

文章编号: 1000-5862(2020)03-0235-05

两亲性多臂星形聚合物的合成及其 对聚乳酸纤维改性的应用研究

于晓辉, 凡小山*, 刘天西*

(东华大学材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 纺织科创中心, 上海 201620)

摘要: 聚乳酸(PLA)是一种来源于可再生资源的热塑性脂肪族聚酯,具有诸多优异的性能,如生物可降解性、生物相容性及良好的机械性能,在生物医疗领域中得到了广泛应用。但是,PLA的高度疏水性不利于细胞在其表面的黏附,而且在体内降解的周期较长,这些缺点在一定程度上限制了聚乳酸在生物医疗领域中的应用。为了解决这一问题,该文采用开环聚合(ROP)与原子转移自由基聚合(ATRP)相结合的方法合成了两亲性多臂星形聚合物 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$,并通过静电纺丝技术电纺 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ 和PLA的混合溶液制备了系列复合纤维膜。通过扫描电镜(SEM)和接触角仪对膜的形貌和表面润湿性能进行了表征。测试结果显示:电纺纤维表面光滑、无液滴或断裂等缺陷,这表明 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ 同PLA基体间的相容性良好,且随着 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ 含量的增加,纤维膜水的接触角逐渐减小,这意味着其表面的润湿性能逐渐提高,这为拓展PLA在生物领域中的应用提供了新途径。

关键词: 星形聚合物; 静电纺丝; 生物材料; 纤维

中图分类号: TQ 34 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.03.04

0 引言

近几十年来,生物医用材料的快速发展极大地促进了医疗的发展和人类健康,引起了研究者的极大关注。生物医用材料是由材料学、生命科学、工程学和医学等多学科交叉融合而发展起来的产物,用于诊断、治疗、替换、修复或诱导组织再生的天然或人工合成材料^[1]。其中高分子材料由于其质轻、易加工、优良的机械性能和化学稳定性被广泛应用于医疗领域,已成为生物医用材料的一个重要组成部分,广泛应用于药物输送载体^[2-3]、外科手术缝合线^[4]、骨折内固定器械^[5]、人造皮肤和血管^[6]等领域。目前,生物医用高分子材料已成为高分子学科的前沿研究领域之一。

生物可降解高分子材料是一类在生物体内经水解、酶解等过程最终降解成能参与体内正常代谢并可经过正常生理途径排出体外的小分子产物的材料,包括天然高分子和合成高分子^[7]。常用的天然生物可生物降解高分子材料的主要有壳聚糖、纤维

素、海藻酸钠、明胶、胶原蛋白等^[8-11]。脂肪族聚酯含有易水解的酯键,是一类重要的合成生物可降解高分子材料,在药物输送、组织工程材料等生物医学领域中有着重重要且广泛的应用,其中聚乳酸(PLA)是目前最具有发展前景且用途最为广泛的生物可降解脂肪族聚酯之一。以可再生的植物资源(如土豆、玉米等)所提供的淀粉为原料,经系列发酵制成高纯度的乳酸(或丙交酯),再通过特定的聚合方法合成一定分子量的聚乳酸。聚乳酸具有良好生物可降解性和生物相容性,使用后在生物酶的作用下可完全降解,最终生成可参与新陈代谢过程的水和二氧化碳而被排出体外;此外,聚乳酸还具有良好的力学性能及可加工性能^[12-15],这些优异性能使得聚乳酸在生物医疗领域中得到了极大关注和广泛应用^[16-17]。需要指出的是:由于含有大量的酯键且缺少可以化学改性的官能团(端基除外),聚乳酸的亲水性差,不利于细胞在其表面的黏附,而且在体内降解的周期较长^[18]。这些缺点在一定程度上限制了聚乳酸在生物医疗领域中的应用。

近几十年来,研究者发展了3种主要的改变聚

收稿日期: 2020-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(21875033)和国家基金委地区联合课题(U1504214)资助项目。

