

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2019.04.003

研究报告——生物质化学品

# 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯的合成及聚集行为

赵彦芝<sup>1,2</sup>, 周菊英<sup>1,2\*</sup>, 杜方凯<sup>1,2</sup>, 许海棠<sup>1,2</sup>, 卢建芳<sup>1,2</sup>, 张霞<sup>1</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)

**摘要:**以松香和丙烯酸为单体合成了丙烯酸海松酸,利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对合成的丙烯酸海松酸进行了表征。以丙烯酸海松酸和聚乙二醇 2000 为单体采用条件温和的 steglich 酯化法合成了两亲性的丙烯酸海松酸聚乙二醇酯,并应用红外(FT-IR)、凝胶渗透色谱(GPC)和热重(TG)研究了该物质的结构和性能。结果表明:丙烯酸海松酸聚乙二醇酯数均相对分子质量为 4 700,多分散系数为 1.2,分解温度在 308~410 °C 范围内。采用表面张力和芘稳态荧光法测定了该物质的临界胶束质量浓度(CMC),其 CMC 为 1 g/L。用共振光散射(RLS)、动态光散射(DLS)和扫描电镜(SEM)法研究了丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的聚集行为,结果表明:1 g/L 的丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液在高于聚集温度 74 °C 时胶束聚集,随着溶液的质量浓度由 1 g/L 增加到 1.5 g/L 时,聚集温度由 74 °C 降低到 65 °C;1 g/L 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的温度由 25 °C 升高到 85 °C 时,水合粒子平均直径( $D_h$ )由 295 nm 增加到 1 056 nm。

**关键词:**丙烯酸海松酸聚乙二醇酯;steglich 酯化;两亲性;聚集行为

中图分类号:TQ35;TQ9

文献标识码:A

文章编号:1673-5854(2019)04-0019-07

引文格式:赵彦芝,周菊英,杜方凯,等. 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯的合成及聚集行为[J]. 生物质化学工程,2019,53(4):19-25.

## Synthesis and Aggregation Behavior of Acrylicpimaric Acid Polyglycol Ester

ZHAO Yanzhi<sup>1,2</sup>, ZHOU Juying<sup>1,2</sup>, DU Fangkai<sup>1,2</sup>, XU Haitang<sup>1,2</sup>, LU Jianfang<sup>1,2</sup>, ZHANG Xia<sup>1</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)

**Abstract:** Acrylicpimaric acid was obtained with rosin and acrylic acid as raw materials and characterized by gas chromatography-mass spectrometry technology(GC-MS). Acrylicpimaric acid polyglycol ester was synthesized by steglich esterification method under mild conditions with acrylicpimaric acid and polyglycol (PEG 2000) as monomers. Structure and properties of the substance were studied by infrared, gel permeation chromatography(GPC), and thermogravimetric(TG). The average-number molecular weight of the substance was 4 700 with the polydispersity index of 1.2. The decomposition temperature of acrylicpimaric acid and polyglycol ester was 308-410 °C. The critical micelle concentration(CMC) of acrylicpimaric acid polyglycol ester in water was 1 g/L by surface tension and steady-state fluorescence method. The aggregation behaviors of acrylicpimaric acid polyglycol ester in water were investigated by rayleigh light scattering(RLS), dynamic light scattering(DLS) and scanning electron microscopy(SEM) techniques. The results indicated that the stabilized micelle of 1 g/L acrylicpimaric acid polyglycol ester aggregated as the temperature was higher than the aggregation temperature (74 °C) and the aggregation temperature decreased from 74 °C to 65 °C as the solution concentration increased from 1 g/L to 1.5 g/L. And as the temperature of acrylicpimaric acid polyglycol ester solution increased from 25 °C to 85 °C, the average diameter of hydrate particle ( $D_h$ ) increased from 295 nm to 1 056 nm.

**Key word:** acrylicpimaric acid polyglycol ester;steglich esterification;amphiphilic;aggregation behavior

收稿日期:2018-04-27

基金项目:广西自然科学基金青年项目(2017GXNSFBA198026);广西民族大学校级项目(2016MDYB026,2017MDYB004)

作者简介:赵彦芝(1979—),女,山西吕梁人,实验师,硕士,从事松香基两亲性聚合物自组装的研究工作;

E-mail:zhaoyzense@163.com

\* 通讯作者:周菊英(1979—),女,辽宁葫芦岛人,副教授,博士,硕士生导师,研究领域为松香基两亲性聚合物的自组装;

E-mail:zhoujuying@126.com.

