

文章编号: 1001-3555(2012)06-0576-08

可降解的 CO₂ 基共聚物的研究进展

王燕辉^{1,2}, 姜浩锡^{1,2,3,4}, 李桂明^{1,2}

(1. 天津大学 石油化工技术开发中心, 天津 300072; 2. 天津大学 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072;
3. 天津大学 化学工程与技术博士后科研流动站, 天津 300072; 4. 山东海化集团 博士后科研工作站, 山东 潍坊 262737)

关键词: 二氧化碳; 环氧化合物; 脂肪族聚碳酸酯; 催化剂; 改性

中图分类号: O643.3, TQ02 文献标识码: A

随着社会的发展, 二氧化碳的排放量逐年增加, 大量二氧化碳进入大气层, 一方面加剧了温室效应, 另一方面浪费了碳资源. 人们研究捕捉、固定二氧化碳的技术, 希望减少二氧化碳的排放并充分利用这一潜在的“碳源”.

进行化学反应是利用二氧化碳的一种方法^[1-2]. 二氧化碳化学性质稳定, 通常与活性高的物质才能反应. 1969年, 日本井上祥平教授^[3]开发二乙基锌(ZnEt₂)和水等摩尔的反应产物作催化剂, 发现在该催化剂上二氧化碳能够与环氧化合物发生共聚反应, 他将所得的共聚物命名为脂肪族聚

碳酸酯(Aliphatic Polycarbonate, APC). 该类共聚物具有生物降解性, 可用作生产可降解塑料, 能够减少聚烯烃塑料的“白色污染”. 二氧化碳与环氧化合物合成共聚物不但变“害”为宝, 而且得到了可降解塑料, 因此成为国内外研究的热点之一.

1 脂肪族聚碳酸酯的结构、性质和应用

二氧化碳与环氧化合物发生反应如(1)所示, 表1列出了几种APC的性质.

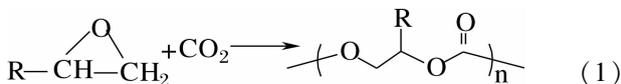


表1 APC性质数据表^[4-5]

Table 1 Thermal and mechanic properties of APC

APC	T _g /°C	Tensile strength /(mol · L ⁻¹)	Elastic modulus /MPa	Elongation at break/%
Poly(ethylene) carbonate	10	5.8	2.06	—
Poly(propylene) carbonate	42	7~30	700~1400	600~1200
Poly(cyclohexene) carbonate	118	40~44	3500~3700	1.1~2.3
Poly(butylene) carbonate	9	241	—	—

在APC主链上存在C—O—C, 使得主链易旋转, 增大了链的柔性. 主链上酯基的存在使APC具有一定的生物降解能力并且易水解. APC具有良好的生物降解性能, 6个月内能完全堆肥降解, 而传统的塑料通常不具备生物降解性能^[6], 因此可用作生物降解塑料如食品包装材料. APC生物相容性优良, 可用作医用材料或者载药材料^[7]. 利用APC可以合成APC多元醇, APC多元醇的性质介于脂肪族聚酯多元醇和脂肪族聚醚多元醇之间, 制得的脂肪族聚碳酸

酯型聚氨酯(APC-PU)发泡材料抗氧化、生物可降解^[8]. Guan等^[9]开发了二磺硒胍二苯醚和二亚硝基五次甲基四胺-尿素两种发泡剂, 制得的聚碳酸丙烯酯(PPC)发泡材料在90 d降解率达49.9%.

2 脂肪族聚碳酸酯的工业化现状

自日本科学家合成APC以来, 一些国家尝试将二氧化碳与环氧化合物共聚的技术推向产业化. 这期间国内外进行了许多尝试, 成果如表2所示.

收稿日期: 2012-03-16; 修回日期: 2012-10-22.

作者简介: 王燕辉, 女, 1986生, 硕士研究生.

* 通讯联系人, 姜浩锡, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为超临界流体技术、应用催化等.

表2 APC 生产及工业化成果列表

Table 2 Industrialization achievements of APC

Institutions	Technology Achievements
AirProducts & Chemical ^[10]	put into production in 1994
Mitsubishi Gas ^[11]	Japanese patent, 400 t/a
Dow ^[12]	Double Metal Cyanide complexes
Novomer Co. ^[13]	supported project of Department of Energy of US
Metlic High-Tech Sea Group ^[14]	put into production in 2002, 3 000 t/a
China national offshore oil corp. ^[15]	put into production in 2007, 3 000 t/a
Jiangsu Jinlong-CAS Chemical Co. Ltd ^[16]	Bio-degradable plastic with little catalyst residual
JiangsuYuhua Jinlong Co. Ltd ^[17]	Bio-degradable plastic
Tianguan Group ^[18]	put into production in 2006, 5 000 t/a
Sun Yat-Sen University ^[19]	China High-Tech development 863 Key Program