通信作者: 刘天西(1969-),男,河南平顶山人,国家杰出青年基金获得者,教授,博士,博士生导师,主要从事高分子纳米复合材料研究。E-mail: txliu@dhru.edu.cn

凡小山(1977-),男,河南安阳人,副教授,博士,主要从事复杂拓扑结构聚合物的合成研究。E-mail: xsfan@dhru.edu.cn

乳酸表面的亲水性及降解周期方法. 第 1 种方法是采用与其他亲水性或功能化的单体共聚以制备在侧链带有官能团的聚乳酸^[19-20], 该方法的不足之处在于功能性单体难以合成, 而且其竞聚率与丙交酯通常相差较大, 导致官能团在聚合物链中的分布严重不均匀; 第 2 种方法是将聚乳酸在碱性溶液中浸泡或用等离子体处理将官能团引入其表面, 这可能导致聚合物链的降解, 而且引入的基团数量非常有限^[21-22]; 第 3 种方法是将聚乳酸与其他功能性的聚合物混合, 该方法相对简单、高效^[23-24].

本文首先以 β -环糊精(β -CD) 为引发剂引发己内酯(CL) 开环聚合(ROP) 得到多臂星形聚合物 $CD-(PCL-OH)_{21}$, 然后将 $CD-(PCL-OH)_{21}$ 端羟基转化为溴, 并以得到的 $CD-(PCL-Br)_{21}$ 为大分子引发剂引发丙烯酸叔丁酯(t -BA) 单体进行原子转移自

由基聚合(ATRP), 从而得到 $CD-(PCL-b-PtBA)_{21}$. 最后, 脱除 $PtBA$ 嵌段上的叔丁基得到目标聚合物 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ (见图 1). 将 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ 和 PLA 制成混合溶液, 并通过静电纺丝技术将 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ 纺入 PLA 基体中, 成功制备了 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}/PLA$ 电纺复合纤维膜. 其中, 在 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ 上的 PAA 嵌段会慢慢从基体迁移到纤维的表面, 从而提高纤维表面的亲水性. 而且多臂星形结构的 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ 与 PLA 之间的缠结效应又可有效阻止其从基体的表面上脱落. 本文初步探索了所制备电纺复合纤维膜的表面润湿性能, 结果表明 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ 与 PLA 复合可显著改善表面的亲水性, 这为拓展 PLA 在生物领域中的应用提供了有效途径.

