

# 聚乳酸星形与树枝状共聚物的研究进展

李建波<sup>1,2</sup>, 任 杰<sup>1\*</sup>, 吴庆生<sup>2</sup>

(1. 同济大学材料科学与工程学院, 纳米与生物高分子材料研究所, 上海 201804;

2. 同济大学化学系, 上海 200092)

**摘要:**就近年来研究者比较关注的非线性结构乳酸共聚物进行了综述, 阐述了非线性结构聚合物的特点和优势, 并重点介绍了星形和树枝状乳酸共聚物合成及应用中的研究进展。

**关键词:**聚乳酸; 共聚物; 星形; 树枝状

## 引 言

聚乳酸(PLA)是一种生物相容性良好、可被降解吸收的聚酯类高分子材料。聚乳酸来源于可再生的生物质资源, 具有与通用聚合物材料相似的力学强度和性能, 而使用后又能在自然环境中通过微生物的作用, 被降解成无毒的小分子化合物, 如水和二氧化碳等, 因而针对其材料及制品的研究和开发一直是各国科学界关注的热点<sup>[1]</sup>。但在实际使用中, 聚乳酸由于硬而脆、可加工性和耐热性较差等缺点限制了其应用, 而且 PLA 均聚物降解速率难以控制, 亲水性与细胞亲和性较差, 也限制了其在生物医用材料领域的应用, 因而在使用中通常需要对 PLA 进行一定的改性处理<sup>[2]</sup>。通过在 PLA 分子链中引入各种不同的单体或聚合物单元进行共聚改性来调节其物理化学性能, 能极大地拓宽聚乳酸的应用范围, 因而具有重要的现实意义。

到目前为止, 有关聚乳酸共聚改性的研究国内外已有一些综述<sup>[3~9]</sup>。张国栋等<sup>[3]</sup>介绍了乳酸共聚物的种类和结构; 路德待等<sup>[4]</sup>介绍了对聚乳酸共聚改性的共聚催化体系; 汪朝阳等<sup>[5]</sup>对几种重要的线形乳酸共聚物做了重点介绍; 张世杰<sup>[6]</sup>介绍了对聚乳酸主链进行接枝共聚改性的主要方法和技术。Södergård 等<sup>[8]</sup>对乳酸基聚合物的合成方法及其链段组成与性能的关系作了系统的阐述; Kumar 等<sup>[9]</sup>在其有关可降解嵌段共聚物的综述中, 对部分聚乳酸嵌段共聚物进行了介绍。鉴于共聚物的种类繁多, 结构也比较复杂多变, 而针对聚乳酸线形或接枝共聚物的研究已有一些综述介绍, 本文拟就近年来研究者比较关注的非线性结构乳酸共聚物进行综述, 重点介绍星形和树枝状乳酸共聚物合成及应用中的研究进展。

## 1 非线性结构聚合物的特点

聚合物的性能与结构有着十分密切的关系, 故制备各种拓扑结构的非线性聚合物是当今高分子化学的重要研究方向。根据聚合物的结构特点, 可将其分为线形聚合物和非线性聚合物。不同于普通线形高分子的单条链状结构, 非线性高分子是通过化学键方式将一种或几种高分子链连接成非单链状结构。根据连接方式的不同, 非线性聚合物可分为接枝聚合物、星形聚合物、环状聚合物、超支化聚合物、聚合物分子刷和树枝状聚合物等。如果将这些基本的拓扑结构结合起来, 还能得到更多的衍生结构聚合物, 如星形嵌段聚合物、杂臂星形聚合物、H 形聚合物、 $\pi$  形聚合物、哑铃型聚合物、梳形聚合物、线形-梳形聚合物、线形-环状聚合物等。而且, 随着活性聚合技术的不断创新和有机合成技术的发展, 更多越来越复杂

**基金项目:**上海市优秀学科带头人计划(07XD14029); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-05-0389);

**作者简介:**李建波(1981—), 男, 博士后, 从事聚乳酸基高分子材料的合成与应用研究, Tel: 021-69580234;

\* 通讯联系人, E-mail: renjie6598@163.com.

的非线形聚合物正被不断地合成出来。

非线形聚合物能够获得人们的广泛关注,主要是由于其三维结构和独特的性质(流变性能和力学性能)。例如,与相同分子量的线形聚合物相比,非线形结构聚合物具有更低的熔融黏度,使得它们能在更低的温度下加工,这对耐热性欠佳的聚合物(如聚乳酸)而言,是个独特的优势<sup>[10,11]</sup>。另外,非线形结构聚合物具有较小的流体力学体积,因而利用这种结构的两亲性共聚物制备的胶束也具有较低的临界胶束浓度,从而有较好的胶束稳定性。进一步地,有些星形或树枝状聚合物还能形成更加稳定的单分子胶束。这些共聚物胶束有望解决聚合物胶束在生理环境下易解体的问题,提高用作药物载体的纳米颗粒的稳定性<sup>[12~14]</sup>。

## 2 聚乳酸星形共聚物的研究进展

### 2.1 聚乳酸星形共聚物的合成

聚乳酸的合成以乳酸为原料,乳酸是自然界中广泛存在的羧基酸,具有两种立体异构体:*L*-乳酸(*L*-LA)和*D*-乳酸(*D*-LA),而自然界中形成的乳酸大部分是*L*-乳酸,因而聚乳酸因原料不同又可分为左旋聚乳酸(PLLA)、右旋聚乳酸(PDLA)和外消旋聚乳酸(PDLLA)等几类。其中,PDLLA是非结晶高分子,降解快,强度和耐久性差,生物相容性比PLLA和PDLA好,常用于生物材料领域;PDLA结晶性好,但由于*D*-乳酸可能会引起人体代谢问题,并且产量较低,故PDLA单独使用的情况较少;PLLA有较好的结晶能力和综合性能,是目前实际使用最多的一类聚乳酸树脂,例如用于制备薄膜、片材、纤维等的聚乳酸树脂一般是PLLA。

