http://pmse.scu.edu.cn

生物可降解聚(乳酸-碳酸酯)材料研究进展

杨绍哲[1,2]，吴 蓉[1,2]，张远康[1]，李建国[1]，白 威[1]，马 攀[3]
（1. 中国科学院成都有机化学研究所，四川 成都 610041；2. 中国科学院大学，北京 100049；3. 首都医科大学附属北京口腔医院，北京 100050）

摘要：聚乳酸和脂肪族聚碳酸酯是具有绿色、无毒、无污染等特点的生物可降解材料，但是这2种材料在热性能、力学性能等方面存在一定不足，限制了它们的进一步应用。通过将二者共聚合成聚(乳酸-碳酸酯)材料是对其进行改性的有效途径。共聚改性可显著改善材料各项性能，进一步扩展它们的应用范围。本文综述了近年来聚(乳酸-碳酸酯)材料的相关研究成果，包括CO_2/环氧化物/丙交酯共聚法、丙交酯/环状碳酸酯开环共聚法及扩链法等3种合成方法，以及共聚物在形状记忆聚合物、弹性体、微球和支架材料等不同方面的应用，并对未来的发展前景进行了展望。

关键词：聚乳酸；脂肪族聚碳酸酯；共聚改性；催化；生物可降解
中图分类号：TQ323.4+1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)10-0162-09

生物可降解高分子材料是一类有着重要用途和巨大潜力的材料。人类长期以来使用以化石能源为原料生产的塑料制品，包括聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等材料，由于这些材料不具备降解能力，当这些不可降解的塑料制品被大量丢弃到自然中时，就造成了严重的“白色污染”。目前在空气和城市饮用水中发现了微塑料和塑料微纤维，对自然环境和人体健康产生了极大危害[1,2]。以生物可降解材料制备的塑料制品废弃后可在一定时间内降解，且原料来源充足，可以循环利用，有着十分显著的优势，因此，生物可降解材料成为代替传统不可降解材料的首要选择。同时，生物可降解高分子材料在生物医用方面表现出巨大优势，可用作靶向药物的载体或制备支架等，以满足不同疾病的治疗需要。

常见的生物可降解高分子材料有聚乳酸(PLA)、脂肪族聚碳酸酯(APC)、聚己内酯、聚羟基乙酸、聚氨基酸等，PLA和APC是无毒且具有优良的生物相容性和降解性的材料，在医疗、制药和食品包装中具有广泛的应用[3,4]。但是PLA和APC材料在性能上也有一定的不足。例如PLA的亲水性较差、韧性较差，APC的降解速率较慢、强度低、玻璃化转变温度较低等。这使得PLA和APC材料在应用方面受到了一定限制。因此人们提出将PLA和APC进行共聚，合成聚(乳酸-碳酸酯)的无规或嵌段共聚物，将2种聚合物的优势结合，从而改进材料性能，使材料能够满足更多的应用条件和要求。本文综述了生物可降解聚(乳酸-碳酸酯)的合成方法、性能以及共聚物在不同领域的应用，并对这一领域的发展前景进行了展望。

1 聚(乳酸-碳酸酯)的合成

聚(乳酸-碳酸酯)是PLA和APC的无规或嵌段共聚物，PLA的合成方法主要有乳酸直接脱水缩合和丙交酯(LA)开环聚合[5]，APC的合成方法有光气法、熔融酯交换法、开环聚合法及CO_2/环氧化物共聚法[6]。基于此，近年来人们对聚(乳酸-碳酸酯)共聚物的合成及性能进行了大量研究。目前，合成聚(乳酸-碳酸酯)共聚物常见的方法有CO_2/环氧化物/LA共聚

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0203
收稿日期：2023-10-24
基金项目：国家自然科学基金资助项目(NSFC：51103156)；四川省科技计划(2024YFHZ0159)
通讯联系人：白威，主要从事生物医用高分子领域的研究，E-mail: baiwei@cioc.ac.cn；
马攀，主要从事生物材料领域的研究，E-mail: mapanxw@163.com

