

超支化聚(胺-酯)的分子设计及其制备*

陆 玉 林 德 魏焕郁 施文芳**

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

摘 要 以丙烯酸甲酯和二乙醇胺为原料由 Michael 加成反应制得 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体,再用“准一步法”和“发散法”使之与 1,1,1-三羟甲基丙烷(核)反应合成一种新型超支化聚(胺-酯).以核磁共振和元素分析方法对 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体的分子结构进行了表征.GPC 测定表明合成的超支化聚(胺-酯)分子量分布窄,具有单分散性;粘度小于同分子量的线形分子;耐热性能较好,失重温度高于 200℃.

关键词 超支化分子,超支化聚(胺-酯),Michael 反应

超支化聚合物作为一种新材料是本世纪八十年代才开始发展起来的.超支化聚合物由于其高度的密集结构和几近完美的几何构型,使其成为拓朴学、生物学、材料学等领域中一个新的研究方向^[1,2].经过十多年的研究,超支化聚合物的基础研究和应用研究已有了较大的发展,但其应用上受到合成的限制,难以实现工业化^[3,4].超支化聚合物的合成有两种方法,即“收敛法”和“发散法”.“收敛法”由 Fréchet 等提出^[5],采用由外而内的合成过程,从末端单体 AB_x 单元出发,生成单分散的分子枝,最后使分子枝与 B_y 核分子反应,获得完整的树枝状大分子.这种方法的优点是随着繁衍次数的增加,每次反应活性点并不增加,因而有利于完全反应.发散法由 Vogle 等提出^[6],采用由内而外的合成过程,从中心 B_y 核分子出发, AB_x 单体中反应性基团与前一代 B 官能团反应,逐步向外繁衍,一般每次反应点随几何级数增长,外围空间位阻也逐渐加大,造成下一步反应的不完全.本文采用发散法合成了羟端基的超支化聚酯,并对其分子量分布,热性能及粘度特征进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂

1,1,1-三羟甲基丙烷、对甲氧基苯酚、二乙醇胺、丙烯酸甲酯、乙酸酐、吡啶均为分析纯试剂,除丙烯酸甲酯重蒸馏外,其余均未纯化.

1.2 测量方法

1.2.1 分子量分布 分子量分布在 Waters 244

GPC-LC 色谱仪上测定,四氢呋喃为溶剂并用标准方法纯化,流速为 1.0 mL/min.固定相柱为聚苯乙烯型交联共聚物微球,孔径分别为 500、 10^3 、 10^4 和 10^5 ,检测响应由 Waters Model 700 微处理器自动收集和处理.

1.2.2 羟值测定 产物在乙酸酐的吡啶溶液加热回流 1h 使其乙酰化,再通过 0.5 mol/L NaOH 乙醇溶液反滴定^[7],测得不同繁衍代超支化分子的羟值.

1.2.3 $^1\text{H-NMR}$ 谱 采用日本 JEOL 有限公司 JNM-FX90Q 电磁式核磁共振仪测定 ^1H 谱,以 CDCl_3 为溶剂.

1.2.4 元素分析 采用德国 Foss Heraeus 公司 CHN-O-RAPID 元素分析仪测定合成单体中的 C、H、N 含量.

1.2.5 热学性能 热失重在 Shimadzu TG-50 上测定,载气为 N_2 ,流量为 20 mL/min,温度由程序控制升温,速度为 10 K/min.

1.2.6 粘度 将样品置于旋转粘度计样品池中,恒温 0.5h 后测定其粘度.

1.3 合成方法

1.3.1 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体 在 250 mL 四颈瓶反应釜中加入 0.10 mol 丙烯酸甲酯,0.10 mol 二乙醇胺和 10 mL 甲醇,混合物在室温和通 N_2 情况下搅拌 30 min 后升温至 35℃ 保持 4h,然后抽真空以除去甲醇,得到一种无色透明油状物.

