

## 端羟基超支化聚酯分子结构的表征

张杰, 杨康, 张志平, 胡春圃

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 采用一维  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR、无畸变极化转移增强 DEPT 谱和二维核磁异核单量子相干谱 (HSQC) 和  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  异核远程相关谱 (HMBC) 等方法, 对第二代超支化聚酯 (HB-20) 的分子结构进行了表征。结果表明:  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图中各出峰得到归属, 同时 HB-20 的分子骨架结构明确解析; 由  $^1\text{H}$  NMR 中 T- $\text{CH}_3$ 、L- $\text{CH}_3$  和 D- $\text{CH}_3$  三种结构相对峰面积计算得到 HB-20 的平均支化度为 0.47; 羟值测试和核磁结果分别计算得到 HB-20 的分子量为 1 878、1876 g/mol, 两者接近。HB-20 的分子结构得到明确的表征。

**关键词:** 超支化; HB-20; 二维核磁; 支化度

中图分类号: O631

文献标志码: A

## Molecular Structure Characterization of Hydroxyl-terminated Hyperbranched Polyester

ZHANG Jie, YANG Kang, ZHANG Zhiping, HU Chunpu

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The molecular structure of second generation hydroxyl terminated aliphatic hyperbranched polyester (HB-20) was characterized by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) analysis, including One-dimensional (1D) NMR technique ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT) NMR spectrums) and two-dimensional (2D) NMR technique (Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC) NMR and Heteronuclear Multiple Bond Coherence (HMBC) NMR spectrums). Firstly, the chemical shift peaks of the  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectrums were initially assigned, and the four types of carbon atoms ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ , and quaternary carbon atom  $\text{C}^*$ ) in the HB-20 was distinguished by DEPT NMR spectrum. Secondly, the detailed molecular structure information was further obtained by 2D NMR analysis. From the HSQC spectrum, the  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum contained all the direct-linked  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  coupling relationships, and the positions of the related  $^1\text{H}$

收稿日期: 2018-06-14

作者简介: 张杰 (1963-), 男, 河南人, 博士, 教授, 主要研究方向聚氨酯材料。

通讯作者: 张杰, E-mail: zzjj-2@163.com

and  $^{13}\text{C}$  in the molecular structure were determined; from the HMBC spectrum, the  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  coupling information separated by 2 to 3 chemical bonds was obtained, and the C-C correlation was confirmed to determine the molecular skeleton information of HB-20. According to above NMR analysis, the three relative peak areas of the determined T-CH<sub>3</sub>, L-CH<sub>3</sub>, and D-CH<sub>3</sub> structures in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum were 2.55, 3.97, and 1.00 respectively, the average degree of branching (DB) of HB-20 was calculated as 0.47. Also the average molecular weight of HB-20 was calculated as 1 876 g/mol by NMR analysis, which was closed to the 1 878 g/mol obtained from the hydroxyl value titration. In summary, the molecular structure of HB-20 was clearly characterized.

**Key words:** hyperbranched; HB-20; two-dimensional nuclear magnetic; branching degree

树枝状聚合物以其新奇的空间结构和独特的性能已引起科学界的广泛兴趣<sup>[1-2]</sup>,但其合成路线繁杂、价格昂贵,限制了这类聚合物的应用。超支化聚合物与树枝状聚合物的结构与性能相似,合成过程较简单,被认为是 21 世纪的新型材料,受到科学界和工业界的普遍关注,已成为近 10 年来高分子材料领域研究的热点之一<sup>[3-7]</sup>。

近来不断出现有关第二代超支化聚酯HB-20的应用研究报道。Jena等<sup>[8]</sup>研究了超支化聚酯的代数及其对称性,对湿气固化的脂肪族聚氨酯-聚脲膜的形态结构和热性能的影响,发现随超支化聚酯代数的增加和对称性增强,有利于增强材料氢键化程度。Miao<sup>[9]</sup>等将末端氟化处理的不同代数的超支化聚酯用于光固化配方中,相比于添加直链型改性剂,材料表面的F/C比更高,材料的疏水性和疏油性更强。Elena A. Mourelatou等<sup>[10]</sup>将超支化聚酯用于药物释放研究,超支化聚合物末端羟基和脂质体产生氢键形成高级药物传递纳米系统(aDDnSs)起到载体作用。Ricardo Mesias等<sup>[11]</sup>合成得到聚乳酸改性超支化聚酯,改性材料的热稳定随着聚乳酸改性程度提高而提高。

