

超支化聚合物

韩巧荣 夏海平 丁马太

(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 超支化聚合物由于具有高度独特的结构特征、合成方法和应用领域而引起了聚合物科学家们浓厚的兴趣。本文对超支化聚合物的最新研究进展进行讨论,旨在加深人们对该领域的了解,从而促进该领域的快速发展。

关键词 树枝状分子 超支化聚合物 结构特征 合成

Progress in Hyperbranched Polymers

Han Qiao_Rong, Xia Hai_Ping, Ding Ma_Tai

(College of Chemistry & Engineering, Xiamen University, Fujian 361005, China)

Abstract Hyperbranched polymers have received more and more research interest from polymer scientists, because of their unique structural characteristics, synthetic methods as well as application fields. The present paper reviews the most recent advance in hyperbranched polymer, with the emphasis being laid on the above mentioned three related aspects in an attempt to make this field to be further understood, and to accelerate its development more quickly.

Key words Dendrimer, Hyperbranched polymer, Structural characteristic, Synthesis

有机物分子的形状是决定其性质的一个重要因素。在过去的 15 年,科学家们,尤其是聚合物化学家,介绍了一种新的“树状分子”。由一系列支化单元组成的树状支化大分子可分为树枝状大分子(Dendrimer)和超支化聚合物(Hyperbranched polymer)两大类。树状大分子的合成为了控制分子的尺寸和形状,通常需要多步反应,并且每步骤都需要采取严格的保护/去保护措施和细致的提纯,制备的困难导致价格的昂贵,限制了其作为消耗性材料的应用。而超支化聚合物无需仔细分离提纯,可直接由本体聚合制备,即一步法合成。早在 1952 年,Flory^[1]就首先在理论上论述通过 AB_x 型单体分子间的缩聚制备高度支化大分子超支化聚合物的可能性。但是,对于这种非结晶、无链缠绕的超支化聚合物,当时并未引起足够重视。直到 90 年代初,Kim 等^[2]制备了超支化的聚苯之后,人们才开始对它产生兴趣。与树状大分子相比,这类聚合物由于其制备的相对容易和性能的特殊,有望成为新型的原材料。本文对超支化聚合物近期的合成研究工作做一系统的回顾。

1 超支化聚合物简介

1.1 超支化聚合物支化度

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 把支化度作为描述超支化聚合物结构的一个因素,如式 1 所示:

$$\text{支化度 (DB)} = (D + T) / (D + T + L) \quad (1)$$

韩巧荣 女,29 岁,博士生,研究方向:高分子材料。E-mail: hpxia@jingxian.xmu.edu.cn
2003-01-07 收稿

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。

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。

Frey 指出, AB_2 型单体聚合产物的 DB 值大约为 0.5。文献报道的大部分超支化聚合物, 其 DB 值实际上接近 0.5。超支化聚合物即使在 $DB = 1$ 的情况下, 仍有许多异构体(图 1)。

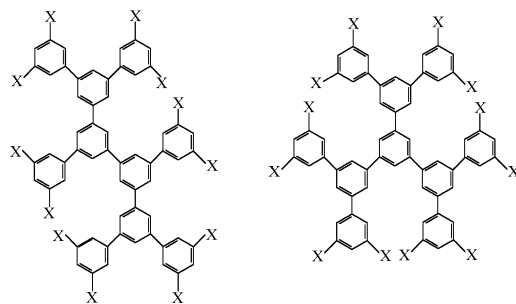


图 1 超支化聚苯可能的异构体 ($DB = 1.0$)

Fig 1 Possible isomeric structures of hyperbranched polyphenylene ($DB = 1.0$)

NMR 是测定超支化聚合物 DB 值的有效手段。此外, 1H NMR, ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F 和 ^{29}Si NMR 谱也都被用来确定各种超支化物的支化度。当聚合物由可降解的链如酯或碳酸盐组成时, 则其 DB 值可由降解后产物的定量分析数据计算得出^[3]。

1.2 超支化聚合物的性质

树状大分子溶液的粘度比传统的线型聚合物小。树状大分子具球状结构, 较低的粘度意味着其分子间链缠结较少。其特性粘数与分子量之间的关系参见图 2。尽管超支化聚合物的粘度也是随分子量的增加而增大, 但是, 正如图 2 所示的, 其斜率较之线型聚合物要小得多。通常, 对于链与链之间高度缠结的线型聚合物而言, Mark-Houwink-Sakurada 公式 ($\eta = KM^\alpha$) 中的 α 介于 0.5~1.0 之间。而许多超支化聚合物的 α 值则小于 0.5, 暗示着在溶液中其分子具有球状结构。在 GPC 测定中, 超支化聚合物的保留体积要比相同分子量的线型聚苯乙烯大, 意味着在溶液中的超支化聚合物要比线型分子紧密。

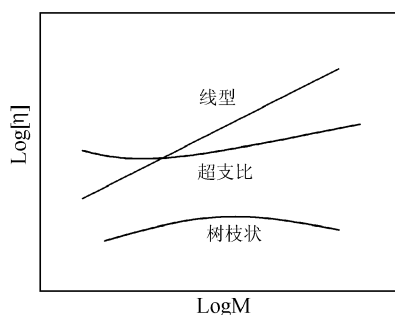


图 2 大分子的 $\log M$ 与 $\log[\eta]$ 的关系图

Fig 2 Schematic plots for the relationship between $\log M$ and $\log[\eta]$ for macromolecules

文献报道的大多数超支化聚合物都是无定形的。例如, 超支化聚(醚-酮)和聚(苯砜)是无定形

的。一些包含介晶基团的聚合物呈现出液晶相。

由 AB_x 型单体制备的超支化聚合物包含很多未反应的 B 官能团, 它的数目理论上等于重复单元数。因此, 末端官能团 B 的性质显著地影响着超支化聚合物的性质。可以通过 B 官能团的改变控制超支化聚合物的性质, 如玻璃化转变温度和它在各种溶液中的溶解度。树状结构的引入显著地提高了有机物的溶解性。据 Kim 报道, 超支化聚苯^[4]和芳香聚酰胺^[5]能溶解在有机溶剂中, 而与之相似的线型分子则由于它们主链的刚性而几乎不溶。超支化聚合物由于可以一步聚合, 适合于大量生产, 因此有望在工业上得到应用。例如, 把染料分子包裹到超支化聚合物中以及把线型聚合物和超支化聚酯混合的研究已有报道; 按人们的意图设计的超支化聚合物已经被作为新的功能材料, 例如交联剂、非线性光学材料和高自旋的有机大分子。超支化聚合物常表现出类似于树枝状分子的性质, 如低粘度、较好的溶解性、热稳定性和化学反应性, 因此超支化聚合物在特定的条件下有可能取代树枝状分子。

