

研究简报

# 树枝状分子的合成及其水溶液表面张力的研究

黄 飞<sup>1</sup> 徐梁华<sup>1\*</sup> 许海燕<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中国医学科学院 中国协和医科大学基础医学部, 北京 100005)

**摘 要:** 合成了以乙二胺为核的 0.5~2.5 代的半代聚酰胺-胺型树枝状分子, 对合成的产物进行了碳核磁、红外等表征。采用 Wilhelmy 吊板法测定了 0.5~2.5 代不同浓度下半代聚酰胺-胺型树枝状分子水溶液的表面张力, 探讨了不同代数的半代聚酰胺-胺型树枝状分子的表面活性。结果表明: 半代的聚酰胺-胺型树枝状分子具有一定的表面活性, 其表面活性随代数的增加而降低。

**关键词:** 聚酰胺-胺型树枝状分子; 表面张力; Wilhelmy 吊板法

**中图分类号:** O632

树枝状分子(dendrimers)是近年来合成的一类特殊高分子<sup>[1-3]</sup>, 其结构一般由三部分组成, 最内部的是有多个活性点的初始核, 初始核上有  $N_c$  个反应活性官能团。常见初始核有氨( $N_c = 3$ )、乙二胺( $N_c = 4$ )、季戊四醇( $N_c = 4$ )等; 往外是内层, 由  $N_b$  (官能度)  $> 1$  的两种反应试剂交替连接在内部核心上, 每完成两步反应增长一代(Generation, 以下简称 G); 最外面一层是表面官能团区, 表面官能团的数目  $= N_c \times N_b^G$ 。低代树枝状分子可以充分伸展, 呈现平面结构。而高代树枝状分子, 由于空间位阻作用, 分子呈现球状结构<sup>[4]</sup>, 所以树枝状大分子具有高度支化、高度对称以及高表面官能团密度等特点(图 1)。目前关于高代树枝状分子的研究主要集中在

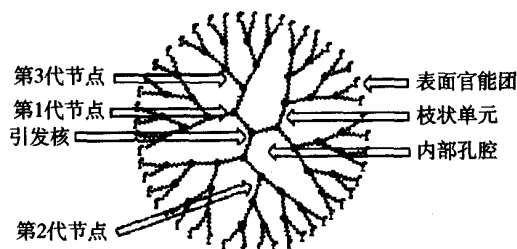


图 1 树枝状分子的结构示意图

Fig. 1 Structure of dendrimers

在应用领域, 大量报道了高代树枝状分子在基因治疗<sup>[5]</sup>、催化剂、杂化材料、液晶、表面活性剂等方面

的应用研究。但是关于低代树枝状分子的研究相对较少, 尤其是关于半代树枝状分子(进行了奇数步反应得到的产物)的碳核磁表征和表面活性研究鲜有报道。本文合成了以乙二胺为核的半代聚酰胺-胺型树枝状分子, 对其进行了碳核磁等表征, 并且探讨了半代聚酰胺-胺型树枝状分子的表面活性特性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与药品

Wilhelmy-Langumir 膜天平, Surface Tensometer ST-1, 日本岛津公司; 乙二胺、甲醇, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 丙烯酸甲酯, 分析纯, 北京世纪红星化工有限责任公司。

### 1.2 水溶液表面张力的测定

用 Wilhelmy 吊板法在 20℃ 下测定溶液的表面张力, 半代产物的水溶液久置会发生端酯基的水解, 所以测定的溶液必须是新配制的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 半代聚酰胺-胺型树枝状分子的合成

将反应容器置于 -10℃ 左右的冷浴中, 加入浓度为 1.87 mol/L 的乙二胺(EDA)/甲醇溶液, 通氮气后, 再加入适量的丙烯酸甲酯(MA), EDA 与 MA 的投入量比为 1:5 (摩尔比)。氮气保护, 25℃ 下反应 48 h。将反应得到的混和液放在旋转蒸发器中, 在 266 Pa, 27℃ 的条件下旋蒸 2 h, 得到收率为 98.5% 的 0.5 代产物。所得的产物与过量的乙二胺进行酰胺化反应得到整代分子。重复这两个步骤便

收稿日期: 2003-12-29

第一作者: 男, 1978 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: xulh@mail.buct.edu.cn

