

综 述

超支化环糊精聚合物研究进展

邹在平, 刘小兵, 赵秀丽*

(中国工程物理研究院化工与材料研究所, 绵阳 621900)

摘要:超支化环糊精聚合物具备了超支化聚合物和环糊精各自的优点, 两者的结合也为超支化环糊精聚合物带来了特殊的物理化学性质, 现在已逐渐成为研究热点并在多个领域得到应用。本文简介了超支化聚合物和环糊精的基本特点, 详细说明了超支化环糊精聚合物合成制备的方法, 并从医药、生物学、新型材料、物化性质调控等方面介绍了超支化环糊精聚合物在近期的科研应用, 最后总结了国内外发展情况, 并结合现阶段研究, 对超支化环糊精聚合物的发展前景进行展望。

关键词:超支化聚合物; 环糊精; 自组装

引言

2005 年, *Science*^[1] 在创刊 125 周年的纪念周刊上指出新世纪人类面临的 25 个重大科学问题, 其中唯一涉及到化学领域的就是关于自组装化学。不同分子或物种之间通过分子间作用力, 即非共价键的弱相互作用力, 形成具有一定结构或功能的超分子聚集体的过程就叫做自组装, 其中分子间弱的相互作用力主要有静电作用力、范德华力、氢键、疏水作用力、 π - π 堆叠作用力和阳离子- π 吸附作用力等^[2]。分子自组装已经成为化学、物理、生物、材料等研究领域的重要研究方向, 是近年以来全球科技界普遍关注的一个前沿热点^[3~5]。

环糊精(Cyclodextrins, 通常简称为 CDs)就是自组装领域中应用较多的典型代表。它是由 D-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4 糖苷键首尾相连接而形成的一类大环化合物^[6]。常见的天然环糊精有 α 、 β 和 γ -环糊精, 分别有 6、7 和 8 个葡萄糖单元, 其分子式及空间结构如图 1 所示。CDs 分子呈现锥形的圆筒状结构, 并且分子空腔的内侧疏水外侧亲水^[6,7], 这种空腔可以包结多种离子、有机无机小分子以及聚合物, 从而形成特殊的分子识别力——包结络合力^[8,9], 因此环糊精可以被用作有序高级结构的分子建筑模块。

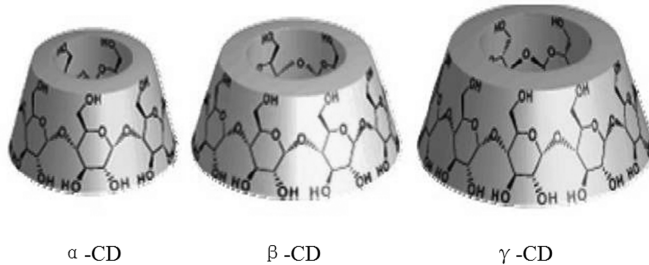


图 1 环糊精分子式与空间结构

Figure 1 Structural formula of CDs

与环糊精相似, 超支化聚合物也存在一定的空腔结构和亲疏水特性, 并且一些超支化聚合物已经在

自组装领域得到了较好应用^[10,11]。所谓超支化聚合物,即一种具有高度支化结构的大分子,其分子结构如图 2 所示。从图中可以看出,超支化聚合物分子在空间上类似球形,这种结构特点使得分子间无缠结,从而存在低黏度、非结晶性的优点;超支化聚合物分子具有高度的支化结构,存在空腔和大量的端基官能团,这些特点让超支化聚合物具备了高溶解性、反应性活跃等优点^[12]。正是超支化聚合物多样的优点,使其在纳米材料、粘结剂、涂料等诸多方面拥有良好的应用前景。

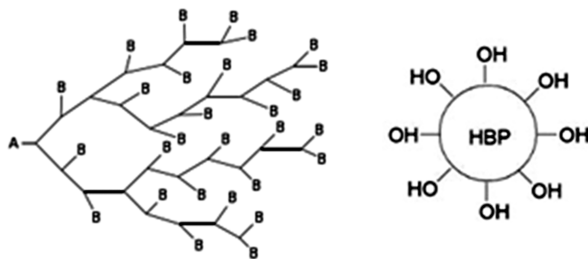


图 2 超支化聚合物的分子结构

Figure 2 Structural formula of hyperbranched polymers

随着超支化聚合物和环糊精的进一步研究,两者的结合成为了一个创新并且重要的方向。超支化环糊精聚合物具备了超支化聚合物和环糊精的共同优点,并且由于两者的结合带来了不同寻常的特点。近年来,人们通过多种方法成功制备了超支化环糊精聚合物,并在一定程度上探索其应用领域。本课题组的研究方向之一就是超支化聚合物^[13,14],希望通过引入环糊精对超支化聚合物进行功能化改性,从而能够提升超支化聚合物的理化性质并拓宽其应用领域。本文以此为基础,对于超支化环糊精聚合物发展状况做了详细综述,并结合现阶段研究情况,对其发展前景进行了展望。

1 超支化环糊精聚合物的合成

超支化环糊精聚合物在近些年来逐渐成为研究热点,是超支化聚合物的功能化以及应用扩展的一个重要方向。超支化环糊精聚合物的合成与制备也经历了一个发展过程,可以从以下三个角度出发:(1)在超支化聚合物外层键合环糊精;(2)在超支化聚合物外层包含环糊精;(3)以环糊精为中间体构筑超分子超支化聚合物。

