

超支化聚酯的研究进展

邬一凡

(化工行业生产力促进中心,北京 100029)

摘要 超支化聚酯(HBP)具有黏度低、官能度高和不易结晶等特点,应用前景广阔。综述了 HBP 的合成研究进展,以及在聚合物共混、涂料、医药和纳米材料等领域的应用研究情况。

关键词 超支化聚酯,合成,应用

Research progress of hyperbranched polyester

Wu Yifan

(Chemical Industry Productivity Promotion Center of China, Beijing 100029)

Abstract Hyperbranched polyester has properties of low viscosity, high functionality and hard to crystallize, thus has broad application prospects. The synthesis of hyperbranched polyester and application in polymer blending, coating, medication, and nanomaterials were reviewed.

Key words hyperbranched polyester, synthesis, application

超支化聚合物是具有不规则三维网状结构的高度支化的大分子,其合成过程相对简单,支化度介于0~1,相对分子质量分布较宽。超支化聚合物的概念诞生于1988年,此后逐渐成为高分子学科的研究热点^[1]。超支化聚酯(HBP)是超支化聚合物家族中最主要的成员之一,具有低黏度、不易结晶、高溶解性和官能度高等特点,并且制备简单,成本低廉,原材料来源广,容易实现工业化生产,在高分子材料、涂料工业和生物医药等领域应用前景广阔^[2]。笔者就 HBP 的合成及其应用进行了综述。

1 HBP 的合成

HBP 由中心核和支化单体合成,中心核一般使用新戊二醇、季戊四醇或三羟甲基丙烷(TMP)。按照支化单体不同,HBP 一般可分为脂肪族 HBP 和芳香族 HBP。脂肪族 HBP 通常使用二羟甲基丙酸(DMPA)为支化单体;芳香族 HBP 通常使用酸酐制备单体,主要有1,2,4-偏苯三酸酐、邻苯二甲酸酐等。

王黎等^[3]以 TMP 为核,DMPA 为支化单体,合成了 HBP,具有较窄的分子量分布和较小的大分子流体力学半径,有类似球形的分子结构,其特性黏数 $[\eta] = 5.28 \text{ mL/g}$ 。张海波等^[4]以马来海松酸、TMP、丙三醇共聚合成了松香基 HBP。研究发现:

丙三醇:马来海松酸的质量配合比为3:1、催化剂草酸亚锡用量为0.2%(wt,质量分数,下同)、反应温度220℃为最优制备条件,制得的松香基 HBP 的数均分子量(M_n)为2308,热失重50%时温度为402℃,玻璃化转变温度(T_g)为42.9℃,特性黏度为2.11 mL/g,在丙酮等有机溶剂中具有较好的溶解性。张新鸽等^[5]以全乙酰化纤维素和苏氨酸为原料,通过 Koenigs-Knorr 法合成一种带羧基和多羟基官能团的纤维素基类糖肽结构衍生物,并以此为原料通过自缩聚反应制备新型纤维素基 HBP 的1代产物,继而又制备了2—5代 HBP,产物结构表征与预期一致,且热性能良好。

2 HBP 的应用

2.1 在聚合物共混中的应用

HBP 具有独特的三维球状结构,同时其本身大量的官能团能与基体产生特殊作用,因此可用作聚合物的流变改性剂、增韧剂和结晶促进剂等,在多种聚合物中都有广阔的应用前景。

Bhardwaj 等^[6]将端羟基 HBP、聚酸酐和聚乳酸(PLA)熔融共混,在此过程中 HBP 与聚酸酐原位交联,在 PLA 基体中形成了具有“海-岛结构”的分散相,使 PLA 的韧性和断裂伸长率分别增加了约570%和约847%。陈哲峰等^[7]将 HBP 和纳米二氧化

化硅(SiO_2)加入到 PLA 中,通过双螺杆熔融共混制备了 PLA/HBP/ SiO_2 纳米复合材料,研究表明纳米 SiO_2 优先分布于极性的 HBP 中形成分散相,HBP 和 SiO_2 的加入可显著提高 PLA 的拉伸黏度,改善了 PLA 薄膜的韧性。

