http://pmse.scu.edu.cn

多功能超支化聚缩水甘油醚的绿色合成与性能

袁 涛, 杨 晨, 周 立
(桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要:超支化聚缩水甘油醚(HPG)是一种生物相容性优异的水溶性高分子,在诸多领域均具有应用前景,但简便制备特定功能的 HPG 仍是一大挑战。文中以天然小分子水杨酸(SA)同时用作引发核与催化剂,采用一步阳离子开环聚合成功合成了水溶性多功能 SA-HPG。合成过程无需有机溶剂与金属催化剂,工艺简便且绿色环保。采用噻唑蓝(MTT)法对 SA-HPG 的细胞毒性进行了评价,结果表明其具有良好的生物相容性。抗菌测试证实其具有高的抗菌活性。将其与聚乙烯醇(PVA)水溶液共混成膜,可简便制得综合性能显著提升的 PVA/SA-HPG 复合薄膜。当 SA-HPG 质量分数为 10%时,复合薄膜的紫外透过率显著下降,可见光透过率仍达 86%,热稳定性提升 6 ℃,拉伸强度和断裂伸长率分别增至 48.6 MPa 和 230.0%,显著优于纯 PVA 膜。

关键词:超支化聚缩水甘油醚;水杨酸;阳离子开环聚合;抗菌活性;抗紫外;力学增强
中图分类号:TQ317 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)07-0011-10

超支化聚缩水甘油醚(HPG)是一类具有高度支化结构的水溶性聚合物,其主链由柔性醚键构成,内部含有大量分子空腔,末端含有丰富的羟基基团[1]。这种独特的结构组成赋予 HPG 出色的水溶性、优异的生物相容性、卓越的分子封装性能以及便捷的化学改性潜力[2-3],使其在诸多领域展现出应用优势。因此,HPG 在生物材料、药物载体、催化剂载体等众多领域都展现出了广阔的应用前景[4-8]。目前,合成 HPG 主要采用阳离子或阴离子开环聚合的方法。但传统合成方法往往需要使用含金属催化剂(如辛酸亚锡、甲醇钾)和有机溶剂(如二氧六环)[9],这不仅增加了后续提纯工作的难度,还容易造成金属残留,进而引发潜在的生物毒性问题。近年来,提出了一种利用羧酸分子所含的羧基催化缩水甘油的阳离子开环聚合合成 HPG 的策略,为实现 HPG 的绿色合成提供了新的思路[10]。另一方面,传统引发核(如三羟甲基丙烷)仅承担引发功能[11],自身不具备特定活性,导致不同方法或引发核制备的 HPG 性能趋同,需通过额外化学修饰才能赋予其特定功能。因此,开发绿色高效且可直接引入特定功能的 HPG 合成新方法,仍是亟待突破的挑战。

天然小分子凭借其独特的化学结构与固有的生物活性,在功能高分子设计领域备受关注。水杨酸(SA)作为一种来源于杨柳科植物的天然芳香羧酸,在医药、化妆品及农业领域得到了广泛应用[12]。苯环结构中邻位共存的羟基与羧基赋予其较强的螯合能力和反应活性,不仅能参与多种有机反应,还展现出优异的抗菌、抗炎、抗氧化及抗紫外等性能[13-15]。这些特性使得水杨酸在生物功能高分子构建、医用复合材料研发及环境响应型体系制备中极具应用潜力。

基于此,本文创新性地提出以 SA 同时作为引发核与催化剂,一步合成多功能 HPG,如 Fig.1 所示。本文的核心合成策略在于:一方面,SA 的羧基具备催化活性;另一方面,其羧基可在温和条件下作为引发位点,引发缩水甘油的开环聚合。整个聚合过程

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0114
收稿日期: 2025-09-16
基金项目: 广西科技计划项目(桂科 AA25069007); 国家自然科学基金资助项目(U21A2097, U24A20511)
通讯联系人: 周立, 主要从事超支化高分子和高分子纳米复合材料研究, E-mail: zhouli@glut.edu.cn

无需额外添加催化剂与有机溶剂,彻底摆脱了传统方法对金属催化剂及有机溶剂的依赖,高度契合绿色化学与可持续发展理念。与传统方法合成的 HPG 相比,所制备的 SA-HPG 不仅保留了 HPG 优异的水溶性和良好的生物相容性,还集成了 SA 的抗菌和抗紫外功能特性。作为概念验证,本文将 SA-HPG 作为功能性添加剂与聚乙烯醇(PVA)溶液共混成膜,所得复合薄膜相较于纯 PVA 薄膜,在力学性能和抗紫外性能方面均展现出显著提升。

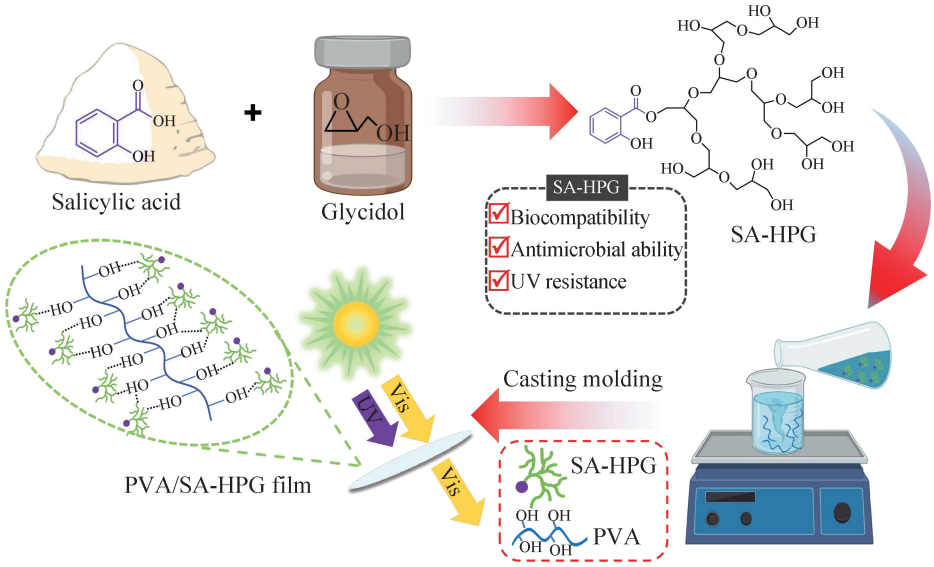


Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis and application of SA-HPG

