

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2021.11.012

基于温度响应的生物相容性聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯合成及其可逆的形态转变

亓 坤¹, 邹梦君¹, 廖华珍¹, 赵彦芝^{1,2},
雷福厚^{1,2}, 周菊英^{1,2}

1. 广西民族大学 化学化工学院, 南宁 530006;

2. 林产化学与工程国家民委重点实验室, 广西林产化学与工程重点实验室/协同创新中心, 南宁 530006

摘要: 通过催化酯化法制备了聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯. 利用红外、核磁、紫外和 GPC 等技术研究了聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯的结构与分子量. 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯无毒且具备较好的热稳定性, 其溶液在升温过程中聚集成胶束且尺寸逐渐增大, 到达转折温度后聚集体的尺寸又逐渐变小, 这种聚集与紧缩形态转变的过程具有可逆性. 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯胶束的形成成为温敏性载体及绿色表面活性剂的设计开发了新思路.

关键词: 温度响应; 生物相容性; 可逆; 形态转变; 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯

中图分类号: O636.9

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 1673-9868(2021)11-0093-09



Synthesis of Thermo-sensitive and Biocompatible Polyethylene Glycol Monomethyl Ether-Maleic Acid Polyester and Its Reversible Morphological Transition

QI Kun¹, ZOU Mengjun¹, LIAO Huazhen¹, ZHAO Yanzhi^{1,2},
LEI Fuhou^{1,2}, ZHOU Juying^{1,2}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

2. Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, Nanning 530006, China

Abstract: Polyethylene glycol monomethyl ether-maleic acid polyester was prepared with the catalytic esterification method. The structure and molecular weight of polyethylene glycol monomethyl ether-maleic

收稿日期: 2020-11-18

基金项目: 广西科技基地和人才专项(AD18126005); 广西民族大学实验技术创新与实验室管理研究项目(2019MDSY018); 广西民族大学研究生教育创新计划项目(gxun-chxps201917, gxun-chxzs2019010).

作者简介: 亓坤, 硕士研究生, 主要从事松香基高分子制备与自组装研究.

通信作者: 周菊英, 教授, 博士.

acid polyester were studied with infrared, nuclear magnetic, ultraviolet, GPC and other technologies. Polyethylene glycol monomethyl ether-maleic acid rosin acid polyester was found to be non-toxic and possess good thermal stability. Polyethylene glycol monomethyl ether-maleic rosin acid polyester chains aggregated into micelles and the size of micelles gradually increased during the process of heating the solution, and the size gradually decreased after the turning temperature. The aggregation and compaction morphology transition was reversible. In conclusion, the formation of polyethylene glycol monomethyl ether-maleic acid polyester micelles offers some new ideas for the design and development of thermo-sensitive carriers and green surfactants.

Key words: thermo-sensitive; biocompatibility; reversible; morphological transition; polyethylene glycol monomethyl ether-maleic rosin acid polyester

水溶性聚合物广泛应用在稳定剂、分散剂等领域^[1-2]。美国食品药品监督管理局(FDA)认可的一类水溶性聚合物为聚乙二醇(PEG),其具有相容性和水溶性好,且价廉等优良性能。聚乙二醇及其衍生物在生物技术和药物传输等方面展现了较好的前景。例如,聚乙二醇可运用于降低抗原性与免疫原性^[3]、沉淀蛋白^[4]、防止被酶和细胞降解等领域^[5]。

聚乙二醇作为一种水溶性聚合物,常被用作共轭段与其他疏水聚合物共聚,其高的水合能力有利于调节材料的亲水性。聚乙二醇基共聚物也是一种温度响应性聚合物,例如当其与聚(乙烯醚)、聚苯乙烯、聚(降冰片)和聚酯或聚(丙烯酸酯)形成共聚物时,在某些领域可取代传统的温度响应性的聚(*n*-异丙基丙烯酰胺)。聚乙二醇基共聚物^[6]在生理介质和水溶液中显示出低的临界转变温度,且高分子链具有可逆形态转变,通常应用于生物医学领域。例如,紫杉醇负载于单甲氧基聚乙二醇(mPEG)-b-聚丙交酯胶束中,并在不损失细胞毒性的情况下可从胶束中释放^[7]。聚谷氨酸-单甲氧基聚乙二醇纳米胶束可被应用于血液循环中^[8]。LIN D S等^[9]合成了甲氧基聚乙二醇单甲醚-聚己内酯-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯三嵌段共聚物并研究了其自组装行为并用于载药和释药领域。除上述 mPEG 共聚物外,其他共聚物如接枝壳寡糖共聚物(COS-g-PCL-b-mPEG)^[10], mPEG-壳聚糖双嵌段共聚物^[11]等也可用于药物载体领域。

