

超临界二氧化碳中的高分子合成

吴 金, 刘昭铁^{*}

(陕西师范大学大分子科学陕西省重点实验室, 西安 710062)

摘要:近年来,超临界二氧化碳(sc-CO₂)在聚合反应中的应用受到了越来越多的关注。本文主要综述了以 sc-CO₂ 为反应介质的自由基聚合、阳离子聚合、过渡金属催化聚合、热致开环聚合、溶胶-凝胶聚合以及氧化耦合聚合的研究概况。一系列研究结果表明 sc-CO₂ 是非常有前途的反应溶剂,在 高分子合成领域将会有更加广阔的应用前景。

关键词:超临界二氧化碳; 高分子; 聚合; 合成

引言

在充满生机的 21 世纪,作为产业基础的化学工业发挥着举足轻重的作用。然而,所引起的环境问题也给人类带来了严重的灾难,特别是有机溶剂的使用对环境所造成的严重污染触目惊心。温室效应、臭氧层空洞等环境污染问题越来越引起人们的重视。随着人们环境意识的提高,“绿色技术”已成为当前化工技术与化学研究的热点和重要科技前沿,寻求一种无毒、无污染、易于回收、廉价的绿色环保型溶剂来取代常规的有机溶剂,是人们的关注所在。

1 超临界二氧化碳

近年来,超临界流体(SCF)特别是超临界二氧化碳(sc-CO₂),因其特殊的物理化学性质而备受青睐。sc-CO₂ 具有超临界流体的一切优点,并且无毒无污染、不易燃易爆、价格便宜、操作条件易于达到、便于回收^[1]。作为高分子合成反应介质它具有化学惰性^[2]、溶解能力可调节^[3]、对高聚物有很强的溶胀和扩散能力^[4]、良好的塑化作用^[1]、产物易纯化无残留^[5]、反应速度可控^[2, 6], 所以, sc-CO₂ 作为反应溶剂在聚合物合成、聚合物加工、有机合成、非均相/均相催化以及无机/金属有机调和化学等研究领域受到了高度的重视^[1]。

二氧化碳作为高分子合成反应介质已有悠久的历史。1992 年美国的 DeSimone 等^[7]首次报道了用超临界二氧化碳作溶剂、偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,进行 1,1-二氢全氟代辛基丙烯酸酯(FOA)的自由基均聚及其与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等单体的共聚反应,得到了分子量(M_n)高达 27 万的聚合物。该工作的成功,标志着高分子合成与制备领域中又一种绿色技术研究的开始。

2 超临界 CO₂ 介质中的高分子合成

2.1 超临界 CO₂ 介质中的聚合

超临界条件下的聚合类型主要有烯类单体的自由基聚合、阳离子聚合、过渡金属催化聚合和热致开环聚合等。其中自由基聚合是最主要的一种聚合类型。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20473051) 和陕西省自然科学基金资助项目(2004B12);

作者简介:吴金(1980—),女,硕士生,主要从事纳米材料制备的研究;

^{*} 通讯联系人,029-85303682, ztliu@snnu.edu.cn.

2.1.1 自由基聚合

2.1.1.1 均相溶液聚合 含氟聚合物是一种重要的材料,这类聚合物通常不溶于普通的有机溶剂,CFCs(氯氟烃)和CO₂都是含氟聚合物的良好溶剂,但由于使用CFCs会对臭氧层造成损害,而sc-CO₂对这种聚合物表现出化学惰性而没有任何环境问题^[8]。

1992年,DeSimone等^[7]以sc-CO₂为反应介质,AIBN为引发剂,在59.4℃、207 atm的条件下,完成了1,1-二氢全氟代辛基丙烯酸酯(FOA)的自由基均聚反应,以及FOA和苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯、乙烯等单体的共聚反应^[8]。以FOA与丙烯酸2-甲氨基乙酯共聚或与4-乙烯基吡啶共聚制备溶于CO₂的含氨基聚合物^[8]。随后,DeSimone等以相同的方法合成了一系列含氟聚合物^[5, 9]。

