树枝状超支化高分子的研究进展

殷修扬, 唐润理, 李倩倩, 李振*

湖北省有机高分子光电功能材料重点实验室; 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

*通讯作者, E-mail: lizhen@whu.edu.cn

收稿日期: 2016-01-07; 接受日期: 2016-02-02; 网络版发表日期: 2016-04-20

国家自然科学基金(编号: 21325416)资助项目

摘要 本文介绍了一类新颖的高分子“树枝状超支化高分子”, 其结合了树枝状大分子和超支化高分子的优点, 具有新型的空间结构和构筑方法, 并且具有较高的支化度和易合成的特点. 此外, 这种高分子在很多领域都展现出巨大的应用潜力, 尤其在二阶非线性光学效应方面表现出了较大的优势.

关键词 树枝状超支化高分子, 非线性光学材料

1 引言

具有特殊结构大分子的研究是现代高分子科学中的重要内容. 其中, 具有枝状结构的大分子, 以树枝状大分子(dendrimer)和超支化高分子(hyperbranched polymers)为代表(图 1), 更是备受关注^[1-7].

树枝状大分子(dendrimer)是一种具有三维结构、高度有序的化合物. 这类大分子通常有一个小分子的引发核心(initiator cores), 通过重复的反应实现分子的可控增长. 不仅如此, 它们在结构上具有高度的几何对称性、精确的分子结构、大量的官能团、分子内存在空腔等特点. 这种独特的结构赋予这类化合物一些不同寻常的性质, 如高支化度(树枝状分子的支化度为 1, 而与此相同化学组成的超支化聚合物的支化度一般小于 1, 而且支化度越高, 其分子结构越接近树枝状分子, 相应溶解性越好, 熔融黏度越低)、单分散性等^[3,4]. 一般而言, 具有完美结构树枝状高分子的合成比较繁琐、复杂.

早在 1952 年, Flory^[5]首次提出, 由 AB_2 型多功能基单体的聚合制备高度支化高分子的概念, 由此可得到非规整、宽分子量分布的高分子, 并对此类高分子的性能做了一些预测. 当时对于这种非结晶、无分子链间缠绕的高分子并没有引起足够的重视. 1978 年, Vögtle 等^[6]首次通过重复的反应合成了树枝状大分子, 但产率比较低, 只得到了第二代的树枝状大分子. 1990 年, Tomalia 等^[3]对树枝状大分子进行了深入的研究, 成功合成了一系列的树枝状大分子, 主要以

图 1 树枝状大分子、超支化高分子和线型高分子(网络版彩图)

引用格式: 殷修扬, 唐润理, 李倩倩, 李振. 树枝状超支化高分子的研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 429-437

Yin XY, Tang RL, Li QQ, Li Z. Recent advances in dendronized hyperbranched polymers. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 429-437, doi: 10.1360/N032016-00003

聚(胺-酸胺)型树枝状大分子为主。例如, 以氨为核心, 与丙烯酸甲酯加成, 乙二胺作为活化剂, 成功合成至第九代的树枝状大分子, 分子量达 35 万、直径为 10.5 nm 的树枝状大分子^[7]。选用不同种类的胺作核心可得到形式多样的树枝状大分子。值得一提的是, Fréchet 等^[8]设计了一种双“收敛法”来合成树枝状大分子, 即先用收敛的方法合成表面带有多反应功能基团的核, 再用收敛法制备树枝状大分子的外围结构。这种方式可在短时间内大量制备树枝状大分子。为了进一步改进合成方法, Fréchet 等^[9]接着提出“两步法”: 采用两种不同的功能单体进行反应, 反应步数可以减少到原来的一半。尽管如此, 树枝状大分子的合成还是十分复杂。

与此同时, DuPont 公司的 Kim 等^[10]和 Gao 等^[11]使用 AB₂ 型单体合成聚苯高分子, 并在 DuPont 公司内部称为“超支化高分子”。之后科学家们被这种有着低黏度、大分子量、无链间缠绕的超支化高分子所吸引, 引爆了对超支化高分子的研究热潮。

一般说来, 树枝状大分子拥有完美的三维球状结构、支化度高、单分散性等, 但是合成中需要多步反应和纯化, 因此制备困难、纯化繁琐, 且成本高。相对而言, 超支化高分子虽然不具有完美结构, 支化度相对较低, 但是合成简单、方便、易于纯化, 可以通过“一锅煮”的方法实现大量制备。那么, 是否可以结合上述二者的优点, 避免其存在的不足呢?

