

## 综 述

## 合成生物降解性聚酯研究的进展

赵京波\* 杨万泰

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京, 100029)

**提要** 对近年来采用化学法, 主要是缩合聚合及开环聚合, 合成生物降解性聚酯的研究进展作了综述。

**关键词** 生物降解性聚酯, 缩合聚合, 开环聚合, 自降解聚酯

## 前言

目前使用的大多数聚合物材料如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等, 在自然界中都很稳定, 难于降解。这些材料的使用, 尤其是在多采用一次性消费的农业及包装业中大量使用, 造成了严重的白色污染, 已引起人们的高度重视。在农业、包装业、及医疗行业中, 许多塑料制品并不需要太长的使用寿命, 因此, 合成能够在自然环境中降解的聚合物材料, 已经成为目前高分子化学研究的热点之一。

聚合物的生物降解, 是指聚合物被自然界中微生物及动植物体分解、代谢的过程<sup>[1]</sup>。影响其生物降解性的因素主要有以下几个<sup>[2~4]</sup>方面。

(1) 主链结构及柔顺性: 聚合物的主链中含有易水解键, 如酯键、酰胺键、脲键、氨基酯键等, 较易进行生物降解; 主链的柔顺性也有一定的影响, 柔顺性大, 降解速度也大。如主链柔顺的脂肪族聚酯, 可很容易被多种脂肪酶及微生物降解, 随着硬段如顺(或反)丁烯二酸及芳香族二酸引入主链, 生物降解速度变慢, 实际上芳香族聚酯很难进行生物降解<sup>[4,5]</sup>;

(2) 分子量及其分布: 许多由微生物参与的聚合物降解都是由端基开始的, 高分子量的聚合物因端基数目少, 降解速度较低。对于宽分布的聚合物, 总是低分子量部分先降解;

(3) 聚合物的形态结构: 非晶态聚合物比晶态的较易进行生物降解。

在目前研究的生物降解性聚合物(或称可生物降解聚合物, biodegradable polymer)当中, 有一大类是各种类型的生物降解性聚酯, 这类聚酯的主链大都由脂肪族结构单元, 通过易水解的酯键连接而成, 主链柔顺, 因而易被自然界中的多种微生物或动植物体内酶分解、代谢, 最终形成二氧化碳和水。有关这类聚酯的合成及性能研究倍受重视。表1列出了一些主要的生物降解性聚酯, 其中有些已商品化, 如PGA 商品名为Dexon; 乙交酯与乳交酯共聚物 Vicryl(90/10 GA/L-LA 共聚酯); 微生物发酵法合成的3-羟基丁酸与3-羟基戊酸共聚酯 Biopol[P(3HB-co-3HV), (0~30)mol% HV]; 聚(1,4-二氧杂环己-2-酮)商品名PDS; 乙交酯与1,3-二氧杂环己-2-酮共聚酯 Maxon(67.5/32.5 GA/1,3-dioxane-2-one 共聚酯)。这些聚酯主要用作医用外科缝线、药物缓释体系、及正骨手术中的可吸收固定材料等。在农业上, 用作



**赵京波** 1965年生, 1985年毕业于河北大学化学系, 1991年在北京大学化学系获硕士学位, 1994年在北京大学化学与分子工程学院获得博士学位, 1995~1997年在中国科学院化学研究所从事博士后研究, 1997年至今在北京化工大学工作, 目前从事生物降解性聚酯、可降解性淀粉衍生物的合成及性能研究。

缓释体系,可控制除草剂、农药等的释放速度。除此之外,一些经缩合聚合法合成的脂肪族聚酯,有望成为可生物降解的新型包装材料。

表 1 一些主要的生物降解性聚酯及其结构<sup>[1]</sup>

聚 酯	结 构
聚乙交酯 Poly ( glycolic acid) ( PGA)	$\text{[-O-CH}_2\text{-CO]}_n$
聚乳酸 Poly( lactic acid) ( PLA)	$\text{[-O-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CO]}_n$
聚( $\epsilon$ 己内酯) Poly( $\epsilon$ caprolactone) ( PCL)	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO]}_n$
聚( 戊内酯) Polyvalerolactone( PVL)	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO]}_n$
聚( $\epsilon$ 癸内酯) Poly( $\epsilon$ decalactone) ( PDL)	$\text{[-O-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CO]}_n$
聚( 草酸乙二醇酯) Poly( 1,4-dioxane-2,3-dione)	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-CO-CO]}_n$
聚( 1,3-二氧杂环己-2-酮) Poly( 1,3-dioxane-2-one)	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O-CO]}_n$
聚( 1,4-二氧杂环己-2-酮) Poly( para-dioxanone) ( PDS)	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-CH}_2\text{-CO]}_n$
聚( 3-羟基丁酸酯) ( Poly( 3-hydroxybutyrate) [P( 3HB) ]	$\text{[-O-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-CO]}_n$
聚( 3-羟基戊酸酯) Poly( 3-hydroxyvalerate) [P( 3HV) ]	$\text{[-O-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-CO]}_n$
聚( $\beta$ 苹果酸) Poly( $\beta$ malic acid) ( PMLA)	$\text{[-O-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-CO]}_n$

