

星形聚合物的功能化应用研究进展

张彬, 张丽华*

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 简要介绍了星形聚合物的结构、种类。从星形聚合物复合材料、星形聚合物光电学材料、星形聚合物基因载体和星形聚合物药物载体几方面综述了星形聚合物功能化的研究及应用情况, 并展望了星形聚合物的未来发展。

关键词: 星形聚合物; 复合材料; 光电学材料; 基因载体; 药物载体

中图分类号: 0633.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0058-06

Research progress on functionalized application of star polymers

ZHANG Bin, ZHANG Li-hua*

(School of Chemical Engineering & Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The structure and species of star polymers are briefly introduced. The research and application situation of functionalized star polymers are reviewed from star polymer composites, star polymer optoelectronics materials, star polymer gene carrier and star polymer drug carrier. The future development of star polymers is prospected as well.

Key words: star polymer; composites; optoelectronics materials; gene carrier; drug carrier

高分子化学研究的深入带动了高分子材料的广泛应用, 而星形聚合物是一类新型具有特殊形态学结构的高分子材料代表, 以其独特的力学、光电学、磁学、物理化学等性质自问世以来, 已成为高分子科学研究的热点与广泛关注的对象。国内关于星形聚合物的报道主要从其结构^[1]、合成方法^[2]、引发剂^[3]等方面进行论述, 本文中主要从星形聚合物功能化应用几个方面——星形聚合物复合材料、星形聚合物光电学材料、星形聚合物基因载体和星形聚合物药物载体阐述了星形聚合物的研究及应用情况。

1 星形聚合物复合材料

星形聚合物复合材料是由各种单元与星形高分子材料以各种方式复合形成的一种新型材料, 这些单元可分为金属、无机物、高分子等, 它们可以分散于星形聚合物臂之间, 也可以以化学键结合在星形聚合物上。复合材料是下一代材料科学的代表, 少量的添加复合单元使得材料的力学性能、化学性能和热力学稳定性能等得到显著的提升。

1.1 星形聚合物基复合材料

星形聚合物基复合材料以星形聚合物为基体, 其他单元分散于星形聚合物臂间或者嵌合进星形聚合物内部, 成为星形聚合物的一部分。聚合物基复合材料具有许多突出的性能和工艺特点, 如比强度大、比模量大、耐疲劳性能好、减振性好等。

Majewski 等^[4]以星形聚苯乙烯-乙烯-丁烯

(SEBS) 嵌段共聚物和碳化硅 (SiC) 为原料, 用溶液掺合的方法合成了一种新型聚合物/无机纳米粒子复合材料, 红外光谱 (FT-IR) 和透射电镜结果表明, SiC 均匀地分散在聚合物网络中。热重分析 (TGA) 表明, 该复合材料的热稳定性高于 SEBS 的热稳定性, 其热分解温度最高提高了 73℃。动态力学分析 (DMA) 表明, 复合结构的形成使得星形聚合物的储能模量增加。

Wang 等^[5]首先合成出星形端羟基硒化镉纳米晶体 (CdSe-OH), 然后又用原子转移自由基聚合 (ATRP) 的方法以 CdSe-OH 起始剂进行 *N*-乙基吡啶聚合, 制备出星形无机物为核、有机物为臂的硒化镉-聚乙烯吡啶 (CdSe-PVK) 纳米复合材料 (合成路径如图 1 所示)。TGA 分析表明该星形纳米复合

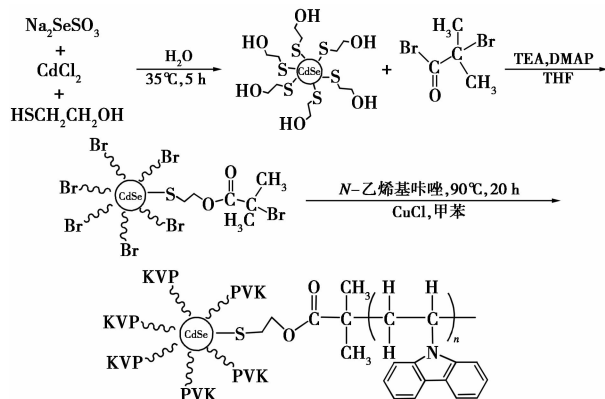


图 1 CdSe-PVK 合成路径

材料热稳定性高于线性 PVK, 差示扫描量热分析 (DSC) 结果表明, 由于星形结构的存在使得该星形纳米复合材料的玻璃化转变温度比聚乙烯基吡唑的玻璃化转变温度更低。

