

聚 ϵ -己内酯的合成、改性和应用进展

杨安乐, 孙 康, 吴人洁

(上海交通大学材料学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘要:综述了近年来聚 ϵ -己内酯均聚物、共聚物的合成方法及其在生物医用上的应用, 同时也叙述了聚 ϵ -己内酯共混物体系的制备和相容性研究。

关键词:聚 ϵ -己内酯; 共聚物; 共混物; 应用

聚 ϵ -己内酯(PCL)是由 ϵ -己内酯(ϵ CL)在引发剂存在下, 在本体或者溶液中开环聚合得到的高聚物, 是一种生物相容性很好的可降解材料, 同时也具有优良的药物通过性, 可以用于体内植入材料以及药物的缓释胶囊。由于其分子链比较规整而且柔顺, 结晶性很强, 因而具有比聚乙交酯、聚丙交酯更好的疏水性, 在体内降解也较慢, 是植入材料的理想选择。但用作缓释胶囊, 却因其降解速度太慢而不容易在人体内吸收, 从而受到了限制, 因此常用多种生物相容性单体与 ϵ CL 共聚, 来改善甚至控制共聚产物降解速率, 以适应不同药物载体在人体内的吸收。除了生物相容性和可降解性以外, PCL 还和多种高聚物具有很好的相容性, 可以制备出多种性能优良的共混物。因此 PCL 的合成、共聚和共混得到了众多高分子工作者的重视, 已有大量文献报道。本文就对近年来 ϵ CL 在不同引发剂下的合成方法, 与其他单体的共聚方法以及 PCL 共混体系的研究进行阐述。

1 PCL 均聚物的合成

ϵ CL 可以用多种引发剂引发聚合, 如烷氧基化合物、稀土化合物等。

1.1 烷氧基化合物引发聚合

烷氧基铝化合物作催化剂时, 可以控制 PCL 的分子量和分子量分布, 还可以控制其链端基。Gullerud 等^[1]用三异丙氧基铝为引发剂, 按照配位-插入机理来引发 ϵ -己内酯开环聚合, 链增长反应是通过 ϵ CL 插入到金属铝-烷氧基键中, 并有选择地使酰氧键断裂, 反应结束后活泼的烷氧基铝再水解形成端羟基。作者实验中合成了分子量分别为 3100 和 9700, 分子量分布分别为 1.2, 1.1 的端羟基 PCL, 产物可以进一步合成星状聚酯和共聚聚酯, 也可以用来接枝 3-异氰酸酯-丙基乙氧基硅烷来制备超细膜。Andrzej 等^[2]通过链转移反应来制备 PCL 低聚物, 如用三异丙氧基铝为引发剂, 以戊二醇为链转移剂来合成 $\alpha\omega$ -二羟基聚 ϵ -己内酯, 所得分子量为 400~1500, 分子量分布为 1.06~1.25。反应结束后, 链转移剂消耗完全。用 $\text{EtZnO}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ 或 $\text{Zn}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Br})_2$ 可以在 25°C、甲苯中引发 ϵ CL 聚合^[3]。所得分子量分布与烷氧基铝相比较窄, NMR 表明反应与烷氧基铝相似, 一个端基为羟基、一个端基为活性含引发剂酯基。

基金项目:上海市科学技术发展基金资助课题(98JC1405);

作者简介:杨安乐(1974-), 1992 年 9 月~1997 年 7 月, 在西北工业大学教改班、高分子材料专业学习并取得学士和硕士学位。(1999 年至今在上海交通大学复合材料专业攻读博士学位, 师从吴人洁教授。主要从事高分子材料和聚合物基功能复合材料的研究工作, 目前研究方向为生物医用复合材料。已经和待发表论文 10 余篇。

陈建海等^[4]研究了烷氧基钛如正丁氧基钛(钛酸丁酯)催化 ϵ CL 开环聚合的反应。认为反应温度为 140°C 时,分子量最大,当温度高于 150°C 时,分子量急剧下降。体外降解实验发现室温 300 天,粘度变化仅为 0.02。纽约州立大学化学系的 Okuda^[5]用二氯甲氧基环戊二烯钛引发 ϵ CL 的聚合反应,可以在本体中或在甲苯溶液中进行。所得产物数均分子量约为 30400,而 T_g 约为 -55°C , T_m 约为 67°C 。在起始反应阶段,链转移反应很少,但当转化率较高时,所得产物分子量分布就比较宽。Kricheldorf^[6]以本体聚合法用三丁基甲氧基锡、叔丁氧基锡、酚氧基锡、氯化锡、溴化锡、乙酰化锡、等作引发剂,在 100°C 引发 ϵ CL 开环聚合。结果表明三丁基甲氧基锡的活性是氯化锡、溴化锡、乙酰化锡的 10^3 倍,其引发反应比链增长反应要快得多。而其它引发剂引发反应要比聚合反应慢。