1.3 聚合反应的分类

本文按(1)逐步增长聚合; (2)自缩合乙烯基聚合; (3)多支化的开环聚合等三种聚合反应类型介绍超支化聚合物制备的研究进展。

2 逐步增长聚合

自从 Kim 和 Webster^[2]报道了由 AB_2 型单体合成超支化聚苯后, 人们已经通过一步法缩聚制得了许多超支化聚合物。本部分介绍主要由逐步增长聚合制得的超支化聚合物。

2.1 聚苯

聚苯是超支化聚合物早期的研究结果, Kim 等^[4]采用 3, 5-二溴苯基硼酸或 3, 5-二卤代苯基格林氏试剂经过渡金属催化合成了溴代苯封端的全芳基骨架超支化聚合物(图 3)。由 SEC 测定的产物分子量为 2, 000~ 32, 000, 多分散指数小于 2。聚苯乙烯和 5% 的溴封端超支化聚苯共混后, 在 180 和中等剪切速率下 ($3.3s^{-1}$), 其熔融粘度下降了 50%, 热稳定性也得到改善。通过溴基化学改性后的不同端基超支化聚合物, 可用作引发剂或大分子单体。

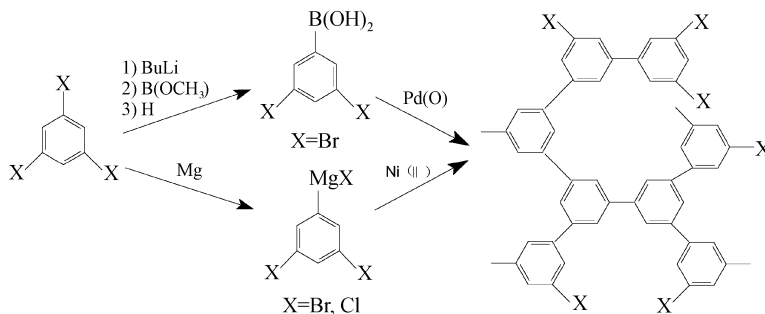


图 3 超支化聚苯的形成

Fig 3 The formation of the hyperbranched polyphenylene

Kim 和 Beckerbauer^[6]报道了端基对超支化聚苯 T_g 的影响, 并基于其 T_g 随端基极性的下降而迅速下降这一实验结果, 认为其玻璃化转变是由于平动而不是象线型聚合物那样是由于长链段的运动所致。

Morgenroth 等^[7]报道了由含有一个环戊酮和两个三键分别作为双烯和亲双烯体的 AB_2 型单体进行 Diels-Alder 环加成反应合成超支化聚苯(图 4)。由 SEC 测定的产物平均分子量范围为 3, 000~ 107, 500。尽管所得的超支化聚苯由极其稠密的苯环组成, 但仍能溶于甲苯和苯。

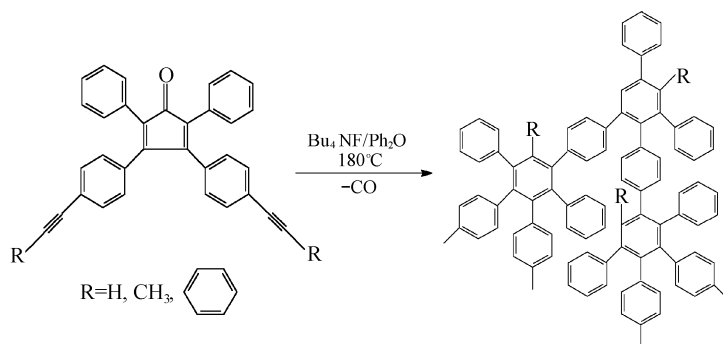


图 4 超支化聚苯的形成

Fig 4 The formation of the hyperbranched polyphenylene

最近,唐本忠等^[8]用一系列二炔在 $TaCl_5$ 和 $SnPh_4$ 共催化下合成了超支化聚苯(图 5),用 IR、UV、NMR、SEC、TGA、DSC 对其结构进行表征,还研究了其荧光性能。

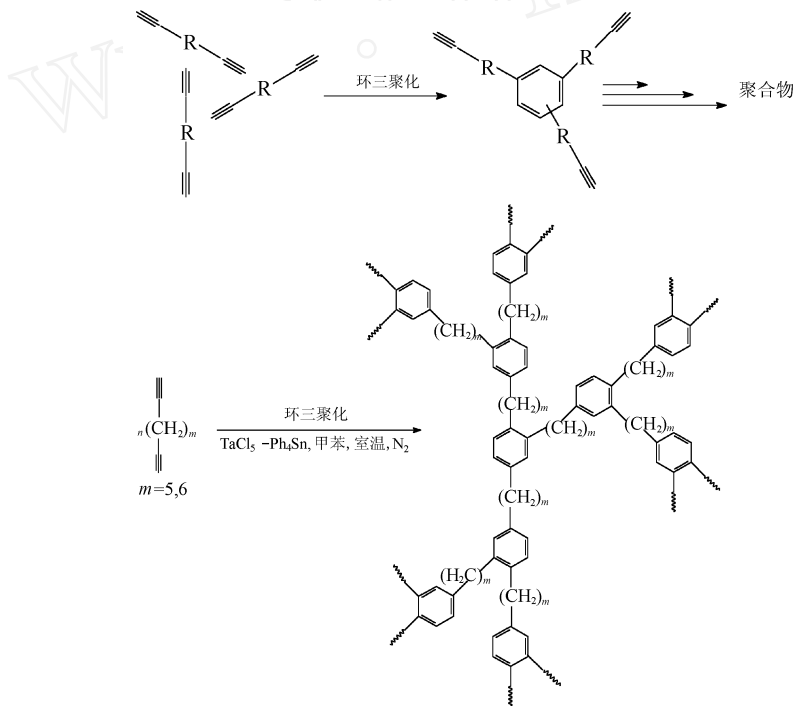


图 5 超支化聚苯的形成

Fig 5 The formation of the hyperbranched polyphenylene

2.2 聚酯

5-羟基间苯二甲酸和 3,5-二羟基苯甲酸已经被广泛地用于超支化芳香族聚酯的合成。但是这些单体的热稳定温度低于直接酯化所需的温度,因而需要对其进行化学改性。1982 年, Kricheldorf 等^[9]报道了基于 3-(三甲基硅氧基)苯甲酰氯和 3,5-二(三甲基硅氧基)苯甲酰氯的超支化聚酯的合成研究。随后 Fr ϕ chet 等^[10]对基于 3,5-二羟基苯甲酸的超支化聚酯进行了系统研究: 首先将 3,5-羟基苯甲酸转化为 3,5-二(三甲基硅氧基)苯甲酰氯,继在升温之后令其自缩合,所得产物的支化度为 0.55~0.60,分子量为 16,000~60,000,多分散指数为 1.9~3.8; 还研究了不同端基对

