

由苯-1,2,4-三羧酸-1,2-酐和二乙醇胺合成 结构非对称超支化聚(酰胺-酯)*

王康成^{1,2} 黄 卫¹ 高 超^{1,3} 颜德岳^{1**}

(¹ 上海交通大学化学化工学院 上海 200240)(² 湖州师范学院化学系 湖州 313000)

(³ 复旦大学 聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433)

摘 要 通过准发散法和一步法由苯-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(BTAA)和二乙醇胺(DEA)合成了新型水溶性结构非对称超支化聚(酰胺-酯).聚合物的端基可通过BTAA与DEA的加料比来调节.产物结构经FTIR, ¹H-NMR和TGA进行了表征.在一步法中,当BTAA与DEA的加料比大于2.04时,反应体系不易凝胶,当加料比小于2时,体系容易发生交联.在准发散法中,不用中间分离过程,采用合成树状大分子发散法相同的加料方式,可得到大分子产物.

关键词 超支化聚合物, 一步法, 准发散法, 非对称, 聚(酰胺-酯)

超支化聚合物(Hyperbranched polymers)是一类具有三维椭球状立体构造的高度支化聚合物^[1],具有树状高分子(Dendrimers)^[2]的某些优良性能,如高溶解性、低粘度、高流变性及具有大量末端官能团等^[3].由于超支化聚合物的合成相对简单,在大量制备及功能化应用上更具潜力^[4-6].预计超支化聚合物将在生物医药、光电材料、涂料等诸多领域获得应用^[7,8].前人^[9-11]一般用AB₂型单体合成超支化聚酰胺,但合成这种单体较费时、费力.且由于随机聚合反应,一般得到的聚合物结构对称.如果AB₂单体的两个B官能团活性不等或结构不同(ABC或ABB'型单体),则得到的聚合物结构非对称,但支化度却较低.本文用商品化单体苯-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(BTAA)和二乙醇胺(DEA)反应,通过“准发散法”和“一步法”合成了端羟基或端羧基的结构非对称超支化聚(酰胺-酯),所得超支化聚合物水溶性好.该方法具有原料易得,工艺简单等优点,适合大量制备水溶性非对称超支化聚合物.

1 实验部分

1.1 试剂与溶剂

苯-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(BTAA,俗称偏苯酸酐,99%,MERCK-Schuchardt),二乙醇胺(简称DEA,99%,Aldrich),直接使用.二甲基亚砷

(DMSO,AR),使用前经减压蒸馏提纯.丙酮(AR)、乙醇(AR)、磷酸(AR)和钛酸正丁酯(AR)等从上海化学试剂公司购买,直接使用.

1.2 表征及仪器

傅立叶变换红外(FTIR)测试在Bruker Equinox 55上进行.氢核磁共振(¹H-NMR)用Bruker 500 Hz核磁共振仪测试.高效液相色谱(HPLC)在HP 1100 LC上测试,流动相为5%乙腈+95%水,采用紫外检测器,波长为280 nm.热失重分析用PE TGA-7,升温速率为20 K/min.固有粘度(η_{inh})用乌氏粘度计在25℃下测定,以水为溶剂,聚合物浓度为0.5 g/dL.

1.3 聚合

1.3.1 “准发散法”合成端羟基超支化聚(酰胺-酯) 将BTAA和DEA分别按计料量依此交替加入反应瓶中,经反应后,得到目标聚合物.以下是聚合反应的一个典型实例.

0.105 g (1.0 mmol) DEA溶于10 mL DMF中,然后加入0.576 g (3.0 mmol) BTAA,在100~110℃下搅拌反应2 h;再加入0.63 g (6 mmol) DEA,在100~110℃下搅拌反应2 h,加入0.1 mL磷酸作催化剂,于140℃下反应1 h,140℃下用旋转蒸发仪将所得混合物抽真空1.5 h.加15 mL DMF和2.305 g (12 mmol) BTAA,140℃下反应2 h,于140℃下用旋转蒸发仪抽真空反应2.5 h.

