

# 支化结构脂肪族聚酯的研究进展

冷雪菲,王艳色,任莹莹,周 城,魏志勇,李 杨\*

(大连理工大学精细化工国家重点实验室,辽宁省高分子科学与工程重点实验室,化工与环境生命学部高分子材料系,大连 116024)

**摘要:**脂肪族聚酯作为一种生物可降解材料在生物医用材料领域具有广泛的应用,通过引入和设计支化结构,可以改善聚酯材料的亲水性、生物相容性以及加工性能,调控材料的降解行为等。本文从脂肪族聚酯的拓扑结构、合成方法以及材料性能等方面综述了近年支化结构聚酯的研究进展,同时提供一种星形梳状复杂拓扑结构聚酯的合成方法,并对脂肪族聚酯未来的发展趋势及应用前景进行了展望。

**关键词:**支化结构;脂肪族聚酯;星形梳状;高枝化

## 引言

石油基塑料的过度生产及不当处理导致了严重的能源危机及环境污染问题,已日益成为人们关注的焦点,因此对可再生高分子以及生物可降解材料的研究和发展已刻不容缓<sup>[1, 2]</sup>。脂肪族聚酯是一类环境友好型合成高分子材料,具有较好的力学性能,在生物医用材料领域具有极大的应用价值。脂肪族聚酯既可以通过二酸和二醇以及羟基脂肪酸等双官能团单体缩聚合成,也可以通过乙交酯(GA)、丙交酯(LA)、 $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -CL)、 $\delta$ -戊内酯( $\delta$ -VL)和三亚甲基碳酸酯(TMC)等环状单体的开环聚合得到,产物分子量更高、分布窄,相应的聚合物分别为聚乙交酯(PGA)、聚乳酸(PLA)、聚 $\epsilon$ -己内酯(PCL)、聚 $\delta$ -戊内酯(PVL)、聚三亚甲基碳酸酯(PTMC)以及它们的共聚物等。其中,以聚乙交酯(PGA)、聚丙交酯(PLA)、聚己内酯(PCL)等为代表的脂肪族聚酯,因具有可控的生物可降解性以及良好的生物相容性而受到广泛关注<sup>[3]</sup>。

支化结构脂肪族聚酯具有独特的三维拓扑结构和更多样的材料性能,通过引入和设计支化结构,可以改善聚酯材料的亲水性、生物相容性以及加工性能,调控材料的降解行为等。本文主要介绍了近年来支化结构脂肪族聚酯的合成及性能研究进展,同时提供一种星形梳状复杂拓扑结构脂肪族聚酯的合成方法。

## 1 支化脂肪族聚酯的研究进展

支化结构的聚酯具有更复杂的三维拓扑结构和性能,其结构包括星形(star-shaped)、梳形(comb-shaped)、长链支化(long-chain branched)、超支化(hyperbranched)等,如图 1 所示。相对于线形聚酯,支化聚合物普遍具有较低的熔体粘度以及较好的力学强度<sup>[4]</sup>。例如,相同分子量的聚乳酸,支化聚合物的结晶度降低,亲水性提高,降解及药物释放速度加快<sup>[5]</sup>。拓扑结构的多样性丰富了脂肪族聚酯材料在诸如表面活性剂、药物载体、组织工程支架等方面的应用。

### 1.1 星形聚酯

星形结构是最简单的支化结构,通常分为先核后臂法(core-first)和先臂后核法(arm-first)。先核后

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.02.003

收稿:2018-11-15;修回:2018-11-28;

基金项目:国家自然科学基金(U1508204);

作者简介:冷雪菲(1987-),女,博士/讲师,主要研究领域为复杂拓扑结构生物材料的设计合成;

\* 通讯联系人,E-mail: liyang@dlut.edu.cn.