热转变的影响以及分子结构与聚合物溶解度之间的关系,发现带有长脂肪链端基产物的 T_g 约为 10,而以酚羟基封端的超支化产物的 T_g 为 190~210。Tumer 等^[11]用乙酰基作为保护基团由 3,5-二乙酰氧基苯甲酸制备了性质大致相同的超支化聚酯,还用 5-乙酰氧基间苯二甲酸和 5-(2-羟基乙氧基)间苯二甲酸在有机锡催化下进行熔融缩聚,后者所需反应温度较低,生成可溶性产物,核磁测定其支化度为 0.5;而前者则需在较高温度下反应,得到的是不溶性聚合物。Fomine 等^[12],由 AB_2 型单体制得了包含香豆酮基团在内的超支化聚酯,所得的聚合物可溶于氯仿, M_n 范围在 2,000~50,000,在 400nm 光波的激发下可发射蓝色荧光。

在钼催化下,一氧化碳的插入反应可用于线型芳香聚酯的合成。Kakimoto 等报道了由 AB_2 型或 A_2B 型单体通过一氧化碳的插入反应合成超支化芳香聚酯。由 AB_2 型单体 3,5-二溴基苯酚得到的是不溶性产物,可能是发生了交联反应;而由 A_2B 型单体 5-溴间苯二酚或 5-碘间苯二酚得到的是分子量较小的可溶性产物。由刚性基团、内消旋部分和软段部分组成的超支化芳香-脂肪聚酯经常表现为液晶相。Hahn 等^[13]报道了由 AB_2 型单体在二氯亚硫和吡啶存在下的缩聚,得到了含一个长烷基链的超支化聚酯(图 6);末端带有羧基的聚酯在玻璃化温度以上形成一个向列相;有趣的是,当羧基被修饰为甲基酯后,无中间相形成。

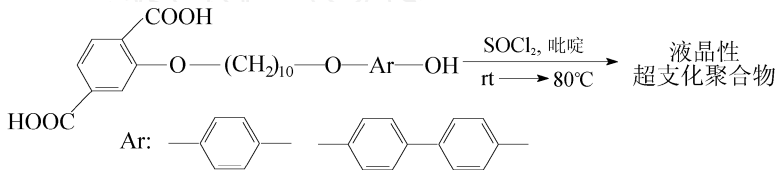


图 6 超支化聚酯的形成

Fig 6 The formation of the hyperbranched polyester

1995 年, Hult 等^[14]报道了由 AB_2 型单体 2,2-二(羟甲基)丙酸在核分子 2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇存在下进行的熔融缩聚(图 7)。所得聚合物的分子量取决于 AB_2 型单体和核分子的摩尔比, DB 值在 0.83~0.96 之间, T_g 接近于 40。

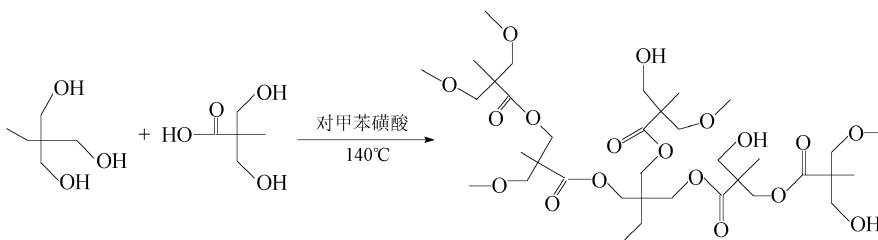


图 7 超支化聚酯的形成

Fig 7 The formation of the hyperbranched polyester

Bentham 等^[15]以二异丙醇胺和羧酸酐为原料,通过缩聚反应合成超支化聚(酯-酰胺)(图 8)。这种聚(酯-酰胺)的 T_g 在 10~100 范围,已形成商品化,可用作多功能材料。

Frey 等^[16]报道了以 3,5-二(三甲基硅氧基)苯甲酰氯 (AB_2) 和 3-(三甲基硅氧基)苯甲酰氯 (AB 型)为单体,以 2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇为核分子,通过无规本体缩聚和单体的缓慢滴加两种方法合成超支化芳香均聚及共聚酯。结果表明,由无规本体缩聚所得产物的分子量为 2900~8400;而由单体缓慢滴加法所得产物的分子量 M_n 为 83,000~278,000,多分散指数为 1.09~1.49,支化度 DB 为 0.6~0.66。

Tang 等^[17]由二丙基-5-(羟乙基)间苯二甲酸酯和 5-羟乙基间苯二甲酸为原料,通过熔融缩聚

法合成两种可溶的超支化烷基芳基聚酯(P1、P2)。其中反应时间较长的产物P2具有较高的本征粘度和较低的溶解性。与P2比较,P1的 T_g 主要取决于末端基团,而与分子量无关。通过扫描电镜可观察到,由熔融态得到的固体P2是由细粒子组成的。与P1相比,P2是一种更为有效的加工聚碳酸酯的流变改进剂。