* 2002-10-10 收稿,2002-11-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 50233030)资助项目; ** 通讯联系人

加 15 mL DMF 和 2.52 g DEA (24 mmol), 140℃ 下反应 2 h, 在 140℃ 下用旋转蒸发器抽真空反应 3.5 h. 加 15 mL DMF 和 9.22 g BTAA (48 mmol), 140℃ 下反应 3 h, 在 140℃ 下用旋转蒸发器抽真空反应 3.5 h. 加 15 mL DMF 和 10.08 g DEA (96 mmol) DEA, 140℃ 下反应 2 h, 接着在 140℃ 下用旋转蒸发器抽真空反应 4 h, 160℃ 下真空反应 3 h. 将所得初产物用 20 mL DMSO 溶解, 用 400 mL 乙醚沉淀, 经抽滤、洗涤、真空干燥, 得浅黄色粉末状固体 23.4 g (收率 92%).

1.3.2 “一步法”合成端羟基超支化聚(酰胺-酯)

将 8.568 g (81.6 mmol) DEA 溶于 40 mL DMSO 中, 然后将 7.685 g BTAA (40.0 mmol) 加入其中, 在室温下搅拌 48 h 后, 在 60℃、100℃、110℃、120℃ 和 130℃ 下分别抽真空反应各 3 h. 初产物用 40 mL DMSO 溶解后, 用 400 mL 1:1 乙醚-丙酮重沉淀, 经抽滤、洗涤、真空干燥, 得淡黄色透明状固体 13.8 g (收率 85%).

2 结果与讨论

2.1 反应原理

2.1.1 “准发散法”合成超支化聚(酰胺-酯)

“发散法”是由核心分子向外增长合成树状大分子的一种方法^[12,13], 每代产物均需保护与脱保护, 并分离提纯, 本文采用“发散法”这一思路, 但各步均不经分离提纯, 合成了高度支化聚合物, 称为“准发散法”, 反应模式如图 1 所示.

2.1.2 “一步法”合成超支化聚(酰胺-酯)

由于 BTAA 分子中酸酐的活性大于羧基的活性, DEA 中仲胺基活性大于羟基, 按照“准发散法”计算出的 BTAA 和 DEA 的摩尔比(一般为三代, 所需摩尔比为 1:2.04), 一次性投料, 先室温, 然后升温并抽真空反应. 图 2 表明了其反应原理.

反应先生成了 AB₄ 型单体, 然后减压升温, AB₄ 型单体进一步聚合, 得超支化聚合物 P2. 反应过程经高压液相色谱跟踪监测得到证实(图 3).

