

开环可控聚合制备脂肪族聚酯的最新研究进展

方园园, 郑玉斌*

(大连理工大学化工学院高分子材料系 辽宁省高分子科学与工程重点实验室, 大连 116024)

摘要: 近年来, 作为生物降解高分子材料, 脂肪族聚酯由于良好的生物降解性及生物相容性受到人们的广泛关注。脂肪族聚酯在环境友好材料和生物医用材料领域都具有极大的应用价值, 目前, 部分聚酯材料已经商品化。与此同时, 脂肪族聚酯的合成方法尤其是活性开环聚合也成为学术界及工业领域的研究热点。采用开环聚合得到的聚合产物化学组成精确、分子量分布窄, 从而可以调控材料的降解速率、亲水性、玻璃化转变温度及结晶性。本文前两部分介绍了传统开环聚合制备脂肪族聚酯的方法以及发展情况。本文第三部分, 对于具有环境友好特性的催化剂以及反应媒介做了详细的介绍。最后, 综述了近几年新型环状单体的开发与应用。

关键词: 脂肪族聚酯; 可控聚合; 生物降解

高分子材料包括合成纤维、塑料、橡胶已广泛应用于交通、建筑、包装、医药等各个工程及技术领域, 随之而来的环境污染和资源短缺等问题越来越引起人们的关注, 生物降解性高分子材料已成为世界各国的研究热点^[1~3]。其中, 脂肪族聚酯^[4,5]以其优良生物降解性、生物可吸收性和生物相容性在生物降解材料方面占有重要的地位。缩合聚合法是合成脂肪族聚酯材料的重要方法之一。此种合成方法原料成本较低, 聚合产物纯净, 不需要介质分离, 但产物分子量低, 分子量分布较宽, 不利于材料的稳定性^[6,7]。为了使脂肪族聚酯的聚合反应及产物结构具有可控性, 开环聚合反应应运而生^[8~10]。开环聚合法具有活性聚合的特征, 可以精确控制聚合产物的化学组成, 从而提高材料性能的稳定性, 拓宽了脂肪族聚酯的应用领域。本文综述了脂肪族聚酯在可控聚合方面尤其是开环聚合领域的最新研究进展。

1 传统开环聚合

1.1 阴离子开环聚合

碱金属烷氧基硅烷能很好地引发丙交酯的阴离子开环聚合, 但反应条件比较苛刻, 易发生副反应^[11]。2002年 Hedrick 等^[12]首次发现具有亲核性的 *N*-杂环卡宾是环酯阴离子开环聚合的有效催化剂。随后, *N*-杂环卡宾作为非金属催化剂被广泛研究^[13~15]。Dove 等还发现, *N*-杂环卡宾还可以催化手性聚合反应, 得到具有旋光性的聚乳酸^[16]。由此, 在阴离子开环聚合领域衍生出很多有机催化剂用于催化环酯的开环聚合反应, 避免了金属有机催化剂在产物中的残留^[17]。最近, Coulembier 等^[18]开发了卤化物为催化剂, 催化丙交酯的开环聚合反应。利用三氯化碘为催化剂, 在醇的引发下, 开环聚合制备了聚乳酸, 产物的分子量分布在 1.1 到 1.4 之间。Adamus^[19]利用四丁基醋酸铵为催化剂, 采用阴离子开环聚合机理制备了带有取代基团的丙内酯, 产物的分子量分布在 1.1 左右。

1.2 阳离子开环聚合

Kricheldorf 等^[20]对阳离子质子酸型催化剂进行了广泛的研究, 指出三氟甲磺酸等强酸能用做交酯阳离子开环聚合的催化剂。近年来, 以 $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 为质子酸、醇类为共引发剂, 也成功实现了内酯的阳离子开环聚合, 反应具有活性聚合特征, 产物分子量分布小于 1.25^[21]。根据研究结果, 阳离子型催化剂

收稿: 2011-7-8; 修回: 2011-7-22;

作者简介: 方园园, 女, 博士生, 主要从事生物降解高分子材料的研究;

* 通讯联系人: 郑玉斌, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子材料的研究。E-mail: zybw1@163.com.

