

超支化聚合物的合成及应用

易昌凤, 陈爱芳, 徐祖顺*

(湖北大学化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430062)

摘要: 综述了超支化聚合物合成方法的最新研究进展, 并对其应用进行了描述, 旨在加深人们对该领域的了解, 从而加速该领域的发展。

关键词: 超支化聚合物; 合成; 应用

超支化聚合物因其分子结构而得名, 它是一种经一步法合成得到的高度支化的聚合物^[1]。早在 1952 年, Flory^[2] 就首先在理论上论述通过 AB_x 型单体分子间的缩聚制备超支化聚合物的可能性。但是, 对于这种非结晶、无链缠绕的超支化聚合物, 当时并未引起足够的重视。直到 1987 年, Kim^[3] 申请了制备超支化聚合物的专利, 并于 1988 年在洛杉矶美国化学会上公布了这一成果^[4] 之后, 人们才开始对它产生兴趣。迄今为止, 超支化聚合物的研究已经经历了十多年的历程, 本文对超支化聚合物的合成及应用的研究进展做一论述。

1 超支化聚合物的合成

目前, 超支化聚合物的合成方法除了研究的比较成熟的一步缩聚法外, 近年来又发展了一些新的合成方法。下面就文献中报道的一些超支化聚合物的合成方法进行介绍。

1.1 缩聚反应

缩聚反应是合成超支化聚合物最常用的方法, 也是最经典、研究得最成熟的方法, 主要是采用 AB_x 型单体通过逐步增长的方式合成的。一般采用最多的是 AB_2 型单体, 有时为了控制支化度, 得到结构更复杂的聚合物, 可以采用 AB_4 、 AB_6 、 AB_8 型的单体。目前已用此法合成出了各种类型的超支化聚合物, 如聚酯类、聚醚类、聚酰胺类、聚醚-酮类、聚硅氧烷类、聚氨酯类、聚碳酸酯类等。Yang 等^[5] 以 3,5-二(4-氨基苯氧基)苯甲酸为 AB_2 型单体, 在 235°C 下进行缩聚合成了超支化芳香聚酰胺(见图 1)。产物的重均分子量 M_w 及分子量多分散指数分别为 74600 和 2.6。

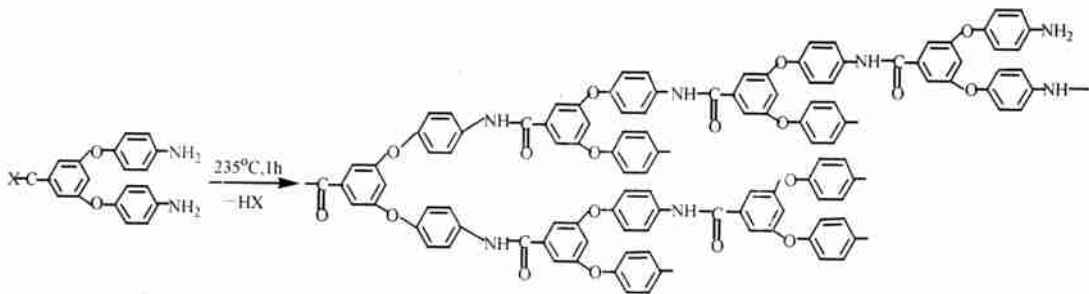


图 1 超支化芳香聚酰胺的形成

Figure 1 The formation of the hyperbranched polyamides

基金项目: 武汉市科技攻关基金;

作者简介: 易昌凤(1964—), 女, 副教授, 现主要从事乳液聚合、分散聚合、功能高分子等领域的研究工作。

* 通讯联系人。

Oishi 等^[6]以(S,S)-1,5-二(1-萘基)-1,5-二苯基-1,5-二乙烯基-3-甲基三硅氧烷(AB₂型)和1,1,3,3-四甲基-1-乙烯基二硅氧烷(A'B'型)按不同比例共缩聚合成了一系列超支化聚碳硅氧烷。由体积排阻色谱(SEC)测得数均分子量 M_n 为 4320~9370, 分子量多分散指数 2.1~3.6, ²⁷Si NMR 测得支化度 DB 为 0.27~0.43, 玻璃化转变温度在 -29~34℃ 之间。Ishida 等^[7]采用图 2 所示的 AB₂、AB₄、AB₈ 型单体直接缩聚合成了支化度不同的超支化芳香聚酰胺。由 AB₂ 型单体得到的聚合物支化度 DB 为 0.32; 由 AB₄、AB₈ 型单体得到的聚合物的支化度 DB 分别为 0.72、0.84。这些超支化聚酰胺的溶解性和热稳定性不受支化度的影响。

