

环氧烷烃与硫代内酯交替共聚制备 聚酯硫醚及其性能

杨寒寒, 李宜宁, 吕小兵*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以金属铬配合物 [SalphCr(III)Cl] / 双-(三苯基正膦基)氯化铵 (PPNCl) / 叔丁醇锂 (^tBuOLi) 组成三组分催化体系, 实现了多种环氧烷烃与 γ -硫代丁内酯 (TBL) 高活性开环共聚。采用 ¹HNMR、¹³CNMR、ESI-MS 及 FTIR 对聚合物结构进行了表征, 考察了不同结构聚酯硫醚的热性能以及光学性能。结果表明, 聚合过程中叔丁醇锂可有效稳定链末端硫负离子, 抑制其回咬, 保证了反应活性以及聚合物相对分子质量。聚酯硫醚均具有完全交替结构且呈现无定形形态, 玻璃化转变温度 (T_g) 处于 -53~-18 °C 之间, 热失重 5% 温度在 258~300 °C 之间。将叔丁基缩水甘油醚与 TBL 共聚物中的硫醚结构氧化为亚砜和砜时, 其聚合物 T_g 分别提高了 49 和 60 °C。顺式 2,3-环氧丁烷与 TBL 的共聚物折射率可达 1.59, 表明主链中的硫原子赋予聚酯硫醚良好的光学性能。

关键词: 环氧烷烃; γ -硫代丁内酯; 金属铬(III)配合物; 聚酯硫醚; 光学材料; 功能材料

中图分类号: O633.3; TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 11-2376-10

Preparation and properties of poly(ester-thioether)s from alternating copolymerization of epoxides and γ -thiobutyrolactone

YANG Hanhan, LI Yining, LYU Xiaobing*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Highly active ring-opening copolymerization of different epoxides with γ -thiobutyrolactone (TBL) was achieved by using a three-component catalytic system consisting of chromium complex [SalphCr(III)Cl], bis(triphenylphosphine)iminium chloride (PPNCl) and lithium *tert*-butoxide (^tBuOLi). The structure of copolymer obtained was characterized by ¹HNMR, ¹³CNMR, ESI-MS and FTIR. And the thermal and optical properties of the resulting poly(ester-thioether)s were further analyzed. The results showed that in the polymerization process, ^tBuOLi could effectively stabilize the negative sulfur anions at the chain ends and suppress backbiting reaction to ensure the reaction activity and molecular weight of the polymer. The resultant copolymers displayed perfect alternating structures and amorphous forms, with glass transition temperatures (T_g) ranging from -53 °C to -18 °C and the decomposition temperatures at 5% mass loss between 258 and 300 °C, showing good thermal stability. Taking the copolymer of *tert*-butyl glycidyl ether and TBL as an example, the thioether was oxidized to sulfoxide and sulfone structure, and the T_g was increased by 49 and 60 °C, respectively. The refractive index of *cis*-2,3-epoxybutane copolymer with TBL can reach 1.59, indicating that the sulfur atoms in the main chain give the poly(ester-thioether)s good optical properties.

Key words: epoxides; γ -thiobutyrolactone; chromium(III) complex; poly(ester-thioether)s; optical materials; functional materials

收稿日期: 2023-02-15; 定用日期: 2023-05-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230102

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21920102006)

作者简介: 杨寒寒 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: yanghanxc@163.com。联系人: 吕小兵 (1970—), 男, 教授, E-mail: xblu@dlut.edu.cn。

硫元素储量丰富, 分布广泛, 且反应多样化, 可参与许多不同官能团的构建, 将硫原子引入聚合物骨架, 可以赋予聚合物新的特性和功能。各种含硫聚合物(如聚硫醚、聚硫酯、聚硫代碳酸酯、聚硫酰胺等)在光电设备、氧化还原响应材料、导电材料、金属离子吸附等方面表现出良好的应用前景^[1-7]。其中, 含硫光学聚合物因质地轻薄、折射率和透光性好以及易加工成型等优点被用于精密光电设备, 有望取代抗冲击性能差、折射率低的传统光学材料^[8-9]。

脂肪族聚酯具有优异的降解性能和良好的生物相容性, 在生物医药、环保、建筑等领域用途广泛^[10-15]。聚硫醚结构简单, 是最早商业化的含硫聚合物之一。脂肪族聚硫醚的制备方法主要包括环硫化合物的开环聚合以及硫基与双键或者三键的点击反应^[16-17]。因此, 将酯基引入到聚硫醚主链中, 得到的含硫聚合物不仅具有硫原子氧化和光学特性, 还具有可降解性, 这与绿色可持续性功能聚合物的发展趋势相契合。五元环硫代内酯及其衍生物是制备含硫聚合物最常见的单体之一^[18]。1998 年, NISHIKUBO 等^[19]发现, 在季铵盐催化下 γ -硫代丁内酯(TBL)与端位环氧烷烃共聚得到具有完全交替结构的聚酯硫醚, 但其相对分子质量(简称分子量)较低, 分子量分布较宽, 说明该反应不具可控性。2020 年, PUCHELLE 等^[20]以醇-磷腈碱为引发体系, 通过 TBL 与多种端位环氧烷烃阴离子经开环共聚制备了具有交替结构的聚酯硫醚, 提出了醇被磷腈碱脱质子后, 首先进攻硫酯并开环 TBL, 随后硫负离子进攻端位环氧烷烃的亚甲基实现链增长过程的理论。随后, 该课题组以醇-磷腈碱为引发体系分别研究了 *N*-乙酰高半胱氨酸硫内酯(NHTL)与端位环氧烷烃以及基于生物质来源的丁香酚基端位环氧化合物的开环交替共聚反应^[21-22]。结果发现, 基于 NHTL 的共聚物可形成分子间氢键, 使得玻璃化转变温度(T_g)相比于基于 TBL 的共聚物显著提高, 改善了聚酯硫醚的热性能。

然而, 聚酯硫醚的研究仅局限于 TBL 与端位环氧烷烃交替共聚, 尚未实现与内消旋环氧烷烃的交替共聚。同时, 这些催化体系还存在催化剂用量大、活性差、共聚产物分子量低等问题, 并且所报道的聚酯硫醚没有明确的氧化和光学性能研究。针对以上问题, 本文设计基于金属铬配合物的三元催化体系, 实现内消旋环氧烷烃与 TBL 的高活性交替共聚, 合成结构多样化的聚酯硫醚。随后, 用双氧水(H_2O_2)对硫醚基团进行氧化改性, 选择性得到含亚砷和砷结构的聚合物。通过核磁共振波谱仪(NMR)、凝胶渗透色谱仪(GPC)、电喷雾质谱仪(ESI-MS)、差示量热扫描仪(DSC)、热失重分析

仪(TGA)、光谱偏振仪对聚合物交替结构、热性能以及光学性能进行了探究, 期望该类含硫聚合物在光电材料领域具有一定的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧环己烷(CHO)、顺式 2,3-环氧丁烷(CBO)、1,2-环氧环戊烷(CPO)、3,4-环氧四氢呋喃(COPO)、1,2-环氧丁烷(BO)、苯基缩水甘油醚(PGE)、叔丁基缩水甘油醚('BuGE)、TBL, 分析纯, 萨恩化学技术有限公司; 双-(三苯基正磷基)氯化铵(PPNCl), 分析纯, 梯希爱化成工业发展有限公司, 使用前用干燥的二氯甲烷(CH_2Cl_2)/乙醚重结晶处理; 氯化氢-乙酸乙酯溶液(HCl 浓度为 2.0 mol/L)、叔丁醇锂('BuOLi, 1.0 mol/L 四氢呋喃溶液)、叔丁醇钠('BuONa)、叔丁醇钾('BuOK), 分析纯, 安耐吉化学有限公司; H_2O_2 (质量分数 30%)、氨基磺酸(SA), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 金属铬配合物[SalphCr(III)Cl], 参考文献[23]合成, 其结构经质谱表征确认。其他化学试剂均为市售化学纯, 使用前均经过常规纯化手段处理。

