

# 超支化聚合物研究最新进展

张小平, 黄艳琴\*, 任厚基, 范曲立, 黄维\*

有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210046

\* 联系人, E-mail: iamyqhuang@njupt.edu.cn, iamwhuang@njupt.edu.cn

2010-12-13 收稿, 2011-04-07 接受

国家重点基础研究发展计划(2009CB930601)、国家自然科学基金(20804018, 51073078, 20874048)、霍英东青年教师基金(111051)、江苏省高等学校优秀科技创新团队项目(TJ207035)、高等学校博士学科点基金(20093223110003)和江苏省高校自然科学研究面上项目(10KJB150014)资助

**摘要** 超支化聚合物由于具有高度支化的三维球状立体结构和众多的末端基团, 显示出与相应线型分子截然不同的性质, 如低黏度、良好的溶解性和大量可修饰的末端官能团等, 具有广泛的应用前景, 而且合成相对简单、成本低, 因此成为近年来聚合物科学领域的研究热点. 本文主要就超支化聚合物的结构、合成、性质和应用, 从传统结构和含有大 $\pi$ 共轭结构的新型超支化聚合物两个角度比较全面地总结了这一领域在基础理论和应用研究方面的发展概况和最新进展; 着重介绍了超支化聚合物的结构、性质与其在新型功能材料如纳米材料、药物缓释剂、电致发光材料、传感材料等方面应用的内在关系, 并进一步提出了该领域的研究前景及尚待解决的问题.

## 关键词

超支化聚合物  
共轭聚合物  
结构  
合成  
性质  
应用

近年来, 树状支化大分子由于其高度支化的结构而表现出线性聚合物所没有的低黏度、高流变性、良好的溶解性以及大量可修饰的末端官能团等一系列独特的物理化学特性, 因而逐渐成为聚合物材料领域研究的热点之一. 由于树状支化大分子的特殊性能, 它们在纳米科技、超分子化学、光电材料、催化剂、医药载体<sup>[1-4]</sup>等诸多领域显示出巨大的应用价值. 根据其结构特征, 树状支化大分子可分为树枝状大分子(dendrimer)和超支化聚合物(hyperbranched polymer)两大类. 起初由于树枝状大分子高度对称的完美结构, 因此最先引起人们的注意, 但是正由于其毫无缺陷的完美结构, 在合成的过程中往往需要经过多步反应和纯化, 繁琐的合成过程和高昂的生产成本妨碍了其工业化的应用. 而且人们发现, 在很多情况下并不需要如此完美的对称结构, 因此合成简单的超支化聚合物进入了人们的视线. 相对于树枝状大分子的功能化研究来说, 超支化聚合物的功能化研究才刚刚起步.

超支化聚合物是一类具有三维球状立体结构的高度无规多级支化聚合物. 它的历史最早可以追溯到 19 世纪末, Berzelius 报道了用酒石酸( $A_2B_2$  单体)和甘油丙三醇( $B_3$  单体)合成树脂<sup>[1]</sup>. 此后, 人们做了很多关于此方面的实验和计算, 但是在 1952 年以前, 所有这些实验和计算涉及的超支化聚合物都是由双官能团  $A_2$  单体和三官能团  $B_3$  单体通过自缩合得到的, 而在这种聚合中, 聚合度达到某一标准时就会出现凝胶现象. 直到 1952 年, Flory<sup>[2]</sup>发现了高度支化的聚合物可以通过  $AB_n$ (包括 1 个 A 官能团和 2 个或更多 B 官能团,  $n \geq 2$ )单体的自缩合反应而不产生凝胶来合成. 超支化聚合物概念的是 1988 年由杜邦公司 Kim 和 Webster 第一次提出, 他们用  $AB_2$  型单体、3,5-二溴苯基硼酸或 3,5-二卤代苯基格氏试剂制得的超支化聚苯<sup>[3,4]</sup>, 此后便很快成为高分子科学界研究的热点. 超支化聚合物的合成可以通过  $AB_x$  的单体缩聚、 $AB^*$  单体的自缩合乙烯基聚合以及  $AB_x$  单体的多支化开环聚合等多种方法<sup>[5,6]</sup>, 合成步骤简单且无需多步

复杂的分离提纯；而对超支化聚合物的功能化研究近年来也逐渐扩展到在纳米材料、电致发光材料、药物缓释剂、传感材料等新型功能材料上的应用。本文主要就超支化聚合物的结构、合成、性质和应用，从传统结构和含有大 $\pi$ 共轭结构的新型超支化聚合物两个角度比较全面地介绍这一领域的发展概况和最新研究进展。

## 1 超支化聚合物的结构

### 1.1 支化度

超支化聚合物结构是从一个中心核出发，由支化单体  $AB_n$  逐级伸展，或者说超支化结构中有 3 种重复单元，即树枝状单元、线性单元和未反应的官能团 B 决定的末端基团(图 1)。

支化度 DB(degree of branching)作为表征超支化结构的一个重要因素，可以直接反映出聚合物结构的密度以及末端官能团的数目和位置。20 世纪 90 年代，Hawker 等人<sup>[7]</sup>提出支化度的计算公式为：

$$DB = (D+T)/(D+L+T),$$

其中， $D$ 、 $T$ 、 $L$  分别表示超支化聚合物分子中树枝状单元、末端基团以及线性结构单元所占的比例。一般来说，支化度 DB 受很多因素的影响，如单体数目及加入顺序、活性基团或者不同的合成路线等<sup>[5]</sup>。

### 1.2 结构分类

从超支化聚合物中的特征结构或官能团来看，目前已经成功合成的超支化聚合物有聚苯<sup>[8-10]</sup>、聚醚<sup>[11]</sup>、聚酯<sup>[12,13]</sup>、聚酰胺<sup>[14-16]</sup>、聚亚胺酯<sup>[17,18]</sup>等。本文从具有传统结构的超支化聚合物(图 2)和含有大 $\pi$ 共

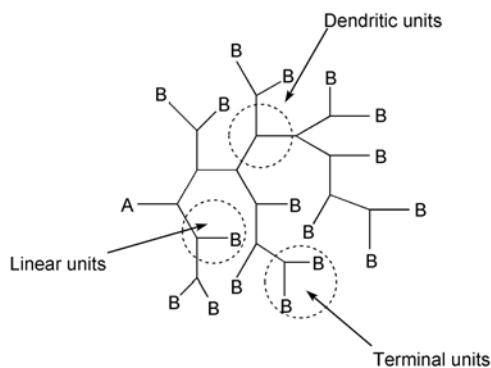


图 1 超支化聚合物结构示意图

轭结构的新型超支化聚合物(图 3)两方面入手，对其结构进行分类研究。

(1) 传统结构的超支化聚合物。图 2 所示为一些合成方法已比较成熟的传统超支化聚合物如聚酯(1, 3)、聚醚(2)、聚酰胺(4, 6)、聚亚胺酯(7)和聚硅氧烷(5)等。

Aminabhavi 研究小组<sup>[13]</sup>分别以季戊四醇、三羟甲基丙烷、丙三醇为核，以 2,2-二(羟甲基)丙酸为  $AB_2$  型单体通过发散法合成了一系列不同级数的超支化脂肪族聚酯(3)，并通过核磁共振(NMR)、飞行时间质谱(MALDI-TOF)、凝胶色谱(GPC)等对聚合物进行表征和结构分析。

通常，合成芳香聚酰胺有两条路线：(a) 胺和酰氯的低温缩聚反应；(b) 胺和羧酸在缩合剂存在下的直接缩聚反应。2009 年，Yen 等人<sup>[14]</sup>利用一种新型  $A_2B$  型单体 4-氨基-4',4''-二羧基苯胺的磷酸化作用得到含有电活性基团三苯胺(TPA)的一系列芳香族超支化聚酰胺，其支化度大约为 0.4~0.7。

