

展 望

高支化聚合物的合成与表征

王国建 颜德岳

(上海交通大学化学化工学院, 上海, 200240)

提要 介绍了近年来在分子化学领域内十分活跃的高支化聚合物研究的状况。指出通过 AB_x 型单体的缩聚反应和 $A=B-C^*$ 型单体的自缩合乙烯基聚合都可获得高支化聚合物。目前用以表征高支化聚合物支化度和分子量的方法主要为核磁共振法和凝胶渗透色谱法, 在实际应用中都存在局限性。

关键词 高支化聚合物, 合成, 表征, 支化结构, 支化度

引言

高度支化的聚合物(highly branched macromolecules)的研究是近十年来分子化学领域中的热门话题之一。由于其新奇的结构、独特的性能和潜在的应用前景, 这类聚合物已受到科学界和工业界的普遍关注^[1~7]。

从结构特征来区分, 高度支化的聚合物可分为两类, 树枝状聚合物(dendrimer)和高支化聚合物(hyperbranched polymer)^[8~15]。树枝状聚合物分子具有规则的和可控制的支化结构。通常它们必须经多步连续合成来制备, 每一步合成后都要经过分离、提纯等操作, 过程十分繁琐。而高支化聚合物往往可通过 AB_x 单体的直接聚合一步制得, 简单易得。但高支化聚合物的分子支化结构不完善, 而且难以控制。尽管这两类聚合物在结构上和性质上存在差别, 但有许多化学性质和物理性质却十分相近^[16]。例如在分子结构的表面上都有很高的官能度; 在有机溶剂中都有很大的溶解度; 与相应的线型分子相比, 它们的熔体和溶液都有较低的粘度^[17~19], 而玻璃化转变温度不受分子结构的影响等等^[20]。

由于高支化聚合物可通过一步法聚合直接获得, 它显然比树枝状聚合物更有可能实现大规模工业生产, 更具有应用潜力, 因此近年来人们对它们表现了更大的兴趣^[21~26]。根据它们的特点和性能, 预计可在涂料、粘合剂、流变助剂、线性聚合物的改性剂、晶体成核剂、有机-无机掺杂物的结构控制剂等方面找到用武之地^[27~31], 为此已有科学家申请了专利^[3, 32~35]。

高支化聚合物概念的提出可追溯到 47 年前。1952 年, Flory 在他的论文已提到了这类聚合物, 讨论了它们的结构, 给出了它们的分子量分布, 并将其写进了他在第二年出版的著名教科书中^[36, 37]。但由于这类聚合物缺乏优良的力学性能, 长期以来被认为无实际用途而被置之不理。直到近年, 人们发现了它们独特的结构与性能间的



王国建 1953 年生于上海市。1974 年进入上海化工学院四川分院学习, 1977 年毕业后留校任教。1979 年考入上海化工学院(现华东理工大学)师从赵德仁教授攻读硕士学位。1982 年毕业后进入同济大学, 历任讲师、副教授、教授。现任同济大学材料学院高分子材料科学与工程系主任兼高分子材料研究所所长, 中国防腐蚀学会理事。1996 年赴德国斯图加特大学研究活性阴离子聚合, 1998 年再次赴德国美因兹大学研究活性聚合和高支化聚合物的合成和表征。近年来共发表论文 30 多篇。1996 年进入上海交通大学师从颜德岳教授攻读博士学位(在职)。

关系而被重新提了出来,并开展了大量的研究工作,取得了显著的成效。在这些工作中, Kim, Webste, Hawker 和 Frechet 等人作出了卓越的贡献^[2,38~44]。

1 高聚物的结构与支化高聚物

在经典的教科书上,长期以来将高聚物分为线型、支链型和体型结构三大类。除了少量特殊结构的支化高聚物外(如星型、梳型和接枝共聚物等),通常认为支化高聚物的各种性能不如相应的线型高聚物。因此对支化高聚物基本上是持排斥和否定态度的^[45,46]。正因为如此,尽管 Flory 在 47 年前已提出了高支化聚合物的概念,并从理论上进行了处理,给出了这类高聚物的分子量分布,但多年来高支化聚合物一直处于被置之不理的地位。

近年来,随着高分子科学的进展,高分子结构与性能间的关系研究不断深入,使得人们对支化高聚物有了新的认识。支化对高分子的性能具有重大的影响。支化高聚物中支链的性质、支链的长度、支链的分布、支化度等物理参数与它的化学、物理、力学、流变学性能都有十分密切的联系。这种影响的积极意义或消极意义完全应根据研究目的和应用目的来决定^[47]。

高支化聚合物之所以长期不被人们重视的另一原因是表征手段的缺乏。有资料表明,远在 1990 年由 Kim 和 Webster 以 3,5-二溴苯基硼酸为单体制备出首例高支化聚合物之前,高支化聚合物已在许多偶然的场合作为聚合反应的副产物被合成出来。例如,1921 年, Hunter 和 Woollett 用乙基碘(ethyl iodide)与三卤苯酚的银盐作用,得到一种高分子量的、无规结构的产物。遗憾的是由于当时高分子分析手段的匮乏,对这种产物不可能进行结构表征。而今天我们可以根据所用的原料推测,这种产物很可能是一种高支化聚合物^[48]。

