

半代聚酰胺-胺树状聚合物的酸性水解及性能研究

胡加娟 郭秀生 于德梅 苏敏茹 郭容男

(西安交通大学应用化学系, 西安 710049)

摘要 采用发散法合成了以乙二胺为核的半代聚酰胺-胺(PAMAM),研究了其在酸性条件下的水解反应,采用傅立叶变换红外光谱和核磁共振法对PAMAM水解酸进行了表征。测定了半代PAMAM水解酸的溶解性、熔点、热稳定性等性能,并对其性能变化的规律进行了探讨。通过丙烯酸羟乙酯与半代PAMAM水解酸的反应,合成了在紫外光作用下能固化成膜的树枝状PAMAM紫外光固化树脂。

关键词 聚酰胺-胺 树状高分子 酸性水解

随着特种高分子材料研究的不断深入,近几年来出现了新型的树状支化分子,包括树枝状大分子和超支化大分子。1985年美国Dow化学公司D. A. Tomalia等^[1]首次用发散法合成了聚酰胺-胺(PAMAM)。PAMAM作为目前研究广泛的一种新型纳米级大分子化合物,国外已经合成到13代,该化合物代数在3.0以下时为敞开和相对疏松的结构,当代数高于4.0时则变成表面紧密堆积的结构,PAMAM结构规整,几何对称性好,便于在分子水平上严格控制分子的大小、形状结构及表面官能团,特别是PAMAM存在大量的末端活性官能团,经过改性可以得到不同用途的树状大分子,因此PAMAM已经引起不同领域科学工作者的广泛兴趣,其巨大的潜在应用价值正逐渐被人们揭示。

近年来,对于PAMAM的研究已经由合成转到应用上来,目前已经涉及到催化剂^[2]、表面活性剂、金属纳米材料、纳米复合材料、膜材料、生物医学^[3]、液晶^[4]、涂料^[5]、絮凝剂污水处理^[6]等多个领域。L. J. Twyman等^[7]对1.5代PAMAM树形大分子进行了端基改性得到的树形高分子对苯甲酸,邻羟基苯甲酸等具有极好的溶解性能,形成溶液具有极高的稳定性,可以作为一种优良的药物运输载体。Shi Xiangyang等^[8]对4.0、5.0代PAMAM树状聚合物进行表面改性,以乙酸酐、环氧丙醇和丁二酸酐为改性剂,合成出不同性能的树枝状聚合物。I. Grabchev等^[9]采用4-N,N-二甲基乙基胺-1,8-萘酰亚胺对3.0代PAMAM进行改性得到的树状高分子具有很好的荧光性能。吴升等^[10]通过双键和伯胺端基的Michael加成反应,用聚氧化乙烯-丙烯酸酐大单体、聚氧化乙烯单甲醚-丙烯酸酐大单体对1.0~5.0代PAMAM进行改性,提高了其热稳定性。李丽红等^[11]用甲基丙烯酸缩水甘油酯和 γ -胺丙基三乙氧

基硅烷对1.5、2.5代PAMAM进行了改性,使得PAMAM具有双固化功能(潮气固化和紫外光固化)。

整代PAMAM末端基团为胺基,较易与其它官能团反应而改性,而半代PAMAM末端基团为酯基,与其它官能团的反应活性较弱,改性时大多需先转化为活性更强的羧基。C. P. Palmer等^[12]第一次对PAMAM在碱性条件下进行水解。对酸性条件下的水解反应现在还没有系统性的报道,针对这一问题,笔者对半代PAMAM在酸性条件下的水解进行了研究,测定其水解产物的相关性能。水解酸的末端基团为-COOH,其便于改性,在此基础上通过丙烯酸羟乙酯与水解酸的反应,合成了可以进行紫外光固化的高分子化合物,并获得了紫外光固化膜。半代PAMAM的水解为PAMAM提供了更为广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 原材料

甲醇:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

乙二胺:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

丙烯酸甲酯、甲苯:分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;

盐酸:分析纯,西安市长安区化学试剂厂;

三氯甲烷:分析纯,天津富宇精细化工有限公司;

丙烯酸羟乙酯:分析纯,上海品纯试剂有限公司;

对甲苯磺酸:分析纯,上海山浦化学有限公司;

对苯二酚:分析纯,天津天新精细化工研发中

心;