松香是一种热塑性固体树脂,存在于天然松树的油脂中^[12]。松香不溶于水,但通过引入亲水基团,松香衍生聚合物可以变成水溶性。如以松香酰亚胺、马来酸酐加成物为基础的非离子表面活性剂可作为石油原油污泥分散剂^[13]。两亲性聚乙二醇-聚脱氢松香甲基丙烯酸乙酯嵌段共聚物在阻碍肿瘤生长中表现出优越的性能^[14]。两亲性松香基共聚物在亲水和疏水作用力下可发生多种高分子链形态转变。固体酸催化法、酰氯酯化法和质子酸催化法是松香酯化共聚的常见方法^[15-16]。我们实验室制备了两亲性脱氢松香酸-丁二酸聚酯并研究了其胶束化和在水中的分子链的形态转变过程^[17]。

本研究合成了聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯,得到了其临界胶束浓度,并探究了聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯在变温水溶液中的形态转变及形成胶束的行为,结果表明其具有温度响应性,可应用于温敏性载体及绿色表面活性剂。

1 实验部分

1.1 实验材料

甲氧基聚乙二醇购自阿拉丁(AR, M 为 1000); 4-二甲氨基吡啶购于上海雅本(AR, DMAP); 马来松香为广西林产化学与工程重点实验室自制(纯度可达到 99%); 1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐购于三盛生物科技(AR, EDC); MEM 培养基来源于 HYCLONE; T25 培养瓶、96 和 24 孔培养板均来源于 CORNING; 胰酶来源于生工生物; Cell Counting Kit-8 来源于碧云天(C0042, CCK-8); FBS 来源于

GIBCO; 活细胞/死细胞染色试剂盒来源于贝博(BB-4126); 其他溶剂皆为分析纯。

1.2 合成聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯

以干燥的 250 mL 单口烧瓶为反应容器, 在氮气存在下加入 3.05 g DMAP, 2.23 g 马来松香, 12 g MPEG, 加入二氯甲烷与搅拌子, 使体系降温到 0 °C, 保持温度为 0 °C 的条件下加入 4.6 g EDC, 氮气氛围下反应 30 min 后, 移走冰块, 室温下继续反应 2 d, 透析 10 d(透析袋分子量为 2 000, 溶剂为水和乙醇)后在 50 °C 温度下旋转蒸干, 产物为聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯。

1.3 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯的表征

使用美国 Nicolet Magna 公司 IR-550(II) 型傅里叶红外光谱仪表征其特征基团与化学结构; ¹H 核磁共振用德国 Bruker 公司 AV600/400 型核磁共振光谱仪测定; 用日本岛津 UV1800 型紫外可见分光光度计测试聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯水溶液的紫外吸收光谱; 用 Waters 公司 Waters 1525 型凝胶渗透色谱表征聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯分子量及其分布; 利用德国 NETZSCH 公司 STA449F3 Jupiter 热重分析仪对材料的热性能进行分析, 测试温度区间为 25~700 °C, 升温速率控制在 10 °C/min。

1.4 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯细胞毒性表征

1.4.1 细胞活性的测定

聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯的细胞毒性由 CCK8 实验表征。当培养瓶内 L929 密度为 100% 时, 消化并得到细胞悬液, 计数, 在 96 孔培养板内 (4×10^4 个细胞/孔) 连续培养 24 h (5% CO₂、温度为 37 °C)。分别加入浓度为 50, 300, 500 μmol/L 的聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯, 控制组加入灭菌水。继续培养 24 h 后加入 CCK8 (10 μL), 1 h 后室温下轻轻震荡 10 min, 然后以酶标仪 (PerkinElmer, EnSpire) 测定 OD450 值, 各个样品平行测定 5 次。

1.4.2 Live/Dead 细胞荧光染色实验

当培养瓶内 L929 相对密度为 100% 时, 消化并得到细胞悬液, 计数, 96 孔培养板内 (1.5×10^5 个细胞/孔) 培养 24 h (5% CO₂、温度为 37 °C)。加入浓度为 50, 300, 500 μmol/L 的聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯, 控制组加入灭菌水, 在 37 °C、5% CO₂ 条件下培养 24 h。以 1 500 r/min 的转速离心 5 min, 轻轻除掉上清, 冲洗后进行染色 (calcein AM 稀释浓度 1 000 倍, PI 染料稀释浓度 20 000 倍), 采用分开染色方案也即 calcein AM 染色 25 min, PI 染色 5 min。用荧光显微镜 (OLYMPUS, U-RFL-T) 得到活细胞与死细胞图像, 分别为黄绿色与红色。

