

高枝化聚合物的最新研究进展

张 宇, 李 杨^{*}, 李 灿, 王玉荣

(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,
大连理工大学 化工与环境生命学部高分子材料系, 大连 116024)

摘要: 高枝化聚合物(dendrigraft)是树枝状聚合物(dendrimer)家族中的新成员, 其合成、性质及应用的研究方兴未艾。本文重点介绍了高枝化聚合物的合成方法: 偶联法、引发法、大单体法; 前两者是发散式聚合法, 而后者是收敛式聚合方法。高枝化聚合物与本家族其它聚合物相比: 形态上, 它的重复单元是侧链聚合物(而非单体); 结构上, 同家族其它成员类似, 为核壳结构; 分子大小上, 较其它成员大1~2个数量级。同时, 本文还简介了高枝化聚合物的结构及性质应用。

关键词: 高枝化聚合物; 树枝状聚合物; 核壳结构

引言

传统的高分子聚合物为: 线性聚合物、交联聚合物、支化聚合物; 20世纪80年代中期新兴起的树枝状聚合物被人们称为第四种高分子聚合物。树枝状聚合物是一类三维、高度有序、可以从分子水平上控制、设计分子的大小、形状、结构和功能基团的新型高分子, 它们独特的多枝结构把高浓度的功能性基团限制在一定区域内, 从而得到区别于线性聚合物的物理及化学性质。例如, 一方面它们较同分子量的线性高分子的溶液粘度及本体粘度大大降低, 这对材料挤出及加工成型非常有利; 另一方面它们可以自发形成内囊结构, 包裹金属原子及有机分子^[1]。

作为第四种高分子聚合物, 树枝状聚合物拥有庞大的家族, 家族成员包括树形聚合物(dendrimer)、超支化聚合物(hyperbranched polymer)和高枝化聚合物(dendrigraft)。尽管树形聚合物结构完美, 但因其合成路线长、产率低、分子量增长缓慢, 极大地限制了树形大分子的应用于发展^[2~4]。尽管超支化聚合物合成方法简单, 但与树形大分子相比, 超支化聚合物缺陷率较高、分子量分布较宽。高枝化聚合物作为树枝状聚合物家族的新成员, 既具有树形聚合物诸多特点(如结构对称可控、迭代重复增长、几何级数递增), 又具有超支化聚合物支链无规分布的特点, 同时因为其分子量分布较窄, 因而受到人们的极大关注^[5]。

1 高枝化聚合物的合成方法

高枝化聚合物的合成方法大致分为如下三种: 偶联法(grafting-onto)、引发法(grafting-from)、大单体法(grafting-through)。前两者是发散式聚合法, 而后者是收敛式聚合法。

1.1 偶联法

偶联法是合成高枝化聚合物最常见的方法。主链带有活性侧基, 另一分子带有活性端基, 二者反应偶联上支链(如图1所示)。该方法中主链和支链可以分别预先设计合成, 并分别表征, 因此最后合成的聚合物结构清晰可控。这种聚合方法需要基体聚合物有反复增长的活性基团, 且不能发生交联反应, 接

收稿: 2011-7-18; 修回: 2011-7-26;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21034001, 20874008);

作者简介: 张宇(1986—)女, 大连理工大学博士生, 主要从事阴离子聚合研究;

^{*} 通讯联系人: E-mail: liyang@dlut.edu.cn.

枝效率高且副产物少^[7]。但用此法合成星形高枝化聚合物存在空间位阻的问题, 导致了很多星形的高枝化聚合物缺少侧链^[8]。

Tomalia^[6] 课题组于 1991 年最先提出此法, 他们以阳离子聚合偶联技术制备了高枝化聚乙烯亚胺, 其反应示意图见图 2。首先以 2-乙烯-2-噁唑啉为单体, 经过阳离子聚合制备线形窄分布的聚 2-乙烯-2-噁唑啉(PEOX), 在酸性条件下, 线形聚合物脱酰化生成聚乙烯亚胺, 亚胺官能团成为偶联点, 然后线形的聚乙烯亚胺与活性的阳离子聚 2-乙烯-2-噁唑啉链偶联反应, 而后进行脱酰化得到 G0 代的高枝化聚乙烯亚胺, 重复循环上述反应, 合成出了 G1 和更高代数的高枝化聚合物。

Gauthier 课题小组采用此法先后制备了高枝化均聚物: 高枝化聚苯乙烯、高枝化聚异戊二烯。聚苯乙烯由于具有易进行亲电取代官能化反应的悬挂苯环被广泛地用来作为聚合物基质。官能化反应一般有两种: 氯甲基化反应和乙酰化反应。Gauthier^[9,10] 采用阴离子法合成高枝化聚苯乙烯, 聚合方法和最后得到的分子形状均与 Tomalia 合成的聚酰亚胺类似, 但与之不同的是, 活性点由化学改性而非活性单体共聚得到。Gauthier 等通过氯甲基化反应引入偶联点制备高枝化聚苯乙烯, 其合成示意图见图 3。首先线形聚苯乙烯在稀溶液中进行一定程度的氯甲基化反应, 活性聚苯乙烯链戴帽上一个 1, 1-二苯乙烯(DPE) 单体。线形聚合物基质与戴帽 DPE 单体的活性聚苯乙烯链进行偶联反应得到了梳形聚苯乙烯, 即 G0 代聚苯乙烯。多次进行氯甲基化—偶联反应循环可得到高代数的高枝化聚苯乙烯。

Gauthier^[11] 又采用乙酰基为偶联点的方法制备了高枝化聚苯乙烯, 通过傅—克酰基化反应将乙酰化官能团引入到聚苯乙烯基质上。其优点是避免了使用昂贵的氯甲基甲基醚和有毒的四氯化碳试剂。乙酰化官能团通过傅—克酰基化反应引入到聚苯乙烯基质上。此法同样采用聚苯乙烯带帽来降低聚苯乙烯锂的活性和提高偶联效率。