松香是一种天然的可再生资源,被称作“长在树上的石油”<sup>[1]</sup>。随着人们环保意识的不断提高和石油资源的枯竭,松香代替部分不可再生资源成为了研究热点<sup>[2-3]</sup>。近几年,松香及其衍生物被广泛应用于油漆、胶黏剂、肥皂、香料和农药等工业产品中<sup>[4-5]</sup>。由于松香具有生物相容性、可降解性和抗菌活性的特点,在生物医药方面也得到了大量的应用。温敏性的两亲性聚合物的胶束行为,因在众多热点研究领域(如胶体科学、生物医药、纳米材料等)中的潜在应用价值而成为近年来的研究重点之一<sup>[6-9]</sup>。含聚醚(PEO)成分的两亲性聚合物更受瞩目,因为 PEO 具有良好的亲水性和生物相容性<sup>[10-12]</sup>。丙烯海松酸聚乙二醇酯可以使不溶于水的松香变为水溶性,极大拓宽了松香的应用范围,并且丙烯海松酸聚乙二醇酯的生物相容性和可降解性可以媲美于聚乳酸,可作为生物材料应用于新型给药系统<sup>[13]</sup>。物质的结构决定性能,而对于松香基衍生物在水溶液中的构型和聚集研究较少<sup>[14]</sup>。本研究利用条件温和的 steglich 酯化反应合成丙烯海松酸聚乙二醇酯,同时利用基于荧光的共振光散射方法和动态光散射深入研究其水溶液的聚集行为及机理,以期为指导松香衍生物的实际应用提供理论数据。

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

松香,广西梧州松脂股份有限公司提供;对苯二酚、石油醚、三氯甲烷、丙烯酸、乙酸乙酯、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、聚乙二醇(数均相对分子质量 2 000),均为市售分析纯。

### 1.2 丙烯海松酸聚乙二醇酯的制备

称取 100 g 松香和 6 g 对苯二酚加入圆底烧瓶中加热到 100 °C,溶解后开始搅拌,再升温至 180 °C 保持 30 min,使其能够充分异构化,同时通氮气去除低沸点的小分子物质。在 180 °C 下缓慢滴入 25 g 丙烯酸,滴加完后升温到 230 °C,保持 3.5 h 后降温至 170 °C 左右,通氮气除去未反应的丙烯酸,得到 115 g 丙烯海松酸粗品。将 100 g 丙烯海松酸粗品用石油醚/乙酸乙酯(体积比 85:15)的混合溶剂重结晶,然后用石油醚/乙酸乙酯(体积比 95:5)的混合溶剂洗涤 3 次。最终产品放在 50 °C 的真空干燥箱中真空干燥 24 h,得到 63 g 的丙烯海松酸纯品。

称取 3.74 g 的丙烯海松酸以及 3.66 mg 的 4-二甲氨基吡啶(DMAP)溶解在 30 mL 的三氯甲烷中,加入烧瓶中在氮气环境下冷却至 0 °C,保持 30 min 后加入 5.75 g 的 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI),反应体系充分混合后升温到室温保持 4 h。加入 44 g 的聚乙二醇,在氮气保护和 50 °C 下反应 48 h,把反应产物放入用沸水煮过 30 min 的截留相对分子质量为 3 000 的透析袋中,夹子夹紧,在蒸馏水中透析 3 天后放入无水乙醇中透析 3 天,产品用旋转蒸发仪旋干后放入 50 °C 的真空干燥箱中 24 h。经计算丙烯海松酸聚乙二醇酯的产率为 32%。反应式如图 1 所示。

