

# 温敏性聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯的制备及其结构与聚集形态转变研究

朱伯明<sup>1</sup>, 亓坤<sup>1</sup>, 李媚<sup>1</sup>, 赵彦芝<sup>1,2,3</sup>, 许海棠<sup>1,2,3</sup>, 雷福厚<sup>1,2,3</sup>, 周菊英<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 广西民族大学化学化工学院, 广西南宁 530006;  
2. 广西林产化学与工程重点实验室, 广西南宁 530006;  
3. 广西林产化学与工程协同创新中心, 广西南宁 530006)

**摘要:**合成了具有生物相容性的马来酸酐松香单乙酯和聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯,并利用红外、核磁等方法对产物进行表征。采用弹性光散射探讨了聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯在不同温度下的结构转变行为及生物相容性。当聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯为临界胶束浓度时,升温过程中胶束发生再次聚集;而当质量浓度小于临界胶束浓度时,单根分子链在升温过程中发生聚集和紧缩。分子链的结构转变与聚集皆为温度可逆过程。因此,在分子水平上探讨了分子链的聚集行为与结构转变,为温敏性聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯在表面活性与载药领域的应用提供理论基础。

**关键词:**聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯;生物相容性;结构转变;温敏性

中图分类号:O636.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)10-0107-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.022

## Preparation of thermosensitive polyethylene glycol-maleic anhydride rosin polyester and study on transformation of its structure and aggregation form

ZHU Bo-ming<sup>1</sup>, QI Kun<sup>1</sup>, LI Mei<sup>1</sup>, ZHAO Yan-zhi<sup>1,2,3</sup>, XU Hai-tang<sup>1,2,3</sup>,  
LEI Fu-hou<sup>1,2,3</sup>, ZHOU Ju-ying<sup>1,2,3\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;  
2. Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Nanning 530006, China;  
3. Guangxi Collaborative Innovation Center of Chemistry and Engineering of Forest Products, Nanning 530006, China)

**Abstract:** Both maleic anhydride rosin monoethyl ester and polyethylene glycol-maleic anhydride rosin polyester are synthesized, and characterized by infrared, nuclear magnetic and other methods. The structure transition behavior and biocompatibility of polyethylene glycol-maleic anhydride rosin polyester at different temperatures are investigated by means of elastic light scattering. The micelles will re-aggregate during the heating process when the concentration of polyethylene glycol-maleic anhydride rosin polyester locates at the critical micelle concentration. Single molecular chains will aggregate and shrink during the heating process when the concentration of polyethylene glycol-maleic anhydride rosin polyester is below the critical micelle concentration. The structural transformation and aggregation of molecular chains are both temperature-reversible processes. Therefore, the aggregation behavior and structural transformation of molecular chains are discussed at molecular level, which provides a solid theoretical foundation for the application of temperature-sensitive polyethylene glycol-maleic anhydride rosin polyester in the field of surface activity and drug loading.

**Key words:** polyethylene glycol-maleic anhydride rosin polyester; biocompatibility; structural transformation; temperature-sensitivity

两亲性聚合物在水溶液中具有丰富的结构变化,其结构转变行为使其广泛应用于药物传递<sup>[1-4]</sup>、成像<sup>[5-6]</sup>、催化<sup>[7-10]</sup>和传感器设计<sup>[11-12]</sup>等领域。在典型的两亲性聚合物中,环氧乙烷(PEO)因为其生物相容性和对蛋白质的抵抗吸收使其可作为两亲性聚合物的亲水性链段<sup>[13-15]</sup>。如 Ma 等<sup>[16]</sup>合成了一个新的多响应性聚合物(agPEAs),其由亲水的 PEO

