

# 基于 $\alpha$ -CD 自组装的多聚准轮烷与明胶交联共聚物的 制备与表征

侯丹丹, 于怀清, 魏宏亮, 张爱英, 冯增国\*

北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081

E-mail: sainfeng@bit.edu.cn

**关键词:** 环糊精 明胶 共聚 新型水凝胶

近年来,借助光引发聚合的可注射水凝胶的研究已引起人们的广泛关注。由于可注射水凝胶能在体内原位形成这一独特的优点,使其在再生医学领域具有广泛的用途,可以说可注射水凝胶代表了未来生物医用材料发展的方向。

本研究首先通过明胶和甲基丙烯酸酐反应,成功地将双键引入明胶骨架。然后将以 PLA-PEG-PLA 为客体分子的  $\alpha$ -CD 超分子自组装形成的物理凝胶强烈搅拌变稀后加入甲基丙烯酰化的明胶水溶液,在光引发剂存在的条件下紫外光照射交联,成功地制备出一种新型的水凝胶,其强度较之前的多聚准轮烷及明胶凝胶大大提高。通过 FTIR、XRD、TG 及溶胀等一系列测试可知,确实形成了多聚准轮烷与明胶的交联共聚(混)物,其中的多聚准轮烷仍然保持其超分子结构。下一步我们将进行细胞毒性和生物相容性等的测试,相信引入天然大分子明胶后,将会大大提高水凝胶的生物相容性,使其能够应用于生物医用材料领域。

## Preparation and Characterization of Copolymer Made from Gelatin and Polypseudorotaxanes Based on $\alpha$ -CDs

Hou Dandan, Yu Huaiqing, Wei Hongliang, Zhang Ai-ying, Feng Zeng-guo\*

School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology

Beijing 100081, China

E-mail: sainfeng@bit.edu.cn

**Abstract** A novel kind of supramolecular structured hydrogels is synthesized via copolymerization of methacryloyl substituted gelatin with polypseudorotaxanes formed from  $\alpha$ -CDs self-assemblies with photocurable macromer PLA-PEG-PLA in the presence of a photoinitiator under UV light. These hydrogels are characterized using FTIR, XRD and TGA techniques. The swelling ratio is also investigated. It appears that the hydrogels have the potential to be used in the biomaterial field.

**Keywords:**  $\alpha$ -CD, Gelatin, Copolymerize, New type hydrogel

# 基于 $\beta$ -CD 自组装的多聚准轮烷与明胶交联共聚物的 制备与表征

侯丹丹, 于怀清, 魏宏亮, 张爱英, 冯增国\*

北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081

E-mail: sainfeng@bit.edu.cn

**关键词:** 环糊精 明胶 共聚 新型水凝胶

近年来,借助光引发聚合的可注射水凝胶的研究已引起人们的广泛关注。如在再生医学领域,可注射水凝胶可用于药物、生物活性分子控释、细胞的包埋以及用做组织工程支架材料等。水凝胶在体内原位形成,这样就可避免外科手术过程中的高度创伤性,能加速愈合,减少病人的痛苦,降低医疗费用。特别当用于修复复杂形状的组织时,可注射水凝胶具有自适应性,这是一般生物材料所不可比拟的。可以说,可注射水凝胶代表了未来生物医用材料发展的方向。<sup>[1]</sup>