1.3.2 超支化聚(胺-酯)(HPAE) 本文采用两

种方法合成超支化分子,“一步法”和“准一步法”。所谓“一步法”即单体和“核化合物”根据所需要的繁衍次数按摩尔比例一开始就全部投料进行反应。所谓“准一步法”即后一代均由前一代产物添加单体(不另外加核)而合成。利用“准一步法”有利于使后加入单体的酯基有更多的机会与主干上的羟基起反应,更大程度上避免单体之间的酯缩合反应,从而得到分子量分散性更好的超支化分子。

1.3.2.1 “一步法”合成第五、六代超支化聚(胺-酯)(HPAE-5, HPAE-6) 在反应釜中加入 0.01mol 1,1,1-三羟甲基丙烷, 0.93mol 上述合成的单体和 0.90g 对甲苯磺酸, 混合物加热至 120℃ 并保持 4h, 然后抽真空除去生成的甲醇, 得到一种淡黄色油状羟端基的超支化聚(胺-酯) HPAE-5。采用类似方法和合适的摩尔比, 获得第六代超支化聚(胺-酯) HPAE-6。

1.3.2.2 “准一步法”合成超支化聚(胺-酯)(HPAE-2~6) 在反应釜中加入 0.01mol 1,1,1-三羟甲基丙烷, 0.09mol 单体和 0.093g 对甲苯磺酸, 混合物加热至 120℃ 并保持 2.5h, 然后抽真空除去生成的甲醇, 得到一种淡黄色油状羟端基的第二代超支化聚(胺-酯)(HPAE-2)。

按比例添加单体后继续按上述条件反应可获得所谓第三代超支化聚(胺-酯)(HPAE-3), 其理想分子结构如图 1。以此类推, 可获得各繁衍次数的超支化聚(胺-酯), 其羟端基理论上成倍增长。

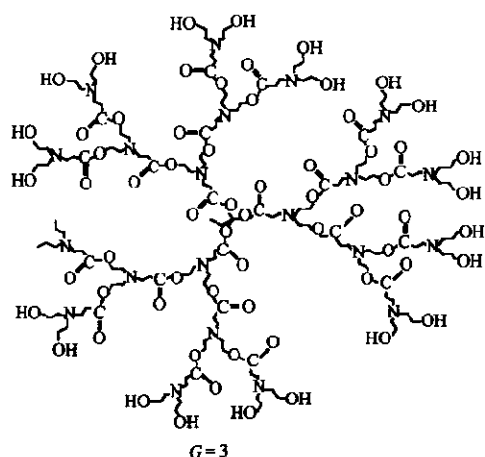


Fig. 1 The idealized formula of the HPAE-3

2 结果与讨论

2.1 N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体的表征

丙烯酸甲酯与二乙醇胺发生 Michael 加成反应, 二级胺 N 原子上的 H 较活泼, 与丙烯酸类单体 C=C 双键加成生成三级胺。反应中甲醇作溶剂和相转移剂, 促使两相相互溶解, 提高反应速率。

对于单体中所含 C、H、N 进行了定量测定。所得结果在表 1 中列出。由表 1 可见, 理论计算值与实验测定值基本相符, 说明合成的单体比较纯, 达到应用要求。

Table 1 Element analysis of the monomer

	C(wt %)	H(wt %)	N(wt %)
Theoretical value	50.26	8.90	7.33
Real value	49.34	9.39	7.62

单体的¹H 核磁共振谱中化学位移为 3.70 的单峰来自单体中甲酯基团的 CH₃; δ = 2.64 附近的多重峰来自丙烯酸与 N 原子旁的次甲基; δ = 3.6 处存在的多重峰来自与羟基相连的次甲基; δ = 3.2 处的单峰不尖, 是 N—H 的特征峰, 表明单体中羟基上的 H 原子与 N 原子形成了氢键。

2.2 超支化聚(胺-酯)分子量

树枝状结构分子的分子量表征往往比较困难, 主要是因为常规方法都是以已知分子量的线性聚合物作为多分散性指数的标样, 而树状分子的分子量与流体力学半径(R_h)之间的关系与相同分子量的线性聚合物不一样, 球形分子比相同分子量的线性分子的流体力学半径小得多, 因此以聚苯乙烯为标样的 GPC 测量的分子量会比实际值要低^[8]。由于目前没有适合的 GPC 标样, 线性聚苯乙烯仍然被用作为标样。从表 2 给出的超支化分子特征的一些实验和理论数据得到了证明, 采用 GPC 方法测得的分子量相比其理论计算分子量要小得多, 这是由于超支化分子特殊的分子结构导致流体力学半径小的缘故。

Table 2 The molecular weight and distribution of the poly(amine-ester)s

	Generation	M_T	M_n	M_w/M_n
One-pot procedure	G = 5	14921	3106	605
	G = 6	30185	3284	590
Pseudo-one-step procedure	G = 4	7289	1824	1.05
	G = 5	14921	1831	1.02
	G = 6	30185	1863	1.01