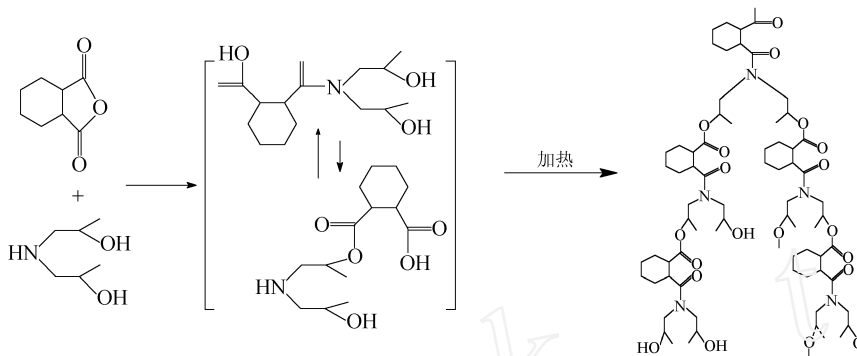


图 8 超支化聚(酯-酰胺)的形成

Fig 8 The formation of the hyperbranched poly(ester amide)

Ishizu 等^[18]以二乙氨基二氨基硫羰基甲基苯乙烯(DTCS)为原料,通过一步法自聚合成超支化聚苯乙烯,这种聚合是通过活性自由基的活性加成来实现的。他们还通过紫外光照射下DTCS和苯乙烯的活性自由基聚合制得了超支化聚苯乙烯。在链传递过程中,DTCS和苯乙烯两种单体表现出同样的活性;共聚物的组成与两单体的组成相同。此外,他们还通过2-(N,N-二乙氨基二氨基硫羰基)甲基丙烯酸乙酯的活性自由基自聚,合成了超支化聚甲基丙烯酸乙酯(PEMAS)。

Kadokawa 等^[19]以含有两个羟基的丙烯酸酯单体为原料,通过质子转移聚合合成了超支化聚酯醚。该聚合反应以氢氧化钠为引发剂,于80~100℃进行。支化度由聚合产物的甲醇分解实验测定,其值为0.5~0.6。由GPC测定的最高分子量为7600。

2.3 聚醚

超支化芳香聚醚可以通过 AB_x 型单体的亲核芳香取代反应制备。1993年Miller和Neenan^[20]报道了通过酚盐单体的自缩聚合成超支化聚醚。这种聚合物被认为类似于如聚(醚-酮)、聚(醚-砜)等工程塑料。由SEC法测定的分子量范围为11,300~134,000;热重分析表明,玻璃化温度范围在135~231℃,在500℃下仍保重95%,没有观察到熔点。

1996年,Hedrick 等^[21]报道了由取代苯和邻氟苯胺缩聚制得两种 AB_2 型单体喹啉,并由这两种单体分别合成聚(芳基-醚-苯喹啉)。两种聚合物的特性粘度均为0.5dL/g,玻璃化温度 T_g 则分别为225℃和190℃。

Frøchet 等^[22]报道了5-(溴甲基)-1,3-二苯酚在碳酸钾的冠醚溶液中进行自缩合反应形成超支化聚醚。加入单体方式的不同对C-/O-烷基化比例有很大影响:单体加入越慢,C-烷基化比例越高。由SEC-LALLS法测定的该聚合物分子量大于 10^5 ,是以聚苯乙烯为标准所测得的分子量的3~5倍。Mueller 等^[23]报道了由 AB_2 型单体合成含四氟苯基的超支化聚合物(A、B分别代表苯羟基和五氟苯)(图9)。反应在以金属钠为催化剂的THF溶液中进行,当钠颗粒的尺寸小于1nm时,得到的是产率高而分子量较低的聚合物;相反,当钠颗粒的尺寸大于1nm时,得到的是产率低而分子量较高的聚合物。

含有两个苯羟基和一个卤代烷基的 AB_2 型单体也常被用来制备超支化的芳香-脂肪聚醚。最

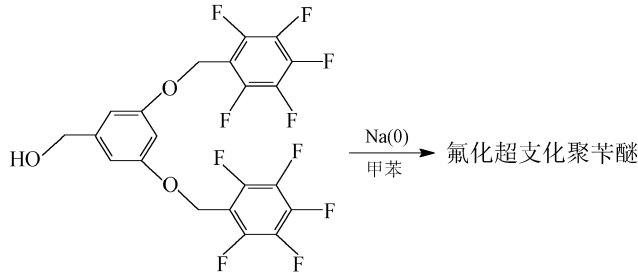


图 9 超支化聚醚的形成

Fig 9 The formation of the hyperbranched polyether

近, Fr ϕ chet 等^[24]报道由含有一个酚羟基和两个环氧化物的 AB₂ 型单体合成超支化聚羟基醚。产物分子量随反应时间的延长而增大, 可达到 206, 000。Kakimoto 等^[25]由甲基-3, 5-二(硫代苯)苯砜合成超支化的聚苯硫醚。这种聚苯硫醚无定形, 可溶于有机溶剂, 而线型的聚苯硫醚是众所周知的常温下不溶于有机溶剂的结晶聚合物。

2.4 聚(醚酮)和聚(醚砜)

1993 年, Miller 和 Neenan^[20]最先报道了一种类似超支化聚醚的超支化聚(醚酮)。Hawker 等^[26]对由如图 10 所示的 AB_x 型单体合成的超支化聚醚酮进行了系统研究。

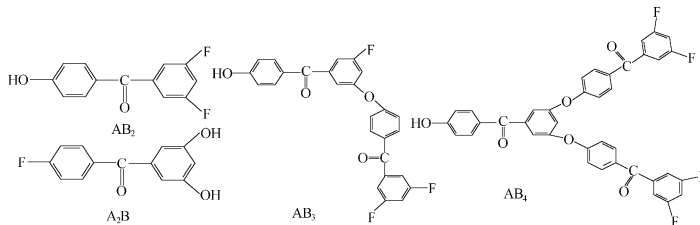


图 10 形成超支化聚(醚酮)的多官能团单体

Fig 10 Multi-functional monomers for hyperbranched poly(etherketone)

这些自缩聚反应在 *N*-甲基吡咯烷酮溶液中进行, 可溶性的超支化聚醚酮产率较高, 分子量范围在 20, 000~ 55, 000。由 A₂B 型单体得到的聚合物支化度 DB = 0.1, 由 AB₂ 型单体得到的聚合物支化度 DB = 0.49。超支化聚醚酮的溶解性高度依赖于 B 官能团的末端基团。由 AB₃ 和 AB₄ 单体得到的聚合物具有较高的支化度, T_g 范围在 92~ 290。超支化聚醚酮的合成类似于聚醚酮。Hay^[27]报道了含有被亚砷基激活的芳基氟或氯的 AB₂ 型单体的自缩聚(图 11)。该反应在 DMAC 溶液中于 150~ 170 下进行。由卤素封端的超支化聚醚砜可溶于 THF、CHCl₃ 和 DMAC, 热稳定性也较相应的由羟基封端的超支化产物好, T_g 范围在 226~ 277, 由 SEC 测定的分子量 M_w 大于 10⁴。

