

超支化高分子结构和聚集态研究的新进展

韩颖慧^{1,2*}, 巴信武³, 赵毅²

(1. 华北电力大学数理系, 保定 071003; 2. 华北电力大学环境工程学院, 保定 071003;

3. 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002)

摘要: 超支化高分子上具有大量的活性末端基, 对这些末端基的修饰和功能化会使其聚集态结构发生变化。文中针对超支化高分子所具有的独特结构和性能特点, 概述了超支化高分子的构象结构和聚集态结构的研究现状, 系统讨论了超支化高分子的支化度、分子量分布、空间尺度、玻璃化转变温度和特性粘度等分子结构参数, 并在此基础上介绍了超支化高分子的物理化学性质和分析表征方法, 同时综述了国内外学者在该领域的贡献, 展望了该领域的研究进程和发展前景。

关键词: 超支化高分子; 构象; 聚集态结构; 表征

引言

20 世纪 90 年代以来, 超支化高分子(hyper-branched polymer)以其独特的性能和潜在的应用前景而引起人们的广泛重视^[1,2]。超支化高分子的性质和应用与其分子结构密切相关。超支化高分子含有三种不同类型的重复单元: 末端单元、支化单元和线性单元。和树枝状高分子相比, 超支化高分子通常不具有中心对称的球状结构, 其生长存在着缺陷, 属于非完美生长。支化度介于 0 和 1 之间。独特的分子内部纳米微孔可以整合离子、吸附小分子或者作为小分子反应的催化活性点^[3]; 若将超支化聚合物制备成膜, 可用于分离不同的物质^[4,5]。由于具有高度支化的结构, 超支化聚合物难以结晶, 也无链缠绕, 因而溶解性能大大提高; 与相同分子量的线性分子相比, 熔融态粘度较低。超支化高分子上具有大量的活性末端基, 对这些末端基的修饰和功能化会使其聚集态的结构发生变化, 这个特点对制备功能化材料也具有非常重要的实际意义。超支化高分子独特的结构使其在许多领域均有应用, 尤其是在那些传统线性分子无力顾及的范围更可以显示其优良的性能^[6,7]。深入研究超支化高分子结构将有利于进一步了解分子内和分子间相互作用的本质, 有利于改善超支化高分子的物性, 合成新型功能高分子材料, 并为超支化聚合物的分子设计和材料设计打下坚实基础。

本文通过对超支化高分子构象结构和聚集态结构研究的概述, 深入探讨了分子结构参数及其分析方法, 综述了国内外学者在结构分析和分子设计方面的研究成果, 展望了超支化高分子研究的进程和前景, 从而为有志于从事该领域研究的科研工作者提供重要的参考依据。

1 超支化高分子构象结构和聚集态结构

超支化高分子的构象结构一直是超支化高分子结构分析争论的焦点问题。所谓超支化高分子的构象结构通常是指其在良溶剂条件下的内部结构。目前, 存在着“致密壳”和“致密核”两种理论。超支化高分子“致密壳”模型最早是 de Gennes^[8]提出的, 他指出树枝状高分子完美生长的代数是有限的。如果超过某个临界的数值, 则物理缺陷将出现形成超支化高分子。因此他推断在临界生长代数时具有一个致密壳。造成这种非完美生长的因素是多方面的, 例如排斥体积效应, 空间位阻效应以及溶剂等对此都有影

基金项目: 华北电力大学青年教师基金资助项目(200511020);

作者简介: 韩颖慧(1978—), 女, 讲师, 研究方向为高分子凝聚态物理。

*联系人: E-mail: yh.han@126.com.