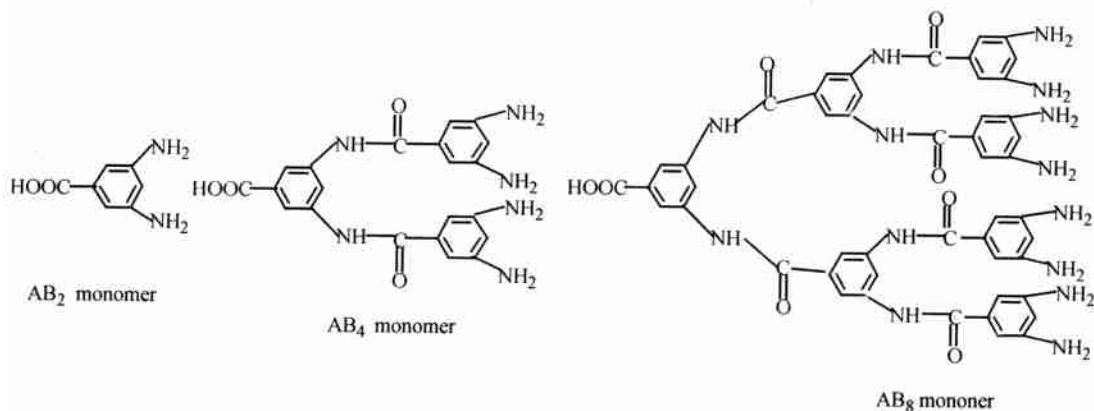


图 2 形成超支化芳香聚酰胺的 AB₂、AB₄、AB₈ 型单体

Figure 2 AB₂, AB₄ and AB₈ monomers for hyperbranched aromatic polyamides

在 AB_x 型单体的缩聚反应中, 如果添加 B_y ($y \geq 2$) 型分子作为“核”, 可以控制产物的分子量, 降低分子量多分散指数^[8~9]。Frey 等^[10]以 3,5-二(三甲基硅氧基)苯甲酰氯(AB₂型)和 3-(三甲基硅氧基)苯甲酰氯(AB 型)为单体, 以 2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇为核分子, 通过缩聚反应合成了超支化芳香均聚及共聚酯。所得产物的数均分子量 M_n 为 83000~278000, 分子量多分散指数为 1.09~1.49, 支化度 DB 为 0.6~0.66。Bernal 等^[11]以二(4-氟苯基)(4-羟基苯基)磷氧化物在核分子三(3,4,5-三氟苯基)磷氧化物出现的情况下合成了分子量分布窄的超支化聚芳醚磷氧化物。

为了扩大制备超支化聚合物所用单体的类型, 使原料商业化, 科学工作者用 A₂ 和 B₃ 型单体缩聚也得到了超支化聚合物。Hao 等^[12]用 A₂ 型单体 1,4-二苯胺(I)分别和两种 B₃ 型单体苯三甲酸酐(II)、苯三甲酸甲酯(III)反应, 合成了超支化聚酰亚胺。在 I + III 的反应体系中, 如果按物质的量 1:1 的投料比, 可以避免凝胶化。用 ¹H NMR 测得支化度 DB 为 0.52~0.56, DSC 测得玻璃化转变温度在 212~236℃。Lin 等^[13]采用双酚 A(A₂型)和间苯三甲酰氯(B₃型)按物质的量比 1:1 缩聚, 制备了超支化芳香聚醚。但由于 A₂ 和 B₃ 型单体缩聚反应涉及到平均官能度大于 2 的单体间的反应, 容易发生凝胶, 因此在反应过程中必须严格控制许多因素, 如单体的投料比、单体的滴加顺序、反应物的纯化、反应温度、反应时间等, 一般也只能得到低分子量的超支化聚合物。

