

·研究简报·

具有四重氢键识别基元超支化聚合物的特殊流变行为^{*}

李勃天 唐黎明^{**} 邱义鹏 王 宇

(清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 在羟基与异氰酸酯基官能团比 1:0.13、1:0.25、1:0.33 和 1:0.5 下,通过端羟基超支化聚(酯-胺)(HPEA)与单异氰酸酯基甲基异胞嘧啶的反应,合成了一系列以脲基嘧啶酮(ureidopyrimidinone, Upy)单元封端的超支化聚合物(HPEA-U).由于 Upy 单元间形成自识别四重氢键作用,Upy 改性聚合物的熔融流变行为表现出了明显的温度和频率依赖性.随着 Upy 含量增加,聚合物的解缔温度逐渐增加.在低频范围内,随着频率增大,其表观黏度降低,储能模量增加.在临界频率以上,随着频率增大,出现剪切变稠及储能模量迅速降低现象.基于 Upy 微区结构的剪切破坏及游离 Upy 单元间的氢键结合,对这种特殊的流变行为进行了解释.

关键词 Upy 单元, 四重氢键, 超支化聚合物, 流变学行为

氢键作为一种重要的非共价键在超分子化学和分子自组装领域起着重要的作用^[1,2],当多个氢键并列出现时,可大大加强氢键的强度,并通过形成精确的配对关系产生识别效果.1998 年,Meijer 等首先发现了具有自识别作用的 Upy 四重氢键体系^[3],因其制备方法简单、结合常数高而被用来改性各种线型聚合物^[4-7].Long 等将 Upy 单元引入无规支化聚合物^[8]和星形聚合物^[9],并发现这些聚合物分子含有较长的支链,能够形成缠结点^[10],表现出良好的力学性质及非牛顿流体的流变学特性.

最近,我们尝试将 Upy 单元结合到超支化聚合物分子表面,研究其溶液聚集体行为^[11],并制备了以 Upy 氢键识别作用结合的涂层材料^[12,13].由于 Upy 单元间以氢键作用结合,这些材料体现出强烈的温度敏感性.在此基础上,本文进一步研

究 Upy 改性超支化聚合物的熔融流变学性能.结果表明这类聚合物的熔体黏度和储能模量具有明显的频率依赖性,这为设计制备新的动态功能材料提供了依据.

1 改性超支化聚合物的合成及结构分析

参照文献[12]的方法合成 Upy 改性超支化聚合物.首先,通过 AB₂ 型单体 *N*, *N*-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯与 B₃ 型单体三羟甲基丙烷的熔融缩聚,合成超支化聚(酯-胺)(简称 HPEA).同时,通过 6-甲基异胞嘧啶与六亚甲基二异氰酸酯反应制得单异氰酸酯基甲基异胞嘧啶(monoisocyanato methylisocytosine, 简称为 MI-MIS)^[11].然后在 OH/NCO 比例为 1:0.13、1:0.25、1:0.33 和 1:0.5 条件下,通过 HPEA 与 MI-MIS 反应,得到系列 Upy 改性的超支化聚合物(HPEA-U),分别记为 HPEA-U1、-U2、-U3 和 -U4.总的合成反应式见图 1.

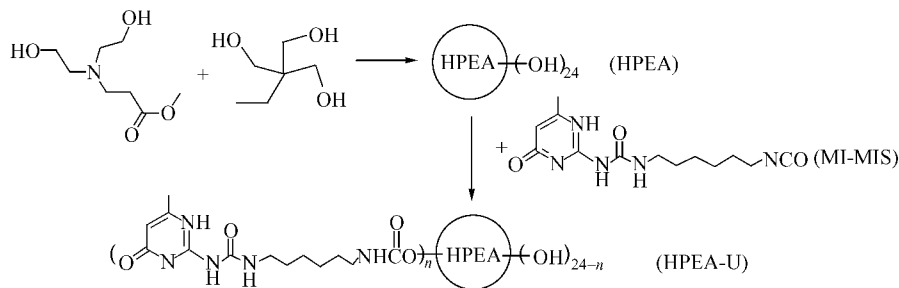


Fig. 1 The synthetic procedure for Upy modified hyperbranched polymer

^{*} 2008-10-17 收稿, 2008-12-17 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20574041, 20874055, 20204005)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: tanglm@tsinghua.edu.cn

以 CDCl_3 为溶剂,采用 Bruker-500(500 MHz)核磁共振仪分析聚合物的氢核磁谱图,结果见图 2.以文献[12]方法分析端羟基的改性程度,结果

表明 HPEA-U1、-U2、-U3 和 -U4 的改性程度分别为 0.20、0.26、0.31 和 0.51,计算结果与实际投料比较接近.

