

· 综述 ·

二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯的功能化研究进展*

秦玉升 顾 林 王献红**

(中国科学院长春应用化学研究所 生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

摘 要 简要介绍了二氧化碳基塑料的工业化进程,同时针对当前二氧化碳共聚物结构中缺少可反应基团、难以进行化学修饰导致的品种和功能单一、亲水性差等问题,介绍了二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯的功能化研究进展,主要包括侧链含有双键、碳酸酯键和液晶基团的侧基功能化二氧化碳共聚物的合成与性能研究,以及二氧化碳共聚物的亲水性调制和刺激响应行为探索,试图为丰富二氧化碳基聚碳酸酯结构和性能提供借鉴.

关键词 二氧化碳, 共聚物, 功能化, 亲水性

二氧化碳(CO₂)不仅是合成尿素、纯碱和水杨酸等大宗化学品的主要原料,也有望作为合成高分子材料的重要单体,其中 Inoue 提出的 CO₂ 与环氧烷烃进行共聚制备二氧化碳共聚物最具研究价值^[1-7]. 其基本反应如图 1 所示,CO₂ 与环氧烷烃在催化剂的作用下发生共聚反应生成聚碳酸酯(通常含少量的聚醚链段)和环状碳酸酯,其中高活性、高选择性催化剂的设计合成是最关键因素. 王佛松先生一直关心并直接参与二氧化碳共聚物的研究,在他的指导下,中国科学院长春应用化学研究所的研究小组在沈之荃的稀土催化剂体系基础上^[8],提出了适合于工业化的稀土三元催化体系^[9],与蒙西高新技术集团公司合作于 2004 年率先在世界上建立了二氧化碳与环氧丙烷共聚物(PPC)的中试线,实现了二氧化碳基塑料的工业化由不可能到可能的突破,随后经过了 8 年的工业化探索和催化剂体系的改进^[10-12],于 2012 年在浙江邦丰塑料有限公司建立了万吨级工业化生产线(图 2),这是世界上正常运行的第一条规模化生产线(表 1),相关产品已经通过美国生物分解塑料协会(BPI)的认证,以 PCO₂[®] 为品牌的二氧化碳基塑料制品开始批量进入美国市场.

在新型催化剂研究方面,以 Coates 发明的 SalenCo 金属配合物/助剂双组份体系为代表^[13, 14],具有催化活性高,产物选择性高等优点. 近年来,Coates、吕小兵、Nozaki 和 Lee 等研究小组

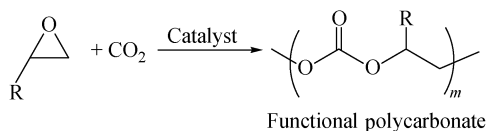


Fig. 1 Copolymerization of CO₂ and alkylene oxide



Fig. 2 Industrial lines of carbon dioxide based polymers: upper, the pilot line of Mengxi High-tech Group (2004); lower, the 30000 ton/year production line in Zhejiang Bangfeng Plastics Company (2012).

已经在该方面取得了突破性进展^[14-24]. 以 CO₂ 和

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿;2012-12-25 收稿,2013-01-25 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: xhwang@ciac.jl.cn

Table 1 Progress in industrial activities of carbon dioxide based polymers

Companies	Location	Scale	Application	Technology source
Empower Materials	New Castle, USA	Unclear	Sacrificial binder	Unclear
Novomer	Ithaca, USA		Sacrificial binder	Conell University
MengxiHigh-Tech Group	InnnerMongolia, China	1000 t	Medical dressing, packaging film	Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS
China National Offshore Oil Company	Hainan, China	5000 t	Medical dressing, packaging film	Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS
Zhejiang Bangfeng Plastics Company	Zhejiang, China	30000 t	Medical dressing, packaging film	Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS
Jinlong Chemical Company	Jiangsu, China	1000t	Raw material used for manufacturing polyurethanes	Guangzhou Institute of Chemistry, CAS
SK Energy	Korea	Planned to produce CO ₂ -based polymers in 2011		
Bayer Technology	Germany	Mainly focused on polyether polycarbonate polyol production, still in the research stage		

环氧丙烷共聚物为例,单组元双功能 SalenCo 催化剂已经成功实现数均分子量高达 30×10^4 , 分子量分布可控的二氧化碳共聚物的合成,共聚产物选择性超过 99%,同时催化活性超过 1 kg polymer/g 催化剂 h. 但是这类催化剂由于含剧毒的金属钴离子,难以满足生物降解塑料对重金属离子控制的要求,限制了其工业化应用,发展中心金属无毒的高效和高选择性催化剂成为该领域最重要的一个发展趋势^[25-27]. 此外,目前报道的二氧化碳共聚物主要以 CO₂ 与环氧丙烷共聚物 (PPC) 以及 CO₂ 与环氧己烷共聚物 (PCHC) 为主^[2, 28, 29],品种仍然相对单一.

