

超支化聚缩水甘油醚研究进展

朱宝库^{*}, 赵永红, 孔力, 徐又一
(浙江大学高分子科学研究所, 杭州 310027)

摘要:超支化聚缩水甘油醚(HPG)是一种分子内部为醚键,分子周围有大量羟基的超支化聚合物。这些结构特点使超支化聚缩水甘油醚在催化剂载体、生物医药、聚合物电解质等领域具有重要意义。本文介绍了超支化聚缩水甘油醚的合成方法及其功能化的研究进展,并简要分析了其发展前景。

关键词:超支化;聚缩水甘油醚;合成;功能化

树枝形聚合物包括树状聚合物与超支化聚合物两种,其共同的特点是内部结构疏松、外部致密、高度支化、端基官能团众多、分子量高时分子形状近似于球形等,目前被普遍认为是继线形、支化、交联聚合物之后的第四类聚合物。比较而言,树状聚合物具有更精确、规整的支化结构,但是需要采用逐步重复的方法合成,过程繁琐,不宜大规模制备,使关于树状聚合物的实际应用受到极大限制。超支化聚合物的支化结构规整性虽然比树状聚合物略差,但其结构和性质与树状聚合物有很多相似之处,而且可以通过一步或准一步的方法合成,过程简单,可以大规模制备,在很多方面可以用超支化聚合物代替树状聚合物,逐渐成为树枝形聚合物领域中研究的重点^[1~3]。超支化聚缩水甘油醚是一种分子内部为醚键、分子周围具有大量羟基的超支化聚合物。这些结构特点使超支化聚缩水甘油醚在催化剂载体、生物医药、聚合物电解质等领域具有重要意义。自从1999年Frey等^[4~9]合成出低分散性的超支化聚缩水甘油醚以来,关于超支化聚缩水甘油醚的研究越来越引起人们的重视。本文将对超支化聚缩水甘油醚的合成及功能化等研究进展进行简要综述,并分析了相关问题及发展方向。

1 HPG的合成方法

合成超支化聚缩水甘油醚的单体-缩水甘油,是一种具有高反应活性的环氧化合物。由于其分子中有一个羟基和一个环氧基团的存在,使其成为一种潜在的适合于制备超支化聚合物的AB₂型单体。目前,超支化聚缩水甘油醚的合成方法主要有阳离子聚合和阴离子聚合。

阳离子聚合:Wang等^[7]以丙三醇为核,以BF₃O(C₂H₅)₂为催化剂,对缩水甘油进行阳离子开环聚合,得到了分子量为2000~3000,支化度为0.5~0.6的超支化聚缩水甘油醚。阳离子聚合有一些缺点,如为了控制反应速度,反应需在较低温度下进行,反应过程中容易出现成环等副反应,反应产物分子量分布较宽,分子量较小。

阴离子聚合:Frey等^[4~9]第一次采用阴离子聚合对缩水甘油进行开环聚合,得到超支化聚缩水甘油醚。反应以1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP)为核,用醇钾对其进行10%去质子化后,引发缩水甘油开环聚合,反应机理如图1所示。阴离子聚合有许多优点,如聚合在95℃下进行,比较容易控制;TMP经10%去质子化后,使反应过程中存在快速的分子内和分子间的质子转移,加上滴加单体的速度很慢,避免了成环副反应的发生,使产物的分子量分布很窄,分散度很低,并且产物的分子量大小可以通过单体和引发剂的用量比来控制,最大可至18000左右。

从表1两种不同聚合方法的比较可以看出,阴离子开环聚合反应条件温和、分散度低、分子量可控性好,是合成超支化聚缩水甘油醚的一种比较理想的聚合方法。

基金项目:“973”计划(编号:2003CB615705)和浙江省科技计划(编号:2006C21104)支持;

作者简介:朱宝库(1967-),副教授,研究方向为功能高分子与分离膜材料。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

