

超支化高分子多分散指数是 3/2 还是 5/2?

巴信武 刘颖 王素娟 王海军

(河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002; 河北科技师范学院化学系, 秦皇岛 066600. E-mail: baxw@mail.hbu.edu.cn)

摘要 研究了超支化高分子聚合反应过程总分子数的变化, 给出接近反应终点时 n -聚物浓度的渐近表达式, 得到的多分散指数(polydispersity exponent)与经典结果一致. 进一步给出数均、重均和 z -均聚合度的渐近表达式, 并得到反应接近终点时, 多分散指标(polydispersity index)趋近于 1 的合理结果.

关键词 超支化高分子 多分散指数 多分散指标

树枝状分子(dendrimer)和超支化聚合物(hyperbranched polymer)是近十几年发展起来的新型高分子^[1~3]. 树枝状分子具有三维准球形结构、大量的末端基、低黏度以及在溶剂中具有良好的溶解性等独特的物理化学性质, 可以作为药物及催化剂载体等. 但是由于制备过程复杂而限制了其规模化生产. 尽管超支化聚合物虽然不如树枝状分子结构规整, 但它呈现出与树枝状分子极其相似的物理化学性能, 且制备过程简单. 目前, 利用 AB_g 型单体聚合是合成超支化聚合的主要方法^[2,3]. AB_g 型单体含有一个 A 官能团和 g 个 B 官能团, 聚合反应在 A 官能团和 B 官能团之间进行. 在没有环化反应和官能团等活性假设等条件下, Flory^[4]在 1952 年用几率方法对 AB_g 超支化聚合物分子量及其分布进行了详细的计算, 唐敖庆^[5]和颜德岳^[6]等用不同的数学方法对 AB_g 超支化聚合物的结构参数进行了计算, 给出反应体系 n -聚物的浓度表达式 P_n 如下:

$$P_n = N_0 C_n (1-gx)x^{n-1}(1-x)^{gn-n+1}, \quad (1)$$

$$C_n = \frac{(gn)!}{(gn-n+1)!n!}, \quad (2)$$

式中 N_0 是反应体系中单体的总数. x 是 B 官能团的转化率. 由 n -聚物的浓度表达式(1)很容易得到反应体系中的数均、重均和 z -均分子量. 当 B 官能团转化率 x 趋近 $1/g$ 时, 即反应接近完成时, 从(1)可以得到 n -聚物的浓度 P_n 趋近于 0, 这意味着反应体系中没有 n -聚物, 此结果令人费解. 另一方面, 在聚合反应末期, 单体的转化率很高, 利用 Stirling 近似, 可以得到 n -聚物浓度的渐近表达式 \tilde{P}_n 如下:

$$\tilde{P}_n \sim N_0 (1-gx)n^{-\tau'} \exp(-n/n_\xi), \quad (3)$$

式中

$$n_\xi = \frac{2(g-1)}{g} (1-gx)^{-\frac{1}{\sigma}}, \quad \sigma = 1/2, \quad (4)$$

$$\tau' = \frac{3}{2}, \quad (5)$$

n_ξ 是 Stauffer 等^[7]提出的广义尺度, σ 是表征广义尺度的标度指数. τ' 是多分散指数(polydispersity exponent). 反应接近完成时, B 官能团转化率 x 趋近 $1/g$ 时, 从(3)中仍然得到令人费解的结果, 即 \tilde{P}_n 趋近于 0, 同时多分散指数 $\tau' = 3/2$, 也与文献中给出经典结果不符^[7,8].

1995 年 Frechet 等^[9]发明了通过乙烯基单体聚合反应制备超支化聚合物的方法, 即自缩合乙烯基聚合反应(self-condensing vinyl polymerization). Yan 等^[10,11]通过解微分反应动力学方程的方法, 给出利用自缩合乙烯基聚合反应制备超支化聚合物的分子量及其分布, 在研究聚合反应接近终点时, 分子量分布和多分散指数也出现上述问题.

