

·专题报道·

聚对二氧环己酮/聚乙二醇两亲性聚合物共网络的合成与表征^{*}

石 静 陈思翀 王玉忠^{**}

(四川大学化学学院 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室 成都 610064)

摘 要 以辛酸亚锡为催化剂,季戊四醇(PTOL)为引发剂,引发对二氧环己酮(PDO)单体开环聚合,合成了以 PTOL 为核的四臂聚对二氧环己酮(4s-PPDO). 通过直接将 4s-PPDO 预聚物和聚乙二醇(PEG)于熔点以上、惰性气体保护下与偶联剂甲苯二异氰酸酯(TDI)交联共聚得到聚对二氧环己酮/聚乙二醇(PPDO-*b*-PEG)两亲性共网络聚合物(PPDO-PEG APCNs). 研究了两亲性聚合物共网络结构、配比组成、溶剂种类等对聚合物溶胀率的影响,结果表明 APCNs 在不同类型的溶剂中表现出不同的溶胀行为,可以通过调节偶联剂的用量及 PPDO/PEG 的投料比来满足不同的实际需求. 通过示差扫描量热分析(DSC)详细研究 APCNs 的结晶性能,证实交联反应降低 APCNs 的结晶度和结晶尺寸.

关键词 两亲性聚合物共网络, 聚对二氧环己酮, 聚乙二醇, 生物降解

两亲性聚合物共网络(APCNs)是指通过共价键将亲水和疏水链段交联得到具有介质(溶剂)响应性和形态异构化的“智能聚合物网络”^[1]. 由于其亲水和疏水链段以双连续相存在,使得水能在体系内扩散和透过,已被广泛应用于一些生物医用领域. Achilleos 等研究发现,基于 BzMA 和 DMAEMA 的 APCNs 体系与 DNA 类药物有很好的亲和性^[2]. Hanks 等将具有纳米相分离的 PHEA-*l*-PDMS APCNs 作为光化学和生物化学传感器的多用途基体^[3, 4]; Rimmer 等研究了多种 APCNs 在细胞生长支架中的应用^[5, 6]. Tiller 等研究了将过氧化物酶包埋在 APCNs 的亲水区中,结果表明亲水/疏水相界面的增大同时增加了酶的活性和稳定性^[7]. APCNs 体系的主要合成方法包括端基官能化大分子单体的自由基聚合^[8]和离子活性聚合^[9],但是这些方法在聚合过程中亲疏水相会出现相分离现象,而且大分子单体和小分子单体的反应活性存在很大差异,因此对目标产物很难达到有效的结构控制. 近年来,研究者开始研究采用化学偶联的方法来制备 APCNs^[10],这种方法简便高效,而且对目标产物的分子结构能起到很好的控制作用. 通过控制预聚物的分子结构即可得到具有预期结构的 APCNs 体系.

聚对二氧环己酮(PPDO)是一种脂肪族聚醚

酯,具有非常优异的生物相容性和生物降解性^[11, 12],被应用于制造外科手术缝合线、骨科固定材料并取得临床试验的成功^[12]. 但由于 PPDO 具有疏水性和降解不连续性,因此削弱了其与亲水性药物以及生物组织的相容性,将 PPDO 与其它亲水性聚合物共聚是解决这些问题的一种有效方法. 本课题组在这方面进行了大量研究,制备了具有不同性能的两亲性嵌段共聚物和接枝共聚物,所采用的亲水性链段包括淀粉^[13]、PVA^[14]、PEG^[15]等,结果表明亲水性链段的加入有效地改变了 PPDO 降解不连续的缺点. 聚乙二醇(PEG)具有许多优异的物理化学性质和生物学性能,亲水性、溶解性、无毒性、无免疫原性和无排异反应性等^[16],已得到美国食品和药物管理局(FDA)批准可用于人体内. 将其引入脂肪族聚酯中将不会对材料的生物相容性产生不利的影响. 此外,PEG 分子链两端的羟基具有很好的反应性,可以达到修饰或功能化的目的. 为降低合成高分子材料的结晶度和增加其亲水性,利用具有良好生物相容性的亲水性 PEG 与之共聚是一种常用的有效途径. 关于 PEG 与脂肪族聚酯嵌段共聚目前已有大量的研究报道,并已广泛应用各种生物医用材料中^[17].