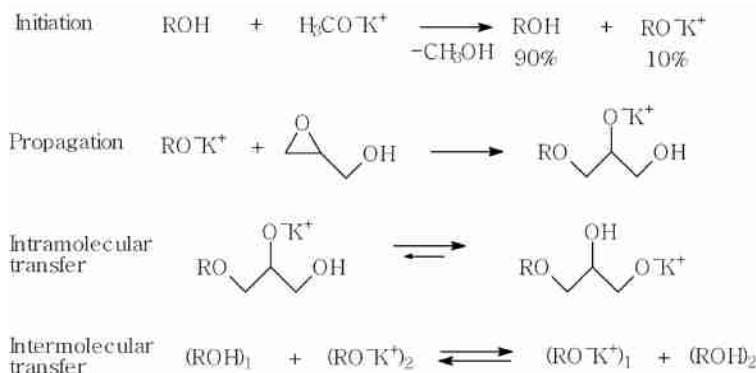


图 1 缩水甘油阴离子聚合机理

Figure 1 Mechanism of the anionic polymerization of glycidol^[4]

表 1 两种不同聚合方法的比较

Table 1 The camparison of different methods of polymerization

聚合方法	阳离子聚合	阴离子聚合
聚合温度/°C	-5	95
催化剂	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃ OK
分子量 /M _n	2000~3000	3000~18000
分散度	—	1.13~1.47
支化度	0.5~0.6	0.5~0.6

2 催化剂载体用 HPG

以树枝形聚合物为载体, 通过共价键或非共价键的形式将催化剂固定在其分子内部或周围是提高催化剂稳定性、分散性和催化效率的有效手段^[8~10]。其中利用树枝形分子负载过渡金属催化剂的研究占主要地位^[11~13]。在以往的研究中, 大部分采用树形分子作为过渡金属催化剂载体, 而采用超支化分子作为催化剂载体的研究还很少。但是, 超支化分子相对简易的合成方法将很有可能使其成为树形分子的替代物。

以共价键负载的形式一般是通过催化剂与超支化聚合物的端基反应来实现。Stiriba 等^[14]以甲苯磺酰氯为偶联剂,将 NCN 钳状化合物 [Pi 2, 6-(NMe₂CH₂)₂C₆H₄-2 COOH] 以共价键形式固定在 HPG 分子周围(见图 2)。由于在超支化聚合物分子周围存在大量的铂离子和碘离子,通过分子间作用力聚集后的超分子结构可以直接通过 TEM 观测到,而不需要着色。从观测结果可以看出,其结构呈显良好的核壳形(见图 3)。另外, Kumar 等^[15]将多齿胺配合物 /CuBr 催化体系以共价键的形式负载在超支化聚缩水甘油醚分子周围,采用原子转移自由基聚合法(ATRP)对甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯进行聚合。由于 HPG 良好的溶解性,它对聚合反应介质粘度的影响很小。与同种不负载的催化体系比较,用 HPG 负载后, Cu⁺ 离子的局部浓度增加,反应活性有所提高,产物分子量可由 3.4×10^3 上升到 4.2×10^4 , 并且聚合产物中催化剂残留物的去除比较容易,只需将产物在甲醇中溶解过滤就可以将 Cu⁺ 离子去除 97% 以上。

也有将催化剂通过非共价键的形式负载在 HPG 上的研究, Slagt 等^[16, 17] 将 HPG 经烷基酰氯部分酯化后(40%~60%), 得到一种外部疏水, 内部亲水的核-壳结构的超支化聚合物, NCN 钳状化合物经磺化后, 能通过氢键作用与亲水的核结合到一起, 从而实现过渡金属催化剂的负载与富集。

3 在生物医药中的应用

超支化聚缩水甘油醚是一种具有良好生物相容性的材料, 关于其在生物医药中的应用价值也逐渐受到人们的重视^[18]。与作为催化剂载体的机理类似, 超支化聚缩水甘油醚也可以通过共价键和非共价键的形式来负载药物分子。前一种方法是直接利用超支化聚缩水甘油醚的羟基与药物分子反应而达到负载的目的, 而后一种方法则是先将超支化缩水甘油醚改性形成一种两亲性的单分子纳米微束, 然后对极