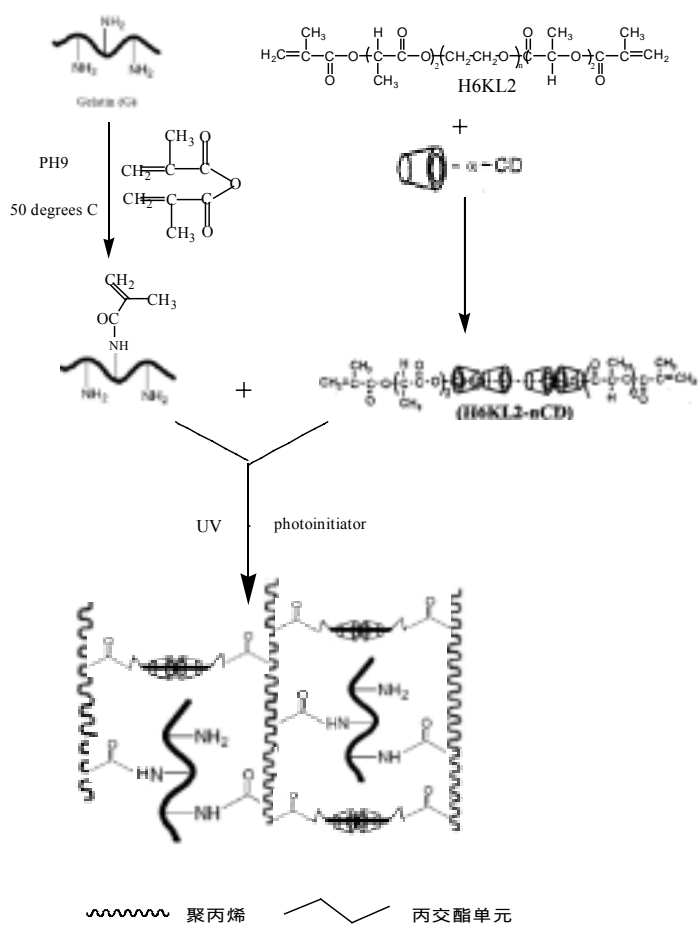
我们曾合成出以甲基丙烯酸酯封端的聚丙交酯-聚乙二醇-聚丙交酯三嵌段共聚物(PLA-PEG-PLA),并以这种大分子单体为客体分子制备了基于  $\beta$ -CD 超分子自组装的物理凝胶。这种凝胶是触变的,搅拌后成为溶胶,静置又可变为凝胶,因而具有可注射性。通过加入光引发剂紫外光照射又可原位交联。<sup>[2]</sup>

明胶是胶原的酸解或碱解产物,溶于热水并能形成可逆的物理凝胶。明胶具有良好的生物相容性和可生物降解性。<sup>[4]</sup> 本研究试图在上述可原位交联超分子结构水凝胶的基础上,引入明胶组分,进一步改善其生物相容性,得到一种结构新颖的仿生细胞外基质材料。

多聚准轮烷与明胶交联共聚物的制备如 Scheme 1 所示。首先通过明胶和甲基丙烯酸酐反应,成功地将双键引入到明胶骨架上,实验发现明胶取代度一般为 5%-15%。<sup>[3]</sup> 然后将以 PLA-PEG-PLA 为客体分子的  $\beta$ -CD 超分子自组装形成的物理凝胶强烈搅拌变稀后加入甲基丙烯酰化的明胶水溶液中,在光引发剂存在的条件下紫外光照射交联,即可得到一种新型的超分子结构水凝胶,强度较之前的多聚准轮烷及明胶凝胶大大提高。通过 FTIR、XRD、TG 及溶胀等一系列测试可知,确实形成了多聚准轮烷与明胶的交联共聚(混)物,其中的多聚准轮烷仍然保持其超分子结构。下一步我们将进行细胞毒性和生物相容性等的测试,相信引入天然大分子明胶会,将会大大提高水凝胶的生物相容性,使其能够应用于生物医用材料领域。

在 Fig. 2 和 Fig. 3 中,H6KL2 表示大分子单体 PLA-PEG-PLA,G-ma 表示甲基丙烯酰化的明胶,XH6KL2-30CD-G-ma(n/10%)表示多聚准轮烷与甲基丙烯酰化明胶的交联共聚物,30 表示多聚准轮烷中大分子单体与  $\beta$ -CD 的投料摩尔

