在ROP过程中聚合物链上的酚酯键易发生断裂, 导致严重的酯交换和“回咬”副

引用格式: Yao G, Wu J. Construction of highly crystalline and recyclable salicylate-based polyesters via amide bonds. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1004–1012, doi: 10.1360/SSC-2025-0248

反应, 从而限制了高分子量半芳香族聚酯的可控合成. 在本课题组^[22]的前期工作中, 发现使用简单的四丁基卤化铵作为选择性双功能催化剂可以有效催化SMG的ROP, 该催化体系中四丁基铵阳离子能够活化单体并降低反应能垒, 而弱碱性的卤离子可活化引发剂或链末端并选择性裂解单体中的酚酯键. 基于这一策略成功制备了分子量高达227.0 kg/mol的超高分子量聚水杨酸甲基乙交酯(PSMG), 所得聚合物同时展现出优异的回收与降解性能. 值得一提的是, Maynard等^[23]近期报道了一系列水杨酸共聚酯衍生物, 并验证其对病原体金黄色葡萄球菌的抑制活性, 该类聚合物不仅具备抗菌、破坏生物膜及良好的体外生物相容性, 还显示出优异的降解性, 在医学领域具有潜在应用价值.

基于上述研究可知, 水杨酸基共聚酯凭借优异的力学性能、良好的可回收性和出色的生物相容性, 在生物医用材料领域展现出广阔的应用前景. 然而, 进一步研究表明, 这类聚酯的结晶性能较差. 其主链同时含有刚性的苯环和酯键单元, 缺乏柔性结构, 整体呈现高度刚性特征(图1). 过高的链刚性不仅限制了分子在熔融状态下的运动与重新取向, 也显著削弱了链段的折叠与堆积能力, 从而抑制晶核的形成与晶体的有序生长. 与此同时, PSMG中高活性的酚酯键在150°C以上易发生断裂甚至部分分解, 导致分子量降低并引起性能劣化. 相比之下, 高结晶度聚合物因链

段被紧密包埋于晶体内部, 通常具备更高的机械强度、优异的热稳定性和良好的加工适应性^[24-29]. 因此, 提高水杨酸基共聚酯的结晶性能不仅有助于增强其力学和热学性能, 也可拓宽其加工窗口与应用范围. 针对这一挑战, 我们提出通过在聚合物链中引入可形成强分子间作用力的结构单元来增强链段间的相互作用. 尤其是酰胺基团能够构筑稳定且具有方向性的氢键网络, 不仅能提高链间吸引力与规整度, 还可促进结晶过程中链的有序排列^[30-38]. 基于这一设想, 在水杨酸基共聚酯中引入酰胺键有望显著改善其结晶性能, 在保持原有力学强度与生物相容性的同时, 赋予材料更优异的热稳定性和加工性能. 同时, 含有可形成分子间氢键的聚合物被证明是一类高效的成核剂. 氢键的存在能够在非晶基体中诱导局域链段排列有序, 为晶核的形成提供能量上有利的模板, 从而有效降低成核能垒并加速成核过程. 对于结晶动力学受限或链柔性较低的聚合物体系, 此类氢键诱导成核效应尤为显著, 可显著提升其结晶速率与晶体质量^[27,39,40].

基于上述调研, 本工作以水杨酸和氨基酸为原料, 设计并合成了两种新型聚合物单体: 3-Me-DH-BOZD和3-Et-DH-BOZD (图1). 在TBAF催化下, 这两种单体成功ROP, 得到分子量约为2.8 kg/mol的聚(3-甲基-3,4-二氢苯并[1,4]噁唑啉-2,5-二酮) (P(3-Me-DH-BOZD))和分子量约为3.4 kg/mol的聚(3-乙基-3,4-二氢

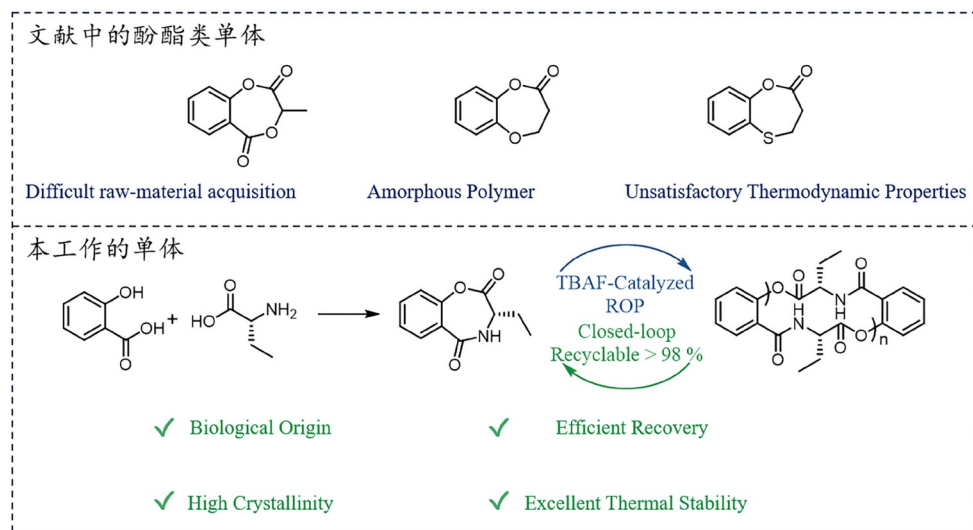


图1 (网络版彩图)文献中典型酚酯类单体与本工作所开发酚酯类单体的对比

Figure 1 (Color online) Comparison between typical phenolic ester monomers reported in the literature and the phenolic ester monomer developed in this work.