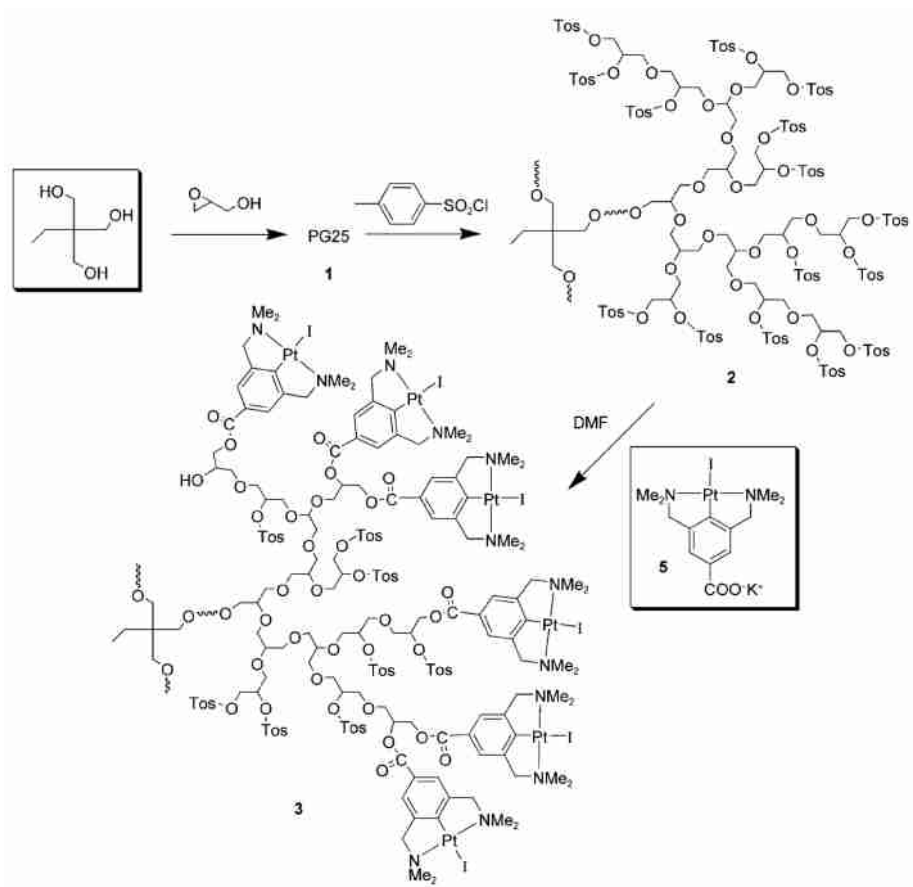


图 2 NCN-钯状化合物在超支化聚缩水甘油醚分子周围的负载过程

Figure 2 Synthesis of pertosylated hyperbranched polyglycerol **2** followed by partial substitution of tosyl groups with NCN-pincer platinum(II) carboxylates^[14]



图 3 壳-核形超支化聚缩水甘油醚聚集态结构二维模型

Figure 3 Two dimensional model for the core-shell micelle structure of aggregation for hyperbranched polyglycerol^[14]

性的药物分子进行捕获和包埋。

Kumar 和 Sunder 等^[19, 20] 用脂肪酸(C₁₅H₃₁COOH) 对超支化聚缩水甘油部分酯化后(43%~93%) ,得到两亲性聚合物, 该聚合物能溶解于非极性溶剂, 并对非极性溶剂中的极性分子具有很好的捕获作用, 可用于药物的控制释放, 其过程如图 4 所示。Burgath 等^[21] 通过阴离子开环聚合, 在超支化聚缩水甘油醚周围先接枝上一定长度的聚环氧丙烷, 然后以此为核, 以 Sn(Oct)₂ 为催化剂, 引发己内酯开环聚合, 根据单体和引发剂的用量比, 可以得到 10~50 个单体单元长度的臂。该星型嵌段聚合物具有可生物降解的臂和生物相容性的内核, 在生物医用材料和药物载体等领域将会有很好的应用前景。

Kolhe 等^[22] 通过偶联法将抗炎、镇痛药异丁苯丙酸以共价键的形式负载在超支化聚缩水甘油醚的分子周围, 其药物的有效负荷能达到 70%。研究发现, 异丁苯丙酸负载在超支化聚缩水甘油醚分子上后,