二氧化碳和环氧化物共聚技术发展近五十年来,其产业化规模(千吨~万吨)远远小于聚烯烃产业。但是,世界范围内对可降解塑料的需求却日益增加。2011年美国增长咨询公司弗若斯特沙利文公司预计全球可降解塑料树脂的需求增长率在未来5年内将维持在24.9%的水平上,预计到2015年总需求达到 1.61×10^6 t。

分析发现工业化难以推进的原因有:催化剂效率低导致产品成本高、APC热稳定性较差等。成本方面,由于现有APC生产装置的规模较小,还没有产生规模化效益,所以其价格与通用塑料相比还处

在较高水平。装置规模小的原因之一是催化剂活性低,每克催化剂合成的APC在几十到几百克,远远小于聚烯烃和聚酯。针对该问题,提高催化剂活性成为一个研究方向。性能方面,与聚酯(如芳香族聚碳酸酯)相比,APC的玻璃态转变温度较低(芳香族聚碳酸酯149℃),这限制了其使用温度及应用范围。在此方面研究者对共聚物改性进行了相关研究。

3 催化剂开发进展

在二氧化碳和环氧化物(以环氧乙烷为例)共聚反应体系中可能发生的反应如图1所示。

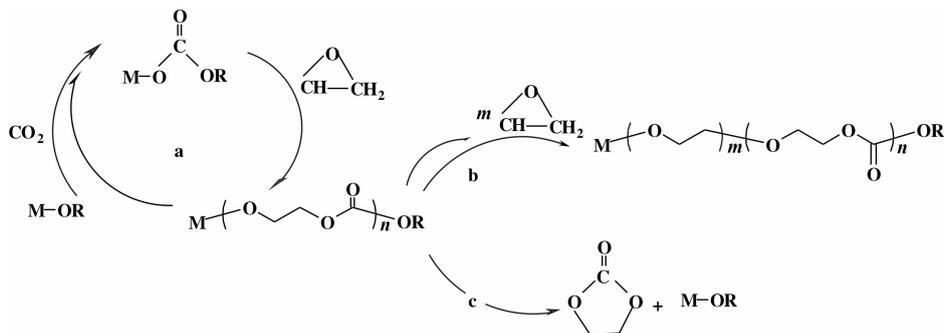


图1 二氧化碳与环氧化物共聚体系反应示意图

Fig.1 Scheme of reaction path way of carbon dioxide and epoxide

a 主反应是两者交替共聚形成具有交替结构的聚碳酸乙烯酯(a路径)

b 当环氧乙烷连续插入增长的链中,形成含醚链节多的聚合物(b路径)

c 当反应体系温度较高时,容易生成环状碳酸乙烯酯(c路径)

在此反应体系中,为了维持二氧化碳和环氧化

合物交替反应,催化剂要具有金属-烷氧键 M-OR (R 为烷基、芳香基等),二氧化碳与环氧化物共聚依靠两者交替插入 M—OR^[20]。研究表明,在羧酸锌类催化剂中 Zn—X 配位键极化相邻的 Zn—X 键,使其活化以便反应单体插入^[21]。形成的 Zn—X 键使得单体可以插入到共聚物分子链中并进行链增长,反应机理如图2所示。

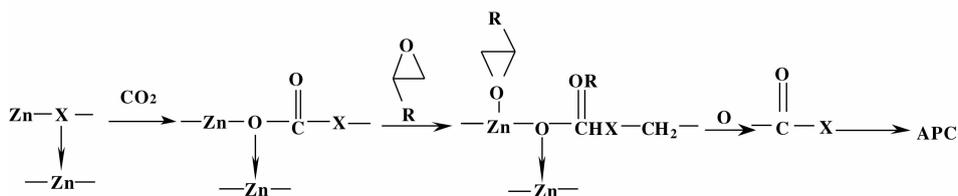


图2 二氧化碳与环氧化物共聚可能的反应机理

Fig. 2 Proper mechanism for copolymerization of carbon dioxide and epoxide

二氧化碳与环氧化物共聚的副反应之一是发生 c 路径, 形成环状碳酸酯. 研究表明, 环状碳酸酯通过“回咬”的过程发生, 回咬的可能的机理如图 3 所示. 环氧化物中的碳原子进攻酯基的氧原子从而形成环状的酯类^[22-23]. 由于环氧化物的活性较高, 在反应体系中更容易开环、连续插入从而形成含醚类链节多的共聚物. 当催化剂和反应条件适宜的情况下, 可以控制反应体系不生成含醚链节

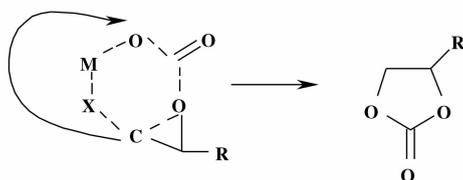


图3 共聚体系中“回咬”过程示意图

Fig. 3 Scheme for back biting process in copolymerization system

多的共聚物.