苯并[f][1,4]噁唑啉-2,5-二酮) (P(3-Et-DH-BOZD)). 核磁共振氢谱(^1H NMR)和电离飞行时间质谱仪(MALDI-TOF)分析表明, 这类聚合物为环状手性聚合物; 差示扫描量热(DSC)测试发现P(3-Et-DH-BOZD)在 $T_m = 211.2^\circ\text{C}$ 出现明显熔点, 热焓 $\Delta H = 96.70 \text{ J/g}$, 进一步证明其具有优异的结晶性能, 表明酰胺键的引入显著改善了水杨酸基共聚酯的结晶能力. 回收实验显示, 这些聚合物在 85°C 、真空条件下的聚乙二醇(PEO)中可实现高效回收, 其中P(3-Et-DH-BOZD)的回收率高达98.5%. 此外, 将其作为小分子添加剂掺入商业聚乳酸(PLA)中, 可显著加快PLA的结晶动力学, 并使PLA的结晶度由26.58%提升至34.28%, 这一提升对工业生产具有重要意义. 综上所述, 该类以水杨酸和氨基酸为基本单元构筑的环状聚合物兼具卓越的结晶性能、热稳定性与可回收性, 为可降解聚酯材料的分子设计提供了新的思路.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

四氢呋喃(THF, 含分子筛99.8%)、二氯甲烷(DCM, 含分子筛99.8%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 含分子筛99.8%)、二甲基亚砜(DMSO, 含分子筛99.8%)、六氟异丙醇(HFIP, 99.8%)、水杨酸(> 98%)、D-丙氨酸(>98%)、D-2-氨基丁酸(>98%)、四丁基氯化铵(>99%)、四丁基氟化铵(>99%)购自安耐吉公司(催化剂或引发剂需做简单处理, 如重结晶、真空干燥或减压蒸馏). 氘代氯仿购自阿法埃莎Alfa-Aesar(中国)公司并用活化后的4 Å分子筛干燥24 h. 聚环氧乙烷(PEO) ($M_n \approx 10000$)购自上海麦克林生化科技有限公司. 商业PLA, L130购自道达尔公司.

核磁共振波谱仪(nuclear magnetic resonance, NMR): 在室温条件下, ^1H NMR由Bruker 600 MHz测定. ^1H NMR中氘代试剂的化学位移参考值分别为: 氘代氯仿(δ 7.26 ppm).

凝胶渗透色谱仪(gel permeation chromatography, GPC): 相对分子量在Shodex GPC KF-800系统中获得, 折光率检测器型号为Shodex R1-201H, 层析柱为Shodex-KD-804, 检测器和层析柱温度同为 40°C , 色谱纯 CHCl_3 +30% HFIP为流动相, 流速为1.0 mL/min, 标准样为聚苯乙烯(窄分子量). 所得数据用相应计算机软

件处理, 最终得到聚合物样品的分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n).

基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪(MALDI-TOF mass spectrometry): 仪器型号为Bruker autoflex speed MALDI-TOF, 基质为反式-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-丙烯]丙二腈(DCTB) (溶于THF, 10 mg/mL), 阳离子试剂为三氟乙酸钠(溶于THF, 10 mg/mL), 样品经真空干燥溶于THF (10 mg/mL). 测试方法: 将DCTB、钠盐和样品的溶液以1:1:1的体积比均匀混合, 然后用移液枪将混合溶液(1 μL)涂于不锈钢靶板上, 待自然干燥后备用. 把仪器调节到反射模式, 功率大小设定为80%, 按照仪器操作手册进样并检测.

差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC): 仪器型号为DZ-DSC-300C, 取干燥的聚合物样品(10~15 mg), 在氩气氛下进行DSC测试. 升降温程序: 先加热($-20 \sim 250^\circ\text{C}$); 再冷却($250 \sim -20^\circ\text{C}$); 后加热($-20 \sim 250^\circ\text{C}$); 最后冷却($250 \sim -20^\circ\text{C}$); 加热速率 10°C/min ; 冷却速率 10°C/min .

X射线粉末衍射(X-ray diffraction, XRD): 仪器型号: Bruker AXS SMART 1000, 辐射源为石墨-单铬化Cu/Mo $K\alpha$ 辐射源($\lambda = 1.54184/0.71073 \text{ \AA}$), 用各向异性位移参数精炼非氢原子, 所有氢原子根据几何考虑放置, 并被添加到结构因子的计算中.

2.2 实验方法

2.2.1 合成单体3-Me-DH-BOZD和3-Et-DH-BOZD

以3-Me-DH-BOZD的合成例, 水杨酸(13.8 g, 0.1 mol)根据文献^[41]中的合成方法合成水杨酸酰氯(15.6 g, 0.1 mol)后缓慢滴入过量的D-丙氨酸(11.2 g, 0.125 mol)和三乙胺(12.6 g, 0.125 mol) 1:1混合溶液, 溶剂为四氢呋喃(THF), 常温下反应过夜. 反应结束后, 过滤去除白色固体, 通过旋转蒸发仪浓缩反应液, 随后溶解在乙酸乙酯中. 有机相用饱和氯化钠水溶液快速洗涤($3 \times 50 \text{ mL}$), 有机相在 MgSO_4 中干燥, 浓缩后用乙酸乙酯和正己烷重结晶, 得到白色固体14.5 g (产率约69.4%) (示意图1).