显示出了很高的活性,尤其是对聚戊内酯的开环聚合反应,产物的分子量最高可达 50000^[22, 23]。

1.3 开环聚合的应用研究

聚己内酯、聚乳酸等脂肪族聚酯多为疏水性材料,为了提高其生物相容性,可以通过连接聚乙二醇等亲水片段进行改性,制备具有自组装性能的嵌段共聚物。Wang 等^[24]合成了聚磷酸酯与聚己内酯的三嵌段共聚物(PEEP-PCL-PEEP),由于开环聚合的可控性,各链段的聚合度可以进行调节,从而可以在水环境中自组装成不同尺寸的微球结构,在药物载体材料领域具有潜在的应用价值。利用富马酸为引发剂,催化丙交酯和环氧乙烷的开环聚合反应,得到了 PLA-PEG 的嵌段共聚物。由于富马酸中含有不饱和双键,可以进行光交联反应,制备水凝胶。这种水凝胶的降解速率可以通过两种单体的链长度进行调节,以适应组织工程材料的性能要求^[25, 26]。Zhou 等^[27]制备了带有乙烯基取代基的丁内酯,使其与己内酯开环共聚,得到 PDI 约为 1.5 的嵌段共聚物。由于双键的存在,可以进一步交联,得到具有记忆功能的生物材料,通过改变不饱和基团的比例,可以调节材料的力学性能及玻璃化转变温度。

通过分子设计,可以利用开环聚合技术制备分子结构及聚合度都具有可调节性的星型、树状或梳状聚合物,这在生物材料尤其是药物载体材料中具有重要的意义。Fumio 等^[28]以三羟甲基丙烷和季戊四醇作为引发剂、以辛酸亚锡为催化剂合成了三臂和四臂星型聚己内酯。Sobczak^[29]利用这种方法还合成了六臂的聚己内酯和聚乳酸星型聚合物,并将其应用于环丙沙星的缓释材料。Hafren 等^[30]利用纤维素表面的羟基与有机酸组成催化/引发体系,用于 ϵ -CL 开环聚合,合成了纤维素-PCL 接枝共聚物。Wittmar 等^[31]利用聚乙烯醇主链上的羟基引发乙交酯和丙交酯的开环聚合反应,得到了梳型的可生物降解聚合物,并用于蛋白质及 DNA 的药物传输材料。

开环聚合的产物的端基可以通过引发剂的分子设计而引入功能性基团。Zhang 等^[32~34]以具有荧光和磷光特性的含硼化合物在辛酸亚锡的催化下引发了己内酯及丙交酯的开环聚合反应,制备了一种新型的发光生物材料。通过调整蓝色荧光和黄色磷光的相对强度,这种材料可以生产出一种较准的彩色光源,能够清楚地了解到氧气水平的微小变化^[35]。这种新型发光生物材料将对肿瘤成像技术产生重大意义^[36]。

Hoskins 等^[37]利用带有叠氮基团的羟基化合物引发了己内酯的开环聚合反应,并用乙炔基团封端,得到了两端基为不同功能基团的线型聚己内酯,再通过 Click 偶联反应,制备了高产率的环状聚己内酯,通过投料比的改变可以精确控制环状聚合物的分子量。Misaka 等^[38]利用同样的方法合成了环状的聚戊内酯,分子量为 4900,分子量分布为 1.11。

2 配位聚合

上个世纪 80 年代,日本东京大学的井上祥平和相田卓三等开发了金属-卟啉络合体系^[39, 40],催化活性开环聚合,生成聚合物的分子数与络合物的分子数相符,改变单体与络合物的用量比可以完全控制聚合物的聚合度,而且产物分子量分布较窄^[41]。由此,配位开环聚合逐步发展起来,尤其是低毒、高效、高选择性的催化体系成为学术界研究的热点。