高志勇等^[8]以 TMP 作为中心核,邻苯二甲酸为合成单体合成 HBP,将其与 PET 共混,共混体系为非牛顿流体,有效降低了熔体黏度,改善了 PET 的流变性。徐德增等^[9]以 TMP 作为中心核,DMPA 为合成单体合成了第三代端羟基 HBP,并采用苯甲酸对其进行封端改性。将改性后的第三代端羟基 HBP 作为共混组分加入到 PET,对 PET 的流变性、吸湿性和染色性均有所提高。研究发现改性后的 HBP 比改性前对 PET 具有更好的流变改性功能。Haroon 等^[10]发现 3% 的 HBP 与 5% 的再生 PET 共混,可以显著提高再生 PET 的结晶速率,HBP 可在再生 PET 结晶过程中用作有效的成核剂。

刘晶如等^[11]以 3 种不同端基的 HBP 分别对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)进行共混改性。研究发现随着端羟基 HBP、端苯基 HBP 及端十六烷基 HBP 加入量的增大,UHMWPE/HBP 共混物的拉伸强度不断降低,断裂伸长率呈先增大后减小的趋势。端十六烷基 HBP 使共混物的复数黏度上升,而高添加量的端羟基 HBP 和端苯基 HBP 能增强 UHMWPE 大分子链的活动能力,改善 UHMWPE 的加工流动性能。

夏令涛等^[12]采用不同分子量的端羟基 HBP 与聚丙烯共混,将得到的共混母粒进行熔体静电纺丝。研究发现 HBP 可显著减小聚丙烯纤维的直径,当加入 8% HBP(H203 型)时,聚丙烯纤维直径可达到 $1\sim 2\mu\text{m}$,且分布均匀。

2.2 在涂料领域的应用

HBP 在涂料领域有广阔的应用前景。HBP 的结构介于线型和球形之间,黏度很低,与线型聚酯共混时可以使共混物的流动性、黏度、热稳定性和力学性能产生较大的变化;丰富的端基使其具有高的反应活性及很强的可改性能力,可以进行不同的改性,得到多种用途的涂料产品。

袁仁能等^[13]采用硬脂酸对 HBP(BoltornTM H20 型)进行端基改性,改性的 HBP 的玻璃化转变温度升高至 70°C ,将其加入粉末涂料后比未加入改性 HBP 的粉末涂料体系熔体黏度降低了 $20\%\sim 50\%$,表面接触角从 100° 降至 80° ,橘皮、针孔和缩

孔等表面缺陷减少,同时不影响粉末涂料的附着力、铅笔硬度、耐冲击性、柔韧性及光泽度等性能。王勇等^[14]以 TMP 为核,DMPA 为 AB_2 型单体合成 HBP,并采用月桂酸和苯甲酸为改性剂,以甲苯二异氰酸酯三聚体为固化剂,对改性 HBP 的交联涂膜性能进行了研究。研究发现单独用月桂酸改性制成的 HBP 涂膜硬度和附着力差,采用苯甲酸改性得到的 HBP 涂膜在常温下呈固态,而以月桂酸和苯甲酸混合改性条件下则可以得到光泽度、附着力和柔韧性优异的涂膜。

Claesson 等^[15]使用 ϵ -己内酯对 HBP(BoltornTM H30 型)改性,接枝得到具有半结晶性的长链端基结构,再采用甲基丙烯酸酐改性端基,得到端基含不饱和双键的紫外光(UV)固化粉末涂料树脂,熔点在 $34\sim 50^\circ\text{C}$ 之间,在 80°C 以下即可交联成膜。Simic 等^[16]采用 3,5,5-三甲基己酸对端羟基 HBP 改性,将改性后的含有端丙烯酸基的 HBP 作为 UV 固化预聚物,与丙烯酸-2-乙基己酯组成 UV 固化体系;同时将合成的热固性羟基聚丙烯酸酯和 Desmodur N3390 固化剂组成热固化体系;两种体系组成 UV-热用双重固化汽车涂料体系。研究表明合成的 UV-热双重固化涂料体系的交联密度随着改性 HBP 的含量升高而升高,同时热稳定性变化不大。Asif 等^[17]首先用甲基丙烯酸缩水甘油酯改性 HBP(BoltornTM H20 型),引入不饱和双键,再用丁二酸酐将端羟基全部改为端羧基,最后用三乙胺中和后得到了 UV 固化水性超支化聚氨酯丙烯酸酯,粒径 $43\sim 237\text{nm}$ 之间。马晓舒等^[18]采用马来海松酸与环氧氯丙烷合成了 HBP,再通过丙烯酸羟乙酯对其改性合成了涂料用 UV 固化 HBP。该 UV 固化 HBP 固化膜附着力 1 级,抗冲击力 $40\text{kg}/\text{cm}$,铅笔硬度 4H,耐甲乙酮 >100 ,可作为 UV 固化涂料中的主体树脂。