以特丁氧基钾为引发剂, ϵ CL 在四氢呋喃中可以聚合^[7]。反应过程中单体消耗的速度很快,几乎在几分钟内单体就消耗完全,但反应混合物仍然是一活性系统,如再加入单体就会继续反应,生成更高分子量的聚合物。如果换用特丁氧基锂,由于引发剂有很高的缔合倾向,聚合速率要较特丁氧基钾体系慢得多。

1.2 稀土化合物引发聚合

Shen^[8]研究了不同溶剂体系对稀土烷氧基化合物如异丙氧基钆引发 ϵ CL 开环聚合的影响,发现聚合反应在极性溶剂氯仿、四氢呋喃、二氯甲烷、2-丁醇中都不发生,仅在非极性溶剂 CCl_4 、苯、甲苯中发生,说明极性溶剂抑制 ϵ CL 的开环聚合。几种非极性溶剂中四氯化碳体系反应效率最高,转换率高达 96%,分子量为 18.1×10^4 ,每摩尔引发剂可以生成 PCL $2.7 \times 10^5 \text{ g}$ 。聚合反应速率可以看作单体的一次函数,说明其属于活性反应。

刘建飞等^[9]认为稀土乙酰丙酮盐 $\text{Y}(\text{AcAc})_3$ 用作 ϵ CL 开环聚合的催化剂时,在空气中比较稳定,因而反应可以在空气气氛下进行;烃类溶剂是聚合反应的良溶剂,其中芳烃最佳,脂肪烃次之,后者属于沉淀聚合,乙酸乙酯抑制聚合反应。在稀土乙酰丙酮盐 $\text{Y}(\text{AcAc})_3$ 中加入格氏试剂 BuMgCl ,能提高催化剂体系的活性^[10]。格氏试剂可以与 $\text{Y}(\text{AcAc})_3$ 发生络合反应,所得络合物再催化 ϵ CL 开环聚合,其中助催化剂格氏试剂对提高体系的反应活性有很大的影响。聚合反应速度随 $\text{BuMgCl}/\text{Y}(\text{AcAc})_3$ 的摩尔比增加而加快,聚合物分子量也增大。当摩尔比 >15 时,聚合转换率达到 95% 以上。升高反应温度,转换率与聚合物分子量同时增大,在 80°C 时出现最大值,而在体系中添加少量给电子体,会明显提高分子量,如添加二甲基亚砷,分子量可达 9×10^4 。Shen^[11]用稀土乙酰丙酮盐($\text{Nd}(\text{acac})_3$)和三烷基铝(如三乙基铝 AlEt_3)作为 ϵ CL 的混合催化剂,极大地提高了单体的转化率和聚合物的分子量,同时通过改变催化剂体系的不同用量,也能很容易控制这两个因素。反应的最佳条件为: $\text{AlEt}_3/\text{Nd}(\text{acac})_3$ 的摩尔比为 12, $\text{Nd}(\text{acac})_3$ 为 $7.5 \sim 10 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,反应温度 60°C ,溶剂为苯或甲苯。产物结晶度为 60%~70%,熔点 61°C 。动力学表明聚合反应速率是单体的一级和催化剂的 $1/2$ 级函数,开环聚合反应的活化能为 59.4 kJ/mol 。

无水氯化稀土也能催化 ϵ 己内酯开环聚合^[12~13],如在 100°C , 40h 就可以得到分子量为 50000 的遥爪聚合物。当在氯化稀土中加入环氧化合物环氧乙烷、环氧丙烷时,催化活性大大提高,其中, EO/NdCl_3 体系活性最强,但相应的分子量也较低, PO/NdCl_3 体系活性次之,当摩尔比为 20 时, PCL 分子量可以达到 22×10^4 ,升高反应温度,分子量大大提高,反应时间大大缩短。