图 2 给出了分别用“准一步法”和“一步法”合成的分子量分布情况。从图可以清楚地看出, 利用

“准一步法”合成的超支化分子相比“一步法”具有较窄的分子量分布,这主要是因为按照“准一步法”合成路线可有效地防止单体之间的缩聚反应。因而,采用“准一步法”合成的超支化分子结构更为规整,从而大大提高了产物分子量的单分散性。

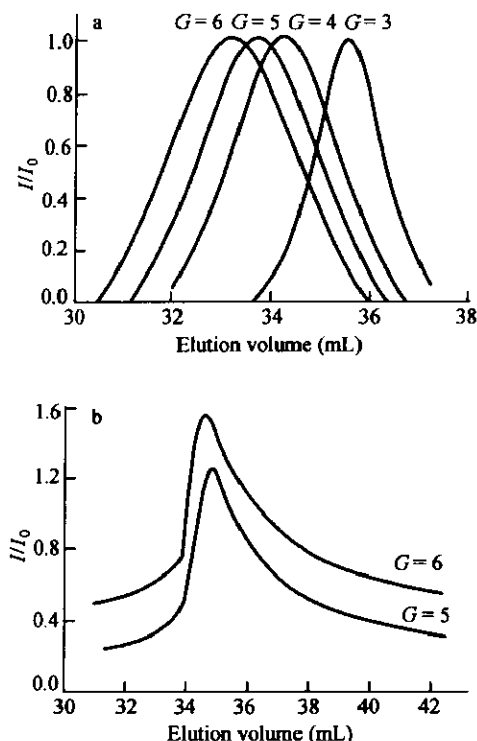


Fig. 2 Molecular weight distribution of poly(amine-ester)s by GPC

a) Pseudo-one-step procedure; b) One-pot procedure

根据对 PAMAM (polyamidoamine) 的骨架结构研究表明,树状大分子的形状随着分子量的增加从低分子量的棒状变为高分子量的球形,如图 3 所示^[9]。这种从长形到球形结构的转变被认为发生在第四代和第五代繁衍之间,它与重复单元的化学结构有关。由图 2a 发现,HPAE-4,HPAE-5 和 HPAE-6 的排出体积均等变化,且相差不大,而

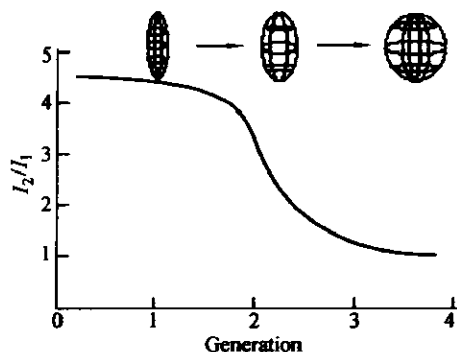


Fig. 3 The shape of dendrimers as a function of generation as determined from wire-frame structures

与 HPAE-3 相差较大。这可能是因为超支化大分子在到达第四次繁衍以后,分子的形状逐渐从棒状变为球形,而且,尽管从第四代到第六代繁衍各分子量相差甚大,但其流体力学半径相差不大,因此流出体积差别甚小。这进一步说明了 GPC 方法中流出体积随超支化分子的分子量变化较小。

不同繁衍代数的超支化聚(胺-酯)的羟值如表 3。从表中可见,随着繁衍代数的增加,其理论羟值和实验羟值都随之而减小。这是因为超支化分子的分子量和端羟基数目都随繁衍代数增加而同时增大,但是增加幅度前者略大于后者,因而超支化分子的羟值随着分子量的增加反而略有减小。另一方面从表中可见,实验上测得羟值相比理论计算羟值大,这意味着实际所得分子量小于理论分子量,说明了生成的超支化分子不是理想的球形结构,其结构内部存在着不规整性和缺陷。

Table 3 Hydroxyl value of the poly(amine-ester)s

Generation	2	3	4	5
Theoretical value (mgKOH/g)	420	387	369	361
Experimental value (mgKOH/g)	442	387	381	375

2.3 超支化聚酯的粘度

图 4 列出了超支化大分子第二、三代的粘度与温度的关系。对于线形大分子来说,其粘度随着分子量的增大而迅速增加。而本工作合成的超支化分子具有球形空间分布,所以尽管 HPAE-3 的理论分子量是 HPAE-2 的两倍,但分子的流体力学半径变化不大,则在同等温度下动态粘度相差也不大;而且从图可见,温度每升高 5℃,超支化齐聚物的粘度下降幅度较大。这是由于超支化分子所具有的特殊分子结构特征所决定,超支化分子具有类似球形的分子结构,相比同等分子量的