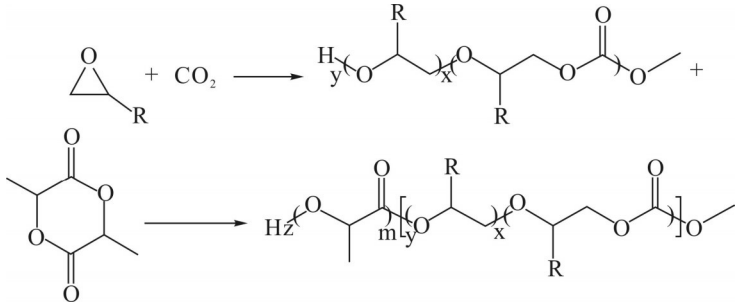


Fig. 1 Ring opening copolymerization reaction of CO_2/epoxide/PLA

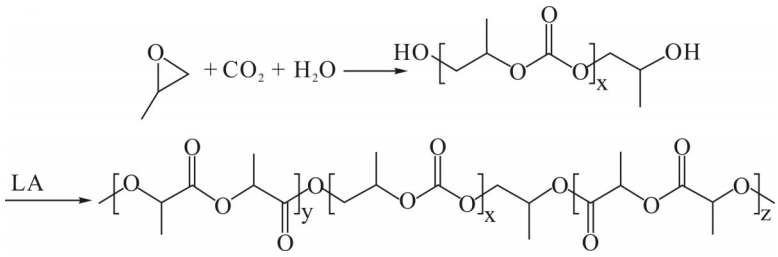


Fig. 2 CO_2 based ABA copolymer with water as chain transfer agent

法、LA/环状碳酸酯开环共聚法及扩链法。

1.1 CO_2/环氧化物/丙交酯共聚法

1.1.1 合成方法：CO_2/环氧化物/LA共聚法是通过CO_2和环氧化物反应合成APC，然后和LA开环共聚合成聚(乳酸-碳酸酯)共聚物。CO_2/环氧化物共聚合成APC是一种很有前途的绿色聚合工艺，可以对CO_2进行有效利用，为目前解决CO_2污染问题提供了方案。Inoue等[7]在1969年首次报道了CO_2/环氧化物的共聚反应，开发了相应的催化剂体系，反应中醚键的产生得到了抑制，副反应减少，聚合物选择性提高，分子量分布得到了有效控制。这种方法近年来引起了工业界和学术界的广泛关注，并对其进行了深入研究，多相催化剂如戊二酸锌和双金属氰化物、均相催化剂如金属卟啉配合物、金属Salen配合物及双核催化剂等不同类型的催化剂已被用于CO_2/环氧化物的共聚反应，制备了一系列的嵌段共聚物[8]。基于CO_2/环氧化物的共聚反应，Liu等[9]将LA开环与CO_2/环氧化物共聚相结合，以聚合物负载的双金属配合物为催化剂，以CO_2、环氧丙烷(PO)和外消旋丙交酯(DLLA)为原料成功合成了PPCLA三元共聚物，其玻璃化转变温度有一定提高,PPC的降解性能也得到显著改善。

在聚合过程中，PLA由LA的开环聚合(ROP)合成，PC通过PO和CO_2的协同开环聚合(COROP)合成。虽然ROP和COROP是相似的过程，但LA的聚合与PO和CO_2的共聚是不相容的。各种单体由于活性不同，反应竞争激烈，难以实现可控共聚[10]。为了合成具有可控的、分子量窄分布的嵌段共聚物，Donald等[11]通过[(Salen)CoX]催化PO/CO_2共聚反应和1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯-7-烯(DBU)引发的LA开环聚合反应合成了聚(丙交酯-*b*-碳酸亚丙酯-*b*-丙交酯)三嵌段共聚物。在金属催化的PO/CO_2共聚过程开始时加入水，水在聚合物链上原位产生羟端基。在有机催化剂DBU存在下，这种端羟基PPC可作为大分子引发剂用于LA的开环聚合。生成的嵌段共聚物嵌段结构明确，且反应过程条件温和，为扩展这类绿色共聚物的应用范围提供了可能。类似方法还包括Wu等[12]通过SalenCo(III)X催化氧化苯乙烯(SO)/CO_2共聚，然后在DBU的催化下与LA开环聚合得到的聚(苯乙烯碳酸酯-丙交酯)两嵌段共聚物。

1.1.2 催化剂：对催化剂的研究是CO_2/环氧化物/LA共聚的重要方面，常用的催化剂包括金属催化剂、金属配合物催化剂、有机催化剂等。Buchaca等[13]合成

了一种新型的异蝎形配体负载的双核氯化铟配合物，首次将铟配合物用于左旋丙交酯（LLA）作为单体的三元聚合反应,在温和的反应条件下共聚环氧环己烯、CO_2和LLA。在不使用助催化剂的情况下，通过一锅法得到了共聚物聚(乳酸-环氧环己烯碳酸酯)。通过改变CO_2压力和投料比，可以很容易地调节CO_2的掺入程度，从而得到具有不同热性能的共聚物。Cheng等[14]开发了几种重要的锌基二亚胺配合物，这些多功能配合物对LA的立体选择开环聚合有效，可将(S,S)-LA聚合成等规PLA，将RAC-LA聚合成异规PLA，将Meso-LA聚合成间规PLA。由Salen型配体支撑的双金属和杂金属配合物也常用于CO_2/环氧化物的共聚反应。Li等[15]报道了LA/PO/CO_2共聚的新型均相三元催化剂体系。首先提出了将$SalenCo^{II}$、$SalenCo^{III}$-二硝基苯酚(DNP)和双(三苯基膦)氯化亚胺(PPNCl)组成的三元催化剂体系(TCS I)用于LA、环氧化物和CO_2共聚，虽然成功合成了多嵌段共聚物，但TCS I还存在一些不足。在此基础上作者提出了一种具有$SalenCo^{II}$2种替代策略的新型同质TCS (TCS III)[10]，相比于TCS I，TCS III表现出更高的活性。