高枝化聚乙烯共聚物也可由聚异戊二烯^[13,14]、聚乙烯啉^[15]和聚甲基丙烯酸酯叔丁基酯^[16]阴离子链与高枝化聚乙烯偶联反应得到。这类聚合物具有精确对称的球形结构, 分子量随代数增加而呈几何级数

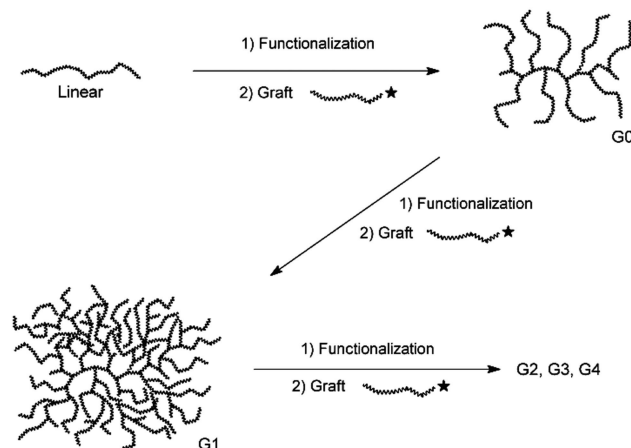


图 1 偶联法合成高枝化聚合物反应示意图^[6]

Figure 1 General grafting onto scheme for the synthesis of dendrigraft polymers.

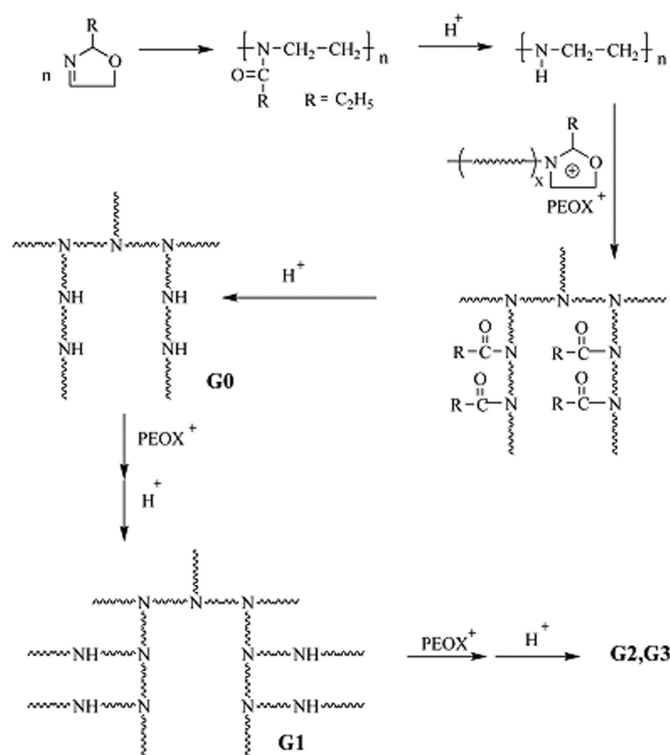


图 2 阳离子反应偶联合成高枝化聚乙烯亚胺^[6]

Figure 2 Synthesis of comb-burst polyethylenimine by cationic grafting

过傅—克酰基化反应将乙酰化官能团引入到聚苯乙烯基质上。其优点是避免了使用昂贵的氯甲基甲基醚和有毒的四氯化碳试剂。乙酰化官能团通过傅—克酰基化反应引入到聚苯乙烯基质上。此法同样采用聚苯乙烯带帽来降低聚苯乙烯锂的活性和提高偶联效率。

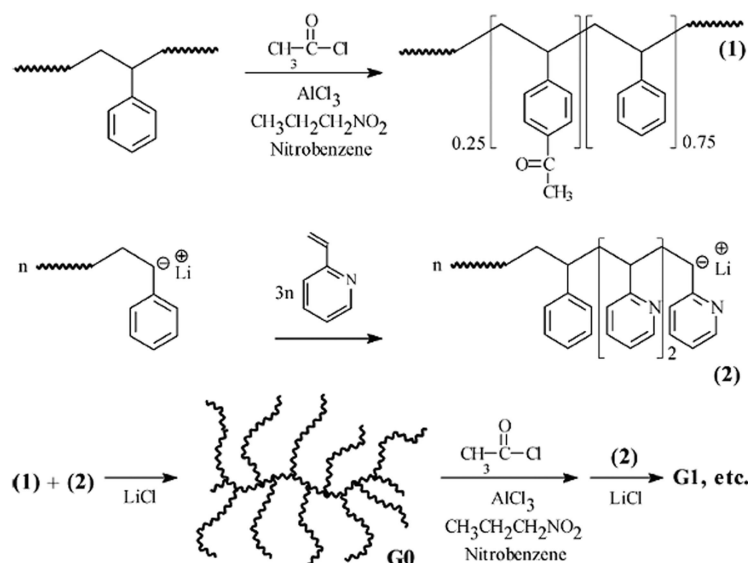
图3 阴离子聚合与偶联氯甲基化聚苯乙烯法制备高枝化聚苯乙烯^[9]

Figure 3 Synthesis of arborescent PS by anionic polymerization and grafting-onto chloromethylated PS

增长, G2 和 G3 代共聚物的分子量可高达 $10^7 \sim 10^8$, 且分子量分布较窄 ($MWD < 1.2$)。除了合成高枝化均聚物外, 更多的用来合成共聚物。Ruekenstein 等^[17] 用阴离子偶联法制备了 PS-g-PS(聚苯乙烯), PS-g-PI(聚异戊二烯) 和 PS-PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯) 梳形聚合物。

