

超支化聚硅碳烷-*g*-环糊精聚合物刷的合成与表征^{*}

田 威 范晓东^{**} 姜 敏 王生杰 刘郁杨 于 瑜

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

摘 要 通过硅氢加成反应和核多步法聚合合成出超支化聚硅碳烷(HBP),并对其端基进行了硅氢化、羟基化和酰氯化三步改性得到大分子引发剂 HBP-Cl;再用其引发甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMA)进行原子转移自由基聚合(ATRP),得到超支化聚硅碳烷-*g*-聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(HBP-*g*-PDMA),最后将单-6-碘代 β -CD 通过离子键固载到 PDMA 链上,得到超支化聚硅碳烷-*g*-环糊精聚合物刷(HBP-*g*-PDMA- β -CD).采用 FTIR、¹H-NMR、¹³C-NMR、²⁹Si-NMR 对其结构进行了表征,利用凝胶渗透色谱/多角度激光光散射(SEC/MALLS)联用仪和激光粒度分析仪研究了其高分子的精细结构,并通过元素分析研究了固载时间对 β -CD 固载量的影响.

关键词 功能化聚合物刷,超支化聚硅碳烷,线型环糊精高分子,硅碳烷核分子

超支化聚合物作为一类新型高分子材料,与传统的线型聚合物相比具有低粘度和更好的溶解性,与树枝状聚合物相比合成方法简单且易分离提纯^[1,2];因此在涂料、复合材料、药物载体、黏合剂等领域受到广泛的关注^[1~3].其中,超支化聚有机硅碳烷不仅具有其它超支化聚合物的特点,而且其表面分布了大量易于改性的官能团(如双键)、制备条件温和且工艺简便,因此在高分子加工、生物医药等领域有着广泛的应用前景^[4~6].

环糊精(CD)是一个中空环状低聚糖化合物,分子形状略呈锥形,锥腔具有内疏水、外亲水的特点^[7,8].正是由于环糊精分子这种独特的双亲性结构,使其具有识别多种客体化合物并与之形成超分子包合物的特性^[7~9].CD 经高分子化后,具有独特的物理化学性能——既能保持其原有的包合、缓释^[10]能力,又兼具良好的机械性能和化学可调性^[11];因此在生物医药、化妆品、食品加工等领域有着广泛的应用^[10~13].

鉴于树形聚合物(包括树状与超支化聚合物)与 CD 分子都存在空腔结构,若将两者结合起来构建出一种含有两种不同疏水空腔的超分子结构,则有望在分子识别与包合、药物控释、基因传输、自组装膜等领域得到新的应用^[14~16].但是,目前 CD 与树形聚合物相联系的研究主要集中在以 CD 单体为核接枝树状低聚糖^[14]、或在树状聚酰

胺-胺外端用功能化的 CD 单体对其进行改性^[15]、或用 CD 对超支化聚合物端基及树状聚合物的内核进行物理包合^[16]等;而线型 CD 高分子与超支化聚合物通过化学键相结合的研究仍鲜见报道.此外,探索结构与性能的关系是超支化研究领域所面临的热点同时也是难点^[3],而实现对超支化聚合物结构的控制是研究其结构与性能关系的前提条件^[17].目前,尽管星状超支化聚合物刷的研究已有一定报道^[18~21],但超支化聚合物与功能化的线型聚合物通过可控/活性自由基聚合相结合,制备出一种内部为超支化结构而外部为线型结构的功能化聚合物刷,并进行实际应用的研究仍有待进一步探索.

基于以上考虑以及课题组近几年来有关树状聚合物^[22,23]、超支化聚有机硅烷^[24,25]、CD 高分子^[26,27]的研究,本文将三者结合起来,即以带有 4 个烯丙基的硅碳烷(B₄)为核、以甲基氢二(烯丙基)硅烷(AB₂)为单体,先通过核多步法合成出分子量可控的超支化聚硅碳烷(HBP);然后将其端基改性并利用原子转移自由基聚合法(ATRP)把不同链长的聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(PDMA)接枝到外端;最后将碘化的 β -CD 通过离子键固载到 PDMA 侧链上,从而制备出超支化聚硅碳烷-*g*-环糊精聚合物刷(HBP-*g*-PDMA- β -CD).本研究还通过凝胶渗透色谱/多角度激光光散射

^{*} 2007-02-13 收稿,2007-03-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 20674060)和西北工业大学创新基金(基金号 M450211)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: xfang@126.com

(SEC/MALLS)联用仪和激光粒度分析仪研究了其内外精细结构的可控性,并通过元素分析研究了固载时间对 β -CD 固载量的影响.

1 实验部分

1.1 材料

按照文献方法分别合成二甲基(四烯丙基二亚甲基)硅烷(B_4)^[22]、甲基氢二(烯丙基)硅烷(AB_2)^[28]、单-6-碘代 β -CD(mono-6-I- β -CD)^[29];甲基氢二氯硅烷,工业级,浙江新安化工集团有限责任公司提供;烯丙基氯,分析纯,上海华润化工有限公司;镁粉,含量 $\geq 99\%$,上海三浦化工有限公司;氯铂酸(Pt 为 39 wt%) 分析纯,陕西开达化工有限公司;含氢双封头,化学级,浙江三门乡有机硅助剂厂;烯丙醇,分析纯,上海化学试剂厂;氯乙酰氯(CAC),化学纯,上海亭新化学试剂厂;4,4'-二甲氨基吡啶(4,4'-DMAP),工业级,浙江金坛化工厂;甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMA),齐鲁石化研究院产品,在阻聚剂存在下减压精馏后使用;氯化亚铜,分析纯,西安化学试剂厂;*N,N,N',N''*-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA),江苏溧阳雨田化工有限公司,未经精制,直接使用;无水硫酸镁、正己烷、吡啶、四氢呋喃,分析纯,天津科密欧化学试剂开发有限公司;以上溶剂和液体原料在使用前均经过严格除水.