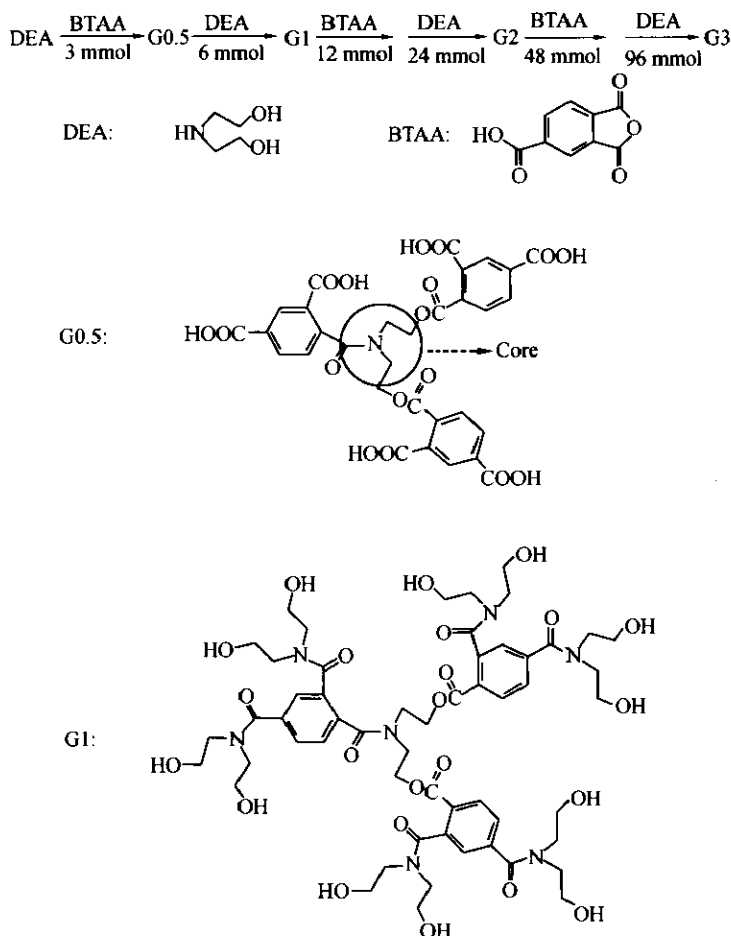


Fig. 1 Pseudo-divergent approach to hyperbranched poly(amide-ester)

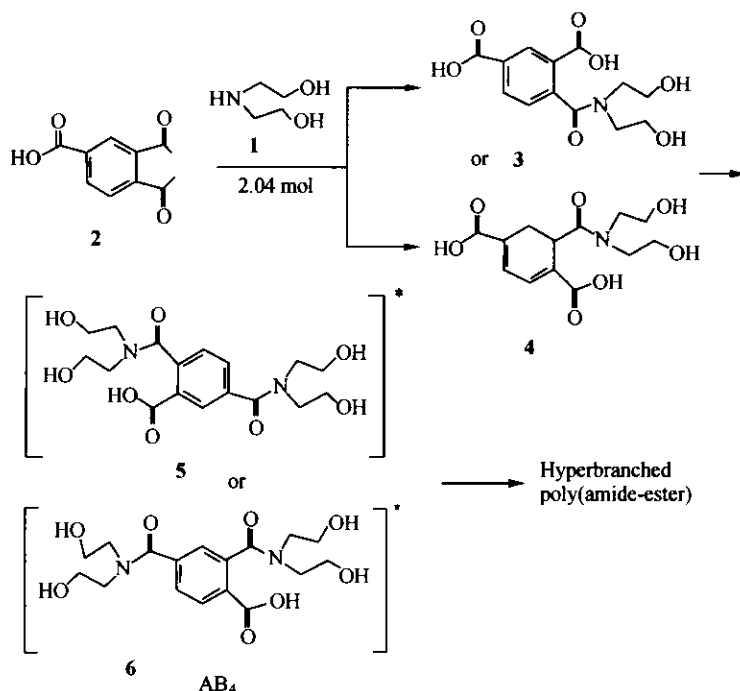


Fig. 2 One-step approach to hyperbranched poly(amide-ester)

首先分别检测 BTAA 和 DEA 原料,在此条件下, BTAA 有吸收,保留时间(t_R)为 3.18 min,而 DEA 无吸收.将 BTAA 和 DEA 在 DMSO 中混合后,每隔 5 min 取样分析,结果发现保留时间为 3.18 min 的 BTAA 吸收峰迅速减小,而在保留时间为 2.98 min 出现的新吸收峰迅速增加,反应进行到 25 min 左右时,BTAA 峰完全消失.这说明 DEA 的仲氨基与 BTAA 的酸酐基反应较快,生成了相应的中间体 3 或 4,由于该 HPLC 对各中间体的分离并不有效,中间体 3 或 4 与 DEA 继续反应得到的中间体 5 或 6 不能从 HPLC 中观测到.从反应体系取样进行质谱分析,发现的确有大量 AB₄ 单体生成,但同时还有其它中间体,这使得一步法反应很难控制体系不凝胶.

