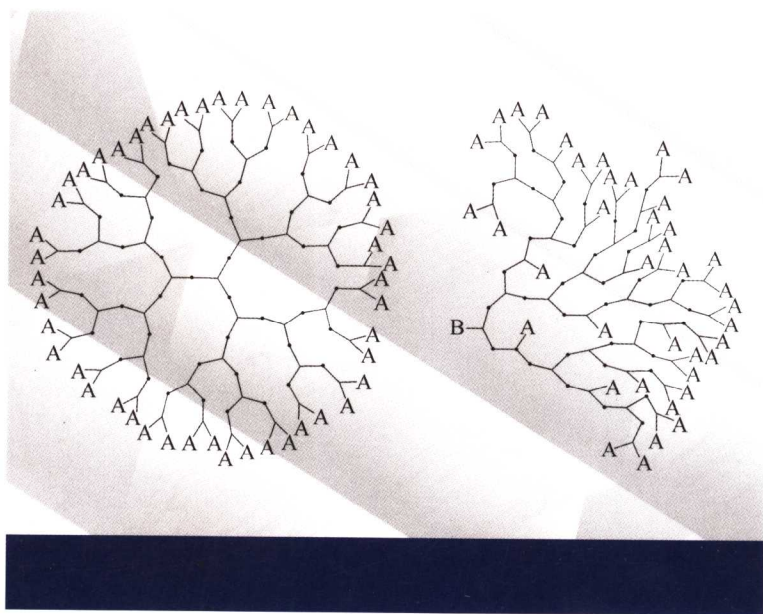


高分子新材料丛书

超支化聚合物

谭惠民 罗运军 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

高分子新材料丛书

超支化聚合物

谭惠民 罗运军 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

超支化聚合物/谭惠民, 罗运军编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 1

(高分子新材料丛书)

ISBN 7-5025-6480-2

I. 超… II. ①谭… ②罗… III. 高分子材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 136129 号

高分子新材料丛书

超支化聚合物

谭惠民 罗运军 编著

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 李 林 靳 荣

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 295 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6480-2/TQ·2133

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

高分子材料是材料领域中的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。目前高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛的应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。高分子材料由于原料来源丰富、制造方便、品种繁多、节省能源和投资、用途广泛，因此在材料领域中的地位日益突出，增长最快。高分子材料不仅成为工农业生产及人们的日常生活中不可缺少的材料，也成为发展高新技术所需要的高性能结构材料、高功能材料以及满足各种特殊用途的专用材料。

新型功能高分子是高分子材料科学中充满活力的新领域，并且已在深度和广度上获得进展。出现了一大批各种各样的新型功能高分子材料。例如有特种高分子材料，高分子微球材料，导电高分子材料，光学性能高分子材料，物质传输、分离功能高分子材料，催化功能高分子材料，生物医用高分子材料和声学磁学形状记忆功能高分子材料等。这些新材料将是高分子材料科学的希望所在。

鉴于新型高分子材料的蓬勃发展趋势及现有图书的出版不足，我社策划并组织编写了《高分子新材料丛书》包括以下 12 种书。将在 2005 年底陆续出版。

新型有机硅高分子材料

反应性与功能性高分子材料

高分子微球材料
水凝胶高分子材料
高吸收高分子材料
导电高分子材料
光电高分子材料
高性能聚合物光学材料
高分子膜材料
高分子电池材料
智能高分子材料
超支化聚合物

这套丛书的内容主要是介绍各种新型高分子材料的基本原理、制备方法、性能特点、应用原理与应用技术，并对其发展趋势进行了展望。

化学工业出版社

2005 年 2 月

前 言

超支化的概念可追溯到 20 世纪 50 年代,而其真正的发展却是近十几年的事。树形分子由于其独特的结构和性能特点引起了众多科学家的浓厚兴趣,纷纷涉足这一领域的研究。为了获得精确的分子结构,人们往往采用逐步重复的方法合成树形分子,其过程非常繁琐,这就使得其研究和应用受到了限制,与之相比,超支化聚合物可以通过一步或准一步的方法合成,合成步骤减少,成本明显降低,虽然其分子结构的完整性不如树形分子,但其性质却与树形分子有很多相似之处。这就使得超支化聚合物在树形分子出现之后,很快成为高分子科学研究的热点领域之一。

