

# 官能团化己内酯与丙交酯无规共聚物的合成与降解性能

戴炜枫<sup>1</sup>, 杜征臻<sup>1</sup>, 何月英<sup>1</sup>, 郎美东<sup>1,2</sup>

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237;  
2. 复旦大学聚合物分子工程教育部重点实验室, 上海 200433)

**摘要** 研究了官能团化新型己内酯单体的合成及其与丙交酯无规共聚物的降解性能. 首先, 环己酮和 *N*-异丙基丙烯酰胺通过 Michael 加成反应合成了 2-(*N*-异丙基酰胺乙烯基)-环己酮; 然后, 以间氯过氧化苯甲酸为氧化剂, 通过 Baeyer-Villiger 氧化反应, 制备带有酰胺官能团的己内酯单体 6-(*N*-异丙基酰胺乙烯基)- $\epsilon$ -己内酯; 最后, 在异辛酸亚锡[Sn(Oct)<sub>2</sub>]的催化下与丙交酯开环聚合, 得到新型己内酯与丙交酯的无规共聚物. 采用 <sup>1</sup>H NMR, SEC 和 DSC 表征了聚合物的结构和热力学性能. 同时通过黏度法、失重法和 SEM 对该聚合物的降解性能进行了表征. 结果表明, 该共聚物的降解速率明显增快, 材料降解 2 个月后, 材料的质量损失达到 28.1%, 特性黏度降低近 40%.

**关键词** 聚己内酯; 聚丙交酯; 侧基官能团; 生物可降解材料; 无规共聚物

**中图分类号** O631      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2009)10-2076-06

脂肪族聚酯是一种重要的生物医用材料, 常见的有聚羟基乙酸(PGA)、聚乳酸(PLA)、聚  $\epsilon$ -己内酯(PCL)等. 其中, PLA 和 PCL 以其独特的生物相容性、生物降解性及对药物的透过释放性而得到广泛的应用<sup>[1~3]</sup>. 但由于其结晶性强、亲水性差且生物降解速度较慢, 限制了其在生物医用领域的更广泛的应用<sup>[4~6]</sup>.

通常, 通过共聚(无规、嵌段、接枝)方法对脂肪族聚酯进行改性, 赋予其更多的性能<sup>[7]</sup>. 通过共聚反应改变生物降解材料的化学结构和形态结构, 可以赋予常规聚酯材料更好的降解性能和机械性能. Schmitt 等<sup>[8]</sup>通过将丙交酯与  $\epsilon$ -己内酯共聚, 得到嵌段共聚物, 改善了其生物降解性能. Pitt 等<sup>[9]</sup>和 Feng 等<sup>[10]</sup>通过研究丙交酯与  $\epsilon$ -己内酯共聚的嵌段共聚物的生物降解性能, 提出了通过控制己内酯/乳酸(CL/LA)的摩尔比来控制共聚物材料生物降解速率的方法. 但由于这些聚合物主链都缺少官能团, 其降解速度的可调性仍然较差.

$\epsilon$ -己内酯的环状结构上有 5 个亚甲基, 存在化学改性的可能<sup>[11]</sup>. 目前化学改性的研究主要集中在其  $\alpha$  和  $\gamma$  位上. Trollsås 等<sup>[12]</sup>在氯仿溶液中, 分别对  $\gamma$  位带有甲基、乙基和苯基的环己酮进行 Baeyer-Villiger 氧化, 得到带相应基团的内酯, 再在 Sn(Oct)<sub>2</sub> 催化下通过开环聚合反应, 分别合成带 3 种不同侧链官能团的聚己内酯. 其热力学性能研究表明, 在这 3 种改性 PCL 中, 只有  $\alpha$ -苯基聚己内酯较 PCL 均聚物的玻璃化转变温度提高 20 °C 左右, 其它两种没有明显的变化. 在 PCL 主链上引入功能性官能团既可有效地降低结晶性, 改善亲水性, 调控降解速率, 同时又可通过反应性官能团进行化学改性, 或对材料进行生物活性化修饰<sup>[13~15]</sup>. 但其对己内酯的热力学性能基本没有改变, 在一定程度上限制了其应用范围.