2.2 聚合反应条件及表征

当采用一步法由 BTAA 和 DEA 合成超支化聚合物 P2 时,两者的摩尔比是关键.由于 BTAA 分子中,酸酐活性大于羧基,而 DEA 分子中的仲胺基活性大于羟基.按“准发散法”算出 BTAA 和 DEA 所需摩尔比(一般为三代,所需摩尔比为 1:2.04)一次投料,为保证充分生成 AB₄ 型单体,先在室温下搅拌 24 h,再升温抽真空,不会发生凝胶;当两者摩尔比小于 1:2.04 时,室温反应一段时间后,再升温抽真空,则容易发生凝胶.当摩尔比进一步提高,则难以得到较高分子量的聚合物.

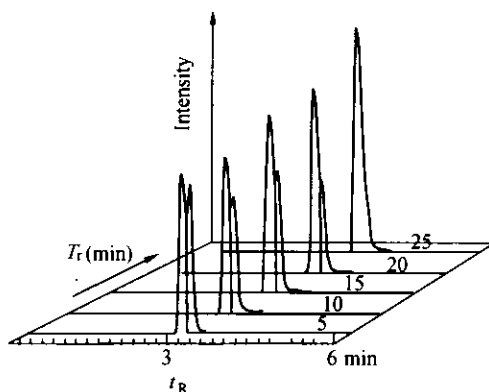


Fig. 3 The reaction process of DEA and BTAA during initial reaction stage monitored by HPLC

T_r : reaction time; t_R : retention time

在“准发散法”中,每反应一步不进行分离,但需要在每次加入原料后反应一段时间,才能加入下一步所用的原料,否则产物的分子量将比预计的分子量小得多,且分子量分布较宽.

表 1 列出了由两种方法反应所得产物的表征数据.可以看出,由“准发散法”得到的每一步产物比理想的产物分子量略小,但分子量的分布却很窄.而由一步法难以得到大分子量的聚合物,分子量分布也较宽.从粘度数据可知,P2 的分子量应与第三代产物相当,但实际却相差悬殊,这可能由于二者支化度不同所致.在“准发散法”中,每加入

一次原料,都进行了较充分的反应,其支化度较高;而由一步法得到的聚合物在分子量较低时其支化度亦较小^[14].在相同粘度的情况下,支化度越大,其分子量越大^[5].从实际分子量与理论分子量相比($M_n/M_{n,ideal}$)可以看出,所得产物的分子量很接近理论值,则其支化度也应与理论值接近(78.9%).另一方面,表1的数据还说明反应的代数越高,离理想的结构偏离越大,其支化度也差别越大,分子量分布越宽.

Table 1 Hyperbranched poly(amide-ester)s prepared by pseudo-divergent approach and one-step approach

Approach	Sample	$M_{n,ideal}^*$	M_n	M_w/M_n	$M_n/M_{n,ideal}$	η_{inh}
Pseudo-divergent	G1	1203	1085	1.08	90.2%	0.018
	G2	5594	4820	1.12	86.1%	0.034
	G3	24459	19300	1.15	78.9%	0.103
One-step	P2		1180	1.75		0.031

* The molecular weight calculated from divergent approach used in the synthesis of dendrimer

在选择溶剂的过程中发现,只有强极性溶剂,如 DMF、DMSO 等对原料及中间体、低聚物有良好溶解性,有利于聚合反应的进行.

由“准发散法”和“一步法”制备的端羟基超支化聚(酰胺-酯)红外光谱见图4,两种方法所得超支化聚(酰胺-酯)红外光谱没什么区别,其中波数

为 3400 cm^{-1} 附近的宽谱带为端羟基的特征吸收峰,波数为 2946 cm^{-1} 和 2832 cm^{-1} 附近的窄谱带分别为与酯键和酰胺键相连的烷基特征吸收峰,波数为 1720 cm^{-1} 附近的窄谱带为酯键的羰基特征吸收峰,波数为 1612 cm^{-1} 附近的较宽谱带为酰胺键的羰基特征吸收峰.

