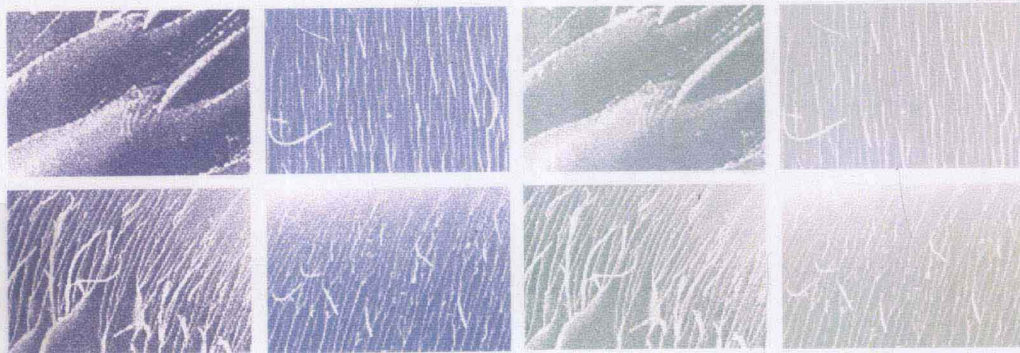


超支化聚合物 ——的合成与应用——

CHAOZHIHUA JUHEWU

DE HECHENG YU YINGYONG

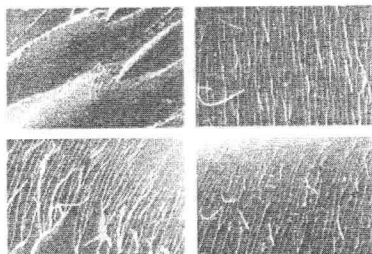
江国华/编著



东北师范大学出版社
NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

超支化聚合物

的合成与应用



CHAOZHIHUA
JUHEWU

DE
HECHENG
YU
YINGYONG

.....江国华/编著

东北师范大学出版社 长 春

图书在版编目(CIP)数据

超支化聚合物的合成与应用/江国华编著. —长春:
东北师范大学出版社, 2012. 6
ISBN 978 - 7 - 5602 - 8368 - 5

I. ①超… II. ①江… III. ①聚合物 - 高分子材
料 - 研究 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 111787 号

☐责任编辑:冀爱莉 ☐封面设计:张 然
☐责任校对:施 涛 ☐责任印制:刘兆辉

东北师范大学出版社出版发行
长春净月经济开发区金宝街 118 号(邮政编码:130117)

编辑电话:0431—84568103

邮购热线:0431—84568155

传真:0431—85695744 85602589

网址: <http://www.nenup.com>

电子函件: sdcbbs@mail.jl.cn

广告经营许可证号:2200006000161

东北师范大学出版社激光照排中心制版

吉林省良原印业有限公司印装

长春净月经济开发区小合台工业五区(130017)

2012 年 6 月第 1 版 2012 年 6 月第 1 次印刷

幅面尺寸:170 mm×240 mm 印张:11.5 字数:200 千

定价:59.00 元

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。

超支化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。

本书共分为 9 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方法;第 3 章的介绍几种典型的超支化聚合物及基本性质;第 4 章则介绍了超支化聚合物的自组装行为;第 5 章叙述超支化聚合物的共混与改性;第 6 章至第 9 章主要介绍超支化聚合物在药物传递、涂料、光电材料及膜材料方面的应用研究进展。

本书由江国华编著,课题组的王寅、孙心克、王日精、王小红、裘肖光和胡阮冰等参与了本书的编写工作。

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吴惠萍、胡晓兰等同志的帮助,他们提出了许多宝贵的意见,在此一并表示衷心的感谢。