Avance NEO 600 型核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; Agilent 1260 型凝胶渗透色谱仪, 美国 Agilent 公司; NETZSCH DSC 206 型差示扫描量热仪、SDTA TGA 851e 型热重分析仪, 美国 Mettler-Toledo 公司; XevoG2-XS 型电喷雾质谱仪, 美国 Waters 公司; 6700 型高级傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; VTC-100 型真空旋转涂膜机, 沈阳科晶自动化设备有限公司; SE-VE 型光谱偏振仪, 武汉颐光科技有限公司; Lambda 1050+ 型紫外-可见分光光度计, 美国 PerkinElmer 公司。

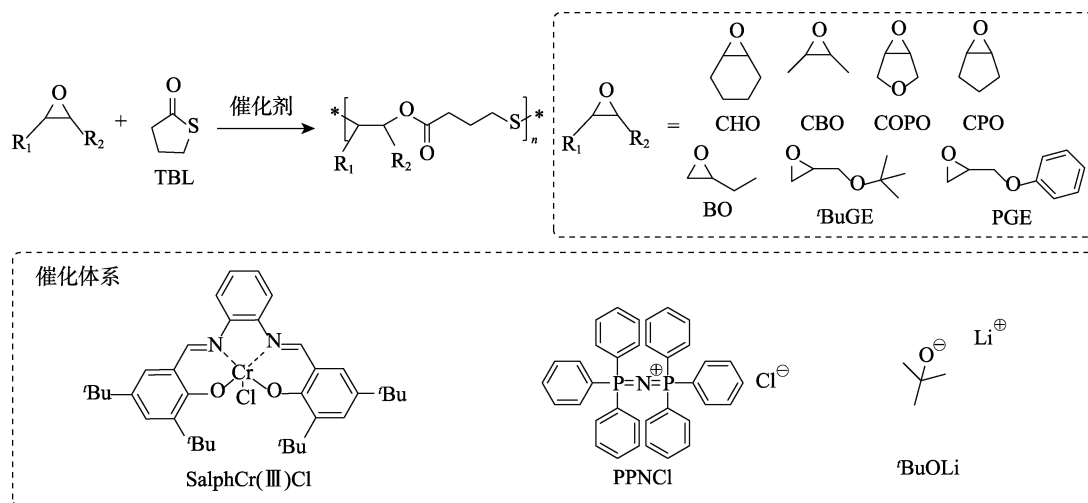
1.2 方法

1.2.1 聚酯硫醚的制备

聚酯硫醚的制备路线及所用的催化体系如下所示。以 CHO/TBL 共聚物合成为例, 其他共聚物合成的反应条件相同。具体步骤为: 在氩气氛围的手套箱中, 向 10 mL Schlenk 瓶中加入 19 μ L (0.019 mmol) 浓度为 1.0 mol/L 叔丁醇锂的四氢呋喃溶液, 抽真空除去四氢呋喃后依次加入 5.8 mg (0.0092 mmol) 金属铬配合物 SalphCr(III)Cl、5.4 mg (0.0092 mmol) PPNCl、134 mg (1.4 mmol) TBL 和 276 mg (2.8 mmol) CHO, 将 Schlenk 瓶移出手套箱并置于温度为 80 $^{\circ}C$ 的油浴中, 开启磁力搅拌。反应 1 h 后, 从聚合体系中取少量反应液, 加入 $CDCl_3$ 进行 1H NMR 测试, 通过反应体系中 TBL 单体与聚酯硫醚的特定氢质子峰积分比确定反应转化率。反应结束后, 将粗产物溶解

在 2 mL 二氯甲烷中，加入 0.1 mL 浓度为 2.0 mol/L 氯化氢-乙酸乙酯溶液，减压浓缩后加入 20 mL 甲醇，

沉淀出聚合物。上述纯化操作重复 3 次，40 °C 下真空干燥 24 h 后得到淡黄色黏流态聚合物 CHO/TBL。



不同结构聚酯硫醚数据如下：

CHO/TBL 共聚物，TBL 转化率 77%，呈淡黄色黏流态。¹HNMR (600 MHz, CDCl₃), δ: 4.74 (s, 1H), 2.70~2.65 (m, 1H), 2.62 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.47~2.40 (m, 2H), 2.08 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 2.03 (s, 1H), 1.94~1.86 (m, 2H), 1.69 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 1.50 (dd, *J* = 22.2、10.9 Hz, 1H), 1.40 (dd, *J* = 17.3、8.8 Hz, 2H), 1.34~1.26 (m, 1H)。¹³CNMR (151 MHz, CDCl₃), δ: 172.30, 74.83, 47.22, 33.39, 31.64, 30.73, 30.40, 25.30, 24.68, 23.31。

CBO/TBL 共聚物，TBL 转化率 80%，呈淡黄色黏流态。¹HNMR (600 MHz, CDCl₃), δ: 5.06~4.99 (m, 1H), 2.93~2.85 (m, 1H), 2.69~2.56 (m, 2H), 2.43 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.26 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H), 1.24 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H)。¹³CNMR (151 MHz, CDCl₃), δ: 172.38, 72.77, 43.36, 33.31, 30.70, 25.02, 16.16, 15.14。

COPO/TBL 共聚物，TBL 转化率 80%，呈淡黄色黏流态。¹HNMR (600 MHz, CDCl₃), δ: 5.13 (s, 1H), 4.25 (s, 1H), 4.06 (dd, *J* = 35.1、7.6 Hz, 1H), 3.87 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 3.62 (t, *J* = 15.7 Hz, 1H), 3.30 (s, 1H), 2.74 (d, *J* = 56.1 Hz, 2H), 2.47 (s, 2H), 1.95 (s, 2H)。¹³CNMR (151 MHz, CDCl₃), δ: 172.50, 80.06, 72.31, 71.73, 48.35, 32.96, 31.07, 24.43。

CPO/TBL 共聚物，TBL 转化率 65%，呈淡黄色黏流态。¹HNMR (600 MHz, CDCl₃), δ: 5.07~5.00 (m, 1H), 3.10 (s, 1H), 2.72 (m, 1H), 2.62 (m, 1H), 2.41 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.21~2.07 (m, 2H), 1.96~1.86 (m, 2H), 1.81~1.71 (m, 2H), 1.71~1.64 (m, 1H), 1.52 (m, 1H)。¹³CNMR (151 MHz, CDCl₃), δ: 172.58, 81.39, 48.82, 33.36, 31.22, 31.07, 30.72, 24.73, 22.73。

BO/TBL 共聚物，TBL 转化率 64%，呈淡黄色黏流态。¹HNMR (600 MHz, CDCl₃), δ: 4.96~4.86 (m,

1H), 2.66 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.61 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.46 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.99~1.86 (m, 2H), 1.70~1.56 (m, 2H), 0.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H)。¹³CNMR (151 MHz, CDCl₃), δ: 172.67, 74.06, 35.36, 33.16, 31.88, 26.19, 24.83, 9.83。