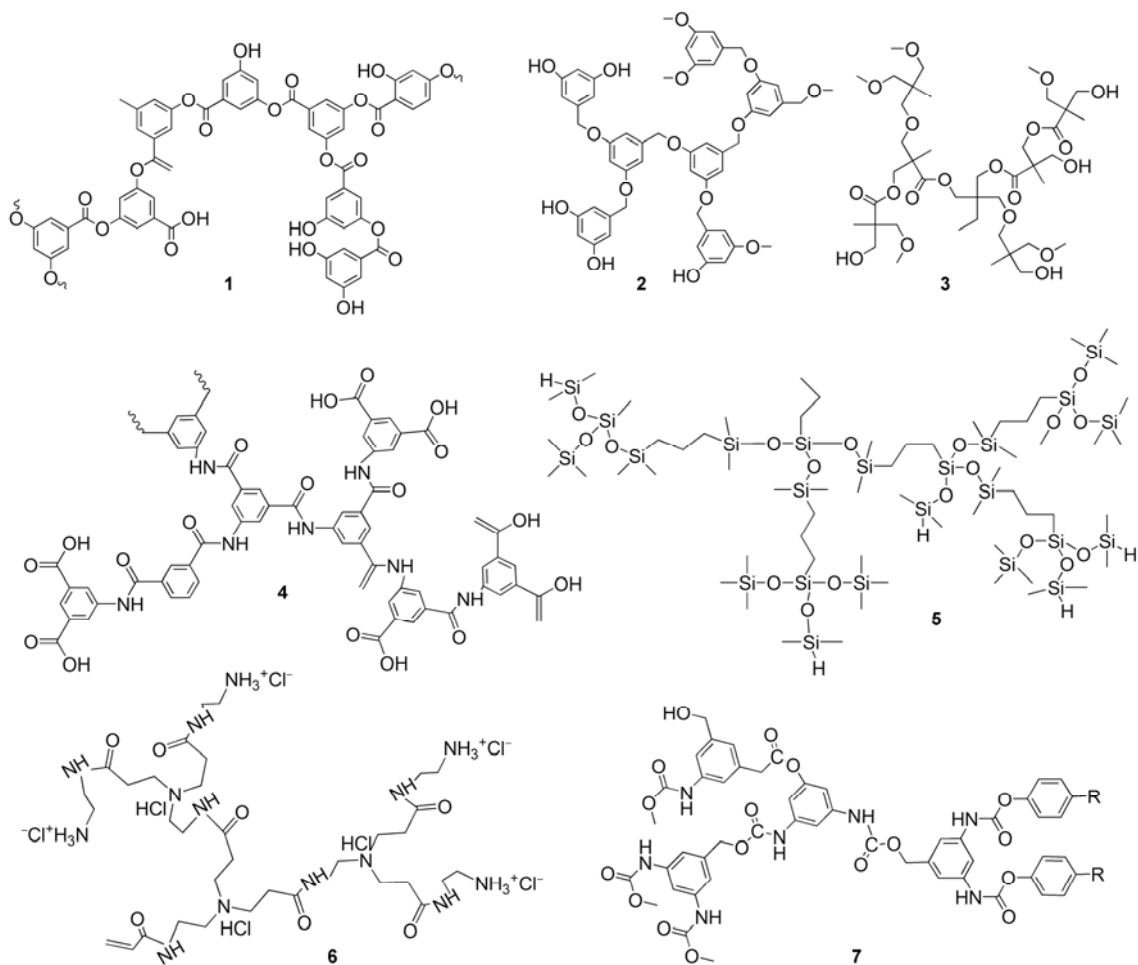
合成超支化聚亚胺酯所需要的单体原则上分为 2 种：异氰酸酯单体或是叠氮类单体。前者单体制备简单但聚合条件苛刻且后处理繁琐，后者单体制备相对复杂，但是聚合过程简单。Nasar 等人<sup>[17]</sup>设计合成了 4 种新型的  $AB_2$  型叠氮化物单体得到了分别以羟基和氨基封端的超支化聚亚胺酯。

Mathias 和 Carothers<sup>[20]</sup>于 1991 年首次报道了由  $AB_3-1$  型单体通过氢化硅烷化合成超支化聚(硅氧烷)(5)。反应在乙腈和乙醚的混合溶剂下以  $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$  为催化剂，得到的聚合物在四氢呋喃溶解下通过尺寸排阻色谱(SEC)测定分子量大约为 19000。

(2) 含有大 $\pi$ 共轭结构的新型超支化聚合物。此类聚合物均具有刚性的共轭结构，在分子内形成共轭大 $\pi$ 体系，根据共轭程度的高低，又可分为全共轭超支化聚合物和树枝化共轭聚合物<sup>[21]</sup>，如图 3 所示。

全共轭超支化聚合物：全共轭超支化聚合物即端基、支化单元及核均含有共轭官能团，并形成连续共轭体系的聚合物。最典型的全共轭超支化聚合物便是超支化聚苯。1988 年由 Kim 和 Webster<sup>[4]</sup>第一次用过渡金属催化合成了超支化聚苯(8)。2008 年，Khotina 研究小组<sup>[9]</sup>利用单体 1,3,5-三(4-频那醇硼烷苯)苯和 1,3,5-三(4-碘苯)苯通过 Suzuki 反应并调节单体的不同比例得到了不同分子量的超支化聚苯。

将超支化结构引入到聚芳中得到的全共轭超支

图2 传统结构的超支化聚合物<sup>[13,19,20]</sup>

化聚合物因为在电致发光材料应用上的明显优势引起了越来越多的关注<sup>[22,23]</sup>。2005年,黄维研究小组<sup>[24]</sup>采用一种新型的“ $A_2 + A_2' + B_3$ ”方法合成了含有1,3,4-噻二唑的超支化聚芴,并研究了单体的投入比例对聚合物溶解度的影响。后来,该研究小组用类似的方法在聚芴结构中引入了电负性更强的缺电子基团2,4,6-三(*p*-溴苯基)-1,3,5-三嗪得到了一系列分子量分布广泛、溶解度好、具有良好光电性质的超支化共轭聚合物<sup>[25]</sup>(**9**)。除此之外,该课题组还设计了引入交联结构的超支化聚芴,这种超支化聚合物即使在空气中退火3小时仍具有光谱稳定性,因此在多层和多色聚合物电致发光器件(PLED)方面有重要的应用<sup>[26,27]</sup>。

树枝化共轭聚合物:所谓树枝化共轭聚合物即将支化的树枝状结构引入共轭体系的支链,通常聚合物主链由发光性能较好的聚苯、聚芴—苯(**10,11**)、

聚噻吩(**12**)等组成。由于将具有良好溶解性和低黏度的树枝化支链引入刚性结构的聚合物体系,所得到的体系一般具有良好的溶解性,易溶于THF、甲苯、氯仿等有机溶剂,解决了由于刚性结构导致的难溶解、难加工等问题,从而有利于作为发光材料、传输材料等应用于发光二极管器件等领域。当树枝化支链含有大量亲水的结构时,聚合物甚至可以溶于水,因此可用作生物传感材料。

2007年,Zhu等人<sup>[28]</sup>将3-氯丙基氨基甲酸叔丁酯在相转移催化剂作用下与芴9位反应得到支链末端含氨基的零级单体 $G_0\text{Boc}$ ,该零级单体水解后分别接枝不同的树枝化单元得到一级、二级单体,并通过Suzuki聚合得到了一系列阳离子型水溶性树枝化聚芴—苯(**10**),得到的聚合物在水中的溶解度和光致发光量子效率都随着树枝化程度的提高有了明显的改善。