1.2 表征技术

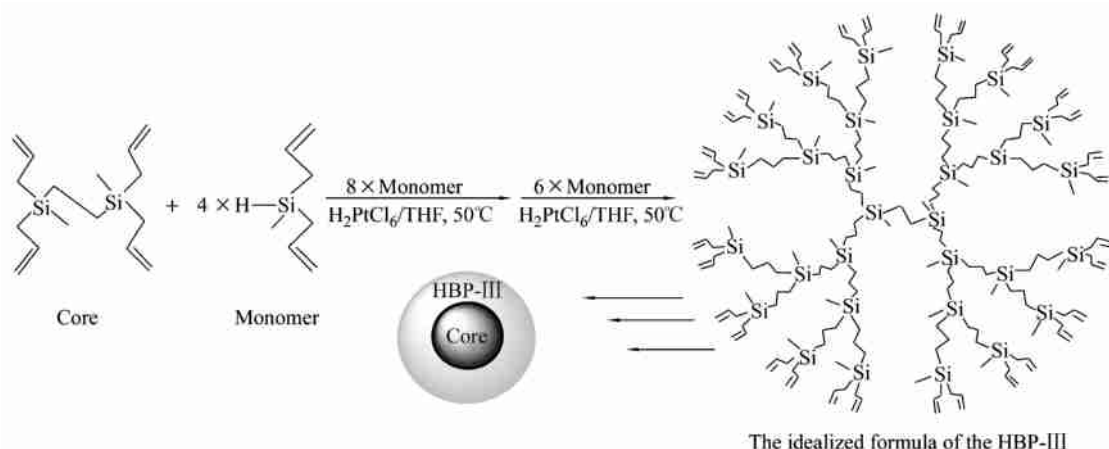
FTIR,将样品涂覆于严格干燥的 KBr 压片后,在 WQF-310 型红外光谱仪上测定.¹H-NMR、¹³C-NMR、²⁹Si-NMR,采用 Bruker AV-500 核磁共振仪测定,CDCl₃、D₂O、DMSO 为溶剂,四甲基硅为内标;

分子量及分子量分布,以四氢呋喃为流动相,在凝胶渗透色谱/多角度激光光散射(SEC/MALLS)联用检测装置上于 25℃ 进行测定,进样量 0.2 mL,溶剂流出速度 0.5 mL/min;激光粒度分析仪,英国 Malvern Instruments 公司 Zetasizer Nano ZS 型;元素分析仪,德国 Vario EL III 型.

2 结果与讨论

2.1 超支化聚硅碳烷(HBP)的合成与表征

核多步法可合成出分子量可控、分布较窄、支化度较高的超支化聚合物^[30],而树状聚硅碳烷具有更加完善的结构^[31,32].本文将两者结合起来,即以二甲基(四烯丙基二亚甲基)硅烷(B_4)分子为核、甲基氢二(烯丙基)硅烷(AB_2)为单体,利用硅氢加成原理,在氯铂酸催化下通过分步加料法合成出了超支化聚硅碳烷(见示意图 1,以三代超支化聚合物 HBP-III 的合成路线为例).它不仅在合成方法上保留了超支化聚合物简便易行、不需多步提纯的优点;而且在结构上具有趋近于树枝状聚合物的特点(结构讨论见后文).从红外谱图中(图 1)可以看出,波数在 2133 cm⁻¹处 Si-H 键的消失,1630 cm⁻¹处 C=C 键以及 1250 cm⁻¹处 Si-CH₃ 键、1067 cm⁻¹处 Si-C 键的存在,证明了 HBP-III 的合成.¹H-NMR 谱图中(见图 2) $\delta=3.8$ 处 Si-H 中质子峰的消失、 $\delta=1.30$ 处 -CH₂- 中质子峰的生成,进一步证明制备了 HBP-III.同时, $\delta=0.8\sim 1.0$ 处和 $\delta=1.40$ 处质子峰的存在,说明聚合反应中存在 α 、 β 两种加成方式,由峰面积积分可得两者的加成产物分别占 16.7% 和 83.35%.



Scheme 1 The schematic representation for preparation of HBP-III

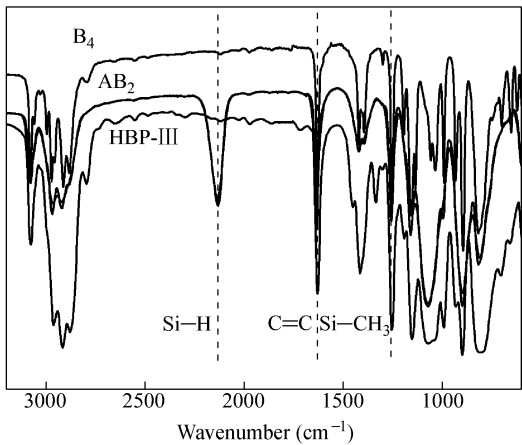


Fig. 1 FTIR spectra of AB₂·B₂ and HBP-III

支化度(DB)是表征超支化聚合物的另一重要的参数^[33]. 根据 Hawker^[34]的报道, DB 可用下式计算(见式 1). 同时, 由²⁹Si-NMR 谱图(图 3)可以得到核分子、树枝状单元(D)、线形单元(L)和端基单元(T)中 Si 的化学位移分别为 $\delta=3.01$ 、0.97、0.66 和 0.20, 并对后三者所对应的峰面积积分, 代入下式可得 HBP-III 的 DB 为 0.617, 这与文献报道^[35]的由 AB₂ 单体在中心核 B_f 存在下制备超支化聚合物所得 DB 的理论值较为接近.