HB-20结构的特殊性,有必要对其进行表征,以便进行后续的分子设计,得到具有预期结构的产物。目前,对第二代脂肪族超支化聚酯HB-20的应用研究报道较多<sup>[8-13]</sup>,但对HB-20结构的表征未见报道。Zagar<sup>[14]</sup>和Magnusson等<sup>[15]</sup>采用1D NMR、带多角度光散射检测的尺寸排除色谱法(SEC-Mals)和电喷雾-质谱仪(ESI-MS)对第四代超支化聚酯HB-40的结构进行了表征。但超支化结构的复杂性,仅用一维NMR谱,难以确定其大分子骨架。

本文以第二代超支化聚酯HB-20为对象,采用一维(1D)和二维(2D)NMR技术对其结构进行表征,得到其详细的分子骨架结构。并利用平均支化度(DB),定量表征其支化程度。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

端羟基超支化脂肪族聚酯(HB-20, Boltorn<sup>TM</sup> H20, 每个分子带有 16 个端羟基,  $M_n = 1747$  g/mol), 工

业级, 瑞典 Perstorp AB 公司, 使用前置于 80 °C 的真空烘箱中干燥处理 24 h。HB-20 的结构参数如表 1 所示。

表 1 超支化聚酯的结构参数

Table1 Structure parameters of hyperbranched polyester HB-20					
$M_{\text{theor}}^{\text{a}}$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$M_{\text{w}}^{\text{b}}$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$M_{\text{w}}/M_{\text{n}}$	Hydroxyl number ( $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Acid number ( $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$T_{\text{g}}/^{\circ}\text{C}$
1748	2100	1.3	490~520	5~9	25

a.  $M_{\text{theor}}$  is the theoretical molecular weight of hyperbranched polyester; b.  $M_{\text{w}}$  is the weight average molecular weight tested by SEC in 0.2 wt% LiBr/DMF and with linear PEO as standard

## 1.2 测试与表征

核磁测试: 德国 Bruker 公司的 500MHZ 超导傅里叶变换核磁共振波谱仪, 在 25 °C 下, 以二甲基亚砜 ( $\text{DMSO}-d_6$ ) 或氘代氯仿为溶剂, 四甲基硅 (TMS) 为参照, 对样品进行  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR 和 2D NMR 测试。羟值测试: 按照 GB12008.3-89 进行测定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 HB-20 的结构表征

本文所用的超支化聚酯 HB-20, 是以季戊四醇为核分子, 与二羟甲基丙酸经酯化反应得到的第二代超支化大分子聚合物, 其分子结构如图 1 所示。

由于酯化反应的随机性, 在其分子结构中可存在两种结构 (见图 2), 其中包含了三种重复结构单元: 端基结构单元 (Terminal unit, T)、树形结构单元 (Dendritic unit, D) 和线形结构单元 (Linear unit, L)。

