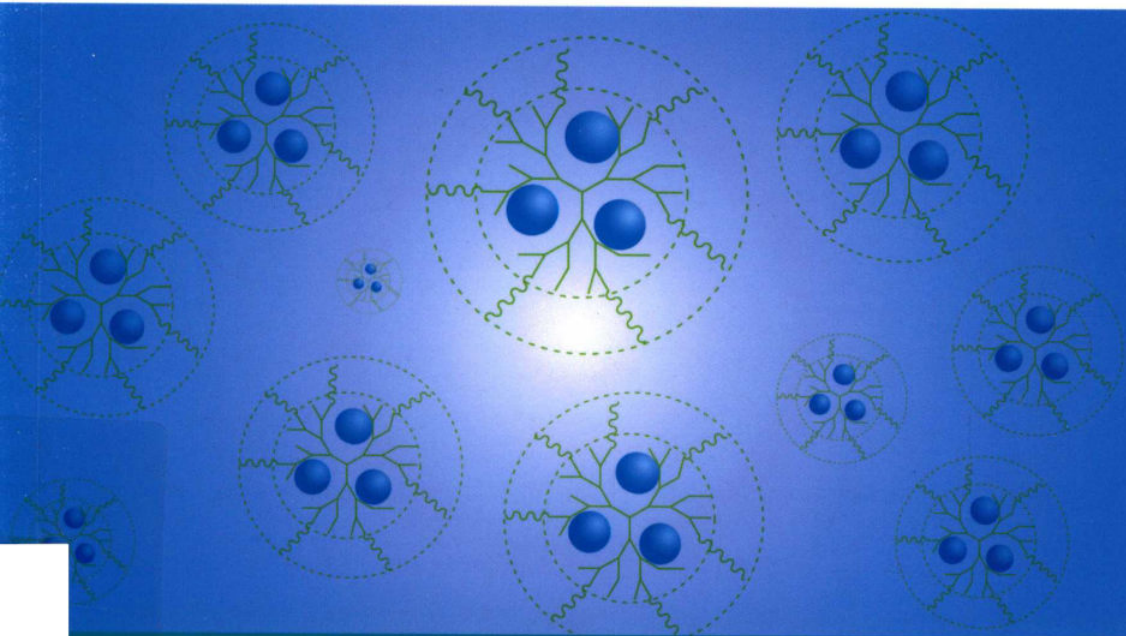


基于超支化聚合物制备 纳米晶体与诱导纳米晶体组装

石云峰 著



科学技术文献出版社
SCIENTIFIC AND TECHNICAL DOCUMENTATION PRESS

基于超支化聚合物制备 纳米晶体与诱导纳米晶体组装

石云峰◎著



科学技术文献出版社
SCIENTIFIC AND TECHNICAL DOCUMENTATION PRESS

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

基于超支化聚合物制备纳米晶体与诱导纳米晶体组装 / 石云峰著. —北京: 科学技术文献出版社, 2019. 10

ISBN 978-7-5189-6172-6

I. ①基… II. ①石… III. ①支化—聚合物—应用—晶体—纳米材料—材料制备—研究②支化—聚合物—应用—晶体—纳米材料—组装—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 251222 号

基于超支化聚合物制备纳米晶体与诱导纳米晶体组装

策划编辑: 周国臻 责任编辑: 赵 斌 责任校对: 文 浩 责任出版: 张志平

出 版 者 科学技术文献出版社
地 址 北京市复兴路15号 邮编 100038
编 务 部 (010) 58882938, 58882087 (传真)
发 行 部 (010) 58882868, 58882870 (传真)
邮 购 部 (010) 58882873
官 方 网 址 www.stdp.com.cn
发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销
印 刷 者 北京虎彩文化传播有限公司
版 次 2019 年 10 月第 1 版 2019 年 10 月第 1 次印刷
开 本 710×1000 1/16
字 数 153千
印 张 8.75
书 号 ISBN 978-7-5189-6172-6
定 价 38.00元