感谢浙江省科协青年科技人才培养工程(简称“育才工程”)对本书的出版资助。

目 录

第一章 超支化聚合物的基本概念	1
1.1 超支化聚合物的发展	1
1.2 超支化聚合物的基本概念	2
1.3 超支化聚合物的性能特征	7
1.4 结 语	10
第二章 超支化聚合物的合成	14
2.1 概 述	14
2.2 超支化聚合物合成	15
2.3 结 语	30
第三章 典型的超支化聚合物	38
3.1 超支化聚酰胺酯	38
3.2 超支化芳香聚酰亚胺	45
3.3 超支化聚酯	48
3.4 超支化环氧树脂	50
3.5 超支化聚有机硅(碳/氧)烷	53
3.6 结 语	58
第四章 超支化聚合物的自组装	67
4.1 概 述	67
4.2 星型嵌段共聚物的自组装	68
4.3 树枝状共聚物的自组装	70
4.4 超支化聚合物的自组装	74
4.5 结 语	81
第五章 超支化聚合物的共混与改性	85
5.1 超支化聚合物改性的概念和分类	85



5.2 超支化聚合物改性的主要方法	87
第六章 超支化聚合物在生物医用材料方面的应用研究	99
6.1 概 述	99
6.2 小分子药物吸收代谢的缺点	100
6.3 超支化聚合物在疾病治疗中的应用	100
6.4 超支化聚合物在疾病诊断中的应用	112
6.5 超支化聚合物在其他生物应用材料方面的应用	115
第七章 超支化聚合物在涂料中的应用	127
7.1 超支化聚合物的性能	127
7.2 超支化聚合物的聚合分类	128
7.3 超支化聚合物在 UV 固化涂料中的应用	129
7.4 超支化聚合物在粉末涂料中的应用	132
7.5 超支化聚合物在高固体分涂料中的应用	133
7.6 超支化聚合物在水性涂料中的应用	134
7.7 超支化聚合物在有机-无机杂化涂料中的应用	135
7.8 超支化聚合物在阻燃涂料中的应用	137
7.9 超支化聚合物在耐污涂料中的应用	137
7.10 超支化聚合物在其他涂料中的应用	138
第八章 超支化共轭聚合物在光电材料方面的应用	142
8.1 超支化共轭聚合物简介	142
8.2 超支化共轭聚合物的主要种类	143
8.3 超支化共轭聚合物的结构和性能研究	150
8.4 水溶性超支化共轭聚合物	151
8.5 有机/无机纳米复合材料的探索	152
8.6 HPV 的传感性质	152
8.7 器件应用	153
第九章 超支化聚合物膜材料应用	158
9.1 膜的简介	158
9.2 超支化聚合物在膜中的应用	162
9.3 结 语	174



第一章 超支化聚合物的基本概述

1.1 超支化聚合物的发展

自从高分子学科诞生直到大约 30 多年前,高分子学科研究的对象主要是线形聚合物^[1],虽然人们知道这些聚合物之间的相互作用与构象是三维的,但它们的链节结构通常是一维的。1952 年 Flory^[2]首先从理论上研究了聚合物支链对其性能的影响。但直到 20 世纪 70~80 年代,人们才合成出这类聚合物并进行实际的应用研究。此后,有关支化聚合物的研究迅速增多,并引起化学、物理学、材料学、信息科学、环境科学等多个领域的科学家浓厚的研究兴趣,众多大学和研究机构的研究人员纷纷涉足这一领域。据不完全统计,全世界有 500 多个研究小组正在从事支化聚合物的研究,发表的论文数急剧增加。

支化聚合物的研究历程可分为三个阶段。第一个阶段大约是从 19 世纪 60 年代末期到 20 世纪 40 年代初期。在这段时间里,一般认为聚合物的支化结构是使得一些聚合物不溶解的原因,这些支化聚合物是一些聚合反应中难以除去的副产物。第二个阶段是 20 世纪 40 年代初期到 70 年代末期,在这个时期人们开始尝试用一步法来获得支化聚合物,并对其支化结构进行理论研究。20 世纪 70 年代末期到 80 年代初期,许多研究者利用重复合成方法制备支化聚合物,并进行了大分子组装的研究,取得了重要的进展,重复合成法成为支化聚合物化学的基础,这代表了第三发展阶段的开始。在这个发展阶段,各种物理分离和纯化技术的产生以及各种光谱方法的应用,使得该领域的研究进展十分迅速。目前通过逐步合成的方法,已能合成出众多的分子量分布窄和结构单一的支化聚合物。