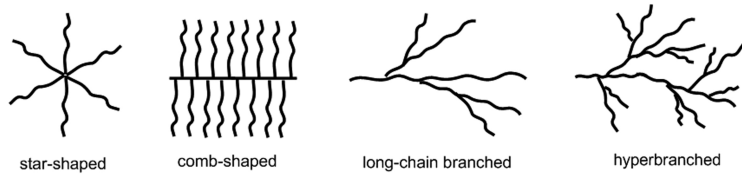


图 1 支化聚酯的拓扑结构示意图  
Figure 1 Architectures of branched polyesters

臂法的关键在于合成多官能度的核,Carmerson 等综述了几种代表性的多羟基引发剂,能够引发合成三臂至多臂星形聚酯<sup>[6]</sup>。Binder 等以辛酸亚锡( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ )为催化剂、2,4,6-三(3-羟甲基,4-硝基苯氧基)-1,3,5-三嗪为引发剂合成了可光解的三臂星形聚己内酯,并研究了其结晶行为,如图 2 所示<sup>[7]</sup>。Miao 等利用一种多羟基单糖(MG)和大分子环状的 $\beta$ -环糊精类(CD)作为多元醇引发剂,合成了多臂星形 PLA,并证明星形结构的 PLA 能够增加无定形区的自由体积,使链排列容易,极大地改变了 PLA 的热力学和机械性能<sup>[8]</sup>。相对于线形聚酯,星形结构的引入通常会阻碍聚酯链段的堆砌,表现出较低的玻璃化转变温度以及熔融温度,结晶行为变差。

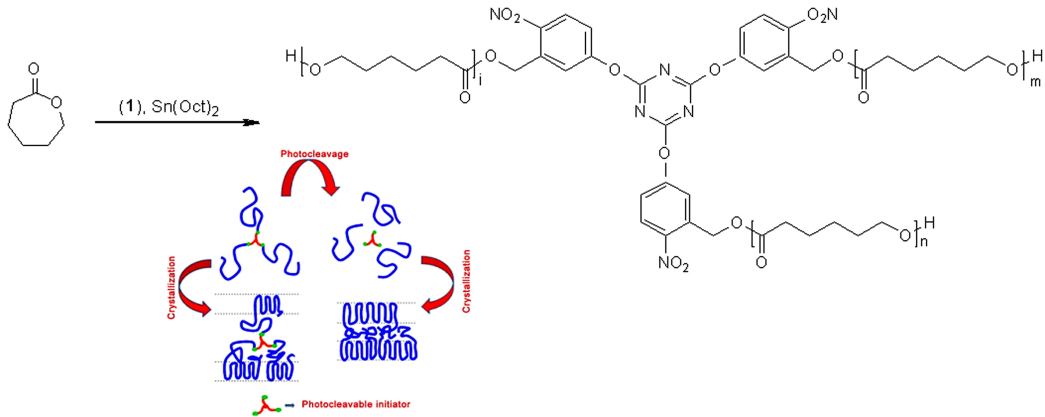


图 2 可光解三臂星形聚己内酯的合成路线  
Figure 2 Synthesis of photocleavable star-shaped PCL

1.2 梳状聚酯

通常,梳状结构聚酯的合成主要有三种方式:“grafting through”、“grafting onto”和“grafting from”,如图 3 所示。

“Grafting through”方法也称为“大单体法”,即聚合物的链端官能团是可聚合的基团(通常是双键),通过这些大单体链端的聚合将所有侧链连接在一条主链上,得到接枝聚合物。“Grafting onto”方法也称为“偶联接枝法”,是让具有反应性链端的聚合物与具有多官能团的主链发生接枝反应,从而得到接枝共聚物的方法。“Grafting from”方法也称为“引发接枝法”,是利用具有均匀分布多官能团的大分子主链作引发剂,引发单体在主链上直接聚合。