近来, 化学工作者使用类似于 A₂/B₃ 型的 Aa/bB₂ 型单体缩聚得到了超支化聚合物。官能团 a 与官能团 b、a 与 B、b 与 A 之间均能发生反应, 但官能团 a 与官能团 b 的反应活性大于官能团 a 与 B、b 与 A, 因此, 反应过程中, 官能团 a 与官能团 b 优先发生反应得到初步产物 A-ab-B₂, 即 A₂ 和 B₃ 单体首先反应生成 AB₂ 型单体, 进一步 A、B 官能团缩聚, 得到超支化聚合物。为了控制分子量, 在体系中使 bB₂ 单体过量, 过量的 bB₂ 单体可起到链终止剂作用, 反应过程如图 3 所示。

Chang 等^[14]用 A₂ 型单体对苯二胺与 bB₂ 型单体 4-(3,5-二羧基甲氧基)邻苯二甲酸酐合成了超支化的芳香族聚酰胺-酰亚胺。首先酸酐与氨基迅速反应形成了中间物 AB₂ 型单体, 然后中间物在磷酸三苯酯/吡啶缩合剂存在下进一步聚合得超支化聚酰胺-酰亚胺, 由 ¹H NMR 测得其支化度 DB 为 0.60~0.61。

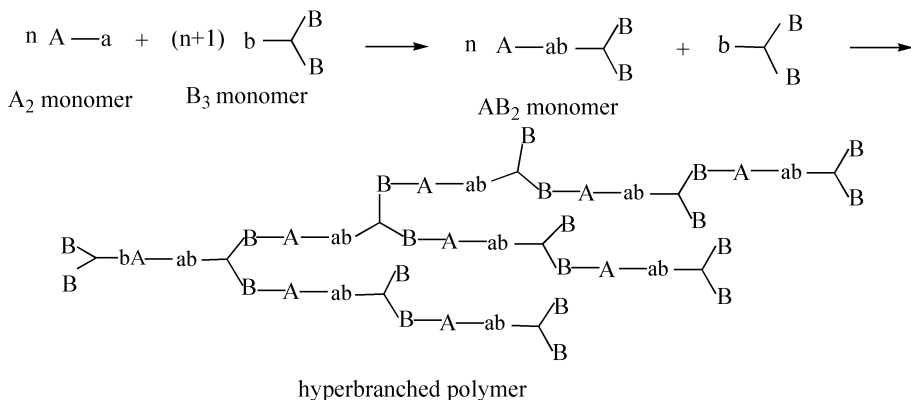


图 3 Aa 和 bB₂ 单体制备超支化聚合物简图

Figure 3 Schematic illustration of hyperbranched polymer synthesized by Aa and bB₂ monomer

Abdelrehim 等^[15]用三种 Aa 型单体甲苯二异氰酸酯(TDI)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2-(3-异氰酸基丙基)环己基异氰酸酯(ICPI)和两种 bB₂ 型单体乙二醇胺、二异丙醇胺合成了超支化的芳香族和脂肪族聚(脲-氨酯)。并通过¹H NMR 和¹³C NMR 对所得超支化聚合物的结构进行了分析。这类超支化聚(脲-氨酯)可以作为印刷墨或印刷漆中的粘结材料,能使粘附力显著提高,也可作为涂料工业的交联剂。

1.2 活性聚合

除了缩聚反应外,近年来用新型的活性聚合如自缩合乙烯基聚合、原子转移自由基聚合、质子转移聚合等方法成功地制备了超支化聚合物。

1.2.1 自缩合乙烯基聚合 自缩合乙烯基聚合方法是由 Frechet 等^[16]在 1995 年提出用于超支化聚合物制备的,即在自缩活性自由基聚合中,单体既是引发剂也是支化点,乙烯基单体在外激发作用下活化,产生多个活性自由基,形成新的反应中心,引发下一步的反应,其反应历程如图 4 所示。