由于支化聚合物的结构独特,各种性能与传统的线形聚合物有很大的区别,如其特性黏度随相对分子量的增加出现最大值,其流动行为符合牛顿流体的特性等。因此,支化聚合物在众多领域展现出广阔的应用前景。如可用作缓释药物载体、信息存储材料、高效催化剂、非线性光学材料、纳米材料、液晶材料、污水处理剂、传感材料、分离膜材料、流变学改性剂等。同时,由于支化聚合物是一类较新的聚合物,在化学方面,如分子设计原理、合成化学、结构控制等,

以及在物理方面,如构象、拓扑结构、分子表面分形、凝聚过程、凝聚态结构等还有许多不清楚的地方,有待进一步深入研究。对其深入的研究也将极大地丰富现有的高分子化学及物理的基础理论。在支化聚合物中,树形(或树枝状)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,其过程非常烦琐,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。

1.2 超支化聚合物的基本概念

1.2.1 超支化聚合物

支化聚合物(Branched polymer)的研究是近十年来高分子科学领域中的热门话题之一。由于其独特的结构和性能及潜在的应用前景,这类聚合物已受到学术界和产业界的普遍关注^[3]。但由于支化聚合物出现的时间不长,以至于各种称谓极不统一,甚至造成一些混乱,因此有必要在此对支化聚合物及相关称谓作一比较与分析,对其定义作一讨论。

根据《高分子辞典》所述,支化聚合物英文名称为:branched polymer 或 non-linear polymer,指的是在分子链上有一些长短不一的支链的高分子。支链又有短支链和长支链之分。短支链的长度与较长的侧链相近,而长支链的长度可能与主链相当。长支链和短支链对聚合物产生不同的影响。短支链使得高分子链的规整程度及分子间堆砌密度降低,因而含有较多短支链的高分子的玻璃化转变温度较低。长支链的存在对结晶性能无显著的影响,但对高分子溶液和熔体的流动性能影响较大。相同分子量时,支化聚合物的特性黏数比线型聚合物小^[4]。

分析国内外相关文献,发现一般支化聚合物从结构特征上可分为两类,即具有规则结构的支化聚合物和不具有规则结构的支化聚合物(如 Figure 1.1)。具有规则结构的支化聚合物主要有树枝状分子和树枝状大分子,这类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而制得,每一步合

成后都要经过分离、提纯等操作,过程较烦琐。树(枝)状分子,英文名称是 Dendrons,意为“树突”,是一种类似树状的“楔形”分子,分子量在 100~10000 之间变化,所以事实上这种分子并不是真正意义上的高分子,但由于 Dendrons 通常是所合成的树枝状大分子结构中的一部分,性质与树枝状大分子相近,因而也是高分子科学的研究对象(如 Figure 1.2)。树枝状(大)分子/聚合物,英文名称是 Dendrimers,是 Dendritic 和 Polymers 的合称,树枝状(大)分子/聚合物的结构十分对称,其支化度(DB)等于 1,但在实际反应中,当合成进行到较高代数后,继续引入分支单元的反应可能会受到空间位阻的影响,从而产生一些缺陷,从而使支化度小于 1。Dendrimers 分子外围比较紧密,端点基团的数目随代数成几何级增加。这类聚合物因其分子骨架上有许多末端,分子结构形状酷似树枝而得名,通常分子量比相应 Dendrons 要高。树枝状(大)分子/聚合物与线型聚合物相比,具有分子表面官能团密度高,分子外形特殊和分子内部有空腔的特点,因而具有广阔的应用前景。《美国化学文摘》从 1992 年第 116 卷起在普通主题索引中新设专项标题(Dendritic Polymers),表明了这类聚合物的重要性^[5]。在实际使用中,树枝状聚合物、树枝状高分子、树枝状高聚物等相关名词均在混用,一般也得到学术界的认可。

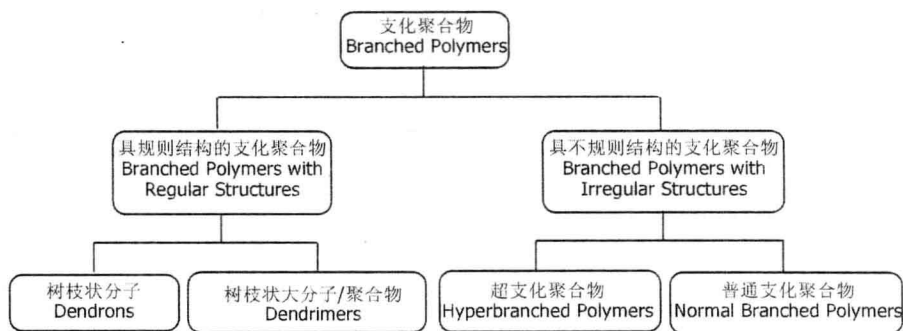


Figure 1.1 Classification of branched polymers.