取上一步的白色固体(5 g, 0.024 mol)溶于100 mL的干燥DCM中, 同时, 缓慢滴入少量的吡啶直到固体完全溶解, 将溶液缓慢滴入1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳化二亚胺盐酸盐(EDCI, 6 g, 0.03 mol)和4-甲基苯磺酸吡啶(DPTS, 0.3 g, 0.0012 mol)的300 mL DCM

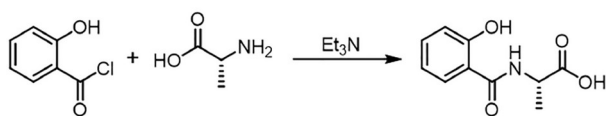


示意图 1 中间产物的合成

Scheme 1 Synthesis of intermediate product.

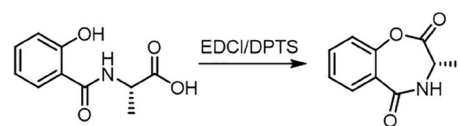


示意图 2 3-Me-DH-BOZD的合成

Scheme 2 Synthesis of 3-Me-DH-BOZD.

混合溶液中, 反应过夜, 反应结束后, 通过旋转蒸发仪浓缩反应液. 直接经硅胶柱层析法得到粗产物(3.9 g, 产率约84.8%). 粗产物在85°C下, 经升华器升华得到最后产物(示意图2).

2.2.2 ROP的一般步骤

以P(3-Me-DH-BOZD)的合成为例($[Cat]_0/[I]_0/[M]_0 = 1:1:25$); 首先, 在1 mL的DMF中配制催化剂TBAF (0.1 mmol)和引发剂对甲氧基苯酚(0.1 mmol)的混合物溶液. 然后, 将制备好的催化剂与引发剂混合溶液 (40 μ L), 3-Me-DH-BOZD (0.1 mmol, 19.1 mg)和THF (60 μ L)转移至反应管中, 密封并在室温下搅拌, 反应结束后加入少量的HFIP直到反应液澄清, 并加入一定量的CHCl₃将反应液稀释至1 mL, 提取50 μ L反应液, 用¹H NMR测定单体转化率. 加入甲醇(3 mL)析出聚合物, 用CHCl₃/HFIP和甲醇重结晶聚合物得到白色固体(示意图3).



示意图 3 单体3-Me-DH-BOZD的ROP

Scheme 3 ROP of the monomer 3-Me-DH-BOZD.

3 结果与讨论

3.1 3-Me-DH-BOZD和3-Et-DH-BOZD单体的ROP

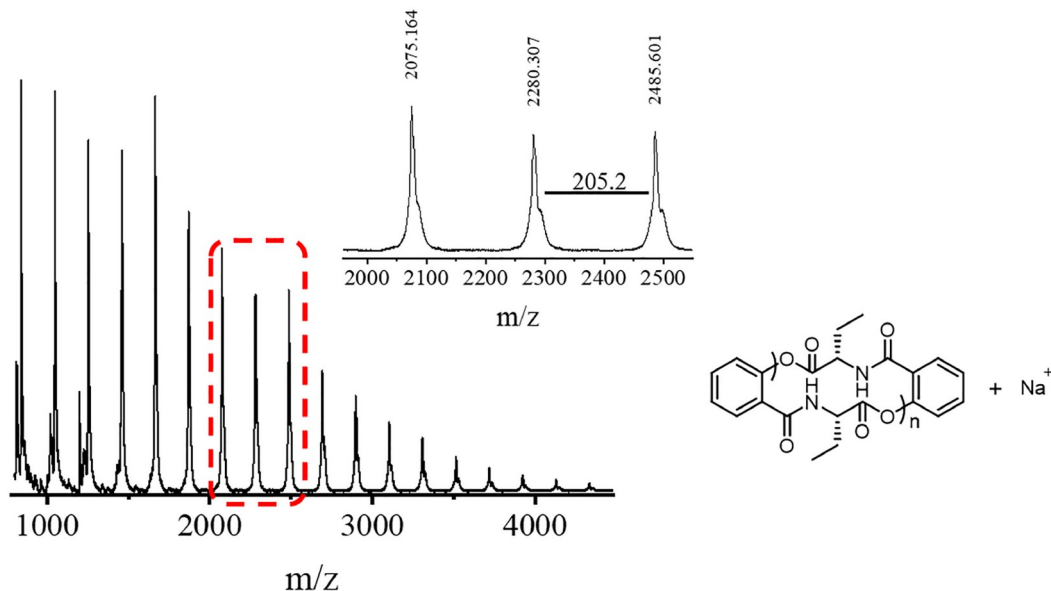
首先尝试以3-Me-DH-BOZD为单体(图S1~S3, 补充材料), 在四氢呋喃(THF)中于室温下进行ROP. 以四丁基氯化铵(TBACl)为催化剂、对甲氧基苯酚为引发剂, $[Cat]_0/[I]_0/[M]_0 = 1:1:25$ 的条件下反应3 h, 体系出现大量白色沉淀. 更换催化剂为TBAF后, 仅需30 s即出现同样的沉淀(表S1, entry 1); 向体系中滴加六氟异丙醇(HFIP)可使沉淀完全溶解, 表明所得聚合物因酰胺键的强氢键作用而具有好的结晶性能与极差溶解性. 将溶剂改为溶解能力更强的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)仍无法溶解, TBAF催化下室温反应1 min析出白色沉淀(表S1, entry 2; 图S8a). 重结晶纯化并经凝胶渗透色谱(GPC)测得沉淀为数均分子量2.8 kg/mol、分子量分散度 $D = 1.34$ 的聚合物P(3-Me-DH-BOZD), 同

