

· 研究简报 ·

聚乙烯亚胺接枝聚对二氧环己酮的合成与表征^{*}

楼小洁 陈思冲^{**} 卿 鑫 王玉忠^{**}

(四川大学化学学院 环境友好高分子材料教育部工程研究中心 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610064)

摘 要 以聚乙烯亚胺(PEI)为大分子引发剂,辛酸亚锡为催化剂,引发对二氧环己酮(PDO)单体开环聚合,通过 graft from 法制备了聚乙烯亚胺接枝聚对二氧环己酮接枝共聚物(PEI-*g*-PPDO). 通过 FTIR、¹H-NMR、¹H-¹³C-HMQC 等对共聚物的分子结构进行了表征. 共聚产物的接枝链长度、亲疏水链段含量等可以通过反应物中单体的含量进行有效调控;用 DSC 对共聚物的热性能和结晶性能研究表明,接枝链段长度越大、PPDO 链段含量越高,共聚物的结晶性能也越好. 采用苾探针法初步研究了共聚物在水中的胶束化行为,PEI-*g*-PPDO 接枝共聚物在水中可以形成较稳定的聚集体.

关键词 聚乙烯亚胺, 聚对二氧环己酮, 接枝共聚物

由于拥有高密度的氨基,聚乙烯亚胺(PEI)在各个领域得到了广泛的应用,例如与纳米二氧化硅粒子结合用于二氧化碳吸收^[1],修饰石墨烯用于制作超级电容^[2]等. 但让其备受关注的主要原因在于 PEI 在基因治疗的研究中的重要作用. 独特的“质子海绵效应”^[3]让 PEI 成为了一种极好的非病毒基因载体,具有很高的 DNA 浓缩能力. 但是,在溶液中带有过多的正电荷使 PEI 具有很高的细胞毒性,不利于基因运输,严重限制了其应用.

目前有大量的研究选择对 PEI 进行接枝共聚修饰,以降低其毒性,增加载药率. Petersen 等^[4]研究发现 PEI 经聚乙二醇(PEG)接枝后,可减少其毒性高和易聚集的问题,同时可保持 PEI 的高转染效率. Yang 等^[5]用门冬氨酸和赖氨酸缩聚成具有生物降解性的骨架分子,再把 PEI 600 接枝到羧氨酸骨架上,得到的衍生物,体外转染活性提高了 1.5 倍. 将壳聚糖与 PEI 接枝共聚与 PEI 相比毒性有所降低,而且其在体内外都具有更高的转染效率^[6,7]. Kim 等^[8]用地塞米松对支化 PEI 25000 进行修饰,使其毒性大大降低.

将脂肪族聚酯用于接枝修饰 PEI 是近年来研究较多的一个方向,主要是因为这类聚合物通常

具有良好的可生物降解性. 如苑仁旭等^[9]采用聚己内酯(PCL)为接枝链与 PEI 偶联,用于基因传输及磁共振显像. Zhou 等^[10]将聚羟基丁酸酯(PHB)与支化 PEI 进行共聚,并用于 siRNA 的转染. Zheng 等^[11]则合成了 PCL-*b*-PEG 嵌段共聚物为接枝链,PEI 为主链的接枝共聚物,共聚物表现出了较高的 siRNA 转染效率. Lee 等^[12]人将乙交酯与丙交酯的共聚物(PLGA)与 PEI 接枝共聚,并将产物用于无毒胶束型基因转染载体. 这些方法通常都采用基于聚合物之间的化学偶联反应,合成方法大都较为复杂,合成效率不高,产物的分离纯化也较为困难.

与其它脂肪族聚酯相比,聚对二氧环己酮(PPDO)由于其分子结构中具有独特的醚键,因此具有更加优异的可生物降解性和生物相容性^[13,14]. 本文以 PEI 为大分子引发剂,通过 grafting from 的方法直接引发 PDO 开环聚合,一步反应获得具有较低接枝链段长度的 PEI-*g*-PPDO 接枝共聚物,操作简便,产物结构可控,有望进一步应用于生物医用材料领域. 与此同时,较低的接枝链长度不会明显改变 PEI 的特性,同时还能够在水溶液中有效的形成稳定的胶束.

^{*} 2014-02-17 收稿,2014-04-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073176)、创新群体项目(项目号 51121001)和教育部创新团队计划(项目号 IRT1026).