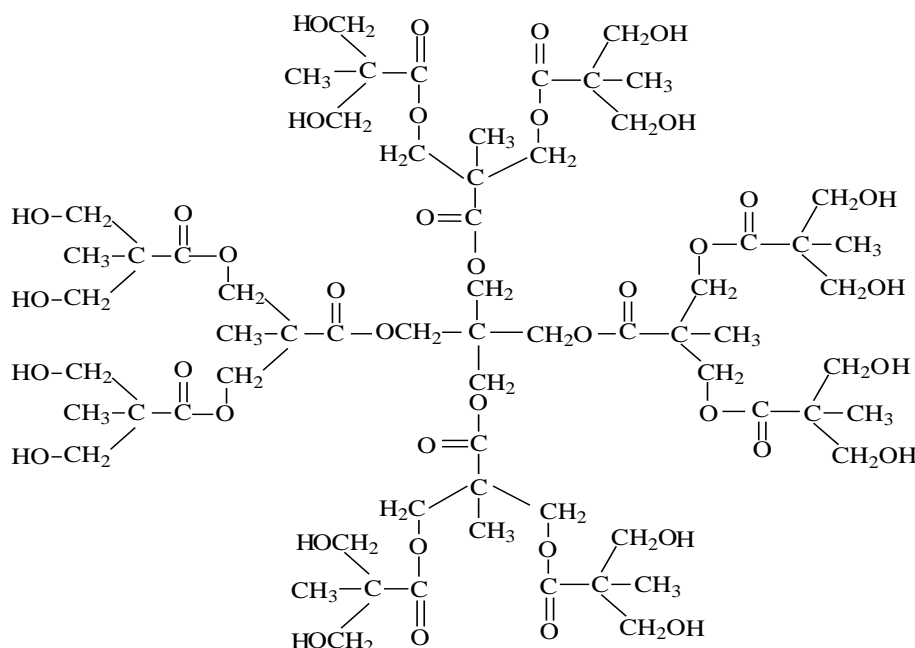


图 1 超支化聚酯 HB-20 的分子结构

Fig.1 Structure of hyperbranched polyester HB-20

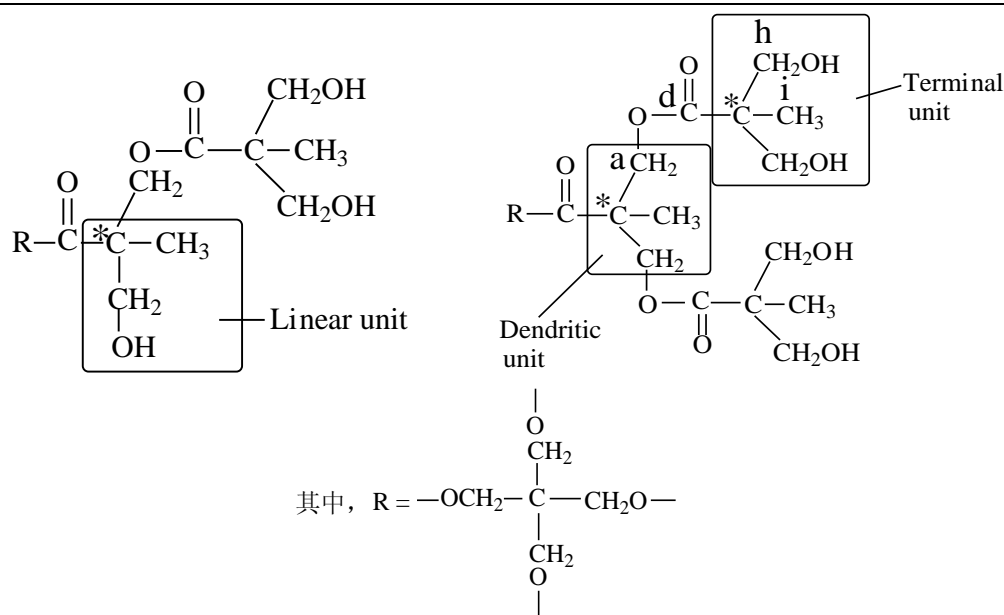


图2 超支化 HB-20 分子中的结构单元

Fig.2 Some structure units in HB-20

DEPT 称为无畸变的极化转移增强法, 是近年来发展的用以确定碳原子级数的方法。根据不同的设置, 可以使  $C^*$  (季碳原子)、 $CH$ 、 $CH_2$  和  $CH_3$  在  $^{13}C$ -NMR 图谱中表现不同形式的信号峰。其中, DEPT135 谱中,  $CH$  和  $CH_3$  出正峰,  $CH_2$  出负峰, 而  $C^*$  不出峰, 根据这一特性, 可以确定  $^{13}C$ -NMR 图谱中各化学位移峰所对应的碳原子的级数。

2D-NMR 谱可分为三类: 二维相关谱, 2D-J 分解谱和多量子谱。其中二维相关谱又分为化学位移相关谱、化学交换谱和二维 NOE 谱。二维相关谱包括同核 ( $^1H$ - $^1H$ ) 和异核 ( $^{13}C$ - $^1H$ ) 化学位移相关 (简称为 2D-COSY), 是二维核磁共振谱的核心, 它表示共振信号的相关性, 因此 2D-COSY 谱又可分为同核和异核相关谱。 $^1H$  检测异核单量子相干谱 ( $^1H$  detected heteronuclear single quantum coherence, 简称为 HSQC) 和  $^1H$  检测异核多键相关谱 ( $^1H$  detected heteronuclear multiple bond correlation, 简称为 HMBC), 是近年来出现的异核化学位移相关谱技术, 充分利用  $^1H$  较高的检测灵敏度, 具有检测灵敏度高、样品用量少、检测时间短的优点。HSQC 谱通过多量子过滤或磁场梯度, 抑制不直接与  $^{13}C$  相连的  $^1H$  和所有  $^{12}C$  相连  $^1H$  引起的较强信号, 完成  $^1H$  检测  $^{13}C$ - $^1H$  COSY 谱, 表示了所有  $\delta_C$ 、 $\delta_H$  及其偶合关系, 因此从 HSQC 谱中可以得出直接相连的  $^{13}C$ - $^1H$  偶合关系。通过图谱中的交叉峰, 由已知  $^{13}C$  ( $^1H$ ) 信号, 归属相关的  $^1H$  ( $^{13}C$ ) 在分子结构中的位置。而从 HMBC 谱中可以清楚地看见包括季碳在内的所有 C、H 偶合  $^nJ_{CH}$  ( $n=1,2,3$ ) 的相关信息, 一键相关性显示其大的  $^1J_{CH}$  值, 给出两个交叉峰, 可以获得相隔 2~3 个化学键的  $^{13}C$  和  $^1H$  的偶合信息, 建立 C-C 间的关联, 从而确定分子骨架。因此, 我们采用 HSQC 和 HMBC 谱来解析 HB-20 的分子结构。