和疏水十八烷基链组成,研究了温度、pH 和离子强度等对分子链的结构转变的影响。JIN 等<sup>[17]</sup>对含短 PEO 链和香豆素单元(PEAC)共聚物(醚胺)分子链的结构转变进行了研究,结果表明聚合物对温度和光具有响应性,其可与纳米颗粒形成复杂的微胶束。ROY 等<sup>[18]</sup>研究了聚(乙烯-alt-丙烯)-b-聚(环氧乙烷)-b-聚(异丙基丙烯酰胺)(PEP-PEO-

收稿日期:2020-11-10;修回日期:2021-08-10

基金项目:国家自然科学基金(52063004);广西自然科学基金(2019GXNSFBA185034);广西民族大学实验技术创新与实验室管理研究项目(2019MDSY018);广西重点研发计划项目(桂科 AB1850036)

作者简介:朱伯明(1996-),男,硕士研究生,研究方向为松香基高分子的制备与自组装,592429349@qq.com;周菊英(1979-),女,博士,教授,研究方向为松香基高分子的制备与自组装,通讯联系人,zhoujuying@126.com。

PNIPAm)三嵌段聚合物的胶束化聚集,结果表明,在线性 ABC 三嵌段共聚物中包含的 PEO 温敏链段可形成可逆胶束。

很多天然产物如纤维素、淀粉、乳酸和植物油等被转变为有用的材料或复合材料<sup>[19-23]</sup>。松香是一种从松树和针叶树分泌物中分离出来或制浆过程中的热塑性酸性产物<sup>[24]</sup>。近年来,松香及其衍生物作为“绿色”材料受到越来越多的关注。然而,目前研究两亲性松香聚合物结构的转变很少。

研究聚合物结构转变的技术包括红外光谱、小广角 X 射线散射、差示扫描量热法、拉曼光谱法以及小角中子散射等方法<sup>[25-27]</sup>。弹性光散射可用于测定生物大分子、纳米粒子、低聚核苷酸以及微量离子等<sup>[28]</sup>。如可用于研究描述树枝状聚乙烯和聚(乙烯基甲基醚)的分子聚集和两相分离,并被证明是研究结构转变的强大而有效的工具<sup>[29-30]</sup>。

笔者合成了马来酸酐松香单乙酯与聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯。利用弹性光散射研究了聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯在不同温度下的结构与聚集态转变,从分子水平上探讨了分子链的聚集行为与结构转变。同时研究了聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯的生物相容性及其在载药等领域的应用。

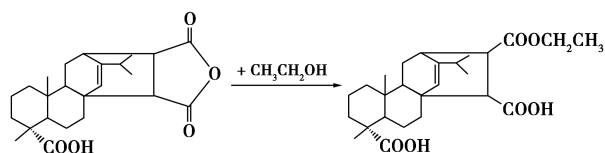
## 1 材料与方法

### 1.1 主要原料

马来酸酐松香(纯度为 99%),实验室自制;聚乙二醇(分子质量  $M_n$  为 2 000),南通展亿化工有限公司生产;对甲苯磺酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;Cell Counting Kit-8 (CCK-8),碧云天生产;MEM 培养基来源于 HYCLONE。T25 培养瓶、96 孔及 24 孔培养板均来源于 CORNING;FBS 来源于 GIBCO;胰酶购于生工生物;活细胞/死细胞染色试剂盒, BB-4126 型,贝博生产;其他溶剂皆为分析纯。

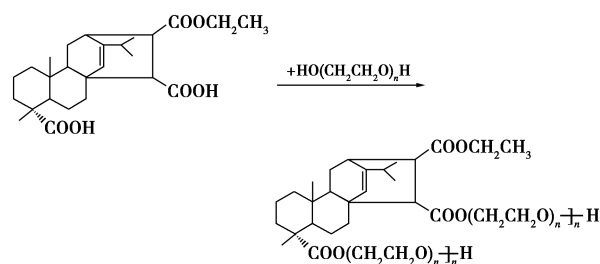
### 1.2 马来酸酐松香单乙酯的合成

将马来酸酐松香以及一定量乙醇加于烧瓶(其中马来酸酐松香与乙醇摩尔比为 1:30)中,80℃ 条件下持续反应 7 h,旋转蒸发除掉多余乙醇,制得马来酸酐松香单乙酯。粗产物重结晶 3 次并干燥得到纯度为 98%的产物<sup>[31]</sup>。其合成过程为:



### 1.3 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯的制备

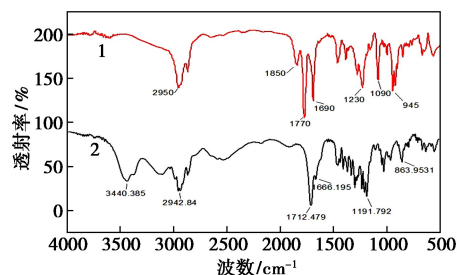
将聚乙二醇与马来酸酐松香单乙酯按摩尔比 1:1 加入反应容器,再加入 5% 对甲苯磺酸,通氮气并开始加热,在 140℃ 条件下反应 7 h 得到产物。粗产物分别用二甲基亚砷与蒸馏水透析 14 d 后旋转干燥得到聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯。聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯的制备过为:



## 2 结果与分析

### 2.1 马来酸酐松香单乙酯的结构与性能表征

马来酸酐松香和马来酸酐松香单乙酯的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,马来酸酐松香单乙酯红外光谱图中,1 712  $\text{cm}^{-1}$  为羧基中 C=O 的伸缩振动吸收峰,位于 1 850、1 090  $\text{cm}^{-1}$  等处的酸酐的特征吸收峰消失,2 500~3 200  $\text{cm}^{-1}$  为缔合的羧基吸收峰<sup>[32]</sup>,3 440  $\text{cm}^{-1}$  是羧基中—OH 的伸缩振动吸收峰,1 191  $\text{cm}^{-1}$  为酯键 C—O—C 的伸缩振动峰<sup>[33]</sup>,2 957、2 942  $\text{cm}^{-1}$  和 2 870  $\text{cm}^{-1}$  为甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰<sup>[34]</sup>。由马来酸酐松香和马来酸酐松香单乙酯的红外光谱图可知,马来酸酐松香中酸酐被醇解<sup>[35]</sup>。



1—马来酸酐松香;2—马来酸酐松香单乙酯

图 1 马来酸酐松香和马来酸酐松香单乙酯的红外光谱

马来酸酐松香单乙酯与马来酸酐松香核磁氢谱如图 2 所示。

由图 2 可知,马来酸酐松香单乙酯结构与反应式相一致。

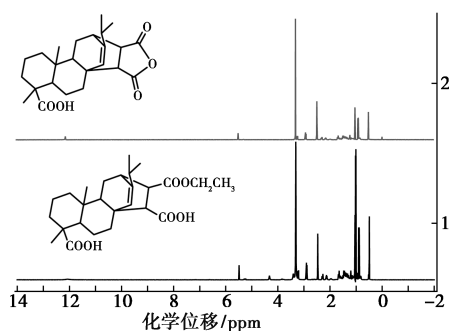


图2 马来酸酐松香与马来酸酐松香单乙酯<sup>1</sup>H NMR图

马来酸酐松香单乙酯呈白色针状结晶,由单晶数据可知其分子式为 $C_{26}H_{40}O_7$ ,分子质量达464.58。

## 2.2 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯的结构与性能表征

聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯红外光谱图如图3所示。

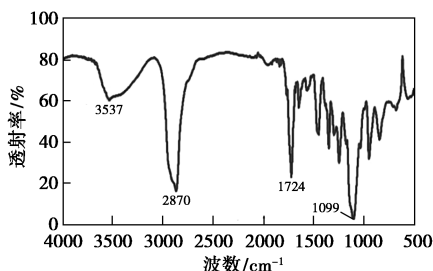


图3 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯红外光谱图

由图3中可以看出,1700 $cm^{-1}$ 左右为酯基中C=O的伸缩振动吸收峰,3440 $cm^{-1}$ 为封端羟基的伸缩振动吸收峰<sup>[36]</sup>,3200~2500 $cm^{-1}$ 为缔合的宽而散的羧基特征吸收峰<sup>[37]</sup>,2900 $cm^{-1}$ 左右为甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰<sup>[38]</sup>。

聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯核磁氢谱图如图4所示。

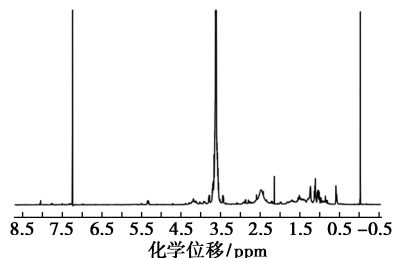


图4 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯<sup>1</sup>H NMR谱图

由图4可知,聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯结构与反应式相一致。

聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯的凝胶渗透色谱如图5所示。

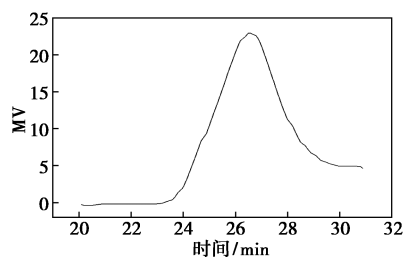


图5 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯凝胶渗透色谱

由图5可知,聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯的 $M_n=8115$ , $M_w=10965$ , $M_w/M_n$ 为1.27。

聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯的热性能分析结果如图6所示。

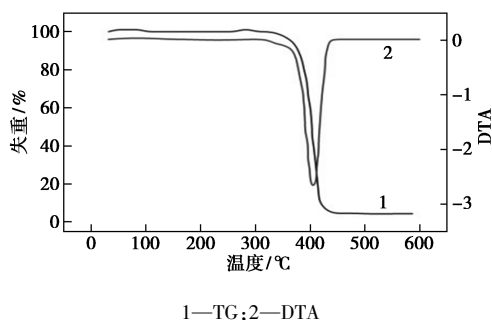


图6 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯热重分析图

由图6中可以看出,320 $^{\circ}C$ 开始分解,430 $^{\circ}C$ 时热分解最快,当温为480 $^{\circ}C$ 时分解完全。

小鼠成纤维细胞在不同聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯浓度下培养24h的成活率如表1所示。由表1中可以看出,聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯浓度为50 $\mu mol/L$ 时,小鼠成纤维细胞存活率为102%;当浓度为100 $\mu mol/L$ 时,小鼠成纤维细胞存活率为84%;而当浓度为200 $\mu mol/L$ 时,小鼠成纤维细胞存活率仍然为72%;显示聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯的低毒性。小鼠成纤维细胞在不同聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯浓度下培养24h活/死细胞荧光显微镜图如图7所示。由图7中可以看出,聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯具有良好的生物相容性。