1.1 超支化聚合物外层键合环糊精

大量的端基官能团和其可设计性是高度支化聚合物与众不同的特性。早在 1997 年, Lee 等^[15,16]就合成出端基带有一个 β -CD 的树枝状聚乙烯亚胺,随后又合成出端基悬挂有多个环糊精的树枝状聚酰胺-胺。以此为基础,研究者们将环糊精(或者修饰过的环糊精)与超支化聚合物端基反应键合,从而引入大量环糊精形成了超支化环糊精聚合物。

西北工业大学的天 Tian 等^[17~19]制备出具有核-壳结构且壳层含有大量 β -CDs 单元的两亲性超支化高分子,其中以油溶性的超支化聚硅碳烷作为核心,以带有 β -CD 侧链的水溶性高分子聚(甲基丙烯酸-N, N-二甲胺基乙酯)为壳层(如图 3 所示)。由于环糊精的引入,聚合物对于药物有很好的包合能力,在外界条件影响下还具有一定的缓释能力。

Malinga 等^[20]使用羰基咪唑修饰的 β -CDs,与超支化聚乙烯亚胺(HPEI)通过表面聚合反应,将 β -CD 键合到 HPEI 端基,合成了超支化聚合物 β -CD-HPEI。将这种超支化聚合物嵌入聚砜薄膜中,可以提高薄膜的亲水性以及水渗透性,同时保留对腐质酸的隔绝能力。

1.2 超支化聚合物外层包含环糊精

上个世纪 90 年代, Kaifer 等^[21]合成出了二茂铁功能化的聚丙烯亚胺高度支化大分子,发现其与环糊精可以在水溶液中发生主-客体包合作用,环糊精与端基的二茂铁形成配合物超支化聚合物。董常明等

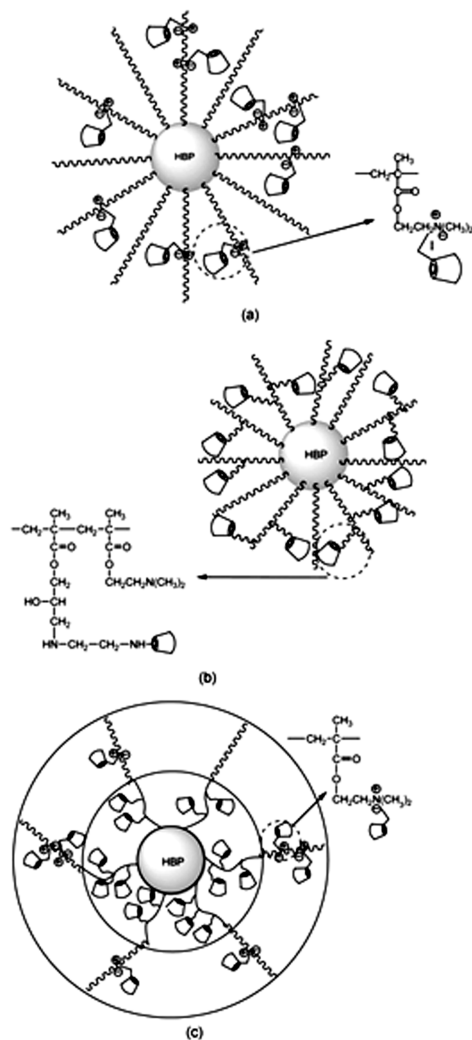
图 3 壳层含 β -CD 的超支化聚合物^[17~19]

Figure 3 Scheme representation of hyperbranched polymers carrying β -CD as pendant groups on shell layer^[17~19]

研究了 4 臂星型^[22]和 6 臂星型^[23]PCL 与 α -CD 的包结络合行为,如图 4 所示,PCL 能够很好地与 PCL 支链进行包合作用。类似的,超支化聚合物存在大量支链,并且可以在外层引入各种各样的长链分子或者基团(如苯环、萘环),与环糊精进一步包结络合,也能够超支化聚合物外层引入大量的环糊精。

上海交通大学的 Zhu 等^[24]合成了以超支化聚醚为核,聚乙二醇(PEG)为壳层的聚合物。在水溶液中,这种聚合物外层的聚乙二醇和环糊精能够通过亲疏水作用发生包结络合(如图 5 所示),从而在超支化聚合物的外端引入了大量环糊精,并且在一定条件下,这种包结物呈现出规则的片层状晶体形态。

浙江大学的 Ji 等^[25]合成了外层为偶氮苯的超支化聚磷酸(HPHEEP-Azo),该两亲性聚合物可以在水中自组装形成球型囊泡。加入环糊精后,由于 β -CD 能够与偶氮苯进行包合作用,形成了外层含有大量环糊精的超支化聚合物(如图 6 所示),球型囊泡也随之解离。光照实验表明,这种超支化环糊精聚合物在可见光/紫外光下存在包合/解离的现象。

Takahashi 等^[26]合成了一种以胆固醇为端基的多糖超支化聚合物(CHESG),使用 β -CD 对 CHESG 的端基进行包合作用得到了 CHESC-CD,结果表明,由于环糊精的引入,CHESC-CD 比 CHESG 具有更高的分子活性,可以应用到蛋白质工程等方面。

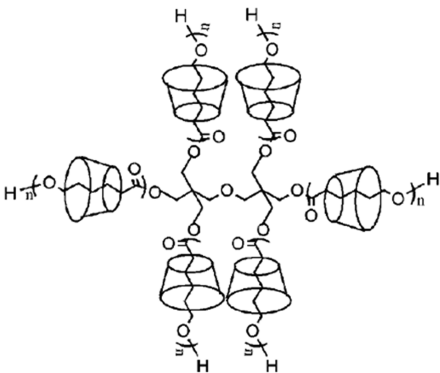


图 4 六臂 PCL 与 α -CDs 的超分子包合物^[23]
Figure 4 Supramolecular ICs of 6sPCL with α -CD^[23]