聚乳酸的合成方法包括缩聚、阴离子、阳离子和配位开环聚合等几种,这些方法除了用于合成线形结构(无规、交替和嵌段)的聚乳酸及其共聚物外,通过与活性/可控自由基聚合等技术的结合,还能够合成大量具有不同臂数、化学组成和链拓扑结构的聚乳酸共聚物。这些共聚物更多地被应用于研究聚合物结构对性能的影响,以及生物医用材料领域,例如可控药物释放体系等。无论是采用“先臂后核(*arm-first*)”技术或“先核后臂(*core-first*)”技术来合成星形聚合物,选择一种合适的多官能团分子作为引发剂或偶联剂都是至关重要的一个环节,常用的多官能团引发剂见图1所示。

Wang等<sup>[15]</sup>以双季戊四醇(见图1a)为引发剂,通过己内酯( $\epsilon$ -CL)和*L*-丙交酯(*L*-LA)的依次开环聚合制备了六臂星形嵌段共聚物 $6sPCL-b-PLLA$ ,共聚物中PLLA和PCL链段的结晶能力能通过每条臂上的链长来调节,随着PCL链长的增加,PLLA链段的结晶逐渐从普通球晶变成了带状球晶。同样以双季戊四醇为引发剂,Joziasse等<sup>[16]</sup>进行了三亚甲基环碳酸酯(TMC)/己内酯的开环共聚,获得了交联的星形poly(TMC-*co*-CL)橡胶,它能够在氯仿中溶胀。将这些低分子量的橡胶作为大分子引发剂,可以继续依次进行丙交酯和乙交酯的开环共聚,获得以poly(TMC-*co*-CL)橡胶为核的聚乳酸的星形嵌段共聚物,这种共聚物具有很好的力学性能。在较低的橡胶含量下,这种材料具有良好的韧性拉伸行为和增韧效果。

Yu等<sup>[17]</sup>以苯并菲(见图1b)为六官能团引发剂,首先进行丙交酯的开环聚合,然后在将端基由羟基转换为可用于引发原子转移自由基聚合(ATRP)的溴基团后,再进行苯乙烯(St)和*N*-丙烯酰氧基琥珀酰亚胺(NAS)的ATRP共聚,制得了六臂星形嵌段共聚物 $6sPLLA-b-P(St-co-NAS)$ 。这种共聚物可以在四氢呋喃中自组装,形成以苯并菲为核、PLLA为内层、P(St-*co*-NAS)为外壳的核-壳型共聚物胶束,将壳交联后,采用氢氧化钠水溶液水解掉PLLA,就可以得到空心的胶束。

另外, $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD,见图1e)也被用作星形聚乳酸合成中的多羟基小分子引发剂,Pan等<sup>[18]</sup>采用三乙胺为催化剂通过开环聚合合成了以 $\beta$ -CD为核心的星形PDLLA。而聚山梨醇酯80(吐温80)作为生物医用材料领域的纳米颗粒制备中广泛采用的乳化剂,也曾被研究者通过开环聚合的方法合成了与聚乳酸的共聚物,并用于制备负载药物的纳米颗粒<sup>[19]</sup>。

环状的三聚磷腈(见图1c)具有阻燃、形成包合物和抗油性等独特的性质,它们长期被用作抗氧化剂、增容剂和扩链剂等。以这种化合物为核心,也可以合成星形聚合物。例如Cui等<sup>[20]</sup>以六羟基终端的环

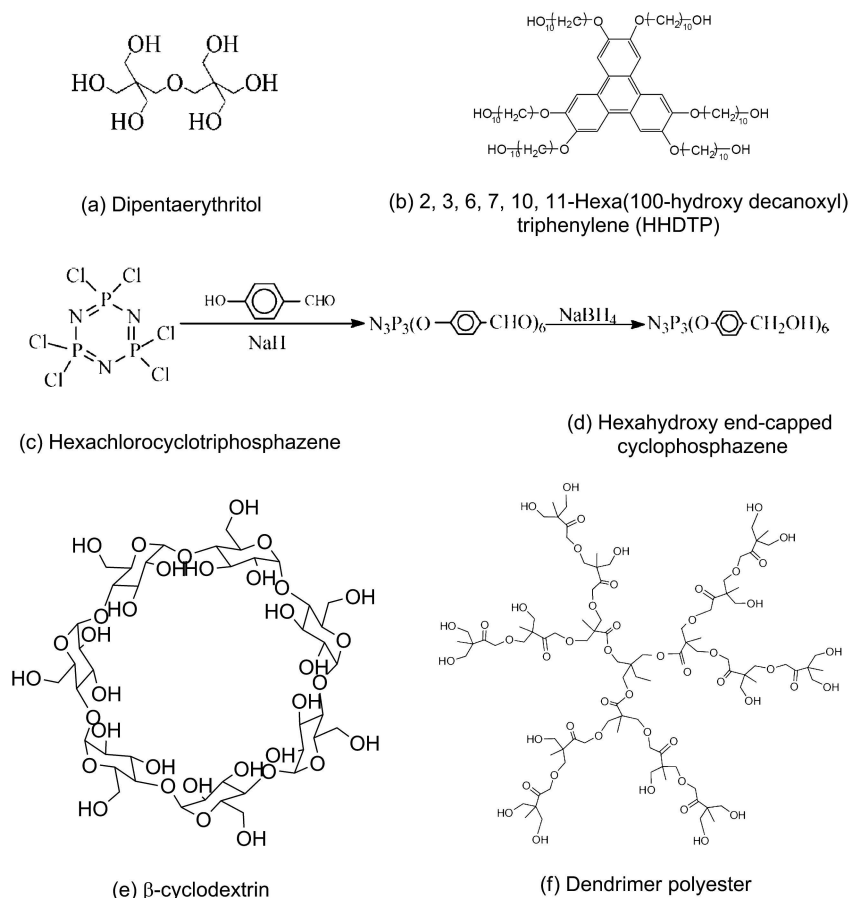


图 1 几种用于制备星形聚合物的多官能团引发剂

Figure 1 Several multihydroxyl initiators used in the synthesis of star-shaped polymers

