

·研究简报·

两亲性超支化聚(酯-胺)在染料相转移中的应用*

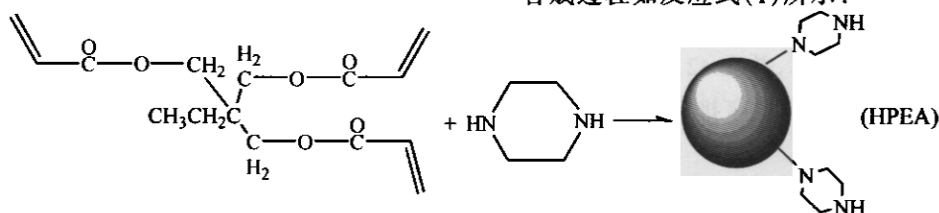
方 宇 唐黎明** 邱 藤 齐东超

(清华大学化工系 北京 100084)

关键词 两亲性超支化聚(酯-胺), 相转移, 染料, 可逆萃取

具有树枝状结构的大分子由于其独特的结构、大量的分子内空穴、可修饰的表面端基及良好的溶解性,已被用作主体分子与客体分子进行复合,并在药物释放、纤维染色、印刷、传感器等方面显示良好的应用前景^[1].通过长烷基链或氟碳链改性的两亲性树枝状分子可以将水溶性酸性染料转移至有机溶剂^[2]、纤维^[1]甚至超临界态 CO_2 ^[3]中.Sunder将烷基化的超支化聚丙三醇用作染料分子的纳米胶囊化材料^[4].最近,我们将基于 AB_2 单体的超支化聚(酯-胺)直接用于染料分子的相转移.本文通过哌嗪(A_2)和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(B_3)的 Michael 加成反应得到端氨基超支化聚合物,进而以硬脂酰氯对其进行改性,合成了一种新的两亲性超支化聚(酯-胺),研究了该聚合物在甲基橙相转移中的作用.

1 超支化聚(酯-胺)的制备



Scheme 1 Synthesis process of HPEA

2 两亲性超支化聚(酯-胺)的制备

先通过硬脂酸和二氯亚砷反应制得硬脂酰氯待用.再以三氯甲烷为溶剂,将理论上与端胺基等当量的硬脂酰氯滴加到 HPEA 和三乙胺混合溶液中,65℃下反应 2.5 h,减压蒸除溶剂后用水洗若干次,放置真空干燥器中干燥得到淡黄色蜡状固体,即为两亲性超支化聚(酯-胺)(简称为 HPEA-

在 N_2 保护下,按三羟甲基丙烷三丙烯酸酯:哌嗪 = 6:13(摩尔比)进行反应.首先,将全部三羟甲基丙烷三丙烯酸酯及少量对苯二酚入四氢呋喃中,冰浴下 1 h 内,缓慢滴入哌嗪的四氢呋喃溶液,之后在室温下继续反应 48 h,得到浅棕色溶液,减压蒸除溶剂并在乙醚中洗涤 3 次后,放置真空干燥器中至恒重得红棕色粘稠液体,即为超支化聚(酯-胺)(简称为 HPEA),收率 88%. $^1\text{H-NMR}$ (200M, CDCl_3 , δ), 0.85 ~ 0.92 (m, CH_3 —), 1.42 ~ 1.52 (m, CH_3CH_2 —), 2.35 ~ 2.37 (m, $\text{R}'\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$), 2.47 ~ 2.53 (m, $\text{R}'\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{R})_2$), 2.62 ~ 2.65 (m, $\text{R}'\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$), 2.87 (t, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{R})_2$), 4.04 (s, $\text{RCH}_2\text{OOCR}'$). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}), 3323 ($\text{HN}(\text{R})_2$), 2800 ~ 2940 (CH_3 —, $-\text{CH}_2$ —), 1730 ($-\text{COO}-$), 1050 ($\text{C}-\text{N}$). 合成过程如反应式(1)所示.