$$DB = \frac{\sum N_D + \sum N_T}{\sum N_D + \sum N_T + \sum N_L} \tag{1}$$

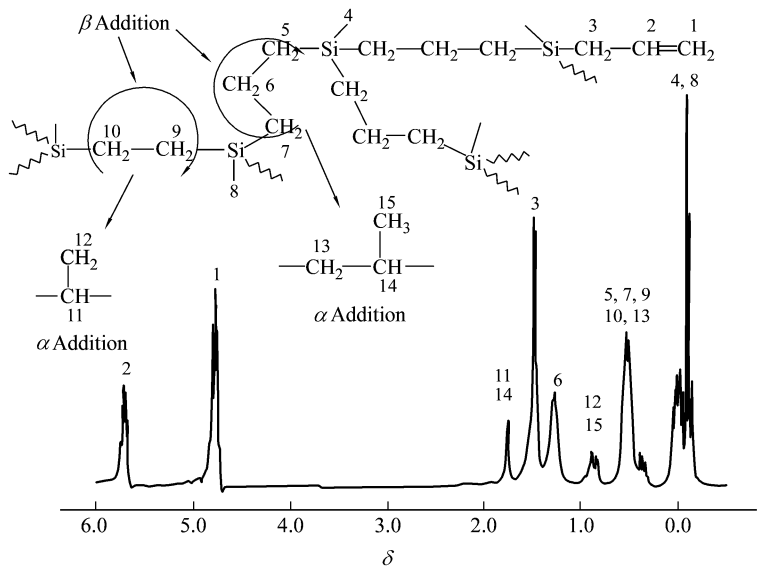


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of HBP-III in CDCl₃

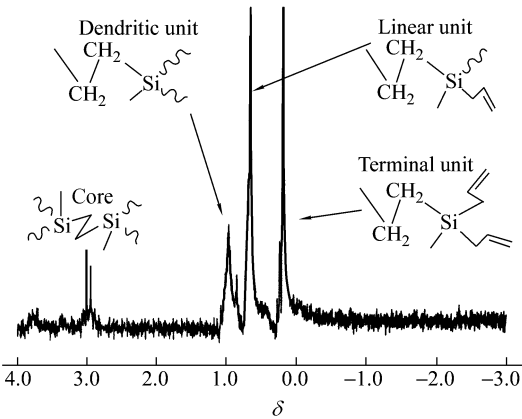


Fig. 3 ²⁹Si-NMR spectrum of HBP-III in CDCl₃

2.2 端基带烷基氯的超支化聚硅碳烷大分子引发剂(HBP-Cl)的合成与表征

为了在 HBP 外端进行 ATRP 聚合, 考虑先将

烷基氯引入 HBP 的端基得到大分子引发剂 HBP-Cl. 因此, 依次用含氢双峰头、烯丙醇和氯乙酰氯对 HBP 进行了改性. 首先, 在 THF 中 50℃ 条件下、以氯铂酸为催化、通过硅氢加成反应, 将 Si-H 键引入 HBP-III 的端基, 记为 HBP-III-SiH; 其次, 再度利用硅氢加成(反应条件不变)、通过烯丙醇将羟基引入其端基, 记为 HBP-III-OH; 最后, 在 DMAP 和吡啶的催化下, 用氯乙酰氯对 HBP-III-OH 进行酰化(室温中进行), 产物记为 HBP-III-Cl. 图 4 为 HBP-III-SiH、HBP-III-OH 和 HBP-III-Cl 的红外谱图. 从图中可以看出, 波数在 1630 cm⁻¹ 处 C=C 键的消失, 2124 cm⁻¹ 处 Si-H 键的生成, 证明了 HBP-III-SiH 的合成; 图 4(b) 中波数在 2124 cm⁻¹ 处 Si-H 键的消失, 3200~3600 cm⁻¹ 处羟基的生成, 说明已制备 HBP-III-OH; 图 4(c) 中波数在