早在 1998 年, Frey 等^[12]便以提高超支化高分子的支化度为出发点, 提出了“超支化”和“树枝状”相结合的“类-树枝状”概念雏形, 构建了外围功能化的超支化高分子作为母体高分子 **HP1** (图 2), 在此基础上加入高反应活性的单体, 用“一锅煮”的方法合成了内核为超支化高分子外围为类树枝状分子的复合高分子。基于这个理念, 后续逐渐报道了以确定结构的树枝状大分子为后功能化的分子模块, 对超支化高分子母体进行修饰的工作^[13~15]。例如, Lederer 等^[16]首先合成了超支化的高分子 **HP2** (图 3), 随后在此高分子的活性位点上引入不同代数的树枝状大分子,

图 2 超支化高分子 **HP1** 为核的复合高分子的构筑模型(网络版彩图)

图 3 超支化高分子 **HP2** 和后功能化树枝状大分子 **G1~G4**

从而构造复合高分子. 基于此的研究至今仍有报道^[17].

以超支化高分子为内核通过后功能化的方法修饰树枝状大分子的这一思路, 将树枝状大分子和超支化高分子揉合在一起, 这种方式是“外沿”的方法. 这种方法尤其适用于后功能化步骤中空间位阻较小而反应完成度较高的体系. 然而当树枝状单体的体积增大, 反应的活性位点周围的空间位阻也同时增加, 后功能化的步骤则会难上加难, 而在很多功能化的高分子体系中, 产生效应的单元往往是很大的结构体系, 如二阶非线性光学高分子中, 一个生色团往往是一个同时含有推拉电子结构的芳香体系, 而树枝状的大分子则是由多个这样的生色团构建而成的, 与之相比, 反应位点非常少. 为了能够结合树枝状大分子和超支化高分子的优点, 同时将体积较大的树枝状大分子嵌入到超支化体系中, 本课题组在 2013 年提出“树枝状超支化高分子”(dendronized hyperbranched polymer, DHP)的设想(图 4), 其设计理念是: 使用低代数的树枝状大分子代替通常的小分子单体, 采用通常制备超支化高分子的合成途径, 构筑相应的超支化高分子. 这种新型高分子可以同时拥有树枝状大分子和超支化高分子的优点: 一方面, 降低了合成、纯化上的难度; 另一方面, 通过低代数的树枝状大分子的运用提高了最终高分子的支化度. 不同于上述“外沿”型的复合高分子, 此类树枝状超支化高分子是采用“内含”的形式, 将树枝状大分子包裹其中. 实验结果表明, 这种新型的树枝状超支化高分子具有较多的优点, 包括高的支化度、增加的功能特性和高的热稳定性. 本文将对从树枝状超支化高分子构性关系的角度, 较为全面地介绍这一领域的发展状况和研究进展.

2 树枝状超支化高分子的研究

综合考虑树枝状大分子和超支化高分子的优缺点, 本课题组^[18]于 2013 年首次提出了“树枝状超支化高分子”的概念, 并将其应用到有机二阶非线性光学高分子的设计中. 我们将由硝基偶氮苯生色团组成的低代数树枝状大分子作为单体与三苯胺为内核共聚, 合成了树枝状超支化高分子 **1** (图 5). 由于完美的三维隔离效应, **1a** 展现出了很好的二阶非线性光学效应, 其 d_{33} (二次谐波发生系数, 表征材料的宏观二阶非线性光学效应)达到了 133 pm/V. 与相应的树枝状聚合物和树枝状大分子相比, **1a** 的非线性光学效应和稳定性均得到了提高. 值得一提的是, 这种树枝状超支化高分子结合了树枝状大分子和超支化高分子的优点, 兼具比较完美的空间拓扑结构和易合成的特点. 不仅如此, 所获得的该种高分子具有优异的成膜性和可加工性, 表现出了良好的综合性能.