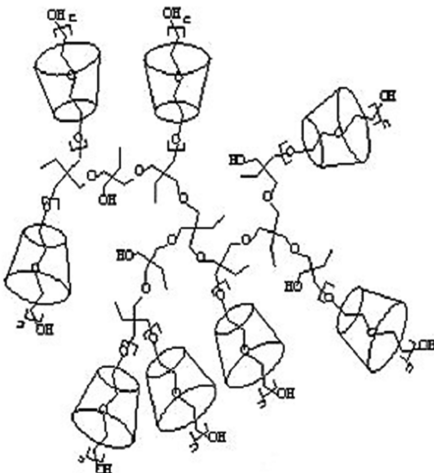


图 5 端基包结环糊精的超支化聚醚^[24]
Figure 5 Inclusion complexes of a hyperbranched polyether with cyclodextrins^[24]

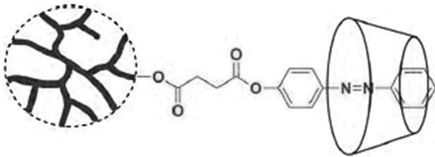


图 6 端基包结环糊精的超支化聚磷酸^[25]
Figure 6 Inclusion complexes of a HPHEEP-Azo with cyclodextrins^[25]

1.3 以环糊精为中间体构筑超支化聚合物

随着科学研究的进一步发展,研究者已经不局限于在已有的超支化聚合物外层引入环糊精,人们发现以环糊精作为中间体可以直接构筑出各种类型的超支化聚合物。

首先,将经过长链修饰的环糊精使用化学方法连接在一起,能够形成含有环糊精的超支化聚合物。Tian 等^[27]使用长链分子对 β -环糊精中伯、仲羟基进行功能化修饰,合成出了 AB_x 和 AB_2 型两种 β -CD 大单体,接着通过热或者紫外线辐射引发长链分子之间进行硅氢加成反应,将多个大单体连接起来,可以得到 3 种超支化聚(β -CD)高分子,其中一种如图 7 所示。这类超支化环糊精聚合物比单独的超支化聚合物或者环糊精小分子都拥有更强大的包含能力。之后,该课题组的 Liu 等^[28]使用 ATRP 法合成了以 β -

CD 为核心的 21 臂聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (star-PNIPAm), 并在聚合物的外层化学键入了大量的 β 环糊精, 从而得到了一种兼具温敏性和包含性能的聚合物 (star-PNIPAm-CD), 而且这种聚合物可以在高于 LCST 的温度下自组装形成纳米粒子。

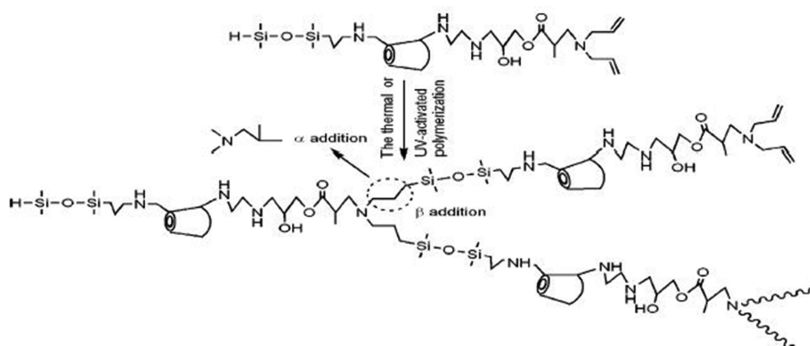


图 7 超支化聚(β -CD)的合成路线^[27]

Figure 7 Synthetic routes for hyperbranched poly(β -CD)s^[27]

其次, 环糊精可以与客体分子之间发生多重包合作用, 可以构筑出全新的超分子超支化聚合物。中国科学技术大学的 Liu 等^[29]通过原子转移自由基聚合(ATRP)和点击化学的方法, 在低聚合度的聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)端基分别连接上一个金刚烷基团(AD)和两个 β -环糊精(β -CDs), 形成了一种全新的 AB₂ 型单体, 这种单体在水溶液中会通过环糊精和金刚烷的包合作用生成超分子超支化聚合物(如图 8 所示), 并且这种聚合物存在一定的温度敏感性。