不具有规则结构的支化聚合物可分为两类:超支化聚合物(Hyperbranched Polymer)和普通支化聚合物(Normal branched polymers),普通支化聚合物指的是在聚合物链中含有支化链结构的聚合物,通常支化链的长度远低于主链,常见的有梳形聚合物、遥爪聚合物、接枝聚合物等。超支化聚合物也可称为超支化高分子或超支化高聚物等。而它往往可通过 $A_n + B_m$ 单体的直接聚合一步制得,简单易得,但难以控制支化程度。通常超支化聚合物的分子支化结构不

完善,支化度变化在 0~1 范围,分子量变化范围较宽(1000~1000000)。

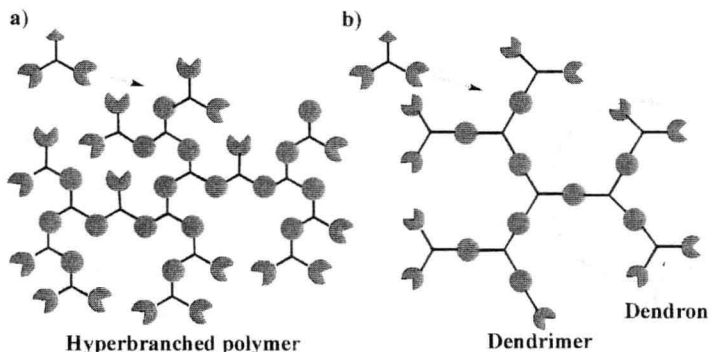


Figure 1.2 Structures of hyperbranched polymer and dendrimer^[6]

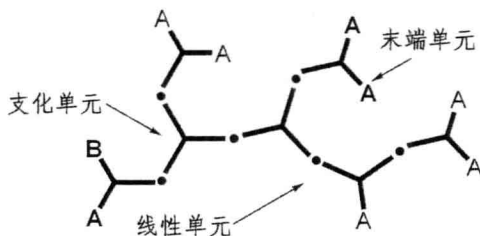
1.2.2 支化度

支化度是影响超支化聚合物的一个重要物理参数,也是表征超支化聚合物的一个重要工具。它标志着超支化聚合物和树枝状分子的接近程度。

超支化聚合物有三种不同的重复单元,即树状单元、线型单元和由未反应的 B 官能团所决定的末端单元。1991 年 Fréchet^[7] 把支化度 (DB: Degree of Branch) 作为描述超支化聚合物结构的一个因素,如下式(1)所示:

$$DB = (D + T) / (D + T + L) \quad (1)$$

在这里,D 代表树状单元数,T 代表末端单元数,L 代表线型单元数。超支化聚合物重复单元的结构如下图所示。



Frey 基于反应过程,将式(1)修改成如式(2)所示:

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

这里,N 是分子数。因为式(2)中的 N 可被忽略,所以式(1)和(2)给出的 DB 几乎相同。

树枝状分子的 DB 值为 1,超支化聚合物的 DB 值一般都小于 1,而且 DB 值



高,其分子结构越接近树枝状分子,熔融黏度越低,且相应溶解性越好。

当分子质量较低时,由于对末端单元的高估,按照式(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,式(1)计算的支化度才有效。

后来,Holter^[8]比较了 AB_x 单体反应中实际增长方向和最大可能的增长方向后,对式(1)进行了修正,提出了一个适用于 AB_x 型单体无规缩聚反应体系的 DB 表达式:

$$DB = [(1 - 1/x)^A + P_A - 1] / (x - 1) P_A / x \quad (3)$$

其中 P_A 为 A 官能团的转化率,当 AB_x 单体全部反应时,即 $P_A = 1$ 时,上式简化为:

$$DB = (x - 1/x)^{x-1} \quad (4)$$

到目前为止支化度的确定有两种不同的方法:①Fréchet 等^[9]基于与超支化聚合物中重复单元类似的小分子模型化合物的 ^{13}C NMR 谱图来确定超支化聚合物 ^{13}C NMR 中不同的峰,最后支化度可由相应峰的面积积分值来求出。该方法简便易行而被广泛采用;②Hawker 等^[10]基于超支化骨架降解产物的毛细管色谱来确定 DB,该方法的使用需要满足两个条件,即降解必须不影响链末端基团以及骨架完全转化为基本亚单元。