2.1 Al 配合物催化体系

Lin 课题组^[42~45]合成了多种以两个铝原子为中心的铝复合体系。这种催化体系具有更高的活性,可以有效催化己内酯、戊内酯的开环聚合反应,得到的产物聚合度可以通过投料比精确控制,产物的分子量分布在 1.2 以下,研究表明此反应具有“不死”聚合的活性特征。这种铝金属配合物还可以催化丙交酯的手性开环聚合反应,得到具有旋光性的聚乳酸产物。另外,此课题组还合成了两个硫原子与两个中心铝原子配位的复合体系^[45],也具有高的化学活性,由于硫酯端基的引入,还为脂肪族聚酯的进一步分子设计提供了依据。

2.2 稀土金属配合物催化体系

近年来,稀土金属有机催化体系由于其活性高而被应用于内酯及交酯的开环聚合中^[9]。这些体系具有活性聚合的特征。催化剂种类较多,聚合条件温和,所得产物结构可控、分子量稳定、分子量分布

窄^[47]。由于稀土金属的离子半径较大而价态相对较低,所以稀土金属元素容易形成高配位数的配体。Yamashita 等^[48]利用有机镧系化合物成功引发了 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、 β -丙内酯的开环聚合,产物的聚合度接近于单体与引发剂的摩尔比,具备活性聚合的特征,分子量分布小于 1.2。然而,高配位数的稀土金属有机化合物在溶剂中的构型不稳定,所以不适于均相催化^[47]。因此,与金属原子低配位的复合体系正在逐步发展起来。 $\text{Sm}(\text{III})$ 配位催化体系具有高的反应活性,无需加入助催化剂,在室温条件下即可引发开环聚合反应^[49]。

2.3 无毒金属配合物催化体系

金属配合物催化体系在开环聚合反应结束后,会有少数金属盐残留于脂肪族聚酯产物中,利用生物可吸收金属离子制备催化体系可以解决这一问题。Kricheldorf 等^[50,51]研究了大量具有生物吸收性的金属盐催化剂,其中乳酸锌催化丙交酯开环聚合的活性最高,得到的产物分子量分布较窄。氯化锌可以催化己内酯的开环聚合反应,反应机理符合配位-插入机理^[52]。烷氧基铁可以引发丙交酯和己内酯的开环聚合,此反应具有良好的可控性,产物的聚合度与单体、引发剂的摩尔比一致^[53]。烷氧基钙在室温条件下就可以催化环酯的开环聚合反应,反应速率高于烷氧基铝和烷氧基锡,聚合产物的分子量与理论值一致,分子量分布小于 1.3^[54]。

3 其它可控聚合反应

由于脂肪族聚酯良好的生物相容性和生物降解性,广泛应用于生物材料,因此,开发无毒或毒性较小的催化剂具有重要的研究意义,近年来利用生物酶催化开环聚合反应逐步发展起来^[55]。*Candida antarctica* 脂肪酶是最早被发现用来催化己内酯开环聚合的催化剂^[56],实验结果表明,此种脂肪酶具有较高的催化活性,在反应过程中不存在其它的副反应或者分子内反应。酶催化开环聚合反应也具有活性聚合的特征,反应机理如图 1 所示,可以看出产物的分子量是通过环状单体与引发剂的比例进行调节的,分子结构具有可控性^[9]。*Pseudomonas cepacia* 脂肪酶对内酯开环聚合反应的催化活性最高,在 80~130 °C 下反应数日,可以得到分子量为 270000、分子量分布在 1.1~1.3 之间的聚合物。然而,酶催化乳酸的开环聚合反应的反应程度一般较低,在 16% 以下^[57]。