Tong 等^[6]以 PEG/LiCl₄ 和星形液晶共聚物 (3PMALC-PPEGMA) (如图 2) 合成出聚合物/聚合物复合材料, 引入 3PMALC-PPEGMA 提升了该复合材料的互混性能、抑制聚环氧乙烷 (PEO) 结晶促进了链段运动, 同时由于 3PMALC-PPEGMA 强烈的自组装行为使得该复合材料能高效地传输锂离子。

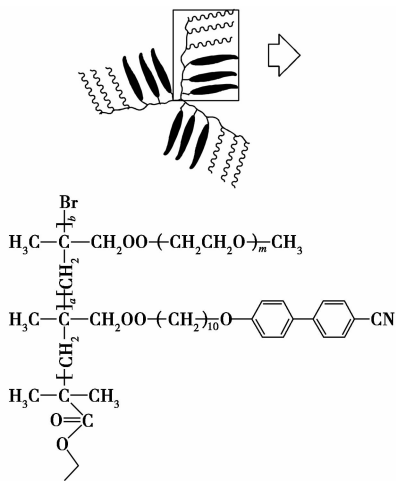


图 2 星形液晶 3PMALC-PPEGMA

1.2 星形聚合物/碳纳米管复合材料

碳纳米管作为一种高分子无机材料, 难溶于水和有机溶剂, 限制了其应用, 对碳纳米管表面进行改性是提高其应用的一种有效手段。在碳纳米管表面进行枝接是制作纳米材料和纳米器件一种新的方法。

Xu 等^[7]首先以 *L*-丙交酯为聚合单体, 赤藓糖醇为引发剂, 通过开环聚合反应合成出 5 臂聚乳酸 (fa-PLA), 然后用多臂碳纳米管 (MWCNTs) 与硝酸和硫酸反应得到含多个羧基的碳纳米管, 再进行酰氯化, 最后与 5 臂聚乳酸反应得到聚乳酸-碳纳米管

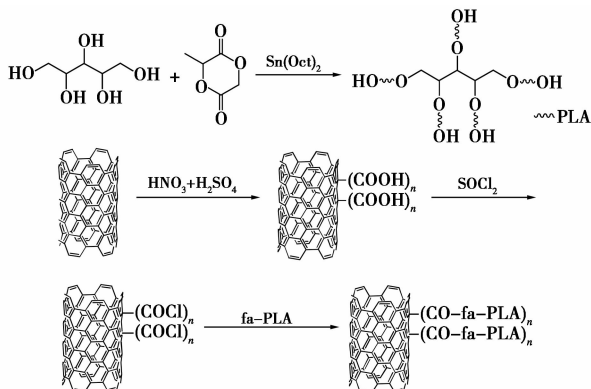


图 3 fa-PLA/碳纳米管复合物合成路径

复合材料。合成路径如图 3 所示。5 臂聚乳酸-碳纳米管复合材料在分散性和界面黏附方面较聚乳酸-碳纳米管复合材料有所提高。

Xu 等^[8]通过一系列反应制备出以含有羟基的多臂碳纳米管 (MWNT-OH), 并以该 MWNT-OH 为引发剂, 用原位开环聚合的方法在碳纳米管表面接枝超支化多羟基聚酯, 制备出多臂纳米管为核的含有多个羟基的超支化高分子, 该纳米复合材料在极性溶剂中有着良好的多分散性, 并且其表面羟基还可与其他官能团进一步进行反应制备出更多的新型纳米材料和纳米器件。Adeli 等^[9]以羧基化的多臂碳纳米管为核与超支化的聚甘油为臂合成核壳结构的水溶性和生物相容性杂化材料, 由于对多臂碳纳米管进行了改性, 改性后的多臂碳纳米管细胞毒性明显降低, 其应用领域大大扩宽, 特别是在生物材料方面。