我国学者封瑞江、徐世兰^[11]提出了对超支化聚合物支化度估算方法的修正。在假设超支化聚合物分子中非树枝状结构单元可合并成树枝状结构单元基础上,得到一种估算超支化聚合物支化度的简捷方法。利用这种方法他们推导出了由 AB_2 型单体合成超支化聚合物支化度的计算公式为: $DB = 2D / (2D + L)$; 由 AB_3 型单体合成超支化聚合物支化度的计算公式为: $DB = (D + SD/2) / (D + SD/2 + L/3)$; 这种计算超支化支化度的方法简单、直观,并可用类似的方法推导出由 AB_x ($x > 3$) 型单体合成的超支化聚合物的支化度计算公式。

最近,Lack 等^[12]进一步发展了支化度的定义,引入了平均支化数(ANB)这一新概念,即定量那些发散自无终端支化点的非线性方向的平均聚合物链数,它可以直接评价超支化分子结构的支化密度。计算 AB_3 反应体系的支化度和平均支化数表达式见式(5)和式(6):

$$DB = (2D + SD) / (2D + (4/3)SD + (2/3)L) \quad (5)$$

$$ANB = (2D + SD) / (D + SD + L) \quad (6)$$

其中 L 为线性单元,SD 为半树枝支化单元,D 为树枝支化单元。

Holter 等人^[13]分析了 AB_2 单体无规缩聚过程中,树形单元、末端单元和线型单元的形成过程,指出不同反应活性的线型单元和末端单元、预制树形单元

以及单体滴加的速度等都对支化度产生影响。

1.2.3 几何异构体

异构现象是超支化分子与树枝状分子和线性分子最显著的区别,由于支化链的生长是随机的,即使相同分子量和支化度的超支化分子也具有大量的几何异构体。这种几何异构会影响聚合物的溶解性和固态堆积方式及其他相关性质。超支化聚合物即使在 $DB = 1$ 的情况下,仍有许多异构体(如 Figure 1.3)^[14]。

异构是超支化高分子与树枝状高分子和线型高分子之间的一个显著差异。每个单体的加入点是随机的,即使指定了分子量和分支程度的超支化高分子,也会有大量的异构体出现。同时,异构又导致高分子形状的进一步分散。这种几何上的分散对流动性质、聚集态结构及相关的性质都有重要影响,如规整度影响高分子的松弛过程和溶解性能。Flory^[15]曾计算过聚合度为 n , 官能团数为 x 的支化分子的几何构型数为 $nx! / (nx - n + 1)! n!$ 。由此可见,单体越复杂,分子量越大,则构型数越多。

目前已有很多研究尝试采用图形理论来描述超支化聚合物异构体的结构特征。在不同的拓扑系数中,Wiener 系数对超支化聚合物比较适用^[16],一些研究小组已经报道了计算 Wiener 系数^[17]或 hyper-Wiener 系数^[18]的数学逻辑方法;另一种描述超支化分子异构体的方法是采用亚图形计算轨道和楔形的数目,以及它们与超支化分子的结构性能,例如分子量和体积的关系^[19]。

