

• 研究简报 •

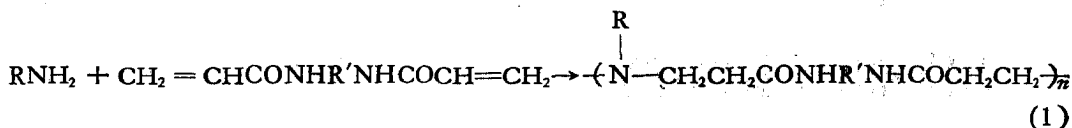
聚酰胺-胺的合成与表征

郑 平 李淑捷

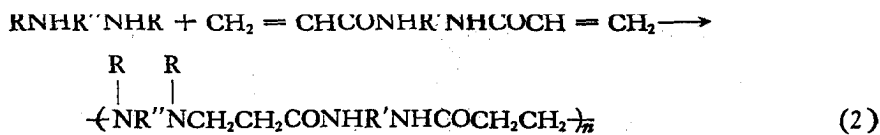
(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 聚酰胺-胺、聚电解质复合物、大单体

1970年以来, Ferruti 等发表了一系列文章^[1-4]关于聚酰胺-胺(PAA)的研究。PAA是一类由伯胺或双仲胺和双丙烯酰胺通过氢移位聚合生成的新聚合物:

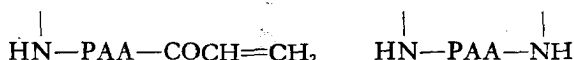


或



聚合反应一般是在水或醇溶液中进行,不需催化剂,也毋需加热,条件很温和,而转化率是定量的。Ferruti 等的研究重点,在于将它们开发成生物材料。譬如说,接枝在聚氨基酯上,再吸附肝素,就具有很好的抗凝血性^[5]。

PAA 的主链中含有叔胺氮,可与聚阴离子生成聚电解质复合物(PEC);按两种单体计量比的不同,还可以有控地生成



或



两末端具有相同或不相同活性基团的聚合物,这些聚合物,作为一种大单体(macromer),可以进行接枝、嵌段共聚合,是一个很好的高分子合成中间体。

PAA 这类聚合物,迄今除 Ferruti 小组外,尚少见有研究,也未见有用现成的单体甲撑双丙烯酰胺作为合成起点的。因此,我们从六水哌嗪与甲撑双丙烯酰胺聚合入手,合成 PAA 并进一步研究由此衍生的各种聚电解质复合物,接枝和嵌段共聚物。

从反应式(1)(2)看出,决定聚合物分子量的最主要因素是两种单体的计量比。因此我们首先考察了计量比,浓度和聚合时间对聚合度的影响,结果如表1。由于缺乏合适的有机溶剂,未能用 VPO 法直接测得数均分子量,只能用特性粘数来表示。从文献报道^[6]的同类聚合物的特性粘数与分子量关系粗略估计,数均分子量大约在 $1-3 \times 10^4$ 。表1

* 1988年4月4日收到。

指出,计量比是最关键的,离开了 1:1 的比例(序号 IV),分子量就明显下降。因为聚合反应是在室温下进行,而且后期显然是大分子间的反应,速度是很慢的,延长时间有利于分子量的提高。浓度对分子量的影响,颇出意料,较低的单体浓度,反而得到较高分子量的聚合物。这恐怕是因为浓度高时,溶液粘度增加得快,妨碍后期大分子间反应所致。

表 1 影响聚合度的因素*

序 号	六水哌嗪 (克)	甲撑双丙烯酰胺 (克)	水 (毫升)	聚合时间 (日)	$[\eta]$ **
I	3.88	3.08	28	4	0.54
II	3.88	3.08	28	15	0.60
III	3.88	3.08	63	15	0.63
IV	4.00	3.00	63	15	0.21