二氧化碳和环氧化物发生共聚反应, 能够起催化作用的金属元素有 Al、Cr、Co、Cd、Zn 及 Ln (La, Pr, Sm, Eu, Gd, Y, Dy, Ho, Nd) 等. 因为用于二氧化碳与环氧化物共聚的催化剂的有机骨架 (如羧酸根、卟啉、水杨醛亚胺配体等) 能够影响催化剂的几何结构及电子结构, 所以我们按有机骨架对催化剂进行分类.

目前成功用于 APC 生产的催化剂有羧酸盐 (羧酸锌)、稀土三元配位催化剂、双金属催化剂 (负载型), 它们多为非均相催化剂. 活性较高的单活性位催化剂, 如卟啉配合物、酚氧基-金属配合物、 β -双亚胺金属配合物 (BDI)、水杨醛亚胺-金属衍生物 (Salen), 多为均相催化剂, 反应后不易于分离, 其中 BDI 有工业研究的报道^[13].

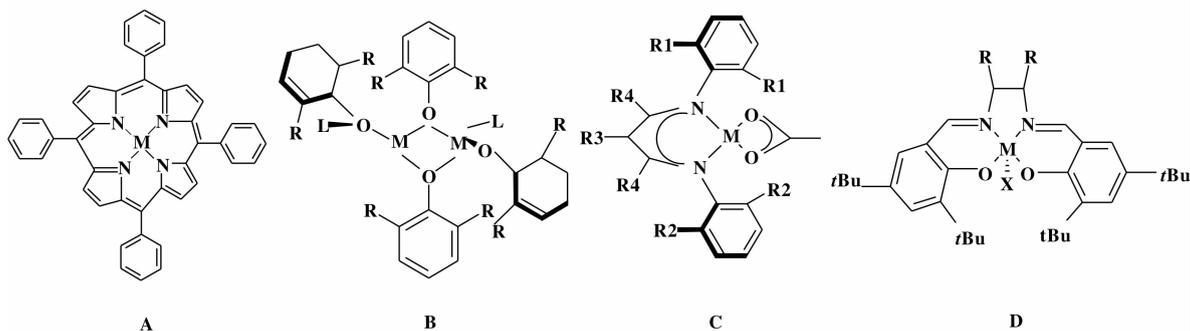


图4 典型的均相催化剂结构图

Fig. 4 Structure of typical homogeneous catalysts

A-Metalloporphyrin complexes; B-Metalphenoxide complexes; C-Metal β -diiminates; D-Schiff base complexes

3.1 非均相催化剂 (工业应用催化剂)

金属羧酸盐类催化剂, 特别是戊二酸锌已成功应用于工业生产 APC. Soga 等^[24]首先用 $Zn(OH)_2$ 与二元羧酸合成多种羧酸锌, 发现戊二酸锌的活性最高. Ree 等^[25]研究了用不同含锌化合物制备戊二酸锌, 发现氧化锌的效果最佳, 所得催化剂用于二氧

化碳和环氧丙烷交替共聚的产率达到 64 ~ 70 g 聚合物/g 催化剂. 后来研究者从结构等方面深入地研究戊二酸锌的催化性能. Darensbourg 等^[23]在研究中发现戊二酸锌多晶的结构为层状且层间的锌原子通过二元羧酸根桥连. Ree 等^[26]成功制得戊二酸锌单晶, 锌原子与四个戊二酸酸根连接不同于一般的配位形

式,如图5,锌原子间距0.46~0.48 nm且形成两种孔道,但是孔道影响了共聚物的扩散^[22,27].只有在催化剂表面富集更多的活性位才能提高活性,进一步说明提高催化剂比表面积的重要性.文献中报道提高比表面积的方法有:改善搅拌方式^[28];预处理合成催化剂的原料^[29];利用高聚物,如PE6400^[30]、蒙脱土^[31]作为载体分散催化组分;利用超临界流体作为制备催化剂时的介质^[32].