梳状聚酯的侧链基本都可以通过环状单体的开环聚合得到,通过改变投料比能够设计聚合物的分子量。近年,Yu 等利用微波辐射辅助本体聚合合成聚乙烯醇(PVA)接枝聚己内酯(PCL),PVA 是一种可生物降解的高度亲水性多元醇,PVA-g-PCL 共聚物具有良好的两亲性,作为药物载体时显著提高了聚酯的药物释放能力<sup>[9]</sup>。通过乙基纤维素(EC)羟基直接引发丙交酯开环聚合,可以得到主链是纤维素,侧链是 PLA 的接枝共聚物<sup>[10]</sup>。多糖类常作为主链被引入聚酯的梳状结构中,在提高材料亲水性的同时,可加速聚合物的降解速率。一般情况下,水溶性聚合物引入脂肪族聚酯,产物在水中可溶胀,具有良好的

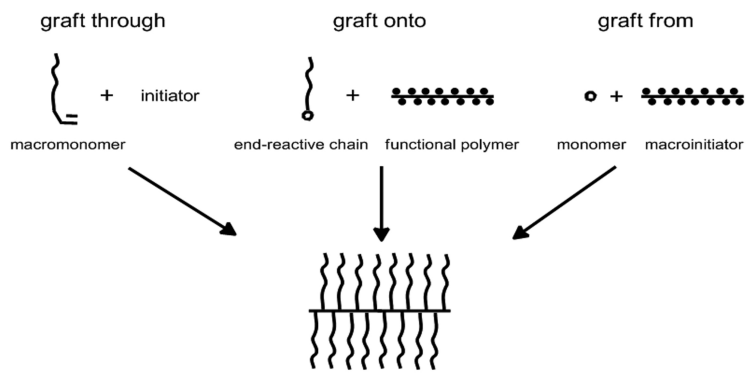


图 3 梳状接枝聚合物的合成示意图

Figure 3 Synthesis of comb-shaped graft polymer

吸水性, Nagahama 等采用“grafting onto”方法合成了水溶性的葡聚糖接枝左旋聚乳酸(*dex-g*-PLLA)和右旋聚乳酸(*dex-g*-PDLA)<sup>[11]</sup>。

1.3 高支化聚酯

高支化聚合物根据它们的主链结构通常分为树形聚合物(Dendrimers)、超支化聚合物(Hyperbranched Polymers)和高枝化聚合物(Dendrigraft Polymers)<sup>[12]</sup>。阶梯式增长和链增长两种聚合方式被用于合成高支化聚酯<sup>[13]</sup>。阶梯式增长聚合方式通过多官能度单体(比如  $AB_2$ 、 $AB_2 + B_y$  和  $A_2 + B_y$  型单体)的缩聚来实现。链增长聚合方式通过  $AB_2$  型单体开环多支化聚合(ROMBP)的方法来实现。

树形聚合物因其结构规整完美,往往具有较高的分子量和较窄的分子量分布。卓仁喜等通过 CL 与苄基保护的羟基化己内酯的共聚合以及叠代增长的方式合成了树形聚己内酯<sup>[14]</sup>,如图 4 所示,第二代 PCL 的重均分子量达到 236kDa。但是,树形聚酯的合成路线长、产率低、分子量增长缓慢,极大地限制了其应用发展。