2008年,Wang研究小组<sup>[29]</sup>通过Suzuki偶联反应

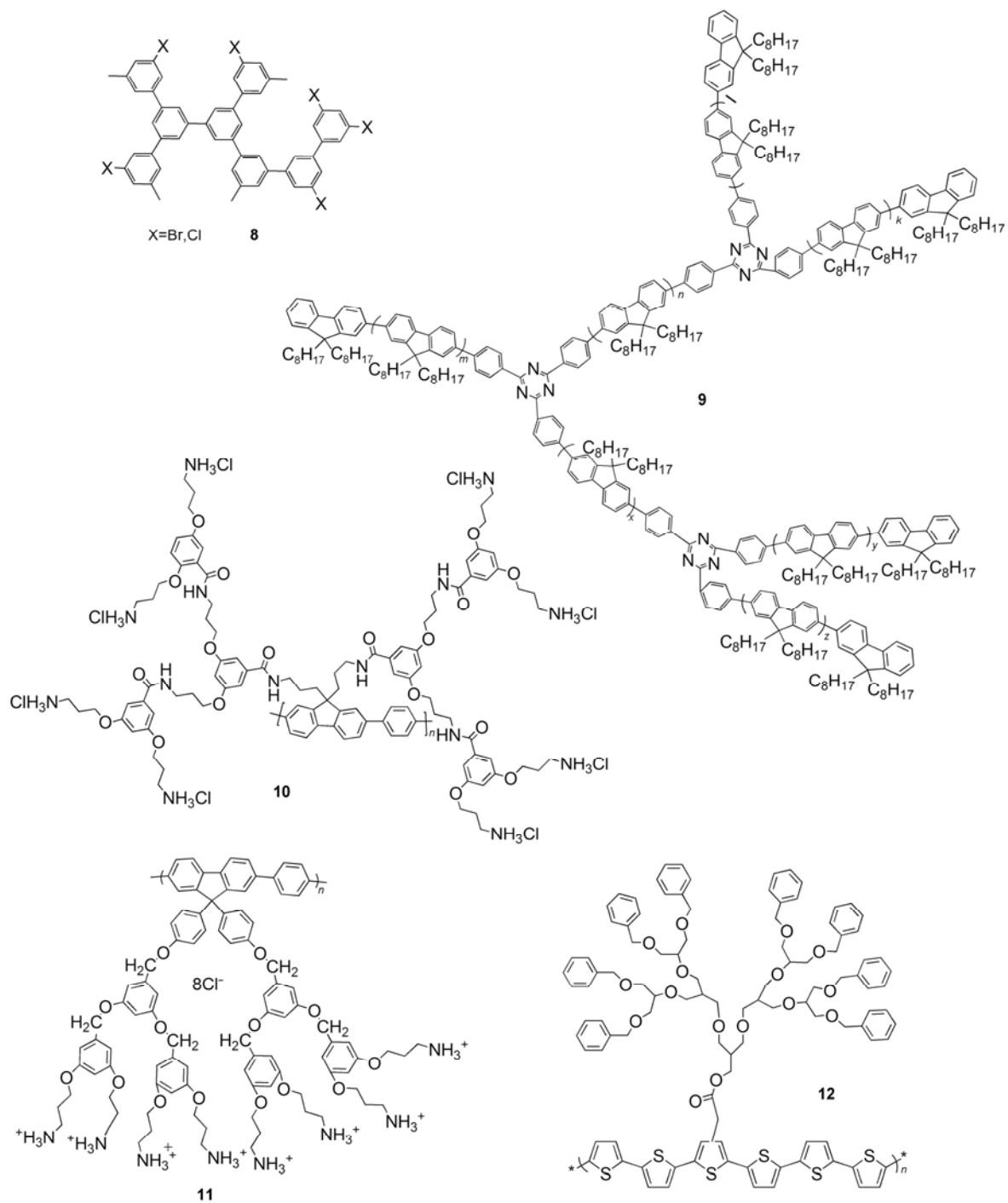


图3 含有大 $\pi$ 共轭结构的超支化聚合物<sup>[4,25,28-30]</sup>

得到一系列不同级数的阳离子型水溶性树枝化共轭聚苝-苯(**11**)。研究发现,共轭聚合物的树枝化程度越高,荧光量子效率也越高。

Malenfant 等人<sup>[30]</sup>将脂肪族聚醚类树枝化单元接枝到聚噻吩共轭聚合物中(**12**),不仅提高了聚噻吩的

化学稳定性和溶解性,同时又不影响体系内的电荷迁移率。

## 2 超支化聚合物的合成方法

自20世纪中期首次成功合成超支化聚合物以后,

到目前为止其合成方法得到了极大地丰富和完善。根据不同的分类标准,如聚合所需的单体数目<sup>[6]</sup>或链增长的可控性<sup>[5]</sup>可将合成方法分成不同的种类,但是大致来说,主要有以下几种主要的合成方法。

## 2.1 AB<sub>x</sub> 单体缩聚(polycondensation of AB<sub>x</sub> monomers)

这种方法由 Flory 最早提出,也是超支化聚合中最经典的一种方法。通过这种方法已成功合成了聚苯<sup>[3-4,9]</sup>、聚醚<sup>[31]</sup>、聚酯<sup>[12,13]</sup>、聚酰胺<sup>[14,32]</sup>等,所用的单体也由最初的 AB<sub>2</sub> 发展为 AB<sub>3</sub><sup>[33,34]</sup>, AB<sub>4</sub><sup>[35]</sup>, 甚至是 AB<sub>6</sub><sup>[36]</sup>。其基本要求是: A 必须与 B 反应而不存在其他副反应;所有的 B 官能团具有相同的活性;不能发生分子内环化反应以免影响分子量。但是,很多实例表明 Flory 的这个推断不一定适合所有的反应<sup>[37-39]</sup>。后来,为了更好地控制分子量和几何构型,人们又提出了加入 B<sub>y</sub> 作为核的 AB<sub>x</sub>+B<sub>y</sub> 的合成方法,可以通过控制 B<sub>y</sub> 与 AB<sub>x</sub> 的比例来达到控制其分子量的目的。目前这种方法也成功的运用到 Boltorn 的商业化合中<sup>[40]</sup>。

## 2.2 自缩合乙烯基聚合(self-condensing vinyl polymerization, SCVP)

自缩合乙烯基聚合由 Frechet 及其合作者<sup>[41]</sup>于 1995 年提出。所用的单体为含有一个乙烯基基团(A)和一个能够引发乙烯基聚合的活性基团 B\*, 活性基团可以为自由基、阳离子或者阴离子。在反应过程中,活性基团可以引发乙烯基的增长而且在链的增长过程中会迁移形成新的活性位点从而继续引发乙烯基的聚合,反应历程如图 4 所示。这种激体(包含激发点和单体)合成聚合物的方法早在 1993 年就在 Nuyken 等人<sup>[42]</sup>作为线性大分子引发剂的时候使用过。此后的研究工作又将氮氧自由基聚合(NMRP)<sup>[43]</sup>、原子转移自由基聚合(ATRP)<sup>[44,45]</sup>、可逆加成-断裂链转移

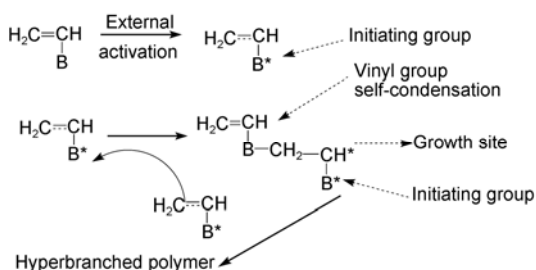


图 4 自缩合乙烯基聚合反应历程图<sup>[41]</sup>

(RAFT)<sup>[46,47]</sup>等引入到 SCVP 中合成了一系列的超支化聚合物。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)同时拥有双键和环氧基团,因此可以作为潜在激体通过 SCVP 制备超支化聚合物而引起了学者的关注。起初,人们试图在双(环戊二烯)氯化钛的催化作用下实现苯乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝聚合,但是由于交联现象的出现使得单体的转化率非常低<sup>[48]</sup>。2009 年, Liu 等人<sup>[49]</sup>发现当苯乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯/双(环戊二烯)氯化钛的比例控制为 100:1:4 时,单体的转化率最高(75%)。同时对核磁谱图分析发现得到的超支化聚合物含有乙烯基、羟基、钛的醇盐等多种活性末端官能团,但是支化度难以读出。

SCVP 的提出将合成超支化聚合物的单体扩大到了乙烯基单体的范围,并且可以利用乙烯基与活性基团激发点的特殊作用得到分子量更大的聚合物。但是不足之处在于反应过程中容易出现凝胶,因此单体的聚合转化率很低,而且不能从 NMR 上直接得出支化度,合成的聚合物一般分子量分布比较宽。

## 2.3 开环聚合 (ring-opening multibranching polymerization, ROMBP)

开环聚合与 SCVP 不同的是,开环聚合法合成超支化聚合物所用的单体是杂环化合物如环氧乙烷类、 $\epsilon$ -己内酯类、四氢呋喃类、环状氨基甲酸酯类等等。最早对其进行报道的是 Suzuki 和 Saegusa<sup>[50]</sup>在 1992 年利用环状氨基甲酸酯在钨催化下通过开环聚合合成超支化聚胺;1998 年该课题组又报道了一种新的环状单体 5-亚甲基-1,3-噁吡己环-2-酮用同样的方法合成了超支化聚胺<sup>[51]</sup>。目前利用开环聚合已可以用来合成超支化聚酰胺<sup>[32]</sup>、聚醚<sup>[52,53]</sup>、聚酯<sup>[54]</sup>,其中最为典型的是 Frey 等人<sup>[55]</sup>利用缩水甘油进行的阴离子聚合,得到了分子量相对集中( $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.4$ )的超支化聚合物。2010 年, Frey 等人<sup>[56]</sup>又对这种由缩水甘油开环聚合得到的超支化聚醚从合成到应用进行了系统的论述。

由于此类聚合所用的单体不同于 AB<sub>x</sub> 和 AB\*类单体,因此可制备一些新颖的超支化聚合物,同时因为其单体的特殊性,对合成的超支化聚合物进行末端修饰后,一般具有两亲性,在生物可降解材料和生物相容性材料制作中具有潜在的应用价值。

## 2.4 其他聚合方式

以上聚合方式也可统称为 SMM(single-

monomer methodology), 即只有一种单体通过不同的增长方式得到超支化聚合物<sup>[6]</sup>. 但是随着超支化聚合物合成路线的逐步完善, 更多新颖的合成方式逐渐成熟并开始得到广泛应用<sup>[5,6,19]</sup>, 现在比较成熟的合成方法有  $A_2+B_3$  型单体缩聚、偶合单体法等<sup>[6]</sup>.

