

罗运军 夏 敏 王兴元 编著

Hyperbranched polyester

超支化聚酯



化学工业出版社

罗运军 夏敏 王兴元 编著

Hyperbranched polyester

超支化聚酯



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

超支化聚酯/罗运军, 夏敏, 王兴元编著. —北京: 化学工业出版社, 2009. 5

ISBN 978-7-122-05065-6

I. 超… II. ①罗…②夏…③王… III. 聚酯-研究
IV. O633.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 036318 号

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 战河红

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 231 千字 .2009 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前言

超支化的概念可追溯到 20 世纪 50 年代，而其真正的发展却是近二十年的事。树形分子由于其独特的结构和性能特点引起了众多科学家的浓厚兴趣，纷纷涉足这一领域的研究。为了获得精确的分子结构，人们往往采用逐步重复的方法合成树形分子，其过程非常繁琐，这就使得其研究和应用受到了限制，与之相比，超支化聚合物可以通过一步或准一步的方法合成，合成步骤减少，成本明显降低，虽然其分子结构的完整性不如树形分子，但其性质却与树形分子有很多相似之处。这就使得超支化聚合物在树形分子出现之后，很快成为高分子科学研究的热点领域之一。

超支化聚酯是在超支化聚合物发展过程中孕育出来的一类品种多、应用领域广的新材料，是超支化聚合物家族中主要的成员之一，也是目前研究最多的超支化聚合物。超支化聚酯的支化重复单元以酯基为特征基团，具有典型的高度支化结构、类球形的分子形状、大量端基等特点。超支化聚酯有多种合成方法，包括 AB_x ($x > 1$) 型单体自缩合聚合、多支化开环聚合以及多官能度单体共聚合等；超支化聚酯具有羟基等大量的活性端基官能团，很容易进行端基修饰改性，赋予其多功能性，拓展其应用领域；同时合成超支化聚酯的原料来源广泛，多种单体已经商品化，具有良好的推广应用基础。因此，独特的分子结构和性能、方便的制备方法以及容易进行工业化生产等优势使得这种新型聚酯从诞生之日就引起科研工作者们高度关注并投之于不懈的研究和开发。超支化聚酯的品种正在不断丰富，理论研究也不断深入，众多领域的应用已崭露头角。

本书共分为 5 章。第 1 章介绍超支化聚酯的基本概念、发展和展望；第 2 章叙述超支化聚酯的合成与性能；第 3 章对超支化聚酯的一些理论研究进行了介绍；第 4 章为超支化聚酯的改性方法；第 5 章则介绍了超支化聚酯的应用。

本书由罗运军、夏敏、王兴元编著。其中，第 1 章和第 4 章由罗运军

编写，第2章和第3章由夏敏编写，第5章由王兴元编写。本书在编写过程中还得到了李晓萌、李国平等同志的帮助，在此表示感谢。

超支化聚合物是刚刚发展起来的一类新型聚合物，有关其结构、性能的很多观点和理论体系都没有定论，随着科学的发展，书中的一些观点和提法需要不断更新。由于编者水平有限，书中缺点在所难免，恳请读者提出宝贵意见。

编著者
2009年3月

目 录

第 1 章 绪论

1.1 超支化聚合物	1
1.2 超支化聚酯	4
1.2.1 聚酯	4
1.2.2 超支化聚酯	5
1.2.3 超支化聚酯的分类	6
1.2.4 超支化聚酯的合成	8
1.2.5 超支化聚酯的表征	9
1.2.6 超支化聚酯的结构与性能特点	11
1.3 超支化聚酯的发展趋势	13
参考文献	15

第 2 章 超支化聚酯的合成

2.1 超支化聚酯的合成方法	19
2.1.1 AB_x 型单体自缩合逐步聚合	19
2.1.2 多官能度单体共聚合	22
2.1.3 多支化开环聚合	23
2.2 合成超支化聚酯的单体	24
2.2.1 AB_x 型单体	24
2.2.2 多官能度共聚单体	26
2.2.3 多支化开环聚合单体	28
2.3 典型超支化聚酯的合成与表征	30
2.3.1 脂肪族超支化聚酯	30
2.3.2 芳香型超支化聚酯	41
2.3.3 部分脂肪族部分芳香族的超支化聚酯	45

