

超分子高分子化学进展

徐家业

(西安石油学院石油化工系, 西安 710065)

摘要:综述了超分子高分子化学近年来的进展,着重介绍固相聚合和毛杆高分子等方面的最新研究成果及应用展望。对超分子高分子化学的主要研究方法也作了扼要的介绍。

关键词:超分子化学;固相聚合;毛杆分子

作为研究分子间相互作用、发生自动组合从而产生非线性光学性能、导电性能和生物传感等特殊性能的超分子化学已从学院式研究逐步迈向应用阶段,而超分子高分子化学则由于其在材料科学上的潜在应用价值而倍受人们青睐。目前,超薄膜、纳米材料、高分子有机金属材料、非线性光学材料及高分子导电材料等已成为国内外许多研究机构的研究热点。此外,超分子化学在生物传感器、润滑材料、防腐蚀材料、膜材料、粘合剂及表面活性剂等方面也有着广阔的应用前景^[1]。

超分子高分子化学涉及固相聚合、聚合物极化与非线性光学性能、高分子电解质、高分子有机金属和界面活性高分子等许多研究领域,其中导电聚合物^[2,3]、非线性光学极化聚化物^[4]及高分子固体电解质^[5]等方面的研究已有综述报道。本文仅就固相聚合和毛杆高分子(hair-rod-polymer)近年来的进展作简要介绍。

1 超分子高分子化学主要研究方法

1.1 Langmuir-Blodgett(L-B)膜制备技术

L-B法是制备单分子膜和多(分子)层膜的最常用的方法之一,与其他方法相比,L-B法可获得具有定向排列的有序结构(超分子结构)单分子膜和多层膜。正是由于这种有序结构,才使这类膜产生了一些特殊性能。L-B法基本程序一般分为加样品、扩展、膜压缩和沉积等阶段。制成的膜还可采用适当方法进行交联以增强膜的强度。

1.2 膜结构的测定

膜的形态学可通过X衍射法加以研究,通常是测定入射X射线平行和垂直于膜表面的X衍射图以确定膜中分子排列方式及层间距离等参数。此外,采用X射线反射法也可测定膜的结构,通过Bragg信号测定膜的厚度和膜中分子的排列方式。

除了上述方法外,高分子多层膜的结构还可通过膜的反射和透射红外光谱来测定。采用偏振光透射红外光谱测定平行和垂直于浸渍方向特征官能团吸收峰的变化也可得到膜中分子取向的信息^[6]。

作者简介:徐家业(1945年—),教授,有机化学专业。江苏张家港市人,1968年毕业于天津南开大学,1982年在西北大学获硕士学位。近年来主要从事有机化学、高等有机化学、近代有机合成技术等本科与硕士生课程的教学,主编或参编“有机合成化学及近代技术”等三部著作;科研以有机化学反应、高分子表面活性剂及天然高分子改性研究为主。已申请专利4项(其中2项已授权)。1985年以来,在“化学学报”、“高等学校化学学报”、“化学通报”、“油田化学”等杂志上发表论文20余篇。

膜的相态一般用差示扫描量热法(DSC)测定。膜的其他性质如光学及电学性质等都有相应的方法测定,这里不一一赘述。

2 固相聚合

带有两亲基团的不饱和化合物如共轭炔烃和烯炔等可以用 L-B 法获得单层或多层膜。在这种膜中,单体按一定方式有规律地定向排列,在光照或其他引发剂的作用下,便会发生齐聚生成均一结构的聚合物膜。这一过程可用共轭二炔烃的固相聚合来说明(图 1)^[7],烯炔的固相聚合也是如此(图 2)。