由于 ϵ CL 的环张力比丙内酯小,长期以来亲核能力较弱的羧酸或羧酸盐不能引发其开环聚合。到 1990 年, Bixler 在高温、高真空条件下用封管聚合法研究了多种羧酸催化 ϵ CL 的开环聚合反应,得到单羧基封端的低分子量 PCL。张其锦等用抽真空—充 N_2 方法,在 220°C 研究了丁二酸催化 ϵ CL 的开环聚合反应,得到乳白色蜡状的单羧基封端聚合物固体^[14]。

1.3 阳离子引发聚合^[15,16]

ϵ CL 也可以用甲基氟磺酸、乙基氟磺酸、甲基硝基苯磺酸、甲基磺酸甲酯等阳离子引发剂来引发开环聚合反应。几种引发剂的活性顺序为:

甲基氟磺酸 $\gg$ 乙基氟磺酸 $>$ 甲基硝基苯磺酸 $>$ 甲基磺酸甲酯

前两者反应活性较高,但在 50℃ 反应仍然需要 1~2 天,产率也仅为 90%。而当温度为 100℃ 时,2h 就可得到 70%。但聚合反应链增长与分解反应属于竞争反应,升高温度也会促进分解反应的进行。Hoffman^[16] 用 H-NMR 和 IR 研究了阳离子引发聚合得到的 PCL 的链端基,发现开环反应方式依引发剂的不同而不同。用 $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$ 时,环外氧原子受到进攻并形成水合氢离子(氧鎓),链增长一步是烷氧键断裂,并进攻下一个单体的环外氧原子,因而聚合开始时三价氧鎓离子是其活性中心。而酰化阳离子 $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ 为引发剂,环外和环上氧原子都受到进攻,链增长时烷氧键和酰氧键同时断裂。

1.4 其它引发剂

Yuan^[17] 因烷氧基锡、钛等引发得到的聚合物含有重金属离子,难以在医学上推广应用,改用环戊二烯钠引发 ϵ CL 聚合。在极性溶剂 THF 中仅得到低分子量聚合物,而在非极性溶剂苯、甲苯中可以得到高分子量 PCL。聚合反应温度较低,仅为 20℃ 就行。本体聚合速率快于溶液聚合,作者认为反应机理为环戊二烯负离子引发聚合。

伯胺在加入三乙基铝后,在 40℃ 下,在甲苯和四氢呋喃中都可有效催化 ϵ CL 的开环聚合^[18]。四氢呋喃中己内酯的聚合速率明显比在甲苯中慢,聚合到一半的时间,前者为 185min,后者仅需 35min;但前者所得聚合物分子量分布比较均匀,同时聚合物分子量分布还受烷基铝/伯胺摩尔比的影响。红外光谱和核磁共振谱表明反应机理为配位-插入型。烷基铝首先活化了单体上的羰基,并促使伯胺在 ϵ CL 单体亲核加成,从而引发聚合反应。

2 共聚物的合成和表征

PCL 是一种生物相容性、生物降解性聚酯,其分子链柔顺、熔融温度低,加工工艺性优良,比聚乳酸(PLA)和聚羟基乙酸(PGA)有更好的疏水性,体内降解缓慢。因而用其与 PLA、PGA 共聚,所得共聚酯可以改善后者的加工性,并可以控制前者的体内降解速率。

Kricheldorf^[19] 用不同的引发剂分别在本体、溶液中进行 ϵ CL 与乙交酯的共聚反应。反应温度为 100℃,溶剂分别为二噁烷、硝基苯。阴离子引发剂氯化铁、氯化铝、三氟化硼、氟磺酸对共聚反应中己内酯的聚合有利,共聚物中 ϵ 己内酯/乙交酯的比率(I_e/I_g)大于 1。根据引发剂和产率的不同,可得到不同序列的共聚产物。氯化铁引发体系可得到无规序列, $I_e/I_g = 1$;其它三种引发剂体系可以得到嵌段共聚物,当转换率较小时,可以得到短乙交酯段、长己内酯段(I_e 约为 20~50)的共聚物;提高转化率,两嵌段中单元数目接近,这时 I_e 约为 10。反应中伴随酯交换反应,且在 100℃ 以上会引起聚酯快速分解。配位型引发剂异丙氧基铝、二丁基锡对乙交酯的聚合有利,因而其共聚产物为 $I_e/I_g < 1$ 的序列。当转化率较低时,得到富乙交酯的共聚物或者纯的聚羟基乙酸,但当转化率足够高时,共聚酯两组分的嵌段长度接近也能进行分子内酯交换反应。阳离子引发剂如硝酸四甲基铵、苄基三苯基季膦盐仅引发乙交酯的均聚反应。