CO_2/环氧化物/LA开环共聚存在副反应，其比例取决于所选择的条件、底物和催化剂。例如聚合物链中会生成醚键，从而改变聚合物的性质。这种副反应在一些情况下是有益的，但会减少聚合物主链中CO_2的含量[16, 17]。Liu等[18]合成了由中心聚(醚-碳酸酯)嵌段和2个外部PLA嵌段组成的三嵌段共聚物。三嵌段共聚物是通过在三乙基硼烷存在下使用双官能鎓盐引发剂首先进行CO_2/环氧化物共聚，然后在氢键活化剂二苯基脲（UPh）的辅助下进行LA的ROP制得的。在CO_2与PO共聚时，通过改变CO_2的压力，可以合成具有不同碳酸酯与醚含量的聚(环氧丙烷-碳酸亚丙酯)(PPPC)。

有机催化剂在环状单体开环聚合中得到了广泛应用。Wang等[19]采用有机催化剂与水相结合的方法，报道了一种基于单组分Lewis对设计的环氧环己烯（CHO）和CO_2共聚的活性有机催化剂，合成了性能良好的聚碳酸酯二醇。将单组分硼烷磷Lewis对应用于CHO的共聚制备了P(CHO - alt- CO_2)(PCHC)。通过改变水的用量和催化剂的负载，可以得到不同相对分子质量、低分散度和碳酸盐含量>99%的PCHC二醇。在此基础上以低分子量PCHC二醇为引发剂，引发LLA开环聚合，合成了ABA三嵌段共聚物。

1.2 丙交酯/环状碳酸酯开环共聚法

开环聚合法的反应条件较为温和、聚合速率快、基本无副产物、所得聚合物的相对分子质量较高且易纯化，并且环状碳酸酯上可以连接不同的官能团或侧基，开环聚合后这些官能团或侧基存在于APC上，方便对聚合物进行改性制备不同性能的生物可降解材料。这里主要介绍丙交酯和六元及五元环状碳酸酯的开环共聚。

1.2.1 *丙交酯与六元环状碳酸酯开环共聚*：LLA与TMC的开环共聚反应由于其相对分子质量可控（相对分子质量可预测、相对分子质量分散度低等）和性能可调控而受到广泛关注。催化剂的选择对于共聚物的结构有着非常重要的影响。对于LLA与六元环状碳酸酯的开环共聚，起初的报道多以金属基催化剂为主，包括稀土元素催化剂(SmI_2/Sm，$LnCl_3$，Ln=La, Y, Pr, Nd, Dy)、钙、锌、铋、锆和锡等[20, 21]。Pêgo等[22]以辛酸亚锡为催化剂，合成了TMC和DLLA共聚物，共聚物的数均分子量$\overline{M}_n$＞1.7×10^5。与低分子量共聚物相比，材料的力学性能显著改善，随着TMC含量的降低，聚合物从橡胶变为刚性材料。对于不同比例的TMC和DLLA，T_g在PTMC的－17 ℃和PDLLA的53 ℃之间。Hu等[23]报道了胺桥联双(酚酸)钕烷氧基配合物在温和温度下有效促进了TMC和LLA的无规共聚。将稀土配合物作为引发剂进行TMC和LLA的共聚，2种配合物均可引发LLA和TMC共聚，得到高分子量(M_n＞10^4)和中等分子量分布(M_w/M_n = 1.4~1.8)的聚合物。

二元催化剂或者多元催化剂体系也被用于催化LA和TMC的开环聚合。Agarwal等[24]将金属基催化剂或有机催化剂与作为共引发剂和链转移剂的醇结合催化LLA和TMC的开环聚合。通过[(BDI)Zn{$N(SiMe_3)_2$}]/BnOH和$M(OTf)_3$/BnOH体系生成PLLA和PTMC嵌段和梯度共聚物。不同的催化剂体系共聚LLA和TMC的方式有很大不同：由锌-β-二酮亚胺酯体系催化的共聚合通过首先消耗LLA然

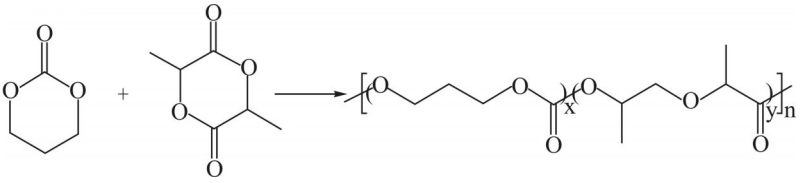


Fig. 3 Ring opening copolymerization process of TMC and LLA

后消耗TMC进行；基于金属基的三氟乙酸盐催化剂体系中，TMC的消耗速率快于LLA。由基于胍的有机催化剂体系TBD/BnOH催化的共聚反应得到P(LLA-ran-TMC)共聚物。因此，LLA和TMC无规共聚的动力学和微观结构控制可以通过催化调节来实现。

