

## $\alpha$ -环糊精准轮烷/*N*-异丙基丙烯酰胺交联共聚 温敏型超分子结构水凝胶的制备与表征\*

魏宏亮 于怀清 朱凯强 钱立军 张爱英 冯增国\*\*

(北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

**摘 要** 采用一锅法合成了甲基丙烯酸酯基封端的聚乳酸-聚乙二醇-聚乳酸(PLA-PEG-PLA)三嵌段大分子单体,然后再通过与 $\alpha$ -环糊精进行超分子自组装,得到聚准轮烷.将制备的聚准轮烷悬浮在*N*-异丙基丙烯酰胺水溶液中,再加入适量的光引发剂,在紫外光的照射下,溶液快速固化,得到了具有超分子结构的温敏型凝胶体.采用FTIR、TG、XRD等分析手段对所得聚准轮烷及其水凝胶进行了表征.

**关键词** 开环聚合, 光固化, 温敏型水凝胶, 超分子结构

超分子化学是近年来发展最为迅速的交叉学科之一,原因之一是生物体本身就是一个超分子体系,通过超分子化学的研究可以模拟生物体所具有的性质和功能,借助超分子自组装来构建材料已经或将成为未来材料制备的主要方法之一.例如,含有超分子结构的水凝胶的研究已引起人们的极大兴趣<sup>[1-5]</sup>.在可作为生物医用材料的超分子水凝胶的制备过程中,环糊精是人们常常选用的主体分子.这主要是因为环糊精不仅可以其疏水性空腔包结多种有机分子和无机分子,甚至聚合物,而且具有良好的生物相容性和低毒性,在人和动物体内不会引起免疫反应<sup>[6]</sup>.因而含有环糊精的超分子结构水凝胶在药物控释和再生医学中将具有广阔的应用前景.

本课题组对基于环糊精自组装的超分子结构水凝胶的制备及应用进行了研究<sup>[7-10]</sup>.在制备超分子水凝胶的过程中,采用了具有温度敏感性的三嵌段大分子单体作为客体分子,但由于聚准轮烷管状结晶的形成,温度敏感性消失.聚*N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPA)是研究较多的温度敏感型聚合物,它有一个较低临界溶解温度(LCST,约32℃)或相转变温度( $T_g$ ).当温度低于其LCST时,PNIPA水凝胶高度溶胀,当温度在其LCST以上时水凝胶会收缩,溶胀程度突然减小,这种聚合物的特殊溶胀性能已被应用于药物的控制释放、酶的固定化和循环吸收剂等领域<sup>[11]</sup>.本文将可固

化和可降解的聚准轮烷作为交联剂与NIPA单体进行共聚制备出一种温敏型的超分子结构水凝胶,希望其中的聚准轮烷能够作为运动单元而PNIPA作为施力单元,得到一种具有应用前景的智能型医用生物材料.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

NIPA, Acros 公司产品,纯度99%;*L*-丙交酯(LLA),抚顺市天元生物材料有限公司;聚乙二醇(PEG1000, PEG6000),进口分装;辛酸亚锡( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ), Sigma 公司,纯度95%;甲基丙烯酸酐, Aldrich 公司,纯度94%; $\alpha$ -CD为生化试剂,日本东京化成工业株式会社产品;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPA), Fluka 公司产品,纯度>98%;*N*-乙烯基吡咯烷酮,德国 Merck Schuchardt 公司产品;甲苯,化学纯,北京化工厂;无水乙醚,分析纯,天津韦斯化学品有限公司.

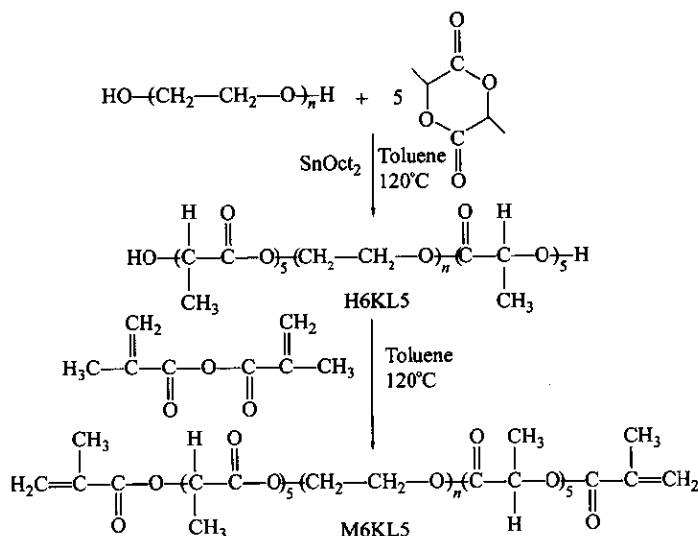
### 1.2 大分子单体的合成

聚乙二醇和丙交酯使用前真空干燥24 h. 甲苯用氢化钙浸泡,然后蒸馏.量取150 mL甲苯加入2.40 g丙交酯中,在装有分水器的烧瓶中蒸去75 mL甲苯,以除去丙交酯中残余水分;再量取150 mL甲苯加入20 g聚乙二醇中,在装有分水器的烧瓶中蒸去75 mL甲苯,以除去聚乙二醇中残余水分.