状三聚磷腈(见图 1d)为引发剂,进行了丙交酯和己内酯的开环共聚合,制备了星形共聚物。而通过分步共聚的方法,也可以合成星形嵌段共聚物。Yuan 等<sup>[21]</sup>采用类似的方法合成了以三聚磷腈为核心的星形三嵌段共聚物 PCL-*b*-PLLA-*b*-PDLLGA,这种共聚物具有三相结构,即 PCL 结晶相、PLLA 结晶相和 *D,L*-PLGA 无定形相,使得这种三嵌段星形共聚物具有了与不同于两嵌段共聚物和星形聚合物的结晶和熔融行为。

## 2.2 两亲性星形共聚物

两亲性高分子由于其独特的化学结构、物理性质和自组装性能,在水处理、表面修饰、涂料、药物载体等众多领域都受到了人们的广泛关注和研究。能够将两亲性高分子的特点和星形聚合物的优势相结合的两亲性星形共聚物,特别是以生物相容性高分子(如聚乳酸和天然高分子等)为疏水链的共聚物,近年来也逐渐引起人们的重视。PEO(或 PEG)作为一种水溶性聚合物,还具有好的结晶性,经常被用于和聚乳酸组成两亲性的线形共聚物,如 PLA-*b*-PEO 和 PLA-*b*-PEO-*b*-PLA,这些聚合物的性质已经被广泛地研究<sup>[22]</sup>。通过调整 PEO 或 PLA 嵌段的比例,可以调节聚合物的结晶性和降解速率,利用其两亲性还可以制备球状或囊泡状的可降解纳米胶束。而针对 PLA 与 PEO 星形共聚物的研究也比较多,如 Kissel 等<sup>[23]</sup>以多臂的 PEO 为星形大分子引发剂,三乙基铝为催化剂,在甲苯中进行溶液聚合,制备了一系列四臂与八臂的 PEO 与 PLLA 或 PLGA 的两亲性星形嵌段共聚物,并研究了星形结构和链长等对共聚物结晶性和降解速率的影响。Choi 等<sup>[24]</sup>则通过环氧乙烷的阴离子聚合,合成了具有不同臂数的以多能官能团引发剂为核心的星形 PEO,然后再通过辛酸亚锡催化的开环聚合,合成以 PEO 为内嵌段的星形嵌段共聚物  $\delta$ PEO-*b*-PLLA。通过调节聚合物的臂数,他们研究了星形结构和嵌段组成对聚合物结晶性、特性粘度和吸水率的影响。Cai 等<sup>[25,26]</sup>合成了具有不同臂数(1、2、4 和 6 臂)的线形或星形 PLLA 和 PLLA-*b*-

PEO, 其中 PEO 为外嵌段, 系统比较了它们的物理性质和结晶性能。进一步地, 他们还用这些聚合物制备了共聚物纳米颗粒, 并比较了它们的体外降解和药物释放行为<sup>[26]</sup>。Lu 等<sup>[27]</sup>分别以多羟基(2、4 和 8)封端的 PEG 为引发剂, 合成了一系列杠铃型的共聚物(PLGA)<sub>n</sub>-*b*-PEG-*b*-(PLGA)<sub>n</sub>(*n*=1, 2, 4)。研究结果显示, 随着这种共聚物中 PLGA 臂数的增加或臂长的降低, 共聚物的降解速率会加快, 其热性能也随结构的变化而改变。

### 2.3 环境响应性星形共聚物

聚甲基丙烯酸-2-(*N*, *N*-二甲氨基)乙酯(PDMAEMA)由于具有良好的生物相容性、亲水性和 pH 敏感性, 同时又可以通过活性可控的 ATRP 来聚合制备, 因而被广泛应用于药物或 DNA 输送系统中。例如以含多个羟基的树枝状聚酯(见图 1f)为引发剂, 通过丙交酯的开环聚合和 DMAEMA 的 ATRP 相结合, 可以合成星形嵌段共聚物 PLLA-*b*-PDMAEMA, 利用这种共聚物制备的纳米胶束在负载药物后, 能够实现环境 pH 值控制下的药物释放<sup>[28]</sup>。如果将合成的星形聚乳酸末端共价连接上巯基, 则可以制备大分子链转移剂 sPDLLA-SH, 例如 Kang 等<sup>[29]</sup>以 sPDLLA-SH 为大分子链转移剂, 分别进行了 *N*-(2-羟丙基)甲基丙烯酸酰胺(HPMA)和 *N*-乙烯基吡咯烷酮(VP)的自由基聚合, 从而合成了两亲性星形嵌段共聚物 star-PDLLA-*b*-PHPMA 和 star-PDLLA-*b*-PVP。这两种共聚物均能在水中自组装形成纳米颗粒, 可用于疏水性药物的药物载体。本课题组<sup>[30]</sup>也曾采用开环聚合与可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合相结合的方法, 合成了聚乳酸与 PDMAEMA 的五臂星形嵌段共聚物, 并采用这种共聚物制备了粒径为 100~170nm 的亚微米颗粒。