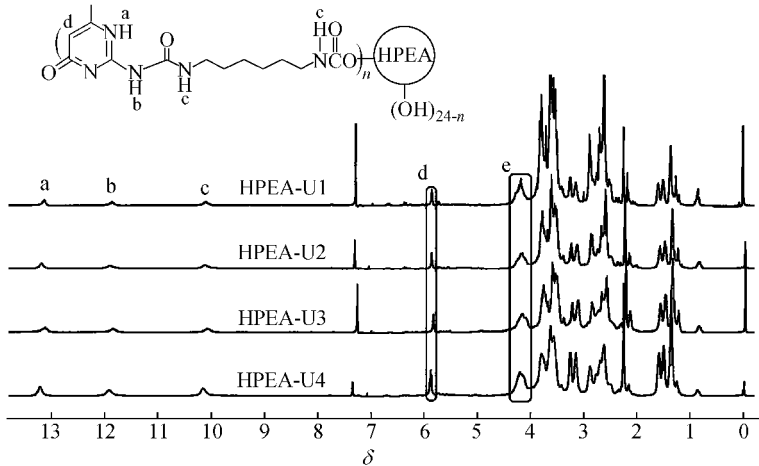


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of the modified polymers

在升温速率 10 K/min 下,采用 DuPont 2400 型示差扫描量热分析仪测定聚合物的玻璃化转变温度(T_g),结果表明 HPEA、HPEA-U2 和 HPEA-U3 的 T_g 分别为 -54.30 、 -44.04 和 -34.64°C ,由于熔融峰的干扰,HPEA-U4 的 DSC 曲线上未出现 T_g .相对于初始聚合物,以 Upy 结合的改性聚合物具有更高的 T_g ,且随着 Upy 含量的增加, T_g 逐渐增加.由于 HPEA 的 T_g 很低,分子链柔性较强,即使引入大量刚性的 Upy 单元后,分子仍能保持足够的柔性.

高温下,将熔化流动的改性超支化聚合物直接涂布于马口铁片上,冷却后形成漆膜.由于不含 Upy 单元和 Upy 含量少,HPEA 和 HPEA-U1 漆膜表面均发粘,从 HPEA-U2 变化到 HPEA-U4,Upy 含量增加,分子间形成越来越多的氢键结合点,漆膜的硬度也逐渐增加^[12].

2 改性超支化聚合物的流变行为

采用 Physica MCR300 型平行板流变仪分析改性超支化聚合物的熔融流变行为.采用直径 25 mm 的平行板,振幅固定为 2%,频率固定为 10 Hz,改变温度分别从四种聚合物的熔点至 130°C ,测定黏度随温度的变化情况.在测定储能模量、损耗模量和黏度对频率的依赖性时,振幅固定为 2%,频率从 1 Hz 变化到 100 Hz,在 75°C 下测定 HPEA-U1、-U2 和 -U3,分别在 75°C 和 95°C 下测定 HPEA-U4.

改性超支化聚合物黏度随温度的变化情况如图 3 所示,从 HPEA-U1 变化到 HPEA-U4,聚合物测量的起始温度(对应聚合物的熔点)及起始黏度均增加.随着温度的提高,所有样品的黏度均迅速降低.将聚合物黏度曲线的转折温度记为四重氢键的解缔温度,可见它们都在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 之间,与文献值较一致^[7].而不含 Upy 的 HPEA 在室温下黏度很低,不能满足测量要求.

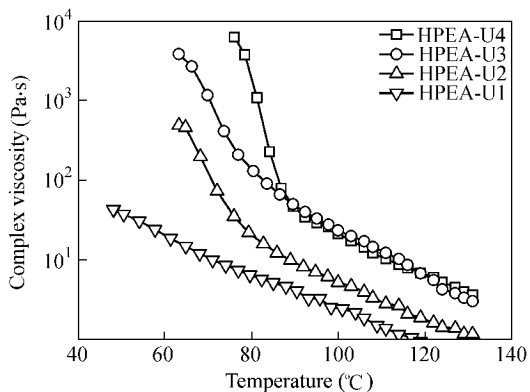


Fig. 3 Dependence of complex viscosity on temperature for the modified polymers

在低于解离温度的 75°C 下,测定频率对 HPEA-U1、HPEA-U2 和 HPEA-U3 复合黏度的影响,得到图 4 的结果.可以看出,3 种样品在低频下均表现出剪切变稀的性质,但是在临界频率以上的高频区域,样品表现出特殊的剪切变稠现象,并且从 HPEA-U1 到 HPEA-U3,出现这种转变的临