2 高支化聚合物的合成

2.1 Flory 理论的基本要点

Flory 在他 1952 年的论文和 1953 年的著作中从理论上证明,同一分子中含有一个 A 官能团和 n 个 B 官能团($n \geq 2$)的单体,经过分子间的缩合反应,可以形成一种高度支化的聚合物而不会发生凝胶。每一步 A 和 B 之间的反应,将再生出 $n-1$ 个 B 官能团。对这种单体的基本要求是^[18]:

- (1) 官能团 A 和 B 可通过某种方式活化,例如通过催化剂或通过去除保护基团实现活化;
- (2) 经活化的官能团 A 和 B 之间可相互反应,但自身间都不会反应;
- (3) 官能团 A 和 B 的反应活性不会随反应的进行而变化;
- (4) 官能团 A 和 B 的反应活性应该足够高,并且是专一的,以便能聚合成高分子量的产物,并能抑制副产物的产生;
- (5) 分子内不会发生环化反应。

在此基础上, Flory 导出体系的数均聚合度、重均聚合度和聚合度分布指数公式。

2.2 AB_x 单体的增长过程

AB_x 型单体的增长过程是典型的缩聚反应过程。以 Kim 和 Webster 提出的 3,5-二溴苯基硼酸单体的聚合为例^[2],可写出反应的第一步,如图 1 所示。

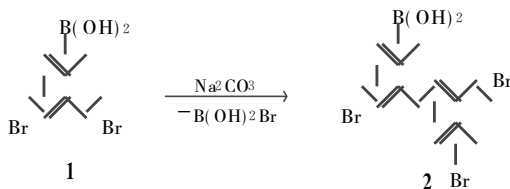


图 1 3,5-二溴苯基硼酸自缩聚形成二聚体

从图 1 可见,反应的第一步是两个单

体进行缩合形成二聚体。在这步反应中,随着一分子 $B(OH)_2Br$ 的放出,在参与反应的两个苯环之间形成一个C—C键。这个二聚体因此含有一个 $B(OH)_2$ 基团和三个溴原子。若用通式表示,即含有一个A基团和3个B基团,比单体多出一个B基团。

进一步的生长过程有多个可能性。从图2中可见,三聚体只可能通过一个二聚体II与一个单体I反应得到,结果将形成两个异构体III_a和III_b。至此尚无支化结构出现。

四聚体的形成可通过两个二聚体的结合或一个三聚体(III_a或III_b)与一个单体I之间的反应来实现。四聚体有三种异构体(IV_a~IV_c),其中只有一种是支化的(IV_b)。五聚体有20种异构体,其中至少有6种是支化结构的。

支化结构一旦形成后,接下去的反应是在各个方向上按统计规律增长的。也就是说,由此得到的产物的分子结构是不完全支化的和不完全对称的,因此有支化度的概念^[38,49]。完全支化的树状状聚合物的支化度为1,线性聚合物的支化度为0,高支化聚合物的支化度则介于0与1之间。

由以上的反应规律可见,每一增长步骤产生 $x-1$ 个官能团。那么, n 个 AB_x 单体经过 $n-1$ 步反应最终得到聚合度 $P=n$ 的高支化聚合物,其分子上含有 $(x+1)n-2n+1$ 个B官能团和一个A官能团。

从图2可看出,官能团A对增长过程具有特殊的意义。无论产物的聚合度有多大,每个分子都具有一个(且只有一个)有反应活性的A官能团,并保持到反应的结束。

Hawker等人对高支化聚酯合成过程中的分子内环化问题进行了详细的研究后认为:酯基和催化剂的性质对高支化聚酯的分子量有很大的影响,但对支化度几乎没有影响。换言之,分子内环化的可能性很小。用4,4-(4-苯酚基)戊酸为单体制备高支化聚酯时,发生分子内环化的A官能团不到5%^[50]。

当聚合度很高时,形成的高支化聚合物分子类似一个球状体。不难理解,处于分子表面(或边缘)的官能团要比处于分子内部的容易发生反应。所以,最终形成的高支化聚合物的支化度不可能达到1,而且聚合度也不可能达到理论值^[49]。

2.3 通过 AB_x 型单体合成高支化聚合物的研究状况

当Kim和Webster在1990年采用3,5-二溴苯基硼酸制备出第一例端基为Br的高支化聚苯以后不久,Frechet与他的同事们在1991年也采用类似的方法,以3,5-二(三甲基硅氧基)苯甲酰氯为单体,合成了以羟基为端基的高支化聚酯^[40]。

从1990年至1998年的8年间,用 AB_x 型单体合成高支化聚合物的研究成为热点。比较典型的例子有如下几种。

1992年,Kim采用含氯氨基和酰氯基芳香族化合物为单体^[42],得到端基为氨基或羧基的高支化聚酰胺。其分子中既有僵硬的苯环,又有极性很大的酰胺基团,因此具备了成为高分子液晶的基本条件。研究表明,含有这种聚合物40%的溶液在室温下显示出向列型液晶的特性。差不多与此同时,Percec报道了另一种具有热致性液晶性质的高支化聚酯^[51,52],并对其溶液的粘弹性进行了研

