

PAMAM 体型缩聚物的制备及其性能研究*

周贵忠^{1**} 谭惠民² 罗运军² 张旭¹ 李广贺¹

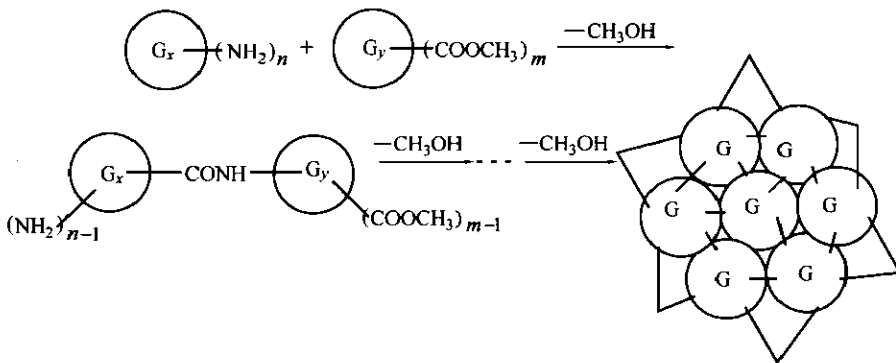
(¹清华大学环境科学与工程系 北京 100084) (²北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

摘要 以分子末端带有多官能度活泼端基的 PAMAM 等为原料,通过缩聚反应制备了一类新型体型缩聚物.借助 X 射线光电子能谱仪(XPS)对制备的体型缩聚物进行分析,利用其化学分析电子光谱(ESCA)中碳元素价态的拟合数据判断体型缩聚反应进行的程度,数据表明酯基碳(-COO)拟合峰已基本消失,说明其与氨基缩合反应转化为酰胺基(-CON),且反应进行的比较彻底.通过体型缩聚物在乙醇、正己烷、甲苯、氯仿、异丙醇、乙酸、甲酸、去离子水中进行溶胀试验,发现其在甲酸作为溶剂体系中的溶胀比出现最大值,根据溶度参数的意义估测体型缩聚物的溶度参数约为 $\delta_2 = 27.6(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ (即甲酸的溶度参数).对原料 PAMAM 以及制备的体型缩聚物进行 DSC 分析,发现制备体型缩聚物的玻璃化转变温度(T_g)有了较大提高,从初始原料 PAMAM 的负值提高到 48℃ 左右.

关键词 PAMAM, 体型缩聚, 光电子能谱, 溶胀, DSC

1985 年, Tomalia 等^[1-3] 设计了一种能够进行逐步聚合得到分散度极低的高度支化高分子的合成路线, 并提出树枝状聚合物(Dendrimer)这一概念. 在过去的十几年间, 树枝状聚合物科学作为一门边缘学科迅猛的发展起来. 目前树枝状聚合物研究已成为超分子化学领域重要课题之一, 其发展也是当今高分子领域重要进展之一. 由于它的分子量分布具有单分散性, 并且具有拓扑学结构等独特的结构特点, 使其在工业^[4]、国防^[5,6]、环境保护等^[7,8] 众多领域有着潜在的应用前景.

本研究以聚酰胺胺树枝状聚合物(简称 PAMAM)为原料合成了一类体型缩聚物. 当多于 2 官能团的单体之间进行缩聚反应时, 反应会产生支链, 之后将交联成梯形结构, 这一过程叫做体型缩聚. PAMAM 的整代分子末端具有很多氨基, 而其半代分子末端有多个酯基, 当胺基和酯基进行缩合反应时, 即符合体型缩聚的要求, 会得到体型缩聚物(缩聚示意图 1). 同理整代 PAMAM 与具有双官能团的羧酸(如丁二酸、癸二酸)、半代 PAMAM 与二胺(如乙二胺)也能进行体型缩聚.



Scheme 1 The sketch of polycondensations between half-generation and whole-generation PAMAM dendrimer

* 2003-12-12 收稿, 2004-02-18 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20077003); ** 通讯联系人

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

PAMAM, 按文献[1,2]方法合成. 乙二胺, 乙醇, 正己烷, 甲苯, 氯仿, 异丙醇, 乙酸, 甲酸, 去离子水, 均为市售分析纯试剂.