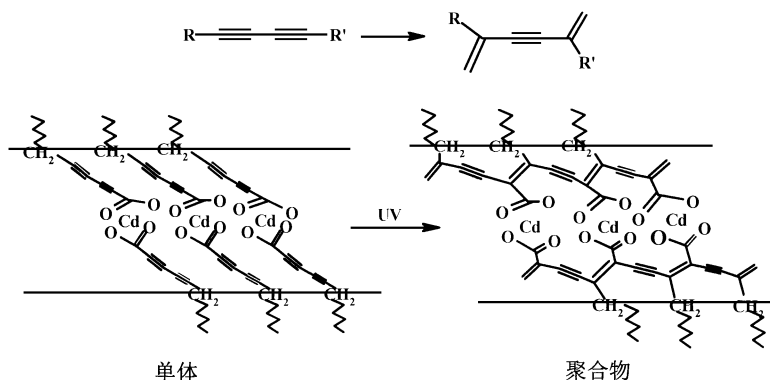


图 1 两亲二炔烃在多层膜中的聚合

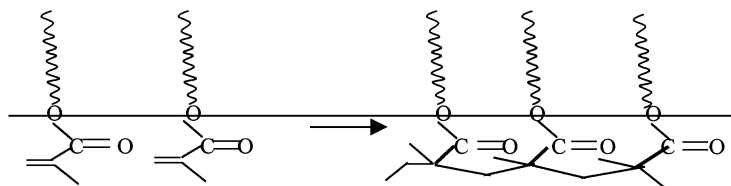


图 2 $\alpha\beta$ 不饱和脂肪酸酯的固相聚合

采用不同的两亲单体进行固相聚合,可制得各种各样的功能膜、脂质和泡囊材料。

9-(*N*-甲基-*N*-苯氧基)-5,7-壬二炔-1-醇的烷氧羰基甲基聚氨基酯可用⁶⁰Co γ 射线引发聚合,生成的聚二炔(PDA)可自动组合形成非中心对称结构,二炔中的二烷基苯氨基还可以进行化学改性。例如,经四氰基乙烯改性的聚二炔具有二阶非线性光学性能;而用重氮盐偶合改性后,由于聚合物中刚性链的存在,几乎检测不出其玻璃化转变。这类 PDA 在酯水解后,可以在水面发生自组合形成多层膜^[8]。

Wenz 等^[9]用环糊精与 $\alpha\omega$ 氨基酸形成微晶包合物,这种包合物具有管道结构,在这种结构内, $\alpha\omega$ 氨基酸可以缩合成聚酰胺。如果在聚合物上引入大的取代基,便可防止聚合物与环糊精的解离。由于环糊精的亲水性,这种包合物具有水溶性。

Prucker 等^[10]将偶氮二异丁腈通过化学反应固定在硅胶表面上,再让苯乙烯单体在已经固定的引发剂作用下聚合,就得到均匀覆盖并与固相表面牢固结合的聚合物膜。制备过程可表示如下(图 3)。

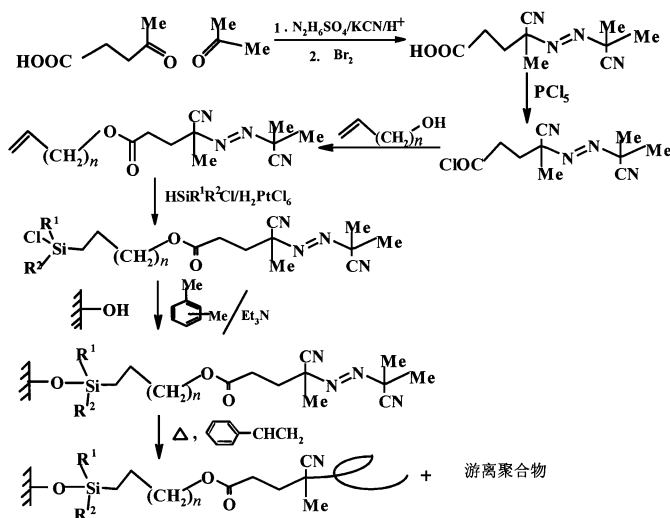


图3 通过固定引发剂在固相表面形成聚合物膜

3 “毛杆”高分子

所谓“毛杆”高分子(HRP)是在一刚性骨架(主链)上引入许多柔性基团(侧链),就好象一根杆子上长了许多毛发而得名。一般高分子化合物易发生卷曲或缠绕以使熵增加,而HRP则不同,它通过形成毛刷状构象使熵增加(图4)。

由于HRP分子中存在刚性主链,因而可以避免象一般两亲高分子那样在水-空气界面上产生团状和尾状结构,柔性侧链一般设计成非结晶性结构,所以又可避免非均相多晶结构的形成。HRP在水-空气界面上可以形成预期的高度有序的多层超分子结构并可用L-B法制得单层和多层膜(图5)。