版权所有 违法必究

购买本社图书, 凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

超支化聚合物是一类具有准球形结构的高度支化大分子，具有大量的末端官能团和内部空腔。超支化聚合物结构独特、制备简单，日益受到人们的重视。如今，超支化聚合物的合成、结构表征、功能化改性等技术日趋成熟和完善，超支化聚合物的应用研究方兴未艾。人们在超支化聚合物自组装、药物控制释放、染料封装释放、蛋白质递送、基因转染和分子成像等许多领域进行了广泛的研究，但是超支化聚合物在纳米晶体的合成、封装和组装等领域的应用还有待进一步开发和完善。

本书在综合前人有关超支化聚合物工作的基础上，在超支化聚合物的功能化方面做了一些新的探索和研究。基于本课题组有关官能团非等活性单体对合成超支化聚合物的策略，我们制备了超支化聚酰胺-胺（HPAMAM），然后对HPAMAM进行化学改性，或者通过非共价相互作用构筑不同类型的纳米反应器，并用于制备CdS量子点和Au、Ag等金属纳米晶体；利用超支化聚乙烯亚胺（HPEI），原位制备了有机-无机纳米杂化磁性非病毒基因载体，并研究了其磁转染性能；合成了棕榈酰氯封端的两亲性超支化聚酰胺-胺（HPAMAM-PC），并考察了HPAMAM-PC对CdTe和Au纳米晶体的封装性能，分别实现了CdTe和Au纳米晶体在水/氯仿界面的自组装。总之，我们制备了一系列无机纳米晶体/超支化聚合物纳米杂化材料，为超支化聚合物和纳米晶体的实际应用提供了重要的研究基础。

本书适用于高等院校高分子化学与物理和材料学专业本科生和研究生，也可供大专、业余大学及科研、生产技术人员参考。

本书的出版得到了2012年度NSFC-河南人才培养联合基金项目“基

于超分子自组装体制备荧光Au纳米点及基因转染应用研究”(项目编号: U1204213)、2013年度国家自然科学基金青年基金项目“基于叶酸靶向PEG修饰型超支化聚合物制备氧化铁纳米晶体及磁转染应用研究”(项目编号: 21304001)、2014年度河南省高校创新人才支持计划项目“基于动态超支化聚合物制备智能CdTe纳米晶体及生物成像应用研究”(项目编号: 14HASTIT013)和2019年度河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目“科伦‘新型直立式聚丙烯医用输液袋(可立袋®)’国家科技成果转化与产业化”(项目编号: 192102310298)的支持。

在撰写成书的艰辛过程中,领导、导师、同学、同事和亲人给予了我大力的支持和帮助。博士导师朱新远和颜德岳教授为本书的出版提供了关键的指导建议。在安阳师范学院化学化工学院关盼军书记、杜记民院长,材料化学教研室的各位同事,以及学校其他部门领导与老师的热情帮助下,本书才得以顺利出版,在此,一并表示真挚的感谢。科学技术文献出版社的周国臻老师等为本书的审校和顺利出版提出了诸多建议,在此表示感谢。由于编者水平所限,本书在内容和文字表达上可能存在错误和不足,敬请专家和读者批评指正。

石云峰

2019年8月

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 引 言	1
1.2 超支化聚合物	3
1.2.1 超支化聚合物的合成	3
1.2.2 超支化聚合物的表征	7
1.2.3 超支化聚合物的应用	9
1.3 无机纳米晶体	17
1.3.1 量子点	18
1.3.2 铁氧磁纳米晶体	22
1.4 本书的研究目的、主要内容和意义	24
第二章 以超支化聚合物作为纳米反应器制备无机纳米晶体	26
2.1 引 言	26
2.2 实验部分	27
2.2.1 实验试剂、仪器及设备	27
2.2.2 端基为酯基的超支化聚酰胺-胺的合成	28
2.2.3 CdS 量子点的制备	29
2.2.4 量子产率的测定	29
2.2.5 表征	30
2.3 结果与讨论	30

