两亲性芳香族超支化聚酯的合成、表征及自组装研究

李天亮^a 韩生^a 蔺华林^{*,a} 周永丰^{*,b}^(a) 上海应用技术学院化学与环境工程学院 奉贤 201418)^(b) 上海交通大学化学与化工学院 闵行 200240)

摘要 以 1,2,4-苯三酸酐和聚乙二醇(聚乙二醇 300、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600)为反应单体,首次通过缩聚法合成了一系列两亲性芳香族超支化聚酯。通过 FT-IR、¹H NMR、GPC、DSC、TGA 对超支化聚酯的结构和性能进行了表征,结果表明,利用缩聚法成功合成了两亲性超支化聚酯,并且两亲性超支化聚酯的热性能稳定。两亲性超支化聚酯在水中自组装成囊泡,可以用作微反应器和药物封装等。

关键词 缩聚; 超支化聚酯; 自组装; 囊泡

Synthesis, Characterization and Self-Assembly of Amphiphilic Aromatic Hyperbranched Polyesters

Li, Tianliang^a Han, Sheng^a Lin, Hualin^{*,a} Zhou, Yongfeng^{*,b}^(a) School of Chemistry and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Fengxian 201418)^(b) School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Minhang 200240)

Abstract A series of amphiphilic aromatic hyperbranched polyesters (HBPEs) were firstly synthesized by way of polycondensation with 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride (BTAA) and polyethylene glycol (PEG300, PEG400, PEG600). Structure and property of HBPEs were characterized by FT-IR, ¹H NMR, GPC, DSC and TGA. The obtained HBPEs have a good thermal stability and can self-assemble into vesicles in water. These vesicles might be applied as microreactors or drug carriers etc.

Keywords polycondensation; hyperbranched polyesters; self-assembly; vesicles

超支化聚合物和树枝状大分子都属于树形高分子^[1,2],是不同于线性聚合物、支化聚合物以及交联聚合物的第四代新型聚合物^[2],是目前高分子学科的研究热点。树枝状大分子是分子量单分散并且支化度为 1 的三维树枝状大分子,由于其分子结构的规整性,其合成过程比较困难,需要大量的反应提纯过程^[1,3]。而超支化聚合物则是具有不规则三维球形结构的高度支化的大分子,其合成过程相对简单,支化度在 0 到 1 之间,分子量分布较宽。尽管结构不同,但超支化聚合物和树枝状大分子具有相似的性能,比如大量末端官能团,低熔点和溶液粘度,独特的纳米空腔结构等^[3,4]。这些独特的性能使得超支化聚合物在涂料、助剂、药物和基因输送、超分子化学、纳米技术、分子自组装等领域得到了广泛

的应用^[5~7]。

超支化聚酯是超支化聚合物的一个重要分支,其一般通过缩聚或开环聚合的方式合成。就反应的单体而言主要有两类^[2]:一类是 AB₂ 单体自缩合法。这种方法是用来合成超支化聚酯最常用的方法,反应过程简单,可通过一步法完成聚合。但是用来合成超支化聚酯的 AB₂ 单体种类十分有限,一般依赖于实验室自己合成,难以商品化得到,而且往往对于储存条件要求较高,这也使得这种方法的应用和推广受到限制。3,5-二羟基苯甲酸是常用的通过缩聚法制备超支化聚酯的 AB₂ 单体。为了提高其反应活性和便于实现功能化,Fréchet 等^[8]首次将 3,5-二羟基苯甲酸改性成 3,5-二(三甲基硅氧基)苯甲酰氯,进而合成了新型的末端带有甲基硅氧基的超支化聚

* E-mail: yfzhou@sjtu.edu.cn; lhl6534@163.com

Received June 15, 2015; revised June 24, 2015; published online August 25, 2015.

Project supported by the National Basic Research Program (973 Program, No. 2013CB834506), the China National Funds for Distinguished Young Scholar (No. 21225420), and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21404070, 91127047).

国家重点基础研究发展计划(973 计划, No. 2013CB834506)、国家杰出青年基金(No. 21225420)和国家自然科学基金(Nos. 21404070, 91127047)资助项目。

酯. Turner 等^[9]将 3,5-二羟基苯甲酸用乙酸酐改性成 3,5-二甲酯基苯甲酸, 进而通过酯交换合成了端酯基超支化聚酯. 另一类超支化聚酯的合成方法是“ A_2+B_3 ”(或者 $B_n, n>2$) 单体共聚法. 这种方法的最大的优点是合成过程简单, 单体易商品化得到, 但是这种方法最大的缺点是在聚合过程中容易凝胶化, 反应难以控制, 只能通过溶液聚合的方法人为地提前终止聚合或者加入终止剂来避免凝胶化^[10,11]. 常见的用“ A_2+B_3 ”法来合成超支化聚酯的单体一般是二醇或多醇, 二酸或多酸^[12-15].

