

知识介绍

水溶性高分子在固/液界面上吸附行为的光物理研究进展

房 喻^{*}, 胡道道

(陕西师范大学化学系, 西安 710062)

摘要:本文概述了物理方法的特点, 评述了水溶性高分子在固/液界面上吸附行为的光物理研究进展。

关键词:光物理; 水溶性高分子; 吸附; 荧光

引 言

水溶性高分子是当今最受重视的聚合物之一, 不管是在理论研究还是在生产应用上都处在迅速发展的阶段。水溶性高分子的工业应用大都涉及到其对胶体体系或固液悬浮体系的稳定化或絮凝作用。显然, 高分子在固/液界面上的吸附量是影响其性能的一个重要因素。除此之外, 聚合物在吸附态时所采取的构象对其实际应用也起着十分关键的作用。因此, 本世纪 50 年代以来, 人们对高分子在固/液界面上的吸附行为进行了广泛、深入的研究, 在理论和实验技术两个方面都取得了很大进展。对此国际著名高分子胶体化学家 Vincent, Cohen Stuart, Cosgrove 以及 Kawaguchi 等^[1-3]都作了很好的评述。在实验方面, 中子散射^[4]、椭圆偏光光谱^[5]、核磁共振^[6]、顺磁共振^[7,8]以及傅立叶变换红外光谱^[9]等都被用于研究高分子在固/液界面上的吸附行为。不同方法的配合使用可得到诸如吸附量、吸附层的厚度等参数, 根据这些参数可对吸附态高分子的构象作出推测。中子散射测量^[4]甚至可以给出吸附层密度随离开吸附剂表面距离的函数。然而由于各种方法的局限性以及仪器使用上的限制使得人们难以对稀水溶液中高分子的固/液界面吸附行为进行研究。为此, 近年来有人开始将光物理方法引入这一研究领域, 本文对这方面的工作进行评述。

1 光物理方法简介

光物理是研究荧光或磷光小分子激发态性质的一门科学。在技术上, 可通过探针法^[10]和标记法^[11]两条途径对高分子或高分子体系实施光物理研究。探针(Probers)是指均匀分布于待研究高分子体系中的具有荧光或磷光活性的小分子化合物, 而标记物(Labers)则为共价结合于待研究高分子之上的小分子荧光或磷光物质。探针或标记物分子的激发态寿命及其荧光或磷光光谱特征强烈依赖于其微环境的变化。不难想象探针或标记物所在体系中高分子的构象变化必然会引起其微环

基金项目:教育部留学回国人员资助项目;

作者简介:房喻 男, 陕西省西安市人, 1982 年毕业于陕西师大化学系, 1996 年 7 月获华中师范大学理学硕士学位, 1993 年 9 月应邀赴英国 Birmingham 大学化学系 Kennedy 教授实验室从事生物多糖研究, 1995 年初转到英国 Lancaster 大学大分子中心从事高分子光物理研究, 1998 年 3 月获该校哲学博士学位, 1998 年 7 月回陕西师大化学系工作。

境性质的变化,从而引起探针或标记物激发态寿命和光谱性质的改变。因此,有可能通过荧光、磷光寿命和荧光、磷光光谱特征对微环境变化的敏感性监测高分子构象的变化。

除了寿命和光谱测定之外,通过运用荧光淬灭(Fluorescence Quenching),激发态缔和物形成(Excimer Formation),荧光各向异性测量(Fluorescence Anisotropy Measurements)特别是时间分辨荧光各向异性测量(Time-Resolved Fluorescence Anisotropy Measurements, TRAMS)等较为复杂的光物理方法可以获得更加深入、细致的高分子运动和构象信息。

荧光淬灭是一种常用的光物理方法^[12],利用这种方法可对高分子自由线团构象的松散程度作出判断。如图1所示,当高分子呈松散线团构象时,淬灭剂易于接近探针或标记物分子,从而引起探针或标记物荧光的淬灭。当高分子呈压缩线团构象且探针或标记物被包裹在其中时,淬灭剂靠近困难,因而淬灭效率显著降低。显然,通过淬灭效率的测定可以判断给定高分子在不同条件下所采取构象的差异。