(1)  $A_2+B_3$  型单体缩聚. 由于  $A_2+B_3$  型单体缩聚会产生凝胶, 因此这种方法曾经是制备交联的聚合物材料的经典反应, 直到 1999 年 Kakimoto 实验小组<sup>[57]</sup>和 Frechet 实验小组<sup>[58]</sup>分别独立报道了利用这种新型的合成超支化聚合物的方法合成了超支化芳香族聚酰胺和超支化脂肪族聚醚, 人们才意识到在凝胶点之前封端或是用特殊的催化剂都可以得到可溶性的超支化聚合物.

如何控制反应条件使之不产生凝胶是  $A_2+B_3$  型单体缩聚合成超支化聚合物时最主要的问题, 但是凝胶的形成跟很多因素有关, 如单体的投料比、溶剂和反应试剂的纯度、反应的温度和时间等等<sup>[59]</sup>.

如图 5 所示, Shen 研究小组<sup>[60]</sup>利用炔基和叠氮的多化合价点击反应将  $A_2$  单体 4-N,N'-二(2-叠氮乙基)胺-4'-硝基偶氮苯和  $B_3$  单体 1,3,5-三(醛炔氧基)苯在无凝胶出现的情况下合成超支化聚三唑. 研究发现, 若使用一锅法合成, 通过严格控制反应条件如溶剂、催化剂比率、反应时间等便得到较高产率的无凝胶聚合物; 若是采取在稀溶液中缓慢滴加单体的办法, 控制单体比率同时增加催化剂的投料同样也可以达到目的但是所得聚合物的分子量较小. 通过近十几年的

研究发现, 若是在聚合过程中避免凝胶出现, 采取的方法一般主要有: 在凝胶点之前结束反应, 缓慢滴加单体使聚合一直在稀溶液中进行. 也正是由于这种原因, 这种  $A_2+B_3$  型单体缩聚的方法在一定程度上也限制了大规模工业化的应用前景. 对  $A_2+B_3$  型单体缩聚法进行改进, 添加另外的双官能团的单体进入反应体系, 即构成  $A_2+A_2'+B_3$  体系, 被认为是控制超支化聚合物结构, 尤其是支化度的有效方法. 线形聚苕因为优异的光电性能而受到关注, 但是难溶难熔的性质限制了其应用范围. 虽然双单体合成的超支化聚苕在一定程度上解决了线形聚苕的难题, 但是因为支化度较高, 在一般的有机溶剂中的溶解性能依然不理想.

2007 年, 黄维等人<sup>[25]</sup>采用“ $A_2+A_2'+B_3$ ”方法合成了含有缺电子基团 2,4,6-三(*p*-溴苯基)-1,3,5-三嗪的超支化聚苕(图 6). 研究表明, 投入单体的比率对超支化聚合物的溶解性有直接的影响,  $B_3$  单体三嗪的比例越大, 溶解性越差.

Bao 等人<sup>[61]</sup>利用“ $A_2+B_2+C_3$ ”的方法通过 Suzuki 聚合得到阴离子型水溶性超支化聚苕(图 7), 单体投料比  $M_1:M_2:M_3$  为 50.5:47.5:2 时得到的超支化聚合物 HPFA2 荧光量子效率达到 89%, 并且对金属  $Hg^{2+}$  及  $Cu^{2+}$  具有良好的选择性.

(2) 偶合单体法 (couple-monomer methodology). 这种方法由颜德岳研究小组<sup>[62]</sup>以及 Froehling 和 Brackman<sup>[63]</sup>各自独立提出. 合成中所用的 2 种单体

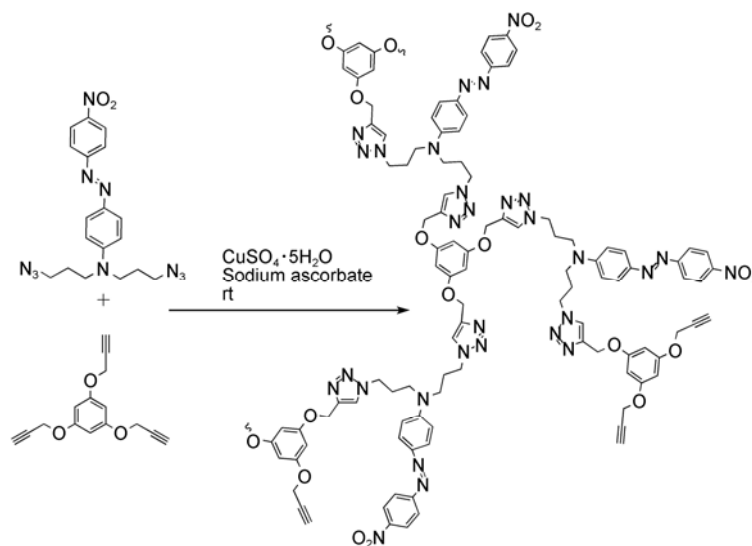


图 5  $A_2+B_3$  单体缩聚合成超支化聚三唑<sup>[60]</sup>

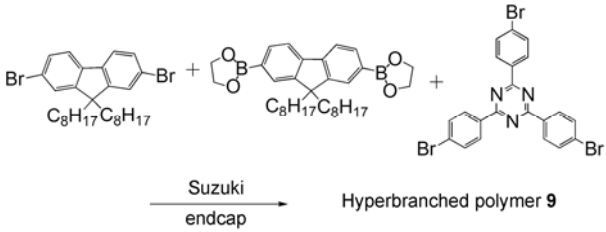


图6 引入三嗪结构的超支化聚芴<sup>[25]</sup>

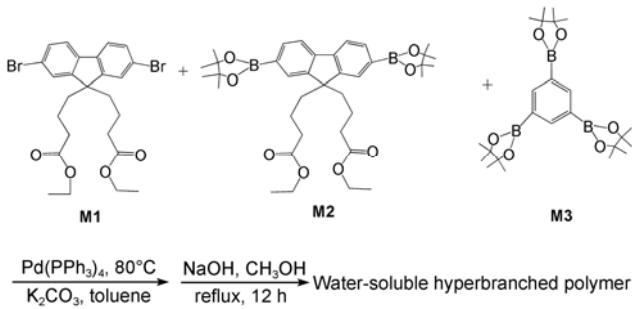


图7 水溶性超支化聚芴的合成示意图<sup>[61]</sup>

会在反应体系中优先原位生成  $AB_n$  型的中间体, 然后再通过进一步聚合生成超支化聚合物, 在理论上能避免凝胶的发生. 此种方法最关键的是寻找合适的单体对, 如图8所示, 其中A和A', B和B'的反应活性可以相同也可以不同, 前提是原位生成的  $AB_n$  型中间体可以进一步聚合得到超支化聚合物, 聚合物分子量和末端官能团还可以通过改变单体的投料比进行调整<sup>[6]</sup>. 目前, 利用偶合单体法已成功合成的超支化聚合物有聚醚<sup>[64]</sup>、聚乙氧基硅烷<sup>[65]</sup>、聚酰胺<sup>[66]</sup>、聚(酯-酰胺)<sup>[67]</sup>等等.

如图9所示, Li等人<sup>[68]</sup>先使单体多羟基胺和甲基丙烯酰氯原位生成  $AB_n$  型的中间单体, 然后利用Michael加成聚合并且使用N-异丙基丙烯酰胺封端后得到热敏型超支化聚(醚-胺)(NIPAAm-g-HPEA). 此前, 该课题组也已通过偶和单体法利用  $A_2$  型单体二羧酸和  $CB_2$  型单体多羟基二级胺成功合成了超支化聚(酯-胺)<sup>[67]</sup>.