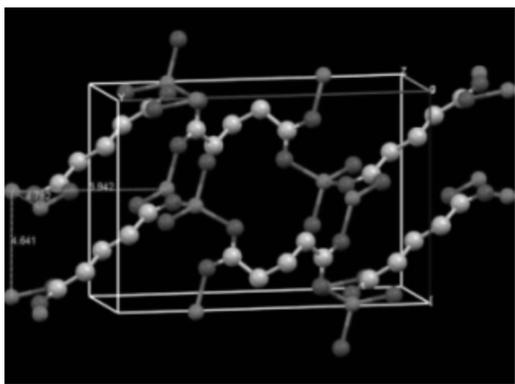


图5 戊二酸锌空间结构图^[24]

Fig. 5 Structure of zinc glutarate

稀土三元配位催化剂由稀土化合物、烷基金属和多元醇反应得到,沈之荃等^[33]开发出的稀土三元配位催化剂体系由稀土磷酸盐、烷基铝和甘油组成,其催化二氧化碳与环氧化合物共聚得到的是无规共聚物. Tan等^[34]利用二乙基锌替代烷基铝,所得催化剂用于CO₂和PO共聚得到交替结构的APC. 长春应化所开发了稀土氯化物-二乙基锌-甘油体系并用于中试生产^[35-36]. 闵家栋等^[37]推测烷基锌和甘油生成桥联的锌氧键是活性中心,其结构如图6所示,稀土元素吸引锌原子的电子,电子通过络合形成的双金属桥键流向稀土元素原子后增强了锌的路易斯酸性.

双金属氰化物(Double Metal Cyanide complexes, DMC)催化剂最早出现在专利中^[12],中科院广州化学所陈立班等^[38]利用聚合物作为载体制备负载型的双金属氰化物并进行了工业化探索. 负载型双金属氰化物催化剂记为PBM,其典型的组成如: $P_aZn[Fe(CN)_6]_bCl_2-3b(H_2O)_c(KCl)_d$, P:聚环氧乙烷 Poly(ethylene oxide); $b < 0.50$, $c < 0.76$, $d < 0.20$. 徐守萍等^[39]研究中采用聚氨酯泡沫作为载体的催化剂循环使用3次仍具有活性,这利于连续化生产.

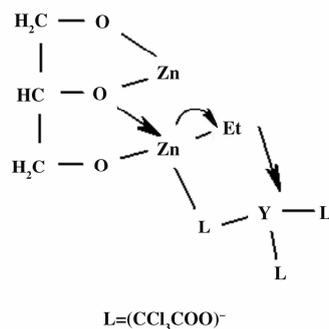


图6 稀土三元催化剂的双金属桥键结构示意图

Fig. 6 Scheme for double metal bridge structure of rare earth-metal complex catalyst

羧酸盐、稀土配合物和双金属氰化物催化剂均有工业应用的报道,但是催化剂活性低,如表3所示. 针对非均相催化体系的不足,研究者展开了均相催化剂的研究.

3.2 均相催化剂

Inoue等^[40]利用卟啉与叶绿素结构相似的特点,开发出卟啉-金属配合物,它是第一个单活性位的催化剂(discrete 或者 single site 催化剂). 这类催化剂用于催化二氧化碳和环氧化合物共聚所得共聚物的分子量分布窄,但是催化剂制备过程复杂、原料成本高、催化聚合反应速度慢. 由于锌是活性最好的金属,研究者尝试制备含锌的单活性位催化剂. Darenbourg等^[41]合成了第一个含锌的单活性的酚锌配合物,他们在酚氧基金属配合物催化性能方面的工作为催化剂设计提供了方向. 但是该催化剂能够催化环氧化合物均聚,使得共聚物中醚链节含量高(更多地发生图1中所示b路径).

该领域发展的一个里程碑是Coats研究组BDI类催化剂体系的出现,它在较温和的条件下能发挥较高活性^[42],如在50℃、0.7 MPa条件下,催化二氧化碳和环氧环己烷共聚,所得共聚物 M_n 为22 000, PDI为1.09,催化剂活性为2 290 g 共聚物/g Zn·h^[43]. 其中“双核”BDI如图7催化剂(双金属活性中心)的活性优异. 在60℃、1.0 MPa条件下,二氧化碳与氧化环己烷共聚所得共聚物 $M_n=45\ 000\sim 100\ 000$, PDI=1.2~1.4^[44].