为了合理地解释多分散指数与经典结果的不符, 以及反应终点时 n -聚物的浓度为零的问题, 我们以 AB_g 型单体聚合反应体系为例, 首先考虑反应体系中总的分子数. 由 n -聚物的浓度表达式(1), 可得反应体系总的分子数如下:

$$M_0 = \sum_n P_n = N_0 (1-gx), \quad (6)$$

M_0 也被定义为高分子的 0 次矩. 对于 AB_g 型单体聚合反应体系, 随着反应的进行, B 官能团的转化率 x 增大, 体系中分子数目 M_0 变少. 因此当反应接近终点时, 体系内的分子数目很少. 每个聚合度为 n 的超支化大分子, 都有一个未反应的 A 官能团和 $(gn-n+1)$ 未反应的 B 官能团. 如果假设聚合反应完全进行, 且没有环化反应, 则反应体系只剩下一个超支化大分子, 该超支化大分子有一个未反应的 A 官

能团, 分子量是 N_0 , 未反应的 B 官能团数目是 $(g-1)N_0+1$. 由于在反应终点时, 体系中只有一个超支化大分子, 即 $M_0^c=1$, 结合(6)式, 可以得到:

$$M_0^c=1=N_0(1-gx_c), \quad (7)$$

由(7)式很容易得到反应终结时 B 官能团的转化率 x_c 如下:

$$x_c = \left(1 - \frac{1}{N_0}\right) \frac{1}{g}, \quad (8)$$

由于反应体系中 AB_g 型单体数 N_0 很大, 因此有 $x_c \sim 1/g$.

下面分析反应接近终点时, (3)式中 $(1-gx)$ 项应该具有的渐近表达式. 如前所述, 此时 B 官能团的转化率接近其最大转化率 x_c , 即 $x \sim (1-1/N_0)/g$. 由于反应终点时, 体系中只有一个超支化大分子, 因此在 B 官能团的转化率接近其最大转化率时, 反应体系中超支化大分子数目很少, 这时超支化大分子的聚合度 n 应具有 N_0 的量级, 即 $n \sim N_0$, 结合(6)式可以得到 $(1-gx)$ 的渐近表达式:

$$(1-gx) \sim \frac{1}{n} \sim \frac{1}{N_0}. \quad (9)$$

(9)式给出了反应接近终点时 $(1-gx)$ 的渐近表达式, 将(9)式代入(3)中, 可以得到

$$\tilde{P}_n \sim N_0 n^{-\tau} \exp(-n/n_\xi), \quad (10)$$

$$\tau = \tau' + 1 = 5/2.$$

(10)中 τ 是 Stauffer 等^[7]定义的多分散指数. Buzza^[12]对 AB_g 型聚合反应体系研究时, 也注意到反应接近终点时多分散指数与经典结果不符合的问题, 并力图对平均场理论进行修正解释这个问题. 本文的结果表明, 正确理解反应接近终点时反应体系总分子数的变化规律, 并给出 $(1-gx)$ 项的渐近表达式, 得到的多分散指数与文献报道的经典结果是一致的. 利用本文给出的方法, 也可以得到自缩合乙烯基聚合反应接近终点时, 多分散指数与经典结果一致的结论^[13].

作为(10)式的应用, 下面给出反应近终点时, AB_g 型超支化大分子数均、重均和 z -均聚合度的渐近表达式. 数均、重均和 z -均聚合度的定义如下:

$$M_n = \frac{M_1}{M_0}, \quad M_w = \frac{M_2}{M_1}, \quad M_z = \frac{M_3}{M_2}, \quad (11)$$