本文通过分子结构设计, 合成了一种新型己内酯单体: 6-(*N*-异丙基酰胺乙烯基)- $\epsilon$ -己内酯(ACL), 并在己内酯的 6 位引入亲水性官能团, 在 Sn(Oct)<sub>2</sub> 的催化下与 *L*-LA 共聚得到含取代基团的新

收稿日期: 2009-03-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20374013, 20674019)、教育部博士点基金(批准号: 20060251015)、上海市曙光计划及上海市重点学科建设项目(批准号: B502)资助.

联系人简介: 郎美东, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物材料的研究. E-mail: mdlang@ecust.edu.cn

型聚酯材料,研究了其在不同 pH 条件下的降解行为.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -CL),美国 Aldrich 化学公司产品,纯度 >99%,使用前用  $\text{CaH}_2$  干燥 48 h 后减压蒸馏提纯;异辛酸亚锡,分析纯,美国 Aldrich 化学公司产品;丙交酯(L-LA),上海新上化高分子有限公司产品,使用前在甲苯中重结晶;*N*-异丙基丙烯酰胺,美国 Aldrich 化学公司产品,分析纯,使用前在环己烷中重结晶;环己酮,化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司产品,使用前减压蒸馏提纯;间氯过氧化苯甲酸(*m*-CPBA),Acros 公司产品,纯度 70%~75%,使用前用 pH = 7.4 的缓冲溶液进行处理,真空干燥 24 h;苯,分析纯,中国医药集团化学试剂公司产品,用无水  $\text{CaCl}_2$  干燥 24 h 后常压蒸馏提纯;二氯甲烷和乙酸乙酯均为分析纯,苏州市晶协高新电子材料有限公司产品,使用前用分子筛(上海天莲精细化工有限公司产品)干燥 24 h 后蒸馏提纯;石油醚和乙醚为分析纯,上海有机化学研究所产品;硫代硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠和无水硫酸钠均为分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司产品.

美国 MAGNA-IR550 型红外吸收光谱仪, KBr 压片;德国 AVANCE 500 MHz 核磁共振波谱仪,以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标;美国 Micromass GCT 型质谱仪,采用电子轰击法(EI)测得单体的分子量;美国沃特斯公司 Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪,以四氢呋喃为淋洗剂,流动相 THF,流速 1 mL/min,测量温度 30  $^{\circ}\text{C}$ ,色谱柱为 3 根 PL 柱子联用,检测器为示差折光检测仪,窄分布聚苯乙烯作标样;美国 1090B 型差示扫描量热仪,用  $\text{N}_2$  气保护,测试时将样品直接以 10 K/min 的升温速率由 -100  $^{\circ}\text{C}$  加热至 200  $^{\circ}\text{C}$ ,恒温 2 min,淬火至 -100  $^{\circ}\text{C}$ ,然后再以 10 K/min 的升温速率加热到 190  $^{\circ}\text{C}$ .