响。但是一些学者^[9]利用动力学生长模型和 Monte Carlo 模拟发现分子在生长过程中存在折叠现象,并提出了与前者完全相反的结构模型,即“致密核”结构。不同的实验表明两者都有可能存在。具体属于哪种结构与形成超支化高分子的官能团以及官能团和溶剂的相互作用有关。最近, Welch 等^[19]发现外部条件对于这两种结构有重要影响,而且两种结构间具有突变现象。

高分子聚集态结构研究也是高分子科学的核心研究问题之一。利用物理和数学领域的新概念、新思想和新理论,研究超支化高分子聚集态结构,能更加深刻地认识超支化高分子结构的动态变化,以及结构与性能关系等基本科学问题。同时计算机技术的发展和现代分析测试手段的应用,使得超支化高分子的理论研究过程所提出的新概念、新思想和新成果能够被具体的实验结果验证。另一方面,实验结果也促使超支化高分子聚集态结构研究中新思想和新概念的产生与发展。近年来,有关超支化高分子聚集态结构研究的报道日趋增多,如超支化高分子溶液的热力学与统计力学研究和自恰场理论研究^[11,12];超支化高分子流变学理论和实验研究^[13];超支化共混物的形态研究^[14];超支化高分子表面和界面、自组装和图案化、胶束和微相研究等^[15~17],该领域已成为高分子科学研究的热点课题之一,是国内外学者广泛关注的研究方向。

2 超支化高分子的结构参数及分析方法

众所周知,聚合物材料的物理性质严格的依赖于分子结构参数,如分子数量分布、平均分子量、支化点密度、均方末端距和均方回转半径等。超支化高分子的特殊结构决定了其分子结构参数与普通线性聚合物比较有很大不同。

2.1 支化度和分子量分布

超支化聚合物的表征主要着眼于支化度(DB)和分子量的测定。所谓超支化聚合物的支化度是指完全支化单元和末端单元所占的摩尔分数,它是表征超支化聚合物形状结构的关键参数。支化度对于高分子的许多物理性能,例如玻璃化温度、粘度等有重要影响。它的表征主要有两种方法:

Frechet 支化度计算公式^[18]:

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

Frey 支化度计算公式^[19]:

$$DB = \frac{2D}{2D + L} \quad (2)$$

式中 D 为支化单元比例, L 为线性单元比例, T 为末端单元的比例。对于具体的反应体系,支化度也可以由统计理论进行预测。由于缺陷的存在使得超支化高分子的支化度介于 0 和 1 之间,即除了端基和支化点外,线型链也存在。对于相同化学组成的超支化高分子,支化度越大,溶解性越高,熔融粘度越低。支化度主要依靠高分辨率的核磁共振(NMR)来测定。

超支化高分子的许多性能还与其分子量和分子量分布有关。通过超支化聚合物分子量分布的控制可以改进产品质量,而且测定分子量分布也是研究和验证其聚合反应动力学的有力工具。另外,因为高分子溶液性质具有分子量依赖性,而且还与多分散性有关,研究分子量分布对于进一步探索超支化高分子溶液性质也具有非常重要的意义。一般来说,高分子的分子量可分为数均分子量、重均分子量、粘均分子量和 Z-均分子量。对于具体的反应类型可由统计理论借助高分子矩给出分子量的详细计算。早在 1952 年, Flory^[20]就利用组合统计的方法得到了 AB_f 型聚合反应体系的分子量分布,并给出了各种平均分子量的计算。Gordon, Miller, Macosko 等^[21,22]用不同的数学手段简化了大分子各种平均物理量的计算。1997 年, Moller 等^[23]给出了 AB_f 型缩聚反应支化点密度与反应程度的关系。对于自缩合乙烯基聚合反应, Muller 和 Yan 等^[24,25]从分子反应动力学出发推导出超支化高分子的分子量分布公式,并计算了平均分子量和支化度。利用 Monte Carlo 模拟计算的方法研究反应动力学问题也有报道^[26,27]。分子量的测定传统上采取凝胶渗透色谱法(GPC)。目前基质辅助激光脱附电离飞行时间质谱(MALDI-TOF)是测定超支

化聚合物分子量的新方法,它不仅可以将多分散聚合物的不同相对分子质量的组分一一分开并测定绝对相对分子质量,而且能测定传统方法无法测定的高分子相对分子质量,一张飞行离子质谱就能给出聚合物组成和端基等结构参数。还可以用它来研究大分子间快速去离子反应。