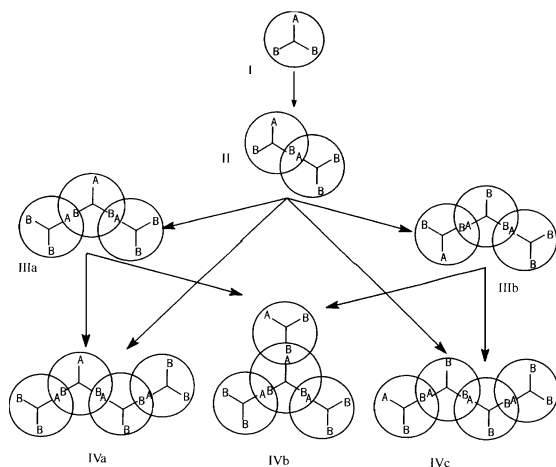


图2 AB_x 单体形成四聚体的反应可能性

究。发现该溶液的粘度大大低于同类型的线型聚合物,而且各向异性程度也高得多^[53]。

1993 年, Frechet 合成了一种高支化聚氨酯^[54]。因为聚氨酯是由醇与异氰酸酯反应形成的,因此要求在合成高支化聚氨酯的 AB_x 型单体的同一分子中既有羟基又有异氰酸酯基。异氰酸酯基具有很大的化学活性,自身反应可形成二聚体,与羟基反应可形成氨基甲酸酯,遇水则会分解放出 CO_2 。因此单体在保存时需要将异氰酸酯保护起来。Frechet 采用 3,5-二苯甲酰胺基苯酚为原料,利用其在高温下可分解产生异氰酸基,从而与苯酚中羟基反应的特点,成功地合成了高支化聚氨酯。同一年, Kumar 和 Ramakrishnan 采用 3,5-二酚基叠氮苯甲酰为原料,也成功制备了高支化聚氨酯^[55,56]。

1994 年, Turner 等人将在高温下易分解而不能直接熔融缩聚的 5-羟基间苯二酸转变为 5-乙酰氧基间苯二酸和 5-羟乙氧基间苯二酸,然后进行直接熔融缩聚,得到端基为乙酰氧苯基和苯酚基的全芳基和烷-芳基聚酯高支化聚合物。将这种高支化聚酯与线性聚碳酸酯、聚酯和聚酰胺共混后,抗张强度和压缩模量均有增加,但断裂伸长率和韧性下降^[57,58]。

1995 年, Malmstroem 等人采用 2,2-二羟甲基丙酸的熔融缩聚合成了全烷基聚酯高支化聚合物^[21]。这类高支化聚合物很有希望成为成膜性和施工性良好的涂料的基料。因为已经报道了具有类似结构的高支化聚合物在涂料方面的应用^[3,21,32]。

1996 年, Hawker 等人使用含有线性齐聚物单元的 AB_x 大单体合成了聚乙二醇类高支化聚合物。这类聚合物是高分子电解质,具有很高的离子传导性^[59]。Kakimoto 等人采用聚硫阳离子法成功制得高支化聚苯硫醚,这种聚苯硫醚的 T_g 要比线型的聚苯硫醚高 $20^\circ C \sim 40^\circ C$ ^[60]。

1997 年, Wooley 等人报道了将 1,1,1-三(4-酚基)乙烷上的一个酚基用硅烷基保护,另两个酚基则转变为咪唑苯基,然后用 $CeF/AgNO_3$ 催化聚合制备高支化聚碳酸酯的方法^[61]。Hay 等人则采用 Cs_2CO_3 或 $Mg(OH)_2$ 作为缩合剂,制备了具有氟端基和酚端基的高支化聚苯醚砜,其 T_g 达 $277^\circ C$,分解温度 T_d 达 $377^\circ C$ ^[62]。Gedde 等人用介电谱、DSC 和动态力学等方法研究了含不同端基的高支化聚酯的力学松弛行为,发现端基为苯酰基的高支化聚酯在玻璃化转变温度以下只存在一个次级松弛 (β),源于酯基的旋转。而含羟端基和乙酰基端基的高支化聚酯除了次级松弛 β 之外,还存在更低的次级松弛 γ 。与它们的线性类似物相比,高支化聚合物的次级松弛强度要低得多^[63]。

Moore 等人将起始单元连接在载体上进行所谓自限制增长 (self-limited growth) 聚合,可有效地控制分子量和分子量分布^[64]。而在此之前,用 AB_x 型单体通过一釜法制备高支化聚合物是无法控制分子量和分子量分布的。

Zhang 等人将有机发色基团,如苯胺基团、卡巴腈基团,引入高支化聚合物中,制备了一批具有非线性光学特性和光传导性的高支化聚合物^[65~67]。Fomina 等人合成了一种新颖的单体 β, β' -二溴-4-(10-十一炔酰氧基)苯乙烯,将这种单体均聚或与 β, β' -二溴-4-乙炔基苯乙烯共聚,得到含有离散共轭单元的,具有光致发光功能的高支化聚合物^[68,69]。Maciejewski 等人则将历史最悠久的酚醛树脂制备成高支化结构,有利于拓宽酚醛树脂的应用前景^[70]。