2.3.4 其他结构的超支化聚酯	51
参考文献	54

第3章 自缩聚合成超支化聚酯的理论研究

3.1 反应程度	58
3.1.1 本体自缩聚反应程度计算	58
3.1.2 有核自缩聚反应程度的计算	60
3.2 几何异构现象	67
3.3 聚合度及多分散系数	69
3.3.1 聚合度及多分散系数的统计学计算方法	70
3.3.2 聚合度及多分散系数的动力学计算方法	79
3.4 其他理论研究	85
3.4.1 缩聚反应平衡常数	85
3.4.2 均方回转半径及反应热力学	87
参考文献	88

第4章 超支化聚酯的改性

4.1 端基含双键基团超支化聚酯	91
4.1.1 以丙烯酰氯为端基改性剂	92
4.1.2 以丙烯酸酐为端基改性剂	95
4.1.3 以丙烯酸为端基改性剂	95
4.1.4 以缩水甘油丙烯酸酯为端基改性剂	97
4.1.5 以马来酸酐为端基改性剂	99
4.1.6 以烯丙基醚为端基改性剂	100
4.1.7 以氨基丙烯酸酯为端基改性剂	100
4.1.8 以不饱和脂肪酸为端基改性剂	109
4.2 端基含长链烷基的超支化聚酯	111
4.2.1 以长链烷基酰氯、烷酸为端基改性剂	111
4.2.2 以己内酯为端基改性剂	120
4.2.3 以聚乙二醇为端基改性剂	122
4.3 端基含芳香基团的超支化聚酯	122
4.4 端基含环氧基团的超支化聚酯	127
4.4.1 环氧氯丙烷改性法	127
4.4.2 双键端基氧化法	131
4.4.3 环氧单体质子转移聚合方法	131

4.5	其他超支化聚酯衍生物	133
4.5.1	端基含羧基的超支化聚酯	133
4.5.2	端基含硅基团的超支化聚酯	135
4.5.3	端基含溴基团的超支化聚酯	136
4.5.4	端基含异氰酸酯基团的超支化聚酯	136
4.5.5	端基含抗氧化基团的超支化聚酯	137
4.5.6	端基含季铵盐的超支化聚酯	138
	参考文献	139

第5章 超支化聚酯的应用

5.1	超支化聚酯在涂料中的应用	143
5.1.1	在醇酸树脂涂料中的应用	144
5.1.2	在紫外光固化涂料中的应用	148
5.2	超支化聚酯在树脂改性剂中的应用	167
5.2.1	在热塑性树脂中的应用	167
5.2.2	在热固性树脂中的应用	174
5.3	超支化聚酯在皮革鞣制中的应用	196
5.4	超支化聚酯在膜材料中的应用	197
5.4.1	渗透汽化膜	197
5.4.2	自组装膜	201
5.4.3	其他种类的膜材料	202
5.5	超支化聚酯在推进剂黏合剂中的应用	203
5.6	其他应用	204
5.6.1	在纺丝原液降黏剂中的应用	204
5.6.2	在聚合物微球中的应用	205
5.6.3	在抗氧化剂中的应用	205
5.6.4	在结晶调节剂中的应用	206
5.6.5	在杀菌剂中的应用	207
5.6.6	在毛细管电泳柱涂层中的应用	207
5.6.7	在生物医用材料中的应用	208
	参考文献	208

第1章 绪论

1.1 超支化聚合物

超支化聚合物可以简单地描述为具有高度支化结构的聚合物，它既与支化聚合物不同，也与树形分子有别。换句话说，其支化度大于支化聚合物，而小于树形分子。超支化聚合物的名称并没有像树形分子那么复杂，在文献中，见到报道的只有高支化聚合物 (highly branched polymer)^[1] 和超支化聚合物 (hyperbranched polymer)^[2,3]，目前文献中已普遍采用后一名称。