## 2.2 一维 NMR 谱分析

图 3 为 HB-20 的  $^1H$  NMR 图谱。谱图中的三组峰, 其化学位移分别为  $\delta_H = 0.92 \sim 1.29$ 、 $3.20 \sim 3.70$  和  $3.89 \sim 4.30$ 。其中,  $\delta = 0.92 \sim 1.29$  的一组峰是甲基 ( $CH_3$ ) 上质子的贡献, 而  $\delta = 3.20 \sim 3.70$  和  $\delta = 3.89 \sim 4.30$

的两组峰为亚甲基 ( $-\text{CH}_2-$ ) 上质子的振动峰。和羧基相连的亚甲基 (a 位), 由于羰基的共轭电子效应, 使  $\text{CH}_2$  的去屏蔽效应增强, H 化学位移向低场移动, 故  $\delta = 3.89 \sim 4.30$  是和羰基相连的亚甲基上质子的振动峰, 而  $\delta = 3.20 \sim 3.70$  的峰是和羟基相连的亚甲基上质子的贡献。

图 4 为 HB-20 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 图谱。 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图中共有四组峰: 甲基 (i) 上碳的化学位移峰出现在高场, 其化学位移位于  $\delta = 15.26 \sim 18.45$  处;  $\delta = 172.34 \sim 175.12$  处归属于分子中酯羰基碳(b)的化学位移峰。初步确定, 图 4 中  $\delta = 42.13 \sim 51.48$  处的一组峰, 应归属于分子结构中季碳( $\text{C}^*$ )原子的化学位移峰;  $\delta = 57.65 \sim 73.58$  处的峰, 可归属于亚甲基碳的化学位移。

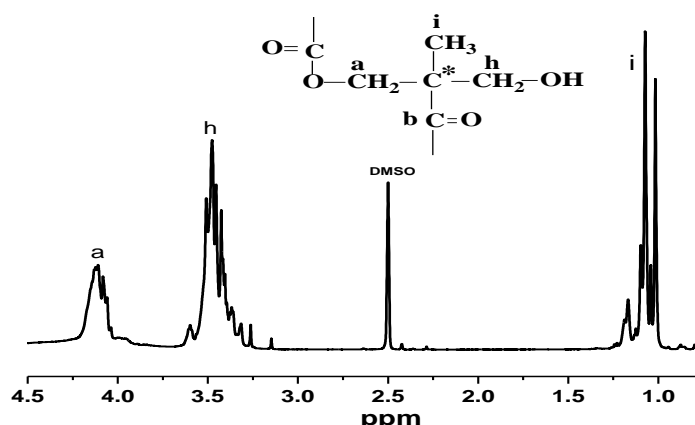


图 3 HB-20 的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图

Fig. 3  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of HB-20

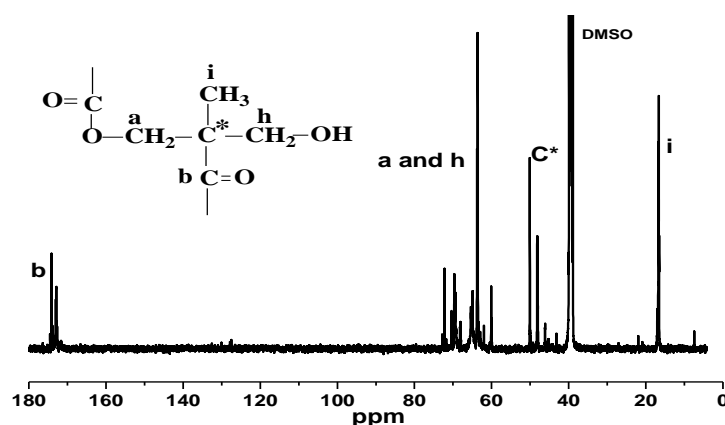


图 4 HB-20 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图

Fig. 4  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of HB-20

以上对  $^1\text{H}$ -NMR 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图中的各化学位移峰初步进行了归属, 但由于 HB-20 分子结构较为复杂, 其分子结构中同时包含了四种类型的碳原子, 即  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}$  和季碳原子  $\text{C}^*$ , 可以看出从上面的分析中无法区分。由于在 DEPT135 谱中季碳原子不出峰,  $\text{CH}$  和  $\text{CH}_3$  出现正峰,  $\text{CH}_2$  出现负峰。为此, 我们进一