除了在 MWCNTs 表面接枝得到星形聚合物/碳纳米管复合材料外, 还可以用星形聚合物分散碳纳米管得到复合材料。Mahapatra 等^[10-11]以多羟基三嗪、聚己内酯、二苯甲烷二异氰酸酯为原料用两步法合成出一系列星形三嗪基超支化聚氨酯 (HBP)。并用 HBP 分散 MWCNTs 形成高分子纳米复合材料, 研究表明, 在一定范围内, MWCNTs 在 HBP 分散性随着 HBP 分枝增加而增加, HBP 的结晶性能明显降低。该复合材料较 HBP 的热分解温度有明显的提高, 有望成为纳米绝缘电线。此外, 可将多臂碳纳米管填充于超支化聚氨酯内部制备出形状记忆复合物, 超支化结构非常利于多臂碳纳米管的均匀分散使得该复合材料的杨氏模量从 210 MPa 提升到 320 MPa, 在热作用和电作用下, 该复合材料在 9 s 内形状记忆恢复 >98%。

2 星形聚合物光电学材料

有机功能材料中具有光电功能活性的是有机光电材料, 具有易加工、光电响应快的特性。星形结构的光电学材料由于本身的星形结构, 与一般光学和电学材料又有一定的差别, 可制备用于特殊场合的功能性的光电学器件。

2.1 星形聚合物光学材料

Mu 等^[12]合成了一种新型含偶氮基官能团的星形超支化聚合物, 首先以季戊四醇和 2,2-二羟甲基丙酸反应生成端羟基超支化聚酯, 在该端羟基超支化聚酯与溴乙酰溴反应得到超支化的大分子引发剂, 然后以该大分子引发剂通过原子转移聚合合成出一种新型偶氮苯功能化的超支化高分子, 在紫

外光照射下该星形共聚物表现出顺-返-顺光异构化,表现出光敏特性,可用于制备光学器件。

Tao 等^[13]用大分子引发剂 5,10,15,20-四[4-(2-甲基-2-溴丙酰氧基)苯基]卟啉锌与乙烯基单体 9-(4-乙烯基苯甲基)吡啶聚合得到星形聚合物 VBCz,与甲基丙烯酸-2-(吡啶-9-基)乙酯聚合得到

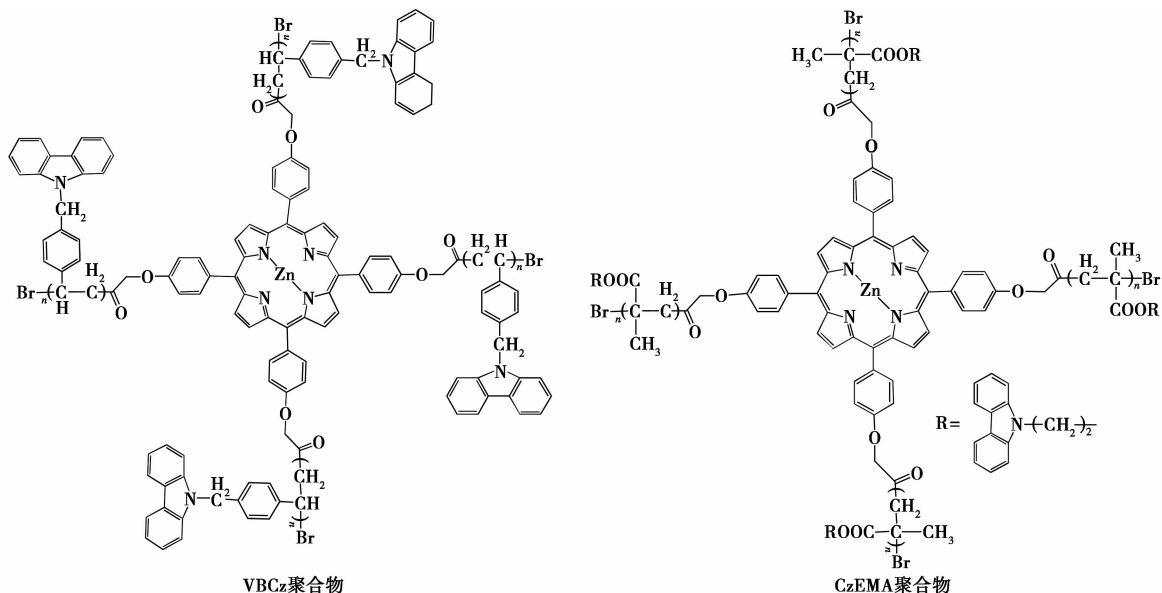


图 4 星形 VBCz(左)和星形 CzEMA 聚合物(右)