\* 2005-01-31 收稿, 2005-04-04 修稿;国家自然科学基金(基金号 20374008)和校基础研究基金(基金号 200302B02)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: sainfeng@bit.edu.cn

将除水后得到的丙交酯和聚乙二醇溶液混合,加入计量 67 mg 的催化剂  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ,回流 10 h 后加入 0.24 g 水终止反应.然后再加入 3.08 g 甲基丙烯酸酐,回流反应 8 h.冷却后旋转蒸发除去部分甲苯,再加入大量无水乙醚沉淀,抽滤,得到白色粉末 21.95 g,产率 98%.然后将其溶解于二氯甲烷中,用无水乙醚和正己烷的混合溶剂(体积比为 2:1)沉淀,抽滤.把得到的白色粉末放入真空干燥箱中干燥至恒重,收率 96% 左右.得到的

大分子单体记作 M6KL5.丙交酯的聚合度之所以控制为 5 是为了保证大分子单体在水中具有良好溶解性. FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2889 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1759 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1109 ( $\text{C}-\text{O}$ ), 1643 ( $\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ): 6.20 (s, 2H,  $\text{H}-\text{C}=\text{C}$ ), 5.63 (s, 2H,  $\text{H}-\text{C}=\text{C}$ ), 5.17 ~ 5.20 (m, 8H,  $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$ ), 3.58 ~ 3.74 (m, 545H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.97 (s, 6H,  $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ ); 1.51 ~ 1.60 (m, 30H,  $\text{O}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$ ). 合成路线如图式 1 所示.



Scheme 1 Synthetic route for the macromer of PLA-PEG-PL

### 1.3 聚准轮烷的制备

分别配制大分子单体 M6KL5 (质量分数 20%) 的水溶液和  $\alpha$ -CD 饱和水溶液,将两者按一定比例混合,超声 10 min,搅拌,静置,冷冻干燥,再真空干燥(40℃)后得到聚准轮烷.为了便于分析比较,根据文献[12]按摩尔比 1:10 制备了 PEG1000 和  $\alpha$ -CD 形成的饱和聚准轮烷,记作 1K-10CD.

### 1.4 温敏水凝胶的制备

配制一定浓度的 NIPA 溶液,然后加入定量的聚准轮烷形成悬浮液,然后加入适量的光引发剂(100 mg 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮溶解于 1 mL *N*-乙烯基吡咯烷酮).混合均匀后注入聚四氟乙烯膜具(直径 20 mm,深 3 mm)中,然后在 20 W 的紫外灯(波长 365 nm)下照射(样品距离灯管 15 cm),凝胶迅速形成,合成路线如图式 2 所示.

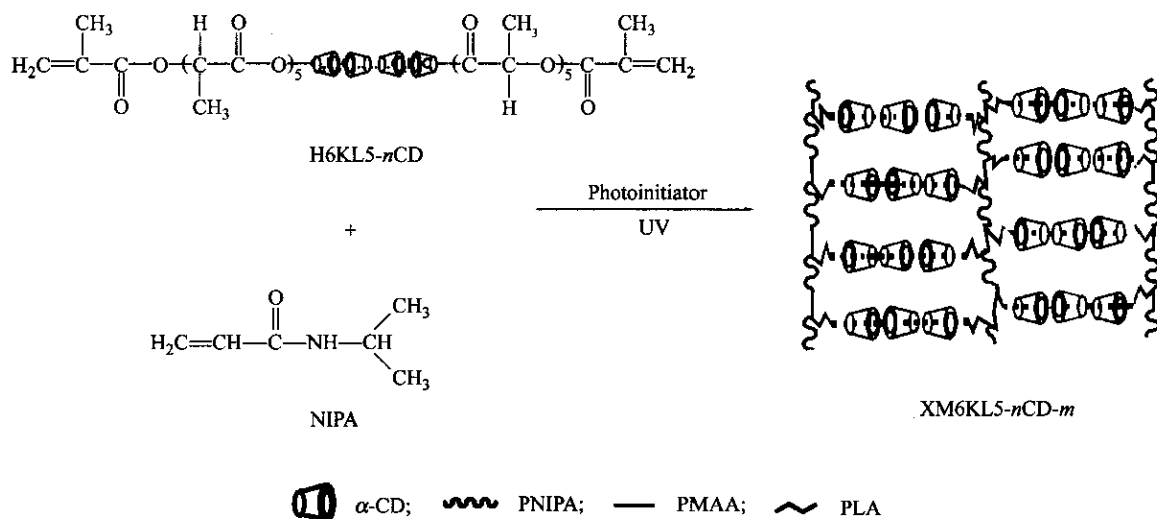
将形成的水凝胶用 DMSO 浸泡 3 天,每天换一次溶剂,以除去未反应的聚准轮烷、游离的  $\alpha$ -CD 与共聚单体.然后将水凝胶在 70℃ 下真空干