2.5 聚酰胺

通常, 有两条合成完整芳香聚酰胺的路线: (1) 胺和酰氯的低温缩聚反应; (2) 胺和羧酸在缩合剂存在下的直接缩聚反应。Kim 首次报道了由图 12 所示的 AB₂ 和 A₂B 型单体通过低温缩聚反应合成超支化芳香聚酰胺。GPC 表明, 所得到的超支化聚酰胺在 DMAC/LiBr/H₃PO₄/THF 混合溶液中分子量变化范围为 24, 000~ 46, 000, 多分散系数为 2.0~ 3.2。由羧基和氨基封端的聚酰胺都可溶于 DMF、NMP 和 DMAC 溶剂。

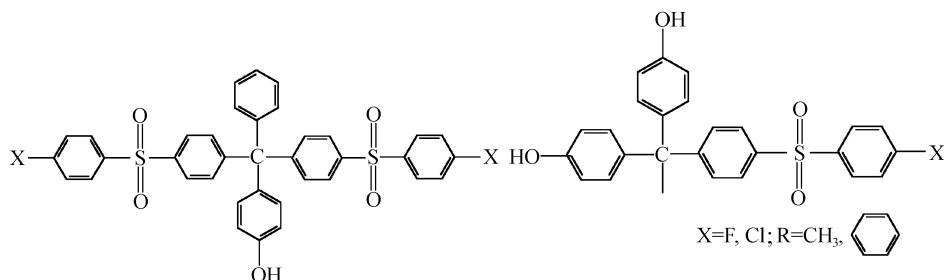


图 11 形成超支化聚(醚砜)的 AB₂ 型单体

Fig 11 AB₂ monomers for hyperbranched poly(ether sulfone)

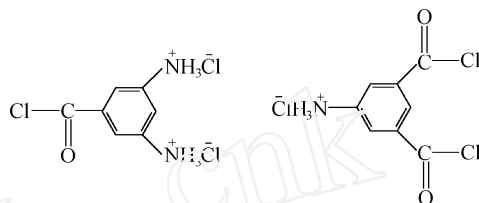


图 12 通过低温缩聚反应形成超支化芳香聚酰胺的 AB₂ 型单体

Fig 12 AB₂ monomers for low temperature polycondensation to

form hyperbranched aromatic polyamides

最近 Kakimoto 等^[28]报道了由如图 13 所示的 AB₂、AB₄、AB₈ 单体直接缩聚合成支化度不同的超支化芳香聚酰胺。由 AB₂ 型单体得到的聚合物支化度为 0.32; 由 AB₄、AB₈ 型单体得到的聚合物支化度分别为 0.72, 0.84。这些超支化聚酰胺的溶解性和热稳定性不受支化度的影响。

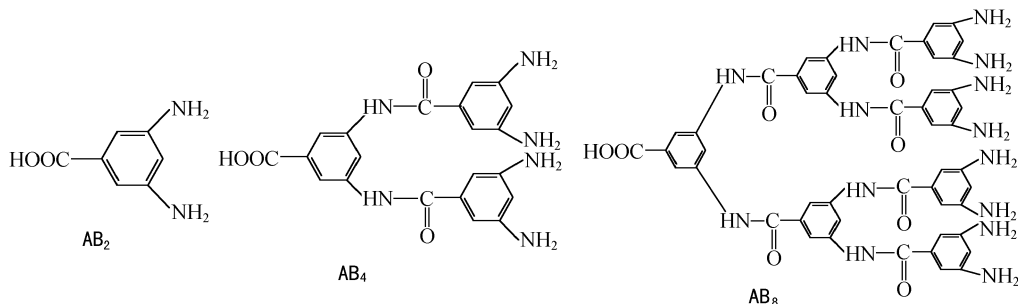


图 13 形成超支化芳香聚酰胺的 AB₂、AB₄ 和 AB₈ 型单体

Fig 13 AB₂, AB₄ and AB₈ monomers for hyperbranched aromatic polyamides

热聚合是一种获得高分子量脂肪聚酰胺的方法, 但是用熔融缩聚法通常却难以得到高分子量的芳香聚酰胺。然而, 熔融缩聚法却适合于由 AB₂ 型单体制备高分子量的超支化芳香聚酰胺。Kakimoto 等^[29]报道了由 3, 5-二(4-氨基苯氧基) 苯甲酸于 235 进行稳定的熔融缩聚(图 14), 产物的重均分子量 M_w 及分子量分布分别为 74, 600 和 2.6。

理论上, 由双官能团单体 A₂ 和三官能团单体 B₃ 的共缩聚经过一系列的官能团转化后, 会导致凝胶的生成。Kakimoto 等^[30]报道了由芳香二胺和 1, 3, 5-苯三酸共聚合得到可溶性超支化聚酰胺(图 15)。为了避免凝胶的生成, 要选择最佳的反应时间、反应温度、单体的投料比、缩合剂以及无机盐的用量。产物的特性粘度为 0.8 dL/g, 比同等条件下由 AB_x 型单体得到的产物粘度要高得多。

Reichert^[31]试图由 3, 5-二溴苯胺通过 Pd 催化下的一氧化碳插入反应来制得超支化芳香聚酰胺。不幸的是由于副反应的发生形成了不溶的产物。Hobson^[32]报道用氨基丙烯酸盐酸化物单体通