光引发剂 1173:工业纯,瑞士 Ciba 公司。

1.2 仪器与设备

紫外光固化机:LT-UV102 型,中国台北 Com-momwealth Industrial 公司;

傅立叶红外光谱 (FTIR) 仪:FTIR 360 型,美国 Nicolet 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC200PC 型,德国耐驰仪器有限公司;

超导核磁共振谱仪:AVANCE300MHZ 型,德国布鲁克公司;

热重分析 (TG) 仪:TGA/SDTA851e 型,瑞士梅特勒-托利多公司;

光学显微镜 (OM):ECLIPSE80i 型,日本 Nikon 公司。

1.3 试样制备

(1) PAMAM 的合成

根据文献[1]采用发散法合成不同代数的 PAMAM 树枝状高分子。以乙二胺为核,在甲醇溶液中缓慢滴加丙烯酸甲酯,于 25℃ 水浴中中速搅拌反应 24 h,50℃ 减压蒸馏得半代加成产物,相同条件下,将该产物与乙二胺进行酰胺化反应,72℃ 减压蒸馏得到整代酰胺化四氨基产物。按上述反应经多次循环就可以得到不同代数的树枝状化合物。笔者主要合成了 0.5、1.5、2.5、3.5 代 PAMAM。其中,半代以 COOCH₃ 为末端基团,整代以 NHCH₂CH₂NH₂ 为末端基团。反应路线如图 1 所示。

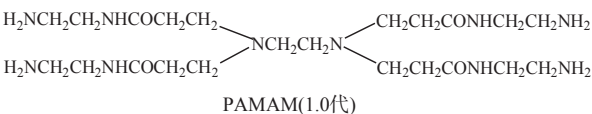
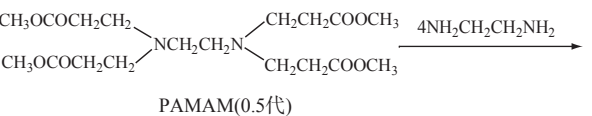
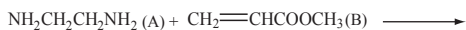


图 1 PAMAM 树枝状分子的合成路线

(2) 半代 PAMAM 的水解

取 0.004 mol 0.5 代 PAMAM 于烧瓶中,加入适量水搅拌均匀,加入 HCl 溶液调节 pH 为 1~2 左右,于室温下水解 72 h 后减压蒸馏除去水和少量 HCl,然后烘干除去水分,用 HCl₃ 多次萃取,除去未水解的 0.5 代 PAMAM,抽滤除去 HCl₃,将产物烘干得白色粉末。重复上述操作可分别得到 1.5、2.5、3.5 代水解产物。反应路线如图 2 所示。

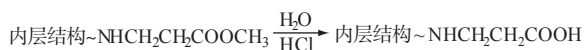


图 2 半代 PAMAM 的水解路线

(3) PAMAM 紫外光固化树脂的合成

取 0.003 mol 0.5 代 PAMAM 水解酸加入到三口烧瓶中,分别加入催化剂对甲苯磺酸 0.01 mol,阻聚剂对苯二酚 0.011 mol 和适量溶剂甲苯 (45 g),逐滴加入丙烯酸羟乙酯 0.006 mol,于 125℃ 左右搅拌反应 10 h。反应结束,溶液分层,除去上层溶剂甲苯,将产物用乙醚洗涤 3~4 次,彻底除去催化剂,阻聚剂和其它杂质 (包括少量丙烯酸羟乙酯),得到淡黄色透明粘稠液体。参照上述操作可分别得到 1.5、2.5、3.5 代 PAMAM 光固化树脂。反应方程式如图 3 所示。

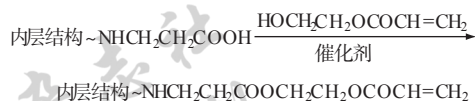


图 3 PAMAM 紫外光固化树脂的合成

(4) PAMAM 光固化树脂的紫外光固化

取适量不同代数 PAMAM 光固化树脂,以质量比 9:1 加入光引发剂 1173,放入紫外光固化机中搅拌均匀,涂布于玻璃板上,于紫外光下进行固化成膜。固化时间为 90 s,后将固化膜放入 65℃ 烘箱放置 24 h。

1.4 性能测试

FTIR 分析:将不同代数的未水解的 PAMAM 和改性后的 PAMAM 滴在溴化钾基片上进行测定,对于水解后的 PAMAM 粉末采用溴化钾压片,采用 FT-IR 仪进行测定;