2.2 空间尺度

超支化高分子的空间尺度是表征其聚集态结构的重要物理量。空间尺度与链段之间的相互作用、溶剂的性质、pH 值和盐效应、温度和外场的作用、几何约束等密切相关。通过测定空间尺度,可以深刻认识超支化高分子聚集态的空间形态及其变化规律以及物理和化学因素对空间形态的影响。回转半径是表征超支化高分子空间尺度大小的重要统计参数,也是描述反应固化过程的重要物理量,并且在实验上可以进行具体测量^[28]。回转半径的大小依赖于分子生长的动力学过程,且与反应类型密切相关。回转半径随着反应程度的变化而变化,回转半径将影响高分子的粘度和流变性能。通常,我们所考虑的回转半径可分为数均回转半径、重均回转半径和 Z-均回转半径,它们也将随着基团转化率或反应时间的变化而变化,其中 Z-均回转半径可通过光散射实验得到。研究数均、重均和 Z-均回转半径随转化率或反应时间的变化将有利于进一步了解超支化高分子的结构及其生成动力学。理论上,有两种方法计算均方回转半径。一种是依靠计算机进行模拟^[25, 29]。另一种是分析方法,如随机支化理论^[28]、统计理论^[30]以及动力学方程近似^[31]等。

2.3 玻璃化转变温度(T_g)

玻璃化转变温度是高分子材料的一个兼具理论和应用意义的指标,因此相关的理论实验研究也较多。由于类树状的三维结构,超支化高分子的支化点多处于内部,这使得其玻璃化转变温度与其它类型高分子也不尽相同。超支化高分子的大量端基都分布于分子表面,玻璃化转变温度受“核层”结构的影响较小,受“壳层”官能团的影响较大^[32]。此外,反应程度或者分子量分布,分子的不同组分等对于玻璃化温度也有影响。理论上,超支化高分子的玻璃化转变温度可以由统计理论计算得到。研究超支化聚合物与其它聚合物共混时,还可通过 Fox 方程 $\left[\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} \right]$ 计算玻璃化转变温度。Huber 等^[31]用示差扫描量热法(DSC)观察了超支化聚醚酰胺与聚酰胺 6(PA6)共混物的玻璃化转变行为。随着超支化聚醚酰胺含量的增加,共混物的玻璃化转变温度增加,但增加程度比通过 Fox 方程计算的值稍微偏大,这说明由于超支化聚醚酰胺与 PA6 之间形成强烈的氢键,二者相容性提高,导致实验值比理论值大。另外,在超支化聚合物其他应用领域的研究中,玻璃化转变温度也是了解其性能的重要指标。Iyer 等^[34]采用亲水性线性分子聚环氧乙烷与憎水性超支化聚(胺酰胺)共聚合成了一种两段式嵌段共聚物,发现其 T_g 取决于超支化聚合物的末端基官能团的性质和数量。Wang 等^[35]以超支化高分子为基体, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 为离子制备了一种新型的大分子聚电解质,发现其 T_g 与锂盐浓度有关。这证实了聚电解质分子之间存在相互作用力,其中超支化高分子充当了锂盐的“溶剂”。

2.4 特性粘度

根据超支化高分子的生长特性,其特性粘度与其它类型的高分子也不相同。实验表明某些超支化高分子的特性粘度随分子代数的增加并不具有单调性,而是在某处存在一个极大值^[36]。这是由于超支化高分子在溶液中呈球形,无链缠结,在溶液中虽然存在着溶胀现象,但溶胀前后的体积变化较小。这与线性高分子的特性粘度完全不同,这支持了 de Gennes 的“致密壳”模型,在此方面,排斥体积效应,分子官能团的相互作用等也对此有很大影响。