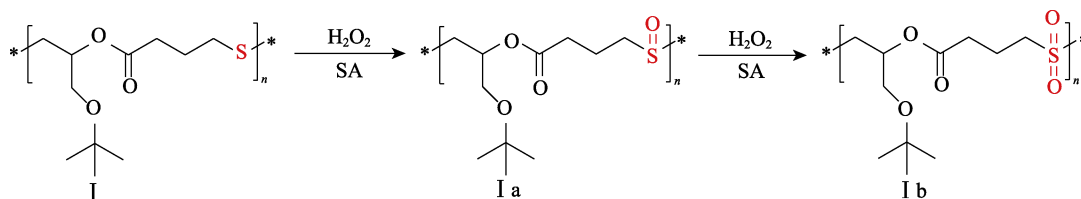
'BuGE/TBL 共聚物，TBL 转化率 63%，呈淡黄色黏流态。¹HNMR (600 MHz, CDCl₃), δ: 5.01 (p, *J* = 5.4 Hz, 1H), 3.54 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.82 (dd, *J* = 13.8、6.1 Hz, 1H), 2.68 (dd, *J* = 13.9、6.5 Hz, 1H), 2.63 (dd, *J* = 12.3、5.1 Hz, 2H), 2.47 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.94 (p, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.20 (d, *J* = 10.6 Hz, 9H)。¹³CNMR (151 MHz, CDCl₃), δ: 172.49, 73.26, 72.41, 61.61, 33.01, 32.31, 31.77, 27.59, 24.67。

PGE/TBL 共聚物，TBL 转化率 63%，呈淡黄色黏流态。¹HNMR (600 MHz, CDCl₃), δ: 7.30~7.26 (m, 2H), 6.94 (dd, *J* = 16.6、9.2 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 5.23 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 4.14 (dd, *J* = 16.9、4.5 Hz, 2H), 2.89~2.71 (m, 2H), 2.60 (dt, *J* = 14.2、7.2 Hz, 2H), 2.42 (dd, *J* = 15.7、8.6 Hz, 2H), 1.97~1.85 (m, 2H)。¹³CNMR (151 MHz, CDCl₃), δ: 172.41, 158.41, 129.58, 121.26, 114.63, 71.32, 67.30, 32.99, 32.01, 31.84, 24.56。

1.2.2 聚酯硫醚氧化改性反应

将 230 mg 'BuGE/TBL 共聚物 (I) 溶解在 5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中，分别以 *n*(I) : *n*(H₂O₂) : *n*(SA)=1 : 1.2 : 2 和 1 : 3.6 : 5 的比例加入 H₂O₂ (4 和 12 mL)、SA (2.7 和 6.8 mg)，室温下搅拌 24 h。反应结束后，加入 30 mL 乙醚重结晶，重复 3 次后将固体置于 40 °C 真空干燥箱中干燥 24 h 后，得到含亚砷 (I a) 和砷 (I b) 结构的聚合物。

聚酯硫醚氧化改性反应路线如下所示：



I a 产率 94%, 呈淡黄色固体。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3), δ : 5.33 (s, 1H), 3.58 (dd, $J = 14.6$ 、 9.5 Hz, 1H), 3.55~3.47 (m, 1H), 3.13~2.96 (m, 2H), 2.91~2.73 (m, 2H), 2.55 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 2.14 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 1.17 (d, $J = 4.9$ Hz, 9H)。 ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3), δ : 171.57, 73.70, 69.05, 68.35, 62.22, 51.80, 32.72, 27.43, 17.96。

I b, 产率 96%, 呈淡黄色固体。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3), δ : 5.43 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 3.53 (dd, $J = 9.8$ 、 4.3 Hz, 1H), 3.47 (dd, $J = 9.8$ 、 5.4 Hz, 1H), 3.36 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.21~3.09 (m, 2H), 2.56 (d, $J = 20.9$ Hz, 2H), 2.21~2.10 (m, 2H), 1.18 (d, $J = 10.3$ Hz, 9H)。 ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3), δ : 171.26, 73.83, 67.79, 62.00, 53.54, 52.77, 32.16, 27.41, 17.26。

1.3 测试方法

转化率的计算: 反应结束后, 取少量反应原液进行 ^1H NMR 测试, 通过 TBL 单体与聚酯硫醚的特定氢质子峰积分比计算 TBL 单体的转化率, 计算公式如下:

$$\text{TBL 转化率} / \% = \frac{A_{\text{共聚物}}}{A_{\text{共聚物}} + A_{\text{TBL}}} \times 100$$

式中: $A_{\text{共聚物}}$ 表示反应原液中共聚物在 ^1H NMR 谱图中 δ 2.40~2.47 处对应的积分面积; A_{TBL} 表示反应原液中未反应的 TBL 单体在 ^1H NMR 谱图中 δ 2.49~2.53 处对应的积分面积。

GPC 测试: 温度为 30 $^{\circ}\text{C}$, 色谱纯四氢呋喃为洗脱剂, 洗脱速度为 1.00 mL/min, 测试时间 30 min, 样品质量浓度为 3~5 g/L, 进样量为 100 μL , 聚苯乙烯为标准样品。DSC 测试: 取 3~5 mg 聚酯硫醚, 升/降温速率均为 5 K/min, 从室温升至 100 $^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min 以去除聚合物热历史, 降温至 -80 $^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min 后再升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, T_g 以第 2 次升温段为准。TGA 测试: 取 3~5 mg 聚酯硫醚, 氮气吹扫速率为 50 mL/min, 升降温速率为 10 K/min, 从室温升至 600 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS 测试: 正模式, 以亮氨酸脑啡肽为内标, m/Z 556.2711。FTIR 测试: 采用涂膜法制样, 波数范围: 4000~400 cm^{-1} 。光学性能测试: 取 2~3 mg 聚酯硫醚溶于 2 mL 二氯甲烷中, 使用旋转涂膜机以 5000 r/min 的转速在洁净的单晶硅片上旋涂成膜, 使用光谱椭偏仪测定折射率与阿贝数。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应条件考察

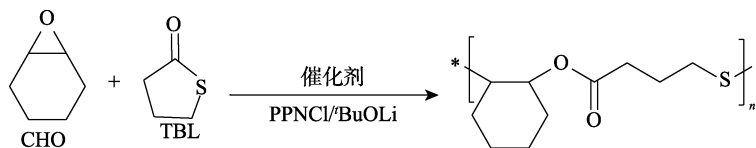
以 CHO/TBL 共聚物的合成为例探讨聚合反应条件对反应的影响。2019 年, 本课题组报道了 Cr(III) 配合物/季铵盐双组分催化体系有效催化环氧丙烷与环状硫代酸酐共聚合成一种半芳香型聚硫代酯^[24], 其中 Cr(III) 起到活化环氧烷烃和稳定聚合物链末端的作用。考虑到 Cr(III) 配合物在催化环氧烷烃与含硫单体共聚反应中的优势, 首先尝试用金属铬配合物 [SalphCr(III)Cl] 和助催化剂 PPNCl 组成的双组分催化体系, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下催化 CHO 与 TBL 共聚。结果显示, 该条件下反应活性较低, TOF 值仅为 3 h^{-1} (反应时间 12 h, TBL 转化率 20%, 表 1 序号 1), 且得到的聚合物分子量较低。

高温下, 活性链末端的硫负离子容易回咬生成 TBL 单体, 从而抑制链增长, 这可能导致反应活性与分子量较低。因此, 尝试向体系中引入碱金属离子与硫负离子形成离子对, 进一步稳定链末端, 抑制硫负离子链末端回咬副反应的发生^[25]。当体系中加入叔丁醇锂后, 反应活性提高, TOF 值提升至 116 h^{-1} , 得到数均分子量为 3.4×10^3 、分子量分布为 1.26 的聚酯硫醚 (表 1 序号 2)。表明 Li^+ 的引入可有效提高反应活性, 并提升聚合物分子量。在此基础上, 进一步测试其他碱金属离子对反应的影响。当采用叔丁醇钠、叔丁醇钾与 SalphCr(III)Cl/PPNCl 组成的三组分催化体系时, TOF 值分别为 42 和 18 h^{-1} (表 1 序号 3、4)。随着离子半径的增加, 金属阳离子与链末端硫负离子之间的离子对作用变弱, 稳定性变差, 反应活性随之降低。