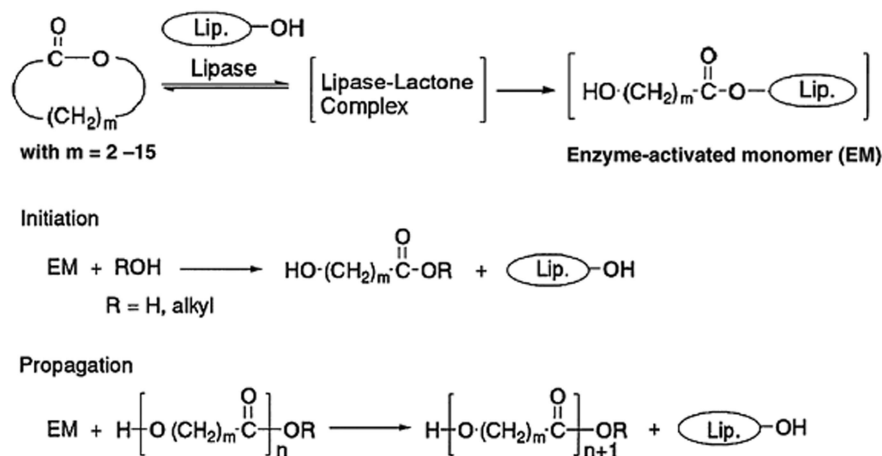


图 1 酶催化开环聚合的机理

Figure 1 Ring-opening polymerization catalyzed by enzyme^[9]

近年来,面对日益严重的环境污染问题,学术界和工业界越来越重视避免有机溶剂的使用与排放。离子液体以其零蒸汽压、低燃性、低毒性等优势引起了人们的关注,被誉为绿色溶剂^[58]。国内在这一合成领域做了大量的工作^[59~61],在咪唑型离子液体中成功实现开环聚合,制备了分子量精确的聚己内酯,产物分子量分布小于 1.3。Oshimura 等^[62]以聚苯乙烯负载的 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 为催化剂,在离子液体中开环聚合得到了高分子量的聚己内酯,产物分子量分布约为 1.5。

超临界流体也可以替代传统有机溶剂作为反应的媒介,其中超临界二氧化碳以其低毒性、低成本、易回收等优势成为最佳的选择。烷氧基锡(IV)是在超临界二氧化碳中催化己内酯开环聚合最有效的引发剂^[63,64],聚合反应遵循配位-插入机理,与之在有机溶剂中的反应历程类似,并且产物的分子量符合单体与引发剂的投料比。在超临界介质中利用酶催化己内酯的开环反应也有报道^[69],结果表明产物聚己内酯的分子量可达到50000,但分子量分布在2左右。通过反应动力学研究,反应过程中的酯交换反应加宽了产物的分子量分布,影响了产物分子量的可控性^[67]。

开环聚合反应中所需的环状单体成本较高,某些催化剂对空气中氧气及水较为敏感,从而限制了开环聚合在脂肪族聚酯合成领域中的应用,由此,一些新型的可控聚合反应工艺逐渐发展起来。近年来,Yokozawa等^[68,69]针对固-液两相的相转移催化聚合,实现了呈链增长的缩合聚合反应。其特点是反应单体被储存于固相中,分子间彼此不能反应,通过相转移催化剂与阳离子络合,形成大阳离子复合体,使配对阴离子进入有机相(聚合相)与引发剂反应,从而实现链增长缩合聚合反应。产物分子量随着 $[\text{Monomer}]_0/[\text{Initiator}]_0$ 比率的增大而增加且分子量分布 $(M_w/M_n) < 1.3$ 。Fang等^[70]利用这种链增长缩合聚合法制备了结构准确、分子量可控、分子量分布窄的聚乳酸及聚乙醇酸,反应历程如图2所示。此种聚合方法操作简单,条件温和,原料成本远低于开环聚合所需的环状单体,为脂肪族聚酯的合成开辟了新的方法。研究表明,聚合反应属于一级动力学机理,过程中不存在其它副反应,具有活性聚合的特征,产物的聚合度与投料比基本一致。另外,可通过引发剂和封端剂的分子设计引入活性基团,使聚合物可以进一步功能化或交联成网状结构的大分子。