以 PPC 为代表的二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯通常是一种非晶型生物降解高分子材料^[7, 33],易于加工成膜,并具有良好的透明性和较好的氧

气阻隔性能(表 2)^[7, 34],在食品保鲜包装和医用包装等一次性包装方面具有重要应用价值. 与此同时,作为一种生物降解高分子材料,PPC 还是一种潜在的生物医用高分子材料,有望在组织工程、药物载体等方面得到应用^[35, 36]. 但是 PPC 也存在一些明显弱点:(1) PPC 为线性聚合物,玻璃化温度在 35 °C 左右,且与结晶型聚乙烯不同,PPC 是一种无定形材料,因此 PPC 存在低温(20 °C 以下)脆性、较高温度下(30 °C 以上)强度迅速下降、尺寸稳定性变差的问题,使用温度窗口很窄;(2) PPC 含有大量的甲基侧基,亲水性差,影响了其生物相容性. 存在这些问题的根本原因在于 PPC 的结构中缺少可反应的官能团,很难通过化学修饰改善材料的物化性质和生物性能,限制了 PPC 的应用.

Table 2 Properties of varies biodegradable polymers *

Biodegradable polymers	M_n $\times 10^{-4}$	PDI	T_m (°C)	T_g (°C)	$T_{d(5\%)}$	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Oxygen transmission rate ($\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 0.1 \text{ MPa})$)	Ref.
PPC	3 ~ 30	1.2 ~ 6	Nd	30 ~ 45	180 ~ 257.0	30 ~ 45	13 ~ 1815	10 ~ 30	[30, 31]
PHA	10 ~ 1000	1.2 ~ 6.0	60 ~ 177	-50 ~ 4	227 ~ 256	17 ~ 104	2 ~ 1000	>40	[32]
PLA	5 ~ 50	1.8 ~ 2.6	175	60	339	49.6 ~ 61.6	5.2 ~ 2.4	550	[32]
PBS	3 ~ 20	2.0 ~ 6.3	115.8 ~ 146.5	-36.6 ~ -30	353	24.8	175.2	280	[32]
BioPE	10 ~ 600	2.1 ~ 6.8	136.4	33.4	371	22 ~ 29	297.7	600 ~ 4000	[32]

* M_n molecular weight measured by gel permeation chromatography, $T_{d(5\%)}$ temperature at 5% weight loss determined by thermogravimetric analysis, T_g glass transition temperature, T_m melting temperature, PPC poly(propylene carbonate), PHA polyhydroxyalkanoates, PLA poly(lactic acid), PBS poly(butylene succinate), PE polyethylene, ND not detectable

PPC 的结构与热学、力学性能的关系已经有较全面的综述^[7, 37, 38],本文将重点探讨 PPC 为代表的二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯的功能化问题,

尤其是侧链含有双键、碳酸酯键和液晶基团的侧基功能化二氧化碳共聚物的合成和性能,此外,还将对二氧化碳共聚物的亲水性调节及刺激响应行

为进行重点探讨.

1 侧链双键二氧化碳基聚碳酸酯的合成及性能

聚合物的侧链双键具有良好的反应活性,可修饰性强.基于以上考虑,Lukaszczuk 等合成了一种侧链带有双键的脂肪族聚碳酸酯^[39],如图 3 所示.

Lukaszczuk 以乙基锌/联苯三酚(2:1)为催化剂,合成了烯丙基缩水甘油醚(AGE)/二氧化碳共聚物^[40],产物基本为交替结构的聚碳酸酯(醚段含量少于2%).通过间氯过氧苯甲酸可以把双

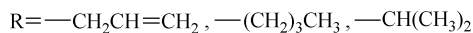
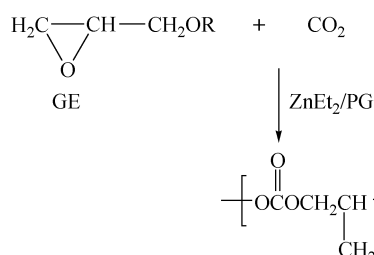


Fig. 3 Preparation of polycarbonates with double bonds side chain

键氧化成环氧基团,在室温下 24 h 后即可得到完全环氧化的聚碳酸酯(图 4).