界频率不断提高. 由于 Upy 基团间可通过氢键及芳香环的 π - π 堆积作用聚集在一起, 形成 Upy 微区, 在低的剪切作用下, 这种微区结构保持稳定, 熔体表现出剪切变稀现象. 随着频率增加到某一临界值, 剪切作用开始破坏 Upy 微区, 并使 Upy 基团从微区中释放出来. 由于该温度低于 Upy 的解离温度, 游离出来的 Upy 基团在本体中相遇时会自发形成四重氢键, 成为分子间新的结合点. 随着剪切作用的进一步增强, 越来越多的 Upy 基团被释放出来并相互结合成四重氢键, 实际上使分子间的结合点越来越多, 熔体的表观黏度也越来越大, 出现剪切变稠现象.

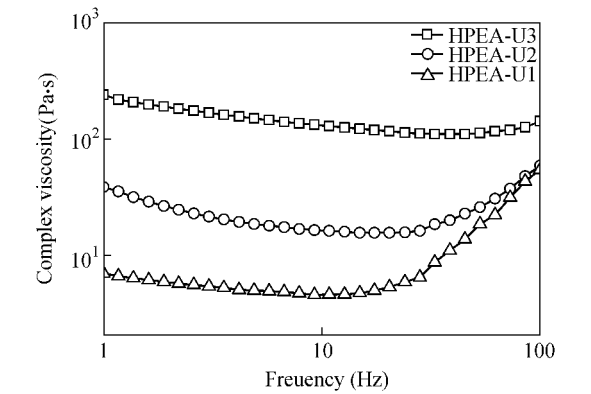


Fig. 4 Dependence of viscosity on frequency at 75°C for HPEA-U1, HPEA-U2 and HPEA-U3

为了证明 Upy 微区及相分离结构的存在, 直接将 HPEA-U4 的氯仿溶液滴涂在玻璃片上, 干燥后成为不透明的涂层(见图 5). 在 90°C 下加热该涂层发现, 随着加热时间延长, 涂层透明性逐渐变好, 并最终变得完全透明. 而不含 Upy 基团的 HPEA 在室温下形成完全透明的涂层. 这表明在室温下, Upy 基团基于分子间相互作用聚集在一起形成 Upy 微区, 使体系出现微相分离现象. 在 90°C 加热时, Upy 基团间的相互作用逐渐被破坏, 聚集结构解体并逐渐溶解在本体中, 呈现均一相结构. 最近, Long 等^[14]用小角 X 射线散射分析 Upy 封端的星形聚合物, 发现 Upy 自身聚集并形成微区, 导致微相分离结构的出现, AFM 照片显示随着温度升高到 130°C, 相分离逐渐消失.

同样在 75°C 下, 测定频率对 HPEA-U1、HPEA-U2 和 HPEA-U3 模量的影响, 结果如图 6 所示. 从图中可以看出在低频区域, 聚合物的储能模量(记为 G')均保持较高的数值, 随着频率继续增加, 在经过一段数值波动后, HPEA-U1 和 HPAE-U2 的储

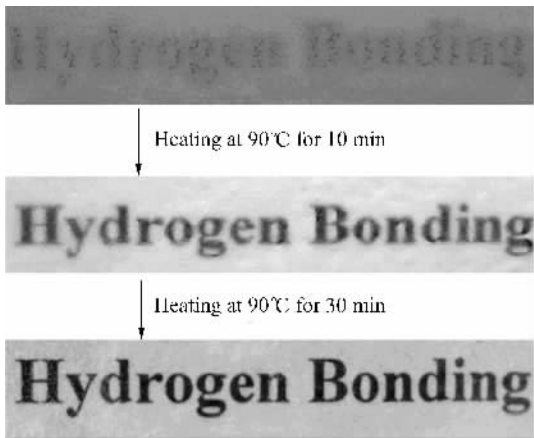


Fig. 5 Appearance change of HPEA-U4 film as being heated at 90°C

能模量突然迅速降低. 这是由于在低频下, 聚合物当中的微相分离保持稳定, Upy 微区起到了交联点的作用, 因此, 测得的储能模量与弹性体类似, 其值较高. 而在高频区域, Upy 微区被强的剪切作用破坏, 游离出来的 Upy 基团相遇后即形成新的氢键作用, 这种弱相互作用不足以起到原有交联点的作用, 因此出现低的储能模量. 由于 HPEA-U3 具有更多的 Upy 基团, Upy 微区结合更牢固, 高频下仅出现储能模量的波动. 另外, HPEA-U1, HPEA-U2 和 HPEA-U3 的损耗模量(记为 G'')显示出随频率升高而增加的趋势, 这是由于随着剪切频率升高, 释放出大量的 Upy 单元形成了更多四重氢键, 这种动态的相互作用吸收了能量, 从而使得损耗模量升高.