温度敏感性高分子是一种刺激响应性的智能材料, 由于温度比 pH 值、离子强度和电磁场等环境条件更加容易控制, 因而受到了广泛地关注。常见的温敏性聚合物有聚乙二醇(PEG)、寡聚乙二醇(OEG)、聚甲基丙烯酸 *N*, *N*-二甲氨基乙酯(PDMAEMA)和聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺)(PNIPAAm)等。PNIPAAm 由于相变温度接近人体的生理温度, 相转变明显且随温度变化可逆, 成为近年来研究较多的一类温敏性高分子材料。目前, 具有温度敏感性的 PNIPAAm 已被研究应用于药物控制释放、分离、酶固定化和循环吸收剂等诸多领域。Wei 等<sup>[31]</sup>设计合成了一种具有一条疏水性 PLLA 臂和六条亲水性 PNIPAAm 臂的星形嵌段共聚物 PLLA-*sb*-PNIPAAm(见图 2)。这种两亲性的共聚物能够在水中自组装形成直径约 100nm 的胶束, 由于外层温敏性 PNIPAAm 的存在, 这种胶束能够在 31℃附近随着温度的改变发生可逆的分散-聚集转变。在将抗癌药物甲氨蝶呤负载到制备的温度响应性胶束中后, 可以通过环境温度的变化控制药物的释放速度。但在实际使用过程中, 药物载体的相转变温度与人体内环境温度的匹配是非常重要的。为了调节这种共聚物的低临界溶解温度(LCST), 该课题组又通过加入亲水性单体 *N*-羟甲基丙烯酸酰胺(HMAAm)与 NIPAAm 进行共聚, 合成了星形嵌段共聚物 PLLA-*sb*-P(NIPAAm-*co*-HMAAm)<sup>[32]</sup>。结果发现, 当 NIPAAm 与 HMAAm 单体比例为 13:1 时, 可以将共聚物的相变温度调节到 36.8℃, 接近人体生理温度(37℃)。

### 2.4 星形嵌段梳形共聚物

除了常规的星形聚合物外, 随着原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合和氮氧稳定自由基聚合(NMP)等“活性/可控”自由基聚合技术的发展和成熟, 以及“点击化学”技术在聚合物合成领域的广泛采用, 一些结构明确的特殊星形结构聚合物的合成也逐渐变得容易起来。例如, Yuan 等<sup>[33]</sup>以树枝状聚酯为引发剂, 通过 ATRP 和开环聚合相结合, 设计合成了一种结构明确的星形嵌段梳形共聚物 sPCL-*b*-(PHEMA-*g*-PLLA)(见图 3)。他们采用具有十八个羟基的树枝状聚酯首先引发己内酯的开环聚合, 制备十八臂的星形聚己内酯; 通过将端羟基转变为可引发 ATRP 的溴基团后, 接着进行甲基丙烯酸 2-羟乙酯的 ATRP 聚合反应, 得到星形嵌段共聚物 sPCL-*b*-PHEMA; 最后利用 PHEMA 嵌段上的羟基引发 *L*-丙交酯开环聚合得到梳形的 PLLA 侧链。Han 等<sup>[34]</sup>则将 ATRP 与阳离子开环聚合相结合, 设计合成了 H 形聚乳酸共聚物 PLLA<sub>2</sub>-PS-PLLA<sub>2</sub>。他们采用的引发体系为  $\alpha, \alpha'$ -二溴对二甲苯/CuBr/联吡啶, 首先进行苯乙烯的 ATRP, 然后将合成的 Br-PSt-Br 与乙醇胺反应, 端基溴被转化为两个羟基, 最后以这四个羟基引发 *L*-丙交酯的开环聚合。

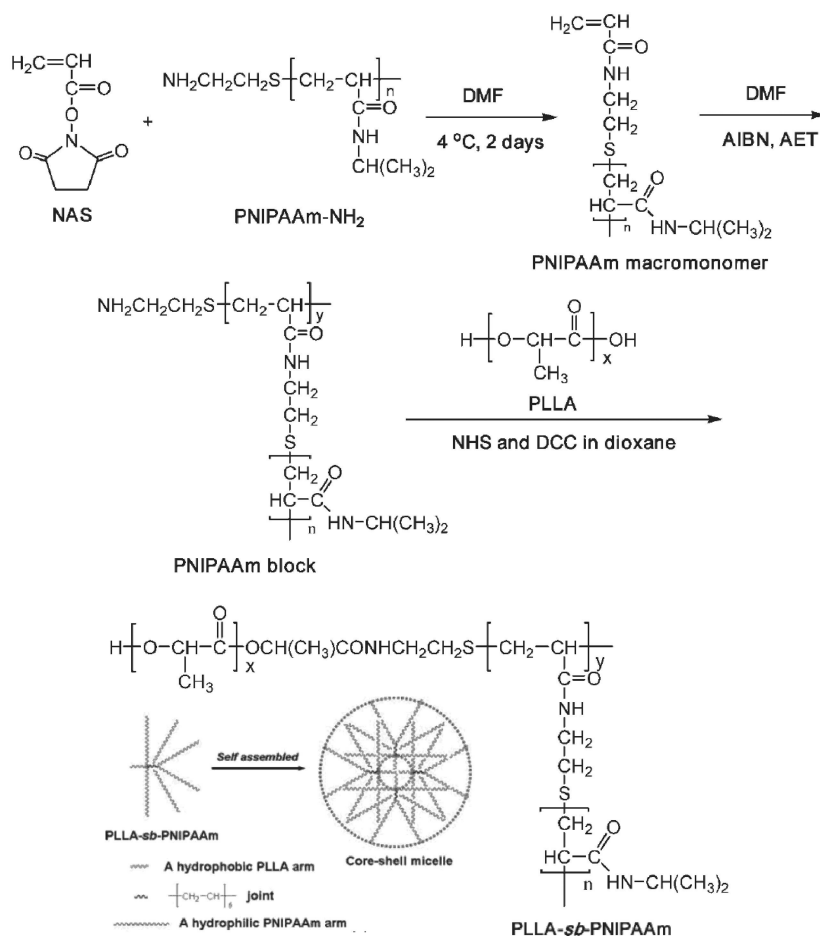
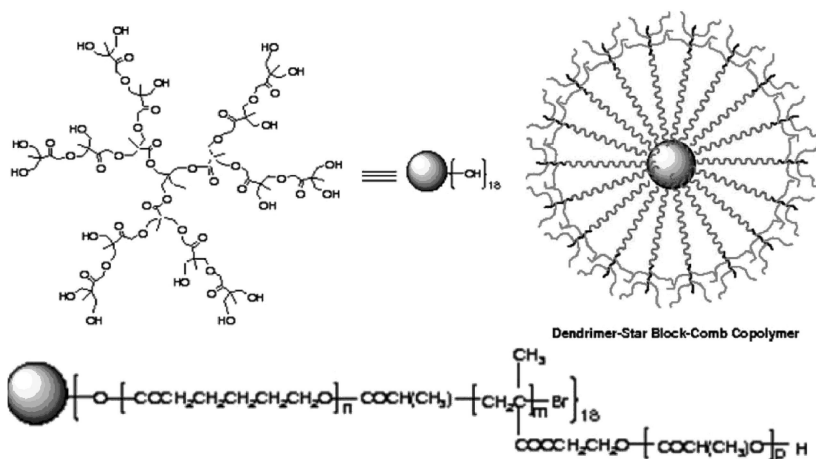
图 2 七臂星形嵌段共聚物 PLLA-*sb*-PNIPAAm 的合成示意图<sup>[31]</sup>Figure 2 Scheduler illustration of the synthesis of PLLA-*sb*-PNIPAAm copolymer图 3 星形嵌段梳形共聚物 sPCL-*b*-(PHEMA-*g*-PLLA)的合成示意图<sup>[33]</sup>