时, P(3-Me-DH-BOZD)的MALDI-TOF质谱图显示出一套主峰(图S7), 两个峰之间的间隔为191.6 (单体的摩尔质量), 可以归属于 $n(3\text{-Me-DH-BOZD}) + \text{Na}$ ($191.6 \times n + 23$). 参考Nikos等^[42]在甲苯中添加少量HFIP以改善催化过程中PGA溶解性的报道, 本研究在THF和DMF中也尝试加入HFIP, 但由于3-Me-DH-BOZD的酚酯键活性极高, 单体在含HFIP溶剂中迅速醇解为小分子产物(图S9). 进一步将单体更换为侧链为乙基取代的单体3-Et-DH-BOZD (图S4~S6), 在DMF中以TBAF催化室温反应1 h仍产生大量沉淀, 经GPC测得产物数均分子量3.2 kg/mol、 $D = 1.43$ (表1, entry 1; 图S8b), 说明延长侧链并未有效改善聚合物溶解性. 即使将投料比提高至1:1:100或1:1:200, 所得聚合物分子量也未显著增加. 通过¹H NMR (图S10)分析可知, 聚合物P(3-Et-DH-BOZD)的手性氢是规整的四重峰, 表明聚合物可能具有手性. 另外, P(3-Et-DH-BOZD)的MALDI-TOF质谱图显示出一套主峰(图2), 两个峰之间的间隔为205.2 (单体的摩尔质量), 可以归属于 $n(3\text{-Et-DH-BOZD}) + \text{Na}$ ($205.2 \times n + 23$), 这证实了聚合物的环状结构. 文献表明, 向聚合物主链引入强氢键供受体基团有助于提升结晶性^[34,35,43], 但酰胺键在酯类体系中易引发副反应. Li等^[44,45]报道吗啉-2,5-二酮(MD)衍生物在TBD或DBU催化下易生成环状副产物, 只有与1-(3,5-双三氟甲基苯基)-3-环己基-2-硫脲(TU)形成 $[TU]/[\text{催化剂}] > 3$ 的二元体系时, 方能实现可控聚合. 总体而言, 高分子量水杨酸/氨基酸基聚合物的合成仍受两方面限制: 单体溶解性差、酚酯键易分解, 以及

表 1 在DMF中由TBAF催化的3-Et-DH-BOZD的聚合反应^{a)}**Table 1** Polymerization of 3-Et-DH-BOZD catalyzed by TBAF in DMF^{a)}

Entry	[Cat] ₀ /[I] ₀ /[M] ₀	T (°C)	t (h)	Conv. ^{b)} (%)	M _{n,calcd} ^{c)} (g/mol)	M _{n,obsd} ^{d)} (g/mol)	D ^{d)}
1	1:1:25	rt	3	100	5100	3200	1.43
2	1:1:100	rt	12	95	19500	3500	1.50
3	1:1:200	rt	24	97	39800	3400	1.55

a) 条件: 在干燥气氛下, 溶剂为DMF, 催化剂为TBAF, 溶液浓度1 M. b) 通过¹H NMR谱图测定. c) 根据[M]₀/[I]₀比值及转化率计算分子量. d) M_n和D的绝对值通过GPC在混合溶剂CHCl₃+30% HFIP中测定

**图 2** (网络版彩图)通过TBAF催化所得P(3-Et-DH-BOZD)的MALDI-TOF-MS图(表1, entry 1)**Figure 2** (Color online) MALDI-TOF-MS spectrum of P(3-Et-DH-BOZD) synthesized by TBAF catalysis (Table 1, entry 1).

TU类氢键供体在DMF、DMSO等溶剂中易失活. 因此, 需在单体设计与溶剂体系上进一步优化.

3.2 小分子量环状聚合物的回收性能

通过上述催化实验, 我们成功获得了具有手性的小分子量环状聚合物. 基于聚合物中酚酯键所赋予的优异回收性能, 进一步对聚合物P(3-Et-DH-BOZD)的回收行为进行了系统研究. 首先, 在真空条件下直接进行热回收实验: 将P(3-Et-DH-BOZD)加热至250°C并保持熔融状态12 h, 未观察到任何回收迹象, 同时升华装置底部出现聚合物碳化变黑现象, 表明该聚合物在高温熔融状态下难以有效回收. 进一步, 尝试以聚乙二醇(PEO)作为非挥发性溶剂辅助回收. 在P(3-Et-DH-BOZD)中加入少量PEO并加热至85°C, 使PEO熔融包覆聚合物链段. 令人惊讶的是, P(3-Et-DH-BOZD)在此