可以说,各种类型能进行缩聚反应的官能团和单体差不多都已用来试验制备高支化聚合物,并由此已合成出了多种类型的高支化聚合物^[2,39~41,71~74]。

2.4 高支化聚合物合成的新进展——自缩合乙烯基聚合(SCVP)

1995 年 Frechet 等人报道了一种制备高支化聚合物的新方法,即自缩合乙烯基聚合 (self-condensing vinyl polymerization)^[18]。这种方法所用的单体完全不同以上所介绍的 AB_x 型单体。

这种方法的基本思想是,在单体 $A=B-C^*$ 中,有一个有聚合能力的乙烯基和一个经过活化可变为能够引发聚合的活性中心的基团。在形成二聚体的过程中,活性中心 C^* 进攻第二个单体上的

乙烯基团并发生加成反应。反应过程中随着一个 C^* 和一个双键的消耗,在双键的第二个碳原子上产生一个新的活性中心并带入一个 C^* 。这个新的活性中心也有与另一个单体上的双键反应的能力。因此实际得到的二聚体含有一个乙烯基团和两个活性中心(见图3)。进一步的反应可通过这两个活性中心进行。形成的三聚体将有1个乙烯基和3个活性中心,四聚体上含有1个乙烯基和4个活性中心。不断重复反应的结果是形成高支化聚合物。图4是用3-(1-氯乙基)苯乙烯为单体经阳离子聚合制备高支化聚合物的反应方程式^[75]。

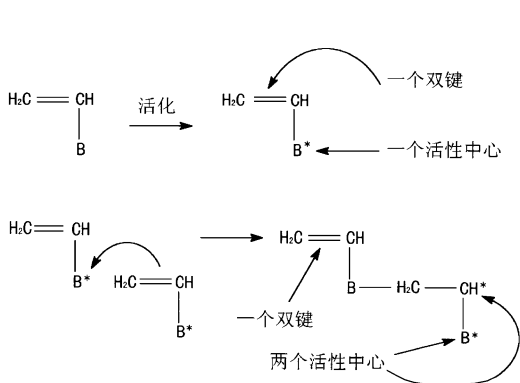


图3 自缩合乙烯基聚合形成二聚体示意图

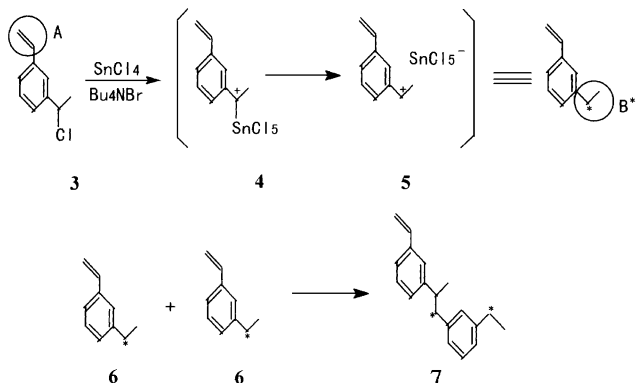


图4 3-(1-氯乙基)苯乙烯的阳离子聚合

原则上,自缩合乙烯基聚合的概念可应用于各种类型的乙烯基聚合机理(例如阳离子聚合、阴离子聚合、自由基聚合、原子转移聚合、基团转移聚合等),取决于B基团的性质及其活化的类型。事实上这些聚合机理现都已用于制备高支化聚合物^[18,22,25]。通过开环聚合获得高支化聚合物的研究工作也已开展^[44]。

例如,1995年Frechet报道了另一个通过自缩合乙烯基聚合制备的高支化聚合物,并将其申请了专利^[20]。这种高支化聚合物的单体是乙烯基醚,分子中含有一个双键和一个可经Lewis酸活化形成阳离子的乙酰氧基^[76,77]。此外Frechet还成功地以活性自由基引发乙烯基制得高支化聚合物^[22,78]。Weber等人用钨催化4-乙酰基苯乙烯阳离子逐步聚合^[17,79],Matyjaszewski等人^[80~82]和Mueller等人^[25]则分别采用原子转移聚合和基团转移聚合也都制得高支化聚合物。

根据自缩合乙烯基聚合几乎适合于乙烯基单体的各种聚合机理的特点,有学者预计^[23],通过这类聚合可制备出许多新型而有实用价值的材料,如高支化多氟聚合物、高支化液晶聚合物^[83]、热塑性弹性体、新型结构的聚烯烃等,工业应用前景十分良好。

2.5 高支化聚合物的支化度

由于高支化聚合物的支结构化不完善,因此有支化度的概念。完全支化的树枝状聚合物的支化度等于1,完全不支化的线性聚合物的支化度等于0。Frechet和Hawker定义高支化聚合物的支化度为体系中发生支化的单体单元和端基单元占总单元数的分率^[38,49]。

$$\text{支化度}(DB) = \frac{\text{端基单元} + \text{支化单元}}{\text{端基单元} + \text{支化单元} + \text{线性单元}} \quad (1)$$