最近,Chen等^[10]以sc-CO₂为反应介质,通过均相自由基共聚的方法,将丙烯酸和1,1,1-三氢-全氟代十一烷丙烯酸酯共聚,合成了含有碳氟链的丙烯酸酯类聚合物。随后,又以相同的方法,将丙烯酸和丙烯酸-三甲基甲硅烷甲基丙酯(TMSPMA)混合于sc-CO₂中,合成了末端含有硅氧烷支链的丙烯酰聚合物,得到的产物为干燥的白色粉末,颗粒直径约为0.2 μm^[11]。此外,还研究了以AIBN为引发剂聚合所得丙烯酸聚合物的疏水缔合^[12]。

Sabine等^[13]将苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯溶于sc-CO₂中,在20℃、350 bar的条件下进行了均相自由基三元共聚,得到了分子量(M_w)约为3000 g/mol,分散系数为1.7的聚合物,通过正-十二烷硫醇或其它链转移催化剂来达到对分子量的控制。

Michel等^[14]研究了以双(全氟-2-*N*-丙氧基丙酰)过氧化物作引发剂的四氟乙烯(TFE)与2,2-双(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-间二氧杂环戊烯(PDD)的共聚反应,得到了产量为74%的共聚物。发现玻璃态转变温度随着反应物PDD浓度的增加而增加;引发剂浓度增加,分子量减小。

均相溶液聚合中单体、引发剂和聚合产物都溶于连续相。均相聚的优点是,产物分子量大、分布窄。但相对于其它的聚合方法转化率较低,产物不易纯化。

2.1.1.2 沉淀聚合 DeSimone等^[15]研究了丙烯酸在sc-CO₂介质中的沉淀聚合。反应以AIBN作引发剂,在125~345 bar的条件下,得到分子量(M_w)约为 1.5×10^5 g/mol的聚合物。用凝胶渗透色谱法(GPC)和电子扫描显微镜(SEM)进行了表征,证明了该体系中反应压力对产物分子量、分子量分布以及颗粒尺寸无影响,用乙硫醇作为链转移剂来控制产物的有效分子量。

Walter等^[16]以复合物为催化剂前驱,进行了铈催化苯乙炔的沉淀聚合,其在sc-CO₂中的聚合速率高于在己烷等常规溶剂中的聚合速率。随后也研究了像三甲基丙烯酸三羟甲基丙酯^[17]和双甲基丙烯酸乙二酯^[18]这种多功能单体的沉淀聚合。

沉淀聚合中单体和引发剂都可溶于sc-CO₂连续相,但合成的聚合物却不溶于sc-CO₂连续相,当反应完成后,聚合物可以直接分离出来,得到干燥的、纯净的粉末。但也有其缺点,例如沉淀聚合的转化率低、产物分子量小、粒径无规则、分子量分布宽等。

2.1.1.3 分散聚合 在通常情况下,某些单体可溶于sc-CO₂,但其聚合物却不易溶于sc-CO₂,因此需要使用溶于sc-CO₂,且与聚合物颗粒有较强相互作用的分散剂来防止发生沉淀。分散聚合属于非均相聚合,单体和引发剂溶于反应介质,而生成的聚合物不溶于反应介质,在分散剂存在的情况下形成乳胶粒子^[19]。

例如甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合,1994年,DeSimone等^[20]在Science上报道了采用P(FOA) {—CH₂CH[COOCH₂(CF₂)₆CF₃]—}作分散剂,该分散剂含有高含氟支链从而溶于sc-CO₂,主链与PMMA相似而与之有较强的相互作用防止沉淀发生。得到直径为2 μm的微球,用sc-CO₂抽提,发现有30% P(FOA)留在PMMA中,说明分散剂的作用机理是物理吸附和化学接枝^[8]。