1.2 PAMAM 体型缩聚

等官能度 PAMAM G2.0 和 PAMAM G1.5 反应制备 PAMAM 体型缩聚物表示为 PAMAM(G2.0 + 1.5, 1:1), 其制备过程如下.

称取 2.0 代 PAMAM 适量溶于乙醇中, 溶解后转入一恒压加料漏斗中; 同时称取等物质的量的 1.5 代 PAMAM 也溶于乙醇中, 溶解后转入另一恒压漏斗中. 同时将两只恒压漏斗装在一三口烧瓶两侧并固定, 中间口接一分液器. 烧瓶内有少量乙醇及一磁力搅拌子, 将三口烧瓶固定于控温水浴中, 水浴下面有一套磁力搅拌装置. 安装完毕后, 打开磁力搅拌装置, 水浴缓慢升温至 70℃, 同时向烧瓶内均匀滴加整代、半代 PAMAM. 等加料完毕, 继续加热 1 h, 此时有少量的乙醇从分液器流出. 然后升温至 80℃, 逐渐赶走体系中的乙醇以及缩聚产生的甲醇, 等体系粘度突然变大时, 停止加热.

迅速将烧瓶中的初步体型缩聚物转移到聚四氟乙烯模具内, 放入真空烘箱中, 持续在常压、80℃下反应 24 h, 此时得到体型缩聚物块材. 然后减压、升温到 120℃, 进一步缩聚直至恒重, 得到 PAMAM (G2.0 + 1.5, 1:1) 体型缩聚物.

用类似的方法可以制备半代 PAMAM 与二胺的体型缩聚产物.

1.3 PAMAM 体型缩聚物 ESCA 分析

对于交联聚合物由于它的不溶解性, 难于用其它技术进行研究. ESCA 分析是研究固体聚合物表面结构与性能最好的技术之一, 它可以从分子水平上了解固体聚合物表面的一些结构信息. 对于交联聚合物, 同样可以提供一些有用信息. 本试验使用美国 Perkin-Elmer Physics Electronics 公司的 PHI5300 X 射线光电子能谱仪进行数据拟合分析.

1.4 PAMAM 体型缩聚物溶胀试验^[9]

用电子分析天平准确称量 0.1 ~ 0.2 g (称准至 0.001 g) PAMAM 体型缩聚物样品放入数只盛有 10 mL 溶剂的溶胀管中, 盖紧, 放入 20℃ 的恒温槽中恒温溶胀. 7 天后取出溶胀体, 迅速用滤纸吸

干表面的多余溶剂立即放入称量瓶中盖好称重, 然后放入溶胀管继续溶胀. 过 12 h 称重一次, 直至两次称重差不超过 0.010 g, 此时认为已达溶胀平衡.

1.5 PAMAM 体型缩聚物 DSC 测试

差示扫描量热 (DSC) 采用 Perkin-Elmer 公司 Pyris1 DSC 仪, 样品量 5 ~ 8 mg, 载气为氮气, 载气流速 30 mL·min⁻¹, 温度范围 -50 ~ 150℃, 升温速率 10 K·min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 ESCA 分析结果

本文以整代与半代 PAMAM 体型缩聚物 PAMAM(G2.0 + 1.5, 1:1) 的 ESCA 数据为例, 说明使用能谱分析检测 PAMAM 体型缩聚反应程度.

PAMAM 体型缩聚物均在 C、N、O 相应位置出现能谱峰, 与 PAMAM 体型缩聚物由 C、H、O、N (其中不能检测 H 能谱峰) 组成相应 (图 1). 重要的是, 可以通过对相应元素的价态及化学环境的拟合来判断缩聚反应进行的程度. 对于 PAMAM 体型缩聚物, 如果体系中尚有没有反应完的酯基, 对于 C 原子, 可能存在的价态有 5 种, —COO— (酯基)、—CON— (酰胺基)、—OOC— (酯基)、—CN— (叔胺基)、C—C (烃基). 对于 N 原子, 有 3 种可能, —NR₂ (叔胺基)、—NH₂ (伯胺基)、—CONH (酰胺基团), 由于伯胺和叔胺中的 N 原子不能用能谱分辨, 所以采用 C 原子进行拟合探讨反应进行的程度.