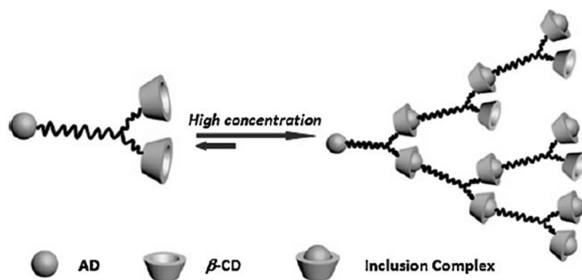
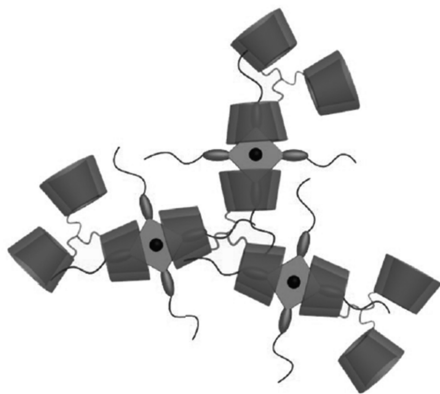
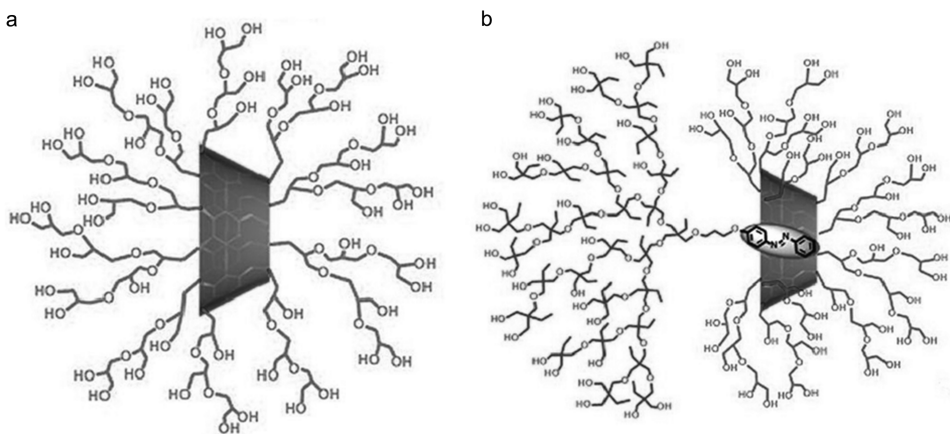


图 8 超分子超支化聚合物合成示意图^[29]

Figure 8 Schematic illustration of the construction of supramolecular hyperbranched polymers^[29]

南开大学的刘育等^[30]合成了含 3 个环糊精单元的星型大单体和以 Mn(锰)-卟啉为核的具有四个聚乙二醇支链的大分子(MnIII-TPP), 这两类物质可以在水中进行自组装作用, 形成一种新型超支化超分子聚合物(HSP, 如图 9 所示)。环糊精的出现可以稳定低价的 MnII-TPP, 这种超支化超分子聚合物几乎无毒而且比相应的线性超分子存在更高的弛豫时间。吉林大学的 Liu 等^[31]合成出了含有两个环糊精的衍生物 6-Te-diCD 和含有 4 个金刚烷的衍生物 MnTPyP-M-Ad, 基于 A2+B4 的方法, 通过环糊精和金刚烷的超分子包合作用形成了超分子超支化聚合物。

另外, 把环糊精作为核心, 在上面接枝和包含大量分子链, 也能合成出超支化环糊精聚合物。上海交通大学的 Zhou 等^[32]在 β -CD 上接枝大量的亲水性聚甘油形成了一种超支化聚合物(CD-g-HPG, 如图 10 中 a 所示), 该聚合物上的环糊精与疏水性烷基长链端基上的金刚烷可以发生包合作用从而得到一种线型一超支化两亲性聚合物, 这种超分子在水中会形成坚硬的囊泡。之后, 他们^[33]将 CD-g-HPG 与顶点为偶氮苯的疏水性超支化聚醚在水中混合, 环糊精与偶氮苯发生包结络合作用形成超分子超支化聚合物(如图 10 中 b 所示), 这种两亲性的超分子在水中也能够发生分子自组装过程形成囊泡。

图 9 HSP•MnIII-TPP 包合物示意图^[30]Figure 9 Schematic representation of HSP • MnIII-TPP^[30]图 10 以 β -CD 为核心的超支化聚合物^[32, 33]Figure 10 β -CD-based hyperbranched polymer^[32, 33]

2 超支化环糊精聚合物的应用

在超支化环糊精聚合物中,超支化结构类似球型并含有大量的端基官能团,而环糊精分子存在着两亲性空腔结构以及多个羟基,这种特有的结构使得超支化环糊精分子在应用领域具有很大的可能性和创新性。随着这些年超支化环糊精聚合物的发展,其应用领域也在逐渐扩宽,但由于发展时间较短,超支化环糊精聚合物的应用领域有限,主要还是集中在医药和生物学方面的应用,在新型材料、物化性质调控等方面也有部分涉及。

2.1 医药

由于超支化聚合物和环糊精都存在空腔结构,因此超支化环糊精可以利用这个特点来包合/释放药物,以达到药效缓释等功能,应用于医药领域。

南开大学的 Zhang 等^[34]合成了外层接枝大量环糊精的超支化聚丙三醇(HPG-g-CD),该聚合物在水中富集组装形成初级和多级胶束(如图 11 所示),这类胶束具有良好的亲水性和生物相容性,可以用作疏水性药物的运输载体并达到缓释目的。他们^[35]进一步研究了将 HPG-g-CD 作为胰岛素的载体的可行性,发现该超支化环糊精聚合物具有很好的生物相容性并且可以高效地包合和运输胰岛素,达到降低血糖的效果。之后,他们^[36]还研究了将 HPG-g-CD 和接枝乳糖酸的超支化聚丙三醇(HPG-g-LA)联合使

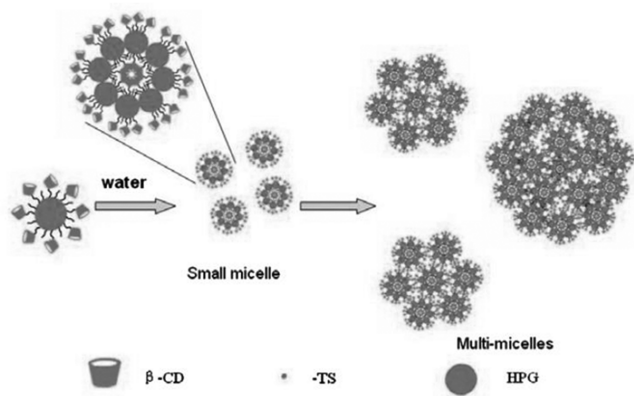


图 11 超支化环糊精聚丙三醇的自组装机理^[34]
Figure 11 Self-assembly mechanism of HPG-*g*-CD^[34]

