

超支化聚合物的应用研究进展

赵 辉^{1,2} 王 琳³ 罗运军¹ 张文栓¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院,北京 100081; 2. 开封大学,开封 475004; 3. 中国人民解放军 63936 部队,北京 102202)

摘要 对近几年超支化聚合物的应用研究进展进行了综述。超支化聚合物的性能介于线形聚合物和体形聚合物之间,目前主要用作聚合物共混改性剂、热固性树脂增韧剂、染色助剂、药物缓释剂、超支化液晶,并在涂料及聚合物薄膜方面获得较广泛应用。

关键词 超支化聚合物 应用 进展

超支化聚合物由于具有高度支化的三维结构和大量的端基,分子之间无缠结,以及具有高溶解性、低粘度、高的化学反应活性等优点,加之具有比树形分子相对简单的合成方法,所以在许多领域都显示出诱人的应用前景^[1,2]。笔者综述国内外有关超支化聚合物的应用前景。

1 聚合物共混改性剂

超支化聚合物的性能介于线形聚合物与体形聚合物之间,与其它聚合物共混时可以使共混物的流变性能、热稳定性和力学性能产生很大的变化。用透射电子显微镜研究超支化聚合物的流变改性机理时发现,加入超支化聚合物后,两组分之间发生大规模的相分离,而小组分(超支化大分子)有向表面迁移的趋势。这说明聚合物熔融粘度的降低不是由熔体效应引起的,超支化聚合物只是起到一种表面活性剂的作用,它在向聚合物表面迁移过程中导致了表观粘度的降低。如在聚苯乙烯中加入 5% 的超支化聚酯时,120℃ 下的熔融粘度为原来的 80%,180℃ 下为原来的 50%。温度越高,剪切速率越大,很少量的超支化聚合物就足以使线形聚合物的熔融粘度发生极大的变化。从使用价值来看,这不仅大大降低了成本,而且也大大降低了由于相分离而使聚合物力学性能变差的程度。

超支化聚合物还可以作为共混物的分子增强剂。超支化聚酯和聚碳酸酯(PC)共混,可以极大地提高 PC 的模量,但其断裂伸长率降低。在 PC 中加入 22.5% 的超支化聚酯,其拉伸弹性模量提高了 32%,压缩模量提高了 15%。超支化聚酯的这种增强作用是因为其含有大量的芳基结构。

2 热固性树脂增韧剂

热固性树脂由于具有优异的热力学性能和良好的注入特性而广泛用于复合材料^[3],然而其韧性低和抗破坏能力差的缺点常常限制它们的应用。热固性树脂的韧性可以通过添加多种添加剂来改变,超支化聚合物就是其中一种有效的添加剂。由于超支化聚合物的极性可以通过对端基的改性进行调整,这就有可能使之与其它聚合物相容或不相容。研究表明,在环氧/胺热固性树脂体系中加入调整了极性的超支化脂肪族聚酯可以发生反应诱导相分离,所得到的热固性树脂的韧性大幅度提高,并保留了原热固性树脂的高模量。

Mansor 等用环氧改性的超支化聚酯作为增韧剂,发现碳

纤维增强环氧树脂的临界能量释放速率 G_{IC} 从 1400 J/m² 增加到 2500 J/m²,这一结果是由于化学反应诱导相分离造成的。与大多数传统的增韧体系相比,该体系的优点是在纤维的注入过程中不需要对增韧剂进行过滤,认真设计不同组分的反应活性及超支化树脂的表面极性就可完成相分离。

3 涂料

低的熔融粘度和众多可以改性的端基使得超支化聚合物在涂料领域获得了广泛应用^[4]。Kou Huigang 等^[5]报道了一类改性的甲基丙烯酸酯化超支化聚(胺-酯),该类聚合物可作为光固化涂料的齐聚物,在光引发剂存在时和紫外光辐照下发生快速聚合反应,反应速率和双键转化率随超支化分子的结构不同而变化,所得到的高度交联的涂膜具有较好的热学性能。由于其组成的涂料体系粘度低,可以不加或加入少量稀释溶剂,是一种环保绿色材料,且固化膜力学性能优良。

另外,J. Ansen 等^[6]报道了聚丙烯亚胺超支化聚合物与二苯甲酮或异丙基硫杂蒽酮一起作为光引发体系,在氮气保护下光照苯氧乙基丙烯酸酯可以快速固化并得到较高的反应程度。