采用超导核磁共振谱仪,水解前的 PAMAM 以氘代氯仿为溶剂,水解后的 PAMAM 以氘代水 (D₂O) 为溶剂,进行核磁谱图分析;

采用 DSC 仪对不同代数水解酸的熔点进行测定,升温速率为 10℃/min,温度范围为 20~300℃,所有测试均在氮气保护下进行;

采用 TG 仪对不同代数水解酸的热稳定性进行测定,升温速率 10℃/min,温度范围在 25~500℃,所有测试均在氮气保护下进行;

采用 OM 对改性后 3.5 代紫外光固化膜表面形貌进行观察。

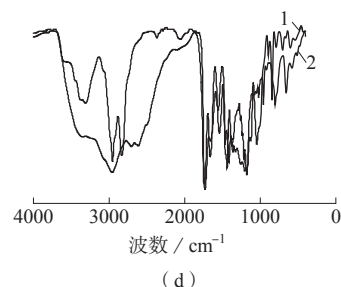
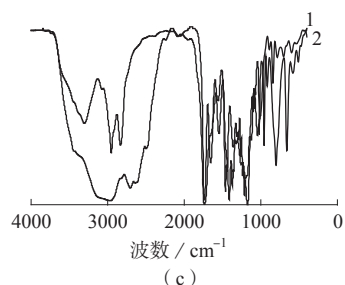
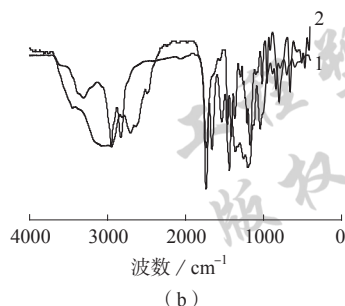
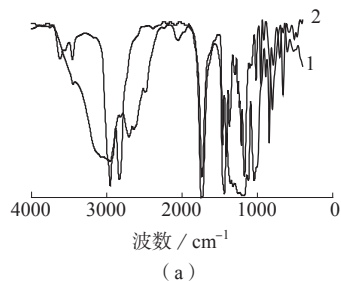
2 结果与讨论

2.1 水解前后半代 PAMAM 的 FTIR 分析

图 4 为半代 PAMAM 水解前后 FTIR 谱图。水解前半代 PAMAM 特征吸收峰如表 1 所示。由图 4

可以看出,以3.5代为例,3304 cm^{-1} 处是N—H的伸缩振动吸收峰;2953、2830 cm^{-1} 处分别是—CH₃的非对称伸缩振动和—CH₂—的对称伸缩振动吸收峰;1739 cm^{-1} 处是酯基C=O的伸缩振动吸收峰;1255、1200 cm^{-1} 处为C—O伸缩振动吸收峰,1663 cm^{-1} 处为酰胺基C=O的振动吸收峰;1539 cm^{-1} 处是酰胺基的N—H弯曲吸收峰,1175 cm^{-1} 处是C—N的伸缩振动吸收峰,合成的半代PAMAM树状大分子具有与理论上相同的特征吸收峰,由此可见,合成了预定结构的树状大分子。

由图4还可看出,不同代数的PAMAM水解前



1—水解前; 2—水解后

a—0.5代; b—1.5代; c—2.5代; d—3.5代

图4 半代PAMAM水解前后FTIR谱图

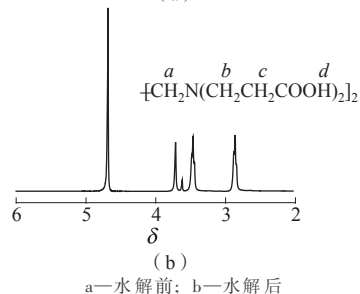
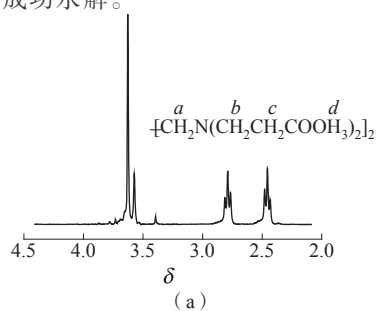
表1 水解前半代PAMAM的FTIR数据

