

超分子聚合机理

齐士成, 江盛玲, 吕亚非*

(北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要:与共价键聚合物由单体(M_1)通过共价键连接不同,超分子聚合物是由单体(M_2)通过非共价键连接而成的长链大分子。聚合包括分子聚合和超分子聚合。超分子聚合描述 M_2 通过非共价键自组装形成超分子聚合物的过程,涉及氢键、 π - π 堆砌型和立体匹配等驱动力以及分子识别、协同性等特征,与 M_1 通过共价键形成聚合物的过程(分子聚合)不同。为了解超分子聚合物链结构形成机理,本文分析和讨论超分子聚合的三个主要机理:(1)线性链生长;(2)螺旋链生长;(3)拓扑链生长。

关键词:超分子聚合物;超分子聚合;线性链生长;螺旋链生长;拓扑链生长

1 概论

20 世纪是共价键合成聚合物形成与发展的辉煌时期并诞生了超分子聚合物,从而形成了完整地聚合物科学与工程。早在 1920 年 Staudinger(1953 年诺贝尔化学奖得主)划时代地提出共价键合成聚合物是由短重复单元组成的长链大分子概念^[1],1931 年 Carothers 使用聚合(Polymerization)来描述单体通过缩聚、加聚等反应形成长链大分子^[2]。1953 年 Flory(1974 年诺贝尔化学奖得主)在其经典著作《聚合物化学原理》(Principles of polymer chemistry)中阐述了聚合统计力学理论^[3]。1987 年诺贝尔化学奖得主 Lehn 于 20 世纪 90 年代将超分子化学推广到超分子聚合物,把非共价键相互作用、分子识别、自组装、动态聚合物等概念应用在聚合物科学与工程领域^[4,5]。超分子聚合物定义为由具有可逆和方向性的非共价键单体单元组成的长链大分子^[6],包括氢键、 π - π 堆砌、金属配位和拓扑等多种类型^[7,8]。超分子聚合(Supramolecular polymerization)也被用来描述单体单元通过分子识别和非共价键形成长链大分子的过程^[9,10]。超分子聚合物的产生和蓬勃发展完善了聚合物科学与工程体系^[11~14],不仅把聚合物的概念从共价键扩展到非共价键,把可形成聚合物的单体(M)从含双键、双功能团等单体(M_1)扩展到含双和多位点单体或建筑模块(M_2),把聚合方法从缩聚、加聚等涉及共价键的链生长过程即分子聚合(molecular polymerization)扩展到涉及非共价键的链生长过程即超分子聚合,而且扩展了聚合物材料的功能和应用范围。所以,Carothers 最早使用的聚合的含义现在应该包括分子聚合和超分子聚合,单体的含义也应该包括 M_1 和 M_2 (图 1)。

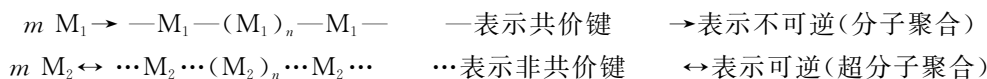


图 1 聚合概念的扩展(分子聚合+超分子聚合)

Figure 1 Polymerizations include molecular polymerization and supramolecular polymerization

21 世纪聚合物科学与工程将继续飞速发展,目标之一是在创造新的分子和超分子聚合方法的基础上,精密控制大分子构造和形态包括聚合物链的尺度、均一性、拓扑性、功能性、微结构和纳米结构,在明确共价键聚合物和超分子聚合物结构-性能关系的基础上合理设计、制备和应用更多的先进、功能和智能材料^[15]。作为聚合物科学与工程的重要分支之一,超分子聚合物也更加引人注目,因为组成超分子聚合

收稿:2011-4-6; 修回:2011-5-25;

作者简介:吕亚非(1955—),男,博士,研究员,主要从事功能高分子和复合材料研究。E-mail: ylu623@gmail.com.