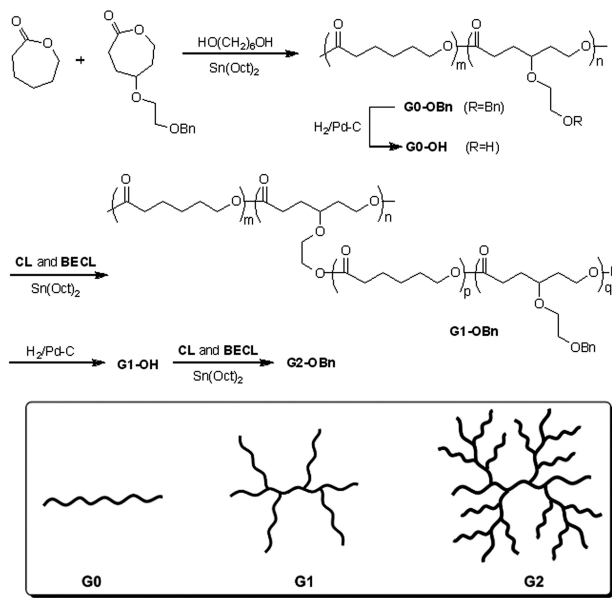


图 4 树枝状聚己内酯的合成路线

Figure 4 Synthesis of comb-shaped PCL

超支化聚合物合成方法简单,线形聚碳酸酯溶液粘度和熔融粘度极高,支化型脂肪族聚碳酸酯有效

减小了分子间作用力而具有较好的熔融特性和可塑性,因此支化型聚碳酸酯在生物医学领域受到了人们极大的关注。Parzuchowski 等合成了羟丁基取代的环状碳酸酯单体,用多元醇引发合成了超支化结构聚碳酸酯<sup>[16]</sup>,并研究了其在超临界二氧化碳中的溶解性。尽管超支化聚酯的合成简单,但难以克服结构缺陷较多、分子量分布较宽的不足。

2 星形梳状高枝化聚酯

高枝化聚合物作为树枝形聚合物家族中新的成员,即具有树形聚合物诸多的特点(如:结构对称可控、叠代重复增长、几何级数递增),又具有超支化聚合物支链无规分布,分子量分布较窄的特征,因而受到人们的重视。李杨等设计合成了多种星形支化结构的多官能度环氧化偶联剂,基于烷基锂与环氧基团之间的迭代偶联反应成功地合成了高枝化线形和星形聚合物,通过改变支化度和环氧化程度实现对高枝化拓扑结构的调控,如图 5 所示<sup>[16, 17]</sup>。多羟基化合物是实现环酯开环聚合反应的最为重要的引发剂,本团队在星形枝化多官能度环氧化聚丁二烯(PB)的基础上,通过将环氧基团开环实现了多羟基引发剂的可控制备,创制具有复杂拓扑结构的星形梳状聚酯。