Veld^[20] 也用辛酸亚锡作催化剂,在 110℃、乙醇存在下,研究 ϵ CL 和 L-丙交酯(L-LA)的共聚反应。辛酸亚锡先催化乙醇的羟基和 ϵ CL 的反应,再进一步催化 ϵ CL 的聚合,从而得到端羟基的

PCL, 再加入丙交酯后, 引发其聚合, 从而得到嵌段共聚物。PCL 的数均分子量约为 $(1.5 \sim 5.2) \times 10^3$, 而 PLLD 约为 $(17.4 \sim 49.7) \times 10^3$, 聚合物的数均分子量取决于单体/羟基的摩尔数, 而独立于单体/辛酸亚锡的摩尔比。当 *L*-丙交酯首先聚合时, 会生成无规共聚物, 这是由于 ϵ CL 与 *L*-丙交酯的预聚物发生酯交换反应所致。Hilinen^[21]用辛酸亚锡作催化剂, 丙三醇、月桂醇、季戊四醇为起始反应剂, 研究了不同含量的 ϵ CL 与 DL-LA (丙交酯) 共聚物的性能。热性能表明: 5% 的 ϵ CL 可以使 PDLA 的 T_g 降低 5°C 。 ϵ CL 含量从 5% ~ 20% 增大, 共聚物从硬而脆的玻璃态变为柔而软的橡胶态。含 20% 和 30% ϵ CL 共聚物的水解实验表明, 第一周内分子量迅猛下降, 其后几周开始有质量损失。

王雪梅等^[22]通过端羟基 PCL 和端羧基聚酰胺 1010 的端基酯缩合反应, 合成出含 PCL 软段和 PA 1010 硬段的嵌段共聚物, 产物呈坚韧固体, 其中 PCL 软段分子量为 1000 ~ 3000, 提高了聚酰胺的韧性、降低了硬度, 改进了染色性、亲水性及抗静电性。

王身国等^[23~24]为了降低 PCL 的结晶性, 加速它的降解速率, 将具有良好生物相容性和亲水性的聚乙二醇型聚醚 (PEG) 同 PCL 共聚, 形成 PCL-*b*-PEG 嵌段共聚物, 从而降低 PCL 的结晶性, 提高共聚物的亲水性, 达到改进和控制 PCL 生物降解性的目的。反应是在氩气保护下, 用钛酸丁酯引发聚乙二醇的端羟基与 ϵ CL 开环聚合, 在 160°C 下反应 8h。多晶 X 射线衍射表明, 随着聚醚嵌段的引入, 共聚物的结晶度下降, 且减小程度随 PEG 含量增多而增大, 共聚物降解速率也随之加快。

ϵ CL 除了可以与丙内酯、乙交酯发生共聚反应外, 还可以与纤维素在溶液中或熔体下发生接枝共聚反应, 从而得到纤维素改性物^[25,26]。将含羟基的乙酰化纤维素与己内酯在二甲苯中用钛酸丁酯引发聚合, 得到纤维素接枝聚己内酯共聚物, 其热分解温度从 200°C 提高到 270°C , 熔融温度从 200°C 降至 160°C , 可以进行熔融纺丝, 纺丝得到的纤维与乙酰化纤维素干纺得到的纤维强度相当, 约为增塑乙酰化纤维素的 2 倍。将乙酰化纤维素与增塑剂的共混物熔融, 在其熔体中加入 ϵ CL 单体和引发剂, 在双螺杆挤出机中反应挤出成型, 反应得到的接枝物起到内增塑的作用, 而得到的聚己内酯起到原位增塑的作用, 产物具有很好热塑性。

还可以用作聚丙烯的改性剂^[27]。张其锦等以聚丙烯-马来酸酐为原料, 在熔融态与 PCL 反应, 通过酯化反应使 PP 链上接上 PCL, DSC 表明聚丙烯的熔点降至较低温度, 而 PCL 的熔融峰没有出现。X 射线衍射表明 PCL 以无定型态存在。其中分子量小的 PCL 与 PP 的接枝物对 PP 和 PCL 的共混起到了很好的增容作用。