2.3 在医药领域中的应用

HBP 在医药领域中用于药物可控缓释系统越来越受到人们的重视。Xia 等^[19]以 TMP 为核,DMPA 为单体合成了 HBP,并用聚 ϵ -己内酯接枝,产物可用作阿司匹林药物的缓释系统。研究发现 pH 为 7.4 的合成体液中,该系统的药物缓释时间可达 110h。Zhang 等^[20]以 TMP 为核,DMPA 为单体,合成了第四代 HBP,并用丙烯酸酐对其进行丙烯酸酯化改性,再引入光引发剂 2-羟基-1-[4-(2-羟乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮,使改性 HBP 交联形成水凝胶。研究表明该水凝胶可封装疏水药物地塞

米松,药物持续缓慢释放的时间可达 8d 以上,并且可通过改变 HBP 的含量改变水凝胶的药物缓释性能。Karpagam 等^[21]采用 3,5-二羟基苯甲酸进行酯交换反应后再进行自缩聚反应合成 HBP,将其通过溶剂蒸发法与盐酸环丙沙星组成 HBP-药物结合物。在 35℃,pH=7.4 的条件下,24h 后,HBP-药物结合物仅释放 10.4% 的盐酸环丙沙星,可用作有效的药物缓释系统。

2.4 在纳米材料中的应用

纳米材料具有量子效应、表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等,使得它具有独特的力学、光学以及电性能。朱振东等^[22]采用含—OH 和—COOH 末端基的 HBP 为稳定剂,辅以含磷表面活性剂脂肪醇乙烯基醚磷酸盐(MOA-3PK),制备了 HBP 包覆的高度分散的纳米银粒子,平均粒径为 (7.7 ± 0.5) nm,粒径分布在 3~19nm 范围内,研究表明 HBP 与 MOA-3PK 的组合对光还原反应过程中纳米银粒子的生长起非常重要的稳定作用。王国建等^[23]先制备了连接酰氯基团的碳纳米管,再用 HBP(Boltorn™型)对其进行表面修饰,修饰后的碳纳米管在有机溶剂中的溶解性能明显提高。张颖等^[24]以二乙醇胺和丙烯酸甲酯合成的 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯作为 AB₂ 型单体,以纳米 SiO₂ 为核,制得 SiO₂ 接枝 HBP 的纳米粒子,再与 α -己内酯进行开环反应,合成了含柔性长链的 SiO₂-长链 HBP 杂化物,最后与丁苯橡胶(SBR)共混得到 SiO₂-HBP-L/SBR 纳米复合材料,研究表明 HBP 改性后的 SiO₂ 纳米粒子比未改性的 SiO₂ 纳米粒子在丁苯橡胶中的相容性明显提高,且对 SBR 的加工性能和耐磨性能均有较大的提高。

2.5 在其他领域的应用

除上述应用领域外,HBP 还广泛应用于过滤材料、印染工业等领域。Wei 等^[25]采用对苯二甲酰氯与 HBP 的端羟基反应,制备了以交联的 HBP 为分离层,聚丙烯腈为支撑层的复合纳米滤膜,HBP 和对苯二甲酰氯的用量分别为 1.14g 和 0.167g 条件下性能最优,对无机盐的截留率顺序为:硫酸钠(Na₂SO₄)>硫酸镁(MgSO₄)>氯化钠(NaCl)>氯化镁(MgCl₂)。苟明明等^[26]以季戊四醇为核,DMPA 为单体制备了 HBP 的 PDMPA,用十六烷基环氧丙基二甲基氯化铵对其进行季铵化改性,得到碱减量促进剂 HBP 季铵盐(QHPE)。QHPE 对涤纶碱减量有较明显的促进作用,用量宜控制在 0.016g 左右。陈焜等^[27]用环氧氯丙烷对端羟基