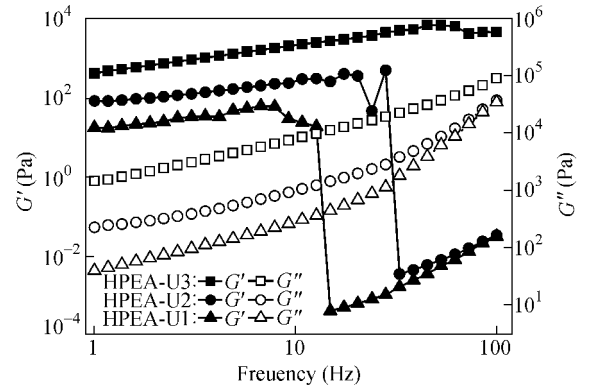


Fig. 6 Dependence of storage modulus and loss modulus on frequency at 75°C for HPEA-U1, HPEA-U2 and HPEA-U3

对于 HPEA-U4, 首先在 75°C 下测定频率对其储能模量、损耗模量以及复合黏度的影响, 结果如图 7 所示. 可以看出, 在整个频率测试范围内, 随着频率的增加, HPEA-U4 的储能模量始终保持在

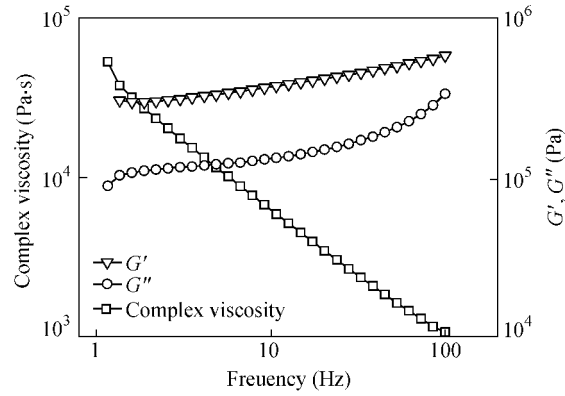


Fig. 7 Dependence of storage modulus, loss modulus and complex viscosity on frequency at 75°C for HPEA-U4

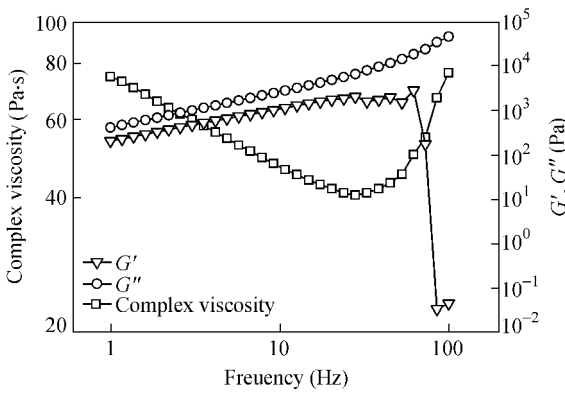


Fig. 8 Dependence of storage modulus, loss modulus and complex viscosity on frequency at 95°C for HPEA-U4

$10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上, 损耗模量小于储能模量, 体现出一般黏弹体的特征; 而其复合黏度随着频率的增加逐渐减小, 表现出明显的剪切变稀现象. 这说明 Upy 含量的增加有利于相分离结构的稳定. 但进

一步在 95°C 下测量时, 由于温度及剪切的双重作用, 导致 Upy 微区的破坏, 同样观察到复合黏度及储能模量的异常转变(见图 8).

上述结果可用图 9 所示的相转变模型加以解释, 在临界频率以上, 随着频率逐渐增加, Upy 微区逐渐被破坏并释放出越来越多的 Upy 基团, 当 Upy 基团在本体中相遇后即形成新的氢键结构. 随着体系中微相分离的消失和四重氢键识别作用的增加, 改性超支化聚合物的储能模量及复合黏度发生了异常转变, 这种特殊的相转变为设计新的动态功能材料提供了依据.