除了以上共聚以及接枝外, PCL 还可以通过辐照来获得交联结构。Darwis^[28]通过对处于过冷态的 PCL, 用射线进行辐射交联来改进 PCL 的热稳定性以及机械性能。同时研究了交联 PCL 在 50°C , 脂肪酶的作用下的降解性。结果显示未交联的 8h 就完全降解, 而交联后, 完全降解时间延长。同时前者强度有较大提高, 而伸长率明显下降, 热稳定性提高。

3 PCL 共混物的研究和应用

张皓瑜等^[29]研究了 PCL/PEO (聚氧化乙烯) 共混体系的相容性、结构等特性。用相差显微镜观察熔融状态下共混高聚物的相容性时发现, 当 PEO 或者 PCL 中任一组分的含量少于 20% 时, 两种高聚物完全相容。其它情况都会出现相区, 即相分离现象。由熔点下降方法通过计算得到在以上组分含量情况下两种高聚物的相互作用参数均为负值, 也表明共混物是相容的。在 PEO 中加入少量 PCL, DSC 曲线上除了 PEO 片晶的熔融峰, 还出现 PCL 结晶的熔融峰。广角 X 射线衍射谱既有

PEO 的衍射峰又有 PCL 的衍射峰,表明少量的 PCL 仍会在 PEO 片晶中以结晶形式存在。而在 PCL 中加入少量 PEO(不超过 15%),DSC 曲线上仅有 PCL 的熔融峰。广角 X 射线衍射谱也仅有 PCL 的衍射峰,表明少量的 PEO 以非晶形式存在于 PCL 的非晶区。SAXS 研究也仅能观察到与纯 PCL 很类似的散射曲线,其峰高随 PEO 含量的增多而降低。

Kesel^[30]用 DSC、光学显微镜、以及固体核磁等方面研究了 PCL 与 PVA 共混物的形态及相容性,结果表明,当共混物薄膜从熔体状态到液氮中淬冷后,偏光显微镜观察呈宏观相分离状态;DSC 只出现一与 PCL 非常接近的玻璃化转变温度,同时两组分熔点随组成的变化不大;红外光谱表明 PCL 的羧基峰,没有明显的位移与变化,以上均表明 PCL 和 PVA 共混物在非晶区是不溶混的。然而,纯 PCL 的结晶呈球晶态,而共混物中 PCL 没有呈现该球晶形态,同时 PCL 组分的结晶度也在共混后降低,这都表明共混物中存在某种物理作用。通过固体核磁来测量质子自旋弛豫时间,表明两组分在 60nm~90nm 的尺度内是相容的,因此相互分散得很好。

PCL 与酰化纤维素有很好的相容性,Nishio 等^[31]用 DSC 方法研究了酰化纤维素与 PCL 的相容性,指出在所用的二元共混体系中,当丁酰化取代度 >2.0 时,丁酰化纤维素/PCL 聚合物的溶混性最好,而当丁酰化取代度 <1.5 时溶混性不好。马德柱等^[32]通过红外光谱表明 PCL 的羧基与乙基纤维素未取代的羟基之间存在某种相互作用,而 DSC 结果表明两组分在热力学上混溶性不佳,由此得到该共混物具有低混溶性。这种低混溶性并不妨碍用偏光显微镜观察到 PCL 生成的环状球晶,而 PCL 的加入也有助于在溶液中乙基纤维素生成液晶相。

近十年来,许多研究表明 PCL 与淀粉共混以及发生接枝反应可以得到优良性能的生物降解热塑性塑料,最近 Philippe^[33]利用原位聚合的方法,用 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作引发剂,将己内酯在本体中与淀粉发生接枝反应,来得到热塑性可降解聚合物并同时具有很好的界面相容性。但由于 PCL 的价格较高,目前这种生物降解塑料的广泛使用还有待于以后解决。