3200~3600 cm^{-1} 处羟基的消失, 1725 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 的生成, 说明了 HBP-III-Cl 已合成. 图 5 为 HBP-III-SiH、HBP-III-OH 和 HBP-III-Cl 的 ^1H -NMR 谱图(以对 HBP-III 的改性为例, 各步产物结构见图 5). 从图 5(a)中可以看出, $\delta=4.86\sim 4.94$ 和 $\delta=5.79\sim 5.88$ 处 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 中亚甲基和次甲基上质子峰的消失、 $\delta=4.57$ 处 Si-H 中质子峰的生成, 证明了 HBP-III-SiH 的合成; 图 5(b)中 $\delta=4.47$ 处 Si-H 中质子峰的消失、 $\delta=2.19$ 处羟基上的质子峰以及 $\delta=3.41\sim 3.62$ 处与羟基相连的亚甲基上质子峰的出现, 表明了羟基已被引入 HBP-III 的端基, 生成 HBP-III-OH; 图 5(c)中 $\delta=2.19$ 处羟基上的质子峰以及 $\delta=3.41\sim 3.62$ 处与羟基相连的亚甲基上质子峰的消失、 $\delta=3.71$ 处氯乙酰氯中亚甲基上质子峰以及 $\delta=4.00\sim 4.15$ 处与氧相连的亚甲基上质子峰的生成, 证明了 HBP-III-Cl 的制备. 表 1 为 HBP-III-SiH(1)、HBP-III-OH(2) 和 HBP-III-Cl(3) 的 SEC/MALLS 测试数据. 从表中可以看出, 三者的数均分子量 M_n 与其理论值 M_{th} 较为接近, 得到预期产物 HBP-III-Cl. 同时, 由 $M_{n, \text{HBP-III-OH}}$ 和 $M_{n, \text{HBP-III-Cl}}$ 的值可推算每个 HBP-III-Cl 分子中引发点的个数 N (见式 2) 约为 30, 由氧罐燃烧法测氯含量^[36] 计算引发点个数也约为 30(理论值为 32).

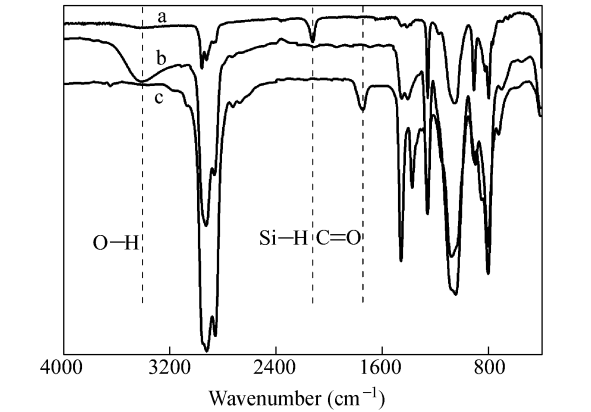


Fig. 4 FTIR spectra of HBP-III-SiH (a), HBP-III-OH (b) and HBP-III-Cl (c)

Table 1 The molecular structure parameters of HBP-III-SiH(1), HBP-III-OH(2) and HBP-III-Cl(3)

No.	M_{th}^a	M_n	M_w	MWD
1	8094	7206	15493	2.15
2	9022	8152	19076	2.34
3	11470	10447	26744	2.56

^a Theory molar mass

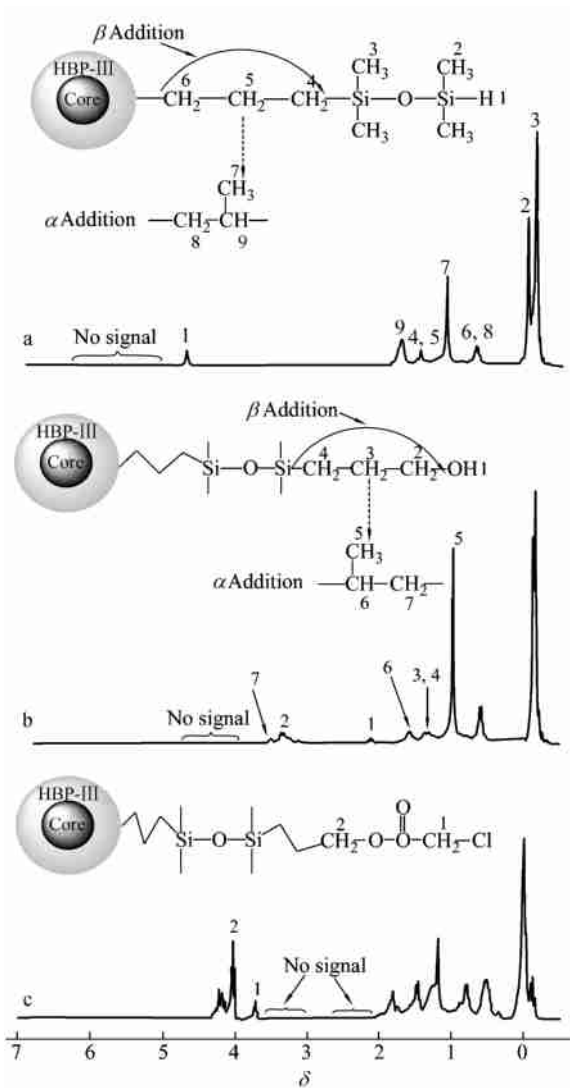


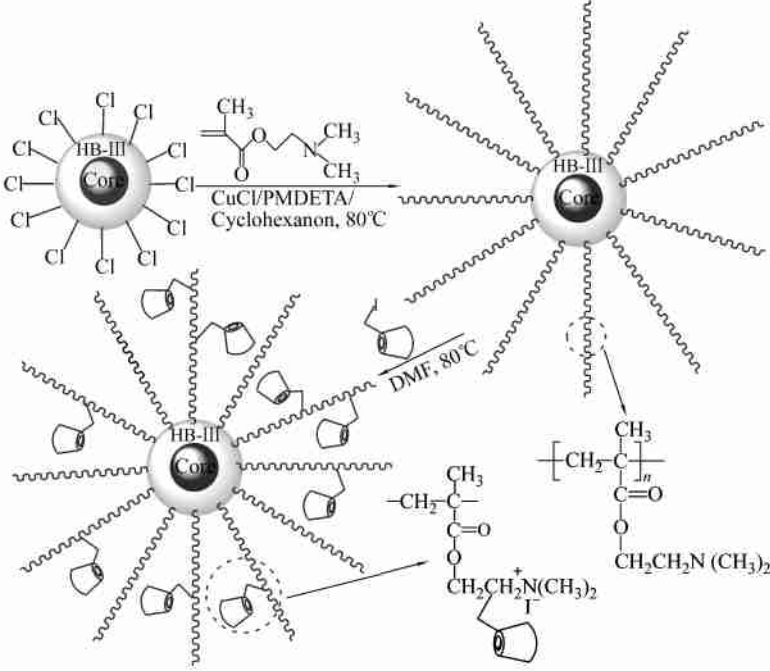
Fig. 5 ^1H -NMR spectra of HBP-III-SiH (a), HBP-III-OH (b) and HBP-III-Cl (c) in CDCl_3