合成生物降解性聚酯主要有两类方法,即微生物发酵法和化学合成法。采用微生物发酵法目前主要用来合成聚( 羟基脂肪酸酯) [poly ( hydroxyalkanoate, PHA) ], 如聚( 3-羟基丁酸酯) [P( 3HB) ]、P( 3HB-co-3HV) 及 3-羟基丁酸与 4-羟基丁酸的共聚酯[P( 3HB-co-4HB) ]。化学法主要包括缩合聚合法及开环聚合法。缩合聚合法是指具有不同官能团如羟基、羧基的单体之间,通过脱水酯化,得到聚酯的过程;开环聚合法主要包括交酯类和各种内酯类的开环聚合。以化学法可以进行分子设计,合成多种结构的生物降解性聚酯,如采用开环聚合法也可合成 P( 3HB) 及 P( 3HB-co-4HB), 所得聚合物的组成及立体规整性,与微生物发酵法得到的完全相同。

以下将就近年来,以化学法合成生物降解性聚酯的研究进展,做一些介绍。

## 1 缩合聚合法

有些生物降解性聚酯,主要是脂肪族聚酯,可通过缩合聚合法来合成。由于缩聚反应往往在较高的温度下进行,为避免脱羧等副反应,常采用如下的方法<sup>[6]</sup>:

(1) 酯化-脱二元醇反应;

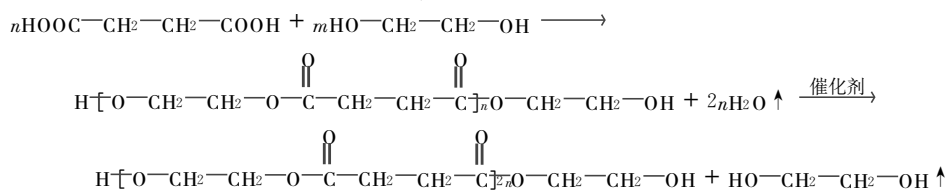
(2) 酯交换反应;

(3) 二元酸与环状碳酸二元醇酯的缩合反应。

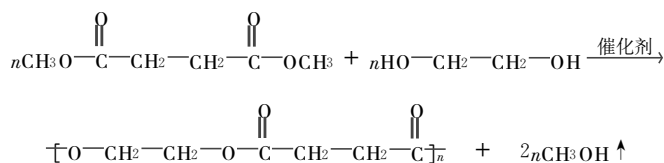
以缩聚法得到的聚酯分子量较低,须进一步提高其分子量,才能得到具有良好性能的聚合物材料。提高分子量常通过扩链反应来实现。根据聚合物端基的不同,采用的扩链剂也不同;以羟基为端基的聚酯常以二酸酐及二异氰酸酯来扩链,以羧基为端基的聚酯则常以噁唑啉(Oxazoline)、氮丙啶(Aziridine)衍生物、双环氧化物、二价金属离子等组分进行扩链。

## 1.1 缩合聚合反应

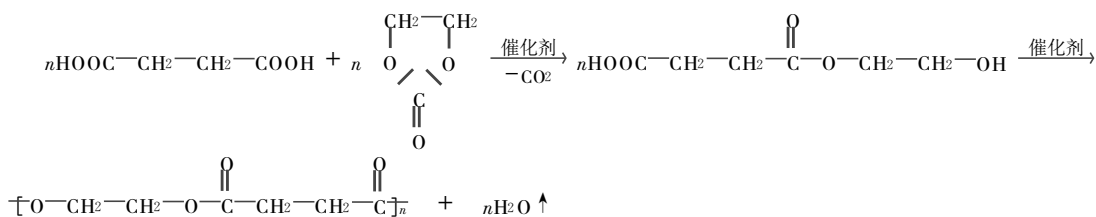
1.1.1 直接酯化-脱二元醇反应 先将二元酸与过量的二元醇在较低的温度下酯化,得到端羟基的低聚物,然后在催化剂存在下,经高温、高真空度脱二元醇,得到聚酯:



1.1.2 酯交换反应 以二元酸二甲酯或二乙酯与等当量的二元醇,在催化剂存在下,经高温、高真空度脱甲醇或乙醇,得到聚酯。



1.1.3 二元酸与环状碳酸乙二醇酯反应 以环状碳酸酯作为二元醇组分,将二元酸在催化剂存在下,与等当量的环状碳酸酯反应,脱  $\text{CO}_2$  得到单乙二醇酯,进一步在高温、高真空度下脱水得到聚酯。



缩聚反应中所用的催化剂有金属锡<sup>[7]</sup>,金属有机酸盐如乙酸钙<sup>[8]</sup>、IVB族羧酸盐<sup>[9]</sup>,金属氧化物如  $\text{SnO}^{[10]}$ 、 $\text{GeO}_2^{[11,12]}$ ,金属络合物如乙酰丙酮合锌<sup>[13]</sup>,钛酸酯<sup>[14]</sup>等。较少使用有毒的铅、锑、镉的化合物为催化剂<sup>[6]</sup>。

目前脂肪族聚酯尚未能单独用作塑料制品,原因是它们的熔点大都低于  $100^\circ\text{C}$ 。在通常情况下,聚酯的熔点只有高于  $100^\circ\text{C}$ ,经加工成型后,得到的塑料制品才具有使用价值。脂肪族聚酯的熔点见表 2。

由表 2 可以看到,只有几种脂肪族聚酯的熔点高于  $100^\circ\text{C}$ ,它们是聚(草酸乙二醇酯),熔点  $159^\circ\text{C}$ ;聚(草酸丁二醇酯),熔点  $103^\circ\text{C}$ ;聚(草酸新戊二醇酯),熔点  $111^\circ\text{C}$ ;聚(丁二酸乙二醇酯),熔点  $102^\circ\text{C}$ ;聚(丁二酸丁二醇酯),熔点  $113^\circ\text{C}$ 。

聚草酸酯的热稳定性较低,由直接缩聚得到的聚酯分子量不超过 5000,而丁二酸类聚酯要稳

定得多,可获得较高的分子量,这类聚酯已在日本 Showa Highpolymer 公司投产,年产量为 3000t,商品名为 BIONOLLE。

表 2 脂肪族聚酯结构与熔点的关系<sup>[15]</sup>

二元醇: HOROH R:	二元酸: HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> COOH								
	n=0	1	2	3	4	5	6	7	8
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	159	-22	102	-19	47	25	63	44	72
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	66	-25	43	35	36	41	47	46	49
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	103	-24	113	36	58	38	-	49	64
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	49	-26	32	22	37	39	43	46	53
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	70	-48	52	28	55	52	61	52	65
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -	76	29	71	55	70	63	70	67	71
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -	88	67	86	77	85	82	86	34	87
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	5	-18	-11	-30	-29	-32	28	-36	44
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-44	-34	-24	-36	-39	-42	-41	-43	28
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	-	-	-2	-25	-25	-37	-41	-46	-34
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-(\text{CH}_2)_2- \end{array}$	-4	-20	-15	-32	-36	-43	-	-52	-44
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	111	67	36	-	37	-	17	0	26

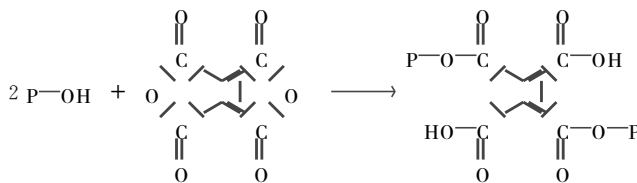
表中数字为熔点,单位:℃。

## 1.2 扩链反应

缩聚反应为平衡反应,且平衡常数较低,需不断地排除小分子物质,才能得到适当分子量的聚酯。在反应的后期,由于温度较高,一般超过 200℃,一些副反应如脱羧、热降解、热氧化等,也会影响分子量的提高,由此得到聚酯往往性能不够理想,须进一步提高其分子量。通常以扩链剂,通过其活性基团与聚酯的端羟基或端羧基反应,来提高聚酯的分子量。