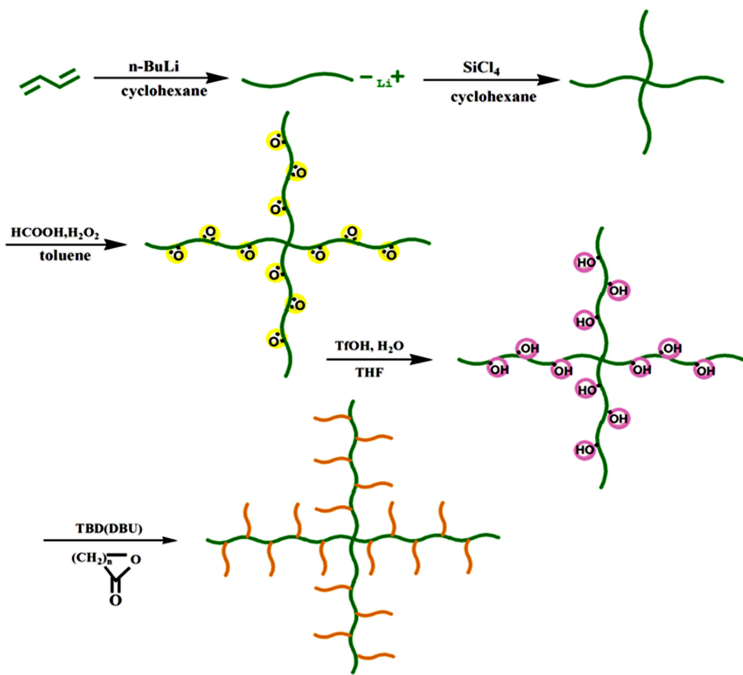


图 5 星形梳状高枝化聚乳酸的合成路线  
Figure 5 Synthesis of star-comb polylactide

2.1 星形梳状高枝化聚酯的合成及表征

冷雪菲等以线形、星形多羟基聚丁二烯为引发剂、DBU 为催化剂,成功地合成了线形梳状和星形梳状高枝化聚乳酸,如图 5 所示。合成的高枝化聚乳酸具有高分子量、窄分布的特点( $M_w > 600\text{kg/mol}$ ,  $\text{PDI} \sim 1.1$ , 支化度大于 30)。线形梳状和星形梳状高枝化聚乳酸表现出不同的结晶特点,线形梳状聚乳酸 L-C-PLLA 较星形梳状聚乳酸 S-C-PLLA 具有更大的晶粒尺度,如图 6 所示<sup>[18~20]</sup>。该合成方法基于阴离子活性聚合(living anion polymerization)以及活性开环聚合(living ring-opening polymerizations)方法,可以有效设计和调控分子的拓扑结构。该聚合体系同时适用于戊内酯、己内酯等内酯类单体的开环聚合反应<sup>[18, 21]</sup>,以及脂肪族环碳酸酯类单体的开环聚合反应及其它环状单体的共聚合反应,如图 7 所

示<sup>[22, 23]</sup>。星形梳状高枝化聚酯具有独特的三维拓扑结构,分子内部空腔大,具有可指数级增长的活性末端基团,导致其具有独特的力学性能、结晶行为及降解行为。