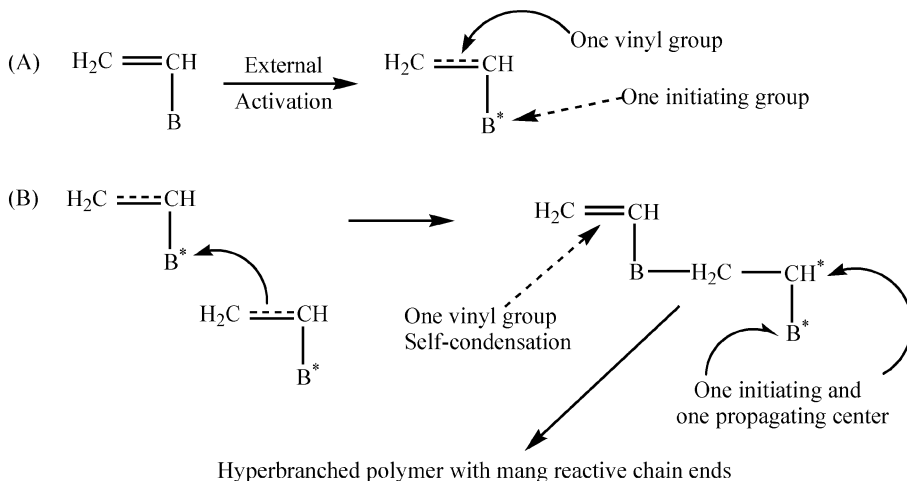


图 4 乙烯基单体自缩合聚合反应

Figure 4 Self-condensation polymerization by ethylene group

洪春雁等^[17]用丙烯酸(2-溴代丙酰氧基)乙酯(BPEA)与丙烯酸甲酯(MA)在四官能团的引发剂[6,6-双(5- α -溴代异丁酰氧-二氧戊烷)-4,8-二氧十一烷-2,11]二(2- α -溴代异丁酸酯)(THABI)的存在下进行乙烯基的自缩聚反应得到聚丙烯酸类的超支化聚合物。

1.2.2 原子转移自由基聚合(ATRP) Gaynor 等^[18]采用对-氯甲基苯乙烯在 Cu(I)、2,2'-二吡啶存在条件下通过原子转移自由基聚合“一步法”合成了超支化聚苯乙烯。Matyjaszewski 等^[19]采用图 5 所示的一系列 AB* 型单体在 CuBr、Cu 以及 4,4'-二(5-壬基)-2,2'-联吡啶存在下,通过原子转移自由基聚合,合成了超

支化聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯。由¹HNMR 测得超支化聚甲基丙烯酸酯的支化度 DB 为 0.48。

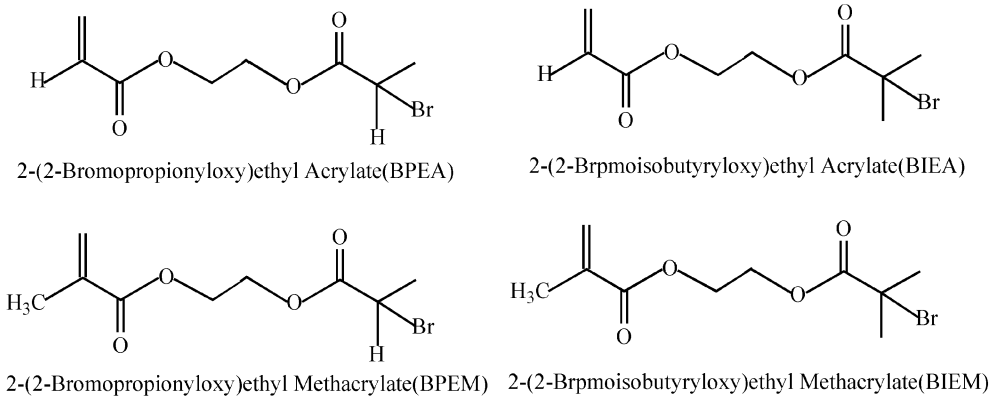


图 5 由 ATRP 制备超支化聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的 AB^{*} 型单体
Figure 5 AB^{*} acrylic and methacrylic monomers used by ATRP