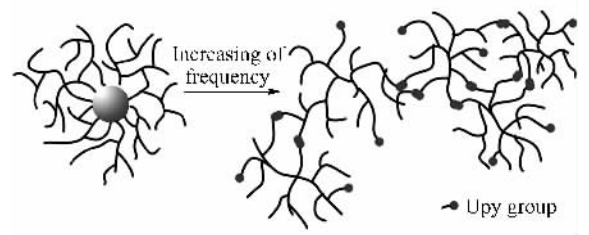


Fig. 9 Illustration of phase transition of HPEA-U as increasing the frequency

3 结论

通过研究带有 Upy 四重氢键识别单元超支化聚合物的流变学行为发现, 由于 Upy 单元间形成自识别四重氢键相互作用, 改性超支化聚合物的黏度表现出温度和频率依赖性. 由于本体中存在 Upy 微区结构, 在临界频率以上, 随着频率升高, Upy 微区结构被剪切破坏, 游离出来的 Upy 基团间形成新的氢键结合点, 导致熔体出现储能模量迅速降低以及剪切变稠的现象.

REFERENCES

1 Prins L J, Reinhoudt D N, Timmerman P. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2383 ~ 2426
2 Sijbesma R P, Meijer E W. *Chem Commun*, 2003, 1: 5 ~ 16
3 Beijer F H, Sijbesma R P, Kooijman H, Spek A L, Meijer E W. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6761 ~ 6769
4 Folmer B J B, Sijbesma R P, Versteegen R M, Meijer E W. *Adv Mater*, 2000, 12: 874 ~ 878
5 McKee M G., Elkins C L, Long T E. *Polymer*, 2004, 45: 8705 ~ 8715
6 Elkins C L, Park T, McKee M G., Long T E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 4618 ~ 4631
7 Yamauchi K, Lizotte J R, Long T E. *Macromolecules*, 2003, 36: 1083 ~ 1088
8 McKee M G., Elkins C L, Park T, Long T E. *Macromolecules*, 2005, 38: 6015 ~ 6023
9 Elkins C L, Viswanathan K, Long T E. *Macromolecules*, 2006, 39: 3132 ~ 3139
10 Lusignan C P, Mourey T H, Wilson J C, Colby R H. *Phys Rev*, 1999, 60: 5657 ~ 5669
11 Qiu Yipeng(邱义鹏), Tang Liming(唐黎明), Wang Yu(王宇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (11): 1092 ~ 1096
12 Qiu Y P, Tang L M, Wang Y, Guan S Y. *Chin Chem Lett*, 2008, 19: 868 ~ 870
13 Tang Liming(唐黎明), Wang Yu(王宇), Qiu Yipeng(邱义鹏), Guan Shiyu(关士友). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (1): 93 ~ 96
14 Mather B D, Elkins C L, Beyer F L, Long T E. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1601 ~ 1606

UNCOMMON MELT RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF HYPERBRANCHED
POLYMERS BEARING QUADRUPLE HYDROGEN BONDING UNITS

LI Botian, TANG Liming, QIU Yipeng, WANG Yu

(Laboratory of Advanced Materials, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A series of hyperbranched polymers with different contents of ureidopyrimidone (Upy) units were prepared by reacting hydroxyl terminated hyperbranched poly(amine-ester) (HPEA) with monoisocyanato methylisocytosine at —OH/—NCO ratios of 1:0.13, 1:0.25, 1:0.33 and 1:0.5, respectively. The melt rheology of the modified polymers was investigated by using a Physica MCR300 rheometer. Due to the formation of self-complementary quadruple hydrogen bonding of Upy groups, the modified polymers demonstrated strong temperature and frequency dependent characters in melt rheological properties, and the dissociation temperature appeared to increase as more Upy units existed in the samples. The results indicated that at the low frequency range, the complex viscosity decreased, the storage modulus became larger as increasing the frequency. However, at the high frequency range, the samples displayed shear-thickening behavior, and the storage modulus decreased sharply to rather low values as increasing the frequency. Meanwhile, the loss modulus seemed to increase as elevating the frequency at all frequency range. Such uncommon rheological performance could be explained based on the disruption of Upy micro-domains by shearing force and the formation of quadruple hydrogen bonds between the released Upy units. This investigation is helpful for understanding the rheological behavior of Upy contained polymers and designing new dynamic functional materials.

Keywords Upy unit, Quadruple hydrogen bond, Hyperbranched polymer, Rheological performance