树形分子与超支化聚合物合称树枝形聚合物,是一类具有广泛应用前景的新兴高分子材料,目前普遍认为是继线形、支化、交联高分子之后的第四类高分子材料。作者在撰写《树枝形聚合物》一书时曾将超支化聚合物的内容作为一章编入书中,后由于篇幅的限制而删掉,编辑建议单独出版,这次化学工业出版社规划出版一套《高分子新材料丛书》,应出版社之约,将超支化聚合物编辑成书出版。

本书共分为 5 章,第 1 章介绍超支化聚合物的基本概念与发展趋势;第 2 章叙述超支化聚合物的合成与改性;第 3 章的内容为超支化聚合物性能与表征技术;第 4 章则介绍了几种目前研究最多的典型超支化聚合物;第 5 章叙述超支化聚合物的应用。

本书由谭惠民、罗运军编著,夏敏、李国平博士分别参加了第 3 章、第 4 章的编写工作。

超支化聚合物是刚刚发展起来的一类新型聚合物,有关其结构、性能的很多观点和理论体系都没有定论,随着科学的发展,书中的一些观点和提法需要不断更新。另外由于编者水平有限,书中不妥之处在所难免,恳请读者提出宝贵意见。

本书在编写过程中还得到了宋雪晶等同志的帮助，在出版过程中化学工业出版社给予了极大的关心，并提出了许多宝贵的意见，在此一并表示衷心的感谢。

编著者

2005 年 1 月

内 容 提 要

超支化聚合物是近十几年诞生并得到迅速发展的材料科学领域里又一研究热点。本书较全面地介绍了超支化聚合物的基本概念、合成方法、结构分析与表征技术、物理性质以及可能在工业、农业、国防、医学、生命科学、信息科学等方面的应用前景。

本书可供从事化学、化工、材料、医学、生物技术、信息技术等领域的科研人员参考，也可供大学生、研究生了解科研前沿、设计课题时参考。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 超支化聚合物的基本概念	5
1.2.1 超支化聚合物	5
1.2.2 支化度	5
1.2.3 几何异构体	7
1.2.4 端基	7
1.2.5 分子量的多分散性	8
1.3 超支化聚合物的合成	8
1.3.1 缩聚反应	8
1.3.2 加成聚合反应	9
1.3.3 开环聚合	10
1.3.4 其他反应	11
1.4 超支化聚合物与树形分子	12
1.4.1 组成与结构特征	13
1.4.2 性能特点	15
1.5 超支化聚合物的现状与展望	16
1.5.1 超支化聚合物研究现状	16
1.5.2 超支化聚合物展望	19
参考文献	21
第 2 章 超支化聚合物的合成与改性	25
2.1 概述	25
2.2 一步缩聚法	26
2.2.1 缩合反应制备超支化聚合物的单体	28
2.2.2 缩聚反应的动力学	30
2.2.3 一步缩聚法合成的超支化聚合物	32

2.3 活性聚合	40
2.3.1 自缩合乙烯基聚合 (SCVP)	41
2.3.2 原子转移自由基聚合	49
2.3.3 质子转移聚合 (PTP)	51
2.3.4 固相聚合	52
2.4 自缩合开环聚合 (SCROP)	56
2.4.1 SCROP 反应的单体	58
2.4.2 SCROP 反应制得的超支化聚合物	58
2.5 离子聚合	59
2.5.1 阳离子聚合	59
2.5.2 阴离子聚合	61
2.6 高选择性化学反应	62
2.7 超支化聚合物的改性	62
2.7.1 原理分析	62
2.7.2 端基的改性	66
2.7.3 中心核的改性	67
参考文献	69
第3章 超支化聚合物的结构和性能	73
3.1 超支化聚合物的结构	73
3.1.1 支化度及其估算	74
3.1.2 分子量多分散性	81
3.1.3 几何异构体	83
3.1.4 端基	85
3.2 超支化聚合物的表征	85
3.3 超支化聚合物的性能	90
3.3.1 超支化聚合物的溶液性能	90
3.3.2 本体性能	98
3.4 影响超支化聚合物性能的主要结构因素	113
3.4.1 重复单元结构对性能的影响	113
3.4.2 端基官能团对性能的影响	114
3.4.3 支化度对性能的影响	118
3.4.4 中心核组成对性能的影响	120