Figure 3 Synthesis of the star, block-comb copolymers by ROP and ATRP

## 2.5 杂臂星形共聚物

杂臂或混臂星形共聚物是星形聚合物中比较特别的一类,它将化学组成不同的臂连在同一个枝化点上,其独特的结构特征使得它们在形态、结晶以及溶液性质方面都与普通的星形共聚物有很大的不同。

但是,相对于线形或星形嵌段共聚物而言,杂臂星形共聚物的合成通常具有更大的难度,合成的关键依然是不同引发官能团的引入。例如 Sun 等<sup>[35]</sup>通过 *L*-丙交酯和 *L*-谷氨酸-*N*-羧酸酐的开环聚合,制备的聚乳酸与聚 *L*-谷氨酸苄基酯的 Y 形共聚物 PLLA<sub>2</sub>-*b*-PBLG (见图 4),小分子引发剂中的氨基被保护起来,首先通过羟基引发丙交酯开环聚合连上两条 PLLA 链,然后将氨基脱保护,成为 *L*-谷氨酸-*N*-羧酸酐开环聚合的引发位点。他们的研究发现,这种共聚物的自组装行为依赖于溶剂和 PBLG 链的相对链长。当 PLLA 链的聚合度(*DP*)为 26 时,如果 PBLG 链段足够长(*DP*≥54),共聚物的甲苯溶液就会在室温下变为透明的凝胶。而在苯甲醇溶液中,仅仅当 PBLG 的聚合度达到 190 时,才能形成凝胶;当 PBLG 链段更短时(*DP*=54),会形成纳米级的纤维状聚集体,均匀地分散在苯甲醇中。具有短 PBLG 链的共聚物,在甲苯或苯甲醇中表现得更像纯 PLLA。另一个例子是杂臂 H 形共聚物的合成, Han 等<sup>[36]</sup>采用了同时引入两种官能团的策略(见图 5),他们首先通过三步反应在 PEO 两端同时引入了羟基和 RAFT 聚合所需的双硫酯基团,然后通过依次 RAFT 聚合与开环聚合,合成了杂臂 H 形共聚物[(PLLA)(PS)]-PEO-[(PS)(PLLA)],其中 PEO 作为主链,而 PS 和 PLLA 作为两个不同的侧链。采用类似的策略, Peng 等<sup>[37]</sup>设计合成了分别以 PEO、PS 和 PLLA 为三条臂的 ABC 形杂臂星形共聚物(见图 6)。他们在聚乙二醇单甲醚(MPEG)的羟基端同时引入了羟基和双硫酯基团,然后依次进行苯乙烯的 RAFT 聚合和 *L*-丙交酯的开环聚合,合成这种 ABC 形的杂臂星形共聚物。

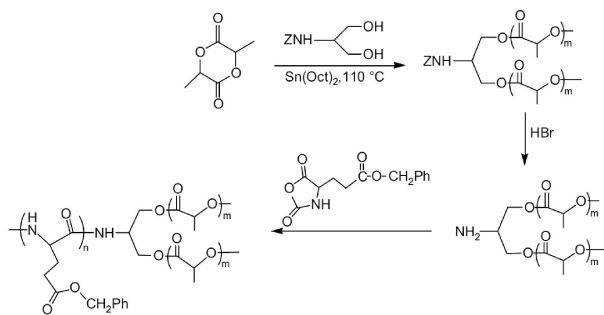


图 4 Y 形聚乳酸共聚物 PLLA<sub>2</sub>-*b*-PBLG 的合成示意图<sup>[35]</sup>

Figure 4 Synthesis of Y-shaped copolymer PLLA<sub>2</sub>-*b*-PBLG

### 3 聚乳酸树枝状共聚物的合成

树枝状聚合物(dendrimer)是一类高度支化、具有树枝状三维结构的单分散大分子,这种大分子表面堆砌致密,内部有空隙,分子尺度在纳米级,其结构有着极好的几何对称性,而且分子的体积、形状可以得到精确控制。与线性结构的聚合物相比,树枝状聚合物具有良好的溶解性和较低的粘度,而且其分子表面丰富的端基能够使其引入较多的功能性分子,因而有望在生物、分子识别、医药、催化和光电功能材料等不同领域得到广泛的应用<sup>[38]</sup>。