本文基于以上研究背景,采用多臂聚对二氧

^{*} 2010-06-02 收稿,2010-06-24 修稿;教育部博士学科点基金(基金号 200806100012)资助课题; ^{**} 通讯联系人, E-mail:

yzwang@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.10181

环己酮(4s-PPDO)和聚乙二醇(PEG)在偶联剂甲苯二异氰酸酯(TDI)的作用下交联共聚,得到无规嵌段 PPDO-*b*-PEG 两亲性共网络聚合物(PPDO-PEG APCNs). 通过调节偶联剂用量及两组分的投料比来控制两亲性和交联程度. 通过测试比较所得化学凝胶在不同溶剂中的溶胀率及共聚物的结晶性能,为此类具有嵌段网络结构的两亲性聚合物的进一步应用打下基础.

1 实验部分

1.1 原料

对二氧环己酮(PDO)(自制)加入少量的氯化钙浸泡抽真空数小时,多次减压蒸馏纯化;PEG2K(成都科龙试剂厂)分析纯,使用前将 PEG 置于 40℃ 的真空烘箱中干燥至恒重;季戊四醇(PTOL)(成都科龙试剂厂)分析纯,200℃ 升华;辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)(Sigma 公司)试剂级,在氮气保护下配置成一定浓度的无水甲苯溶液;甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)(甘肃聚氨酯厂),直接使用;其余试剂均为国产分析纯,直接使用.

1.2 4s-PPDO 预聚物的合成

按我们已报道的方法^[18]合成. 采用本体聚合,以 PTOL 为引发剂($[\text{PDO}]/[\text{PTOL}] = 24$, $V_{\text{PDO}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{PTOL}} = 4.1 \text{ g}$), $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 为催化剂($[\text{PDO}]/[\text{Sn}(\text{Oct})_2] = 500$, $V_{\text{Sn}(\text{Oct})_2} = 1.2 \text{ mL}$)合成 4s-PPDO. 将一定比例已纯化的 PTOL 置于反应瓶中,抽真空,通氮气,交替进行 3 次. 然后注入减压蒸馏好的 PDO,把反应瓶放入预先设置好温度的油浴中(80℃),搅拌 30 min 待溶液变清亮后,加入一定量的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 甲苯溶液,在氮气氛下反应 48 h 得到 4s-PPDO 预聚物. 用氯仿溶解,过量的甲醇沉淀,过滤,得到白色产物,在真空烘箱中,60℃ 干燥至恒重. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 4.16 ($-\text{COCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.78 ($-\text{COCH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$), 4.33 ($-\text{COCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.15 ($-\text{CCH}_2\text{OCOCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.62 ~ 3.58 ($\text{HOCH}_2\text{CCH}_2\text{OCOCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.68 ~ 3.76 ($-\text{COCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). 在 $\delta = 3.62$ 和 $\delta = 3.58$ 处的两个微弱小峰,分别为两臂及三臂 PPDO 中未发生反应的 PTOL 中的亚甲基信号. 通过 $^1\text{H-NMR}$ 计算得到聚合物分子量与理论分子量相一致, $[\eta] = 0.25 \text{ dL/g}$, $M_{n, \text{NMR}} = 2351$, $M_{n, \text{theory}} = 2448$, GPC: $M_n = 4050$, $M_w = 5310$, PDI = 1.31.