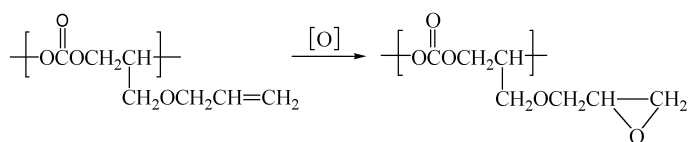


Fig. 4 Epoxidation of poly(AGE-co-CO₂)

在 37℃ 的磷酸缓冲溶液(pH = 7.4)中进行的水解实验表明,环氧化前后的聚碳酸酯都有很好的降解性能. Poly(AGE-co-CO₂) 要比环氧化后的产物降解更快,3 周后失重即可达到 54%,而环氧化产物失重为 8%,9 周后 2 种聚碳酸酯的失重分别达到了 85% 和 43%. 环氧基团极易转变成羟基等功能基团,因此烯丙基缩水甘油醚类聚碳酸酯是潜在的可生物降解型药物载体.

Tan 用稀土配合物催化剂得到了碳酸酯含量高于 97.5% 的 Poly(AGE-co-CO₂) (PAGEC)^[41]. 以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,以 PAGEC 为前驱体,与 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基-2-甲基-2-丙烯酸酯(MSMA)进行自由基反应得到三甲氧基甲硅烷基官能化的聚碳酸酯,然后在四甲氧基硅烷(TEOS)和盐酸溶液存在的条件下通过溶胶-凝胶方法制备了 PAGEC-SiO₂ 纳米复合物(图 5). PAGEC 基体和 SiO₂ 之间有较强的作用力, SiO₂ 的加入增强了 PAGEC 的抗磨损性能. 尽管 PAGEC-SiO₂ 纳米复合物的透明性比 PAGEC 要差,但透明度也保持在 85% 以上.

我们通过在 CO₂ 与环氧丙烷共聚反应中加入少量含有双键的环氧化物如烯丙基缩水甘油醚(AGE)^[42, 43],在基本上不影响聚合反应收率的前提下,得到一种侧链带双键的二氧化碳共聚物,通过引发侧链双键的自由基反应,即可获得交联的 PPC(图 6). 如表 3 所示,通过紫外辐照,可获得不同凝胶含量的交联 PPC. 当 PPC 的不饱和度从 0.08 mol 双键/kg 聚合物增加到 0.36 mol 双键/kg 聚合物时,交联 PPC 的凝胶含量从 65.3% 增加到 85%. 即使是仅含有 0.08 mol 双键/kg 聚合物的交联 PPC 材料,其凝胶含量也超过 65%,表明少量双键的引入就可以使 PPC 获得足够程度的交联.

交联后聚合物分子链间形成交联网络,限制了聚合物分子链之间的相对滑移运动,降低了 PPC 链段运动自由体积,进而导致 PPC 玻璃化转变温度的升高. 未交联的 PPC 的玻璃化转变温度为 36℃,而交联后 PPC 的最高玻璃化转变温度达到 42℃. 与此同时,交联后共聚物的尺寸稳定性得到很大程度的提高,当不饱和键含量 0.36

Table 3 Characterization of crosslinked PPC

Sample	Unsaturation for uncrosslinked PPC (mol double bonds/kg polymer)	Gel contents (%)	M _c
PPC0	0	0	—
PPC1	0.08	65.3	14000
PPC3	0.24	77.8	12000
PPC5	0.36	85.1	8700

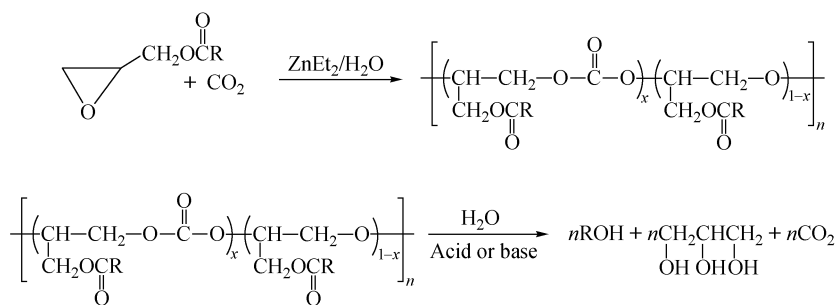


Fig. 7 Preparation and hydrolysis of polycarbonates side chain with carbonate linkages

物分子链一旦开始水解,将快速的完全水解成小分子产物.这种功能性聚碳酸酯具有很好的水解性能,在药物控释领域有潜在的应用前景.