^{**} 通讯联系人, E-mail: chensichong@scu.edu.cn; yzwang@scu.edu.cn

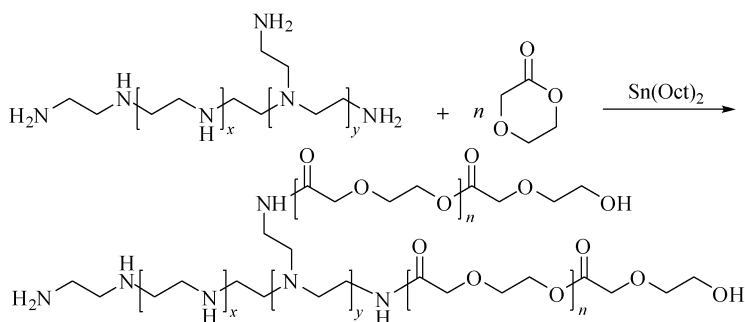
doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14045

1 主要试剂

聚乙烯亚胺(PEI, $M_n = 25000$), Sigma-Aldrich 公司, 分析纯; 对二氧环己酮(PDO), 实验室自制. PDO 单体的纯化是在圆底烧瓶中加入一定量的 PDO 单体和少量的氢化钙, 抽真空置换氮气 3 遍后, 减压蒸馏, 重复数遍直至纯度大于 99.9%, 备用. 辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), Sigma-Aldrich 公司, 纯度 95%. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 甲苯溶液的配制是在圆底烧瓶中加入一定量的甲苯、金属钠和少许二苯甲酮指示剂, 浸泡 2 天后在氮气保护下加热回流至甲苯变成深蓝色, 表明甲苯已无水, 使用前蒸出. 在氮气保护下用经上述处理的无水甲苯将 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 配置成一定浓度的溶液. 其他试剂均购自成都科龙化学试剂公司, 分析纯.

2 聚乙烯亚胺接枝聚对二氧环己酮的合成

含羟基或胺基的化合物可以作为 PDO 内酯



Scheme 1 Synthesis of PEI-g-PPDO

3 PEI-g-PPDO 共聚物的结构表征

用 Nicolet 6700 型红外光谱仪, 采用 KBr 压片的方法对 PEI-g-PPDO 进行红外分析(图 1). 从图 1 中可以看出 3430 cm^{-1} 处为氨基的伸缩振动吸收峰, 在 2920 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}-$ 以及 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰, 而 1152 cm^{-1} 处则是 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动峰. 在 1741 cm^{-1} 处有一个尖锐的强吸收峰, 这是 PPDO 链段中的羰基伸缩振动峰. 此外, 1421 cm^{-1} 处为 PPDO 亚甲基的弯曲振动吸收峰, 1201 cm^{-1} 处为 PPDO 中醚键的伸缩振动吸收峰, 718 cm^{-1} 处是 PPDO 中亚甲基的平面振动吸收峰. 从谱图中可以得知, PEI 上的氨基成功的引发了 PDO 的开环反应, 纯化后的 PEI-g-PPDO 接枝共聚物的红外谱图中均可找到 2 种链段的特征吸收峰.

采用 Avance Bruke-II 600 NMR 核磁共振仪测定 PEI-g-PPDO 的 ^1H -NMR 谱图, 以及 PEI-g-PPDO 的 ^{13}C -NMR 和二维碳氢异核共振核磁谱图

单体开环聚合的引发剂, 通过配位插入机理聚合得到的聚合产物链端一端带有引发剂残基, 另一端为羟基. 因此采用重复单元中含有羟基和胺基侧基的聚合物为大分子引发剂则可以制备得到接枝共聚物^[15-17]. 我们通过 grafting from 的方法, 以 PEI 为大分子引发剂直接引发 PDO 开环聚合, 一步制备得到 PEI-g-PPDO 产物, 如示意图 1 中所示. 将准确称量的大分子引发剂 PEI 加入严格干燥过的反应瓶中, 抽真空置换氮气 3 遍后, 加入已纯化好的 PDO 单体, 将反应瓶放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中, 搅拌, 至 PDO 单体与 PEI 形成均一的溶液, 加入一定量的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 甲苯溶液, 在氮气保护下反应聚合 48 h. 冰浴中冷却结束反应, 粗产物溶解在氯仿中, 无水乙醚沉淀, 抽滤, 得到褐色固体, 红外灯下初步干燥后放入真空烘箱干燥至恒重, 备用.