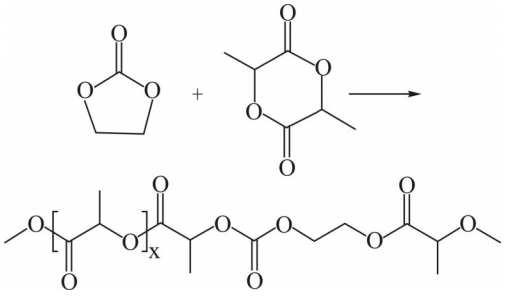


Fig. 4 Copolymerization process of EC and LA

由于LA具有不同的旋光性，因此通过具有立体选择性的催化剂催化共聚反应，可以合成不同类型的共聚物。Liu等[25]建立了一种调节共聚物序列的新策略。在高立体选择性催化剂氨基双酚钇和镥烷基配合物存在下，单一对映体纯LA与非手性TMC_R共聚，得到无规共聚物P(LLA-r-TMC_{R1})；相比之下，对于DLLA/TMC_R共聚，优先交替增长对映相反的LA单体，合成了递变共聚物P(DLLA-tapered-TMC_{R1})。

通过在六元环状碳酸酯上引入不同的功能基团合成新型的环状碳酸酯，再通过开环聚合合成的APC或其共聚物含有相应的侧链基团，这些侧链的功能基团具有不同的性质，因此可以对聚合物进行改性[26]。Storey等[27]以5-甲基-5-苄氧羰基-1,3-二恶烷-2-酮(MBC)为功能环碳酸酯，以辛酸亚锡/醇为引发体系，通过和LLA开环聚合合成了一种含悬垂羧酸基团的新型共聚物，然后通过氢解脱除苯基保护基团得到羧酸功能共聚物。羧基的引入使PLLA的生物降解性和物理性能得到改善，并可以扩大其在生物医学领域的应用，如缓释药物传递。

1.2.2 丙交酯与五元环状碳酸酯开环共聚：目前报道的用于开环共聚的五元环状碳酸酯以碳酸乙烯酯（EC）及其衍生物为主。PLA与EC的酯交换反应是合成低分子质量LLA和EC共聚物的一种很有吸引力的方法。研究表明，低聚物是完全无定形的，可作为高分子量PLA的有效外部增塑剂，碳酸盐的存在对PLA的生物降解也有一定的促进作用。但是由于五元环状碳酸酯是非张力环，开环反应在热力学上$\Delta H>0$。因此五元环状碳酸酯的开环反应不可避免的会生成CO_2，导致聚合物中的碳酸酯键含量减少，醚键含量增加，通常会形成聚（醚-碳酸酯），从而会影响聚合物的物理和化学性能[28]。

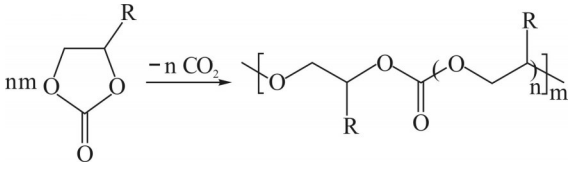


Fig. 5 Ring opening polymerization of EC and derivatives to synthesize poly (ether carbonate)

Agarwal等[29]以镧系元素催化剂SmI_2/Sm为引发剂，在50 ℃通过改变LA和EC的摩尔比制备了一系列不同的共聚物。聚合物的相对分子质量为(2.5~2.6)×10^4，并且随着EC含量的增大，聚合物相对分子质量减小，所获得的聚合物产率降低。当EC∶LA=56∶44时，共聚物中EC含量最高为4.2%。Plichta等[30]以铝、锌和锡的有机衍生物为催化剂，在120 ℃进行LLA和EC的共聚。聚合物的相对分子质量在(1~3)×10^4的范围，碳酸酯单元的含量可达到12%，T_g为48 ℃。对EC的开环机理研究发现，EC在由铝、锌和锡的有机衍生物引发的与LA的配位聚合中表现出非常小的反应性，推测可能是由于五元环状碳酸盐与烷氧阴离子反应的平衡常数较低所致。Guerin等[31]以二氨基酚酸盐和β-二酮二胺酸锌配合物[(NNO)ZnEt]和(BDIiPr)Zn{$N(SiMe_3)_2$}为催化剂，研究了不同比例的EC/LA在不同温度下的共聚反