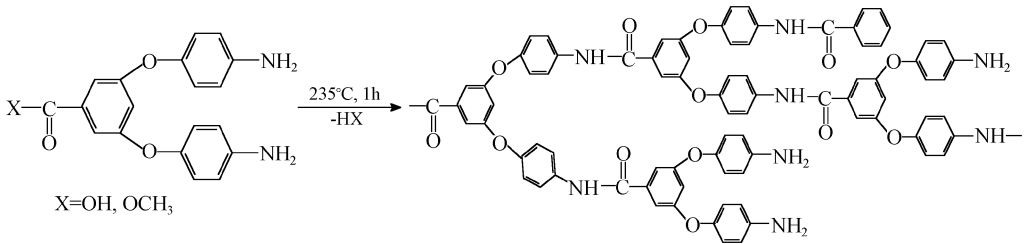


图 14 超支化芳香聚酰胺的形成

Fig 14 The formation of the hyperbranched aromatic polyamides

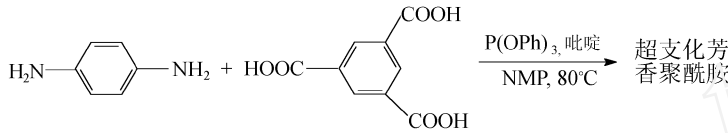


图 15 超支化聚酰胺的形成

Fig 15 The formation of the hyperbranched polyamide

过 Michael 加成反应制备超支化聚酰胺-胺(图 16)。

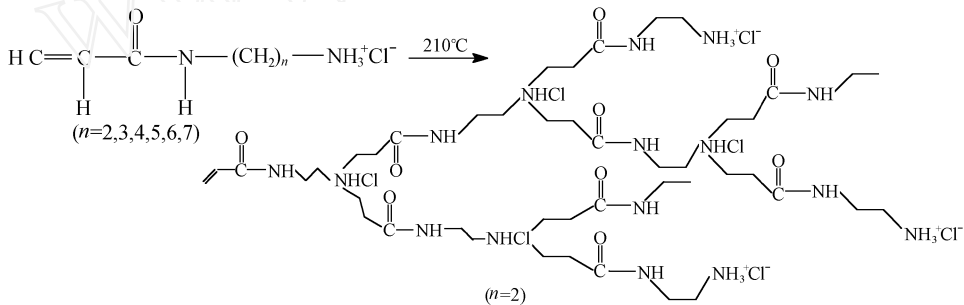


图 16 超支化聚(酰胺-胺)的形成

Fig 16 The formation of the hyperbranched poly(amide-amine)

2.6 聚(醚-二酰亚胺)

芳香性聚酰亚胺因其极好的热和化学稳定性而具有广泛用途,特别是聚(醚-酰亚胺)广泛应用于包括微电子和航空工业的许多领域。Moore 等^[33]用 AB₂ 型单体合成超支化芳香聚(醚-二酰亚胺)(图 17),由¹H NMR 测定其支化度 DB 为 0.66;在 LBr 存在下,以 THF 和 NMP 为溶剂,由 GPC 法测定的分子量分别为 19, 200 和 9300;热重分析表明,在空气中加热到 530 ,仍保重 90%。

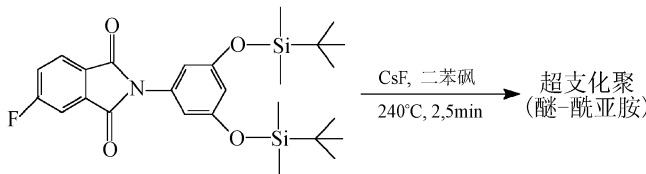


图 17 超支化聚(醚-二酰亚胺)的形成

Fig 17 The formation of the hyperbranched poly(ether-imide)

Kakimoto 等^[34]报道了通过相应的聚(酰胺酸)酯母体合成超支化聚(醚-酰亚胺)。这种聚合物的支化度为 0.48;用激光光散射法测定的分子量为 188, 000;DSC 和 TGA 分析表明, T_g 为 193 ,

470 时, 仍保重 90%。

2.7 聚硅氧烷和聚碳硅烷

双键与 Si—H 键之间的氢化硅烷化是一个制备超支化聚硅烷的有用反应。当单体中含有 Si—O 键时, 所得到的聚合物就是聚(硅氧烷)。Mathias 等^[35]首次报道了由 AB₃-1 型单体通过氢化硅烷化合成超支化聚(硅氧烷)(图 18)。以 THF 为溶剂, 由 SEC 法测定其分子量 M_w 为 19, 000。由于在聚合过程中分子间的成环, 还伴有六元环的生成。

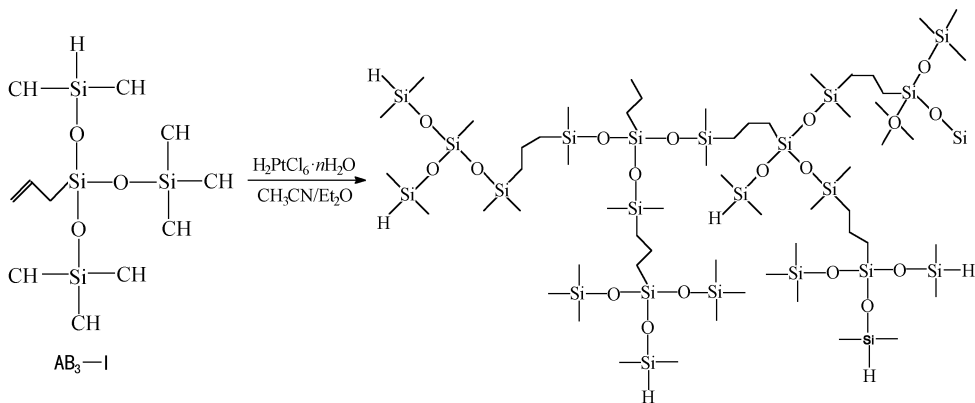


图 18 超支化聚(硅氧烷)的形成

Fig 18 The formation of hyperbranched poly(ciloxsilane)

Fr Φ chet 等^[36]报道了由 AB₂, AB₄, AB₆ 型单体的聚合, 形成超支化聚硅氧烷。

不含硅氧链的超支化聚碳硅烷的可以通过 AB_x 型单体的硅氢化作用来合成。Lach^[37]等报道了在 Pt 催化下三烯丙基硅烷的聚合(图 19)。由²⁹SiNMR 谱确定的支化度 DB 为 0.48 ± 0.05。GPC 追踪发现, 产物分子量呈三种分布状态, 以聚苯乙烯为标准, 所对应的分子量分别为 500, 000; 80, 000 和 1, 000。

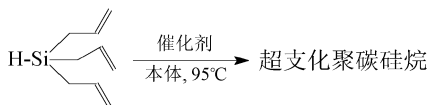


图 19 超支化聚(碳硅烷)的形成

The formation of the hyperbranched poly(carbosilane)

3 自缩合乙烯基聚合

含有一个乙烯基和一个引发部分(AB^{*}型单体)的单体通过自缩合乙烯基聚合可以形成超支化聚合物。活性部分可以是自由基、正离子或碳负离子。为了避免反应过程中发生交联反应或由于链转移而形成胶体, 活性聚合反应倍受瞩目。