1 实验部分

1.1 主要原料

缩水甘油(G)、水杨酸、聚乙烯醇(PVA-1788)、2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)、过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、乙醇(EtOH)、丙酮(AC)、氘代二甲基亚砜(DMSO-d6):分析纯,北京伊诺凯科技有限公司,直接使用。水:去离子水。

1.2 实验过程

1.2.1 SA-HPG 的合成:本文以 SA 同时作为催化剂和引发核,采用一锅法催化缩水甘油开环聚合,合成 SA-HPG。将 5.00 g 缩水甘油与 1.86 g 水杨酸(投料摩尔比 $n(G)/n(SA)=5/1$)加入圆底烧瓶,经超声辅助溶解后,在氩气保护下于 50 ℃进行磁力搅拌反应。随着聚合反应的进行,体系黏度逐渐升高,在反应持续 2.5 h 左右,观察到磁子无法转动时终止反应。随后,加入 10 mL 乙醇溶解粗产物。将溶解后的粗产物逐滴滴加到丙酮中沉淀,收集沉淀并在 50 ℃真空干燥 24 h,得到目标产物 SA-HPG。调节缩水甘油与水杨酸的投料摩尔比($n(G)/n(SA)=5/1$ 和 10/1),分别合成了 $SA\text{-}HPG_5$ 和 $SA\text{-}HPG_{10}$ 产物。

1.2.2 PVA/SA-HPG 复合薄膜的制备:将 1.8 g PVA 粉末加入 30 mL 去离子水中,在 80 ℃搅拌至完全溶解。随后分别加入 45 mg,90 mg,180 mg 和 270 mg $SA\text{-}HPG_{10}$(分别对应 PVA 质量的 2.5%,5%,10% 和 15%),继续搅拌 5 min 充分混合。将混合液倒入培养皿中,在 45 ℃鼓风干燥箱中干燥,制备了不同 SA-HPG 含量的 PVA/SA-HPG 复合薄膜。另制备未添加 SA-HPG 的纯 PVA 膜作为实验对照组。

1.3 测试与表征

1.3.1 *核磁共振波谱分析*:以 DMSO-d6 为溶剂,采用核磁共振波谱仪(NMR,Bruker Advance 500 型,德国 Bruker)测试 SA-HPG 的核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)和核磁共振碳谱(^{13}C-NMR)。通过定量^{13}C-NMR 谱图对 SA-HPG 的支化度(DB)进行计算,公式如式(1)所示[11]

$$DB=\frac{2D}{2D+L_{13}+L_{14}} \quad (1)$$

式中:D——树枝状单元在^{13}C-NMR 谱图中积分面

积的相对比例;L_{13} 和 L_{14}——分别表示各线型单元在^{13}C-NMR 谱图中积分面积的相对比例。

1.3.2 FT-IR 分析:采用 KBr 压片法在傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Nexus 4700 型,美国 Thermo Fisher)中对制备的 SA-HPG 进行光谱扫描。扫描范围是 500~4000 cm^{-1}。

1.3.3 紫外-可见光吸收光谱分析:采用紫外-可见分光光度计(UV-vis, LAMBDA 750 型,美国 PerkinElmer),分别对 SA 溶液、SA-HPG 溶液及 PVA/SA-HPG 复合薄膜进行紫外-可见光吸收光谱测试。

1.3.4 凝胶渗透色谱分析:采用凝胶渗透色谱仪(GPC,1525-Agilent PL-GSK 220 型,美国 Agilent)测试 SA-HPG 的相对分子质量及分子量分布指数。以 0.01 mol/L 的溴化锂/二甲基甲酰胺(DMF)作为流动相,流速设定为 1 mL/min,标样为聚苯乙烯。

1.3.5 SA-HPG 的细胞毒性测试:采用噻唑蓝溴化四唑(MTT)法评估 SA-HPG 的细胞毒性[16]。将 L929 小鼠成纤维细胞与 B16 黑色素瘤细胞以 4×10^3 mL^{-1} 的密度接种于 96 孔板,预孵育 24 h 后,弃去原培养基。根据实验设计分别设置空白组(无细胞)、对照组(有细胞但无药物)和不同浓度药物处理组。空白组和对照组加入 100 μL 新鲜培养基,实验组加入含目标样品不同浓度的培养基。继续孵育 24 h 后,每孔加入 10 μL MTT 溶液(5 mg/mL),孵育 4 h 后弃去孔内溶液,随即加入 100 μL 二甲基亚砜,振荡 10 min。使用酶标仪(Multiskan FC 型,美国 Thermo Fisher)在 570 nm 波长下测试吸光度,取 6 个平行孔的平均值用于细胞活性分析。细胞存活率(CV)通过公式(2)计算

$$CV=\frac{OD_{sample}-OD_{blank}}{OD_{control}-OD_{blank}} \tag{2}$$

式中:OD_{sample}——SA-HPG 样品组在 570 nm 处的吸光度;OD_{blank}——空白组在 570 nm 处的吸光度;$OD_{control}$——对照组在 570 nm 处的吸光度。

1.3.6 SA-HPG 的抗菌活性测试:以金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)和大肠杆菌(*E. coli*)分别作为革兰氏阳性菌与阴性菌的代表,评估 SA-HPG 的抗菌活性。通过监测细菌生长曲线,探究 SA-HPG 对菌株生长的动态影响。将 30 μL 稀释菌液(10^3 CFU/mL)加入到 3 mL 含不同浓度 SA-HPG 的 LB 培养基中,置于灭菌后的玻璃皿中密封培养。于 37 ℃,以纯培养基为空白,每隔 1 h 测试 600 nm 处的光密度(OD_{600}),持续监测 24 h。根据公式(3)计算各浓度条件下的抑菌率(AR),以定量评估 SA-HPG 的抗菌性能:

$$AR=\frac{A_1-A_2}{A_1} \tag{3}$$

式中:A_1——仅含菌液的 LB 培养基的吸光度;A_2——同时含菌液与 SA-HPG 的 LB 培养基的吸光度。此外,取菌株样品涂上导电胶并喷金处理,使用扫描电子显微镜(SEM,FEI Sirion 200 型,荷兰 FEI)观察 SA-HPG 处理前后金黄色葡萄球菌的形态变化,加速电压为 5.0 kV。

1.3.7 复合薄膜的光学性能分析:采用紫外-可见分光光度计对 PVA/SA-HPG 复合薄膜的光学性能进行测试。将薄膜裁剪为 40 mm×10 mm 的长方形试样,在 200~800 nm 波长范围内记录其透过率光谱,以评估 PVA/SA-HPG 复合薄膜的紫外屏蔽能力。