激发态缔和物是指处于激发态的一个探针或标记物分子与另一个同类基态分子间形成的激发态二聚体^[13]。激发态缔和物的荧光寿命、荧光光谱特征均不同于单体的荧光寿命和荧光光谱。一般来讲,激发态缔和物的寿命比较长,荧光光谱没有精细结构且最大荧光波长显著红移。可以设想,如果在一个高分子链上同时标上两个荧光分子,特别是当标记物位于链的两端时,链越柔顺,链构象就越压缩,高分子链上两个标记物相遇的机会就会越多,因而形成激发态缔和物的可能性越大,反映在光谱上就是缔和物荧光强度(I_E)与单体荧光强度(I_M)之比增大。因此,通过测定此比值可监测条件变化对标记高分子构象的影响。

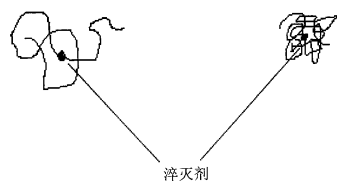


图1 淬灭剂对高分子链上标记物荧光淬灭示意图

另一种应用十分广泛的光物理方法是荧光各向异性测量及 TRAMS。荧光偏振现象是荧光各向异性测量的基础。众所周知,静态荧光分子被偏振光激发时,其所产生的荧光也是完全偏振的。事实上,所有分子都在不断运动中,因而,偏振光激发下实际检测到的荧光信号是部分去偏振或完全去偏振的,去偏振的程度取决于荧光分子的运动快慢。据此,人们将小分子标记物(主要是苝烯和蒽)以适当方式连接到高分子链中,使其没有独立于高分子链的自由运动(图2)。在这种情况下,通过荧光去偏振或荧光各向异性的测定可以判断高分子的链段运动快慢。实际测量中,以起偏器产生激发偏振光,分别测定检偏器与起偏器相平行和相垂直时的荧光强度 $I_{||}$ 和 $I_{\perp}$,由 $I_{||}$ 和 $I_{\perp}$ 可通过方程1和2分别求得描述荧光偏振程度的两个参数,荧光偏振度(Polarization, p)和荧光各向异性(Anisotropy, r)。

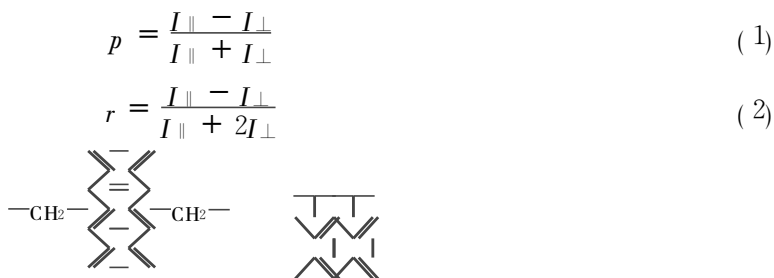


图2 TRAMS 研究中蒽和苝烯在分子链上的常见标记方法

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

当以脉冲偏振光为激发光源时,可以交替测定激发后不同时刻的 $I_{||}$ 和 $I_{\perp}$,得到两条荧光衰减曲线 $I_{||}(t)$ 和 $I_{\perp}(t)$,再由 $I_{||}(t)$ 和 $I_{\perp}(t)$ 经由方程2构造出荧光各向异性衰减函数 $r(t)$ 。如果标记

物的运动是各向同性的,则其运动快慢可用一个旋转相关时间(Rotational Correlation Time) τ 来描述, τ 由对 $r(t)$ 解卷积求得。旋转相关时间越长,高分子链段运动越慢。不难理解高分子的构象与其链段运动速度直接相关,同样吸附在固/液界面上的高分子链段运动速度应当比自由状态下的链段运动速度慢。正是因为存在这种关系,荧光各向异性测定特别是 TRAMS 才在分子科学研究中获得了越来越广泛的应用^[14]。

相对于标记法,探针法具有简单、快速,而且不破坏样品等优点。但是无法用探针法研究高分子的链段运动,高分子在有机介质中的行为也很难用探针法研究。因此,在实际工作中人们往往将探针法和标记法结合起来使用。