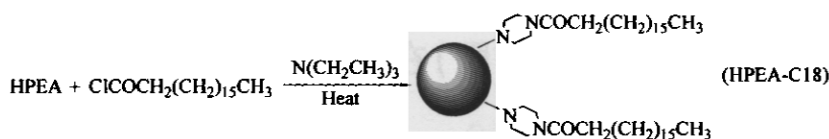
C18), 收率为 42%. $^1\text{H-NMR}$ (200M, CDCl_3 , δ), 0.84 ~ 0.88 (m, CH_3 —), 1.25 (s, $(\text{CH}_2)_{14}$), 1.43 ~ 1.49 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.50 ~ 1.62 (m, $\text{R}_2\text{NCOCH}_2-\text{CH}_2-$), 2.26 ~ 2.33 (m, $\text{R}_2\text{NCOCH}_2-$), 2.41 ~ 2.43 (m, $\text{R}'\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$), 2.40 ~ 2.53 (m, $\text{R}'\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{R})_2$), 2.64 ~ 2.67 (m, $\text{R}'\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$), 3.45, 3.59 (m, $(\text{RCH}_2)_2\text{N}-$

* 2003-09-30 收稿, 2003-10-29 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20204005, 50233030)和清华大学基础研究基金(基金号 2002030)资助课题;

** 通讯联系人

$\text{CO—})^{[6]}$, 4.03 (s, $\text{RCH}_2\text{OOCR'}$). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}), 2920 ~ 2830 ($\text{CH}_3\text{—}$, $\text{—CH}_2\text{—}$), 1736

(COO—), 1639 (—CO—NR_2), 1350 ~ 1180 ($\text{(CH}_2\text{)}_{15}\text{—}$). 合成过程如反应式(2)所示.



Scheme 2 Synthesis process of HPEA-C18

3 聚合物的分析表征

HPEA 溶于水、甲醇、氯仿和四氢呋喃, 不溶于乙醚. 以甲醇为溶剂, 用乌氏粘度计测得特性粘度 $[\eta] = 0.049 \text{ dL/g}$. 以 THF 为溶剂, 以 GPC 法测得 $M_n = 1611$, $M_w = 3110$, $M_w/M_n = 1.93$. 用 DSC 测得 T_g 为 -36.5°C . 由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图数据看出, 在 $\delta = 5.5 \sim 6.5$ 之间没有共轭双键的氢峰, 表明 TMPTA 完全参与反应.

HPEA-C18 不溶于水和甲醇, 溶于丙酮和氯仿. 其 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 1, $(\text{RCH}_2)_2\text{NCO—}$ 两处亚甲基上氢的共轭吸收峰 ($\delta = 3.45$ 和 $\delta = 3.59$) 积分面积的一半为 3.81, 可代表被改性端胺基的量, $\text{R'OOCCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ 中亚甲基上氢的共轭吸收峰 ($\delta = 2.64 \sim 2.67$) 积分值的三分之一为 2.86, 可代表参与反应的 TMPTA 量, 二者比值为 1.33, 这与通过投料量计算的理论端胺基量与 TMPTA 量比值 $4/3$ 非常接近, 并且 HPEA 改性后 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{—R})_2$ 的亚甲基上氢的共轭吸收峰 ($\delta = 2.87$) 完全消失, 所以考虑成 HPEA 端基被完全改性. 以 DSC 测得其 T_g 升高到 -10.5°C , 并在 42.5°C 出现强的吸热峰, 这是由于长脂肪链有序排列导致结晶所引起的^[6].