Pan 等<sup>[39,40]</sup>通过开环聚合与 ATRP 技术的并用,成功合成了 1~3 代的树枝状共聚物 core-[PSt-*b*-(PLLA-*b*-PSt)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>、core-[PSt-*b*-(PLLA-*b*-(PSt-co-PNAS)<sub>2</sub>)]<sub>3</sub> 和 core-[PSt-*b*-(PLLA-*b*-(PSt-co-PNAS)<sub>2</sub>)]<sub>4</sub>,二乙醇胺和 2,2-双(亚甲基-2-溴异丁酰氧基)丙酰氯分别被用作第二和第三代共聚物合成前的发散试剂(见图 7)。这种树枝状共聚物在 1mg/mL 的 THF 溶液中能够形成平均直径为 295nm 的球形粒子,这种微粒具有层状结构和较宽的尺寸分布。粒子的外壳可以通过壳层聚合物中 *N*-丙酰氨基琥珀酰亚胺(NAS)单元和乙二胺的取代反应交联。交联氨解反应后,聚合物在石油醚中沉淀并干燥,可以得到每个颗粒表面都带有孔洞的空心微球。这是由于粒子内部分解小分子的逸出和溶剂的挥发造成的。微球经过长期保存,表面的孔洞变大。这种空心球结构有望在催化或生物工程上具有潜在的应用前景。

Kim 等<sup>[38]</sup>报道了含有温度响应性的线形 PNIPAAm 链、疏水性的 PLLA 接枝链和亲水性聚赖氨酸

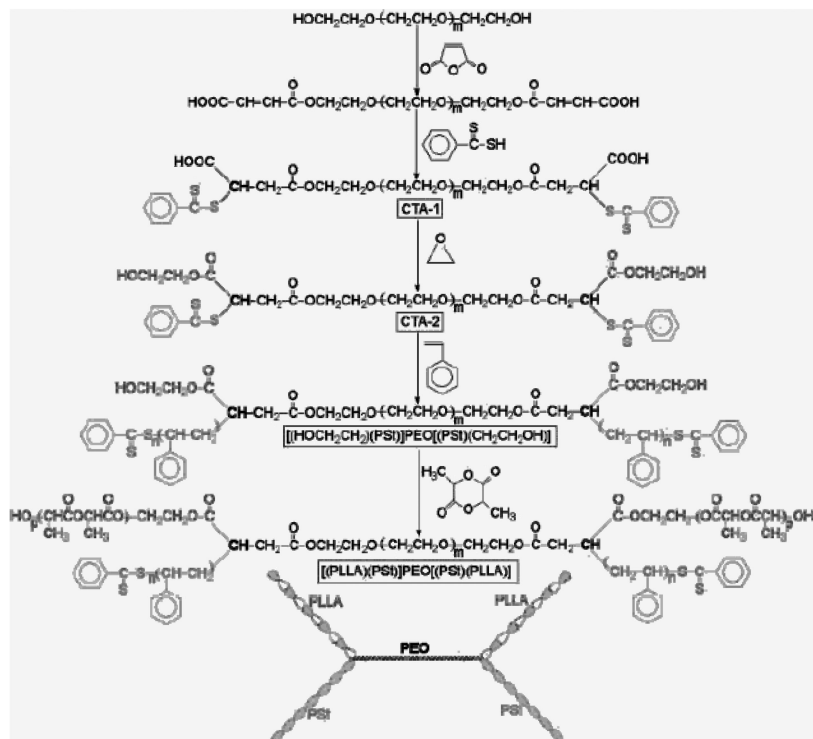
图 5 H 形杂臂星形聚乳酸共聚物[(PLLA)(PS)]-PEO-[(PS)(PLLA)]的合成示意图<sup>[36]</sup>

Figure 5 Synthetic procedure of heteroarm H-shaped terpolymers

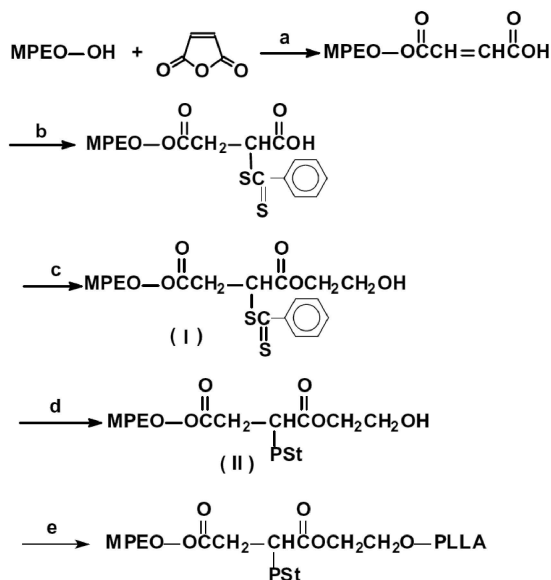
图 6 ABC 形杂臂星形共聚物的合成示意图<sup>[37]</sup>

Figure 6 Synthesis of ABC miktoarm star copolymers

(PLL)树枝状单元的线形-树枝状共聚物(见图 8)。他们首先合成含侧羟基的线形 PNIPAAm 链,然后引发丙交酯开环聚合制备接枝共聚物 PNIPAAm-*g*-PLLA,最后通过 PLL 树枝状单元与 PNIPAAm-*g*-PLLA 之间的 DCC 偶合反应制备线形-树枝状共聚物。研究表明,这种共聚物具有温度响应特性,而且其 LCST 值随聚合物浓度的变化而改变。