1.3 PPDO-PEG APCNs 的合成

称取一定质量的 PEG 置于干燥的反应瓶内,在 100℃ 下真空干燥 3 h. 水分除尽后,在氮气氛下冷却至室温,加入一定质量的 4s-PPDO 预聚物,80℃ 下搅拌 15 min,充分混合后,注入 TDI 偶联剂共聚,恒温反应 1 h,得到浅黄色蜂窝状交联产物,置于真空烘箱中,60℃ 干燥至恒重.

1.4 分析测试

FTIR(红外光谱法)分析采用的是 Nicolet FTIR 170SX 型红外光谱仪,样品用 KBr 粉末制成薄片. 溶胀率的测定是将一定重量共聚物凝胶在设定温度的溶剂中至溶胀平衡,测定其溶胀率及凝胶率. 溶胀率 (swelling ratio) = (溶胀凝胶湿重 - 溶胀后凝胶干重) $\times$ 100% / 溶胀后凝胶干重;凝胶率 (gel ratio) = 溶胀后凝胶干重 $\times$ 100% / 溶胀前凝胶干重. 示差扫描量热法(DSC)采用美国 TA 公司 DSC Q200 分析仪在 N_2 气氛中对样品进行热分析,试样量约为 5 mg,从 -40℃ 以 10 K/min 的速率升温扫描至 120℃,再以相同的速率降温至 -40℃,并分别记录升温和降温曲线.

2 结果与讨论

2.1 PPDO-PEG APCNs 的 FT-IR 分析

图 1 是反应物中异氰酸酯基团($-\text{NCO}$)与羟基($-\text{OH}$)摩尔比(以 $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ 表示)为 1.0 时,产物 PPDO-PEG APCNs 的红外光谱图,呈现了 4s-PPDO 与 PEG 的特征吸收峰. 1113 和 2864 cm^{-1} 处为 PEG 的 CH_2 特征吸收峰,1295、1249 cm^{-1} 处分别为 PEG 中醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰. 对于 4s-PPDO 链段,在 1759 cm^{-1} 处为 PPDO 中酯键 COO 的伸缩振动吸收峰,1221、1134 和 1052 cm^{-1} 处

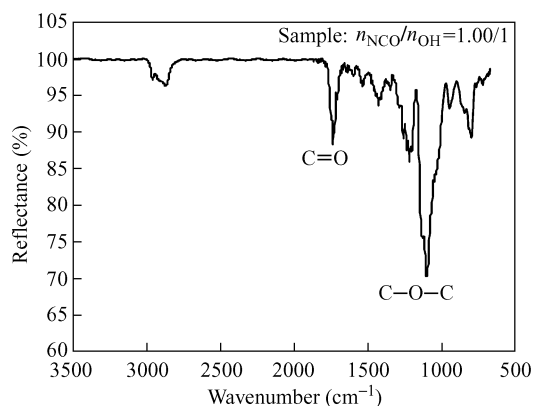


Fig. 1 FTIR of PPDO-PEG APCNs

分别为 4s-PPDO 中醚键 C—O—C 不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰. 而其他的特征吸收峰 2936、和 3456 cm^{-1} 分别对应的 4s-PPDO 中的 CH, CH₂ 及 4s-PPDO 和 PEG 中的—OH. 以上分析表明, 目标产物被合成.