1.3.8 PVA/SA-HPG 复合薄膜的热失重分析:使用热重分析仪(TG 209 F3 Tarsus 型,德国 NETZSCH)在氮气保护下对 PVA/SA-HPG 复合薄膜进行热失重分析,升温速率为 10 ℃/min。

1.3.9 PVA/SA-HPG 复合薄膜的力学性能测试:将干燥后的薄膜样品裁剪为哑铃状试样(尺寸为 2 mm×35 mm),采用万能材料试验机(UTM4503SLXY 型)对其力学性能进行测试。测试方法参照国标 GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测定第 3 部分:薄膜和薄片的试验条件》。拉伸速度为 50 mm/min,最大载荷为 5000 N。每组样品设置 5 个平行试样,以保证数据的重复性与可靠性。

1.3.10 PVA/SA-HPG 复合薄膜的形貌表征:固定薄膜拉伸样条断裂面并进行喷金处理,采用扫描电子显微镜观察 PVA/SA-HPG 复合薄膜的断面微观形貌,加速电压为 5.0 kV。

2　结果与讨论

2.1　SA-HPG 的结构表征与性能

2.1.1 结构表征:采用核磁共振波谱对 SA-HPG 的结构进行表征。由 Fig.2(a)可见,$SA\text{-}HPG_{10}$ 的^{1}H-

NMR 谱图中，δ4.4～4.8 与 δ3.2～3.8 区间分别出现 HPG 主链中 —OH 和 —CH_2 / —CH 基团的质子特征信号峰，该结果与文献报道的 HPG 特征峰相吻合[11]。此外，δ6.8～8.0 范围内出现的特征峰归属于水杨酸苯环结构的苯环质子信号。在 Fig.2（b）的^{13}C-NMR 谱图中，除观察到 HPG 支化结构对应的线性单元、支化单元及末端单元的碳特征信号峰（参见 Fig.2（c））外，还检测到 SA 苯环结构的碳信号峰[17]，上述核磁共振结果与 SA-HPG 的分子结构组成高度匹配。通过对定量^{13}C-NMR 谱图进行计算，对比了不同投料比制备的 SA-HPG 样品的支化度，结果如 Fig.2（d, e）所示。当缩水甘油单体与 SA 的投料比由 5/1 增至 10/1 时，产物 SA-HPG_5 与 SA-HPG_{10} 的 DB 值分别为 0.48 和 0.53。该结果表明，2 种产物均具备典型的超支化结构特征，且 DB 值随投料比提高呈轻微上升趋势。这可能是因为在较高的投料比条件下，体系单体浓度增加，环氧基团与已有支化结构上的羟基发生开环反应的概率提高，从而更有利于形成新的支化点。

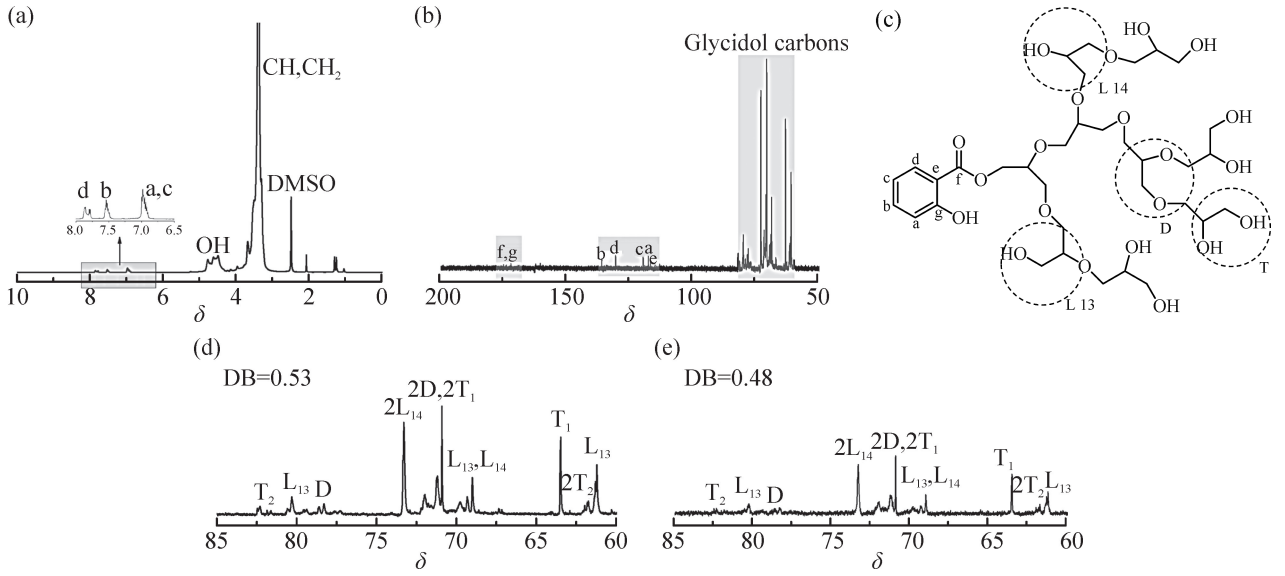


Fig. 2 （a）^{1}H-NMR spectrum of SA-HPG_{10}；（b）^{13}C-NMR spectrum of SA-HPG_{10}；（c）schematic illustration of the molecular structure of SA-HPG；（d）inverse-gated ^{13}C-NMR spectrum of SA-HPG_{10}；（e）inverse-gated ^{13}C-NMR spectrum of SA-HPG_5