Wei 等^[14]以聚苯乙烯磺酸钠(PSS)连接笼状倍半硅氧烷低聚物(POSS)合成出星形低聚物(POSS-PSS),用该星形低聚物为填料制备出核壳结构的聚苯胺/星形低聚物纳米微粒水溶胶(PANI/POSS-PSS),该水溶胶有良好的可加工性和高度的稳定性,基于星形结构 POSS-PSS 填料的 PANI/POSS-PSS 较基于线性 PSS 填料的 PANI-PSS 相比,其多孔结构使得离子以较高的速率传送,使得基于 PANI/POSS-PSS 电致变色装置有着较高的光学对比度和较快的转变速率。

He 等^[15]利用先核法进行原子转移自由基聚合制备出侧链为液晶的星形聚合物。该星形聚合物核为环糊精,侧链为聚 6-(4-甲氧基-*O*-偶氮苯)-己基丙烯酸甲酯。随分子质量增加,该星形聚合物从近晶相晶体依次向向列相晶体、各向同性晶体的转变温度依次升高,紫外光照射下表现出光敏特性,在新型光电信息存储材料领域具有潜在应用价值。

2.2 星形聚合物电学材料

星形聚合物因其价格低廉、安全和加工灵活性,是一种有潜力的电解质原料。Marzantowicz 等^[16-17]首先报道了含双氧化合物核心的 PEO 星形支化高分子能明显抑制聚乙二醇-锂电解质的结晶,并以

星形聚合物 CzEMA。2 种星形聚合物如图 4 所示。荧光发射光谱表明了 2 种星形聚合物固体粉末均发射红光,而它们的单体粉末发射的是蓝色荧光,DSC 结果表明,乙烯基聚合物的玻璃化转变温度要高于甲基丙烯酸基聚合物,是有应用潜力的电子传输和发光材料功能单元。

PG-PPO 为核合成出了星形-树枝状聚乙二醇,该星形聚合物含有 18 个臂,然后用官能团($-\text{OLi}_2$ 、 $-\text{COOLi}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Li}$)取代该聚合物端羟基,锂官能团的引入提高了星形聚合物的离子导电率,该聚合物可应用于聚电解质材料。

除了用于聚电解质外,星形聚合物还可以制备出导电高分子材料。Baleg 等^[18]首次报道分别以 1~4 代树状聚丙烯亚胺(PPI)为核,聚吡咯为壳的星形共聚物。用第一代 PPI 合成的星形聚合物如图 5 所示。首先 PPI 表面的胺基与吡咯醛缩合反应生成含吡咯官能团的 PPI 树状大分子(PPI-2Py),然后用吡咯与 PPI-2Py 反应得到星形共聚物,该共聚物是一种新型导电高分子共聚物,可以作为一种半导体材料使用。

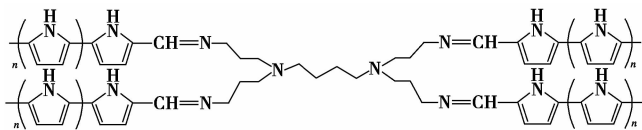


图 5 第 1 代 PPI 合成的星形共聚物

3 星形聚合物基因载体

转移 DNA 或者 RNA 到哺乳动物细胞在医药学

和分子生物学领域已成为一种具有影响力的治疗诊断工具,人工合成和天然的阳离子聚合物是一种极其有效的并且价格低廉的转移载体,它们不受致病性和致免疫性的约束,星形阳离子聚合物由于其本身密集结构和结构上的灵活性,作为非病毒载体引起广泛的关注。