能得到所需要的半代树枝状分子(图 2)。

本合成中,各反应物的混合会释放出较多的混

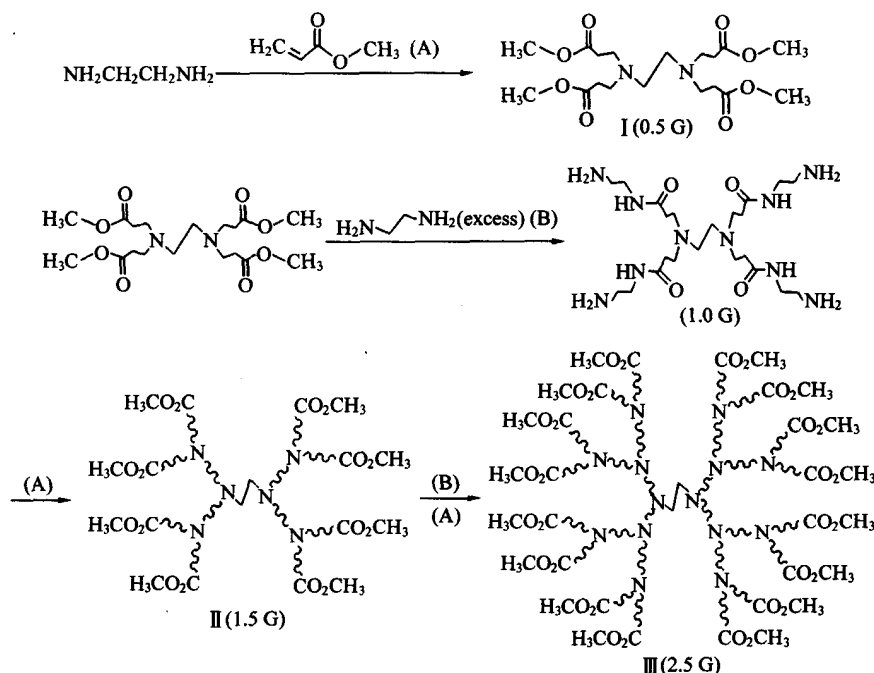


图 2 半代聚酰胺-胺型树枝状分子的合成路线

Fig. 2 Synthesis method of poly(amidoamine)

合热,引起体系温度升高,导致反应物中丙烯酸甲酯的自聚和乙二胺的氧化,并引发副反应(图 3),影响

合成产率及产物纯度。严格控制反应物混合速度及反应体系温度,可以有效地避免副反应的发生<sup>[1]</sup>。

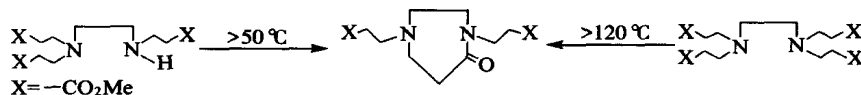


图 3 温度过高引起的树枝状分子内的环化

Fig. 3 Inner molecular cyclization of poly(amidoamine) led by high temperature

## 2.2 半代聚酰胺-胺型树枝状分子的表征

2.2.1 红外光谱 测定了半代产物的红外光谱(图 4),在谱图中,a 谱线是 0.5 代产物的红外吸收谱线,2952.71 cm<sup>-1</sup>,2828.92 cm<sup>-1</sup>是—CH<sub>3</sub>,—CH<sub>2</sub>—

的不对称和对称伸缩振动;1736.15 cm<sup>-1</sup>是酯羰基的伸缩振动;1437.16 cm<sup>-1</sup>是—CH<sub>2</sub>—的弯曲振动吸收;1363.75 cm<sup>-1</sup>是—CH<sub>3</sub>的弯曲振动吸收;1259.63 cm<sup>-1</sup>是叔胺的特征吸收;1198.35 cm<sup>-1</sup>是酯基中 C—O—C 的伸缩振动。b, c 谱线分别是 1.5 和 2.5 代产物的红外吸收谱线,谱线中除了具有 0.5 代产物的所有特征峰外,在 3317.31 cm<sup>-1</sup>,1665.51 cm<sup>-1</sup>,1536.18 cm<sup>-1</sup>也有峰出现,这些都是酰胺键的特征吸收峰。红外分析表明,0.5 代产物

含有—CH<sub>3</sub>,—CH<sub>2</sub>—,—COO—,—N—等特征基团,1.5 和 2.5 代产物中除了有这些基团外还有—CONH—,这些都与理论结构特征相符。

2.2.2 核磁表征 用 600 MHz 核磁谱仪测定三种合成产物的<sup>13</sup>C-NMR(图 5),0.5 G 谱图是典型的 0.5 代产物的<sup>13</sup>C-NMR 谱,其中在低场区只有 =

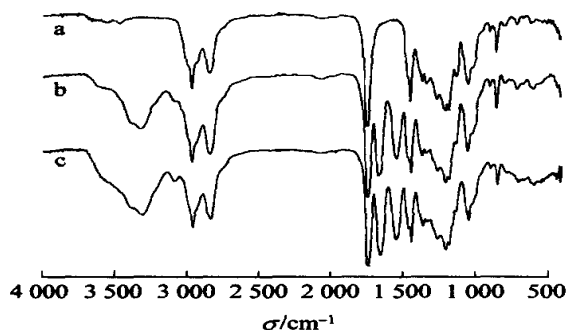


图 4 0.5,1.5,2.5 代产物的 IR 谱图

Fig. 4 IR spectra of half generations poly(amidoamine)

172.7 处的一个峰,这与 0.5 代分子中只有一种酯羰基是对应的。1.5 G 谱图中,在  $\delta = 172 \sim 173$  处有 d, n 两个峰,这分别是 1.5 代分子中酰胺基和酯基上碳原子的核磁共振峰。在高场处出现了 e 新峰,这是 0.5 代分子中的酯基被酰胺化后,与生成的酰胺基团上氮相连的碳原子的核磁共振峰。2.5 代