3.1 聚苯乙烯

Fr Φ chet 等^[38]最先报道了 3-(1-氯乙基)苯乙烯阳离子聚合。起始原料为 AB 型乙烯基单体, 经外部活化后乙烯基单体加成到引发中心, 产生的分子同时具有乙烯基、引发中心和增长中心, 聚合过程与缩合反应体系类似, 即开始时产物分子量缓慢增长, 而后期以指数增长。他还报道了超支化和星式的聚苯乙烯。起始原料为活性的氮氧自由基(图 20)。由 SEC 测得的 M_w 和 M_w/M_n 分别为 6, 000 和 1.40。

Matyjaszewski 等^[39]报道了过渡金属作为介质的活性自由基聚合。即在 Cu(I) 和联吡啶存在下

4-(氯甲基)苯乙烯的聚合。由¹H NMR 确定的数均分子量信号范围是 1, 900~ 6, 280。

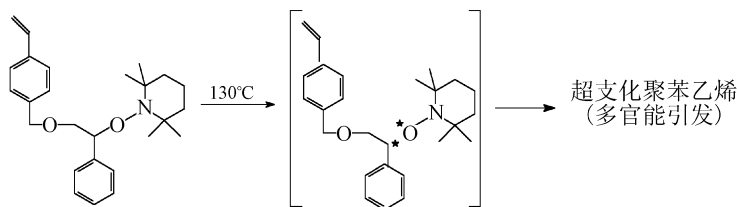


图 20 超支化聚苯乙烯的形成

Fig 20 The formation of the hyperbranched polystyrene

3.2 聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸酯

Matyjaszewski 等^[40]报道了由图 21 所示的一系列 AB^{*} 型单体通过原子转移的自由基聚合, 合成超支化聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸酯。其中, BPEA 的聚合是在 CuBr, CuBr₂ 以及 4, 4'-二叔丁基-2, 2'-联吡啶存在下于 100 进行的。由¹H NMR 信号计算的 M_n 为 25, 400。

Simon 等^[41]报道了由 2-(2-甲基-1-三乙基硅氧基-1-丙烯氧基) 甲基丙烯酸乙酯单体聚合得到超支化聚甲基丙烯酸酯。该反应以四丁基铵二苯甲酸酯为催化剂, 在 THF 溶液中进行。反应 4 分钟时聚合度达到最大值, 随后迅速下降。产物的 M_w 为 55, 500; M_w/M_n 为 34。

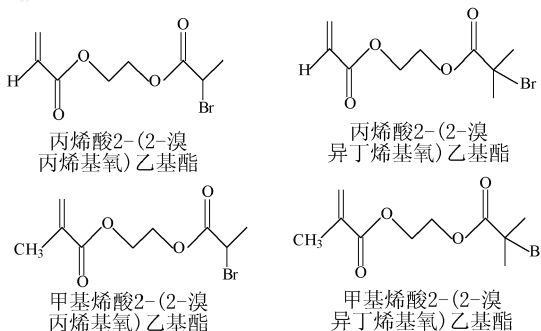


图 21 形成超支化聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯的 AB^{*} 型单体

Fig 21 AB^{*} monomers for hyperbranched poly(acrylate)s and poly(methacrylate)s

4 开环聚合

合成超支化聚合物的第三种聚合反应类型就是多支化的开环聚合法。有关这个反应类型的报道相对较少。

4.1 聚胺

1992 年, Suzuki 等^[42]首次报道了钨催化下环氨基甲酸酯通过开环聚合形成超支化聚胺。

4.2 聚醚

Sunder 等^[43], 用缩水甘油为起始原料, 通过阴离子开环聚合合成了超支化脂肪聚醚(图 22)。

超支化脂肪聚醚也可以通过氧杂环丁烷衍生物的开环聚合得到。Hult 等^[44]报道了 3-乙基-3-(羟甲基)氧杂环丁烷的聚合(图 23)。由¹³C NMR 确定的支化度 DB 为 0.41, 由 SEC 测定的分子量 M_n 为 4170。

5 其它反应类型

2001 年, Higuchi 等^[45]首次报道了以 4, 4'-二氨基二苯甲酮原料, 在 Lewis 酸 TiCl₄(THF)₂ 存

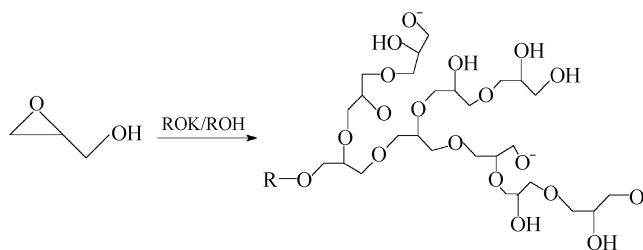


图 22 超支化聚醚的形成

Fig 22 the formation of the hyperbranched polyether

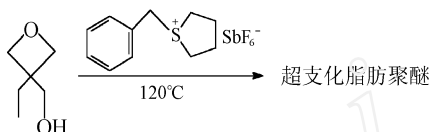


图 23 超支化脂肪聚醚的形成

Fig 23 the formation of the hyperbranched aliphatic polyether

在下合成超支化环状三聚体, X 射线晶体分析结果表明此环状三聚体存在洞状结构, 此外他们以一个带有树状单元的单体为原料, 通过控制成环合成了新型的带有一个环状结构的树状大分子。

6 结论

近十年来, 各种各样的超支化聚合物可以通过 AB_x 型单体及 AB^* 和潜在的 AB^* 型单体来合成。超支化聚合物包含线性单元, 但是它却继承了许多树状大分子的性质, 如好的溶解性、低的粘度和多功能的末端基团; 同时也因为其合成要比树状大分子简便得多, 作为新一代的材料更具发展前景。超支化聚合物除了作为粘度调节剂外, 还可用作热固材料的固化剂、药物载体, 广泛应用于农业、医药、化妆品工业; 此外, 由于超支化聚合物带有众多的末端基团, 经功能化后还可用于涂料、粘合剂领域。目前对超支化聚合物的研究还处于探索阶段, 还有很多问题需要解决, 例如, 因分子量的多分散性, 而每一步合成之后需要细致地提纯, 原材料价格昂贵、难于形成商品化等。