此外,近年来发展较快的一类单活性位催化剂是席夫碱金属配合物(Salen-金属配合物),它能够在温和的条件下催化共聚反应,并且所得共聚物具有立体选择性. Liu等^[45]研究了Salen-Cr催化剂的

表3 非均相催化剂的活性
Table 3 Activity of heterogeneous catalysts

Catalysts	Activity	Ref.
Carboxylic Zinc		
ZnGA*	64 ~ 70 g/g cat	[22,25,27]
ZnGA-MMT*	115.2 g/g cat	[31]
Ternary rare-earth-metal catalysts		
Y(P ₂₀₄) ₃ -Al(<i>i</i> -Bu) ₃ -glycerine*	3 274 g/mol Y	[33]
Y(CF ₃ COO) ₃ -ZnEt ₂ -glycerine	4 200 g/mol Y/h	[34]
Nd(CCl ₃ COO) ₃ -ZnEt ₂ -glycerine	6 875 g/mol Nd/h	[35,36]
Double Metal Cyanide complexes		
PBM	28 g/g cat	[39]

* ZnGA; Zinc Glutarate;

ZnGA/MMT; Montmorillonite (MMT) supported zinc glutarate;

Y(P₂₀₄)₃-Al(*i*-Bu)₃-glycerine; Combination of Y(P₂₀₄)₃, Al(*i*-Bu)₃, with glycerine

Y(P₂₀₄)₃ = [(RO)₂P(O)O-]₃Y (R = CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂-), Al(*i*-Bu)₃ = triisobutylaluminium.

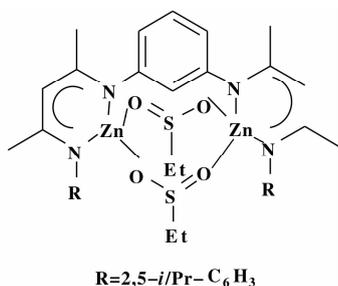


图7 双核 BDI 催化剂结构图
Fig. 7 Structure of dinuclear BDI

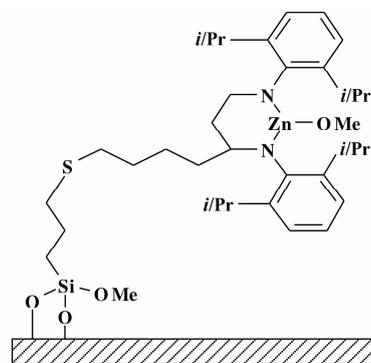


图8 负载 BDI 催化剂结构图
Fig. 8 Structure of supported BDI

配体中取代基种类的影响, 结果发现 NO₃⁻ 作为取代基的催化剂利于 APC 交替结构共聚物的生成, 可能的原因是其影响了活性金属组分的电子云密度, 利于单体活化. Li 等^[46] 研究了配体的轴向的取代基和反应条件对 Salen-Co 类催化剂性能的影响, 结果发现氟取代乙酯基的效果最佳. 上述研究为催化剂的设计提供了方向.

据报道美国 Novomer 公司将 BDI 类催化剂均相催化剂体系应用于二氧化碳和环氧化物共聚的工业化项目中. 但是对于工业应用, 均相催化体系还面临如下挑战: 催化剂合成特别是有机配体的合成过程复杂, 不利于工业化操作; 金属元素 Cr、Co 等残留于聚合物中, 不能用于合成保鲜膜或者餐具, 大大缩小了 APC 的应用领域.

尽管均相催化剂不易于从共聚体系中分离, 但

是尝试将催化剂负载化能够解决这一问题. 如将 BDI 负载于 SBA-14 如图 8, Yu 等^[47] 将 BDI 固定到载体的方法包括两大类. 第一: 直接利用载体表面的 Si—O—Si 键与 BDI 的官能团反应, 形成化学键合作用. 第二: 将用于合成 BDI 的物质先固定到载体上, 在此基础上加入另一种用于合成 BDI 的物质, 实现 BDI 在 SBA-14 上的固载化. 均相 BDI 催化剂固相化以后便于催化剂的分离, 但是其催化活性有所下降.

4 共聚物改性

APC 中, 聚碳酸丙烯酯 (PPC) 是利用二氧化碳和环氧丙烷共聚得到的. 由于环氧丙烷较其他环氧

化合物易得、廉价,所以 PPC 是工业生产的重点之一。但是 PPC 的玻璃化转变温度低,稳定性较差。针对此问题,研究者采用化学和物理改性等手段提高 PPC 的热稳定性,如通过与第三单体共聚、交联、共混等。

加入第三单体的目的是改变共聚物主链结构,当降解过程发展到第三单体链节时可以被终止,有效地抑制了降解,增强了稳定性。研究中用到的第三单体有环氧化合物,如环氧丙烷(EO)、环氧环己烷(CHO),马来酸酐等环状酸酐^[48-49]以及己内酯^[50-51]、丁内酯^[52]、交酯^[53-54]等。