Canelas等^[21]应用两亲性的苯乙烯和FOA嵌段共聚物为分散剂,在65℃的sc-CO₂中进行了苯乙烯的分散聚合反应,改变聚合条件,可制得一系列分子量(M_w)在 $1.9 \times 10^4 \sim 8.5 \times 10^4$ g/mol之间、分子量分布为3.0~5.3,粒径在0.16~0.4 μm之间,粒径分布为1.1~8.3的球形聚苯乙烯。随后又用聚苯乙烯-*b*-聚

二甲基硅氧烷作分散剂,在不同的压力下(143~439 bar)反应得到了不同浓度、不同分子量及不同粒径的聚苯乙烯聚合物。实验说明稳定剂的溶解平衡对反应过程和聚苯乙烯(PS)胶体有较大的影响,CO₂连续相的密度对反应过程也有影响,随着反应的进行,聚合物平均分子量慢慢减小,CO₂对聚合物粒子的塑化加快了单体向链增长端基的扩散^[22]。

丙烯腈(AN)的分散聚合^[23]、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(HEMA)的分散聚合^[24]、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的分散聚合^[25]等,都是以 PS 和 PFOA 的嵌段共聚物(PS-*b*-PFOA)为分散剂, AIBN 为引发剂,产物为球型粒子,单体浓度、反应压力、分散剂浓度对产物粒径都有影响。

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)在分散剂 PDMS 存在的条件下,经分散聚合生成聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)^[26],产物为交联微粒。单体浓度、分散剂浓度、反应压力等因素对产物性质有明显影响。

对于交联聚合物来说,sc-CO₂ 是非常好的溶剂,Cooper 等^[27]研究了二乙烯基苯的聚合,研究发现,在不加分散剂的条件下,可得到相对规则、非极性、粒径在 1~5 μm 范围内的二乙烯基苯聚合物,当加入分散剂时,可得到粒径更小(<0.5 μm)的聚合物粒子,说明粒子大小和粒径分布与分散剂的浓度密切相关。

在分散聚合中,分散剂避免了聚合物沉淀。单体浓度增加,产物粒径增大,粒径分布增加;分散剂浓度增加,产物粒径减小;反应压力增大,粒径增大,粒径分布减小,反应介质的溶解性增加。和其它聚合反应相比分散聚合生产工艺简单、散热容易、适合于各种单体,并且转化率高、产物 M_n 大、粒子直径小、粒径分布窄。

2.1.1.4 乳液聚合和悬浮聚合 在乳液聚合和悬浮聚合反应中,单体在连续相中的溶解性非常低^[1]。迄今,所研究的大多数单体在适度的温度和压力下都能溶于 CO₂,因此,有关该方面的工作不太多。

1994 年,Beckman 等报道了丙烯酰胺在 sc-CO₂ 中的乳液聚合^[28]。该反应以 AIBN 为引发剂,以 F-[CF(CF₃)-CF-O-]₁₄-CF(CF₃)-CO-NH₂ (浓度 1%wt) 为乳化剂,反应在 65 °C, 352 bar 的条件下进行。丙烯酰胺水溶液在 sc-CO₂ 中形成 W/O (反相微乳液) 乳化体系,转化率高达 99.8%,得到分子量 (M_w) 为 7.1×10^6 g/mol 的聚合物。该乳液聚合相当于许多局部“水溶液均相聚合”,因而产物分子量大,转化率高^[29]。实验发现该反应在无表面活性剂时容易分相并沉淀出聚合物;加入表面活性剂时,反应体系呈乳白色,与传统的乳液聚合相同,得到聚丙烯酰胺的分子量也与传统的乳液聚合相类似^[30]。

在乳液聚合和悬浮聚合反应中,表面活性剂将反应物和 sc-CO₂ 体系分成小的微区,从而合成粒子直径小的聚合物。乳液聚合和悬浮聚合的优点是 M_w 大、转化率高、粒子直径小。但对表面活性剂的性质要求较高,需要易溶于 sc-CO₂、能抑制聚合物沉淀的新型表面活性剂。

