

用封端法制备超支化聚合物功能材料

高 超 颜德岳*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240. * 联系人, Email: dyyan@mail.sjtu.edu.cn)

摘要 将封端法用于超支化聚合物的功能化, 制得了两种新型荧光超支化聚合物材料, 即超支化聚醚及超支化聚砜胺荧光材料. 用 N,N -二甲氨基对苯甲醛与超支化聚醚的末端双羟基发生羟醛缩合反应, 制得荧光超支化聚醚. 在三乙胺存在下, 一种新的 AB_2 型砜胺单体在氯仿中于 40°C 反应 60 h, 得到端双键超支化聚砜胺, 再用 N,N -二甲氨基对苯胺与末端双键反应, 合成了荧光超支化聚砜胺. 这两种产物在固态及溶液状态下皆发射黄-绿色荧光, 最大发射波长分别为 (460 ± 10) 和 (470 ± 10) nm. 过渡金属阳离子如 Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} 等能与其产生络合猝灭效应, 使其荧光猝灭, 而碱金属和碱土金属却没有这种效应.

关键词 封端法 荧光材料 超支化聚合物 功能化

超支化聚合物具有三维立体结构、良好的溶解性能和较高的反应活性. 同时因其大分子间没有链缠结作用, 缺乏线型聚合物具有的强度和韧性^[1]. 虽然不宜用作结构材料, 但其独特的物理、化学特性使其在功能材料的开发应用方面具有广阔的前景. 近 10 年来已成为高分子科学研究的一个热点^[2, 3]. 预计这类聚合物将在药物载体、基因载体、大分子建筑“砌块”等方面获得重要应用^[4]. 一些学者已开始对超支化功能高分子进行探索^[5~7], 并在非线性光学材料等方面取得了初步成果^[8, 9]. 他们^[5~9] 先通过一系列化学反应, 合成出“功能性”的 AB_2 型单体, 然后进行缩聚, 得到超支化功能高分子. 因此, 功能性结构单元都嵌在超支化聚合物的主链框架中. 本文在以前工作的基础上¹⁾, 将封端法用于超支化聚合物的功能化, 以小分子封端剂与超支化聚合物的末端官能团反应, 制备了具有荧光功能的超支化聚醚及超支化聚砜胺材料.

1 实验

(i) 荧光超支化聚醚的合成. 3-乙基-3-羟甲基氧杂丁环(EOTM)在 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 催化下发生开环聚合, 得到多羟基超支化聚醚 (PEOTM), 得率 78%¹⁾. 数均分子量由凝胶渗透色谱测定为 14 000.

荧光超支化聚醚(FPEOTM)由 PEOTM 与 N,N -二甲氨基对苯甲醛 (DMABA) 制备. 在 100 mL 圆底烧瓶中加入 40 mL 二甲基亚砷 (DMSO), 2.0 g PEOTM, 2.92 g DMABA, 搅拌溶解, 加入 8 mol/L 盐酸 10 mL, 于 60°C 下反应 24 h, 溶液呈亮黄绿色. 反应液冷却后, 用 500 mL 水和 100 mL 甲醇重沉淀, 100°C 下真空干燥 20 h, 得率 89%.

(ii) 荧光超支化聚砜胺的合成. 先用 AB_2 型单体(SAP)合成超支化聚砜胺(HPSA), 然后用含胺基小分子 N,N -二甲氨基对苯胺(DMAA)将其封端, 即得荧光超支化聚砜胺(FHPSA). 具体制备过程如下: 在 100 mL 圆底烧瓶中加入 40 mL 氯仿, 5 g SAP, 搅拌下于 10 min 内滴加 10 mL 三乙胺, 于 40°C 下反应 60 h, 停止反应, 用 500 mL 甲醇和 15 mL 盐酸(6 mol/L)重沉

1) Yan D Y, Hou J. A new approach to control crystallinity of resulting polymers: self-condensing ring opening polymerization. *Macromol Rapid Commun*, 2000 (待发表)

淀, 60℃下干燥 48 h, 得率 83%, 固有粘度(溶剂为水) 0.42 dL/g, ^1H NMR 测试表明其支化度为 47.3%.