高分子材料研究中通常利用交联的方法,借助可交联基团间的相互作用将线性的高分子转化成网状结构,增强其性能。但是 PPC 中可交联的基团少,宋鹏飞等^[55]利用 PPC 末端羟基与含多烯键的多官能团单体进行反应引入烯键,然后进行交联。交联后 PPC 的玻璃化温度从 26.5 °C 提高到 30 °C,拉伸强度从 13.6 MPa 提高到 25.3 MPa。

Jiao 等^[56]利用熔融共混法制得 PPC/EVOH,借助 EVOH 中大量的羟基与 PPC 中的羰基形成氢键,提高材料的热稳定性。Pang 等^[57]制得 PPC/PBS 共混材料,研究显示复合材料的热稳定性随着 PBS 含量增加而提高。

此外,高分子化合物的热性能和机械性能很大程度上取决于其分子量和分子量分布。如 PPC,聚合度为 26 900 时,其 T_g 为 27 °C; M_n 增加至 114 000 后 T_g 为 42 °C^[58]。因此,提高催化剂活性、增大 APC 分子量是改善共聚物热稳定性的一个方法。

5 结 语

利用二氧化碳和环氧化合物共聚生成脂肪族聚碳酸酯不但能够充分利用碳源、减少二氧化碳排放对环境的危害,而且能够得到可降解的材料。针对催化剂活性及共聚物热稳定性方面存在的问题,研究者开发新催化剂体系、进行共聚物改性,取得一定进展。相信随着研究的完善和工业化进程的推进,二氧化碳和环氧化合物共聚合成可生物降解的脂肪族聚碳酸酯技术将有广阔的发展空间。

参考文献:

[1] Li Kai-rong(李凯荣), Zhang Ming(张明), Hu Peng(胡鹏), *et al.* 二氧化碳与环氧化合物反应均相催化

剂的研究进展[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2009, **23** (2): 188-194

- [2] Ma J, Sun N N, Zhang X L, *et al.* A short review of catalysis for CO₂ conversion [J]. *Catalysis Today*, 2009, **148**: 221-231
- [3] Hiroshi S, Shohei I. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide[J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, 2004, **42**: 5561-5573
- [4] Michael R K, Antoine B, Charlotte K W. Catalysts for CO₂/epoxide copolymerization [J]. *Chem. Commun.*, 2011, **47**: 141-163
- [5] Li X H, Meng Y Z, Zhu Q, *et al.* Melt processable and biodegradable aliphatic polycarbonate derived from carbon dioxide and propylene oxide [J]. *Appl Polym Sci*, 2003, **89** (12): 3301-3308
- [6] Du L C, Meng Y Z, Wang S J, *et al.* synthesis and degradation behavior of poly(propylene carbonate) derived from carbon dioxide and propylene oxide [J]. *ACTA Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatsen*, 2003, **42**: 5-10
- [7] Lu Ling-bin(卢凌彬). 基于可生物降解的脂肪族聚碳酸酯的功能化改性及分子模拟[D]. Doctoral Dissertation of Central South University(中南大学博士论文), 2005
- [8] Xu Shou-ping(徐守萍), Zhang Min(张敏), Cui Qi(崔奇), *et al.* 聚碳酸酯型聚氨酯弹性体的合成、性能及应用[J]. *Chemistry* (化学通报), 2006, **69**: 1-7
- [9] Guan L T, Du F G, Wang G Z, *et al.* Foaming and chain extension of completely biodegradable poly(propylene carbonate) using DPT as blowing agent [J]. *J. Polym. Res.*, 2007, **14** (3): 245-251
- [10] Andrzej R, Alburdis. Making poly(alkylene carbonates) of controlled molecular weight [P]. US, 4, 943, 677, 1990
- [11] Hideshi K, Shuji M, John N A, *et al.* Zinc-containing solid catalyst, process of preparing same and process for preparing polyalkylene carbonate [P]. US, 4, 981, 948, 1991
- [12] William J K, Daniel J S. Carbon dioxide oxirane copolymers prepared using double metal cyanide complexes [P]. US, 4, 500, 704, 1985
- [13] Zhang Wen(章文). Novomer 公司获资助使二氧化碳塑料加快商业化[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工), 2010, **41**(11): 21-22
- [14] Gao Jian-ping(高建平), Xiang Hui(向辉). 二氧化碳和环氧化合物合成生物降解塑料[J]. *Natural Gas Chemical Industry* (天然气化工), 2004, **29**(2): 55-