Yuan 等^[12] 以环氧基团为偶联点合成了高枝化聚异戊二烯, 通过对高 1,4 含量的线形聚异戊二烯进行环氧化, 在主链上随机引入环氧基团偶联点, 然后通过环氧化的聚异戊二烯与活性聚异戊二烯锂偶联反应, 合成了 G0 代的高枝化聚异戊二烯, 经过多次环氧化反应和偶联反应制备了 G1 和 G2 代高枝化聚异戊二烯, 但 G3 代高枝化聚合物没有成功得到。经过沉淀分级纯化的高枝化聚合物, 通过体积排除色谱和光散射检测, 产物分子量分布很窄 ($MWD \leq 1.05$), 随着代数的增加, 聚合物的分子量和支化度呈几何级数的增长。

Hempenius^[12] 课题组采用在聚丁二烯链中植入氯代硅烷, 通过聚丁二烯基锂与氯代硅烷反应的方法合成了一系列的高枝化聚丁二烯, 如图 4 所示。首先利用聚丁二烯中 6% 的乙烯基与氯化一氯二甲基硅

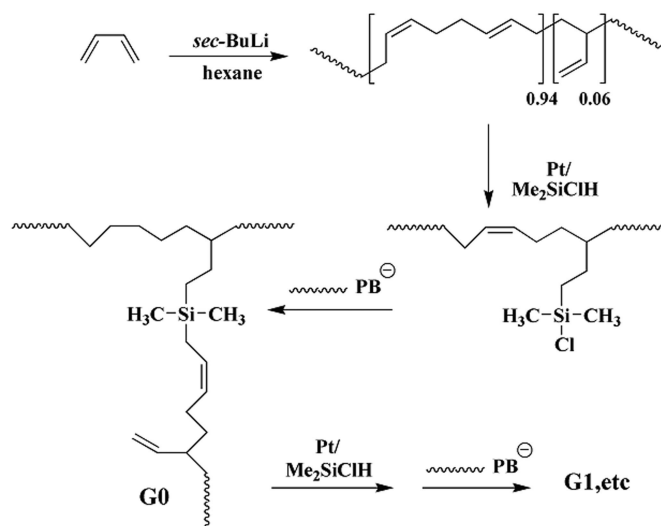


图4 阴离子聚合与接枝技术法制备高枝化聚丁二烯

Figure 4 Synthesis of arborescent polybutadiene by anionic polymerization and grafting

烷反应,在线性聚丁二烯链中植入 Si-Cl 键作为偶联点,通过活性聚丁二烯基锂与 Si-Cl 偶联点反应得到 G0 代高枝化聚丁二烯。通过植入 Si-Cl 键作为偶联点和偶联反应循环可得到 G1 和 G2 代高枝化聚丁二烯。这种方法也可制备高枝化聚异戊二烯。这个方法需要注意的问题:基质上氯硅烷官能团不太稳定,不能存放后使用,如果有少量官能团没有参与反应,存在于高枝化聚合物中会影响聚合物的稳定性;支链的密度是由 1,2-结构含量控制的,即受聚合体系条件的限制。

本课题组张红霞等^[11]在此基础上采用活性阴离子偶联法合成星形梳状聚合物,反应示意图如图 5 所示。首先采用 SiCl_4 为偶联剂合成了四臂星形 PB,接着采用 H_2O_2 对其进行氧化反应,生成可控环氧官能团,产生接枝点,再通过与聚丁二基锂偶合完成嫁接反应,如此迭代反应下去,合成得到多代高枝化聚合物。将聚合物进行分级沉淀后得到纯净的高代高枝化聚合物(本课题研究组得到四代高枝化聚合物),利用 GPC 测定其分子量,高达上千万,且分子量分布较窄($M_w/M_n < 1.2$)。

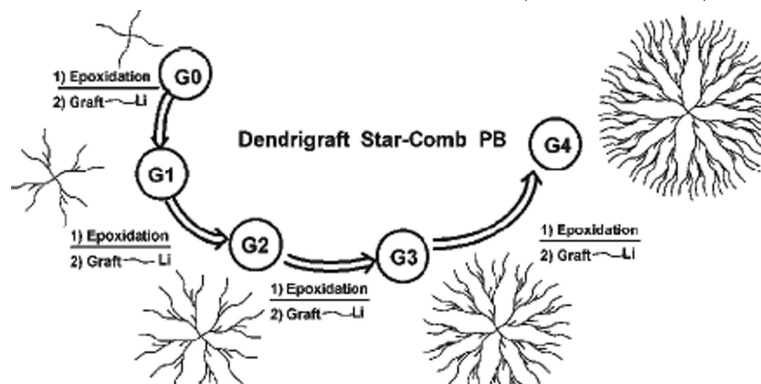


图 5 迭代法合成高枝化聚丁二烯

Figure 5 Synthetic Scheme of Dendrigrraft Star-Comb PBs by the Iterative Approach

偶联法在无机物表面接枝高枝化分子是最近的研究热点之一。Mészáros 等^[7]在硅晶片的表面接枝 PEI,研究表明,接枝后的硅晶片表面吸附性及脱附性受 pH 值影响很大。Minko 等^[7]在云母或硅单晶表面接枝聚苯乙烯/聚(2-乙烯基吡啶)($\text{PS}_7\text{-P2VP}_7$)的杂臂星型高枝化聚合物,并且用高分辨率的 AFM 对其进行研究,结果表明变换溶剂对吸附分子的单分子结构有很大影响。在酸性溶液中, $\text{PS}_7\text{-P2VP}_7$ 由浓度和 pH 值不同而形成单分子或多分子胶束。对胶束加入甲苯处理,PS 核渐渐被吞没,与 P2VP_7 相混合,而外延的 P2VP_7 链依旧由于与硅表面有强相互作用而保持外延。