2.3 超支化聚硅碳烷-g-环糊精聚合物刷(HBP-g-PDMA-β-CD)的合成与表征

HBP-g-PDMA-β-CD 的制备分为 DMA 的均聚和 mono-6-I-β-CD 的固载(见示意图 2, 以 HBP-III-g-PDMA-4-β-CD 的合成例)两部分. 首先, 以 HBP-III-Cl 为大分子引发剂、 $\text{CuCl}/\text{PMDETA}$ 为催化体系、在环己酮中进行 ATRP 聚合, 透析后可得纯净产物 HBP-III-g-PDMA-4(以单体 DMA 质量为 4 g 的聚合为例). 其次, 以 Mono-6-I-β-CD 为亲电试剂与 HBP-III-g-PDMA-4 中季铵化的 PDMA 链段在干燥的 DMF 中反应一定时间, 通过离子键合并透析得到 HBP-III-g-PDMA-4-β-CD. 刘郁杨等^[27] 通过离子键将季铵化的 Mono-6-EDA-β-CD 固载到线型聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)的链段上. 图 6 为 HBP-III-g-PDMA-4 和 HBP-

III-*g*-PDMA-4-β-CD的¹H-NMR 谱图. 从图 6(a)中可以看出, 谱图中各谱峰可与 PDMA 结构中各质子呈对应关系, 由此证明了聚合物中主要的链段结构就是 DMA 结构. 由于 HBP-III-*g*-PDMA-6 中 HBP-III 作为引发剂只占分子结构中的极小部分, 因此其谱峰在此核磁共振谱图中不明显. 与图 6(a)相比, 图 6(b)中 δ=4.99、δ=3.90~3.55 处 β-

CD 分子中质子峰的生成, 证明 mono-6-I-β-CD 已被固载到 HBP-III-*g*-PDMA-4 中 PDMA 链段上. 图 7 为 HBP-III-*g*-PDMA-4 和 HBP-III-*g*-PDMA-4-β-CD 的¹³C-NMR 谱图. 图 7(b)比图 7(a)在 δ=102.5、δ=82.6、δ=72.5~73.5、δ=61.3 处多出的峰为 β-CD 分子中的碳原子, 这与¹H-NMR 谱图得出的结论相同.



Scheme 2 The schematic representation for preparation of HBP-III-*g*-PDMA-4-β-CD

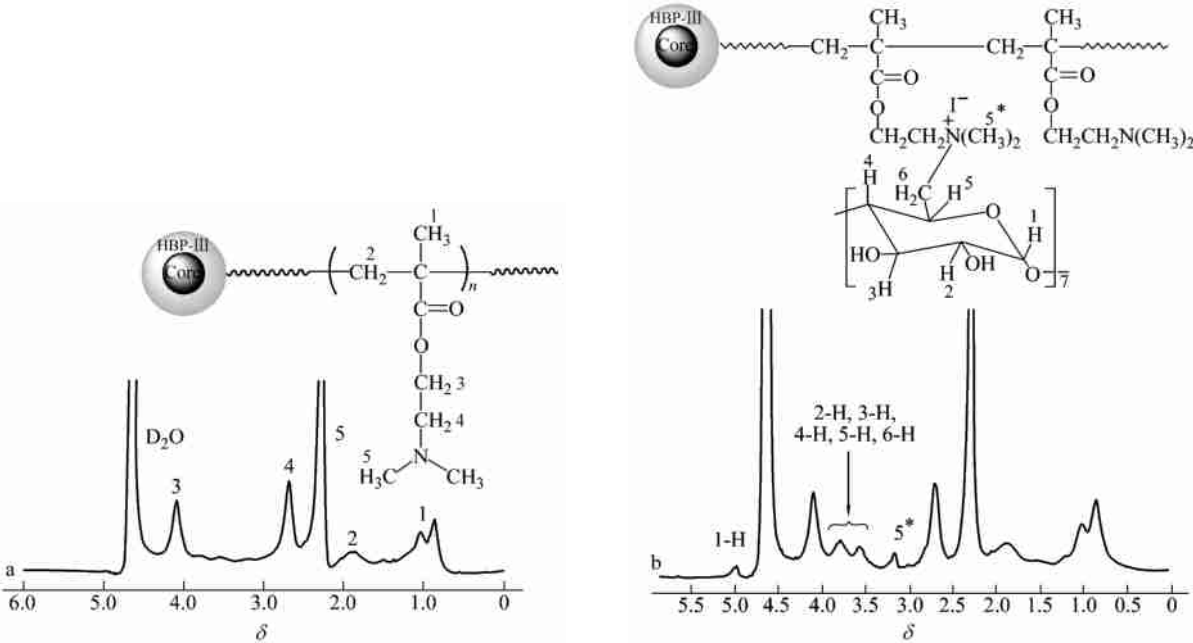


Fig 6 ¹H-NMR spectra of HBP-III-*g*-PDMA-4 (a) and HBP-III-*g*-PDMA-4-β-CD (b) in D₂O