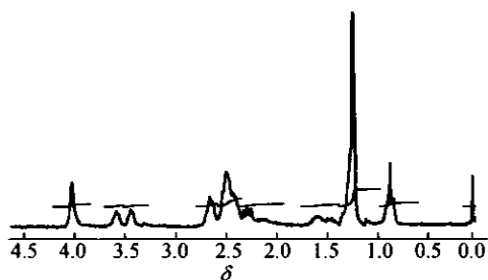


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of HPEA-C18

4 两亲性超支化聚(酯-胺)对染料的转移

将 0.06 g HPEA-C18 溶解于 15 mL 氯仿中, 作为有机相, 再均匀分成 3 份置于试管中, 分别将 pH 值为 1.58、5.35 和 11.43 的 3 份 10 mL 浓度为

$4.6 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$ 甲基橙水溶液小心滴入 3 个试管中, 形成水相在上有机相在下的两相体系后静置, 即开始由水相向有机相的染料转移过程. 由于甲基橙分子具有偶氮基团, 其水溶液在紫外-可见光谱中 465 nm (碱性条件下偶氮结构) 和 508 nm (酸性条件下醌式结构) 处有特征吸收峰, 因此, 借助特征吸收峰的吸光度可定量测定甲基橙在水相中的浓度.

由图 2 可以看出, 随着时间推移, 水相中甲基橙的特征吸收峰强度在不断减弱, 当经过 18.5 h 基本达到平衡后, 测定稀释后氯仿相的紫外-可见光谱, 发现在 422 nm 处出现甲基橙的紫外吸收峰, 特征吸收峰的蓝移是由于甲基橙分子所处溶剂环境的改变, 这证明甲基橙分子确实从水相转移至氯仿相中.

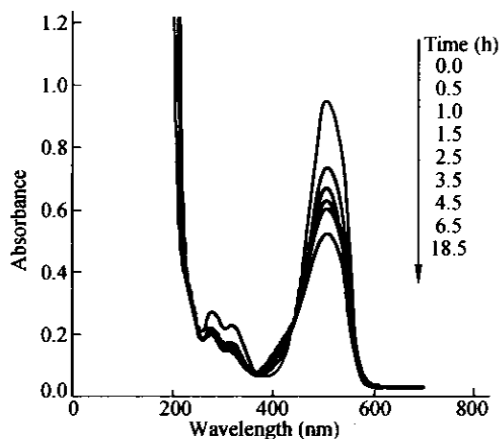


Fig. 2 Variation of UV-vis spectra of aqueous solution at $\text{pH} = 1.58$ during transferring process

水相 pH 值的改变对甲基橙的转移速率和转移量都有很大影响, 如图 3 所示, 转移速度随 pH 值降低而加快. 经过 18.5 h 后, $\text{pH} = 1.58$ 的体系转移了 44.8% , $\text{pH} = 5.35$ 的体系转移了 18.2% , 而 $\text{pH} = 11.43$ 的体系基本没有转移. 原因是酸性环境下叔胺与质子结合形成碱, 成为活性位置与甲基橙发生作用; 而在碱性环境中, 质子浓度非常

低,叔胺的碱性也被抑止,因而无法与染料结合。

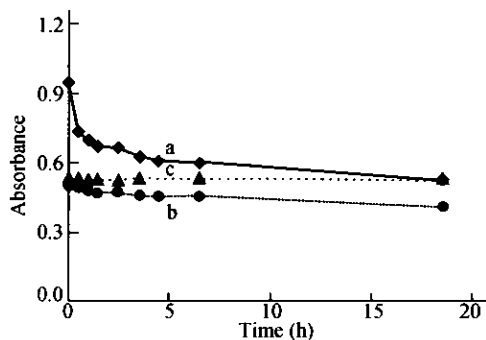


Fig. 3 Influence of pH value on transferring methylic orange from water layer to CHCl_3 layer

a) $\text{pH} = 1.58$; b) $\text{pH} = 5.35$; c) $\text{pH} = 11.43$

5 甲基橙染料的可逆释放

达到了平衡后,通过分液漏斗将有机层取出并分成两份,分别向其中加入 $\text{pH} = 1.58$ 和 $\text{pH} = 11.20$ 的水溶液.4 h 后,酸性水层仍为无色,而碱性水层变黄,它们的紫外-可见光谱吸收曲线如图 4 所示,这表明 HPEA-C18 对甲基橙的相转移过程是可逆的,其释放同样受水相 pH 值控制。