1.2.1 端羟基聚酯的扩链 带有端羟基的聚酯,可与二酸酐及二异氰酸酯等扩链剂反应,来提高分子量。

### a. 二酸酐

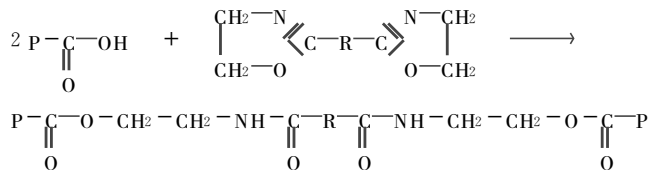


### b. 二异氰酸酯

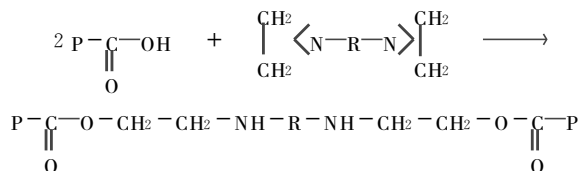


1.2.2 端羧基聚酯的扩链 端羧基聚酯可以采用咪唑烷、氮丙啶衍生物、双环氧化合物、及二价金属离子等为扩链剂,提高分子量。

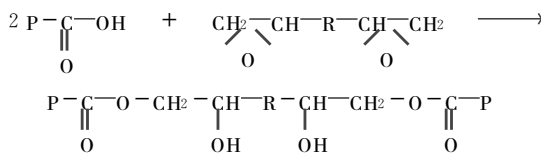
a. 咪唑烷



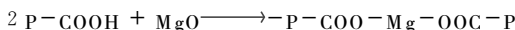
b. 氮丙啶衍生物



c. 双环氧化合物<sup>[16]</sup>



d. 二价金属离子



主链由部分芳香族结构单元组成的聚酯,在其含量较低时,不会影响其生物降解性,且熔点较高,力学性能较好。由对苯二甲酸-癸二酸与1,3-丙二醇缩聚得到的共聚酯,当对苯二甲酸组分低于50mol%时,具有良好的生物降解性;如为嵌段共聚物,即使对苯二甲酸组分超过50mol%,仍能进行生物降解<sup>[17]</sup>。

## 2 开环聚合

由缩聚反应合成的聚酯,分子量不过几万,而采用开环聚合法,所得聚酯分子量可达到几十万。由开环聚合法可以合成各种类型的聚(羟基烷酸酯),根据环状单体的不同,得到的PHA结构也不同。以交酯类单体如乙交酯、丙交酯,可以得到聚(2-羟基烷酸酯);以环内酯类如β-丙内酯、γ-丁内酯、δ-戊内酯、ε-己内酯等,可以得到聚(3-、4-、5-、或6-羟基烷酸酯)。

内酯及交酯类化合物的开环聚合通常有阳离子聚合、阴离子聚合及配位聚合三种方式<sup>[18,19]</sup>。在聚合过程中,活性中心除了与单体作用进行增长反应外,还存在着副反应,即活性中心与增长链内的酯键反应形成环状齐聚物,如二聚体、三聚体等(分子内酯交换);增长链与不同聚合物链中的酯键作用(分子间酯交换)。这两种副反应都会使聚合物分子量分布变宽<sup>[20,21]</sup>。配位开环聚合的活性中心较普通阴离子聚合如烷氧负离子的活性低,能够抑制分子内及分子间的酯交换,阻止聚合物分布变宽<sup>[22]</sup>,因此交酯及内酯类开环聚合目前多采用配位型引发剂。

### 2.1 交酯类开环聚合

聚(2-羟基烷酸酯)中聚乳交酯、聚(2-羟基乙酸酯)(或聚乙交酯)及它们的共聚物等,已商品化并用作医用材料。这些材料的特点是其代谢产物无毒,它们在体内降解后,转化成人体自身所含,并



共聚物(ABA)<sub>n</sub>的热性能及力学性能如表 3 所示。

表 3 (ABA)<sub>n</sub> 多嵌段共聚物的热学及力学性能

B 段: M <sub>n</sub>	A/B 比 (wt) %	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup>	最大抗拉强度 /MPa	断裂伸长率 /%	T <sub>m</sub> /°C	结晶度 X <sub>c</sub> (%)
PCAP:2000	90/10	88	33.8	5	163	26
	80/20	—	42.7	584	142	20
	75/25	106	37.9	685	141	22
PEO:3400	75/25	—	17.2	470	148	15
	8000	—	7.59	610	104	12
PTMO:2900	80/20	85	48.3	710	149	30
	60/40	111	51.0	870	117	9
L-PLA	100/0	>100	63.4	5	173	37

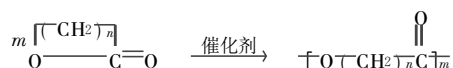
其中 PCAP 为聚(ε己内酯);PEO 为聚(环氧乙烷);PTMO 为聚四氢呋喃;M<sub>n</sub> 为 B 段低聚物的数均分子量;M<sub>w</sub> 为多嵌段共聚物(ABA)<sub>n</sub> 的重均分子量。

采用上述催化剂,以二羟基或多羟基化合物引发(L)-LA 及(D,L)-LA 聚合,可得到线型或星形有规-无规嵌段共聚物<sup>[42,43]</sup>, (L)-PLA-block-(D,L)-PLA, 聚合物的热加工性能及力学性能都得到改善。