燥 24 h,再移入 40℃ 的蒸馏水中,反复浸泡 3 天,每天换水一次,以除去滞留在网络中的 DMSO、未反应的大分子单体、 $\alpha$ -CD 和共聚单体.最后真空干燥至恒重,进行表征.

为表述方便,文中以 M6KL5- $n$ CD 表示形成的聚准轮烷,用 XM6KL5- $n$ CD- $m$  表示光固化后得到的温敏超分子结构水凝胶,其中  $n$  代表体系中  $\alpha$ -CD 和大分子单体的投料摩尔比,  $m$  表示体系中 NIPA 与 M6KL5 的摩尔比.作为对比,我们制备了相应的不含环糊精的温敏型水凝胶,记作 XM6KL5- $m$ .同时,还通过光引发聚合制备了 PNIPA 均聚物.

### 1.5 表征

FTIR 测试采用 Shimadzu IR Prestige-21 FTIR 红外光谱仪测定, KBr 压片;  $^1\text{H-NMR}$  采用 Bruker ARX 400 核磁仪测定,以  $\text{CDCl}_3$  作溶剂,四甲基硅烷为内标; XRD 采用 Panaltic X'pert PRO X-射线衍射仪测定,  $\text{Cu K}\alpha$  X-射线源(波长  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ),扫描角度范围  $2\theta = 4.5 \sim 50^\circ$ ,提供的电压和电流



Scheme 2 Preparation route for thermosensitive and supramolecular structured hydrogel

分别是 40 kV、40 mA, 扫描速度为  $2\theta = 0.0017$  ( $^\circ$ )/s; 热失重分析使用 TA 2000 型热重分析仪, 升温速度为 20 K/min,  $\text{N}_2$  保护. GPC 使用 Waters 2414 凝胶色谱仪, 以聚苯乙烯作标样, 四氢呋喃为流动相.

## 1.6 凝胶质量分数测定

取一定量的凝胶(厚度为 1 mm, 直径 10 mm), 在 40  $^\circ\text{C}$  时真空干燥至恒重, 称重为  $m_1$ , 然后用二甲基亚砜(DMSO)反复抽提一天, 再干燥至恒重, 称重为  $m_2$ , 凝胶质量分数( $W_g$ )用式(1)计算.

$$W_g = (m_2/m_1) \times 100\% \quad (1)$$

## 1.7 水凝胶溶胀

根据文献[13, 14], 将干燥至恒重( $W_0$ )的干胶放入 pH = 7.4 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中, 即得水凝胶, 维持设定的温度, 每隔一定时间取出, 用滤纸吸干表面的水份, 称重  $W_1$ ; 则吸水率( $A_w$ )按下计算:

$$A_w = (W_1 - W_0)/W_0 \times 100\% \quad (2)$$

# 2 结果与讨论

## 2.1 大分子单体的合成与温敏超分子结构水凝胶的制备

大分子单体的合成路线如图示 1 所示. 本文所选择的 PLA-PEG-PLA 嵌段共聚物已证实具有良好的生物相容性和温度敏感性<sup>[15-17]</sup>. 针对 Hubbell 二步法<sup>[18]</sup>合成大分子单体过程中需真空操作、反应步骤长等不便, 本文采用一锅法同样获得了可光聚合的甲基丙烯酸酯基封端的 PLA-PEG-

PLA 大分子单体. 反应开始首先让聚乙二醇在催化剂  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  的作用下引发丙交酯开环聚合生成 PLA-PEG-PLA 三嵌段共聚物, 经过一定时间后加入计量的水终止反应. 生成的嵌段共聚物不用分离继续与甲基丙烯酸酐进行封端反应即可生成大分子单体, 反应中也毋须加入三乙胺, 收率一般高达 96% 左右. 而采用甲基丙烯酸酐代替甲基丙烯酸酯进行封端, 可避免产生的三乙胺盐酸盐沉淀难以除尽的问题, 产品纯度明显提高. 同时, 在聚合过程中, 甲基丙烯酸酯对氧的敏感性小于丙烯酸酯<sup>[19]</sup>, 这样更利于原位聚合形成凝胶. GPC 分析结果显示产品为单峰对称分布,  $M_n = 8719$ ,  $M_w = 9407$ , 分散度为 1.08. 因用 PS 为标样, 其分子量高于理论值, 而用  $^1\text{H-NMR}$  测定的结果与理论值相符.