步进行了 DEPT135 分析, 结果列于图 5。

由图 5 中 HB-20 的 DEPT135 图谱, 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 图谱对比可以看出, 高场区  $\delta = 16.61$  是  $\text{CH}_3$  碳的化学位移峰,  $\delta = 59.42 \sim 73.28$  处是  $\text{CH}_2$  碳的化学位移峰, 在 DEPT 谱中仍然存在, 而  $\delta = 46.12$ 、 $48.18$ 、 $50.08$  处的一组峰在 DEPT 谱中消失, 应归属为季碳  $\text{C}^*$  的化学位移峰。位于低场区的  $\delta = 172.41 \sim 174.67$  处的峰为羰基中的季碳原子, 在 DEPT 谱中消失。化学位移  $\delta = 39.43$  处的峰为溶剂 DMSO 中碳原子的信号峰。

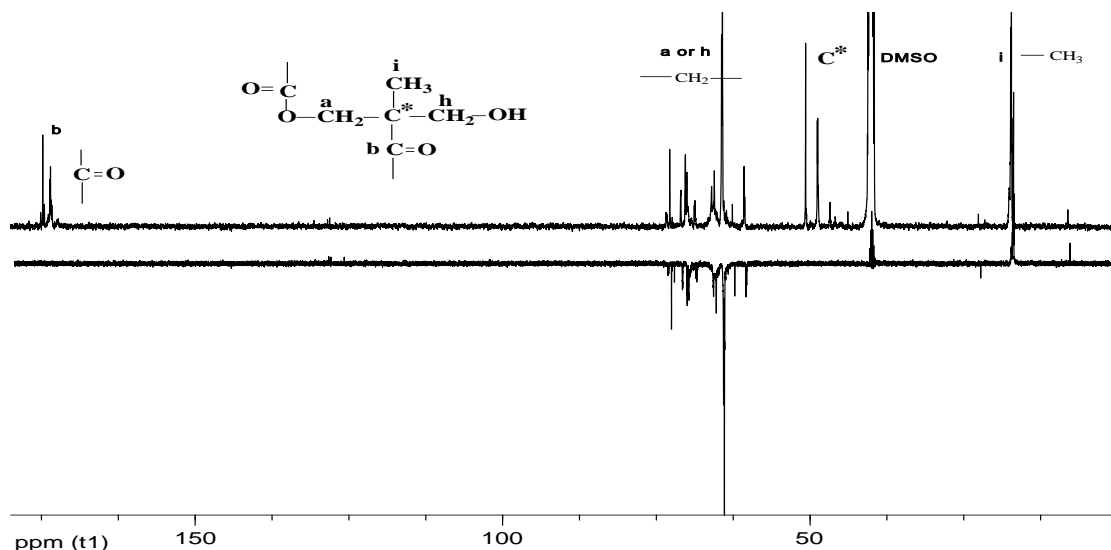


图 5 HB-20 的  $^{13}\text{C}$  NMR (上图) 和 DEPT135 (下图) 谱图

Fig.5  $^{13}\text{C}$  NMR(upper) and DEPT135 (down)spectra of HB-20

### 2.3 2D-NMR HSQC 谱和 HMBC 谱分析

通过上述分析表征, 已经清楚了  $^{13}\text{C}$ -NMR 图谱中的碳原子的类型, 然而, HB-20 结构中的三种季碳(D- $\text{C}^*$ 、L- $\text{C}^*$ 和 T- $\text{C}^*$ ) 化学位移峰的确定、 $^1\text{H}$ -NMR 谱和  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  和 C—C 间的关系以及分子骨架仍然无法由上述一维 NMR 和 DEPT135 谱中判断, 因此, 进一步进行了 2D-NMR HSQC 谱和 HMBC 谱分析。

由图 6 列出的  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -HSQC 图谱可知,  $^{13}\text{C}$  谱  $\delta = 16.67$  与  $^1\text{H}$  谱  $\delta = 0.99 \sim 1.22$  的峰组相关, 故可确定在  $^1\text{H}$  谱  $\delta = 0.99 \sim 1.22$  的一组峰为  $-\text{CH}_3$  中的氢原子。 $^{13}\text{C}$  谱  $\delta = 59.42 \sim 73.28$  与  $^1\text{H}$  谱  $\delta = 3.26 \sim 3.65$  以及  $\delta = 4.01 \sim 4.24$  组峰相关, 故可确定  $^1\text{H}$  谱  $\delta = 3.26 \sim 3.65$  以及  $\delta = 4.01 \sim 4.24$  的一组峰为  $-\text{CH}_2-$  中的氢原子。