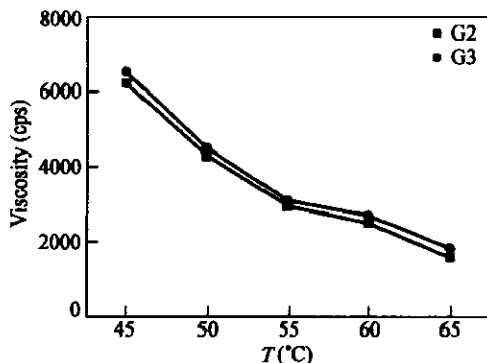


Fig. 4 The viscosity of the poly(amine-ester)s

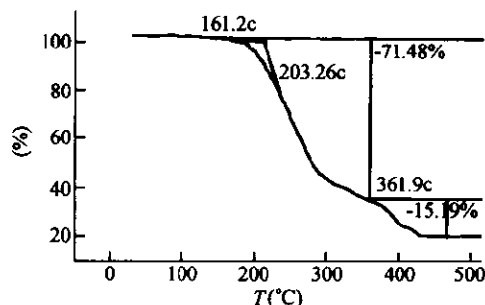


Fig. 5 TGA thermogram of NHP-2-OH

线性分子其支化度高,分子链缠绕少,所以分子量增加,粘度变化较小;而超支化齐聚物体系温度升高时,所增加的热能使粘度迅速下降。

2.4 热学性能

图 5 是以三羟甲基丙烷为核的繁衍二代的超支化聚(胺-酯)的 TGA 谱图。这种齐聚物在 162°C 之前没有明显的失重,直至加热到 203°C 以后,产品迅速失重 71.48%,一方面说明了超支化大分子内不含有小分子物质,另一方面也说明了该产品具有较好的热稳定性能^[10]。

REFERENCES

- 1 Crivello J V, Yang B. *Pure Appl Chem*, 1994, A 31(5):517~519
- 2 Tomalia D Baker A, Dewald H J. *Macromolecules*, 1986, 19(9):2466~2452
- 3 Fréchet J M J. *Science*, 1994, 263:1710~1719
- 4 Hult A, Johansson M, Malmstrom E. *Processing of Nordic Polymer Days*, 1994, 17:5~12
- 5 Hawker C, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112:7638~7646
- 6 Bahleier E, Wehner W, Vogtle F. *Synthesis*, 1978, 2:155~162
- 7 Fritz J, Schek G. *Analytical Chemistry*, 1959, 31:1808~1812
- 8 Kim Y H, Webster O W. *J Am Chem Soc*, 1990, 112:4592~4597
- 9 Tomalia D A, Naylor A M, Goddard W A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1990, 29:138~139
- 10 Stutz H, Iller K H, Mertes J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1990, 28:1483~1492

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYPERBRANCHED POLY(AMINE-ESTER)

LU Yu, LIN De, WEI Huanyu, SHI Wenfang

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The so-termed hyperbranched polymers differ from classical polymers by their high degree of branching, high density of terminal functionality, and three-dimensional molecular structure. The divergent synthesis of a series of polydisperse hyperbranched poly(amine-ester)s based upon 1,1,1-trimethylolpropane (as a core molecule) and *N,N*-diethylol-3-amine methylpropionate (as an AB₂ monomer) synthesized via Michael addition of methyl acrylate and diethanolamine is described, proceeding in a stepwise growth manner starting from an "initiator core" building branched arms, i.e., pseudo-one-step manner, or a one-step procedure in the melt using P-TSA as catalyst. These materials have different numbers of hydroxyl groups at the chain extremities on each molecule. The molecular composition of hyperbranched poly(amine-ester) was characterized by GPC, NMR and element analysis. The hyperbranched poly(amine-ester)s prepared using the pseudo-one-step procedure have narrower molecular weight distributions than the products obtained by using one-spot procedure as detected by GPC. The rheological behavior of the hyperbranched poly(amine-ester)s was investigated using a spinning viscometer. The viscosity is reduced sharply as the temperature increases. The thermal property has been also estimated. The hyperbranched poly(amine-ester)s, synthesized in this study, may be modified to meet particular application requirements for coating, lamination, and adhesive systems.

Key words Hyperbranched polymer, Hyperbranched poly(amine-ester), Dendrimer