1.2.3 质子转移聚合 质子转移聚合是 Chang 等^[20] 在 1999 年首次提出的新的聚合方法,他们利用 AB₂ 型单体通过质子转移聚合合成了带有大量末端环氧基的超支化芳香聚醚。其反应历程如图 6 所示:

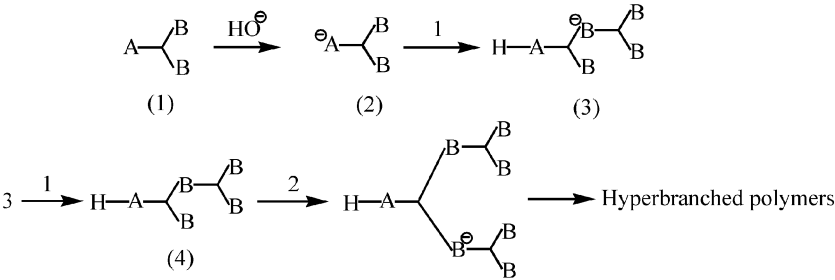


图 6 质子转移聚合简图
Figure 6 A simplified illustration of proton-transfer polymerization

Emrick 等^[21] 采用如图 7 所示的 AB₂、AB₃、(A₂+B₃)型单体在 Cl⁻ 催化剂存在下通过质子转移聚合制备了末端带有大量环氧基的超支化脂肪聚醚。

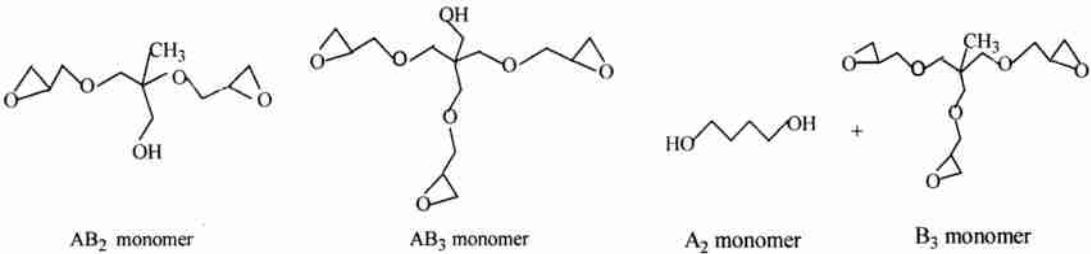


图 7 形成超支化脂肪聚醚环氧烷的 AB₂、AB₃、(A₂+B₃)型单体
Figure 7 AB₂、AB₃ and (A₂+B₃) monomers for hyperbranched aliphatic polyether epoxies

Imai 等^[22] 分别以顺式-2,3-二羟甲基环氧乙烷和反式-2,3-二羟甲基环氧乙烷为单体,以 BF₃·OEt₂ 为引发剂,通过质子转移聚合合成了超支化糖类聚合物。用¹³C NMR 测得其支化度 DB 分别为 0.47、0.45,用静态光散射(SLS)测得的 M_w 为 2.67×10⁵~3.20×10⁶,体积排阻色谱(SEC)测得的 M_w 为 1.04×10³~2.77×10³。

1.2.4 开环聚合 目前利用开环聚合制备超支化聚合物的单体主要有环状氨基甲酸酯类、环氧乙烷类、氧杂环丁烷类、四氢呋喃类、ε-己内酯类等。

1992 年, Suzuki 等^[23]首次报道了钨催化下环状氨基甲酸酯通过开环聚合合成超支化聚胺。

Sunder 等^[24]以缩水甘油为单体, 三羟甲基丙烷为核分子, 通过阴离子开环聚合合成了分子量分布窄的超支化脂肪聚醚。用¹³C NMR 测得支化度 DB 为 0.53~0.59, 分子量 M_n 为 1250~6500, 分子量多分散指数为 1.13~1.47, 玻璃化转变温度在 -20~26℃ 之间。