Gong 等<sup>[41]</sup>通过线形 PEG 两端连接着的树枝状 PEG 引发丙交酯开环聚合,设计合成了一类结构明

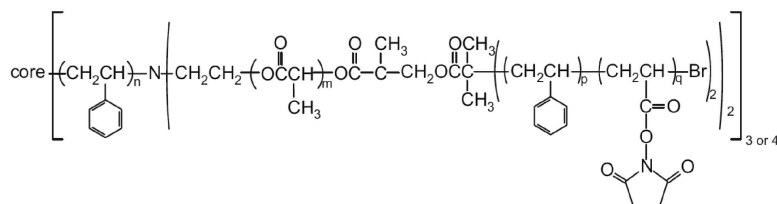
图7 第三代树枝状聚乳酸共聚物结构示意图<sup>[39]</sup>

Figure 7 The third generation dendrimer-like copolymer of PLA

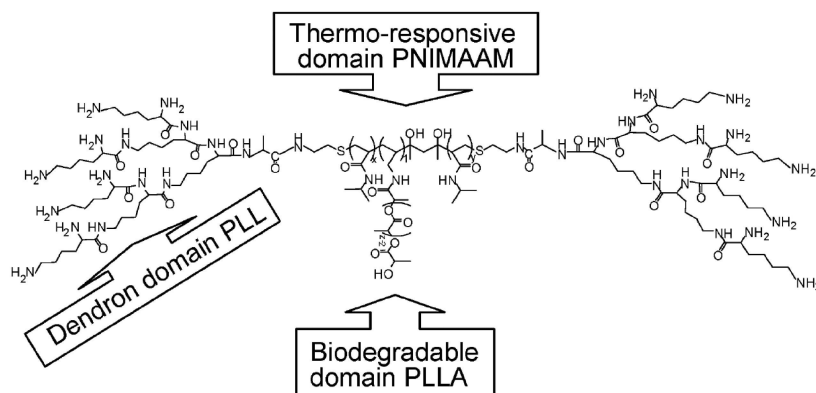
图8 温敏性和可降解的线形-树枝状共聚物<sup>[38]</sup>

Figure 8 Thermoresponsive and Biodegradable Linear-Dendritic Copolymer

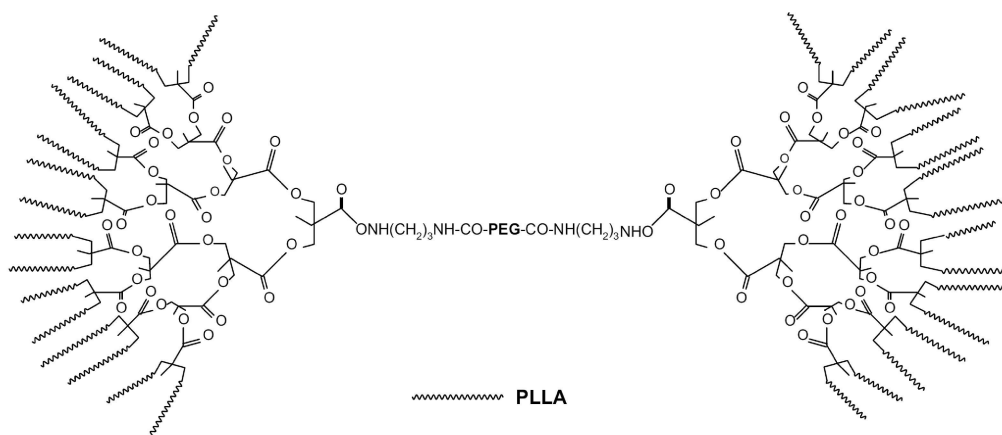
图9 PEG 和 PLLA 组成的梳形-树枝状三嵌段共聚物<sup>[41]</sup>

Figure 9 Biodegradable comb-dendritic triblock copolymer consisting of PEG and PLLA

确的哑铃形类树枝状三嵌段共聚物(见图9)。这种共聚物的溶液经浇铸成膜和溶剂挥发后,可以观察到自组装形成的多孔结构,通过改变 PLLA 链段的长度,则可以得到蜂窝状的孔结构。此外,随着 PLLA 链长的增加,聚合物膜的表面疏水性和蛋白质吸附能力随之增加。

到目前为止,由于合成与提纯过程中存在的一些问题,使得聚乳酸树枝状共聚物的合成依然存在一定的难度,相关的研究成果也比较有限。但这种共聚物独特的优势依然吸引着一些研究者的兴趣,今后如何通过合理设计来简洁高效地合成具有特殊功能的聚乳酸树枝状共聚物,是研究中应该努力的方向。

#### 4 展望

聚乳酸来源于生物质资源的特点和良好的可降解性,在石油日益短缺、白色污染日益严重的今天有

着毋庸置疑的优势,其良好的生物相容性也使其在生物医用材料领域备受关注。通过共聚技术来改性聚乳酸,特别是将非线形结构聚合物的特点赋予聚乳酸材料,不仅能明显改善聚乳酸的性能,而且也能极大地拓宽其应用领域,有着广阔的研究和应用前景。目前,国内外在非线形结构乳酸共聚物的合成方面已经取得了一定的成果,有些还进行了应用方面的尝试,并取得了较好的效果。今后,需要开阔思路,尝试用功能性的新材料和新技术对聚乳酸进行改性,在克服原有缺点的基础上开发出具有新用途聚乳酸材料。并且,在继续努力提高聚乳酸基材料使用性能的同时,还要注意降低生产成本,这样才有利于聚乳酸类材料的推广和应用。