3 侧链液晶型二氧化碳基聚碳酸酯

侧链液晶高分子有较好的光电性能,在信息存储和气相色谱分析等方面具有一定的应用潜

力,也引起了人们越来越多的关注. Jansen 以 $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂合成了含硝基苯介晶基团和不同柔性间隔链长度的侧链液晶型聚碳酸酯(图 8)^[45],其碳酸酯含量介于 67% ~ 94% 之间,聚合物的数均分子量介于 4.3×10^3 和 38×10^3 之间,但聚合物的分子量分布较宽.

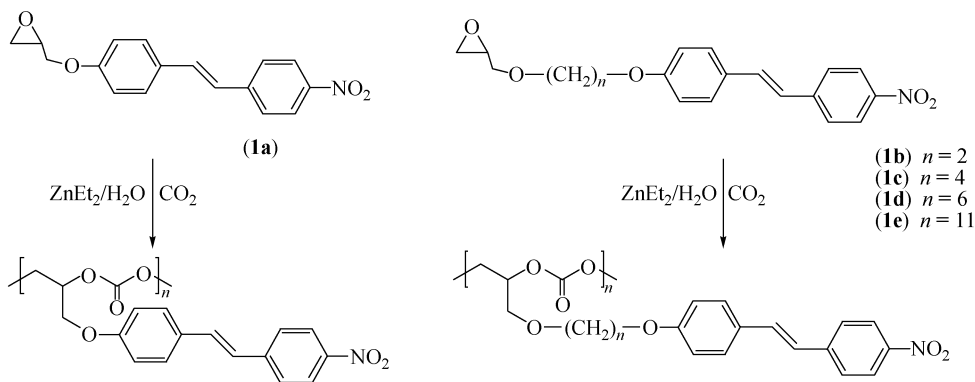


Fig. 8 Synthesis of side-chain liquid crystalline polycarbonates with nitrostilbene mesogenic groups

此后, Jansen 又报道了以苯甲酸苯酯为介晶基团的侧链液晶型聚碳酸酯^[46, 47],介晶基团上连有 1 ~ 8 个 C 的不同长度的端基(图 9).

上述液晶聚合物都是近晶 A 相液晶,介晶基团连接的端基较短时倾向于形成单层结构,端基较长时则形成双层结构. 聚合物 **2a** 和 **2b** 侧链端基的长度与柔性间隔链的长度近似,形成单层结构. 侧链端基过长时,由于端基较低的极性容易产生相分离而形成双层结构. 随着端基长度的增加,清亮点温度和焓变都有明显的升高趋势.

4 亲水性二氧化碳基聚碳酸酯及其刺激响应行为

二氧化碳基聚碳酸酯的亲水性调节是我们研究的一个重要课题,在合成亲水性二氧化碳基聚碳酸酯的同时,我们还进一步研究了亲水性聚碳酸酯的刺激响应行为. 具有刺激响应性能的高分

子材料一直是高分子科学领域研究的热门课题,这些材料能感知外界环境的变化并作出响应,合成和研究这些材料的特殊性能,不仅可以对高分子理论科学的研究发展起到推动作用,更可以为高分子化学和生物医学等领域的应用提供有力支持.

2005 年 Ikariya 首先报道了 CO_2 与 2-甲基氮丙啶(MAZ)的共聚物脂肪族聚(氨酯-胺)(PUA)具有温度和 pH 双重响应行为^[48-50]. Ikariya 在超临界条件下得到的脂肪族聚(氨酯-胺)(PUA)中氨酯含量可以达到 0.62,但是反应过程中 2-甲基氮丙啶的转化率低于 0.35. 为了高效制备高分子量、高氨酯含量的聚(氨酯-胺),我们利用稀土三元催化剂催化 CO_2 和 2-甲基氮丙啶共聚^[51],成功得到了氨酯含量 > 0.8 的聚合物 PUA,且反应单体转化率 > 0.9. 当共聚反应在 *N,N*-二甲基乙酰