温敏超分子结构水凝胶的制备如图示 2 所示. 在这里, 大分子单体与  $\alpha$ -CD 所形成的聚准轮烷作为交联剂与 NIPA 单体进行的是非均相溶液共聚交联反应. 我们发现, 只要控制合适的浓度, 聚准轮烷可以与 NIPA 水溶液形成稳定的悬浮体系, 在所需反应时间内不会发生沉降现象. 而且, 采用室温下的紫外光引发聚合, 反应时间短(6 min), 形成的凝胶体均匀. 另一方面, 聚准轮烷能否共聚进入网络是人们所担心的. 通过以下的结构表征和溶胀性能测定, 可知聚准轮烷的确与 NIPA 发生了共聚反应结合进入了三维网络中. 这说明本文所述的制备超分子结构水凝胶的方法是可行的.

## 2.2 温敏超分子结构水凝胶的表征

**2.2.1 FTIR** 红外光谱是证明在包结物中存在客体分子和主体分子超分子相互作用的有力工具. 图 1 是 M6KL5(a)、 $\alpha$ -CD(b)、聚准轮烷 M6KL5-30CD(c) 和超分子温敏水凝胶 XM6KL5-30CD-100(d) 及其对应的不含环糊精的温敏水凝胶 XM6KL5-100(e) 的红外谱图. 从中可以看出, 形成包结物后, 纯  $\alpha$ -CD 在  $3385\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰向高场移动至  $3420\text{ cm}^{-1}$ (c) 与  $3429\text{ cm}^{-1}$ (d) 处. 这是由于  $\alpha$ -CD 的羟基与所包结的大分子单体骨架的非共价键相互作用所致. 聚准轮烷(c) 和干胶(d) 中在  $1752\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰来自于大分子单体中的 C=O 吸收, 和纯大分子单体的羰基吸收峰( $1759\text{ cm}^{-1}$ )相比, 向低波数发生了移动. 这说明  $\alpha$ -CD 与丙交酯结构单元之间亦可能存在相互作用. NIPA 和大分子单体形成的干胶(e) 中含有明显的二级酰胺 N—H 伸缩振动的吸收峰( $3415\text{ cm}^{-1}$ ) 以及酰胺 I 带( $1648\text{ cm}^{-1}$ ) 和酰胺 II 带( $1540\text{ cm}^{-1}$ ) 的吸收峰, 以及对称的同碳偕二甲基基团( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  弯曲振动的分裂峰( $1362\text{ cm}^{-1}$  和  $1386\text{ cm}^{-1}$ ), 位于  $1100\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于聚乙二醇嵌段中的 C—O 伸缩振动. 在超分子结构干胶(d) 中, 除了含有 PNIPA 的特征峰外, 在  $576, 754, 1030, 1080, 1154\text{ cm}^{-1}$  等处还含有  $\alpha$ -CD 的特征峰, 而且特征峰的位置和强度与各自的纯组分不尽相同, 这说明形成的超分子干胶不是两者简单的物理混合物, 而是发生了超分子相互作用的结果. 同时也表明, 可光固化的聚准轮烷确实与 NIPA 单体发生了共聚交联反应, 形成了三维网络结构.

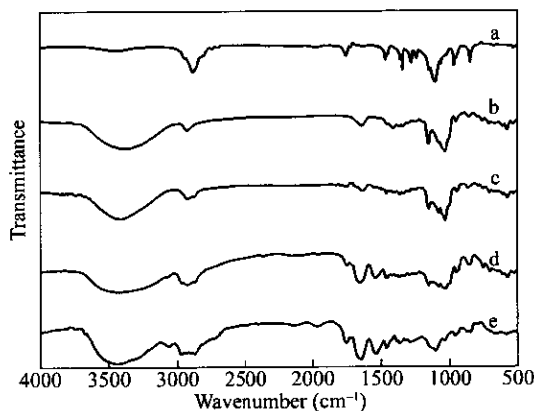


Fig. 1 FTIR spectra of M6KL5(a),  $\alpha$ -CD(b), M6KL5-30CD(c), XM6KL5-30CD-100(d) and XM6KL5-100(e)