但这一定义并没有考虑到线性聚合物的支化度应该等于0。例如。按这一定义,线性二聚体的支化度为1,而线性三聚体的支化度为1/2。显然与支化度的概念不符。因此Yan和Mueller对式(1)进行了修正^[84]。他们认为,由于线性聚合物含有一个起始基团和一个末端基团,因此式(1)的错误可通过在分子和分母上各减去1来避免(如果起始单元为 f 官能度则各减去 f)。即支化度应定

义为:

$$\text{支化度}(DB) = \frac{\text{端基单元} + \text{支化单元} - 1}{\text{端基单元} + \text{支化单元} + \text{线性单元} - 1} \quad (2)$$

Hoeter 等人对高支化聚合物的支化度定义也作了类似的考虑, 得出同样的结果^[85]。

根据上述定义, Yan 和 Mueller 从聚合动力学微分方程出发, 推导出平均支化度与官能团 A 的转化率之间的关系。具体地说, 对 AB_x 型缩聚反应,

$$\overline{DB} = \frac{x^3/2}{1 - (1-x)(1+x-x^2/4)} \quad (3)$$

当转化率 $x=1$, $\overline{DB}_\infty=0.5$ 。而对自缩合乙烯基聚合, 平均支化度与双键转化率间的关系为:

$$\overline{DB} = \frac{2(1-e^{-x})(x-1+e^{-x})}{1-(1-x)(2-e^{-x})} \quad (4)$$

假定体系中两种活性中心的反应活性相同, 则当转化率 $x=1$ 时, $\overline{DB}_\infty \approx 0.465$ 。Yan 和 Mueller 的研究表明, 自缩合乙烯基聚合产物的平均支化度与体系中两种活性中心的反应活性有关。即平均支化度是两种活性中心反应速度比 $r=k_A/k_B$ 的函数。在双键转化率 $x=1$ 时, $\overline{DB}$ 在 $r \approx 0.259$ 时达到最大值。此时, $\overline{DB}_\infty=0.5$, 类似于 AB₂ 型单体缩聚反应的情况。

3 高支化聚合物的表征

高支化聚合物的表征主要着眼于支化度和分子量的测定。到目前为止, 这些参数的测定基本上依靠高分子化合物传统的表征方法。如分子量的测定主要采用凝胶渗透色谱法(GPC), 支化度的测定主要依靠核磁共振法(NMR)等等^[2,40,60,74]。

Frechet 在他的论文中详细介绍了用¹H 和¹³C NMR 测定高支化聚合物支化度的方法^[40]。他认为, 在他合成的高支化聚酯结构中, 存在以下四种单体结构单元:

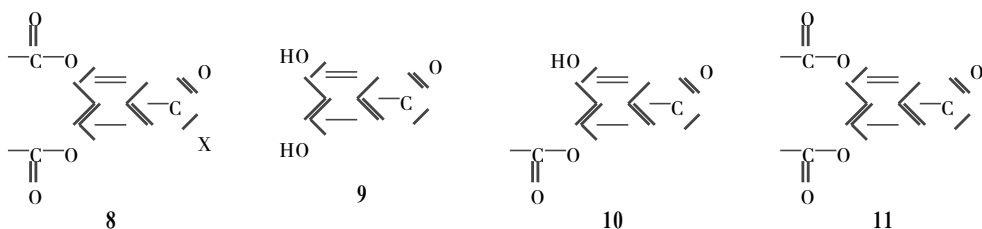


图 5 高支化聚合物中可能的单体单元

其中 8 是高支化聚合物的起始单体单元, 在每个聚合物分子中只有一个, 因此当分子量很大时可忽略不计。9 是端基单体单元, 它有两个酚基。11 是支化单体单元, 没有酚基, 只有两个酯基。10 是“线型”单体单元, 有一个酚基和一个酯基。这些结构单元对 NMR 应该有特殊的响应。

为了确定高支化聚合物中的这些结构, Frechet 合成了几种与上述单体单元结构相似的模型化合物(12~14)。显然这些化合物对 NMR 应该与上述单体单元有类似的响应。

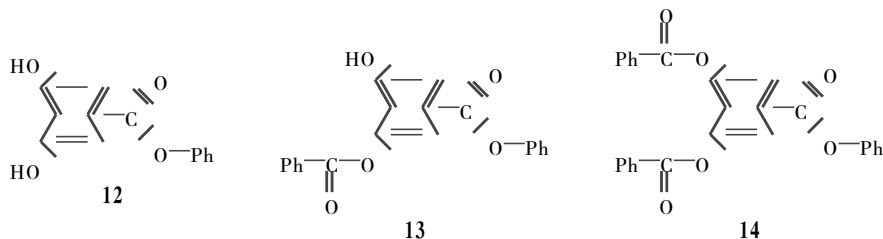


图 6 与高支化聚合物中单体单元结构类似的模型化合物

实验表明, Frechet 合成的聚酯高支化聚合物的¹H NMR 谱图与上述化合物的谱图有非常好的一致性。Frechet 用这种方法测定出聚酯高支化聚合物的支化度为 0.55~0.60^[40]。