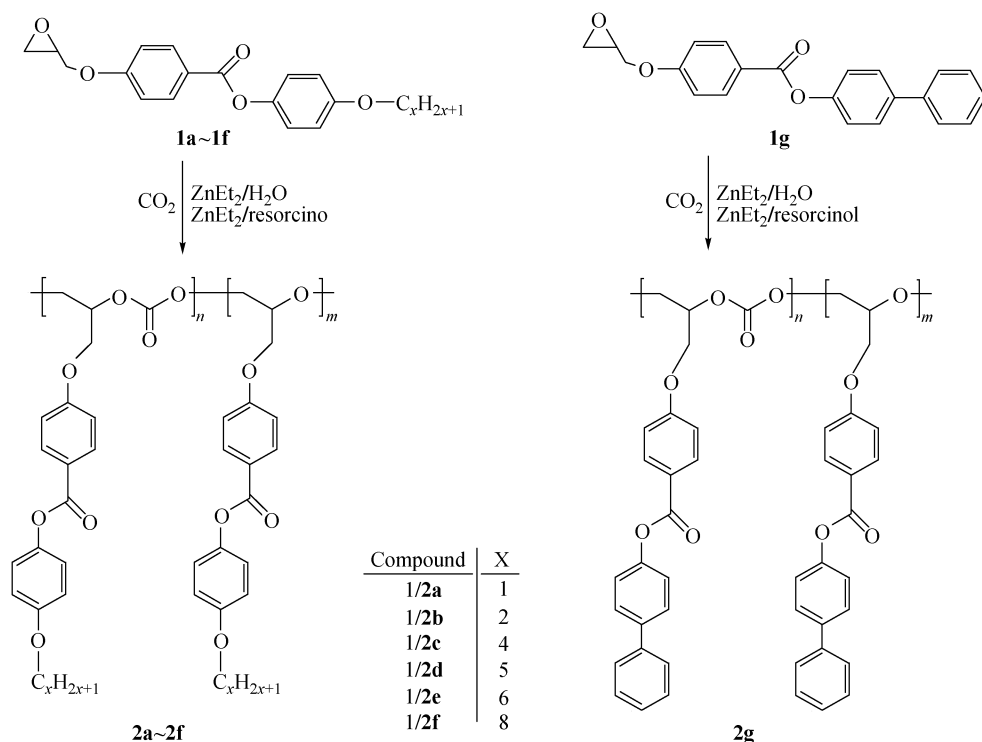


Fig. 9 Preparation and structure of side-chain liquid crystalline polycarbonates having tails of different lengths

胺溶剂下进行,得到高分子量 (31.0×10^3) 的 PUA,这是由于 PUA 在 *N,N*-二甲基乙酰胺中有很好的溶解性.如图 10 所示,由 CO_2 和 2-甲基氮丙啶 (MAZ) 共聚合成的脂肪族聚(氨酯-胺) (PUA) 在水溶液中展示了热诱导可逆相转变行为,由于聚合物的分子量和结构中的氨酯含量会影响聚合物的亲水/疏水平衡,因此聚合物低临界溶解温度 (LCST) 可以通过调节氨酯含量和分子量在 $37 \sim 90^\circ\text{C}$ 范围内可控.此外,PUA 的相分离行为也能被 pH 值调节,当 PUA 的水溶液的 pH 值从 9.2 增加到 13 时,其 LCST 值从 48.4°C 下降到 30°C .因此,我们得到了温度和 pH 双重响应的 PUA,通过改变聚合物结构及 pH 变化,可以使

PUA 的 LCST 窗口在 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 范围内可调.

二氧化碳基聚(氨酯-胺)虽然表现出良好的温度和 pH 双重响应行为,但是其本身不具有生物降解性能.我们利用双金属氰化物催化剂催化 CO_2 /环氧乙烷共聚,合成了新型的可生物降解的热响应型聚(碳酸酯-醚) (PCE) (图 11)^[52].通过调节温度及 CO_2 压力,获得的 PCE 的分子量可在 $2.7 \times 10^3 \sim 247 \times 10^3$ 之间调节,碳酸酯含量则在 $1.0 \text{ mol}\% \sim 42.4 \text{ mol}\%$ 之间可控.由于 PCE 中碳酸酯键和醚键比例的变化,导致其亲水性的变化,因此 PCE 在水中具有可逆的热响应特性,即低温溶于水,但加热到某一温度下,溶液出现浑浊,最低临界溶液温度 (LCST) 可在 $21.5 \sim 84.1^\circ\text{C}$ 下调