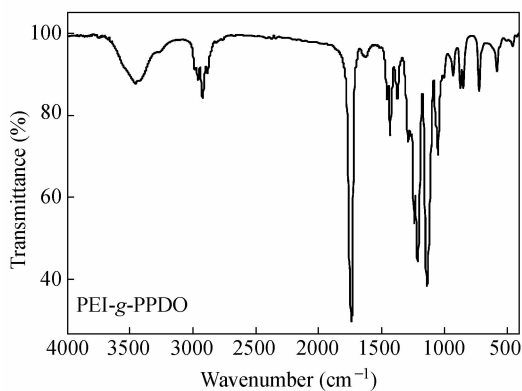


Fig. 1 FTIR spectrum of PEI-g-PPDO polymer

(^1H - ^{13}C -HMQC). 其中 ^1H 谱以 600 MHz 、 ^{13}C 谱以 100 MHz 进行测试. 测试用溶剂为 CDCl_3 , 溶液浓度为 15 kg/m^3 , 内标为 TMS. 从图 2、3 中可以看出, 在一维氢谱中 $\delta = 4.36$ (δ_{Hc})、 4.21 (δ_{Ha})、 3.81 (δ_{Hb}) 处分别出现了 PPDO 中 3 类亚甲基所

产生的共振峰,而 $\delta = 2.6 \sim 3.2$ (δ_{Hd}) 对应于 PEI 链中各种亚甲基氢. 此外,PPDO 链段末端与羟基相邻的 2 个亚甲基氢的共振峰分别出现在 $\delta = 3.77$ ($\delta_{\text{Hb'}}$) 和 3.75 ($\delta_{\text{Hc'}}$). 由于采用 CDCl_3 为溶剂时,接枝反应新生成的酰胺活泼氢未能被观察到,我们同时又采用了氘代二甲亚砜 ($\text{DMSO}-d_6$) 为溶剂进行了核磁分析. 当以 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂时,在 $\delta = 7.6 \sim 8.1$ 处可以明显观察到对应于酰胺氢的共振吸收,如图 2 左上小图中所示,证明接枝反应已成功进行. 酰胺氢裂分为多个宽峰,可能是因为 PEI 多支化的分子结构造成. $2\text{D}-^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -HMQC 谱图可以反映氢原子与碳原子的直接键接

情况,在谱图上显示为交叉的峰. 因此一些在一维谱图中相互重叠的化学位移在二维谱图中可以被区分开. 通过共聚物的二维 HMQC 谱图可以发现,碳谱中 $\delta = 63.8, 68.2, 69.2$ 处的碳共振峰分别与氢谱中 $\delta = 4.36, 4.21$ 和 3.81 处 PPDO 接枝链的三种亚甲基氢对应,而碳谱中 $\delta = 61.0$ 和 72.6 处的共振峰分别对应于接枝链端 2 个亚甲基碳. 因此,通过 $2\text{D}-^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -HMQC 谱图,可以将共聚物中 PPDO 接枝链上所有的碳和氢的共振信号加以准确归属. 但由于采样时间的关系,PEI 分子链上亚甲基的化学位移未能显现. 根据文献^[18] 报道,这些碳原子的化学位移应出现在 $40 \sim 50$ 之间.

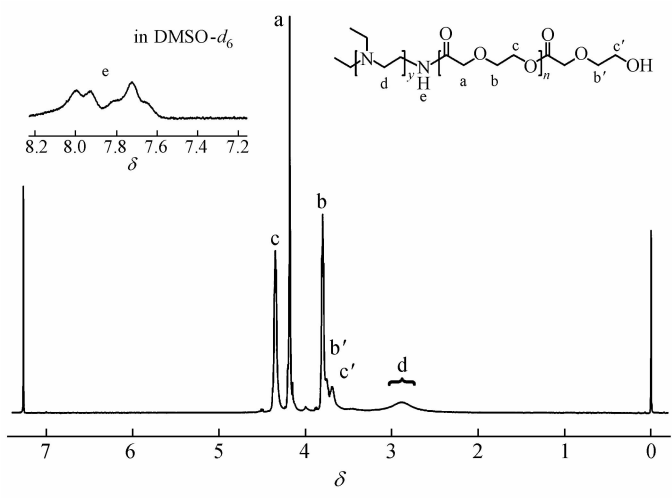


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PEI-g-PPDO in CDCl_3

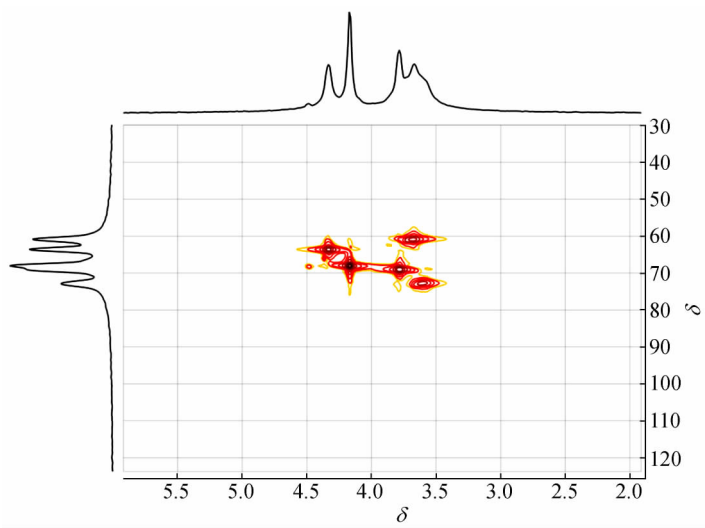


Fig. 3 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -HMQC spectra of PEI-g-PPDO polymer