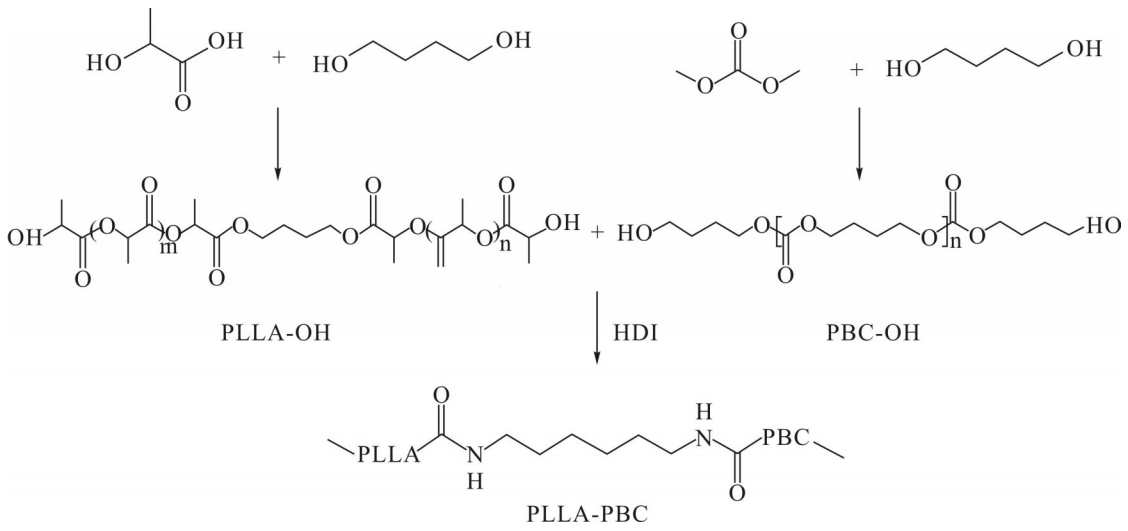


Fig. 6 Synthesis route of PLLA-OH, PBC-OH, and PLLA-*b*-PBC copolymers

应。研究发现，较高的温度会显著影响共聚过程的控制，促进不利的酯交换和链转移反应，从而导致共聚物的相对分子质量减小。

1.3 扩链法

扩链法是在醇的作用下合成低分子量的羟基封端的聚乳酸和聚碳酸酯低聚物，然后在扩链剂的作用下进行共聚形成共聚物。扩链反应是合成高分子量聚(乳酸-碳酸酯)嵌段共聚物的有效方法。Wang等[32]以六亚甲基二异氰酸酯为扩链剂，通过对端羟基PLLA预聚物（PLLA-OH）和端羟基聚碳酸丁二醇酯预聚物（PBC-OH）进行扩链反应，成功合成了一系列由PLLA和聚碳酸丁二醇酯（PBC）组成的新型生物降解聚合物PLLA-*b*-PBC，合成过程如Fig.6所示。通过表征发现PBC的加入使聚合物的热稳定性有所提高，并有效地提高了共聚物的冲击强度。

2 聚(乳酸-碳酸酯)在不同方面的应用

2.1 形状记忆聚合物

形状记忆聚合物(SMP)是在生物医学领域得到广泛研究的聚合物智能材料。当材料受到外部刺激（触发）（例如温度、pH值、光、电场、磁场变化）诱导时，能够从变形状态（临时形状）恢复到其原始（永久）形状[33~35]。PLA基SMP由于PLA的T_g高于体温，不能直接用于人体。而聚碳酸酯的T_g很低，因此可将其引入PLA中，通过调整组分来获得具有不同T_g的SMP。Han等[36]制备了一种具有DLLA/TMC = 75:25的形状记忆聚合物PDLLTC7525，研究表明，共聚物PDLLTC7525在人体温度下具有良好的形状固定和恢复性能。Bao等[37]采用静电纺丝法制备了具有形状记忆性能的生物可降解P(DLLA-*co*-TMC)(PLMC)纤维纳米结构，将纳米纤维的仿生特性与形状记忆聚合物的形状记忆效应相结合，用于微创手术植入，提高了组织修复和再生的效果。首次证明了通过静电纺丝可以成功制备出具有形状记忆性能的纳米纤维PLMC共聚物。通过改变PLMC共聚物中DLLA和TMC的组成比例，可以在很宽的范围内调节纤维细度、玻璃化转变温度和力学性能。

2.2 聚合物微球

聚合物微球是一种具有微米级尺寸的颗粒物，具有较高的密度和表面积，有着良好的分散性和可控性，在材料科学、生物医学、环境卫生等领域具有广阔的应用前景。目前生物可降解高分子微球的制备方法很多，比如界面沉积法、超临界流体法、溶剂挥发法、喷雾干躁法等[38, 39]。Zhu等[40]采用改进的O/O乳化溶剂挥发法成功制备了高载药率5-氟尿嘧啶(5-Fu)-PLA和碳酸酯共聚物微球。5-Fu从PLLA微球中释放，可以持续释放50 d；在P(LLA-*co*-TMC)和聚(乳酸-2,2-二甲基-1,3-三亚甲基碳酸酯)(PLDTMC)

中药物释放可以持续超过60 d。不同的化学结构导致了不同的结晶度、亲水性和生物降解性。Gao等[41]合成了一种新型的六臂支化共聚物P(DLLA-*co*-1,3-TMC)$_6$,并采用油包水单乳液法制备了多孔微球。P(DLLA-*co*-1,3-TMC)$_6$微球通过1-乙基-3-3-二甲氨基-丙基碳二亚胺/N羟基琥珀酰亚胺进一步与肝素缀合成PLT$_6$微球,以结合并保留大量的生物活性碱性成纤维细胞生长因子。