2.2 偶联剂 (TDI) 用量对 PPDO-PEG APCNs 溶胀倍率的影响

固定 4s-PPDO 与 PEG 的用量, 其羟基摩尔比为 1:1 (PEG2K 约 1.00 g, 4s-PPDO 约 0.59 g, $N_{\text{总}-\text{OH}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$), 递加入偶联剂 TDI 的量, 体积依次为 (mL) 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20; 计算得 $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ 比依次为 0.40, 0.55, 0.70, 0.85, 1.00, 1.15, 1.30, 1.45. 快速加入 TDI, 使交联产物较均匀, 随着 TDI 量的增加, 固化速度越来越快, 并且聚合物的颜色变化是从几乎透明到乳白色最后成为深黄色. 图 2 显示了加入不同 TDI 量的反应条件下, 所得 PPDO-PEG APCNs 在不同溶剂氯仿 (CHCl_3)、四氢呋喃 (THF) 及水中的溶胀率. 从图中可知, 随着 TDI 用量的增加溶胀率逐渐降低. 4s-PPDO 分子结构中含有 4 个活性羟基, 可通过与偶联剂反应与 PEG 或其它的 4s-PPDO 链段偶联, 当其中大于 3 个羟基发生反应时在共聚物结构中将出现支化或交联. 因此随 TDI 加入量增加就有更多的 4s-PPDO 的羟基参与交联反应, 产物的交联程度变大. 计算出产物的凝胶率 (如图 2 所示) 可知, 当 TDI/OH 比大于 0.55 时, 产物凝胶率接近 100%, 几乎完全交联.

在本体系中, 由于 PEG 为线形结构, 所以只有 4s-PPDO 链段起到化学交联点的作用. 在 4s-PPDO 与 PEG 的共同良溶剂中, 两者都处于伸展状态, 因此化学交联的程度直接影响聚合物的溶胀率, 表现为产物的溶胀率随 TDI 加入量增加急剧下降. 而在 4s-PPDO 的不良溶剂, PEG 的良溶剂 (THF 和水) 中, 聚合物的溶胀率随化学交联程

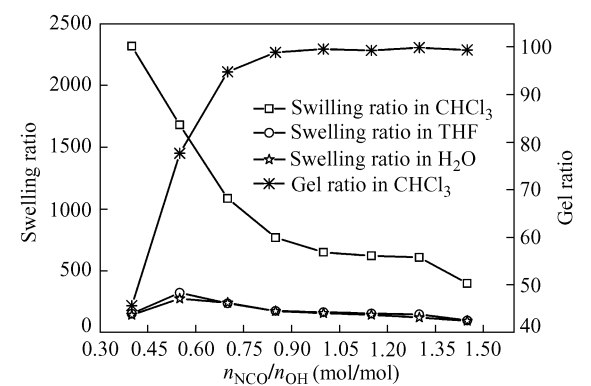


Fig. 2 Swelling ratio of PPDO-PEG APCNs with various amount of TDI in CHCl_3 , H_2O and THF

度的增加而降低的程度不明显, 且样品在 THF 和水中溶胀程度及变化趋势相差不大. 这是因为 4s-PPDO 链段的塌陷与聚集形成了物理交联结构, 无论 4s-PPDO 链段是否形成了化学交联结构, 其相互的聚集塌陷形成的物理交联程度只与共聚物中 4s-PPDO 链段含量直接相关. 这也解释了当 $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ 比低于 0.55 时, 产物的溶胀率增加而不是降低, 因为这时共聚物没有完全交联, 部分可溶性的支化嵌段共聚物在提纯过程中被除去, 而由于 4s-PPDO 含有的可反应的羟基官能团数目大于 PEG 链段, 因此产物凝胶部分中 4s-PPDO 含量反而更高, 使得其溶胀率较低.

2.3 PPDO/PEG 投料比对 PPDO-PEG APCNs 溶胀倍率的影响

基于以上实验结果, 固定偶联剂 TDI 的量 ($V_{\text{TDI}} = 0.14 \text{ mL}$, $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1.00/1$) 以及预聚物 4s-PPDO 与 PEG 的羟基摩尔总数 ($N_{\text{总}-\text{OH}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$), 研究了两种预聚物中羟基官能团的不同配比 $n(\text{OH}_{\text{PEG}})/n(\text{OH}_{\text{PPDO}})$ 的交联产物的溶胀率及凝胶率. 从表 1 可知, PPDO-PEG APCNs 溶胀率随 PEG 含量增加而增大, 说明 4s-PPDO 化学交联点的减少, 导致了产物的交联程度减小.