2 光物理方法在分子固/液界面行为研究中的应用

1990 年前后, Tanaka 等^[15a, 15b] 合成了 5-二甲胺基苯磺酰氯(dansyl) 标记的阳离子修饰聚丙烯酰胺(CPAM), 测定了在稀溶液条件下, CPAM 在纤维素和聚苯乙烯(PS) 胶粒(Latex) 上的饱和吸附量, 利用未标记 CPAM 对吸附态标记 CPAM 的置换研究了吸附过程的可逆性。

在同一时期美国 Stanford 大学的 Gast 及其合作者^[16(a, d)] 利用 1-萘甲酸对聚乙烯醇的两个端羟基直接酯化制备了两种不同分子量的双末端萘标记聚乙烯醇, Py-PEG-Py (4250) 和 Py-PEG-Py (8650) (图 3), 测定了稀溶液条件下 Py-PEG-Py 在胶态 SiO_2 (Ludox) 表面上的饱和吸附量, 研究了吸附态 Py-PEG-Py 在吸附剂表面上的构象重排以及 PEG 对吸附态 Py-PEG-Py 的置换。实验表明, 没有吸附剂或吸附剂用量不足时, Py-PEG-Py 的荧光光谱有突出的激发态缔合物光谱特征, 随吸附剂浓度的增加, 缔合物光谱特征逐渐消失(图 4)。表明吸附态时 Py-PEG-Py 的两个末端相遇机会大大减少。据此, Gast 等推测 Py-PEG-Py 在吸附态时采取相对平伏的构象。实验还发现, 随未标记 PEG 的引入, 已消失的缔合物光谱特征逐渐恢复, 恢复的程度与 Py-PEG-Py 及未标记 PEG 的分子量有关。一般来讲, 未标记 PEG 的分子量越大, 置换吸附态 Py-PEG-Py 的能力越强。相应的, 吸附态 Py-PEG-Py 的解吸难易也与自身的分子量大小有关, 高分子量 Py-PEG-Py 在解吸前有十分显著的构象重排, 以至于激发态缔合物荧光强度(I_E) 与单体荧光强度(I_M) 之比较之没有吸附剂时还大。低分子量 Py-PEG-Py 在解吸之前虽也发生构象重排, 但不显著。Gsat 等还利用统计力学原理提出了一种描述吸附态高分子链构象的结构模型。这种模型以高分子链的均方末端距作为描述吸附态时高分子链的构象参数, 将链构象变化与光谱上可以测定的激发态缔合物荧光强度(I_E) 与单体荧光强度(I_M) 之比联系了起来。计算表明长链分子更易被吸附在固/液界面上, 已经吸附的短链分子可被长链分子取代, 这与实验结果完全一致。用类似的方法 Gast 等还研究了 PEG 在 PS 胶粒上的吸附。

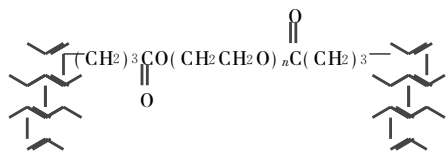


图 3 Py-PEG-Py 的结构式

类似的, Somasundaran 等^[7] 在研究聚丙烯酸絮凝矾土悬浮液的 pH 效应时, 以萘为标记物研究了吸附态高分子构象随絮凝过程的变化。此外, Somasundaran 及其合作者^[17] 还以 7-二甲胺基-4-甲基香豆素(Comarin 311) 为荧光探针, 研究了商品高分子 DAPRAL GE 202(图 5) 对矾土/甲苯悬浮液的稳定

化本质。基于 Comarin 311 的最大荧光发射波长对介质极性的敏感性, Somasundaran 等发现 DAPRAL GE 202 的引入增加了矾土表面的疏水性。因此可以认为 DAPRAL GE 202 通过亲水侧

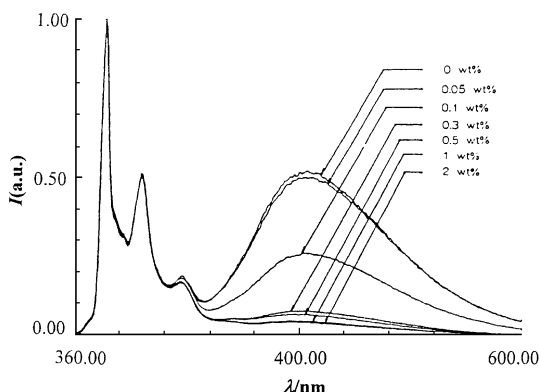


图4 不同量吸附剂(SiO_2)存在下, Py-PEG-Py ($3 \times 10^{-6} \text{ M}$) 的静态荧光光谱

链吸附在矾土表面, 而将疏水侧链伸向有机介质中, 这样使矾土表面呈疏水性, 因此矾土/甲苯悬浮体系能够稳定存在。同样的道理, DAPRAL GE 202 也可以被用来稳定化疏水颗粒(PS)/水悬浮体系。