### 3 超支化聚合物的性质与应用研究

结构决定性质, 性质决定应用. 超支化聚合物的应用是与它的结构紧密相关的<sup>[19]</sup>, 其独有的低黏度、高流变性、溶解度高、富含可修饰的官能团等特性使其在许多领域中有广泛的应用, 如作为黏度调节剂、药物缓释剂等等. 而具有共轭刚性结构的超支化聚合物同时将支化结构的优良溶解性、低黏度及结构的可设计性与共轭高分子的优异光电性能结合起来, 使超支化共轭聚合物成为一种极具发展前景的功能性材料, 目前已应用于电致发光材料、传感材料等领域.

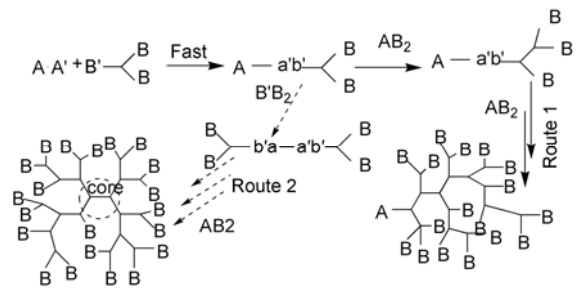


图8 偶合单体法<sup>[62]</sup>

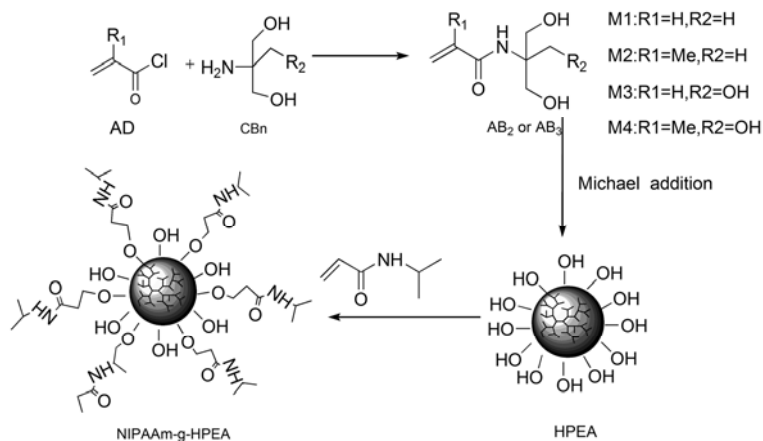


图9 偶合单体法合成超支化聚(醚-胺)<sup>[68]</sup>

### 3.1 黏度调节剂

低黏度是超支化聚合物区别于线型聚合物的最显著的特征. 对于聚合物而言, 在分子量  $M_w$  与黏度  $\eta$  之间通常存在一定的关系, 可以用 Mark-Houwink-Sakurada 公式来表示<sup>[69]</sup>.

$$\eta = kM_w^\alpha, \quad (1)$$

其中,  $K$  和  $\alpha$  是在特定温度下与溶剂相关的常数. 树枝状聚合物、线型聚合物以及超支化聚合物的特性黏度与分子量的关系如图 10 所示.

从上图中可以看出, 随着相对分子量的增加, 超支化聚合物的黏度虽然也在增加, 但是比线型聚合物增加的幅度小很多. 这是因为在溶剂里超支化聚合物可以形成更为紧密的结构, 呈球形且无链缠绕, 虽然存在着溶胀现象, 但溶胀前后的体积变化较小, 比起在溶液中溶胀的线型聚合物来说可以看成特殊意义上的“小分子”. 超支化聚合物这种低黏度的特性使它在作为黏度调节剂、涂料等方面有着广泛的应用<sup>[70]</sup>.

### 3.2 药物缓释剂

在高支化度的超支化聚合物分子外围, 由于末端基团的紧密堆积使分子内部形成了一个封闭式的空腔结构, 可以有效庇护多种客体分子的有效载荷从而避免受到外界环境的干扰. 客体分子可以在超支化聚合物的增长过程中通过共价作用力或是被动包裹形成, 前者的优势是药物释放过程可控而后者则可以保留客体分子的化学和药理性质. 利用超支化聚合物作为药物缓释剂有很多优点, 如提高药物分子的溶解性, 保护药物分子识别和穿透特定细胞类型且降低在到达靶细胞之前就被降解的可能性等<sup>[71]</sup>.

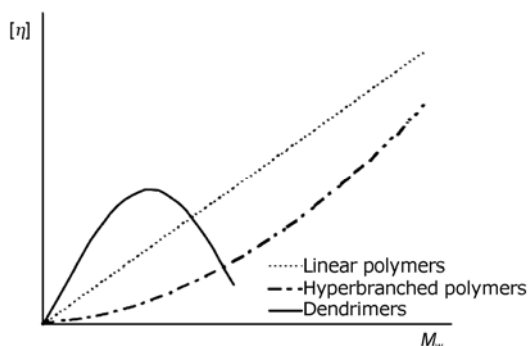


图 10 聚合物黏度随分子量变化示意图<sup>[69]</sup>

Chen 等人<sup>[72]</sup>设计合成了以超支化聚酯为核、外围接枝聚( $\epsilon$ -己内酯)的新型药物缓释体系, 同时, 通过共价键将阿司匹林药物分子包裹在聚合物中. 通过观察不同合成体液中阿司匹林释放的浓度变化, 发现在 pH 7.8 的弱碱性体液和 pH 6.4 的弱酸性体液中, 阿司匹林释放的时间分别为 71 和 185 h. 显然, 这种 pH 敏感型的超支化聚酯体系可以很好的控制阿司匹林药物的释放速度.

Gong 研究小组<sup>[73]</sup>以疏水的超支化聚酯 H40 为核接枝亲水性基团聚乙二醇(MPEG)设计合成一种新型可降解的具有生物相容性的两亲性超支化共聚物(图 11)并研究了抗癌药物 5-氟尿嘧啶的负载和释放. 研究发现, 装入超支化聚合物内的抗癌药物分子在 pH 7.4 的磷酸盐缓冲液里的释放经历了 3 个过程: 快速释放、平滑期和停止释放, 58 h 后达到平衡状态. 并且该共聚物体系具有可降解性和无毒性等优点, 因此在药物运载方面具有良好的应用前景.

### 3.3 电致发光材料

超支化聚合物应用于发光材料具有很多优势, 不仅可以通过引入不同的核来调节发光颜色或者改变末端官能团实现不同的溶解性, 还可以通过改变聚合物的支化度来实现对材料的光物理和电荷传输性质的控制, 而且合成路线的可控性也使得材料的制备更加便捷迅速<sup>[74]</sup>.

在目前所研究的各种电致发光材料中, 聚芴因其具有较高的光热稳定性和荧光量子效率从而成为一种很重要的发光材料, 但是芴的特殊结构又使得材料在发光时容易形成激基缔合物, 影响发射光的饱和色纯度以及发光颜色的稳定性. 研究表明, 超支化结构的引入可以有效抑制激基缔合物的形成, 提高光致发光效率. 黄维研究小组利用 Suzuki 反应合成了一系列分别引入了三嗪<sup>[25]</sup>(图 6)、苯并噻唑<sup>[23]</sup>、咪唑<sup>[75]</sup>等基团的超支化聚芴, 其中引入了咪唑和三嗪的超支化聚合物在溶液和固态中均可观察到纯蓝光发射, 而引入了咪唑的超支化聚合物还有效提高了 HOMO 能级从而可以更好的应用于发光二极管中.