式中 $M_k (k=0, 1, 2, 3)$ 是高分子矩, 定义如下:

$$M_k = \sum_n n^k P_n, \quad (k=0, 1, 2, 3), \quad (12)$$

如前所述, M_0 是反应体系的总分子数, 在反应近终点时, $M_0 \sim 1$. M_1 是反应体系中总单体数, 在反应过程中守恒, $M_1 = N_0$. 由于此时超支化大分子的聚合度 n 很大, 按照处理临界现象的常用方法^[8], 可以将(12)式的求和变成积分, 结果如下:

$$M_k \sim \int n^k \tilde{P}_n dn \quad (k=2, 3), \quad (13)$$

将(4)和(10)式代入(13)式, 可得

$$M_k \sim N_0 n_\xi^{k-\tau+1} \quad (k=2, 3), \quad (14)$$

(14)式给出了反应近终点时高分子矩的渐近表达式, 将(14)式代入到(11)式, 可以得到数均、重均和 z -均聚合度的渐近表达式如下:

$$M_n \sim N_0, \quad M_w \sim n_\xi^{3-\tau}, \quad M_z \sim n_\xi, \quad (15)$$

根据高分子多分散指标(polydispersity index)的定义:

$$D = \frac{M_w}{M_n}. \quad (16)$$

将(15)式代入(16)式, 可得反应近终点时多分散指标渐近表达式:

$$D \sim \frac{1}{N_0(1-gx)}. \quad (17)$$

将反应接近终点时 $(1-gx)$ 的渐近表达式(9)代入(17)式, 得到多分散指标 $D \sim 1$. 文献中给出了多分散指标 D 随转化率 x 的变化规律^[3,6]. 由于没有考虑到在反应终点时, 体系中只有一个超支化大分子, 给出多分散指标 D 在反应接近终点时变为无穷大. 根据上述讨论, 当反应接近终点时, 体系内的分子数目很少. 如果聚合反应完全进行, 且没有环化反应, 则在反应终点时, 反应体系只剩下一个聚合度为 N_0 超支化大分子, 因此多分散指标 $D \sim 1$ 的结论是合理的.

本文利用 n -聚物浓度的渐近表达式 \tilde{P}_n , 给出多分散指标 D 的渐近表达式(17). 如果利用文献中给出的数均和重均聚合度解析表达式, 可以得到多分散指标 D 的解析表达式^[5,6], 进一步考虑到反应终点时体系中只有一个超支化大分子, 同样可以得到多分散指标 $D \sim 1$ 的结果.

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 20574016, 20303006)和河北省自然科学基金(批准号: 201072, B2004000093)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Inkue K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. Prog Polym Sci, 2000, 25: 453—571 [\[DOI\]](#)
- 2 Jiker M, Kakimoto M A. Hyperbranched polymers: a promising new

- class of materials. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1233—1285[DOI]
- 3 Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to application. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 183—275 [DOI]
 - 4 Flory P J. Molecular size distribution in three dimensional polymers . Branched polymers containing A-R-B_{f-1} type units. *J Am Chem Soc*, 1952, 74: 2718—2723
 - 5 唐敖庆, 江元生. 三向缩聚反应中的凝胶化问题. *科学记录*, 1958, 2(3): 100—105
 - 6 周志平, 颜德岳. AB_g 型单体缩聚反应的动力学分析. *高等学校化学学报*, 1999, 20(12): 1978—1981
 - 7 Stauffer D, Coniglio A, Adam M. Gelation and critical phenomena. *Adv Polym Sci*, 1982, 44: 103—158
 - 8 de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. London: Cornell University Press, 1979. 265—289
 - 9 Frechet J M J, Henmi M, Gitsobv I, et al. “Self condensing” vinyl polymerization: a new approach to dendritic materials. *Science*, 1995, 269: 1080
 - 10 Yan D, Muller A H E, Matyjaszewski K. Molecular parameters of hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization. 2. Degree of branching. *Macromolecules*, 1997, 30(23): 7024—7033[DOI]
 - 11 Muller A H E, Yan D, Wulkow M. Molecular parameters of hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization. 1. Molecular weight distribution. *Macromolecules*, 1997, 30(23): 7015—7023[DOI]
 - 12 Buzza D M A. Power law polydispersity and fractal dtructure of hyperbranched polymers. *Eur Phys J E*, 2004, 13: 79—86[DOI]
 - 13 Ba X W, Tian Y L, Diao J Z, et al. The scaling behavior of the molecular parameters of the hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization. *Eur Phys J E*, 2005, 17: 221—223[DOI]

(2005-12-04 收稿, 2006-03-22 接受)