将制得的含双键 HPSA 2 g, DMAA 1 g, 水 20 mL, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)10 mL 加入 100 mL 圆底烧瓶中, 搅拌, 于 30 min 内滴加 10 mL 三乙胺, 60℃下反应 20 h. 冷却, 用 400 mL 甲醇和 10 mL 盐酸(6 mol/L)重沉淀, 60℃下干燥 48 h, 得率 85%, 固有粘度 0.43 dL/g.

(iii) 表征. 红外光谱(IR)用 BRUKER EQUINOX55 测定, KBr 压片. ^1H 核磁共振(^1H NMR)测试在 DRX 500 Hz 仪器上进行. 分子量测定用凝胶渗透色谱仪, 以聚苯乙烯为标样, DMF 和 2%乙腈混合为溶剂. 固有粘度用乌氏粘度计在水中于 30℃测定, 浓度为 0.5 g/dL. 荧光分析在 PE LS50B 上进行, 激发和发射狭缝宽均为 5 nm. 紫外及可见光(UV/Vis)光谱用 PE Lambda 20 仪器测定.

2 结果与讨论

2.1 功能化反应

FPEOTM 的合成以 DMABA 为封端剂与 PEOTM 的末端双羟基反应合成荧光超支化聚醚. 在 FPEOTM 的 IR 谱图上出现了取代苯环基($1\,552 \sim 1\,597.7\text{ cm}^{-1}$)、缩醛基($1\,061 \sim 1\,237.5\text{ cm}^{-1}$)等特征吸收峰, 同时 PEOTM 中的羟基峰面积在 FPEOTM 中减小了许多, 原料 DMABA 中的羰基峰($1\,690 \sim 1\,740\text{ cm}^{-1}$)在 FPEOTM 谱图上没有出现. 这说明 PEOTM 的末端双羟基与 DMABA 的醛基发生了缩醛化反应, 而未支化的孤立羟基没有反应, 与理论预测结果相符.

^1H NMR 测试表明, FPEOTM 谱图上出现了取代苯环、缩醛的质子峰, 而醛基质子峰没有出现, 羟基峰(4.0)基本消失. ^1H NMR (溶剂为 DMSO): 6.8(2H), 7.7(2H)(对位双取代苯环), 3.1 [$\text{R}-\text{CH}(\text{OR}')_2$].

以上实验数据表明, 以多羟基超支化聚醚为主体, DMABA 为封端剂的反应是成功的.

FHPSA 的合成以 HPSA 为主体, DMAA 为封端剂. 合成荧光超支化聚砜胺的反应如图 1 所示.

红外光谱测试表明, HPSA 和 FHPSA 在 $1\,320 \sim 1\,290\text{ cm}^{-1}$ 出现砜基强吸收峰, 在 $2\,200 \sim 2\,700$ 出现叔胺盐强吸收峰. 在 FHPSA 的 IR 谱图上, $1\,613\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{C}$ 键吸收峰消失, $1\,550 \sim 1\,595\text{ cm}^{-1}$ 处出现取代苯环的吸收谱带, 表明客体分子已成功键入主体大分子的末端双键中.

^1H NMR (D_2O 为溶剂)测试表明, 在 FHPSA 谱图上, 双键质子峰(6.4, 6.70)消失, 出现对位取代苯环质子峰(6.84, 7.72).

以上测试结果证明, 主体为端双键超支化聚砜胺, 封端剂为 DMAA 的反应也是成功的.

2.2 荧光行为考察

经封端法功能化的 FPEOTM 和 FHPSA 发射黄绿色荧光. FPEOTM 的激发和发射波长分别为 390 和 464 nm; FHPSA 的激发和发射波长分别为 353 和 477 nm (表 1). 在 FPEOTM 和 FHPSA 的 UV/Vis 光谱图上, 分别于 240 和 328 nm 及 250 和 300 nm 处各有两个吸收峰, 这证明荧光光谱分析是可靠的. 由于以上两种物质的发射波长均在 450 nm 以上, 且激发和发射波长相差较大, 这将在纳米尺寸级的微孔标示物及可控载体等领域获得应用^[10].

