

综 述

酯交换法制备可生物降解脂肪族聚碳酸酯及其应用的研究进展

朱文祥, 李春成^{*}, 张 栋, 肖耀南, 管国虎

(中国科学院化学研究所工程塑料实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190)

摘要: 脂肪族聚碳酸酯(APC) 作为一类重要的可生物降解高分子材料, 具有良好的生物降解性、生物相容性和物理机械性能, 受到人们的广泛关注。APC 的制备方法主要有光气法、开环聚合、二氧化碳/环氧化物共聚法和酯交换法。近年来, 有关开环聚合和二氧化碳/环氧化物共聚法制备 APC 的研究越来越多, 而酯交换法制备 APC 的研究相对较少。本文综述 APC 的合成方法, 并着重介绍酯交换法制备 APC 的研究进展。

关键词: 脂肪族聚碳酸酯; 生物降解; 合成方法; 酯交换法

引言

聚碳酸酯是指主链结构中含有碳酸酯键的一类聚合物, 其结构通式如图 1 所示:

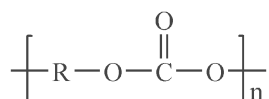


图 1 聚碳酸酯的结构通式

Figure 1 Chemical structure of polycarbonate

根据主链结构中 R 的不同, 可以将聚碳酸酯分为芳香族聚碳酸酯和脂肪族聚碳酸酯。芳香族聚碳酸酯, 尤其是双酚 A 型聚碳酸酯, 具有很高的透明度、较高的玻璃化转变温度以及优异的力学性能等优点, 使其广泛应用于汽车制造、航天航空、包装、医疗保健、建筑建材等领域^[1]。

与芳香族聚碳酸酯相比, APC 分子链比较柔顺, 导致了较低的玻璃化转变温度、热稳定性和力学性能差等缺点, 从而限制了其在结构材料中的应用。然而, 由于 APC 优良的可生物降解性和生物相容性, 近些年来它在生物医用、药用材料、环保材料等领域得到了日益广泛的应用。

APC 具有良好的生物相容性和生物降解性, 且品种繁多, 可以通过调节主链化学结构使其具有广泛的物理、化学和生物性能, 以满足不同领域的需求。另外, APC 是一类表面溶蚀性的可生物降解高分子, 能经水解或醇解等反应, 最终完全降解成中性的二元醇和二氧化碳^[2,3], 而 PLA 等脂肪族聚酯在降解过程中则产生酸性化合物——羧酸, 从而导致生物体内严重的组织炎症等不良反应^[4,5]。因此, APC 在手术缝合线、骨固定材料、药物控制释放等领域具有更广阔的应用前景。

1 APC 的合成方法

目前, APC 的合成方法主要有光气法、开环聚合、二氧化碳/环氧化物共聚法和酯交换法四种。

收稿: 2011-07-20; 修回: 2011-08-17;

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目;

作者简介: 朱文祥(1984-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事生物降解高分子材料研究, E-mail: zhuwx@iccas.ac.cn;

^{*}通讯联系人: E-mail: lichch@iccas.ac.cn.

1.1 光气法

光气法是利用光气与脂肪族二元醇通过溶液缩聚或界面缩聚制备 APC 的方法(见图 2)^[9]。光气法所制备的 APC 分子量不高、产率低,而且光气剧毒、生产条件恶劣,目前已基本被淘汰。

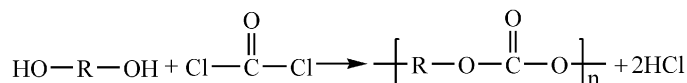


图 2 光气法制备脂肪族聚碳酸酯

Figure 2 Synthesis of APC via phosgenation

1.2 开环聚合

开环聚合是利用环状碳酸酯通过开环聚合(ring-opening polymerization, ROP)制备聚碳酸酯的方法(见图 3),是制备 APC 的重要方法之一^[7]。

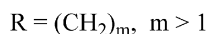
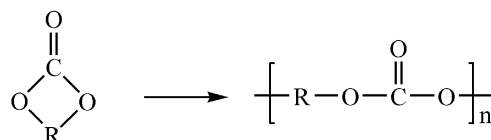