Table 1 Swelling ratio of the different compositions of PPDO-PEG APCNs			
PPDO-PEG APCNs (mol/mol)	Gel ratio (CHCl_3)	Swelling ratio (CHCl_3)	Swelling ratio (THF)
$n(\text{OH}_{\text{PEG}})/n(\text{OH}_{\text{PPDO}}) = 1/4$	98.9%	554.5%	75.08%
$n(\text{OH}_{\text{PEG}})/n(\text{OH}_{\text{PPDO}}) = 1/2$	99.6%	757.7%	148.7%
$n(\text{OH}_{\text{PEG}})/n(\text{OH}_{\text{PPDO}}) = 2/1$	98.3%	982.9%	301.5%
$n(\text{OH}_{\text{PEG}})/n(\text{OH}_{\text{PPDO}}) = 4/1$	99.1%	1555%	453.6%

综上所述, 为满足不同的实际需求可以通过调节偶联剂的用量及 PPDO/PEG 的投料比来改变 PPDO-PEG APCNs 对不同溶剂亲和程度.

2.4 PPDO-PEG APCNs 的 DSC 分析

对于交联聚合物而言, 通常都具有不熔不溶的特性. 但由于本实验中所制备的 PPDO-PEG

APCNs 是一种嵌段型的交联共聚物, 4s-PPDO 和 PEG 嵌段都具有一定的分子链长度, 可以在局部形成微晶区. 通过对微晶区结晶-熔融相转变, 可以进一步了解这种 PPDO-PEG APCNs 交联共聚物结构与性能之间的关系. 通过 DSC 研究了 PPDO-PEG APCNs 的微晶区的相转变行为. 图 3 为偶联剂 TDI 的不同用量对 PPDO-PEG APCNs 中微晶区的结晶温度 (T_c), 熔融温度 (T_m) 和相应焓的影响. 如图所示, 除了投料中 $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ 比例为 0.55 的样品有微小的 4s-PPDO 链段熔融峰外, 其它的都只出现 PEG 链段的熔融峰. 这是因为 4s-PPDO 是一种脂肪族聚酯, 其结晶能力较 PEG 差, 而支化多臂以及嵌段共聚的结构进一步限制了 4s-PPDO 链段的结晶, 所以在 DSC 测试条件下未能观测到 4s-PPDO 链段的结晶. 同样, 嵌段共聚会影响 PEG 链段的结晶行为, 亲水性 PEG 与疏水性 4s-PPDO 共聚交联以后, 不能再形成较大尺寸的结晶区, 而只能在局部形成微晶区, 使得其熔点较纯的 PEG 与 4s-PPDO 预聚物有明显下降, 且亲水链段比疏水链段更易形成微晶区. 随着交

联程度的增加, PEG 链段的熔融峰宽变宽, ΔH_m 与 T_m 都减小, 说明交联结构降低了 PEG 链段的结晶度和结晶尺寸.

虽然结晶与熔融有对应关系, 但因为结晶需要过冷度, 结晶温度往往比熔点低很多. 由于交联体系中 PEG 链段结晶性下降, 结晶温度低于室温, 所以在合成、提纯、干燥等过程中, PEG 链段所经历的热历史达不到结晶要求的过冷度, 而不能完全结晶 $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ 比为 0.55, 0.70, 0.85 的样品在升温扫描的条件下出现了冷结晶峰, 说明在这些样品在室温下结晶不完全, 这是因为 PEG 链段的结晶温度较低, 在室温下不能达到结晶所需的足够的过冷度. 在 DSC 升温扫描测试时, 由于起始温度为 -40°C , 随着温度的逐渐增加高于 PEG 链段的玻璃化转变温度 T_g , 同时又达到其结晶所需的过冷度, 部分未结晶的 PEG 链段开始结晶, 从而出现冷结晶峰. 而交联度高的样品, 如投料中 TDI/OH 比例为 1.00, 1.15, 1.30 的样品, 升温扫描过程中冷结晶的结晶焓 ΔH_c 与随后的熔融焓 ΔH_m 基本一致, 说明随着交联程度的增加, PEG 链段结晶性能下降, 其在室温条件下几乎没有结晶, 只能在更低的温度条件下结晶.