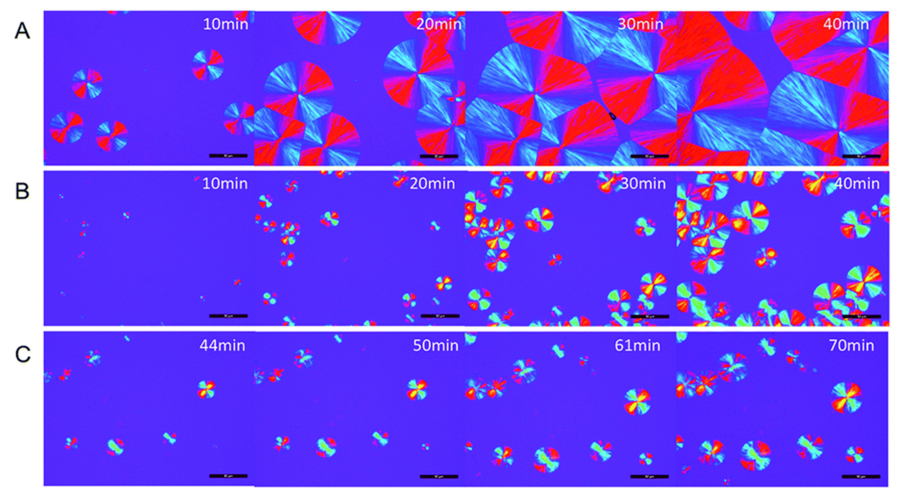


图 6 不同拓扑结构聚乳酸的偏光照片  
Figure 6 POM photographs of PLLA with different topologies

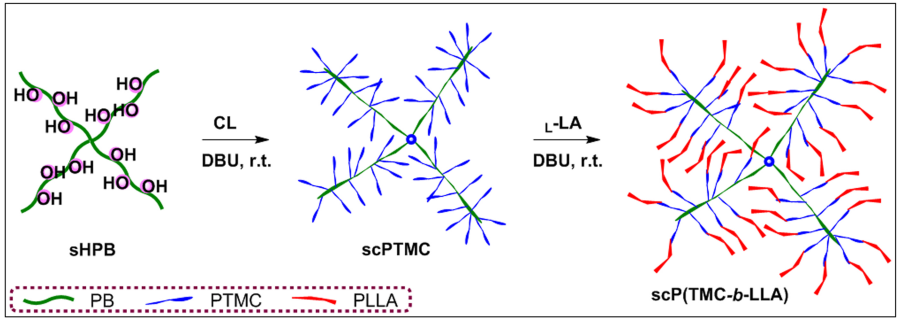


图 7 星形梳状高枝化聚酯共聚物的合成路线  
Figure 7 Synthesis of star-comb copolymers

周城等使用聚月桂烯替代聚丁二烯制备多羟基引发剂,以兼顾脂肪族聚酯的生物来源性,合成线形梳状、星形梳状高枝化聚乳酸等一系列生物基聚酯<sup>[24, 25]</sup>。通过对结构与性能之间的构效规律进行了探索,发现复杂的拓扑结构能够有效地优化调控脂肪族聚酯的各项物理机械性能,有利于实现脂肪族聚酯的高性能化。如图 8 所示,构建了一种简单高效的线形和星形梳状高枝化聚合物合成方法平台,真正从聚合物合成方法学层面上,为创制具有非线性复杂拓扑结构的聚酯提供一种合成方法。

2.2 星形梳状高枝化聚酯的应用

PB 的玻璃化转变温度较低( $T_g < -90^{\circ}\text{C}$ ),分子链柔顺性好,王艳色等以环氧化聚丁二烯(EPB)为聚乳酸的增韧剂,通过原位反应生成了环氧化聚丁二烯-*g*-聚乳酸接枝共聚物,显著提高了增韧剂与 PLA 基体的相容性,制备了具有超高冲击强度和优异拉伸韧性的 PLA 共混材料<sup>[26]</sup>。通过对增韧剂环氧化程度的调整,可使材料达到抗冲击性能和拉伸性能的平衡。采用环氧度为 20.9% 的 EPB(10%(wt))增韧 PLA 所制备共混材料的冲击强度高达 384.4J/m,约为纯 PLA 冲击强度的 13 倍,拉伸强度和拉伸模量保持在纯 PLA 的约 80%。

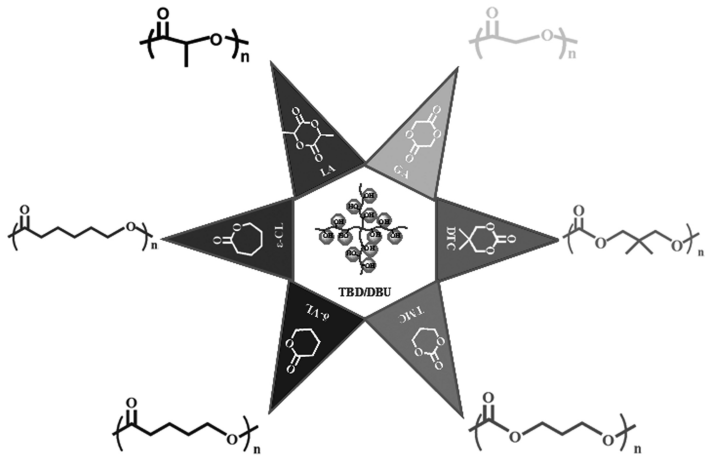


图 8 星形梳状高枝化聚酯合成方法

Figure 8 Synthesis methods of star-comb graft polyesters

3 展望

脂肪族聚酯具有生物可降解性及生物相容性,在生物医用材料领域具有极大的应用价值,而支化结构聚酯作为支化聚合物研究的一个热门领域已经取得了许多重要进展。为适应更复杂的应用需求,聚酯分子结构的复杂化、多样化是必然结果。在不断开发新型复杂结构聚酯的同时,揭示大分子拓扑结构与性能之间的构效规律将是支化聚酯材料发展的关键问题。

星形梳状高枝化聚酯具有独特的三维拓扑结构,通过可控活性聚合,可以设计其分子结构,从而优化和调控脂肪族聚酯的各项性能,有利于实现脂肪族聚酯的高性能化。

参考文献:

[1] Zhu Y, Romain C, Williams C K. Nature, 2016, 540(7633): 354~362.