HBP(Boltorn™ H20 型)进行接枝改性,再将改性后的中间产物与十六烷基二甲基叔胺进行季铵化反应,合成一种新型 HBP-季铵盐抗静电剂 H20C16N。研究发现经该抗静电剂整理后的涤纶织物静电电压为 0.01kV,半衰期为 0.00s;经 10 次水洗后,织物静电电压为 0.74kV,半衰期为 0.11s,合成的 HBP-季铵盐抗静电剂具有优良的抗静电性和耐久性。

3 结语

HBP 具有同等相对分子质量的其他聚合物所不具备的性质,其合成和应用的研究发展十分迅速,在聚合物共混、涂料、医药和纳米材料等领域被广泛应用并极具发展潜能。今后的研究重点主要是 HBP 的改性研究以及工业化生产,从而拓宽 HBP 的应用之路。

参考文献

- [1] Kim Y H, Webster O W, Water soluble hyperbranched poly-phenylene: "a unimolecular micelle?" [J]. J am Chem Soc, 1990, 112(11): 4592-4593.
- [2] Schallausky F, Erber M, Komber H, et al. An easy strategy for the synthesis of well-defined aliphatic-aromatic hyperbranched polyesters [J]. Macromolecules Chemical and Physics, 2008, 209: 2331-2338.
- [3] 王黎, 童身毅. 超支化聚酯的合成及改性 [J]. 涂料工业, 2006, 36(10): 12-15.
- [4] 张海波, 陈玉湘, 赵振东, 等. 松香基超支化聚酯的合成及性能研究 [J]. 林产化学与工业, 2015, 35(2): 62-66.
- [5] 张新鸽, 郭明. 新型纤维素基超支化聚酯的制备与结构表征 [J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(2): 369-376.
- [6] Bhardwaj R, Mohanty A K. Modification of brittle polylactide by novel hyperbranched polymer based nanostructure [J]. Bio-macromolecules, 2007, 8(8): 2476-2484.
- [7] 陈哲峰, 吴枫, 刘正英, 等. 聚乳酸/超支化聚酯/二氧化硅纳米复合材料的制备及性能研究 [J]. 塑料工业, 2015, 43(9): 108-112.
- [8] 高志勇, 马辉. 超支化聚酯的合成及共混改性 PET 流变性的研究 [J]. 聚酯工业, 2013, 26(4): 11-14.
- [9] 徐德增, 柳雄辉, 史正海. 超支化聚酯的改性及应用 [J]. 大连工业大学学报, 2012, 31(1): 64-66.
- [10] Haroon A M S, Yassir A E, Yumin X. Non-isothermal crystallization kinetics and nucleation activity of hyperbranched polyester (HBPET) in recycled PET [J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(3): 595-612.
- [11] 刘晶如, 王望, 程小豹, 等. 端基对超支化聚合物改性 UHMWPE 性能的影响 [J]. 现代塑料加工应用, 2014, 26(2): 17-20.
- [12] 夏令涛, 刘勇, 丁玉梅, 等. 超支化聚合物在熔体静电纺丝中的应用 [J]. 塑料, 2012, 41(6): 1-3.

- [13] 袁仁能,刘丹,曾志翔,等.超支化聚酯改善聚酯粉末涂料表现性能的研究[J].涂料工业,2011,41(10):34-37.
- [14] 王勇,孔霞,朱延安,等.涂料用超支化聚酯的合成及改性[J].高分子材料科学与工程,2013,29(3):14-17,21.
- [15] Claesson H, Malmstrom E, Johanson M, et al. Rheological behavior during UV-curing of a star-branched polyester[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(1): 63-67.
- [16] Simic S, Dunjic B, Tasic S, et al. Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks with hyperbranched polymers through thermal-UV dual curing[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 63(1): 43-48.
- [17] Asif A, Shi W F, Shen X, et al. Structure-property study of water-borne polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester for UV-curable coatings[J]. Colloid & Polymer Science, 2004, 283(2): 200-208.
- [18] 马晓舒,谢晖,张赛南,等. UV 固化超支化聚酯的合成及性能研究[J]. 热固性树脂, 2010, 25(1): 40-42, 47.
- [19] Xia W, Jiang G, Chen W. Synthesis and drug-release properties of hyperbranched polyesters grafted with biocompatible poly(epsilon-caprolactone) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(4): 2089-2094.
- [20] Zhang Hong, Alpesh P, Althilesh K G, et al. Hyperbranched polyester hydrogels with controlled drug release and cell adhesion properties[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(5): 1299-1310.
- [21] Karpagam S, Venkateswaran M. Preparation and characterization of hyperbranched polyester conjugate of ciprofloxacin and its in vitro drug release studies[J]. Journal of Pharmaceutical Investigation, 2014, 44(1): 1-7.
- [22] 朱振东,罗凯,苏琳,等.超支化聚酯的合成与应用——纳米银粒子的制备与表征[J].应用化学,2005,22(9):954-957.
- [23] 王国建,屈泽华,李岩,等.超支化聚酯修饰多壁碳纳米管[J].应用化学,2007,24(7):828-831.
- [24] 张颖,彭健,林勇,等.长链超支化聚酯改性纳米 SiO₂ 及其在丁苯橡胶中的应用[J].高分子学报,2016(6):706-714.
- [25] Wei X, Yang J, Zhang G. Preparation and characterization of nanofiltration membranes synthesized by hyperbranched polyester and terephthaloyl chloride (TPC)[J]. Polymers & Polymer Composites, 2012, 20(3): 261-270.
- [26] 苟明明,沈丽,邢彦军.超支化聚酯的季铵改性及在涤纶减量中的应用[J].印染,2012,38(19):6-9.
- [27] 陈焜,周向东.超支化聚酯季铵盐抗静电剂的合成及其在应用[J].印染,2013,39(9):1-4.