2.3　弹性体

弹性体是在弱应力下形变显著,应力松弛后能迅速恢复到接近原有状态和尺寸的高分子材料。根据弹性体是否可塑化可以分为热固性弹性体、热塑性弹性体两大类。其中热塑性弹性体(TPE)是一种常温下具有弹性,加热后又能塑化成型的脂肪族高分子聚合物,具有优良的力学和加工性能,在电器、建材、医药等方面得到了广泛的应用[42]。Andronova等[43]以环状五元锡醇盐为引发剂,合成了TMC、LLA和1,5-二氧杂环庚烷-2-酮(DXO)的热塑性弹性体。嵌段共聚物以P(TMC-*co*-DXO)形成无定形中间嵌段,PLLA形成半结晶末端嵌段,无定形中间嵌段由相对随机分布的TMC和DXO单体单元组成,力学性能测试表明,合成的所有共聚物均表现出高弹性行为。此外,Dargaville等[44]合成了一系列TMC和LLA预聚物,并对其作为人造血管弹性体支架的性能进行了研究。研究表明,TMC含量对材料的弹性和回弹性有很大的影响,TMC含量为56-70%的聚合物具有良好的热稳定性,为软组织工程提供了适当的力学性能。

2.4　生物可降解聚合物多孔支架

将生物材料制成具有特定的形状和孔结构的三维多孔支架是组织工程的关键技术之一。传统的制备生物可降解聚合物组织工程支架的方法有溶液浇铸/粒子沥滤法、热致相分离/冷冻干燥法、静电纺丝法、气体发泡法、快速成型法等[45, 46]。PLLA是多孔支架中最常用的聚合物之一,因为它在体内可以降解成乳酸,乳酸继而在体内代谢。Tyson等[47]采用简单有效的相分离和颗粒沥滤技术,以选定大小和形状的糖模板作为可沥滤的致孔剂,制备了具有不同LLA含量的P(LLA-*co*-TMC)多孔支架。当比较使用辛酸亚锡和乙二醇合成的具有不同单体含量的的五种共聚物时,发现更高的LLA含量和更高的结晶度有利于形成性能更好的多孔支架。

3　结语与展望

综上所述,对PLA和APC进行共聚改性得到的聚(乳酸-碳酸酯),结合了二者的性能,并且通过调控反应条件或在分子链中引入其他基团,可调节聚合物的理化性质,获得新型生物可降解材料。目前该类材料还存在以下问题: (1) 在催化剂的选择方面,现有研究大多都是以锡基等金属基催化剂为主,导致了合成繁琐、成本较高和金属残留等问题;(2) 在单体的选择方面,几种不同的合成路线主要以PO和TMC为主,对单体的改性研究较少;(3) 在材料的应用方面,目前研究主要集中于生物可降解材料的制备,但是相关研究还很少,特别是基于CO_2基的合成路线。在未来的工作中,应以材料的应用为导向,致力于研究共聚物的合成,开发不同的催化剂体系,深入研究催化机理,特别是五元环状碳酸酯的开环聚合机理;扩展单体的范围,在聚合物侧链上引入不同的侧基官能团,对聚合物进一步改性。通过这些方式,聚(乳酸-碳酸酯)材料能够在传统合成方法的基础上进一步扩展思路,和前沿研究相结合,在大规模商业化应用领域实现创新性突破。

参考文献:

[1] Falco F, Cocca M, Avella M, *et al*. Microfiber release to water, via laundering, and to air, via everyday use: a comparison between polyester clothing with differing textile parameters[J]. Environmental Scienec & Technology, 2020, 54: 3288-3296.

[2] Dong Q, Lele A D, Zhao X P, *et al*. Depolymerization of plastics by means of electrified spatiotemporal heating[J]. Nature, 2023, 616: 488-494.

[3] Saghebasl S, Akbarzadeh A, Gorabi A M, *et al*. Biodegradable functional macromolecules as promising scaffolds for cardiac tissue engineering[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33: 2044-2068.

[4] Yin G Z, Yang X M. Biodegradable polymers: a cure for the planet, but a long way to go[J]. Journal of Polyme Research,

2020, 27: 38-51.

[5] 邢璐, 李博宁, 肖本好, 等. 医用聚乳酸材料性能及加工方法研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6): 167-174.
Xing L, Li B N, Xiao B H, *et al*. Progress of properties and processing methods of medical poly (lactic acid) materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6): 167-174.

[6] 冉启鼎, 李建国, 王自庆, 等. 可生物降解脂肪族聚碳酸酯的研究进展[J]. 石油化工, 2022, 51(6): 707-718.
Ran Q D，Li J G, Wang Z Q，*et al*. Research progress of biodegradable aliphatic polycarbonates[J]. Petrochemical Technology, 2022, 51(6): 707-718.

[7] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxid with organometallic compounds[J]. Makromolekulare Chemie, 1969, 130: 210-220.

[8] Chernikova E V, Beletskaya I P. From epoxides and carbon dioxide to polycarbonates: synthesis, properties and applications [J]. Russian Chemical Reviews, 2024, 93: 1-47.