参 考 文 献

- [1] P J Flory. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74: 2718~ 2723
- [2] Y H Kim, O W Webster. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112: 4592
- [3] D H Bolton, K L Wooley. Macromolecules, 1997, 30: 1890- 6
- [4] Y H Kim, O W Webster. Macromolecules, 1992, 25: 5561- 72
- [5] Y H Kim. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 4947~ 8
- [6] Y H Kim, R Beckerbauer. Macromolecules, 1994, 27: 1968
- [7] F Morgenroth, K M fillen. Tetrahedron, 1997, 53: 15349~ 66
- [8] K T Xu, H Peng et al B Z Tang. Macromolecules, 2002, 35: 5821~ 5834
- [9] H R Kricheldorf, Q Z Zang, G Schwarz. Polymer, 1982, 23: 1821~ 9
- [10] C J Hawker, R Lee, J M J Fréchet. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 4583~ 8
- [11] S R Turner, B I Voit, T H Mourey. Macromolecules, 1993, 26: 4617.
- [12] S Fomine, E Rivera, L Fomina et al. Polymer, 1998, 39: 3551~ 8
- [13] S W Hahn, Y K Yun, J I Jin. Macromolecules, 1998, 31: 6417~ 25
- [14] E Malmström, M Johansson, A Hult. Macromolecules, 1995, 28: 1698~ 703

- [15] RA TM v Benthem, D M uscat, D A W Stanssens ACS Polym. Mater. Sci. Eng. Preprints, 1999, 80: 72~ 3
- [16] A M ck, A Burgath, H Frey. Macromolecules, 2001, 34: 7692~ 98
- [17] L M Tang, T Qu, X L Tuo et al. Polymer Journal, 2002, 34(3): 112~ 116
- [18] K Ishizu, A Mori, T Shibuya. Designed Monomers and Polymers, 2002, 5(1): 1~ 21.
- [19] J Kadokawa, K Ikuma, H Tagaya. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 2002, A 39(8): 879~ 888
- [20] T M M iler, T X Neenan, E W Kwock et al. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 356~ 7.
- [21] S Srinivasan, R Tw ieg, J L Hedfick et al. Macromolecules, 1996, 29: 8543~ 5.
- [22] K E U hrich, C J Haw ker, J M J Fr Φ chet et al. Macromolecules, 1992, 25: 4583~ 7.
- [23] A M ueller, T Kowalew ski, K L Wooley. Macromolecules, 1998, 31: 776~ 86
- [24] H T Chang, J M J Fr Φ chet. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 2313~ 4
- [25] M Jikei, Z Hu, M Kakimoto et al. Macromolecules, 1996, 29: 1062~ 4
- [26] C J Hawker, F Chus. Macromolecules, 1996, 29: 4370~ 80
- [27] C A Martinez, A S Hay. J Macromol Sci, Pure Appl Chem., 1998, 35(1): 57~ 90
- [28] Y Ishida, A C F Sun, M Kakimoto. Macromolecules, 2000, 33: 2832~ 8
- [29] G Yang, M Jikei, M Kakimoto. Macromolecules, 1998, 31: 5964~ 6
- [30] M Jikei, S H Chon, M Kakimoto et al. Macromolecules, 1999, 32: 2061~ 4
- [31] V R Reichert, L J Mathias. Macromolecules, 1994, 27: 7024~ 9
- [32] L J Hobson, W J Feast. Polymer, 1999, 40: 1279~ 97.
- [33] D S Thompson, L J Markoski, J S Moore. Macromolecules, 1999, 32: 4764~ 8
- [34] K Yamana, M Jikei, M Kakimoto. Macromolecules, 2000, 33: 1111~ 4
- [35] L J Mathias, T W Carothers. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 4043~ 4
- [36] J F M iravet, J M J Fr Φ chet. Macromolecules, 1998, 31: 3461~ 8
- [37] C Lach, P M uler, H Frey et al. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 253~ 60
- [38] J M J Fr Φ chet, M Hemmi, I Gitsov et al. Science, 1995, 269: 1080~ 3
- [39] S G Gaynor, S Edelman, K M atyjaszew ski. Macromolecules, 1996, 29: 1079~ 81.
- [40] K M atyjaszew ski, S G Gaynor. Macromol Rapid Commun, 1998, 19: 665~ 70
- [41] P F W Simon, W Radke, A H E M ullen. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 865~ 73
- [42] M Suzuki, A Ii, T Saegusa. Macromolecules, 1992, 25: 7071~ 2
- [43] A Sunder, R Hanse lmann, H Frey et al. Macromolecules, 1999, 32: 4240~ 6
- [44] H M agnusson, E M alm str m, A Hult. Macromol Rapid Commun, 1999, 20: 453~ 7.
- [45] M Higuchi, H Kanazawa, M Tsuruta et al. Macromolecules, 2001, 34: 8847~ 8850

[w014]多氯代二苯并呋喃的 $\lg K_{ow}$ 与原子电荷的 QSPR 研究

QSPR Study of $\lg K_{ow}$ and Atomic Charges of polychlorinated dibenzofurans

饶火瑜 乐长高 (东华理工学院应用化学系 江西抚州 344000)

采用 G98W 程序包中和 AM1 方法对 135 个多氯代二苯并呋喃(PCDFs) 分子和二苯并呋喃进行了优化计算, 作业命令为 # p Am1 opt freq scf(conver= 9), 以计算所得的碳、氧原子电荷作为 PCDFs 分子结构描述符, 运用多元线性回归技术建立了对 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 与原子电荷的七元方程, 相关系数为 0.9307, 标准偏差为 0.19117, 经检验该模型的稳健性好, 并对未有实验数据的 85 个 PCDFs 的 $\lg K_{ow}$ 进行预测。

The geometrical optimization on 135 kinds polychlorinated dibenzofurans(PCDFs) and dibenzofuran with Am1 method included in G98W package, job control is # p Am1 opt freq scf(conver= 9), the calculated mulliken atomic charge Of carbon atoms and oxygen atom are used as the structural descriptors of PCDFs molecules, the quantitative equation between the $\lg K_{ow}$, and the atomic charge of PCDFs with multiple linear regression method, the duplicate regression coefficient is 0.9309, the standard deviation is 0.19117, the solidity of the model is verified to be excellent, the $\lg K_{ow}$ of 85 PCDFs without experiment al value have been predicted with the model