通过核磁谱图中化学位移的积分比,可以对共聚物的精细分子结构进行分析. 例如共聚物中

PPDO 和 PEI 链段重复单元摩尔比可以通过二者亚甲基化学位移的积分面积比计算,如式(1)中

所示:

$$n_{\text{PPDO}}/n_{\text{PEI}} = I_{\text{a}}/(0.5 \times I_{\text{d}}) \tag{1}$$

式中 I_{a} 和 I_{d} 分别为 4.21 和 2.6~3.2 处的化学位移积分强度.

由于 PPDO 接枝链链端为羟基,因此链端羟基相邻亚甲基的化学位移与 PPDO 链段中间相应位置亚甲基的化学位移相比会明显向低场移动,从 $\delta = 4.36$ 移动至 3.75. 因此这一变化趋势可以用于计算 PPDO 接枝链的重复单元数量,即接枝链平均聚合度, $D_{\text{p(PPDO)}}$, 如式(2)中所示. 计算结果列于表 1 中.

$$D_{\text{p(PPDO)}} = (I_{\text{c}} + I_{\text{c'}})/I_{\text{c'}} \tag{2}$$

根据重复单元摩尔比和 PPDO 链段平均聚合度可以进一步计算得到 PEI 结构单元中胺基被 PPDO 酰化的比例,即取代度 D_{s} , 如式(3)中所示:

$$D_{\text{s}} = 100\% \times (n_{\text{PPDO}}/n_{\text{PEI}})/D_{\text{p(PPDO)}} \tag{3}$$

如表 1 中所示,最终产物中 PPDO/PEI 重复单元摩尔比随着 PDO/EI 投料比的增加而相应增加,但其数值略低于后者,说明有少量的 PDO 最终未参与聚合,也可能是由于体系中微量水引发低聚生成了少量 PPDO 均聚物. PDO 均聚物的聚合度应与 PPDO 接枝链相似,约为 5~15 个重复单元. 但由于 PPDO 接枝链是与 PEI 通过化学键相连接,PEI-*g*-PPDO 接枝共聚物的分子量应远远大于 PPDO 均聚物. 因此,少量的低分子量 PPDO 均聚物在溶解性上和具有较高分子量的共聚物存在较大区别,二者可以通过溶解沉淀过程被有效分离. PPDO 接枝链长度随投料比增加而增加,表现出了较好的可控性. 另一方面,PEI 胺基的取代度出现了随单体投料增加而先增加后降低的趋势,这是因为在链增长的同时也会发生链转移反应,反应初期单体浓度较高,链增长反应占据优势;而反应后期单体浓度大幅下降,链转移反应逐

渐占据优势. 因此,对于单体投料较低的样品 (PDO/EI 投料比为 2/1 时),由于单体很快参与反应被快速消耗,链转移反应并不明显;增加单体投料 (PDO/EI 投料比为 4/1~6/1 时),链转移反应会逐渐变得较为明显从而使得产物取代度增加;而当 PDO 单体投料增加到较高比例时 (PDO/EI 投料比为 8/1~10/1 时),由于反应初期较高的单体浓度使得能很快形成了具有较长接枝链长度的产物,这些较长的接枝链之间的空间位阻作用会抑制反应后期接枝链端活性中心向 PEI 主链结构单元的链转移反应,从而使得取代度与 PDO/EI 投料比为 4/1~6/1 时相比又有所下降.