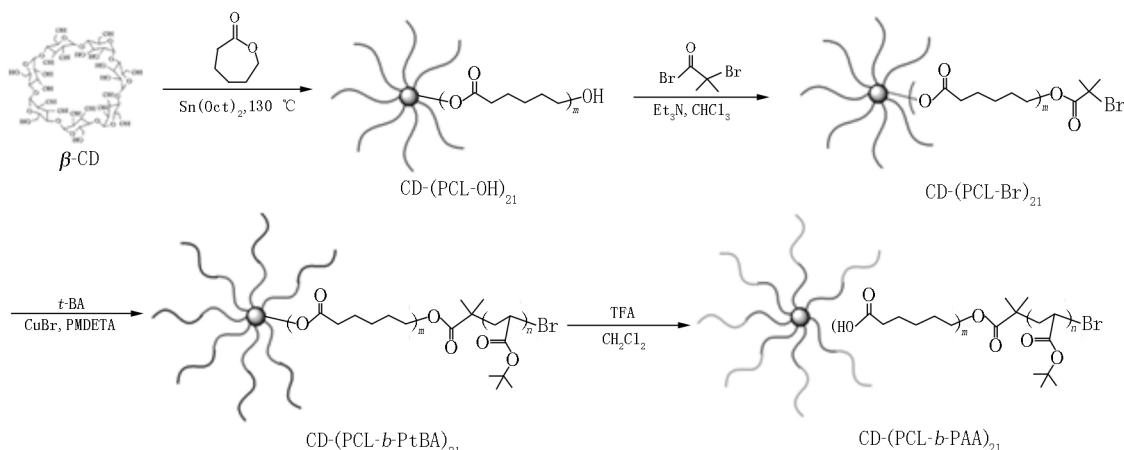


图 1 多臂星形聚合物 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ 的合成路线示意图

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

聚乳酸(PLA 相对分子质量为 130 000, 迈启生物材料有限公司); ϵ -己内酯(ϵ -CL, 阿拉丁试剂公司), 用 CaH_2 过夜干燥后减压蒸馏使用; 甲基丙烯酸叔丁酯(t -BA, 毕得试剂有限公司), 通过 1 根装有无水氧化铝的短柱子除阻聚剂后使用; 甲苯(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 用 CaH_2 过夜干燥后蒸馏使用; β -环糊精(β -CD, >98%, 阿拉丁试剂公司)、2-溴异丁酰溴(98%, 阿拉丁试剂公司)、三乙胺(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、三氟乙酸(分析纯, 99%, 麦克林试剂公司) 和辛酸亚锡($Sn(Oct)_2$, 98%, Sigma-Aldrich 公司) 直接使用, 无需进一步处理.

核磁共振波谱仪(NMR) (Avance 400, 瑞士 Bruker), 溶剂为氘代氯仿($CDCl_3$); 凝胶渗透色谱仪(GPC) (Agilent 1260, 美国 Agilent), THF 为流动相, 单分散聚苯乙烯为标样, 流速为 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温

为 $30\text{ }^\circ\text{C}$; 场发射电子扫描电镜(SEM) (S-4800, 日本 HITACHI) 操作电压为 20 kV .

1.2 多臂星形聚合物 $CD-(PCL-b-PAA)_{21}$ 的合成

将 0.30 g (0.26 mmol) β -环糊精加入一个与真空线连接的史莱克瓶中, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下多次反复抽真空-充氮气操作, 1 h 后在氮气保护下将史莱克瓶降温至室温. 然后将新蒸 ϵ -CL 14.06 g (0.12 mol)、甲苯 (50 mL) 和 $Sn(Oct)_2$ 加入反应体系中; 加料完成后, 在史莱克瓶上加一冷凝管, 在氮气保护下于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行反应 24 h ; 用 CH_2Cl_2 把反应物稀释后, 在大量甲醇中沉淀 2 次, 收集产物, 置于真空干燥箱中并于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒质量, 得到 $CD-(PCL-OH)_{21}$.

称取 4.79 g (0.10 mmol) $CD-(PCL-OH)_{21}$ 至一个干燥圆底烧瓶中, 加入 45 mL $CHCl_3$, 搅拌至固体完全溶解. 然后将烧瓶置于冰水浴中, 用注射器抽取 0.40 mL (3.15 mmol) 2-溴异丁酰溴并缓慢滴入反应体系中. 滴加完毕, 反应在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 1 h 后, 逐渐升温至室温, 继续反应 12 h . 用 $CHCl_3$ 将反应液稀释后, 连续用饱和 $NaHCO_3$ 溶液、稀盐酸、去离子水洗涤, 有机相用无水 $MgSO_4$ 干燥后浓缩, 在甲醇中

沉淀得到 $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{Br})_{21}$. 产物放入真空干燥箱中并于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒质量.

称取 3.36 g (0.07 mmol) $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{Br})_{21}$ 至一个史莱克瓶中,加入 30 mL 二氧六环,搅拌至固体完全溶解.然后将 7.26 g (0.06 mol) t -BA 单体、 0.25 g (1.47 mmol) PMDETA 加入反应瓶中,搅拌并鼓氮气; 30 min 后将 0.21 g (1.47 mmol) CuBr 加入反应体系中,并继续鼓氮气 5 min . 密封后,将反应瓶放入 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 油浴锅中以启动聚合反应;反应 6 h 后,将反应瓶从油浴锅中取出并用自来水冲洗至室温使反应停止.用 THF 将溶液稀释并通过 1 根装有中性 Al_2O_3 的短柱子以除去溶液中的铜盐,滤液经浓缩并在甲醇中沉淀 2 次后得到 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PtBA})_{21}$. 产物放入真空干燥箱中并于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒质量.