[2] Schneiderman D K, Hillmyer M A, Schneiderman D K, et al. Macromolecules, 2017, 50(10).

[3] Chen G Q, Patel M K. Chem Rev, 2012, 112(4): 2082~2099.

[4] 黄玉, 王斯滕, 朱新远. 高分子学报, 2017, (2): 245~258.

[5] Stijn C, Mario S. Polym Chem, 2015, 6(6): 850~867.

[6] Cameron D J A, Shaver M P. Chem Soc Rev, 2011, 40(3): 1761~1776.

[7] Kasegaonkar A S, Barqawi H, Binder W H. J Polym Sci Pol Chem, 2015, 53(5): 642~649.

[8] Miao Y, Rousseau C, André M, et al. Polymer, 2011, 52(22): 5018~5026.

[9] Yu Z, Liu L. J Appl Polym Sci, 2010, 104(6): 3973~3979.

[10] Ge W, Guo Y, Zhong H, et al. Cellulose, 2015, 22(4): 2365~2374.

[11] Koji N, Yousuke M, Yuichi O, et al. Biomacromolecules, 2007, 8(7): 2135~2141.

[12] Gauthier M. J Polym Sci Pol Chem, 2010, 45(17): 3803~3810.

[13] Voit B I, Lederer A. Biokhimia, 1951, 16(5): 449~452.

[14] Cheng J, Ling X, Zhong Z, et al. Macromol Rapid Commun, 2011, 32(22): 1839~1845.

[15] Tryznowski M, Tomczyk K, Frasz Z, et al. Macromolecules, 2012, 45(17): 6819~6829.

[16] Zhang H, Li Y, Zhang C, et al. Macromolecules, 2009, 42(14): 5073~5079.

[17] 李婷婷, 马红卫, 李杨. 科学通报, 2016, 61(31): 3304.

[18] Leng X, Ren Y, Wei Z, et al. Macro Chem Phys, 2017, 1700178

[19] Leng X, Wei Z, Ren Y, et al. RSC Adv, 2015, 5(99): 81482~81491.

[20] Leng X, Wei Z, Bian Y, et al. RSC Adv, 2016, 6(36): 30320~30329.

[21] Ren Y, Gao Q, Zhou C, et al. RSC Adv, 2015, 5(35): 27421~27430.

- [22] Leng X, Wei Z, Ren Y, et al. Rsc Adv, 2016, 6(46): 40371~40382.
- [23] Ren Y, Wei Z, Leng X, et al. J Phys Chem B, 2016, 120(17): 4078~4090.
- [24] Zhou C, Wei Z, Jin C, et al. Eur Polym J, 2018, 99: 477~484.
- [25] Zhou C, Wei Z, Jin C, et al. Polymer, 2018. 138: 57~64.
- [26] Wang Y, Wei Z, Leng X, et al. Polymer, 2016, 92: 74~83.

## Research Progress on Branched Aliphatic Polyesters

LENG Xue-fei, WANG Yan-shai, REN Ying-ying, ZHOU Cheng, WEI Zhi-yong, LI Yang\*

*(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Key Laboratory of Polymer Science and Engineering of Liaoning Province, Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)*

**Abstract:** As a biodegradable material, aliphatic polyester has a wide range of applications in the field of biomedical materials. By introducing and designing branched structure, the hydrophilicity, biocompatibility and processing performance of polyester materials can be improved, and the degradation behavior of materials can be regulated. In this paper, the research progress of branched aliphatic polyesters in recent years is reviewed in terms of their topological structure, synthesis methods and material properties. At the same time, a synthesis method of star-comb graft polyesters is provided. The future development trend and application prospect of aliphatic polyester are also prospected.

**Key words:** Branch; Aliphatic polyesters; Star-comb; Dendrigraft