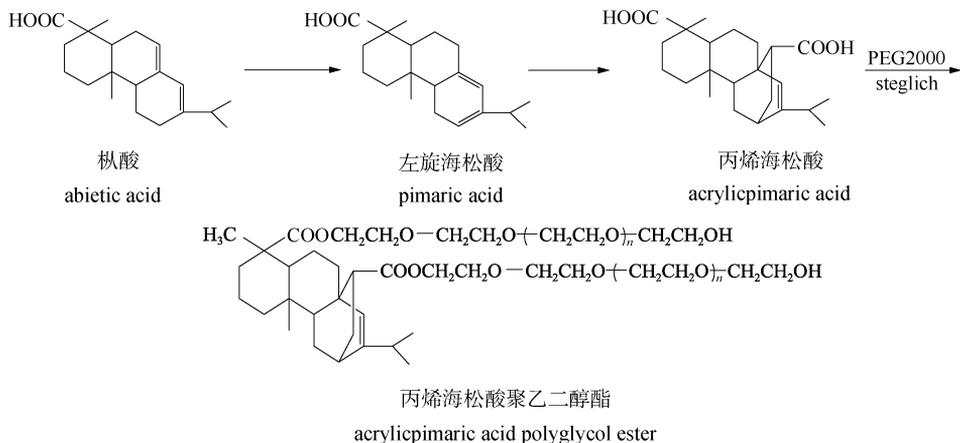


图 1 丙烯海松酸聚乙二醇酯的合成路线图

Fig. 1 Synthesis route of acrylicpimaric acid polyglycol ester

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 GC-MS 分析** 采用美国 Perkinelmer 公司 Clarus 500 GC-MS 测试分析,色谱柱为 HP-5 型色谱柱。样品溶解在乙醇中,用四甲基氢氧化铵甲酯化。气化室温度 250 °C,MS 接口温度 250 °C, EI 电离电压 70 eV,离子源温度 230 °C,四级杆温度 150 °C,载气为氦气,流速为 1 mL/min。程序升温进行组分的分离:初温 200 °C,以 5 °C/min 的升温速率升到 230 °C,保持 1 min,相同速率升温到 240 °C,保持 1 min,相同速率升温到 250 °C,保持 8 min。

**1.3.2 FT-IR 分析** 采用美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet IS10 傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法,检测范围为 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

**1.3.3 凝胶渗透色谱分析** 采用美国 Water 公司 WATER 1525 凝胶渗透色谱仪,以聚苯乙烯为标样,四氢呋喃为流动相,流速为 0.3 mL/min。

**1.3.4 热重分析** 采用德国耐驰仪器制造公司 NETZSCH STA449F3 TGA/DTA 分析仪,高纯氮气为保护气,以 10 °C/min 升温速率从 25 °C 升温到 700 °C。

**1.3.5 表面张力测试** 采用上海衡平仪器仪表厂 BZY-2 全自动表面张力仪,吊片法测定。

**1.3.6 荧光发射分析** 分别在不同质量浓度的丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液中加入苝探针,采用美国 Perkinelmer 公司 LS55 荧光分光光度计,激发光波长 390 nm,波长扫描范围 350 ~ 500 nm,狭缝为 3.5 nm。

**1.3.7 共振光散射分析** 采用荧光分光光度计,波长扫描范围为 250 ~ 700 nm,狭缝为 2.5 nm,同步扫描。

**1.3.8 动态光散射分析** 采用英国马尔文仪器有限公司 Zetasizer Nano ZS 激光纳米粒度仪,平衡 4 min,配制 1 g/L 的丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液在 25 和 85 °C 下测定。

**1.3.9 扫描电镜分析** 采用德国卡尔蔡司公司 ZEISS SUPRA 55 型扫描电镜,配制 1 g/L 的丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液滴在铜箔的表面,在 25 和 85 °C 的烘箱中烘干 48 h,测试前喷金处理样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烯酸海松酸的 GC-MS 分析

图 2 为样品松香、丙烯酸海松酸粗品和丙烯酸海松酸纯品气相色谱图,对比可知保留时间为 9.21、10.20、10.75、11.55 和 12.42 min 所对应的物质是松香反应物,而保留时间为 16.42 和 18.49 min 的物质初步推测是反应产物。在图 2(c) 中,由面积归一化法测得丙烯酸海松酸的质量分数为 90.2%。