## 参考文献:

- [1] 杨斌. 绿色塑料聚乳酸. 北京: 化学化工出版社, 2007.
- [2] 任杰. 可降解与吸收材料. 北京: 化学化工出版社, 2003.
- [3] 张国栋, 杨纪元, 冯新德, 顾忠伟. 化学进展, 2000, 12(1): 89~102.
- [4] 路德待, 张小伟, 周添红, 任宗礼, 王寿峰, 雷自强. 化学进展, 2008, 20(2/3): 339~350.
- [5] 汪朝阳, 赵耀明. 合成树脂及塑料, 2004, 21(4): 79~81.
- [6] 张世杰. 广州化工, 2010, 38(2): 35~37.
- [7] 赵海军, 汪朝阳, 罗玉芬, 叶瑞荣. 化工新型材料, 2009, 37(6): 5~6.
- [8] Sodergard A, Stolt M. Prog Polym Sci, 2002, 27(6): 1123~1163.
- [9] Kumar N, Ravikumar M N V, Domb A J. Adv Drug Deliv Rev, 2001, 53(1): 23~44.
- [10] Jamshidi K, Hyon S H, Ikada Y. Polymer, 1988, 29(12): 2229~2234.
- [11] Joziassse C A P, Grablowitz H, Pennings A J. Macromol Chem Phys, 2000, 201(1): 107~112.
- [12] Roovers J, Zhou L L, Toporowski P M, Zwan M V D, Iatrou H, Hadjichristidis N. Macromolecules, 1993, 26(16): 4324~4331.
- [13] Hadjichristidis N. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 857~871.
- [14] Qiu L Y, Bae Y H. Pharmaceut Res, 2006, 23(1): 1~30.
- [15] Wang J L, Dong C M. Macromol Chem Phys, 2006, 207(5): 554~562.
- [16] Joziassse C A P, Grablowitz H, Pennings A J. Macromol Chem Phys, 2000, 201(1): 107~112.
- [17] Yu X, Tang X Z, Pan C Y. Polymer, 2005, 46(24): 11149~11156.
- [18] Pan T, Zhang G L, Ma J B. Acta Polym Sin, 2006, (2): 330~334.
- [19] Zhang Z P, Feng S S. Biomacromolecules, 2006, 7(4): 1139~1146.
- [20] Cui Y J, Tang X Z, Huang X B, Chen Y. Biomacromolecules, 2003, 4(6): 1491~1494.
- [21] Yuan W Z, Yuan J Y, Huang X B, Tang X Z. J Appl Polym Sci, 2007, 104(4): 2310~2317.
- [22] Lee S H, Kim S H, Han Y K, Kim Y H. J Polym Sci, Part A: Pol Chem, 2002, 40(15): 2545~2555.
- [23] Li Y X, Kissel T. Polymer, 1998, 39(18): 4421~4427.
- [24] Choi Y K, Bae Y H, Kim S W. Macromolecules, 1998, 31: 8766~8774.
- [25] Cai C, Wang L, Dong C M. J Polym Sci, Part A: Pol Chem, 2006, 44(6): 2034~2044.
- [26] Liu Q, Cai C, Dong C M. J Biomed Mater Res Part A, 2009, 88A(4): 990~999.
- [27] Lu D D, Yuan J C, Li H G, Lei Z Q. J Polym Sci, Part A: Pol Chem, 2008, 46(11): 3802~3812.
- [28] Yuan W Z, Yuan J Y, Zheng S X, Hong X Y. Polymer, 2007, 48(9): 2585~2594.
- [29] Kang N, Leroux J C. Polymer, 2004, 45(26): 8967~8980.
- [30] Li J B, Ren J, Cao Y, Yuan W Z. Polymer, 2010, 51(6): 1301~1310.
- [31] Wei H, Zhang X Z, Chen W Q, Cheng S X, Zhuo R X. J Biomed Mater Res, Part A, 2007, 83A(4): 980~989.
- [32] Wei H, Chen W Q, Chang C, Cheng C, Cheng S X, Zhang X Z, Zhuo R X. J Phys Chem C, 2008, 112(8): 2888~2894.
- [33] Yuan W Z, Yuan J Y, Zhou M, Sui X F. J Polym Sci, Part A: Pol Chem, 2006, 44(22): 6575~6586.
- [34] Han D H, Pan C Y. J Polym Sci, Part A: Pol Chem, 2006, 44(9): 2794~2801.
- [35] Sun J, Chen X S, Guo J S, Shi Q, Xie Z G, Jing X B. Polymer, 2009, 50(2): 455~461.
- [36] Han D H, Pan C Y. J Polym Sci Part A: Pol Chem, 2007, 45(5): 789~799.
- [37] Shi P H, Li Y G, Pan C Y. Eur Polym J, 2004, 40(7): 1283~1290.
- [38] Kim Y S, Gil E S, Lowe T L. Macromolecules, 2006, 39(23): 7805~7811.
- [39] Luan B, Pan C Y. Eur Polym J, 2006, 42(7): 1467~1478.
- [40] Kong L Z, Pan C Y. Polymer, 2008, 49(1): 200~210.
- [41] Gong F R, Cheng X Y, Wang S F, Wang Y, Gao Y, Cheng S J. Polymer, 2009, 50(13): 2775~2785.

## Recent Progress in the Poly(lactic acid) Based Copolymers with Star-shaped or Dendritic Structures

LI Jian-bo<sup>1,2</sup>, REN Jie<sup>1\*</sup>, WU Qing-sheng<sup>2</sup>

(1. *Institute of Nano- and Bio-polymeric Materials, School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;*

2. *Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

**Abstract:** Recently, considerable interests have been attracted by these poly(lactic acid) based copolymers with non-linear structures, such as graft, star, comb-like, hyperbranched, and dendritic polymers. This paper has introduced the characteristic and advantage of these copolymers with non-linear structures. The recent progress in the synthesis and application of poly(lactic acid) based copolymers with non-linear structures, especially star-shaped and dendritic copolymers, has been reviewed.

**Key words:** Poly(lactic acid); Copolymer; Star-shaped; Dendrimer