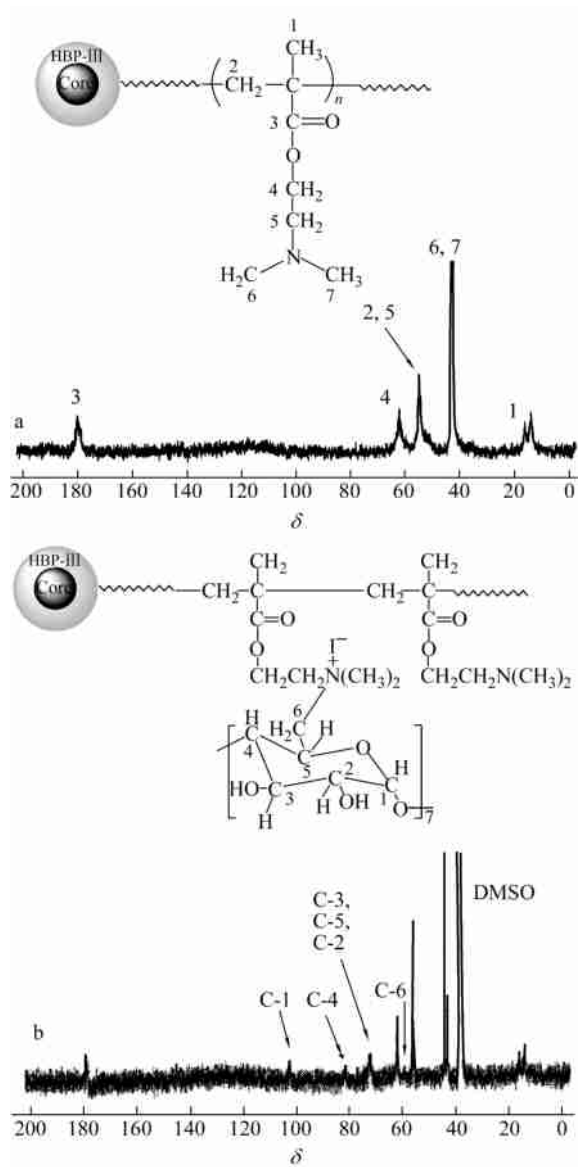


Fig. 7 ¹³C-NMR spectra of HBP-III-g-PDMA-4 (a) and HBP-III-g-PDMA-4-β-CD (b) in D₂O and DMSO, respectively

2.4 合成 HBP-g-PDMA-β-CD 的结构可控性

为了进一步对所合成的 HBP-g-PDMA-β-CD 的性能、超分子包含以及药物控释行为进行研究, 本文通过核多步法和 ATRP 聚合法分别实现了对其内部结构(超支化部分)和外部结构(线型部分)的控制, 并通过改变固载时间调节了 HBP-g-PDMA-β-CD 中 β-CD 的含量.

表 2 为 HBP 的 SEC/MALLS 测试数据. 从表中可以看出, 无核一步法合成的 HBP 分子量不可控且分子量分布(MWD)较宽, 核一步法(将 B₄ 核与 AB₂ 单体按照理论代数一次性投料)使得 HBP 的 MWD 有所降低, 但其分子量仍不具可控性. 与前两种方法对比, 通过核多步法可获得分子量可控、

MWD 较低的 HBP. 例如, HBP-III (表 2 中 7 号样)的理论分子量 $M_{n,th}$ 为 3806, 实际数均分子量 M_n 为 2430, 两者较为接近; NWD 为 1.77, 比无核一步法制备的 HBP (表 2 中 1~3 号样)和有核一步法制备的 HBP-III (表 2 中 4 号样)的 NWD 更趋近于 1, 并且由于 B⁴ 核具有中心对称的分子结构, 使其空间结构更趋近于树枝状完善形态^[37,38], 从而实现了

Table 2 The molecular structure parameters of HBP							
Methods	AB ₂ or		TG ^a	M _{th} ^b	M _n	M _w	MWD
	Polymer no.	B ₄ /AB ₂ (g or mol/mol)					
One-step without core	1	0.5	—	—	1300	4550	3.51
	2	1	—	—	1440	5260	3.66
	3	2	—	—	253400	975600	3.85
One-step with core	4	1/28	3	3806	66600	145900	2.19
	5	1/60	4	7838	153100	310400	2.02
	6	1/124	5	15902	256700	754700	2.94
pseudo-one-step	7	1/28	3	3806	2430	4300	1.77
	8	1/60	4	7838	6600	10490	1.59
	9	1/124	5	15902	12690	24240	1.91

a Theory generation; ^b Theory molar mass

表 3 为 HBP-III-g-PDMA 的 SEC /MALLS 及激光粒度分析仪的测试数据. 从表中可以看出, 在 ATRP 聚合过程中通过改变单体与大分子引发剂的配比可以获得不同长度的 PDMA 链段, 由表 1 和表 3 的 SEC /MALLS 数据可估算 HBP-III-g-PDMA-4、HBP-III-g-PDMA-6、HBP-III-g-PDMA-8 中每条 PDMA 链的平均聚合度(DP)分别为 53、84、186; 同时, 表 3 也说明了 HBP-g-PDMA 具有可控的分子量和较窄的分子量分布. 图 8 为 HBP-g-PDMA 在水溶液中无规线团粒径分布谱图, 结合表 3 中 HBP-g-PDMA 的粒径大小和多分散系数, 可以看出随着