2.3.1	超支化聚酰胺-胺的合成和表征	30
2.3.2	CdS 量子点的合成机制	33
2.3.3	CdS 量子点的表征 (以 2.2.3 ①制备方法合成的 CdS 量子点为例)	34
2.3.4	制备条件对 CdS 量子点光学性能的影响	38
2.4	结 论	41
附录 2-1	以超支化聚酰胺-胺作为纳米反应器制备 Au 纳米晶体	41

第三章 以两亲性超支化聚合物单分子胶束作为纳米反应器在两相 体系中制备无机纳米晶体

3.1	引 言	44
3.2	实验部分	45
3.2.1	实验试剂、仪器及设备	45
3.2.2	两亲性超支化聚酰胺-胺的合成	46
3.2.3	CdS 量子点的制备	47
3.2.4	表征	47
3.3	结果与讨论	48
3.3.1	两亲性超支化聚酰胺-胺的表征	48
3.3.2	量子点合成机制	49
3.3.3	CdS 量子点的表征	50
3.4	结 论	55
附录 3-1	以两亲性超支化聚酰胺-胺作为纳米反应器制备金属 纳米晶体	56

第四章 超分子自组装纳米反应器制备CdS量子点及其相行为研究

4.1	引 言	58
4.2	实验部分	59
4.2.1	实验试剂、仪器及设备	59
4.2.2	端胺基超支化聚酰胺-胺的合成	60
4.2.3	超分子自组装体的制备	60
4.2.4	利用超分子自组装体制备 CdS 量子点	60

4.2.5 CdS 量子点的相转移	61
4.2.6 表征	61
4.3 结果与讨论	61
4.3.1 超分子自组装体的表征	61
4.3.2 基于超分子纳米反应器制备 CdS 量子点的机制	63
4.3.3 CdS 量子点的表征	63
4.3.4 构筑新的超分子自组装体并用于制备 CdS 量子点	68
4.4 结 论	69
附录 4-1 CdS 量子点的 X 射线能谱图	70
第五章 利用超支化聚合物原位制备磁性非病毒基因载体及磁转染性能研究	71
5.1 引 言	71
5.2 实验部分	72
5.2.1 实验试剂、仪器及设备	72
5.2.2 铁氧纳米晶体/HPEI 磁性非病毒基因载体的制备 (Mag-HPEI)	74
5.2.3 COS-7 细胞的培养	75
5.2.4 表征	75
5.3 结果与讨论	76
5.3.1 磁性非病毒基因载体合成机制	76
5.3.2 磁性非病毒基因载体的表征	77
5.4 结 论	87
第六章 通过两亲性超支化聚合物诱导无机纳米晶体在水油界面的组装	88
6.1 引 言	88
6.2 实验部分	89
6.2.1 实验试剂、仪器及设备	89
6.2.2 十六烷基酰氯封端的两亲性超支化聚酰胺-胺的合成	90
6.2.3 CdTe 纳米晶体的制备	90
6.2.4 HPAMAM-PC 对 CdTe 纳米晶体的封装	91

6.2.5	CdTe 纳米晶体在水/氯仿界面的组装	92
6.2.6	表征	92
6.3	结果与讨论	93
6.3.1	CdTe 纳米晶体在水/氯仿界面的组装过程	93
6.3.2	CdTe 纳米晶体在水/氯仿界面组装体的表征	95
6.3.3	α -CD 诱导 CdTe/HPAMAM-PC 在液液界面的组装	103
6.3.4	Au 纳米晶体在水/氯仿界面的组装	104
6.4	结 论	105
附录 6-1	pH 诱导的 CdTe/HPAMAM-PC 界面组装膜的荧光显微镜 照片	106
附录 6-2	不同 pH 下 CdTe/HPAMAM-PC 在界面组装的光学照片	106
附录 6-3	HPAMAM-PC 的 UV-Vis 吸收光谱	107
附录 6-4	CdTe 纳米晶体的标准曲线	107
附录 6-5	CdTe 纳米晶体在相转移前后的 DLS 表征	108
第七章	总结与展望	109
7.1	总 结	109
7.2	展 望	111
参考文献		112
缩写说明		132