3.1 星形核聚合物基因传递介质

基因纳米治疗对减轻或者治愈先天性或者后天获得疾病有着良好应用的前景,尽管在设计纳米载体方面取得了很大的进步,但由于低转染效率、难生物降解、存在细胞毒性、化学分散性差阻碍其进一步的发展。通过点击化学和活性可控自由基聚合方法制备的星形聚合物由于在精确控制分子质量和官能团方面存在着较大的优势,已成为非常有应用前景的基因转移载体。

Georgiou 等^[19]以 2-(二甲胺基)-甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)为聚合单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为核,采用基团转移聚合方法制备出一系列不同聚合度的星形聚合物,并用这些星形均聚物进行转移 DNA 的实验。研究表明,支化型的聚[2-(二甲胺基)甲基丙烯酸乙酯][P(DMAEMA)]由于其本身的支化程度比较高,使得其承载更多的基因物质,与线性 P(DMAEMA)相比,有着较高的传输 DNA 效率。

Ladewig 等^[20]在 5 臂小分子聚乙二醇的末端通过偶氮甲碱反应接上线性聚乙炔亚胺(PEI)得到高分子质量可降解星形 PEG-PEI 聚合物,克服了高分子质量 PEI 均聚物细胞毒性高的缺点,并用 PEI-PEG 星形共聚物评测络合质体 DNA 的能力,结果表明,该星形共聚物相对于高分子质量 PEI 均聚物而言,在保持低细胞毒性的同时仍保持着较高络合质体 DNA 能力和转染哺乳动物细胞效率。

3.2 环状核星形聚合物基因传递介质

Pafiti 等^[21]用先臂法进行基团转移聚合制备出阳离子星形聚合物,该星形聚合物的核是环状 DMAEMA 二聚体,臂是 P(DMAEMA),该星形聚合物用来评测小鼠成肌细胞转移小分子干扰核糖核酸(siRNA)的能力,研究表明,随着聚合物用量的增加和聚合物尺寸的增大,抑制效率也增加,抵制效率与标准非病毒载体相当,但其细胞毒性明显较低。

Xu 等^[22]用原子自由基聚合方法合成出星形 CDPD 和 CDPDPE (如图 6 所示)基因传递介质,CDPD 聚合物以 β -环糊精核,P(DMAEMA)为臂,CDPDPE 聚合物由 CDPD 和聚甲基丙烯酸聚(乙二

醇)乙基醚酯(P(PEGEEMA))聚合而成,与高分子质量的 P(DMAEMA)均聚物相比,星形结构环糊精核的存在使 CDPD 和 CDPDPE 聚合物络合质体 DNA 的能力增强、细胞毒性降低、基因转染效率提高。将可生物降解的 P(PEGEEMA)引入 CDPDPE 的 P(DMAEMA)臂上不仅能降低细胞毒性而且能增强基因的转染效率。

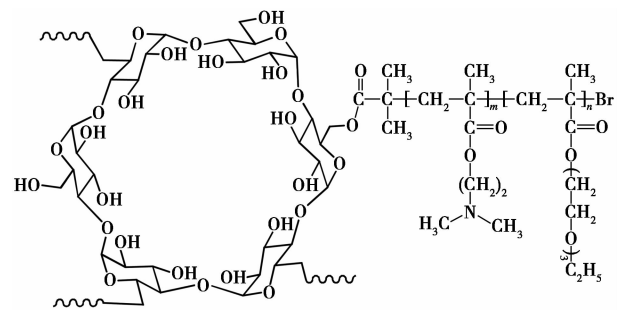


图 6 CDPDPE 化学结构

Xiu 等^[23]同样以 β -环糊精为核,P(DMAEMA)为臂合成出了星形聚合物,研究了该星形聚合物臂数及臂长对基因传递效率的影响,结果表明,当臂长一定时,臂数越少,毒性越低;当分子质量一定时,臂长越短,毒性越低。

4 星形聚合物医药载体

药物与星形高聚物载体结合对治疗癌症等疾病是一种有效的方法,高分子药物载体具有被动药物靶向肿瘤组织、优化给药速度和持续时间、增加亲脂性的药物的溶解度或从化学或蛋白水解降解方面保护不稳定的药物单元来增加药物的疗效。此外,剧毒药物的释放控制是减少其副作用的一种有效方式。