[9] Liu S Q, Wang J L, Huang K L, *et al*. Synthesis of poly(propylene-co- lactide carbonate) and hydrolysis of the terpolymer[J]. Polymer Bulletin, 2011, 66: 327-340.

[10] Li X, Hu C Y, Duan R L, *et al*. Efficient ternary catalyst system for the copolymerization of lactide, epoxides and CO_2: new insights into the cooperative mechanism[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12: 3124-3131.

[11] Darensbourg D J, Wu G P. A one- Pot synthesis of a triblock copolymer from propylene oxide/carbon dioxide and lactide: intermediacy of polyol initiators[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52: 10602-10606.

[12] Wu G P, Darensbourg D J, Lu X B. Tandem metal-coordination copolymerization and organocatalytic ring- opening polymerization via water to synthesize diblock copolymers of styrene oxide/CO_2 and lactide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 17739-17745.

[13] Buchaca M M D, Cruz-Martínez F D, Sánchez-Barba L F, *et al*. One- pot terpolymerization of CHO, CO_2 and l- lactide using chloride indium catalysts[J]. Dalton Transactions, 2023, 52: 3482-3492.

[14] Cheng M, Moore D R, Reczek J J, *et al*. Single-site β-diiminate zinc catalysts for the alternating copolymerization of CO_2 and epoxides: catalyst synthesis and unprecedented polymerization activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123: 8738-8749.

[15] Li X, Hu C Y, Pang X, *et al*. One- pot copolymerization of epoxides/carbon dioxide and lactide using a ternary catalyst system[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8: 6452-6457.

[16] Langanke J, Wolf A, Hofmann J, *et al*. Carbon dioxide (CO_2) as sustainable feedstock for polyurethane production[J]. Green Chemistry, 2014, 16: 1865-1870.

[17] Trott G, Saini P K, Williams C K. Catalysts for CO_2/epoxide ring-opening copolymerization[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A- Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2016, 374: 1-19.

[18] Liu J J, Jia M C, Gnanou Y, *et al*. One- pot synthesis of CO_2-based polylactide-b-poly(ether carbonate)-b-polylactide triblock copolymers and their mechanical properties[J]. Macromolecules, 2023, 56: 1615-1624.

[19] Wang X W, Hui J W, Li Y T, *et al*. Facile synthesis of polycarbonate diol via copolymerization of CO_2 and cyclohexene oxide catalysed by a combination of one- component phosphonium borane lewis pair and water[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2023, 41: 735-744.

[20] Guerin W, Helou M, Slawinski M, *et al*. Macromolecular engineering *via* ring- opening polymerization (2): L- lactide/trimethylene carbonate copolymerization - kinetic and microstructural control via catalytic tuning[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4: 3686-3693.

[21] Yang J, Liu F, Yang L, *et al*. Hydrolytic and enzymatic degradation of poly(trimethylene carbonate- co- D,L- lactide) random copolymers with shape memory behavior[J]. European Polymer Journal, 2010, 46: 783-791.

[22] Pêgo A P, Poot A A, Grijpma D W, *et al*. Physical properties of high molecular weight 1,3- trimethylene carbonate and D,L-lactide copolymers[J]. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2003, 14: 767-773.

[23] Hu G J, Wang Y W, Wang Y R, *et al*. Random copolymerization of trimethylene carbonate with l- lactide initiated by amine-bridged bis(phenolate) neodymium alkoxides[J]. Chemical Communications, 2023, 59: 6921-6924.

[24] Agarwal S, Puchner M, Greiner A, *et al*. Synthesis and microstructural characterisation of copolymers of L- lactide and trimethylene carbonate prepared using the SmI_2/Sm initiator system[J]. Polymer International，2005; 54(10):1422-1428.

[25] Liu X L, Hua X F, Cui D M. Copolymerization of lactide and cyclic carbonate via highly stereoselective catalysts to modulate copolymer sequences[J]. Macromolecules, 2018, 51: 930-937.

[26] Chen F, Amsden B G. Homopolymerization and copolymerization kinetics of trimethylene carbonate bearing a methoxyethoxy side group[J]. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 2016, 54: 544-552.

[27] Storey R F, Mullen B D, Melchert K M. Synthesis of novel hydrophilic poly(ester-carbonates) containing pendent carboxylic acid groups[J]. Journal of Macromolecular Science- Pure and Applied Chemistry, 2001, 38: 897-917.

[28] Guerin W, Diallo A K, Kirilov E, *et al*. Enantiopure isotactic PCHC synthesized by ring- opening polymerization of cyclohexene carbonate[J]. Macromolecules, 2014, 47: 4230-4235.

[29] Agarwal S, Naumann N, Xie X L. Synthesis and microstructural characterization of ethylene carbonate- ε- caprolactone/L- lactide copolymers using one- and two- dimensional NMR spectroscopy [J]. Macromolecules, 2002, 35: 7713-7717.

[30] Plichta A, Florjanczyk Z, Kundys A, *et al*. On the copolymerization of monomers from renewable resources: L- lactide and ethylene carbonate in the presence of metal alkoxides[J]. Pure and Applied Chemistry, 2014, 86: 733-745.