1.5 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯温度响应性胶束形成及形态转变研究

利用 BZY-2 表面张力仪测定临界胶束浓度。弹性光散射光谱与强度是通过用美国 PE 公司 LS-55 型的荧光分光光度计来测定的。激发和发射狭缝均设置为 2.5 nm^[18]。可以进行升温与降温控制, 升温与降温速率是 1 °C/min, 每一温度测定 3 次。

2 结果与讨论

2.1 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯化学结构与分子

图 1 为聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯红外光谱, 亚甲基的伸缩振动位于 2 870 cm⁻¹ 处, 甲基亚甲基的弯曲振动位于 1 450 cm⁻¹, 1 349 cm⁻¹ 处^[19]; 酯基中 C=O 的伸缩振动位于 1 724 cm⁻¹ 处; 羧基和封端羟基的 O—H 伸缩振动位于 3 518 cm⁻¹ 宽峰处, 羧基中 O—H 的弯曲振动位于 949 cm⁻¹, C—O—C 的伸缩振动峰位于 1 103 cm⁻¹^[20], 且该峰较强, 因此认为成功得到了聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯。

图 2 为聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯的 ¹H 核磁共振图, 谱峰的归属信息见表 1。通过 ¹H 核磁共振图谱可知马来松香酸 C=C 上与甲氧基上 H 个数比 1:5, 也即 2 个聚乙二醇单甲醚通过酯化方法接到一个马来松香酸上。聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯结构如图 3 所示。

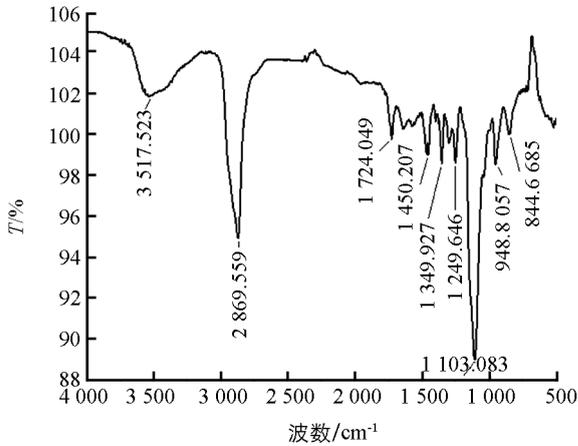


图 1 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯的红外光谱

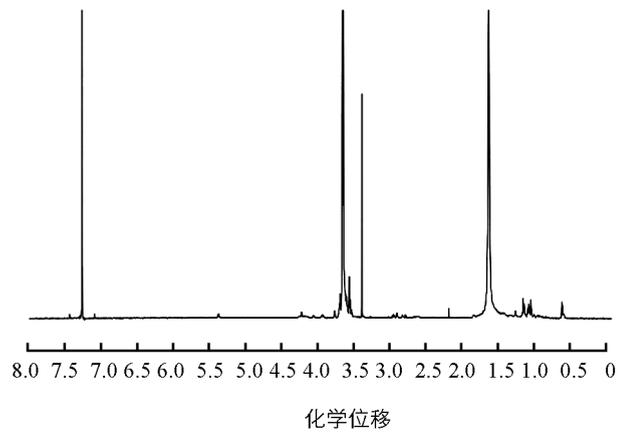


图 2 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯的¹H核磁共振谱图

表 1 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯¹H核磁共振谱数据

氢核类型	化学位移	分裂峰	峰值积分	耦合常数/(J · Hz ⁻¹)
C=CH	5.37	d	1H	7.4
COOCH ₂	4.21	d	4H	4.9
CH ₂ CH ₂ -O	4.07~3.44	m	143H	
CH ₃ -O	3.38	s	5H	
O=C-CH-CH-C=O	2.92	d	2H	30.1
C=C-CH	2.17	s	2H	
C=C-CH	2.00	dd	1H	14.5, 6.6
C=C-CH	1.80	d	1H	12.5
氢化菲中的氢	1.65~1.24	s	83H	