表1 小鼠成纤维细胞在各聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯浓度下培养24h成活率

浓度/( $\mu mol \cdot L^{-1}$ )	0	50	100	200
存活率/%	100	102	84	72

## 2.3 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯在水溶液中的结构与聚集态转变

聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯水溶液紫外光谱

和弹性光散射谱如图 8 所示。

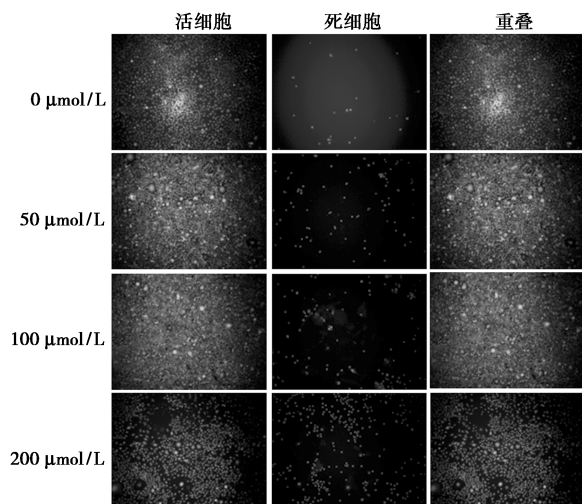
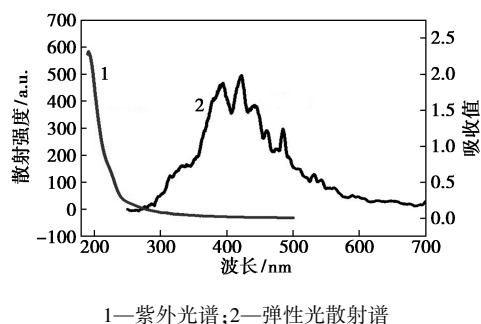


图 7 小鼠成纤维细胞的活/死细胞荧光显微镜图



1—紫外光谱;2—弹性光散射谱

图 8 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯水溶液紫外光谱和弹性光散射谱

由图 8 中可以看出,聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯最大散射峰位于 410 nm,在吸收峰的长波处,因此属于弹性光散射<sup>[39]</sup>。

聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯水溶液的弹性光散射强度随质量浓度的变化情况如图 9 所示。

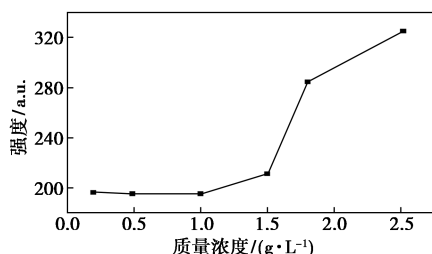
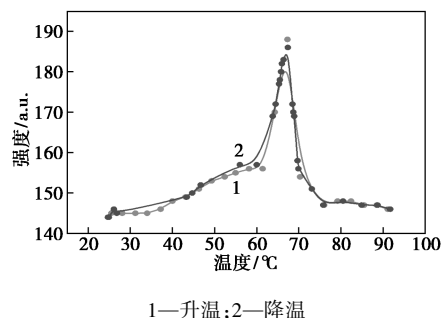


图 9 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯弹性光散射强度-质量浓度曲线

由图 9 中可以看出,随着质量浓度的增大  $I_{410}$  变化不大,质量浓度大于 1.5 g/L 时  $I_{410}$  迅速增大。聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯临界胶束质量浓度为 1.5 g/L<sup>[40]</sup>。

聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯水溶液 ( $C = 0.02$  g/L)  $I_{410}$ -温度变化情况如图 10 所示。

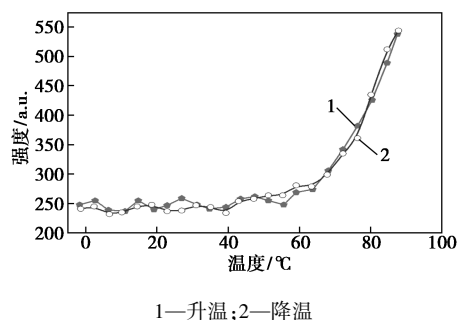


1—升温;2—降温

图 10 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯水溶液  $I_{410}$ -温度变化曲线 ( $C = 0.02$  g/L)

从图 10 中可以看出,温度由 25°C 开始升温  $I_{410}$  逐渐增大,65°C 左右时  $I_{410}$  达最大。强度增强源于聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯分子链的聚集,温度上升,马来酸酐松香链段间疏水作用力增大并产生聚集,而聚乙二醇亲水段包疏水段四周。温度高于 65°C 时  $I_{410}$  下降,也即从 65~70°C 时聚集尺寸变小。这是由于高温时聚乙二醇亲水链段与水之间的氢键的破坏,聚乙二醇亲水链段从伸展结构状态转变为紧缩结构状态。高于 70°C 时  $I_{410}$  达到一个恒定值,在这一温度区间,疏水作用力和氢键作用力相平衡,聚集体尺寸恒定不变。从图 10 中还可以看出,相同温度区间内降温过程中的  $I_{410}$  先增大后减小,变化过程与升温过程几乎完全可逆。

聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯 CMC 值为 1.5 g/L 时,对应浓度的分子链的结构转变与低浓度的有所不同, $I_{410}$ -温度变化情况如图 11 所示。



1—升温;2—降温

图 11 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯水溶液  $I_{410}$ -温度变化曲线 ( $C = 1.5$  g/L)

由图 11 中可以看出,低于 60°C 时  $I_{410}$  波动较小;高于 60°C 时  $I_{410}$  快速增大。室温条件下 1.5 g/L 聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯在水溶液中已为胶束状,低于 60°C 溶液中的各种相互作用力依旧保持平

衡,维持胶束形态, $I_{410}$ 不变;高于 $60^{\circ}\text{C}$ 时,马来酸酐松香疏水链段间疏水作用力增大和聚乙二醇与溶剂间的氢键作用力减小,原有各种相互作用力平衡遭到破坏,胶束再次聚集成更大的聚集体, $I_{410}$ 增大。除此之外,相同温度区间内降温过程中的 $I_{410}$ 变化过程与升温过程几乎完全可逆。聚集过程如图12所示。

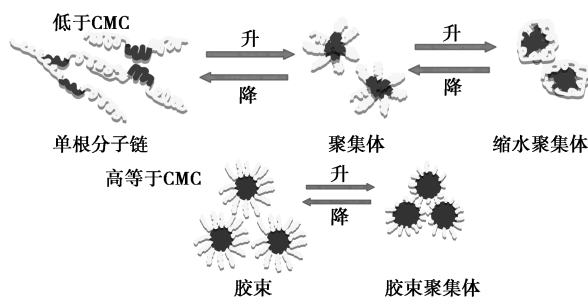


图12 升降温过程中聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯分子链的结构转变与聚集过程

### 3 结论

成功合成了马来酸酐松香单乙酯及相应的聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯,并对产物结构与性能进行了分析。考察了聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯的生物相容性。利用弹性光散射得到了聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯在不同温度下的分子链结构与聚集态的转变行为。当聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯质量浓度为临界胶束浓度时,升温过程中胶束发生再次聚集。而当质量浓度远小于临界胶束浓度时,单根聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯分子链在升温过程中发生聚集形成胶束,随后聚集体发生紧缩。分子链的结构与聚集形态转变皆为温度可逆过程。实验结果为温敏性聚乙二醇-马来酸酐松香聚酯在绿色表面活性与载药领域的应用奠定坚实的基础。