在确定 SalphCr(III)Cl/PPNCl/ $n\text{BuOLi}$ 三组分催化体系后, 继续对三组分的配比进行筛选。增大叔丁醇锂用量, 将 $n(\text{BuOLi}) : n[\text{SalphCr(III)Cl}] : n(\text{PPNCl})$ 从 1 : 1 : 1 提高到 4 : 1 : 1 后, TOF 值从 63 h^{-1} 升高到 130 h^{-1} (表 1 序号 2、5、6), 但过量的叔丁醇锂对提高反应活性作用减弱, 确定 $n(\text{BuOLi}) : n[\text{SalphCr(III)Cl}] = 2 : 1$ 较佳。增大助催化剂 PPNCl 用量, 将 $n(\text{PPNCl}) : n[\text{SalphCr(III)Cl}] : n(\text{BuOLi})$ 从 1 : 1 : 2 提高到 4 : 1 : 2 时, TOF 值从 116 h^{-1} 升高到 246 h^{-1} , 但 PPNCl 过量使链引发数目增多而导致聚合物分子量降低 (表 1 序号 2、7、8)。

表 1 CHO 与 TBL 交替共聚反应条件考察

Table 1 Investigation of alternating copolymerization of CHO and TBL



序号	助剂	$n[\text{SalphCr(III)Cl}] : n(\text{PPNCl}) :$ $n(\text{助剂}) : n(\text{TBL}) : n(\text{CHO})$	温度/°C	时间/h	转化率/%	TOF/h ⁻¹ ①	$M_n/10^3$ ②	D ③
1	—	1 : 1 : — : 150 : 300	80	12	20	3	0.7	1.20
2	^t BuOLi	1 : 1 : 2 : 150 : 300	80	1	77	116	3.4	1.26
3	^t BuONa	1 : 1 : 2 : 150 : 300	80	1	28	42	1.4	1.28
4	^t BuOK	1 : 1 : 2 : 150 : 300	80	1	12	18	1.1	1.28
5	^t BuOLi	1 : 1 : 1 : 150 : 300	80	1	42	63	2.3	1.23
6	^t BuOLi	1 : 1 : 4 : 150 : 300	80	1	87	130	3.6	1.30
7	^t BuOLi	1 : 2 : 2 : 150 : 300	80	0.5	75	225	3.2	1.24
8	^t BuOLi	1 : 4 : 2 : 150 : 300	80	0.5	82	246	3.0	1.24
9	^t BuOLi	1 : 1 : 2 : 150 : 300	100	0.25	59	342	2.7	1.27
10	^t BuOLi	1 : 1 : 2 : 150 : 300	60	3	63	32	3.6	1.25
11	^t BuOLi	1 : 1 : 2 : 150 : 300	30	24	53	3	3.7	1.22
12	^t BuOLi	1 : 1 : 2 : 150 : 300	0	84	50	<1	4.2	1.21
13	^t BuOLi	1 : 1 : 2 : 300 : 600	30	120	>99	1	6.7	1.24
14	^t BuOLi	1 : 1 : 2 : 450 : 900	30	336	>99	<1	8.4	1.30

①TOF 值为转换频率, 由单位时间内 TBL 转化物质的量除以单位催化剂物质的量计算得到; ② M_n 为数均相对分子质量; ③ D 为分子量分布。

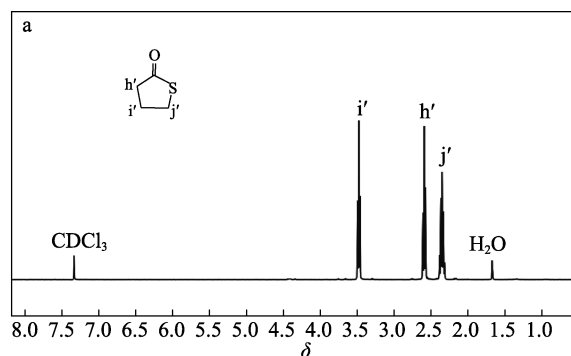
因此, $n(\text{PPNCl}) : n(\text{SalphCr(III)Cl}) : n(^t\text{BuOLi}) = 1 : 1 : 2$ 是最合适的比例, 其他条件的考察均以该比例为准。

随后, 考察了反应温度对共聚反应的影响。当反应温度从 80 °C 提高到 100 °C 时, TOF 值从 116 h⁻¹ 提升到 342 h⁻¹ (表 1 序号 2、9)。尽管高温下反应活性较高, 但共聚物数均分子量有所降低(由 3.4×10^3 降低为 2.7×10^3), 这是由于高温下聚合物链末端的硫负离子易发生自身回咬和酯交换副反应。降低反应温度, 反应活性逐渐下降 [TOF 值分别降为 32 h⁻¹ (60 °C)、3 h⁻¹ (30 °C) 和 <1 h⁻¹ (0 °C)], 但聚合物数均分子量得到有效提升 (由 3.4×10^3 提高为 4.2×10^3) (表 1 序号 2、10~12)。为了得到高分子量聚合物, 以 $n[\text{SalphCr(III)Cl}] : n(\text{PPNCl}) : n(^t\text{BuOLi}) : n(\text{TBL}) : n(\text{CHO})$ 分别为 1 : 1 : 2 : 300 : 600 和 1 : 1 : 2 : 450 : 900, 在反应温度为 30 °C 催化 CHO/TBL 共聚, 所制备的聚合物数均分子量提高到 6.7×10^3 和 8.4×10^3 (表 1 序号 13、14), 说明降低反应温度和减少催化剂用量是提高聚合物分子量的有效手段。

2.2 聚合物结构表征

以 CHO/TBL 共聚物为例, 通过 ¹HNMR、¹³CNMR、ESI-MS 以及 FTIR 表征聚酯硫醚结构。

图 1 是 TBL 单体和 CHO/TBL 共聚物的 ¹HNMR 和 ¹³CNMR 谱图。图 1a 中 δ 2.49~2.53 处为 TBL 单体中与羰基相连的亚甲基氢 (h') 的化学位移, 与硫原子相连的亚甲基氢 (j') 化学位移为 δ 2.29。由图 1b 可知, δ 4.74 处为 CHO/TBL 共聚物中与电负性较强的酯基相连的次甲基氢 (f) 的化学位移, δ 2.62 处为与电负性较弱的硫原子相连的亚甲基氢 (j) 的化学位移, δ 2.40~2.47 处为 CHO/TBL 共聚物中与酯基相连的亚甲基氢 (h) 的化学位移, 各峰的积分面积之比与各质子数目比一致, 且在 δ 3.2~3.6 没有检测到 CHO 均聚物产生的聚醚信号。图 1c 中, δ 172.30 为酯基碳原子的特征峰, 其他信号峰也明确归属为聚酯硫醚重复单元中的各个碳原子。



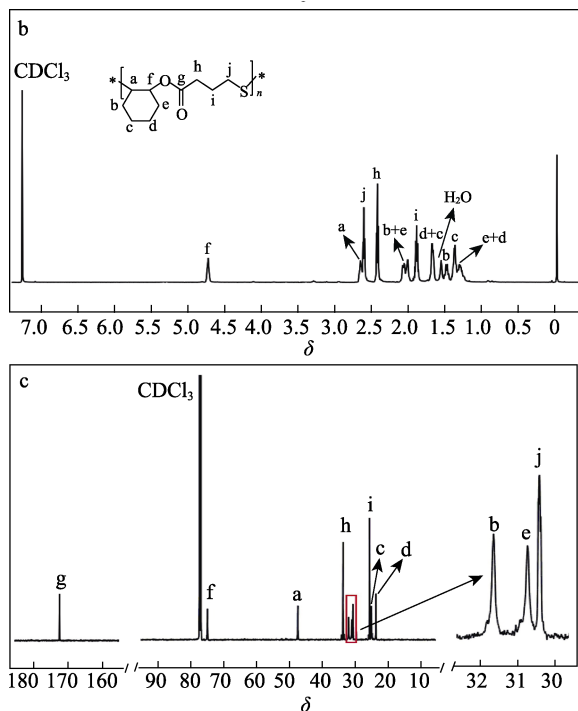


图 1 TBL 单体的 ¹H NMR 谱图 (a); CHO/TBL 共聚物的 ¹H NMR 谱图 (b) 和 ¹³C NMR 谱图 (c)
Fig. 1 ¹H NMR spectrum of TBL; ¹H NMR (b) and ¹³C NMR (c) spectra of CHO and TBL copolymer