称取 3.10 g $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PtBA})_{21}$ 并用 30 mL CH_2Cl_2 溶解,用冰水浴将溶液温度降至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. 将 3 mL TFA 缓慢滴入溶液中, TFA 滴加完毕后溶液在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下继续搅拌 2 h . 把反应液在冷乙醚中沉淀得到最终产物 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$.

1.3 静电纺 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}/\text{PLA}$ 复合纤维膜的制备

称取一定质量的 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$ 和 PLA 溶于 $v(\text{CHCl}_3):v(\text{DMF})=7:3$ 的混合溶剂中配制聚合物质量分数为 8% 的溶液. 在室温下搅拌至固体完全溶解,得到均一的聚合物溶液;然后采用静电纺丝法得到 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}/\text{PLA}$ 复合纤维膜.

2 结果与讨论

2.1 多臂星形聚合物 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$ 的合成

本文采用与功能化多臂星形聚合物共混的策略对 PLA 进行了亲水性的改性. 根据图 1 所示的路

线,首先成功合成了多臂星形聚合物 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$,其中嵌段聚合物 $\text{PCL}-b\text{-PAA}$ 臂通过共价键与中心的 β -CD 核连接在一起. 然后,按照一定的质量比把所合成的 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$ 与 PLA 混合,并通过静电纺丝法纺出 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}/\text{PLA}$ 复合纤维膜. 当 PAA 嵌段向纤维表面迁移时,表面的羧基可提高其亲水性;同时,多臂星形的结构有助于 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$ 与 PLA 链间形成缠绕,可阻止 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$ 从 PLA 基体的表面上脱落.

通过 $^1\text{H NMR}$ 和 GPC 等方法对所合成的目标聚合物 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$ 及其中间体进行了表征. 图 2(a) 为 $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{OH})_{21}$ 的 $^1\text{H NMR}$ 图谱,从图 2(a) 可清晰地看到 CL 重复单元的特征峰. 此外, $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{OH})_{21}$ 的 GPC 图谱呈单分布(见图 3),这些结果说明多臂星形聚合物 $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{OH})_{21}$ 被成功合成. 需要指出的是,在 $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{OH})_{21}$ 的 $^1\text{H NMR}$ 图谱中没有端基特征峰,因此 PCL 臂的重复结构单元数(DP)无法根据 $^1\text{H NMR}$ 进行计算. 因此根据单体的转化率计算了 PCL 臂的 DP,结果为 19. 与图 2(a) 相比,在 $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{Br})_{21}$ 的 $^1\text{H NMR}$ 图谱(见图 2(b))中 1.98 位移处新出现的峰归属于溴异丁酰溴上与溴相邻的甲基峰,这说明溴基团成功地被引入到了 PCL 末端,得到 ATRP 大分子引发剂 $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{Br})_{21}$. 图 2(c) 为 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PtBA})_{21}$ 的 $^1\text{H NMR}$ 图谱,在位移 1.51 处的峰归属于 PtBA 嵌段上叔丁基的甲基峰. 同时, GPC 结果显示 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PtBA})_{21}$ 的图谱呈现单峰,且与 $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{OH})_{21}$ 的图谱相比向高分子量区域移动,这说明 $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{Br})_{21}$ 成功引发了 t -BA 单体聚合得到了 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PtBA})_{21}$. PtBA 嵌段的 DP 由峰 a 和峰 f 面积的比值求得,结果为 7. 最后,在 TFA 的作用下 PtBA 嵌段上的叔丁基很容易被脱除得到最终产物 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$.