2014 年, Rannard 等^[19]也合成了一种具有相似结构的高分子 **2** (图 6), 他们称这种高分子为超支化聚枝状分子(hyperbranched polydendrons). 不同于以往的乙烯基聚合物, 这种高分子的每一条主链的两端都有两个不受限制的末端, 其中一个尾端连接具有完美枝状分子(含有溴的一代或者二代树枝状分子, 即 $G_1\text{-Br}$ 和 $G_2\text{-Br}$). 主链则是由单功能基单体 HPMA 和低浓度的双功能基枝化单体 EGDMA (图 6)通过自由基引发聚合而成. 由于这种材料的独特结构, 合成中可以通过“一锅煮”的方法获得具有非常可观分子量的高分子(含有一代和二代枝状分子的高分子的数均分子量分别为 47250、90500 g/mol). 虽然这种高分子分子量分布较大, 但是在溶剂中的行为还是具有很好的一致性. 通过与传统线型树枝状高分子

图 4 树枝状超支化高分子的合成思路(网络版彩图)

图5 树枝状超支化高分子 **1a** 和 **1b** 的合成示意图 图6 树枝状超支化高分子 **2** 的合成示意图(网络版彩图)

(linear-dendritic hybrids)对比, 这种新型材料可以在有机溶剂改变的情况下, 发生可逆转自组装, 形成单分散的纳米粒子, 通过控制沉淀条件, 可以得到尺寸为 60~140 nm、稳定的纳米粒子。而且, 由于末端功能基团的存在, 这种分子还可以进一步连接更多的功能基团, 具有较大的潜在应用性。

鉴于树枝状超支化高分子的优异性能, 本课题组^[20]对这种树枝状超支化高分子开展了系统研究。先将低代数的超支化大分子与三叠氮甲基苯发生点击化学反应, 构筑为 A_3 型单体。进而通过“ A_3+B_2 ”型

的 Suzuki 偶联反应制备出了超支化大分子 **3** (图 7)。因为它们高度枝化的结构, 高分子 **3** 同样具有类似于高分子 **1** 的良好溶解性和可加工性。这种高分子同时拥有超支化高分子和树枝状大分子的优点, 即优良的稳定性和高的二阶非线性光学效应。应当注意的是, 高分子 **3a** 的 d_{33} 值达到了 166 pm/V, 比第一代的树枝状超支化高分子 **1** 的二阶非线性光学效应更高。不仅如此, 高分子 **3a** 的去极化温度达到 117°C, 即它在 117°C 以内可以很好地维持生色团分子的极化取向。这是有报道以来, 使用硝基偶氮苯生色团所合

图7 树枝状超支化高分子 **3a** 和 **3b** 的合成示意图

成的非线性光学高分子中取得的非常好的结果。

根据本课题组以往的工作, 由于树枝状大分子中的三维空间结构, 生色团容易处于空间分离的状态. 这种三维结构能够使具有枝状结构的高分子产生空间隔离效应, 减小具有大偶极矩生色团基团之间强烈的分子间静电相互作用, 从而提高极化效率, 增强其宏观二阶非线性光学效应. 为了进一步提高高分子的二阶非线性光学效应和稳定性, 本课题组^[21]合成了一种新型的主链型树枝状超支化高分子. 首次将超支化大分子单独作为单体, 该单体含有两个碘原子作为功能化反应基团(B_2), 进而与三苯胺作为内核发生“ A_3+B_2 ”型的 Suzuki 偶联反应制备出了超支化大分子 **4** (图 8). 高分子 **4a**、**4b** 的二阶非线性光学效应 d_{33} 值分别达到了 122 和 109 pm/V. 由于这种主链型结构, 高分子 **4a**、**4b** 的二阶非线性光学效应得到非常大的提高, 去极化温度分别达到了 117 和 100℃. 除此之外, 高分子 **4** 还具有很好的溶解性和易加工性.