偶联法同时在合成功能化的超薄纳米表面膜中发挥重大作用。Sidorenko 等^[7]采用熔融接枝法把含部分环氧功能化的聚酯(EHBP)接枝到硅晶体表面,此法可以在硅晶体表面形成均匀的 4nm 厚的高分子层。

1.2 引发法

引发法是在其合成过程中随机引入枝化点,枝化点可以通过对聚合物主链化学改性或者与有反应活性单体共聚而引入。枝化点是随机分布在每一代聚合物链上,最终产物在结构上与超支化聚合物类似。接枝点可以由自由基、阳离子、阴离子、配位聚合机理产生。长出支链法又被称为“微型树枝状聚合物”合成法,是由 Gnanou^[18]和 Hedrick^[19,20]共同提出的。与偶联方法相比,它更能准确定位支链的位置,合成聚合物在结构上做到较为规整可控,同时可以更好地控制官能团的分布^[4]。但共聚产物中常常伴有相当量的均聚物,且接枝数、支链长度等结构参数较难定量测定。除非在聚合物中接入反应性活性点可以裂解基体聚合物,从而对接入侧链进行分析,否则每代侧链的分子量和侧链结构难以测量^[7],且长出支链法合成的聚合物分子量分布较宽、生成物溶解性不好。

此方法最早的报道源于 Gnanou^[12]小组合成的环氧乙烷,如图 6 所示。每一代的合成分为两步,首先用二苯甲基钾活化三羟甲基丙烷合成 3 官能度的醇盐引发剂,用其引发环氧乙烷制备 3 臂星形的聚合物,然后用含氯、碘或对甲苯磺酰基取代的 2,2-二甲基-5-乙基-5-羟甲基-1,3-二氧六环对分子链的末端进行化学改性,当其水解后,二氧六环转变为 2 个羟基,形成能用于引发环氧乙烷的官能团,通过活化、引发

聚合和环化改性制备出了含有 12 个聚环氧乙烷臂的 G1 代高枝化聚合物。

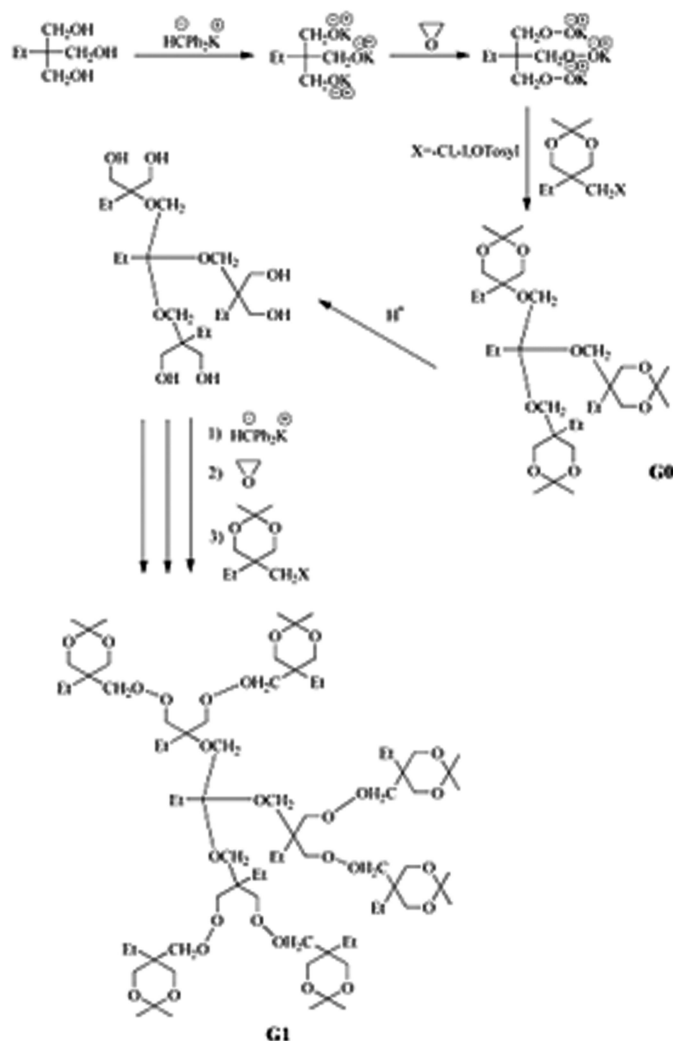


图 6 高枝化聚环氧乙烷的合成

Figure 6 Synthesis of dendritic poly(ethylene oxide)s

Kowalczuk 等^[21] 用阴离子引发法合成了 PMMA-*g*-P(β -丁内酯) 梳形聚合物, 首先用 18-冠-6 和 KOH 在甲苯中对 PMMA 进行处理, 得到大分子引发剂, 然后以羧酸盐基团作为引发点引发 β -丁内酯进行阴离子聚合得到梳形聚合物。Beers 等^[22] 用活性自由基引发法合成了每个重复单元含有一条支链的高密度梳形聚合物。

袁忠顺等^[23] 通过引发法合成了高枝化聚苯乙烯, 其合成路线如图 7 所示。首先用阴离子聚合制备苯乙烯与 1, 3-二异丙基苯(DIB)的共聚物, DIB 单元中的一个异丙烯部分可以与仲丁基锂反应得到多官能团的大分子阴离子引发剂, 引发苯乙烯聚合反应得到 G0 代高枝化聚苯乙烯。而后加入仲丁基锂激活 DIB 单元中的双键, 再加入苯乙烯单体就可以获得 G1 代的高枝化聚苯乙烯。G1 代聚合物侧链的分子量可以通过改变 G0 代大分子引发剂与苯乙烯单体比例来控制, 支化聚合物的分子量分布较窄(MWD = 1.1—1.3)。