Amiji 和 Park 等^[18]以芘为荧光探针深入研究了环氧乙烷、甲基环氧乙烷、环氧乙烷嵌段共聚物(PEO/PPO/PEO)在二甲基二氯硅烷处理过的玻璃(DDS-glass)表面上的吸附本质。实验发现在溶液浓度大于 5.0 mg/mL 时, 嵌段共聚物发生分子间缔合。这一结果解释了吸附实验中所发现的“不正常”现象, 即当溶液浓度大于 4.0 mg/mL 时, 嵌段共聚

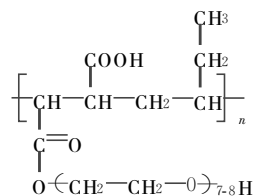


图5 DAPRAL GE202 的结构式

物的饱和吸附量随吸附质浓度升高反而下降。这是由于嵌段共聚物分子间的缔合使得亲水链段 PEO 伸向介质一方, 这显然不利于 PEO/PPO/PEO 在 DDS-玻璃疏水表面上的吸附。

最近 Soutar 等^[9]利用 TRAMS 研究了苡烯标记聚 *N*-二甲基丙烯酰胺(PDMAC/ACE)在胶态二氧化硅表面的吸附行为。不同于其他光物理方法, TRAMS 是通过直接测量高分子链段运动速度来研究高分子构象行为的, 因此特别适用于研究高分子的溶液和固/液界面行为。对 PDMAC/ACE-胶态二氧化硅体系来讲, PDMAC/ACE 被 SiO_2 强烈吸附, 吸附剂过量时, 吸附态高分子的链段运动速度十分缓慢, 以至于实验中只能测得整个胶体颗粒的 Brownian 运动, 由此推测吸附态 PDMAC/ACE 呈平伏构象。

笔者与 Soutar 等^[20]利用 TRAMS 对苡烯标记的聚丙烯酰胺(PAM/ACE)及其离子化修饰产物在 Ludox AM 水界面上的吸附行为进行了深入系统研究。实验所用 Ludox AM 是粒子半径约为 6 nm 的胶体二氧化硅, 此胶悬体有很好的稳定性, 对 pH 变化及温度变化都不敏感, pH 为 7 时胶粒带负电。吸附等温线测定表明, 在中性 pH 时, 阴离子修饰 PAM 不被二氧化硅吸附, PAM 虽被吸附, 但吸附量不大, 阳离子修饰 PAM 有被强烈吸附的趋势, 但荷电较少的聚合物的饱和吸附量大于荷电较多的聚合物。TRAMS 测定结果表明这些 PAM 修饰物的荷电本质和他们在吸附剂表面所采取的构象决定着他们的饱和吸附量。例如: 中性 PAM 虽可被二氧化硅吸附, 但吸附态聚合物仍然采取溶液中的自由线团构象, 因而饱和吸附量比较小。就阳离子修饰 PAM 而言, 虽然静电作用有利于聚合物的吸附, 但聚合物电荷密度太高时, 由于高分子链段间的静电相斥使得吸附态聚合物分子呈近平伏态构象, 相应的一个分子要占据相对比较大的吸附剂表面, 因此电荷密度大的高

子反饱和和吸附量小。显然,只有那些荷正电而且电荷密度又适当的聚合物在二氧化硅表面的饱和和吸附量才最大。在对同一系列高分子在 NaBentonite(一种粘土)表面上的吸附行为研究时也得到了类似的结果。