在 SA-HPG 的紫外-可见吸收光谱中出现明显的 SA 特征吸收峰（Fig.3（a）），仅伴随轻微红移现象，推测该变化是由 SA 分子上接枝 HPG 链段所致。在相同浓度（0.1 mg/mL）下，SA-HPG_5 的紫外吸收强度高于 SA-HPG_{10}，这与 SA-HPG_5 中 SA 相对含量更高有关，表明 SA 组分能赋予 SA-HPG 优异的抗紫外性能。本文采用凝胶渗透色谱仪研究了投料比对 SA-HPG 数均分子量（$\overline{M}_n$）及其分子量分布指数（PDI）的影响。由 Fig.3（b）可知，当缩水甘油单体与 SA 的摩尔比分别为 5/1 和 10/1 时，所合成的 SA-HPG_5 与 SA-HPG_{10} 的 $\overline{M}_n$ 接近。另一方面，SA-HPG_5 与 SA-HPG_{10} 的 PDI 指数均小于 1.2，表现出窄分子量分布特征。此外，采用 GPC 对不同反应时间合成的 SA-HPG 的 $\overline{M}_n$ 进行对比。从 Fig.3（c）可看出，SA-HPG_5 与 SA-HPG_{10} 的相对分子质量均在反应初期迅速增长；随着反应进行，体系黏度增加，受空间位阻和扩散作用的限制，相对分子质量增长速率逐渐减缓。反应进行至 2.5 h 后，相对分子质量趋于稳定，表明聚合反应基本完成。傅里叶变换红外光谱分析结果进一步验证了 SA 与 HPG 的接枝反应。与 SA 的 FT-IR 谱图相比（Fig.3（d）），SA-HPG 在 3402 cm^{-1}，2936 cm^{-1} 和 1130 cm^{-1} 处分别出现了归属于羟基（—OH）、亚甲基（C—H）和醚键（C—O）的明显特征吸收峰。同时，SA 分子中原本在 1665 cm^{-1} 处归属于羰基（C═O）的特征峰红移到了 1678 cm^{-1}，这是由于 SA 上的羧基引发单体聚

合后转变为酯键。上述光谱变化表明,HPG 成功接枝到 SA 分子链上。值得注意的是,不同投料比合成的 SA-HPG$_5$ 与 SA-HPG$_{10}$ 呈现出相似的 FT-IR 谱图,这是因为二者具有类似的结构组成与相对分子质量。

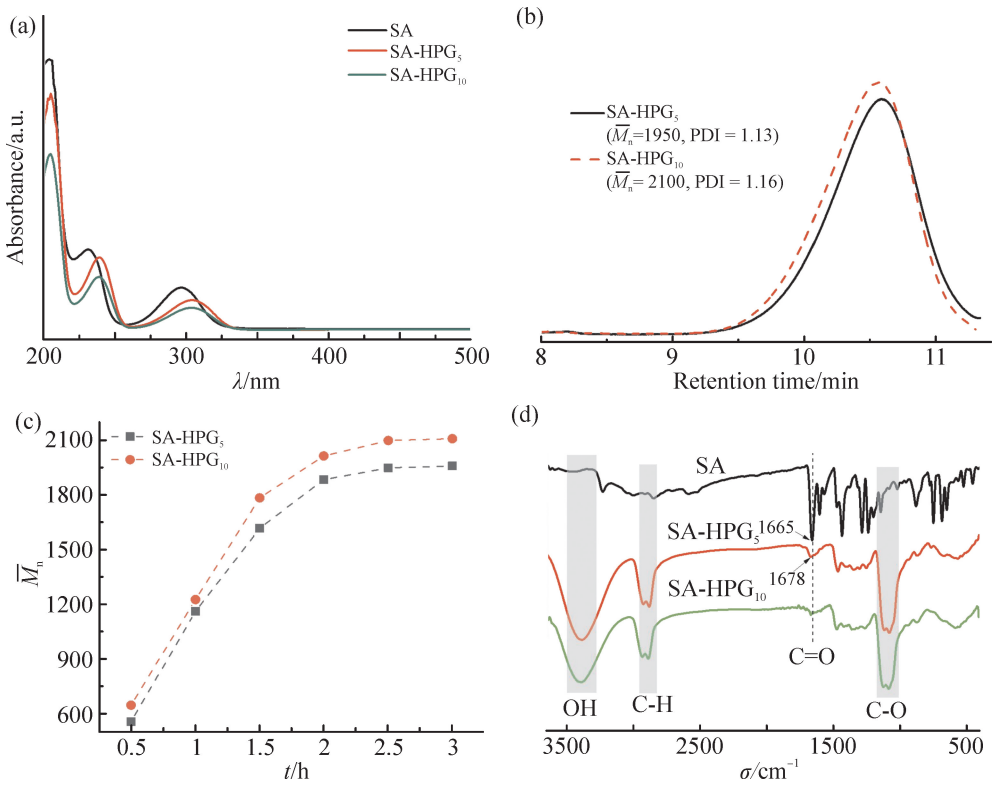


Fig. 3　(a) UV-vis absorption spectra of SA, SA-HPG$_5$, and SA-HPG$_{10}$; (b) GPC curves of SA-HPG$_5$ and SA-HPG$_{10}$; (c) molecular weight of SA-HPG$_5$ and SA-HPG$_{10}$ synthesized at different reaction time; (d) FT-IR spectra of SA, SA-HPG$_5$ and SA-HPG$_{10}$

2.1.2　SA-HPG 的细胞毒性与抗菌活性:良好的生物相容性是 SA-HPG 在生物医药、食品包装、日用品等领域实现应用的关键前提。为系统评估其生物安全性,本文采用噻唑蓝比色法考察了 SA-HPG 对 L929 小鼠成纤维细胞(正常细胞模型)与 B16 黑色素瘤细胞(肿瘤细胞模型)的细胞毒性。实验结果如 Fig.4(a)所示,当 SA-HPG 浓度低于 0.5 mg/mL 时,2 种细胞与 SA-HPG$_5$ 和 SA-HPG$_{10}$ 共孵育 24 h 后,细胞存活率均维持在 95% 以上;将 SA-HPG 的浓度提升至 2 mg/mL,2 种细胞的存活率仍保持在 86% 以上。上述结果表明,不同投料比合成的 SA-HPG 均具有良好的生物相容性,为其在诸多领域的应用奠定了安全性基础。

本文选取金黄色葡萄球菌(*S. aureus*,革兰氏阳性菌代表)与大肠杆菌(*E. coli*,革兰氏阴性菌代表)作为测试菌株评价了 SA-HPG 的抗菌活性。采用生长曲线法考察了 SA-HPG$_5$ 和 SA-HPG$_{10}$ 对 *S. aureus* 的抑菌能力,结果如 Fig.4(b)所示。阳性对照组(未添加 SA-HPG)培养 5 h 后,体系光密度(OD_{600})值显著上升,表明细菌进入快速生长期,繁殖速率加快;而添加 SA-HPG$_{10}$ 的实验组中,随着 SA-HPG$_{10}$ 浓度的升高,OD_{600} 值呈逐渐降低的趋势,培养 15 h 后细菌生长速率明显减缓,直观体现出 SA-HPG$_{10}$ 对 *S. aureus* 的生长抑制作用。经计算,在培养时间为 12 h,SA-HPG$_{10}$ 浓度为 1.2 mg/mL 与 10 mg/mL 时,其对 *S. aureus* 的抑菌率分别可达 77.4% 和 85.2%。相较于对 *S. aureus* 的抑制效果,SA-HPG$_{10}$ 对 *E. coli* 的抑菌作用较弱。由 Fig.4(c)可见,仅当 SA-HPG$_{10}$ 浓度达到 10 mg/mL 及以上时,才对 *E. coli* 表现出明显的生长抑制作用;浓度为 10 mg/mL 时,其对 *E. coli* 的抑菌率只有 52.2%,大大低于同浓度时对 *S. aureus* 的抑制效率。由 Fig.4(d)可见,在培养时间