用,用于运送疏水性药物 PTX,以实现 对肝癌细胞的靶向运输。

Tian 等^[37]以环糊精为中间体合成了一类新型超支化聚(β-CDs)大分子,并在外层接枝大量的聚 *N,N*-二甲基丙烯酰胺。这类两亲性的超支化环糊精聚合物中,β-环糊精与疏水性链节对不同药物存在选择性的包合作用(如图 12 所示)。之后,他们^[38]合成了核心悬挂大量环糊精的超支化环糊精聚合物,并且存在两层壳层结构,利用大分子中的各类疏水性链节和 β-环糊精的疏水空腔,可以包合与释放药物分子,并且这类超支化聚(β-CDs)大分子的包合能力大于 β-CD 小分子,药物缓释速率更小,也可以通过调节 pH 来控制药释行为。

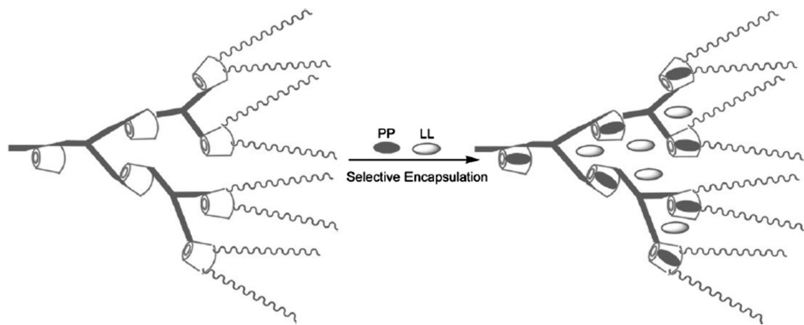


图 12 HBP-AB₂-*g*-PDMA 与两种药物客体的包合机理^[37]

Figure 12 Schematic representation for possible encapsulation mechanism of HBP-AB₂-*g*-PDMA with double-guests^[37]

2.2 生物学

环糊精是由天然葡萄糖合成,因此其具有良好的生物相容性,而且由于其多羟基以及空腔结构的特点,使得其在生物学领域也得到了应用。

Zhu 等^[39]报道了把 2-氨基乙哌嗪、双乙烯酰胺与 6 位氨化的环糊精通过 Michael 加成反应得到一种超支化环糊精聚合物 HPAA-CDs(如图 13 左图所示)。这类聚合物与 HPAA 聚合物相比,由于环糊精的键入其荧光强度大幅度增加(如图 13 右图所示),并且可以降低细胞毒性并有效浓缩 pDNA。

Ritter 等^[40]使用 β-CDs 和金刚烷(Ada)同时修饰了超支化聚酰亚胺(HPEI)和荧光染料钙黄绿素(Cal),分别得到了 HPEI-CD、HPEI-Ada、Cal-CD 和 Cal-Ada,其中 HPEI-CD 和 Cal-Ada、HPEI-Ada 和 Cal-CD 可以在水中自组装形成规则的管状囊泡,并且由于 PEI 在生物学应用领域的独特性质,这项工作可以很好的用到仿生生物膜中。

2.3 新型材料

在外界条件影响下,环糊精分子通过包合/解离作用能够与客体分子实现超分子自组装,得到一些超

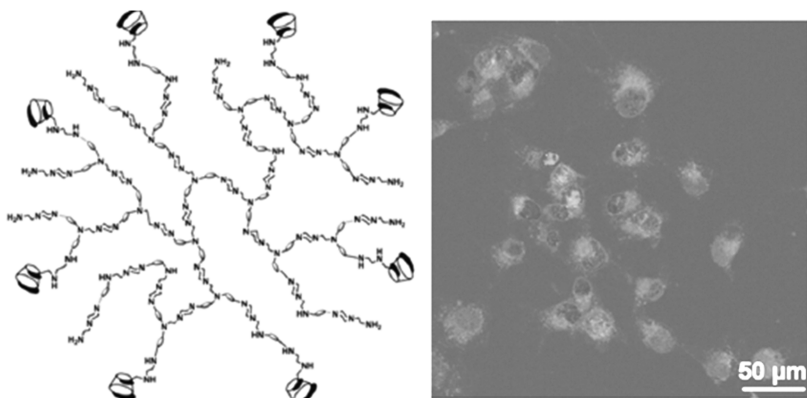


图 13 HPAA-CDs 的结构以及共聚焦激光扫描显微谱图^[39]

Figure 13 Structural formula of HPAA-CDs and CLSM images of COS-7 cells incubated with HPAA-CD6.1/pDNA complexes^[39]

分子超支化聚合物,并可应用于多种新型材料。

Zhou 等^[41]合成了含有两个偶氮苯单元的 A_2 单体和含 3 个环糊精单元的星型 B_3 单体(β -CD₃),然后基于超支化聚合物合成方法中的 $A_2 + B_3$ 法(即反应官能团异单体合成法),利用环糊精和偶氮苯在可见光/紫外光下的包合/解离作用,得到了一种光刺激响应的超分子超支化环糊精聚合物(如图 14 所示),这类响应性的聚合物对于新型荧光材料与自修复材料都有重要的指导作用。之后,该课题组^[42]合成了端基为聚氧化乙烯的超支化聚醚(HBPO-star-PEO),再将环糊精与金刚烷(Ada)分别接枝到 HBPO-star-PEO 末端,最后得到了超支化环糊精聚合物 CD-BPs 和超支化金刚烷聚合物 Ada-BPs。在一定条件下两种聚合物上的环糊精和金刚烷可以通过主客体包结结合作用,在水中自组装形成渗透性良好的宏观囊泡,他们认为这项技术可以应用到组织薄膜材料中。