代数	—CH ₂ —	—NH—	C=O (酯)	C=O (酰胺)	C—N
0.5	2954/2831	3449	1746		1162
1.5	2953/2832	3320	1730	1663	1172
2.5	2953/2832	3304	1726	1654	1187
3.5	2953/2830	3304	1739	1663	1175

后的FTIR谱图明显不同,水解后产物与水解前的PAMAM相比,在3000 cm^{-1} 左右有一个强、宽的吸收带,为二聚体羧酸O—H伸缩振动峰,固态羧酸以二聚体的形式存在,以3000 cm^{-1} 为中心在2500 ~ 3300 cm^{-1} 内出现强宽的羧酸特征吸收峰,由此可以推断成功水解了半代PAMAM。

2.2 0.5代PAMAM及其水解产物的核磁共振谱

图5所示水解前后0.5代PAMAM的核磁共振谱图。由图5a可见, $a=3.57$, $b=2.79$, $c=2.46$, $d=3.63$, $\delta=3.40$ 处为残留的乙二胺的质子峰,四种氢的峰面积之比为: $S_a:S_b:S_c:S_d=0.92:2.09:2.12:3.28\approx 1:2:2:3$,所有氢原子的数目与理论结构完全一致。由图5b可见, $a=3.72$, $b=2.86$, $c=3.47$, $d=4.68$,与理论结构相符合。水解后由于氢键效应和溶剂效应的影响,化学位移向高场移动,在 $\delta=4.68$ 处出现强峰,这是由于溶剂D₂O中的D与COOH中的H发生活泼氢的快速交换作用^[13],羧酸氢在9~13范围内的氢峰被覆盖,生成的HOD中的质子在 δ 为4.7左右出现宽峰,由此可知,半代PAMAM成功水解。



a—水解前; b—水解后

图5 水解前后0.5代PAMAM的核磁共振谱图

2.3 半代PAMAM与其水解产物的溶解性变化

在室温下,水解前后的PAMAM在100 mL常用

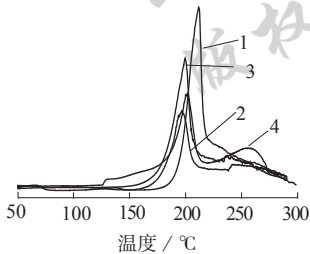
溶剂中其溶解性能的变化如表 2 所示,发现水解前后溶解性发生较大的变化,水解后的半代 PAMAM 除了能够在极性较大的水、甲醇中溶解外,在其它的常用溶剂中均不能溶解。这是因为水解使 PAMAM 的末端基团发生了变化,由 —COOCH_3 转化 —COOH ,水解后的半代 PAMAM 末端的 —COOH 为亲水基团,与水具有较大的亲和力。

表 2 水解前后半代 PAMAM 的溶解性比较

溶剂	水	甲醇	无水乙醇	环己烷	丙酮	乙酸乙酯	四氢呋喃	三氯甲烷	乙醚	甲苯	N,N-二甲基甲酰胺
未水解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解
水解	溶解	溶解	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶

2.4 半代水解酸的 DSC 分析

半代水解酸的 DSC 曲线见图 6。从图 6 可以看出,不同代数的水解酸均只有一个吸热峰,0.5、1.5、2.5、3.5 代的熔点分别为 211.72、202.29、196.88、199.88℃。可见 0.5、1.5、2.5 代水解酸的熔点随代数的增加逐渐降低,到 3.5 代开始升高,随着代数的增加,高代数的水解酸中可能包含有低代数的水解酸,导致水解酸的纯度降低,因此高代数的水解酸的熔点反而降低,对于 3.5 代水解酸因为表面结构紧密呈球形,因此熔点又升高。



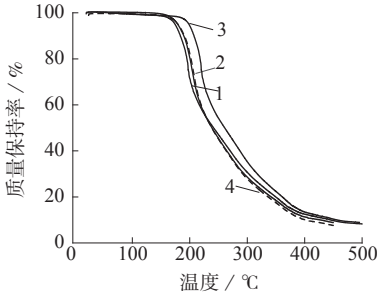
1—0.5代; 2—1.5代; 3—2.5代; 4—3.5代

图 6 半代水解酸的 DSC 曲线

2.5 半代水解酸的 TG 分析

图 7 为半代水解酸的 TG 曲线。由图 7 看出,不同代数水解酸具有两个失重段,不同代数的热稳定性和热降解性能无太大差异,第一个失重段的起始分解温度分别为 188.8、176.5、180.8、192.5℃,终止温度分别为 232.0、207.1、205.9、204.0℃,且失重速率比较快,失重率分别为 25.81%、25.83%、29.02%、24.81%。第二个失重段的失重速率比较平缓,到 400℃时的水解酸的失重率分别为 89.50%、89.33%、87.03%、87.50%。不同代数水解酸中羧基的质量分数分别为 51.72%、32.97%、27.91%、25.92%。第一失重段可能是分子外围羧基的热分解所致,第二个失重段则为分子内部基团