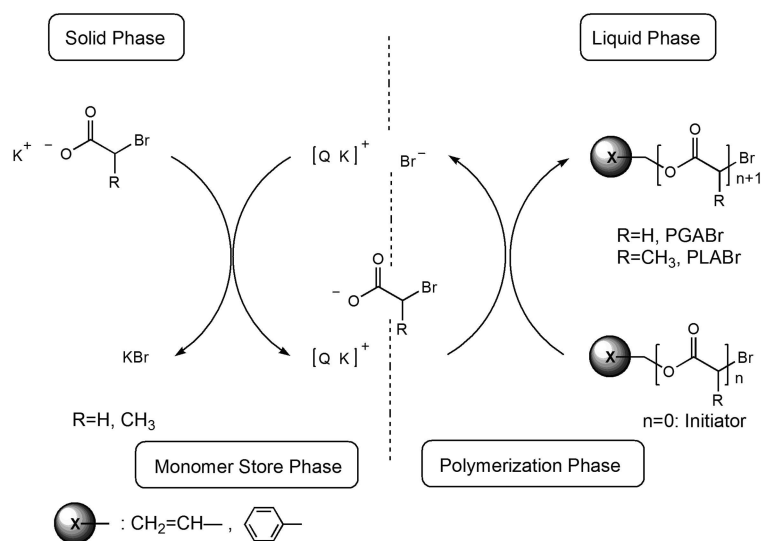


图2 链增长缩合聚合的反应机理

Figure 2 Proposed mechanism for the chain-growth polycondensation^[70]

4 环状单体及环状聚合物的开发

随着开环聚合反应的蓬勃发展,新型环状单体及环状预聚物的开发成为研究的热门课题,其优势在于不但可以降低原料的成本,还可以引入具有进一步功能化的基团。对于环状单体及预聚物的开发主要集中在两个方面:一是合成新型的环状分子,二是合成具有取代基团的己内酯衍生物。

Hiki等^[71]开发了一种新型的环状二酯,成为聚-β-羟丁酸(PHB)基高分子材料的合成原料。为了降低环状单体的成本,开发更多可用于开环聚合的原料,Ruddick等^[72]利用解聚反应制备了环状的聚十二酸酯。通过柱层析的方式成功分离出环状二聚体,可利用烷基锡配合物催化环状二聚体开环聚合,得到分子量分布约为2的聚合产物。酶在有机溶剂体系中还可以催化加聚反应,得到大量环状低聚物,这为进一步开环聚合提供了低成本、多样性的原料^[73]。Sugihara等^[74]利用丁二酸二甲酯和1,4-丁二醇为原

料、*Candida antarctica* 脂肪酶为催化剂合成了环状的聚丁二酸丁二醇酯低聚物, 并成功分离出环状的二聚体, 可用于进一步开环聚合反应, 得到高分子量的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)。

带有取代基团的己内酯通常是以环己酮的衍生物为原料, 通过间氯过氧苯甲酸等氧化剂氧化, 发生扩环反应, 从而得到目标产物。Jerome 等^[75] 成功合成了溴取代的己内酯, 为己内酯的进一步功能化提供了可能。这种溴取代的己内酯可通过溴化氢的消除反应, 制备含有双键的己内酯, 聚合之后可以进一步氧化得到主链含有环氧基团的脂肪族聚酯材料^[76, 77]。近年来, 随着原子转移聚合反应(ATRP)及 Click 化学的蓬勃发展, 制备含有叔丁基溴^[78~81] 及乙炔^[82~84] 等取代基团的己内酯成为研究热点。聚合后的聚己内酯基大分子可以进一步反应, 制备结构可控的嵌段或接枝共聚物。由于聚己内酯为疏水材料, 通过单体的活性基团可以连接具有亲水性的聚乙二醇, 得到两亲性的生物材料, 具有自组装性能, 在药物缓释材料领域具有相应的研究价值^[85~87]。

5 结束语

随着高分子材料引起的环境污染和资源短缺等问题日趋严重, 生物降解性高分子材料已逐渐成为学术界和工业领域的研究热点。脂肪族聚酯作为传统的可生物降解高分子材料备受关注。脂肪族聚酯以其优良的生物降解性、生物可吸收性和生物相容性在高经济附加值的医用及医药方面也占有重要的地位。因此, 脂肪族聚酯的合成研究尤其是活性可控聚合技术的开发引起了人们的广泛关注。目前, 活性开环聚合技术趋于多元化的发展, 主要体现在新单体、新引发剂以及新反应介质的开发与应用。环状单体的分子设计为发现与寻找结构新颖和具有一定分子多样性的全新材料提供了新机会。为了满足生物医用材料的需求, 无毒催化体系的研究以及可替代有机溶剂的反应媒介的开发成为学术界一项新的挑战。