### 1.2 2-(*N*-异丙基酰胺乙基)-环己酮(ACH)的合成

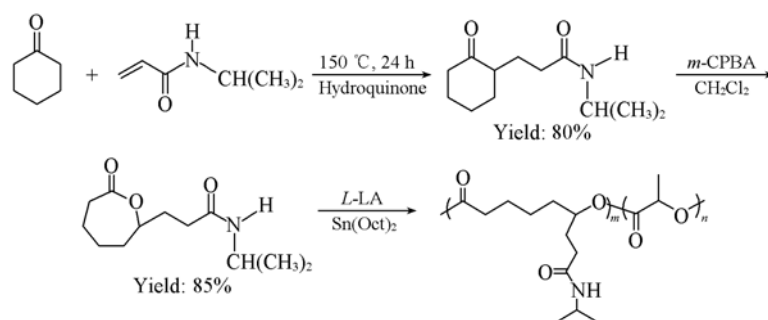
依次将环己酮(14.7 g, 0.15 mol)、环己胺(0.99 g, 0.01 mol)、乙酸(0.096 g, 0.0016 mol)及对甲氧基苯酚(0.407 g, *N*-异丙基丙烯酰胺质量的 3%)加入到 50 mL 圆底烧瓶中,搅拌加热至 80  $^{\circ}\text{C}$ . 缓慢加入 *N*-异丙基丙烯酰胺(13.6 g, 0.12 mol),升温到 140  $^{\circ}\text{C}$  后反应 24 h. 产物通过柱层析分离提纯. 固定相为硅胶(200 目),流动相为体积比 1:1 的石油醚和乙酸乙酯. 产物在苯中重结晶,得到白色晶体,产率 80%.  $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^{\circ}\text{C}$ , TMS),  $\delta$ : 5.36(s, 1H, NH), 4.23(m, 1H, CH), 4.02(m, 1H, CH), 2.50~2.65(m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.21(m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.5~1.9(m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.18(s, 6H, 2 $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR(125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^{\circ}\text{C}$ , TMS),  $\delta$ : 213.9(C=O), 172.5(C=ONH), 50.5(CH), 42.6( $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ), 41.7(CHNH), 34.9( $\text{CH}_2\text{C}=\text{ONH}$ ), 34.8( $\text{CH}_2$ ), 28.6( $\text{CH}_2$ ), 26.5( $\text{CH}_2$ ), 25.4( $\text{CH}_2$ ), 23.3(2C,  $\text{CH}_3$ ).

### 1.3 6-(*N*-异丙基酰胺乙基)- $\epsilon$ -己内酯(ACL)的合成

依次将提纯过的 *m*-CPBA(8.937 g, 0.05 mol)和碳酸氢钠(5.237 g, 0.0625 mol)加入到 250 mL 圆底烧瓶中,加入 100 mL 二氯甲烷,在冰水浴中搅拌. 将 2-(*N*-异丙基酰胺乙基)-环己酮(7.399 g, 0.0415 mol)溶解在 50 mL 二氯甲烷中,随后滴加到烧瓶中. 在常温下反应 24 h 后,用饱和硫代硫酸钠溶液洗涤 3 次,取有机相后再用饱和碳酸氢钠溶液洗涤 1 次. 将有机相用无水硫酸镁干燥 24 h. 减压蒸去多余溶剂后,在乙酸乙酯中重结晶,得到白色针状晶体. 产率为 85%.  $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^{\circ}\text{C}$ , TMS),  $\delta$ : 1.10(s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5~1.9(m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 2.21(m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.50~2.65(m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.02(m, 1H, CH), 4.23(m, 1H,  $\text{CHOC}=\text{O}$ ), 5.20(s, 1H, -NH).  $^{13}\text{C}$  NMR(125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^{\circ}\text{C}$ , TMS),  $\delta$ : 176.4(C=O), 171.8(C=ONH), 79.9(CH), 41.9( $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ), 35.5( $\text{CH}_2$ ), 35.4( $\text{CH}_2$ ), 32.7( $\text{CH}_2$ ), 32.6( $\text{CH}_2$ ), 28.7( $\text{CH}_2$ ), 23.6( $\text{CH}_2$ ), 23.4( $\text{CH}_3$ ), 23.3( $\text{CH}_3$ ).

### 1.4 6-(*N*-异丙基酰胺乙基)- $\epsilon$ -己内酯与丙交酯[P(LA-co-ACL)]的开环共聚

将一定比例的丙交酯和 6-(*N*-异丙基酰胺乙基)- $\epsilon$ -己内酯单体加入聚合管中,加入质量分数为 0.1% 的异辛酸亚锡为催化剂,用三级真空油扩散泵抽真空后通入  $\text{N}_2$  气,反复 3 次后封管. 在 130  $^{\circ}\text{C}$  油浴下反应 48 h(Scheme 1). 产物用二氯甲烷溶解,在甲醇中沉降,得到白色聚合物,真空干燥 48 h.



Scheme 1 Synthetic routes of P(LA-co-ACL) copolymer

### 1.5 P(LA-co-ACL)的降解

将共聚物配成质量分数为5%的氯仿溶液,涂于直径为160 mm的聚四氟乙烯板上,于常温下使溶剂挥发后放入真空干燥箱中干燥24 h后揭膜,裁成10 mm × 10 mm的试样.将试样浸没在pH = 7.4的PBS缓冲溶液中,于37 °C、100 r/min的振荡箱中降解.每周更换1次缓冲溶液.通过乌氏黏度计测试样品的黏度变化.

$$\text{Mass loss} = [(m_i - m_t) / m_i] \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $m_i$  为初始质量,  $m_t$  为降解后质量.

