

## 树枝形高分子特性黏数反常行为的理论研究<sup>\*</sup>

卢宇源 石彤非 安立佳<sup>\*\*</sup>

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

**摘 要** 首先借助自洽场理论计算了树枝形高分子的径向密度分布函数,然后在二区域模型理论基础上,系统研究了树枝形高分子的“代数”、活性中心官能度、重复单元链节长度、有效相关系数和排除体积参数等对其特性黏数的影响.在理解树枝形高分子特性黏数与其微结构关系的基础上,从流体力学相互作用的角度,揭示了树枝形高分子的特性黏数不能反映其聚合度大小,而反映其平均携带溶剂能力的物理根源,从而为树枝形高分子功能的优化设计提供理论指导.

**关键词** 树枝形高分子, 特性黏数, 二区域模型

树枝形高分子是通过多官能团单体严格控制、逐步聚合而形成的高度支化、结构规整的大分子<sup>[1,2]</sup>. 由于它具有低黏度、高溶解性、高流变性、分子体积及结构可以严格控制、分子间和分子内不存在链缠结等独特的物理化学性质,因而在流变添加剂、药物输运与控释、基因工程、自组装材料、纳米材料等领域得到了广泛应用<sup>[1-3]</sup>,同时也催生了大量的理论、模拟和实验研究<sup>[1]</sup>. 众所周知,树枝形高分子的许多应用都与其特殊的流变性质相关,而特性黏数是衡量高分子稀溶液流变性质的最重要物理量之一<sup>[4]</sup>. 自高分子学科建立以来,科学家们对特性黏数进行了广泛的研究,提出了许多重要的理论<sup>[4-8]</sup>,如 Mark-Houwink-Sakurada 方程( $[\eta] = KM^\alpha$ , 其中 $[\eta]$ 为特性黏数, $K$ 和 $\alpha$ 为常数, $M$ 为摩尔质量)和 Fox-Flory 公式( $[\eta] = \Phi(6^{1/2}R_g)^3/M$ , 其中 $\Phi$ 为常数, $R_g$ 为回转半径). 这些理论增进了人们对高分子溶液性质理解的同时,也促进了高分子链结构研究的进展. 然而,Fréchet 等<sup>[9,10]</sup>对树枝形高分子的特性黏数进行了系统研究,指出其特性黏数随着“代数”的增加,出现一个极大值;与单活性中心的树枝形高分子相比,三活性中心的树枝形高分子特性黏数在相对较低的“代数”达到极大值;在较低的“代数”时,三活性中心的特性黏数比单活性中心的大,在较高的“代数”时,则相反. 这些现象完全不能通过 Mark-Houwink-Sakurada 方程来

解释, Fox-Flory 公式预言的特性黏数峰值也远远小于实验值<sup>[11,12]</sup>. Zimm 和 Rouse 模型是现有高分子理论中的基本模型,然而,人们发现树枝形高分子特性黏数的反常行为很难用单一的 Zimm 模型或 Rouse 模型来描述<sup>[12,13]</sup>. 因此,这些“反常”现象对传统理论提出了重大挑战. 这不仅是因为树枝形高分子的特性黏数随聚合度的变化规律打破了线形和星形高分子特性黏数随聚合度变化的线性关系,而且由于树枝形高分子不具有标度不变性<sup>[14]</sup>,并且其黏度半径与流体力学半径或粘度半径与回转半径之间不成比例<sup>[15]</sup>,所以,不能通过现有高分子稀溶液流变学理论处理树枝形高分子的特性黏数. 另外,树枝形高分子的核区链节密度很大,多体相互作用和屏蔽效应使得处于其内的溶剂分子伴随高分子一起运动,而且屏蔽了密度较小的“稀区”链节的流体力学相互作用. 因此,处理二体流体力学相互作用的 Oseen 张量和改进的 Rotne-Prager 张量并不适用<sup>[4]</sup>.

近期,我们在考虑排除体积效应的情况下,借助自洽场理论,计算了树枝形高分子的径向密度分布函数,在理论分析了树枝形高分子内部结构的基础上,分区间近似处理了树枝形高分子链节间的多体效应和屏蔽效应,避开了上述一系列难题,提出了结合 Zimm 和 Rouse 模型的二区域模型,推导了树枝形高分子的特性黏数公式,定量地预测了单活性中心、双活性中心和三活性中心树

<sup>\*</sup> 庆祝沈家骢院士 80 华诞专稿; 2011-03-15 收稿, 2011-04-15 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50921062, 20734003)和国家重点基础研究发展规划项目(973 计划, 项目号 2009CB930100)资助; <sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: ljan@ciac.jl.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11060