4 PCL 及其共聚物在生物医学中的应用

PCL 由于分子链比较柔顺,有些共聚物可以通过设计共聚组分含量,从而得到不同降解速率的共聚物,因此在药物缓释材料上有广泛应用。又由于 PCL 以及 CL-DLLA 的共聚物具有很好的柔韧性和慢的降解速率,因此可用于外科手术防止肌腱粘连的膜^[34]。实验结果表明,由于 ϵ -己内酯/*d,l*-丙交酯共聚物膜的存在,在手术后肌腱和皮下组织之间形成了一个物理屏障,有效地减轻了肌腱与周围组织的粘连,使肌腱的滑动基本不受限制,有利于肌腱功能的恢复,同时在动物实验中没有发现明显的炎症反应,而且降解速率适宜,不象聚(左旋-丙交酯)膜那样,由于降解太快,导致在肌腱部位的产物堆积,引起局部炎症反应,影响肌腱功能的恢复。厚度为 40 μm ϵ -己内酯/*d,l*-丙交酯共聚物膜在 6 周时变脆,但膜尚完整,12 周时膜开始破碎,18 周时在植入部位有残余部分碎片,24 周时膜消失,表明共聚物膜已在肌肉内完全降解并被吸收, ϵ -己内酯均聚物膜比 ϵ -己内酯/*d,l*-丙交共聚物膜的降解慢很多,18 周时表现没有明显的变化。

用 PLLA、PGA 和 PDS 的生物可吸收性骨折内固定器材有以下两个问题,一是在手术一段时期后由于其亲水性较强,降解较快,降解产物会出现延期的炎症反应;另一个是强度较低,仅适于不承力的骨折固定。由于 PCL 比 PLLA 更疏水,降解更慢,Lawry^[35]用生物相容性和生物降解性的含磷酸盐玻璃纤维增强 PCL 来解决这个问题。植入兔子体内后,生物组织学结果表明,PCL 骨钉有很好的耐药力,其周围的炎症反应几乎没有,仅在极少量试样发现初期异物反应,但随着时间的延

长,仍没有炎症反应,说明炎症反应随着时间延长而逐步削弱。同时愈合骨有很好的骨痂生成。与此相对,SR-PLLA 和 PGA 螺钉植入后,都在其表面发现异物巨噬细胞和细胞泡,存在普遍的排异反应。作为比较的不锈钢钉,愈合骨的周围出现明显的应力遮挡现象。Peng^[36]用可降解玻璃纤维增强 PCL、PLLA,结果表明植入复合材料的力学性能以及降解速度依赖于玻璃组成、纤维取向以及所用的聚合物,但最重要的是玻璃纤维以及聚合物之间的界面结合问题,加入偶联剂的复合材料的弯曲强度约是未加入的材料的两倍,同时也延缓了材料强度的衰减,体内降解实验表明 12 周后,该复合材料还保持约 100MPa 的弯曲强度。Corden^[37]借用热固性树脂 RTM 成型工艺,用 Vicryl 织物增强通过 ϵ CL 原位聚合得到的 PCL 来制备长纤维可吸收复合材料,开发了一种制备生物降解复合材料的新方法,结果表明原位聚合得到的基体树脂的模量要高于商品化树脂的模量;但由于 Vicryl 织物模量较低,因此增强效果并不明显。

5 结束语

目前国内 PCL 尚处在实验室合成阶段,还没有工业化产品,而且合成 PCL 的单体还有赖于进口,因此 PCL 的价格比较高,这也限制了其在生物医学材料以外的应用。但相对于 PGA、PLA, PCL 合成工艺简单、成本较低,而且结晶性强、疏水性好,在体内可以保持近一年时间,因此有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] Gullerud S, Frank C W, Mecerreyes D, et al. Polymer Preprints, 1997, 38(1):920.
- [2] Duda A. Macromolecules, 1994, 27:576.
- [3] Barakat I, Dubois J R. Macromolecules, 1991, 24:6542.
- [4] 陈建海,宣为民,姜彩玉.高分子学报,1993,(3):356.
- [5] Okuda J, Rushkin I. Macromolecules, 1993, 26:5530.
- [6] Kricheldorf H R, Sumbel M V, Kreiser-saunders. Macromolecules, 1991, 24:1944.
- [7] 罗云杰,姚英明,沈琪.高分子学报,1997,(6):734.
- [8] Shen Y, Shen Z, Zhang F, et al. Polymer J, 1995, 27(1):59.
- [9] 刘建飞,沈之荃,孙俊全.应用化学,1995,12(6):59.
- [10] 孙俊全,潘智达.功能高分子学报,1998,11(1):738.
- [11] Shen Z, Chen X, Shen Y, et al. J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 1994, 32:597.
- [12] Shen Y, Shen Z, Shen J, et al. Macromolecules, 1996, 29:3441.
- [13] 申有青,沈之荃,沈建良等.高等学校化学学报,1995,16(5):820.
- [14] 张其锦,王冰,罗筱烈,等.应用化学,1994,11(2):57.
- [15] Jonte J M, Dunsing R, Kricheldorf H R. J Macromol Sci.-Chem, 1986, A23(4):495.
- [16] Hoffman A, Szymanski R, Stomkowski S, et al. Macromol Chem, 1984, 185:655.
- [17] Yuan M, Xiong C, Deng X. J Appl Polym Sci, 1998, 67:1273.
- [18] Ph Dubois, Ph Degee, Jerome R, et al. Macromolecules, 1992, 25:2614.
- [19] Kricheldorf H R, Mang T, Jonte J M. Macromolecules, 1984, 17:2173.
- [20] Veld P J A, Velner E M, Witte P V D, et al. J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 1997, 35:219.
- [21] Hiljanen M, Orava P A, Seppala J V. J Biomed Mater Res, 1997, 34:39.
- [22] 王雪梅,罗筱烈,马建明,等.高分子材料科学与工程,1997,13(5):46.
- [23] 王身国,邱波,高家武,等.高分子学报,1995,(5):560.