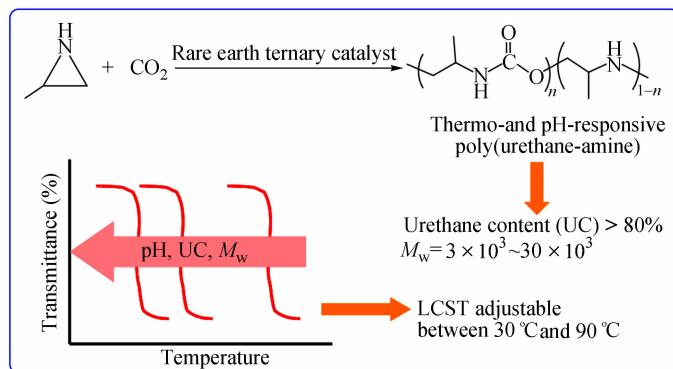


Fig. 10 Thermo- and pH-responsive poly(urethane-amine)

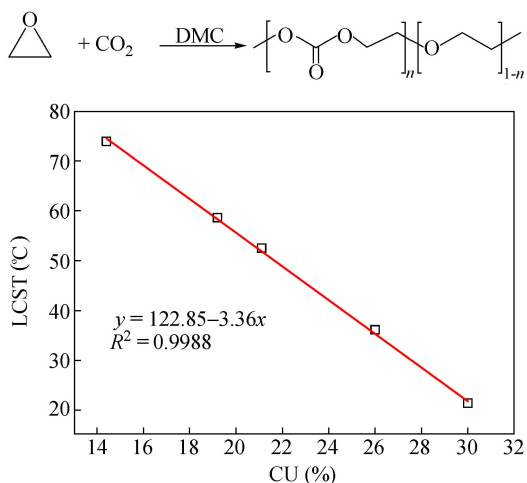


Fig. 11 Biodegradable poly(carbonate-ether)s with thermoresponsive feature at body temperature

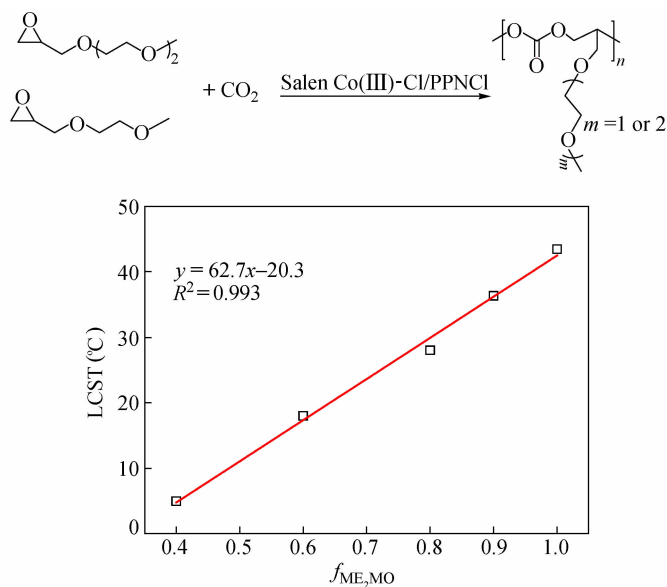


Fig. 12 Synthesis of PC-g-EG m ($m = 1$ or 2) copolymers with rapid and reversible thermal response at body temperature by feeding with mixed ME₂MO and MEMO monomers

ME₂MO/MEMO 投料比为 0.9 时得到的聚碳酸酯的 LCST 是 36.3 °C, 很接近人体体温. 这种在人体体温附近可以可逆快速热响应转变的可生物降解聚碳酸酯材料(2 °C 内转变完成, 加热冷却循环滞后在 1 °C 以内), 有望在体内生物医用材料方面得到应用^[53, 54].

5 展望与结论

截至目前, 二氧化碳基塑料的工业化已经取

得了重要进展, 而且二氧化碳基聚碳酸酯的功能化研究也取得了一些成果. 但是由于功能化单体的特殊性, 存在催化剂活性差、聚合产物分子量低等问题, 并且功能化基团也相对单一, 因此目前二氧化碳基聚碳酸酯的功能化仍是一个值得关注的难题, 开发高活性、高普适性的催化剂, 进而实现具有特殊链结构的二氧化碳基聚碳酸酯的高效合成仍将是未来该领域发展的重要方向.

节. LCST 不仅依赖于 PCE 的碳酸酯含量及分子量, 且与 PCE 中的碳酸酯含量呈线性关系. 特别地, 当碳酸酯含量为 26.0 mol%, LCST 是 36.1 °C, 很接近人体体温(图 11). 有趣的是, 这个相转变行为与 PCE 在水中浓度相关, 浓度升高, LCST 降低. 动态光散射的数据表明此相转变可能源于伸展-蜷缩 (coil-to-globule) 转变.

