

超支化聚酯的合成及应用

杨俊玲 于振东 周春于 徐明明

(天津工业大学环境与化学工程学院,天津 300387)

摘 要 超支化聚酯具有高度支化体系,对称的球型三维结构,且分子链之间不易发生缠绕,黏度低,在溶解性方面也表现出较好的优点。还具有合成方法简单、原料价格相对低廉的优点,所以在应用方面表现出很大的优势。其在高分子共混改性、涂料合成与改性、环氧树脂改性以及高分子膜材料中的应用非常广泛。主要综述了脂肪族和芳香族超支化聚酯的合成以及应用方面的研究。

关键词 超支化聚酯,合成,应用

Synthesis and application of hyperbranched polyester

Yang Junling Yu Zhendong Zhou Chunyu Xu Mingming

(School of Chemical and Environmental Engineering, Tianjin Polytechnic University,
Tianjin 300387)

Abstract The hyperbranched polyesters have highly branched system, symmetric spherical 3D structure and molecular chain is not easy to occur winding, Low viscosity, but also have the advantages of solubility. The hyperbranched polyesters are easy to synthesis, and raw material are low prices, so its show great advantages in application. Especially the material are widely used in the aspect of blending modification with polymer materials, synthesis and modification of coatings, modification of epoxy resin, and polymer membrane materials. The synthesis and application of aliphatic and aromatic hyperbranched polyesters were reviewed.

Key words hyperbranched polyester, synthesis, application

超支化聚酯自问世以来,就凭借着其特殊的分子结构和独特的性能特点,引起了人们的广泛关注,到目前为止,超支化聚酯的应用领域已经涉及到各个方面,如涂料工业、改性环氧树脂、医药以及生物工程等。

1 超支化聚酯的合成

1.1 脂肪族超支化聚酯(HPBE)的合成

HPBE 是指在超支化聚酯的重复单元分子结构中只含有脂肪族基团,也是最早进行研究的超支化聚酯^[1]。目前,瑞士 Perstorp 公司已成功以季戊四醇为核分子,2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)为单体合成了超支化聚酯,并进行了商业化生产。

王秀霞^[2]以 DMPA 为单体,三羟甲基丙烷(TMP)为核分子,在熔融聚合状态下,以对甲基苯磺酸(p-TSA)为催化剂,合成了不同代系的 HPBE,并考察了聚合反应温度及催化剂用量对合成产物的

影响。结果表明,其支化度(DB)为 0.30,第二代 HPBE 分子量为 1024g/mol,略低于其理论分子量 1179g/mol。140℃对聚合反应最适合,温度过低,会导致反应速率及反应程度的降低,而温度过高则会导致许多不必要的副反应;催化剂用量为单体用量 1%(wt,质量分数,下同)时,产率最高,催化剂用量过高,虽然能使反应速率明显加快,但是由于催化剂中带有大量的酸,将会导致产品最终被水解。在反应前期,聚合速率很快,并且在前 30min 时,羧基的反应程度已达到 70%左右,在 4h 后,羧基的反应程度可达到 97%,但是很难达到 100%。王勇等^[3]分别以 1,4-丁二醇(BDO)、新戊二醇(NPG)、乙基丁基丙二醇(BEPD)为核分子,DMPA 为单体,p-TSA 为催化剂采用准一步法,以二甲苯为溶剂,分别合成了以 BEPD 为核分子的第一代 HPBE、以 BDO 及 NPG 为核分子的第二、三代 HPBE。实验发现三代 HPBE 的 DB 分别为 0.55、0.49 和 0.46,

并且具有较低的特征黏度,其反应体系均一,没有残留的小分子物质,且分子量分布较窄,多分散度的最低值为 1.68。实验还发现 HPBE 在丙酮、乙醇与 *N,N*-二甲基甲酰胺等极性溶剂中具有良好的溶解性,而在非极性溶剂中则明显不溶。热重分析测试结果表明了其具有良好的涂膜性能。