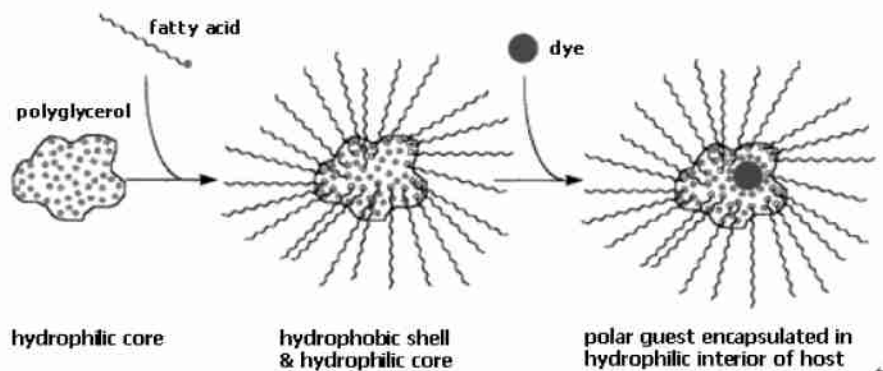


图 4 超支化聚缩水甘油醚的部分疏水化和对水溶性客体分子的捕获

Figure 4 The partial hydrophobization of polyglycerol end groups and subsequent take-up a water-soluble guest molecule^[19]

能够在细胞内部快速传递。由于超支化聚缩水甘油醚合成比较简单, 因此, 很有可能成为一种商业化的细胞内部药物传递载体。

4 聚合物电解质

聚氧化乙烯(PEO) 常用做聚合物电解质的聚合物相, 但 PEO 容易结晶, 限制了其对电解质的溶解能力。HPG 与 PEO 有相似的链段结构, 但不容易结晶, 而且分子周围有丰富的羟基, 使 HPG 比 PEO 具有更好的电解质溶解能力和较高的离子迁移浓度。但 HPG 分子间链的缠结作用小, 其尺寸稳定性很差, 因此很难直接形成有应用价值的聚合物电解质。

Sun 等^[23] 用 4,4'-亚甲基-二苯异氰酸酯与单羟基聚乙二醇反应, 然后再与 HPG 的羟基反应, 得到以 HPG 为核, 聚乙二醇为臂的星形聚合物。同时, 将聚氨酯接枝到 HPG 分子表面的羟基上, 也可以形成星形聚合物, 实验发现, 当每个 HPG 分子上接枝上 5 条聚氨酯支链时, 聚合物电解质具有最好的导电性能, 在 60℃时, HPG/PU LiCl₄ 的导电率为 $6.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[24]。该类聚合物因为星形支链间能发生链的缠结作用, 成膜后具有较好的尺寸稳定性, 能够直接用做聚合物电解质的基体。Yang 等^[25] 用 HClSO₃ 与超支化聚缩水甘油醚的端羟基反应, 然后用 LiOH 进行中和, 得到了锂盐聚合物电解质, 为了改善尺寸稳定性, 将其与线形聚氨酯共混, 实验结果表明, 共混体系的离子导电率与温度、阳离子种类及浓度、磺化超支化聚合物含量有关, 在最优条件下, 导电率为 $3 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

但也有研究发现, 超支化聚缩水甘油醚分子周围的羟基在电场中容易被氧化, 而在没有电场时又容易被还原, 处于一种不稳定状态, 为了改善其电化学稳定性, Shao 等^[26] 采用全氟辛基酰氯(PFT) 与 HPG 羟基反应得到外层为碳氟链的星形聚合物(PFT-HPG)。全氟取代基的存在, 使该星形聚合物不仅具有很好的电化学稳定性, 其离子迁移能力也得到提高, 聚合物电解质的导电性能提高。另外, 为了改善聚合物的尺寸稳定性, 将一定量的线形聚氨酯与 PFT-HPG 共混。研究结果表明, 在 PFT-HPG 与聚氨酯比例为 30/70(w/w) 时, 混合体系具有最好的电解质溶解能力, 在 60℃条件下, 其导电率为 $4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当 PFT-HPG 含量超过 30% 时, 共混体系出现相分离, 使得聚合物电解质的导电性能下降。

石桥等^[27] 通过阳离子聚合法合成了超支化聚缩水甘油醚, 并将超支化聚缩水甘油醚先硫酸化再中和后制得一种新型大分子锂盐——超支化聚缩水甘油硫酸锂。其溶液在浓度低时粘度低、电导率高, 如浓度为 10% 时, 其电导率在常温下为 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而当浓度超过 10% 后, 粘度开始迅速上升, 电导率也逐渐降低。因此, 低浓度的超支化聚缩水甘油硫酸锂溶液适合于作为锂离子电池的电解质。另外, 超支化聚缩水甘油硫酸锂的阴离子体积大, 用于锂离子电池将可以使电解质具有很高的离子迁移数。