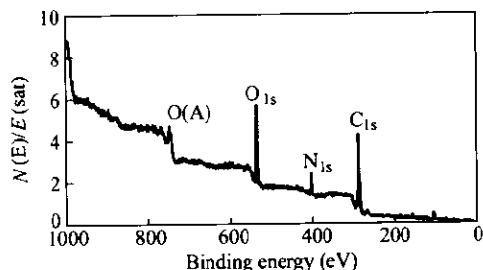


Fig. 1 The whole ESCA scanning of polycondensations between half-generation and whole-generation PAMAM dendrimer

对于整代与半代 PAMAM(G2.0 + 1.5, 1:1) 体型缩聚物, 假设尚有没有反应完的酯基, C 存在以上分析的 5 种价态结构, 在 Apollo Series3500 工作站上进行拟合 (数据采集、数据平滑、归一化等均在此工作站上), 拟合结果见图 2、表 1.

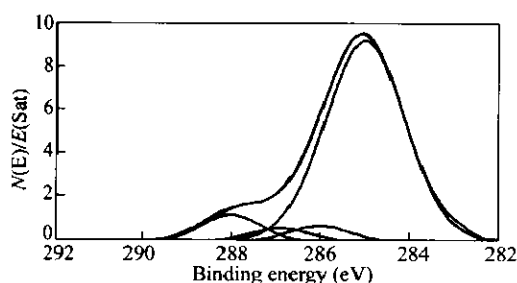


Fig. 2 The C_{1s} fit graph of polycondensations between half-generation and whole-generation PAMAM dendrimer [PAMAM(G2.0 + 1.5, 1:1)]

Table 1 The C_{1s} fit table of polycondensations between half-generation and whole-generation PAMAM dendrimer [PAMAM(G2.0 + 1.5, 1:1)]

Valence of C_{1s}	Peak place	Height of peak	Area of peak	Area percentage (%)
-COO-	289.3	2	1	0.0
-CON-	288.0	1637	2920	16.63
-OCH ₃	286.9	834	1581	7.38
-CN-	286.0	968	1010	4.71
C-C	285.0	12339	15911	74.27

所制备的体型缩聚物中,其酯基碳原子(-COO-)的拟合峰高、峰面积已非常小(表1),以致峰面积所占比例接近0.所以可以认为体型缩聚物中几乎不含酯基.也就是说,半代PAMAM中的酯基与整代PAMAM中的氨基已经基本完全反应生成酰胺基团,体系中不存在酯基,按照1:1的比例计算,伯胺基团也应该基本参与缩聚反应.对于其它整代与半代PAMAM、以及半代PAMAM与乙二胺PAMAM体型缩聚物,同样进行了拟合,并得到了类似的结果.以上分析同时说明X射线光电子能谱能够有效检测该类体型缩聚物的反应进程.

2.2 通过溶胀试验估测溶度参数 δ_2

交联结构的聚合物不能为溶剂所溶解,但能吸收大量的溶剂而溶胀.溶胀过程中,溶剂分子渗

Table 2 The swelling ratio of PAMAM(G4.0 + 3.5, 1:1) polycondensation in different solvents

Solvent	Hexane	Toluene	Chloroform	Isopropanal	Acetic acid	Ethanol	Formic acid	Water
Sample before swelling(g)	0.127	0.113	0.170	0.128	0.132	0.115	0.159	0.132
Sample after swelling(g)	0.139	0.114	0.765	0.214	1.096	0.214	1.752	0.532
Swelling ratio Q	1.174	1.001	3.785	2.010	9.214	2.287	10.394	4.44

甲酸作为溶剂的体系中(如表2,本实验其它缩聚物类似).根据相似相溶原理,也即能够使聚合物溶胀度 Q 达到最大值的那种溶剂,其溶度参数必定与聚合物的溶度参数最接近,所以我们认为

入聚合物内使体积膨胀,以致引起三维分子网的伸展,而分子网受到应力产生了弹性收缩力,阻止溶剂进入网状链.当这两种相反的倾向相互抵消时,即溶剂分子进入交联网的速度与被排出的速度相等,就得到了溶胀平衡态.