物的非共价键具有可逆性,不仅可提供多样化的结构和功能,也具有好的加工性。而超分子聚合机理的深入研究将为发展新型超分子聚合物提供理论基础。超分子聚合从单体(M_2)的选择,链生长的可逆性、协同性等都与分子聚合不同。为了理解超分子聚合物链结构的形成机理,本文介绍 Ciferri^[9]、Meijer 等^[10]和 Zhao 等^[16]在超分子聚合机理方面所做的重要工作,综述超分子聚合机理研究的进展。

2 超分子聚合机理

根据 Ciferri^[9]、Meijer 等^[10]和 Zhao 等^[16]对超分子聚合机理的研究,可把超分子聚合分为三个主要机理:(1)线性链生长(Ciferri 称为多阶开缔合机理, multistage open association, MSOA;或称为等活性键生长, isodesmic supramolecular polymerization),描述线性链超分子聚合物的生长过程;(2)螺旋链生长(Ciferri 称为螺旋链生长, Helical growth, HG; Zhao 等称为协同生长, Cooperative supramolecular polymerization 或成核-伸长机理 Nucleation-elongation),描述螺旋链超分子聚合物的生长过程;(3)拓扑链生长(Meijer 等称为环-链生长, Ring-chain mediated supramolecular polymerization),描述成环与线性链超分子聚合物生长的竞争。

2.1 线性链生长机理

线性链超分子聚合物包括氢键型、 π - π 堆砌型和金属配位型的形成是通过双位点单体之间的非共价键连接,属于等活性键(isodesmic model)生长模式(见图 2)^[10]。所谓等活性键是指任何单体与另一个单体或齐聚物发生非共价键相互作用时的吉布斯活化能(ΔG)相同,平衡常数相等($K_2 = K_3 = \dots = K_n = K$)。因此,用该机理可推导超分子线性链生长过程(没有小分子产生)的双位点单体浓度(C_0)与重均聚合度(DP_w)的关系(见式 1)^[9,17]。

$$C_0 = (DP_w^2 - 1)/4K \quad (1)$$

式中, $DP_w = M_w/M_0$ 。

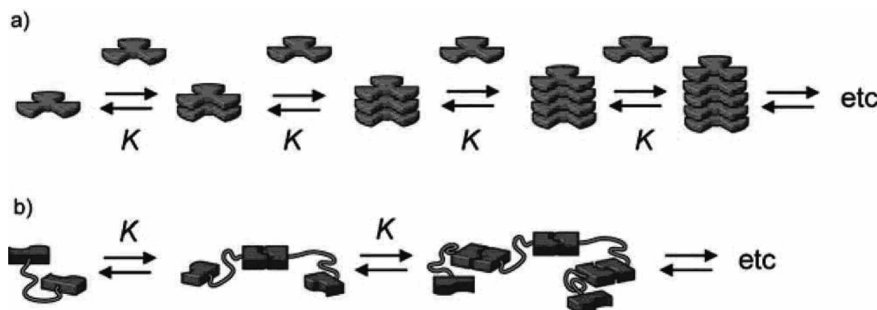


图 2 线性链生长(a) π - π , (b)氢键

Figure 2 Linear chain growth of (a) π - π , (b) hydrogen bonds

π - π 堆砌型超分子聚合物是芳烯-芳烯的 π 给体(富 π 电子)和 π 受体(缺 π 电子)通过面对面相互作用而生长的。氢键型超分子聚合物是通过含氢键给体和受体的相互作用而生长的,除了一般的端基型氢键型超分子聚合物外,还有两种特殊类型:(1)两面型(Janus),如 Meijer 研究的具有自互补性的脲嘧啶酮衍生物形成的商品化氢键型超分子聚合物;(2)夹缝型(Clefts),如 Lehn 研究的 2,6-二羟基-1,3-二氮杂苯和 2,6-二乙酰胺吡啶形成的首个氢键型超分子聚合物。多重氢键及其给体-受体排列方式(存在吸引和排斥相互作用)和形成液晶相可以提高超分子聚合物的热稳定性和力学性能^[18],体现了非共价键的协同性(见式 2)^[19]。由于大多数氢键型超分子聚合物可以形成液晶相, Ciferri^[9]把形成液晶相也作为一种超分子聚合机理,但液晶相只是超分子聚合物的一种聚集态。

$$\alpha = \ln K_{\text{multi}} / \ln K_{\text{mono}}^m = \Delta G_{\text{multi}} / n \Delta G_{\text{mono}} \quad (2)$$