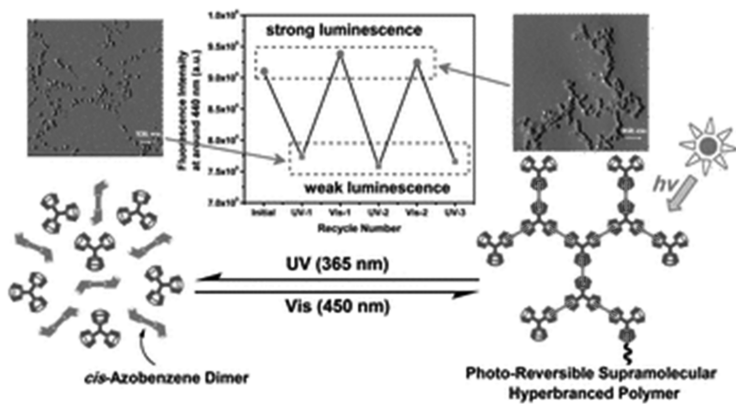


图 14 超分子环糊精超支化聚合物的形成及其光响应示意图^[41]

Figure 14 Schematic illustration of the light-response construction of supramolecular hyperbranched polymers^[41]

Tian 等^[43]将超支化环糊精聚硅氧烷(HBP(β -CD)_s)作为一种助剂与聚苯乙烯混合并得到薄膜,再将这种薄膜覆盖到阳极氧化铝(AAO)纳米模板上,经过一定的处理后在薄膜表面得到了一系列有序捆束排列的微米/纳米线/管,这种表面结构对材料的浸润性有很大的影响,通过调整 HBP(β -CD)_s 的分子量,可以得到从轻疏水到超疏水的纳米材料(如图 15 所示)。

2.4 物化性质调控

超支化环糊精聚合物具有类似球形的结构,分子中存在大量的环糊精分子,通过亲疏水作用、氢键作

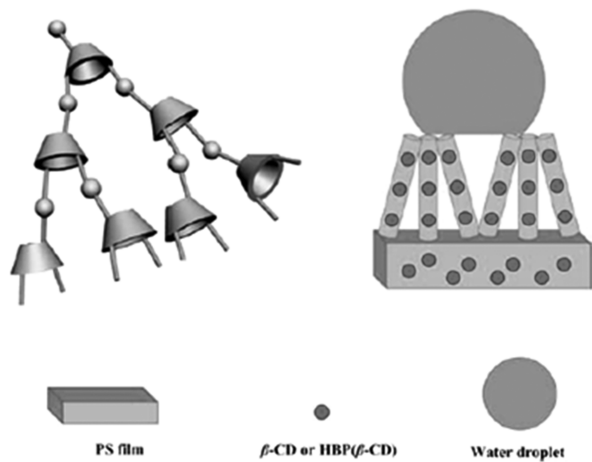


图 15 含 HBP[β -CD] $_s$ 的聚苯乙烯纳米线/管的浸润性示意图^[43]

Figure 15 Schematic of the wettability of PS aligned micro/nanopatterns with HBP[β -CD] $_s$ ^[43]

用等过程,可以实现对物理化学性质的调控。

上海交通大学的 Dong 等^[44]将多个环糊精穿入聚己内酯链,将分子链两端的炔基和硫醇基团通过点击化学反应,合成了一种新型准轮烷超支化聚合物(如图 16 所示)。这种结构的超支化环糊精聚合物,可以通过改变紫外线辐射时间的长短来调整聚合物的结构,进而影响熔点、结晶性能等物理性质。

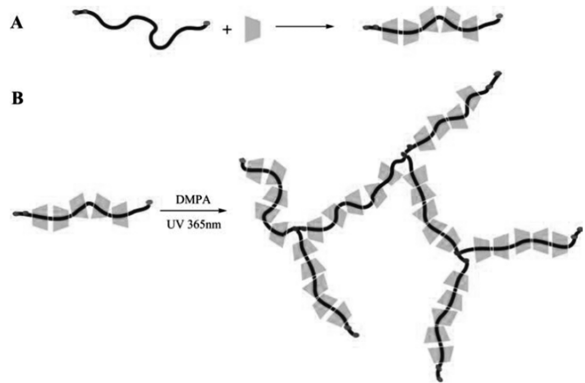


图 16 准轮烷超支化聚合物的合成示意图^[44]

Figure 16 Synthesis of Hyperbranched Polypseudorotaxanes (HPPRs) of HPCLs Threaded with α -CD^[44]

Zhou 等^[45]在超支化聚丙三醇的端基引入了大量的金刚烷,这种聚合物由于亲疏水基团之间的氢键作用具有一定的温度敏感性。利用环糊精与金刚烷的主客体包合作用,在聚合物的末端引入一定数量的环糊精进行修饰改性得到超支化环糊精聚合物,并且可以通过环糊精的配比来调节超支化聚合物的 LCST。

2.5 其它应用

Ritter 等^[46]合成了端基含有大量 β -环糊精的超支化聚乙烯亚胺。在 pH 调控下,这种聚合物的内部链节可以与染料 1(AQ-OH)通过离子间作用吸附到一起,粒子粒径从 8nm 增加到 163nm;而通过调节温度,这种聚合物端基的环糊精可以与染料 2(AQ-Ada)发生包结结合作用,粒子粒径从 8nm 增加到 260nm;当染料 1 和 2 都进入聚合物分子时,粒子粒径甚至增加到了 480nm(如图 17 所示)。这种通过 pH 和温度调控染料分子的结合与释放,对于染料行业具有一定的指导作用。