4s-PPDO 与 PEG 不同投料比对的 DSC 曲线如图 4. 在一次升温曲线中, 当 PEG 的含量占主导地位时, 随着 PEG 投料的增多, 其链段的 ΔH_m 增大.

为了解释这种现象, 引入了相对结晶度 (X_c) 的概念, 依据下面的公式计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 W(\text{PEG})} \times 100\%$$

其中 $W(\text{PEG})$ 是共聚物中 PEG 链段的质量百分数, ΔH_m 是一次升温扫描过程中的熔融焓, ΔH_0 是假设 PEG 链段 100% 结晶时的熔融焓 ($\Delta H_0 = 156.8 \text{ J/g}$). 详细的数据在表 2 中列出.

由表可知, 随着 PEG 投料的增多, PEG 的相对结晶度增大. 也就是说, 亲水 PEG 链段比疏水链段更易形成微晶区. 而当 4s-PPDO 的量占主导地位时, 产物几乎不形成微晶区, 因此无熔融峰与冷结晶峰的出现. 同样, 当 PEG 的含量占主导地位时, 随着 PEG 增加, 降温时 PEG 链段的 ΔH_c 也是相应的增大. 4s-PPDO 占主导地位的样品, T_g 随 4s-PPDO 含量的增大而降低, PEG 占主导地位的样品, 由于 4s-PPDO 链段的含量少而无玻璃化转变出现^[19]. 以上结果说明 PEG 链段长度对共聚物链段运动影响较大.

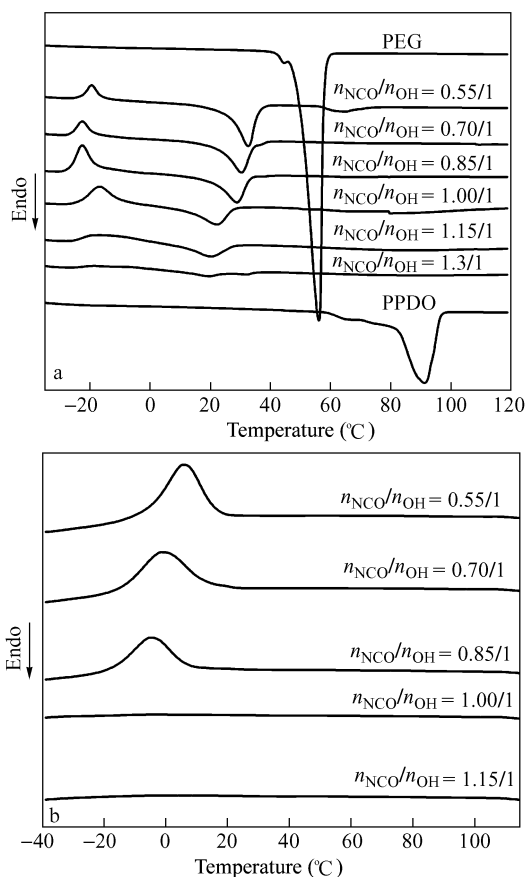


Fig. 3 DSC curves of PPDO-PEG APCNs with various amount of TDI

a) The heating scan; b) The cooling scan

Table 2 Thermal characteristics of the different compositions of PPDO-PEG APCNs from DSC curves

PPDO-PEG APCNs (mol/mol)	The heating scan						The cooling scan		
	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
$n(\text{OH}_{\text{PEG}})/n(\text{OH}_{\text{PPDO}}) = 1/4$	-13.39	—	—	—	—	—	-13.98	—	—
$n(\text{OH}_{\text{PEG}})/n(\text{OH}_{\text{PPDO}}) = 1/2$	-11.67	—	—	—	—	—	-13.06	—	—
$n(\text{OH}_{\text{PEG}})/n(\text{OH}_{\text{PPDO}}) = 2/1$	—	-22.24	23.64	22.55	31.55	25.1	—	-7.75	18.90
$n(\text{OH}_{\text{PEG}})/n(\text{OH}_{\text{PPDO}}) = 4/1$	—	-25.86	13.88	27.71	43.54	30.9	—	-1.87	38.63