Dworak^[24] 采用阴离子方法制备合成了高枝化聚醚, 首先以叔丁基锂引发甘油缩醛, 通过阴离子聚合物制备线性聚 2, 3-环氧丙烷-1-醇, 然后经过甲醚和氢氧化钾/甲醇、1, 4-二氧环己烷混合物的脱保护形成含羟基的聚合物, 经过叔丁基钾处理引发甘油缩醛单体聚合, 制备出 G0 代高枝化聚醚, 重复脱保护阴离子聚合物即可制备 G1 和 G2 代高枝化聚醚。

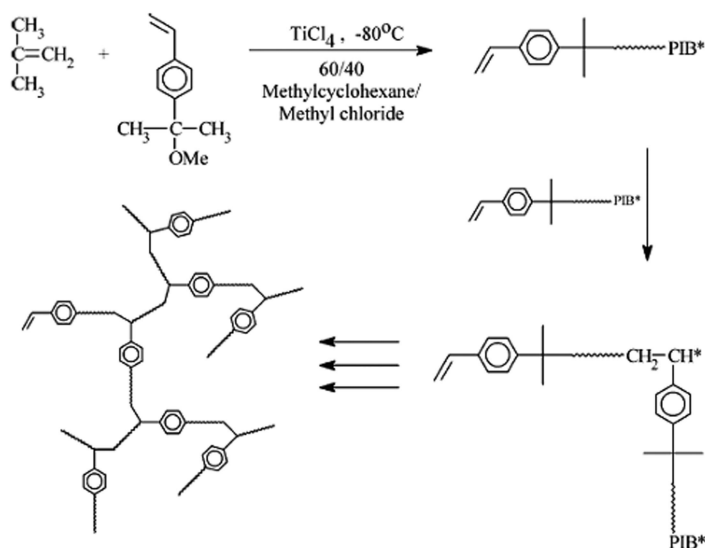


图8 高枝化树枝形异丁烯的合成

Figure 8 Synthesis of hyperbranched dendritic polyisobutylene

联剂分别含有氯硅烷和氯甲基官能团,当偶联剂大量加入到聚苯乙烯基锂体系中时,由于THF存在下偶联反应的进程要远远快于乙烯基的链增长过程,会导致大单体被终止,最终链末端会只带有一个乙烯基团,若实验中严格控制偶联剂加入的计量,那么大单体中的乙烯基团会与其它活性聚合物链形成二聚体,并最终会形成只含一个反应中心的枝化聚苯乙烯大分子,以这种方法获得的树枝型聚合物的分子量分布较窄($MWD < 1.1$)。

2 高枝化聚合物的形态结构

2.1 高枝化聚合物的分子形态

最常见的支化聚合物的形态包括刷型、树枝状、超支化、高枝化和星形(见图9)。决定支化聚合物的形态的因素有侧链的柔韧性和终止基团的种类。刚性、柔性或者半刚性的侧链生成的分子结构不同(径向、侧向、树状);终止基团有的带反应活性,有的亲水,有的疏水,有的体积较大等等,还有一种较常见的情况是他们形成了一个较松散的“外壳”。通常来说,所有高枝化聚合物都存在一个可以向不同维数增长的活性基团,由此生成形态各异的分子结构。

图9(a)所示的支化聚合物是研究最早的聚合物,是现代高枝化高聚物的雏形,图9(b)所示刷型聚合物的特点是短支链^[40~42],它们也被称作“圆柱形刷”,它们由接枝密度各异的柔性分子骨架和侧链组成的。图9(c)所示树枝状聚合物是高度规则的,它们从一个中心衍生出规则的侧链^[43,44],树枝状聚合物也可以被看作是梳状分子和树状分子的一个结合。图9(d)所示的超支化聚合物与树枝状聚合物结构相差不大,只是结构不如后者规整,与树枝状聚合物相同的是其重复结构单元也为小分子单体^[45]。

与树枝状聚合物、超支化聚合物不同的是,图9(e)所示的高枝化聚合物是由不同的侧链通过随机接枝而形成的。与超支化聚合物相似的是高枝化聚合物同样可以做到精确控制侧链的数量和组成^[46,47],且每代接枝侧链的种类和数量均可设计。但高枝化聚合物的形态结构可以在一步反应中接枝不同的单体,从而形成致密的接枝层。

图9(f)所示的星型聚合物是从一个中心点接枝相同或不同的侧链^[48,49]。其中由于不对称的星型聚结构的高度不对称,对其化学物理性质研究还不成熟^[50]。

作为支化聚合物的一种,高枝化聚合物的形态同样随侧链长度、构成高枝化聚合物的“外壳”的侧链数目变化而变化(如图10所示)^[51]。当支链较短时,核中心所占分子量比重大,共聚物易形成核壳状结构;相反,支链较长时,核中心所占分子量比重小,其性质类似于星形均聚物。

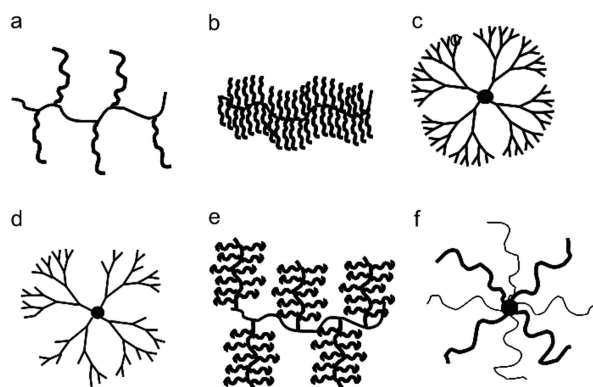


图 9 各种典型的支化聚合物的分子形态:

(a) 支化, (b) 刷型, (c) 树枝状, (d) 超支化, (e) 高枝化, (f) 星型^[4]

Figure 9 Selected common types of chain architectures for highly branched molecules: (a) graft, (b) brush, (c) dendrimer, (d) hyperbranched, (e) arborescent, and (f) star architectures.