6 相转移的机理

HPEA 在水中有一定溶解度,端基经过长链

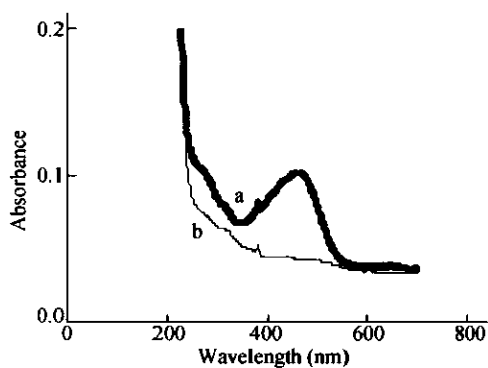


Fig. 4 UV-vis spectra of aqueous solution after releasing methylic orange from CHCl_3 solution for 4 h

pH value of aqueous solution: a) $\text{pH} = 11.20$; b) $\text{pH} = 1.58$

烷基改性后成为两亲性聚合物 HPEA-C18,其内部叔胺结构具有一定碱性,酸性条件下叔胺离子化后可与甲基橙中的磺酸基团发生静电作用,长链烷基又促进结合甲基橙的超支化分子能够向氯仿相中转移,并形成类似反胶束的聚集体^[7],从而实现甲基橙分子由水相向有机相的转移.实验表明,HPEA 自身由于不具有两亲性结构,不能对甲基橙实现相转移。

REFERENCES

- 1 Froehling P E. Dyes and Pigments, 2001, 48: 187 ~ 195
- 2 Baars M W P L, Froehling P E, Meijer E W. Chem Commun, 1997, 20: 1959 ~ 1960
- 3 Cooper A I, Londono J D, Wignall G, McClain J B, Samulski E T, Lin J S, Dobrynin A, Rubinstein M, Burke A L C, Frechet J M J, DeSimone J M. Nature, 1997, 389: 368 ~ 371
- 4 Sunder A, Krämer M, Hanselmann R, Mühlhaupt R, Frey H. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 3552 ~ 3555
- 5 Chen Yaozu(陈耀祖). Organic Analysis(有机分析). Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1983. 650 ~ 651
- 6 Wei H Y, Shi W F, Shen X F, Nie K M. European Polymer Journal, 2002, 38: 1899 ~ 1905
- 7 Chechik V, Zhao M Q, Crook M R. J Am Chem Soc, 1999, 121: 4910 ~ 4911

AMPHIPHILIC HYPERBRANCHED POLY(ESTER-AMINE) USED AS PHASE TRANSFERRING AGENT FOR DYE

FANG Yu, TANG Liming, QIU Teng, QI Dongchao

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Hyperbranched poly(ester-amine) with terminal amine groups was synthesized by Michael addition reaction between trimethylolpropanetriacrylate (B_3 monomer) and pizine (A_2 monomer) under molar ratio of 6:13 via a one-step procedure. It was further modified by stearyl chloride to form an amphiphilic hyperbranched polymer. The structures of these polymers were characterized by FT-IR, ^1H -NMR, DSC and GPC analyses. Due to the existence of interior secondary amines, the modified polymer can be used as phase transferring agent to extract methylic orange from water layer to CHCl_3 layer. Both higher transferring capability and higher transferring rate were achieved at lower pH of the water phase. The extracted dye in the organic layer can be further released to the water layer under a basic condition. A possible mechanism for extracting dye by amphiphilic hyperbranched polymer was suggested.

Key words Amphiphilic hyperbranched poly(ester-amine), Phase transfer, Methylic orange, Reversible extract