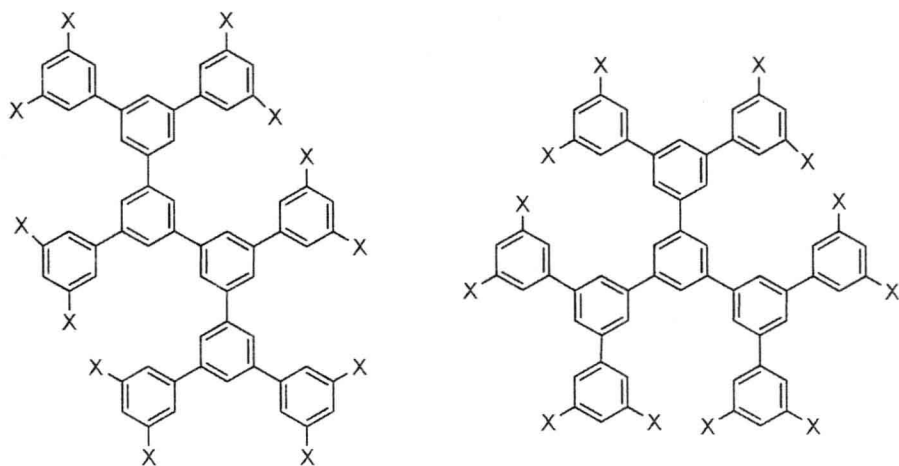


Figure 1.3 Possible isomeric structures of hyperbranched polyphenylene ($DB = 1.0$)



1.2.4 端基

超支化聚合物结构特点之一是具有大量的很容易进行化学改性的端基。端基的性质在很大程度上决定了超支化聚合物的热性质和物理性质^[20]。由于超支化聚合物带有大量的官能性端基,对其进行改性或修饰,可得到性能优异的各种材料,这一直是超支化聚合物激起研究者兴趣的重要原因。对超支化聚合物进行改性,可以通过两种方式:一是在已经合成好的超支化分子上进行与制备聚合物相类似的反应而得到改性的聚合物;另一种是在缩聚的最后加入改性剂对端基进行改性。超支化聚合物在涂料、粘合剂、载体、表面活性剂、添加剂、催化剂、液晶材料等方面得到了广泛应用^[21]。

1.2.5 分子量的多分散性

超支化分子与传统的线性聚合物相比通常具有较宽的分子质量分布。由于凝胶渗透色谱是一种相对测量方法,以线型聚苯乙烯作为柱填充物,所以采用传统的体积排除色谱或凝胶渗透色谱来测定超支化聚合物的分子质量和分子质量分布往往并不精确,所测分子质量比实际值要小得多^[22]。

为了得到超支化大分子满意的分子质量,必须使用其他方法。常用的一种技术是光散射,如小角激光光散射(LALLS)或广角激光光散射(MALLS)。此时,检测器可与 SEC 柱并用,或者分开使用。光散射是一种不需要校正的绝对方法,在光散射测量中一个很重要的参数就是折射率增量。对于芳香族的超支化大分子,测定的结果是令人满意的,但对脂肪族超支化大分子的结果偏低^[23]。

Mourey 等^[24,25]研究几种超支化聚酯时发现,采用耦合示差黏度测定法测得的分子质量与用 LALLS 测得的分子质量一致。耦合示差黏度法比 LALLS 操作简单,而且对宽分子质量分布比较敏感。这对超支化大分子是很有利的。最近又提出了一种用于表征树形大分子的新技术——基质辅助激光脱附技术(MALDI-TOF)^[26]。其测定结果与理论分子质量十分接近,能够比较精确地反映超支化聚合物的实际分子质量。

1.3 超支化聚合物的性能特征

超支化聚合物与传统的线性聚合物相比具有一些不同的性能。

1.3.1 溶液性质

1.3.1.1 溶解性

超支化聚合物由于其高支化结构导致其具有高溶解性。Kim 和 Webster^[27] 的研究表明,超支化聚苯在多种溶剂中都具有很好的溶解性,而线性聚苯的溶解性却很差,其溶解性在很大程度上取决于末端的结构,像羧酸这样极高性的末端可使超支化聚苯变为水溶性的。

1.3.1.2 黏度

Fréchet^[28] 给出了线性聚合物、超支化聚合物和树形分子的特性黏度与分子质量关系的比较,如 Figure 1.4 所示,图中清楚地表明不同骨架结构时特性黏度的差别^[29]。即线型聚合物的熔融黏度随分子增加呈线性增大直到临界分子质量时,黏度迅速变大,这是因为在临界分子质量以上出现了链缠绕;树形大分子则为铃状曲线,即其特性黏度随分子质量的增加而增加,然后经过一个最大值后下降^[30],这和它的球形结构有关;超支化大分子和线型聚合物形状类似,但它的斜率却低很多,即超支化聚合物的特性黏度比线型聚合物低得多。超支化聚合物的熔融行为与树枝状大分子非常相似。