1952年，Flory^[4]证明了 AB_x 型单体的自缩合聚合反应程度最大不超过理论临界凝胶点，并在理论上论述了 AB_x 型单体分子间进行缩聚反应制备超支化聚合物的可能性。但是，对于这种不易结晶、较少链缠结的超支化聚合物，当时并未引起足够的重视。直到1990年，Kim 和 Webster^[5]报道了利用1,3,5-三卤代苯 (AB_x 型单体) 的均相聚合合成超支化聚苯以后 (反应历程如图1-1所示)，超支化聚合物才引起了人们的重视。迄今为止，超支化聚合物的研究已有近二十年的时间，其发展非常迅速，并有望成为一种新型的功能材料。

超支化聚合物由连续的支化重复单元构成，一般通过 AB_x ($x \geq 2$) 型多官能度单体 (常用单体为 AB_2 型) 经一步聚合反应得到，对其反应过程中生成的中间产物通常不作仔细纯化，这与树形分子经常要通过基团的保护与解保护、逐步重复反应的复杂制备过程^[6]不同，其产物的分子结构也允许存在缺陷，即分子内部可存在剩余的未完全反应的 B 基团。因此超支化聚合物不具备精细的分子结构和高度的几何对称性。一般说来，根据合成单体的结构特点，超支化聚合物的合成方法可分为三类^[7]：① AB_x

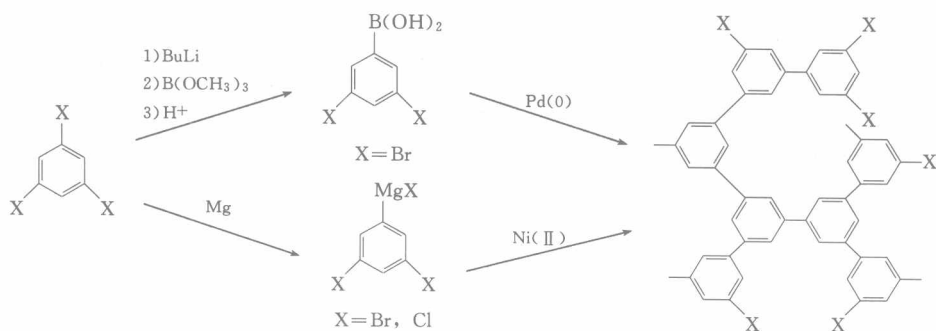


图 1-1 超支化聚苯的合成

($x > 1$) 型单体自缩聚；②自缩合乙烯基聚合；③多支化开环聚合。也有人把多个多官能度单体共聚（如 $A_2 + B_3$ 单体共聚）得到超支化聚合物的方法单独作为一类^[8]，称为多官能度单体共聚法。其中 AB_2 型单体自缩聚和多支化开环聚合是研究和应用较多的两种合成方法。迄今为止，人们已经利用上述方法合成出了超支化聚酯、超支化聚醚、超支化聚氨酯、超支化聚酰胺等多种超支化聚合物^[9~11]。

对于超支化聚合物，由于其与线形聚合物之间的明显不同，故采用支化程度来描述其结构。为了定量地描述支化程度，人们提出了支化度 (DB) 的概念。超支化聚合物有三种不同的重复单元，即树形单元（完全支化单元）、线形单元和由未反应的 B 官能团所构成的端基单元（如图 1-2 所示）。所谓超支化聚合物的支化度，是指树形单元数和端基单元数在总