由于共聚物本身的多支化分子链结构,其特性黏数总体来说比较低,但仍然可以获得一些有效的信息. 准确称取 25 mg 聚合物样品,溶解在苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷 (1:1, *V*: *V*) 溶剂中,用乌氏黏度计在 30 ℃ 恒温水浴中测定纯溶剂及聚合物溶液的流出时间,分别记为 t_0, t , 特性黏数 $[\eta]$ 计算公式如下:

$$\eta_{\text{r}} = \frac{t}{t_0} \tag{4}$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2 \times (\eta_{\text{r}} - 1 - \ln \eta_{\text{r}})}}{c} \tag{5}$$

结合共聚物溶液的特性黏数测试可以发现,对比 PEI-*g*-PPDO-1~3,随着共聚物取代度 D_{s} 的增加,产物的特性黏数有明显增加. 而当进一步增加原料中的 PDO 单体比例时,产物的取代度有所下降而接枝链聚合度 $D_{\text{p(PPDO)}}$ 则明显增加,这时共聚物的特性黏数反而没有明显变化,这可能是由于本研究中所用 PEI 本身具有多支化的分子链结构,因此其与 PPDO 共聚后的产物也具有同样的分子链结构,而接枝链的数目比接枝链长度对共聚物溶液的特性黏数有更大的影响.

Table 1 Characteristics of synthesized PEI-*g*-PPDO polymer

Sample	Feed ratio	Repeating unit	$D_{\text{p(PPDO)}}$	D_{s}	$[\eta]$
	PDO/EI (molar ratio)	PPDO/PEI (molar ratio)			(dL/g)
PEI- <i>g</i> -PPDO-1	2/1	1. 9	4. 5	42%	0. 10
PEI- <i>g</i> -PPDO-2	4/1	3. 3	5. 2	63%	0. 16
PEI- <i>g</i> -PPDO-3	6/1	5. 5	7. 1	77%	0. 20
PEI- <i>g</i> -PPDO-4	8/1	6. 2	11. 0	56%	0. 19
PEI- <i>g</i> -PPDO-5	10/1	8. 3	15. 3	54%	0. 21

4 PEI-g-PPDO 共聚物的热性能与结晶性能

以 DSC Q20 V23.12 Build 103 热分析仪在氮气氛下进行样品的 DSC 分析. 程序为: 先将样品 (4~6 mg) 快速升温至 160℃, 恒温 3 min 以消除热历史; 再以 10 K/min 的速率降温至 -50℃, 记为一次降温曲线; 最后以 10 K/min 的速率升温至 160℃, 记为二次升温曲线. 图 4(a) 和 4(b) 分别

显示了不同分子结构的 PEI-PPDO 接枝共聚物在 160℃ 下消除热历史后的降温和二次升温曲线, 相关数据列于表 2 中. 为了加以比较, 我们采用正丁醇为引发剂, 引发剂/单体摩尔比 1:20, 在辛酸亚锡催化下制备了平均聚合度为 16.7 的线形 PPDO 均聚物, 采用同样的步骤进行了 DSC 测试.

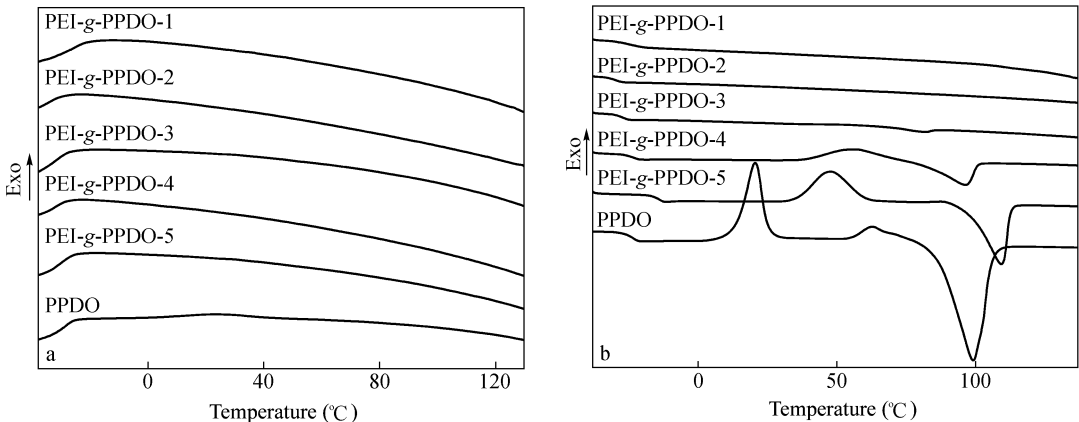


Fig. 4 DSC cooling (a) and following heating (b) scans of PEI-g-PPDO polymers with cooling and heating rate of 10 K/min

Table 2 DSC data of PEI-g-PPDO polymers

Entry	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
PEI-g-PPDO-1	-24.7	—	—	—	—	—
PEI-g-PPDO-2	-30.0	—	—	—	—	—
PEI-g-PPDO-3	-27.6	—	—	81.4	3.21	2.4
PEI-g-PPDO-4	-23.6	55.0	13.2	96.8	22.7	17.1
PEI-g-PPDO-5	-14.0	49.1	44.6	108.2	60.3	45.0
PPDO	-24.5	20.6	30.7	97.7	86.4	61.2