**2.2.2 TG 分析** 热失重法(TG)是表征包结物

中存在主客体超分子相互作用的常用技术, 用它也可估算超分子体系中主客体的相对含量. 图 2 是  $\alpha$ -CD(a)、M6KL5(b)、聚准轮烷 M6KL5-30CD(c) 的 TGA 曲线. 按照文献[20], 定义失重 10% 时的温度为化合物的分解温度. 由图 2 可以看出, 纯  $\alpha$ -CD 和纯大分子单体 M6KL5 的分解温度分别为  $290^\circ\text{C}$ 、 $358^\circ\text{C}$ , 两者形成包结物后, 环糊精的分解温度与大分子单体的分解温度分别升高到  $309^\circ\text{C}$ 、 $381^\circ\text{C}$ . 而在众多的研究中发现<sup>[21,23]</sup>, 当环糊精与聚合物链形成包结物后, 其分解温度要比纯  $\alpha$ -CD 的分解温度高, 而  $\alpha$ -CD 与聚合物形成的混合物中,  $\alpha$ -CD 的起始分解温度与纯  $\alpha$ -CD 的一致. 由此可以推断形成的聚准轮烷不是  $\alpha$ -CD 与 M6KL5 的简单物理混合物, 而是发生了超分子相互作用的结果.

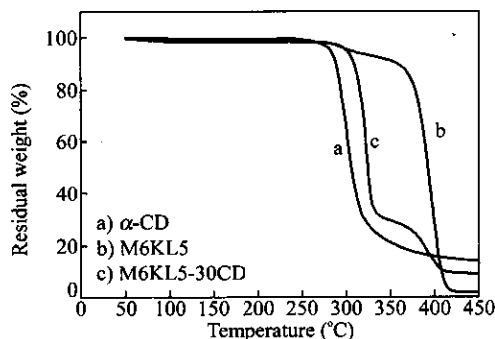


Fig. 2 TGA curves of  $\alpha$ -CD(a), M6KL5(b) and M6KL5-30CD(c)

图 3 是  $\alpha$ -CD 与 4 种干胶的 TGA 曲线, 从中可以看出, 纯的大分子单体与 NIPA 共聚后所得干胶 XM6KL5-100(d) 与 XM6KL5-200(e) 的分解温度分别为  $347^\circ\text{C}$ 、 $356^\circ\text{C}$ , 可见, 分解温度随着 NIPA 含量增加而逐渐升高, 且两种链段结构所表现的热失重方式是一致的. 而在对应的超分子结构的干胶中, 观察到两个热失重过程, 分别对应于聚合物骨架与网链上环糊精的热失重, 其骨架的分解温度分别上升为  $358^\circ\text{C}$ (b)、 $362^\circ\text{C}$ (c), 而  $\alpha$ -CD 的分解温度也分别上升至  $302^\circ\text{C}$ (b)、 $312^\circ\text{C}$ (c). 可见, 骨架组分和  $\alpha$ -CD 之间存在相互稳定作用. 因此可认为  $\alpha$ -CD 确实固载到聚合物网链上, 而不是滞留在水凝胶网络中.

**2.2.3 XRD 分析** 图 4 是 PNIPA(a)、M6KL5(b)、XM6KL5-50(c)、XM6KL5-100(d)、XM6KL5-200(e) 的 X-射线衍射图谱. PNIPA 有两个宽且弱的衍射峰, 表明 PNIPA 是无定形结构. 而大分子单体

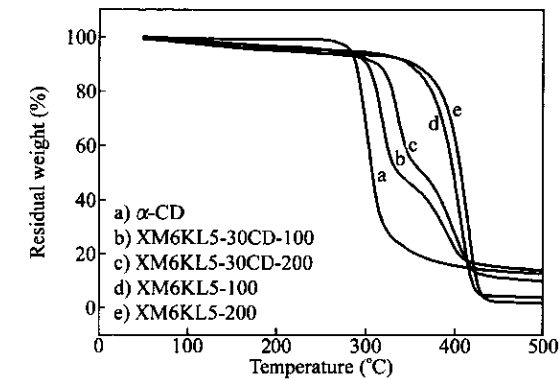


Fig. 3 TGA curves of α-CD (a), XM6KL5-30CD-100 (b), XM6KL5-30CD-200(c), XM6KL5-100 (d) and XM6KL5-200(e)

M6KL5 在 19.40°和 23.45°处出现两个强的结晶衍射峰.当 NIPA 和 M6KL5 发生交联共聚反应后,随着体系中 NIPA 含量的升高,体系中结晶峰越来越弱,表明体系逐渐由结晶向无定形过渡.