在本课题组合成的树枝状超支化大分子中, 通常是使用一个生色团组成的低代数树枝状大分子和

另外一个非生色团小分子作为共聚单体, 采用“一锅煮”的方法进行合成. 由于单体的空间位阻作用, 反应条件十分温和且容易操控. 在长时间的聚合过程中, 没有产生不溶的凝胶. 为了进一步探究这种具有潜在广泛应用的新型树枝状超支化高分子, 本课题组^[22]进行了更深入的研究. 调节高分子合成中的聚合方式和单体分子结构, 同时采用两个生色团组成的低代数树枝状大分子作为单体通过 Cu(I) 催化的点击化学反应, 合成了树枝状超支化高分子 **5a**、**5b** 和 **5c** (图 9 和 10). 其中一个单体为 Y 型树枝状大分子, 具有两个反应功能基团(A_2); 另一个为球状树枝状大分子, 具有 3 个功能反应基团(B_3). 与之前的此类高分子相比, A_2+B_3 型的树枝状超支化高分子具有更高的生色团密度(A_2 和 B_3 型单体都含有 3 个生色团, 每个高分子结构单元的生色团数目达到了 12 个). 高分子 **5a**、**5b** 和 **5c** 的 d_{33} 值分别达到了 134、112 和 80 pm/V, 并且 3 个高分子的去极化温度都达到了 100℃ 以上. 值得注意的是, 由于“间隔生色团”的引入能够进一步提高二阶非线性光学效应的热稳定性, 因此高分子 **5b**、**5c** 去极化温度达到了 125℃.

图 8 树枝状超支化高分子 4a 和 4b 的合成示意图

图 9 树枝状超支化高分子 5a、5b 和 5c 的结构示意图(网络版彩图)

图10 树枝状超支化高分子 5a、5b 和 5c 的合成示意图

通过改变树枝状超支化高分子的空间拓扑结构,可进一步增加高分子中的生色团密度. 2015年本课题组^[23]将一种“X”型树枝状大分子(含有5个硝基偶氮苯生色团)作为大分子单体,分别合成了两种线型高分子 **P1**、**P2** 和一种树枝状超支化高分子 **6**(图11). 这

些高分子都继承了“X”型单体高的二阶非线性光学效应,同时表现出了更加优异的取向稳定性,即偶极生色团分子非中心对称排列的保持能力. 高分子 **P1**、**P2**、**6** 的 d_{33} 分别达到了 151、162 和 141 pm/V. 事实上,由于空间上的有序结构,高分子 **P1**、**P2** 分别加热到 135、129℃ 仍然能保持 80% 以上的二阶非线性光学效应,体现出了非常好的热稳定性,优于目前报道的大多数二阶非线性光学材料.

同年, Shifrina 等^[24]将第一代树枝状大分子作为一种多功能化的单体,利用“A₆+B₂”型的 Diels-Alder 环缩合反应合成了树枝状超支化的高分子 **7**(图12). 第一代树枝状大分子具有6个乙炔功能化基团(A₆),并作为分子增长的超支化核心,而苯基取代的双环戊二烯酮(B₂)作为共聚单体. 经过严格控制反应条

图11 线型高分子 P1、P2 和树枝状超支化高分子 6 的合成示意图(网络版彩图)

图12 树枝状超支化高分子 7 的合成示意图(网络版彩图)

件, 合成了分子量比较大的高分子 **7**, 聚合过程中没有产生凝胶化现象. 其分子量在 10800~80100 g/mol 之间, 高分子分子量分布为 1.69~4.07.

3 结论与展望

“树枝状超支化高分子”作为一类新型高分子, 已经在不同领域得到初步的尝试. 由于其具有高溶解度、低黏度、大量端基官能团和分子内部孔隙结构等独特的性质, 因而在生物医药载体、流变添加剂、涂料、智能材料、功能材料、超分子化学等领域具有巨大的应用潜力, 尤其在二阶非线性光学高分子研究领域

域较为多见, 表现出更好的性能和更高的热稳定性.

作为树枝状大分子和超支化高分子的杂合体, 这种新型高分子不仅可以集合树枝状大分子和超支化高分子的优势, 还展现出了一些特殊的性质, 值得进一步系统探究. 但毕竟研究的时间尚短, 自 2013 年首次提出“树枝状超支化高分子”的概念^[18]至今不足 3 年, 有必要制备更多的“树枝状超支化高分子”, 详细研究其合成策略、设计理念、功能特性和构性关系, 着重于这类新型高分子的拓扑结构研究及其相关的高分子物理特性探讨, 丰富对“树枝状超支化高分子”的认知, 从而有可能发挥其特殊结构带来的优势和相应价值.