图 2 为 CHO/TBL 共聚物的 ESI-MS 质谱图。由图 2a 可知, 含有 6 组间隔~200 (1 个重复单元分子量) 的序列峰, 说明 CHO 与 TBL 发生的是交替共聚反应, 没有 CHO 或 TBL 均聚物的生成。

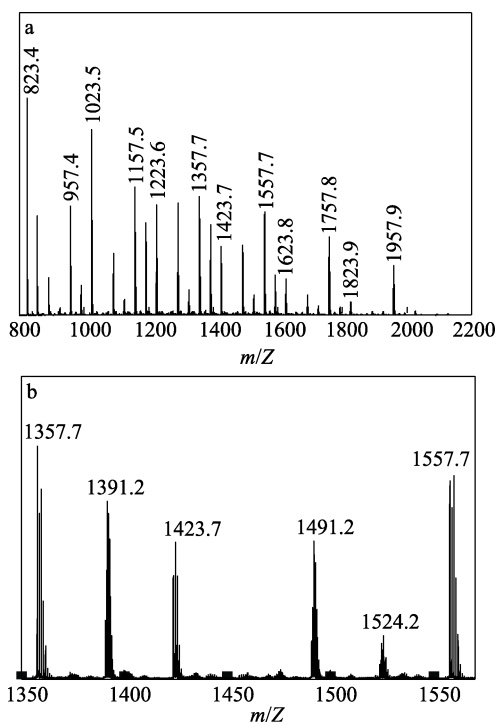


图 2 CHO/TBL 共聚物的 ESI-MS 谱图 (a) 和局部谱图 (b)
Fig. 2 ESI-MS spectrum (a) and its local spectrum (b) of CHO and TBL copolymer

图 2b 为 CHO/TBL 共聚物的 ESI-MS 局部谱图。将其中一组序列峰解析归属, 对应的聚酯硫醚结构仅有两种 (表 2): 一种是由助催化剂 PPNCI 中的 Cl⁻ 引发 CHO 开环并以 CHO 封端的线性交替结构; 另一种是完全交替的环状结构。

表 2 CHO/TBL 交替共聚物的结构
Table 2 Structure of CHO/TBL alternating copolymer

结构	阳离子数	重复单元数	m/Z
	Na ⁺	6	1357.7
	2Na ⁺	13	1391.2
	2Na ⁺	14	1491.2
	Na ⁺	7	1423.7
	2Na ⁺	15	1524.2

图 3 为 CHO/TBL 共聚物的 FTIR 谱图。由图 3 可知, 1731 cm⁻¹ 处为共聚物主链中羰基 C=O 的特征吸收峰, 1202 cm⁻¹ 处为 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰, 与共聚物主链结构一致, 验证了聚合物的交替结构。

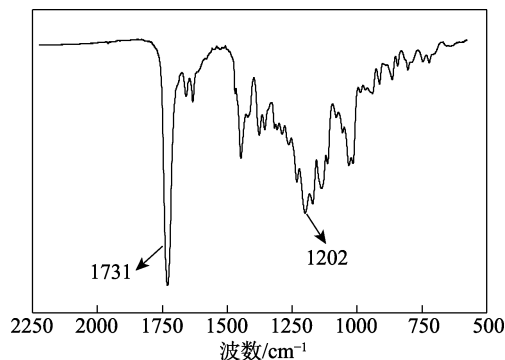


图 3 CHO/TBL 共聚物的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectrum of CHO and TBL copolymer

2.3 共聚反应机理

基于上述实验结果, 提出了交替共聚机理, 如图 4 所示。在聚合反应初始阶段, Cl⁻ 亲核进攻由金属离子中心 Cr(III) 活化 CHO 生成的烷氧负离子活性链末端。由于烷氧负离子亲核进攻 TBL 羰基碳的速率远大于其进攻 CHO 的速率, 从而保证了完全交替结构的形成。链末端硫负离子与金属锂离子形成的离子对相互作用, 可以一定程度地抑制硫负离子回咬。随后, 两种反应单体依次不断插入聚合物链中, 生成具有完全交替结构的聚酯硫醚。但聚合过程中仍存在一些副反应, 副反应 (1) 主要是链末端亲核性较强的硫负离子回咬链引发端 Cl⁻, 生成环状聚合产物; 副反应 (2) 是由于 TBL 是热力学稳定单体,

高温下容易发生自身回咬，生成一个 TBL 单体，形成羟基链末端的线性聚合物结构。

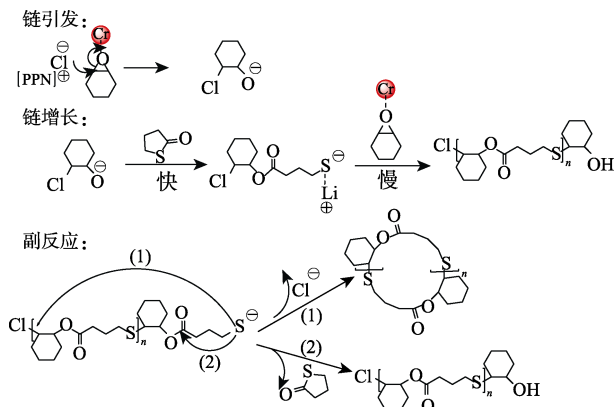


图 4 CHO/TBL 交替共聚反应可能的机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the possible mechanism of CHO and TBL alternating copolymerization

2.4 底物拓展及热性能测试

以 SalphCr(III)Cl/PPNCl/^tBuOLi 组成的三组分催化体系具有良好的底物普适性，采用其他环氧烷烃和 TBL 发生共聚反应，制备了一系列具有完全交替结构的聚酯硫醚，结果如表 3 所示。

表 3 不同环氧烷烃与 TBL 的交替共聚

Table 3 Alternating copolymerization of different epoxides and TBL

序号	单体	时间/h	TOF/h ⁻¹	M _n /10 ³	D	T _d /T _g ^① /°C
1	CHO	1	116	3.4	1.26	283/-19
2	CBO	3	40	6.0	1.44	273/-42
3	COPO	0.75	176	9.6	1.76	285/-18
4	CPO	1	98	6.3	1.43	258/-25
5	BO	12	8	5.6	1.34	288/-53
6	PGE	2.5	46	12.3	1.51	300/-23
7	^t BuGE	1	95	15.6	1.28	298/-30

注：序号 1~4 反应投料为 $n[\text{SalphCr(III)Cl}] : n(\text{PPNCl}) : n(\text{^tBuOLi}) : n(\text{TBL}) : n(\text{内消旋环氧烷烃}) = 1 : 1 : 2 : 150 : 300$ ，反应温度为 80 °C；序号 5~7 反应投料为 $n[\text{SalphCr(III)Cl}] : n(\text{PPNCl}) : n(\text{^tBuOLi}) : n(\text{TBL}) : n(\text{端位环氧烷烃}) = 1 : 1 : 2 : 150 : 300$ ，反应温度为 30 °C。①不同结构聚酯硫醚的热性能，由 TGA 和 DSC 测定，其中，T_d指热失重为 5%的初始分解温度。