针对目前热响应智能材料响应速度较慢的问题, 我们利用 CO₂ 与带亲水性齐聚二醇侧链的环氧化合物 (ME₂MO, MEMO) 共聚, 制备了可生物降解的在人体体温附近热响应的聚碳酸酯 PC-g-EG m ($m = 1$ or 2). 如图 12 所示, PC-g-EG m 在水中具有可逆快速热响应的特性, LCST 可以通过 ME₂MO/MEMO 投料比来定量控制, 其中

REFERENCES

- Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *Makromol Chem*, 1969, 130: 210 ~ 220
- Coates G W, Moore D R. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43 (48): 6618 ~ 6639
- Darensbourg D J, Mackiewicz R M, Phelps A L, Billodeaux D R. *Acc Chem Res*, 2004, 37 (11): 836 ~ 844
- Kember M R, Buchard A, Williams C K. *Chem Commun*, 2011, 47 (1): 141 ~ 163
- Klaus S, Lehenmeier M W, Anderson C E, Rieger B. *Coord Chem Rev*, 2011, 255 (13 ~ 14): 1460 ~ 1479
- Lu X B, Ren W M, Wu G P. *Acc Chem Res*, 2012, 45 (10): 1721 ~ 1735
- Qin Y S, Wang X H. *Biotechnol J*, 2010, 5: 1164 ~ 1180
- Chen X H, Shen Z Q, Zhang Y F. *Macromolecules*, 1991, 24 (19): 5305 ~ 5308
- Zhao Xiaojiang (赵晓江), Liu Binyuan (刘宾元), Wang Xianhong (王献红), Zhao Daqing (赵大庆), Wang Fosong (王佛松). CN patent, C08G, CN981256546. 1998-12-24
- Zhao X J, Wang X H, Wang F S. US patent, C08G, 09/943, 217. 2001-8-29
- Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Xianhong (王献红), Wang Fosong (王佛松), Min Jiadong (闵加栋), Zhou Qinghai (周庆海). CN patent, C08G, CN031050239. 2003-03-03
- Wang Xianhong (王献红), Lu Hongwei (路宏伟), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Fosong (王佛松). CN patent, C08G, 2008100514137. 2008-11-12
- Qin Z Q, Thomas C M, Lee S, Coates G W. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42 (44): 5484 ~ 5487
- Cohen C T, Chu T, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 (31): 10869 ~ 10878
- Cohen C T, Coates G W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44 (17): 5182 ~ 5191
- Cohen C T, Thomas C M, Peretti K L, Lobkovsky E B, Coates G W. *Dalton Trans*, 2006, (1): 237 ~ 249
- Lu X B, Wang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43 (27): 3574 ~ 3577
- Lu X B, Shi L, Wang Y M, Zhang R, Zhang Y J, Peng X J, Zhang Z C, Li B. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (5): 1664 ~ 1674
- Ren W M, Liu Z W, Wen Y Q, Zhang R, Lu X B. *J Am Chem Soc*, 2009, 131 (32): 11509 ~ 11518
- Ren W M, Zhang W Z, Lu X B. *Science China-Chemistry*, 2010, 53 (8): 1646 ~ 1652
- Nakano K, Kamada T, Nozaki K. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45 (43): 7274 ~ 7277
- Noh E K, Na S J, Sujith S, Kim S W, Lee B Y. *J Am Chem Soc*, 2007, 129 (26): 8082 ~ 8083
- Sujith S, Min J K, Seong J E, Na S J, Lee B Y. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47 (38): 7306 ~ 7309
- Yoo J, Na S J, Park H C, Cyriac A, Lee B Y. *Dalton Trans*, 2010, 39 (10): 2622 ~ 2630
- Nakano K, Kobayashi K, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2011, 133 (28): 10720 ~ 10723
- Kember M R, Knight P D, Reung P T R, Williams C K. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48 (5): 931 ~ 933
- Dengler J E, Lehenmeier M W, Klaus S, Anderson C E, Herdtweck E, Rieger B. *Eur J Inorg Chem*, 2011, (3): 336 ~ 343
- Darensbourg D J. *Chem Rev*, 2007, 107 (6): 2388 ~ 2410
- Liu B Y, Gao Y H, Zhao X, Yan W D, Wang X H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48 (2): 359 ~ 365
- Wang Xianhong (王献红), Wang Fosong (王佛松). *Carbon Dioxide Fixation and Utilization (二氧化碳的固定和利用)*. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2011
- Chen L J, Qin Y S, Wang X H, Zhao X J, Wang F S. *Polymer*, 2011, 52 (21): 4873 ~ 4880
- Chen G Q. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. Münster: Springer, 2010
- Luinstra G, Borchardt E. *Adv Polym Sci*, 2012, 245: 29 ~ 48
- Luinstra G A. *Polym Rev*, 2008, 48 (1): 192 ~ 219
- Welle A, Kröger M, Döring M, Niederer K, Pindel E, Chronakis I S. *Biomaterials*, 2007, 28 (13): 2211 ~ 2219
- Zhang J, Qi H, Wang H, Hu P, Ou L, Guo S, Li J, Che Y, Yu Y, Kong D. *Artificial Organs*, 2006, 30 (12): 898 ~ 905
- Qin Y S, Wang X H, Wang F S. *Progress in Chemistry*, 2011, 23 (4): 613 ~ 622
- Zhou Jian (周坚), Tao Youhua (陶友华), Wang Xianhong (王献红), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (10): 913 ~ 917
- Lukaszczuk J, Jaszcz K, Kuran W, Listos T. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21 (11): 754 ~ 757
- Lukaszczuk J, Jaszcz K, Kuran W, Listos T. *Macromol Biosci*, 2001, 1 (7): 282 ~ 289
- Tan C S, Juan C C, Kuo T W. *Polymer*, 2004, 45 (6): 1805 ~ 1814
- Tao Y H, Wang X H, Zhao X J, Li J, Wang F S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44 (18): 5329 ~ 5336
- Zhang Nairong (张乃荣), Wang Xianhong (王献红), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2005, (4): 571 ~ 573
- Takanashi M, Nomura Y, Yoshida Y, Inoue S. *Die Makromol Chem*, 1982, 183: 2085 ~ 2092