Hawker 等人用¹⁹F NMR 分析也成功地测定了氟端基高支化聚醚酮的支化度^[86]。

但是, 上述测定聚合物支化度的方法是有局限的, 仅仅对某些特殊类型的、其结构对 NMR 有明确响应的高支化聚合物有效, 而对有些聚合物来说, 它们的 NMR 谱图很难辨别。因此许多高支化聚合物的支化度至今尚不能有效地被测定^[41,42,71~73]。

Hawker 等人采用了另一种方法来测定支化度。他们将由 4,4-二(4'-酚基)戊酸酯为单体合成的, 端基为羟基的高支化聚酯用甲基碘进行端基改性, 得到端基为醚键的聚合物, 然后进行水解, 得到三种低分子水解产物(见图 7)。这三种产物直接与聚酯高支化聚合物中的端基单体单元、支化单体单元和“线型”单体单元相对应。用 GPC 和 HPLC 测得 15~17 三种产物的相对含量为 24%、51% 和 25%。因此这种高支化聚酯的支化度为 49%^[87]。

Wooley 等人采用同样的方法测得高支化聚碳酸酯的支化度为 53%^[61]。

不难看出, 这种方法实际上还是有局限的, 因为并不是任何聚合物都可以进行端基改性和水解。尤其是在通过自缩乙烯基聚合获得的高支化聚合物分子中, 往往不存在可供水解或降解的特征基团^[17,22,75], 所以也就不能采用 Hawker 提出的方法来测定聚合物的支化度。

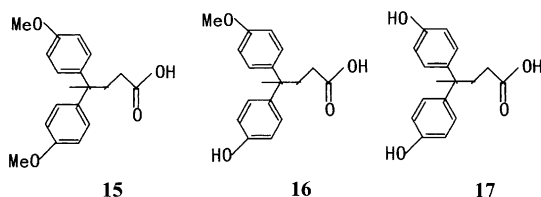


图 7 端基改性水解产物

在高支化聚合物的研究中, 分子量及分子量分布的测定也是一个较为复杂的问题。Mueller 和 Yan 从动力学方程出发推导了高支化聚合物的平均分子量和分子量分布计算公式^[88]。指出, 通过自缩合乙烯基聚合得到的高支化聚合物的分子量分布大大宽于其线性类似物, 并且约为 AB₂ 型单体缩聚反应产物的两倍。对自缩合乙烯基聚合, 其平均分子量和分子量分布表达式为($k_A = k_B$, x 为双键转化率):

$$\overline{P_n} = \frac{1}{1-x} \quad (5)$$

$$\overline{P_w} = \frac{1}{(1-x)^2} \quad (6)$$

$$\frac{\overline{P_w}}{\overline{P_n}} = \frac{1}{1-x} = \overline{P_n} \quad (7)$$

即分子量分布指数等于数均聚合度。而对 AB₂ 型缩聚反应, 其平均分子量和分子量分布表达式为(x 为 A 官能团的转化率):

$$\overline{P_n} = \frac{1}{1-x} \quad (8)$$

$$\overline{P_w} = \frac{1-x^2/2}{(1-x)^2} \quad (9)$$

$$\frac{\overline{P_w}}{\overline{P_n}} = \frac{1 - x^2/2}{1 - x} = \frac{\overline{P_n}^2 + 2\overline{P_n} - 1}{2\overline{P_n}} \approx \overline{P_n}/2 \quad (10)$$

分子量分布指数约等于数均聚合度的一半。这些研究结果有助于判断聚合机理和判别是否得到了高支化聚合物。

高支化聚合物分子量的实验测定一般仍采用以窄分布线性聚苯乙烯为标样的凝胶渗透色谱法 (GPC) [17,22,41,42,50]。但是,高支化聚合物是一种球状的分子,其分子量与流体力学半径 R_h 或旋转半径的关系与线性分子是不同的。而且,高支化聚合物的 R_h 通常要比同分子量的相应的线性聚合物低,因此,采用聚苯乙烯为标样测定的高支化聚合物的分子量数值要比实际上低得多^[21]。例如, Frechet 等人发现,用小角激光光散射法 (LALLS) 测定的聚醚高支化聚合物的重均分子量 M_w 要比用 GPC 法测出的数值高 3~5 倍^[41]。另外,由于高支化聚合物球状结构表面往往存在大量的官能团,它们与溶剂作用时的溶剂化程度也会很大程度上影响聚合物的 R_h 。Newkome 等人观察到羧端基树枝状聚合物的 R_h 值受溶液 pH 变化的影响率高达 50%^[89]。Kim 用 DMAC (N,N 二甲基乙酰胺) / LiBr / H_3PO_4 / THF 混合溶剂测得聚酰胺高支化聚合物的分子量为 24000~46000, 而用纯 DMF (N,N 二甲基甲酰胺) 为溶剂测得的分子量为 700000~1000000^[42]。这表明,在不同溶剂中,高支化聚合物分子的聚集状态是完全不同的。但 Turner 等人则认为,通过与线性聚苯乙烯标样的比较,可估算高支化聚物流体力学半径 R_h ^[90]。在对全芳族聚酯高支化聚合物的研究中,Turner 的研究结论为,重均分子量 M_w 为 20000 的高支化聚合物的 R_h 为 2.5nm, 而 M_w 为 100000 时, R_h 为 9.0nm^[90]。