与普通荧光高分子相似^[11], 超支化荧光高分子显示了“浓度自猝灭”、“溶剂猝灭”及“结

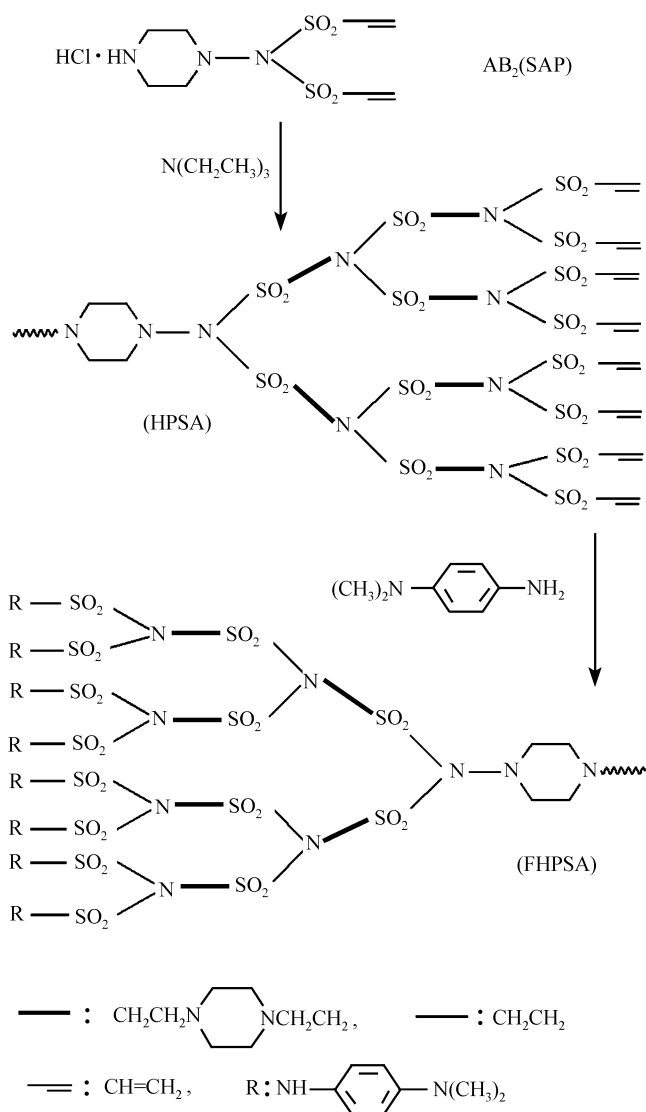


图 1 FHPSA 的合成路线示意图

表 1 FPEOTM 和 FHPSA 的荧光性能

聚合物	溶剂	浓度/g L ⁻¹	激发峰		发射峰		峰位差/nm
			峰位/nm	峰强	峰位/nm	峰强	
FPEOTM	NMP	0.21	390	143	464	160	74
FHPSA	H ₂ O	3.8	353	66	477	65	124

构自猝灭”等猝灭现象. 不同的是, 本文合成的两种超支化荧光高分子还表现了“质子化猝灭”和“络合猝灭”这两种新效应, 即质子酸和过渡金属阳离子能猝灭其荧光. 由于 FHPSA 的结构单元中皆含 N 元素, 更便于过渡金属阳离子与之络合, 因而络合猝灭效应表现得尤为明显 (见图 2), 极微量的过渡金属阳离子(10^{-5} mol/L 级)即可使其荧光猝灭, 而碱金属和碱土金属离

子由于难于与其络合, 对其荧光几乎没有影响. 这种效应可望在荧光光谱分析中获得重要应用. 进一步的研究工作正在进行之中.