2.1.1.5 超临界 CO₂ 溶胀聚合 超临界 CO₂ 溶胀聚合方法的原理是^[31]:超临界二氧化碳介质中使某一基体聚合物溶胀,溶在二氧化碳中的单体和引发剂也随溶胀过程渗入该聚合物中,加热引发聚合后降压除去二氧化碳,即得到两种聚合物的共混物。通过该方法得到的共混物颗粒尺寸稍有增大,形状保持不变,通常生成泡沫型的结晶体聚合物。

Watkins 等^[32]研究了以苯乙烯为单体, AIBN 或三丁基苯甲酸为引发剂,苯乙烯和三氟氯乙烯在 sc-CO₂ 的中溶胀聚合,通过调节苯乙烯的浓度来控制聚苯乙烯的含量以及在共混物中的分布。反应得到分子量 (M_w) 为 1.0×10^5 g/mol 的共混物。

2.1.2 阳离子聚合 DeSimone 等^[33]研究了乙烯基异丁基醚在超临界二氧化碳中的阳离子聚合反应,结果表明,在 345 bar、40 °C 的二氧化碳中,以 EtAlCl₂ 作为引发剂的阳离子聚合反应,产率可达 87%,聚合物分子量 (M_w) 达 1.5×10^5 g/mol,但分子量分布较宽。

Kennedy 等^[34]研究了异丁基在 75~135 bar、32.5~36 °C 的超临界 CO₂ 中的阳离子聚合,反应以 CH₃Cl (3%) 作为极性共溶剂,2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TM PCL) 作引发剂, Lewis 酸 (例如 BCl₃, TiCl₄, SnCl₄) 为助引发剂。聚合产率为 30%~35%,多分散性系数(PDI) 为 1.5~3.1,所得聚合物的分子量 (M_w) 为 1×10^3 ~ 2.5×10^3 g/mol,由此可看出聚合产率和分子量相对较低。

Pemecker 等研究了 3-甲基-1-丁烯和 4-甲基-1-戊烯的异构化聚合^[8, 35],反应均在 140 bar、32.5 °C 的

CO₂ 介质中进行,水和 AlCl₃ 作为催化体系,以 CH₃Cl 或 CH₃CH₂Cl(10%)为共溶剂。3-甲基-1-丁烯的聚合,产率为 40%,分子量为(M_w)1000 g/mol,PDI 为 1.41;4-甲基-1-戊烯的聚合,产率为 70%,分子量(M_w)为 1700 g/mol,PDI 为 2.16。

非极性溶剂由于能阻止溶剂分离离子对的形成,能促进阳离子聚合的活性聚合特性。因此,以无极性的 sc-CO₂ 作为反应介质,进行阳离子聚合具有重要意义。相比而言,sc-CO₂ 介质中的阳离子聚合分子量(M_w)较低,分子量分布较宽,聚合产率较低。

2.1.3 过渡金属催化聚合 超临界 CO₂ 中的过渡金属催化聚合,是使用含过渡金属的螯合物为催化剂,加入极性共溶剂,进行单体的聚合。通常使用含钪、钼、钽、铈、铈、铈、铈、铈等过渡金属的催化剂。

Mistele 等以[Ru-(H₂O)₆(tos)₂](tos=对甲基苯磺酸)作催化剂,进行降冰片烯的开环复分解聚合^[8],反应在 65 °C、60~345 bar 范围内进行,聚合物在 sc-CO₂ 介质中不溶解,沉淀得到产率为 30%~76%、分子量(M_w) 在 10⁴~10⁵ g/mol 之间、PDI 为 2.0~3.6 的聚合物。发现反应压力对分子量影响不明显。催化剂[Ru-(H₂O)₆(tos)₂]不溶于 CO₂,但当加入甲醇作共溶剂时可溶,产物的 M_n 和 PDI 与不加甲醇时相同,产量却随着甲醇浓度的增加而增加,聚合速度比不加甲醇时快的多。钪和钼的碳烯催化剂也曾用于降冰片烯的聚合,甲苯作共溶剂,25~45 °C、100 bar 的反应条件,得到产量高达 94%、分子量(M_w) 在 10⁵~10⁶ g/mol 范围内的聚降冰片烯。

