

含聚 1, 3-二氧戊环链段可解体高分子网络的研究进展

杜 鹃 彭宇行

(中国科学院成都有机化学所 成都 610041)

摘 要 由聚 1, 3-二氧戊环 (pDXL) 构成的水凝胶成分可以在酸性介质中降解, 使网络解体。因此, 可以通过控制介质的酸度实现网络的解体, 从而使其在药物释放体系、生物反应和分离以及环保材料等方面有着广泛的潜在应用价值。本文介绍了含 pDXL 链段可解体高分子网络的研究进展。

关键词 聚二氧戊环 可降解 高分子网络

Advancement of Degradable Polymer Networks Containing Poly(1,3-dioxolane) Segments

DU Juan, PENG Yuxing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract Since poly(1,3-dioxolane) can completely degrade into monomers in acid condition, thus the obtained networks are expected to degrade under mild conditions. This can be potentially applied in drug controlled release system, bioseparation and environment protection. In this paper, a newly designed intelligent polymer networks is thought to have broader applications. The advancement of polymer networks containing poly(1,3-dioxolane) was described.

Key words PolyDXL, Degradable, Polymer networks

对于环状分子, 其聚合焓是由环张力所决定。通常具有低的聚合焓的单体, 相应的聚合物从热力学角度讲是不稳定的, 很易解聚; 具有较低聚合焓的环状分子包括五元、六元、七元杂环, 其聚合焓在 20~30kJ/mol^[1], 最为常见的有 1, 3-二氧戊环(DXL)和 1, 3-二氧六环(DXE)^[2]。1, 3-二氧戊环聚合物 (pDXL) 可以完全降解成单体, 而大多数聚合物则不能^[3]。正是由于 pDXL 链段自身具有可降解性, 从而使含该链段的高分子网络解体, 因此在生物医学材料方面有着很好的应用前景。也由于此, 它的合成及其高分子网络的合成引起了国内外化学家的注意。近年来, 主要以瑞典的 Goethals 等^[4~8] 对此进行了一些研究。本文着重介绍目前含 pDXL 链段可降解高分子网络的研究进展状况, 主要包括合成方法、降解性。

含 pDXL 链段的高分子网络的合成主要包括两个步骤: (1) 大分子单体的合成; (2) 网络的合成。

1 两端带有不饱和活性端基的大分子单体 (pDXL) 的合成

合成两端带有不饱和端基的 pDXL 大分子单体是合成含 pDXL 链段高分子网络的重要前提。目前, 常采用的合成方法有以下几类:

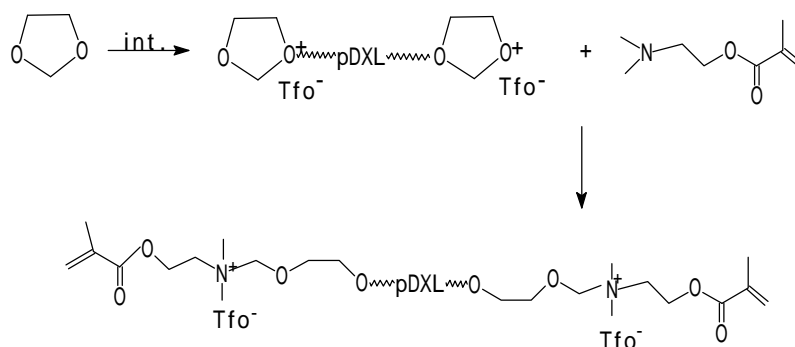
1.1 直接封端

杜 鹃 女, 28 岁, 博士, 从事高分子化学及材料的研究。

国家自然科学基金资助项目(59773019)。

2000-10-5 收稿, 2001-3-18 修回

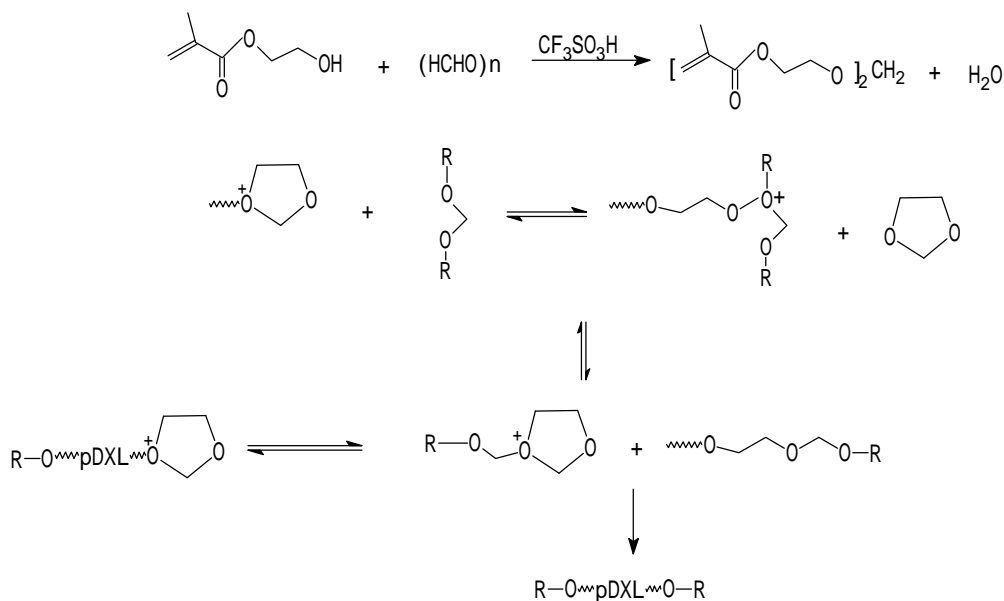
直接封端是在 DXL 聚合反应后期加入不饱和封端剂, 使 pDXL 两端带上不饱和端基的方法。在阳离子引发剂下, DXL 很易开环聚合。能引发 DXL 聚合的化合物很多, 近年来常用的有氟磺酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), 氟磺酸甲酯($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$), 氟磺酸酐(CF_3SO_2)₂, 其中前两者可合成一端带活性端基的大分子, 而后者则是双官能团引发剂, 可合成两端均为活性端基的大分子。Goethals 等通过实验证明以 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}-\text{OC}-\text{Ph}-\text{COSO}_2\text{CF}_3$ 为双官能团引发剂效果较好^[9]。直接封端法反应机理如下:

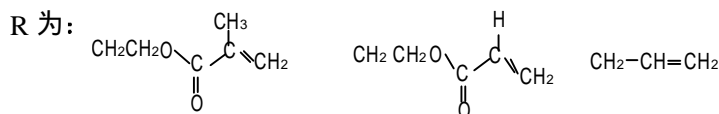


由以上过程可获得带有不饱和活性端基的 pDXL 大分子单体。该预聚物可与其他乙烯类单体共聚, 合成大分子网络。

1.2 链转移^[10,11]

有关 pDXL 聚合的机理仍存在争议^[12~14], 但现在公认的聚合机理是由 Penzeck 提出的“活性单体机理”(AMM)^[15,16]。即在聚合过程中始终存在氧翁离子作为活性中心, 亲核物质进攻该活性中心, 进行链增长反应。由于 DXL 聚合过程始终存在活性中心, 因此加入转移剂不可避免会发生链转移反应。结果同样生成了端基不饱和的大分子单体。

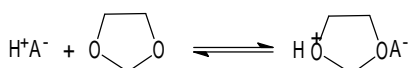




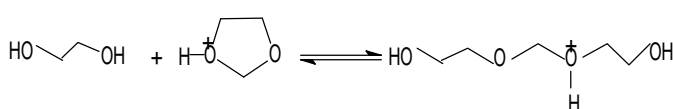
1.3 间接法

在醇存在下, AMM 机理应用于 1, 2-环氧丙烷的聚合非常成功。即在强酸为引发剂下, 若有醇存在, 则生成的聚合物主要呈现线性且两末端基均为—OH 基。该机理同样可应用于 DXL 的聚合。Franta 等对此做了研究^[17, 18]。

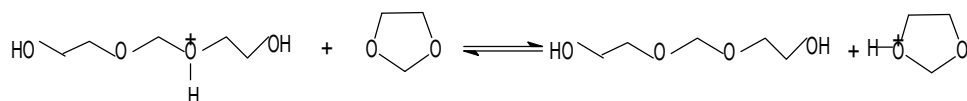
单体质子化:



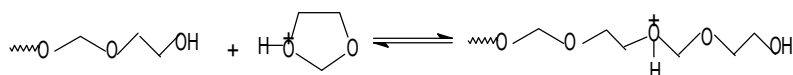
引发:



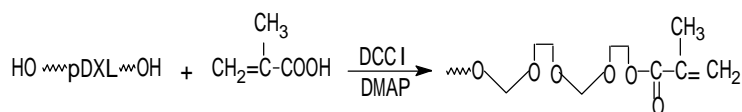
质子转移 (快速):



链增长:



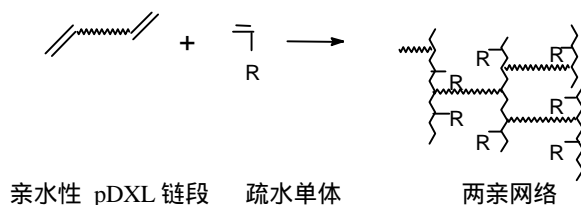
聚合物分子量的控制取决于转化的单体浓度与乙二醇浓度之比。合成了两末端基为羟基的大分子后, 羟基再与乙烯类单体反应, 如丙烯酰氯 (ACI), 甲基丙烯酸 (MA) 等, 合成大分子单体。



DCCI 为二环己基碳二亚胺; DMAP 为二甲基氨基吡啶。

2 大分子网络的合成

不饱和大分子的自由基聚合或与乙烯类单体共聚均可生成大分子网络。聚合条件均可在 70 °C, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂。这个过程可以精确地, 有目的地设计和合成具有特殊结构和性能的功能材料。如与疏水性的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 共聚合成了两亲聚合物网络^[19], 并可通过改变网络中 pDXL/pMMA 比例, 得到不同亲水/疏水性质的材料。pDXL 比例越高, 网络在水中的溶胀性越大^[20]。其结构如下:



Goethals 等曾利用这种两亲网络的膜用以水-乙醇混合物的脱水应用研究^[21]。目前主要合成的共聚物还有：大分子单体与苯乙烯共聚可得到玻璃态脆性材料及大分子单体与丙烯酸丁酯共聚得到弹塑体^[22]。

近来，笔者以大分子单体与丙烯酸类（AA）单体共聚得到了对酸碱性敏感的可降解高分子水凝胶，与 *N*-异丙基丙烯酰胺（*N*-IPAm）系列具有典型温敏特征的单体共聚得到了温敏性可降解高分子水凝胶。随着这种新型智能型水凝胶的合成及可降解性，使这类高分子材料在生物学等领域有着广泛的潜在的应用价值。目前，可降解智能型水凝胶网络的研究仍是一个较新的领域。该研究的有关论文将在近期发表。

3 大分子网络的降解

在不同条件下 PMMA-co-PDXL 网络的降解情况见表 1 所示^[22]：

由 PDXL 与其它单体共聚得到的高分子网络在水中及有机溶剂中均不溶解，只能溶胀。但网络可在少量酸存在下，即发生降解。网络完全降解后生成的小分子可溶于溶剂中。表 1 中降解时间即依网络完全溶解时间确定。此外，降解受溶剂的影响较大。在 CH_2Cl_2 中只需 30min 即可使网络溶解。降解液中加入异丙醇或水，降解时间大大延长。这是由于羟基的存在降低了缩醛的质子化，从而延缓了其降解速度。

表 1 PMMA-co-PDXL 网络的降解（20℃）

溶剂	$[\text{H}^+]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{OH}]^b/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	降解时间/h
CH_2Cl_2	0.01	0	0.3
	0.01	0.01	0.5
	0.01	0.13	1.1
	0.01	0.26	8.0
THF	0.01	0.56	168
	0.01	1.11	240
	1	55	>4320

a: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 浓度； b: isopropyl alcohol in CH_2Cl_2 ; water in THF

$M_n(\text{PDXL})=3600$; $m(\text{polyMMA}):m(\text{polyDXL})=1:1$

综上所述，聚 1, 3-二氧戊环大分子单体可与不同共聚单体共聚形成性能不一的大分子网络，如玻璃脆性材料、弹塑体及温敏性或酸碱性敏感的高分子凝胶等。并且由于 PDXL 链段的可降解性，使高分子网络所展现的独特性能必将使这类材料在药物控释体系、血液相容性材料、分离材料等领域显示广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Goethals Eric J, DeClercq R R, Walraedt S R, J.M.S PureAppl.Chem.,1993, A30(9/10):679~688.
- [2] Penczek S. Kubisa P. Comprehensive Polymer Science, Allen G, Berington J.C. Eds., Pergamon Press, Part 1989, 3:787.
- [3] Williams J M, Schulten H R, Vanderborghand N E et al. Polymer, 1992, 33: 4630~4634.
- [4] Benhhira A, Franta E, Francois J. Macromolecules, 1992, 25:5697~5704.
- [5] Walraedt S R. Goethals E J. Polymer Inter.,1995, 38:89~94.
- [6] Franta E, Lutz P, Reibel L. Macromol.Symp.,1994, 85:167~174.
- [7] Goethals E J, Walraedt S R, Han X H et al. Macromol.Symp.,1996, 107:111~124.
- [8] Goethals E J, Haucourt N, Peng L B. Makromol. Symp., 1994, 85:97~113.
- [9] Goethals E J, DeClercq R R, DeClerqand H C et al. Makromol.Chem., Macromol.Symp., 1991, 47: 151~162.
- [10] Goethals E J, Walraedt S R, Han X H et al. Macromol.Symp., 1996, 107:111~124.

- [11] Walraedt S R, Goethals E J. *Polymer International*, 1995, 38:89~94.
- [12] Black E J, Worsfold D J. *J. Macromol.Sci.A*, 1975, 9:1533.
- [13] Yamashita Y, Okada M, Kasahara H. *Makromol. Chem.*, 1968, 117:256.
- [14] Andrews J M, Semlyer J A. *Polymer B*, 1972, 13:142.
- [15] Goethals E J, Trossaert G, DeClercq R D. *Makromol. Chem., Macromol.Symp.*, 1991, 48/49:427~429.
- [16] Szymanski R E, Kubisa P, Penczek S. *Macromolecules*, 1983, 16:1000~1008.
- [17] Franta E, Gerard E, Gnanou Y et al. *Makromol. Chem.*, 1990, 191:1689~1698.
- [18] Franta E, Kubisa P, Kada O S et al. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, 6:145~154.
- [19] Meirvenne D, Goethals E J. *Makromol. Chem. Suppl.*, 1989, 15:61.
- [20] DeClercq R R, Trossacert G G, Hartmann P J. *Macromol. Symp.*, 1994, 77: 395~403.
- [21] Prez F E P, Goethals E J, Schué R et al. *Polymer International*, 1998, 46(2):117~125.
- [22] Clercq R R D, Goethals E J. *Macromolecules*, 1992,25:1109~1113.