实际上,在研究高分子固/液界面上的吸附行为时,往往是多种方法配合使用。例如,Webber 及其合作者^[21]利用稳态荧光光谱、荧光寿命测定、荧光淬灭等多种光物理方法和动态光散射技术研究了苋烯标记聚甲基丙烯酸(PMAA/ACE)在 PS 胶粒上的吸附行为。表明 PS 胶体可以吸附 PMAA/ACE,而且吸附过程分两个阶段完成。当 PS 胶体与 PMAA 溶液混合后,首先发生的是 PS 与 PMAA 的快速缔合,随后吸附过程逐渐完成,大约两天后吸附态高分子构象达到平衡。在此基础上,Webber 等^[22]又合成了单末端苋烯标记聚乙烯醇(PEO/Ar),利用准弹性光散射(PEOQELS)、稳态荧光淬灭以及荧光偏振等研究了 PEO/Ar 在 PS 胶粒上的吸附。发现当 PEO/Ar 被 PS 吸附后,苋烯的荧光淬灭效率下降,说明 PEO/Ar 是以疏水末端被 PS 胶粒吸附的。

Thomas 等^[23]利用激发态缔合物形成、荧光偏振以及光漂白荧光恢复(Fluorescence Photobleaching Recovery, FPR)等光物理手段研究了不同 pH 下疏水聚电解质,聚(2-乙基丙烯酸)(PEAA)在磷脂酰氯膜表面上吸附对膜流动性的影响。激发态苋烯缔合物荧光光谱及 FPR 测定表明磷脂膜吸附 PEAA 后,膜流动性降低。然而,荧光偏振测定表明,吸附使膜中另一种探针 1,6-二苯基己三烯(DPH)的旋转自由度增加。不同方法所得结果的不同表明了膜流动性的复杂性,Thomas 认为实验所用两种探针可能位于膜的不同深度处,因此所得到结果很可能反映了高分子吸附对不同深度处膜性质的影响。

3 内全反射荧光技术在高分子固/液界面行为研究中的应用

到目前为止,有关大分子在固/液界面上吸附行为的研究大多与生物体系有关。其中用得最多的是内全反射荧光技术(Total Internal Reflection Fluorescence, TIRF)。实际上内全反射荧光技术与一般的荧光技术的差别仅仅在于样品池(图 6)^[24~26]。在此技术中将吸附剂涂覆于石英棱镜的一个斜面上,将此涂有吸附剂的石英棱镜置于比色皿中,使涂有吸附剂的一面暴露在吸附质溶液中。实验时只有吸附层内标记物所产生的荧光被检测,本体溶液的荧光信号不被检

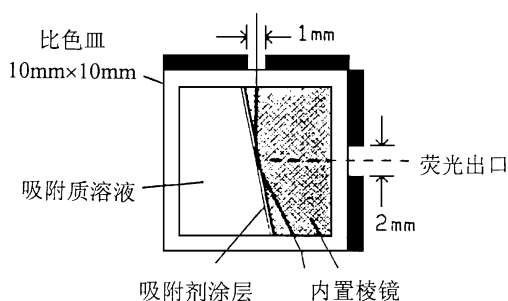


图 6 内全反射荧光技术用比色皿

测。显然,利用这种技术更能反映吸附态时标记物的光物理特征。这一技术可与 TPR^[27,28], 荧光相关光谱(Fluorescence Correlation Spectroscopy, FCS)^[27,28]以及 TRAMS^[29]相结合。利用不同组合不仅可以测定饱和和吸附量,而且可以对吸附态大分子的构象变化(TIRF/TRAMS),平衡态吸附/解吸动力学(TIRF/FPR, TIRF/FCS),以及吸附态聚合物的表面扩散等过程进行研究,然而,应当注意到在实验上这种测定往往比较困难。这是由于实验中仅测定了来自于吸附层的标记大分子荧光,因此荧光信号可能很弱。此外,吸附剂涂层的制作也不是一件容易的事。不管怎么讲,目前人们已用 TIRF 技术对血清白蛋白在石英上的吸附动力学^[24],大牛 γ 球蛋白和大牛血清白蛋白在不同聚合物涂层上的吸附态构象^[29,30]进行了卓有成效的研究。除了对生物大分子的研究之外,TIRF 技术在合成高分子的界面行为研究方面也开始获得应用,例如 Kelly 和 Santore^[31]研究了末端基团种