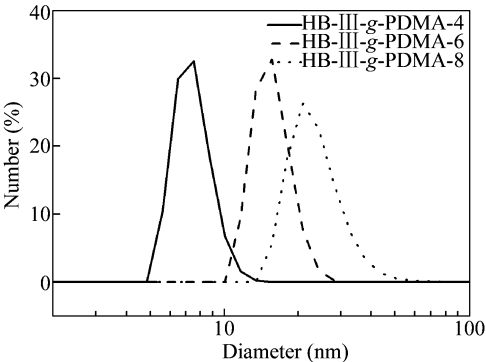


Fig. 8 Size distributions of HBP-III-g-PDMA in aqueous solutions (2.0 mg/mL) at 25℃

DMA 单体加入量的增加, HBP-*g*-PDMA 的粒径分布逐渐向大粒径的方向移动. 此结果从粒度的角度证明了大分子引发剂 HBP-Cl 表面接枝了不同支链长

度的 PDMA. 因此, 由 SEC/MALLS 和激光粒度分析仪的测试数据证明了对 HBP-*g*-PDMA- β -CD 结构中线性 PDMA 部分的控制.

Table 3 The molecular structure parameters of HBP-III-*g*-PDMA

Sample	DMA (g)	HBP-III-Cl ^a (g)	<i>M</i> _n	<i>M</i> _w	MWD	Diameter (nm)	PDI
HBP-III- <i>g</i> -PDMA-4	4.00	0.21	2.6×10 ⁵	3.8×10 ⁵	1.48	7.5	0.438
HBP-III- <i>g</i> -PDMA-6	6.03	0.20	4.1×10 ⁵	6.6×10 ⁵	1.63	15.8	0.446
HBP-III- <i>g</i> -PDMA-8	8.01	0.20	8.9×10 ⁵	1.2×10 ⁶	1.37	24.0	0.429

^a HBP-III-Cl/CuCl/PMDETA=1/2/6(mol/mol/mol); Solvent: cyclohexanone, 4 g

图 9 为 HBP-III-*g*-PDMA-4- β -CD 中 β -CD 的固载量(由元素分析仪测出^[29])与不同固载时间的关系图. 从图中可以看出, 在其它工艺条件不变的情况下, 通过延长固载时间可以提高 β -CD 的固载量.

综上所述, 利用凝胶渗透色谱/多角度激光光散射联用仪证明了核多步法能够合成出分子量及其分布可控的超支化聚硅碳烷. 利用凝胶渗透色谱/多角度激光光散射连用仪和激光粒度分析仪验证了通过原子转移聚合合法可以将具有不同链长的 PDMA 接枝到超支化聚硅碳烷外端, 并且通过离子键能够将碘化 β -CD 固载到 PDMA 链段上, 从而制备出超支化聚硅碳烷-*g*-环糊精聚合物刷.

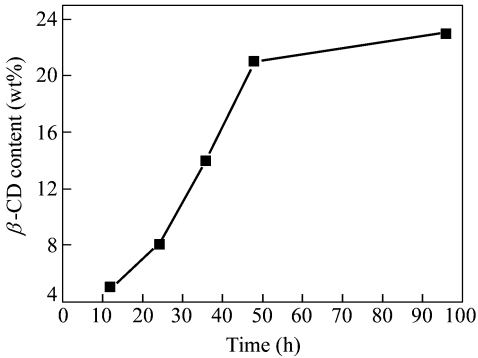


Fig. 9 The β -CD content incorporation onto PDMA under various reaction time

此外, 元素分析研究结果表明, 通过改变固载时间还可以调节 PDMA 链段上 β -CD 的固载量.

REFERENCES

1 Wei Huanyu(魏涣郁), Shi Wenfang(施文芳). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(2): 338~344

2 Gao C, Yan D Y. Prog Polym Sci, 2004, 29: 183~275

3 Brigitte V. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, (43): 2679~2699

4 Mathias L J, Carthers T W. J Am Chem Soc, 1991, 113: 4043~4044

5 Miravet J F, Fréchet J M J. Macromolecules, 1998, 31: 3461~3468

6 Akihiro Y, Ken H, Tetsuo K, Koji M, Naonori T, Kazuya I P J, Takashi S, Yasuo S, Daiyo T. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2007, (15): 1606~1614

7 Wenz G. Angew Chem Int Ed Engl, 1994, 33: 803~822

8 Szejtli J. Chem Rev, 1998, 98: 1743~1754

9 Breslow R, Yang Z, Ching R. J Am Chem Soc, 1998, 120: 3536~3537

10 David C B, Nigel M D, Ian G T. International Journal of Pharmaceutics, 2000, 197: 1~11

11 Liu Qiong(刘琼), Fan Xiaodong(范晓东). Polymer Bulletin (高分子通报), 2002, (5): 41~48

12 Mamata S, Rohit S, Banerjee U C. Biotechnology Advances, 2002, 20: 341~359

13 Martin D V. Process Biochemistry, 2004, 39: 1033~1046

14 Juan M B, Marta G G, Camen O M, Isabelle B, Jacques D, José M G F. J Am Chem Soc, 2004, 126: 10355~10363

15 Christian A N, Fang Y, Wolfgang K, Jurriaan H, David N R. Langmuir, 2005, 21: 7866~7876

16 Zhu X Y, Chen L, Yan D Y, Chen Q, Yao Y F, Xiao Y, Hou J, Li J Y. Langmuir, 2004, 20: 484~490

17 Hanselmann R, Holter D, Frey H. Macromolecules, 1998, 31: 3790~3801

18 Gao Chao(高超), Qian Hui(钱卉), Wang Shoubo(王寿柏), Kong Hao(孔浩), Wang Shujun(王蜀珺), Yan Deyue(颜德岳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (6): 877~883