1.2 芳香族超支化聚酯的合成

芳香族超支化聚酯是指在重复单元结构中含有芳香族基团的超支化聚酯。由于芳香族基团的加入,使得芳香族超支化聚酯的热固性能明显优于 HPBE^[1]。

岳利培^[4]以偏苯三酸酐、一缩二乙二醇醚和甲醇为原料,通过一步法分别合成了第一、二、三代芳香族端羟基超支化聚酯。并将合成的芳香族端羟基超支化聚酯分别溶解到不同种类的溶剂中,观察 48h,发现该超支化聚酯易溶于含有大量相似基团的有机溶剂中,如邻苯二甲酸二辛酯(BOP),*N,N*-二甲基甲酰胺等。傅立叶红外色谱表征证明其含有大量的酯基;核磁氢谱分析发现三代芳香族端羟基超支化聚酯的 DB 分别为 47.1、48.9 和 40.5。第三代芳香族端羟基超支化聚酯的 DB 明显低于前两代,这可能是由于过量的一缩二乙二醇醚单体在反应过程中发生了副反应,导致中间体种类及数量发生了变化,最终没能生成支化结构。对三代芳香族端羟基超支化聚酯进行热性能分析,结果表明他们的玻璃化转变温度均在 50℃ 左右,常温下呈固态,且第二代芳香族端羟基超支化聚酯的分子量分布最窄。通过热降解分析可以看出他们的热分解曲线基本相同,都在 150℃ 以上开始热降解,由此看出此类芳香族端羟基超支化聚酯具有良好的热性能。

李晓萌等^[5]先以双酚酸为原料,合成双酚酸甲酯,然后以三羟甲基丙烷为单体,双酚酸甲酯为 AB2 型单体,通过熔融聚合法合成了具有芳香族结构的前五代超支化聚酯。傅立叶红外谱图分析结果表明反应后聚酯的酯基相对减少而羟基明显增多。并且该超支化聚酯可以较好地溶于二甲亚砜、吡啶、二甲基甲酰胺等极性溶剂中,难溶于水,但是却可以溶于氢氧化钠水溶液。合成产物为多羟基的聚酯,且测试值与理论值相近,具有良好的牛顿流体性质。该方法合成的超支化聚酯在 280℃ 时失重 5%,360℃ 时失重 10%,427℃ 时失重 50%,具有良好的热稳定性,在加工助剂或与其他聚酯共混方面具有较好的优势。

2 超支化聚酯的应用

2.1 环氧树脂方面

环氧树脂自从问世以来,因其具有良好的性能,在应用方面有着及其广泛的潜力,如涂料、复合材料、胶粘剂以及注射成型材料等^[6],目前已广泛应用到化工、汽车机械、电子电器和航空航天等领域。但是环氧树脂却具有韧性低、脆性大和需高压成型等缺点,限制了环氧树脂的应用。而超支化聚酯产品具有黏度低、分子链无缠绕和不易结晶等特性,在改性环氧树脂方面具有很大潜力。

李志能等^[7]以季戊四醇为核分子,DMPA 为单体分别合成了第二、三、四代超支化聚酯,并将其应用到改性环氧树脂中,分别考察了固化温度、超支化聚酯代数及其含量对改性环氧树脂抗冲击强度等力学性能的影响。结果表明超支化聚酯共混改性的环氧树脂在固化温度为 140℃,时间为 4h 即可保证快速完全固化;超支化聚酯含量为 10% 时,对环氧树脂增韧的效果最为明显,并且各代超支化聚酯对环氧树脂的增韧差异不大。许培俊等^[8]首先将环氧树脂 E51 与固化剂 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)制备成形状记忆环氧树脂(SMER),然后将不同比例的芳香族超支化聚酯 H202 添加到 SMER 中分别制成超支化聚酯含量为 1%、2% 和 3% 的 DDM-E51-H202 共混物,随后将该体系制成模具,与 SMER 在相同的体系下进行固化。最后分别对其形状记忆性、热性能以及力学性能进行了实验。结果表明,在形状记忆方面,SMER 与 DDM-E51-H202 共混物都能保持良好的形状固定率;在形状回复率方面,实验表明添加 H202 并未对 SMER 回复率产生不良影响。通过热重分析,可以看出 H202 能够提高 SMER 的热性能,且 H202 含量为 1% 时,对 SMER 热性能提升最为明显。在力学性能方面,H202 含量为 1% 时,SMER 冲击强度提高了 85.05%,弯曲强度提高了 9.01%,但是当 H202 含量进一步提高时,SMER 的冲击强度与弯曲强度都会出现下降。