Morita 等^[25]分别以 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷和 3-甲基-3-羟甲基氧杂环丁烷为单体, 通过阴离子开环聚合合成了超支化脂肪聚醚。

Imai 等^[26]分别以顺式-2, 3-二羟甲基四氢呋喃和反式-2, 3-二羟甲基四氢呋喃为单体, 以氟磺酸为引发剂, 通过开环聚合得到了超支化聚合物。用¹³C NMR 测得其支化度 DB 为 0.28~0.47, 用 SLS 测得的 M_w 为 $3.2 \times 10^4 \sim 5.1 \times 10^5$, SEC 测得的 M_w 为 $1.5 \times 10^3 \sim 1.4 \times 10^4$ 。

Liu 等^[27]以 4-(2-羟乙基)- ϵ -己内酯为单体, 通过开环反应得到了超支化聚酯。由 SEC 测得 M_w 为 6500~8500, 分子量多分散指数为 3.2。

1.2.5 其它聚合法 最近, Liu 等^[28]用甲基丙烯酸甲酯和二甲基丙烯酸乙二醇酯为单体, 在 2-(2-氰基丙基)二硫代苯甲酸酯存在条件下, 首次采用可逆加成断裂链转移法合成了超支化聚甲基丙烯酸酯。并对超支化聚合物的结构用¹H NMR、SEC、热重分析进行了测试, 结果表明由可逆加成断裂链转移法制备的超支化聚甲基丙烯酸酯比由其它活性聚合方法得的类似高分子的单体转化率高, 分子量分布窄。

2 超支化聚合物的应用

超支化聚合物的应用与其分子结构紧密相关。由于具有高度支化的结构, 超支化聚合物难以结晶, 因而溶解性能大大提高; 与相同分子量的线性分子相比, 熔融粘度较低; 并且分子外围的大量末端基团可以通过端基改性以获得所需的性能。超支化聚合物独特的结构使其在许多领域中有着广泛的应用^[29~31]。

2.1 粘度调节剂

超支化聚合物最广泛的用途是作为粘度调节剂, 如在聚苯乙烯熔体中加入少量的超支化聚苯可使熔融粘度大大降低^[32]。Hong 等^[33]采用超支化聚合物作为低密度聚乙烯纤维的加工助剂, 发现由于共混后粘度降低, 使得挤出所需功率大大降低, 且熔体破裂和鲨鱼皮现象大大减少。

2.2 交联剂

氨基封端的超支化聚合物可作为环氧树脂的交联剂, 烯丙基醚马来酸酯封端、丙烯酸酯封端和乙烯基醚封端的含不饱和键的超支化聚合物可作为自由基型交联反应的交联剂; 含丙烯酸酯、乙烯基醚、烯丙基醚、环氧基和羟基的超支化聚合物可作为涂料和热塑性材料的多官能团交联剂^[34~36]。

由于超支化聚合物无链缠结, 粘度较低, 与树脂的相容性较好, 故可大大降低树脂的粘度, 减少交联过程中可能发生的相分离; 而且超支化聚合物的活性端基数量大, 反应活性高, 因此作为交联剂使用时固化速度很快, 可以大大减少固化时间。

2.3 涂料

超支化聚酯-酰胺与超支化聚酯按一定的化学计量配成粉末涂料, 可以形成力学性能很好的交联漆膜, 用不饱和的脂肪酸改性后的超支化聚酯-酰胺可以作为气干性的高固体分涂料的成分, 所形成的漆膜有良好的硬度^[37]。

施文芳等^[38]采用甲基丙烯酸酐直接改性和先以丁二酸酐或邻苯二甲酸酐化再以甲基丙烯酸缩水甘油酯改性得到了甲基丙烯酸酯化超支化聚(胺-酯)。该物质可作为光固涂料的齐聚物, 在光引发剂存在时, 在紫外光辐照下发生快速聚合反应, 反应速率和双键转化率随超支化分子的结构不同而变化, 所得到的高度交联的涂膜具有较好的热学性能。由于其组成的涂料体系粘度低, 可以不加或只加少量的稀释用的溶剂, 且固化膜的机械性能优异, 是一种环保的绿色材料。