乳交酯进行配位开环聚合的催化剂有:金属醇盐如锌、钛的正丁醇盐、二丁基锡甲醇盐<sup>[44]</sup>, 三异丙醇铝<sup>[44,45]</sup>, 金属络合物<sup>[46]</sup>、辛酸锡<sup>[32]</sup>等。其中用的最多的为二(2-乙基己酸)锡,适合于合成高分子量的聚合物,并能够防止单体如乳交酯的外消旋<sup>[47]</sup>。三异丙醇铝及辛酸锡等活性较低,聚合反应需在 70°C 以上的温度下进行<sup>[45]</sup>。最近研究发现稀土金属的醇盐具有很高的催化活性<sup>[48~52]</sup>, 结构为 Ln<sub>5</sub>(μO)(OPr)<sub>13</sub> 的镧系金属原子簇化合物,引发乳交酯开环聚合的活性次序为 La >> Sm > Y > Yb<sup>[53]</sup>。采用 Y(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Pr<sub>3</sub> 引发乳交酯可在室温下进行开环聚合<sup>[54]</sup>。采用配位聚合引发剂在适当的温度下进行乳交酯的开环聚合,为活性聚合,得到窄分布的聚合物,温度升高使分子量分布变宽,主要是由分子间的酯交换而引起的<sup>[55]</sup>。

## 2.2 内酯类开环聚合

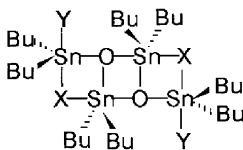
β丙内酯、ε己内酯能够进行正、负离子及络合型开环聚合,得到高分子量的聚合物,其均聚物具有良好的生物降解性<sup>[56,57]</sup>。其它环状内酯,如 β丁内酯(β-BL)<sup>[58~60]</sup>, γ-丁内酯(γ-BL)<sup>[61,62]</sup>, β、γ-及 δ戊内酯(β、γ、δ-VL)<sup>[63,64]</sup>等,经开环均聚及共聚合,能够得到多种结构的聚(羟基烷酯)。内酯的开环聚合反应可表示为:



这类聚酯同样具有很好的生物降解性。

Hori 等<sup>[65]</sup>以二锡氧烷(distanoxanes) **1** 为催化剂,研究了 β丁内酯的开环均聚及共聚合。该聚合经酰-氧键断裂而进行,聚合过程中,内酯分子内不对称中心的手性不会发生改变。以(R)-β丁内酯进行开环聚合,可得到立体规整性的 P(3HB),其结构与微生物发酵法所得到的完全相同。

表 4 列出了(R)-βBL 的均聚及与 ε己内酯、γ-丁内酯、δ戊内酯、β甲基-δ戊内酯、乳交酯等的共聚合情况。由表 4 可以看出,采用上述二锡氧烷为催化剂,(R)-βBL 的均聚及共聚合转化率



1

X 为 OEt, Y 为 Cl; X 为 OH, Y 为 Cl, NCS

高,能得到高分子量的均聚及共聚酯;即使对于难聚合的  $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\beta$ -甲基- $\delta$ -戊内酯等,也不例外,它们与(*R*)- $\beta$ -BL 共聚合,仍能获得高转化率及高分子量的共聚酯。

表 4 (*R*)- $\beta$ -丁内酯与其他内酯的聚合情况

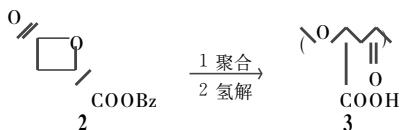
单体(进料比)	聚合物					
	组成	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$M_n \times 10^{-3}$	产率/%	$[\alpha]^{25}_D$
( <i>R</i> )- $\beta$ -BL	100	163	5.3	178	99	-1.6
( <i>R</i> )- $\beta$ -BL/ $\epsilon$ -CL						
90/10	89/11	119	-9.3	180	87	-1.4
80/20	80/20	97	-16.5	154	97	-1.9
( <i>R</i> )- $\beta$ -BL/ $\gamma$ -BL						
80/20	89/11	134	-3.6	64	95	-1.9
( <i>R</i> )- $\beta$ -BL/ $\delta$ -VL						
90/10	90/10	113	-4.3	191	96	-1.1
( <i>R</i> )- $\beta$ -BL/ $\beta$ -Me- $\delta$ -VL						
90/10	91/9	115	-2.8	176	93	-1.3
( <i>R</i> )- $\beta$ -BL/L-LA						
90/10	83/17	120	12.3	124	83	-32.6