温和条件下能够缓慢而稳定地回收, 约12 h后回收完成. ¹H NMR分析显示(图3), 回收得到的单体纯净、无任何杂质, 可直接用于后续聚合反应. 同时, 通过称重测定, 回收率高达98.5%, 表明该方法对聚合物具有极高的回收效率. 聚合P(3-Me-DH-BOZD)在相同条件下也表现出同样优异的回收性能, 回收率高达97% (图S11). 为了验证回收单体的再聚合能力, 我们将回收的单体重新进行聚合反应. ¹H NMR谱图显示(图S12), 回收单体与原单体表现出相同的聚合特性, 同时聚合产物P(3-Et-DH-BOZD)的手性氢依旧呈规整的四重峰, 进一步证明其手性结构在回收和再聚合过程中得以完全保留. 综上所述, P(3-Me-DH-BOZD)和P(3-Et-DH-BOZD)不仅具有高纯度和明确的手性结构, 还展现出极佳的回收性能. 通过温和条件下的辅助回收方法, 可实现接近完全的单体回收而无明显分

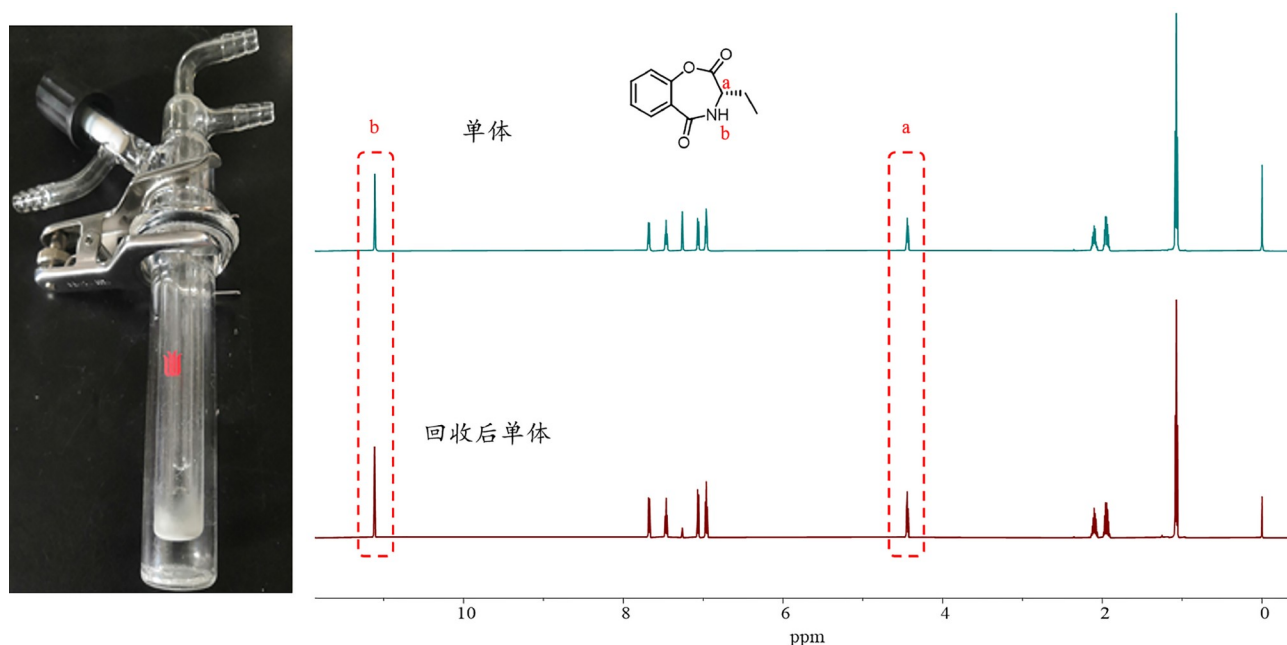


图3 (网络版彩图) 聚合物P(3-Et-DH-BOZD)升华回收装置以及聚合反应前新单体与回收后单体 ^1H NMR谱图对比

Figure 3 (Color online) Polymer of P(3-Et-DH-BOZD) sublimation recovery apparatus and comparison of the ^1H NMR spectra of the freshly synthesized monomer and the recovered monomer.

解. 这一特性结合其水杨酸和氨基酸作为原料的天然可持续性, 使得该类聚合物在可降解材料、高分子循环利用以及医用高分子材料等领域展现出广阔的应用潜力.

3.3 小分子量聚合物结晶性能与应用

为验证所合成聚合物的结晶性能, 我们首先对P(3-Et-DH-BOZD)进行了DSC测试. 结果显示(图4a), 该聚合物在 $T_m = 211.2^\circ\text{C}$ 处出现清晰而尖锐的熔融吸热峰, 熔融焓 ΔH 高达96.70 J/g. 与此同时, 在升温曲线上未能观察到明显的玻璃化转变温度(T_g), 这表明聚合物具有较高的结晶度, 印证了我们在分子设计中通过引入酰胺氢键来强化结晶性的初衷. 值得注意的是, 如此强烈的结晶行为也带来了显著的副作用——聚合物的溶解性极差, 这提示在单体设计中需在开环位点活性、聚合物结晶性与可溶性之间寻求一定的平衡. 考虑到P(3-Et-DH-BOZD)兼具强结晶能力、可形成稳定氢键网络及小分子量等特征, 我们进一步探索其作为成核剂用于商业PLA的潜在价值. 实验中, 将10 wt%的P(3-Et-DH-BOZD)均匀掺入PLA基体后进行DSC测试(图4b), 令人惊喜的是, 与结晶动力学较