第一章 绪 论

1.1 引 言

蛋白质、核酸和纤维素等聚合物，是生命体和自然界广泛存在的天然高分子。然而，人类真正意义上的第一例聚合物（酚醛塑料）的合成出现于1909年。随后，线形聚合物、交联聚合物、树形聚合物和星型聚合物等相继问世，高分子科学也迎来了大发展，像一场聚合物革命席卷了整个世界，聚合物应用于社会的各个角落，给人类带来了巨大的变化。20世纪80年代，在人们追求高强度、高模量、高韧性的线形高分子材料的同时，一种低强度、低模量、低韧性的树形聚合物在Dupont公司诞生。由于具有传统线形聚合物所没有的低黏度、高流变性、大量末端官能团等一系列独特的物理化学特性，高度支化聚合物很快成为高分子科学界研究的一个热点，掀起了科学家向这一新兴领域进军的热潮。

树形聚合物包括树枝状聚合物（dendrimer）和超支化聚合物（hyperbranched polymer），它们都具有高度支化的分子结构，如图1-1所示。树枝状大分子具有规则的三维球形结构，所有官能团均匀地分布在球形分子的表面，它的分子量呈单一分布，支化度为1^[1-11]。与树枝状聚合物相比，超支化聚合物分子呈不规则的三维准球形结构，分子中包含部分线性结构单元，官能团部分位于分子表面，部分存在于分子内部；超支化聚合物的分子量分布较宽，支化度为0到1^[12-14]。虽然超支化聚合物的结构不如树枝状大分子

那么完美，但它的物理化学性质与树枝状大分子相似，都具有良好的溶解性、较小的溶液和熔融黏度，具有大量末端官能团和大量的分子内空腔等^[12-30]。另外，超支化聚合物还有其自身的优点——合成过程简单，可以通过一步法合成。

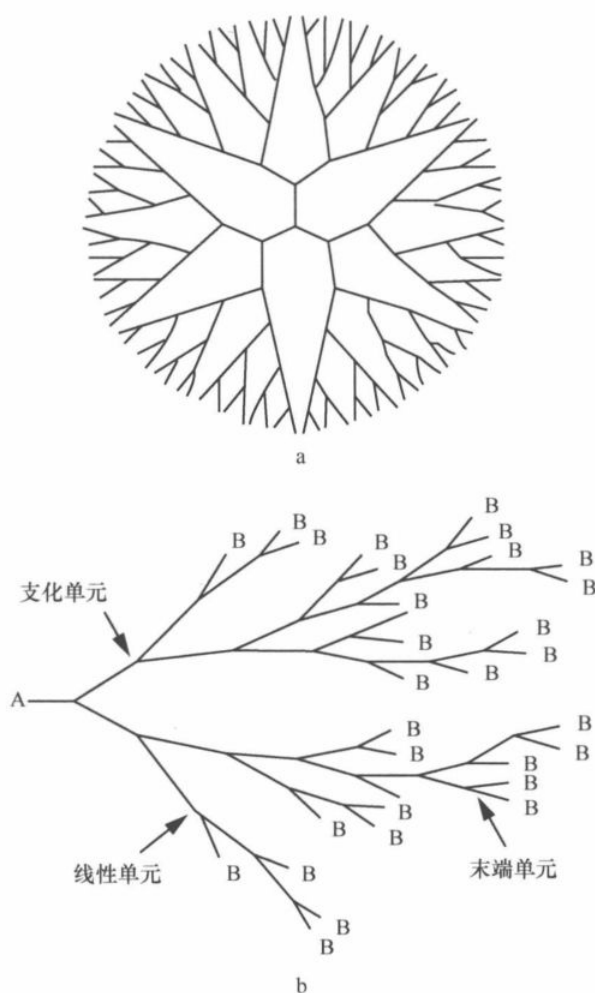


图 1-1 树枝状聚合物 (a) 和超支化聚合物 (b) 分子结构示意图^[14]