根据以上原理,把称量后的交联聚合物放到一系列溶度参数不同的溶剂中去,让它在恒定温度下充分溶胀.当达到溶胀平衡态时,对溶胀体称重,求出聚合物交联网在各种溶剂中的溶胀度 Q :

$$Q = \left(\frac{W_1}{\rho_1} + \frac{W_2}{\rho_2} \right) / \frac{W_2}{\rho_2} \quad (1)$$

式中, W_1 和 W_2 分别为溶胀体内溶剂和聚合物的重量, ρ_1 和 ρ_2 分别是溶剂和聚合物溶胀前的密度. ρ_1 可以通过资料获得,对于本试验制备的体型缩聚物密度 ρ_2 可以通过以下公式计算:

$$\rho = \frac{W_1 - W_0}{W_{H_2O} + W_1 - W_0 - W_2} \rho_{H_2O} \quad (2)$$

其中 W_0 为空瓶重量, W_1 是瓶内装填固体物的重量, W_2 表示再在装填固体加满水后的重量, W_{H_2O} 为满瓶水的重量.例如测PAMAM(G4.0 + 3.5, 1:1)体型缩聚物的密度,体型缩聚物重 $W_1 - W_0 = 0.070$ g, $W_{H_2O} = 11.958$ g, $W_2 = 11.968$ g,水的密度按 $\rho = 1$ 计算,根据式(2)

$$\rho = \frac{0.070}{0.070 + 11.958 - 11.968} \times 1 = 1.18 \text{ g/cm}^3$$

同理可以得到其他体型缩聚物的密度.

能够使聚合物溶胀度最大的那种溶剂,其溶度参数必定与聚合物的溶度参数接近,由此可以估算聚合物的溶度参数.同样以PAMAM(G4.0 + 3.5, 1:1)体型缩聚物为例介绍,其溶胀试验结果见表2.

PAMAM 体型缩聚物的溶胀比最大值出现在

PAMAM 体型缩聚物的溶度参数约为 $\delta_2 = 27.6$ (MJ/m^3)^{1/2}(即甲酸的溶度参数).

2.3 体型缩聚物 DSC 分析

玻璃化转变温度 T_g 除了取决于聚合物的结

构之外,还和聚合物的分子量、增塑剂的用量、共聚物或共混物的比例、交联度的多少以及聚合物中相邻分子之间的作用力等都有关系.PAMAM 本身具有玻璃化转变温度 T_g ,当使用 PAMAM 进行缩聚交联后,由于分子量迅速增加,其玻璃化转变温度 T_g 应该有所不同,为此作 DSC 分析.另外,对缩聚产物进行热重分析,主要目的是测试其热稳定性.图 3 是 PAMAM 及其体型缩聚物的 DSC 谱图.

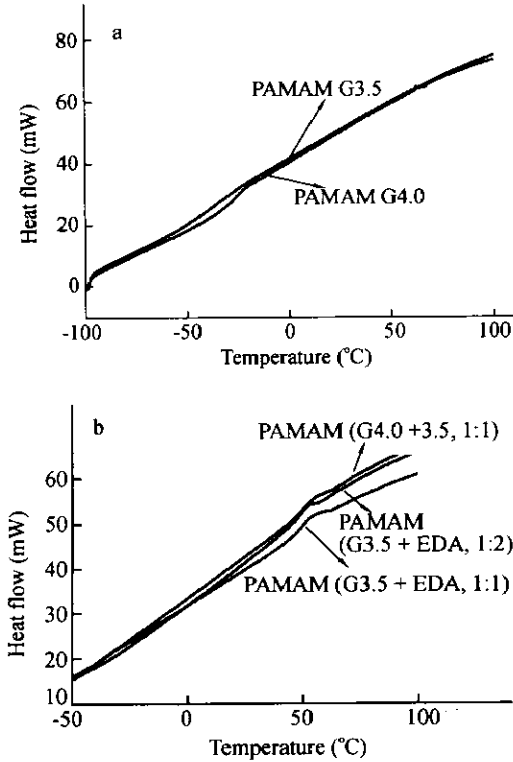


Fig. 3 The DSC curves of PAMAM dendrimer (a) and PAMAM polycondensates (b)

由图 3(a)可见,PAMAM 的玻璃化转变温度 (T_g)在摄氏 0°C 以下,如半代 PAMAM3.5 的 T_g 在 -40.2°C ,整代 PAMAM G4.0 T_g 在的 -30.7°C .当形成 PAMAM 体型缩聚物后,其玻璃化转变温度大幅度提高,基本上在 48°C 左右 [如图 3b, PAMAM (G4.0 + 3.5, 1:1) 体型缩聚物 T_g 在 47.8°C ,半代与乙二胺 (3.5/乙二胺)PAMAM 体型缩聚物在 48.2°C (胺酯比 = 2/1)、 48.1°C (胺酯比 = 1/1)].