参考文献:

- [1] Grossand R A, Kalra B. *Science*, 2002, 297(5582): 803~807.
- [2] Coates G W, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 7987~7989.
- [3] Gandini A. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 9491~9504.
- [4] Langer R. *Science*, 2001, 293(5527): 58~59.
- [5] Shoi chet M S. *Macromolecules*, 2010, 43(2): 581~591.
- [6] Sung I M, Chan W L, Masatoshi M, Kimura Y. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2000, 38(9): 1673~1679.
- [7] Moon S I, Lee C W, Taniguchi I, Miyamoto M, Kimura Y. *Polymer*, 2001, 42(11): 5059~5062.
- [8] Albertsson A C, Varma I K. *Adv Polym Sci*, 2002, 157(1): 1~40.
- [9] Jerome C, Lecomte P. *Adv Drug Deliver Rev*, 2008, 60(9): 1056~1076.
- [10] Penczek S, Cypriak M, Duda A, Kubisa P, Slomkowski S. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(2): 247~282.
- [11] Kricheldorf H. *Macromol Rapid Commun*, 1990, 191(5): 1057~1066.
- [12] Connor E F, Nyce G W, Myers M, Mock A, Hedrick J L. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(6): 914~915.
- [13] Nyce G W, Glauser T, Connor E F, Mock A, Waymouth R M, Hedrick J L. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(6): 3046~3056.
- [14] Dove A P, Pratt R C, Lohmeijer B G G, Culkin D A, Hagberg E C, Nyce G W, Waymouth R M, Hedrick J L. *Polymer*, 2006, 47(11): 4018~4025.
- [15] Coulembier O, Lohmeijer B G G, Dove A P, Pratt R C, Mespouille L, Culkin D A, Benight S, Dubois P, Waymouth R M, Hedrick J L. *Macromolecules*, 2006, 39(17): 5617~5628.
- [16] Dove A P, Li H, Pratt R C, Lohmeijer B G G, Culkin D A, Waymouth R M, Hedrick J L. *Chem Commun*, 2006, (27): 2881~2883.
- [17] Kiesewetter M K, Shin E J, Hedrick J L, Waymouth R M. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2093~2107.
- [18] Coulembier O, Meyer F, Dubois P. *Polym Chem*, 2010, 1(4): 434~437.
- [19] Adamus G. *Macromolecules*, 2009, 42(13): 4547~4557.
- [20] Kricheldorf H, Dunsing R. *Macromol Rapid Commun*, 1986, 187(7): 1611~1625.
- [21] Shibasaki Y, Sanada H, Hokoi M, Sanda F, Endo T. *Macromolecules*, 2000, 33(12): 4316~4320.
- [22] Lou X, Detrembleur C, Jerome R. *Macromolecules*, 2002, 35(4): 1190~1195.