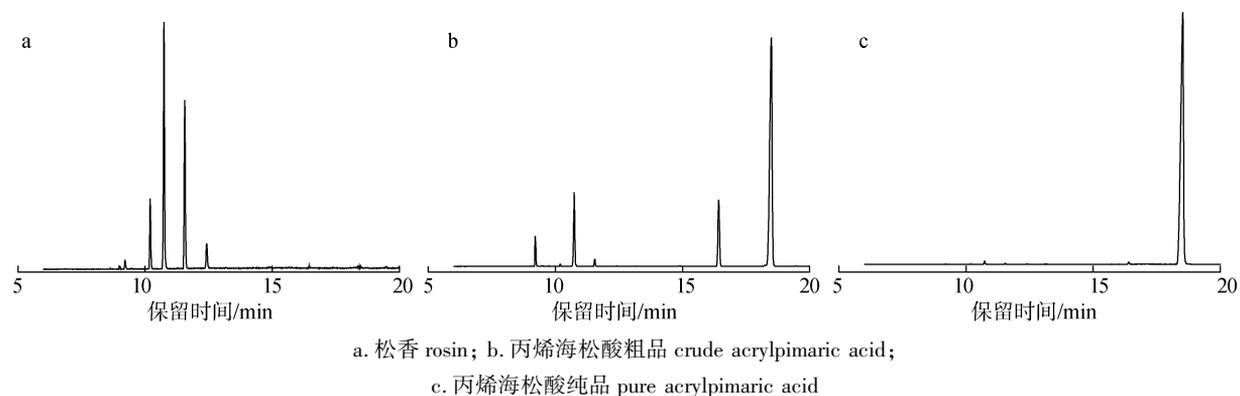


图 2 气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatograms

将 GC-MS 检测到的物质,经 NIST 库检索,检索结果列于表 1 中。由图 2 和表 1 可知,海松酸不参与反应,长叶松酸、脱氢枞酸、枞酸和新枞酸异构化成左旋海松酸,然后与丙烯酸发生加成反应,松香和丙烯酸中的双键都是非对称结构,根据前线轨道理论,其加成产物不止一个,可以生成对位和间位产物,对位产物占优势,即保留时间为 18.49 min 的对位丙烯酸海松酸为主加成产物。

表1 GC-MS 中各流出峰的归属

Table 1 List of compounds identified in rosin and acrylpimaric acid

保留时间/min retention time	化合物名称 compound name	相对分子质量 relative molecular weight	匹配度 matching degree
9.21	海松酸 pimaric acid	316	98%
10.20	长叶松酸 palustric acid	316	96%
10.75	脱氢枞酸 dehydroabietic acid	316	95%
11.55	枞酸 abietic acid	316	98%
12.42	新枞酸 neoabietic acid	316	99%
16.42	丙烯海松酸(间位) acrylicpimaric acid(meta-position)	402	96%
18.49	丙烯海松酸(对位) acrylicpimaric acid(para-position)	402	97%

## 2.2 丙烯海松酸聚乙二醇酯的结构及性能表征

**2.2.1 FT-IR 表征** 图3为丙烯海松酸和丙烯海松酸聚乙二醇酯的红外光谱图,如图所示,1099  $\text{cm}^{-1}$ 为聚乙二醇中C—O—C的伸缩振动吸收峰,而丙烯海松酸没有此吸收峰,说明了丙烯海松酸和聚乙二醇生成了丙烯海松酸聚乙二醇酯,1728  $\text{cm}^{-1}$ 为酯基中C=O的伸缩振动吸收峰。

**2.2.2 GPC 和 TG 分析** 由图4(a)丙烯海松酸聚乙二醇酯的GPC分析可知,聚合物丙烯海松酸聚乙二醇酯的数均相对分子质量为4700,多分散性指数为1.2,由GPC分析可知合成了相对分子质量比较均一的丙烯海松酸聚乙二醇酯。对丙烯海松酸聚乙二醇酯进行热重分析得到TG和DTG曲线,如图4(b)所示。由图可知丙烯海松酸聚乙二醇酯质量损失10%时的温度为380  $^{\circ}\text{C}$ ;质量损失50%时的温度为405  $^{\circ}\text{C}$ ,此时其结构基本被破坏,分解温度在308~410  $^{\circ}\text{C}$ 范围内。此外,通过对其DTG曲线的分析表明,其最大分解速率相对应的温度为405  $^{\circ}\text{C}$ 。从以上的分析可得出丙烯海松酸聚乙二醇酯分解温度范围比较集中,表明其相对分子质量分布范围集中。