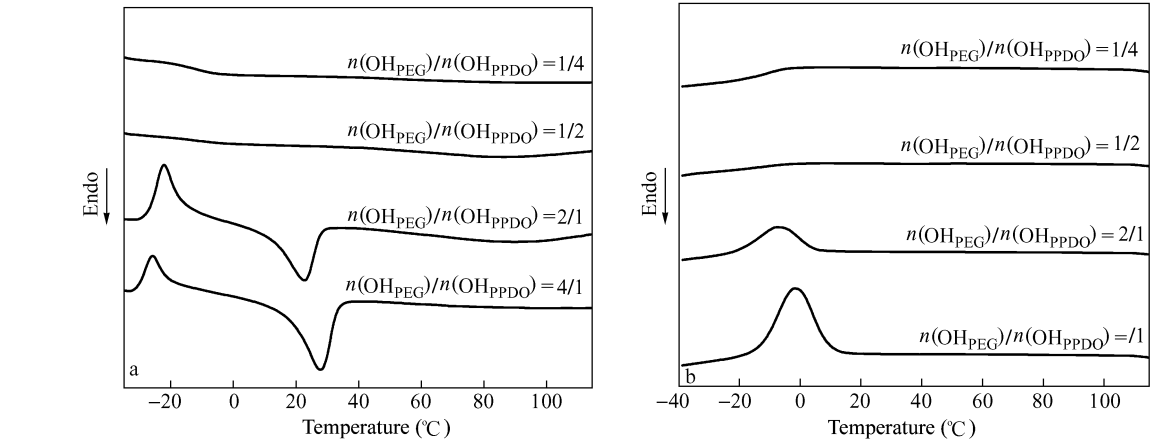


Fig. 4 DSC curves of the different compositions of PPDO-PEG APCNs
a) The heating scan; b) The cooling scan

3 结论

以端羟基的线形 PEG 和四臂星形 PPDO 为预聚物,以 TDI 为偶联剂成功合成了具有交联结构的两亲性共网络聚合物 (PPDO-PEG APCNs)。通过改变偶联剂用量以及预聚物配比可以控制 PPDO-PEG APCNs 的交联程度和亲疏水性,在对于亲水疏水链段均为良溶剂的氯仿溶剂中,

PPDO-PEG APCN 的溶胀率与交联程度直接相关,交联程度越高,溶胀率越低;而在对于 PPDO 链段为不良溶剂的水中,疏水 PPDO 链段完全塌缩,形成类似物理凝胶的水凝胶,因而溶胀率与交联程度没有相关性. DSC 测试表明共聚交联结构使产物结晶性能下降,且随着交联程度的增加,PEG 链段的熔融峰变宽, ΔH_m 与 T_m 均减小.