### 参考文献

- [1] Dodds D R, Groos R A. Chemicals from biomass [J]. *Science*, 2007, 318(5854): 1250-1251.
- [2] Corma A, Iborras S, Vely A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2411-2502.
- [3] Guner F S, Yagci Y A, Tuncer E. Polymers from triglyceride oils [J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31: 633-670.
- [4] Gandini A. Polymers from renewable resources: A challenge for the future of macromolecular materials [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 9491-9504.
- [5] Meier M A R, Metzger J O, Schubert U S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science [J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(11): 1788-1802.
- [6] Atta A M, Elsaheed 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.
- [7] Poh B T, Chew C E. Effect of kaolin on adhesion property of epoxidized natural rubber-based pressure-sensitive adhesive using gum rosin as the tackifier [J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2009, 41(5): 447-456.
- [8] Do H S, Park J H, Kim H J. Synthesis and characteristics of photoactive-hydrogenated rosin epoxy methacrylate for pressure sensitive adhesives [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(3): 1172-1176.
- [9] Ma Q, Liu X, Zhang R, et al. Synthesis and properties of full bio-based thermosetting resins from rosin acid and soybean oil: The role of rosin acid derivatives [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(5): 1300-1310.
- [10] Axelsson S, Eriksson K, Nilsson U. Determination of resin acids during production of wood pellets—A comparison of HPLC/ESI-MS with the GC/FID MDHS 83/2 method [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(10): 2940-2945.
- [11] Rao X P. Synthesis and application of rosin-based surfactants [J]. *Rosin-based Chemicals and Polymers*, 2012, 250: 129-172.
- [12] Janocha S, Bernhardt R. Design and characterization of an efficient CYP105A1-based whole-cell biocatalyst for the conversion of resin acid diterpenoids in permeabilized *Escherichia coli* [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(17): 7639-7649.
- [13] Cui Y J, Rao X P, Shang S B, et al. Synthesis and antibacterial activity of oxime ester derivatives from dehydroabiatic acid [J]. *Letters in Drug Design & Discovery*, 2013, 10(2): 102-110.
- [14] Atta A M, El-saeed S M, Farag R K. New vinyl ester resins based on rosin for coating applications [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2006, 66(12): 1596-1608.
- [15] Fulzele S V, Satturwar P M, Dorle A K. Polymerized rosin: Novel film forming polymer for drug delivery [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, 249(1): 175-184.
- [16] Ma G Z, Zhang T, Wu J B, et al. Preparation and properties of glycerin ester of tung oil modified rosin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(3): 1700-1706.
- [17] 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.
- [18] Roy S 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.
- [19] Atta A, Elsaheed A. Use of rosin-based nonionic surfactants as petroleum crude oil sludge dispersants [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(1): 183-192.
- [20] Sakakura A, Kawajiri K, Ohkubo T. Widely useful DMAP-catalyzed

- esterification under auxiliary base-and solvent-free conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(47): 14775-14779.
- [21] Haslam E. Recent developments in methods for the esterification and protection of the carboxyl group[J]. Tetrahedron, 1980, 36(17): 2409-2433.
- [22] Hulshof J, Ponnamperna C. Prebiotic condensation reactions in an aqueous medium; A review of condensing agents[J]. Origins of Life, 1976, 7(3): 197-224.
- [23] Kurzer F, Douraghi Z K. Advances in the chemistry of carbodiimides[J]. Chemical Reviews, 1967, 67(2): 107-152.
- [24] Wu P, Xiao Z, Zhang J, et al. DMAP-catalyzed esterification of pentaerythritol-derivatized POMs: A new route for the functionalization of polyoxometalates[J]. Chemical Communications, 2011, 47(19): 5557-5559.
- [25] Min T, Ye H, Zhang P, et al. Water-soluble poly(ethylene glycol) prodrug of pemetrexed; Synthesis, characterization, and preliminary cytotoxicity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(1): 444-451.
- [26] Okamura A, Hirai T, Tanihara M, et al. Synthesis and properties of novel biodegradable polyamides containing  $\alpha$ -amino acids[J]. Polymer, 2002, 43(12): 3549-3554.
- [27] Zeuner F, Quint S, Geipel F, et al. A simple method for the preparation of functionalized steric hindered methacrylic acid esters and amides[J]. Synthetic Communications, 2004, 34(5): 767-774.
- [28] Liu G, Yang S, Zhang G. Conformational changes of poly(*N*-isopropylacrylamide) chains at air/water interface: Effects of temperature, compression rate, and packing density[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(14): 3633-3639.
- [29] Denkova A G, Mendes E, Coppens M O. Kinetics and mechanism of the sphere-to-rod transition of triblock copolymer micelles in aqueous solutions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(4): 989-996.
- [30] Wu L, Lodge T P, Bates F S. Bridge to loop transition in a shear aligned lamellae forming heptablock copolymer[J]. Macromolecules, 2004, 37(22): 8184-8187.
- [31] 黄玉刚, 梁宇雁, 周菊英. 可聚合松香衍生物的合成、表征和热稳定性[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(4): 7-11.
- [32] 王晓菊, 郎咸坤. 聚乙烯蜡的羧基化反应及性能表征[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2006, (6): 9-11.
- [33] 卢伯南, 王寿武, 陈双平. 复合型氢氧化镁阻燃剂的改性研究[J]. 应用化工, 2012, 41(9): 1570-1574.
- [34] 毕晓博. 功能聚氨酯的制备与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [35] 黄坤, 唐小东, 夏建陵. 分子筛辅助合成马来海松酸三甲酯[J]. 生物质化学工程, 2012, 46(1): 11-14.
- [36] 马怡然. 新型粘土稳定剂的合成与性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- [37] 冷芳, 段文贵, 许雪棠. 等. 马来松香酸制备新方法的研究[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(5): 65-70.
- [38] 陈狄克, 紫杉醇 PEG-壳聚糖聚合物胶束给药系统研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [39] 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.
- [40] Li N, Liu S, Luo H. 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. ■