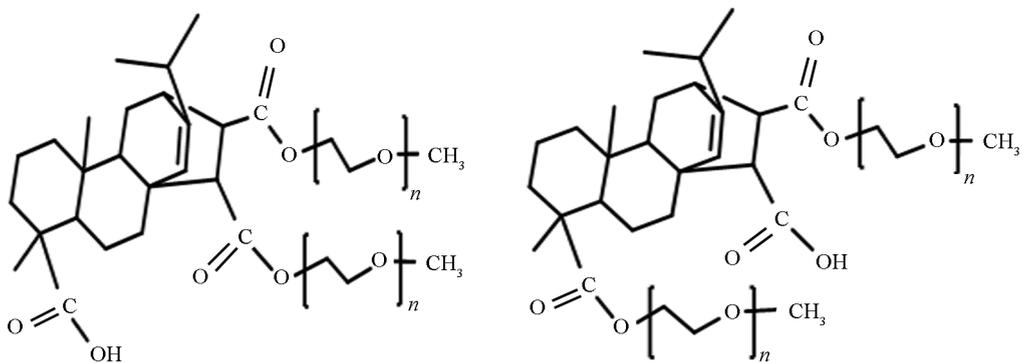


图 3 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯结构式

根据聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯凝胶渗透色谱图(图 4)可知, 馏分馏出时间为 30 min, 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯的数均分子量是 2 500, 多分散系数为 1.32.

2.2 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯的紫外-可见吸收光谱

如图 5 所示, 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯最大吸收峰位于 195 nm, 280 nm 左右有一个吸收峰, 而在更高波长处吸收值为 0.

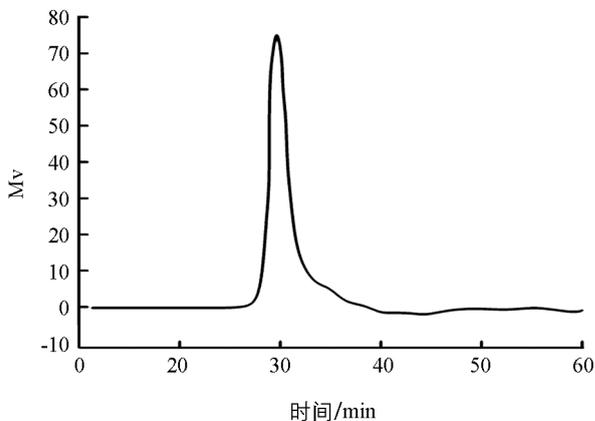


图 4 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸
聚酯的 GPC

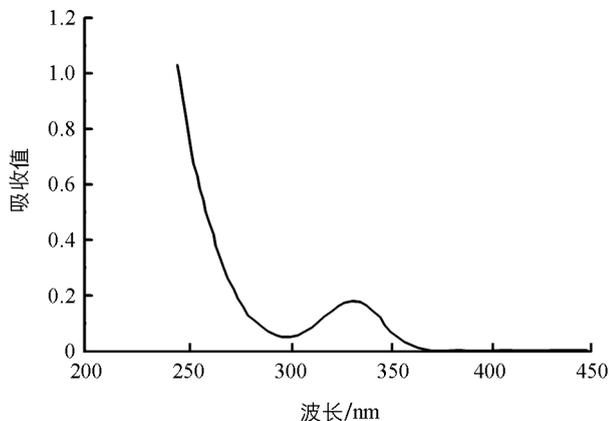


图 5 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸
聚酯的紫外可见吸收光谱

2.3 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯热分解温度

由 TG 和 DTG 曲线(图 6)可知,聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯在大概 380 °C 开始分解,400 °C 左右分解最为剧烈,420 °C 时完全分解.分解温度范围较窄,这一结果也表明聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯分子量分布较窄.

2.4 生物相容性

L929 细胞存活率见图 7.当聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 时, L929 细胞存活率为 102%;当浓度为 300 $\mu\text{mol/L}$ 时, L929 细胞存活率为 84%;而当浓度为 500 $\mu\text{mol/L}$ 时, L929 细胞存活率为 72%;显示聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯的低毒性.活/死细胞荧光显微镜观察(图 8)中不同浓度的聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯培养的活/死细胞染色多数为黄绿色荧光,少数为代表死细胞的红色荧光,表明聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯具有良好的生物相容性.