颜德岳课题组^[16]结合“ AB_2 单体自缩合法”与“ A_2+B_3 单体共聚法”的特点, 提出了一种新的多官能度单体共聚法, 这种聚合法采用“ $A_2+B'B_2$ ”单体对为原料, 其中 B 官能团与 A 官能团的反应活性要低于 B'官能团与 A 官能团的反应活性, 所以在反应开始阶段先形成一个 AB_2 型中间体, 然后此中间体再进一步聚合形成超支化聚合物. 由于选用的单体对官能团反应活性不一样, 这种方法又叫不等活性单体对法. 这种方法既避免了合成单体价格贵, 不易保存的缺点, 又避免了聚

合过程的凝胶化, 具有良好的工业化前景.

随着超支化聚合物合成方法的日渐成熟, 高分子科学家将两亲性超支化聚合物引入到分子自组装领域^[17]. 由于超支化聚合物分子本身具有不规则结构及分子量的多分散性, 一开始, 人们都认为超支化聚合物很难像线性嵌段共聚物和树枝状大分子那样聚集成具有规整结构的自组装体. 但是, 近年来颜德岳和周永丰等^[18-21]发现超支化聚合物是一种优秀的自组装前体, 并通过超支化聚合物的溶液和界面自组装制备了宏观螺旋管、巨型囊泡、胶束、多胶束聚集体、纤维、纳米管、多孔膜和物理凝胶等超分子结构.

本文采用不等活性单体对的方法, 选择已商品化的 1,2,4-苯三酸酐(BTAA)和聚乙二醇(PEG)为反应单体成功地合成了一系列新颖的超支化聚酯(图 1). 并将其应用到分子自组装领域, 在水中制备了超支化聚酯囊泡. 本文中超支化聚酯的合成过程简单易控, 反应单体均为商业化单体, 为其进一步应用和推广提供了可能.

图 1 超支化聚酯的合成路线
Figure 1 Synthetic route of HBPEs

1 结果与讨论

1.1 超支化聚酯的合成

如图 1 所示, 以 1,2,4-苯三酸酐和聚乙二醇 (PEG300, PEG400, PEG600) 为反应单体, 反应单体的投料比是 1:1, 通过简单的“一锅两步法”合成了三种超支化聚酯 (HBPE-PEG300, HBPE-PEG400, HBPE-PEG600). 第一步是 BTAA 和 PEG 在常温下的开环反应, 从而得到 AB₂ 型中间体; 第二步是在升温下的缩聚反应, 从而得到超支化聚酯.

通过红外光谱测试跟踪了超支化聚酯的反应过程. 如图 2 所示, BTAA 在 1850 和 1760 cm⁻¹ 处的酸酐特征吸收峰, PEG 在 2930~2850 cm⁻¹ 范围内有特征的亚甲基吸收峰, 当两者在常温下反应后, 酸酐的特征峰消失了, 并出现了酯基和 PEG 的特征峰, 证明了酸酐和羟基发生 1:1 的开环反应, 生成了 AB₂ 型中间体(图 1). 另外, 随着反应的进行, 原来 3600~3400 cm⁻¹ 范围内的羟基吸收峰峰型由宽变窄, 并逐渐向高波数移动, 这说明随着反应的进行, 羟基逐渐反应掉, 进而生成了羧羟基. 1740 和 1250 cm⁻¹ 处分别是酯基中 C=O 伸缩振动峰和酯基中 C—O—C 的伸缩振动峰, 证明有大量酯键生成. 这些证据都支持超支化聚酯的成功合成.

图 2 BTAA, PEG 和 AB₂ 中间体和 HBPE 红外光谱对比图
Figure 2 FT-IR spectra of BTAA, PEG and AB₂ intermediates and HBPE

三类超支化聚酯的结构非常相似, 以 HBPE-PEG300 为例对其 ¹H NMR 测试谱图进行归属(图 3). ¹H NMR (DMSO, 400 MHz) δ 7.6~8.3 范围内的质子峰来自于苯环(峰 a), δ 4.35 处的质子峰来自与酯基相连的亚甲基(峰 b), δ 3.3~3.8 范围内的质子峰来自于聚乙二醇中的亚甲基(峰 c), δ 2.48 处的质子峰属于氘代试剂二甲基亚砜(DMSO 峰)的质子共振峰.

为了证明我们合成的聚合物具有超支化结构, 对 δ 7.6~8.3 范围内苯环质子峰放大, 并结合超支化聚酯三类结构单元的特点(图 4), 对超支化聚酯中的支化单

图 3 超支化聚酯的 ¹H NMR 谱图
Figure 3 ¹H NMR spectrum of HBPEs

元(D)、线性单元(L)、末端单元(T)进行了归属. 将 D、L、T 分别积分后代入(D+L)/(D+L+T)可以算出超支化聚酯的支化度.

