

树状高分子溶液在粘度计毛细管表面的吸附现象*

徐 敏 严晓虎 程镨时 余学海**

(南京大学化学化工学院高分子系 南京 210093)

摘 要 本文测定了树状高分子 DAB(PA)_n 水溶液和脂肪族超支化聚酯及其硅烷化衍生物溶液性质. 通过粘度测量, 得到了吸附常数 k , 半数吸附浓度 c_{50} , 分子间缔合常数 K_{a} , 特性粘度 $[\eta]$ 等参数, 解释了特性粘度的反常行为, 重点研究了吸附现象. 发现树状高分子和超支化高分子溶液在粘度计毛细管表面形成了多层吸附, 高分子之间的相互作用及高分子与溶剂分子间的氢键作用是形成多层吸附的重要原因.

关键词 树状高分子, 超支化高分子, 特性粘度, 多层吸附

近年来, 一种新型特殊结构的聚合物引起了人们的广泛关注^[1]. 即树状高聚物 (Dendritic macromolecules), 它包括规整树状高分子 (Dendrimer) 和超支化高分子 (Hyperbranched polymer) 两类. 它们均由 AB_x 型单体合成. 所不同的是树状高分子是由分步合成并提纯, 具有高度规整的结构, 可以作为很好的模型分子用于理论研究. 而超支化高分子是由一步法合成^[2], 规整度较树状高分子稍差, 但合成容易, 可满足实际应用的需要. 树状高分子和超支化高分子的特殊结构导致了一些特殊性质, 如不能结晶和没有链缠结等. 而它们所具有的特殊的超支化的结构, 内部存在大量的空腔, 表面密布着大量的官能团, 使它们存在着很多潜在的用途. 由于以上所述的原因, 它们的许多性质都与线性高分子有很大的差异, 在溶液性质方面也有很大的区别, 如特性粘度的对数不随分子量的增大而线性增大^[3,4]等.

高分子溶液在粘度计毛细管壁上的吸附现象早已观察到了^[5], 但却一直没有形成成熟的理论. 最近程镨时等^[6]对这一现象进行了周密的研究并提出了一系列理论方程, 可以满意地解释吸附现象, 并可定量地计算出高分子溶液在毛细管表面的吸附层厚度, 在线性高分子溶液中得到了很好的验证^[7-10]. 鉴于树状高分子结构的特殊性, 吸附理论是否能应用于这一领域呢? 为此, 本文以树状高分子为模型化合物, 研究了它的水溶液性质, 并进一步推广到了超支化高分子范围, 研究了脂肪族超支化聚酯的溶液性质. 结果证明吸附理论仍然可以满意地解释它们的溶液性质, 同时发现,

树状高分子和超支化高分子溶液在毛细管表面易发生多层吸附, 这与它们分子表面密集的官能团的性质有关.

1 实验部分

1.1 原料

树状高分子 Poly(propylene imine) dendrimer 第2代至第4代购于荷兰 DSM 公司, 是以丁二胺 (DAB) 为核, 与丙烯腈反复加成, 还原得到的. 其分子表面官能团为氨基. 分子量分别为 773、1687、3514. 分别简写为 DAB(PA)₂, DAB(PA)₄, DAB(PA)₈, 下标表示端氨基数目.

脂肪族超支化聚酯第3代至第5代购于 Aldrich 公司, 是以季戊四醇为核, 二羟甲基丙酸为枝化单元合成的, 分子表面官能团为羟基. 公称分子量分别为 3570、7250、14600, 分别简写为 G3、G4、G5. 它们的硅烷化衍生物是在本实验室中制备的, 分别简写为 G3Si、G4Si、G5Si.

1.2 粘度的测量

粘度的测量用毛细管直径为 0.410 mm 的同一根乌氏粘度计在 $(30 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 下测得. 本实验采用增浓法而不是传统的稀释法. 先测纯溶剂的流出时间, 然后将一定浓度以上的样品溶液逐次加入, 用称重法得出浓度, 测出流出时间. 测量浓度范围为 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ g/mL}$, 测量点数约 18 个. 测量前溶剂及溶液均用孔径为 0.5 μm 的微滤膜过滤以除去杂质.