相同时，SA-HPG$_5$ 为 10 mg/mL 时，其对 *S. aureus* 的抑制率可达 90%，对 *E. coli* 的抑制率可达 61.4%。相对于 SA-HPG$_{10}$ 抑菌效果均提高，这可能是由于 SA-HPG$_5$ 中 SA 的相对含量更高所致。另外，对 *S. aureus* 和 *E. coli* 抗菌效果的差异可能与 2 类细菌的细胞壁结构差异有关，革兰氏阳性菌（如 *S. aureus*）的细胞壁结构相对疏松，缺乏外膜屏障，更利于 SA-HPG 分子扩散至细菌表面并破坏其细胞膜结构；而革兰氏阴性菌（如 *E. coli*）的细胞壁外存在一层由脂多糖构成的外膜，该结构可形成物理与化学屏障，限制 SA-HPG 的穿透，从而导致其对 *E. coli* 的抑菌作用明显减弱[18]。为深入阐明 SA-HPG 的抗菌作用机制，采用 SEM 观察了 SA-HPG 处理前后 *S. aureus* 的形貌变化，从微观层面揭示其抑菌本质。如 Fig.5(a) 所示，未经过 SA-HPG 处理的空白组 *S. aureus* 呈典型的球形形态，细胞间排列紧密且规则，细胞膜表面光滑平整，无明显破损或凹陷，整体结构完整，展现出正常 *S. aureus* 的形态特征。经 SA-HPG 处理后的

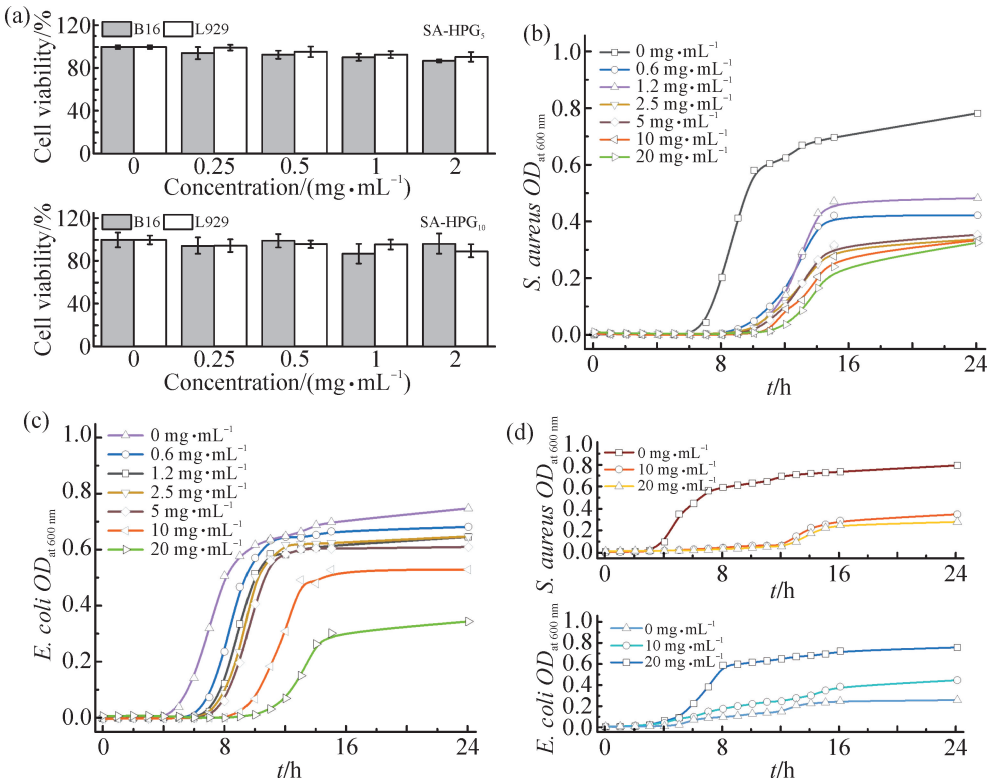


Fig. 4 (a) Cell viability of B16 and L929 cells after incubation with different concentrations of SA-HPGs for 24 h; (b) growth inhibition curves of *S. aureus* with different concentrations of SA-HPG$_{10}$; (c) growth inhibition curves of *E. coli* with different concentrations of SA-HPG$_{10}$; (d) growth inhibition curves of *S. aureus* and *E. coli* with different concentrations of SA-HPG$_5$

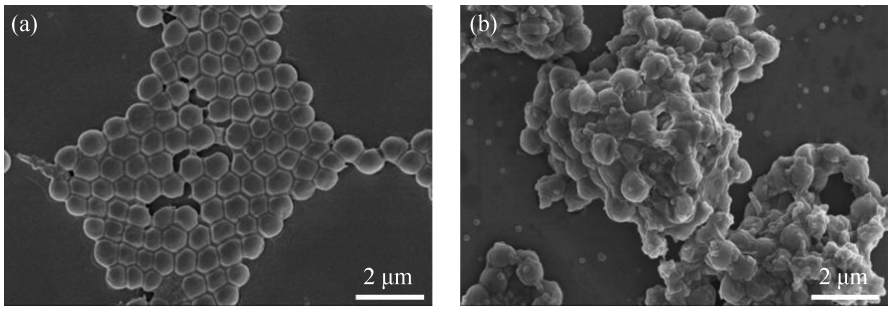


Fig. 5 SEM images of *S. aureus* (a) before and (b) after the treatment of SA-HPG