最近,Tjerk 等^[36]以基于钼的螯合物为催化剂,研究了 sc-CO₂ 中乙烯的调聚反应。应用二氯甲烷作为参考溶剂,发现在 sc-CO₂ 介质中所得的结果与在二氯甲烷介质中所得的结果相似。

环己烯氧化物在 sc-CO₂ 介质中经过催化剂[Zn(Et₂O)₂]的催化,聚合成聚碳酸酯,反应在 80 °C、55 bar 的条件下进行,丙烯氧化物、环己烯氧化物和 sc-CO₂ 的三聚作用使产物分子量提高,得到分子量(M_w) 为 3.8×10⁵ g/mol 的聚合物^[37]。

相对于其它聚合类型,过渡金属催化聚合的反应速度快、分子量大,但产率低、分子量分布宽。

2.1.4 热致开环聚合 开环聚合为从高的应变前驱到有机金属聚合物的合成技术提供了可能。通常,热致开环聚合要求反应物在溶剂中具有高的熔沸点,且不易从溶剂中挥发或分解。但如果用 sc-CO₂ 代替常规溶剂,就可以避免这些问题。

硅杂二茂铁在硅桥的作用下通过热致开环聚合形成聚二茂铁基硅烷^[8],反应压力控制在 207 bar、温度 130 °C,得到聚合物分子量(M_w)达 2.87×10⁵ g/mol,相同的实验通过其它合成方法却得不到这么高的分子量。

2.2 超临界二氧化碳中的梯度增长聚合

2.2.1 溶胶-凝胶聚合 对于非结晶体多孔渗水的硅石及其类似物来说,溶胶-凝胶聚合方法非常重要,但由于在溶胶-凝胶干燥过程中会有收缩和裂化产生,因此该方法在一定程度上受到了限制。通常的办法是,将反应条件设置为溶剂的临界点之上,然后干燥溶胶,以降低毛细管作用力的方法来避免聚合物的收缩和裂化。而一些溶剂的临界点不容易达到,过程耗时耗财^[1]。而 sc-CO₂ 的应用,有效地避免了这些不利因素。

2.2.2 氧化耦合聚合 聚吡咯因其良好的导电性和热稳定性,作为有机导电聚合物受到了广泛的应用。聚吡咯常规的合成方法是化学氧化聚合,溶剂一般为水、甲醇、乙酸乙酯、氰化甲烷、过氧化二乙基。以 sc-CO₂ 为溶剂的氧化耦合方法是:2-羧酸吡咯经氧化、去碳酸基反应得到吡咯,然后在催化剂条件下进行聚合。2-羧基吡咯和氧化剂的摩尔比值为 2.33:1,在 CO₂ 中,2-羧基吡咯和氧化剂 FeCl₃ 的溶解性有限,相比而言,2-羧基吡咯和氧化剂 Fe(OTf)₃(OTf=CF₃SO₃⁻)的溶解性较好。因此,以 Fe(OTf)₃ 为催化剂所得的聚合产率比以 FeCl₃ 为催化剂所得的聚合产率高^[3]。

2.2.3 固态聚合 聚碳酸盐因其良好的韧性和光学透明度,在商业上具有很广泛的应用。通常高分子量聚碳酸盐的合成方法有:在二氯甲烷和碱性水溶液体系中,光气和双酚之间的界面反应;或者双酚和二芳基碳酸盐之间的酯交换反应。但两种方法各有其缺点。而以 sc-CO₂ 为反应介质的固态聚合方法却表