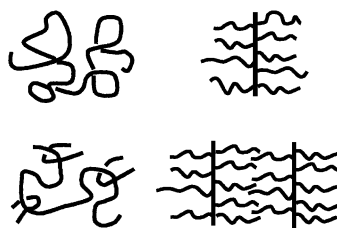
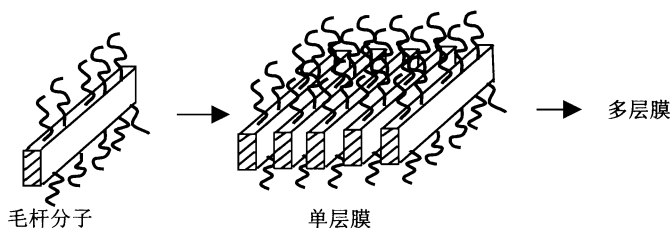
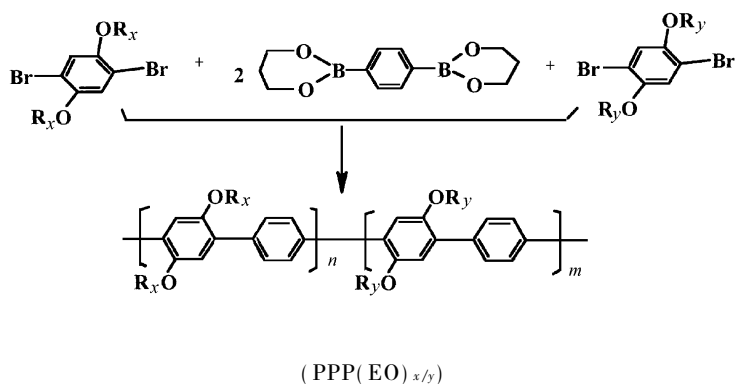
图4 柔性链状分子与“毛杆”
高分子形态比较

图5 HRP 形成多层膜的过程

HRP 多层膜可以看作是由聚合物骨架嵌入类似于液态基质侧链的一种增强液体复合物,在这种复合物中还可以添加电解质客体或在侧链上引入各种官能团而不破坏多层膜的规整性和均匀性。Wegner 等^[11~13]合成了多种 HRP,用 L-B 法制得了相应的单层和多层膜,测定了它们的结构和性能。

近 15 年来,人们一直在致力于研究一类高能量密度电池如锂电池用的固相高分子电解质

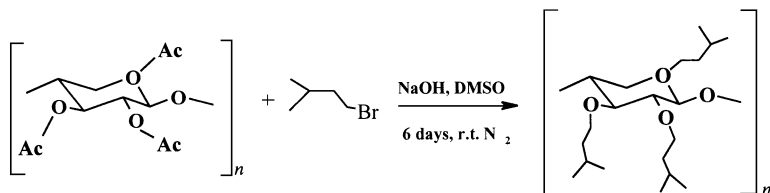


(SPES), 研究得较多的是各种结构的聚醚(PEO), 包括线性的、分支的或交联的 PEO, 这些电解质或多或少存在机械强度差及尺寸不稳定等缺陷。Lauter 等^[14]合成了一系列带有 SPE 侧链的聚芳烃 HRP[PPP(EO)_x, PPP(EO)_{x/y}], 通过 GPC 测定了相对分子质量, 并用 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 对结构进行了表征。用 L-B 法得到了它们的单层和多层膜, 用 X 射线衍射法测定了膜的形态学, 研究发现平行于多层膜表面测得的衍射图中产生了高强度一级及高级反射, 它们归之于膜层中主链的周期性点阵排列, 而垂直于膜的衍射图则看不到这种周期性排列。结果表明, 膜中存在规则的超分子结构, 高分子的骨架平行于膜的表面。在多层膜中掺入锂盐制得了复合型超薄膜, 测定了其结构和导电性能。研究表明, 毛杆分子与锂盐形成的混合膜的导电性与侧链长度有关, 当侧链平均长度 $[1/2(x+y)]$ 从 3 增至 5.5 个氧亚乙基单位时, 其室温电导率从 PPP(EO)_{2/4} 的 10^{-8} S/m 增至 PPP(EO)_{5/6} 的 1.4×10^{-6} S/m, 增大了 2 个数量级, 此外还对膜的机械性能进行了测试, 结果表明, 由于 HRP 中刚性主链的增强作用, 膜的机械强度大大改观, 在 0℃ ~ 100℃ 范围内膜的储能模量基本保持恒定。如果在膜中添加齐聚乙二醇二甲醚作为增塑剂, 膜的电导率可提高 1.5 个数量级, 但其机械强度则略有下降。