Figure 1-1 Scheme for (a) dendrimers and (b) hyperbranched polymers^[14]

由于其性能优异、制备简单，超支化聚合物在纳米晶体制备、纳米封装、自组装、基因转染、药物控制释放等许多领域被广泛研究，具有诱人的应用前景。这里的纳米晶体是指特征维度尺寸在纳米量级（1 ~ 100 nm），

即尺度处于原子簇和宏观物体区域之间的固体材料。纳米晶体特有的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,使其在力学、电学、磁学、光学、热学等方面的许多性质既不同于原子、分子,又不同于体相材料,因此在宇航、电子、化学、生物和医学等领域都展现出广泛的应用前景。可以想象,以超支化聚合物为模板制备的纳米晶体材料将综合超支化聚合物和纳米晶体的优势,这样的新型有机-无机纳米杂化材料势必具有更为广阔的应用前景。本书对超支化聚合物在无机纳米晶体的制备和组装方面进行了一些探索,结合相关工作,我们对有关超支化聚合物和无机纳米晶体的合成、应用等方面的研究进展概述如下。

1.2 超支化聚合物

1.2.1 超支化聚合物的合成

20多年来,人们对超支化聚合物做了大量的研究,新的合成方法不断出现。根据所用单体类型主要可以分为两大类^[14]:一是单单体法(single-monomer methodology, SMM),即利用 AB_n 型或潜在的 AB_n 型单体进行聚合,如Kim和Webster^[18, 31]提出的 AB_n 型单体缩聚法、Fréchet等^[32]报道的自缩合乙烯基聚合法(self-condensing vinyl polymerization, SCVP)、Suzuki和Frey等^[33-35]报道的开环聚合法(self-condensing ring-opening polymerization, SCROP)和质子转移聚合法(proton-transfer polymerization, PTP);二是双单体法(double-monomer methodology, DMM),即采用两种单体或一对单体对进行聚合,如Kakimoto和Fréchet等^[36-37]报道的“ $A_2 + B_3$ ”型单体聚合法, Yan等^[14]报道的“ $A_2 + BB'_2$, $A_2 + CB_n$, $AB + CD_n$, $A^* + B_n$, $AA^* + B_2$, $A_2 + B_2 + BB'_2$ ”非等活性单体对聚合法(couple-monomer methodology, CMM)及van Benthem等^[38]报道的“ $A^* + CB_2$ ”型CMM法等。

1.2.1.1 单单体法

根据反应机制,单单体法又可分为 AB_n 型单体缩聚法、自缩合乙烯基聚合法、开环聚合法和质子转移聚合法。



(1) AB_n 型单体缩聚法

超支化聚合物最常用的合成方法是Flory提出的 AB_n ($n \geq 2$) 型单体缩聚法。这是合成超支化聚合物最常用的方法。与线形缩聚反应的原理相似,只是所用的单体类型不同。目前已用该方法合成出一系列超支化大分子,如聚酯、聚醚、聚酰胺、聚氨酯、聚醚酮、聚碳酸酯、聚硅烷等^[39]。一般情况下,为了获得高分子量的产品, AB_n 型单体需要满足以下基本条件:①官能团A与B在催化剂存在或经过活化后应该具有足够高的相互反应性,但自身之间不发生反应;②A和B的反应活性不会随着反应的进行而降低;③发生环化等副反应的概率要低^[40]。

(2) 自缩合乙烯基聚合法

自缩合乙烯基聚合的单体是一类AB型单体,其中,A含有一个乙烯基,B是引发基团。官能团B被激活后形成引发剂单体(inimer),用 AB^* 表示。在自缩合乙烯基聚合反应的链引发过程中,一个引发剂单体中的活性中心和另一个引发剂单体中的双键加成,形成二聚体(dimer)。每个二聚体中也有一个双键和两个活性中心(一个引发点和一个增长点)。它进一步聚合,产生超支化聚合物。其合成原理如图1-2所示。