2.4 药物缓释剂

超支化聚合物作为药物载体的研究较多, 可望用于农业、化妆品工业和医药工业。Liu^[39]等制备的超

支化聚合物的“核”分子 1,1,1-三羟基苯基乙烷高度憎水,可以较好地与憎水药物相容;分子枝外部的聚乙二醇长链亲水性较好,增加了憎水药物在极性介质中的溶解性。控制超支化分子的尺寸和外形,从而可以控制缓释药物在体内的分布。若设计可与缓释药物物理交联的超支化大分子,水解后能够产生具有生物相容的小分子药物。

2.5 聚电解质

Bayoudh 等^[40]合成出超支化疏水性聚电解质紫罗烯,与常规的聚电解质相比较,超支化疏水性聚电解质具有独特的粘度行为、表面活性和溶解性。Wen 等^[41]以含乙酰基端基的超支化聚安息香酸乙二醇酯为基体, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 为锂盐, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 或 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 为惰性填料,采用溶液浇铸法合成出超支化聚电解质。

2.6 电致发光材料

Duan 等^[42]以 1,3,5-三乙烯基苯为核,(2,5-二甲氧基)-1,4-二乙烯基苯为 AB_2 单体,通过 Witting 反应合成出具有共轭结构的超支化电致发光材料 HB2。Tao 等^[43]以超支化聚吡啶作为电荷传输层,以聚[9-十四烷基-3,6-(二丁烯二炔基)]吡啶的主链聚合物为空穴传导层,制备了双层光发射二极管。采用双层电致发光装置,研究了超支化聚吡啶和线性分子的发光行为。发现超支化聚吡啶的发光效率和稳定性优于线性分子发光材料。

2.7 光学材料

Kou 等^[44]以超支化聚间苯二甲酸酯为预聚物,丙烯酸羟乙酯和(-萘酚为共聚单体,通过调节紫外光的强度,采用光固化技术得到空间调制的折射率分布,形成折射率衍射光栅,得到了超支化光折变材料。

2.8 阻燃材料

Zhu 等^[45]合成了含磷聚氨酯丙烯酸酯超支化聚合物,UV 光照后其限制氧化指数大于 27.0,发现磷质量分数达 0.7%时磷与氮原子产生最佳协同效应,采用 *in-situ* FTIR 研究超支化聚合物的热降解过程以及 SEM 研究烧焦外壳的形态发现:加入磷可促进形成紧凑的烧焦团,从而保护了底层聚合物分子避免进一步燃烧。

3 结语

近年来,超支化聚合物在合成方法上取得了巨大的进步,许多新的合成方法,如原子转移自由基聚合、质子转移聚合、可逆加成断裂链转移法等都成功地用于制备超支化聚合物,各种新型的超支化聚合物也相继合成出来。超支化聚合物由于其独特的结构形态而具有许多其它形式的聚合物所不能拥有的性质,它在各个领域中的特殊应用也在逐渐开发。但是,超支化聚合物毕竟是一个新型的研究领域,它在许多方面的研究还处于探索阶段,还有许多问题需要解决,如得到的产物的分子量分布较宽、有些原料难于形成商品化等。

参考文献:

- [1] Kim Y H. J Polym Sci. Part A: Polym Chem. 1998, 36,1685.
- [2] Flory P J. J Am Chem Soc, 1952, 75,2718.
- [3] Kim Y H. US P4,857,630,1987.
- [4] Kim Y H, Webster O W. Polym Prep, 1988, 29(2),310.
- [5] Yang G, Jikei M, Kakimoto M. Macromolecules, 1998, 31,5964.
- [6] Oishi M, Minakawa M, Imae I, et al. Macromolecules, 2002, 35,4938.
- [7] Ishida Y, Sun A C F, Kakimoto M. Macromolecules, 2000, 33,2832.
- [8] Radke W, Litvineko G, Muller A H E. Macromolecules, 1998, 31,239.
- [9] Hanselmann R, Holter D, Frey H. Macromolecules, 1998, 31,3790.
- [10] Mock A, Burgath A, Frey H. Macromolecules, 2001, 34,7692.
- [11] Bernal D P, Bedrossian L, Collins K, et al. Macromolecules, 2003, 36,333.
- [12] Hao J J, Jikei M, Kakimoto M. Macromolecules, 2002, 35,5372.
- [13] Lin Q, Long T E. Macromolecules, 2003, 36,9809.