- [27] Thompson N L, Burghard T P, Axelrod D. *Biophys J*, 1981, 33:435~445.
- [28] Burghard T P, Axelrod D. *Biophys J*, 1981, 33:455~463.
- [29] Fukumura H, Hayashi K. *J Colloid Interface Sci*, 1990, 135:435~442.
- [30] Kowalczyk D, Slomkowski, Wang F W. *J Bioactive and Compatible Polym*, 1994, 9:282~291.
- [31] Kelly M S, Santore M M. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 96:199~207.
- [32] Gingell D, Owens N, Hodge P, Nichoich C V, Odell E. *J Biomed Mater Res*, 1991, 20:505~516.

Progress in the Photophysical Studies of Solid/Water Interface Behaviors of Water Soluble Polymers

FANG Yu, HU Dao-dao

(*Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Xian 710062, China*)

Abstract: The characteristics of photophysical techniques are described and the progress in the photophysical studies of solid/water interface behaviors of water soluble polymers is reviewed. 32 references are presented.

Key words: Photophysics; Water soluble polymers; Adsorption; Fluorescence

(上接第 57 页)

- [24] 王身国, 邱波. *高分子学报*, 1996, (5):620.
- [25] Warth H, Mulhaupt R, Schatzle J. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64:231.
- [26] Ohga A., Namikkoshi H. GB, 2 152 944A.
- [27] 张其锦, 文君, 罗筱烈. *高分子材料科学与工程*, 1993, 9(5):7.
- [28] Darwis D, Mitomo H, Enjoji T, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 62:259.
- [29] 张皓瑜, 陈长江, 李光, 等. *高分子学报*, 1992, (5):515.
- [30] Kesel C D, Lefervre C, Nagy J B, et al. *Polymer*, 1999, 40:1969.
- [31] Nishio Y, Matsuda K, Miyashita Y, et al. *Cellulose*, 1997, 4:131.
- [32] 马德柱, 黄毅萍, 任小凡, 等. *应用化学*, 1999, 16(2):5.
- [33] Philippe D, Mohan D, Ramani N. *Polymer*, 1999, 40(11):3091.
- [34] 甘志华, 景遐斌, 张仲文, 等. *应用化学*, 1997, 14(2):84.
- [35] Lowry K J, Hamson K R, Bear L, et al. *J Biomedical Mater Res*, 1997, 36:536.
- [36] Peng Y B, Koen J B, Brown R F, et al. *Proc 17th Int Congress on Glass*, 1995, 5:300.
- [37] Corden T J, Jones I A, Rudd C D, et al. *Composites:Part A* 1999, 30:737.

Synthesis, Modiffication and Applications of Poly (ε-caprolactone)

YANG An-le, SUN Kang, WU Ren-jie

(*Key Lab on Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China*)

Abstract: The synthesis methods and application in biomedical fields of Poly (ε-caprolactone) homopolymer, copolymer, moreover, the preparation, miscibility of its blends with other polymers have been reviewed in this paper.

Key words: Poly (ε-caprolactone); Copolymers; Blends; Applications