4.1 星形聚合物载 DOX 药物

Yang 等^[24]分别以季戊四醇和二期戊四醇为起始剂,通过开环聚合法和连续原子自由基聚合合法合成出两性星形聚己内酯-聚甲基丙烯酸 *N,N*-二乙氨基乙酯-聚甲基丙烯酸单甲氧基聚乙二醇酯三嵌段共聚物,以难溶性抗癌药物阿霉素(DOX)为模型药物制备出 3 层纳米载药胶束,该胶束表现出 pH 响应性,对 HepG2 细胞实验表明,该星形聚合物胶束与阿霉素相比有着更高的抗癌活性和药用效率,在传递两性亲性药物对抗癌症方面有着良好的应用前景。

Lo 等^[25]分别合成出线性和星形聚己内酯-聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯共聚物,并用它们来协助

传递 pDNA 和 DOX 到癌细胞中,与线性共聚物相比,星形共聚物在水中形成均匀的纳米胶束和保持较低的细胞毒性。在 4 种细胞系中,星形聚合物载 DOX 药体系与线性聚合物载药体相比,对癌细胞杀伤力更强;星形聚合物能把药物传递到细胞核中但线性聚合物只能传递药物到细胞质中。

Cuong 等^[26]用单甲氧基聚乙二醇(mPEG)和聚己内酯(PCL)合成出 Y 型 mPEG-(PCL)₂ 形两亲性嵌段共聚物,并用该共聚物包裹抗癌药物 DOX。体外药物释放实验表明,当 pH 为 5 时,包裹的 DOX 在 48 h 内释放效率可达到 50%,在 pH 为 7.4 时释放效率为 40%。该 mPEG-(PCL)₂ 药物载体与单纯的 DOX 相比能够在乳腺癌细胞中积累更多的 DOX 药物,克服了乳腺癌细胞对多药物耐药性。

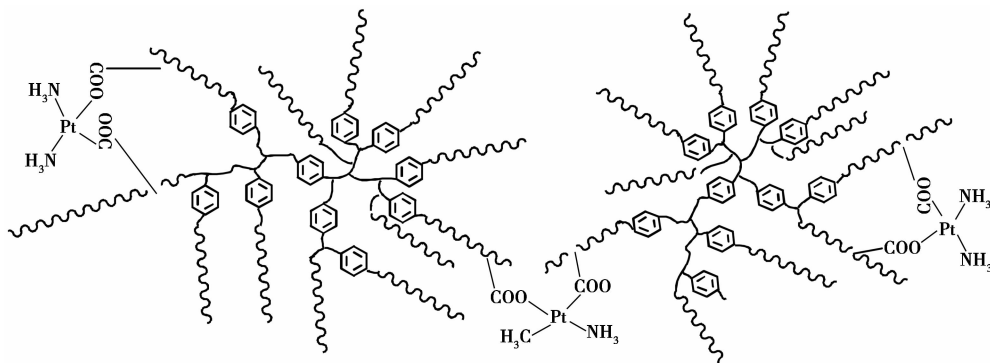


图 7 星形聚合物/强的松钷合物

Chen 等^[29]合成出一种新型两亲性星形共聚物,该星形共聚物以胆酸为核心,其中 1 臂是有热敏性的聚异丙基丙烯酰胺,另外 3 臂是憎水的聚己内酯。该星形共聚物几乎没有细胞毒性,室温下在水中能自组装成为直径为 30 ~ 75 nm 的球形胶束。该星形共聚物胶束能有效地负载抗癌药物氨甲蝶呤,其药物释放受温度影响,在临界温度(36 ~ 37℃)以下,载药胶束结构稳定,一旦温度升至 42℃,药物立即加速释放。

Wu 等^[30]用聚乙烯醇和不同分子质量的 21 臂星形 PDMAEMA 合成出一系列 pH 敏感半互穿的聚合物网络结构水凝胶,并用维生素 B₂ 来评测该水凝胶的载药能力和药物释放行为,结果表明,星形 PDMAEMA 分子质量对该水凝胶的结构、溶胀比、药物释放有着较大影响,当星形 PDMAEMA 分子质量为 5 000 时水凝胶的溶胀比和载药能力达到最大值。