- [14] Chang Y T, Shu C F. *Macromolecules*, 2003, 36,661.
- [15] Abdelrehim M, Komber H, Langenwalter J, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42,3062.
- [16] Fréchet J M J, Henmi M, Gitsov I. *Science*, 1995, 269,1080.
- [17] 洪春雁, 邹应芳, 潘才元. *高分子学报*, 2002, (5),685.
- [18] Gaynor S G, Edelman S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1996, 29,1079.
- [19] Matyjaszewski K, Gaynor S G. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19,665.
- [20] Chang H T, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 1999, 121,2313.
- [21] Emrick T, Chang H T, Fréchet J M J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38,4805.
- [22] Imai T, Nawa Y, Kitajyo Y, et al. *Macromolecules*, 2005, 38,1648.
- [23] Suzuki M, Ii A, Saegusa T. *Macromolecules*, 1992, 25,7071.
- [24] Sunder A, Hanselmann R, Fery H. *Macromolecules*, 1999, 32,4260.
- [25] Morita A, Kudo H, Nishikubo T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42,3739.
- [26] Imai T, Satoh T, Kaga H, et al. *Macromolecules*, 2004, 37,3113.
- [27] Liu M J, Vladimirov N, Fréchet M J. *Macromolecules*, 1999, 32,6881.
- [28] Liu B L, Kazlaucinas A, Guthrie J T, et al. *Macromolecules*, 2005, 38,2131.
- [29] Voit B, Beyerlein K, Eichhorn K J, et al. *Chem Eng Technol*, 2002, 25,704.
- [30] Tabuani D, Monticelli O, Chincarini A, et al. *Macromolecules*, 2004, 37,680.
- [31] Asif A, Shi W F. *Eur Polym J*, 2003, 39,933.
- [32] Kim Y H, Webster O W. *Macromolecules*, 1992, 25,5561.
- [33] Hong Y, Cooper-White J J, Mackay M E. *J Rheology*, 1999, 43,781.
- [34] Karger-Kocsis J, Fréchet J M J, Gryshchuk O, et al. *Polymer*, 2004, 45,1185.
- [35] Liu H W, Carl-Eric W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39,964.
- [36] Gan D J, Mueller A, Wooley K L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41,3531.
- [37] Rolf A T M, van Benthem. *Progress in Organic Coating*, 2000, 40,203.
- [38] 寇会光, 施文芳. *高分子学报*, 2000, (5),554.
- [39] Liu H B, Jiang A, Guo J, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37,703.
- [40] Bayoudh S, Laschewsky A, Wischerhoff E. *Colloid and Polymer Science*, 1999, 277(6),519.
- [41] Wen Z Y, et al. *Solid State Ionics*, 2000, 134,281.
- [42] Duan L, Qiu Y, Qing G H, et al. *Synthetic Metals*, 2001, 124(2~3),373.
- [43] Tao X T, Suzuki H, Wada T, et al. *Appl Phys Lett*, 1999, 75,1655.
- [44] Kou H G, Anila A, Shi W F. *Eur Polym J*, 2002, 38(10),1931.
- [45] Zhu S W, Shi W F. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75(3),543.

The Synthetic Methods and Application of Hyperbranched Polymers

YI Chang-feng, CHEN Ai-fang, XU Zu-shun

(*College of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

Abstract: The present paper reviews recent advance of hyperbranched polymers in synthetic methods and describes their applications in an attempt to make this field to be further understood, and to accelerate its development more quickly.

Key words: Hyperbranched polymer; Synthesis; Application