由图 4 中可以看出, 当 PPDO 接枝链的链段长度较短、含量较少时, 其结晶性受到了很大的抑制, 因此 PEI-g-PPDO-1 和 PEI-g-PPDO-2 等样品在整个降温 and 升温的过程中均未观察到明显的结晶峰, 说明高度支化的 PEI 结构对接枝的 PPDO 链段运动和结晶性能均产生了重要影响. 随着共聚物中 PPDO 链段长度增加、含量升高, PPDO 链段的结晶性能得到了明显提升, PEI-g-PPDO-4 和 PEI-g-PPDO-5 在二次升温过程中均表现出了明显的冷结晶和熔融过程. 表 2 列出了 DSC 测试的相关数据. 通过共聚物中 PPDO 和 PEI 链段重复单元的摩尔比和 DSC 测试所得的共聚物熔融焓, 我们可以对 PPDO 接枝链的相对结晶度进行计算, 如式(6)中所示:

$$\chi_c = \Delta H_m / (141.2 \text{ J/g} \times \varphi_{\text{PPDO}}) \quad (6)$$

式中 141.2 J/g 为完全结晶态 PPDO 的熔融

焓^[19], φ_{PPDO} 为共聚物中 PPDO 链段的质量百分比, 可通过 PPDO/PEI 重复单元摩尔比以及二者的重复单元分子量计算得到. 结果表明, 共聚物中 PPDO 链段的结晶性能随着其链段长度和含量增加而有明显增加. 值得注意的是, 样品 PEI-g-PPDO-5 的熔点甚至高于具有相似链段长度的 PPDO 均聚物, 说明共聚物的分子结构有利于 PPDO 链段形成更加完善的结晶.

5 PEI-g-PPDO 共聚物的胶束化行为

临界胶束浓度 (critical micelle concentration, CMC) 为溶液中胶束开始形成的浓度, 本文中采用芘荧光探针法^[20~22]进行了共聚物 CMC 的测定. 在 10 mL 容量瓶中加入 0.1 mL 探针芘 (Py, Sigma) 的丙酮溶液 (6×10^{-5} mol/L), 常温下将溶剂挥发后加入水和 PEI-g-PPDO 共聚物, 配制一系列不同浓度的 PEI-g-PPDO 共聚物水溶液, 其

中芘的浓度为 6×10^{-7} mol/L. 荧光光散射测试采用 HORIBA JOBINYVON Fluormax-4 荧光仪, 最大激发波长 394 nm, 调节狭缝宽度及扫描速度使信号强度保持在理想范围进行测试.

芘在低浓度 PEI-*g*-PPDO 水溶液中的最大激发波长为 333 nm, 随着聚合物浓度的增加, 其最大激发波长逐渐红移至 334 nm, 表明憎水性探针

芘由水环境逐渐进入到了胶束内部的亲油性环境中^[23]. 将 333 nm 处与 334 nm 处的强度比值 (I_{334}/I_{333}) 对浓度的对数做图, 可以发现, 在较低浓度时, 比值有微弱的增加; 当浓度到达一定值后, 比值开始急剧增大. 对两段变化趋势分别进行线性拟合, 其交点对应的浓度即为临界胶束浓度^[24], 如图 5(b) 所示.

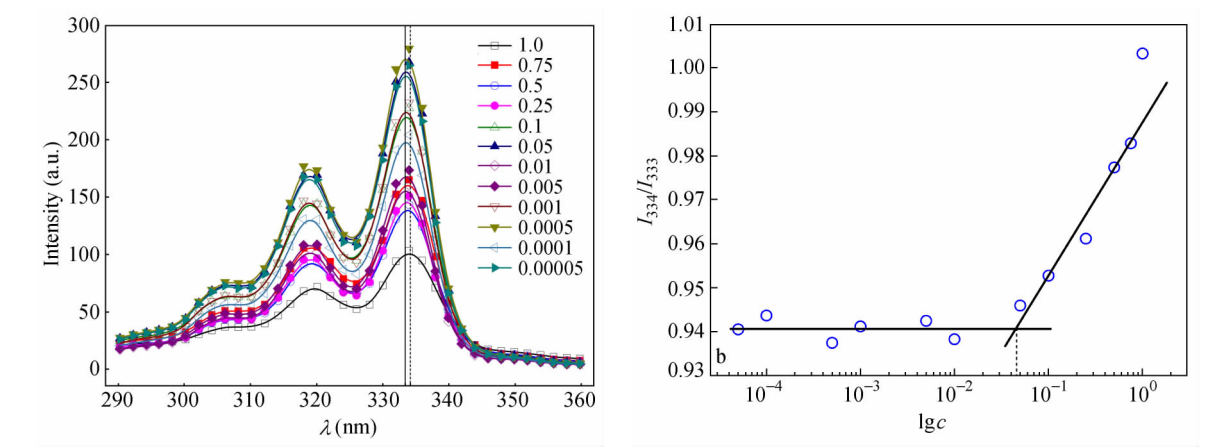


Fig. 5 (a) Excitation spectra of pyrene in aqueous solutions of PEI-PPDO-3 at different concentrations; (b) CMC measured by fluorescent probe