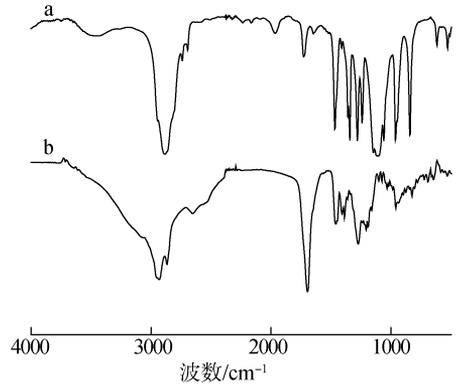


图3 丙烯海松酸聚乙二醇酯(a)和丙烯海松酸(b)的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of acrylicpimaric acid polyglycol ester (a) and acrylicpimaric acid (b)

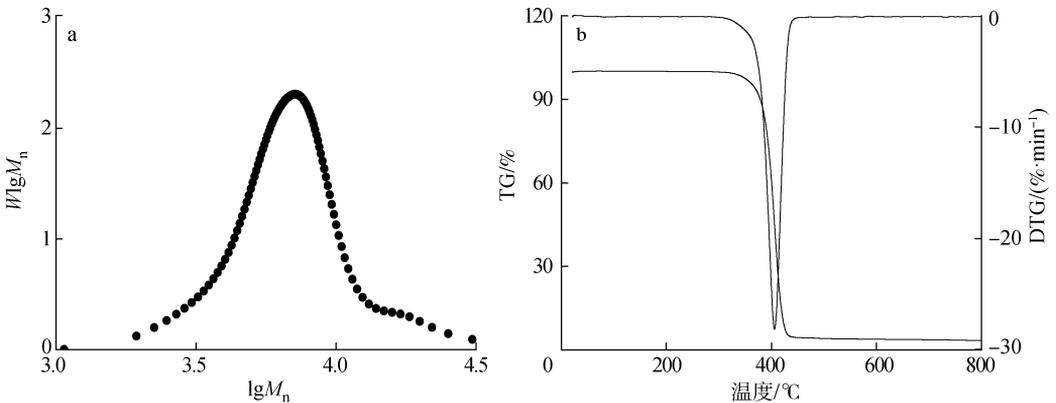


图4 丙烯海松酸聚乙二醇酯的 GPC (a) 和 TG-DTG (b) 图

Fig. 4 GPC (a) and TG-DTG (b) of acrylicpimaric acid polyglycol ester

## 2.3 丙烯海松酸聚乙二醇酯临界胶束浓度的测定

利用表面张力和苾的稳态荧光法来测定丙烯海松酸聚乙二醇酯的临界胶束质量浓度(CMC),结果见图5和图6。表面张力测定CMC的原理为在低质量浓度时,分子的亲水基伸向水中,憎水基伸向空气,在界面富集吸附单分子层使得溶液的表面张力急剧下降,当到达临界胶束质量浓度时,表面吸附达到饱和,于是分子在内部聚集成胶束,这时表面张力的下降则很缓慢或停止,因此,表面张力曲线转

折点所对应的质量浓度就是 CMC。芘的稳态荧光法是由第一反射峰波长 373 nm 处的强度 ( $I_{373}$ ) 和第三反射峰波长 384 nm 处的强度 ( $I_{384}$ ) 比 ( $I_{373}/I_{384}$ ) 作为芘的极性标尺来测定 CMC<sup>[15]</sup>,  $I_{373}/I_{384}$  会随着溶液极性的减小而下降, 到达 CMC 时, 溶液生成了大量的疏水微区, 非极性的芘会增溶到疏水微区中, 导致溶液的极性降低, 从而  $I_{373}/I_{384}$  的比值急剧降低, 最后达到一个稳定值,  $I_{373}/I_{384}$  与溶液质量浓度的 S 型曲线的 2 个转折点的中心点对应的溶液质量浓度就是 CMC<sup>[16]</sup>。由图 5 可知, 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯的表面张力随着溶液质量浓度的增加而降低, 当溶液质量浓度到达 1 g/L 时出现了一个转折点, 即表面张力达到最低点 47 mN/m, 继续增加质量浓度表面张力不再降低。曲线转折点所对应的丙烯酸海松酸聚乙二醇酯的质量浓度为 1 g/L, 也就是该物质的 CMC。应用芘的稳态荧光法来进一步验证丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的 CMC 值。当芘分子增溶到胶束体系后, 由于芘分子所处的环境发生了变化而引起  $I_{373}/I_{384}$  值的变化。 $I_{373}/I_{384}$  随丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液质量浓度的变化如图 6 所示, 根据文献取  $I_{373}/I_{384}$  曲线 2 个转折点的中心点对应的质量浓度作为 CMC 较为合理<sup>[16]</sup>,  $I_{373}/I_{384}$  曲线 2 个转折点的中心点对应丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的质量浓度为 1 g/L。因此, 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的 CMC 为 1 g/L。