树枝形高分子特性黏数与聚合度之间的关系<sup>[12]</sup>,其结果与 Fréchet 等<sup>[9,10]</sup>的实验结果很好地吻合,这是迄今为止,第一个定量地描述树枝形高分子特性黏数与其“代数”变化关系的理论模型.然而,近年来,随着树枝形高分子合成技术的不断发展,树枝形高分子在医药和生物领域显示出广泛的应用前景,引起越来越多研究工作者们的兴趣,特别是作为药物和基因运输的载体引起科学家们广泛的关注<sup>[16]</sup>.人们正在使用各种实验手段,试图优化树枝形高分子的功能以拓宽其应用领域<sup>[17]</sup>.为了设计最优化功能的树枝形高分子,必须明晰它们自身的结构与其性能之间的关系.虽然目前的实验技术可以提供树枝形高分子的结构因子等重要参数信息<sup>[18~21]</sup>,但是,在实验过程中,由于空间位阻的存在,很难合成完美的、代数较高的树枝形高分子.所以,目前还无法从实验的角度系统阐述树枝形高分子结构与其性能之间的关系及特性黏数反常的具体机制,因此,迫切需要了解树枝形高分子结构参数信息对其性能的影响.本文借助自洽场理论,在二区域模型的基础上,系统研究了树枝形高分子的“代数”、活性中心官能度、重复单元链节长度(length of spacer)、排除体积等结构信息对其特性黏数的影响,深入阐明了控制树枝形高分子特性黏数的物理机制.

## 1 理论分析与二区域模型

悬浮胶体粒子的形状对溶液的流变性质有着重要的影响<sup>[22]</sup>.在 高分子稀溶液中,高分子也是特殊的悬浮粒子,因为它以无规线团的形式悬浮于溶液中.因此,要完全理解树枝形高分子的特性黏数,首先要弄清楚树枝形高分子的结构.这里,我们首先研究树枝形高分子的径向密度分布函数,然后,再讨论这种径向密度分布函数与特性黏数等物理量的关系.径向密度分布函数  $\rho$  定义为树枝形高分子的链节数密度随径向距离(离质心距离,  $R$ )变化的函数.大多数早期工作认为树枝形高分子是一个空核-密壳结构,即密度从中心向外增大.这种密壳结构首先是由 de Gennes 和 Hervet 提出的<sup>[23]</sup>.随后, Lescanec 和 Muthukumar<sup>[24]</sup>通过非格子动态自回避生长算法的 Monte Carlo 模拟第一次发现,由柔性链节组成的树枝形分子的结构并不是 de Gennes 等<sup>[23]</sup>提出的密壳结构,而是中心密度较大的浓核结构. Boris 和 Rubinstein<sup>[25]</sup>通过改良的自洽场计算,第一次

从理论上证明了这种浓核模型.目前对于柔性树枝形高分子,无论实验、理论还是计算机模拟的结果都支持浓核模型<sup>[26]</sup>.这种定性的物理图像要真正成为有指导意义的理论,就必须把这种定性图像进行量化.

为了定量描述树枝形高分子和理论处理的方便,我们假定<sup>[12]</sup>:(1)树枝形高分子是一个球形对称的高分子,它的中心与该分子的质心重合;(2)相邻链节间的长度固定,所有的键长设为单位“1”,所有链节的质量也设为单位“1”;(3)忽略核、链节和端基的区别,同时也忽略了重复单元与末端基团的差别,即:认为它们由同样的链节组成;(4)链节密度在每个壳层中分布均匀,且所有的壳层都是同心球壳,每个壳层的宽度为“1”(键长).如图 1 所示,对于具有确定“代数”(  $G$  )、重复单元官能度(  $f$  )、引发核官能度(  $h$  )和重复单元链节长度(  $P$  )的树枝形高分子,可以精确地计算其链节总数(  $N$  ) (为方便起见,本文中用  $h(h)P(P)G(G)v(v)$  标记不同的树枝形高分子,如  $h(3)P(2)G(4)v(0.3)$  表示 3 活性中心、重复单元链节长度为 2、4 代的链节排除体积为 0.3 的树枝形高分子).由于树枝形高分子每一代的链节数随着代数的增加成几何级数增长,由等比数列求和公式可知:

$$N = 1 + h \cdot P \cdot \frac{(f-1)^{G+1} - 1}{f-2} \quad (1)$$

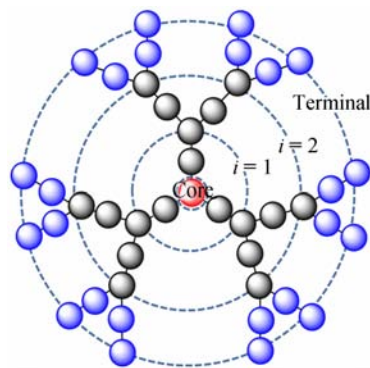


Fig. 1 Schematic of a coarse-grained model of two-generation tridendron with spacer length  $P = 2$

Here, the inner, mid and outer balls represent the segments of the core, the repeat units and the terminal groups of the dendrimer, respectively. Note that this structure is termed a three-generation dendrimer in some literature.