所有样品的 CMC 值计算后列于表 3 中. 对于 PPDO 含量最低的 PEI-*g*-PPDO-1 样品, 其 CMC 值达到 98.3×10^{-3} mg/mL, 表明其亲水性较强, 导致其成胶束能力较弱. 而对于 PEI 含量较低的 PEI-*g*-PPDO-4 样品, 其 CMC 值则为 30.7×10^{-3} mg/mL, 低的 CMC 值意味着胶束在水中稳定性更好. 结果表明, 随着共聚物亲水性链段 PEI 含量的增加, 疏水链段变得不易聚集, 使得 CMC 值随着 PEI 链段含量增加而增加. 虽然如此, 所有样品的 CMC 值仍远低于小分子表面活性剂, 如十二烷基磺酸钠 (SDS), 其 CMC 值为 2.3 mg/mL.

采用动态激光光散射 (DLS) 对共聚物在水中形成的胶束进行了表征. 称取一定质量不同比例的 PEI-*g*-PPDO 接枝共聚物溶于去离子水中, 均配置成 2 mg/mL 的溶液. 以 0.45 μm 滤膜过滤

后, 在配有 9000AT 相关器的 BI-200SM (Brookhaven Instruments Co.) 光散射仪上测定样品粒子粒径. 仪器相关设定为: Innova 304 He-Ne 激光器 (1 W, $\lambda = 532$ nm), 散射角 $\theta = 90^\circ$, 扫描时间 2 min, 分析软件 CONTIN 模式. 每个样品平行测量 3 次, 结果取其平均值, 结果列于表 3 中. 对于样品 PEI-*g*-PPDO-4 号样品, 由于其 PPDO 链段长度和含量都较高, 表现出了明显的疏水性. 对比其 DSC 曲线也可以发现, 该试样具有一定的结晶性, 因此在同样的浓度下最终未能获得稳定的测试样品. 其它 3 个样品的测试结果显示, 具有适当 PPDO 接枝链长度的 PEI-*g*-PPDO 可以形成流体力学半径非常小的胶束, 且胶束尺寸随 PPDO 接枝链长度增加而增加.

Table 3 CMC and hydrodynamic diameter of micelles with different molecular structures

Samples	PEI- <i>g</i> -PPDO-1	PEI- <i>g</i> -PPDO-2	PEI- <i>g</i> -PPDO-3	PEI- <i>g</i> -PPDO-4
CMC (mg/mL)	98.3×10^{-3}	71.6×10^{-3}	45.7×10^{-3}	30.7×10^{-3}
$< D_h >$ (nm)	4.7	12.9	19.8	—

6 结论

以聚乙烯亚胺 (PEI) 为大分子引发剂, 辛酸亚锡为催化剂, 引发对二氧环己酮 (PDO) 单体开环聚合, 通过 graft from 方法制备了聚乙烯亚胺接

枝聚对二氧环己酮接枝共聚物 (PEI-*g*-PPDO). 通过 FTIR、¹H-NMR、¹H-¹³C-HMQC 等对共聚物的分子结构进行了详细的分析, 结果表明共聚产物的分子链结构如接枝链长度、亲疏水链段含量等可以通过反应物中单体的含量进行有效调控; 通过 DSC 对共聚物的热性能和结晶性能进行了分析,

结果表明接枝链段长度越大、PPDO 链段含量越高, 共聚物的结晶性能也越好. 采用芘探针法和 DLS 初步研究了共聚物在水中的胶束化行为, PEI-*g*-PPDO 接枝共聚物在水中可以形成较稳定的聚集体. 对所合成的 PEI-*g*-PPDO 接枝共聚物的系统研究正在进行中.