2.2 高枝化聚合物的结构

与传统聚合物不同, 高枝化聚合物有着独特的“核壳结构”, 基本包括三个组成部分(如图 10 所示), 核(I), 活性增长点(II), 终止基团(外围壳)(III)。

著名的 de Gennes 紧密堆积模型可以对上述结构给予说明(如公式 1 所示), 其中 Z 代表终止基团, N_z 代表每代终止基团数, A_D 代表树枝状聚合物表面总面积, r 代表树枝状聚合物半径, N_c 其中中心核数, N_b 代表每代接枝数, G 代表代数, A_z 代表树枝状聚合物外表面积。

$$A_z = A_D N_b (r^2 / N_c N_b G) \quad (1)$$

由上述公式可以看出, 树枝状聚合物的外表面积 A_z 随着代数 G 的增大而降低^[52]。此公式预测了经多代聚合, 树枝状聚合物的外缘会产生聚集, 形成一个较致密的“高分子外壳”, 而内部则形成高分子包裹的空穴。这种外疏内密的结构形成了一种天然的“纳米容器”。所有的树枝状聚合物都是“开放式”的, 树枝状聚合物的分子结构与合成方法有关。支链的合成方法及单体成分在一定程度上决定着支链及整个分子的结构参数, 其中支链的排出体积取决于支链的长度、硬度、对称性、接枝度和旋转角度^[53]。

高枝化聚合物的分子大小比树枝状聚合物、超支化聚合物大 1~2 个数量级, 它们从几纳米到几百纳米^[6]。就分子结构的可控性和规整性来说, 高枝化聚合物介于树枝状聚合物(可控)和超支化聚合物(不可控)之间, 是一种结构半可控超支化聚合物。与两者不同的是, 高枝化聚合物可以在短短几代中, 分子量和分子大小剧增, 分子链更柔软, 且它端基向外扩张性更强。合成方法和条件对高枝化聚合物的合成同样有影响。Fréchet、Hawker 等^[54]研究了用带有“潜活性基团”的单体进行活性聚合, 合成分子量分布较窄的高枝化聚合物。Guan 等^[55]研究表明乙烯单体只在低压条件下才聚合形成高枝化聚乙烯, 而在高压条件下只能形成高枝化拓扑结构, 且上述反应需要在后金属催化剂或 Brookhart 催化剂存在下完成。

3 高枝化聚合物的性质及应用

高枝化聚合物是一类拥有独特微观支化结构的高分子。根据需要可以在不同代甚至同一代接枝不同长度及化学组成的侧链, 生成官能团可控的高枝化聚合物, 故可设计性强; 采用一锅法合成技术, 故合

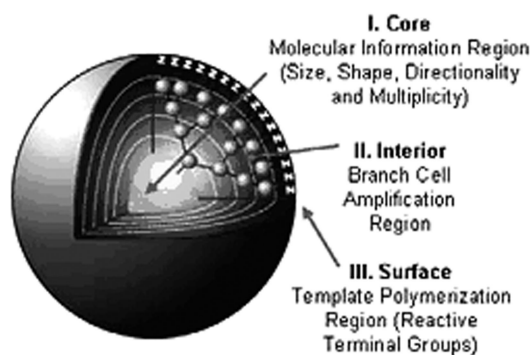


图 10 高枝化聚合物结构示意图^[43]

Figure 10 The core-shell structure of dendrimer

成简单、工业成本较低,展现了良好的工业前景;核壳结构形成的单分子容器可以作为纳米金属颗粒的载体,有效的控制金属颗粒直径大小,提高催化效率并简化了催化剂和本体的分离;与纳米级生物分子(如DNA)良好的相容性使其在临床医学领域有着独特的应用。采用不同的合成方法可以合成不同分子量、分子量分布、接枝密度及形态结构的高枝化聚合物。随着对其结构及性能研究的深入开展,高枝化聚合物必将在更多的领域发挥作用。

(1) 纳米单分散性

高枝化分子的单分散性取决于合成方法和分离纯化的手段。通常来讲,采用收敛式聚合方法可以得到更好单分散性聚合物。这是因为收敛式增长方式使得每一步合成都可以纯化从而避免了由于多步接枝失败累计造成的影响。收敛式聚合是精确的合成树枝状聚合物的方法,并可以通过质谱、体积排出色谱(SEC)、凝胶电泳、透射电镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)等各种现代仪器分析进行测量^[53, 56~58]。

(2) 粘度低

高枝化聚合物的本体及溶液粘度较同分子量线性聚合物低得多^[58],这对工业加工有利。Majesté等^[61]研究了利用高度支化聚合物的流变性反推其形态结构,由测试粘度值表明其在溶液中呈类似球状,代数越高,越接近球状^[59]。随着代数的增加,官能团增多,高枝化聚合物表面更致密、硬度更大。这也解释了一些高枝化聚合物从G0到G2代本体粘度非线性增长,而到G3代反而轻微下降^[7],某些树枝状聚合物也有同样的性质^[69]。

(3) 单分子容器、纳米支架

树枝状家族聚合物作为单分子容器和纳米支架应用较广。其单分子容器性由形状、大小、重复单元的种类和表面官能团的闭合性所决定^[2]。重复代数过多,会产生空间位阻,从而限制了树枝状聚合物作为纳米容器和表面功能化支架的发展。前几代($G=0\sim3$)还几乎没有显示出任何内部性质,然而随着代数的发展($G=4\sim7$),才逐渐出现空间包裹的几何形状^[53]。距中心的距离则取决于分子形状和表面官能团的闭合性^[62]。通过采用不同的合成方法可以设计出具有特定结构的高枝化聚合物,再将催化活性中心引入到树枝状大分子的不同位置,得到具有特定结构的催化剂,从而实现均相催化剂的固载。Michel Schappacher等^[63]研究以PS为核PS-PMVE为壳的高枝化聚合物,该聚合物为水溶性两亲单分子容器,由于PMVE在水中的最低共溶温度为 37°C ,故可通过调节温度萃取出溶解在水中的有机物。