参考文献	121
第4章 典型的超支化聚合物	127
4.1 超支化聚苯	127
4.1.1 合成	128
4.1.2 性能	137
4.1.3 超支化聚苯的化学改性	138
4.1.4 超支化聚苯的应用	140
4.2 超支化聚酯	144
4.2.1 芳香族超支化聚酯	144
4.2.2 脂肪族超支化聚酯	153
4.2.3 超支化聚酯的应用	156
4.3 超支化聚醚	158
4.3.1 合成	158
4.3.2 应用	166
4.4 超支化聚酰胺	167
4.4.1 合成	167
4.4.2 应用	176
4.5 超支化聚酯酰胺	178
4.5.1 合成和改性	178
4.5.2 应用	187
4.6 其他重要的超支化聚合物	189
4.6.1 超支化聚胺酯、超支化聚酯胺	189
4.6.2 超支化聚醚酮	194
4.6.3 超支化聚醚酰亚胺、超支化聚酯酰亚胺	199
4.6.4 超支化聚硅氧硅烷和超支化聚碳硅烷	202
4.6.5 超支化聚氨酯、超支化聚脲	206
4.6.6 超支化聚苯乙烯	209
4.6.7 超支化聚丙烯酸酯	212
4.6.8 超支化聚胺	215
参考文献	215
第5章 超支化聚合物的应用	219
5.1 概述	219

5.2 超支化聚合物在涂料中的应用	219
5.2.1 用于涂料中的一些超支化聚合物	220
5.2.2 光固化涂料	221
5.2.3 粉末涂料	223
5.2.4 高固体组分醇酸树脂涂料	224
5.2.5 其他类型涂料中的应用	226
5.3 超支化聚合物在聚合物共混中的应用	227
5.3.1 对共混物加工性能的影响	228
5.3.2 对共混物流变性能的影响	230
5.3.3 对共混物力学性能与物理机械性能的影响	234
5.3.4 对共混物的热性能、动态力学性能的影响	238
5.3.5 对共混物染色性能的影响	240
5.3.6 共混物的形态结构	240
5.4 超支化聚合物在环氧树脂基复合材料增韧剂中的应用	246
5.5 超支化聚合物在聚合物膜中的应用	250
5.5.1 Langmuir-Blodgett 膜	250
5.5.2 纳滤膜	252
5.5.3 复合分离膜	255
5.5.4 其他超支化聚合物膜	256
5.6 超支化聚合物在聚电解质中的应用	258
5.7 超支化聚合物在共轭功能材料中的应用	264
5.8 超支化聚合物在医用及生物材料中的应用	270
5.9 超支化聚合物在固体粒子表面改性中的应用	274
5.10 其他应用	277
5.10.1 聚合物共聚物	277
5.10.2 纳米材料	278
5.10.3 超分子化学	279
5.11 超支化聚合物的应用前景	279
参考文献	280

第 1 章

绪 论

1.1 概述

支化结构的研究由来已久，早在 19 世纪 60 年代末期，人们在一些化学反应中就发现存在不能溶解和难以除去的物质，经过研究认为可能是一些支化结构的物质引起的。如 Zincke 等人^[1]在用铜处理苺基氯的反应中，分离出了一种不可溶的烃类材料。直到 1985 年，Friedel 和 Crafts^[2]还报道了苺基氯与氯化铝反应可得到类似的实验结果。当苺基氯与铜-锌两族的元素反应时，可得到类似的物质^[3]。限于当时的实验条件和科学技术发展的状况，并没有进行更深入的研究，也就没能证实他们的推测。

有目的地合成支化结构聚合物则始于 19 世纪末，Berzelius 报道了用酒石酸和甘油合成的树脂^[4]。随后，1901 年 Waston Smith 报道了邻苯二甲酸酐或邻苯二甲酸与甘油间的反应^[4]，Callahan、Arsem、Dawson、Howell 以及 Kienle 等人对此反应作了进一步的深入研究^[4~6]。1909 年 Backeland 报道了第一个商品化塑料——酚醛树脂^[7]。他们用甲醛和苯酚得到可溶性酚类预聚物，然后制得交联的酚醛树脂。在凝胶化之前，这些聚合物具有无规超支化的结构。

绪
论

支化聚合物概念的建立则是在 20 世纪 40 年代三维分支网络的概念提出之后，三维分支网络的概念源于 Flory^[8] 和 Stockmayer^[9] 的无限网络理论。

在 1941 年和 1942 年之间，Flory^[10~13] 发表了大量关于支化、三维大分子的理论和实验依据的文章。这些文章讨论了称为“凝胶化”的聚合反应的特征。Flory 用于描述不同聚合反应的术语包括“溶胶”、“凝胶”，分别表示可溶和不溶的聚合物，并根据统计学的观点指出，聚合反应进行到一定程度以后，将出现支链聚合物，同时还发表了关于分子尺寸分布、数均聚合度以及三、四官能度分支单元（单体）衍生物的论文。在图 1.1 中用 2,3,2,3,1,0 大分子的二维图像描述了 Flory 支化大分子的概念。数字字头表示产生在每一连续分子代中分支点的数目。

