

# Synthesis and Characterization of Biodegradable Hyperbranched-Linear-Hyperbranched Polymers

Xing-li Shi, De-dai Lu, Zi-qiang Lei\*

Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lan Zhou, China  
E-mail: leizq@nwnu.edu.cn

**Abstract:** A series of biodegradable multifunctional hyperbranched-linear-hyperbranched barbell-like copolymers (HLHCs) were prepared by poly(ethylene glycol) (PEG), D, L-lactic acid (D, L-LA) and 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid (BHP AB<sub>2</sub>-type monomer) under bulk condition. The branching density of the hyperbranched section were varied by controlling the molar ratio of BHP to hydroxyl-terminal groups of PEG. The copolymers were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, GPC.

**Keywords:** hyperbranched-linear-hyperbranched; biodegradable; copolymers

## 超支化-线性-超支化生物可降解聚合物的合成与表征

石星丽, 路德待, 雷自强\*

(生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 西北师范大学化学化工学院, 兰州, 中国, 730070)  
E-mail: leizq@nwnu.edu.cn

**摘要:** 利用熔融缩聚法, 合成了超支化-线性-超支化共聚物, 原料为乳酸, 二羟甲基丙酸, 聚乙二醇。通过加入不同比例聚乙二醇与二羟甲基丙酸的量来控制共聚物的支化度。同时用 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, GPC 表征了共聚物。

**关键词:** 超支化-线性-超支化; 生物可降解; 共聚物

### 1 引言

聚乳酸不仅原料可再生, 而且已被广泛应用于医疗领域, 如手术缝合线, 药物释放微球等<sup>[1,2]</sup>。然而单一的聚乳酸作为材料也有一些不可克服的缺陷, 如结晶度较高, 没有固定的熔点, 与软组织的相容性较差, 不溶于水等, 使他的应用受到局限。为了使聚乳酸具有更优良的性能, 可以将其引入超支化或树状结构分子中<sup>[3]</sup>。但是, 精确结构的超支化或树状聚合物通常需分几步法来合成。

本文通过熔融缩聚, 分批加料的方法成功的合成了一系列支化度可控的超支化-线性-超支化哑铃型共聚物。并用 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, GPC 对共聚物进行了表征。

基金项目: 国家自然科学基金(20774074), 西北师范大学“知识与科技创新工程”青年教师科研基金项目。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂

聚乙二醇 1000(PEG1000), 二羟甲基丙酸(BHP), 乳酸(LA), 对甲苯磺酸, 丙酮, 均为分析纯。

#### 2.2 仪器

超导核磁共振波谱仪(JNM-ECP400), 美国瓦里安公司生产。凝胶渗透色谱仪(alliance-GPCV2000), 美国 Waters 公司生产。

#### 2.3 聚合物的合成

室温下, 在装有磁力搅拌器、温度计、滴液漏斗和氮气保护装置的 150 mL 三颈瓶中加入一定摩尔量的 PEG 和 BHP(具体的用量如 **Table 1**)并缓慢升温至 140 °C, 熔融后减压至 0.005 MPa 反应 5 h, 然后

加入一定量预制乳酸，减压并缓慢升温至 170 °C，并维持 10 h,直至体系透明且较为粘稠。

**Table 1. Synthesis of PEG-supported PLGA linear-hyperbranched barbell-like copolymers**

**表 1. 超支化-线性-超支化聚合物的合成**

Sample	n(PEG)(mmol)	n(BHP)(mmol)	n(LA)(mmol)
HLHCs1	1	2	90
HLHCs2	1	6	90
HLHCs3	1	14	90
HLHCs4	1	30	90

### 3 结果与讨论

产物的化学结构分别用  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 进行了表征，在  $^1\text{H}$  NMR 谱图中，有四个主要的特征峰：1.5 ppm (PLA 甲基氢的特征峰)，3.7 ppm (PEG 链节中亚甲基氢的特征峰)，4.3 ppm (BHP 链节中亚甲基氢的特征峰) 和 5.2 ppm (PLA 链节中次甲基氢的特征峰)。在  $^{13}\text{C}$  NMR 中，与这四种氢原子直接相连的碳原子分

别在 16.6 ppm (PLA 链节中甲基碳的特征峰)、75.4 ppm (PEG 链节中亚甲基碳的特征峰) 和 68.8 ppm (BHP 链节中亚甲基碳的特征峰)，70 ppm (PLA 链节中次甲基碳的特征峰) 处有响应。

分子量分别用 GPC 及  $^1\text{H}$  NMR 进行了计算，结果基本一致，如表 2

**Table 2. Characterization Data of the copolymers**

**表 2. 超支化-线性-超支化聚合物的表征**

Sample	羟值(mg/g) KOH	支化度 <sup>a</sup>	$\overline{M}_n^{\text{Th}}$ <sup>b</sup> ( $\times 10^4$ )	$\overline{M}_n^{\text{NMR}}$ <sup>c</sup> ( $\times 10^4$ )	$\overline{M}_n^{\text{GPC}}$ <sup>d</sup> ( $\times 10^4$ )	$\overline{M}_w^{\text{GPC}}$ <sup>e</sup> ( $\times 10^4$ )	PDI
HLHCs1	456.70	0.056	0.78	0.89	0.40	0.60	1.47
HLHCs2	448.31	0.151	0.83	1.00	0.44	0.67	1.49
HLHCs3	450.28	0.246	0.92	1.04	0.34	0.46	1.35
HLHCs4	439.65	0.428	1.10	1.20	0.36	0.50	1.41

(a) 根据 Frey H 等的公式计算得到支化度<sup>[4]</sup>

(b) 根据投料比计算的理论分子量

(c) 根据  $^1\text{H}$  NMR 计算的分子量

(d,e) GPC 测得的分子量与分子量分布

### 4 结论

利用熔融缩聚法，以乳酸、聚乙二醇 1000 及二羟甲基丙酸合成了一系列超支化-线性-超支化哑铃型共聚物，所用原料无毒，方法简单，产物具有良好的生物相容性。该类聚合物有望作为性能良好的药物控释载体材料。

### 5 致谢

感谢国家自然科学基金项目(20774074)资助。感谢生态环境相关高分子材料教育部重点实验室，甘肃省高分子材料重点实验室及西北师范大学化学化工学院的支持。

### References (参考文献)

- [1] Brian M. Strem, Marc H. Hedrick. The growing importance of fat in regenerative medicine [J]. *Trend Biotechnol*, 2005, 23(2):

- 64-66.
- [2] Rajeev A. Jain. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) devices [J]. *Biomaterials*, 2000, 21(23): 2475-2490.
- [3] Anguo Xiao, Li Wang, Qingquan Liu. A Novel Linear-Hyperbranched Multiblock Polyethylene Produced from Ethylene Monomer Alone via Chain Walking and Chain Shuttling Polymerization [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(6):1834-1837.
- [4] Frederik Wurm, Ulrike Kemmer-Jonas, Holger Frey. Hyperbranched-linear-hyperbranched ABA-type block copolymers based on poly (ethylene oxide) and polyglycerol [J]. *Polym Int*, 2009, 58(9): 989-995.