当代数继续增大($G>7$)时,观察到堆砌很紧的de Gennes模型,同时显示出了硬支架的性能,此时只能体积很小的客体才能进入中心。其纳米支架性与表面接枝性有关,按表面接枝官能团性质可分为柔性、半柔性和刚性三种;代数越高,刚性越大。Manoth等^[64]利用高枝化聚合物PEI(聚乙烯亚胺)独特的螯合性质和表面接枝改性合成出可设计的纳米尺寸、高度单分散性的纳米银催化剂(平均尺寸约3nm)。

(4) 微蛋白状

由于树枝状聚合物家族在纳米范围内的结构可控性、分子大小及电泳及动力学性质等诸多优势,在微蛋白领域的有着独特的应用。近年来,有大量的文献报道高枝化聚合物在目标分子受体^[65]、药物控制释放^[66]、脑靶向基因传递^[67]等方面的研究,同时在临床基因治疗^[68]、免疫诊断学等方面也有一定的应用^[69, 70]。

4 结 语

高枝化聚合物具有相对一致的结构,枝化度可控,其完美性介于树形聚合物和超支化聚合物之间。高枝化聚合物,由于其独特的“串级式”多层枝化结构,分子之间无缠结,并且含有大量的端基官能团,因此表现出高溶解性、低粘度、高化学反应活性等许多线性聚合物所不具备的特殊性能。高枝化聚合的接枝单元为聚合物链,易于合成得到超高分子量聚合物,高于普通超支化聚合物和树形聚合物。高枝化聚合物是一类具有特殊结构和性能的高分子材料,在很多领域具有潜在的应用价值,已成当今高分子合成化学领域的一个研究热点。

参考文献:

- [1] Stoddart F J, Welton T. *Polyhedron*, 1999, 18 (27): 3575 ~ 3591.
- [2] Tomalia D A, Baker H, Dewald J, Hall M, Kallos G, Martin S, Roeck J, Ryder J, Smith P. *Polym J*, 1985, 17 (1): 117 ~ 132.
- [3] Schenning A, Meijer E W. *Chem Commun*, 2005, 3245 ~ 3258.
- [4] Peleshanko S, Tsukruk V V. *Prog Polym Sci*, 2008, 33 (5): 523 ~ 580.
- [5] Tsoukatos T, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2000, 33 (11): 9504 ~ 9511.
- [6] Tomalia D A, Hedstrand D M, Ferritto M S. *Macromolecules*, 1991; 24: 1435 ~ 1438.
- [7] Teertstra S J, Gauthier M. *Prog Polym Sci*, 2004, 29 (4), 277 ~ 327.
- [8] Ruckenstein E, Zhang H. *Macromolecules*, 1999, 32(19), 6082 ~ 6087.
- [9] Gauthier M, Moller M. *Macromolecules*, 1991; 24: 4548 ~ 4553.
- [10] Li J, Gauthier M. *Macromolecules*, 2001, 34(26): 8918 ~ 8924.
- [11] Zhang H, Li Y, Zhang C, Li Z, Li X, Wang Y. *Macromolecules*, 2009, 42 (14), 5073 ~ 5079.
- [12] Hempenius M A., Michelberger W, Moller M. *Macromolecules*, 1997, 30(19): 5602 ~ 5605.
- [13] Li J, Gauthier M, Teertstra S J. *Macromolecules*, 2004, 37(3): 795 ~ 802.
- [14] Kee R A, Gauthier M. *Macromolecules*, 1999, 32(20): 6478 ~ 6484.
- [15] Gauthier M, Li J. *Macromolecules*, 2002, 35(17): 6526 ~ 6532.
- [16] Li J, Gauthier M. *Polym Prepr*, 1999, 40(2): 165 ~ 166.
- [17] Higashihara T, Sakurai T, Hirao A. *Macromolecules*, 2009, 42, 6006 ~ 6014.
- [18] Taton D, Cloutet E, Gnanou Y. *Macromol Chem Phys* 1998, 199, 2501 ~ 2510.
- [19] Trollsas M, Hedrick J L. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 4644 ~ 4651.
- [20] Trollsas M, Hedrick J L. *Macromolecules*, 1998, 31, 4390 ~ 4395.
- [21] Kowalcuk M, Adamus C X, Jedlinski Z. *Macromolecules*, 1994, 27(2): 572 ~ 575.
- [22] Beers K L, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31(26): 9413 ~ 9415.
- [23] Yuan Z S, Gauthier M. *Macromolecules*, 2006, 39(6): 2063 ~ 2071.
- [24] Walach W, Kowalcuk A, Trzebicka B. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(15): 1272 ~ 1277.
- [25] Six J L, Gnanou Y. *Macromol Symp*, 1995; 95: 137 ~ 50.
- [26] Hawker C J, Frechet J M. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(21): 7638 ~ 7647.
- [27] Hirao, A, Hayashi M, Loykulnant S, Sugiyama K, Ryu SW, Haraguchi N, Matsuo A, Higashihara T. *Prog Polym Sci*, 2005, 30, 111 ~ 182.
- [28] Camerlynck S, Cormack P, Sherrington D C. *Eur Polym J*, 2006, 42 (12), 3286 ~ 3293.
- [29] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101 (12), 3661 ~ 3688.
- [30] Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101(9): 2921 ~ 2990.
- [31] Lowe A B, McCormick C L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 32: 283 ~ 351.
- [32] Ishizu K, Mori A. *Polym Int*, 2001, 51 (10): 906 ~ 910.
- [33] Frechet J, Henmim M, Gitsov I. *Science*, 1995, 269(5227): 1080 ~ 1085 .
- [34] Puskas J E, Grasmuller M. *Macromol Symp*, 1998, 132: 117 ~ 126.
- [35] Paulo C, Puskas J E. *Macromolecules*, 2001, 34(4): 734 ~ 739.
- [36] Ederle Y, Isel F, Grutke S, Lutz P J. *Macromolecules Symposium*, 1998, 132: 197 ~ 206.
- [37] Kanaoka S, Sueoka M, Sawamoto M. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1993, 31: 2513 ~ 2521.
- [38] Mezzenga R, Manson J A. *J Mater Sci*, 2001, 36: 4883 ~ 4891.
- [39] Knauss D M, Almualllem H A. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2000, 38(23): 4289 ~ 429.
- [40] Yuan W Z, Yuan J Y, Zhang F B, Xie X M, Pan C Y. *Macromolecules*, 2007, 40(25), 9094 ~ 9102.
- [41] Chiang W S, Lin C H, Yeh C L, Rahman M H, Chen W C, Chen H L. *Macromolecules*, 2008, 41(21): 8138 ~ 8147.
- [42] Koutalas G, Iatrou H, Lohse D J, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2005, 38: 4996 ~ 5001.
- [43] Smith D K. *Adv Mater*, 2006, 18 (8): 2773 ~ 2778.
- [44] Gauthier M, Munam A. *Macromolecules*, 2010, 43(8): 3672 ~ 3681.
- [45] Trollsas M, Claesson H, Hedrick J L. *Macromolecules*, 1998, 31 (11): 3439 ~ 3445.
- [46] Bernard J, Viville P, Lazzaroni R, Deffieux A. *Polymer*, 2005, 46 (76): 6767 ~ 6776.
- [47] Chojnowski J L, Fortuniak W, Grzelka A, Mizerska U. *Macromolecules*, 2007, 40(26): 9339 ~ 9347.
- [48] Wang X J, Xia J F, He J P, Yu F P, Li A, Xu J T, Lu H B, Yang Y L. *Macromolecules*, 2006, 39: 6898 ~ 6904.