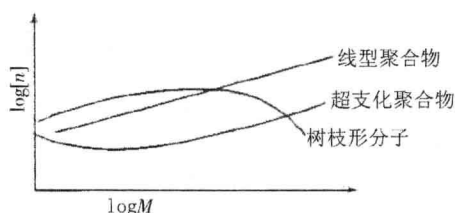


Figure 1.4 Intrinsic viscosity curves for linear polymers, hyperbranched polymers and dendrimers

1.3.2 本体性质

1.3.2.1 玻璃转化温度(T_g)

由于超支化聚合物几乎都是无定型材料,所以玻璃化转变温度(T_g)是最重要的特性参数之一。玻璃化转变温度通常用量热法或是用流变学的方法测得。

从分子水平上讲,传统玻璃化转变温度的定义是线型高分子大规模运动的起点温度,也就是大规模链段开始运动的温度。虽然引起热转变的原因可能有所不同,但超支化大分子与树形大分子都具有一个与玻璃化转变相似的热转变。Kim 和 Webser^[31] 认为超支化大分子的玻璃化转变温度是由于分子平动引

起的,而不是链段的运动引起的。这一点是以观察到的末端的极性对玻璃化转变的影响为基础的。当增强末端的极性时,玻璃化转变温度向高温移动^[32,33]。Voit 等人^[34]通过对几种不同末端的高支化芳香族聚酯的比较,发现它们的玻璃化转变温度相差可达 200℃。

1.3.2.2 力学与流变学性质

超支化聚合物的流变性质通过在熔融状态的流变形为进行表征,由于没有观察到剪切变薄和增厚^[35],说明这类聚合物没有链缠结,没有缠结使得它们具有很差的力学性质,是一种脆性聚合物,所以超支化大分子材料也许不能以单一的组成用作工程热塑性塑料^[36]。

通常的报道认为超支化大分子为非晶态,这往往是缘于超支化大分子的超支化结构的原因。然而,近来的文献中出现了一些例外的报道。如 Percec 等人^[37]报道的超支化大分子液晶,液晶相是由构象异构化形成的。他们研究了不同 AB₂型单体,这种单体是由一个液晶单元组成的。Hult 等人^[38]也报道了不同烷基结尾的高支化脂肪族聚酯,通过 DSC 和 X 射线衍射研究表明,它们具有结晶性。同样, Van Hest 等人^[39]在以烷基链结尾的树形大分子中也发现了类似的结果。

1.3.2.3 胶束特性

超支化聚合物的特殊性质之一就是一种极性的内层结构与另外一种极性的外层结构可结合在一起,比如,憎水的内层结构和亲水的端基。Kim 和 Webser^[40]的研究指出,具有羧酸酯端基的超支化聚苯可作为单分子胶束,此时,羧酸酯端基使得该聚合物是水溶性的,而憎水性的内层可以捕获客体分子。Hawker 和 Chu 也报道了具有酸端基的超支化芳香族聚醚酮能在水中溶解憎水性的分子,他们没有观察到临界胶束浓度 CMC。但憎水化合物的溶解性随该超支化聚合物浓度的增加而稳定增加。根据这一观察,他们认为是形成了单分子胶束。虽然疏水基团与预先形成的分子空腔的主客体作用很特殊,但胶束的易络合性是众所周知的,如胶束在水中可以溶解非极性物质。超支化大分子具有的发射状聚合物链排列营造了与胶束结构一样的环境。超支化大分子的分子模型表明这种聚合物为球形结构,分子内具有大量的空腔。这些空腔的平均直径约为 5×10^{-5} m。这样,它就给客体分子提供了无歧视的多个结合点的单一分子胶束。超支化大分子在胶束环境中显现出典型的胶束性质。

1.3.2.4 网络性

由于超支化聚合物具有大量的端基,当端基全部或部分被活性基团官能化以后,得到可交联的聚合物,剩下的未官能化的端基很容易进一步改性^[41]。在应用于热固性树脂时,超支化聚合物熔体黏度低可以改善加工性能,而广泛的