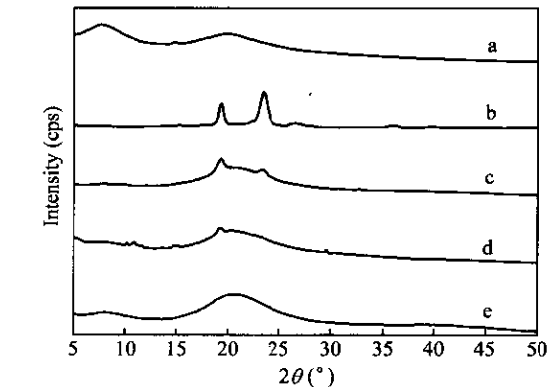


Fig. 4 X-Ray diffraction results of PNIPA(a), M6KL5(b), XM6KL5-50(c), XM6KL5-100(d) and XM6KL5-200(e)

图 5 是 α-CD(a)、M6KL5(b)、XM6KL5-100(c)及 M6KL5-30CD (d)、1K-10CD (e)、XM6KL5-30CD-100(f)的 XRD 图谱.从中可以看出,纯 α-CD 的衍射峰主要出现在 9.67°、13.84°、18.61°、和 22.01°处.如果得到的是 α-CD 和 M6KL5 的物理混合物,

那么其衍射峰应是每个结晶组分的简单叠加<sup>[20]</sup>,然而形成的包结物(d)的衍射峰与 M6KL5 和 α-CD 的衍射峰很不相同,这是形成包结物的有力证据.其衍射谱图与聚乙二醇 1000 和环糊精形成包结物的谱图(e)十分相似.而聚乙二醇与环糊精形成的包结物为管状结构已得到认可<sup>[11]</sup>,由此可以推出本文得到的包结物也为管状结构.  $2\theta = 19.96^{\circ}$  ( $d = 4.45$ ) 的强峰可以认为是管状包结物形成的特征峰.从图中还可以看出, XM6KL5-30CD-100(f)的衍射峰也不是 α-CD(a)、XM6KL5-100(c)的衍射峰的简单叠加,由此推断本文制备的超分子水凝胶不是两者的简单物理混合物.而且其衍射谱图与聚准轮烷 M6KL5-30CD 的衍射谱图相似,表明在超分子结构的水凝胶中依然存在管道结晶.

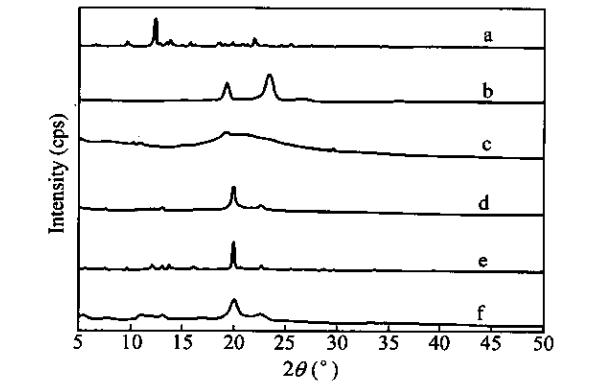


Fig. 5 X-Ray diffraction results of α-CD(a), M6KL5(b), XM6KL5-100 (c), M6KL5-30CD (d), 1K-10CD (e), and XM6KL5-30CD-100(f)

2.3 溶胀实验

本文制备了由 3 种不同聚准轮烷形成的超分子结构水凝胶.为了便于分析比较,还制备了相应的 3 种不含环糊精的水凝胶.制备水凝胶时的投料比及相应的凝胶分数测定如表 1 所示.

| Table 1 Feed composition and gel content of different dried gels |                 |            |             |            |                     |                        |                          |                          |                    |
|------------------------------------------------------------------|-----------------|------------|-------------|------------|---------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| Code                                                             | Composition     | Host(mmol) | Guest(mmol) | NIPA(mmol) | H <sub>2</sub> O(g) | Concen. NIPA<br>(mg/g) | Dose of<br>initiator(μL) | Irradiation<br>time(min) | Gel content<br>(%) |
| a                                                                | XM6KL5-10CD-100 | 0.3        | 0.03        | 3          | 2.272               | 149                    | 25                       | 6                        | 88                 |
| b                                                                | XM6KL5-100-1    | -          | 0.03        | 3          | 2.272               | 149                    | 25                       | 6                        | 93                 |
| c                                                                | XM6KL5-30CD-100 | 0.3        | 0.01        | 1          | 2.816               | 40                     | 31                       | 6                        | 82                 |
| d                                                                | XM6KL5-100-2    | -          | 0.01        | 1          | 2.816               | 40                     | 31                       | 6                        | 91                 |
| e                                                                | XM6KL5-60CD-100 | 0.3        | 0.005       | 0.5        | 2.136               | 26                     | 24                       | 6                        | 76                 |
| f                                                                | XM6KL5-100-3    | -          | 0.005       | 0.5        | 2.136               | 26                     | 24                       | 6                        | 90                 |

首先,本文对制备的凝胶在 22℃时的溶胀性能进行了研究,其结果如图 6(编号见表 1)所示.

达到溶胀平衡后,逐渐升高温度,每升高 4℃恒温 3 h,然后称重,计算其溶胀率,结果如图 7 所示(编号见表 1).另外,曾尝试对图 7 中的溶胀率对温度求微分,把溶胀率相对于温度变化最大值时对应的温度作为凝胶的敏感温度,结果如表 2 所示.