REFERENCES

1 Du Y H, Du Z J, Zou W, Li H G, Mi J G, Zhang C. J Colloid Interf Sci, 2013, 409:123 ~ 128

2 Yu D S, Dai L M. J Phys Chem Lett, 2010, 1:467 ~ 470

3 Wang Y X, Chen P, Shen J C. Biomaterials, 2006, 27:5292 ~ 5298

4 Petersen H, Fechner P M, Matrin A L. Bioconjugate Chem, 2002, 13:845 ~ 854

5 Yang Z, Tang G P. Chinese Chem Lett, 2004, 15:37 ~ 40

6 Wong K, Sun G, Zhang X, Dai H, Liu Y, He C, Leong K W. Bioconjugate Chem, 2006, 17:152 ~ 158

7 Sarkar K, Kundu M D P P. Carbohydr Polym, 2013, 92:2048 ~ 2057

8 Kim H, Bae Y M, Kim H A, Hyun H, Yu G S, Choi J S, Lee M. J Cell Biochem, 2010, 110:743 ~ 751

9 Yuan Renxu(苑仁旭), Zuo Yufang(左瑜芳), Xiao Zhongpeng(肖中鹏), Huang Wenlin(黄文林), Shuai Xintao(帅心涛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (2):104 ~ 110

10 Zhou L, Chen Z F, Chi W L, Yang X Q, Wang W, Zhang B L. Biomaterials, 2012, 33:2334 ~ 2344

11 Zheng M Y, Librizzi D, Kılıç A, Liu Y, Renz H, Merkel O M, Kissel T. Biomaterials, 2012, 33:6551 ~ 6558

12 Lee M S, Kim M G, Jang Y L, Lee K, Kim T G, Kim S W, Park T G, Kim H T, Jeong J H. Macromol Res, 2011, 19:688 ~ 693

13 Yang K K, Wang X L, Wang Y Z. J Macromol Sci, 2002, C42:373 ~ 398

14 Chen S C, Wang X L, Wang Y Z, Yang K K, Zhou Z X, Wu G. J Biomed Mater Res A, 2007, 80A:453 ~ 465

15 Wu G, Chen S C, Wang X L, Yang K K, Wang Y Z. Chem-Eur J, 2012, 18:12237 ~ 12241

16 Wu G, Chen S C, Zhan Q, Wang Y Z. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48:4811 ~ 4822

17 Lu F, Wang X L, Chen S C, Yang K K, Wang Y Z. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47:5344 ~ 5353

18 Holycross D R, Chai M H. Macromolecules, 2013, 46:6891 ~ 6897

19 Chen S C, Wang X L, Yang K K, Wu G, Wang Y Z. J Polym Sci Pol Chem, 2006, 44:3083 ~ 3091

20 Wilhelm M, Zhao C L, Wang Y, Xu R, Winnik M A, Mura J L, Riess G, Croucher M D. Macromolecules, 1991, 24:1033 ~ 1040

21 Astafieva I V, Zhong X F, Eisenberg A. Macromolecules, 1993, 26:7339 ~ 7352

22 Kabanov A V, Nazarova I R, Astafieva I V, Batrakova E V, Alakhov V Y, Yaroslavov A A, Kabanov V A. Macromolecules, 1995:2303 ~ 2314

23 Wang Lin(王琳), Wang Dongxian(王东贤), Gong Qingtao(宫清涛), Zhao Sui(赵澍), Yu Jiayong(俞稼镛). Photographic Science and Photochemistry(感光科学与光化学), 2004, 22:20 ~ 27

24 Guo H L, Zhao X P, Wang J P. J Collid Interf Sci, 2005, 284:646 ~ 651

Synthesis and Characterization of Polyethyleneimine-graft-Poly(*p*-dioxanone) Copolymers

Xiao-jie Lou, Si-chong Chen*, Xin Qing, Yu-zhong Wang*

(College of Chemistry, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract To decrease the toxicity of polyethyleneimine (PEI) and broaden the application of PEI in biomedical materials, amphiphilic graft copolymers of polyethyleneimine-graft-poly(*p*-dioxanone) (PEI-*g*-PPDO) have been synthesized *via* a “graft from” strategy using PEI as macro-initiator and stannous octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) as catalyst. The molecular structure of the copolymer was characterized by FTIR, ^1H -NMR and ^1H - ^{13}C -HMQC. The results suggested that the molecular structure of the copolymer could be effectively adjusted by monomer content in reagent. DSC was performed for investigating the thermal and crystalline properties of the copolymer. The crystallization behaviors of the copolymer directly depend on the graft chain length and the PPDO content. The micellization behavior of the copolymer in water was also studied by using pyrene as probe, and showed that the copolymer could form stable micelle in water.

Keywords Polyethyleneimine, Poly(*p*-dioxanone), Graft copolymer

* Corresponding authors; Si-chong Chen, E-mail: chensichong@scu.edu.cn

Yu-zhong Wang, E-mail: yawang@scu.edu.cn