根据 Scheutjens 和 Rubenstein 等<sup>[25]</sup>自洽场理论的基本思想,我们计算了树枝形高分子平衡态的密度分布(如图 2).由图可知,树枝形高分子中

心的密度大,并随径向距离的增加而降低,其结果支持浓核模型.在靠近核的区域,体积分数很大,有的甚至超过了 0.5,因此,排除体积效应对树枝形高分子非常重要.如果不考虑体积排斥,那么,在中心区可能出现体积分数大于 1 的非物理结果.显然,在这样的高密区域,处于其中的溶剂分子很难通过,所以,处于树枝形高分子核区的溶剂分子将随树枝形高分子一起运动.当树枝形高分子在溶液中运动时,由于溶剂的伴随运动,核区的摩擦耗散很小,这与 Zimm 模型的物理图像很相似.另外,我们发现径向密度超过某个径向距离后变得很小.在这个区域,可以忽略流体力学相互作用,即认为溶剂可以相对自由地穿过这个区域.其原因是:(1)非键连的链节间的距离很大,可以忽

略非键连的链节间的相互作用;(2)在稀区的中间夹着一个很大的核区,这个核区对两边的链节产生了有效的屏蔽效应;(3)在稀区中的短链几乎都只由几个链节组成,与线形高分子不同,可以忽略不同链节之间的长程关联.因此,与 Rouse 模型的物理图像相似,可以简单地认为,稀区是自由泄水的.于是我们提出了如文献[12]中图 2 所示的树枝形高分子的二区域模型,即把核区看成是完全不泄水的 Zimm 区,而把稀区看成是完全泄水的 Rouse 区.正是这个原因,使树枝形高分子具有线形高分子和胶体球的双重性质<sup>[13]</sup>,二区域模型也能够对其进行很好的描述,即密度较大的核区体现了其胶体性质;密度较小的稀区,体现了其分子链的性质.

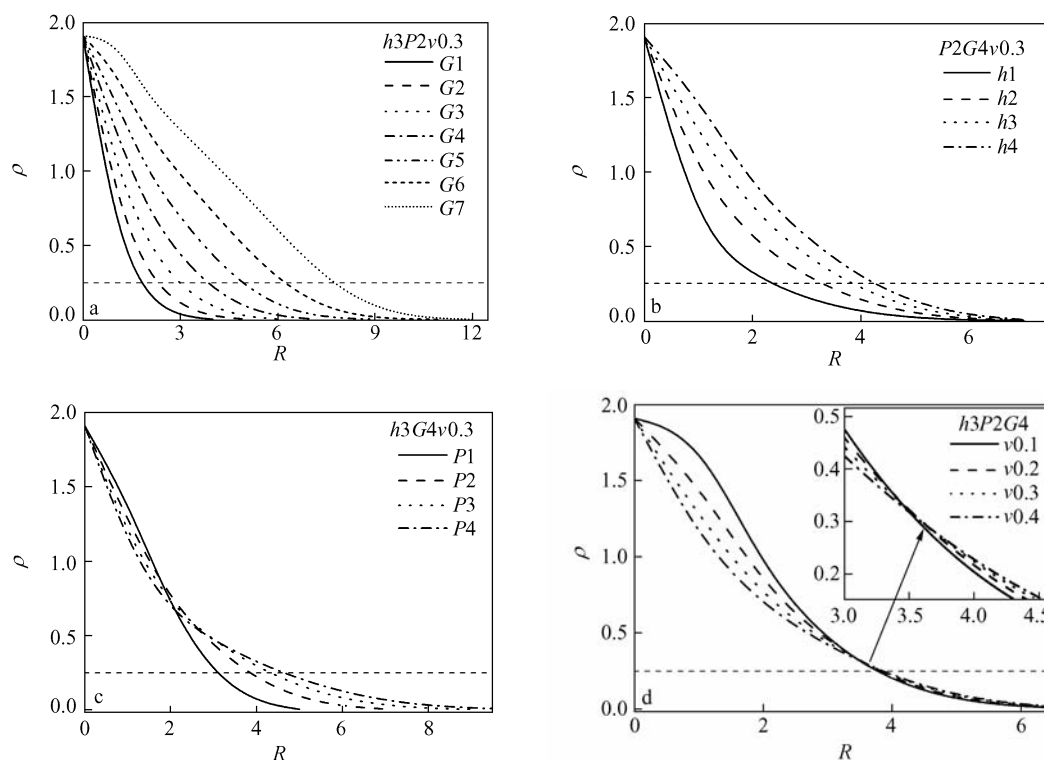


Fig. 2 The radial segmental density profiles of the dendrimers with varying parameters: (a) the number of generations; (b) the functionality of the core; (c) the spacer length and (d) the excluded volume

另外, Rathgeber 等<sup>[13]</sup>通过散射实验发现,利用 Zimm 模型拟合所得到的树枝形高分子的回转半径远远大于其实验所测得的回转半径;利用球模型拟合的结果,在低频部分与实验数据一致,而在高频部分却存在很大的偏差<sup>[27,28]</sup>,其它实验以及计算机模拟也观测到了同样的现象<sup>[27,28]</sup>,这些重要的结果表明,树枝形高分子不能用 Zimm 模型来描述,同时也不能把它看成一个简单的球.基

于上述现象, Rathgeber 等<sup>[13]</sup>提出了树枝形高分子的毛球模型(fuzzy sphere model),该模型基于一个坚实的核和一个粗糙的边界,他们对不同“代数”的树枝形高分子进行了研究,发现由毛球模型所得的结果与小角 X-射线(SAXS)的实验数据符合得很好.毛球模型与我们提出的二区域模型很相似,这也间接地证明了二区域理论模型的合理性.