Guan 等人<sup>[76]</sup>设计合成了一系列以铱配合物为核, 3,6-咪唑-共聚-2,6-吡啶为支链的具有绿光发射的超支化聚合物. 研究表明, 缺电子基团吡啶的引入有效地提高了光致发光效率并降低电子注入能级. 在制作的单层器件中, 含有 10%(摩尔分数)吡啶支化单元



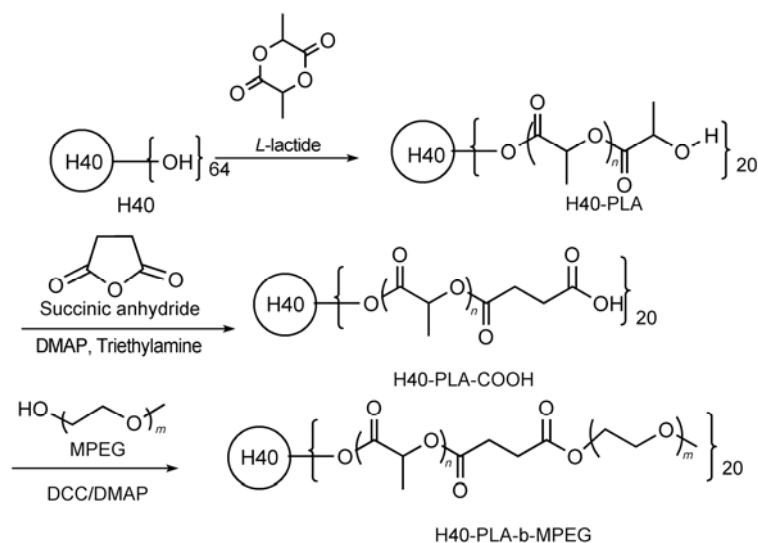


图 11 H40-PLA-b-MPEG 的合成示意图<sup>[73]</sup>

的超支化聚合物 PCzPy10Irppy3 的器件外量子效率峰值为 13.3%，发光效率峰值 30.1 cd/A，能级效率 16.61 m/W(电流 2.4 mA/cm<sup>2</sup>电压 5.7 V 下)，是没有吡啶单元的聚合物器件的 4 倍。

### 3.4 纳米材料

纳米粒子粒径小，表面能大，因此很容易发生团聚。而超支化聚合物具有“核壳”结构，其内核或外壳具有分散粒子的作用，不仅可以作为小分子反应的场所或模板，而且还对生成的纳米粒子起到稳定作用。改变超支化分子的结构和尺寸，还可以控制生成不同大小的纳米粒子。超支化聚合物在纳米材料中可用作主-客体封装、有机-无机杂化材料甚至有些可以在反应中直接作纳米反应器<sup>[6]</sup>。如 Zhao 等人<sup>[77]</sup>利用超支化聚(胺-酰胺)作为纳米反应器，在分子内部空隙将 Cu<sup>2+</sup>还原成粒径为 4~64 nm 的 Cu 粒子，通过控制聚合物的分子结构和尺寸还可以得到不同大小的团簇。

超支化聚合物还可用于纳米材料的改性。如在超支化聚酰亚胺的改性研究中，与无机纳米杂化材料形成的复合材料中的纳米粒子表现出更均匀更稳定的优异理化性能，因而受到越来越多的关注<sup>[78]</sup>。

### 3.5 传感材料

当树枝化共轭聚合物的树枝状支链含有大量亲水的结构时，这类聚合物可以溶于水，又因为其具有

共轭结构，荧光发射较强，因此可用作荧光生物传感材料。王树等人<sup>[79]</sup>将双链 DNA 加入到阳离子型树枝化共轭聚合物 PFP-G<sub>0.2</sub> 的缓冲溶液中，由于两者之间的静电吸引作用，聚合物发生聚集，因而可以观察到明显的荧光猝灭现象；当将聚合物加入到荧光染料溴化乙锭(EB)/双链 DNA 的体系中时，聚合物能够逐渐取代嵌入双链 DNA 的 EB，使 EB 的荧光逐渐猝灭，猝灭的程度能够说明双链 DNA 和聚合物之间结合的稳定性，结果表明这种稳定性随着树枝化聚合物级数的增加而增强。汪联辉等人<sup>[61]</sup>利用 Suzuki 聚合得到了具有高荧光量子效率的阴离子型水溶性超支化聚芴，不同 pH 条件下电荷密度的改变使得到的聚合物的光物理性质发生了明显的改变。在磷酸缓冲液中，金属 Cu<sup>2+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>可使结构中含有苯支化单元较少的水溶性共轭聚合物 HPFA2 发生有效的荧光猝灭，即使在有其他金属离子存在的条件下，Cu<sup>2+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>也可以使聚合物的荧光猝灭分别达到 93%和 76%，这为进一步设计检测 Cu<sup>2+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>的高灵敏度特异性传感器提供了很好的思路和方法。由于类似的超支化共轭聚合物具有良好的水溶性和高量子效率，因此在未来的生物检测及传感器设计方面会得到更广泛的应用。

在以氧化还原酶为基础的生物传感器的应用中，通常需要检测酶与相应底物之间的反应所产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 信号。但是在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的检测中，最突出的问题就是存在一些电活性干扰物，如抗坏血酸维生素 C、草

酸等影响  $\text{H}_2\text{O}_2$  的阳极信号或是一些非活性物质如蔗糖、乳糖、尿素等污染电极表面, 此类问题的解决方法就是使用具有选择性的聚合物隔膜. 超支化聚酰亚胺既具备聚酰亚胺极佳的耐热、耐溶剂、高介电、易成膜性, 又因超支化结构表现出溶解性好、无链缠结、低溶液和熔体黏度等优异的理化性能, 现已主要应用于气体分离膜和渗透膜等膜材料. Turgay 研究小组<sup>[80]</sup>通过  $\text{A}_2+\text{B}_3$  单体缩聚合成了含有三嗪基团的超支化聚酰亚胺, 通过测量干扰物存在条件下负载此聚合物膜电极的循环伏安曲线, 发现在负载了超支化聚合物的电极中, 干扰物的电化学信号被完全抑制. 此外, 该研究组还合成了另一种与此类似的以嘧啶核为骨架结构的超支化聚酰亚胺同样也具有特异性检测  $\text{H}_2\text{O}_2$  的功能<sup>[81]</sup>.

近年来, 新型超支化聚合物材料逐步开始被应用于声表面波传感器(surface acoustic wave sensor)的敏感膜, 可用于检测化学毒剂等气体物质. 超支化聚合物的多官能团特点可以大大提高敏感膜对目标分子的捕获能力, 其在空间结构上也十分有利于分子的吸附扩散行为, 这对提高传感器的灵敏度和响应速度有重要意义; 而且, 超支化聚合物的合成具有较好的可调控性, 可以针对与不同目标分子的结合特点控制合成, 从而提高选择识别能力. Dvornic 研究小组<sup>[82]</sup>将苯酚或六氟-2-丙醇接枝到超支化聚甲硅氧烷/聚甲硅烷上合成了一系列聚合物, 并在氯仿溶液中将得到的聚合物喷雾负载到声表面波传感器表面, 以形成敏感膜来检测与神经毒气具有相似结构的甲磷酸二甲酯(DMMP)浓度的变化情况. 研究表明, 这些超支化聚合物的敏感膜通过酚羟基等活性端基与 DMMP 形成氢键, 其具有丰富的结合位点, 对磷酰

键具有较好的选择识别和结合能力.

### 3.6 其他方面的应用

除此之外, 超支化聚合物在聚电解质、非线性光学材料、催化剂等方面也有广泛的应用, 并逐渐成为研究的热点<sup>[1,2,9]</sup>.

## 4 结论与展望

综上所述, 超支化聚合物自 20 世纪 80 年代出现以来, 以其独特的良好溶解性、低黏度、丰富的末端官能团等一系列线性聚合物不具有的优异化学性能引起了广大研究者的关注. 发展 20 余年以来, 在合成方法上取得了巨大的进步, 如原子转移自由基聚合、质子转移聚合、可逆加成断裂链转移法等新的合成方法都成功应用于超支化聚合物的制备. 在合成方法不断发展的基础上, 开发新型单体、设计制备不同结构的超支化聚合物, 并挖掘其潜在功能仍将是超支化聚合物研究中的重点问题. 虽然超支化聚合物具有高度的结构可设计性, 但对其结构的控制还是相对困难的. 如何以简便的途径合成所设计的结构, 如何实现对聚合物的分子量、分子量分布尤其是支化度等参数的控制等问题还有待解决. 而且, 大量的研究已表明, 对超支化聚合物结构的调控可以有效地控制其诸多性质, 如玻璃化转变温度、溶解性、两亲性、光电性能等等. 对超支化聚合物的功能性研究还处在初级阶段, 在纳米材料、生化材料、电致发光材料、传感材料等诸多前沿科技领域的应用还存在着广泛的研究空间. 总而言之, 作为一个新兴的研究领域, 超支化聚合物在探索合成新方法、实现结构控制以及对其进行进一步的功能性研究方面都具有广阔的发展前景.