S. aureus 呈现出显著的形貌变化(Fig.5(b)),细胞球形结构被破坏,表面出现明显的塌陷、褶皱甚至破裂,部分细胞发生不规则聚集,原本完整的细胞膜结构不复存在。上述 SEM 结果直观证实,SA-HPG 可破坏 *S. aureus* 的细胞膜结构。这种结构破坏会进一步引发细菌细胞内容物(如核酸、蛋白质等)的泄漏,最终造成细菌细胞裂解死亡,从而实现其抗菌作用。

2.2　PVA/SA-HPG 复合薄膜的制备与性能

2.2.1　PVA/SA-HPG 复合薄膜的光学性能:与原料 SA 水溶性差不同,SA-HPG 因分子结构中引入大量羟基基团而展现出优异的水溶性,其在 25 ℃水中的溶解度可达 500 g/L。这一特性使其能作为功能性水性助剂引入水溶性聚合物复合体系,为后续功能材料的制备提供了良好的基础。本文以 PVA 为代表性水溶性聚合物,以 SA-HPG$_{10}$ 为代表性功能填料,通过简单的溶液共混-浇铸法成功制备了 PVA/SA-HPG 复合薄膜,考察了 SA-HPG 与 PVA 复合后薄膜的综合性能。Fig.6(a)显示了纯 PVA 膜与 PVA/SA-HPG 复合膜的 FT-IR 谱图。纯 PVA 膜在 3292 cm^{-1} 处可见明显的 —OH 特征峰。随着复合膜中 SA-HPG 添加量的增加,该 —OH 峰逐渐蓝移至 3275 cm^{-1},这一变化归因于 PVA 侧链上的 —OH 与 SA-HPG 分子的 —OH 之间形成的分子间氢键[19]。氢键作用有助于增强 PVA 与 SA-HPG 之间的界面相容性,促进形成均相的复合材料体系。在光学性能方面,复合薄膜的紫外-可见吸收光谱(Fig.6(b))显示,与纯 PVA 薄膜相比,SA-HPG 的引入使复合薄膜在 242 nm 和 307 nm 处出现了明显的吸收峰,这些吸收峰可有效捕获紫外光,有利于提高 PVA 膜的抗紫外性能。进一步分析 Fig.6(c)的紫外-可见光透过率曲线可知,随着 SA-HPG 添加量的增加,PVA/SA-HPG 复合薄膜在紫外区的透过率呈逐渐降低的趋势;当 SA-HPG 添加量达到 10%时,复合薄膜在 UVB 波段(280~320 nm,对材料与生物危害较显著的紫外区域)的透过率显著下降,较纯 PVA 薄膜展现出更强的紫外屏蔽能力。值得注意的是,在此添加量下,复合薄膜在可见光区(400~800 nm)的透过率与纯 PVA 薄膜基本相当,可满足日常包装领域对材料透明度的需求。这表明,SA-HPG 能在不降低 PVA 薄膜透明性与外观的前提下,赋予其优良的抗紫外性能,从而显著拓宽 PVA 膜在防晒包装、透明防护涂层等领域的应用范围。

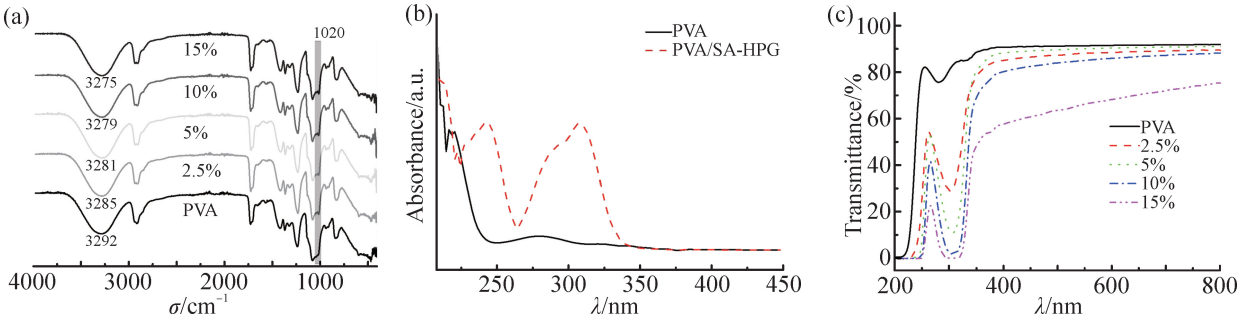


Fig. 6　(a) FT-IR spectra of pure PVA film and PVA/SA-HPG composite films; (b) UV-vis absorption spectra of pure PVA film and PVA/SA-HPG composite film; (c) UV-vis transmittance curves of pure PVA film and PVA/SA-HPG composite films

2.2.2　PVA/SA-HPG 复合薄膜的热性能:考察了 SA-HPG 添加量对复合薄膜热稳定性的影响,结果如 Fig.7(a)所示。PVA/SA-HPG 复合薄膜在 200 ℃之前的失重率约为 1%,该阶段的质量损失主要源于膜中吸附水的受热逸出;随着温度继续升高,复合薄膜进入主要热降解区间(200~500 ℃),失重率逐渐增加,此阶段的质量损失主要与 PVA 及 SA-HPG 分子链的热分解相关。对比纯 PVA 薄膜可知,添加不同含量 SA-HPG 的复合薄膜,其热分解温度均有不同程度提升;其中,当 SA-HPG 添加量为 10% 时,PVA/SA-HPG 复合薄膜的起始热分解温度较纯 PVA 薄膜提高了 6 ℃。这一结果证实,SA-HPG 的引入能通过分子间相互作用(如羟基间氢键)增强膜的热抵抗能力,在一定程度上提升其热稳定性。

2.2.3　PVA/SA-HPG 复合薄膜的力学性能:鉴于 SA-HPG 自身存在难以成膜的特点,其添加量对复

合薄膜力学性能的影响成为关乎复合薄膜后续应用的核心问题。为此,本文通过万能试验机测试了不同 SA-HPG 添加量时复合薄膜的应力-应变曲线,结果如 Fig.7(b)所示。测试数据显示,纯 PVA 薄膜的拉伸强度为 38.0 MPa,断裂伸长率为 142.7%。引入 SA-HPG 后,复合薄膜的力学性能呈现出规律性变化,拉伸强度随 SA-HPG 添加量的增加而逐渐增大,断裂伸长率则表现出先上升后下降的趋势。进一步分析可知,SA-HPG 的最佳添加量为 10%,在此条件下,复合薄膜的拉伸强度达到了 48.6 MPa,较纯 PVA 薄膜提升了 27.9%(Fig.7(c));断裂伸长率增至 230.0%,相较于纯 PVA 薄膜提高了 61.2%(Fig.7(c)),力学性能得到显著增强,这可能得益于 PVA 与 SA-HPG 组分间的强分子间相互作用力。