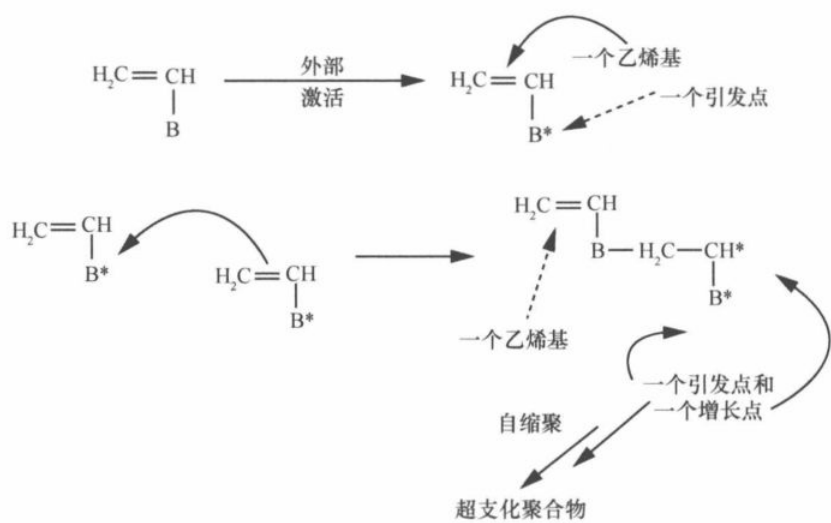


图 1-2 自缩合乙烯基聚合法合成超支化聚合物示意^[32]

Figure 1-2 Scheme of the self condensing vinyl polymerization (SCVP)^[32]

(3) 开环聚合法

开环聚合法是在自缩合乙烯基聚合法基础上发展起来的。1992 年, Suzuki 等^[33]报道了环氨基甲酸酯的聚合, 首先提出了多支化开环反应聚合, 单体自身不具备支化点, 通过链增长产生支化点, 因此, 可认为是潜在的 AB_n 型单体。Sunder 等^[34]以缩水甘油为单体, 以用甲醇钾部分去质子化的三羟甲基丙烷为引发剂, 实现了阴离子聚合, 得到端羟基的脂肪族超支化聚醚, 如图 1-3 所示。

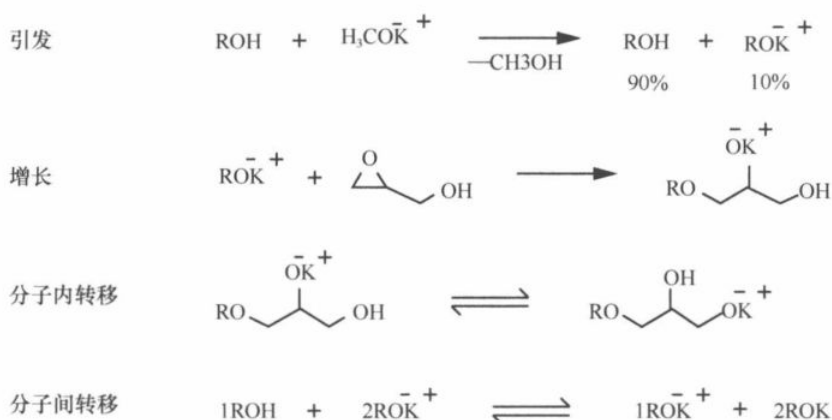


图 1-3 缩水甘油的阴离子聚合机制^[34]

Figure 1-3 Mechanism of the anionic polymerization of glycidol^[34]