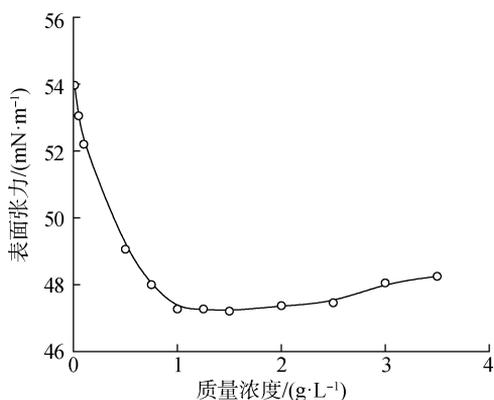


图 5 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯的表面张力曲线

Fig. 5 Surface tension plots of acrylicpimaric acid polyglycol ester

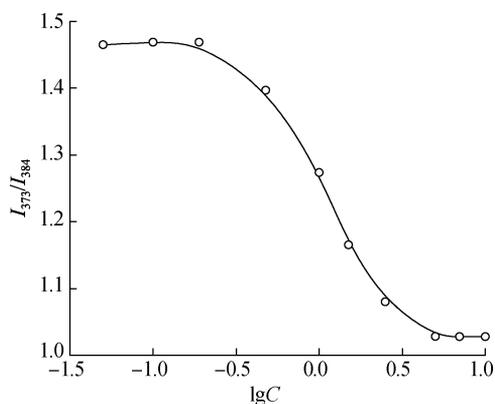


图 6 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的  $I_{373}/I_{384}$  随质量浓度的变化

Fig. 6 Plots of  $I_{373}/I_{384}$  versus concentration of acrylicpimaric acid polyglycol ester solution

## 2.4 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液聚集行为

Pasternack 等<sup>[17]</sup>的研究结果表明, 在其他条件一定时, 散射光的强度取决于单位体积内的散射粒子或聚集体的数目以及单个聚集体的体积。当共振光散射强度在溶液聚集过程中增大时, 可反映出聚集集体尺寸的增加。另一方面, 当共振光散射强度减弱时, 则聚集体的尺寸减小<sup>[18]</sup>。因此, 可以根据共振光散射时散射强度的改变来监测聚集集体尺寸的变化, 进而可以被用来表征分子链的聚集行为。一些水溶性聚合物在低温时聚合物是可溶的, 但当加热到聚集温度以上时, 聚合物聚集。不同温度下的 1 g/L 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的共振光散射谱图如图 7 所示。由图 7 可知在聚集温度以下时, 共振光散射强度不变, 当温度升高到聚集温度时共振光散射强度随着温度的增加而增强, 光散射强度与散射粒子的体积成正比, 这说明散射强度的增加是因为胶束的聚集。丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的最大散射强度所对应的波长 ( $\lambda_{\max}$ ) 位于 390 nm, 最大的散射强度可以灵敏地反映出溶液的聚集行为。因此, 根据溶液的共振光散射谱图, 可以绘制出丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液在  $\lambda_{\max} = 390$  nm 波长处的散射强度随温度的变化图, 曲线的转折点所对应的温度就是该溶液的聚集温度。图 8 所示为 1 和 1.5 g/L 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液在  $\lambda_{\max} = 390$  nm 波长处的归一化散射强度随温度的变化, 由图 8 可知, 1 g/L 的丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的归一化  $I_{390}$  的转折点对应的温度为 74 °C, 即为该溶液的聚集温度。归一化  $I_{390}$  在 74 °C 以前是平稳的, 之后增加。温度低于聚集温度 74 °C 时, 胶束是稳定的状态,

胶束由疏水核丙烯酸海松酸基团和亲水 PEO 壳组成,在 74 °C 后,由于破坏了亲水的 PEO 链段和水在低温形成的氢键而导致 PEO 链段脱水,亲水的链段变为疏水,胶束不能稳定在溶液中,从而胶束聚集使得归一化  $I_{390}$  增加。1.5 g/L 的丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的胶束聚集温度大概是 65 °C,这也说明随着质量浓度的增加,胶束开始聚集的温度降低,这是因为随着质量浓度的增加,胶束粒子数增加,从而使得胶束的扩散和碰撞几率增加。