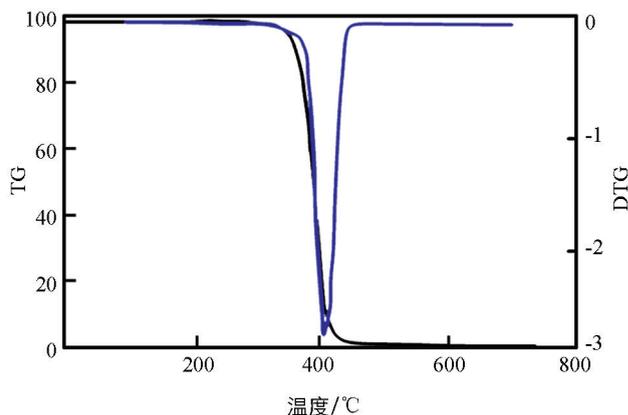


图 6 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸
聚酯的 TG 和 DTG 曲线

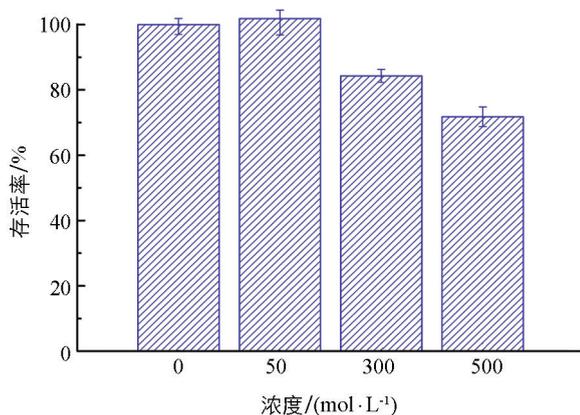


图 7 不同浓度聚乙二醇单甲醚-马来松香酸
聚酯下 L929 细胞 24 h 存活率

2.5 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯临界胶束质量浓度的测定

以聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯水溶液的弹性光散射强度对应质量浓度曲线可得到聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯临界胶束质量浓度.

由理论上可知,当散射峰出现在吸收强度减小的波长处时所得的散射光谱为弹性光散射^[21].由图 9 可知,聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯最大散射强度位于 390 至 410 nm 区间,而其紫外在低于 280 nm 时存在吸收,280 nm 处有 1 个小的吸收峰,由此可判断聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯属于弹性光散射.

聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯水溶液的弹性光散射强度与质量浓度大小有关,各质量浓度下的散射强度见图 10(溶液质量浓度为 2.5, 2.2, 1.8, 1.5, 1.0 和 0.50 g/L),当质量浓度较低时,散射强度几乎不变,散射强度在高于 1.5 g/L 时增大,此时分子链发生了聚集形成了胶束,因此 1.5 g/L 为聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯水溶液的临界胶束质量浓度^[22].