57

- [15] 中海石油化学二氧化碳可降解塑料项目投产[J]. *Zhejiang Chemical Industry*(浙江化工), 2009, **40**(2): 35
- [16] 以二氧化碳制聚氨酯具有广阔的市场前景[J]. *Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates*(精细化工原料及中间体), 2007, **9**: 44
- [17] 泰兴与广州化学所合作利用二氧化碳制备降解聚氨酯[J]. *Petrochemical Technology*(石油化工), 2004, **33**: 856
- [18] 河南天冠集团二氧化碳基塑料产业化[J]. *Petrochemical Technology*(石油化工), 2008, **7**: 743
- [19] Wu J S, Xiao M, He H. Synthesis and characterization of high molecular weight poly(1,2-propylene carbonate-co-1,2-cyclohexylene carbonate) using zinc complex catalyst [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2011, **29**(5): 552-559
- [20] Geoffrey W C, David R M. Discrete metal-based catalysts for the copolymerization of CO₂ and epoxides: discovery, reactivity, optimization, and mechanism [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**: 6618-6639
- [21] Darensbourg D J, Holtcamp M W. Catalysts for the reaction of epoxides and carbon dioxide [J]. *Coord Chem Rev*, 1996, **153**: 155-174
- [22] Stephan K, Maximilian W L, Carly E A, et al. Recent advances in CO₂/epoxide copolymerization—New strategies and cooperative mechanisms [J]. *Coord. Chem. Rev*, 2011, **255**(13): 1460-1479
- [23] Donald J D. Making plastics from carbon dioxide: salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO₂ [J]. *Chem. Rev.*, 2007, **107**: 2388-2410
- [24] Kazuo S, Eikichi I, Iwakazu H. Alternating copolymerization of CO₂ and propylene oxide with the catalysts prepared from Zn(OH)₂ and various dicarboxylic acids[J]. *Polymer Journal*, 1981, **13**(4): 407-410
- [25] Moonhor R, Bae J Y, Jung J H, et al. A new copolymerization process leading to poly(propylene carbonate) with a highly enhanced yield from carbon dioxide and propylene oxide [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, 1999, **37**: 1863-1876
- [26] Jong S K, Heesoo K, Moonhor R. Hydrothermal synthesis of single-crystalline zinc glutarate and its structural determination [J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**: 2981-2983
- [27] Moonhor R, Yongtaek H, Jong S K, et al. New findings in the catalytic activity of zinc glutarate and its application in the chemical fixation of CO₂ into polycarbonates and their derivatives [J]. *Catalysis Today*, 2006, **115**: 134-145
- [28] Wang S J, Du L C, Zhao X S, et al. Synthesis and characterization of alternating copolymer from carbon dioxide and propylene oxide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **85**: 2327-2334
- [29] Meng Y Z, Du L C, Tiong S C, et al. Effects of the structure and morphology of zinc glutarate on the fixation of carbon dioxide into polymer [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**: 3579-3581
- [30] Jong S K, Heesoo K, Jihwan Y, et al. Synthesis of zinc glutarates with various morphologies using an amphiphilic template and their catalytic activities in the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2005, **43**: 4079-4088
- [31] Wang J T, Zhu Q, Lu X L, et al. ZnGA-MMT catalyzed the copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide [J]. *European Polymer*, 2005, **41**: 1108-1114
- [32] Zhong X, Fariba D S. Solvent free synthesis of organometallic catalysts for the copolymerisation of carbon dioxide and propylene oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **98**: 101-111
- [33] Chen X H, Shen Z Q, Zhang Y F. New catalytic systems for the fixation of carbon dioxide. I. copolymerization of CO₂ and propylene oxide with new rare-earth catalysts-RE(P₂₀₄)-Al(i-Bu)₃-R(OH)_n [J]. *Macromolecules*, 1991, **24**: 5305-5308
- [34] Chung S T, Tsung J H. Alternating copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with a rare-earth-metal coordination catalyst [J]. *Macromolecules*, 1997, **30**: 3147-3150
- [35] Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, et al. Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with neodymium trichloroacetate-based coordination catalyst [J]. *Polymer*, 2003, **44**: 1803-1808
- [36] Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, et al. Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with Ln(CCl₃COO)₃-based catalyst: the role of rare-earth compound in the catalytic system [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**: 2751-2754
- [37] Min Jia-dong (闵家栋), Zhang Ya-ming (张亚明), Chen Yu-yan (陈玉岩), et al. 稀土三元催化剂对二氧化碳/环氧化合物共聚反应的催化机理研究 [J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, **3**: 233-237
- [38] Zhang Nan-yan (张南燕), Chen Li-ban (陈立班), Yang Shu-ying (杨淑英), et al. 高聚物负载双金属催