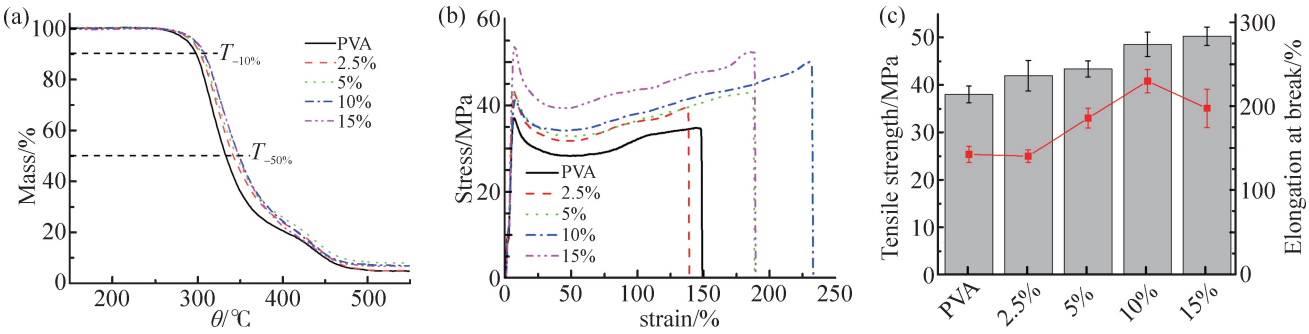


Fig. 7 (a) TGA curves of pure PVA film and PVA/SA-HPG composite films; (b) stress-strain curves of pure PVA film and PVA/SA-HPG composite films; (c) tensile strength and elongation at break of pure PVA film and PVA/SA-HPG composite films

2.2.4 PVA/SA-HPG 复合薄膜的断裂面形貌:为进一步探究 SA-HPG 对 PVA 的力学增强机理,利用 SEM 观察了拉伸样条断裂面的微观形貌。由 Fig.8(a)可见,纯 PVA 薄膜的断裂面形态较为规整平滑,呈现出典型的半脆性断裂特征。与纯 PVA 薄膜不同,添加适量 SA-HPG 的复合薄膜断裂面明显变得粗糙,且出现了清晰的褶皱结构(Fig.8(b, c)中箭头所指)。这一微观形貌差异表明,SA-HPG 与 PVA 基体之间存在较强的界面相互作用,推测是 SA-HPG 分子中丰富的羟基和醚键与 PVA 分子链上的羟基

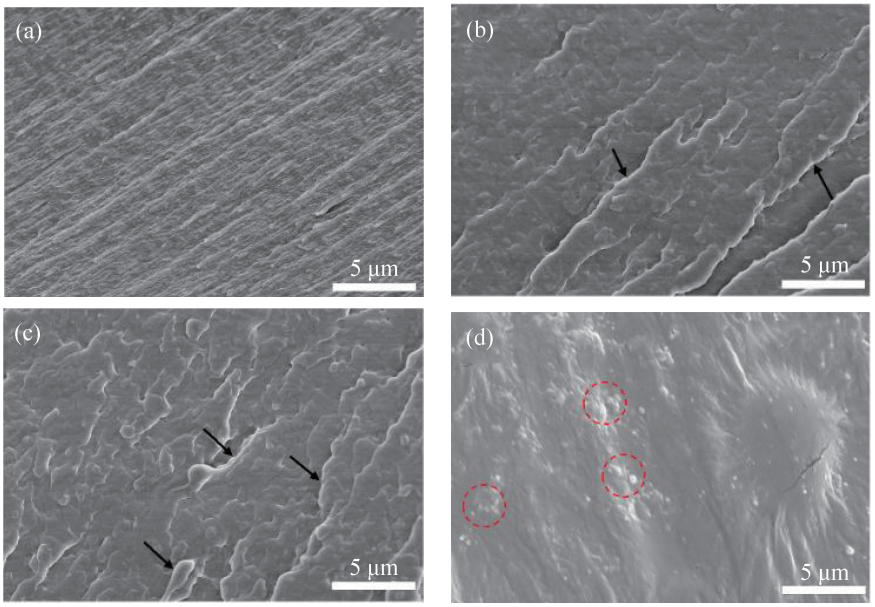


Fig. 8 SEM images of the tensile fracture surface of (a) pure PVA film and PVA/SA-HPG composite films with SA-HPG mass fraction of (b) 5%, (c) 10% and (d) 15% as compared with PVA component

形成了氢键,这种相互作用能够有效抑制 PVA 链段在拉伸过程中的取向结晶行为,进而增强复合薄膜的韧性,提高其断裂伸长率。当 SA-HPG 添加量过高时(15%),从 Fig.8(d)可观察到,复合薄膜出现了局部 SA-HPG 团聚的现象(虚线圆圈所示),该团聚结构会破坏基体的连续性,成为应力集中点,导致断裂伸长率下降,这与测试结果一致。综上,SA-HPG 对 PVA 的增强增韧作用可归纳为以下核心机制,一方面,SA-HPG 与 PVA 分子中均含有大量羟基,二者具有良好的相容性,为界面结合奠定了基础;另一方面,SA-HPG 含有的大量羟基、醚键与 PVA 分子链的羟基可构建稳定的氢键网络,该网络既能高效传递外界应力,又能抑制 PVA 链段的取向结晶,最终实现复合薄膜力学性能的协同提升。综上可知,相较于纯 PVA 薄膜,PVA/SA-HPG 复合薄膜在性能上呈现多重优势,既保持了高透过率,又具备良好的抗紫外能力和热稳定性,同时力学性能获得显著提升。这充分说明,SA-HPG 有望作为性能优良的功能性添加剂,助力传统高分子材料突破功能局限,拓展其应用潜力。

3　结论

本文以 SA 为双重功能组分同时充当引发核与催化剂,通过一步阳离子开环聚合成功实现了多功能 HPG 的合成。结果显示,合成的 SA-HPG 具有典型的超支化结构,窄的分子量分布以及优异的水溶性和良好的生物相容性。水杨酸的引入不仅赋予材料良好的紫外吸收能力,还使其表现出显著的抗菌活性,尤其对金黄色葡萄球菌具有优异的抑制效果。此外,将 SA-HPG 作为功能性添加剂与 PVA 水溶液共混后成膜,制备了 PVA/SA-HPG 复合薄膜。相较于纯 PVA 薄膜,该复合薄膜既保持了高透光率,又具备良好的抗紫外能力。在热稳定性和力学性能方面,当 SA-HPG 添加量达到 10%时,复合薄膜的起始热分解温度较纯 PVA 薄膜提高了 6 ℃,拉伸强度提高了 27.9%,断裂伸长率提高了 61.2%。因此,本文为功能化 HPG 的构筑及其在功能包装、生物医用材料等领域的应用提供了新的思路。

参考文献:

[1] Jafari M, Abolmaali S S, Najafi H, *et al*. Hyperbranched polyglycerol nanostructures for anti-biofouling, multifunctional drug delivery, bioimaging and theranostic applications[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2020, 576: 118959.