## 2 特性黏数的计算与讨论

利用二区域模型,把树枝形高分子的特性黏数看成二个区域对特性黏数贡献的叠加,即把密度大的核区看成一个半径为  $R_c$  的球,而把密度小的稀区看成完全泄水的短链,由此可以根据树枝形高分子的特性黏数公式<sup>[12]</sup>,即式(2),计算一系列不同“代数”、不同活性中心官能度、不同重复单元链节长度、不同排除体积以及不同有效相关系数的树枝形高分子的特性黏数.

$$[\eta] = \frac{10\pi[R_c^3 + kN_1\sigma^3]}{3NM_0} \quad (2)$$

其中,  $M_0$  为一个链节的质量;  $\sigma$  为链节的半径;  $N$  是树枝形高分子的链节总数,可由公式(1)求得;  $N_1$  是稀区的链节总数,可由径向密度分布函数求得,即:

$$N_1 = \int_{R_c}^{\infty} \rho(R) 4\pi R^2 dR \quad (3)$$

另外,要计算树枝形高分子的特性黏数,还必须知道两个重要的参量:核区的截断半径  $R_c$  和稀区短链的有效相关系数  $k$  (其定义为稀区链节的等效体积与其真实体积的比值<sup>[12]</sup>). 这两个参数的严格解析求解都非常复杂,但是,可以通过如下方法简单处理:(1)假定溶剂分子的半径与链节的半径相等,溶剂分子要自由穿过树枝形高分子,那么,其链节质心间的距离必须为链节尺寸的两倍. 又因为链节数密度与相邻链节间的平均距离的三次方成反比,所以,截断半径  $R_c$  所对应的临界密度应为 0.125. 但是,考虑到稀区的链节不是孤立的,而是由部分链节相连而成,在沿链方向上损失了一个维度,所以,截断半径所对应的临界密度为 0.25<sup>[12]</sup>. 这样,可以通过径向密度分布函数求得其截断半径,即图 2 中虚线所对应的径向距离.(2)当树枝形高分子运动时,其链节密度较大的核区携带着其内的溶剂一起运动,所以,其等效体积等于其固有体积与溶剂的体积之和,即整个核区的体积. 而对于稀区,虽然它是由完全泄水的短链组成,但考虑到短链中链节的关联性及稀区短链与核区的连接性,所以,其等效体积大于其固有体积(即稀区所有链节的真实体积之和),也就是说,  $k > 1$ . 这里我们可以把有效相关系数  $k$  看成是一个可调参数,且选为 1.7<sup>[12]</sup>. 值得注意的是,稀区短链对特性黏数的贡献不能直接用 Doi

和 Edwards 推导的高分子特性黏数的 Rouse 公式<sup>[6]</sup>来计算,因为这个公式只适用于长链高分子,而对于链节长度为 2 或 3 的短链,使用这个公式算出的  $k$  值小于 1. 然而,根据爱因斯坦对特性黏数的阐述<sup>[29]</sup>,连接在一起的物体的等效体积比孤立物体的体积总和大,所以,有效相关系数  $k$  必须总是大于 1 的,这就是为什么不能使用 Doi 和 Edwards 推导的高分子特性黏数的 Rouse 公式<sup>[6]</sup>的原因. 事实上,如图 3(a)所示,有效相关系数  $k$  对树枝形高分子的特性黏数影响很小,其差别随着“代数”的增加而减小,其特性黏数随着  $k$  值的增加略有增加,但对峰值的位置几乎没有影响.

在文献[12]中,利用特性黏数公式(2),我们计算了聚苯甲基醚(polybenzylethers)树枝形高分子的特性黏数,其结果很好地符合了 Fréchet 等<sup>[9,10]</sup>发现的树枝形高分子特性黏数的 3 个重要特征. 因为聚苯甲基醚树枝形高分子的重复单元很短,所以,在文献[12]中,我们把其重复单元的链节长度设定为 1. 但是,随着合成技术的不断发展以及各种应用的需要,不同种类的树枝形高分子相继被合成,其重复单元自然有长有短. 为了揭示它们的共同性和差异性,在本文中,我们系统地研究了不同种类树枝形高分子特性黏数随着“代数”的变化关系. 发现树枝形高分子的特性黏数随着活性中心官能度的增加具有如图 3(b)所示的变化规律,即:特性黏数随着“代数”的增加,出现一个极大值;随着活性中心官能度的增加,其特性黏数在相对较低的“代数”达到极大值;在较低的“代数”时,活性中心官能度越大,其所对应的特性黏数越大,在较高“代数”时,则相反. 对于活性中心官能度相同的树枝形高分子(如图 3(c)所示),特性黏数的极大值以及极大值所对应的“代数”随着重复单元链节长度的增加而快速增加;在较低的“代数”时,重复单元链节长度越长,其对应的特性黏数越小,在较高“代数”时,则相反. 对于不同种类的树枝形高分子,其排除体积不同,因此,我们也对排除体积的影响进行了系统研究. 如图 3(d)所示,特性黏数的极大值随着排除体积增加而迅速增加;特性黏数的极大值所对应的“代数”随着排除体积的增加而缓慢增大;并且排除体积对特性黏数的影响随着“代数”的增加而越来越明显.