3 结论

本文将封端法用于超支化聚合物的功能化研究. 小分子封端剂与预先合成的多羟基超支化聚醚和端双键超支化聚砜胺这两种主体大分子发生末端反应, 制备了两种新型荧光超支化聚合物材料. 通过考察其荧光行为, 发现了过渡金属络合猝灭等新的超支化大分子荧光猝灭现象. 应用这一方法, 可以很容易地使一般超支化聚合物具备特定的功能, 从而为其功能化提供了一条普遍适用的途径.

这一方法, 可以很容易地使一般超支化聚合物具备特定的功能, 从而为其功能化提供了一条普遍适用的途径.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 29974017).

参 考 文 献

- 1 Fréchet J M J. Functional polymers and dendrimers: reactivity, molecular architecture, and interfacial energy. *Science*, 1994, 263: 1710 ~ 1715
- 2 Kim Y H. Hyperbranched polymers 10 years after. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1998, 36: 1685 ~ 1698
- 3 Malmström E, Hult A. Hyperbranched polymers: a review. *J M S-Rev Macromol Chem Phys*, 1997, C37: 555 ~ 579
- 4 Uhrich K. Hyperbranched polymers for drug delivery. *Trends Polymer Sci*, 1997, 5: 388 ~ 393
- 5 Londergan T M, You Y, Thompson M E, et al. Ruthenium catalyzed synthesis of cross-conjugated polymers and related hyperbranched materials: copoly(arylene/1,1-vinylene)s. *Macromolecules*, 1998, 31: 2784 ~ 2788
- 6 Fomina L, Fomine S, Salcedo R, et al. Synthesis and characterization of novel hyperbranched polymers with discrete conjugated units via Heck reaction. *Polymer J*, 1996, 28: 1071 ~ 1076
- 7 Fomine S, Rivera E, Fomina L, et al. Polymers from coumarines 4. Design and synthesis of novel hyperbranched and comb-like coumarin-containing polymers. *Polymer*, 1998, 39: 3551 ~ 3558
- 8 Zhang Y, Wang L, Wada T, et al. Synthesis and characterization of novel hyperbranched polymer with dipole carbazole moieties for multifunctional materials. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1996, 34: 1359 ~ 1363
- 9 Zhang Y, Wada T, Sasabe H. A new hyperbranched polymer with polar chromophores for nonlinear optics. *Polymer*, 1997, 38: 2893 ~ 2897
- 10 Jansen J F G, Ellen M M, Meijer E W. Encapsulation of guest molecules into a dendritic box. *Science*, 1994, 266: 1226 ~ 1229
- 11 Li F M, Chen S J, Li Z C, et al. Vinylmonomers bearing chromophore moieties and their polymers. 1. Initiation and photochemical behavior of N-acryloyl-N'-phenylpiperazines and their polymers. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1996, 34: 1881 ~ 1888

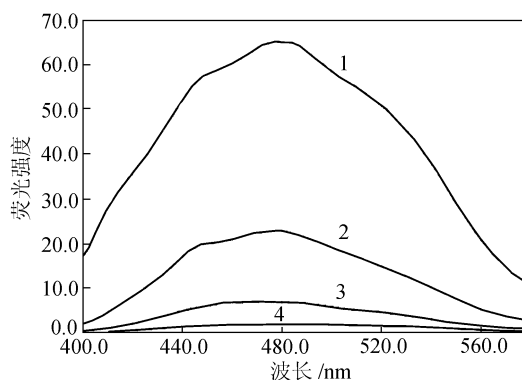


图2 FHPSA 与 Fe^{3+} 的络合猝灭效应
激发波长为 353 nm, $[\text{FHPSA}] = 3.8 \text{ g/L}$. 曲线 1 ~ 4 Fe^{3+} 的浓度分别为 0, 6.25×10^{-5} , 1.25×10^{-4} , $3.125 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

(1999-10-22 收稿, 2000-03-09 收修改稿)