最近,A. T. M. Rolf^[7]合成了一类新型的羟基官能化的超支化聚酯酰胺。由于该超支化聚合物存在三维分子结构和大量的羟基端基,可作为粉末涂料的理想交联剂。研究证明,该超支化聚合物的端羟基可与聚酯的羧酸端基反应,形成具有良好力学性能的交联薄膜,并能提高气泡形成阈值且不延长凝胶时间。

R. B. Crubbs^[8]认为由于超支化聚合物独特的三维分子结构使其具有低粘度、高反应活性和良好的相容性,在涂料中以超支化聚合物代替醇酸树脂,可同时增强反应活性和降低粘度,使涂料在应用粘度时可有更高的固体含量(87%)。此外,较高分子量时,每个分子中较高的官能度将使干燥过程加速。因此,与高固体含量醇酸树脂相比,超支化树脂能显著降低粘度和缩短干燥时间。

4 染色助剂

聚丙烯(PP)纤维很难用一般的染料和常规的方法进行

染色,是目前合成纤维中最难染色的一种。S. M. Burkinshaw 等^[9]合成了一类新型的超支化聚酯酰胺,并用硬脂酸改性的超支化聚酯酰胺作 PP 纤维的染色助剂。结果表明,在染料中加入 3% 硬脂酸改性的超支化聚酯酰胺可大大提高 PP 纤维的染色能力。他们认为,超支化聚酯酰胺中的极性酰胺和酯基及超支化分子中心核的羟基使它与染料分子具有足够强烈的相互作用,且硬脂酸的碳链保证了超支化聚酯酰胺与 PP 基体的相容性。超支化聚酯酰胺与 PP 的混合通过挤出完成,这既不影响熔融纺丝过程,也不影响 PP 纤维的最终性质。

5 聚合物薄膜

LB 膜是一种有序的具有组装功能的体系。引入生物分子或各种官能团的高分子 LB 膜可以获得导电性、非线性光学特性、光学记忆及光电交换等功能。超支化聚合物由于含有大量可以改性的端基,在形成 LB 膜时具有很大的选择性。通过引入不同的官能基团,就可以得到不同特性的 LB 膜。

Y. H. Kim^[10]报道了一些两亲性超支化聚苯衍生物可以在水和空气界面组装形成非常独特的单分子膜。

Y. Zhou 等^[11]还在自组装单分子膜上制备了表面接枝的超支化聚丙烯酸薄膜。这种由逐层沉积制得的薄膜具有超支化的结构和独特的物理化学性质。由于聚合物的超支化结构,薄膜厚度不随层数的增加而线性增长。此外,这种聚合物薄膜含有很高密度的羧酸基团,可以选择性地结合金属离子或作为后续改性的反应位置。

M. L. Bruening 等^[12]对聚丙烯酸薄膜进行分子改性,得到的超支化薄膜具有荧光性、电活性、疏水性及分子识别等功能。因此,超支化大分子薄膜将为化学传感及工程技术应用领域优化组合聚合物表面性质提供一种新的途径。

金属表面的腐蚀是全世界面临的一个严重问题。研究表明,即使是很薄的有机层也能钝化和阻止金属表面的电化学反应^[13]。Y. Zhou 等^[14~17]的研究指出,憎水性、氟化超支化聚丙烯酸膜可阻止这些不希望的电化学反应。含丙烯酸超支化膜可通过与巯基十一酸的连续接枝反应在金的表面上形成自组装单层膜。这一技术可用于制备厚的均相膜。酸端基可以改性,这些膜氟化得到的表面用循环伏安法和 UC-阻抗测量法测量的结果表明,它们阻碍氧化反应的能力大大改善。

6 超支化分子液晶

液晶高分子是 20 世纪 70 年代迅速发展起来的一类新型高分子材料。它的最大特点是在一定条件下能形成液晶态,而且很容易得到液晶玻璃态。

Y. H. Kim^[18]用 3,5-二酰氨基苯亚磺酰胺及其衍生物在低温酰胺溶液中制得了溶致型高支化芳香族聚酰胺液晶。研究表明,含有多于 40% 的聚合物的酰胺溶液在室温下表现出向列相液晶结构。

文献报道的超支化大分子液晶行为的相转变温度一般

有限,有的甚至与玻璃化转变温度重叠,这影响了超支化大分子液晶的应用范围。最近, V. Percec 等^[19]根据棒状分子之间互相平行排列可以形成向列型液晶这一思想设计了“柳树”状的超支化大分子(即支化点为构象柔性的分子)。由于这种分子的柔顺性,它的支链会改变构象,并互相平行地排列在一起,以减小自由体积。这种超支化大分子液晶在较大的温度范围内(50~132℃)显示出向列相液晶的行为。