2 结果与讨论

根据程镨时等提出的吸附理论^[6], 实验测得

的比浓增比粘度 $\eta_{sp,exp}/c$ 与溶液浓度 c 之间的关系可以用下式表示:

$$\frac{\eta_{sp,exp}}{c} = \frac{k}{c_s + c} + ([\eta] + 6K_m[\eta]c) \cdot \left(1 + \frac{kc}{c_s + c}\right) \quad (1)$$

其中 c_s 是一种特征浓度,表示毛细管壁的一半被溶质分子吸附时的溶液浓度. K_m 是表征溶质分子间缔合倾向的常数, k 是毛细管壁达到饱和吸附

后的溶剂流出时间与原始的干净粘度计的溶剂流出时间相比的增量分数,表征吸附层的厚度, $[\eta]$ 是特性粘度. 这一方程可以满意地描述线性高分子溶液从正常浓度到极稀浓度范围内的所有粘度行为. 本文测定了树状高分子水溶液及超支化高分子 DMF 溶液从 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ (g/mL) 浓度范围的粘度性质,所有的粘度数据都由上述公式拟合处理, c_s , k , K_m , $[\eta]$ 等四个参数可以同时得到,拟合结果列于表 1.

Table 1 Viscosity parameters of dendrimer and hyperbranched polymer solution

Polymer	$[\eta]$ (mL/g)	K_m	c_s (g/mL)	k	b (nm) [*]	$b/2R_g$ ^{**}
DAB(PA) ₈	5.67	0.941	0.00070	0.00486	496.6	280.2
DAB(PA) ₁₆	5.97	0.915	0.00047	0.00520	531.3	194.6
DAB(PA) ₃₂	5.65	1.613	0.00033	0.00691	705.2	240.5
G3	6.07	0.426	0.00036	0.00358	366.1	104.9
G4	6.94	0.591	0.00062	0.00390	398.8	88.9
G5	7.48	0.452	0.00017	0.00374	382.5	73.9
G3Si	4.32	0	0.00040	0.00262	268.1	67.3
G4Si	5.15	0.252	0.00042	0.00352	360.0	72.3
G5Si	5.05	0.361	0.00076	0.00288	294.7	49.3

^{*} b was determined by equation (3). ^{**} R_g were calculated from bond length and bond angle.

图 1 是 DAB(PA)第 2 代至第 4 的 η_{sp}/c 对 c 的图形,图 2 是 G3 和 G3Si 的 η_{sp}/c 对 c 的图形,其他样品的图形也类似. 从图中可以看出,实验点与理论曲线符合得很好. 说明吸附理论仍然适用于树状高分子溶液. 在极稀浓度区,比浓增比粘度 η_{sp}/c 对浓度 c 的曲线向上弯曲,这是由于溶质

分子在毛细管上的吸附造成的. 经过吸附校正后, $\eta_{sp}/c \sim c$ 曲线在极稀浓度范围向上弯曲的现象基本消除了,但由于该区域浓度极稀,所以实验点有些波动.

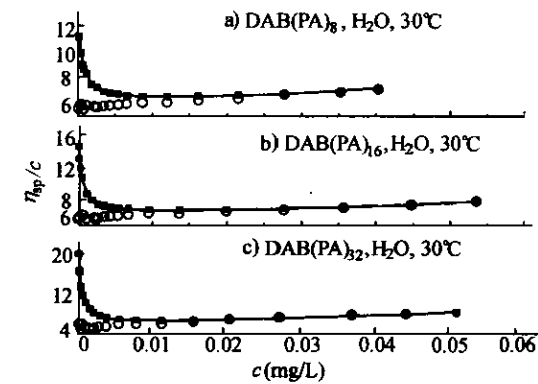


Fig. 1 Reduced viscosity versus concentration of DAB(PA) aqueous solution
a) Generation2; b) Generation3; c) Generation4
■ Experimental data; — Theory curve; ○ After adsorption correction

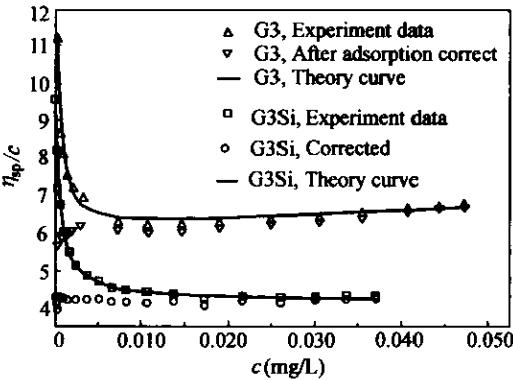


Fig. 2 Reduced viscosity versus concentration of hyperbranched polymer DMF solution

与吸附有关的 k 和 c_s 这两个参数和高分子在粘度计毛细管内壁的吸附过程、吸附能力、吸附层高分子的构象以及溶剂的性质有关. 它们随分子量的变化趋势随高分子种类及分子量范围的不