收稿日期:2018-03-12

(上接第19页)

- [16] 张强,王庆昭,陈勇.超拉伸熔纺 UHMWPE 纤维结晶结构的变化[J].高分子材料科学与工程,2014,30(10):100-103.
- [17] 程玉洁.后纺工艺对不同冻胶浓度 UHMWPE 纤维结构性能的影响[D].北京:北京服装学院,2010.
- [18] Alamo R G, Chan E K M, Mandelkern L, et al. Influence of molecular weight on the melting and phase structure of random copolymers of ethylene [J]. Macromolecules, 1992, 25(24): 6381-6394.
- [19] Baker A M E, Windle A H. Evidence for a partially ordered component in polyethylene from wide-angle X-ray diffraction [J]. Polymer, 2001, 42(2): 667-680.
- [20] Gautam S, Balijepalli S, Rutledge G C. Molecular simulations of the interlamellar phase in polymers [J]. Macromolecules, 2000, 33(24): 9136-9145.
- [21] 宋士杰.高性能聚烯烃结晶行为及结构性能关系研究[D].上海:复旦大学,2011.
- [22] 张春芳,徐又一,朱宝库.超高分子量聚乙烯在液体石蜡中的等温结晶动力学[C].北京:中国膜工业协会,2007.
- [23] 张安秋,陈克权,鲁平,等.超高分子量聚乙烯纤维伸直链结晶的研究[J].合成纤维工业,1988,11(6):23-29.
- [24] Xiao C, Zhang Y, An S, et al. Investigation on the thermal behaviors and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMW-PE) fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59(6): 931-935.
- [25] 甄万清.熔体纺丝法制备超高分子量聚乙烯纤维[D].济南:山东科技大学,2011.
- [26] 张乾.聚乙烯结晶度测定及结晶机理的研究[D].西安:西北工业大学,2003.
- [27] 于俊荣,胡祖明,刘兆峰.超拉伸 UHMWPE 纤维的结晶结构及其形成机理[J].合成纤维工业,2004,37(6):7-10.
- [28] 于俊荣.高强高模聚乙烯纤维成形机理与工艺研究[D].上海:东华大学,2002.
- [29] Smith P, Lemstra P J. Ultra-high-strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing [J]. Journal of Materials Science, 1980, 15(2): 505-514.
- [30] 杨潇,王新威,陈东辉,等.超高相对分子量聚乙烯在十氢萘中的溶胀过程研究[J].上海塑料,2015(2):55-58.
- [31] 王新威,张玉梅,徐静安.超高分子量聚乙烯树脂的溶胀性的检测分析[J].合成纤维工业,2012,35(3):66-69.
- [32] 朱加尖,王新威,肖明明,等.超高相对分子量聚乙烯的性能与纺丝研究[J].合成纤维工业,2011,34(1):12-15,18.
- [33] 王新威,张玉梅,王萍,等. PE-UHMW 纤维拉伸蠕变性能测试方法研究[J].工程塑料应用,2013(11):88-91.

收稿日期:2017-01-05

修稿日期:2018-03-09