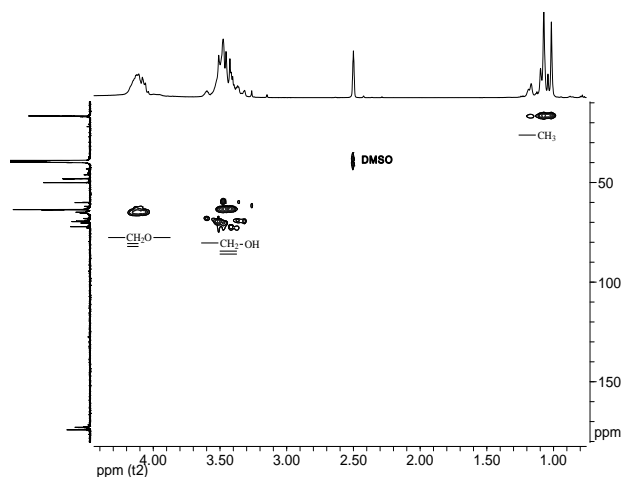


图 6 HB-20 在 DMSO 中的  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  2D HSQC 谱Fig.6  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  2D HSQC of HB-20 in DMSO

图 7 列出了 HB-20 的  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HMBC 谱, 图 8 是  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  高场区远程相关谱, 图 9 是  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  次高场远程相关谱。由图 8 看出, 峰 1 为树形单元季碳原子 (D-C\*)  $\delta = 46.12$  与  $^1\text{H}$  谱  $\delta = 1.02$  的相关峰, 故可确定  $^1\text{H}$  谱中  $\delta = 1.02$  的峰为树形单元中  $-\text{CH}_3$  中氢原子的吸收峰。峰 2 为线形单元季碳原子 (L-C\*)  $\delta = 48.18$  与  $^1\text{H}$  谱  $\delta = 1.07$  的相关峰, 故可确定  $^1\text{H}$  谱中  $\delta = 1.07$  的峰为线形单元中  $-\text{CH}_3$  中氢原子的吸收峰。峰 3 为端基单元季碳原子 (T-C\*)  $\delta = 50.08$  与  $^1\text{H}$  谱  $\delta = 1.17$  的相关峰, 故可确定  $^1\text{H}$  谱中  $\delta = 1.17$  的峰为端基单元中  $-\text{CH}_3$  上氢原子的吸收峰。由图 9 看出,  $^{13}\text{C}$  谱上 L-C\* 碳  $\delta = 48.05$  分别与  $^1\text{H}$  谱  $\delta = 4.11$  和  $\delta = 3.48$  的一组峰相关, 形成相关峰; 而  $^{13}\text{C}$  谱中的 T-C\* 碳  $\delta = 49.97$  只与  $^1\text{H}$  谱中  $\delta = 3.48$  处的一组峰相关, 进一步表明,  $^1\text{H}$  谱中  $\delta = 3.47$  处的一组峰是  $-\text{CH}_2\text{OH}$  基团中  $\text{CH}_2$  上氢原子的信号,  $^1\text{H}$  谱  $\delta = 4.11$  处的一组峰为  $-\text{CH}_2\text{OCO}-$  中  $\text{CH}_2$  上氢原子的信号。进一步可以确定  $^{13}\text{C}$  谱中  $\delta = 59.42 \sim 72.28$  为分子结构中  $\text{CH}_2$  碳的信号, 其中  $\delta = 63.72$  为  $-\text{CH}_2\text{OH}$  和  $-\text{CH}_2\text{OCO}-$  中  $\text{CH}_2$  上碳原子信号的叠加峰, 其余峰为  $-\text{CH}_2\text{OH}$  中碳原子的信号。综上所述, 已经清楚地解析了  $^1\text{H}$ -NMR 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 图谱中每个峰的归属, 清楚地解析了 HB-20 的分子骨架结构, 现将 HB-20 的  $^1\text{H}$ -NMR 图谱和  $^{13}\text{C}$ -NMR 图谱中各峰的归属和部分峰的峰面积归纳于表 2。