## (上接第 106 页)

- [9] 于洪涛. 超细纤维合成革透湿透气性能的研究进展[J]. 西部皮革, 2019, 41(8): 160.
- [10] 马兴元, 吕凌云, 李晓. 聚酰胺超细纤维合成革基布的酶法改性研究[J]. 中国皮革, 2010, 39(5): 36-39.
- [11] 马兴元, 王俊君, 易宗俊, 等. 提高超细纤维合成革透湿性能的研究[J]. 皮革科学与工程, 2007, 17(3): 43-49.
- [12] 罗晓民, 解星, 赵国徽. 铝单宁交联对超细纤维合成革性能的影响[J]. 印染, 2011, 7(37): 1-3.
- [13] 任龙芳, 王娜, 陈婷, 王学川. PAMAM-COOH 的合成、表征及对超细纤维合成革卫生性能的影响[J]. 功能材料, 2014, 13: 13025-13029.
- [14] Longfang R, Guohui Z, Taotao Q, et al. Synthesis of amino-terminated hyperbranched polymers and their application in microfiber synthetic leather base dyeing[J]. Textile Research Journal, 2013, 83(4): 381-395.
- [15] 徐娜. 不定岛超细纤维合成革基布的生物质修饰及其吸湿透湿性研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
- [16] Qiang Taotao, Wang Xiaoqin, et al. Study on the improvement of water vapor permeability and moisture absorption of microfiber synthetic leather base by collagen[J]. Textile Research Journal, 2015, 85(13): 1394-403.
- [17] 朵永超, 钱晓明, 赵宝宝, 等. 聚酯-聚酰胺 6 中空桔瓣超细纤维/Lyocell 纤维非织造复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(4): 1231-1241.
- [18] Xu N, Wang X, Wang L, et al. Modification of PA/PU superfine non-woven fiber for 'breath' property using collagen and vegetable tannins[J]. Journal of Industrial Textiles, 2019, 48(10): 1593-1615.
- [19] 王学川, 赵佩, 任龙芳. 噻唑烷/胶原蛋白提高超细纤维合成革透水汽性的研究[J]. 中国皮革, 2017, (2): 87-93.
- [20] 徐娜, 王学川, 任龙芳, 等. 超细纤维合成革基布羟基化及吸湿透湿性研究[J]. 中国皮革, 2017, 46(5): 54-61, 63.
- [21] 任龙芳, 马向东, 王少婷. "两步法"改性超细纤维合成革基布及性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2019, 37(6): 8-12, 18.
- [22] 徐娜, 王学川, 任龙芳, 等. 甲基丙烯酸酐改性胶原蛋白的研究[J]. 中国皮革, 2018, 47(3): 9-15. ■