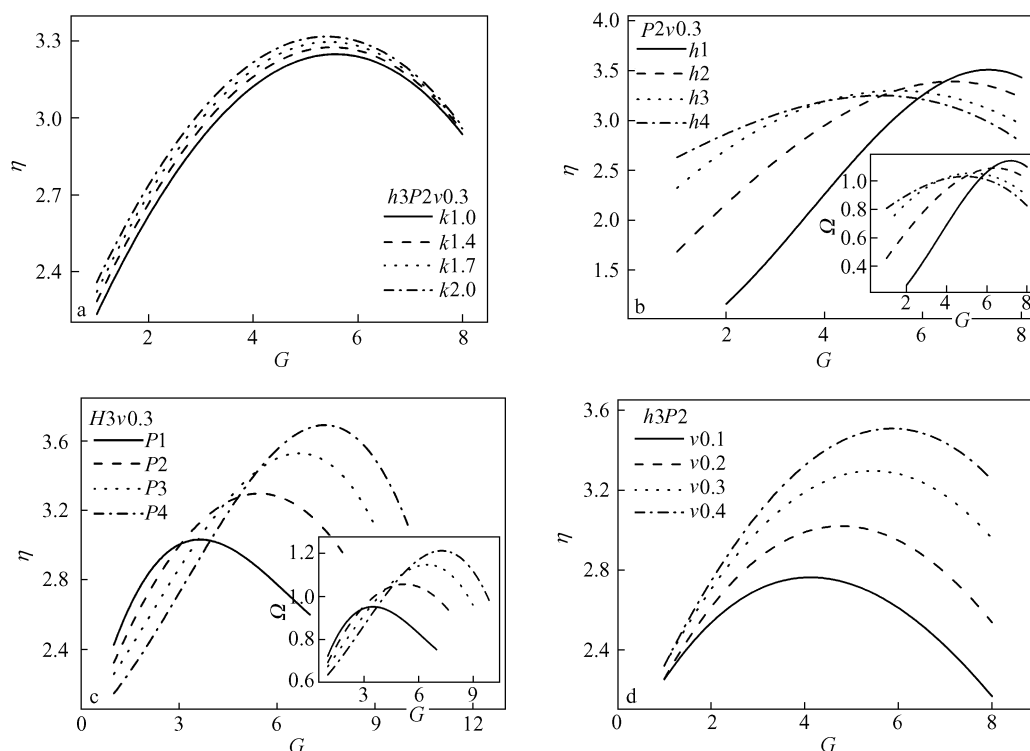


Fig. 3 The intrinsic viscosity of dendrimers as a function of generation with varying parameters: (a) the effective coefficient of correlation; (b) the functionality of the core; (c) the length of spacer and (d) the excluded volume  
Note that the insets of Fig. 3(b) and Fig. 3(c) show the average volume of solvent molecules in the core region per monomer as a function of the generation of the dendrimers with respectively varying the functionality of the core and the length of spacer.

### 3 特性黏数反常的物理机制

为了进一步阐述树枝形高分子特性黏数反常的物理机制,需要重新对树枝形高分子的二区域结构模型进行思考.因为稀区的短链不具有携带溶剂的能力,核区的链节虽然具有携带溶剂的能力,但是,核区的链节密度很大,部分溶剂随着链节密度的增加被挤出了核区.所以,为了从物理上阐述树枝形高分子结构和特性黏数的关系,我们把树枝形高分子中的链节分为了二个区,即密度小的稀区和密度大的核区.因为对于不同“代数”、不同重复单元链节长度的树枝形高分子,其携带溶剂的能力也不同.因此,为了解释树枝形高分子携带溶剂的能力,我们引入了一个新的物理量<sup>[12]</sup>,即平均携带溶剂能力 $\Omega$ (定义为树枝形高分子所携带的溶剂总量与树枝形高分子链节总数的比值).

$$\Omega = \frac{V_s}{N} = \frac{\frac{4\pi R_c^3}{3} - N_c v}{N} \quad (4)$$

图 3(b)和图 3(c)中插图分别显示了不同活性中

心官能度和不同重复单元链节长度的树枝形高分子平均携带溶剂能力与“代数”的关系,不难发现,与特性黏数和“代数”之间的关系相同(如图 3(b)和 3(c)).由此可见,树枝形高分子特性黏数反映的不是聚合度的大小,而是平均携带溶剂能力的大小,即链节平均携带溶剂的多少.树枝形高分子这一特性与药物包裹和运输相对应.由上面的讨论可知,树枝形高分子的特性黏数越大,其链节平均携带溶剂的能力越强.同样,平均携带药物的能力也越大,从而运输的效率就越高.因此,我们可以利用这一特性,选择最合适“代数”的树枝形高分子用作药物载体.这一发现对于优化树枝形高分子的性能具有重要意义<sup>[1,3]</sup>.