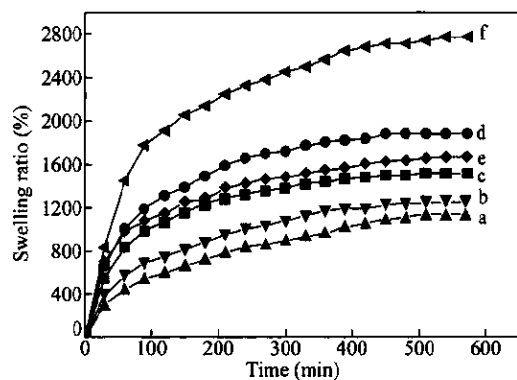


Fig. 6 Swelling curves of different hydrogels at 22℃  
Code is given in Table 1.

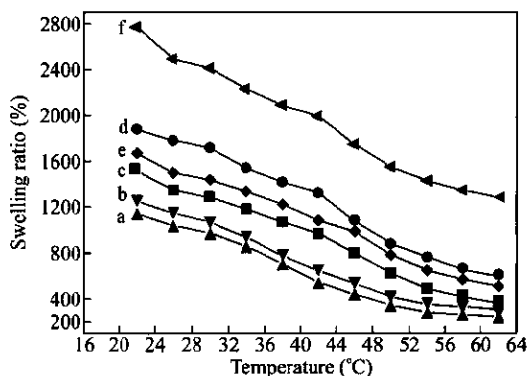


Fig. 7 Swelling curves of hydrogels at different temperatures  
Code is given in Table 1.

由表 1 可以看出,所得凝胶的凝胶质量分数较高,说明在本文控制的条件下固化比较完全.另外,含有环糊精的水凝胶的凝胶质量分数普遍低于相应的不含环糊精的水凝胶的凝胶质量分数,且随着环糊精的含量增加,凝胶的凝胶质量分数降低.这可能是一方面,由于环糊精的管状结构影响到所形成胶束中双键的浓度,交联反应不完全所致.另一方面,凝胶制备结束后,为除去未反应的聚准轮烷、游离的  $\alpha$ -CD 与共聚单体等,长时间

的反复用 DMSO 和水进行提取,导致部分 PLA 链段降解,使网链上的  $\alpha$ -CD 滑脱所致.

由图 6 可以看出,形成的温敏凝胶在水中溶胀速度较快,10 h 内所有凝胶都达到了溶胀平衡.当环糊精的含量较低时,凝胶的平衡溶胀率只是稍微低于相应组成的不含环糊精的凝胶的平衡溶胀率(a,b);而当环糊精含量较高时,凝胶的平衡溶胀率则比相应组成的不含环糊精的凝胶的平衡溶胀率要低得多(d,f),可能的原因是网络中的聚轮烷链段仍呈现管道结晶所致.

Table 2 Sensitivity temperature of different hydrogels shown in Table 1

| Code                       | a    | b    | c    | d    | e    | f    |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Sensitivity temperature(℃) | 37.8 | 37.6 | 46.1 | 45.9 | 50.1 | 47.2 |

同时由图 7 和表 2 可以看出,随着温度的升高,水凝胶的平衡溶胀率下降.这说明制备的水凝胶具有温度敏感性.然而当 NIPA 与作为交联剂的聚准轮烷的摩尔比一定时,制备凝胶时体系的浓度对敏感温度影响较大.浓度越低,制备的凝胶敏感温度越高.这是由于凝胶的收缩主要决定于构成凝胶的高分子侧链疏水基团(NIPA 的异丙基)的疏水相互作用,不论引入环糊精与否,只要不改变 NIPA 的浓度,其敏感温度就不会明显改变.如同在图 6 所示等温溶胀性能一样,只有在网链上环糊精的含量接近饱和的情况下,如样品(e)与样品(f)相比较,才会对水凝胶的敏感温度造成影响.

综上所述,用可光固化的客体大分子单体与  $\alpha$ -CD 自组装形成的聚准轮烷作交联剂与聚异丙基丙烯酸酰胺进行交联共聚,制备了具有超分子结构的温敏型水凝胶.该凝胶的溶胀特性与相应的不含  $\alpha$ -CD 的水凝胶相似,同样具有温度敏感性.而且由于  $\alpha$ -CD 上有多个羟基,这样就提供了可供修饰的活性位点,如果在这些羟基上导入能与细胞、蛋白质结合的配位基,则有希望实现与生命有机体的多价结合,提高材料的生物相容性.另外,体系中多聚轮烷作为运动单元与聚异丙基丙烯酸酰胺作为施力单元的同时存在,可进一步增强材料与机体的自适应性.我们正在探索将其用于药物控释载体和组织工程支架的可能性.