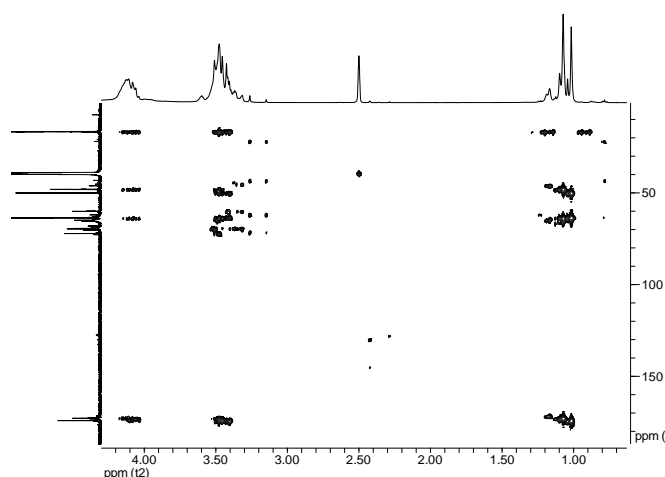
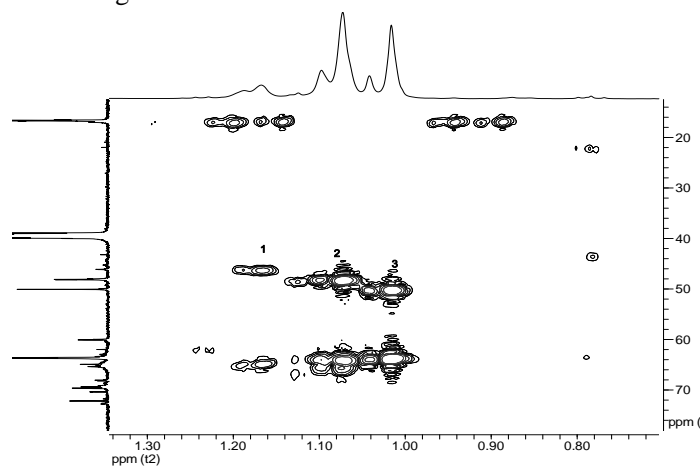
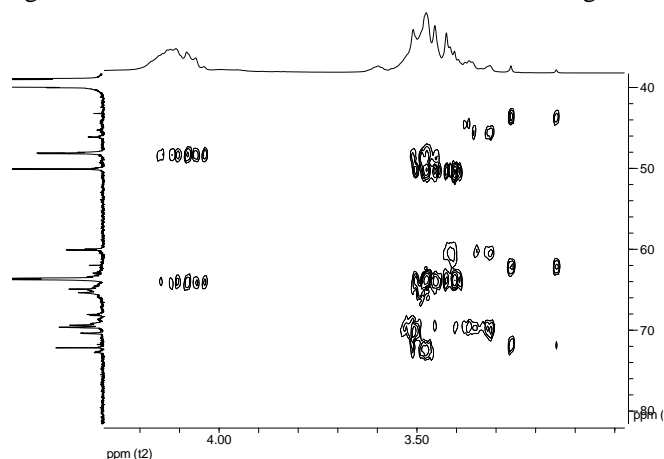
图 7 HB-20 在 DMSO 中的  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  2D HMBC 谱Fig.7  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  2D HMBC of HB-20 in DMSO图 8 HB-20 在 DMSO 中的  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  2D HMBC 谱 (高场区)

Fig.8  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  2D HMBC of HB-20 in DMSO in high field图 9 HB-20 在 DMSO 中的  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  2D HMBC 谱（次高场区）Fig.9  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  2D HMBC of HB-20 in DMSO in sub-high field表 2 HB-20 的  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 图谱中峰的归属Table 2  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR shifts of the HB-20

$\delta$ C	Assignment	$\delta$ H	Assignment	Rel. peak area
16.60	-CH <sub>3</sub>	1.02, 1.04	T-CH <sub>3</sub>	2.55( T)
46.12	D-C*	1.07, 1.09	L-CH <sub>3</sub>	3.97( L)
48.18	L-C*	1.17, 1.18	D-CH <sub>3</sub>	1.00(D)
50.08	T-C*	3.26~3.65	-CH <sub>2</sub> OH	
59.41~73.28	-CH <sub>2</sub> -	4.01~4.24	-CH <sub>2</sub> OR	
172.41~174.67	-C=O			

Note: D-C\*, L-C\* and T-C\* expressed respectively quaternary carbon atom of dendritic, linear and terminated unit structure.

## 2.4 HB-20 结构参数的定量计算

2.4.1 支化度的计算 根据 Frechet<sup>[16]</sup>对平均支化度 (DB) 的定义, 按照 (1) 式计算 HB-20 的平均支化度:

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

其中,  $D$ 、 $L$  和  $T$  分别为树枝状结构、线形结构和端基结构重复单元的摩尔分数, 可以用相关图谱的峰面积表示。当  $DB = 1$  时, 为树形分子; 当  $DB < 1$  时, 为超支化聚合物。

表 2 列出了 T-CH<sub>3</sub>、L-CH<sub>3</sub> 和 D-CH<sub>3</sub> 三种结构在  $^1\text{H}$  谱中的相对峰面积, 分别为  $T = 2.55$ ,  $L = 3.97$  和  $D = 1.00$ , 将其代入式 (1), 可计算出 HB-20 的平均支化度  $DB = 0.47$ , 该结果与 Zagar<sup>[13]</sup>报道的  $DB_{\text{Frechet}} = 0.435$  的结果相近。

2.4.2 分子量的计算 超支化聚合物的重复结构单元为 DMPA, 每个 DMPA 贡献一个 CH<sub>3</sub>, 可形成 T-CH<sub>3</sub>、L-CH<sub>3</sub> 和 D-CH<sub>3</sub> 三种结构单元。 $^1\text{H}$ -NMR 谱 (图 3) 中 T-CH<sub>3</sub>、L-CH<sub>3</sub> 和 D-CH<sub>3</sub> 相对积分面积代表了一CH<sub>3</sub> 的个数, 相对积分面积之和为 7.52, 则分子中实际 DMPA 的个数应该是 7.52 的整数倍  $n$ 。根据供应商提供的 HB-20 结构参数, HB-20 结构中理论上包含 12 个 DMPA。故取  $n = 2$ , 则 DMPA 的个数为 15.04, 取整数