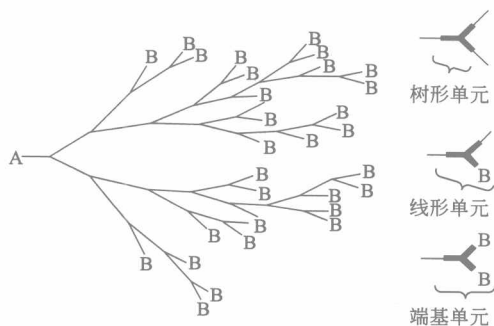


图 1-2 超支化聚合物及其重复单元

重复单元数中所占的分数，它标志着超支化聚合物的结构与完美树形分子的接近程度，是表征超支化聚合物结构的重要参数，对超支化聚合物的性质有较大的影响。1991年，Fréchet定义了支化度的计算公式如下^[12]：

$$DB(\text{支化度}) = (D+T)/(D+T+L) \quad (1-1)$$

式中， D 代表树形单元数， T 代表端基单元数， L 代表线形单元数，其数值可由NMR测得。对于完全支化的聚合物，其 DB 值为1，此即树形分子。前人^[13~15]研究了多种超支化聚合物的 DB 值，发现其值多在0.4~0.8之间，变化幅度较大。关于超支化聚合物支化度的详细描述，有兴趣的读者可参见作者的另一专著《超支化聚合物》^[16]。

异构现象是超支化聚合物与树形分子和线形大分子最显著的区别。由于支化链的生长是随机的，即使相同分子量和支化度的超支化聚合物也具有大量的几何异构体。这种几何异构现象对超支化聚合物的溶解性、聚集态结构以及分子量分布等相关性质都有影响^[17]。与分子量分散性和支化度不同，超支化聚合物异构体的数目是很难计算的。Flory^[4]曾给出了聚合度为 n 、官能团数为 x 的支化分子可能的几何构型数为：

$$nx!/(nx-n+1)!n! \quad (1-2)$$

很明显，超支化聚合物的异构体数目随单体的复杂程度和聚合物分子量的增加而增多。

线形聚合物一般具有两个端基，在分子量足够高时，端基对线形聚合物性质的影响是可以忽略的^[18]。然而，超支化聚合物具有大量的端基，端基的性质在很大程度上决定了超支化聚合物的物理和化学性质，同时大量端基的存在也为超支化聚合物的化学修饰提供了场所，因此超支化聚合物的功能化主要在端基进行。

超支化聚合物由于结构上存在缺陷，其分子量分布较宽^[19]。从理论上讲，超支化聚合物随着反应程度的增加，分子量分布有一个先增大后减小的过程；当分子量趋于无穷大时（反应程度 $p \rightarrow 1$ ），体系中只存在一个超支化聚合物，因此其多分散系数为1。但实际上，超支化聚合物的分子量分布一般较宽，这是由于反应程度 p 始终是小于1的。如对于典型的 AB_2 型单体二羟甲基丙酸，当其自缩合聚合的反应程度接近90%时，与同样反应程度下的线形聚酯相比，其分子量分布明显较宽。

虽然超支化聚合物没有树形分子那样精细的分子结构和高度的几何对称性，但由于高度支化结构的存在，超支化聚合物仍能保持树形分子的一些特点，如：分子本身的纳米尺寸、分子表面存在大量的官能团等^[20]。这使得超支化聚合物表现出与树形分子类似的许多特殊性能，如：低黏

度、良好的溶解性、多官能度、良好的热稳定性、不易结晶等。超支化聚合物独特的结构使其在许多领域中具有应用前景，尤其是在那些传统线形分子无力顾及的范围更可以显示其优越性^[8]。

1.2 超支化聚酯

1.2.1 聚酯

聚酯是分子主链中含有酯基 $\left(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\right)$ 的杂链高分子化合物的总称，仅在侧链及侧基中含有酯基的高分子化合物不归于此类。目前，以工业化生产的主要聚酯品种有聚酯纤维（如涤纶）、不饱和聚酯树脂和醇酸树脂^[21]。聚酯纤维是含芳香族取代羧酸酯结构的纤维，主要包括聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）等；不饱和聚酯具有典型的酯键和不饱和双键特性，其中双键能在加热、光照、高能辐射以及引发剂作用下引发交联行为，属于热固性树脂；醇酸树脂由多元醇、多元酸及脂肪酸通过缩聚反应制得，属于线形或支链形无规共聚物，可进一步交联固化，主要用于涂料工业。根据合成反应机理的不同，聚酯的合成方法可以细分为四类^[18]，即酸和醇的直接酯化、酯交换或醇解、酰氯与醇的反应以及酸酐与醇的反应，其共同的特点是在生成酯基的过程中完成大分子链的形成。