图 3 环状碳酸酯的开环聚合

Figure 3 Ring-opening polymerization of cyclic carbonate

五元环碳酸酯单体化学结构非常稳定,开环聚合反应很难进行^[8,9]。相对来说,六元环碳酸酯的开环聚合较易进行,可以制备出高分子量的 APC($M_w = 618000$)^[10]。七元及以上大环碳酸酯单体由于环张力较大,开环聚合反应较六元环碳酸酯单体更易进行。但七元及以上大环碳酸酯单体的制备过程繁琐、收率极低($< 30\%$),因此很少采用。

因此,开环聚合只适合于六元环状碳酸酯的聚合,所制备 APC 的结构与性能受限。另外,环状碳酸酯的开环聚合的反应条件非常苛刻,如高纯度的单体、严格的无水无氧体系等。目前该法还停留在实验室基础研究阶段。

1.3 二氧化碳/环氧化物共聚法

二氧化碳/环氧化物共聚法是利用 CO_2 和环氧化物共聚制备 APC 的方法(见图 4)^[11]。

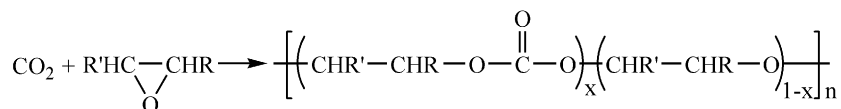


图 4 二氧化碳与环氧化物共聚制备脂肪族聚碳酸酯

Figure 4 Synthesis of APC via polymerization epoxides with carbon dioxide

该法将 CO_2 固定为可生物降解聚合物,不仅可以开辟新资源,而且绿色环保,因此具有非常重要的意义和光明的前景。目前研究最多的是 $\text{CO}_2/1,2$ -环氧丙烷共聚制备聚碳酸亚丙酯(PPC),PPC 为无定形聚合物,玻璃化转变温度为 40°C 左右。20 世纪 90 年代初我国开始研究 PPC,目前国内已有多条 PPC 生产线,处于世界领先水平。

CO_2 /环氧化物共聚法能制备出高分子量 APC,同时也存在着很多缺陷。首先,所制备 APC 中或多或少含有醚键和环状碳酸酯,严重影响了聚合物的综合性能;第二,催化剂活性低、使用量大,造成了复杂的催化剂分离工艺;第三,该法只适用于三元环或四元环的环氧化物共聚,如环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,3-环氧丙烷等^[11~13],所得 APC 结构与性能受限,从而限制了它的应用范围。因此,该法存在较多问题尚未解决,仍需进一步改进。

1.4 酯交换法

酯交换法是利用二烷基碳酸酯与二元醇(酚)进行酯交换反应制备聚碳酸酯的方法(见图 5)。该法

可以通过调节二元醇的种类合成出结构和性能可调的聚碳酸酯,同时产品色泽好,催化剂使用量少,避免了复杂的催化剂分离工艺,是目前最成熟的聚碳酸酯二元醇的合成方法。

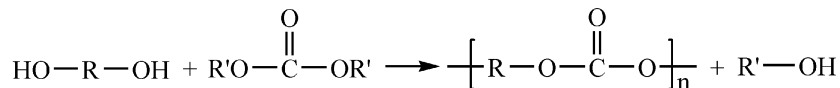


图 5 二烷基碳酸酯与二元醇(酚)酯交换制备聚碳酸酯

Figure 5 Synthesis of APC by transesterification

碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)是最常用的二烷基碳酸酯,为无毒化学品,广泛应用于绿色化学^[14, 15]。DMC和DEC可以利用CO₂分别与甲醇和乙醇直接缩合制得,不仅有效利用了廉价的“温室效应气体”——CO₂,而且为非石油路线、绿色环保。目前,DMC和DEC均已实现大规模的工业化生产,为酯交换法制备聚碳酸酯提供了充足的原料。因此,酯交换法制备APC具有良好的工业化前景。

开环聚合法和二氧化碳/环氧化物共聚法制备APC的研究进展已有大量文献报道^[16~19],本文不再详述。下面主要介绍酯交换法制备APC的研究进展。

2 酯交换法制备 APC

早在 1930 年,Carothers 等^[20]利用 DEC 与 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇等脂肪族二元醇通过酯交换反应制备 APC。但由于所制备 APC 的产率较低(<65%)且分子量均低于 3000,不能作为一种塑料使用,并没有引起研究人员的关注。