2.5 其它

超支化高分子具有统计自相似结构,因此可用分形和标度理论来进行结构研究。Borisov 等^[37]探讨了超支化高分子的普适规律,给出了分形维数、标度指数和标度律。这对于加深认识超支化高分子聚集态结构的变化规律和结构调控机制具有指导意义。此外,研究超支化高分子的溶胀特征、流变行为、pH 值、官能团间的相互作用,氢键、溶剂作用及盐效应等因素对超支化高分子结构的影响,揭示超支化高分子在溶液中空间形态变化特征,结合 DSC 等其他分析测试手段,研究超支化高分子聚集态变化的动力学

与热力学, 探讨超支化高分子的基本分子参数与其聚集态结构之间的内在联系, 也将成为超支化高分子结构与性能研究的有效途径。

3 我国学者在超支化高分子结构研究和分子设计中的贡献

除前文介绍的该领域国际前沿的研究成果外, 这里特别要提及的是我国学者在超支化高分子结构研究和分子设计领域所做出的富有特色的贡献。颜德岳等利用自缩合开环反应制备出超支化高分子, 对其结构单元进行了表征^[24, 25], 并研究了宏观自组装问题^[17]。施文芳等用 AB_f 型单体制备出具有低粘度, 高活性且与基材具有高粘接力等优良性能的超支化聚酯^[38]。唐黎明等合成了具有芳脂型超支化聚合物, 并进行了流变学研究^[39]。唐小真等合成了超支化缩水甘油酯, 并研究了其电导率的问题^[40]; 程镕时和余学海等研究了超支化高分子在毛细管表面的吸附问题^[41]; 沈家骢等合成了聚芳脂树状分子, 并研究树状分子的自组装问题^[42]; 巴信武等利用高分子溶液的统计热力学理论、扩散控制凝聚(DLCA)和反应控制凝聚(RLCA)理论对超支化聚合反应体系的分布函数、分布函数不变性、各种平均分子量和分子平均尺度、网络结构参数、标度行为等一系列问题进行了细致研究, 并利用子链概念给出了考虑排斥体积效应时空尺度度的计算方案^[43, 44]。

我国学者的研究成果丰富了超支化高分子结构和聚集态的研究内容, 加深了超支化高分子微相结构形成机理和形成过程的认识, 深入了物理和化学因素对聚集态结构影响的理解, 为超支化高分子的应用研究提供了理论和实验依据。

4 展望

随着各国学者对超支化高分子研究和探索的深入, 一些新型功能高分子材料也相继出现, 但由于该领域理论体系尚不完善, 许多机理尚待研究, 这在一定程度上将有可能制约实验工作的进程。因而未来超支化高分子研究的重点, 是在拓展和深化应用领域, 完成和完善功能化研究的同时, 深入研究超支化高分子构筑基元的结构, 以及微观反应动力学机制对构筑基元的影响, 探索和改善结构分析方法及表征手段, 使理论研究与实验工作相辅相成, 共同推进高分子科学的发展。

参考文献:

- [1] Kim Y H, Webster O W. J Am Chem Soc, 1990, 12(4): 592.
- [2] Kim Y H, Webster O W. Macromolecules, 1992, 25: 5561.
- [3] Jansen J F G A, de Brabander-van den Berg E M M, Meijer E W. Science, 1994, 266: 1226.
- [4] Bruening M L. Langmuir, 1997, 13: 770.
- [5] Shi B, Lu X C, Zou R, et al. Wear, 2001, 251: 1177.
- [6] Miller T M, Nennam T X, Kwock E W, et al. J Am Chem Soc, 1993, 115: 356.
- [7] Prechet J M J, Henmi M, Gitssov I, et al. Science, 1995, 269: 1080.
- [8] De Gennes P G, Hervet H J. J Phys Lett, 1983, 44: 351.
- [9] Lescance R L, Muthukumar M. Macromolecules, 1990, 23: 2280.
- [10] Welch P. Macromolecules, 1998, 31(17): 5892.
- [11] Borkovec M, Koper G J M. Macromolecules, 1997, 30: 2151.
- [12] Boris D, Rubinstein M. Macromolecules, 1996, 29: 7251.
- [13] Lee A T, McHugh A J. Macromolecules, 2001, 34: 9080.
- [14] Mezzenga R, Plummer C J G. Polymer, 2001, 42: 305.
- [15] Zhou Y, Bruening M L, Berghreiter D E. J Am Chem Soc, 1996, 118: 3773.
- [16] Krall A H, Weitz D A. Phys Rev Lett, 1998, 80: 778.
- [17] Yan D, Zhou Y, Hou J. Science, 2004, 303: 65.
- [18] Hawker C J, Lee R, Fréchet J M J. J Am Chem Soc, 1991, 113: 4583.
- [19] Höltzer D, Frey H. Acta Polym, 1997, 48: 298.
- [20] Flory P J. J Am Chem Soc, 1952, 74: 2178.