式中 α 为协同因子, K_{multi} 为多重非共价键的平衡常数, K_{mono} 为单重非共价键的平衡常数, m 为单重非共价键的个数。

2.2 螺旋链生长机理

螺旋链超分子聚合物的生成涉及 2 种非共价键相互作用,因此,能形成螺旋链的单体需具有四位点^[9]。螺旋链生长的 Oosawa-Kasai 模型见图 3a^[20]。以具有 C_3 对称性的盘状分子(见图 3b)为例^[10],主相互作用(π - π 堆砌)促进线性链生长,次相互作用(氢键)促进主链的旋转,形成螺旋链(见图 3c)。螺旋链生长机理为不等活性键生长机理,有 2 种类型^[16]:(1)单核(第一步单体与另一个单体发生非共价键相互作用时的吉布斯活化能与此后第二、三、 $\cdots$ n 步不同,即 $K_2 < K_3 = K_4 = \cdots = K_n = K$);(2)多核(第 i 步单体与另一个单体发生非共价键相互作用时的吉布斯活化能与第 $i+1$ 步不同,即 $K_2 = K_3 = \cdots = K_i < K_{i+1} = \cdots = K_n$)。单核类型的螺旋链生长过程的数均聚合度(DP_n)与 C_0 的关系见式 3^[16,18],多核类型的螺旋链生长过程的数均聚合度(DP_n)与 C_i 的关系见式 4^[16]。

$$DP_n = [(C_0 - C_c)/C_c]^{1/2} \sigma^{-1/2} \quad (3)$$

$$DP_n = [(C_0 - C_c)/C_c]^{1/2} \sigma''^{-1/2} \quad (4)$$

式中, C_c 为螺旋链形成的临界浓度, σ 和 σ' 为成核因子, $\sigma = K_2/K$, $\sigma' = \Pi K_i/K_{n-1}$ 。