近二十年来,APC 由于其优异的可生物降解性和生物相容性,引起了人们的广泛关注。大量文献和专利^[21~24]报道了酯交换法制备脂肪族聚碳酸酯二元醇的研究。Feng 等^[25]报道了氧化物负载卤化钾催化剂催化 DMC 和 1,6-己二醇酯交换反应制备聚碳酸己二酯二元醇,采用的氧化物包括二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化铝等,研究发现 KF/Al₂O₃ 的催化活性最高,在最优反应条件下,聚碳酸酯二元醇的产率则高达 96%。与聚酯和聚醚型二元醇相比,聚碳酸酯二元醇具有更好的水解稳定性和抗氧化性能,广泛应用于新型聚碳酸酯型聚氨酯(PCU)的合成^[26, 27]。上述报道所制备 APC 的数均分子量均低于 5000,不能作为一种可生物降解塑料单独使用。

Pokharkar 等^[28]利用有机锡氧烷为催化剂,利用 DMC 和二元醇通过酯交换法制备出了多种主链结构的脂肪族聚碳酸酯和脂环族聚碳酸酯。DMC 与二元醇的投料摩尔比为 2:1,首先反应体系在 120~180℃的条件下完成酯交换反应制备出预聚物;然后预聚物在 140~220℃下进行进一步的真空熔融缩聚,最终可得到数均分子量(M_n)在 8000~10000 的聚碳酸酯,产率较低(60%左右),所得聚合物分子链中不含任何醚键。在聚合过程中,酯交换反应得到的预聚物需进行繁杂的分离纯化——溶解/沉淀,然后才能进行真空缩聚,整个聚合工艺复杂。

Matsumura 等^[29]利用固定化酶作为催化剂,以 DEC 与 1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇为原料,通过两步法(酯交换和缩聚)制备出了聚碳酸丙二酯和聚碳酸丁二酯。研究了酶的种类、原料配比、反应温度和时间等因素对聚合物反应的影响。结果表明,固定化的 lipase B from *Candida Antarctica*(CALB; Novozym 435)催化活性最高,最优反应条件为:DEC 和二元醇的投料摩尔比为 3:1,反应温度为 70~75℃,酯交换反应时间为 24h,缩聚反应时间为 7h,最终得到的 PTMC 和 PBC 的重均分子量(M_w)可达 40000,但产率较低,分别为 52%和 65%。这是因为在聚合反应过程中,酶在催化酯交换和缩聚反应的同时,也催化了 DEC、预聚物和聚合物的降解反应,从而导致了较高的 DEC/二元醇投料比(3:1)和较低的产率。

Jiang 等^[30]同样以固定化酶(CALB)作为催化剂,以 DEC 和 1,6-己二醇(HD)为原料,在苯醚溶液中通过两步法合成聚碳酸己二酯(PHC)。结果表明,DEC/HD 摩尔比大于 2 时,才能得到高分子量 PHC;溶液聚合的反应速率明显快于本体聚合,而且所得 PHC 的相对分子量也高于本体聚合所得 PHC 的相对分子量,这是因为在溶液聚合体系的粘度较低,单体和聚合物的分子链扩散运动受限小。在

90 °C、DEC/HD 摩尔比为 2 的条件下, 体系在二苯醚溶液中反应 66h 所得 PHC 的重均分子量大于 25000。通过调节原料配比, 可以实现链端结构可控, 成功制备出链端只含羟基或乙基碳酸酯基的 PHC, 其中完全由羟基封端的聚碳酸酯二元醇是合成新型抗水解聚氨酯的重要中间体。同时, 该研究小组利用小分子模型化合物深入研究了酯交换反应机理。提出两种酯交换反应路径: (1) 端烷基碳酸酯与端羟基之间的脱醇反应; (2) 端烷基碳酸酯基团之间的脱除二烷基碳酸酯的反应。该机理解释了 DEC/HD 摩尔比大于 2 时才能得到高分子量的 PHC; 也进一步解释了 Matsumura 等^[29] 的实验结果: DEC/Diols 摩尔比为 3 时所得聚合物的相对分子量较高。