从分子结构来看，聚酯分子的重复结构单元中首先存在醚键 $(-\text{O}-)$ 和羰基 $\left(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\right)$ 两种特征基团，醚键为典型的柔性基团，分子链段可以围绕氧原子两端的单键旋转，使分子链呈现一定的柔性；羰基为强极性基团，提供较大的分子间力，使相邻分子链段相互束缚，分子链柔性被削弱。两种基团的不同效应会对聚酯材料性能产生不同的影响^[22]，如聚碳酸酯分子中含有亚苯基团和亚乙丙基团，使得聚碳酸酯属于刚性较大的分子，从而具有较高的玻璃化转变温度和熔融温度；而聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）和聚对苯二甲酸乙二酯（PET）分子中均含有较多的亚甲基，柔性链加长，刚性链部分比例相对下降，使整个大分子的柔性有所提高，同时又赋予了PBT和PET良好的结晶性能。

聚酯由于具有优良的物理、化学和力学性能，工业化生产以来，在国

民经济中应用极广。聚酯材料首先被广泛的应用于纤维领域。由于它可纺性好,纤维织物具有良好的服用性,耐皱、挺括,而且价格便宜,受到人们的欢迎,聚酯工业丝也获得了广泛应用。所以聚酯纤维是目前聚酯类材料用量最大、发展最快的主导品种。同时,由于聚酯类材料本身的优良性能,聚酯材料也已广泛的应用于非纤维领域,如复合材料、聚合物合金等领域,以聚酯为树脂基体的“玻璃钢”复合材料已成为公认的三大树脂基复合材料之一。随着科技的发展和社会的进步,聚酯已经广泛应用于机械、电子、汽车、化学化工以及国防等工业领域当中,成为我国经济建设的重要产业之一。

聚酯是目前在各种工业领域中应用最为广泛的高分子材料之一,但也存在一些应用上的限制。如当分子量超过一定值时,线形聚酯往往表现出较高的黏度和结晶性,为成型加工带来了难度;分子中存在的大量酯基也使得聚酯材料的耐候性和耐湿性大大下降。为了克服这些缺点给应用带来的限制,科学工作者也已开展了大量的研究工作。超支化聚酯的开发与应用研究有望在一定程度上弥补传统聚酯材料的某些不足。

1.2.2 超支化聚酯

超支化聚酯(hyperbranched polyester)是一类有别于传统线形聚酯的、具有高度支化结构、支化重复单元中含有酯基的新型聚合物。它是超支化聚合物发展过程中合成较早、合成工艺成熟、应用性强的一种典型超支化聚合物,也是超支化聚合物家族中最主要的成员之一。

由于超支化聚酯仍然以酯基作为支链的重复单元结构,因此其合成机理与传统线形聚酯有相似之处,即超支化聚酯在获得高度支化分子结构的过程中,也伴随着酯基的形成。因此,超支化聚酯的合成多衍生自传统线形聚酯的合成方法,其本质区别在于重复单元的分子结构中必须具有能形成支化点的活性基团。超支化聚合物理论的建立是从众多种类的超支化聚合物(聚酯、聚醚、聚酰胺酯等)的研究过程中提炼浓缩得到的,而超支化聚酯则是这座理论大厦中不可或缺的奠基石,它具有超支化聚合物的普遍特征,对超支化聚合物基本概念和性质的归纳总结,很大程度上都来源于对超支化聚酯的研究。因此,超支化聚酯成为聚合物材料科学领域崭新的研究方向,具有广阔的应用前景。