5 展望

星形聚合物形态结构上多变性使其在功能化方

4.2 星形聚合物载其他药物

Feng 等^[27]通过烷氧基化反应、水解反应和开环聚合反应合成出 mPEG-PCL 星形共聚物纳米胶束,并成功包裹姜黄素(CUR)。与水溶液中溶解 CUR 相比,星形聚合物胶束的溶解 CUR 能力提高了 1.38×10^5 倍,并且该星形聚合物空白实验表明没有溶血现象。

Kowalczyk 等^[28]用先核法合成出以超支化聚苯乙烯为核、含有 38 和 58 个臂的聚丙烯酸丁酯新型星形核壳结构的聚合物纳米载体,然后水解使该星形聚合物臂上接上羧酸基团以获得亲水性性能,该星形聚合物通过配体交换反应能显著提高强的松药物的载药量,长时间溶解于水中不会产生沉淀。合成出的星形聚合物/强的松钷合物如图 7 所示。

面表现出多样性,目前,星形聚合物功能化应用除了前面提到的星形聚合物复合材料、光电材料、基因和药物载体,星形聚合物功能化还应用于橡胶工业制备节能轮胎,应用于涂料行业快速固化成膜,应用于染料行业制备耐水耐油染料,还有星形聚合物表面活性剂、星形聚合物助剂、星形聚合物膜技术、星形聚合物阻燃剂、pH 敏感和热敏感星形聚合物及星形聚合物降解材料等。随着高分子材料学的快速发展和聚合技术的日益成熟,将会出现更多功能性和效果更明显的星形聚合物,将会更加拓宽星形聚合物的应用领域,星形聚合物也会更加全面地应用于生活和生产。

参考文献

- [1] 宋文琦,刘郁杨.星形聚合物的最新研究进展[J].化工进展,2011,30(1):181-188.
- [2] 赵颜凤,周国臣,傅英娟.星形聚合物的合成方法与应用现状[J].上海造纸,2008,39(6):54-58.
- [3] 唐新德,范星河,陈小芳,等.原子转移自由基聚合(ATRP)在星形聚合物合成中的应用[J].化学进展,2005,17(6):143-