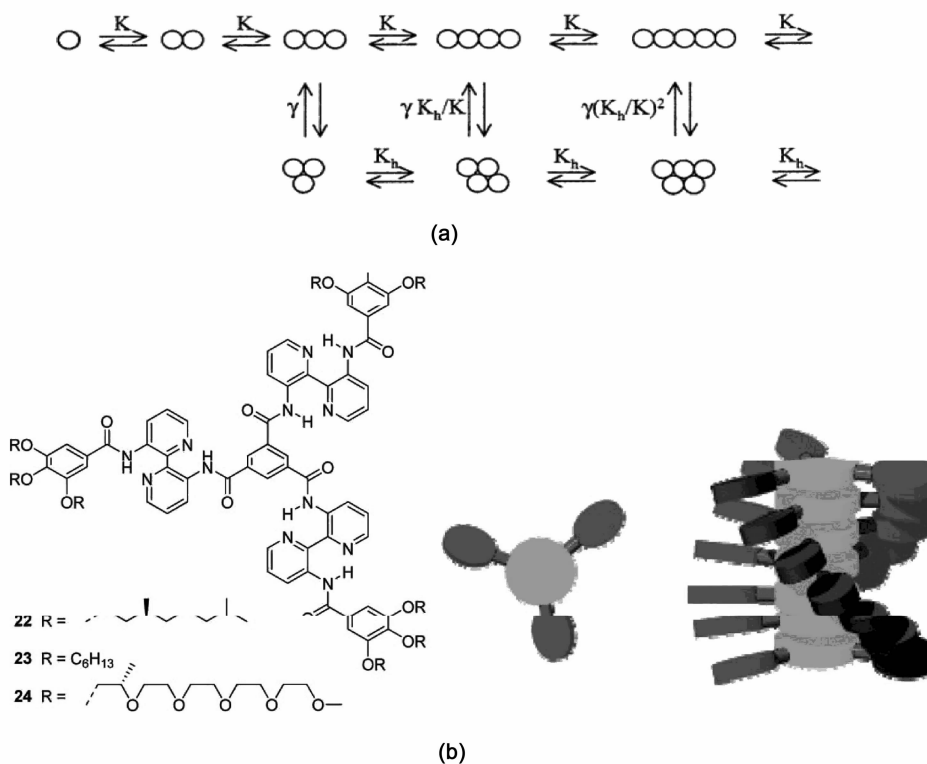


图 3 (a)Oosawa-Kasai 模型,(b)盘状分子的螺旋链生长

Figure 3 (a) Oosawa-Kasai model, (b) helical chain growth of a discotic monomer

2.3 拓扑链生长机理

聚合物拓扑学研究聚合物分子链中单体单元的几何排列,涉及点、线、环的变换关系。拓扑聚合物包括聚轮烷、聚索烃等含环状的机械互锁聚合物^[21]。通过非共价键形成的含环状的机械互锁聚合物为超分子拓扑聚合物。拓扑链生长机理是非共价键连接的环境聚合物、聚轮烷、聚索烃等超分子拓扑聚合物的成环或线性生长过程,Meijer 等用环-链生长(Ring-chain)机理描述(见图 4)^[10]。Meijer 等用分子内相互作用平衡常数(K_{intra})和分子间相互作用平衡常数($K_{inter} = K$)之比联系超分子聚合物的有效摩尔浓度(EM_i)和双位点单体的有效摩尔浓度(EM_1)的关系,即线性链生长(符合等活性键假定,即只有一个 K_{inter})和成环生长的竞争关系(见式 5)。

$$EM_i = K_{intra(i)} / K_{inter} = EM_1 i^{-5/2} \quad (5)$$

环状单体(如冠醚衍生物,图 5a)之间的分子间相互作用导致线性链生长(如生成聚轮烷,图 5b),而

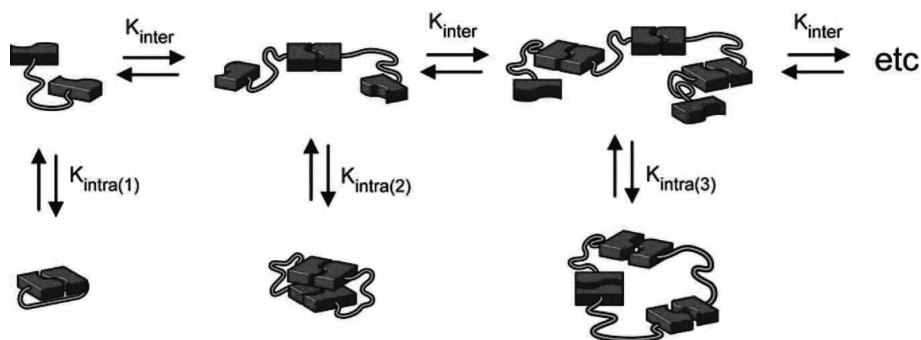
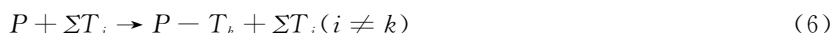


图 4 环-链生长

Figure 4 Ring-chain growth

分子内相互作用导致环状化合物或聚索烃的形成(图 5b)^[10]。除了氢键等非共价键的能量因素,超分子拓扑聚合物的形成还与立体(几何)匹配的熵因素有关,其分子识别过程见式 6。



式中 P 为环状化合物, T 为线性化合物。只有符合立体匹配条件的第 k 个线性链聚合物可与环链聚合物形成超分子聚合物,而不符合的 i 个线性链聚合物不能与环链聚合物形成超分子聚合物。