Heldmann 等^[15]合成了一系列具有芳基聚酰胺骨架和带烷氧基侧链的 HRP, 其合成路线如图 6 所示。

这类 HRP 的 L-B 膜具有二阶非线性光学性能, 可望用作积分光电波导调制器的候选材料。

纤维素衍生物在水-空气界面上铺展成膜的研究已有 60 多年的历史, 但真正制成单分子膜则是近 15 年的事。Schaub 等^[16]用 3-甲基丁基溴在氢氧化钠存在下与纤维素乙酸酯反应制得了取代度近似等于 3.0 的异戊基纤维素:



产物经 IR 和 ¹H NMR 测定证明已无乙酰基残留, 用膜渗透法测得产物的平均聚合度为 73, 取

代度用化学分析法测定。将聚合物溶于氯仿制得稀溶液后喷在膜天平中的水面上铺展成膜,再将膜压缩至表面压达 17 mN/m ,然后用 Y-型沉积法将其转移至具疏水性的玻板或硅片上可制得厚度小于 1 nm 的超薄膜,这种超薄膜可用作特殊分离膜,也可用作传感材料。

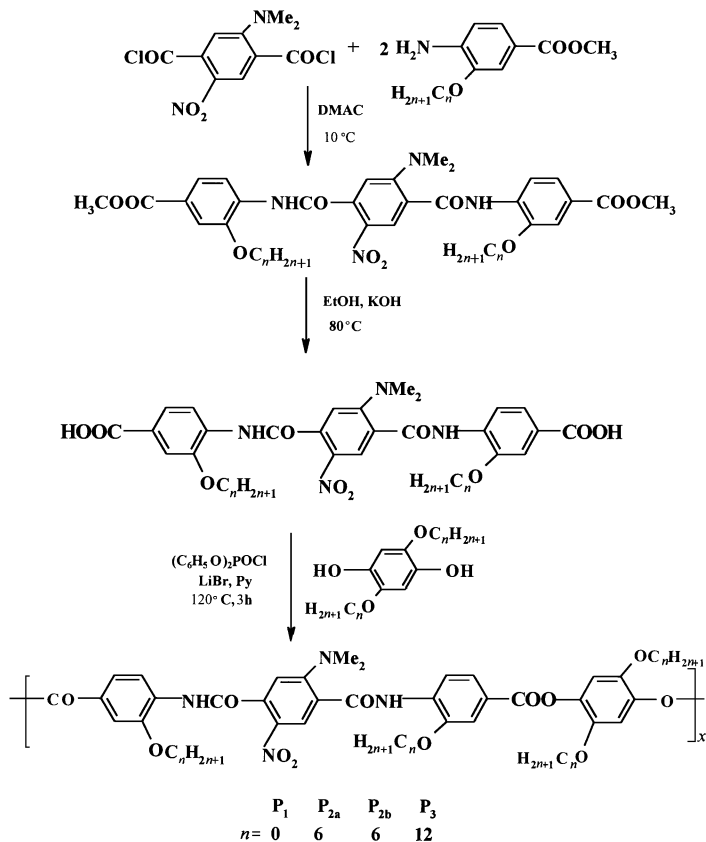
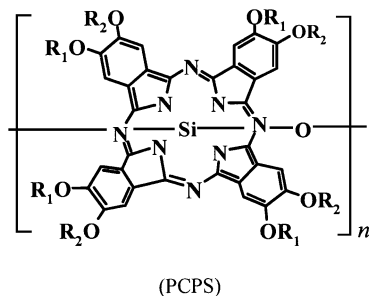