2.2 共混方面

超支化聚酯具有规则的球状分子结构,而且黏度低,呈现出良好的牛顿流体特性^[9],在共混改性方面具有明显优势,因此在该领域的研究也进展地非常迅速。

李林等^[10]利用超支化聚酯产品 P500 与聚甲醛产品 M90 进行共混对聚甲醛产品进行改性处理,分别将 P500 以 1%、2%、4% 和 6% 的含量与聚甲醛混

合均匀,然后注塑成样品,测试发现超支化聚酯与聚甲醛存在分子间相互作用,说明两者已发生了共混;超支化聚酯的立体三维球状结构及分散性增加了聚甲醛分子的间距,使聚甲醛的熔体表观黏度降低,且 P500 含量越低,对聚甲醛的熔体表观黏度降低的越明显;实验表明当 P500 含量为 1%~2% 时,聚甲醛的结晶速率与结晶度均有所降低,当其含量为 2%~6% 时,聚甲醛的结晶速率与结晶度反而呈现出上升状态;P500 含量为 1% 时,对聚甲醛的抗冲击强度提高最为明显,提高近 50%。赵辉等^[11]对聚氯乙烯(PVC)/超支化聚(胺-酯)共混物的冲击与流变性能进行了研究,在 PVC 料中分别按 1%、3%、5% 和 7% 的比例加入第一到五代超支化聚(胺-酯),然后将其制成样品条进行测试,实验表明,当 PVC 中添加超支化聚(胺-酯)后,共混体系的抗冲击强度有明显提高,且加入 5% 第三代超支化聚(胺-酯)时,共混体系的抗冲击强度比纯 PVC 提高了将近 7 倍,但是当超支化聚(胺-酯)含量超过 5% 时,共混体系的抗冲击强度呈下降态势;当 PVC/超支化聚(胺-酯)共混物体系中的超支化聚(胺-酯)含量较低时,可以大幅降低 PVC 的复数黏度,从而对 PVC 的加工性能有一定改善。李孟德等^[12]分别制备了端羧基超支化聚酯 HTM-4 不同含量的聚酯亚胺不饱和树脂-环氧树脂-超支化聚酯的共混物,实验表明端羧基超支化聚酯对聚酯亚胺不饱和树脂-环氧树脂-超支化聚酯共混体系具有明显的增强增韧作用,并且在超支化聚酯含量为 16% 时,共混体系的弯曲强度、弯曲模量和冲击强度出现最大值。热重分析表明加入超支化聚酯的共混体系,其热分解温度变化微弱,但是会导致残炭率的明显增加。

2.3 医药方面

超支化聚酯之所以能够在医药领域进行应用,得益于部分脂肪族超支化聚酯合成工艺简单、成本低廉、具有生物降解性等独特优势^[13]。

胡小萍等^[14]以季戊四醇为核分子,DMPA 为单体合成了第二代超支化聚酯,对其端基进行改性后,以不同质量分数引入到传统牙科修复树脂双酚 A 甲基丙烯酸缩水甘油酯和二甲基丙烯酸三甘醇酯的混合体系中,考察改性后的超支化聚酯对树脂收缩率与双键转化率的影响。实验表明,改性后的超支化聚酯添加到传统牙科修复树脂后,可明显降低其体积收缩,在最佳工艺时,牙科修复树脂的体积收缩率可由 5.80% 降至 2.97%,且对其双键转化率较小。陈晓寒^[15]以 TMP 为核分子,DMPA 为单体合

成了第二代超支化聚酯,利用 1,3-丙烷磺内酯对其末端进行改性处理得到了磺酸化的超支化聚酯,将该超支化聚酯进行相关血液相容性及细胞相容性实验。结果表明,该超支化聚酯具有良好的抗凝血性能,且无细胞毒性。血小板粘附、红细胞粘附检测和血液相容性等实验证明其在改善血液相容性方面起到了积极作用。

2.4 涂料方面

随着社会的发展,人们的环保意识也逐渐提高,传统涂料以及添加剂已经不能满足保护环境的要求,如何开发一种无毒且环境友好型的涂料及添加剂就成了当今社会的迫切需求。超支化聚酯具有三维的球型结构,分子链不易缠绕,添加有超支化聚酯成分的涂料便可选择更多的环保型涂料助剂,超支化聚酯用于涂料的研究成为热点^[16]。