- [23] Kakuchi R, Tsuji Y, Chiba K, Fuchise K, Sakai R, Satoh T, Kakuchi T. *Macromolecules*, 2010, 43(17): 7090~7094.
- [24] Wang Y C, Tang L Y, Sun T M, Li C H, Xiong M H, Wang J. *Biomacromolecules*, 2008, 9(1): 388~395.
- [25] He X Z, Jabbari E. *Biomacromolecules*, 2007, 8(3): 780~792.
- [26] Sarvestani A S, Xu W J, He X Z, Jabbari E. *Polymer*, 2007, 48(24): 7113~7120.
- [27] Zhou J W, Schmidt A M, Ritter H. *Macromolecules*, 2010, 43(2): 939~942.
- [28] Sanda F, Sanada H, Shibasaki Y. *Macromolecules*, 2002, 35(3): 680~683.
- [29] Sobczak M. *Eur J Med Chem*, 2010, 45(9): 3844~3849.
- [30] Hafren J, Cordova A. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26(2): 82~86.
- [31] Wittmar M, Unger F, Kissel T. *Macromolecules*, 2006, 39(4): 1417~1424.
- [32] Zhang G Q, Chen J B, Payne S J, Kooi S E, Demas J N, Fraser C L. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(29): 8942~8943.
- [33] Zhang G Q, Clair T L S, Fraser C L. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 3162~3169.
- [34] Zhang G Q, Evans R E, Campbell K A, Fraser C L. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 8627~8633.
- [35] Zhang G Q, Palmer G M, Dewhirst M W, Fraser C L. *Nat Mater*, 2009, 8(9): 747~751.
- [36] Fraser C L, Zhang G Q. *Mater Today*, 2009, 12(10): 48~50.
- [37] Hoskins J N, Grayson S M. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6406~6413.
- [38] Misaka H, Kakuchi R, Zhang C H, Sakai R, Satoh T, Kakuchi T. *Macromolecules*, 2009, 42(14): 5091~5096.
- [39] Yasuda T, Aida T, Inoue S. *Macromolecules*, 1983, 16(11): 1792~1796.
- [40] Yasuda T, Aida T, Inoue S. *Macromolecules*, 1984, 17(11): 2217~2222.
- [41] Aida T, Inoue S. *Acc Chem Res*, 1996, 29(1): 39~48.
- [42] Hsueh M L, Huang B H, Lin C C. *Macromolecules*, 2002, 35(15): 5763~5768.
- [43] Liu Y C, Ko B T, Lin C C. *Macromolecules*, 2001, 34(18): 6196~6201.
- [44] Chen H L, Ko B T, Huang B H, Lin C C. *Organometallics*, 2001, 20(24): 5076~5083.
- [45] Ko B T, Lin C C. *Macromolecules*, 1999, 32(25): 8296~8300.
- [46] Huang C H, Wang F C, Ko B T, Yu T L, Lin C C. *Macromolecules*, 2001, 34(3): 356~361.
- [47] Dehnicke K, Greiner A. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(12): 1340~1354.
- [48] Yamashita M, Takemoto Y, Ihara E, Yasuda H. *Macromolecules*, 1996, 29(5): 1798~1806.
- [49] Agarwal S, Mast C, Dehnicke K, Greiner A. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21(5): 195~212.
- [50] Kricheldorf H R, Kreiser—Sanders I, Damrau D O. *Macromol Symp*, 2000, 159(1): 247~257.
- [51] Kricheldorf H R, Kreiser—Sanders I, Damrau D O. *Macromol Symp*, 1999, 144(1): 269~276.
- [52] Abraham G, Gallardo A, Lozano A, Roman J S. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2000, 38(8): 1355~1365.
- [53] O'Keefe B J, Breyfogle L E, Hillmyer M A, Tolman W B. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(16): 4384~4393.
- [54] Zhong Z, Dijkstra P J, Birg C, Westerhausen M, Feijen J. *Macromolecules*, 2001, 34(12): 3863~3868.
- [55] Varma I K, Albertsson A C, Rajkhowa R, Srivastava R K. *Prog Polym Sci*, 2005, 30(10): 949~981.
- [56] Mei Y, Kumar A, Gross R. *Macromolecules*, 2003, 36(15): 5530~5536.
- [57] Loeker F C, Duxbury C J, Kumar R. *Macromolecules*, 2004, 37(7): 2450~2453.
- [58] Kubisa P. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(1): 3~12.
- [59] Fu C J, Liu Z P. *Polymer*, 2008, 49(2): 461~466.
- [60] 熊玉兵, 樊玲, 沈之荃. *催化学报*, 2006, (27): 75~78.
- [61] 朱宁, 凌君, 肖琨, 沈之荃. *高分子学报*, 2009, (8): 838~840.
- [62] Oshimura M, Takasu A, Nagata K. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 3086~3091.
- [63] Stassin F, Halleux O, Jerome R. *Macromolecules*, 2001, 34(4): 775~781.
- [64] Stassin F, Jerome R. *Chem Commun*, 2003, (2): 232~233.
- [65] Takamoto T, Uyama H, Kobayashi S. *Macromol Biosci*, 2001, 1(5): 215~218.
- [66] Matsumura S, Ebata H, Kondo R, Toshima K. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(16): 1325~1329.
- [67] Thurecht K, Heise A, Geus M, Villarroja S, Zhou J, Wyatt M, Howdle S. *Macromolecules*, 2006, 39(23): 7967~7972.
- [68] Yokozawa T, Suzuki H. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(49): 11573~11574.
- [69] Yokozawa T, Maeda D, Hiyama N, Hiraoka S. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(11): 2181~2186.
- [70] Fang Y Y, Zheng N, Li F Q, Zheng Y B, Hu F Y. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(5): 1029~1038.
- [71] Hiki S, Taniguchi I, Miyamoto M, Kimura Y. *Macromolecules*, 2002, 35(7): 2423~2425.
- [72] Ruddick C L, Hodge P, Zhuo Y, Beddoes R L, Helliwell M. *J Mater Chem*, 1999, 9(10): 2399~2405.
- [73] Rajiv K, Srivastava, Albertsson A C. *Macromolecules*, 2006, 39(1): 46~54.
- [74] Sugihara S, Toshima K, Matsumura S. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(3): 203~207.