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{0.5} / c \quad (2)$$

$$\Delta[\eta] (\%) = [(\eta_i - \eta_t) / \eta_i] \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $[\eta]$  为特性黏度;  $\eta_r$  为相对黏数;  $\eta_{sp}$  为增比黏数;  $c$  为样品溶液浓度;  $\eta_i$  为初始特性黏度;  $\eta_t$  为降解时间  $t$  时测得的特性黏数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 内酯单体的合成

Michael 加成反应是经典的亲核加成反应,环己酮与丙烯酰胺在环己胺的催化下,通过 Michael 加成反应合成出  $\alpha$ -取代环己酮,再以  $m$ -CPBA 为氧化剂,通过 Bayer-Villiger 反应,得到相应的环状内酯单体,具有较高的转化率.

### 2.2 共聚物结构分析

图1为聚6-( $N$ -异丙基酰胺乙烯基)- $\epsilon$ -己内酯-co-丙交酯[P(LA-co-ACL)]的红外光谱.由图1可见,1168  $\text{cm}^{-1}$  为 C—O—C 的不对称特征峰,1669  $\text{cm}^{-1}$  为酰胺基团的伸缩振动峰,1732  $\text{cm}^{-1}$  为 —C=O 的伸缩振动峰,1097  $\text{cm}^{-1}$  为 C—O—C 对称伸缩振动峰,2946 和 2865  $\text{cm}^{-1}$  为 —CH<sub>3</sub> 对称和不对称伸缩振动峰,3307 ~ 3381  $\text{cm}^{-1}$  附近为仲酰胺在此区域形成的多重谱带.由于仲酰胺中的氮与羰基能形成  $p$ - $\pi$  共轭,使 C—N 键旋转受阻,因此会出现顺反异构现象的关系.通过红外光谱分析可知,该物质是一个典型的脂肪族聚酯.

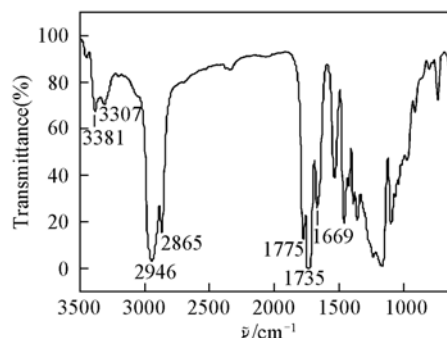


Fig. 1 FTIR spectrum of copolymer P(LA-co-ACL)

P(LA-co-ACL)共聚物的 <sup>1</sup>H NMR 谱图如图2所示.  $\delta$  5.17 和 1.54 处的共振峰是聚丙交酯的特征峰.  $\delta$  1.25 处的甲基峰和  $\delta$  4.08 处的亚甲基峰是 2-( $N$ -异丙基酰胺乙烯基)- $\epsilon$ -己内酯中异丙基的特征峰,是由官能团化己内酯单体开环后引入聚合物中的,证明产物为 6-( $N$ -异丙基酰胺乙烯基)- $\epsilon$ -己内酯和丙交酯的共聚物.

图3为 P(LA-co-ACL)-2 的 GPC 谱图.由图3可见,该聚合物分子量分布对称,而且分散度很窄,符合开环聚合的特征.从表1对比分析可以发现,随着共聚物中单体含量的增加,相应的分子量逐渐

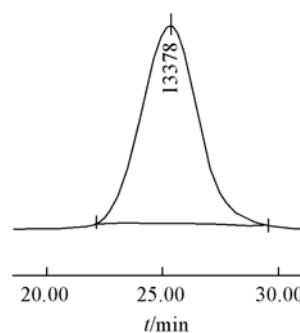
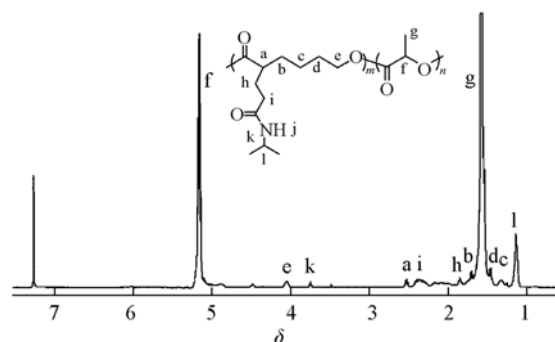


Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of copolymer P(LA-co-ACL) Fig. 3 GPC trace of copolymer P(LA-co-ACL)-2

下降, 分子量分布也有所增加. 原因在于含有取代基的己内酯环状结构的规整性受到破坏, 开环反应受到的空间位阻效应增加, 从而影响了官能团化单体的聚合活性.

Table 1 Molar ratio comparison before and after copolymerization of P(LA-co-ACL)s

Polymer	$f_1^a$	$F_1^a$	Yield (%)	$10^{-3} M_n^b$	$10^{-3} M_w$	$M_w/M_n$ (PDI)
P(LA-co-ACL)-1	0.216	0.203	99	8.6	11.1	1.54
P(LA-co-ACL)-2	0.108	0.105	96	11.5	15.3	1.38
P(LA-co-ACL)-3	0.054	0.051	95	15.1	20.9	1.33
P(LA-co-ACL)-4	0.027	0.026	92	22.1	38.5	1.29

$a$ .  $f_1$  is the molar fraction of ACL in the comonomer feed;  $F_1$  is the molar fraction of ACL in the copolymer, and calculated by  $^1\text{H}$  NMR integration according to the signal of ACL at  $\delta$  1.1 (peak 1) and signal of LA at  $\delta$  5.18 (peak f);  $b$ . determined by SEC in THF using polystyrene as calibration standard.

### 2.3 共聚物热力学分析

从表 2 可以看出, 与 PLLA 和 PCL 相比, 共聚物中 ACL 的含量较少, 材料主要体现 PLLA 的热力学性质, 有较高的玻璃化转变温度和较高的熔点. 但随着 ACL 含量的增加, 无规共聚物的熔点降低, 熔融焓也相应降低, 而玻璃化转变温度没有明显的变化. 这是因为高聚物的熔点与其自身的链结构密切相关, 当聚合物的侧基增加后, 分子链空间结构规整性受到破坏, 导致聚合物的结晶能力下降, 使共聚酯形成的结晶不够完善, 随着 ACL 含量的增加, 结晶度变得更差. 在 DSC 升温过程中, 结晶越不完善的晶体, 越容易在较低的温度下熔融, 导致熔点向低温移动. 比较相似分子量的 P(LA-co-ACL)-4, PCL 和 PLLA 可以看出, PCL 的熔融焓最大, P(LA-co-ACL)-4 的最小. 这是由于 ACL 与 L-LA 的结构差异造成了共聚物主链结晶能力的下降, 从而改善 PCL 和 PLLA 因结晶度高而造成降解太慢的问题.

Table 2 Thermal properties of polymers

Polymer	$10^{-3} M_n^a$	$T_g^b/^\circ\text{C}$	$T_m^b/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^b/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
P(LA-co-ACL)-1	8.6	56.0	138.0	17.1
P(LA-co-ACL)-2	11.5	65.5	142.8	29.1
P(LA-co-ACL)-3	15.1	53.5	145.8	33.1
P(LA-co-ACL)-4	22.1	59.8	147.8	36.6
PCL	24.8	-56.1	56.4	121.4
PLLA	32.0	62.0	148.6	49.0

$a$ . Determined by SEC in THF using polystyrene as calibration standard;  $b$ .  $T_g$ ,  $T_m$  and  $\Delta H_m$  (DSC data) were reported for the second heating run.