独特的高度支化结构使得超支化聚酯具备了传统线形聚酯所不具有的性能,如高相对分子质量条件下的低黏度特性、通过修饰大量的端基官能团可获得多种不同功能、不结晶赋予材料高透明特性、良好的热稳定性和

溶解性等, 这些性能使得超支化聚酯的应用范围更广。目前, 超支化聚酯已在化学化工、材料科学、生命科学、医学等众多相关领域开展了相关应用研究, 并表现出了良好的效果^[23~25]。如超支化聚酯可作为弹性聚氨酯泡沫的特性添加剂以获得良好的发泡性能和力学性能、作为弹性体交联剂用于改善聚氨酯弹性体产品的玻璃化转变温度、作为特种紫外光固化涂料的低聚物前体以提高固化速度、作为醇酸树脂涂料的降黏剂以增加固体含量等。如今, 超支化聚酯的合成与应用研究正在蓬勃发展, 一些典型的超支化聚酯产品相继出现, 如超支化聚 2,2-二羟甲基丙酸, 它具有制备简单、性能稳定、原料易得的特点, 具有较强的实用性和广泛的应用领域。瑞士 Perstorp 特殊化学品公司已将其商品化, 也是当前国际上唯一达到中试规模生产的超支化聚酯^[26]。

可以预测的是, 随着超支化聚酯研究开发的不断深入, 将有越来越多的新型超支化聚酯出现。同时, 超支化聚酯的合成原料来源广泛, 多种单体已有商业化产品。因此, 独特的分子结构和性能、简易的合成方法、易于工业化生产等诱人优势使得这种新型聚酯从诞生之日起就被科研工作者们高度关注。

1.2.3 超支化聚酯的分类

根据重复单元分子结构的不同, 可以将超支化聚酯分为两大类: 脂肪族超支化聚酯和芳香族超支化聚酯。

(1) 脂肪族超支化聚酯

脂肪族超支化聚酯的重复单元分子结构中仅含有脂肪族基团, 是最早进行合成及应用研究的超支化聚酯, 也是研究较早的超支化聚合物之一, 目前瑞士 Perstorp 公司商品化的就是一种羟端基脂肪族的超支化聚酯^[26]。

2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 是合成脂肪族超支化聚酯的重要单体之一。Hult^[27] 在 1993 年就用 DMPA 与四官能度的多元醇通过共缩聚的方法合成了羟基的超支化聚酯。在后续研究中, 他又利用 DMPA 与三羟甲基丙烷反应, 在酸催化下, 于 140℃ 时合成了端羟基超支化聚酯, 并报道产物的支化度为 0.8。但后来发现, 以丙酮为溶剂时, 羟基官能化的超支化聚酯容易缩醛化, 因此他在 DMSO 中重新进行测定, 结果表明产物的支化度为 0.45^[28]。

在聚合过程中, 初期采用氩气除去过程中生成的水, 而在反应后期, 一般还应采取减压措施, 以进一步提高单体转化率和产物的分子量。同时, 为了避免醚化和酯交换等副反应发生, 酯化温度要尽可能不超过

140℃。在该脂肪族超支化聚酯中,对中心核的研究是相当困难的,因为它在最终产物中所占的比例非常小,但是中心核分子的存在对产物性能的影响却很大。Hult 的研究发现没有中心核分子条件下进行相同单体的聚合反应时,得到的产物不溶于任何溶剂,这表明聚合反应可能生成了高分子量的产物或发生了交联。

含有羟基作为引发基 (initiating moiety) 的内酯也是一类能聚合得到脂肪族超支化聚酯的单体,但此类单体由于品种较少,因此研究相对较少^[29,30]。