- [21] Gordon M. Proc R Soc. London, 1963, A268, 240.
- [22] Macosko C W, Miller D R. Macromolecules, 1976, 9, 199.
- [23] Beginn U, Drohmann C, Moller M. Macromolecules, 1997, 30, 4112.
- [24] Yan D, Muller A H E. Macromolecules, 1997, 30, 7024.
- [25] Yan D, Gao C. Macromolecules, 2000, 33, 7693.
- [26] Hanselman R, Höltel D, Frey H. Macromolecules, 1998, 31, 3790.
- [27] Cameron C, Favcett A H. Macromolecules, 2000, 33, 6551.
- [28] Burchard W. Adv Polym Sci, 1983, 48, 1.
- [29] Cameron C, Favcett A H, Hetherington C R, et al. Macromolecules, 2000, 33, 6551.
- [30] Zimm B H, Stockmayer W H. J Chem Phys, 1949, 17, 1301.
- [31] Ba X, Wang H, Zhao M, et al. Macromolecules, 2002, 35, 3306; 2002, 35, 4193.
- [32] 朱振东, 罗凯, 苏琳, 等. 塑料工业, 2005, 33, 1.
- [33] Huber T, Potschke P, Pompe G, et al. Macromol Mater Eng, 2000, 280/281, 33.
- [34] Iyer J, Fleming K. Macromolecules, 1998, 31, 8757.
- [35] Wang Z X, Ikeda M, Hirata N, et al. J Electrochem Soc, 1999, 146, 2209.
- [36] Féchet J M J, Hawker C J. React Funct Polym, 1995, 26, 127.
- [37] Borisov O V, Daoud M. Macromolecules, 2001, 34, 8286.
- [38] 魏焕郁, 施文芳. 高等学校化学学报, 2001, 22, 338.
- [39] 唐黎明, Kricheldorf H R. 高等学校化学学报, 2001, 22, 1073.
- [40] Wang X, Chen J, Hong L, et al. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2001, 39, 2225.
- [41] 徐敏, 严晓虎, 程镨时, 等. 高分子学报, 2001, 4, 476.
- [42] 薄志山, 张希, 杨梅林, 等. 高等学校化学学报, 1997, 18, 326.
- [43] Ba X, Zhang S, Wang H, et al. Chin Phys Lett, 2002, 19, 1135.
- [44] Ba X, Han Y, Wang H, et al. Macromolecules, 2004, 37, 3470.

Recent Progress in the Structure and Condensed Phase of Hyperbranched Polymers

HAN Ying-hui^{1, 2 *}, BA Xin-wu³, ZHAO Yi²

⁽¹⁾ Department of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

⁽²⁾ College of Environmental Technology, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

⁽³⁾ College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: There is a great deal active end group existing in hyperbranched polymer, which condensed phase structure will be transformed by virtue of modification and functionalization of active end group of hyperbranched polymer. The special structure and properties of hyperbranched polymer were introduced in this paper. The present investigation of the conformation and the condensed phase structure were summarized. Its molecular structure parameters were discussed systematically, including branching degree, molecular weight distribution, molecular size, glass transition temperature, intrinsic viscosity and so on. On these bases, physical chemistry properties and characterization were illustrated extensively. Furthermore, the article reviewed the contributions of worldwide scholars and made some predictions for the future developments and process of hyperbranched polymer.

Key words: Hyperbranched polymer; Conformation; Condensed phase; Characterization