同有较大的差异,目前尚未找到确定的规律^[10]. 本文研究的二种体系也有所不同.从表 1 的数据可以看出,树状高分子水溶液的 k 随代数的增加而增加,而 c_s 随代数的增加而减小.这说明随着代数的增加,吸附层的厚度增加了,相应地毛细管壁的一半被溶质吸附满时的溶液浓度也减小了.而超支化高分子 DMF 溶液的 k 值 c_s 却随代数的增加有一个最大值.根据程谔时等提出的吸附理论并经过实验验证,指出实验测定的流过时间比值与真实相对粘度 $\eta_{r,\text{true}}$ 之间的关系如下:

$$t/t_0 = \eta_{r,\text{true}} [1 + kc/(c_s + c)] \quad (2)$$

式(2)是浓度 c 的函数.根据 Poiseuille 粘度方程,可以导出参数 k 与实效吸附层厚度间的关系:

$$b = R[1 - 1/(1 + k)^{1/4}] \quad (3)$$

其中 R 是粘度计毛细管的半径,在本文中为 0.410 mm.由于 k 为无量纲量, b 的单位由 R 决定,为长度单位.运用这一方法,我们可以根据参数 k 计算出树状高分子第 2 代到第 4 代的水溶液及超支化高分子 DMF 溶液在毛细管壁上的吸附层的实效厚度,同样在表 1 中列出.我们再用吸附层厚度与高分子线团直径的比值 $b/2R_g$ 来度量吸附层高分子的形态.可以看出,各种样品的吸附层厚度均较大, $b/2R_g$ 也很大.由此我们认为树状高分子在毛细管表面形成了多层吸附.这种多层吸附曾在聚乙二醇的水溶液中观察到^[11]. Kozichi^[12] 等也曾用不锈钢毛细管测量了高分子量的聚氧化乙烯的吸附层厚度,测得的数值为溶液中线团直径的数百倍.他认为这是由于分子间以及高分子与溶剂之间的氢键作用产生了多分子层吸附,形成了较厚的凝胶层.我们认为这种解释同样适用于本文的体系.由于树状高分子 DAB(PA)_n 外围有大量胺基,胺基与溶剂水分子之间可以形成氢键,并且多个分子通过这种氢键形成了较厚的凝胶吸附层.同时树状高分子在溶液中也可通过这种作用形成较为稳定的团簇. Kelly 等^[13] 在光散射研究中测得 10℃ 时另一种表面为胺基的树状高分子 PAMAM 第 4 代在水溶液中的直径为 358 nm 左右,这一数值与我们得到的吸附层厚度在同一个数量级上,证明我们用粘度法测量树状高分子溶液在毛细管壁上吸附层厚度方法是正确的,结果是可信的.由于吸附层厚度与溶液中分子团簇的尺寸相当,因此也可认为吸附是由团簇直接形成的.端羟基的超支化高分子的实验结果与

树状高分子类似.这是因为虽然高分子与溶剂之间没有作用,但高分子之间可以产生氢键作用,同样形成了多分子层吸附.

为了证实氢键对吸附的影响,我们对端羟基的超支化高分子表面基团进行了改性,用三甲基硅封端,所得衍生物用 FT-IR 表征,发现 3200 cm^{-1} 处的峰显著减小,说明大多数羟基已经反应.再对这种衍生物进行粘度测定,为了便于比较,所得数据也列于表 1.可以看出,尽管硅烷化后分子直径增加,但 k 值和吸附层厚度 b 均大幅度降低,同样 $b/2R_g$ 也大大降低,与对应的端羟基样品相比下降约 40%.说明由于羟基的减少分子之间形成氢键的能力下降,从而吸附层厚度大大减小了.可见分子间的氢键作用对吸附层的厚度影响很大.但从表中的数据来看,仍为多层吸附,这说明分子间仍然存在一定的作用,并且还可能有少部分未反应的羟基.

根据高分子溶液理论,特性粘度可以半定量地度量高分子在溶液中的流体力学体积,在相同条件下,特性粘度越大,高分子的流体力学体积就越大.然而从表 1 的数据中,除了特性粘度的对数不随代数的增加线性地增大外,我们还可以看到一个有趣的现象,即 G3, G4, G5 的特性粘度比其对应的硅烷化衍生物 G3Si, G4Si, G5Si 的特性粘度还要大,尽管硅烷化后分子量增加,分子直径也增加了.这一现象暗示我们,端羟基的超支化高分子在溶液中通过分子间的作用力(如氢键)形成了稳定的团簇,于是我们测得的特性粘度就只是包括了单分子和团簇的表观值,不能真实地反映单个分子在溶液中的流体力学体积.当端基变为弱极性基团时,消除了团簇的影响,才能得到真实的特性粘度.于是我们得到了一个重要的结论,当强的分子间相互作用被忽略时,就有可能得出错误的结果.如用光散射法测量分子量时可能会偏大,而测量分子量分布时也可能偏宽.因此,对超支化高分子进行表征时必须充分考虑端基极性的影响.