由公式(4)可以看出,平均携带溶剂的能力来源于其核区占有体积增加与核内链节固有体积增加的相互竞争.定性上分析来看,在“代数”较小时,前者占主要地位;随着“代数”的增加,由于链的回折效应,后者占主要地位.又因为树枝形高分子的链节密度随着活性中心官能度的增加而快速增大(如图 2(b)),所以,随着活性中心官能度的增加,平均携带溶剂能力的峰值将向低“代数”

移动,其特性黏数的峰值也向低“代数”移动(见图 3(b)). 同样,因为不同重复单元链节长度的树枝形高分子的链节密度在核心区差别不大,但在稀区其重复单元链节长度越长,其密度下降越缓慢,因而具有一个较大的核心区(如图 2(c)),且核中链节所占的比例也越小,所以,其平均携带溶剂能力的峰值随着重复单元链节长度的增加将向高“代数”移动,其特性黏数的峰值也向高“代数”移动(见图 3(c)). 由此可见,树枝形高分子平均携带溶剂的能力与其特定的结构(“代数”、活性中心官能度、重复单元链节长度等)紧密相关,其独特的平均携带溶剂能力不仅取决于核心区体积的增加,即“代数”增加;而且取决于由熵效应导致的链回折的程度,即核区的致密程度. 这一特性充分反映了树枝形高分子特性黏数不同于线形高分子特性黏数的物理机制.

由于稀区中的链节不具有携带溶剂的能力,只有核心区中的链节具有携带溶剂的能力,并且其中部分溶剂会随着链节的增加,即随着“代数”的增加,被挤出核心区. 所以,为了进一步从分子水平上定量地阐明树枝形高分子携带溶剂能力的大小,我们把树枝形高分子核心区携带的溶剂看成由其中部分链节所携带,并假定这些链节具有最大的携带溶剂能力. 那么,具有最大携带溶剂能力链节的数目( $N_{\max}$ )可以通过临界密度( $\rho_c$ )简单地求得,即:

$$N_{\max} = \frac{V_s}{V_{\max}} = \frac{\frac{4\pi R_c^3}{3} - N_c v}{\frac{1}{\rho_c} - v} \quad (5)$$

其中  $V_{\max}$  表示一个链节可以携带溶剂的最大量,其值为临界密度下一个链节的占有体积( $1/\rho_c$ )与其真实体积的差. 于是,可以得到稀区链节所占的比例  $\Phi_1 = N_1/N$  及核心区不具有携带溶剂能力的链节所占的比例  $\Phi_2 = (N - N_1 - N_{\max})/N$  随“代数”的变化关系(如图 4).

在本文中,以不同活性中心官能度和不同重复单元链节长度的两类情况为例,由图 4 可以看到,  $\Phi_1$  随着“代数”的增加而降低,而  $\Phi_2$  则相反.  $\Phi_1$  和  $\Phi_2$  的竞争导致其两者之和  $\Phi_{12}$  先减小后增加,即平均携带溶剂的能力先增加后减小,导致特性黏数先增加后减小.  $h3$  (tridendron) 与  $h1$  (monodendron) 相比,  $h3$  树枝形高分子的  $\Phi_1$  较小且下降速率较慢(或接近),  $\Phi_2$  较大且上升速率

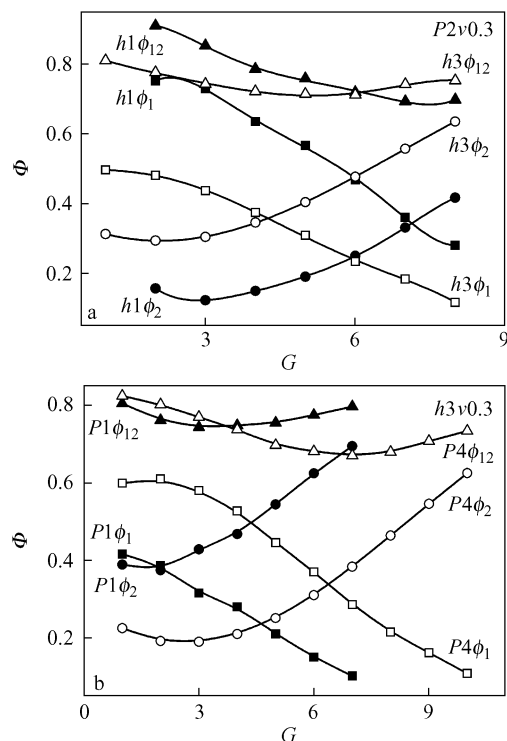


Fig. 4  $\Phi_1$  (the number fraction of the monomers in the thin zone),  $\Phi_2$  (the number fraction of the monomers without the capability of dragging solvent in the dense zone) and  $\Phi_{12}$  (the sum of  $\Phi_1$  and  $\Phi_2$ ) as a function of the generation of dendrimers with varying parameters: (a) the functionality of the core at  $h = 1$  and  $h = 3$ , (b) the length of spacer at  $P = 1$  and  $P = 4$