由于脂肪族超支化聚酯的合成相对于芳香族超支化聚酯更易于进行,因此对该类超支化聚酯的改性和应用研究相对较多。如在脂肪族超支化聚酯端基中引入饱和或不饱和脂肪链、环氧基团、液晶基团、无机盐离子等,获得了多种具有特殊功能性的脂肪族超支化聚酯,并已在涂料、复合材料、离子交换树脂等领域中开展了应用研究^[31,32]。

(2) 芳香族超支化聚酯

芳香族超支化聚酯是指重复单元分子结构中含有芳香族基团的超支化聚酯。由于芳香基团的引入,芳香族超支化聚酯在热性能上一般要优于脂肪族超支化聚酯。

芳香族超支化聚酯最早是由 3,5-二羟基-1-苯甲酸类和 5-羟基-1,3-苯二甲酸类单体的自缩合聚合得到的。早在 1981 年, Kricheldorf 等^[33]就报道了基于 3-(三甲基硅氧烷基)苯甲酰氯和 3,5-二(三甲基硅氧基)苯甲酰氯合成的芳香族超支化聚酯;随后, Fréchet 等^[34]对以 3,5-二羟基-1-苯甲酸为单体合成的芳香族超支化聚酯进行了系统研究。他们先将 3,5-二羟基苯甲酸与过量的六甲基二硅烷反应,再在二甲基甲酰胺中与亚硫酰氯反应得到 3,5-二(三甲基硅氧基)苯甲酰氯,然后升温到 150~275℃,在催化剂的作用下发生自缩聚反应,得到芳香族超支化聚酯。产物分子量与催化剂的浓度、反应时间和温度有关,它的重均分子量可达几千至几十万不等。由于反应中伴随着三甲基氯硅烷的生成,所以反应需在高真空条件下才能得到高分子量产物。反应过程中,体系的黏度急剧增大,会影响反应的进行和最终产物的分子量,故可用 1,2-二氯苯或二苯砜等溶剂来降低聚合过程中的黏度。如果单体含有氯离子等杂质,在加热反应时会发生一定程度的爆聚,所以保证单体的纯度是非常重要的。

此后,国内外许多科研工作者^[35~39]在此研究的基础上,通过对 3,5-二羟基-1-苯甲酸类和 5-羟基-1,3-苯二甲酸类单体进行适当的改性,获得了更易于反应的单体,并得到了不同结构的芳香族超支化聚酯。如 5-羟

基-1,3-间苯二甲酸是一种合成芳香族超支化聚酯常用的 AB_2 型单体,但它很不稳定,熔融之前就会发生降解,所以用它直接聚合成超支化聚酯是不可行的,而它的衍生物 5-乙酰基-1,3-间苯二甲酸却可以直接通过聚合反应合成含羧端基的超支化聚酯。此外,在合成芳香族超支化聚酯的单体骨架中引入烷基链,可以使得到的超支化聚酯的玻璃化转变温度降低,从而在较低的温度下实现芳香族超支化酯的合成。5-(2-羟基乙氧基)间苯二甲酸于 190°C ,在有机锡催化下,可以快速反应得到芳香族-脂肪族超支化聚酯,还可以避免分子间因脱水而形成酸酐,这是因为 5-(2-羟基乙氧基)间苯二甲酸的反应温度比 5-乙酰氧基间苯二甲酸聚合所需要的温度低。与全芳香族超支化聚酯相比,其玻璃化转变温度 T_g 也由 197°C 降低到 150°C 。

对芳香族超支化聚酯的端基改性是获得新型功能性芳香族超支化聚酯的方法,同时扩大了应用范围。如烷基链的引入使得聚酯在常温下外观由脆硬的块状变为蜡状或油状,甚至具有了弹性;同时,还使得芳香族超支化聚酯玻璃化转变温度降低,其长烷基链端基还可表现出部分结晶行为。

1.2.4 超支化聚酯的合成

超支化聚合物的合成方法主要包括 AB_x ($x>1$) 型单体自缩聚、自缩合乙烯基聚合、多支化开环聚合以及多官能度单体共聚合等方法,除自缩合乙烯基聚合外,其他几种方法都是通过单体缩合生成酯基得到超支化聚酯,人们已利用这些方法合成了大量的具有不同重复单元结构的芳香族超支化聚酯和脂肪族超支化聚酯。