本文研究了树状高分子 DAB(PA)水溶液及脂肪族超支化聚酯及其硅烷化衍生物 DMF 溶液的性质,测定了各样品的粘度参数,发现树状高分子溶液在毛细管内壁也有吸附现象,结果证明程谔时等的吸附理论仍然适用于树状高分子溶液及超支化高分子溶液.同时我们发现,超支化高分子虽然在结构上不如树状高分子规整,但溶液性质基本相似,因而在大多数场合可以代替树状高分

子.

根据计算得到的吸附层厚度,我们认为树状高分子水溶液及超支化高分子溶液在粘度计毛细管内壁上发生了多层吸附.高分子之间的氢键作用或高分子与溶剂分子间的氢键作用是形成这种多层吸附的重要因素,当氢键作用减小时,吸附层

厚度减小.

当树状高分子或超支化高分子表面为羟基等极性基团时,由于分子间较强的相互作用,在溶液中可形成稳定的团簇,此时特性粘度不能真实地反映单个分子的流体力学体积,研究溶液性质时必须充分考虑这种作用.

REFERENCES

- 1 Tomalia D A, Naylor A M, Goddard III W A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1990, 29: 138 ~ 175
- 2 Malmstrom E, Johansson M, Hult A. *Macromolecules*, 1995, 28: 1698 ~ 1703
- 3 Scherrenberg R, Coussens B, van Vilet P, Edouard G, Brackman J, de Brabander E, Mortensen K. *Macromolecules*, 1998, 31: 456 ~ 461
- 4 Mourey T H, Turner S R, Rubinstein M, Frechet J M J, Hawker C J, Wooley K L. *Macromolecules*, 1992, 25: 2401 ~ 2406
- 5 Ohn O E. *J Polym Sci*, 1955, 17: 137 ~ 140
- 6 Cheng Rongshi. *Polymers and Organic Solids*. Beijing: Science Press, 1997. 69 ~ 78
- 7 Cheng Rongshi, Yang Yu, Yan Xiaohu. *Polymer*, 1999, 40: 3773 ~ 3779
- 8 Yang Yu, Yan Xiaohu, Cheng Rongshi. *J Macromol Sci, Phys B*, 1999, 38: 237 ~ 249
- 9 Yang Yu(杨宇), Yan Xiaohu(严晓虎), Cheng Rongshi(程谔时). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1998, 19: 2032 ~ 2033
- 10 Pan Yan(潘雁), Cheng Rongshi(程谔时). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2000, (4): 518 ~ 520
- 11 Yang Yu(杨宇). *The Surface Phenomena of Polymer Solution in Viscosity Measurement*, Doctoral Dissertation, Nanjing University(南京大学博士学位论文), 1999. 29 ~ 39
- 12 Koziki W, Hsu C, J, Hanna M R. *Chem Eng J*, 1984, 29: 171 ~ 181
- 13 Sooklal K, Hanus H, Ploehn H J, Murphy C J. *Advanced Materials*, 1998, 10: 1083 ~ 1087

ADSORPTION OF SOLUTIONS OF DENDRITIC MACROMOLECULES ON THE SURFACE OF VISCOMETER CAPILLARY

XU Min, YAN Xiaohu, CHENG Rongshi, YU Xuehai

(*Department of Polymer Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Abstract Solution properties of dendrimer $\text{DAB}(\text{PA})_n$ and hyperbranched polyester were studied by measuring viscosity parameters. The adsorption constant k , critical concentration c_* , intrinsic viscosity $[\eta]$ and intermolecular association K_a were calculated. The unique behavior of intrinsic viscosity observed for the samples was explained preliminarily. The adsorption phenomenon of polymer solution is general, and the adsorption theory is also fitted for dendritic macromolecules. Multilayer adsorption was obtained in dendrimer and hyperbranched polymer solutions. The intermolecular force between macromolecules and solvent molecules (such as hydrogen bonds) is the important factor affecting the adsorption layer thickness.

Key words Dendrimer, Hyperbranched polymer, Intrinsic viscosity, Multilayer adsorption