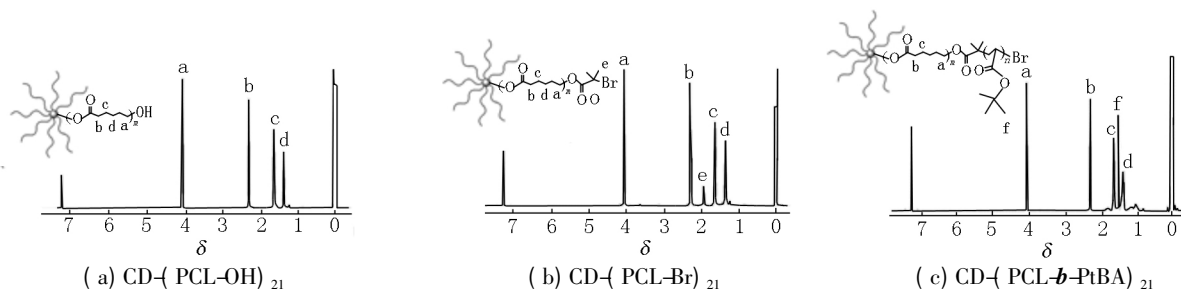
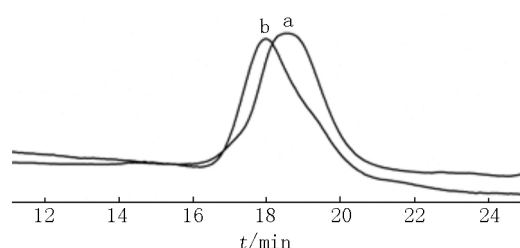


图2 星形聚合物的 $^1\text{H NMR}$ 图谱



注: a 为 $\text{CD}-(\text{PCL}-\text{OH})_{21}$ b 为 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PtBA})_{21}$.

图3 星形聚合物的 GPC 图谱(THF 为流动相)

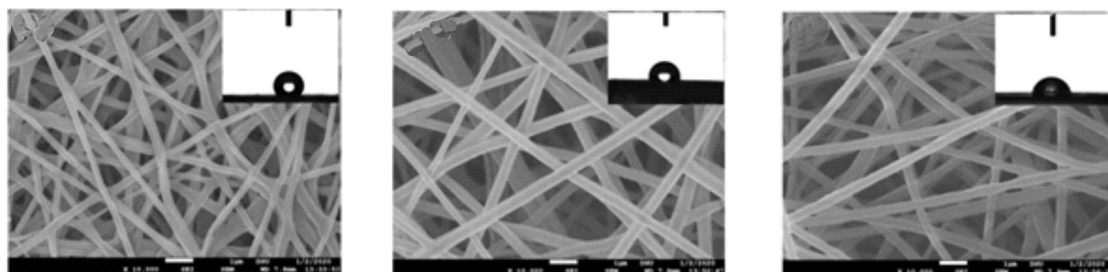
2.2 电纺 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}/\text{PLA}$ 复合纤维膜的形貌及表面的浸润行为

$\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}/\text{PLA}$ 复合纤维膜由电纺 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$ 和 PLA 不同质量比的混合溶液制备. SEM 用来观察所电纺复合纤维膜的形貌. 从图 4 可看出,含有 $\text{CD}-(\text{PCL}-b\text{-PAA})_{21}$ 和 PLA 不同质量比的复合纤维膜形态良好,粗细较为均匀,直径分

布为 250 ~ 350 nm, 而且纤维的表面光滑、无液滴或断裂等缺陷, 这说明 CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁ 添加物与 PLA 基体间的相容性良好。

利用接触角仪对纯 PLA 纤维膜和 CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁/PLA 复合纤维膜表面的浸润性能进行了测试。图 4(b) 和图 4(c) (嵌入图) 分别对应于纯 PLA、CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁/PLA 质量比为 5:95 和 15:85 的

复合纤维膜表面的接触角照片, 从图 4 中可看出纯 PLA 纤维膜的接触角最大, 其值为 131.3 °C。随 CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁ 含量的增加, 复合纤维膜的接触角逐渐减小。当二者质量比分别为 5:95 和 15:85 时, 接触角分别为 96.8 °C 和 75.1 °C, 这主要是星形聚合物 CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁ 外围的 PAA 属于亲水性嵌段, 与 PLA 复合后可以提高其亲水性。