内消旋型环氧烷烃在 80 °C 下与 TBL 共聚反应时，CBO 的反应活性 (TOF=40 h⁻¹) 明显低于 CHO (TOF=116 h⁻¹)，CPO 与 CHO 活性相仿 (TOF=98 h⁻¹)，而 COPO (TOF=176 h⁻¹) 反应活性高于 CHO (表 3 序号 1~4)。基于 COPO 的共聚反应，不仅表现出高反应活性，且制备的聚酯硫醚分子量高达 9.6×10³。由于端位环氧烷烃在高温下反应速度过快，因此，选择在 30 °C 下反应，其中 ^tBuGE 表现出较高活性，TOF 值达 95 h⁻¹ (表 3 序号 7)，BO

与 PGE 活性相对较低，TOF 值分别为 8 和 46 h⁻¹ (表 3 序号 5、6)。值得注意的是，基于 PGE 和 ^tBuGE 制备的聚酯硫醚分子量高达 1.23×10⁴ 和 1.56×10⁴，说明环氧烷烃结构对共聚反应活性和共聚物分子量有较大影响。

通过 DSC 和 TGA 对不同结构聚酯硫醚的热性能进行探究，结果见图 5。

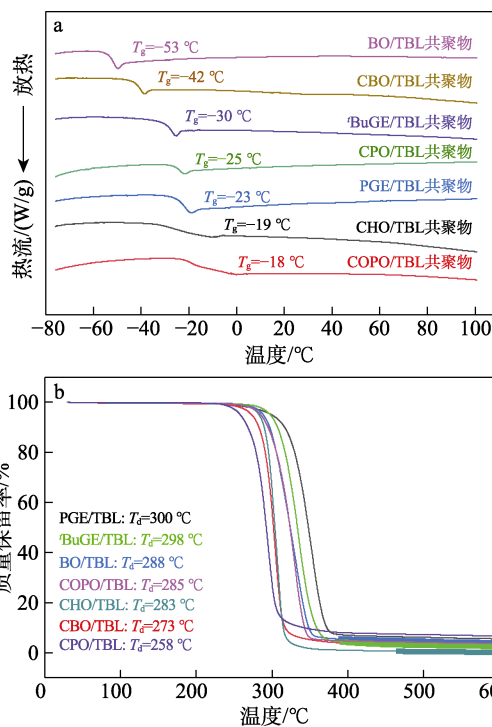


图 5 不同结构聚酯硫醚的 DSC (a) 和 TGA 曲线 (b)
Fig. 5 DSC (a) and TGA (b) curves of different poly(ester-thioether)s

由图 5a 可以看出，由多种环氧烷烃制备的聚酯硫醚均为无定形材料，玻璃化转变温度 (T_g) 处于 -53~-18 °C 之间。由自身具有一定刚性的内消旋环氧烷烃合成的聚酯硫醚 T_g 相对较高 (COPO -18 °C、CHO -19 °C、CPO -25 °C)，由端位环氧烷烃 BO (-53 °C)、^tBuGE (-30 °C) 或结构简单的 CBO (-42 °C) 合成的聚酯硫醚具有较低的 T_g。基于 PGE 的聚酯硫醚 T_g 为 -23 °C，这归因于聚合物侧链中含有刚性的苯环。由图 5b 可以看出，不同结构聚酯硫醚在 TGA 测试过程中都只发生一步降解，热失重 5% 时的初始分解温度 (T_d) 在 258~300 °C 之间，表现出良好的热稳定性。

2.5 聚酯硫醚后氧化及热性能测试

硫醚基团具有氧化敏感性，在一定条件下可选择性氧化为亚砷和砷，这一特性为含硫醚聚合物提供了功能化后改性的空间^[26-29]。以 ^tBuGE 结构的聚酯硫醚为研究对象，分别以 $n(\text{I}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{SA}) = 1 : 1.2 : 2$ 和 $1 : 3.6 : 5$ 投料，室温下反应

24 h, 将硫醚基团选择性氧化为亚砷和砷^[30]。采用 ¹HNMR 和 FTIR 对氧化产物进行结构表征, 结果见图 6。

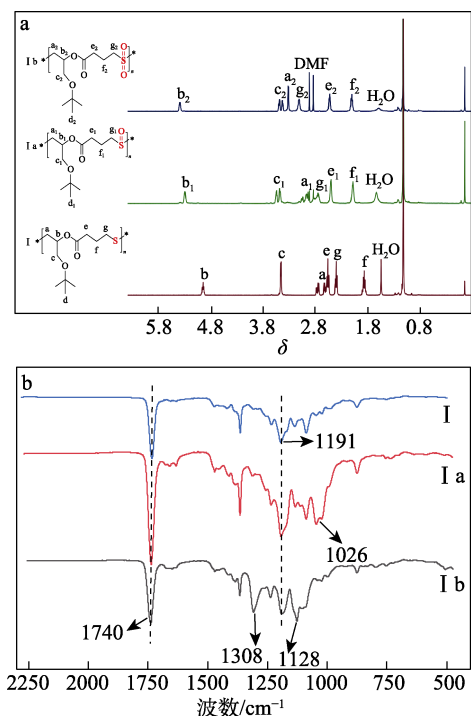


图 6 I、I a、I b 的 ¹HNMR (a) 和 FTIR 谱图 (b)
Fig. 6 ¹HNMR (a) and FTIR (b) spectra of I, I a, and I b

由图 6a 可见, 硫醚氧化为亚砷和砷后, 相邻氢质子的化学位移向低场偏移。随着氧化程度的加深, 与硫醚基团相邻的 a、b、g 3 种环境的氢质子的化学位移均向低场移动。由图 6b 可知, 1026 cm^{-1} 处为 I a 上亚砷 S=O 键的特征伸缩振动峰, 在 1308 和 1128 cm^{-1} 处为 I b 上砷 O=S=O 的特征伸缩振动峰。而 1740 cm^{-1} 处的羰基 C=O 和 1191 cm^{-1} 处的脂肪醚 C—O—C 的伸缩振动峰在氧化前后未发生明显变化, 说明氧化反应不影响聚合物主链其他结构。结合 ¹HNMR 与 FTIR 谱图, 可以说明硫醚结构被选择性地氧化成亚砷与砷。

图 7a 为氧化前后聚合物 (I a、I b、I c) 的 DSC 曲线对比图。可以看出, 硫醚氧化为亚砷和砷结构前后, 聚合物均为无定形材料, 但 T_g 从 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 19 和 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 分别提高了 49 和 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 说明聚合物 T_g 随着氧化程度的加深逐渐提高, 这与文献报道的聚硫醚酯的变化趋势一致^[27]。图 7b 为氧化前后聚合物 (I a、I b、I c) 的 TGA 曲线对比图。可以看出, 不同氧化程度的聚酯硫醚在 TGA 测试过程中发生 3 次降解: 第 1 次失重阶段 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 主要是亚砷和砷吸附水分的失去导致的; 第 2 次失重阶段 $220\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$, 是聚合物主链 (亚砷、砷) 基

团的降解导致的失重; 第 3 次失重阶段 $340\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, 可能是少量大分子有机气相产物导致的失重, 残渣是无氧氮气条件下稳定的含碳聚合物。其中, 氧化前后聚合物热失重 5% 的分解温度 T_d 从 298 分别下降到 184 和 $187\text{ }^\circ\text{C}$, 说明相比于含硫醚结构的聚合物而言, 含亚砷和砷结构的聚合物热稳定性更差, 易分解。