- [75] Detrembleur C, Mazza M, Halleux O, Lecomte P, Mecerreyes D, Hedrick J L, Jerome R. *Macromolecules*, 2000, 33(1): 14~18.
- [76] Lou X, Detrembleur C, Lecomte Ph, Jerome R. *Macromolecules*, 2001, 34(17): 5806~5811.
- [77] He F, Wang Y P, Liu G, Jia H L, Feng J, Zhuo R X. *Polymer*, 2008, 49(5): 1185~1190.
- [78] Dayananda K, Pi B S, Kim B S, Park T G, Lee D S. *Polymer*, 2007, 48(3): 758~762.
- [79] Detrembleur C, Mazza M, Lou X, Halleux O, Lecomte Ph, Mecerreyes D, Hedrick J L, Jerome R. *Macromolecules*, 2000, 33(21): 7751~7760.
- [80] Riva R, Lenoir S, Jerome R, Lecomte P. *Polymer*, 2005, 46(19): 8511~8518.
- [81] Riva R, Rieger J, Jerome R, Lecomte P. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2006, 44(20): 6015~6024.
- [82] Jazkewitsch O, Mondrzyk A, Staffel R, Ritter H. *Macromolecules*, 2011, 44(6): 1365~1371.
- [83] Parrish B, Breitenkamp R, Emrick T. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(20): 7404~7410.
- [84] Riva R, Schmeits S, Jerome C, Jerome R, Lecomte P. *Macromolecules*, 2007, 40(4): 796~803.
- [85] Taniguchi I, Mayes A M, Chan E W L, Griffith L G. *Macromolecules*, 2005, 38(2): 216~219.
- [86] Rieger J, Butsele K V, Lecomte Ph, Detrembleur C, Jerome R, Jerome C. *Chem Commun*, 2005, (2): 274~276.
- [87] Rieger J, Bernaerts K V, Du Prez F E, Jerome R, Jerome C. *Macromolecules*, 2004, 37(26): 9738~9745.

Recent Progress in Controlled Ring-Opening Polymerization of Aliphatic Polyesters

FANG Yuan-yuan, ZHENG Yu-bin *

(*Liaoning Province Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract: In the past few decades, biodegradable polymers, especially aliphatic polyesters have been drawn much attention due to their potential applications in both biomedical materials and eco-materials. Some of aliphatic polyesters have been commercially available because of their excellent biocompatibility and biodegradability. As far as aliphatic polyesters are concerned, it is significant to develop the living polymerization methods to yield polyesters with defined chemical structure and exact molecular weight, for controlling their biodegradation rate, hydrophilicity, glass transition temperature and crystallinity. The first two sections of this review aim at reporting on the evolution of the initiators/catalytic systems, including traditional anionic and cationic ring-opening polymerization of lactones and lactides. In addition, the greener ways of controlled polymerization are addressed in detail, such as the use of enzyme as catalysts, ion liquid and supercritical CO₂ as polymerization medium. In the last section, several strategies are discussed to obtain functional (co) polyesters of various architectures by preparing novel cyclic monomers.

Key words: Aliphatic polyesters; Controlled polymerization; Biodegradation