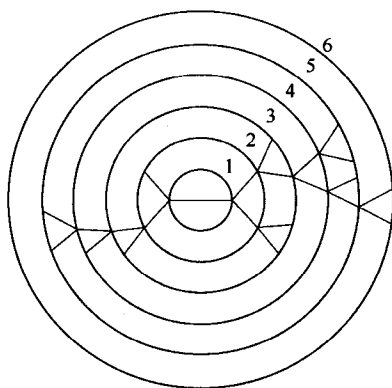


图 1.1 Flory 描述的 2,3,2,3,1,0 支化结构聚合物

随后，Stockmayer^[9] 发展了与支链聚合物的尺寸分布和“凝胶”构造有关的方程，但支链长度和支化官能度并没有精确确定。他还推导了一个用于确定三维网络结构反应程度的方程，虽然使用的方法不同，但这一方程的形式与 Flory 的方程类似。Stockmayer 将凝胶的形成与相转移结合起来，并指出必须考虑：①分子内反应；②不同官能团的不同反应活性。这一工作在很大程度上促进了 Flory 早期的研究。

1943 年 Flory^[14] 引入了网络“细胞”的概念，将其定义为分支网络结构中最基本的单元，这个定义的最初含义为网络系统中重复分布的连接处，是与该分支连接相联系的已占体积。Graessley^[15] 将这个概念更深入了一步，他将这种网络细胞的整体描述为一种微观结构。Flory 和 Glaes-

ley 在对 Gaussian 线团网络进行统计处理的背景下, 分别提出了类似分支细胞和分支细胞体系的概念。后来由 Gordon^[16] 及其他人提出的统计模型将这一类型的概念归纳为一种图表理论, 该理论形象地模仿了大树的分枝形态, 并结合“分形”理论得出了合理的统计处理, 但由于该理论模型还处在概念性的阶段, 因此还没有合成规则化合物的实例。尽管 Menger^[17] 提出胶淀粉具有上述模型的对称有序结构, 但是后来经 French^[18] 和 Burchard^[19] 证明胶淀粉并非如此规则和稳定, 实际上它是一种具有大量分支糊精中心核的无规聚合物。

1949 年, Flory^[20] 研究了支化聚合物的“标度”性质, 例如, 与均方末端距有关的链单元数目。在探索支化聚合物的合成方面, 他指出不形成“不溶性凝胶”仍可制备高度支化聚合物。Flory 采用了一种 1-2 分支的 AB_2 单体。图 1.2 给出了这种分支结构。考虑到多分散分数的分离, Flory 指出, 多分散高分子材料的分离在本质上存在很多困难。

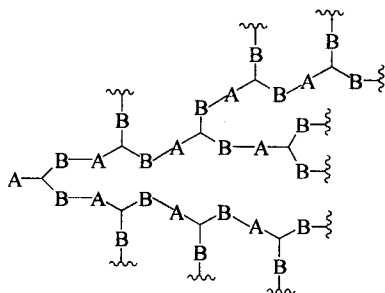


图 1.2 由 Flory 提出的 AB_2 单体合成的支化分子结构

同一年, Goldberg^[21] 提出了具有一个二价抗体和一个一价抗体的多价抗原反应理论。与 Stockmayer^[22] 和 Flory^[23,24] 一样, 他考虑了临界反应程度, 并指出, 存在某一临界点, 此时, 系统从一个小的聚集体转变成一个相对较大的聚集体 (在某些系统中可观察到沉淀)。因此 Goldberg^[25] 完善了多价抗原与多价抗体的反应理论。其他一些科学家也对大分子的理论分析作出了贡献。例如 Rouse^[26] 研究了不同聚合物单元的坐标运动, 奠定了无规线团聚合物稀溶液线性黏弹性的理论基础, Zimm^[27] 研究了在外力和流场作用下链状分子在黏性液体中的扩散问题。

1953 年 Flory 在他撰写的著名著作《高分子化学原理》^[28] 一书中, 提出了高分子合成的另一种方式, 且从理论上分析了由多官能度单体合成缩

绪
论

合聚合物的方法,并预测,由于它们的高度支化结构,这类高分子具有较宽的分子量分布,分子之间没有缠结,而且不能结晶。然而由于这类材料的力学性能较差,并没有引起他足够的兴趣,也没有感觉到这是一个有价值的研究方向。