初永杰等^[47]合成了超支化硅氧烷并在其端基分别接枝了环糊精和冠醚,得到了端烯丙基化全甲基

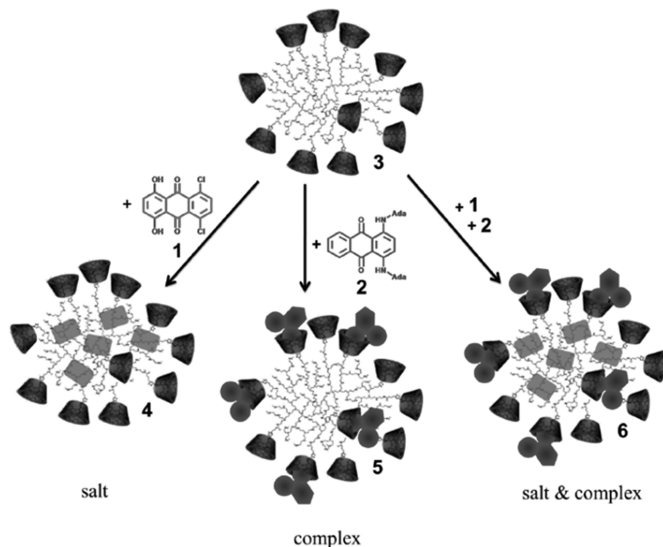


图 17 超支化环糊精聚合物包含染料分子示意图^[46]

Figure 17 Schematic illustration of inclusion complexes of a CD-based hyperbranched polymer with dyes^[46]

β -环糊精超支化聚硅氧烷(Hp-SiA)、端冠醚超支化聚硅氧烷(Hp-SiB)和端 β -环糊精与冠醚双手性试剂的超支化聚硅氧烷(Hp-SiC)。他们使用化学或者物理的方法将这三种手性选择剂涂覆于毛细管柱内壁,制得了三种含不同手性选择剂的毛细管柱,然后分别考察不同毛细管柱对手性药物洛美沙星、盐酸异丙肾上腺素、重酒石酸去甲肾上腺素注射液的对映体的拆分效果。结果表明,三种不同手性毛细管柱对以上三种手性药物对映体的拆分都达到了比较满意的效果。

3 总结与展望

本文简介了超支化聚合物和环糊精的特点,进一步综述了超支化环糊精聚合物的合成制备方法与近期应用。上海交通大学的颜德岳与周永丰课题组和西北工业大学的田威课题组在超支化环糊精聚合物方面做了大量工作,具有丰富的研究经验,因此国内在该领域有很好的研究基础。总的来讲,超支化聚合物外层键合环糊精的方法,报道的相对较多也比较成熟,主要是研究其用作药物载体与基因载体的应用。而超支化聚合物外层包含环糊精和以环糊精为中间体构筑超支化聚合物这两种方法正处于发展期,并且其应用领域也在进一步的探索之中。

超支化环糊精聚合物与线型环糊精聚合物相比,具有超支化聚合物溶解性良好、低黏度、反应活性高以及易进行端基官能团设计等优点,还由于大量环糊精的引入,表现出更高的包结络合能力和分子活性。因此在分子结构设计、自组装以及医药生物等领域具有很高的理论研究和实际应用价值。总之,鉴于超支化环糊精聚合物广泛的应用前景,其功能化改性研究应该得到进一步加强,并扩宽其应用领域,另外还需要继续探索超支化环糊精聚合物的结构与功能性之间的关系,扩充并且完善相关理论。

参考文献:

- [1] Service R F. Science, 2005, 309: 95.
- [2] Jung H T, Kim S O, Ko Y K, Yoon D K. Macromolecules, 2002, 35 (9): 3717~3721.
- [3] Lehn J M. Science, 2002, 295(29): 2400~2403.
- [4] Hamley I W. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(15): 1692~1712.
- [5] Yan D, Zhou Y, Hou J. Science, 2004, 303(2): 65~67.
- [6] 童林芸. 环糊精化学-基础与应用. 北京:科学出版社,2001.