差的纯PLA相比, 复合材料在第一次降温曲线中出现显著的结晶峰($T_m = 118.0^\circ\text{C}$, $\Delta H = 24.11$ J/g), 而纯PLA在相同条件下只在二次升温曲线上表现出明显的冷结晶峰(T_{cc}). 这表明小分子量环状聚合物有效加速了PLA的结晶动力学, 在冷却过程中即可快速成核并生长晶体. 进一步的DSC曲线对比发现, 复合材料的整体熔融焓 ΔH 由纯PLA的21.76 J/g提升至25.09 J/g, 显示PLA的结晶度明显提高. X射线衍射(XRD)测试同样验证了这一结论(图S13, S14), 加入10 wt% P(3-Et-DH-BOZD)后, PLA的结晶度从26.58%增至34.28%, 衍射峰强度显著增强, 同时, (110)晶面的衍射峰由 16.88° 向低角度的 14.75° 移动, 表明晶格间距增大. 结合DSC与XRD数据可以明确, P(3-Et-DH-BOZD)的掺入不仅提升了PLA的最终结晶度, 还显著改善了其结晶速率. 这一特性对于工业化加工具有重要意义. 传统PLA注塑生产往往需要在成型后进行升温保温步骤, 以诱导冷结晶并消除内部应力; 而在掺入10 wt% P(3-Et-DH-BOZD)的复合体系中, PLA在冷却过程中即可直接结晶成型, 无需额外的保温处理即可获得更高结晶度的制品, 从而简化工艺、缩短周期并节省能耗.

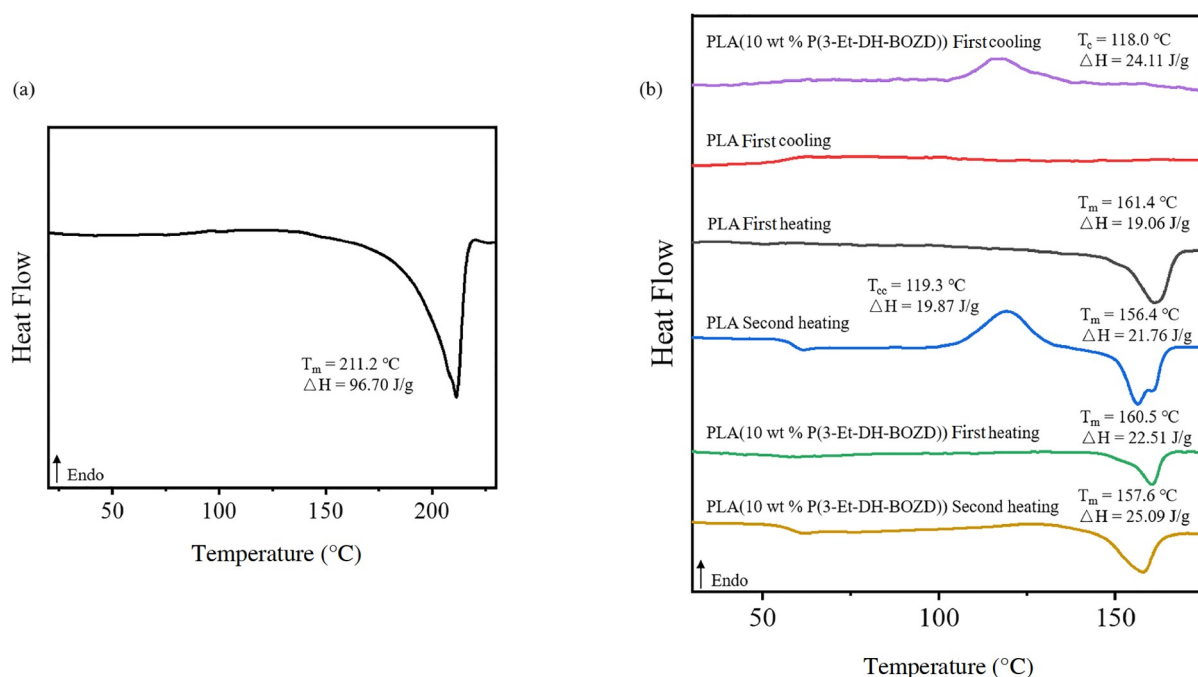


图4 (网络版彩图) (a) 聚合物P(3-Et-DH-BOZD)的DSC升温曲线; (b) 纯PLA的第一次、第二次升温曲线以及第一次降温曲线, 掺入10 wt% P(3-Et-DH-BOZD)后PLA的第一次、第二次升温曲线以及第一次降温曲线

Figure 4 (Color online) (a) DSC heating curve of polymer P(3-Et-DH-BOZD); (b) first and second heating curves and the first cooling curve of neat PLA, as well as the corresponding first and second heating curves and first cooling curve of PLA blended with 10 wt% P(3-Et-DH-BOZD).