参考文献

- 1 Sawamoto M. *Prog Polym Sci*, 1991, 16: 111–172
- 2 Wu WB, Tang RL, Li QQ, L Z. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 3997–4022
- 3 Tomalia DA, Naylor AM, Goddard WA. *Angew Chem Int Ed*, 1990, 29: 138–175
- 4 Tomalia DA, Durst HD. Genealogically directed synthesis: starburst/cascade dendrimers and hyperbranched structures. In: Canceill J, Chambron JC, Collet A, *et al. Supramolecular Chemistry I-Directed Synthesis and Molecular Recognition*. Berlin Heidelberg: Springer, 1993. 193–313
- 5 Flory PJ. *J Am Chem Soc*, 1952, 74: 2718–2723
- 6 Buhleier E, Wehner W, Vögtle F. *Synthesis*, 1978, 1978: 155–158
- 7 陈永明, 陈传福, 习复. 化学通报, 1995: 1–10
- 8 Wooley KL, Hawker CJ, Fréchet JMJ. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 4252–4261
- 9 Spindler R, Fréchet JMJ. *J Chem Soc Perk*, 1993: 913–918
- 10 Kim YH. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 1998, 36: 1685–1698
- 11 Gao C, Yan D. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 183–275
- 12 Lach C, Frey H. *Macromolecules*, 1998, 31: 2381–2383
- 13 Haag R, Stumbé JF, Sunder A, Frey AH, Hebel A. *Macromolecules*, 2000, 33: 8158–8166
- 14 Haag R, Sunder A, Stumbé JF. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 2954–2955
- 15 Yamanaka K, Jikei M, Kakimoto MA. *Macromolecules*, 2001, 34: 3910–3915
- 16 Lederer A, Hartmann T, Komber H. *Macromol Rapid Comm*, 2012, 33: 1440–1444
- 17 Lederer A, Burchard W, Hartmann T, Haataja JS, Hou benov N, Janke A, Friedel P, Schweins R, Lindner P. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 12578–12583
- 18 Wu WB, Huang LJ, Fu YA, Ye C, Qin JG, Li Z. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 2753–2761
- 19 Hatton FL, Chambon P, McDonald TO, Owen A, Rannard SP. *Chem Sci*, 2014, 5: 1844–1853
- 20 Wu WB, Xu Z, Li Z. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 8122–8130
- 21 Wu WB, Wang ZP, Xiao R, Xu Z, Li Z. *Poly Chem*, 2015, 6: 4396–4403
- 22 Tang RL, Chen H, Zhou SM, Xiang WD, Tang X, Liu BW, Dong YQ, Zeng HY, Li Z. *Poly Chem*, 2015, 6: 5580–5589
- 23 Tang RL, Chen H, Zhou SM, Liu BW, Gao D, Zeng HY, Li Z. *Poly Chem*, 2015, 6: 6680–6688
- 24 Kuchkina NV, Zinatullina MS, Serkova ES, Vlasov PS, Peregudov AS, Shifrina ZB. *RSC Adv*, 2015, 5: 99510–99516

Recent advances in dendronized hyperbranched polymers

Xiuyang Yin, Runli Tang, Qianqian Li, Zhen Li*

Hubei Key Laboratory on Organic and Polymeric Opto-Electronic Materials; College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

**Corresponding author (email: lizhen@whu.edu.cn)*

Abstract: “Dendronized hyperbranched polymer” (DHP) is a new class of polymers combining the advantages of dendrimer and hyperbranched polymer, which has a high degree of branching and could be conveniently synthesized. In addition, this kind of polymer could be potentially applied to many different areas. In this article, the progress in DHPs is reviewed, mainly including the novel structure and construction mode of DHPs, and their good performance as the second-order nonlinear optical (NLO) materials.

Keywords: dendronized hyperbranched polymer, NLO

doi: 10.1360/N032016-00003