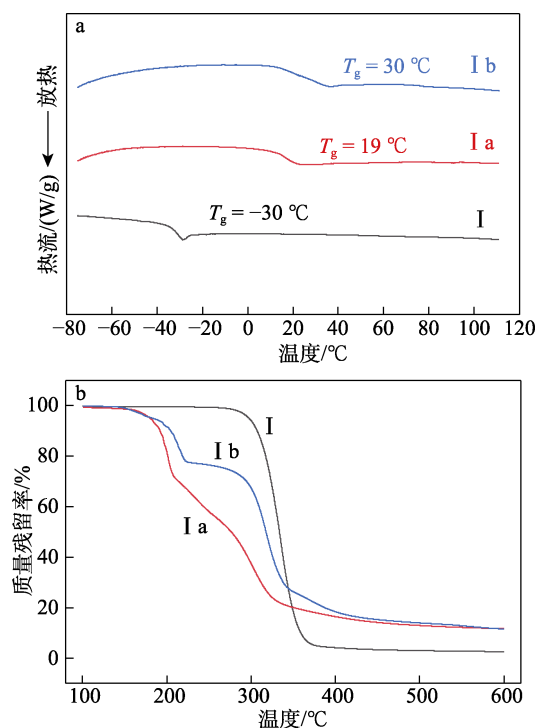


图 7 I、I a、I b 的 DSC (a) 和 TGA (b) 曲线
Fig. 7 DSC (a) of TGA (b) curves of I, I a, and I b

2.6 聚酯硫醚光学性能分析

硫原子具有较大的摩尔折光指数, 可极化程度较大, 因此, 向聚合物主链中引入硫原子可有效提高聚合物的光学性能。其中, 折射率 (n_d) 和阿贝数 (v_d) 是评价材料光学性能优劣的重要参数。对于光学镜片来说, 材料的折射率越高, 阿贝数越大, 越容易满足光学镜片轻量化的要求。表 4 为不同结构的聚酯硫醚的光学性能测试结果, 图 8 为不同结构聚酯硫醚的折射率随波长变化曲线。

表 4 不同环氧烷烃与 TBL 共聚物的光学测试结果
Table 4 Optical test results of different epoxides and TBL copolymers

性能	环氧烷烃						
	CHO	CBO	COPO	CPO	BO	PGE	'BuGE
n_d ^①	1.43	1.59	1.45	1.43	1.45	1.52	1.44
v_d ^②	43	49	35	25	30	30	28

① n_d 为共聚物波长为 587.6 nm 处的折射率; ② v_d 为阿贝数, 可由 $v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$ 计算得到, 其中 n_F 、 n_C 分别为共聚物在波长为 486.1 和 656.3 nm 处的折射率。

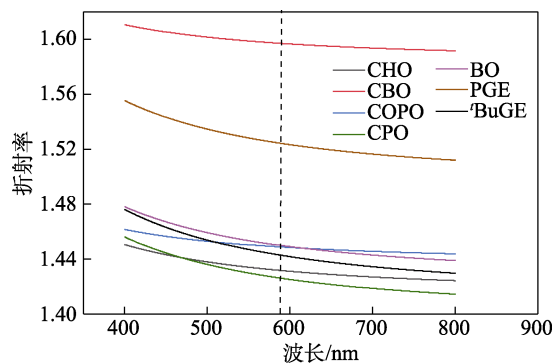


图 8 不同结构聚酯硫醚的折射率随波长的变化曲线
Fig. 8 Variation curves of refractive indexes of different poly(ester-thioether)s with wavelength

由表 4 和图 8 可知, 不同结构的聚酯硫醚在波长为 587.6 nm 处的折射率在 1.43~1.59 之间, 阿贝数在 25~49 之间。值得注意的是, CBO/TBL 共聚物具有高达 49 的阿贝数的同时, 折射率 ($n_d=1.59$) 比传统光学树脂镜片有机玻璃 ($n_d=1.49$) 更高^[31]。之后, 利用紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 测试了 CBO/TBL 共聚物的透过率随波长变化的曲线, 结果见图 9。可以看出, 该共聚物在 400~800 nm 可见光波长范围内透过率较高, 可达 92% 以上。结果表明, 这种主链重复单元中含有可降解性酯基和氧化还原敏感硫醚基的聚酯硫醚聚合物具有用作光学材料的潜力。

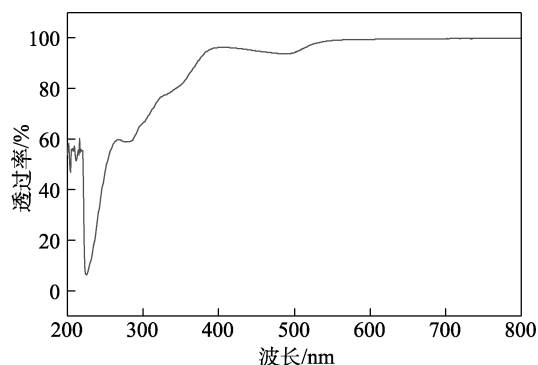


图 9 CBO/TBL 共聚物的 UV-Vis 谱图
Fig. 9 UV-Vis spectrum of CBO and TBL copolymer

3 结论

利用 $\text{SalphCr(III)Cl/PPNCl}^t\text{BuOLi}$ 组成的三组分催化体系, 实现了内消旋环氧烷烃和 TBL 的高活性交替共聚, 制备了不同结构的聚酯硫醚。反应温度对聚合反应活性有较大影响。升高反应温度共聚速率显著提升。同时, 降低温度和催化剂用量可明显提高共聚物的分子量。热性能分析表明, 不同结构的聚酯硫醚均为无定形结构, 且表现出良好的热稳定性。采用 H_2O_2 对硫醚基团进行氧化改性, 得到

了含有亚砷和砷结构的聚合物, 其 T_g 显著提升, 但热稳定性有所下降。其中, CBO/TBL 共聚物的阿贝数高达 49, 并保持折射率 1.59, 表明这种主链重复单元中含有可降解性酯基和氧化还原敏感硫醚基的聚酯硫醚具有在光电设备材料等领域应用的价值。与此同时, 环氧化合物和硫代内酯两类单体都具有结构多样性, 该共聚反应为制备种类丰富的含硫可再生聚酯提供了新的途径。

参考文献:

- [1] ZHANG C J, ZHU T C, ZHANG X H, *et al.* Poly(thioether)s from closed-system one-pot reaction of carbonyl sulfide and epoxides by organic bases[J]. *Journal of the American society*, 2019, 141(13): 5490-5496.
- [2] YUAN P J, SUN Y Y, HONG M, *et al.* Towards high-performance sustainable polymers *via* isomerization-driven irreversible ring-opening polymerization of five-membered thionolactones[J]. *Nature Chemistry*, 2022, 14(3): 294-303.
- [3] YUE T J, REN W M, LU X B, *et al.* Synthesis of chiral sulfur-containing polymers: Asymmetric copolymerization of meso-epoxides and carbonyl sulfide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(39): 12670-12674.
- [4] CHEN X L, WANG B, LI Y S, *et al.* One-step synthesis of sequence-controlled polyester-block-poly(ester-*alt*-thioester) by chemoselective multicomponent polymerization[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(4): 1153-1164.
- [5] CHUNG W J, GRIEBEL J J, KIM E T, *et al.* The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials[J]. *Nature Communications*, 2013, 5(6): 518-524.
- [6] ZHU Y N (朱忆诺), TAO Y H (陶友华). Amino acid-based dithiolactone monomers towards chemically recyclable polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2022, 53(9): 1023-1031.
- [7] ZHANG L H, HU Y, HU R R, *et al.* Room temperature synthesis of polythioamides from multicomponent polymerization of sulfur, pyridine-activated alkyne, and amines[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(12): 1994-1997.
- [8] ZHANG Y W (张幼维), WANG S (汪松), CHEN Y S (陈瑜爽), *et al.* Preparation of polythiourethane optical resin based on 2,3-bis[(2-mercaptoethyl)thio]-1-propanethiol and 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane[J]. *Glass Enamel and Ophthalmic Optics (玻璃搪瓷与眼镜)*, 2021, 49(1): 1-5.
- [9] YANG C (杨朝). Preparation and characterization of polythioether materials based on thiol-ene click chemistry[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2021.
- [10] WILLIAMS C K. Synthesis of functionalized biodegradable polyesters[J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(10): 1573-1580.
- [11] WANG S G (王身国), BEI J Z (贝建中). Biodegradable polymer—A kind important biomaterial. 2. Biocompatibility and surface modification of aliphatic polyester[J]. *Chinese Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2017, 30(1): 1-14.
- [12] ZHOU Y C, GAO Z, PANG X, *et al.* Facile synthesis of gradient polycarbonate-polyester terpolymers from monomer mixtures mediated by an asymmetric chromium complex[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(22): 9951-9959.
- [13] WANG C J (王昌景), YANG C S (杨昌盛), WAN Z T (万泽韬), *et al.* Research progress of ring opening polymerization for biomedical aliphatic polyester[J]. *Chinese Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2018, 31(12): 34-39.
- [14] SHEN Y (沈勇), LI Z B (李志波). Ring-opening polymerization of cyclic esters by utilizing organophosphazene bases toward