## 参考文献

- 1 Kienle R H, Hovey A G. The polyhydric alcohol-polybasic acid reaction. I. Glycerol-phthalic anhydride. *J Am Chem Soc*, 1929, 51: 509-519
- 2 Flory P J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. VI. Branched polymers containing  $\text{A-R-B}_f$  type units. *J Am Chem Soc*, 1952, 74: 2718-2723
- 3 Kim Y H, Webster O W. Water-soluble hyperbranched polyphenylene: A unimolecular micelle? *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 4592-4593
- 4 Kim Y H, Webster O W. Hyperbranched polyphenylenes. *Polym Prepr*, 1988, 29: 310-311
- 5 Voit B, Lederer A. Hyperbranched and highly branched polymer architectures synthetic strategies and major characterization aspects. *Chem Rev*, 2009, 109: 5924-5973
- 6 Gao C, Yan D Y. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 183-275
- 7 Hawker C J, Lee R, Fréchet J M J. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 4583-4588

- 8 Shi J B, Mahtab F, Liu J Z, et al. Ferrocene-functionalized hyperbranched polyphenylenes: Synthesis, redox activity, light refraction, transition-metal complexation, and precursors to magnetic ceramics. *Macromolecules*, 2010, 43: 680–690
- 9 Kushakova N S, Shapovalov A V, Rud D A, et al. Synthesis of hyperbranched polyphenylenes by suzuki reaction and their spectral characteristics. *Polym Sci Ser B*, 2008, 51: 409–415
- 10 彭汉, 董宇平, 贾德民, 等. 易加工、热稳定和高效发光的超支化聚苯的合成. *科学通报*, 2004, 49: 2617–2619
- 11 Uhrich K E, Hawker C J, Fréchet J M J. One-pot synthesis of hyperbranched polyethers. *Macromolecules*, 1992, 25: 4583–4587
- 12 Fan Z R, Lederer A, Voit B. Synthesis and characterization of A(2)+B-3-type hyperbranched aromatic polyesters with phenolic end groups. *Polymer*, 2009, 50: 3431–3439
- 13 Kishore K, Prathab R B, Aminabhavi T M. Hyperbranched polyesters: Synthesis, characterization, and molecular simulations. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 8801–8811
- 14 Liou G S, Lin H Y, Yen H J. Synthesis and characterization of electroactive hyperbranched aromatic polyamides based on A B-type triphenylamine moieties. *J Mater Chem*, 2009, 19: 7666–7673
- 15 Kim Y H. Lyotropic liquid-crystalline hyperbrached aromatic polyamides. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 4947–4948
- 16 Uhrich K E, Boegeman S, Fréchet J M J. Solid-phase synthesis of dendritic polyamides. *Polym Bull*, 1991, 25: 551–558
- 17 Sivakumar C, Nasar S A. Hydroxyl- and amine-terminated hyperbranched polyurethanes using AB<sub>2</sub>-type azide monomers: Synthesis, characterization, fluorescence, and charge-transfer complexation studies. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 3337–3351
- 18 Vanjinathan M, Shanavas A, Nasar A S. Synthesis and properties of hyperbranched polyurethanes, hyperbranched polyurethane copolymers with and without ether and ester groups using blocked isocyanate monomers. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 3877–3893
- 19 Yates C R, Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers. *Eur Pol J*, 2004, 40: 1257–1281
- 20 Mathias L J, Carothers T W. Hyperbranched poly(siloxysilanes). *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 4043–4044
- 21 张璐, 封伟. 树枝状共轭聚合物研究. *化学进展*, 2007, 19: 337–349
- 22 Zhao Q, Liu S J, Huang W. Polyfluorene-based blue-emitting materials. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210: 1580–1590
- 23 Ma Z, Lu S, Huang W. Synthesis, characterization, and energy transfer properties of benzothiadiazole-based hyperbranched polyfluorenes. *Polymer*, 2006, 47: 7382–7390
- 24 Xin Y, Wen G A, Zeng W J, et al. Hyperbranched oxadiazole-containing polyfluorenes: Toward stable blue light PLEDs. *Macromolecules*, 2005, 38: 6755–6758
- 25 Wen G A, Xin Y, Peng B, et al. Hyperbranched triazine-containing polyfluorenes: Efficient blue emitters for polymer light-emitting diodes (PLEDs). *Polymer*, 2007, 48: 1824–1829
- 26 Tang D F, Wen G A, Wei W, et al. Photocrosslinkable hyperbranched polyfluorenes containing oxadiazole: Synthesis, photophysics and electroluminescence. *Polym Int*, 2008, 57: 1235–1241
- 27 Tang D F, Wen G A, Qi X Y, et al. Spectrum-stable hyperbranched polyfluorene with photocrosslinkable group. *Polymer*, 2007, 48: 4412–4418
- 28 Zhu B, Han Y, Sun M H, et al. Water-soluble dendronized polyfluorenes with an extremely high quantum yield in water. *Macromolecules*, 2007, 40: 4494–4450
- 29 Yu M H, Liu L B, Wang S. Water-soluble dendritic-conjugated polyfluorenes: Synthesis, characterization, and interactions with DNA. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 7462–7472
- 30 Malenfant P R L, Fréchet J M J. Dendrimers as solubilizing groups for conducting polymers: Preparation and characterization of polythiophene functionalized exclusively with aliphatic ether convergent dendrons. *Macromolecules*, 2000, 33: 3634–3640
- 31 Hong H Y, Mai Y Y, Zhou Y F, et al. Synthesis and supramolecular self-assembly of thermosensitive amphiphilic star copolymers based on a hyperbranched polyether core. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 668–681
- 32 Ohta Y, Fujii S, Yokoyama A, et al. Synthesis of well-defined hyperbranched polyamides by condensation polymerization of AB<sub>2</sub> monomer through changed substituent effects. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5942–5945
- 33 Liu G T, Zhao M S. Isothermal crystallization kinetics of AB<sub>3</sub> hyperbranched polymer (HBP)/polypropylene (PP) blends. *Polym Bull*, 2009, 63: 565–573
- 34 Ishida Y, Yokomachi K, Seino M, et al. Synthesis, end-functionalization and characterization of hyperbranched polysiloxysilanes from AB(3) type monomer. *Macromol Res*, 2007, 15: 147–153
- 35 Wang L, He X H. Conformation of nonideal hyperbranched polymer in AB(*n*) (*n*=2, 4) type polymerization. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2010, 48: 610–616
- 36 Miravet J F, Fréchet J M J. New hyperbranched poly(siloxysilanes): Variation of the branching pattern and end-functionalization. *Macromolecules*, 1998, 31: 3461–3468
- 37 Schmaljohann D, Komber H, Barratt J G, et al. Kinetics of nonideal hyperbranched polymerizations. 2. Kinetic analysis of the polycondensation of 3,5-bis(trimethylsiloxy)benzoyl chloride using NMR spectroscopy. *Macromolecules*, 2003, 36: 97–108