较快(或接近),从而使  $\Phi_{12}$  在较低“代数”出现极小值,这样,较  $h1$  树枝形高分子,  $h3$  树枝形高分子的特性黏数先出现极大值. 在“代数”较低时,  $h3$  树枝形高分子的  $\Phi_{12}$  较  $h1$  树枝形高分子小,在“代数”较高时,则相反(如图 4(a)),因此,在低的“代数”时,  $h3$  树枝形高分子的特性黏数比  $h1$  的大,而在较高的“代数”时,则相反(图 3(b)). 对于重复单元链节长度为 1 的  $h1$  与  $h3$  树枝形高分子,我们发现其  $\Phi_1$  和  $\Phi_2$  的变化规律与重复单元链节长度为 2 的  $h1$  与  $h3$  树枝形高分子的变化规律完全相似. 这样,就从分子水平上解释了 Fréchet 等<sup>[9,10]</sup>在树枝形高分子特性黏数研究中观测到的实验结果,即与单活性中心树枝形分子比,三活性中心树枝形高分子特性黏数在相对较低的“代数”达到极大值;在较低的“代数”时,三活性中心的特性黏数比单活性中心的大,在较高的“代数”时,则相反. 另外,  $P1$  与  $P4$  相比,  $P1$  树枝形高分子的  $\Phi_1$  较小且在较低的“代数”开始

下降,  $\Phi_2$  较大且在较低的“代数”开始增加, 从而使  $\Phi_{12}$  在较低“代数”出现极小值, 这样, 较  $P4$  树枝形高分子,  $P1$  树枝形高分子的特性黏数先出现极大值. 在“代数”较低时,  $P1$  树枝形高分子的  $\Phi_{12}$  较  $P4$  树枝形高分子小, 在“代数”较高时, 则相反 (如图 4b), 因此, 在低的“代数”时,  $P1$  树枝形高分子的特性黏数比  $P4$  的大, 而在较高的“代数”时, 则相反 (图 3(c)). 与其它几种常见的树枝形高分子相比, 如聚酰胺-胺 (polyamidoamines) 和聚丙烯亚胺 (polypropyleneimines) 树枝形高分子, 因为聚苯甲基醚树枝形高分子的重复单元较短, 所以, 其特性黏数在较低的“代数”出现峰值 (见文献 [1] 中的图 14.2). 综上可知, 特性黏数与其微结构之间的关系及其变化规律, 从分子水平上讲, 是由树枝形高分子两种不具有携带溶剂能力的链节所占比例之间的竞争所支配的, 这反映了树枝形高分子特性黏数不同于线形高分子特性黏数的分子机制.

## 4 结论与展望

本文借助自洽场理论计算了树枝形高分子的径向密度分布函数, 在二区域模型的基础上, 系统研究了树枝形高分子的“代数”、活性中心的官能度、重复单元链节长度、有效相关系数和排除体积等参数对其特性黏数的影响. 结果表明: (1) 有效相关系数  $k$  对树枝形高分子特性黏数影响很小, 并且其差别随着“代数”的增加而减小, 特性黏数随着  $k$  值的增加略有增加, 但对峰值的位置几乎没有影响. (2) 不同重复单元链节长度的树枝形高分子, 其特性黏数随着活性中心官能度的增加具有相似的变化规律, 即特性黏数随着“代数”的增加, 出现一个极大值; 随着活性中心官能度的增加, 其特性黏数在相对较低的“代数”达到极大值; 在较低的“代数”时, 活性中心官能度越大, 其所对应的特性黏数越高, 在较高的“代数”时, 则相反. (3) 对于活性中心官能度相同的树枝形高

分子, 其特性黏数的极大值以及极大值所对应的“代数”随着重复单元链节长度的增加而快速增加; 在较低的“代数”时, 重复单元链节长度越长, 其对应的特性黏数越小, 在较高的“代数”时, 则相反. (4) 特性黏数的极大值随着排除体积的增加而迅速增加; 特性黏数的极大值所对应的“代数”随着排除体积的增加而缓慢增加; 排除体积对特性黏数的影响随着“代数”的增加而越来越明显. 我们还从流体力学相互作用的角度, 揭示了树枝形高分子的特性黏数不能反映其聚合度大小, 而反映其平均携带溶剂能力的物理根源, 该发现能够为树枝形高分子在流变添加剂、药物输运与控释、基因工程等相关领域的应用提供理论指导. 进一步从分子水平上揭示了树枝形高分子特性黏数反常行为的物理机制, 即稀区链节所占的比例与核区不具有携带溶剂能力链节所占的比例之间的竞争, 决定了树枝形高分子特性黏数与其微结构之间的关系及其变化规律.

更一般地, 除了树枝形高分子, 人们发现超支化高分子的特性黏数也偏离了传统理论的预言, Burchard 等<sup>[30]</sup>发现超支化高分子的  $\alpha$  值远小于 0.5, 且  $K$  和  $\alpha$  都不为常数. Zimm 等<sup>[31]</sup>对星形高分子进行了自洽场推导, 并给出了简单的表达式  $g_{[\eta]} = g_R^\beta$ , 其中  $\beta = 0.5$ . 然而, 这种行为在实验中并没有被发现<sup>[32]</sup>. 之后人们发现一些高分子的  $\beta$  值处于 0.65 到 1.41 之间<sup>[30]</sup>, 近期 Vega 等<sup>[33]</sup>还发现了一些高分子的  $\beta$  值大于 1.5. 这些现象都无法通过现有的理论进行合理解释, 因此, 为了系统地描述不同拓扑结构高分子的特性黏数, 为了解高分子链结构与其性能之间的关系 (特别是超支化高分子), 迫切需要构建表述高分子链节分布的新模型和建立描述不同拓扑结构高分子特性黏数的普适性理论. 我们对树枝形高分子的系统研究, 有助于对其它拓扑结构高分子特性黏数的理解, 同时也为建立普适的特性黏数理论提供了很好的借鉴.