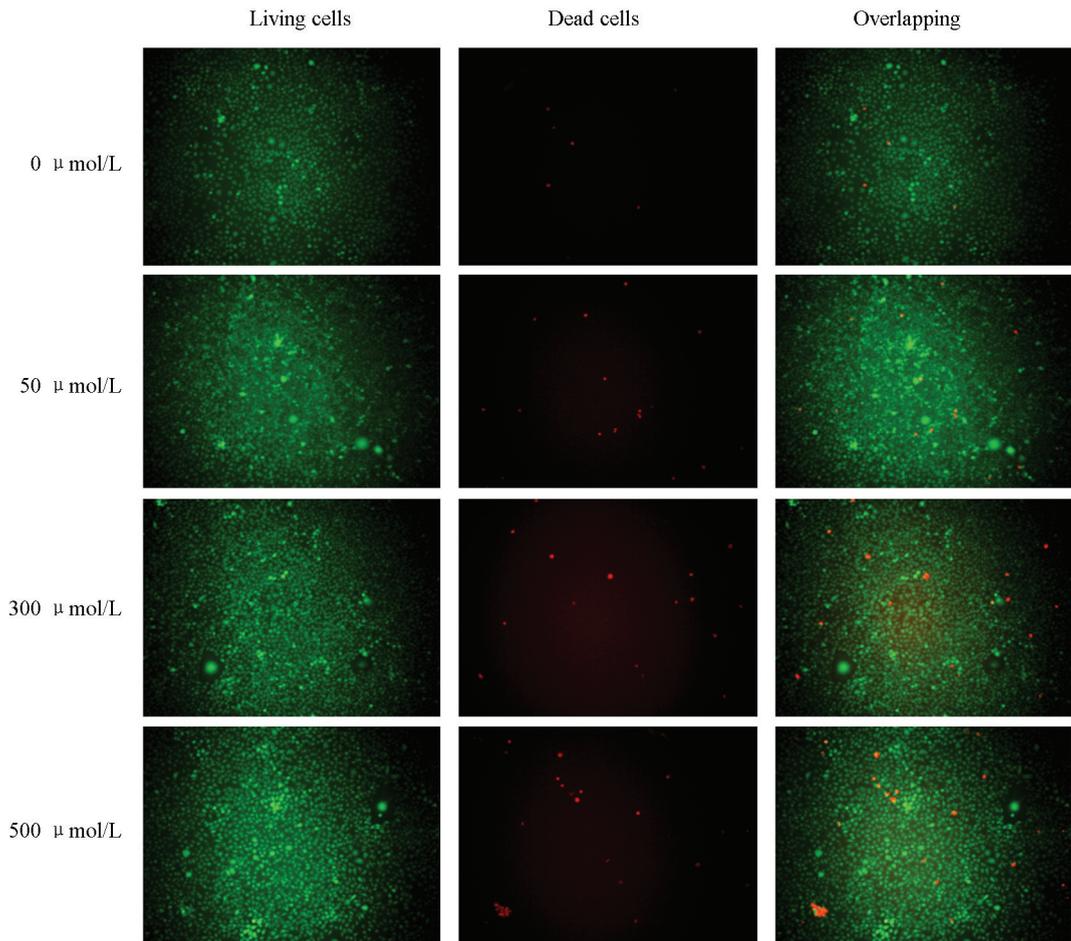


图 8 不同浓度聚乙二醇单甲醚-马来松香聚酯中 L929 细胞培养 24 h 后荧光染色

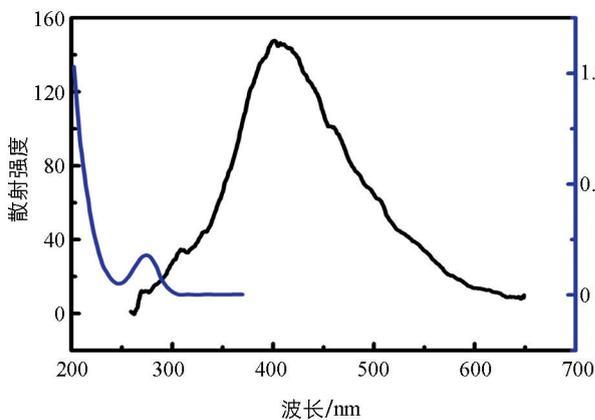


图 9 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯的紫外吸收和弹性光散射光谱

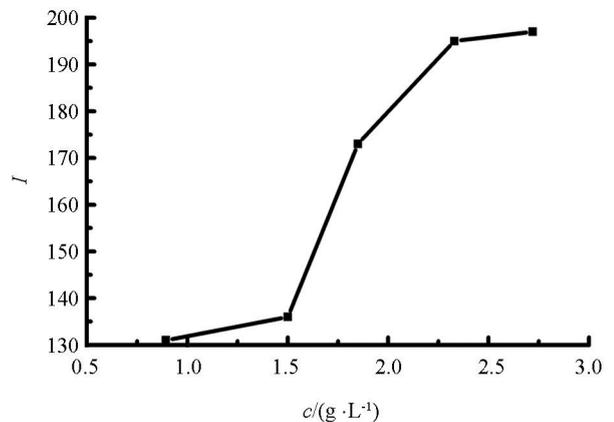


图 10 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯溶液的弹性光散射强度-质量浓度曲线

2.6 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯在变温条件下形态转变

研究了两种不同质量浓度($c=0.13\text{ g/L}, 1\text{ g/L}$)的聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯水溶液弹性光散射强度-温度曲线. 两种样品的散射强度变化趋势不尽相同^[23]. 散射强度-温度曲线能反映聚集体的尺寸及高分子链的形态转变. 而聚集体与高分子链的形态转变主要源于各种相互作用力的大小与变化, 如分子间的疏水作用力、各组分之间的范德华力以及氢键等使得聚合物在各个不同的温度呈现不同的形态与聚集态.

图 11 为聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯溶液变温过程中($c=0.13\text{ g/L}$)光散射强度变化情况. 由 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始升温, 在此过程中光散射强度增大, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值. 由于光散射强度表明了聚集体尺寸的大小, $25\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间分子链形态发生变化, 产生聚集体组成胶束. 马来松香的疏水段发生集聚, 亲水链段包裹在马来松香疏水段周围形成胶束. 高于 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 散射强度又开始下降, 到达 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 散射强度不再改变, 即 $45\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯聚集体分子链形态由较伸展变为紧缩, 主要是由于亲水链段与水之间的氢键被破坏, 亲水段的紧缩使胶束尺寸变小. 高于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时胶束的大小不变, 此时疏水作用、各式范德华力与氢键作用力达到平衡状态. 降温过程中聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯形态发生变化、胶束尺寸变化趋势与升温过程相反. 升温过程中的弹性散射强度较小, 可能是由于小部分升温过程中形成的聚集体胶束沉积在溶液底部, 难以再次发生形态与聚集胶束形态的转变导致的.

同时, 当质量浓度为 1 g/L 时也进行了相应的变温测试, 结果见图 12. 升温过程中分子链形态转变过程与质量浓度为 0.13 g/L 相似, 该浓度下的转折温度位移到 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 降温过程散射强度变化趋势与升温过程相似, 形态转变转折温度为 $63\text{ }^{\circ}\text{C}$. 表明聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯水溶液在变温条件下发生的分子链形态与胶束尺寸的转变过程是可逆的, 但存在一定的滞后. 这可能是由于在较高浓度时分子团聚后, 胶束间的互相作用力更强, 要打破这种平衡的团聚状态需要更大能量, 所以需要在更高温度才能进行分子链形态的转变及胶束的解离. 由此可知, 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯在各质量浓度下均表现出优良的温度响应性. 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯分子链形态与聚集体胶束转变见图 13.