这是由于 PAMAM 缩聚后分子量剧增造成的,因为 T_g 与聚合物的重均分子量之间有式(3)关系:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{C}{\bar{M}_w} \quad (3)$$

T_g 为玻璃化转变温度(K), $T_{g\infty}$ 为聚合物分子量无限大时的 T_g (K), \bar{M}_w 为聚合物的重均分子量, C 为常数.

根据式(3),当 PAMAM 缩聚时分子量增大, $T_{g\infty}$, C 不变的情况下,玻璃化转变温度只能上升.测量的结果与实际产物的物化形态是一致的,在室温 (20°C) 下 PAMAM 为胶状物(粘流态),而 PAMAM 体型缩聚物为固体(玻璃态).由于体型缩聚物的分子量无限大,可以认为 PAMAM 体型缩聚物的 $T_{g\infty}$ 在 48°C 左右.

综上所述,本文制备了一种新型体型缩聚物并对其性能作了初步探讨.该体型缩聚物可以用作缓释药物载体,可以通过在体型缩聚过程中加入其它药剂以及控制交联程度达到制备控释药体的目的.本课题组目前正在测试以其为基材制备的地下水反硝化控释碳源材料的生物降解性能.

REFERENCES

- Tomalia D A, Dewald J R. US Patent, C08G, 4507466. 1985-03-26
- Tomalia D A, Dewald J R. US Patent, C08G, 4568737. 1986-05-06
- Tomalia D A, Kaplan D A, Kruper W J Jr, Cheng R C, Tomlinson I A, Fazio M J, Hedstr D M, Wilson L R, Jung C W, Edwards D S. US patent, A61K, 5338532. 1994-08-16
- Zhou Guizhong(周贵忠), Luo Yunjun(罗运军), Tan Huimin(谭惠民). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2002, 21(1): 60-62
- Zhou Guizhong(周贵忠), Luo Yunjun(罗运军), Tan Huimin(谭惠民). Chinese Journal of Explosives and Propellant(火炸药学报), 2001, 24(4): 20-22
- Zhou Guizhong(周贵忠), Tan Huimin(谭惠民). Explosive Materials(爆破器材), 2001, 30(4): 1-3
- Zhou Guizhong(周贵忠), Tan Huimin(谭惠民). Environmental Science & Technology(环境科学与技术), 2003, 26(1): 1-2, 25
- Zhou Guizhong(周贵忠), Luo Yunjun(罗运军), Tan Huimin(谭惠民). Industrial Water Treatment(工业水处理), 2002, 22(6): 14-16
- LIU Zhenhua(刘振华), WANG Jian(王健). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (5): 562-566

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PAMAM DENDRIMER POLYCONDENSATES

ZHOU Guizhong¹, TAN Huimin², LUO Yunjun², ZHANG Xu², LI Guanghe²

(¹ Department of Environment Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² Institute of Material Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract A novel class of three-dimensional polycondensates were prepared with PAMAM dendrimers having terminal multi-functional groups and other compounds, on the basis of polycondensation mechanism. The X-ray electron spectrometer (XPS) was resorted to analyze the polycondensates, and the fit data of carbon element value in Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) was utilized to estimate the extent of polycondensation. The fit peaks of carbon of ester groups ($-\text{COO}-$) were almost disappeared and they might reacted with amido and formed acylamide ($-\text{CON}$), therefore the polycondensation reactions were almost completely. The swelling tests of polycondensates were carried out in the hexane, toluene, chloroform, isopropanol, acetic acid, ethanol, formic acid and water. It was found that the max swelling value reached in the formic acid. Hence the solubility parameter of polycondensates (δ_2) was about $27.6 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ (as the same as formic acid) according to the meaning of δ_2 . The DSC analysis of the raw PAMAM dendrimer and the polycondensates demonstrated that the glass-transition temperature (T_g) of polycondensates had been great improved, which from subzero temperature of raw materials to 48°C .

Key words PAMAM dendrimer, Polycondensation, X-ray electron spectrometer (XPS), Swelling, DSC