- [7] 刘育, 尤长城, 张衡益. 超分子化学-合成受体的分子识别与组装. 天津: 南开大学出版社, 2001.
- [8] Rekharsky M V, Inoue Y. Chem Rev, 1998, 98(5): 1875~1918.
- [9] Dodziuk H. Cyclodextrins and their complexes: chemistry, analytical methods, applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [10] Zhou Y, Yan D. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(37): 4896~4899.
- [11] Hong H, Mai Y, Zhou Y, Yan D, Cui J. Macromol Rapid Commun, 2007, 28(5): 591~596.
- [12] Gao C, Yan D. Prog Polym Sci, 2004, 29: 183~275.
- [13] 张美杰, 赵秀丽. 现代化工, 2013 (9): 56~60.
- [14] Tang B, Liu X, Zhao X, Zhang J. J Appl Polym Sci, 2014, 131(16): 1107~1117.
- [15] Suh J, Hah S S, Lee S H. Bioorg Chem, 1997, 25: 63~75.
- [16] Kihara F, Arima H, Tsutsumi T. Bioconjugate Chem, 2002, 13: 1211~1219.
- [17] Tian W, Fan X D, Kong J, Liu Y, Zhang W, Cheng G, Jiang M. Macromol Chem Phys, 2009, 210: 2107~2117.
- [18] Tian W, Fan X D, Liu Y Y, Jiang M, Huang Y, Kong J. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 5036~5052.
- [19] 田威, 范晓东, 刘涛, 刘郁杨, 孙乐, 姜敏, 黄怡. 高等学校化学学报, 2009, 30: 632~637.
- [20] Malinga S P, Arotiba O A, Krause R W M, Mapolie S F, Diallo M S, Mamba B B. Sep Sci Technol, 2013, 48(18): 2724~2734.
- [21] Castro R, Cuadrado I, Alonso B, Casado C M, Moran M, Kaifer A E. J Am Chem Soc, 1997, 119(24): 5760~5761.
- [22] Dai X H, Dong C M, Fa H B, Yan D Y, Wei Y. Biomacromolecules, 2006, 7(12): 3527~3533.
- [23] WANG L, WANG J L, DONG C M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 4721~4730.
- [24] Zhu X, Chen L, Yan D, Chen Q, Yao Y, Xiao Y, Hou J, Li J. Langmuir, 2004, 20(2): 484~490.
- [25] Chen C J, Liu G Y, Liu X S, Li D D, Ji J. New J Chem, 2012, 36: 694~701.
- [26] Takahashi H, Sawada S, Akiyoshi K. ACS nano, 2010, 5(1): 337~345.
- [27] Tian W, Fan X, Kong J, Liu T, Liu Y, Huang Y, Wang S, Zhang G. Macromolecules, 2009, 42(3): 640~651.
- [28] Liu Y Y, Zhong Y B, Nan J K, Tian W. Macromolecules, 2010, 43: 10221~10230.
- [29] Ge Z, Liu H, Zhang Y, Liu S. Macromol Rapid Commun, 2011, 32(1): 68~73.
- [30] Sun M, Zhang H Y, Hu X Y, Liu B W, Liu Y. Chin J Chem, 2014, 32: 771~776.
- [31] Yu S J, Zhang W, Zhu J Y, Yin Y Z, Jin H Y, Zhou L P, Luo Q, Xu J Y, Liu J Q. Macromol Biosci, 2011, 11(6): 821~827.
- [32] Tao W, Liu Y, Jiang B B, Yu S R, Huang W, Zhou Y F, Yan D Y. J Am Chem Soc, 2012, 134: 762~764.
- [33] Liu Y, Yu C, Jin H, Jiang B, Zhu X, Zhou Y, Lu Z, Yan D. J Am Chem Soc, 2013, 135: 4765~4770.
- [34] Zhang X, Zhang X, Wu Z, Gao X, Cheng C, Wang Z, Li C. Acta Biomater, 2011(7): 585~592.
- [35] Zhang X J, Zhang X G, Wu Z M, Gao X J, Shu S J, Wang Z, Li C X. Carbohydr Polym, 2011, 84: 1419~1425.
- [36] Zhang X J, Zhang X G, Yu P E, Han Y C, Li Y G, Li C X. J Pharm Sci, 2013, 102: 145~153.
- [37] Tian W, Fan X D, Kong J, Liu Y Y, Liu T, Huang Y. Polymer, 2010, 51: 2556~2564.
- [38] Tian W, Lv X, Mu C, Zhang W, Kong J, Liu Y, Fan X. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2012, 50(4): 759~771.
- [39] Chen Y, Zhou L, Pang Y, Huang W, Qiu F, Jiang X, Zhu X, Yan D, Chen Q. Bioconjugate Chem, 2011, 22(6): 1162~1170.
- [40] Böhm I, Isenbugel K, Ritter H, Branscheid R, Kolb U. Angew Chem, 2011, 123: 8042~8045.
- [41] Dong R, Liu Y, Zhou Y, Yan D, Zhu X. Polym Chem, 2011, 2(12): 2771~2774.
- [42] Jin H, Liu Y, Zheng Y, Huang W, Zhou Y, Yan D. Langmuir, 2012, 28: 2066~2072.
- [43] Tian W, Xu Y, Huang L B, Yung K L, Xie Y C, Chen W. Nanoscale, 2011, 3: 5147.
- [44] Liu W, Dong C M. Macromolecules, 2010, 43(20): 8447~8455.
- [45] Sun X, Zhou Y, Yan D. Macromol Chem Phys, 2010, 211(17): 1940~1946.
- [46] Böhm I, Kreth S K, Ritter H. Beilstein J Org Chem, 2011, 7(1): 1130~1134.
- [47] 初永杰. 超支化聚硅氧烷接枝 β -环糊精和冠醚的合成及其在毛细管电泳中分离手性化合物的应用研究. 济南: 济南大学硕士学位论文文, 2010.

Progress on Cyclodextrin-Based Hyperbranched Polymer

ZOU Zai-ping, LIU Xiao-bing, ZHAO Xiu-li*

(*Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

Abstract: Cyclodextrin-based hyperbranched polymers have the advantages of hyperbranched polymers and cyclodextrins. And the combining of them brings special physical and chemical properties for the cyclodextrin-based hyperbranched polymers. It is becoming a research hotspot and applying in some fields. At first, the characteristics of hyperbranched polymers and cyclodextrins are introduced briefly. Then we illustrate the methods to prepare cyclodextrin-based hyperbranched polymers in detail. Furthermore, the applications lately, which involve medicine, biology, novel material and the regulating of physical and chemistry properties, etc, are introduced in this review. Finally, we summarized the development of cyclodextrin-based hyperbranched polymers at home and abroad. New research prospects are expected based on the progress of these kinds of polymers.

Key words: Hyperbranched polymer; Cyclodextrin; Self-assembly