AB_x 型单体自缩聚法是合成超支化聚酯最常用的方法,单体分子中包含 A 和 B 两种反应活性官能团,且只在两者之间发生化学反应而形成酯基,由于 B 官能团的官能度 $x>1$,在生成酯基的过程中形成超支化结构。由于单体原料易得、聚合反应易于控制, AB_x 型单体的自缩合聚合已成为合成超支化聚酯最常用的方法。

多官能度单体共聚合和多支化开环聚合方法都是由线形聚酯的合成方法衍生而来。在聚酯化反应中,人们已发现只要单体中一种或几种单体的官能度大于 2,最终将形成体形结构,而只要控制在凝胶点前停止反应,所得到的产物就有可能是高度支化结构。可以认为,在多官能度单体共聚合合成超支化聚酯时,有一个形成 AB_x 结构中间体的过程。多支化开环聚合则是在开环反应过程中产生支化活性点,支化活性点进一步与单体中的其他基团反应形成支化结构聚酯。聚合反应通过添加合适的引发剂引

发, 并通过引发剂的添加量来控制最终产物的分子量及分子量分布。

多官能度单体共聚合和多支化开环聚合法在一定程度上弥补了 AB_x 型单体自缩聚法存在的一些问题, 如复杂结构 AB_x 型单体难以获得以及聚合反应速率较低等。

1.2.5 超支化聚酯的表征

作为超支化聚合物的一种, 传统线形聚合物的许多表征方法同样不适用于超支化聚酯的表征。因此, 人们根据超支化聚酯的结构性能特点, 对其表征方法进行了改进研究, 在超支化聚合物已有表征方法研究的基础上获得了一些适合于超支化聚酯的表征方法。

(1) 支化度

超支化聚酯分子链的主要连接基团是酯基, 易于在适当的条件下发生完全降解, 因此适合于采用 Hawker 和 Kambouris 于 1993 年提出的基于超支化骨架的降解为基础的毛细管色谱鉴定法来对超支化聚酯的支化度进行表征^[40]。该方法的关键是必须使超支化聚酯的化学降解满足两个基本条件: 第一, 降解不能对端基产生影响; 第二, 降解产物必须完全转化成子单元。Hawker 等即采用这种方法对超支化聚 4,4-双(4'-羟基苯基)戊酸的支化度进行了表征, 结果表明该超支化聚酯的支化度约为 0.5。

此外, 还可采用 Fréchet 等^[12]于 1991 年提出来的模型化合物的核磁共振方法来确定超支化聚酯的支化度。该方法的关键是合成一种与超支化聚酯具有相同重复单元的低分子量模型化合物。将该模型化合物用 ^{13}C NMR 进行表征, 根据模型化合物的核磁共振波谱图, 在超支化聚酯谱图中的不同化学位移峰能够指认, 由聚酯的 NMR 谱图中对应的峰面积可以计算出支化度的大小。由于超支化聚酯具有合成简单、原料易得的特点, 该方法的实施要比毛细管色谱鉴定法易于进行。且 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F 和 ^{29}Si 等的 NMR 谱都可用来确定超支化聚酯的支化度。

(2) 分子量及其分布

由于超支化聚合物和树形分子一样都具有高度支化的结构, 采用传统的凝胶渗透色谱来测定超支化聚合物的分子量和分子量分布往往并不精确, 所测的分子量比实际值要小得多^[41]。这是由于凝胶渗透色谱是一种相对测量方法, 以线形聚合物(如聚苯乙烯)作为校正标准, 而同样分子量大小的情况下, 超支化聚合物的流体力学体积要明显小于线形聚合物。

超支化聚酯的分子量及其分布的测定可以采用光散射的方法进行^[42,43]。通过特定的联用技术, 利用光散射的方法可以较为准确的获得