4 参考文献

- 1 Frechet J M J. Science, 1994, 263: 1710
- 2 Kim Y H, Webster O W. J Am Chem Soc, 1990, 112: 4592
- 3 Johansson M, Malmstroem E, Hult A. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1993, 31: 619
- 4 Mekelburger H B, Jaworek W, Vogtle F. Angew Chem Int Ed Engl, 1992, 31: 1571
- 5 Gauthier M, Moeller M. Macromolecules, 1991, 24: 4548
- 6 Kricheldorf H R, Stobers O, Lubbers D. Macromol Chem Phys, 1995, 196: 3549
- 7 Gitsov I, Wooley K L, Frechet J M J. Angew Chem Int Ed Engl, 1992, 31: 1200
- 8 Tomalia D A, Hall M, Hedstrand D M. J Am Chem Soc, 1987, 109: 1600
- 9 Uchida H, Kabe Y, Yoshino K, Kawamata A, Tsumraya T, Masamune S. J Am Chem Soc, 1990, 112: 7077
- 10 Wooley K L, Hawker C J, Frechet J M J. J Chem Soc Perkin Trans 1, 1991: 1059
- 11 Moore J S, Xu Z. Macromolecules, 1991, 24: 5893
- 12 Hawker C J, Frechet J M J. Polymer, 1992, 33(70): 1507
- 13 翁玲玲, 郑虎. 化学学报, 1997, 55: 595
- 14 Nagasak T, Ukon M, Arimori S, Shinkai S. J Chem Soc Chem Commun, 1992: 608
- 15 Jansen J F, Brabander van den Gerg E M, Meijer E W. Science, 1994, 266: 1226
- 16 Frechet J M J. Pure Appl Chem, 1996, A33(10): 1399
- 17 Lu P, Paulasaari J, Weber W P. Polym Prepr, 1996, 37(2): 342
- 18 Aoshima S, Frechet J M J, Grubbs R B, Hemmi M, Leduc M. Polym Prepr, 1995, (1): 531
- 19 Wooley K L, Frechet J M J. Polymer, 1994, 35: 4489
- 20 Hawker C J, Farrington P, Mackay M, Frechet J M J, Wooley K L. J Am Chem Soc, 1995, 117: 6123
- 21 Malmstroem E, Johansson M, Hult A. Macromolecules, 1995, 28: 1698
- 22 Hawker C J, Frechet J M J, Grubbs R B, Dao J. J Am Chem Soc, 1995, 117: 10763