4 结论

本研究以水杨酸和氨基酸为起始原料, 成功设计并合成了两种新型单体3-Me-DH-BOZD和3-Et-DH-BOZD. 由于分子骨架中同时含有酰胺和酚酯等强氢键作用位点, 这两类单体在ROP过程中展现出极强的自发结晶趋势与极差的溶解性, 从而限制了分子量的进一步增长. 最终仅得到结构明确且具有手性的小分子量环状聚合物, 其中甲基取代聚合物P(3-Me-DH-BOZD)的数均分子量约为2.8 kg/mol, 乙基取代聚合物P(3-Et-DH-BOZD)的数均分子量约为3.4 kg/mol. 尽管分子量相对较低, 这类聚合物表现出优异的化学可回收性能. 在温和条件下(85°C、PEO熔融体系、真空环境), P(3-Me-DH-BOZD)和P(3-Et-DH-BOZD)分别实现97%和98.5%的单体回收率. 回收后的单体通过¹H NMR表征显示出纯度极高、可再次进行聚合且保留

原有的手性特征, 体现出良好的闭环回收潜力. DSC分析进一步揭示了其显著的结晶特性, P(3-Et-DH-BOZD)在 $T_m = 211.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现显著的熔融峰, 熔融焓 ΔH 达96.7 J/g, 且没有观察到明显的 T_g . 这种超强结晶能力虽赋予其优异的热稳定性, 却也导致溶解性极差, 印证了我们在分子设计中“强氢键促进结晶”的策略. 为了进一步评估其应用潜力, 将小分子量P(3-Et-DH-BOZD)作为成核剂掺入商业PLA中. 实验结果表明, 掺入10 wt% P(3-Et-DH-BOZD)的PLA复合材料在冷却过程中即出现明显结晶峰($T_c \approx 118^{\circ}\text{C}$), 其升温曲线中的熔融焓从纯PLA的21.8 J/g提升至25.1 J/g, XRD测试表明PLA的结晶度由26.6%提升至34.3%. 这些结果说明该聚合物有效加速了PLA的结晶动力学并提高了最终结晶度, 为工业生产中缩短成型周期、提升制品力学和热学性能提供了新途径.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1078–1085
- 2 Haider TP, Völker C, Kramm J, Landfester K, Wurm FR. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 50–62
- 3 Wang GX, Huang D, Ji JH, Völker C, Wurm FR. *Adv Sci*, 2020, 8: 2001121
- 4 Albertsson AC, Hakkarainen M. *Science*, 2017, 358: 872–873
- 5 Vidal F, van der Marel ER, Kerr RWF, McElroy C, Schroeder N, Mitchell C, Rosetto G, Chen TTD, Bailey RM, Hepburn C, Redgwell C, Williams CK. *Nature*, 2024, 626: 45–57
- 6 Kim MS, Chang H, Zheng L, Yan Q, Pflieger BF, Klier J, Nelson K, Majumder ELW, Huber GW. *Chem Rev*, 2023, 123: 9915–9939
- 7 Abel BA, Coates GW. *Chem Rev*, 2025, 125: 1255–1256
- 8 European Bioplastics. Bioplastic market development update 2024. 2024. <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics-market-development-update-2024/>
- 9 United Nations Environment Programme. Zero Draft of the plastics treaty (UNEP/PP/INC.3/4). 2023. <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/43239/ZERODRAFT.pdf>
- 10 Haque FM, Ishibashi JSA, Lidston CAL, Shao H, Bates FS, Chang AB, Coates GW, Cramer CJ, Dauenhauer PJ, Dichtel WR, Ellison CJ, Gormong EA, Hamachi LS, Hoye TR, Jin M, Kalow JA, Kim HJ, Kumar G, LaSalle CJ, Liffland S, Lipinski BM, Pang Y, Parveen R, Peng X, Popowski Y, Prebhalo EA, Reddi Y, Reineke TM, Sheppard DT, Swartz JL, Tolman WB, Vlasisavljevich B, Wissinger J, Xu S, Hillmyer MA. *Chem Rev*, 2022, 122: 6322–6373
- 11 Chen GQ, Patel MK. *Chem Rev*, 2012, 112: 2082–2099
- 12 Li M, Tao Y, Tang J, Wang Y, Zhang X, Tao Y, Wang X. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 281–289
- 13 Wang Y, Zhu Y, Lv W, Wang X, Tao Y. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 1877–1885
- 14 Li LG, Wang QY, Zheng QY, Du FS, Li ZC. *Macromolecules*, 2021, 54: 6745–6752
- 15 Kim HJ, Reddi Y, Cramer CJ, Hillmyer MA, Ellison CJ. *ACS Macro Lett*, 2020, 9: 96–102
- 16 Kim HJ, Hillmyer MA, Ellison CJ. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 15784–15790
- 17 Fan H, Yang X, Chen J, Tu Y, Cai Z, Zhu J. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202117639
- 18 Cao Q, Tu Y, Fan H, Shan S, Cai Z, Zhu J. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202400196
- 19 Liang J, Meng W, Yang J. *Macromolecules*, 2023, 56: 7043–7054
- 20 Li MQ, Luo ZX, Yu XY, Tian GQ, Wu G, Chen SC, Wang YZ. *Macromolecules*, 2023, 56: 2465–2475
- 21 Kudoh R, Sudo A, Endo T. *Macromolecules*, 2009, 42: 2327–2329
- 22 Ren F, Xian J, Jia Z, Chen Z, Fu H, Wang R, Chu W, Pan X, Wu J. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202306759
- 23 Salas-Ambrosio P, Vexler S, P Sivasankaran R, Vlahakis N, Lai RS, Johnson C, Baas-Maynard SI, Min DS, Lower H, Doyle AG, Tang Y, Rodriguez JA, Chen IA, Read de Alaniz J, Maynard HD. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 19230–19238
- 24 Saeidlou S, Huneault MA, Li H, Park CB. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 1657–1677
- 25 López-Beceiro J, Díaz-Díaz AM, Fernández-Pérez E, Ferreira I, Focke WW, Artiaga R. *Polymers*, 2023, 15: 1880
- 26 Magoñ A, Pyda M. *Polymer*, 2009, 50: 3967–3973
- 27 Zhao X, Hu H, Wang X, Yu X, Zhou W, Peng S. *RSC Adv*, 2020, 10: 13316–13368
- 28 Sakai F, Nishikawa K, Inoue Y, Yazawa K. *Macromolecules*, 2009, 42: 8335–8342
- 29 Zhao X, Yu J, Liang X, Huang Z, Li J, Peng S. *Int J Biol Macromol*, 2023, 233: 123581
- 30 Hu Z, Chen Y, Huang H, Liu L, Chen Y. *Macromolecules*, 2018, 51: 2526–2532
- 31 Wang S, Lu MY, Wan SK, Lyu CY, Tian ZY, Liu K, Lu H. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 5678–5692
- 32 Gupta SS, Mishra V, Mukherjee MD, Saini P, Ranjan KR. *Int J Biol Macromol*, 2021, 188: 542–567
- 33 Lv W, Li M, Tao Y. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202402541
- 34 Ma R, Wang Y, Huang H, Zhao X, Li X, Zhang L, Gao Y. *Macromolecules*, 2024, 57: 4484–4494
- 35 Sim JH, Eom S, Lee S, Oh C, Lee M, Kim S, Lee WB, Ryu J, Sohn D, Chung H, Hyon J, Park C, Thomas EL, Kang Y. *Mater Today*, 2020, 40: 26–37
- 36 Geng Z, Pang A, Ding T, Guo X, Yang R, Luo Y, Zhai J. *Macromolecules*, 2022, 55: 8749–8756