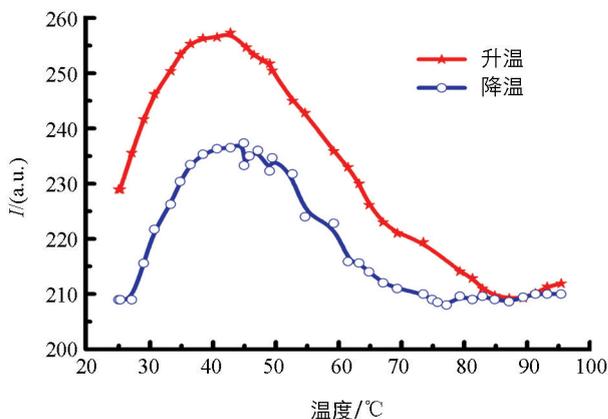


图 11 $c=0.13\text{ g/L}$ 时聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯在温度变化时的光散射强度-温度曲线

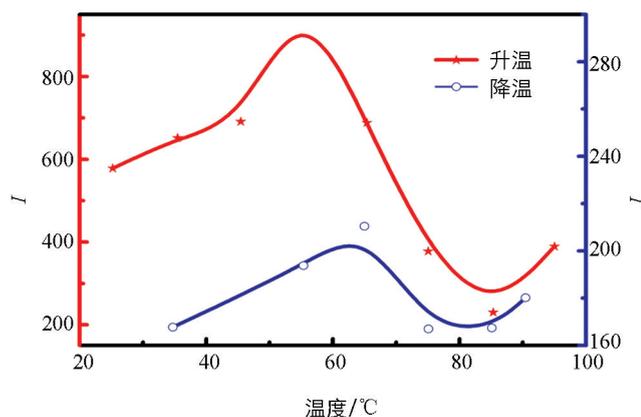


图 12 $c=1\text{ g/L}$ 时聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯在温度变化时的光散射强度-温度曲线

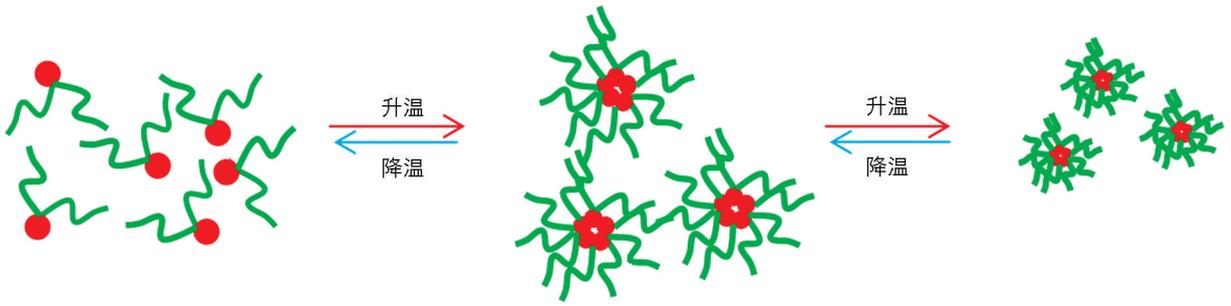


图 13 聚乙二醇单甲醚-马来酸聚酯在加热和冷却过程中的形态转变示意图

3 结 论

本研究通过酯化的方法制备了具有温度响应性的聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯, 对其进行了结构表征、热性能研究及细胞毒性研究. 考察了聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯各质量浓度溶液在变温条件下的高分子链及聚集胶束形态转变. 结果证明, 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯表现出温度响应性, 形态转变具有温度可逆性. 聚乙二醇单甲醚-马来松香酸聚酯制备简便, 具有良好的生物相容性与温度响应性, 可应用于绿色表面活性剂及温度响应性载体.