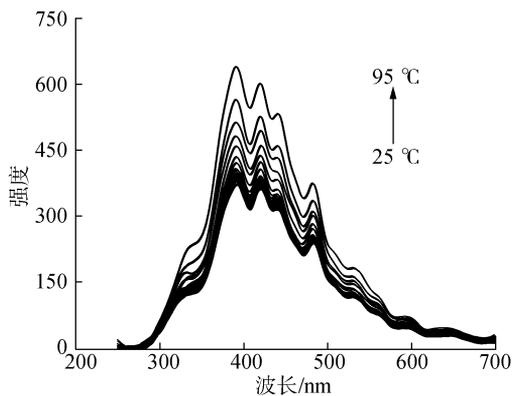


图7 不同温度下的丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的共振光散射谱图

Fig. 7 Resonance light scattering spectra of acrylpimaric acid polyglycol ester solution recorded at different temperature

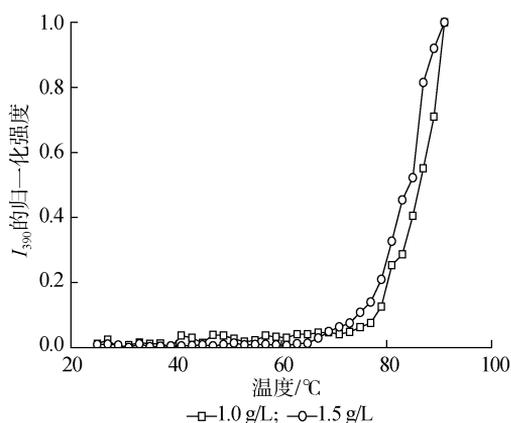
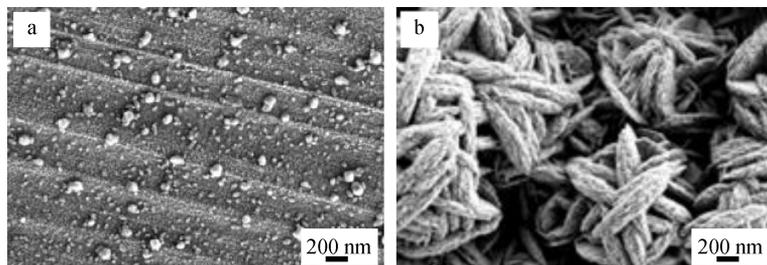


图8 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的散射强度随温度的变化

Fig. 8 Temperature dependence of intensity of acrylpimaric acid polyglycol ester solution

根据激光纳米粒度仪测试得出水合粒子平均直径( $D_h$ )及水合粒子平均直径的分布,1 g/L 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的水合粒子平均直径( $D_h$ )在 25 °C 时为 295 nm。而在 85 °C 时, $D_h$  为 1 056 nm。以上分析说明在 85 °C 时, $D_h$  增加。这是因为 85 °C 高于该溶液的聚集温度 74 °C,亲水链段 PEO 脱水而导致聚集,使得水合粒子平均直径增大,这与共振光散射得出的结论大体一致。为了直观地显示丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液聚集行为,在 25 °C 下处理的样品的扫描电镜图如图 9(a),平均粒径大约是 200 nm 左右,这也暗示了在 25 °C 下是单个胶束的聚集体。图 9(b)是在 85 °C 下处理的样品扫描电镜图,显示了直径大约为 1 000 nm 左右的毛线球状的聚集体,是多个胶束的聚集体,这是因为小于聚集温度 74 °C 时,丙烯酸海松酸聚乙二醇酯在水溶液中是以稳定的胶束存在的,而高于聚集温度 74 °C 时,由于亲水链段 PEO 脱水而导致聚集从而形成多个胶束的聚集体。



a. 25 °C; b. 85 °C

图9 1 g/L 丙烯酸海松酸聚乙二醇酯的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of 1 g/L acrylpimaric acid polyglycol ester solution