### 2.4 共聚物的降解行为

聚酯主要通过酯键的水解进行降解. 研究表明, 聚酯的降解分为两个阶段. 第一阶段是聚合物链段中非晶区域酯键的无规裂解. 第二阶段是在结晶区域的链段的逐步分离, 此反应产生的羧基基团会局部降低 pH 值, 并产生降解过程中的自催化过程. 以 P(LA-co-ACL)-3 在 pH = 7.4 的 PBS 缓冲溶液中的降解为例, 材料降解 2 个月后 (图 4 和图 5), 质量损失达到 28.1%, 黏度损失将近 40%. 而研究表明, 常规 PCL 在体内开始有质量损失需要 4 ~ 6 个月, 完全降解需要 3 年<sup>[16]</sup>, PLLA 的降解也需要 18 ~ 24 个月<sup>[7]</sup>. 这是因为在引入亲水性的酰胺基团后, P(LA-co-ACL) 的亲水性增加, 缓冲

溶液更容易渗入聚合物的本体中,易于水解发生.同时,聚合物主链侧基的引入,导致聚合物结晶度下降,材料的非晶区域增加.在这两方面的共同促进下,酯键水解的降解速率迅速提高.

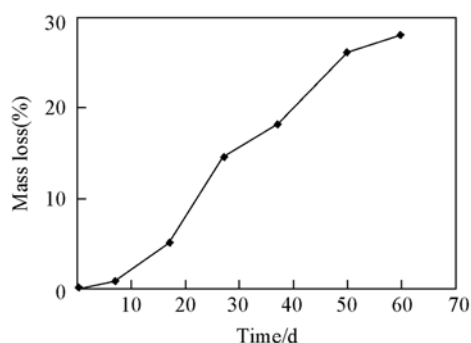


Fig. 4 Time dependence of mass loss for P(LA-co-ACL)-3 in a PBS buffer(pH = 7.4) at 37 °C

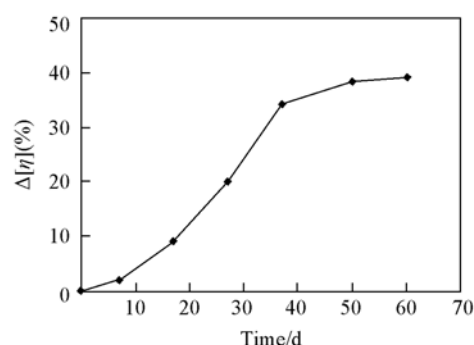


Fig. 5 Time dependence of change of intrinsic viscosity for P(LA-co-ACL)-3 in a PBS buffer (pH = 7.4) at 37 °C

图6为P(LA-co-ACL)-3降解10和30 d时的SEM照片.可以看出,降解10 d,材料表面已经开始降解,局部出现白色不平整区域,材料的非晶区由于存在亲水基团的诱导,导致缓冲溶液很快地进入材料内部,所以短时间内在非晶区域已经发生了降解.而降解到30 d,整个材料的表面基本上都发生了变化,材料开始变脆,甚至发黄,这时共聚物的晶区也开始部分降解.当降解到60 d时,整个聚合物的薄膜已经变成碎片.

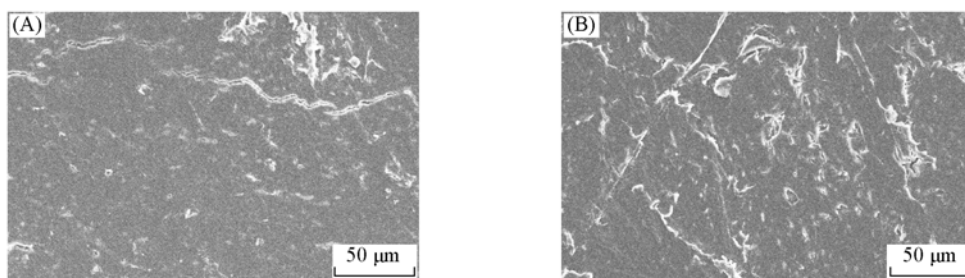


Fig. 6 SEM images of P(LA-co-ACL)-3 in a phosphate buffer(pH = 7.4) at 37 °C  
(A) 10 d; (B) 30 d.

综上所述,本文通过经典的Michael加成反应和Baeyer-Villiger氧化还原反应合成出带有侧基官能团的新型2-(N-异丙基酰胺乙烯基)-ε-己内酯,通过内酯单体与丙交酯单体的开环聚合得到相应悬挂官能团的新型官能团化聚酯,具有较高的产率,有效地改善了传统PCL和PLLA结晶度高的缺点.通过降解性能的研究发现,该共聚物降解速率较快,2个月内黏度下降达到40%.