袁仁能等^[17]采用硬脂酸对超支化聚酯 Blotorn H20 的端基进行改性处理,然后将该超支化聚酯添加到涂料中,对改性后的涂料进行表征。结果表明,超支化聚酯改性后的涂料,其玻璃化转变温度提高到 70℃,很好达到了粉末涂料的贮存要求;引入超支化聚酯助剂的涂料与未添加超支化聚酯组分的样品相比,其复合黏度最大降低 50% 以上,表面接触角从 100°减少到 80°,可以很好改善该涂料的流平性,有效减少了涂膜表面的缺陷和不足,且对涂料的附着力、铅笔硬度、耐冲击度、光泽性等方面不会产生不良影响。Kricheldorf 等^[18]以季戊四醇为核分子,葵二酸二甲酯为原料,在 240℃ 下合成了可溶的黏性超支化聚酯树脂,经甲基丙烯酸酐对端基改性后可用于制成生物降解的超交联剂,未经过改性的超支化聚酯可与二异氰酸酯制成生物降解的涂料。

2.5 其他方面

俞景珍等^[19]通过端羟基超支化聚酯的末端基团与戊二醛进行羟醛缩合反应,制备了一种以聚砜超滤膜为支撑层,交联超支化聚酯为活性分离层的复合纳滤膜,实验表明,该复合膜的亲水性较聚砜超滤膜有明显提高;当膜水通量为 69.6 L/(m²/h) 时,对 Na₂SO₄ 脱除率高达 93.2%,表现出高通量、高脱盐率等优异性能。寿崇琦等^[20]以季戊四醇为核分子采用一步法与准一步法分别制成了两个系列的超支化聚酯,然后将其涂于毛细管电泳柱内壁,在其内壁上形成了稳定的超支化聚酯涂层,实验表明,该涂层可有效使电渗流速迅速降低,并且可以抑制毛细管壁上硅羟基电离而引起的蛋白质吸附作用,从而达到良好的分离效果;实验还进一步表明,采用准

一步法合成了超支化聚酯涂层的柱效和分离效果会更好。刘晶如等^[21]通过超支化聚酯改性聚乙二醇,发现添加超支化聚酯后聚乙二醇的结晶行为有明显的延缓。

3 结语

超支化聚酯具有大量的活性端基基团,易于改性处理,这为超支化聚酯的应用提供了很大的平台。而且其合成工艺简便易行、原料价格低廉^[22]。目前超支化聚酯的应用已经非常广泛。

随着科学研究的进一步发展,人们对超支化聚酯的了解也将日趋细致。日后,人们一定会合成更多种类的超支化聚酯,在其改性处理方面也将进一步多元化,超支化聚酯也将会进一步出现在人们的日常生活中,影响我们的生活。

参考文献

- [1] 罗运军,夏敏,王兴元.超支化聚酯[M].北京:化学工业出版社,2009,1-213.
- [2] 王秀霞.超支化聚酯的合成与应用研究[D].杭州:浙江大学,2006.
- [3] 王勇,朱延安,孔霞,等.二元醇为核单体的超支化聚酯的合成与性能[J].高等化学工程学报,2013,27(3):482-487.
- [4] 岳利培.酯端基超支化聚酯的合成及其性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [5] 李晓萌,孙宜思,罗运军,等.芳香族超支化聚酯的合成与表征[J].化工新型材料,2007,35(10):36-38.
- [6] 江叔芳,余建佳,管蓉.超支化聚合物在环氧树脂中的应用[J].粘接,2010(2):66-69.
- [7] 李志能,张力,董桂兰,等.超支化聚酯的合成及改性环氧树脂的研究[J].广东化工,2012,39(6):19-20.
- [8] 许培俊,闫啸天,朱幸天,等.超支化聚酯对形状记忆环氧树脂

的改性作用[J].化工新型材料,2016,44(8):44-46.