- 149.
- [4] Majewski P, Choudhury N R, Spori D, *et al.* Synthesis and characterization of star polymer/silicon carbide nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 434(1): 360–364.
- [5] Wang T L, Yang C H, Shieh Y T, *et al.* Synthesis of new nanocrystal-polymer nanocomposite as the electron acceptor in polymer bulk heterojunction solar cells[J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(4): 634–642.
- [6] Tong Y, Chen L, He X, *et al.* Free mesogen assisted assembly of the star-shaped liquid-crystalline copolymer/polyethylene oxide solid electrolytes for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 118: 33–40.
- [7] Xu Z, Niu Y, Yang L, *et al.* Morphology, rheology and crystallization behavior of polylactide composites prepared through addition of five-armed star polylactide grafted multiwalled carbon nanotubes [J]. *Polymer*, 2010, 51(3): 730–737.
- [8] Xu Y, Gao C, Kong H, *et al.* Growing multihydroxyl hyperbranched polymers on the surfaces of carbon nanotubes by in situ ring-opening polymerization [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(24): 8846–8853.
- [9] Adeli M, Mirab N, Alavidjeh M S, *et al.* Carbon nanotubes-graft-polyglycerol: Biocompatible hybrid materials for nanomedicine[J]. *Polymer*, 2009, 50(15): 3528–3536.
- [10] Mahapatra S S, Yadav S K, Yoo H J, *et al.* Highly branched polyurethane: Synthesis, characterization and effects of branching on dispersion of carbon nanotubes [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 45(1): 165–171.
- [11] Mahapatra S S, Yadav S K, Yoo H J, *et al.* Tailored and strong electro-responsive shape memory actuation in carbon nanotube-reinforced hyperbranched polyurethane composites[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 193: 384–390.
- [12] Mu B, Shen R, Liu P. Photo-tunable multi-arm star azobenzene side-chain polymer with hyperbranched polyether core[J]. *Synthetic Metals*, 2008, 158(17): 732–738.
- [13] Tao Y, Xu Q, Li N, *et al.* Synthesis and photoluminescent property of star polymers with carbazole pendent and a zinc porphyrin core by ATRP[J]. *Polymer*, 2011, 52(19): 4261–4267.
- [14] Wei J, Xiong S, Bai Y, *et al.* Polyaniline nanoparticles doped with star-like poly(styrene sulfonate): Synthesis and electrochromic properties[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 99: 141–147.
- [15] He T, Hu T, Zhang X, *et al.* Synthesis and characterization of a novel liquid crystalline star-shaped polymer based on α -CD core via ATRP[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(4): 2120–2126.
- [16] Marzantowicz M, Dygas J R, Krok F, *et al.* Ionic conductivity of electrolytes based on star-branched poly(ethylene oxide) with high concentration of lithium salts [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192(1): 137–142.
- [17] Marzantowicz M, Pożyczka K, Brzozowski M, *et al.* From polymer to polyelectrolyte: Studies of star-branched poly(ethylene oxide) with lithium functional groups [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 115: 612–620.
- [18] Baleg A A A, Jahed N M, Arotiba O A, *et al.* Synthesis and characterization of poly(propylene imine) dendrimer-Polypyrrole conducting star copolymer [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 652(1): 18–25.
- [19] Georgiou T K, Vamvakaki M, Patrickios C S, *et al.* Nanoscopic cationic methacrylate star homopolymers: Synthesis by group transfer polymerization, characterization and evaluation as transfection reagents[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(6): 2221–2229.
- [20] Ladewig K, Xu Z P, Gray P. Polyethyleneimine - poly(ethylene glycol) - star - copolymers as efficient and biodegradable vectors for mammalian cell transfection[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2013, 00A: 1–10.
- [21] Pafiti K S, Patrickios C S, Georgiou T K, *et al.* Cationic star polymer siRNA transfectants interconnected with a piperazine-based cationic cross-linker[J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(8): 1422–1430.
- [22] Xu F J, Zhang Z X, Ping Y, *et al.* Star-shaped cationic polymers by atom transfer radical polymerization from β -cyclodextrin cores for nonviral gene delivery [J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(2): 285–293.
- [23] Xiu K M, Yang J J, Zhao N N, *et al.* Multiarm cationic star polymers by atom transfer radical polymerization from β -cyclodextrin cores: Influence of arm number and length on gene delivery[J]. *Acta biomaterialia*, 2013, 9(1): 4726–4733.
- [24] Yang Y Q, Zhao B, Li Z D, *et al.* pH-sensitive micelles self-assembled from multi-arm star triblock co-polymers poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(2-(diethylamino) ethyl methacrylate)-*b*-poly(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) for controlled anti-cancer drug delivery[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(8): 7679–7690.
- [25] Lo Y L, Chen G J, Feng T H, *et al.* Synthesis and characterization of S-PCL-PDMAEMA for co-delivery of pDNA and DOX [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(22): 11089–11098.
- [26] Cuong N V, Chen Y T, Hsieh M F. Doxorubicin-loaded micelles of Y-shaped PEG-(PCL)₂ against drug-resistant breast cancer cells [J]. *Biomedical Engineering: Applications, Basis and Communications*, 2013, 25(5): 1–10.
- [27] Feng R, Zhu W, Song Z, *et al.* Novel star-type methoxy-poly(ethylene glycol)(PEG)-poly(ϵ -caprolactone)(PCL) copolymeric nanoparticles for controlled release of curcumin[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(6): 1–12.
- [28] Kowalczyk A, Stoyanova E, Mitova V, *et al.* Star-shaped nano-conjugates of cisplatin with high drug payload[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2011, 404(1): 220–230.
- [29] Chen W Q, Wei H, Li S L, *et al.* Fabrication of star-shaped, thermo-sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide)-cholic acid-poly(ϵ -caprolactone) copolymers and their self-assembled micelles as drug carriers[J]. *Polymer*, 2008, 49(18): 3965–3972.
- [30] Wu W, Liu J, Cao S, *et al.* Drug release behaviors of a pH sensitive semi-interpenetrating polymer network hydrogel composed of poly(vinyl alcohol) and star poly[2-(dimethylamino) ethyl methacrylate][J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2011, 416(1): 104–109. ■