比为 1 : 30 , n 表示多聚准轮烷溶液与甲基丙烯酸酐化明胶溶液的体积比分别为 3 : 1 , 2 : 1 , 1 : 1。



Scheme 1 Preparation of hydrogel made from polypseudorotaxane and gelatin

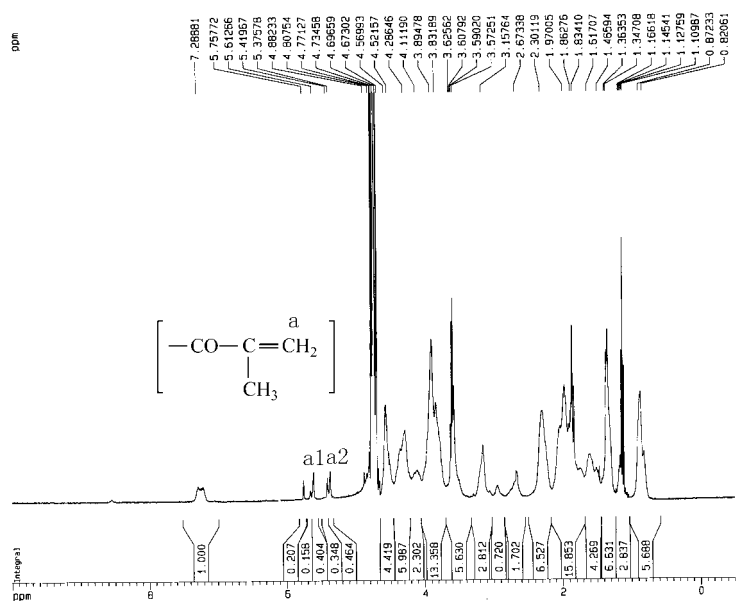
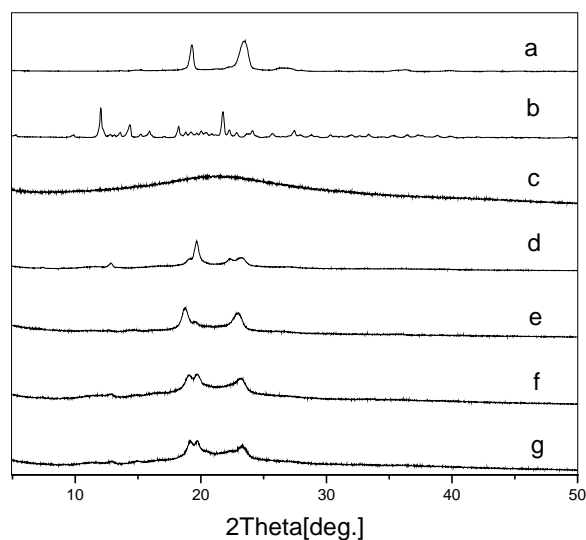
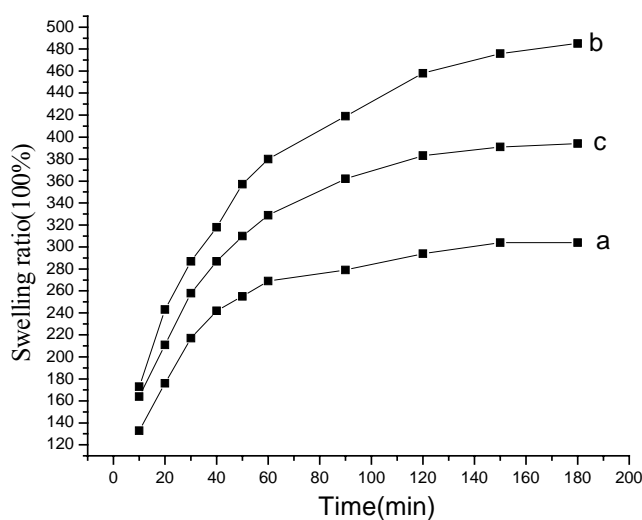


Fig. 1  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the methacryloyl substituted gelatin



**Fig. 1 X-Ray diffraction results of H6KL2 (a),  $\beta$ -CD (b), G-ma (c), H6KL2-30CD (d), and their copolymers XH6KL2-30CD -G-ma (3/10%) (e), XH6KL2-30CD -G-ma (2/10%) (f), XH6KL2-30CD -G-ma (1/10%) (g)**



**Fig. 2 The swelling ratio of XH6KL2-30CD -G-ma (1/10%) (a), XH6KL2-30CD -G-ma (2/10%) (b), XH6KL2-30CD -G-ma (3/10%) (c)**

由上述谱图可见，确实形成了多聚准轮烷和甲基丙烯酰化明胶的交联共聚物，并且其中的多聚准轮烷仍然保持其超分子结构，由 XRD 谱图可以清楚地看到共聚物仍然具有  $\beta$ -CD 所形成的管状结晶，溶胀率也与多聚轮烷和明胶凝胶不同。由此可见，我们合成了一种新型的超分子结构水凝胶，其中各组分均具有良好的生物相容性，生物可降解并且无毒，使其能够应用与生物医用材料领域。

### 参考文献

- [1] 魏洪亮, 王连才, 张爱英, 朱凯强, 冯增国, 可注射水凝胶的制备与应用, 化学进展, 2004, 16: 1008-1016
- [2] Wei Hongliang, He Iiyu, Sun Ling-gang, Zhu Kaiqiang, Feng Zeng-guo. Gel formation and photopolymerization during supramolecular self-assemblies of -CDs with LA-PEG-LA copolymer end-capped with methacryloyl groups, European Polymer J. 2005, 41: 948-957
- [3] Andrea Barbetta, Mariella Dentini et al. Scaffolds Based on Biopolymeric Foams. Adv. Functional Materials. 2005, 15: 118-124
- [4] Nicole JE, Kelly RS, Weiyuan JK. Synthesis and physicochemical analysis of gelatin-based hydrogels for drug carrier matrices. 2002, 24: 509-523