分解所致,可见,0.5~3.5 代水解酸的热分解反应是由分子外层向内层分步进行的,其初始热分解温度均在 175℃以上,均具有较好的热稳定性。



1—0.5代; 2—1.5代; 3—2.5代; 4—3.5代

图 7 半代水解酸的 TG 曲线

2.6 半代 PAMAM 光固化树脂的 FTIR 谱图分析

图 8 为改性前后 PAMAM 的 FTIR 谱图。从图 8 可以看出,接枝前后的 FTIR 谱图发生了较大的变化,总体上,PAMAM 光固化树脂与其同代未水解的 PAMAM 相比其 FTIR 增强。由图 8 可以看出,除了具有某些改性前半代 PAMAM 的特征吸收峰之外,还出现了一些新的特征吸收峰。以 3.5 代 PAMAM 为例,1733.6 cm^{-1} 处为酯基中的 C=O 伸缩振动吸收峰,1074.6 cm^{-1} 为酯基中 —C—O 的伸缩振动吸收峰,3022.5 cm^{-1} 处为 =C—H 伸缩振动吸收峰;825.2、695.5 cm^{-1} 处是 —C=C—H_2 双键上 —CH 面外弯曲振动吸收峰。酯基与双键特征峰的出现证明了丙烯酸酯基已经成功接枝到 3.5 代 PAMAM 上。

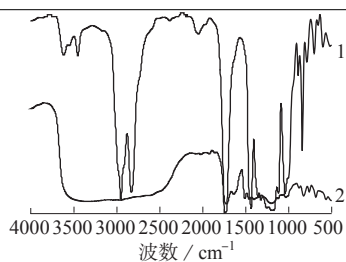
2.7 PAMAM 光固化树脂的紫外光固化反应

光引发剂 1173 吸收紫外光辐射能量首先生成游离自由基,然后游离自由基与树脂中 C=C 作用,引发光固化树脂的 C=C 断开,发生连续聚合反应,进而相互交联成膜。

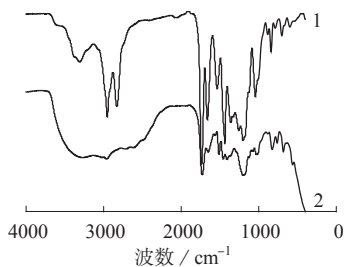
因为 PAMAM 本身的结构特点,使光固化树脂可以很好地固化成膜,经紫外光照射 90 s 后得到表面柔软、光滑、内部没有气泡的膜,而且膜本身没有收缩现象。将固化膜干燥之后,最终得到表面干燥的 3.5 代固化膜的光学显微镜照片如图 9 所示。

3 结论

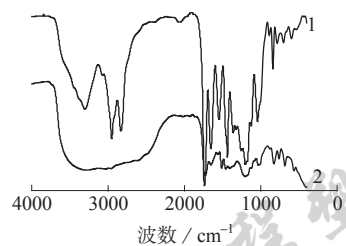
半代 PAMAM 除在极性较小的乙醚中不溶外,在其它常用溶剂中均可以溶解,而水解酸只能在极性较大的水和甲醇中溶解而在其它常见溶剂中不溶;水解酸的熔点随着代数的增加呈现先降低后升高的趋势;不同代数水解酸的热分解反应是由分子外层向内层分步进行的,其起始热分解温度均在 175



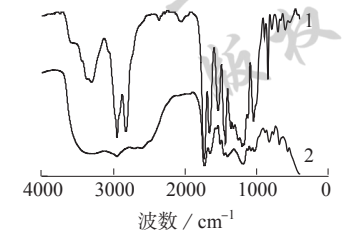
(a)



(b)



(c)



(d)