- 45 Jansen J C, Addink R, Mijs W J. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1995, 261: 415 ~ 426
- 46 Jansen J C, Addink R, Nijenhuis K T, Mijs W J. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200(6): 1473 ~ 1484
- 47 Jansen J C, Addink R, Nijenhuis K T, Mijs W J. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200(6): 1407 ~ 1420
- 48 Ihata O, Kayaki Y, Ikariya T. *Chem Commun*, 2005, (17): 2268 ~ 2270
- 49 Ihata O, Kayaki Y, Ikariya T. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6429 ~ 6434
- 50 Ihata O, Kayaki Y, Ikariya T. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(6): 717 ~ 719
- 51 Gu L, Wang X H, Chen X S, Zhao X J, Wang F S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49(24): 5162 ~ 5168
- 52 Gu L, Gao Y, Qin Y, Chen X, Wang X, Wang F. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, 51(2): 282 ~ 289
- 53 Zhao B, Li D, Hua F, Green D R. *Macromolecules*, 2005, 38(23): 9509 ~ 9517
- 54 Cheng Y, He C, Xiao C, Ding J, Zhuang X, Chen X. *Polym Chem*, 2011, 2(11): 2627 ~ 2634

PROGRESS IN FUNCTIONAL CARBON DIOXIDE BASED ALIPHATIC POLYCARBONATES

Yu-sheng Qin, Lin Gu, Xian-hong Wang

(*Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract Transformation of CO₂ into biodegradable polycarbonates by the alternating copolymerization with epoxides has attracted much attention not only in academic research but also in industry. The review first summarized the industry progress of CO₂ based plastics, and the advantages and disadvantages of this CO₂ based plastics have been discussed based on poly(propylene carbonate) (PPC), a typical CO₂ based plastics from alternating copolymerization of CO₂ and propylene oxide. One disadvantage lies in that the CO₂ based copolymer is seldom functionalized, leading to its poor hydrophilicity. This review tries to emphasize that introducing functional groups to CO₂ based copolymer, such as pendant ally groups, carbonate groups, mesogenic groups, can produce functionalized CO₂ based copolymers, moreover, introducing urethane-amine group, ether group in the mainchain or side chain may be a practical way to adjust the balance of hydrophobicity and hydrophilicity of the copolymers, leading to novel thermal/pH dual responsive CO₂ based copolymers. Of course, due to the strong polarity or hydrophylicity of the functional monomer, the functional CO₂ based copolymers generally show relatively lower molecular weight, and unlike the common copolymerization between CO₂ and propylene oxide, the catalytic activity for producing functional copolymers needs further improvement.

Keywords Carbon dioxide, Copolymer, Functional, Hydrophilicity