由于有机金属催化剂的酯交换催化活性较低, 而酶在高温下容易失活, 只能在较低温度下催化聚合反应, 从而导致了所制备 APC 的重均相对分子量均不超过 40000, 力学性能达不到作为一种塑料使用的要求。

本课题组^[31,32] 利用自制的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 溶胶(TSP-44) 为催化剂, 以碳酸二甲酯和脂肪族二元醇为原料, 通过酯交换和缩聚两步法(见图 6) 成功制备出了一系列高分子量的线型 APC, 结果如表 1 所示。我们^[33] 同样利用 TSP-44 为催化剂, 以碳酸二甲酯、1,4-丁二醇和 1,6-己二醇为原料, 合成出了一系列高分子量的聚碳酸丁二酯-聚碳酸己二酯共聚物。可见, TSP-44 对 APC 缩聚显示出非常高的催化活性, 是酯交换法制备高分子量 APC 的高效催化剂。

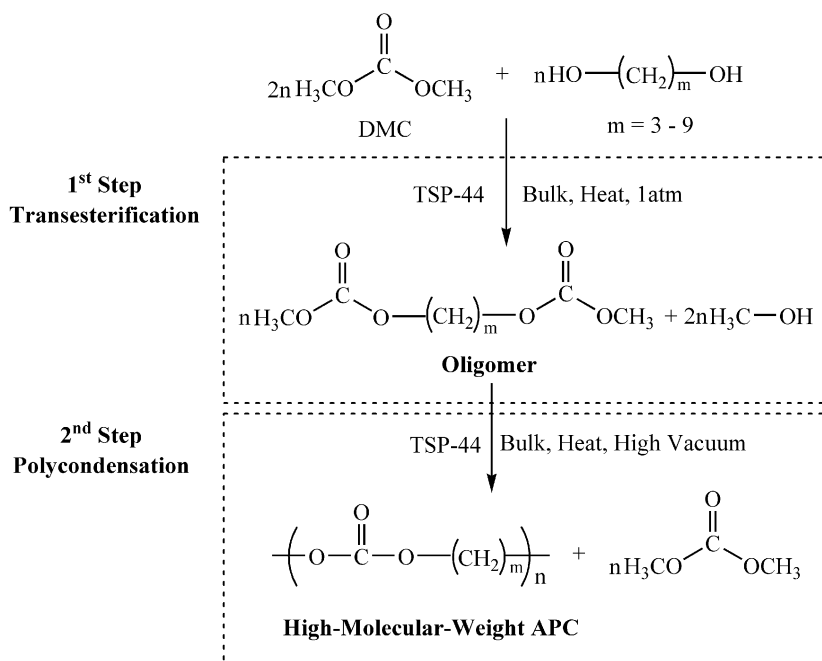


图 6 酯交换和缩聚两步法制备 APC

Figure 6 Synthesis of APC by two-stage: transesterification and polycondensation

表 1 APC 聚合反应条件、产率以及聚合物分子量

Table 1 Polymerization condition, yield and molecular weight of polymers

聚合物 ^a	产率 / %	[η] ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)	M_n $\times 10^{-4}$	M_w $\times 10^{-4}$	PDI
PBC	85	1.56	9.44	17.6	1.86
PPMC	92	1.67	9.93	18.0	1.81
PHC	93	1.49	9.20	16.6	1.81
PH _e MC	93	1.40	8.53	15.7	1.86
POMC	95	1.42	9.13	16.0	1.75
PNMC	95	1.48	9.34	16.3	1.74

^a PBC: 聚碳酸丁二酯; PPMC: 聚碳酸戊二酯; PHC: 聚碳酸己二酯; PH_eMC: 聚碳酸庚二酯; POMC: 聚碳酸辛二酯; PNMC: 聚碳酸壬二酯。