(4) 质子转移聚合法

1999 年, Fréchet 等^[35]报道了质子转移聚合法, 该聚合法合成超支化聚合物的机制如图 1-4 所示。从概念上讲, 质子转移聚合法是一个酸碱控制的反应, 单体/中间体的亲核性和碱性在反应中起着非常重要的作用。单体应该是含酸性质子的 AB_2 单体 $H-AB_2$ (I), 碱作为引发剂从单体上夺取质子, 形成活性亲核中心 $A-B_2$ (II), II 快速加成到另一个单体的 B 基团上, 在二聚体上产生一个阴离子 III, 中间体 III 的亲核性比 II 小, 经过快速的热力学驱动, 与另一个单体进行质子交换, 代替亲核加成, 这将产生一个新的亲核中间体 II 和惰性二聚体 IV, 活性 B 基团增长成分子 V, 从而保证形成超支化聚合产物。

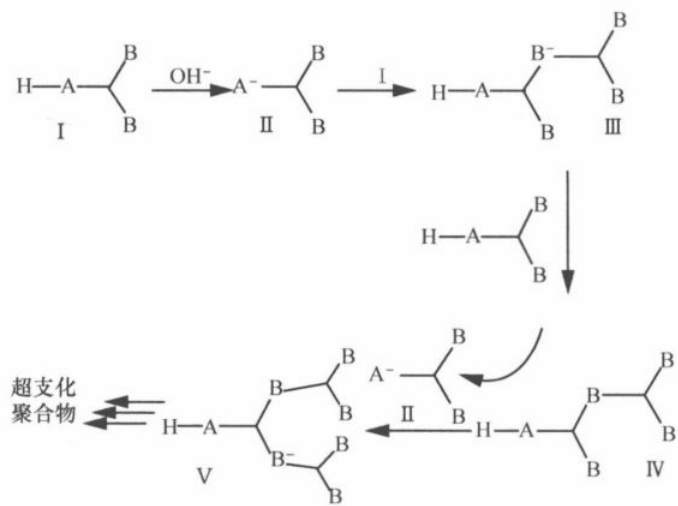


图 1-4 质子转移聚合法合成超支化聚合物示意^[35]

Figure 1-4 Scheme illustration for the synthesis of hyperbranched polymers by PTP method^[35]

1.2.1.2 双单体法

(1) “A₂+B₃”型单体聚合法

商品化A₂和B₃型单体可以直接缩聚来制备超支化聚合物。Kakimoto等^[36]和Fréchet等^[37]最先报道了通过“A₂+B₃”型单体聚合分别制备了超支化芳香聚酰胺和聚醚等。但是，“A₂+B₃”型单体直接聚合容易导致凝胶，尤其是在单体浓度较高、反应温度较高的情况下，凝胶无法控制。因此，这种方法需要解决的关键问题是如何避免凝胶，得到可溶性的三维大分子。为了避免凝胶，反应必须在单体浓度较低或缓慢加入单体的条件下进行，或者通过沉淀法或加入封端剂在凝胶点之前终止反应来实现。这一缺点大大限制了“A₂+B₃”型单体聚合法在大规模制备超支化聚合物方面的应用。

(2) 非等活性单体对聚合法

由于采用“A₂+B₃”型单体进行缩聚易发生凝胶，要制备得到超支化聚合物，必须将反应程度控制在凝胶点之前。然而，聚合体系的凝胶点受多种因素制约，如官能团的比例、反应时间、反应温度等，使得临界反应程度较难控制。为了避免“A₂+B₃”缩聚反应中的凝胶化，基于官能团非等

活性原理, Yan等^[14]利用 A_2 型单体和 BB'_2 型单体制备得到了超支化聚合物(图1-5)。其中, 官能团A与B的反应速率大于官能团A与 B' 的反应速率。因此, 在聚合反应初期, A_2 单体和 BB'_2 单体首先反应生成 AB'_2 型中间体, 然后进一步缩合, 最终生成超支化聚合物而避免凝胶。利用该方法已成功合成了超支化聚酰胺、聚酯胺、聚氨酯、聚酯等。