图 4 超支化聚酯的三种结构单元
Figure 4 Three kinds of structure units of HBPEs

通过差式量热扫描仪(DSC)对三类超支化聚酯的玻璃化转变温度(*T_g*)进行了测试, 如图 6 所示, 随着 PEG 长度的增加, 三种超支化聚酯的 *T_g* 发生了有规律性的缩小, 这和 PEG 链长增加后聚合物的分子链柔性增大有关.

通过凝胶渗透色谱仪(GPC)对三类超支化聚酯的分子量进行了测试. 图 5 是三类超支化聚酯的 GPC 曲线图. 聚合物的数均分子量在 6000 左右, 证明我们成功制备了超支化聚合物.

通过热重分析仪(TGA)对三类超支化聚酯的热稳定性进行了测试, 结果如图 7 所示.

三类超支化聚酯的表征数据总结在表 1 中. 由表 1 可知, 三类超支化聚酯的支化度分别为 40.6%, 38.6%, 32.7%, 说明通过一锅法成功地合成了超支化聚合物.

图5 超支化聚酯的 GPC 曲线
Figure 5 GPC curves of HBPEs

图6 超支化聚酯的 DSC 曲线
Figure 6 DSC curves of HBPEs

图7 超支化聚酯的热重分析曲线
Figure 7 TGA curves of HBPEs

三类超支化聚酯的数均分子量分别为 6.62×10^3 、 5.75×10^3 、 5.06×10^3 , 说明在相同反应条件下, 随着反应单体聚乙二醇的链长增长, 聚合反应的活性降低, 聚合度变小, 分子量变小. 三类超支化聚酯的玻璃化转变温度分别为 -25.2 、 -29.0 、 -38.2 °C, 玻璃化转变温度都很低, 这与聚乙二醇本身的性质有关. 三类超支化聚酯的起始热分解温度均大于 150 °C, 说明超支化聚酯具有较好的热稳定性.

表1 超支化聚酯的表征数据

Table 1 Characterization data of HBPEs

分类	支化度/%	$M_n^a (\times 10^3)$	$T_g^b / ^\circ\text{C}$	$T^c / ^\circ\text{C}$
300	40.6	6.62	-25.2	>150
400	38.6	5.75	-29.0	>150
600	32.7	5.06	-38.2	>150

^a M_n 表示数均分子量; ^b T_g 表示玻璃化转变温度; ^c T 表示起始热失重温度.

1.2 超支化聚酯囊泡的制备

由于本文中所制备的超支化聚酯具有两亲性, 我们进一步研究了其在水中的自组装行为. 通过光学显微镜和 TEM 观察了组装体的形貌. 从图 8(a)中可以看出, 通过光学显微镜观察到了大量的囊泡的结构. 通过 TEM 进一步观察了囊泡的中空结构, 从图 8(b)中可以看出, 经过磷钨酸染色后的囊泡具有清晰的囊泡壁. 这些数据表明超支化聚酯可以通过直接水合法在水中自组装形成囊泡, 但囊泡的尺寸分布较宽, 既有微米级囊泡, 也有纳米级囊泡.

图8 囊泡的光学显微镜图(a)和 TEM 图(b)
Figure 8 Optical micrograph (a) and TEM (b) image of vesicles

2 结论

以 1,2,4-苯三酸酐和聚乙二醇为反应单体, 通过简单的一锅法成功制备了三类两亲性端羧基超支化聚酯, 并通过 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC、DSC、TGA 对超支化聚酯的结构和性能进行了表征. 超支化聚酯具有较低的玻璃化转变温度和良好的热稳定性. 通过直接水合法在水中成功的制备了超支化聚酯囊泡, 通过光学显微镜和 TEM 测试进一步证明了囊泡的中空结构.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

1,2,4-苯三酸酐、对甲苯磺酸购自上海晶纯生化科技股份有限公司. 聚乙二醇(300、400、600)、四氢呋喃(THF)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)购自中国国药集团化学试剂有限公司. NMR 分析使用美国 VARIAN 公司的 Varian Mercury Plus spectrometer 400 MHz 的核磁共振; IR 分析使用美国 PERKIN 公司的 Perkin Elmer paragon 1000 PC; 分子量测试使用美国 WATERS 公司的

TSK-HLC-8320 GPC.