19 Gao Chao(高超), Qian Hui(钱卉), Wang Shoubo(王寿柏), Kong Hao(孔浩), Wang Shujun(王蜀珺), Yan Deyue(颜德岳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (6): 884~888

20 Matyjaszewski K, Qin S, Boyce J R, Shirvanyants D, Sheiko S S. Macromolecules, 2003, 36: 1843~1849

- 21 Carlmark A, Vestberg R, Jounsson E M. *Polymer*, 2002, 43, 4237~4242
- 22 Wang Shengjie(王生杰), Fan Xiaodong(范晓东), Si Qingfa(佘庆法), Kong Jie(孔杰), Zhang Guobin(张国彬). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2006, (5), 707~711
- 23 Hu H, Fan X D, Cao Z L. *Polymer*, 2005, 46, 9514~9522
- 24 Si Qingfa(佘庆法), Fan Xiaodong(范晓东), Wang Xin(王欣), Wang Shengjie(王生杰). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (6), 947~952
- 25 Zhang Guobin(张国彬), Fan Xiaodong(范晓东), Kong Jie(孔杰), Wang Shengjie(王生杰), Liu Yuyang(刘郁杨), Si Qingfa(佘庆法). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2006, (1), 173~176
- 26 Huang Yi(黄怡), Fan Xiaodong(范晓东), Zhang Nannan(张楠楠). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2004, (6), 854~858
- 27 Liu Yuyang(刘郁杨), Fan Xiaodong(范晓东), Sun Le(孙乐), Qiao Wenqiang(乔文强). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (3), 471~475
- 28 Christian D, Martin M, Olga B G, Aziz M M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38, 741~751
- 29 Huang Yi(黄怡). *Synthesis of Novel Cyclodextrin in Polymers and Study on Their Controlled Drug Release Mechanism* (新型环糊经高分子的合成及其药物控制释放机理研究). *Doctoral Dissertation of Northwestern Polytechnical University* (西北工业大学博士学位论文), 2004
- 30 Malmström E, Johansson M, Hult A. *Macromolecules*, 1995, 28, 1698~1703
- 31 Zhang Qizhen(张其震), Liu Jianqiang(刘建强), Hou Zhaosheng(侯昭升), Wang Yan(王艳). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (6), 840~845
- 32 Zhang Qizhen(张其震), Liu Jianqiang(刘建强), Tang Xinde(唐新德), Zhang Jingzhi(张静智). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (4), 544~548
- 33 Yan D Y, Müller A H E, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30, 7024~7033
- 34 Hawker C J, Lee R, Fréchet J J M. *Am Chem Soc*, 1991, 113, 4583~4588
- 35 Radke W, Litvinenko G, Müller A H E. *Macromolecules*, 1998, 31, 239~248
- 36 Hu hui(胡晖). *Synthesis and Characterization of Environmental Sensitive Polymers Based on Poly(*N,N*-dimethyl aminoethyl methacrylate) using as Controlled Drug Release Carriers* (具有药物包合控释功能的环境敏感性高分子的合成与表征). *Doctoral Dissertation of Northwestern Polytechnical University* (西北工业大学博士学位论文), 2005
- 37 Voit B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38, 2505~2525
- 38 Frey H, Lach C, Lorenz K. *Adv Mater*, 1998, 10, 279~293

STNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYPERBRANCHED POLYCARBOSILANE-*g*-CYCLODEXTRIN POLYMER BRUSHES

TIAN Wei, FAN Xiaodong, JIANG Min, WANG Shengjie, LIU Yuyang, YU Yu

(*Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

Abstract Hyperbranched polycarbosilane-*g*- β -cyclodextrin (β -CD) polymer brushes based on carbosilane core were synthesized. At first, hyperbranched polycarbosilanes (HBP) with carbosilane cores of 3 to 5 generations were prepared *via* hydrosilylation addition and pseudo-one-step using methylallylsilane as monomer (AB_2) and 1,2-bis(diallyl(methyl)silyl)ethane as core (B_4), respectively. Then, HBP was modified by 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, allyl alcohol and chloroacetyl chloride for obtaining hyperbranched polycarbosilanes carrying chloride atoms (HBP-Cl). It may which act as a macroinitiator for further polymerization of a hyperbranched polymer with functional arms. For this purpose, HBP-*g*-poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMA) with different arm length was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP). Finally, HBP-*g*-PDMA- β -CD with functional polymer brushes was obtained by immobilization of Mono-6-I- β -CD onto PDMA chains. Their macromolecular structures were characterized by FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and ^{29}Si -NMR. In addition, the macromolecular architecture of HBP-*g*-PDMA- β -CD, including the inner HBP structure with carbosilane core and the exterior PDMAEMA layer, was confirmed by SEC/MALLS and particle size analyses. Besides, it was found that the amount of β -CD content incorporating onto PDMA segments can also be regulated by changing reaction time.

Key words Functional polymer brushes, Hyperbranched polycarbosilane, Linear cyclodextrin polymer, Carbosilane core molecular