交联结构可使热固性树脂具有足够的强度。而且树脂按自由基的机理交联,得到的膜的硬度取决于可交联端基所占的分数。通常,有两条不同的路线可以对最后网络的性质进行控制,一是改变交联密度,一是改变未反应端基。

1.4 结 语

虽然超支化分子具有不规则的结构和缺陷,但由于结构上的独特性,超支化分子表现出特殊的性质,如高分子质量聚合物一般能溶解在普通有机溶剂中,具有很小的特性黏度和较低的浓度依赖性。对超支化分子熔体流变性能的研究结果也证明这些分子具有密实的结构。超支化聚合物的支化结构比化学结构对性能的影响更大,在这方面已进行了一些初步的研究,但还缺乏全面的了解,今后超支化聚合物结构与性能关系的研究将是一个重要的领域。

超支化聚合物由于其独特的结构形态而具有其他形式聚合物所不具有的性质,它在各个领域中的特殊应用也在逐渐展开。理论研究主要集中在对这类聚合物的分子设计、合成机理和动力学原理等方面,另一重要方面是对其结构表征、结构与性能的关系和潜在的应用领域的探索。如今在某些方面已经取得了突破性的进展,特别是在合成结构更复杂的超支化聚合物上,新的反应机理及动力学都有所探究。无论在理论研究上还是在应用上,超支化聚合物都呈现出美好的前景,它的多功能性和潜在的应用可能性,使之成为非常活跃的研究领域,并将会给其他领域带来重大的影响。

参考文献:

- [1] 谭惠民, 罗运军. 树形聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2002, 1.
- [2] Flory, P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. VI. branched polymers containing $A-R-Bf-1$ type units. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2718—2723.
- [3] 王国建, 颜德岳. 高支化聚合物的合成与表征. 高分子通报, 1999, 6, 1—10.
- [4] 冯新德. 高分子辞典. 北京: 中国石化出版社, 1998: 752.
- [5] 王国建. 高分子合成新技术. 北京: 化学工业出版社, 2004: 111—144.
- [6] Scott, M.; Grayson Jean, M. J. Convergent dendrons and dendrimers: from synthesis to applications. *Chem. Rev.*, 2001, 101, 3819—3867.
- [7] Hawker, C. J.; Lee, R.; Fréchet, J. M. J. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 4583

-4588.

[8] Hölter, D.; Burgath, A.; Frey, H. Degree of branching in hyperbranched polymers, *Acta Polym.*, 1997, 48, 30-35.

[9] Hawker, C. J.; Lee, R.; Fréchet, J. M. J. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 4583-4588.

[10] Kambouris P.; Hawker C. J. A new convergent approach to monodisperse dendritic macromolecules. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1993, 1, 2717-2721.

[11] 封瑞江, 徐世兰. 超支化聚合物支化度估算方法的修正. 抚顺石油学院学报, 2000, 20, 11-14.

[12] Lach, C.; Frey, H. Enhancing the degree of branching of hyperbranched polymers by postsynthetic modification. *Macromolecules*, 1998, 31, 2381-2383.

[13] Hölter, D.; Frey, H. Degree of branching in hyperbranched polymers. 2. enhancement of the DB: scope and limitations. *Acta Polym.*, 1997, 48, 298-309.

[14] 韩巧荣, 夏海平, 丁马太. 超支化聚合物. 化学通报, 2004, 2, 104-116.

[15] Flory, P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers VI branched polymer containing A-R-Bf-1-type units. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2718-2723.

[16] Wiener, H. Structural determination of paraffin boiling points. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 17-20.

[17] Gutman, I.; Yeh, Y. N.; Less, S. L.; Luo, Y. L. Some recent results in the theory of the Wiener number. *Indian J. Chem.*, 1993, 32A, 651-661.

[18] Diudea, M. V.; Parv, B. Molecular topology 25 hyper-Wiener index of dendrimers. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, 35, 1015-1018.

[19] Diudea, M. V. Wiener index of dendrimers. *Match - Commun. Math. Comput. Chem.*, 1995, 32, 71-83.

[20] 刘涛, 范晓东. 超支化聚合物, 材料导报网刊, 2007, 2, 23-26.

[21] 赵辉, 王琳, 罗运军, 张文栓. 超支化聚合物研究进展(I)结构与性能, 热固性树脂, 2004, 19, 33-36.