图6 具有芳基聚酰胺骨架的 HRP 合成路线

Silerova 等^[17]还合成了带侧链的酞菁基聚硅氧烷(PCPS) HRP,并用 L-B 法制得了多层膜。测定 PCPS 的可见光谱发现,属于酞菁环的 Q-带从 680 nm 蓝移至 545 nm 左右,这是由于在聚合物中彼此平行的大环上的 π 轨道间发生侧向交盖, π^* 能级发生分裂的结果。用电子显微镜测定了膜的结构,结果表明,高分子骨架的排列方向与制备时的浸渍方向平行。由于 PCPS 的这种特殊结构,从而使其产生了有趣的导电性能,沿浸渍方向和垂直方向的导电性相差 $2\sim 13$ 倍。这为制造电子器件提供了一种新的材料。HRP 多层膜还可采用适当方法进行交联以增强膜的强度^[6]。

事实上,HRP 涉及的领域还包括高强度纤维、传感材料及界面活性材料等方面。作者近年来一直从事高分子表面活性剂的研究,如破乳剂、蒸汽采油用添加剂等^[18~19],其结构与 HRP 相似,即在刚性高分子主链上有多个柔性侧链,这类化合物比一般线形同类物呈现较高的界面活性。另外,我们在研究淀粉改性过程中还发现,在淀粉分子骨架上引入羟乙基及苄基等基团后,也



改变了他们的溶解性和使用性能^[20]。

参考文献:

- [1] Wegner G. *Polymer*, 1992, 33(9):3995.
- [2] 徐又一, 陈元胜, 徐志康, 等. 高分子通报, 1994, (4):224.
- [3] 戴黎明, 冒怀庆, 钱人元, 高分子通报, 1995, (1):1.
- [4] 郑立新, 王德利, 陈天禄, 等. 高分子通报, 1994, (3):152.
- [5] 张升水, 刘庆国, 杨蕾玲, 等. 高分子通报, 1993, (2):77.
- [6] Mathauer K, Schmidt A, Knoll W, et al. *Macromols*, 1995, 28:1214.
- [7] Lando J B. *NATO ASI Ser, Ser E*, 1985, 102:363.
- [8] Sukwattanasinit M, Wang X, et al. *Mater Res Soc Symp Proc*. 1998, 488:683.
- [9] Wenz G, Steinbrann M B, Landfester K. *Tetrahedron*, 1997, 53(45):15575.
- [10] Prucker R, Rihe J. *Macromolecules*, 1998, 31(3):592.
- [11] Wegner G. *Thin Solid Films*, 1992, 216:105.
- [12] Wegner G. *Mol Cryst Liq cryst* 1993, 235:1.
- [13] Helmer-Metzmann F, Ballauff M, et al. *Makromol Chem*, 1989, 190:985.
- [14] Lauter U, Mayer W H, Wegner G. *Macromols*, 1997, 30:2092.
- [15] Heldmann C, Schulze M, Wegner G. *Macromols*, 1996, 29:4686.
- [16] Schaub M, Fakirov C, Schmidt A, et al. *Macromols*, 1995, 28:1221.
- [17] Silerova R, Kalvoda L, et al. *Chem Mater*, 1998, 10:2284.
- [18] 徐家业, 余兰兰, 陈开勋. 西北大学学报, 1997, 27S:374.
- [19] 徐家业, 张群正, 邵彤, 等. 油田化学, 1999, 16(1):48.
- [20] 徐家业, 张群正, 邵彤, 等. 西安石油学院学报, 1997, 12(6):43.

致谢:作者在美国 Florida 大学访问期间听取了 G. Wegner 教授的“超分子化学”系列讲座, 并得到了 Wegner 教授的帮助。Florida 大学化学系提供了有关文献和 Wegner 教授讲座胶片集, 谨此致谢。

The Progress of Supramolecular Chemistry of Polymer

XU Jia-ye

(Xi'an Petroleum Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The progress of supramolecular chemistry of polymer in recent years has been described. Solidstate polymerization, hair-rod-polymers and their potential applications have been emphasized. Some investigating methods for supramolecular chemistry have also been mentioned briefly.

Key words: Supramolecular chemistry; Solid-state polymerization; Hair-rod-polymers