内酯类配位开环聚合的催化剂有三异丙醇铝<sup>[66]</sup>、双金属氧联醇盐<sup>[67]</sup>、铝卟啉<sup>[68]</sup>、有机锡化合物<sup>[65,69]</sup>等。采用配位聚合引发剂在适当的温度下进行开环聚合,为活性聚合,可得到窄分布的聚酯;温度升高,分子量分布变宽,主要是分子内酯交换生成低分子量的环状物而引起的<sup>[18]</sup>。

### 2.3 带功能侧基环状内酯的开环聚合

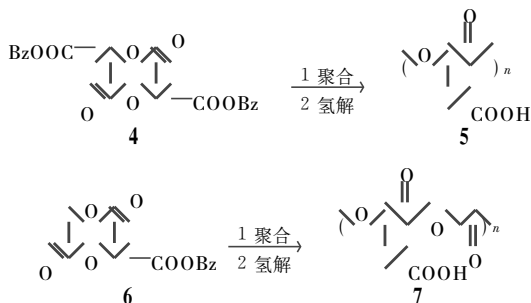
一些带功能侧基的环状内酯经开环聚合及后继反应,可合成带有功能侧基的生物降解性聚酯,这类聚酯可通过反应将药物以共价键形式引入侧基,形成药物携带体系<sup>[23,70~78]</sup>。带羧酸侧基的聚酯被称为自降解聚酯,羧酸侧基的参与,能够加速主链中酯键的水解,使它们的生物降解变得更易进行<sup>[79]</sup>。

一些带有羧酸侧基的聚酯已被合成出来。Vert 及 Lenz 等<sup>[70~73]</sup>由苹果酸内酯-苄基酯(benzyl malolactonate) **2** 先经开环聚合,再以氢化裂解除去苄基,得到聚( $\beta$ -苹果酸)P( $\beta$ -malic acid) **3**。

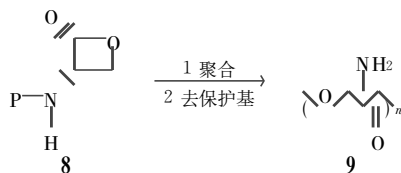


Ouchi 及 Fujino 等<sup>[74]</sup>以苹果酸二苄基酯(malide dibenzyl ester) **4** 经开环聚合,继而脱除

苄基, 合成了聚( $\alpha$ 苹果酸) P( $\alpha$ malic acid) **5**; Kimura<sup>[75]</sup>、冯新德<sup>[76]</sup>等由环状单体 **6** 聚合及后处理, 得到  $\alpha$ 苹果酸与羟基乙酸的交替共聚酯 P[( $\alpha$ -MLA-alt-GLA)]**7**。

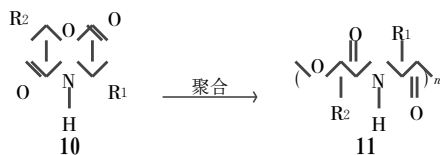


聚丝氨酸的异构体聚丝氨酸酯 **9** 也可采用类似的方法合成, 这类聚( $\alpha$ 氨基酸酯) 被称为假聚( $\alpha$ 氨基酸) [pseudopoly( $\alpha$ amino acid)]。Zhou<sup>[77]</sup>及 Fietier<sup>[78]</sup>等通过 *N*-保护基-*L*-丝氨酸- $\beta$ -内酯 **8** 开环聚合, 再除去保护基, 得到聚(*L*-丝氨酸酯) **9**。



P 为保护基。

采用开环聚合还可合成  $\alpha$ 羟基酸及  $\alpha$ 氨基酸的共聚物。Helder<sup>[80,81]</sup>等由吗啉-二酮 (morpholine-2, 5-dione) 衍生物 **10**, 经开环聚合得到  $\alpha$ 羟基酸及  $\alpha$ 氨基酸的交替共聚物 P (depsipeptide) **11**。



将 **10** 与 *D,L*-乳交酯<sup>[82]</sup>或  $\epsilon$ -己内酯<sup>[83]</sup>共聚, 也可到具有生物降解性的聚(酰胺-co-酯)。