7 药物缓释剂

超支化聚合物作为药物载体的研究较多,可望用于农业、化妆品和医药行业。H. B. Liu 等^[20]合成的超支化聚合物的“核”分子 1,1,1-三羟基苯基乙烷超憎水,可以较好地与憎水药物相容;分子枝外部的聚乙二醇长链亲水性较好,增加了憎水药物在极性介质中的溶解性。通过控制超支化分子的尺寸和外形,可以控制缓释药物在体内的分布。若设计可与缓释药物物理交联(例如氢键)的超支化大分子,水解后能够产生具有生物相容性的小分子药物。

8 光、电材料

L. L. Miller 等^[21]将合成的超支化聚(胺-酰胺)用阳离子羰二酰亚胺修饰后,在水溶液或甲酰胺中用硫代硫酸钠还原为阴离子,在氩气保护下使水分挥发,即生成导电的超支化聚合物粉末。以甲酰胺为溶剂,将改性后的第三代超支化聚(胺-酰胺)制备成膜,完全还原的膜在中性环境下电导率为 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,半还原的膜电导率为 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。聚合物的电导率随湿度增加而增加,当相对湿度达到 90% 时,电导率为 18 S/cm。

X. T. Ta 等^[22]以超支化聚吡唑作为电子传导层,以聚[9-十四烷基-3,6(二丁烯二炔基)]吡唑的主链聚合物为空穴传导层,制备了双层光发射二极管。测得超支化聚吡唑的电离势为 5.9 eV,聚[9-十四烷基-3,6(二丁烯二炔基)]吡唑的电离势为 5.4 eV,电子亲和力和分别为 3.4 和 2.4,表明这两种聚合物能够作为电子传导层和空穴传导层。通过旋涂可以制备高质量膜,使用这些新颖的电子发射体材料能够成功制造光发射二极管。

9 其它

M. Q. Zhao 等^[23]利用超支化聚(胺-酰胺)作为制备纳米材料的“纳米反应器”,如通过超支化分子内部的空隙还原 Cu^{2+} 为 Cu 粒子,也就是使在超支化分子内部的 Cu^{2+} 被化学法还原成粒径为 464 nm 的团簇。改变超支化分子的结构和尺寸,可以控制生成不同大小的纳米粒子,这种方法有望用于制备过渡金属纳米材料。

10 结语

随着超支化聚合物的研究日臻成熟及人们对其性质的了解不断深入,超支化聚合物已在许多方面显示出诱人的应用前景。但是,超支化聚合物毕竟是一个新兴的领域,它在许多方面的应用还处于探索阶段,甚至不同研究者提出的理论和试验结果还有不一致的地方。超支化聚合物要像线形聚合物一样在日常生活中得到广泛的应用,还有很长的路要

走。但目前所认识的这些超支化聚合物的特殊性质及大量的应用将使它们能够市场化。

参考文献

- 1 Flory P J. J Am Chem Soc, 1952, 75:2 718
- 2 Kim Y H, et al. Polym Preprints, 1988, 29(2):310
- 3 Boogh L, et al. Proceedings of 28th International SAMPE Technical Conference, Seattle. 1996.
- 4 Johansson M, et al. J Pol Sci (Part A): Polym Chem, 1993, 31:619
- 5 Kou Huiguang, et al. Acta Polymerica Sinica, 2000, 10:554
- 6 Ansen J, et al. Rad Tech International North Amerca 98 Conference Proceedings, 1998. 207
- 7 Rolf A T M, et al. Progress in Organic Coatings, 2000, 40:203
- 8 Grubbs R B, et al. Polym Mater, 1997, 77:197
- 9 Burkinshaw S M, et al. Article in Press, 2002(1):7