## REFERENCES

- Fréchet J M J, Tomalia D A. Dendrimers and Other Dendritic Polymers. Chichester: Wiley, 2001. 331 ~ 358
- Tomalia D A, Fréchet J M J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40: 2719 ~ 2728
- Fréchet J M J, Hawker C J, Gitsov I, Leon J W. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 1996, 33: 1399 ~ 1425
- Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper & Row, 1971. 257 ~ 359
- Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953. 595 ~ 637
- Doi M, Edwards S F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1989. 91 ~ 137

- 7 Rubinstein M, Colby R H. *Polymer Physics*. Oxford: Oxford University Press, 2004. 309 ~ 360
- 8 Flory P J. *Science*, 1975, 188: 1268 ~ 1276
- 9 Mourey T H, Turner S R, Rubinstein M, Fréchet J M J, Hawker C J, Wooley K L. *Macromolecules*, 1992, 25: 2401 ~ 2406
- 10 Fréchet J M J. *Science*, 1994, 263: 1710 ~ 1715
- 11 Drew P M, Adolf D B. *Soft Matter*, 2005, 1: 146 ~ 151
- 12 Lu Y Y, Shi T F, An L J, Jin L P, Wang Z G. *Soft Matter*, 2010, 6: 2619 ~ 2622
- 13 Rathgeber S, Monkenbusch M, Kreitschmann M, Urban V, Bulet A. *J Chem Phys*, 2002, 117: 4047 ~ 4062
- 14 Rietveld I B, Smit J A M. *Macromolecules*, 1999, 32: 4608 ~ 4614
- 15 Ferla R L. *J Chem Phys*, 1997, 106: 688 ~ 700
- 16 Tomalia D A, Naylor A M, Gaddard III W A. *Angew Chem Int Ed*, 1990, 29: 138 ~ 175
- 17 Likos C N. *Soft Matter*, 2006 2: 478 ~ 498
- 18 Meltzer A D, Tirrell D A, Jones A A, Inglefield P T, Hedstrand D M, Tomalia D A. *Macromolecules*, 1992, 25: 4541 ~ 4548
- 19 Meltzer A D, Tirrell D A, Jones A A, Inglefield P T. *Macromolecules*, 1992, 25: 4549 ~ 4552
- 20 Rosenfeldt S, Dingenouts N, Ballauff M, Werner N, Voegtle F, Lindner P. *Macromolecules*, 2002, 35: 8098 ~ 8105
- 21 Prosa T J, Bauer B J, Amis E J, Tomalia D A, Scherrenberg R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1997, 35: 2913 ~ 2924
- 22 Larson R G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford: Oxford University Press, 1999. 261 ~ 437
- 23 de Gennes P G, Hervet H. *J Phys Lett*, 1983, 44: 351 ~ 360
- 24 Lescanec R L, Muthukumar M. *Macromolecules*, 1990, 23: 2281 ~ 2289
- 25 Boris D, Rubinstein M. *Macromolecules*, 1996, 29: 7251 ~ 7260
- 26 Ballauff M, Likos C N. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2998 ~ 3020
- 27 Maiti P K, Cagin T, Wang G F, William A, Goddard III. *Macromolecules*, 2004, 37: 6236 ~ 6254
- 28 Prosa T J, Bauer B J, Amis E J. *Macromolecules*, 2001, 34: 4897 ~ 4906
- 29 Einstein A. *Ann Phys*, 1911, 339: 591 ~ 592
- 30 Burchard W. *Adv Polym Sci*, 1999, 143: 113 ~ 194
- 31 Zimm B H, Kilb R W. *J Polym Sci: Phys*, 1959, 37: 19 ~ 42
- 32 Weissrnuiller M, Burchard W. *Acta Polymer*, 1997, 48: 571 ~ 578
- 33 Vega J R, Estenoz D A, Oliva H M, Meira G R. *Int J Polym Anal Charact*, 2001, 6: 339 ~ 348

## THEORETICAL STUDY OF ANOMALOUS INTRINSIC VISCOSITY FOR DENDRIMERS

LU Yuyuan, SHI Tongfei, AN Lijia

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** In order to physically elucidates the anomalous intrinsic viscosity of dendrimers, first, the radial segmental density profile of dendrimers is calculated by the self-consistent mean field method. Secondly, based on the two-zone model proposed, the intrinsic viscosity as a function of generation of dendrimers with the following parameters, including the number of generations, the functionality of the core, the length of spacer, the effective coefficient of correlation and the excluded volume is systematically investigated. Thirdly, the origin of dendrimers' anomalous intrinsic viscosity is elucidated in the microscopic scale, namely the competition of the number fraction between the two kinds of monomers without the capability of dragging solvent, which is caused by the increase of volume of the core and the back-folding ability caused by entropy effect. Finally, it is physically elucidated that the nature of the intrinsic viscosity is the reflection of the ability per monomer of dendrimer to averagely drag solvent molecules alone rather than the reflection of the degree of polymerization. This research will be benefit for the optimum design of dendrimer materials in the corresponding application areas.

**Keywords** Dendrimer, Intrinsic viscosity, Two-zone model