现出很大的优点^[38, 39]。

Gross 等^[40]研究了以 sc-CO_2 为溶剂的双酚 A 碳酸盐的固态聚合。 LiOH 为引发剂, 利用干燥或通入惰性气体(氩气或氮气)来驱除产物中的酚, 以达到控制第一阶段所得产物的分子量的目的。经 sc-CO_2 结晶化作用得到聚碳酸盐聚合物, 失去了原有的透明度, 变成白色不透明物质。然后, 经结晶化所得的聚碳酸盐聚合物, 在通入惰性气体(如 N_2)的条件下进行固态聚合。实验发现: 结晶率与反应温度有关, 在温度适当时, 反应时间越长, 聚合率越高、聚合物分子量越大。

sc-CO_2 介质中的固态聚合所得的聚合物分子量大, 聚合产率高, 但这种方法工艺比较复杂, 不利于大规模工业生产。

3 结论与展望

综上所述, 超临界二氧化碳性质优越, 适合于多种类型的高分子聚合反应。用超临界二氧化碳取代常规的有机溶剂, 解决了一些工业上难以克服的困难, 减少了能耗, 保护了环境。但其不足之处是, 二氧化碳对大多数聚合物均为不良溶剂, 因此该方面的研究和实际应用受到了一定限制。随着工业技术的不断发展和研究工作的不断深入, 超临界二氧化碳作为反应溶剂在分子化学领域的应用将越来越广泛。在分子纳米材料和药物合成方面将会有重要的应用价值, 例如在 sc-CO_2 介质中合成载药分子纳米材料, 利用分子纳米微粒本身的特殊性质、结构及分子量分布来控制药物在体内的释放速率, 从而更好的应用于现代医疗事业。此外, 应用超临界流体抗溶剂法原理, 如许多高聚物可溶于有机溶剂, 但不溶于 sc-CO_2 , 而在高压下 CO_2 气体在许多有机溶剂中的溶解度很大, 使溶剂的体积膨胀。该膨胀液体与常压下的液体相比, 具有更高的扩散系数和更低的粘度。利用此原理, 液体反溶剂过程所用的两种溶剂互溶, 溶质溶于第一种溶剂而不溶于第二种溶剂(反溶剂), 当加入反溶剂时, 形成两相溶液。因此, 当 sc-CO_2 溶解反溶剂后, 使反溶剂溶解高聚物的能力降低, 在适当条件下可以使高聚物部分或全部沉淀析出。通过调节压力、温度、气体的溶解速度等来控制高聚物的粒径大小、晶型、分子量等。超临界流体抗溶剂法的特点是借助有机溶剂提高了固体晶体在反应过程中的溶解度, 从而可解决工业生产中遇到的生产能力问题。

参考文献:

- [1] Cooper A I. *J Mater Chem*, 2000, 10(2): 207~234.
- [2] Guan Z, Desimone J M, Combes J R, et al. *Macromolecules*, 1993, 26(11): 2663~2669.
- [3] Chaudhary A K, Beckman E J, Russell A J. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(13): 3728~3733.
- [4] Goel S K, Beckman E J. *Polymer*, 1993, 34(7): 1410~1417.
- [5] Guan Z, DeSimone J M, et al. *Polym Prepr*, 1992, 33: 329~330.
- [6] Zhao X, Watkins R, Barton S W. *J Appl Polym Sci*, 1995, 55: 773~778.
- [7] DeSimone J M, et al. *Science*, 1992, 257: 945~947.
- [8] Kendall J L, Canelas D A, Young J L, Desimone J M. *Chem Rev*, 1999, 99(2): 543~564.
- [9] Guan Z, DeSimone J M, et al. *Polym Prepr*, 1993, 34(1): 447~448.
- [10] Hu H Q, He T, Feng J C, Chen M C. *Polymer*, 2002, 43(23): 6357~6361.
- [11] Hu H Q, Chen M C, Cheng R S. *Polymer*, 2003, 44(2): 341~345.
- [12] Zhang B, Hu H Q, Chen M C, Liu W Q. *Colloid Polym Sci*, 2004, 282(11): 1228~1235.
- [13] Sabine B, Michael B, Michael J. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(25): 6338~6342.
- [14] Michel U, Resnick P, Kipp B, Desimone J M. *Macromolecules*, 2003, 36(19): 7107~7133.
- [15] Romack T J, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1995, 28(4): 912~915.
- [16] Hisa H, Chhristian S, Walter L. *Macromolecules*, 1999, 32(10): 3178~3182.
- [17] Cooper A I, Hems W P, Holmes A B. *Macromolecules*, 1999, 32(7): 2156~2166.
- [18] Elliott J R, Cheung H M. *ACS Symp Ser*, 1993, 514: 271~275.
- [19] Yates M Z, Li G, Shim J J, Maniar S, Johnston K P, Lim K T, Webber S. *Macromolecules*, 1999, 32(4): 1018~1026.
- [20] DeSimone J M, Maury F E, et al. *Science*, 1994, 265: 356~359.