### 3 参考文献

- 1 Scott G, Gilead D. Degrad Polym, London; Chapman & Hall, 1995, 43
- 2 Kumar G S, Kalpagam V, Nandi U S. J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys, 1982-83, C22(2) :225
- 3 Satyanarayana D, Chatterji P R. J Macromol Sci-Rev, Macromol Chem Phys, 1993, C33(3) :349
- 4 Allara D L, Hawkins W L. Adv Chem Ser 169(Stab-Degrad-Polym-) · Washington D C: Amer Chem Soc, 1978, 205
- 5 Tokiwa Y, Suzuki T. J Ferment Technol, 1974, 52 :393
- 6 Doi Y, Fukuda K. Biodegrad Plast Polym · Amsterdam: Elsevier Science B V, 1994, 150
- 7 Ajioka M, Suizu H, Higuchi C, et al. Polym Degrad Stab, 1998, 59 :137
- 8 Takahashi I, Kawamoto K, Masuda T, et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP, 09, 12, 691. 1997
- 9 Kadobayashi M, Takahara I. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP, 09, 40, 762. 1997
- 10 Kameoka T, Kashima T, Ajioka M, et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP, 09, 77, 856. 1997; 09, 77, 862. 1997
- 11 Miyazaki K, Yamaoka H, Kasai A. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP, 09, 110, 972. 1997
- 12 Miyazaki K, Yamaoka H, Kasai A. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP, 09, 227, 671. 1997
- 13 Takahashi I, Kawamoto K, Matsuda A, et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP, 08, 311, 181. 1996

- 14 Kawamoto K, Tsuchino M · Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP, 09, 241, 359. 1997
- 15 Korshak V V, Vloogradova S V · Doad · Akad · Nauk · SSSR, 1953, 1017
- 16 Kawamoto K, Chino M · Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP, 09, 71, 638. 1997
- 17 Witt U, Muller R J, Augusta J, et al · Macromol · Chem · Phys ·, 1994, 195, 793
- 18 Slomakowski S, Sosnowski S, Gadzinowski M · Polym Degrad Stab, 1998, 59, 153
- 19 朱树新 · 开环聚合 · 北京: 化学工业出版社, 1987, 164
- 20 Ito K, Hashizuka Y, Yamashita Y · Macromolecules, 1997, 10, 821
- 21 Ito K, Yamashita Y · Macromolecules, 1978, 11, 68
- 22 Penczek S, Duda A, Slomkowski S · Makromol Chem, Macromol Sym, 1992, 54/55, 31
- 23 Peter J A, Pieter J D, Jan F · Macromol · Chem, 1992, 193, 2713
- 24 Vert M · Angew Makromol Chem, 1989, 166/167, 155
- 25 Holland S J, Tighe B J, Gould P L · J Controlled Release, 1986, 4, 155
- 26 Fouty R A · Brit 1, 304, 489. 1973
- 27 Schwope A D, Wise D L, Howes J F · Life Sci, 1976, 17, 1877
- 28 Frazza E J, Schmitt E E · J Biomed Mater Res, 1971, 1, 43
- 29 Schmitt E E, Polstina R A · U S, 3, 297, 033. 1967
- 30 Schmitt E E, Epstein M, Polistina R A · U S, 3, 422, 871. 1969
- 31 Schneider A K · Fr, 1, 478, 694. 1967
- 32 Spinu M, Jackson C, Keating M Y, et al · J Macromol Sci · Pure Appl Chem, 1996, A 33( 10) : 1497
- 33 Carothers W H, Dorrough G L, Van Natta F J · J Am Chem Soc, 1932, 54, 761
- 34 Fukuzaki H, Aiba Y, Yoshida M, et al · Makromol Chem, 1989, 190, 2571
- 35 Kleine J, Kleine H H · Makromol Chem, 1959, 30, 23
- 36 Tsuruta T, Matsuura K, Inone S · Makromol Chem, 1964, 75, 211
- 37 Dittrich W, Schulz R C · Angew Makromol Chem, 1975, 15, 109
- 38 Wasserman D · US, 1, 375, 008. 1971; 3, 839, 297. 1975
- 39 Schmitt E E, Suen T J, Updegraff I H · US, 3, 784, 585. 1974
- 40 Chujo S, Kobayashi H, Tanabe M · JP, 70, 00, 347. 1970
- 41 Spinu M · US, 5, 202, 413. 1993
- 42 Spinu M · US, 5, 270, 400. 1993; 5, 346, 966. 1994
- 43 Spinu M · US, 5, 225, 521. 1993
- 44 Kricheldorf H R, Berl M, Scharnagl N · Macromolecules, 1988, 21, 286
- 45 Dubois P, Jacobs C, Jerome R, et al · Macromolecules, 1991, 24, 2266
- 46 Nijenhuis A J, Grijpma D W, Pennings A J · Macromolecules, 1992, 25, 6419
- 47 Dendix D · Polym Degrad Stab, 1998, 59, 129
- 48 McLain S J, Ford T M, Drysdale N E · Polym Prepr ( Am Chem Soc Div Polym Chem ), 1992, 33, 463
- 49 McLain S J, Ford T M, Drysdale N F, et al · Polym Prepr ( Am Chem Soc Div Polym Chem ), 1994, 35, 534
- 50 Stevels W M, Ankone M J K, Dijkstra P J, et al · Macromol Chem Phys, 1995, 196, 1153
- 51 Le Borbne A, Pluta C, Spassky N · Makromol Chem · Rapid Commun, 1995, 15, 955
- 52 Yamashita M, Takemoto Y, Ihara E, et al · Macromolecules, 1996, 29, 1798
- 53 Simic V, Spassky N, Hubert-Pfalzgraf L G · Macromolecules, 1997, 30, 7338
- 54 Simic V, Girardon V, Spassky N, et al · Polym Degrad Stab, 1998, 59, 227
- 55 Duda A, Biela T, Libiszowski J, et al · Polym Degrad Stab, 1998, 59, 215
- 56 Marans N S · US, 3, 111, 469. 1963
- 57 Clendinning R A, Cohen S, Potts J E · Great Plains Agr, Council Publ, 1974, 68, 244
- 58 Zhang Y, Gross R A, Lenz R W · Macromolecules, 1990, 23, 3206
- 59 Hori Y, Suzuki M, Yamaguchi A, et al · Macromolecules, 1993, 26, 5533