[2] 张艺子涵, 安美霖, 甘剑羽, 等. 超支化聚合物修饰氮化硼微球/环氧树脂导热复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 145-156.
Zhang Y Z H, An M L, Gan J Y, *et al*. Preparation and properties of hyperbranched polymer-modified boron nitride microsphere/epoxy resin thermal conductive composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 145-156.

[3] Zeng H, Chen Q, Zhou L. Integrating encapsulation and self-assembly-induced disulfide cross-linking: a universal strategy for preparing hydrophilic guest-loaded responsive hyperbranched polyglycerol nanogels[J]. Polymer Chemistry, 2024, 15: 3469-3474.

[4] Moore E, Robson A J, Crisp A R, *et al*. Study of the structure of hyperbranched polyglycerol coatings and their antibiofouling and antithrombotic applications[J]. Advanced Healthcare Materials, 2024, 13: 2401545.

[5] Han J, Hong J, Choi C, *et al*. Physicochemically tunable hyperbranched polyglycerol copolymerized with functional aziridine as a versatile, multivalent cross-linker for waterborne acrylic adhesives[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6: 11167-11179.

[6] Mohammadifar E, Ahmadi V, Gholami M F, *et al*. Graphene-assisted synthesis of 2D polyglycerols as innovative platforms for multivalent virus interactions[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2009003.

[7] Lee S Y, Kim M, Won T K, *et al*. Janus regulation of ice growth by hyperbranched polyglycerols generating dynamic hydrogen bonding[J]. Nature Communications, 2022, 13: 6532.

[8] Song Y, Duan Y, Zhou L. Multi-carboxylic magnetic gel from hyperbranched polyglycerol formed by thiol-ene photopolymerization for efficient and selective adsorption of methylene blue and methyl violet dyes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 529: 139-149.

[9] Wilms D, Stiriba S E, Frey H. Hyperbranched polyglycerols: from the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43: 129-141.

[10] Mohammadifar E, Bodaghi A, Dadkhahtehrani A, *et al*. Green synthesis of hyperbranched polyglycerol at room temperature[J]. ACS Macro Letters, 2017, 6: 35-40.

[11] Sunder A, Hanselmann R, Frey H, *et al*. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching

polymerization[J]. Macromolecules, 1999, 32: 4240-4246.

[12] Rosheen, Sharma S, Utreja D. Salicylic acid: synthetic strategies and their biological activities[J]. ChemistrySelect, 2023, 8: e202204614.

[13] Mandal M K, Domb A J. Antimicrobial activities of natural bioactive polyphenols[J]. Pharmaceutics, 2024, 16: 718.

[14] Yang Y, Wang M, Luo M, *et al*. Injectable self-healing bioactive antioxidative one-component poly (salicylic acid) hydrogel with strong ultraviolet-shielding for preventing skin light injury[J]. Materials Science and Engineering: C, 2021, 126: 112107.

[15] Brannon E R, Kelley W J, Newstead M W, *et al*. Polysalicylic acid polymer microparticle decoys therapeutically treat acute respiratory distress syndrome[J]. Advanced Healthcare Materials, 2022, 11: 2101534.

[16] Rifana B A, Prasana J C, Muthu S, *et al*. Experimental spectroscopy, eco-friendly solvents effect on transitions, reactive sites and biological research on methyl gallate-MTT assay (cytotoxicity)[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 371: 121092.

[17] Makhaeva G F, Grishchenko M V, Kovaleva N V, *et al*. Conjugates of amiridine and salicylic derivatives as promising multifunctional CNS agents for potential treatment of Alzheimer's disease[J]. Archiv der Pharmazie, 2025, 358: e2400819.

[18] Lopes A I, Melo A, Caleja C, *et al*. Evaluation of antimicrobial and antioxidant activities of alginate edible coatings incorporated with plant extracts[J]. Coatings, 2023, 13: 1487.

[19] Cai N, Li C, Luo X, *et al*. A strategy for improving mechanical properties of composite nanofibers through surface functionalization of fillers with hyperbranched polyglycerol[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51: 797-808.

Green Synthesis and Properties of Multifunctional Hyperbranched Polyglycerol

Tao Yuan, Chen Yang, Li Zhou

(*College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China*)

ABSTRACT: Hyperbranched polyglycerol (HPG) is a water-soluble polymer with excellent biocompatibility and holds promising application prospects in various fields. However, the facile preparation of HPG with specific functionalities remains a significant challenge. In this paper, the use of the natural small molecule salicylic acid (SA) simultaneously as initiator core and catalyst to synthesize water-soluble, multifunctional SA-HPG via one-step cationic ring-opening polymerization was reported. The synthesis process requires no organic solvents or metal catalysts, offering a simple, green, and environmentally friendly approach. The cytotoxicity of SA-HPG was evaluated through the thiazolyl blue tetrazolium bromide (MTT) method, and the results indicate good biocompatibility. Antibacterial tests confirm its high antibacterial activity. By blending SA-HPG with an aqueous polyvinyl alcohol (PVA) solution and subsequent film formation, PVA/SA-HPG composite films with significantly enhanced comprehensive properties can be readily prepared. When the mass fraction of SA-HPG is 10%, the composite film exhibits significantly reduced ultraviolet (UV) transmittance while retaining a visible light transmittance of 86%. Its thermal stability is enhanced by 6 ℃, and its tensile strength and elongation at break reach 48.6 MPa and 230.0%, respectively, which significantly outperforms those of the pure PVA film.

Keywords: hyperbranched polyglycerol; salicylic acid; cationic ring-opening polymerization; antibacterial activity; UV resistance; mechanical enhancement