(a) CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁/PLA = 0:100 (b) CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁/PLA = 5:95 (c) CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁/PLA = 15:85

图 4 不同质量比的 CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁/PLA 复合纤维膜 SEM 及水的接触角照片

3 结论

本文以多官能团的 β -CD 为核, 采用 ROP、ATRP 与端基转化相结合的方法, 设计合成了结构明确的两亲性多臂星形聚合物 CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁, 并运用 ¹H NMR、GPC 等方法对其结构组成进行了表征。以制备的 CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁ 为添加剂, 采用静电纺丝技术制备了系列 CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁/PLA 复合纤维膜。SEM 结果显示电纺复合纤维膜的形貌良好, 纤维粗细均匀, 没有液滴、断裂等缺陷。水的接触角测试结果表明复合纤维膜中随 CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁ 质量分数的增加接触角逐渐降低。总之, 两亲性的星形聚合物 CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁ 与 PLA 复合可有效提高 PLLA 表面的润湿性能, 为拓展 PLLA 在生物医疗领域中的应用提供了新的思路和方法。

4 参考文献

- [1] Kumar N, Langer R S, Domb A J. Polyanhydrides: an overview [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2002, 54 (7): 889-910.
- [2] Cheng Hongwei, Fan Xiaoshan, Wang Xiaoyuan, et al. Hierarchically self-assembled supramolecular host-guest delivery system for drug resistant cancer therapy [J]. *Biomacromolecules* 2018, 19(6): 1926-1938.
- [3] Li Wenqiang, Xu Chenfang, Li Shuxian, et al. Cyclodextrin based unimolecular micelles with targeting and biocleavable abilities as chemotherapeutic carrier to overcome drug resistance [J]. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications* 2019, 105: 110047.
- [4] Chen C C, Chueh J Y, Tseng H, et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends [J]. *Biomaterials* 2003, 24(7): 1167-1173.
- [5] Hattori K, Tomita N, Yoshikawa T, et al. Prospects for bone fixation-development of new cerclage fixation techniques [J]. *Materials Science and Engineering C: Biomimetic and Supramolecular Systems* 2001, 17(1/2): 27-32.
- [6] Chu Paul K, Chen Junying, Wang Langping, et al. Plasma-surface modification of biomaterials [J]. *Materials Science and Engineering R: Reports* 2002, 36(5/6): 143-206.
- [7] Park Y J, Lee J Y, Chang Y S, et al. Radioisotope carrying polyethylene oxide-polycaprolactone copolymer micelles for targetable bone imaging [J]. *Biomaterials* 2002, 23(3): 873-879.
- [8] Lee J H, Kang S, Lee S G, et al. Fibrillar superstructure formation of hemoglobin A and its conductive, photodynamic and photovoltaic effects [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(12): 4689-4697.
- [9] Baez J, Olsen D, Polarek J W. Recombinant microbial systems for the production of human collagen and gelatin [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, 69(3): 245-252.
- [10] Parenteau-Bareil R, Gauvin R, Berthod F. Collagen-based biomaterials for tissue engineering applications [J]. *Materials* 2010, 3(3): 1863-1887.
- [11] Dash M, Chiellini F, Ottenbrite R M, et al. Chitosan: a versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications [J]. *Progress in Polymer Science* 2011, 36(8): 981-1014.
- [12] Nyambo C, Mohanty A K, Misra M. Polylactide-based renewable green composites from agricultural residues and their hybrids [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(6): 1654-1660.