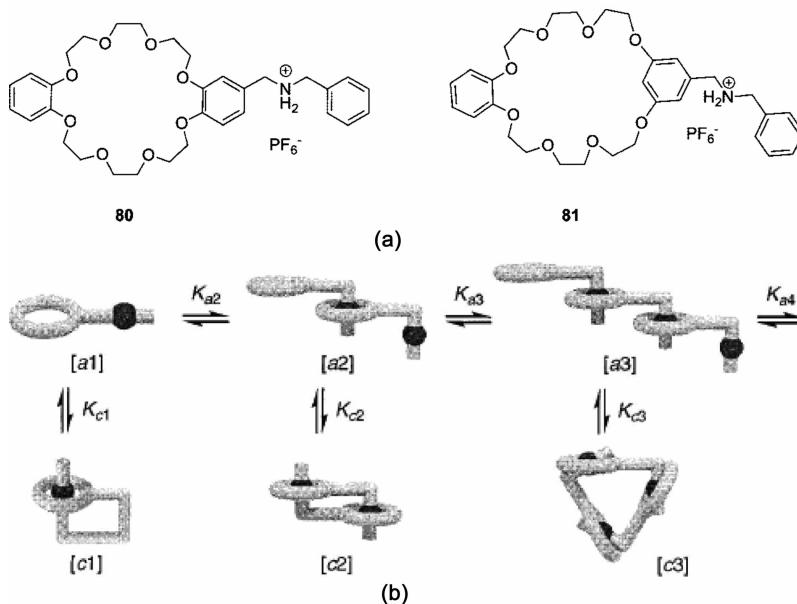


图 5 (a)二苯并 24-冠-8 衍生物,(b)聚轮烷(线性生长)或索烃(成环)的形成

Figure 5 (a) Dibenzo-24-Crown-8 derivative, (b) formation of polyrotaxanes and polycatenanes

3 结语

超分子聚合描述单体(M_2)通过非共价键形成超分子聚合物的过程,也是自组装的一种形式,主要包括 3 种机理:(1)大多数超分子聚合物通过氢键、 π - π 堆砌等形成的线性链生长机理;(2)通过主、次 2 种非共价键相互作用导致螺旋链的产生的螺旋链生长机理;(3)涉及拓扑聚合物的成环或线性生长过程的拓扑链生长机理。

参考文献:

- [1] Staudinger H. Ber Dtsch Chem Ges, 1920, 53(6): 1073~1085.
- [2] Carothers W H. Chem Rev, 1931, 8(3): 353~426.

- [3] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953, 1.
- [4] Lehn J M. Angew Chem Int Ed, 1990, 29(11): 1304~1319.
- [5] Lehn J M. Prog Polym Sci, 2005, 30(8~9): 814~831.
- [6] Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. Chem Rev, 2001, 101(12): 4071~4097.
- [7] Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W. MRS Bull, 2000, 25(4): 49~53.
- [8] Fustin C A, Guillet P, Schubert U S, Gohy J F. Adv Mater, 2007, 19(13): 1665~1673.
- [9] Ciferri A. Macromol Rapid Commun, 2002, 23(9): 511~515.
- [10] Greef T F A, Smulders M M J, Wolffs M, Schenning A P H J, Sijbesma R P, Meijer E W. Chem Rev, 2009, 109(11): 5687~5754.
- [11] 吕亚非. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 47~51.
- [12] 吕亚非. 功能高分子学报, 2004, 17(2): 307~316.
- [13] 吕亚非. 高分子通报, 2005, (3): 100~108.
- [14] 吕亚非. 材料导报, 2005, 19(1): 9~12, 16.
- [15] Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2005, 30(8~9): 858~875.
- [16] Zhao D, Moore J S. Org Biomol Chem, 2003, 1(20): 3471~3491.
- [17] Fan Y, Zhi X, Jin H, Lu Y. Adv Mater Res, 2006, 11~12: 639~642.
- [18] Beginn U. Prog Polym Sci, 2003, 28(7): 1049~1105.
- [19] Mulder A, Huskens J, Reinhoudt D N. Org Biomol Chem, 2004, 2(23): 3409~3424.
- [20] Gestel J A M. Theory of Helical Supramolecular Polymers. Eindhoven: Technical University of Eindhoven, 2003.
- [21] 黄丽. 高分子材料. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2010, 281.

Supramolecular Polymerization Mechanisms

QI Shi-cheng, JIANG Sheng-ling, LÜ Ya-fei

(Key Laboratory of carbon fiber and functional polymers, Ministry of Education,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Supramolecular polymers are made of repeating units held together by only non-covalent bonds through monomers M_2 , which are different with those molecular polymers composed of repeating units held together by covalent bonds through monomers M_1 . Polymerizations include molecular polymerization and supramolecular polymerization. Supramolecular polymerization as one of the molecular self-assembly processes describes the formation of supramolecular polymer chain through non-covalent bonds. Due to the difference between molecular polymerization and supramolecular polymerization from monomers used, molecular recognition, polymerization reversibility and entropy-driving features, three main supramolecular polymerization mechanisms, linear chain growth, helical chain growth, and topological chain growth, were analyzed and discussed.

Key words: Supramolecular polymers; Supramolecular polymerization; Linear chain growth; Helical chain growth; Topological chain growth