3 APC 的应用

由于具有优良的生物降解性能和生物相容性、耐水解性、以及良好的热力学性能, APC 有着广泛的应用范围。

3.1 生物医用材料

由于 APC 具有良好的生物降解性能和生物相容性、降解产物中性无毒等特点, 因此可应用于生物医用材料。

聚碳酸丙二酯具有良好的弹性、疏水性强、降解速率慢等特性, 将碳酸丙二酯与乙交酯(GA) 通过开环共聚可制备出机械性能良好、降解速率适当的共聚物。其中 TMC 与 GA(40:60) 共聚制得的嵌段共聚物, 可制成单丝, 强度达到由聚乙交酯(PGA) 制得的 Dexon[®] 多股线的水平; 而且在体内维持 50% 的强度可达 3 周, 是 Dexon[®] 的 1.5 倍。目前该产品已商品化, 商品名为 Maxon[®], 是新一代可吸收缝合线^[34]。

3.2 可生物降解薄膜材料

由于 APC 具有极低的水汽、气体透过率、良好的生物降解性能和机械加工性能, 有望广泛应用于可生物降解薄膜材料, 如食品保鲜膜、塑料包装袋、农用地膜等, 可部分替代传统塑料薄膜行业, 有助于改善日益严重的“白色污染”问题。刘慧宏等^[35] 采用熔融共混法制备了 PPC 与 PLA、PHB 等可生物降解聚合物的共混物, 并吹塑成膜。所制得的薄膜具有优异的力学性能和热稳定性, 可应用于包装材料、农用地膜等领域。

3.3 新型聚氨酯中间体

APC 分子链比较柔顺, 链端结构可控, 低分子量($M_n = 1000 \sim 3000$) 的脂肪族聚碳酸酯二元醇可作为聚氨酯的中间体, 合成具有特殊性能的聚碳酸酯型聚氨酯(PCU)。由于分子链中的碳酸酯软段与氨基甲酸酯硬段之间具有氢键作用, PCU 比传统聚醚型聚氨酯具有更高的拉伸强度和弹性模量^[36]。与聚酯型聚氨酯相比, PCU 具有更好的水解稳定性。PCU 由于其优异的力学性能, 良好的抗水解性、抗氧化性、生物相容性和生物降解性能^[37~40], 广泛应用于生物医用材料、新型涂料、可生物降解塑料等领域。目前, 美国的 AdvanSource Biomaterials 公司和荷兰的帝斯曼公司已推出商品名为 Bionate[®], ChronoFlex[®] A R, ChronoFlex[®] AL 的 PCU 系列产品, 其拉伸强度和断裂伸长率的范围分别为 37.9 ~ 63.2 MPa 和 240% ~ 585%。

3.4 聚合物的共混改性

由于 APC 分子链的柔顺性较好, 端羟基的存在使其易于其它聚合物产生较强的相互作用, 另外 APC 的强度较高, 因此它可作为脆性材料的增韧剂和弹性体的补强剂^[41~43]。Yang 等^[44] 利用柔性的 PPC 对脆性的 PHB 进行共混改性, PHB 的韧性得到了明显的改善。结果表明: 当 PPC 的含量小于 40% 时, PPC 与 PHB 相容性较好; 当 PPC 的含量大于 40% 时, 体系呈两相结构且 PHB 结晶明显受限。

3.5 泡孔材料

APC 具有热分解温度低、燃烧热低等特点, 在低于 350℃ 条件下即可完全分解, 无残渣, 可用于消失模铸造(EPC)、泡沫塑料、陶瓷行业^[45~47]。将 APC 与陶瓷粉或金属粉及适量溶剂混匀, 得到的混合物易塑型, 可注塑、模压成型, 具有良好的加工性能, 可在较低温度下烧结, 产品无碳残渣, 且表面光滑、体相无裂痕。将 APC 与其它耐高温聚合物(如聚酰亚胺、聚砜等) 共混或嵌段共聚, 复合物在较低温度下注塑成型可制得泡沫塑料。

3.6 新型液晶材料

Yu 等^[48] 利用 PPC 与十八烷酸(OA) 通过溶液共混制备了具有氢键相互作用的 PPC-OA 液晶材料, 该复合物具有较好的热稳定性, 是一种新型的可生物降解液晶材料。