- biodegradable polyesters[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2020, 52(8): 777-790.
- [15] ZHOU X (周曦), ZHANG Z M (张志敏), WANG R N (王若男), *et al.* Preparation and properties of bio-based degradable fluorescent polyesters[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(1): 19-25.
- [16] KLEMM E, SENSFUB S. Untersuchungen zum selbstinitiiierungsmechanismus der thiol/enpolymerisation[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1991, 192(1): 159-164.
- [17] MOELLER, MARTIN. *Polymer science: A comprehensive reference*[M]. London: Elsevier Science, 2012: 309-330.
- [18] IIIY N, MONGKHOUN E. Thiolactone chemistry, a versatile platform for macromolecular engineering[J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13(32): 4592-4614.
- [19] NISHIKUBO T, KAMEYAMA A, KAWAKAMI S. A novel synthesis of poly(ester-*alt*-sulfide)s by the ring-opening alternating copolymerization of oxiranes with γ -thiobutylolactone using quaternary onium salts or crown ether complexes as catalysts[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(15): 4746-4752.
- [20] PUCHELLE V, LATREYTE Y, GIRARDOT M, *et al.* Functional poly(ester-*alt*-sulfide)s synthesized by organo-catalyzed anionic ring-opening alternating copolymerization of oxiranes and γ -thiobutylolactones[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(13): 5188-5198.
- [21] LUYER S L, QUIENNE B, BOUZAIID M, *et al.* Bio-based poly(ester-*alt*-thioether)s synthesized by organo-catalyzed ring-opening copolymerizations of eugenol-based epoxides and *N*-acetyl homocysteine thiolactone[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2021, 23(19): 7743-7750.
- [22] IIIY N, PUCHELLE V, LUYER S L, *et al.* Alternating copolymerization of bio-based *N*-acetylhomocysteine thiolactone and epoxides[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 153: 110490.
- [23] VAN ZEE N J, COATES G W. Alternating copolymerization of dihydrocoumarin and epoxides catalyzed by chromium salen complexes: A new route to functional polyesters[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(48): 6322-6325.
- [24] WANG L Y, REN W M, LU X B, *et al.* Semiaromatic poly(thioester) from the copolymerization of phthalic thioanhydride and epoxide: Synthesis, structure, and properties[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(6): 2439-2445.
- [25] SONG L D, LIU M Q, XIONG H M, *et al.* Alternating chain growth copolymerization of isothiocyanates and epoxides[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(22): 10529-10536.
- [26] HUANG M H, BAI D, XIE H B, *et al.* Facile preparation of polycarbonates from bio-based eugenol and 2-methoxy-4-vinylphenol[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(32): 5133-5139.
- [27] SARAPAS J M, TEW G N. Thiol-ene step-growth as a versatile route to functional polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(51): 15860-15863.
- [28] REN T, CHEN Q, NORTH M, *et al.* Introducing the tishchenko reaction into sustainable polymer chemistry[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(5): 1542-1547.
- [29] HUANG C J (黄彩娟), HUANG M Q (黄梦倩), XIE H B (谢海波), *et al.* Synthesis and property of eugenol-based bisphenols and poly(thioether carbonate)s[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2022, 53(9): 1095-1103.
- [30] BING K Y, YAN Z, YUE X, *et al.* Facile synthesis of ROS-responsive biodegradable main chain poly(carbonate-thioether) copolymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(7): 904-911.
- [31] GUO X F (郭晓峰), LI J L (李佳林), WANG Y B (王宇博), *et al.* Research progress on synthesis and properties of sulfur-containing high refractive index optical resins[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学)*, 2022, 39(5): 723-735.

(上接第 2365 页)

- [67] WANG H Q, LI J C, YU X, *et al.* Cellulose nanocrystalline hydrogel based on a choline chloride deep eutectic solvent as wearable strain sensor for human motion[J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 255: 117443.
- [68] LI M F, TU Q Y, LONG X, *et al.* Flexible conductive hydrogel fabricated with polyvinyl alcohol, carboxymethyl chitosan, cellulose nanofibrils, and lignin-based carbon applied as strain and pressure sensor[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 166: 1526-1534.
- [69] TONG R P, CHEN G X, PAN D H, *et al.* Highly stretchable and compressible cellulose ionic hydrogels for flexible strain sensors[J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(5): 2096-2104.
- [70] CHEN Z Y, YAN T, PAN Z J. Review of flexible strain sensors based on cellulose composites for multi-faceted applications[J]. *Cellulose*, 2021, 28(2): 615-645.
- [71] WU J, WU Z, HAN S J, *et al.* Extremely deformable, transparent, and high-performance gas sensor based on ionic conductive hydrogel [J]. *ACS Applied Materials & Interface*, 2019, 11(2): 2364-2373.
- [72] LIU L C, FEI T, GUAN X, *et al.* Room temperature ammonia gas sensor based on ionic conductive biomass hydrogels[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 320: 128318.
- [73] LIU L C, FEI T, GUAN X, *et al.* Humidity-activated ammonia sensor with excellent selectivity for exhaled breath analysis[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 334: 129625.
- [74] PENG Z Y, YU C Y, ZHONG W B. Facile preparation of a 3D porous aligned graphene-based wall network architecture by confined self-assembly with shape memory for artificial muscle, pressure sensor, and flexible supercapacitor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(15): 17739-17753.
- [75] BIAN C, WANG J, BAI X H, *et al.* Optical fiber based on humidity sensor with improved sensitivity for monitoring applications[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 130: 106342.
- [76] SOBHANIMATIN M B, POURMAHDIAN S, TEHRANCHI M M. Colorimetric monitoring of humidity by opal photonic hydrogel[J]. *Polymer Testing*, 2021, 98: 106999.
- [77] FU X T, JI H R, LIU X H, *et al.* Lignin-containing fibers extraction and hydrogel preparation for fiber-optic relative humidity sensor fabrication[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 173: 114112.
- [78] WANG L R, XU T L, ZHANG X J. Multifunctional conductive hydrogel-based flexible wearable sensors[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 134: 116130.
- [79] BAI Z X, WANG X C, ZHENG M H, *et al.* Mechanically robust and transparent organohydrogel-based e-skin nanoengineered from natural skin[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33: 2212856.
- [80] LIU W, XIE R J, ZHU J Y, *et al.* A temperature responsive adhesive hydrogel for fabrication of flexible electronic sensors[J]. *NPJ Flexible Electronics*, 2022, 6(1): 68.