- 化剂催化二氧化碳-氧化环己烯的共聚反应[J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, **6**: 741-745
- [39] Xu Shou-ping (徐守萍), Wu Guo-feng (吴国锋), Zhang Min (张敏), *et al.* CO₂ 与环氧化物共聚用的泡沫负载 PBM 催化剂 [J]. *Natural Gas Chemical Industry*(天然气化工), 2006, **31**: 24-28
- [40] Takazo A, Masahide I, Shohei I. Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide catalyzed by the aluminum porphyrin-quaternary organic salt or triphenylphosphine system. Synthesis of polycarbonate with well-controlled molecular weight [J]. *Macromolecules*, 1986, **19**(1): 8-13
- [41] Donald J D, Matthew W H. Activity of zinc(II) phenoxides which possess readily accessible coordination sites. copolymerization and terpolymerization of epoxides and carbon dioxide [J]. *Macromolecules*, 1995, **28**: 7577-7579
- [42] Cheng M, Emil B L, Geoffrey W C. Catalytic reactions involving C₁ feedstocks: new high-activity zn(ii)-based catalysts for the alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxides [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**(42): 11018-11019
- [43] Christopher M B, Scott D A, Emil B L, *et al.* Alternating copolymerization of limonene oxide and carbon dioxide [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(37): 11404-11405
- [44] Dirk F P, Sven R, Sjoerd H. Bimetallic calcium and zinc complexes with bridged β -diketiminato ligands: investigations on epoxide/CO₂ copolymerization [J]. *Organometallics*, 2008, **27**(23): 6178-6187
- [45] Liu B Y, Zhao X, Guo H F, *et al.* Alternating copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide by single-component cobalt salen complexes with various axial groups [J]. *Polymer*, 2009, **50**: 5071-5075
- [46] Li H C, Niu Y S. Synthesis of biodegradable polycarbonate by alternating copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide using a cobalt/Schiff base catalyst [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2011, **71**: 121-125
- [47] Yu K Q, Christopher W J. Silica-immobilized zinc β -diketiminato catalysts for the copolymerization of epoxides and carbon dioxide [J]. *Organometallics*, 2003, **22**(13): 2571-2574
- [48] Song P F, Xiao M, Du F G, *et al.* Synthesis and properties of aliphatic polycarbonates derived from carbon dioxide, propylene oxide and maleic anhydride [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **109**: 4121-4129
- [49] Liu Y F, Huang K L, Peng D M, *et al.* Synthesis, characterization and hydrolysis of an aliphatic polycarbonate by terpolymerization of carbon dioxide, propylene oxide and maleic anhydride [J]. *Polymer*, 2006, **47**: 8453-8461
- [50] Yongtaek H, Jaehwan J, Moonhor R, *et al.* Terpolymerization of CO₂ with propylene oxide and ϵ -caprolactone using zinc glutarate catalyst [J]. *Macromolecules*, 2003, **36**(22): 8210-8212
- [51] Liu S Q, Xiao H, Huang K L, *et al.* Terpolymerization of carbon dioxide with propylene oxide and ϵ -caprolactone: synthesis, characterization and biodegradability [J]. *Polym. Bull.*, 2006, **56**: 53-62
- [52] Lu L B, Huang K L. Synthesis and characteristics of a novel aliphatic polycarbonate, poly[(propylene oxide)-co-(carbon dioxide)-co-(butyrolactone)] [J]. *Polym. Int.*, 2005, **54**(6): 870-874
- [53] Mario K, Cristina F, Olaf W, *et al.* Alternating copolymerization of carbon dioxide and cyclohexene oxide and their terpolymerization with lactide catalyzed by zinc complexes of N,N ligands [J]. *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**(14): 1908-1918
- [54] Ryan C J, John M R, Geoffrey W C. Pre-rate-determining selectivity in the terpolymerization of epoxides, cyclic anhydrides, and CO₂: a one-step route to diblock copolymers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(32): 6041-6044
- [55] Song Peng-fei (宋鹏飞), 二氧化碳共聚物的合成与性能研究 [D], Doctoral dissertation of Sun Yat-Sen University 中山大学博士学位论文, 2008
- [56] Jiao J, Wang S J, Xiao M, *et al.* Processability, property, and morphology of biodegradable blends of poly(propylene carbonate) and poly(ethylene-co-vinyl alcohol) [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2007, **47**(2): 174-180
- [57] Pang M, Qiao J J, Jiao J, *et al.* Miscibility and properties of completely biodegradable blends of poly(propylene carbonate) and poly(butylene succinate) [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **107**(5): 2854-2860
- [58] Li X H, Meng Y Z, Chen G Q, *et al.* Thermal properties and rheological behavior of biodegradable aliphatic polycarbonate derived from carbon dioxide and propylene oxide [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **94**(2): 711-716