REFERENCES

1 Erdodi G,Kennedy J P. Prog Polym Sci,2006,31:1~18
2 Achilleos D S,Georgiou T K,Patrickios C S. Biomacromolecules,2006,7:3396~3405
3 Hanko M,Bruns N,Rentmeister S,Tiller J C,Heinze J. Anal Chem,2006,78:6376~6383
4 Hanko M,Bruns N,Tiller J C,Heinze J. Anal Bioanal Chem,2006,386:1273~1283
5 Haigh R,Fullwood N,Rimmer S. Biomaterials,2002,23:3509~3516
6 Sun Y,Collett J,Fullwood N J,Neil S M,Rimmer S. Biomaterials,2007,28:661~670
7 Bruns N,Tiller J C. Nano Letters,2005,5:45~48
8 Domjan A,Erdodi G,Wilhelm M,Neidhofer M,Ivan B,Spiess H W. Macromolecules,2003,36:9107~9114
9 Georgiou T K,Vamvakaki M,Patrickios C S. Polymer,2004,45:7341~7355
10 Gitsov I,Zhu C. Macromolecules,2002,35:8418~8427
11 Bai Wei(白威),Chen Dongliang(陈栋梁),Li Qing(李庆),Zhang Zhiping(张志萍),Xiong Zuochun(熊左春),Chen Hechun(陈和春),Xiong Chengdong(熊成东). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2009,(1):78~83
12 Yang K K,Wang X L. J Macromol Sci,Polym Rev,2002,C42:373~389
13 Wang X L,Yang K K,Wang Y Z. J Polym Sci Part A:Polym Chem,2004,42:3417~3422
14 Chen S C,Wang X L,Yang K K,Wu G,Wang Y Z. J Polym Sci Part A:Polym Chem,2006,44:3083~3092

- 15 Yang K K, Zheng L, Wang Y Z, Zeng J B, Wang X L, Chen S C, Zeng Q, Li B. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 1092 ~ 1097
- 16 Harris J M, Zaplisky S. Poly(ethylene glycol): Chemistry and Biological Applications. 1st ed. Washington, DC: American Chemical Society, 1997. 347 ~ 381
- 17 Mou Yurong(牟玉蓉), Shi Jing(石静), Chen Sichong(陈思翀), Wang Yuzhong(王玉忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (3): 203 ~ 208
- 18 Zeng Q, Yang K K, Chen S C, Wang X L, Zeng J B, Wang Y Z. Eur Polym J, 2008, 44: 465 ~ 474
- 19 Park S Y, Han B R, Na K M, Han D K, Kim S C. Macromolecules, 2003, 36: 4115 ~ 4124

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMPHIPHILIC POLYMER CONETWORKS BASED ON POLY(*p*-DIOXANONE) AND POLY(ETHYLENE GLYCOL)

SHI Jing, CHEN Sichong, WANG Yuzhong

(Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract A series of amphiphilic polymer conetworks (APCNs) composed of poly(ethylene oxide) (PEG) and poly(*p*-dioxanone) (PPDO) segments were synthesized and characterized. Four-arm star-shaped poly(*p*-dioxanone) (4s-PPDO) precursor with hydroxyl terminal group was prepared by ring-opening polymerization of PDO using stannous 2-ethylhexanoate [Sn(Oct)₂] as a catalyst and pentaerythritol (PTOL) as initiator. Amphiphilic PPDO-*b*-PEG conetworks were prepared by directly coupling reaction of the hydroxyl group terminated 4s-PPDO and PEG precursors using toluene 2,4-diisocyanate (TDI) as chain extender. The influences of molecular structure, type of solvents on the swelling ratio of the amphiphilic PPDO-*b*-PEG conetworks were studied. The co-continuity of the conetworks was characterized *via* swelling in chloroform, tetrahydrofuran and H₂O, respectively, and the results show that amphiphilic PPDO-*b*-PEG polymer networks had different swelling behaviors in different solvents, which were determined by the dosage of coupling agent and feed ratio of PPDO/PEG. The crystalline behaviors of copolymers were studied by differential scanning calorimetry (DSC). The results indicated that compositions of PPDO and PEG and the degree of crosslinking, which were obtained by using various amount of TDI, had an important influence on the thermal and crystalline behaviors such as melting temperature (T_m), crystallizing temperature (T_c), melting enthalpy (ΔH_m), crystallizing enthalpy (ΔH_c), and degree of crystallinity. The crosslinking structure limited the crystallization of PEG segments, resulting in decreased relative degree of crystallization and crystal size.

Keywords Amphiphilic polymer conetworks, Poly(*p*-dioxanone), Poly(ethylene glycol), Biodegradable