直到 20 世纪 80 年代末 90 年代初,超支化聚合物才得到了真正的发展。大约在 Flory 出版了《高分子化学原理》一书 30 年以后,1985 年 Tomalia^[29]和 Newkome^[30]等人分别发表了有关树形分子的第一篇文章。与线形聚合物相比,具有精确支化结构的单分散树形分子表现出许多独特的性质,例如,在足够高的分子量时,发现它们具有球形结构,分子的外层具有大量的端基,分子内存在空腔,黏度随分子量的增加出现极大值,树形分子本身具有分子胶束的性质等^[31]。因此,树形分子一出现,很快就成为高分子领域的研究热点。目前,在文献中已经报道了大量的树形分子,如聚酰胺、聚丙烯亚胺、芳香族聚醚和聚酯,脂肪族聚醚和聚酯、聚硅烷和含磷树形分子等。其他的单体和结构改性相结合也开始见诸报道,例如将手性特征和树形分子结合在一起的改性等。此外,还报道了线形嵌段与树形分子链段结合的共聚物和不同树形分子组成的嵌段共聚物等^[32]。

最初发表的关于树形分子的工作主要集中在完美单分散树形分子的合成上,这些具有精确结构的分子虽然表现出非常有趣的材料性质,但是其合成常常是非常耗时和费心的。当作为工程材料应用时,其生产太复杂,成本很高。杜邦公司实验部门的研究人员很快认识到了这一点,并在 20 世纪 90 年代初发表了几篇文章^[33~35]。在杜邦公司中, Kim 和 Webster 的工作则集中在将树形分子作为流变学改性剂和球形多官能度引发剂,从而使得他们集中开发了一种合成支化聚苯的一步法^[36]。这种聚合物是多分散性的,在线形链段的形成过程中存在缺陷,但它们是高度支化的树枝形分子, Kim 和 Webster 将其命名超支化聚合物(Hyperbranched Polymer),目前,都采用这一名称。从此以后,大量的超支化聚合物在文献上见诸报道。

虽然超支化聚合物的性质介于树形分子和线形聚合物之间,但由于超支化聚合物的成本低,使其能规模化生产,所以在量大的应用方面它比树形分子具有优势。

1.2 超支化聚合物的基本概念

1.2.1 超支化聚合物

超支化聚合物可以简单描述为具有高度支化结构的聚合物，它既与支化聚合物不同，也与树形分子有别。换句话说，其支化度大于支化聚合物，而小于树形分子。超支化聚合物的名称并没有像树形分子那么复杂，在文献中，见到报道的只有高支化聚合物（Highly Branched Polymer）^[37]和超支化聚合物（Hyperbranched Polymer）^[35,36]，目前文献中已普遍采用后一名称。

1.2.2 支化度

所谓超支化聚合物的支化度（DB）是指完全支化单元和末端单元所占的摩尔分数，它标志着体系中 AB_x 型单体通过“一步法”或“准一步法”聚合而成的超支化聚合物的结构和由多步合成的完善的树形分子的接近程度，是表征超支化聚合物形状结构的重要参数。可用下面的形式表示：

$$DB = (\sum \text{支化单元} + \sum \text{末端单元}) / \sum \text{重复单元}$$

对完全支化具有精确结构的树形分子，除了链端的端基单元之外，只有一种类型的重复单元。对超支化聚合物（假设 B 官能团的转化率很高）的深入研究发现其有三种不同类型的重复单元。如图 1.3 所示，他们分别是树形单元（D），两个 A 官能团都没有反应的端基（T）和一个 A 官能团没有反应的线形单元（L），通常将线形单元称为缺陷。Fréchet 等人于 1991 年给出了支化度的概念^[38]并定义为

$$DB = (\sum D + \sum T) / (\sum D + \sum L + \sum T) \quad (1.1)$$

树形分子的 DB 值为 1，而与此相同化学组成的超支化聚合物的 DB 值一般都小于 1，而且 DB 值越高，其分子结构越接近树形分子，相应的溶解性越好，熔融黏度越低。

当分子量较低时，由于对末端单元数的高估，按照方程（1.1）计算超支化聚合物的支化度时，将产生错误的结果。只有在 AB_x 单体高转化率时，方程（1.1）计算的支化度才有效。对此，Frey 等人^[39]在聚合物生长方向的基础上对 DB 的定义进行了改进，以另外一种形式提出了支化

绪
论