[31] Guerin W, Helou M, Slawinski M, *et al*. Ethylene carbonate/cyclic ester random copolymers synthesized by ring- opening polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6: 1972-1985.

[32] Wang J, Zheng L C, Li C C, *et al*. Synthesis and properties of biodegradable multiblock poly(ester- carbonate) comprising of poly(L- lactic acid) and poly(butylene carbonate) with hexamethylene diisocyanate as chain- extender[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131: 1-9.

[33] 郭欣怡, 朱光明. 生物降解性形状记忆聚合物的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(5): 160-169.
Guo X Y, Zhu G M. Progress in research of biodegradable shape memory polymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(5): 160-169.

[34] 王煜雯, 龙云瑞, 邢倩, 等. 聚乳酸形状记忆材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(8): 165-173.
Wang Y W, Long Y R, Xing Q, *et al*. Progress of polylactide-based shape memory materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(8): 165-173.

[35] Wu S S, Li W, Sun Y Q, *et al*. Facile fabrication of a CD/PVA composite polymer to access light- responsive shape- memory effects[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8: 8935-8941.

[36] Han L, Wang Y Q, Wu L H, *et al*. Effects of chemical composition on the shape memory property of poly(DL- lactide-co- trimethylene carbonate) as self- morphing small- diameter vascular scaffolds[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2023, 9: 520-530.

[37] Bao M, Lou X X, Zhou Q H, *et al*. Electrospun biomimetic fibrous scaffold from shape memory polymer of PDLLA- *co*-TMC for bone tissue engineering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6: 2611-2621.

[38] Chen L H, Ban C, Helal M H, *et al*. Preparation and modification of polymer microspheres, application in wastewater treatment: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 366: 25.

[39] Zhai M Y, Wu P, Liao Y, *et al*. Polymer microspheres and their application in cancer diagnosis and treatment[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2024, 25: 24.

[40] Zhu K J, Zhang J X, Wang C, *et al*. Preparation and *in vitro* release behaviour of 5- fluorouracil- loaded microspheres based on poly (L- lactide) and its carbonate copolymers[J]. Journal of Microencapsulation, 2003, 20: 731-743.

[41] Gao M Y, Zeng C G, Zhu A P, *et al*. Improved poly(d,l-lactide-co-1,3- trimethylene carbonate)$_6$ copolymer microparticle vehicles for sustained and controlled delivery of bioactive basic fibroblast

growth factor[J]. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 2015, 30: 381-396.

[42] Basak S. Thermoplastic elastomers in biomedical industry-evolution and current trends[J]. Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry, 2021, 58: 579-593.

[43] Andronova N, Albertsson A C. Resilient bioresorbable copolymers based on trimethylene carbonate, L-lactide,and 1,5-dioxepan-2-one[J]. Biomacromolecules, 2006, 7: 1489-1495.

[44] Dargaville B L, Vaquette C, Peng H, *et al*. Cross-linked poly (trimethylene carbonate-*co*-L-lactide) as a biodegradable, elastomeric scaffold for vascular engineering applications[J]. Biomacromolecules, 2011, 12: 3856-3869.

[45] Reddy M S B, Ponnamma D, Choudhary R, *et al*. A comparative review of natural and synthetic biopolymer composite scaffolds [J]. Polymers, 2021, 13: 51.

[46] Savin G, Sastourne-Array O, Caillol S, *et al*. Evaluation of porous (poly(lactide-*co*-glycolide)-*co*-(ε-caprolactone)) polyurethane for use in orthopedic scaffolds[J]. Molecules, 2024, 29: 16.

[47] Tyson T, Finne-Wistrand A, Albertsson A C. Degradable porous scaffolds from various L-Lactide and Trimethylene carbonate copolymers obtained by a simple and effective method[J]. Biomacromolecules, 2009, 10: 149-154.

Progress on Research of Biodegradable Poly (lactic acid- carbonate) Materials

Shaozhe Yang[1,2], Rong Wu[1,2], Yuankang Zhang[1], Jianguo Li[1], Wei Bai[1], Pan Ma[3]

（*1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Beijing Stomatological Hospital, School of Stomatology, Capital Medical University, Beijing 100050, China*）

ABSTRACT: Polylactic acid and aliphatic polycarbonate are biodegradable materials with green, non-toxic, and pollution-free characteristics. However, these two materials have certain shortcomings in thermal and mechanical properties, which limit their further application. Copolymerization of the two to synthesize bio-based poly (lactic acid-carbonate) materials is an effective way to modify them. Copolymerization modification can significantly improve the various properties of the materials and further expand their application scope. This article reviewed the relevant research results of poly (lactic acid-carbonate) materials in recent years, including three synthesis methods: CO_2/epoxide/lactide copolymerization, lactide/cyclic carbonate ring opening copolymerization, and chain extension method. The applications of copolymers in shape memory polymers, elastomers, microspheres, and scaffold materials were discussed, and the future development prospects were envisaged.

Keywords: polylactic acid; aliphatic polycarbonate; copolymerization modification; catalysis; biodegradable