### 3 结论

3.1 以松香和聚乙二醇为原料,采用 steglich 酯化法制得了丙烯酸海松酸聚乙二醇酯,采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析了反应中间产物丙烯酸海松酸,采用红外(FT-IR)对样品的结构进行了表征,并应用凝胶渗透色谱(GPC)和热重(TG)研究了该物质的性能,结果表明:丙烯酸海松酸聚乙二醇酯的数均相对

分子质量为4 700,多分散系数为1.2,丙烯酸海松酸聚乙二醇酯分解温度在308~410℃范围内。

**3.2** 采用表面张力和芘稳态荧光法测定了该物质的临界胶束浓度,结果表明它的水溶液的CMC值为1 g/L。利用共振光散射、动态光散射和扫描电镜对丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的聚集行为进行了研究,结果表明温度小于聚集温度74℃时,1 g/L的丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液是以稳定的胶束存在的,当温度高于聚集温度74℃时,胶束聚集。当丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液质量浓度由1 g/L增加到1.5 g/L时,聚集温度由74℃降低到65℃。动态光散射的结果显示当丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的温度由25℃升高到85℃时,水合粒子平均直径( $D_h$ )由295 nm增加到1 056 nm。扫描电镜图更进一步证实了丙烯酸海松酸聚乙二醇酯水溶液的聚集行为,由单个胶束的聚集体到多个胶束的毛线球状的聚集体。

#### 参考文献:

- [1] SENGUPTA D, PIKE R W. 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]. *Chemical Reviews*, 2007, 38(36): 2411-2502.
- [3] GUNERA F S, YAGCI Y, ERCIYES A T. Polymers from triglyceride oils[J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(7): 633-670.
- [4] GANDINI A. Polymers from renewable resources: A challenge for the future of macromolecular materials[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 37-59.
- [5] MEIER M, METZERB J O, SUHUBERT U S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science[J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 39(5): 1788-1802.
- [6] BLANAZS A, ARNES S P, RYAN A J. Self-assembled block copolymer aggregates: From micelles to vesicles and their biological applications[J]. *Macromolecules Rapid Communications*, 2009, 30(4/5): 267-277.
- [7] HOARE T, KOHANE D S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges[J]. *Polymer*, 2008, 49(8): 1993-2007.
- [8] TORCHILIN V P. Micellar nanocarriers: Pharmaceutical perspectives[J]. *Pharmaceutical Research*, 2007, 24(1): 1-16.
- [9] SUTTON D, NASONGKLA N, BLANCO E, et al. Functionalized micellar systems for cancer targeted drug delivery[J]. *Pharmaceutical Research*, 2007, 24(6): 1029-1046.
- [10] OSTUNI E, CHAPMAN R G, HOLMLIN R E, et al. A survey of structure property relationships of surfaces that resist the adsorption of protein[J]. *Langmuir*, 2001, 17(18): 5601-5620.
- [11] TSITSILIANIS C, PAPANAGOPOULOS D, LUTZ P. Amphiphilic heteroarm star copolymers of polystyrene and poly(ethylene oxide)[J]. *Polymer*, 1995, 36(19): 3745-3752.
- [12] JIANG X, SMITH III M R, BAKER G L. Water-soluble thermo responsive polylactides[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(2): 318-324.
- [13] MORHADE D M, NANDE V S, BARABDE U V, et al. Study of biodegradation and biocompatibility of PEGylated rosin derivatives[J]. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2017, 32: 628-640.
- [14] ATTA A M, EL-MAHFY G A, ALLOHEDAN H A, et al. Application of nonionic surfactants based on rosin as corrosion inhibitor for tubing steel during acidization of petroleum oil and gas wells[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, 10: 8-21.
- [15] RAY G B, CHAKRABORTI I, MOULIK S P. Pyrene absorption can be a convenient method for probing critical micellar concentration(CMC) and indexing micellar polarity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 294: 248-254.
- [16] AGUIAR J, CARPENA P, MOLINA-BOLIVAR J A, et al. On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1:3 ratio method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 258: 116-122.
- [17] PASTERNAK R F, BUSTMANTE C, COLLINGS P J, et al. Porphyrin assemblies on DNA as studied by a resonance light-scattering technique[J]. *Journal of America Chemistry Society*, 1993, 115: 5393-5399.
- [18] ZHANG W Z, CHEN X D, LUO W, et al. Study of phase separation of poly(vinyl methyl ether) aqueous solutions with rayleigh scattering technique[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(5): 1720-1725.