- [49] Knauss D M, Huang T Z. *Macromolecules*, 2003, 36: 6036~6042.
- [50] Luo X L, Wang G W, Pang X, Huang J L. *Macromolecules*, 2008, 41: 2315~2317.
- [51] Gauthier M. *J Polym Sci part A: Polym Chem*, 2007, 45: 3803~3810.
- [52] Astruc D, Boisselier E, Ornelas C. *Chem Rev*, 2010, 110 (4), 1857~1959
- [53] Tomalia D A. *Materials Today*, 2005, 8 (3): 34~46.
- [54] Grubbs RB, Hawker C J, Dao J C. *Angew Chem, Int Ed*, 1997, 36: 270~272.
- [55] Guan Z, Cotts P M, McCord E F, McLain S J. *Science*, 1999, 283, 2059~2062.
- [56] Deffieux A., Schappacher M, Hirao A, Watanabe T. *J Am Chem Soc*, 2008, 130, 5670~5672.
- [57] Bluemle M J, Zhang J W, Lodge T P, Bates F S. *Macromolecules*, 2010, 43: 4449~4452.
- [58] Zhang X, Chen Y M, Xi F. *Polym Int*, 1999, 48: 896~900.
- [59] Yin R, Qin D, Tomalia D A, Kukowska-Latallo J, Baker J R. *Polym Mater Sci Eng*, 1997, 77 : 206~207.
- [60] Seiler M. *Chem Eng Technol*, 2002, 25: 237~253.
- [61] Majesté J C, Carrot C, Stanesco P. *Rheol Acta*, 2003 42: 432~442.
- [62] Schappacher M, Putaux J L, Lefebvre C, Deffieux A. *J Am Chem Soc*, 2005, 120, 2990~2998.
- [63] Dockendorff J, Gauthier M, Mourran A, Ller M M. *Macromolecules*, 2008, 41(18), 6621~6623.
- [64] Manoth M. *Mater Res Bull*, 2009, 44: 714~717.
- [65] Ashokan A, Menon D, Nair S, Koyakutty M. *Biomaterials*, 2010, 31: 2606~2616.
- [66] Njikang G N, Gauthier M, Li J M. *Polymer*, 2008, 49: 5474~5481.
- [67] Liu Y, Li J F, Shao K, Huang R, Ye L, Lou J. *Biomaterials*, 2010, 31: 5246~5257.
- [68] Collet H, Souaid E, Cottet H, Deratani A. *Chemistry*. 2010, 15; 16(7): 2309~2316.
- [69] Kim T, Park J S. *Biomacromolecules*, 2004, 5 (6): 2487~2492.
- [70] Romestand B, Rolland J L, Comeyras A, Coussot G, Desvignes I, Pascal R, Trambouze O V. *Biomacromolecules*, 2010, 11 (5): 1169~1173.

Recent Developments of the Dendrigrft Polymers

ZHANG Yu, LI Yang^{*}, LI Can, WANG Yu-rong

(*State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116024, China;*
2. Liaoning Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Dalian Liaoning 116024, China)

Abstract: Dendrigrft polymers are a class of highly branched macromolecules belonging to the dendritic polymer family. Steady and growing interest is quite noticeable for research directed toward the synthesis, architecture and application of the dendrigrft. The highlight of this review is synthetic methodologies. Three distinct synthetic methodologies are considered for the preparation of these materials: divergent ‘grafting-onto’, divergent ‘grafting-from’ and convergent ‘grafting-through’. Comparison of the other members of the dendritic polymer family: unlike the other dendritic counterparts, dendrigrft are not composed of repeatable monomeric units throughout the whole macromolecule, but only the side chains; dendrigrft have the unique core-shell structures just like the others; the size of dendrigrft are typically 1~2 orders of magnitude larger than their comparators. Interesting properties reported for dendrigrft are also discussed, as well as some applications.

Key words: Dendrigrft; Dendritic family; Core-shell structure