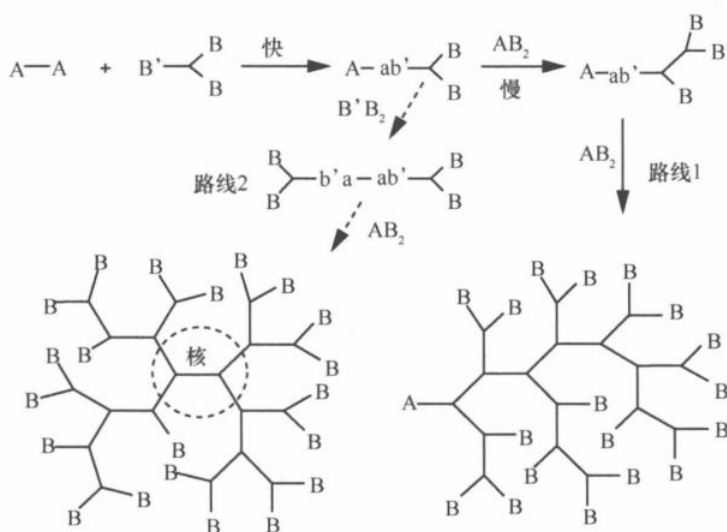


图 1-5 $A_2+BB'_2$ 法合成超支化聚合物示意^[14]

Figure 1-5 Scheme for the synthesis of hyperbranched polymer via $A_2+BB'_2$ approach^[14]

1.2.2 超支化聚合物的表征

表征超支化聚合物的主要参数有聚合物结构单元、支化度、分子量及分子量分布、黏度、热性能等。由于超支化聚合物的结构与线形聚合物有很大的不同, 因此, 许多用于线形聚合物的表征技术难以适应超支化聚合物表征的需要。

1.2.2.1 结构单元和支化度

超支化聚合物一般由支化单元(D)、末端单元(T)和线性单元(L)组成。其支化度(DB)定义为支化单元和末端单元所占的摩尔分数, 是表达超支化

聚合物结构特征的关键参数。Hawker等^[16]提出了超支化聚合物支化度的计算公式：

$$DB = \frac{\sum D + \sum T}{\sum D + \sum T + \sum L} \quad (1-1)$$

公式(1-1)只适用于较高分子量的超支化聚合物，当聚合物的分子量较小时，其端基的影响不可忽略。Yan等^[41]对公式(1-1)进行了修正：

$$DB = \frac{2\sum D}{\sum D + \sum T + \sum L - N} \quad (1-2)$$

当分子量很大时，公式(1-2)与公式(1-1)趋于相等。

支化度的测定一般采用核磁共振法。由Fréchet等^[16]首先提出，此法要先合成出几种与超支化聚合物中各单元结构类似的小分子模型化合物，由模型化合物的核磁共振(NMR)谱图来确定超支化聚合物NMR谱中各结构单元的归属，由各结构单元相应峰的面积积分值来求出支化度；然而，对于某些NMR谱图难以辨别的超支化聚合物，其支化度难以被有效测定。Yan等^[42]采用二维核磁来确定超支化聚合物¹³C NMR谱中各结构单元的归属，进一步通过积分面积计算得到支化度值。

1.2.2.2 分子量及分子量分布

超支化聚合物的分子量及分子量分布的表征，一般来说相对较困难。目前，超支化聚合物的分子量一般采用以线性聚苯乙烯为标样的凝胶渗透色谱法(GPC)测定，其测得的超支化聚合物分子量并不精确。超支化聚合物的流体力学半径小于相同分子量的线形聚合物，故一般而言，GPC测定的分子量偏低。

为了得到较为准确的超支化聚合物分子量，人们采用了一些新的方法。经常采用的就是光散射法^[16]。多角激光光散射(multiangle laser light scattering, MALLS)较小角激光光散射(low-angle laser light scattering, LALLS)具有更多优点，其对杂质不很敏感，可得到分子大小及分子量分布信息。此外，基质辅助激光脱附电离飞行时间质谱(matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight, MALDI-TOF)也被用于测定超支化聚合物分子量，其测定