* 在室温下聚合,就在空气下反应; ** 溶剂用 1MNaCl + 0.1MHCl 的水溶液; $[\eta]$ 以 dl/g 表达。

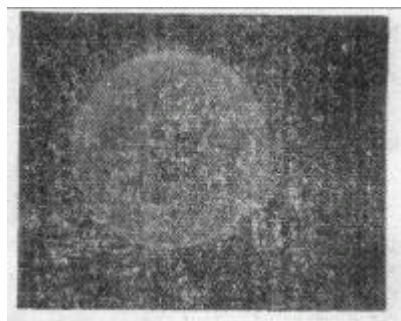


图 1 PAA 的 X-衍射图

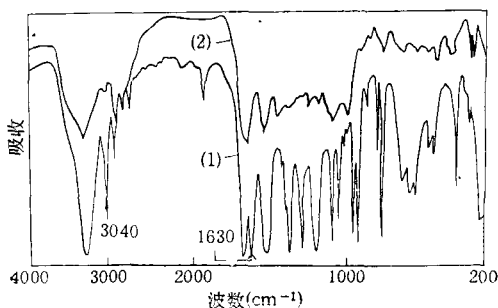


图 2 甲撑双丙烯酰胺(1)与 PAA (2)的 IR

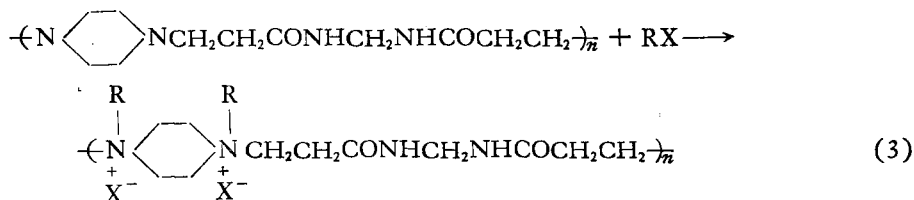
上述 PAA 是乳白色角质固体, X-衍射图(图 1)清晰的衍射环,表明有高的结晶性。

图 2 是甲撑双丙烯酰胺(谱线 1)和 PAA (谱线 2)的红外吸收光谱。图中甲撑双丙烯酰胺具有的与羰基共轭的碳碳双键 1630cm^{-1} 吸收峰和此双键上的碳氢振动吸收峰 3040cm^{-1} 在 PAA 的谱线上都消失了,证明聚合反应确是按反应式(2)进行。

这种 PAA 易溶在水里,不溶于甲醇、乙醇、丙酮、氯仿、二氯乙烷、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。这显然是由于分子间氢键和高结晶度。但是与其他聚酰胺相仿,它能溶在 85% 甲酸、冰醋酸和苯酚中。

PAA 在水溶液中对强酸、强碱不稳定。将样品 II 分别溶解在 1N HCl 和 1N NaOH 溶液中,在室温下放置 24 小时后重新用丙酮沉淀析出, $[\eta]$ 从原来的 0.60 分别下降为 0.0064 和 0.0025,发生了严重的酸解和皂解。

PAA 与卤化烷基能起如下反应。



从而得到相应的聚季铵盐。将 PAA III 与正丁基溴在甲醇中回流反应 40 小时, PAA

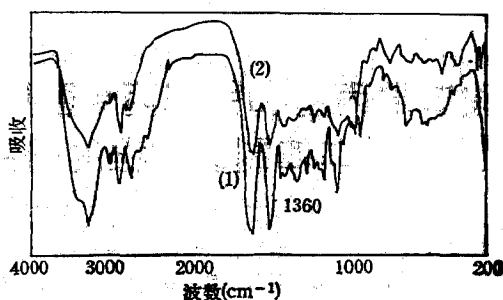


图3 PAA 及其季铵化产物的 IR

全部溶解,回收得到的反应产物是无色透明脆性树脂状物,它的 N/Br (原子比)是 5.8:1 而不是如式 (3) 所指出的 2:1,说明季铵化不完全。图 3 是季铵化产物(谱线 1) 和 PAA (谱线 2) 的红外吸收光谱。在谱线(1)上出现的 1360cm^{-1} 的新吸收峰,是季铵化反应中代取于叔胺氮上正丁基末端甲基的特征吸收,因为在原 PAA 上是没有甲基的。不幸的是,在季铵化同时,发生了降解反应,因为产物的特性粘数从 PAA III 的 0.63 下降到 0.08。所以用这反应合成聚季铵盐,还不是好的办法。

致谢 X-衍射是由本所刘勇同志代作,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Danasso, F., Ferruti, P., *Polymer*, 1970, 11, 88.
- [2] Barbucci, R., et. al., *Polymer*, 19, 1978, 1329.
- [3] Barbucci, R., et. al., *Macromolecules*, 1981, 14, 1203.
- [4] Ferruti, P., et. al., *Polymer*, 1981, 26, 1336.
- [5] Barbucci, R., et. al., in "Advances in Biomedical Polymers", ed. Gebelein, C. G., p. 259—276, Plenum Press, 1987.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A POLY (AMIDO-AMINE)

ZHENG Ping and LI Shujie

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

A poly (amido-amine) was synthesized by reaction of piperazine with methylene-bis-acrylamide in aqueous solution. Factors influencing degree of polymerization are discussed. The poly (amido-amine) so obtained is tough, milky solid with high crystallinity. It is soluble in water, formic acid, acetic acid and phenol, but insoluble in alcohols, acetone, chloroform, ethylene dichloride and even dimethylformamide, dimethylsulfoxide. By refluxing in methanol, it reacts with butyl bromide and partially quaternized.

Key words Poly (amido-amine), Polyelectrolyte complex. Macromer