[21] Canelas D A, Betts D E, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1996, 29(8): 2818~2821.

[22] Dorian A C, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1997, 30(19): 5673~5682.

[23] Shiho H, DeSimone J M. *Macromolecules*, 2000, 33(5): 1565~1569.

[24] Shiho H, DeSimone J M. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2000, 38: 3783~3790.

[25] Shiho H, DeSimone J M. *Macromolecules*, 2001, 34(5): 1198~1203.

[26] Wang W X, Griffiths R M T, Naylor A, Giles M R, Irvine D J, Howdel S M. *Polymer*, 2002, 43(25): 6653~6659.

[27] Cooper A I, Hems W P, Holmes A B. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 353~357.

[28] Adamsky F A, Beckman E J. *Macromolecules*, 1994, 27(1): 312~314.

[29] 胡红旗, 陈鸣才, 黄玉惠, 丛广民. *化学通报*, 1997, 12: 20~26.

[30] 徐志康, 朱凌燕, 封麟先. *化学进展*, 1998, 10(2): 202~206.

[31] 徐志康, 封麟先. *高分子通报*, 1998, 1: 65~72.

[32] Watkins J J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1995, 28(12): 4067~4074.

[33] Clark M R, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1995, 28(8): 3002~3004.

[34] Pernecker T, Kennedy J P. *Polym Bull*, 1994, 32: 537~543.

[35] Pernecker T, Deak G, Kennedy J P. *Polym prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem)*1995, 36: 243~244.

[36] De Vries T J, Kemmere M F, Keurentjes J T F. *Macromolecules*, 2004, 37(11): 4241~4246.

[37] Darensbourg D J. *Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Mater Sci Eng)*, 1996, 74 : 431~432.

[38] Gross S M, Roberts G W, Kiserow D J, DeSimone J M. *Macromolecules*, 2000, 33(1): 40~45.

[39] Shi C, DeSimone J M, Kiserow D J, Roberts G W. *Macromolecules*, 2001; 34(22):7744~7750.

[40] Gross S M, Flowers D, Roberts G, Kiserow D J, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1999, 32(9): 3167~3169.

Polymer Synthesis in Supercritical Carbon Dioxide

WU Jin, LIU Zhao-Tie

(*Key Laboratory of Macromolecular Science of Shanxi Province , Shanxi Normal University, Xi' an 710062, China*)

Abstract:In recent years, more and more attention has been paid to supercritical carbon dioxide. This paper mainly reviewed the preparation of polymers that has been carried out in supercritical carbon dioxide. A number of polymerization reactions, such as free-radical polymerization, cationic polymerization, transition metal-catalyzed polymerization, thermal ring-opening polymerization, sol-gel polymerization and oxidative coupling polymerization are described in details. It indicates that supercritical carbon dioxide will have a great impact on the field of polymer synthesis in future.

Key words:Supercritical carbon dioxide; Polymers; Polymerization; Synthesis

(上接第 69 页)

The Development of Biodegradable Drug Release Implants in Vivo

MA Chun-bao, KANG Chun-sheng, YUAN Xu-bo, CHANG Jin^{*}

(*Institute of Nanobiotechnology, School of Material Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract:The implants were prepared by biodegradable polymers and drugs with physical packing or chemical connection ways. The drug in the polymer can diffuse from the channel of polymer with constant speed. It can affect only in the local site rather than in systemic tissues. The development of polymer matrix, preparation method, release mechanism of drug for biodegradable implants were also reviewed.

Key words:Biodegradation; Sustained release; Implant