## REFERENCES

- 1 Lee W K, Iche T, Ooya T, Yamamoto T, Kato M, Yui N. *J Biomed Mater Res*, 2003, 67A: 1087 ~ 1092
- 2 Huh K M, Cho Y W, Chung H, Kwon I C, Jeong S Y, Ooya T, Lee W K, Sasaki S, Yui N. *Macromol Biosci*, 2004, 4: 92 ~ 99
- 3 Nakama T, Ooya T, Yui N. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 739 ~ 742
- 4 Nakama T, Ooya T, Yui N. *Polym J*, 2004, 36: 338 ~ 342
- 5 Hernandez R, Rusa M, Rusa C C, Lopes D, Mijangos C, Tonelli A E. *Macromolecules*, 2004, 37: 9620 ~ 9625
- 6 Davis M E, Brewster M E. *Nature Reviews*, 2004, 3: 1023 ~ 1035
- 7 Feng Z G, Zhao S P. *Polymer*, 2003, 44: 5177 ~ 5186
- 8 Zhao Sanping(赵三平), Feng Zengguo(冯增国), Piao Dongxu(朴东旭). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24: 186 ~ 188
- 9 Wei Hongliang(魏宏亮), Wang Liancai(王连才), Zhang Aiying(张爱英), Zhu Kaiqiang(朱凯强). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2004, 16: 1008 ~ 1016
- 10 Wei H L, He J Y, Sun L G, Zhu K Q, Feng Z G. *European Polymer Journal*, 2005, 41: 948 ~ 957
- 11 Zhang Xianzheng(张先正), Zhuo Renxi(卓仁禧). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2000, 21: 1776 ~ 1778
- 12 Harada A, Kamachi M. *Macromolecules*, 1990, 23: 2821 ~ 2823
- 13 Zhang Yong(张勇), Feng Zengguo(冯增国), Liu Fengxiang(刘凤香), Zhang Aiying(张爱英). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2002, 60: 2225 ~ 2231
- 14 Zhang Y(张勇), Feng Zengguo(冯增国), Wu Tong(吴彤), Zhang Aiying(张爱英). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (6): 776 ~ 782
- 15 West J L, Hubbell J A. *Reactive Polymers*, 1995, 25: 139 ~ 147
- 16 Metters A T, Anseth K S, Bowman C N. *Polymer*, 2000, 41: 3993 ~ 4004
- 17 Lu S, Anseth K. *Macromolecules*, 2000, 33: 2509 ~ 2515
- 18 Sawhney A S, Pathak C P, Hubbell J A. *Macromolecules*, 1993, 26: 581 ~ 587
- 19 Andrzejewska E. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 605 ~ 665
- 20 Li J, Ni X P, Zhou Z H, Leong K W. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1788 ~ 1795
- 21 Huang L, Allen E, Tonelli A E. *Polymer*, 1998, 39: 4857 ~ 4865
- 22 Lu J, Shin I D, Nojima S, Tonelli A E. *Polymer*, 2000, 41: 5871 ~ 5883
- 23 Harada A, Li J, Kamachi M. *Macromolecules*, 1993, 26: 5698 ~ 5703

**PREPARATION OF THERMOSENSITIVE AND SUPRAMOLECULAR  
STRUCTURED HYDROGEL BY COPOLYMERIZATION OF PHOTOCURABLE  
POLYPSEUDOROTAXANES BASED ON  $\alpha$ -CYCLODEXTRINS WITH  
*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE AND ITS CHARACTERIZATION**

WEI Hongliang, YU Huaiqing, ZHU Kaiqiang, QIAN Lijun, ZHANG Aiying, FENG Zengguo

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** The macromer of PLA-PEG-PLA terminated with methacryloyl moieties was prepared by one-pot procedure in high yield, both the ring-opening polymerization of *L*-lactide and end-capped reaction with methacrylic anhydride were carried out in toluene under nitrogen atmosphere at 120°C. Then the polypseudorotaxanes were obtained through supramolecular self-assemblies between  $\alpha$ -CDs and the macromer. Afterwards, the resultant polypseudorotaxanes were suspended in aqueous solution of *N*-isopropylacrylamide (NIPA) in the presence of a photo-initiator. While exposed to UV irradiation, the suspension mixtures could be photopolymerized rapidly to give rise to the thermosensitive and supramolecular structured hydrogels. Their thermosensitivity was confirmed by the swelling ratio changes under different temperatures. The polypseudorotaxanes and hydrogels were characterized by FTIR, XRD and TG techniques. The studies on their potential use as biomedical materials are ongoing.

**Key words** Ring-opening polymerization, Photocuring, Thermosensitive hydrogel, Supramolecular structure