- 37 Yokochi H, O'Neill RT, Abe T, Aoki D, Boulatov R, Otsuka H. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 23794–23801
- 38 Guo R, Zhang Q, Wu Y, Chen H, Liu Y, Wang J, Duan X, Chen Q, Ge Z, Zhang Y. *Adv Mater*, 2023, 35: 2212130
- 39 Chen K, Zhou C, Yao L, Jing M, Liu C, Shen C, Wang Y. *Int J Biol Macromol*, 2023, 253: 127079
- 40 Fortelny I, Ujcic A, Fambri L, Slouf M. *Front Mater*, 2019, 6: 206
- 41 Burja B, Kočevár M, Polanc S. *Tetrahedron*, 2009, 65: 8690–8696
- 42 Zhang P, Ladelta V, Hadjichristidis N. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 14756–14765
- 43 Dirauf M, Muljajew I, Weber C, Schubert US. *Prog Polym Sci*, 2022, 129: 101547
- 44 Shi CX, Guo YT, Wu YH, Li ZY, Wang YZ, Du FS, Li ZC. *Macromolecules*, 2019, 52: 4260–4269
- 45 Guo YT, Shi C, Du TY, Cheng XY, Du FS, Li ZC. *Macromolecules*, 2022, 55: 4000–4010

Construction of highly crystalline and recyclable salicylate-based polyesters via amide bonds

Ge Yao, Jincai Wu*

State Key Laboratory of Natural Product Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

*Corresponding author (email: wujc@lzu.edu.cn)

Abstract: This study reports the design of recyclable salicylate-based polyesters with high crystallinity and thermal stability. To address the poor crystallization ability and thermal degradation of salicylic acid-based polyesters, amide structures capable of forming stable hydrogen-bonding networks were introduced to enhance interchain interactions and promote crystallization. Two monomers, 3-methyl-3,4-dihydrobenzo[f][1,4]oxazoline-2,5-dione (3-Me-DH-BOZD) and 3-ethyl-3,4-dihydrobenzo[f][1,4]oxazoline-2,5-dione (3-Et-DH-BOZD), were synthesized from salicylic acid and amino acids. Ring-opening polymerization (ROP) catalyzed by tetrabutylammonium fluoride (TBAF) yielded cyclic oligomers with molecular weights of approximately 2.8 and 3.4 kg/mol, respectively. Differential scanning calorimetry (DSC) revealed a distinct melting point at 211 °C for P(3-Et-DH-BOZD) with a high melting enthalpy of 96.7 J/g, indicating that the introduction of amide linkages significantly enhanced the crystallization capability of the polymer. The polymer could be efficiently depolymerized and recycled in polyethylene glycol under vacuum at 85 °C, achieving a monomer recovery yield of up to 98.5%. Furthermore, when P(3-Et-DH-BOZD) was incorporated into commercial polylactic acid (PLA) as a nucleating agent, the crystallization kinetics were markedly accelerated, and the crystallinity increased from 26.6% to 34.3%, improving processing efficiency. The cyclic amide polyesters constructed from salicylic acid and amino acids thus exhibit high crystallinity, excellent thermal stability, and recyclability, providing a new molecular design strategy for degradable polymer materials.

Keywords: recyclable polyester, amide bond, crystallization performance, efficient recycling, nucleating agent

doi: [10.1360/SSC-2025-0248](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0248)