- [13] Taddei P, Tozzi S, Zuccheri G, et al. Intermolecular interactions between *B. mori* silk fibroin and poly(L-lactic acid) in electrospun composite nanofibrous scaffolds [J]. Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications 2017, 70(1): 777-787.
- [14] Qian Wenhao, Song Xuemei, Feng Chun, et al. Construction of PEG-based amphiphilic brush polymers bearing hydrophobic poly(lactic acid) side chains via successive RAFT polymerization and ROP [J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(19): 3300-3310.
- [15] Elashnikov R, Slepicka P, Rimpelova S, et al. Temperature-responsive PLLA/PNIPAM nanofibers for switchable release [J]. Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications 2017, 72(1): 293-300.
- [16] Li Zibiao, Chee P L, Ow C, et al. Safe and efficient membrane permeabilizing polymers based on PLLA for antibacterial applications [J]. RSC Advances, 2016, 6(34): 28947-28955.
- [17] Seyedjafari E, Soleimani M, Ghaemi N, et al. Nanohydroxyapatite-coated electrospun poly(L-lactide) nanofibers enhance osteogenic differentiation of stem cells and induce ectopic bone formation [J]. Biomacromolecules, 2010, 11(11): 3118-3125.
- [18] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications [J]. Progress in Polymer Science 2010, 35(3): 338-356.
- [19] Spasova M, Manolova N, Paneva D, et al. Polylactide stereocomplex-based electrospun materials possessing surface with antibacterial and hemostatic properties [J]. Biomacromolecules 2010, 11(1): 151-159.
- [20] Deng Chao, Chen Xuesi, Sun Jing, et al. RGD peptide grafted biodegradable amphiphilic triblock copolymer poly(glutamic acid)-*b*-poly(L-lactide)-*b*-poly(glutamic acid): synthesis and self-assembly [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2007, 45(15): 3218-3230.
- [21] Darcos V, El Habnoui S, Nottelet B, et al. Well-defined PCL-*graft*-PDMAEMA prepared by ring-opening polymerisation and click chemistry [J]. Polymer Chemistry 2010, 1(3): 280-282.
- [22] Deng Jianping, Wang Lifu, Liu Lianying, et al. Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations [J]. Progress in Polymer Science 2009, 34(2): 156-193.
- [23] Sun Yang, He Chaobin. Biodegradable "core-shell" rubber nanoparticles and their toughening of poly(lactides) [J]. Macromolecules 2013, 46(24): 9625-9633.
- [24] Fan Xiaoshan, Cao Mengya, Zhang Xing, et al. Synthesis of star-like hybrid POSS-(PDMAEMA-*b*-PDLA)⁸ copolymer and its stereocomplex properties with PLLA [J]. Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications 2017, 76(1): 211-216.

The Synthesis of Amphiphilic Multi-Arm Star-Like Copolymer and Its Application Investigation on Modification of PLA Fiber

YU Xiaohui, FAN Xiaoshan*, LIU Tianxi*

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Innovation Center for Textile Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Poly(lactide) (PLA) is a thermoplastic aliphatic polyester derived from renewable resources and possesses a number of desirable properties, such as biodegradability, biocompatibility and excellent mechanical properties. Due to these properties, PLA has been widely used in biomedical areas. However, the bad attachment for cells and slow degradation caused by the highly hydrophobic surface of PLA have hindered its applications in biomedical areas. To solve this issue, amphiphilic multi-arm star-like copolymer CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁ is synthesized by the combination of ring-opening polymerization (ROP) and atom transfer radical polymerization (ATRP). Then the electrospun CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁/PLA blend membranes are prepared by electrospinning the mixtures of CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁ and PLA with different mass ratio. The obtained blend membranes are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and contact angle measuring instrument. The smooth, bead-free morphology of the fibers observed by SEM indicated a good compatibility of the copolymers CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁ with PLA matrix. Meanwhile, the water contact angle (WCA) decreases with the CD-(PCL-*b*-PAA)₂₁ mass ratio increasing, meaning the membranes become more hydrophilic. The results provide a novel method to facilitate the applications of PLA in biomedical areas.

Key words: star-like copolymer; electrospinning; biomaterials; fiber

(责任编辑: 刘显亮)