4 结束语

APC 的合成方法主要有光气法、开环聚合法、二氧化碳/环氧化物共聚法和酯交换法四种。其中, 光

气法由于污染较大,已基本被淘汰;开环聚合法和二氧化碳/环氧化物共聚法均能制备出高分子量 APC,但目前还存在一些缺点,如聚合物结构性能受限、反应条件苛刻、催化剂用量大等,从而限制了其大规模生产和应用;酯交换法是目前最成熟的聚碳酸酯二元醇的合成方法。酯交换法制备 APC 具有聚合物结构可调、聚合工艺简单、产品色泽好、绿色环保等诸多优点,是制备 APC 的重要方法之一。该法所制备的聚合物结构可调,使聚合物有广泛的物理化学性能,可大大拓宽 APC 的应用范围。目前,通过研制高活性催化剂,利用酯交换法已成功制备出了高分子量的 APC,为大规模的工业化生产打下基础。相信在不久的将来,APC 作为一种可完全生物降解塑料,必将广泛应用于生物医用材料、环境友好材料等人们生产生活的诸多领域。

参考文献:

- [1] Freitag D, Fengler G, Morbitzer L. *Angew Chem Int Ed*, 1991, 30: 1598 ~ 1610.
- [2] Suyama T, Tokiwa Y. *Enzyme Microb Technol*, 1997, 20: 122 ~ 126.
- [3] Zhu K J, Hendren R W, Jensen K, Pitt C G. *Macromolecules*, 1991, 24: 1736 ~ 1740.
- [4] Rucker M, Laschke M W, Junker D, Carvalho C, Schramm A, Mulhaupt R, Gellrich N C, Menger M D. *Biomaterials*, 2006, 27: 5027 ~ 5038.
- [5] van Sliedregt A, Knook M, Hesseling S C, Koerten H K, de Groot K, van Blitterswijk C A. *Biomaterials*, 1992, 13: 819 ~ 824.
- [6] Schnell H. *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, New York: Wiley, 1964.
- [7] Kricheldorf H R, Weegenschulz B, Jenssen J. *Makromol Chem-Macromol Symp*, 1992, 60: 119 ~ 131.
- [8] Vogdanis L, Martens B, Uchtmann H, Hensel F, Heitz W. *Makromol Chem-Macro Chem Phys*, 1990, 191: 465 ~ 472.
- [9] Soga K, Tazuke Y, Hosoda S, Ikeda S. *J Polym Sci A-Polym Chem*, 1977, 15: 219 ~ 229.
- [10] Pego A P, Grijsma D W, Feijen J. *Polymer*, 2003, 44: 6495 ~ 6504.
- [11] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *J Polym Sci C-Polym Lett*, 1969, 7: 287 ~ 292.
- [12] Darensbourg D J, Moncada A I. *Macromolecules*, 2010, 43: 5996 ~ 6003.
- [13] Zhong X, Dehghani F. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 98: 101 ~ 111.
- [14] Leino E, Maki-Arvela P, Eta V, Murzin D Y, Salmi T, Mikkola J P. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 383: 1 ~ 13.
- [15] Arico F, Tundo P. *Russ Chem Rev*, 2010, 79: 479 ~ 489.
- [16] 于涛, 王笃金, 王佛松. *高分子通报*, 2007, 5: 23 ~ 34.
- [17] 叶晓光, 庞浩, 黄玉惠, 从广民. *化学通报*, 1997, 10: 29 ~ 34.
- [18] 祝桂香, 沈之荃. *高分子通报*, 2004, 2: 1 ~ 5.
- [19] 申景强, 诸泉, 蒋文真. *塑料工业*, 2009, 8: 1 ~ 6.
- [20] Carothers W H, Van Natta F J. *J Am Chem Soc*, 1930, 52: 314 ~ 326.
- [21] Greco A. USP, 005847069A. 1998.
- [22] Langer R, Buy sch H.-J, Hovestadt W, Melchior M. USP, 006156919A. 2000.
- [23] 王心葵, 亢茂青, 封悦霞, 殷宁, 李其峰. CN, 1760169A. 2006.
- [24] Foy E, Farrell J B, Higginbotham C L. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111: 217 ~ 227.
- [25] Feng Y X, Yin N, Li Q F, Wang J W, Kang M Q, Wang X K. *Catal Lett*, 2008, 121: 97 ~ 102.
- [26] Kultys A, Rogulska M, Pikus S, Skrzypiec K. *Eur Polym J*, 2009, 45: 2629 ~ 2643.
- [27] Kojio K, Furukawa M, Motokucho S, Shimada M, Sakai M. *Macromolecules*, 2009, 42: 8322 ~ 8327.
- [28] Pokharkar V, Sivaram S. *Polymer*, 1995, 36: 4851 ~ 4854.
- [29] Matsumura S, Harai S, Toshima K. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 1632 ~ 1639.
- [30] Jiang Z Z, Liu C, Xie W C, Gross R A. *Macromolecules*, 2007, 40: 7934 ~ 7943.
- [31] 朱文祥, 李春成, 殷明, 肖耀南, 张栋, 管国虎. CN, 200810117766 2 2008.
- [32] Zhu W X, Huang X, Li C C, Xiao Y N, Zhang D, Guan G H. *Polym Int*, 60: 1060 ~ 1067.
- [33] Zhu W X, Zhou W, Li C C, Xiao Y N, Zhang D, Guan G H, Wang D J. *J Macromol Sci A*, 48: 583 ~ 594.
- [34] 俞耀庭, 张兴栋, *生物医用材料*, 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [35] 刘慧宏. 聚碳酸亚丙酯的共混改性及复合薄膜材料的研制, 海南大学硕士学位论文, 2010.
- [36] Wei X, Ying Y, Yu X. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70: 1621 ~ 1626.
- [37] Lim J W, Oh H J, Kim Y, Jeong K E, Yim J H, Ko Y S. *Polym-Korea*, 2010, 34: 507 ~ 510.
- [38] Helou M, Carpentier J F, Guillaume SM. *Green Chem*, 2011, 13: 266 ~ 271.
- [39] Kozakiewicz J, Rokicki G., Przybylski J, Sylwestrzak K, Parzuchowski P G, Tomczyk K M. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95: 2413