### 参 考 文 献

- [1] Langer R. . Acc. Chem. Res. [J], 2000, **33**: 94—101
- [2] Langer R. , David A. . Nature[J], 2004, **428**: 487—492
- [3] Lavik E. , Langer R. . Appl. Microbiol. Biotechnol. [J], 2004, **65**: 1—8
- [4] Andronova N. , Srivastava R. K. , Albertsson A. C. . Polymer[J], 2005, **46**: 6746—6755
- [5] Cohn D. , Salomon A. H. . Biomaterials[J], 2005, **26**: 2297—2305
- [6] Pitt C. G. . Poly-ε-caprolactone and Its Copolymers, in Biodegradable Polymer as Drug Delivery Systems[M], New York: Marcel Dekker, 1990: 71
- [7] Lang M. D. , Bei J. Z. , Wang S. G. . J. Biomater. Sci. Polymer Edn. [J], 1999, **10**: 501—512
- [8] Schmitt E. E. , Suen T. J. , Updegraff I. H. . Water-degradable Resins Containing Recurring, Contiguous, Polymerized Glycolide Units and Process for Preparing Same, US 3784585[P], 1974
- [9] Schindler A. . Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 2[M], New York: Plenum, 1977: 251—286
- [10] Song C. X. , Sun H. F. , Feng X. D. . Polymer J. [J], 1987, **19**: 485—491
- [11] DAI Wei-Feng(戴伟枫), RU Min-Liang(茹敏良), HE Yue-Ying(何月英), et al. . Chinese Polymer Bulletin(高分子通报)[J],

2008, **9**: 1—10

- [12] Trollsås M., Kelly M. A., Claesson H., *et al.*. *Macromolecules*[J], 1999, **32**: 4917—4924
- [13] Tian D., Halleux O., Dubois P., *et al.*. *Macromolecules*[J], 1998, **31**: 924—927
- [14] Tian D., Dubois P., Jérôme R.. *Macromolecules*[J], 1997, **30**: 2575—2581
- [15] Latere J. P., Lecomte P., Dubois P. J., *et al.*. *Macromolecules*[J], 2002, **35**: 7857—7859
- [16] Gabelnick H. L.. *Advances in Human Fertility and Reproductive Endocrinology*, Vol. 2, Long Acting Steroid Contraception[M], New York: Raven Press, 1983: 149

## Synthesis, Characterization and Degradability of P(LA-co-ACL) Copolymer Bearing Pendant *N*-Substituted Acylamine Group

DAI Wei-Feng<sup>1</sup>, DU Zheng-Zhen<sup>1</sup>, HE Yue-Ying<sup>1</sup>, LANG Mei-Dong<sup>1,2\*</sup>

- (1. *Key Laboratory for Ultrafine Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;*  
*2. Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

**Abstract** The synthesis, characterization and polymerization of a new cyclic 6-(*N*-isopropyl acylamine ethylidene)- $\epsilon$ -caprolactone(ACL) were reported.  $\alpha$ -Substituted cyclohexanone was synthesized by Michael reaction of *N*-isopropylacrylamide and cyclohexanone. Then it was subsequently converted into ACL by the Baeyer-Villiger oxidation reaction using of 3-chloroperoxybenzoic acid(*m*-CPBA) as the oxidant. This new lactone was copolymerized with various contents of *L*-LA by bulk ring-opening polymerization (ROP) initiated by Sn(Oct)<sub>2</sub>. All the copolymers were characterized by <sup>1</sup>H NMR, SEC and DSC. The copolymer formed flexible films and was used to study its degradability. A phosphate buffer (pH = 7.4) with temperature 37 °C was adopted to proceed the degrading study all through. The hydrolytic degradation of P(LA-co-ACL) was much faster, which is confirmed by the mass loss and change of intrinsic viscosity.

**Keywords** Poly( $\epsilon$ -caprolactone); Poly(*L*-lactide); Pendant group; Biodegradable material; Random copolymer

(Ed.: W, Z)