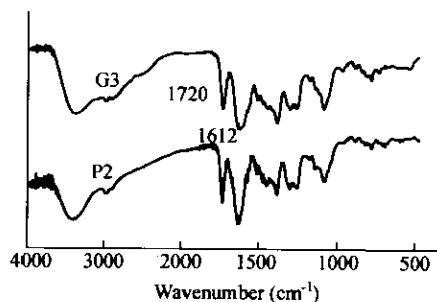


Fig. 4 FTIR spectra for G3 and P2

产物 G3 和 P2 的结构还用 $^1\text{H-NMR}$ 进行了测定,与预期结构一致.苯环质子峰在 $\delta = 7.2 \sim 8.5$,端羟基峰在 $\delta = 4.4$,氧次甲基峰(CH_2OCO)在 $\delta = 3.8$,羟甲基峰(CH_2OH) $\delta = 3.6$,氮次甲基(CH_2N)峰在 $\delta = 3.0 \sim 3.4$.在所得聚合物的热失重分析表明其热分解温度在 200°C 以上.其应用研究正在进一步开展之中.

REFERENCES

- Fréchet J M J, Hawker C J. *Pure Appl Chem*, 1996, A33(10): 1399 ~ 1425
- Fischer M, Vögtle F. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 884 ~ 905
- Voit B. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2000, 38: 2505 ~ 2525
- Gao C, Yan D Y. *Chem Commun*, 2001, (1): 107 ~ 108
- Gao C, Yan D Y. *Macromolecules*, 2001, 34: 156 ~ 161
- Yan D Y, Gao C. *Macromolecules*, 2000, 33: 7693 ~ 7699
- Inoue K. *Prog Polym Sci*, 2000, 25: 453 ~ 571
- Uhrich K. *Trends Polym Sci*, 1997, 5: 388 ~ 393
- Kricheldorf H R, Bolender O. *J Macro Sci-Pure Appl Chem*, 1998, A35: 903 ~ 918
- Yang G, Jikei M, Kakimoto M. *Macromolecules*, 1999, 31: 2215 ~ 2220
- Yang G, Jikei M, Kakimoto M. *Macromolecules*, 1998, 31: 5964 ~ 5966
- Buhleier E, Wöhner W, Vögtle F. *Synthesis*, 1978, 155 ~ 158
- Tomalia D A, Baker H, Dewald J. *Polym J*, 1985, 17: 117 ~ 132

SYNTHESIS OF ASYMMETRIC HYPERBRANCHED POLY(AMIDE-ESTER)S FROM BENZENE-1,2,4-TRICARBOXYLIC ACID-1,2-ANHYDRIDE AND DIETHANOLAMINE

WANG Kangcheng^{1,2}, HUANG Wei¹, GAO Chao^{1,3}, YAN Deyue¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

(² Department of Chemistry, Huzhou Teachers College, Huzhou 313000)

(³ The Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Ministry of Education, Shanghai 200433)

Abstract A new kind of water-soluble asymmetric hyperbranched poly(amide-ester)s was synthesized by direct polycondensation of benzene-1,2,4-tricarboxylic acid-1,2-anhydride (BTAA) and diethanolamine (DEA) via pseudo-divergent or one-step approach. The terminal groups of the hyperbranched polymer can be controlled by the feed molar ratio of BTAA to DEA. The resulting hyperbranched poly(amide-ester) was characterized by FTIR spectra, ¹H-NMR spectra, and TGA. No gelation was observed when the feed molar ratio of BTAA to DEA was higher than 2.04 in one step approach, while gelation did occur when the ratio was lower than 2. In pseudo-divergent approach, it was not necessary to separate the obtained oligomers or macromolecules in each step, and hyperbranched polymers with high molecular weight were prepared. Compared with the divergent approach utilized in the synthesis of dendrimers, the pseudo-divergent approach is much simpler and more convenient, which might be useful in the large-scale fabrication of highly branched polymers.

Key words Hyperbranched polymer, One-step approach, Divergent approach, Asymmetric, Water-soluble