- 10 Kim Y H. Advances in Dendritic Macromolecules, 1995 (2): 123
- 11 Zhou Y, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118:3 773
- 12 Bruening M L, et al. Langmuir, 1997(13): 770
- 13 Laibinis P E, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114:9 022
- 14 Zhou Y, et al. Langmuir, 1992, 12:5 519
- 15 Zhao M, et al. Langmuir, 1997, 13:1388
- 16 Zhou Y, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118:3 773
- 17 Bruening M L, et al. Langmuir, 1997, 121:4 521
- 18 Kim Y H. J Am Chem Soc, 1992, 114:4 947
- 19 Percec V, et al. Macromolecules, 1994, 27:4 441
- 20 Liu H B, et al. Polymer Preprints, 1997, 38(2):582
- 21 Miller L L, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119:1 005
- 22 Ta X T, et al. Adv Mater, 1998, 10:226
- 23 Zhao M Q, et al. J Am Chem Soc, 2000, 41:7 705

ADVANCE IN APPLICATION OF HYPERBRANCHED POLYMER

Zhao Hui^{1,2}, Wang Lin³, Luo Yunjun¹, Zhang Wenshuan¹

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Kaifeng University, Kaifeng 475004, China; 3. Unit 63936, PLA, Beijing 102202, China)

ABSTRACT The recent advance in application of hyperbranched polymer was reviewed. The properties of hyperbranched polymer were between those of linear polymer and network polymer. It was mainly applied in modifier for polymer blending, toughener for thermosetting resin, dyeing auxiliary, slow releasing agent for medicine, hyperbranched liquid crystal, and it was also applied widely in coatings and polymer membrane.

KEYWORDS hyperbranched polymer, application, advance

航空业对聚氨酯需求影响巨大

有关人士指出,今后航空业比汽车业对聚氨酯的需求更大。一个航空座椅3~5年内平均每天被使用大约18 h。这个数字相当于坐汽车行驶大约50万 km 的距离。而单汽车座椅一项每辆小汽车平均包含着大约9 kg 的软质聚氨酯泡沫塑料。客机在数量上和寿命上对聚氨酯的需求都肯定要比汽车大得多,因此航空业将是未来聚氨酯发展的一个方向。

(张红)

车用聚烯烃制品需求旺盛

未来在汽车工业领域聚烯烃制品将大量替代各种昂贵的有色金属和合金材料,这不仅能提高汽车造型的美观与设计的灵活性,降低零部件加工、装配与维修费用,而且还可降低汽车的能耗,车用聚烯烃制品也将出现需求旺盛的局面。

聚烯烃材料因密度小、性能较好且成本低,近来有把汽车内饰和外饰材料统一到聚烯烃材料的趋势,因此其用量会有较大的增长。目前全球汽车用塑料制品的市场规模为454万 t/a,单车用塑料制品量也迅速扩大,汽车内饰件基本实现塑料化。塑料的应用范围正在由内装件向外装件、车身和结构件扩展,今后的重点发展方向是开发结构件、外装件用的增强复合材料、高性能树脂与塑料,并对材料的可回收性予以高度关注。据业内专家分析,预计到2005年我国汽车消费的各种聚烯烃制品总量将达到15万 t左右,到2010

年需求量将达到23万 t,并将保持年均10%的增长率。

(宗边)

闽开发高透气流延薄膜专用树脂

由福建省二轻工业研究所与福建省南安市百利塑胶有限公司联合开发的“聚烯烃高透气流延薄膜专用树脂”项目日前通过了福建省科技厅组织的鉴定。

该聚烯烃高透气流延薄膜专用树脂是以超细碳酸钙和聚烯烃树脂为主要原料,添加一定的偶联剂、聚环氧乙烷改性剂、复合分散剂等助剂,经偶联处理、增容分散、共混塑化等工艺研制而成。

该流延薄膜专用树脂具有流动性好、耐热性高、分散性佳、成型加工性好、流延拉伸后薄膜透气性好、质地柔软等特点,可广泛应用于卫生用品等高透气性薄膜的生产。该项目在分散剂的复配、聚环氧乙烷增容改性的研究等方面有创新性,其制备方法已申请国家发明专利。

(程功)

可鉴别转基因原料包装薄膜面世

最近法国一家公司推出一种能鉴别转基因原料的新包装薄膜,该包装薄膜用普通聚氯乙烯经特殊处理加工而成。大豆食品如大豆油等用这种新包装薄膜包装,即使只含5%~10%的转基因大豆也能鉴定确认。该薄膜主要应用于包装南欧生产的非转基因大豆产品,对在流通过程中是否掺进转基因大豆原料作跟踪检查。

(宗边)