- [9] Žagar E, Žigon M. Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid-dimerization of structure, solution and bulk properties[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(1): 53-88.
- [10] 李林,徐德根,刘建忠,等.超支化聚酯共混改性聚甲醛[J].高分子材料科学与工程,2015,35(9):100-104.
- [11] 赵辉,罗运军,李杰,等.PVC/超支化聚(胺-酯)共混物的冲击与流变性能研究[J].北京理工大学学报,2005,25(11):1015-1018.
- [12] 李孟德,张道洪,贾德民.超支化聚酯改性聚酯亚胺不饱和树脂[J].粘接,2006,27(5):1-3.
- [13] 王金荣.超支化聚酯在靶向药物释放系统中的应用[D].合肥:中国科学技术大学,2009.
- [14] 胡小萍,邢晓东.超支化聚酯的改性及其在牙科修复树脂中的应用[J].精细化工,2005,32(1):27-30.
- [15] 陈晓寒.抗凝血超支化聚合物制备及其性能研究[D].南京:南京师范大学,2013.
- [16] Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications[J]. Polymer Science, 2004, 29(3): 183-275.
- [17] 袁仁能,刘丹,曾志翔,等.超支化聚酯改善粉末涂料表现性能的研究[J].涂料工业,2011,41(10):34-37.
- [18] Kricheldorf H R, Behnken G. Biodegradable hyperbranched aliphatic polyesters derived from pentaerythritol[J]. Macromolecules, 2008, 41(16): 5651-5657.
- [19] 俞景珍,徐又一,朱利凭,等.超支化聚酯低压纳滤膜的制备与表征[J].高分子学报,2009,7(7):707-711.
- [20] 寿崇琦,张志良,康洁分.一种新型超支化聚酯物理吸附涂层毛细管电泳柱的制备及其对碱性蛋白质的分离[J].色谱,2007,25(4):463-467.
- [21] 刘晶如,徐洁,董鸿超,等.超支化聚酯对聚乙二醇非等温结晶行为的影响[J].物理化学学报,2012,28(3):528-535.
- [22] 张海波,陈玉湘,赵振东,等.超支化聚酯的合成及应用研究进展[J].化工新型材料,2016,44(3):4-6.

收稿日期:2017-03-03

(上接第 237 页)

- [10] 姜立萍.高分子纳米复合吸附剂在重金属废水处理中的应用[J].工业水处理,2015,35(12):10-13.
- [11] 庄福强,谭瑞琴,杨晔,等.磁性纳米材料在污水中重金属离子吸附应用中的研究进展[J].材料导报,2014,38(5):24-29.
- [12] 刘德丽,孙德智.聚苯胺对铬(VI)离子的吸附性能研究[J].环境工程学报,2011,5(11):2552-2556.
- [13] 王亚军,马军.水体环境中天然有机质腐殖酸研究进展[J].生态环境学报,2012,21(6):1155-1165.
- [14] Hsu S, Singer P C. Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange[J]. Water Res, 2010, 44(7): 2133-2140.
- [15] Boyer T H, Singer P C. Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(2): 608-613.
- [16] 汪彩虹,陈硕然,叶常青,等.单分散磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的研究进展[J].化工进展,2016,35(S1):242-247.
- [17] 张和鹏,张秋禹,张宝亮,等.1,1-二苯基乙烯存在下无皂乳液

聚合制备磁性复合微球[J].高分子学报,2010(5):508-515.

- [18] 王玉姣,田明伟,曲丽君.柔性智能聚苯胺/聚氨酯导电纳米纤维的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(4):137-141.
- [19] Mert E H, Yıldırım H, Üzümcü A T, et al. Synthesis and characterization of magnetic polyHIPEs with humic acid surface modified magnetic iron oxide nanoparticles[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73(1): 175-181.
- [20] Wang Y, Zou B, Gao T, et al. Synthesis of orange-like Fe₃O₄/PPy composite microspheres and their excellent Cr(VI) ion removal properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(18): 9034-9040.
- [21] 李涛.中空聚苯胺/Fe₃O₄ 复合材料的制备及吸波性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2015.
- [22] 窦俊,陈均.剥离型聚吡咯/蒙脱土纳米复合材料的制备及对 Cr(Ⅵ) 的吸附研究[J].化工新型材料,2017,45(3):61-63.

收稿日期:2017-06-21

修稿日期:2017-08-14