类对 PEO 在胶态 PS 和膜状 PS 上吸附的影响, Gingell 等^[32]研究了环氧乙烷和环氧丁烷嵌段共聚物在疏水修饰玻璃表面的吸附作用。

4 结论

已有的工作表明光物理方法用于研究高分子在固/液界面上的吸附,特别是稀水溶液中的吸附时,具有灵敏度高、信息定位明确等优点。此外,在实际工作中,可根据所研究体系的特点选用适当的光物理方法,得到有关吸附过程和吸附平衡态的多种信息,据此可对所研究吸附过程的动态本质及吸附平衡时吸附质的构象作出判断。我们相信在高分子固/液界面行为研究中,光物理方法会获得越来越广泛的应用。

参考文献:

- [1] Cohen Stuart M A, Cosgrove T, Vincent B. *Adv Colloid Interface Sci*, 1986, 24, 143~239.
- [2] Kawaguchi M, Takahashi A. *Adv Colloid Interface Sci*, 1992, 37, 219~317.
- [3] Cosgrove T. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1990, 86, 1323~1329.
- [4] Cosgrove T, Obey T M, Vincent B. *J Colloid Interface Sci*, 1986, 111, 409~416.
- [5] Malmsten M, Lindman B. *Langmuir*, 1990, 6, 357~368.
- [6] Cosgrove T, Vincent B, Cohen Stuart M A, Barnett K G, Sissons D S. *Macromolecules*, 1981, 14, 1018~1025.
- [7] Robb I D, Fox K K, Smith R. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1974, 1, 70~73.
- [8] Robb I D, Smith R. *Polymer*, 1977, 18, 500~508.
- [9] Van der Linden C, Van Leemput R. *J Colloid Interface Sci*, 1978, 67, 48~55.
- [10] 吴世康. *化学进展*, 1996, 8(2), 118~127.
- [11] Soutar I, Swanson L. In *Current Trends in Polymer Photochemistry*. Allen N S, Edge M, Belobono I R, Selli E (Eds), Prentice Hall, Hemel Hempstead, 1995, chapter 1.
- [12] Rangarajan B, Coons L S, Scranton A B. *Biomaterials*, 1996, 17, 649~661.
- [13] Semerak S N, Frank C W. *Adv Polym Sci*, 1983, 54, 33~85.
- [14] 房喻. *感光科学和光化学*, 1998, 16, 274~288.
- [15] (a) Tanaka H, Odberg L. *J Polym Sci, Part A Polym Chem*, 1989, 27, 4329~4335;
(b) Tanaka H, Odberg L, Wagberg L, Lindstrom T. *J Colloid Interface Sci*, 1990, 134, 229~237.
- [16] (a) Char K, Gast A P, Frank C W. *Langmuir*, 1988, 4, 989~998;
(b) Char K, Frank C W, Gast A P. *Langmuir*, 1989, 5, 1096~1105; (c) *ibid*, 1989, 5, 1335~1343; (d) *ibid*, 1990, 6, 267~766.
- [17] Somasundaran P, Yu X. *Adv Colloid Interface Sci*, 1994, 53, 33~46.
- [18] Amiji M M, Park K. *J Applied Polym Sci*, 1994, 52, 539~546.
- [19] Soutar I, Swanson L, Wallace S J L, Chigginio K P, Haines D J, Smith T A. In: *Multidimensional Spectroscopy of Polymers, Vibrational, NMR and Fluorescence Techniques*. Urban M W, Provder T (Eds), ACS Symposium Series, 598, ACS, Washington D C, 1995, 363~375.
- [20] Fang Y, Soutar I, Swanson L, Black I, Stockwell J O. *Preprints of 37th International Symposium on Macromolecules*, Gold Coast, Australia, 1998, 942.
- [21] Hsiao J S, Webber S E. *J Phys Chem*, 1993, 97, 8296~8306.
- [22] Echert A R, Hsiao J S, Webber S E. *J Phys Chem*, 1994, 98, 12025~12034.
- [23] Thomas J L, Borden K A, Tirrell D A. *Macromolecules*, 1996, 29, 2570~2579.
- [24] Lok B K, Cheng Y, Robertson G R. *J Colloid Interface Sci*, 1983, 91, 87~89.
- [25] Hlady V, Reinecke D R, Andrade J D. *J Colloid Interface Sci*, 1986, 111, 555~565.
- [26] Reichert W M, Suci P A, Ives J T, Andrade J D. *Appl Spectrosc*, 1987, 41, 503~511.

- [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