23 DeSimone J M · Science, 1995, 269(25) : 1060

24 Gaynor S G, Edelman S Z, Kulfan A, Matyjaszewski K · Polym Prepr, 1996, 37(2) : 413

25 Simon P F W, Radke W, Mueller A H E · Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 865

26 Maciejewski M, Keolziarski M, Bednarek E · Polym Bull, 1997, 38: 613

27 Johansson M, Hult A · J Coat Technol, 1995, 67(849) : 35

28 Massa D J, Shriner K A, Tnrner S R, Voit B I · Macromolecules, 1995, 28: 3214

29 Hedrick J L, Hawker C J, Miller R D · Macromolecules, 1997, 30: 7607

30 Campagna S, Giannetto A, Serroni S, Denti G, Trusso S, Mallamace F, Micali N · J Am Chem Soc, 1995, 117: 1754

31 Didymus J M, Oliver P, Mann S, DeVries A L, Hauschka P V, Westbroek P · J Chem Soc, Faraday Trans, 1993, 89: 2891

32 Soerensen K, Johansson M, Malmstroem E, Hult A · Swe Pat 92005644

33 Frechet, J M J, Aoshima S · US Pat 5587441, 1996

34 Frechet, J M J, Aoshima S · US Pat 5587446, 1996

35 Frechet, J M J, Aoshima S · US Pat 5663260, 1997

36 Flory P J · J Am Chem Soc, 1952, 74: 2718

37 Flory P J · Principles of Polymer Chemistry, Cornel University Press, 1953, 361

38 Hawker C J, Frechet J M J · J Am Chem Soc, 1990, 112: 7638

39 Kim Y H, Webster O W · Macromolecules, 1992, 25: 5561

40 Hawker C J, Lee R, Frechet J M J · J Am Chem Soc, 1991, 113: 4583

41 Uhrich K E, Hawker C J, Frechet J M J · Macromolecules, 1992, 25: 4583

42 Kim Y H · J Am Chem Soc, 1992, 114: 4947

43 Mourey T H, Turner S R, Rubinstein M, Frechet J M J, Hawker C J, Wooley K L · Macromolecules, 1992, 25: 2401

44 Kim Y H · J Polym Sci A: Polym · Chem · 1998, 36: 1685

45 何曼君, 陈维孝, 董西侠 《高分子物理》(修订版), 上海: 复旦大学出版社, 1990

46 朱善农等 《高分子链结构》, 北京: 科学出版社, 1996: 7

47 Johnson L K, Killian C M, Brookhart M · J Am Chem Soc, 1995, 117: 6414

48 Hunter W H, Woollett G H · J Am Chem Soc, 1921, 43: 135

49 Wooley K L, Hawker C J, Lee R, Frechet J M J · Polym J, 1994, 26: 187

50 Chu F, Hawker C J, Pomery P J, Hill D J T · J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 35: 1627

51 Percre V, Kawasumi M · Macromolecules, 1992, 25: 3843

52 Percec V, Chu P, Kawasumi M · Macromolecules, 1994, 27: 4441

53 Chen F, Jamieson A M, Kawasumi M, Percec V · J Polym Sci B: Polym Phys, 1995, 33: 1213

54 Spindler R, Frechet J M J · Macromolecules, 1993, 26: 4809

55 Kumar A, Ramakrishnan S · J Chem Soc Chem Commun, 1993: 1453

56 Kumar A, Ramakrishnan S · J Polym Sci A: Polym Chem, 1996, 34: 839

57 Turner S R, Walter F, Voit B I, Mourey T H · Macromolecules, 1994, 27: 1611

58 Massa D J, Shriner K A, Turner S R, Voit B I · Macromolecules, 1995, 28: 3214

59 Hawker C J, Chu F, Pomery P J, Hill D J T · Macromolecules, 1996, 29: 3831

60 Jikei M, Hu Z, Kakimoto M, Imai Y · Macromolecules, 1996, 29: 1062

61 Bolton D H, Wooley K · Macromolecules, 1997, 30: 1890

62 Martinez C A, Hay A S · J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 35: 2015

63 Malmstroem E, Hult A, Gedde W, Liu F, Boyd R H · Polymer, 1997, 38(19) : 4873

64 Bharathi P, Moore J S · J Am Chem Soc, 1997, 119: 3391

65 Zhang Y, Wang L, Wada T, Sasabe H · Macromol Chem Phys, 1996, 197: 667

66 Zhang Y, Wang L, Wada T, Sasabe H · J Polym Sci A: Polym Chem, 1996, 34: 1359

67 Zhang Y, Wada T, Sasabe H · Polymer, 1997, 38: 2893

68 Fomina L, Salcedo R · Polymer, 1996, 37: 1723

- 69 Fomina L, Fomine S, Salcedo R, Ogawa T · Polym J, 1996, 28(12) : 1071
- 70 Maciejewski M, Kedzierski M, Bednarek E · Polym Bull, 1997, 38: 613
- 71 Miller T M, Neenan T X, Kwock E W, Stien S M · J Am Chem Soc, 1993, 115: 356
- 72 Mathias L J, Carothers T W · J Am Chem Soc, 1991, 113: 4043
- 73 Chu F, Hawker C J · Polym Bull, 1993, 30: 265
- 74 Suzuki M, Li A, Saegusa T · Macromolecules, 1992, 25: 7071
- 75 Frechet J M J, Henmi M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc M R, Grubb R B · Science, 1995, 269: 1080
- 76 Aoshima S, Fujisawa T, Kobayashi E · J Polym Sci A, 1994, 32: 1719
- 77 Sawamoto M, Aoshima S, Higashimura T · Makromol Chem Macromol Symp, 1988, 13/14: 513
- 78 Weime M W, Frechet J M J, Gitsov I · J Polym Sci A: Polym Chem, 1998, 36: 955
- 79 Lu P, Paulasaari J K, Weder W P · Macromolecules, 1996, 29: 8583
- 80 Gaynor S G, Edelman S Z, Matyjaszewski K · Macromolecules, 1996, 29: 1079
- 81 Gaynor S G, Edelman S Z, Kulfan A, Matyjaszewski K · Polym · Prepr, 1996, 37(2) : 413
- 82 Matyjaszewski K, Gaynor S G, Kulfan A, Podwika M · Macromolecules, 1997, 30: 5192
- 83 Tsukahara Y, Inoue Y O, Kohjiya S · Polymer 1994, 35: 5785
- 84 Yan D, Mueller A H E · Macromolecules, 1997, 30: 7024
- 85 Hoelter D, Burgath A, Frey H · Acta Polym, 1997, 48: 30
- 86 Hawker C J, Chu F · Macromolecules, 1996, 29: 4370
- 87 Kambouris P, Hawker C J · J Chem Soc Perkin Trans 1, 1993: 2717
- 88 Mueller A H E, Yan D · Macromolecules, 1997, 30: 7015
- 89 Newkome G R, Young J K, Baker G R, et al · Macromolecules, 1993, 26: 2394
- 90 Turner S R, Voit B I, Mourey T H · Macromolecules, 1993, 26: 4617

Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polymers

Wang Guojian, Yan Deyue

(College of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Summary The state of research of hyperbranched polymers, which is very brisk recently in the domain of polymer chemistry, is introduced. It is pointed out that the hyperbranched polymers can be prepared by the polycondensation of the monomers with AB_x functionality or by self-condensation vinyl polymerization of the monomers with the general structure $A = B - C^*$. At present the degree of branching and the molecular weight of hyperbranched polymers are characterized mainly by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and gel permeation chromatography (GPC). But there is a limit in the practical application of these methods.

Key words Hyperbranched polymer, Synthesis, Characterization, Branched structure, Degree of branching