参考文献:

- [1] DODDS D R, GROSS R A. Chemistry. Chemicals from Biomass [J]. Science, 2007, 318(5854): 1250-1251.
- [2] CORMA A, IBORRA S, VELTY A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals [J]. Chem- Inform, 2007, 38(36): 2411-2502.
- [3] HUANG Q R, LI D X, KANG A J, et al. PEG as a Spacer Arm Markedly Increases the Immunogenicity of Meningococ- cal Group Y Polysaccharide Conjugate Vaccine [J]. Journal of Controlled Release, 2013, 172(1): 382-389.
- [4] LI L, KANTOR A, WARNE N. Application of a PEG Precipitation Method for Solubility Screening: a Tool for Develop- ing High Protein Concentration Formulations [J]. Protein Science, 2013, 22(8): 1118-1123.
- [5] ZHOU N, LIU C, LV S, et al. Degradation Prediction Model and Stem Cell Growth of Gelatin-PEG Composite Hydro- gel [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2016, 104(12): 3149-3156.
- [6] MANGOLD C, OBERMEIER B, WURM F, et al. From an Epoxide Monomer Toolkit to Functional PEG Copolymers with Adjustable LCST Behavior [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32(23): 1930-1934.
- [7] PARKI H, SOHN J H, KIM S B, et al. An Open-Label, Randomized, Parallel, Phase III Trial Evaluating the Efficacy and Safety of Polymeric Micelle-Formulated Paclitaxel Compared to Conventional Cremophor EL-Based Paclitaxel for Re- current or Metastatic HER2-Negative Breast Cancer [J]. Cancer Research and Treatment, 2017, 49(3): 569-577.
- [8] QUADER S, CABRAL H, MOCHIDA Y, et al. Selective Intracellular Delivery of Proteasome Inhibitors through PH- Sensitive Polymeric Micelles Directed to Efficient Antitumor Therapy [J]. Journal of Controlled Release, 2014, 188: 67-77.
- [9] LIN D S, HUANG Y, JIANG Q, et al. Structural Contributions of Blocked or Grafted Poly(2-dimethylaminoethyl meth- acrylate) on PEGylated Polycaprolactone Nanoparticles in siRNA Delivery [J]. Biomaterials, 2011, 32(33): 8730-8742.
- [10] ZHAO S, LEE J, XU W. Supramolecular Hydrogels Formed from Biodegradable Ternary COS-g-PCL-b-MPEG Copoly- mer with Alpha-Cyclodextrin and Their Drug Release [J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(16): 2201-2208.
- [11] WANG Y Y, LIU P F, DU J, et al. Targeted siRNA Delivery by Anti-HER2 Antibody-Modified Nanoparticles of MPEG-Chitosan Diblock Copolymer [J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2013, 24(10): 1219-1232.

- [12] MITANI K, FUJIOKA M, UCHIDA A, et al. Analysis of Abietic Acid and Dehydroabietic Acid in Food Samples by In-Tube Solid-Phase Microextraction Coupled with Liquid Chromatography-Mass Spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1146(1): 61-66.
- [13] ATTA A M, ELSAEED A M. Use of Rosin-Based Nonionic Surfactants as Petroleum Crude Oil Sludge Dispersants [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(1): 183-192.
- [14] WANG J, YAO K J, WANG C Z, et al. Synthesis and Drug Delivery of Novel Amphiphilic Block Copolymers Containing Hydrophobic Dehydroabietic Moiety [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(17): 2324-2332.
- [15] JIN J F, CHEN Y L, WANG D N, et al. Structures and Physical Properties of Rigid Polyurethane Foam Prepared with Rosin-Based Polyol [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(3): 598-604.
- [16] SINHA ROY S, KUNDU A K, MAITI S. Polymers from Renewable Resources—13. Polymers from Rosin Acrylic Acid Adduct [J]. *European Polymer Journal*, 1990, 26(4): 471-474.
- [17] ZHOU J Y, LAN Y J, LEI F H, et al. Synthesis, Surface Properties and Temperature Dependence of Phase Separation of DSPE Chains in Ethanol Solutions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(13): 11192-11201.
- [18] 徐志超. 新型苄基共轭聚合物的合成及其金属离子识别性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- [19] 樊淑丽. 改性阳离子丙烯酸酯共聚物乳液的合成研究 [D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2012.
- [20] 韩 富, 陈艳红, 周雅文, 等. 烯丙基醚葡萄糖苷的制备和表征 [J]. *化学世界*, 2013, 54(3): 175-177, 192.
- [21] MAEDA Y, YAMAMOTO H, IKEDA I. Micro-Raman Spectroscopic Investigation on the Phase Separation of Poly(vinyl methyl ether)/Alcohol/Water Ternary Mixtures [J]. *Langmuir*, 2004, 20(17): 7339-7341.
- [22] LI N B, LIU S P, LUO H Q. A New Method for the Determination of the First and Second Cmc in Ctab Solution by Resonance Rayleigh Scattering Technology [J]. *Analytical Letters*, 2002, 35(7): 1229-1238.
- [23] 梁宇雁. 三种可缩聚松香单体的合成及其聚合物的相转变研究 [D]. 南宁: 广西民族大学, 2015.

责任编辑 潘春燕