1—PAMAM; 2—合成的同代光固化树脂

a—0.5代; b—1.5代; c—2.5代; d—3.5代

图8 改性前后 PAMAM 的 FTIR 谱图

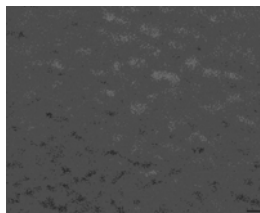


图9 3.5代固化膜的光学显微镜照片(×100)

℃以上,具有较好的热稳定性。水解后的 PAMAM 与其它官能团的反应活性大大提高,与丙烯酸羟乙酯反应得到的紫外光固化树脂,可进一步在紫外光照射下得到表面柔软、光滑、内部没有气泡,而且没有收缩现象的紫外光固化膜。

参考文献

- [1] Tomalia D A, Baker H, Dewald J, et al. New class of polymers: staburst-dendritic macromolecules[J]. J. Polymer, 1985, 17(1): 117-132.
- [2] 王俊,李杰,杨锦宗.树枝状大分子催化剂的合成与应用研究进展[J].化工进展,2002,21(10):723-726.
- [3] 叶玲,顾微,周玉兰.生物材料聚酰胺-胺树状大分子在医学领域研究进展[J].高分子通报,2008(4):1-5.
- [4] Percec V, Chu P, Ungar G, et al. Rational design of the first non-spherical dendrimer which displays calamitic nematic and smectic thermotropic liquid crystalline phases[J]. Am Chem Soc, 1995, 117(46):11441-11454.
- [5] 章昌华,涂伟萍.聚酰胺-胺(PAMAM)树状大分子在涂料中的应用研究[J].涂料技术与文摘,2006,27(6):1-3.
- [6] 章昌华,胡剑青,涂伟萍.聚酰胺-胺(PAMAM)树状分子在我国的研究进展[J].材料导报,2005,19(9):33-36.
- [7] Twyman L J, Beezer A E, Esfand R, et al. The synthesis of water soluble dendrimers, and their application as possible drug delivery systems[J]. Tetrahedron Lett, 1999, 40(9):1743-1746.
- [8] Shi Xiangyang, Lesniak W, Islam T M, et al. Comprehensive characterization of surface-functionalized poly(amidoamine) dendrimers with acetamide hydroxyl and carboxyl groups[J]. Colloids and Surfaces A, 2006, 272(1-2):139-150.
- [9] Grabcheva I, Staneva D, Betcheva R. Sensor activity, photodegradation and photostabilisation of a PAMAM dendrimer comprising 1,8-naphthalimide functional groups in its periphery[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91:2257-2264.
- [10] 吴升,彭晓宏,林裕卫,等.聚氧化乙烯改性聚酰胺-胺树状聚合物的合成与表征[J].石油化工,2008,37(12):1316-1319.
- [11] 李丽红,徐伟箭,熊远钦,等.可双固化树枝形聚酰胺-胺树脂的合成及其涂膜性能研究[J].涂料工业,2007,37(3):37-44.
- [12] Palmer C P, Terabe S. Micelle polymers as pseudostationary phases in MEKC: Chromatographic performance and chemical selectivity christopher[J]. Anal Chem, 1997, 69(10):1852-1860.
- [13] 朱为宏,杨雪艳,李晶,等.有机波谱及性能分析法[M].化学工业出版社,2007.

ACID HYDROLYSIS AND PERFORMANCE MEASUREMENT OF HALF GENERATION POLYAMIDIAMINE DENDRIMERS

Hu Jiajuan, Guo Xiusheng, Yu Demei, Su Minru, Guo Rongnan

(Department of Applied Chemistry of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT A series of polyamidiamine half generation PAMAM dendrimer were synthesized by means of divergent procedure.

Half generation were hydrolysed in acidic conditions. Their compositions and structures were characterized by means of FTIR and ¹H-NMR. The properties of the hydrolysalte were measured, such as solubility, melting point, heat stability etc. The variation rule of the different generation were researched. The hydrolysis products were modified with Hydroxyethyl acrylate, and the branched UV-cured PAMAM resin was synthesized.

KEYWORDS polyamidoamine, dendrimer, acid hydrolysis

欢迎订阅 2011 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2011 年定价 15 元/期, 全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2011 年定价 15 元/期, 全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2010 年底共 38 卷 254 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2010 年底共 19 卷 77 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	180(单册)
合计	225		1100(优惠)	1200(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	90(单册)
合计	83		550(优惠)	600(优惠)