~ 2420.

- [40] Kojio K, Nonaka Y, Masubuchi T, Furukawa M. J Polym Sci B: Polym Phys, 2004, 42: 4448 ~ 4458.
- [41] Ma X. F, Yu J G, Wang N. J Polym Sci B: Polym Phys, 2006, 44: 94 ~ 101.
- [42] Zhang L, Zheng Z H, Xi J, Gao Y, Ao Q, Gong Y D, Zhao N, Zhang X F. Eur Polym J, 2007, 43: 2975 ~ 2986.
- [43] Pang H, Liao B, Huang Y H, Cong G M. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 2140 ~ 2144.
- [44] Yang D Z, Hu P. J Appl Polym Sci, 2008, 109: 1635 ~ 1642.
- [45] Carter K R, Richter R, Hedrick J L, McGrath J E, Mecerreyes D, Jerome R. Polym Prepr, 1996, 37: 607 ~ 608.
- [46] Hostetler D E, Cannarsa M J, Kesling H S, Sun H N. US, 4975525 1990.
- [47] Cannarsa M J, Kesling H S, Sun H N. US, 4773466 1988.
- [48] Yu T, Zhou Y, Zhao Y, Liu K P, Chen E Q, Wang D J, Wang F S. Macromolecules, 2008, 41: 3175 ~ 3180.

Progress in Synthesis of Biodegradable Aliphatic Polycarbonate by Transesterification

ZH U Wen-xiang, LI Chun-cheng^{*}, ZHANG Dong, XIAO Yao-nan, GUAN Guo-hu
(*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Engineering Plastics,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: Aliphatic polycarbonates(APC) have attracted considerable attention as an important class of biodegradable polymers for their favorable biodegradability, biocompatibility and mechanical properties. APC are generally synthesized by the following four methods: (1) reaction of aliphatic diols with phosgene, (2) ring-opening polymerization of cyclic carbonates, (3) polymerization of epoxides with carbon dioxide, or(4) transesterification of dialkyl carbonates with aliphatic diols. Recently, there are lots of reports on synthesizing APC by methods(2) and(3) , while there are not so many reports on method (4) . This paper reviews the synthesis and application of A PC, and the emphasis is placed on progress in synthesizing APC by transesterification.

Key words: Aliphatic polycarbonate; Biodegradation; Synthetic method; T ransesterification