5 对无机矿物结晶的影响

Balz 等^[28]研究了 CaCO_3 在硫醇单层分子自组装(SAM) 表面的结晶过程。在以甲基(CH_3-) 为末端基的硫醇 SAM 表面, 由于表面疏水性很强, 并且甲基排列规整, 会得到方解石、文石等各种不同的晶体。超支化聚缩水甘油醚具有两亲性的核-壳结构, 内部疏水, 外部亲水, 当其在在以甲基(CH_3-) 为末端基的硫醇 SAM 中溶解后, 疏水的核通过分子间作用力与 SAM 表面的甲基结合, 而亲水的壳则向外部伸展, 硫醇 SAM 表面的亲水性大幅度提高, 同时, 由于超支化聚缩水甘油醚分子特殊的拓扑结构, 表面的亲水基团($-\text{OH}$) 呈不规则分布, 这两者协同作用的结果, 使 CaCO_3 在其表面结晶的过程中只形成了文石晶体, 如图 5。文石是一种很重要的生物矿物, 近年来对它的可控结晶引起了人们的重视, 上述研究的结果表明了文石可控结晶的可行性, 对如何进行结晶表面的设计有重要意义。

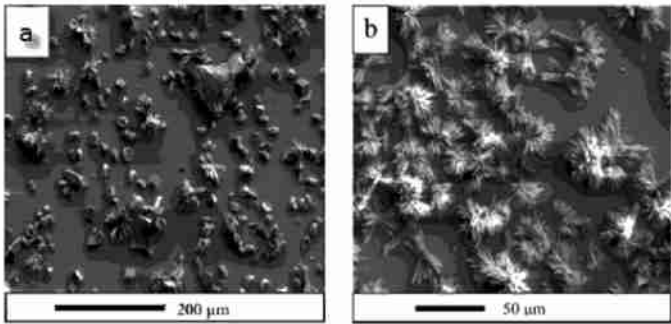


图 5 不同表面上 CaCO_3 晶体的扫描电镜图
(a) 以甲基为末端基的 SAM 表面; (b) SAM 吸附了 HPG 的表面

Figure 5 SEM micrographs of CaCO_3 crystals on a) a CH_3 -terminated SAM surface; b) a CH_3 -terminated SAM with absorbed hyperbranched polyglycerol ($M_n = 5000 \text{ g/mol}$)^[28]

6 HPG 对无机矿物的表面改性

在 Si/SiO_2 的表面存在很多羟基, Khan 等^[29]根据阴离子聚合制备 HPG 的原理, 用醇钠对 Si/SiO_2 表面的羟基进行部分质子交换后, 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下引发缩水甘油开环聚合, 通过改变缩水甘油单体的用量大小, 可以在 Si/SiO_2 表面形成不同厚度的超支化聚缩水甘油醚毛刷层, 其最大厚度可达到 70 nm 。该研究表明了超支化聚合物在 Si/SiO_2 表面厚度的可控性, 同时, 通过表面引发超支化聚合, 为材料的表面化学改性提供了新的途径。

7 其它

除了上述几种主要的研究领域外, 与 HPG 有关的其它一些方面, 如超支化聚缩水甘油醚溶液的气液、液液平衡^[30], 超支化聚缩水甘油醚在水溶液和非水溶液中的聚集态结构^[31], 线形-超支化结构的两亲性聚合物的合成^[32], 以超支化聚缩水甘油醚为核的温敏性纳米粒子^[33,34], 以及基于超支化聚缩水甘油醚的液晶高分子^[34] 等也开展了较为深入的研究。

8 结语

由于超支化聚合物的合成方法相对比较简单, 在很多对支化结构完整性要求不是很严格的情况下, 可以替代树形聚合物。除了具有一般的超支化聚合物共同的特性外, 超支化聚缩水甘油醚还有一些自身的特点, 如分子内部是稳定的、生物相容性的聚醚结构, 而分子周围大量羟基的存在, 使得对超支化聚缩水甘油醚的进一步改性比较容易进行。关于对超支化聚缩水甘油醚以后的研究, 有以下一些方面值得重