3.2 实验方法

3.2.1 两亲性端羧基超支化聚酯的合成

250 mL 三口烧瓶中加入 30 g(约 0.1 mol) PEG300 和 1 g(约 0.006 mol)对甲苯磺酸. 将 19.2 g (0.1 mol) 1,2,4-苯三酸酐溶于 50 mL THF, 在常温搅拌的条件下, 通过 100 mL 恒压低液漏斗 2 h 内缓慢滴入三口烧瓶, 滴加完成后继续搅拌 6 h. 三口烧瓶连接机械搅拌器, 分水, 通入 N_2 , 油浴锅升温至 100 $^{\circ}C$, 机械搅拌器恒温搅拌 1 h, 升温至 120 $^{\circ}C$ 机械搅拌器恒温搅拌 1 h, 此后向三口烧瓶加入 30 mL DMF 升温至 140 $^{\circ}C$ 恒温搅拌 6 h, 得到初产物. 待初产物冷却后, 转移到截止量为 3500 的透析袋, 在丙酮里透析 2 d, 透析产物烘干后得到棕黄色粘稠状固体物质. 根据反应单体的不同, 分别合成了 HBPE-PEG300、HBPE-PEG400、HBPE-PEG600.

三类超支化聚酯基本结构非常相似, 以 c-HBPE-PEG300 为例对其 1H NMR、FT-IR 测试谱图进行归属. IR (KBr) ν : 3600~3400 cm^{-1} 处为 OH 的伸缩振动峰, 2930~2850 cm^{-1} 处为聚乙二醇中的亚甲基峰, 1850 和 1760 cm^{-1} 处为酸酐特征吸收峰, 1725(和 1250 cm^{-1} 分别是酯基中 C=O 伸缩振动峰酯基和 C—O—C 的伸缩振动峰. 1H NMR (DMSO, 400 MHz) δ 7.6~8.3 范围内的质子共振峰来自于苯环, δ 4.35 处的质子共振峰来自与酯基相连的亚甲基, δ 3.3~3.8 范围内的质子共振峰来自聚乙二醇中的亚甲基, δ 2.48 处的共振峰属于氘代试剂二甲基亚砷的质子共振峰.

3.2.2 超支化聚酯囊泡的制备

超支化聚酯囊泡的制备采用共组装的方法. 具体过程为: 将一定量的超支化聚酯(20 mg)溶于 2 mL 丙酮, 搅拌 30 min 使其充分溶解后, 在快速搅拌下缓慢滴加一定量的去离子水(20 mL), 控制滴速不能太快. 去离子水滴加完成后, 再充分搅拌 30 min, 之后用截止量为 3500

的透析袋在去离子水中透析 2 d 除掉体系中的丙酮, 最后得到具有明显乳光的组装体水溶液.

辅助材料(Supporting Information) 所合成目标化合物的红外光谱、 1H NMR、GPC、DSC、TGA 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Tomalia, D. A.; Fréchet, J. M. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 217.
- [2] Gao, C.; Yan, D. Y. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *40*, 183.
- [3] Mai, Y.-Y. *Ph.D. Dissertation*, Shanghai Jiao Tong University, Minhang, **2007** (in Chinese).
(麦亦勇, 博士论文, 上海交通大学, 闵行, **2007**.)
- [4] Yan, X. M.; Qian, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 82 (in Chinese).
(闫新明, 钱鹰, 有机化学, **2011**, *31*, 82.)
- [5] Yates, C. R.; Hayes, W. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1257.
- [6] Wang, S. J.; Ba, X. W. *Chemistry* **2011**, *74*, 232 (in Chinese).
(王素娟, 巴信武, 化学通报, **2011**, *74*, 232.)
- [7] Liang, J. M.; Feng, A. C.; Yuan, J. Y. *Prog. Chem.* **2015**, *27*, 552 (in Chinese).
(梁嘉美, 冯岸超, 袁金颖, 化学进展, **2015**, *27*, 552.)
- [8] Hawker, C. J.; Lee, R.; Fréchet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583.
- [9] Turner, S. R.; Voit, B. I. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4617.
- [10] Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083.
- [11] Walling, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 441.
- [12] Aharoni, S. M.; Edwards, S. F. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3361.
- [13] Aharoni, S. M.; Murthy, N. S.; Zero, K.; Edwards, S. F. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2533.
- [14] Aharoni, S. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4286.
- [15] Aharoni, S. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 235.
- [16] Gao, C.; Yan, D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 156.
- [17] Zhou, Y.-F. *Ph.D. Dissertation*, Shanghai Jiao Tong University, Minhang, **2005** (in Chinese).
(周永丰, 博士论文, 上海交通大学, 闵行, **2005**.)
- [18] Yan, D. Y.; Zhou, Y. F.; Hou, J. *Science* **2004**, *303*, 65.
- [19] Zhou, Y. F.; Yan, D. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4896.
- [20] Zhou, Y. F.; Yan, D. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3223.
- [21] Jin, H.; Huang, W.; Zhu, X.; Zhou, Y.; Yan, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5986.

(Zhao, X.)