- 38 Komber H, Ziemer A, Voit B. Etherification as side reaction in the hyperbranched polycondensation of 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid. *Macromolecules*, 2002, 35: 3514–3519
- 39 Thompson D S, Markoski L J, Moore J S. Rapid synthesis of hyperbranched aromatic polyetherimides. *Macromolecules*, 1999, 32: 4764–4768
- 40 Hult A, Johansson M, Malmstroem E. Hyperbranched polymers. *Adv Polym Sci*, 1999, 143: 1–34
- 41 Fréchet J M J, Henmi M, Gitsov I, et al. Self-condensing vinyl polymerization—An approach to dendritic materials. *Science*, 1995, 269: 1080–1083
- 42 Nuyken O, Gruber F, Pask S D, et al. The synthesis of alpha-tert-butyl-omega-[p-vinylphenyl]-terminated poly(2-methylpropene) macromonomers. *Macromol Chem*, 1993, 194: 3415–3432
- 43 Peleshanko S, Gunawidjaja R, Petrash S, et al. Synthesis and interfacial behavior of amphiphilic hyperbranched polymers: Poly(ethylene oxide)-polystyrene hyperbranches. *Macromolecules*, 2006, 39: 4756–4766
- 44 Zou P, Yang L P, Pan C Y. One-pot synthesis of linear-hyperbranched diblock copolymers via self-condensing vinyl polymerization and ring opening polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 7628–7636
- 45 Mei X, Liu A H, Cui J X, et al. Synthesis and characterization of branched mesogen-jacketed liquid crystal polymers based on 2,5-bis[(4'-methoxyphenyl)oxycarbonyl]styrene and 4-chloromethylstyrene. *Macromolecules*, 2008, 41: 1264–1272
- 46 Tao L, Liu J Q, Tan B H, et al. RAFT Synthesis and DNA binding of biodegradable, hyperbranched poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate). *Macromolecules*, 2009, 42: 4960–4962
- 47 Vogt A P, Sumerlin B S. Tuning the temperature response of branched poly(*N*-isopropylacrylamide) prepared by RAFT polymerization. *Macromolecules*, 2008, 41: 7368–7373
- 48 Asandei A D, Moran I W.  $\text{TiCp}_2\text{Cl}$ -catalyzed living radical polymerization of styrene initiated by oxirane radical ring opening. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15932–15933
- 49 Liu X H, Dong Z M, Tang X L, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched polymers via  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$ -catalyzed self-condensing vinyl polymerization using glycidyl methacrylate as inimer. *Polymer*, 2010, 51: 854–859
- 50 Suzuki M, Saegusa T. Multibranching polymerization: Palladium-catalyzed ring-opening polymerization of cyclic carbamate to produce hyperbranched dendritic polyamine. *Macromolecules*, 1992, 25: 7071–7072
- 51 Suzuki M, Yoshida S, Shiraga K, et al. New ring-opening polymerization via a pi-allylpalladium complex. 5. Multibranching polymerization of cyclic carbamate to produce hyperbranched dendritic polyamine. *Macromolecules*, 1998, 31: 1716–1719
- 52 Bednarek M, Pluta M. Oligomeric branched polyethers with multiple hydroxyl groups by cationic ring-opening polymerization for inorganic surface modification. *Macromol Symp*, 2010, 287: 119–126
- 53 Rahm M, Westlund R, Eldsater C, et al. Tri-block copolymers of polyethylene glycol and hyperbranched poly-3-ethyl-3-(hydroxymethyl) oxetane through cationic ring opening polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 6191–6200
- 54 Parzuchowski P G, Grabowska M, Jaroch M, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched polyesters from glycerol-based  $\text{AB}_2$  Monomer. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 3860–3868
- 55 Sunder A, Hanselmann R, Frey H, et al. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization. *Macromolecules*, 1999, 32: 4240–4246
- 56 Wilms D, Stiriba S E, Frey H. Hyperbranched Polyglycerols: From the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications. *Accounts Chem Res*, 2010, 43: 129–141
- 57 Jikei M, Chon S H, Kakimoto M, et al. Synthesis of hyperbranched aromatic polyamide from aromatic diamines and trimesic acid. *Macromolecules*, 1999, 32: 2061–2064
- 58 Emrick T, Chang H T, Fréchet J M J. An  $\text{A}_2+\text{B}_3$  approach to hyperbranched aliphatic polyethers containing chain end epoxy substituents. *Macromolecules*, 1999, 32: 6380–6382
- 59 Monticelli O, Mariani A, Voit B, et al. Hyperbranched aramids by the  $\text{A}(2)+\text{B}-3$  Versus  $\text{AB}(2)$  approach: Influence of the reaction conditions on structural development. *High Perform Polym*, 2001, 13: 45–59
- 60 Xie J D, Hu L H, Shi W F, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched polytriazole via an ' $\text{A}_2+\text{B}_3$ ' approach based on click chemistry. *Polym Int*, 2008, 57: 965–974
- 61 Bao B Q, Yuwen L H, Zhan X W, et al. Water-soluble hyperbranched polyelectrolytes with high fluorescence quantum yield: Facile synthesis and selective chemosensor for  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 3431–3439
- 62 Yan D Y, Gao C. Hyperbranched polymers made from  $\text{A}(2)$  and  $\text{BB}'(2)$  type monomers. 1. Polyaddition of 1-(2-aminoethyl)piperazine to divinyl sulfone. *Macromolecules*, 2000, 33: 7693–7699
- 63 Froehling P, Brackman J. Properties and applications of poly(propylene imine) dendrimers and poly(esteramide) hyperbranched polymers. *Macromol Symp*, 2000, 151: 581–589

- 64 Kim Y J, Kakimoto M, Kim S Y. Synthesis of hyperbranched poly(arylene ether) from monomer containing nitro group: Kinetically controlled growth of polymer chain through dynamic exchange of end functional groups. *Macromolecules*, 2006, 39: 7190–7192
- 65 Zhu X, Jaumann M, Peter K. One-pot synthesis of hyperbranched polyethoxysiloxanes. *Macromolecules*, 2006, 39: 1701–1708
- 66 Wang D, Zheng Z, Hong C. Michael addition polymerizations of difunctional amines (AA') and triacrylamides (B-3). *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 6226–6242
- 67 Lin Y, Dong Z M, Li Y S. One-pot synthesis and characterization of hyperbranched poly(ester-amide)s from commercially available dicarboxylic acids and multihydroxyl secondary amines. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 5077–5092
- 68 Lin Y, Gao J W, Li Y S, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched poly(ether amide)s with thermoresponsive property and unexpected strong blue photoluminescence. *Macromolecules*, 2009, 42: 3237–3246
- 69 Frechet J M J, Hawker C J. Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: New soluble, three-dimensional, reactive polymers. *React Funct Polym*, 1995, 26: 127–136
- 70 Kim Y H, Webster O W. Hyperbranched polyphenylenes. *Macromolecules*, 1992, 25: 5561–5572
- 71 Stijn F M van Dongen, Ruud J R W, Jan C M. Biohybrid polymer capsules. *Chem Rev*, 2009, 109: 6212–6274
- 72 Xia W, Jiang G H, Chen W X. Synthesis and drug-release properties of hyperbranched polyesters grafted with biocompatible poly( $\epsilon$ -caprolactone). *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 2089–2094
- 73 Prabakaran M, Grailer J J, Pilla S, et al. Amphiphilic multi-arm block copolymer based on hyperbranched polyester, poly(L-lactide) and poly(ethylene glycol) as a drug delivery carrier. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 515–524
- 74 Burn P L, Lo S C, Samuel D W. The development of light-emitting dendrimers for displays. *Adv Mater*, 2007, 19: 1675–1688
- 75 He Q Y, Lai W Y, Ma Z, et al. Novel blue light-emitting hyperbranched polyfluorenes incorporating carbazole kinked structure. *Eur Polym J*, 2008, 44: 3169–3176
- 76 Guan R, Xu Y H, Ying L, et al. Novel green-light-emitting hyperbranched polymers with iridium complex as core and 3,6-carbazole-co-2,6-pyridine unit as branch. *J Mater Chem*, 2008, 19: 531–537
- 77 Zhao M Q, Sun L, Crooks R M. Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 4877–4878
- 78 陈文求, 杨小进, 李全涛, 等. 超支化聚酰亚胺的改性研究. *化学进展*, 2009, 21: 1560–1568
- 79 Li M H, Liu Y B, Wang S. Water-soluble dendritic-conjugated polyfluorenes: Synthesis, characterization, and interactions with DNA. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 7462–7472
- 80 Ekinci E, Bilgeemre F, Köytepe S, et al. Preparation, characterization and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selectivity of hyperbranched polyimides containing triazine. *J Polym Res*, 2005, 12: 205–210
- 81 Köytepe S, Pasahan A, Ekinci E, et al. Synthesis, characterization and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-sensing properties of pyrimidine-based hyperbranched polyimides. *Eur Polym J*, 2005, 41: 121–127
- 82 Thompson C H, Hu J, Kaganove S N, et al. Hydrogen-bond acidic hyperbranched polymers for surface acoustic wave (SAW) Sensors. *Chem Mater*, 2004, 16: 5357–5364

## Recent progress in hyperbranched polymers

ZHANG XiaoPing, HUANG YanQin, REN HouJi, FAN QuLi & HUANG Wei

*Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays and Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210046, China*

Hyperbranched polymers are a type of highly branched polymers with a multitude of end groups. Because of their highly branched three-dimensional and sphere-like molecular architecture, hyperbranched polymers have shown very different properties from those of their linear analogues, such as low viscosity, high solubility and a large number of terminal functional groups that can be modified. Hence, a great deal of attention has been focused on hyperbranched polymers due to their unique structure, broad application fields, relatively easy synthetic methods and low cost. This paper reviews the development and the most recent advance of hyperbranched polymers in structure (including traditional structure and novel  $\pi$  conjugated structure), synthetic methods, properties and applications, with an emphasis being laid on the intrinsic relationships between structure, properties and applications as novel functional materials, such as nano-materials, drug delivery agents, electroluminescent materials and sensory materials. Additionally, the perspectives and the problems should be solved in the future are provided.

**hyperbranched polymer, conjugated polymer, structure, synthesis, properties, applications**

doi: 10.1360/972010-2339