视:(1)在合成方面,进一步加强对分子量、分子量分布以及支化度的可控性;(2)超支化聚缩水甘油醚在不同溶液中分子的聚集态结构;(3)以超支化聚缩水甘油醚为大分子引发剂,通过活性聚合的方法,获得新的聚合物;(4)进一步探讨其在一些交叉学科,如催化剂载体、生物医药、聚合物电解质、纳米科技以及超分子化学等领域的应用。

参考文献:

- [1] Voit B I. C R Chimie, 2003, 6: 821
- [2] Gao C, Yan D. Prog Polym Sci, 2004, 29: 183.
- [3] Yates C R, Hayes W. Europ Polym J, 2004, 40: 1257.
- [4] Sunder A, Hanselmann R, Frey H, et al. Macromolecules, 1999, 32: 4240.
- [5] Kautz H, Sunder A, Frey H. Macromol symp, 2001, 163: 67.
- [6] Sunder A, Frey H, M lhaupt R. Macromol Symp, 2000, 153: 187.
- [7] Wang X L, Chen J J, Hong L, et al. J Polym Sci Part B: polymer physics, 2001, 39: 2225.
- [8] Frychet J M J. Science, 1994, 263: 1710.
- [9] Zeng F, Zimmernan S C. Chem Rev, 1997, 97: 1681.
- [10] Frey H, Lach C, Lorenz K. Adv Mater, 1998, 10: 279.
- [11] Constable E C. Chem Commun, 1997, 1073
- [12] Newkome G R, He E, Moorefield C N. Chem Rev, 1999, 99: 1689
- [13] Slagt M Q, Stiriba S E, Klein Gebbink R J M, et al. Macromolecules, 2002, 35: 5734
- [14] Stiriba S E, Slagt M Q, Kautz H, et al. Chem Eur J, 2004, 10: 1267.
- [15] Kumar K R, Kizhakkedathu J N, Brooks D E. Macromol Chem Phys, 2004, 205: 567.
- [16] Slagt M Q, Stiriba S E, Gebbink R J M K, et al. Macromolecules, 2002, 35: 5734.
- [17] Slagt M Q, Stiriba S E, Kautz H, et al. Organometallics, 2004, 23: 1525.
- [18] Frey H, Haag R. Reviews in Molecular Biotechnology, 2002, 90: 257
- [19] Kumar K R, Brooks D E. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 155.
- [20] Sunder A, Kämer M, Hanselmann R, et al. Angew Chem Int Ed, 1999, 38(23): 3552
- [21] Bungath A, Sunder A, Neuner I, et al. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 792
- [22] Kolhe P, Khandare J, Pillai O, et al. Pharmaceutical Research, 2004, 21(12): 2185.
- [23] Sun X Y, Yang X H, Liu Y H, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, 42: 2356
- [24] Yang X H, Sun X Y, Shao J J, et al. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42: 4195
- [25] Yang X H, Sun X Y, Chen J J, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 1185.
- [26] Shao J J, Yang X H, Liu Y H, et al. J Appl Polym Sci, 2005, 98: 238.
- [27] 石桥,周啸.高分子学报,2004,1: 114.
- [28] Balz M, Barriau E, Istratov V, et al. Langmuir, 2005, 21: 3987
- [29] M Khan, W T S Huck. Macromolecules, 2003, 36: 5088 ~ 5093
- [30] Seiler M, Arlt W, Kautz H, et al. Fluid Phase Equilibria, 2002, 201: 359.
- [31] Garamus V M, Maksimova T V, Kautz H, et al. Macromolecules, 2004, 37: 8394.
- [32] Barriau E, Marcos A G, Kautz H, et al. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 862
- [33] Wan D C, Li Z Y, Huang J L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 5458
- [34] Wan D C, Fu Q, Huang J L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 5652
- [35] Felekis T, Tziवेleka L, Tsiourvas D, et al. Macromolecules, 2005, 38: 1705

Advances in Synthesis and Applications of Hyperbranched Polyglycerol

ZHU Bao ku^{*}, ZHAO Yong hong, KONG Li, XU You yi

(Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Hyperbranched polyglycerol is characterized by the combination of a loose and stable polyether scaffold, a large number of end hydroxyl groups. These characteristics render hyperbranched polyglycerol an ideal candidate for use in a wide range of applications, such as catalysts carriers, biomedical applications, polymer electrolytes, etc. In this brief summary, the current research in hyperbranched polyglycerol is reviewed.

Key words: Hyperbranched; Polyglycerol; Synthesis; Functionalization