15, 即超支化聚酯 HB-20 分子是由 15 个 DMPA 聚合而成。HB-20 是以季戊四醇为核, 逐步发散聚合而成的第二代超支化聚合物。每聚合一个 DMPA, 即脱去一分子水。按此可算得 HB-20 的分子量为:  $136 + 134 \times 15 - (15 \times 18) = 1876 \text{ g/mol}$ 。

再用端基测定法测定 HB-20 的分子量。对 HB-20 进行了羟值测定, 实测的羟值 (OH) 为:  $\text{OH} = 478 \text{ mgKOH/g}$ , 可按下式计算分子量:

$$M_n = \frac{n \cdot 56100}{\text{OH}} \quad (2)$$

其中,  $n$  为分子的官能度; OH 为羟值。取  $n=16$  进行计算, 测得 HB-20 的分子量为  $1878 \text{ g/mol}$ , 与上述计算结果 ( $M_n = 1876 \text{ g/mol}$ ) 非常接近。至此, 我们认为, 已经明确表征了 HB-20 的结构。

### 3 结论

(1) 采用 1D 和 2D NMR 技术, 清楚地解析了 HB-20 的  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱中出峰的归属, 以及 HB-20 的分子骨架结构。

(2) 通过  $^1\text{H}$ -NMR 中  $T$ 、 $L$ 、 $D$  相对峰面积得到 HB-20 的平均支化度  $DB$  为 0.47, 数均分子量为  $1876 \text{ g/mol}$ 。

#### 参考文献:

- [1] Aulenta F, Hayes W, Rannard S. Dendrimers: a new class of nanoscopic containers and delivery devices[J]. European Polymer Journal, 2003, 39(9): 1741-1771.
- [2] Martin H, Kinns H, Mitchell N, et al. Nanoscale protein pores modified with PAMAM dendrimers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(31): 9640-9649.
- [3] 刘兴亮, 罗静, 李小杰, 等. 新型双功能性超支化聚合物的制备及表征[J]. 功能高分子学报, 2018, 31(2): 147-152.
- [4] Kong X, Qiu Z L, Lin C E, et al. High permselectivity hyperbranched polyester/polyamide ultrathin films with nanoscale heterogeneity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(17): 7876-7884.
- [5] Wu Y, Dudek S T, Bamgbade B A, et al. High-pressure phase behavior of boltorn hyperbranched polymers in supercritical fluids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 382: 180-186.
- [6] Qiu Z L, Kong X, Yuan J J, et al. Cross-linked PVC/hyperbranched polyester composite hollow fiber membranes for dye removal[J]. Reactive and Functional Polymers, 2018, 122: 51-59.
- [7] 葛娟, 卢丹, 周权, 等. 乙炔基封端氢化超支化聚碳硅烷的合成、表征及性能[J]. 功能高分子学报, 2018, 31(4): 374-380.
- [8] Jena K K, Chattopadhyay D K, Raju K. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea

- coatings[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(5): 1825-1837.
- [9] Miao H, Bao F, Cheng L, et al. Fluorinated modification of hyperbranched polyesters used for improving the surface property of UV curing coatings[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2010, 131(12): 1356-1361.
- [10] Mourelatou E A, Libster D, Nir I, et al. Type and location of interaction between hyperbranched polymers and liposomes. Relevance to design of a potentially advanced drug delivery nanosystem (aDDnS)[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(13): 3400-3408.
- [11] Mesias R, Murillo E A. Hyperbranched polyester polyol modified with polylactic acid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(10): 41589-41598.
- [12] Bao C L, Wang L S, Zhang A Q. Synthesis and properties of waterborne hyperbranched aliphatic polyester clear coats[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2009, 40(2): 174-179.
- [13] Zhang X. Modifications and applications of hyperbranched aliphatic polyesters based on dimethylolpropionic acid[J]. *Polymer International*, 2011, 60(2): 153-166.
- [14] Žagar E, Žigon M. Characterization of a commercial hyperbranched aliphatic polyester based on 2, 2-bis (methylol) propionic acid[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(27): 9913-9925.
- [15] Magnusson H, Malmström E, Hult A. Structure buildup in hyperbranched polymers from 2, 2-bis (hydroxymethyl) propionic acid[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(8): 3099-3104.
- [16] Hawker C J, Lee R, Fréchet J M J. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(12): 4583-4588.