- 60 Doi Y, Fukuda K · Biograd Plast Polym · Amsterdam : Elsevier Science B V , 1994 , 549
- 61 Kazuyuki M , Akira N · Jpn · Kokai Tokko Koho , JP , 06 , 263 , 768 . 1994
- 62 Hori Y , Yamaguchi A , Hagiwara T · Polymer , 1995 , 36( 24 ) : 4703
- 63 Kobayashi T , Yamaguchi A , Hagiwara T , et al · Polymer , 1995 , 36( 24 ) : 4707
- 64 Jedlinski Z , Kurcok P , Lenz R W · J Macromol Sci, Pure Appl Chem , 1995 , A32( 4 ) : 797
- 65 Hori Y , Takahashi Y , Yamaguchi A , et al · Macromolecules , 1993 , 26 : 4388
- 66 Ouhadi T , Stevens C , Teyssie P · Makromol Chem Suppl , 1975 , 1 : 191
- 67 Ouhadi T , Hamitou A , Jerome R , et al · Macromolecules , 1976 , 9 : 927
- 68 Endo M , Aida T , Inoue S · Macromolecules , 1987 , 20 : 2982
- 69 Kricheldorf H R , Eggerstedt S · Macromolecules , 1997 , 30 : 5693
- 70 Lenz R W , Vert M · US , 4 , 265 , 247 . 1981
- 71 Braud C , Vert M · Polym Prepr ( Am Chem Soc , Div Polym Chem ) , 1985 , 24( 1 ) : 71
- 72 Guerin P , Vert M , Braud C , et al · Polym Bull ( Berlin ) , 1985 , 14 : 187
- 73 Arnold S C , Lenz R W · Makromol Chem , Makromol Symp , 1986 , 6 : 285
- 74 Ouchi T , Fujino A · Makromol Chem , 1989 , 190 : 1523
- 75 Kimura Y , Shirohani K , Yamane H , et al · Macromolecules , 1988 , 21 : 3338
- 76 Wang D , Feng X D · Macromolecules , 1997 , 30 : 5688
- 77 Zhou Q X , Kohn J · Macromolecules , 1990 , 23 : 3399
- 78 Fietier I , Le Borgne A , Spassky N · Polym Bull( Berlin ) , 1990 , 24 : 349
- 79 Huffman K R , Casey D J · J Polym Sci , Polym Chem Ed , 1985 , 23 : 1939
- 80 Helder J , Kohn F E , Sato S , et al · Makromol Chem · Rapid Commun , 1985 , 6 : 9
- 81 In í Veld P I A , Dijkstra P J , Van Lochem J H , et al · Makromol Chem , 1990 , 191 : 1813
- 82 Helder J , Lee S J , Kim S W , et al · Makromol Chem · Rapid Commun , 1986 , 7 : 193
- 83 Peter J A , Ye W P , Richard K , et al · Makromol Chem , 1992 , 193 : 1927

## Development in Biodegradable Polyesters Synthesized by Chemical Methods

Zhao Jingbo , Yang Wantai

(College of Materials Science and Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029)

**Summary** Development in biodegradable polyesters synthesized by chemical methods was reviewed in this paper . These methods include condensation polymerization of aliphatic diacids with aliphatic glycol , ring-opening polymerization of glycolide , lactide , lactones , and substituted lactones with carboxy or amino pendant groups .

**Key words** Biodegradable polyester , Condensation polymerization , Ring opening polymerization , Self-degradable polyester