分子中,在  $\delta = 172 \sim 173$  处出现了三个峰,表明分子中有三种羰基,分别对应于内部的两个酰羰基和外围酯羰基。分析结果与理论分子结构( , ) 的特点相符合。对核磁谱图其它碳原子的指认也进一步证明了本文所合成产物的结构与理论结构相符。

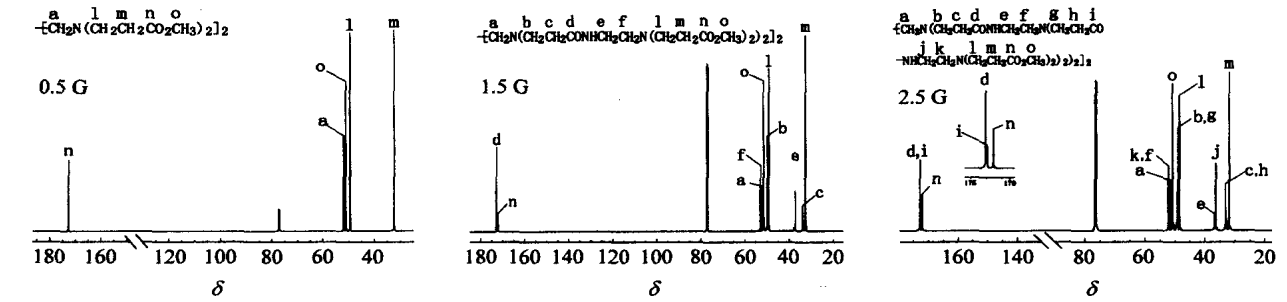


图 5 0.5,1.5,2.5 代聚酰胺-胺型树枝状分子的<sup>13</sup>C-NMR  
Fig.5 <sup>13</sup>C-NMR of 0.5,1.5,2.5 generation poly(amidoamine)

2.3 半代树枝状分子的表面活性

在 20 ℃ 下测定不同浓度 0.5,1.5,2.5 代产物水溶液的表面张力来表征半代分子的表面活性特性(表 1)。

于酯基终止的半代分子,内部的亲水基团逐渐被外围疏水的甲基所包埋,分子整体的亲水性逐渐降低,所以同浓度不同代数的半代分子的表面活性随着代数的增加而增加。

表 1 半代树枝状分子水溶液在 20 ℃ 时的  
表面张力 (mN·m<sup>-1</sup>)

Table 1 Surface tension of half generation poly  
(amidoamine) in water solution at 20

| c/(mmol/L) | 表面张力 (mN·m <sup>-1</sup> ) |       |       |
|------------|----------------------------|-------|-------|
|            | 0.5 G                      | 1.5 G | 2.5 G |
| 1.00       | 63.4                       | 58.5  | 56.2  |
| 5.00       | 61.4                       | 56.5  | 53.8  |
| 10.0       | 59.3                       | 54.3  | 50.6  |
| 30.0       | 56.6                       | 53.1  | 48.6  |
| 50.0       | 55.1                       | 52.0  | 47.0  |
| 100        | 53.2                       | 51.3  | 45.4  |

从表 1 可以看出,0.5,1.5,2.5 代产物都具有降低水的表面张力的作用,而且随着加入量的增加,这种作用趋势增加。其原因可能是此类高分子由亲水和亲油两部分组成,其亲水基团是内部的酰胺基和叔胺基,亲油基团是外层的甲基(图 2)。这种结构使树枝状分子有一定的表面活性<sup>[6]</sup>。

另外,在相同浓度时,随代数增加树枝状分子降低水表面张力的能力有所增强(图 6)。这是因为,随着代数的增加支化度相应地增加,分子内的空间效应使树枝状分子的结构逐渐转变为球状结构,对

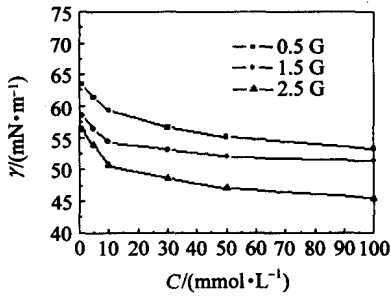


图 6 20 ℃ 时半代产物水溶液的表面张力  
随浓度的变化关系

Fig.6 Influence of concentration on the surface tension  
of half generation poly(amidoamine) at 20

3 结论

本文合成了 0.5,1.5,2.5 代聚酰胺-胺型树枝状分子,用 IR 和<sup>13</sup>CNMR 等手段研究了所得到的产物的结构。研究了半代树枝状分子的表面活性,试验发现半代树枝状分子有较强的表面活性,并且其表面活性随着代数的增加而增强。

参 考 文 献

[1] Tomalia D A, Baker H, Dewald J, et al. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules[J]. Polym

- J, 1985, 17(1): 117 - 132
- [2] Tomalia D A, Naylor A M, Goddard W A. Starburst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1990, 29(2): 138 - 175
- [3] Vogtle F, Gestermann S, Hesse H, *et al.* Functional dendrimers[J]. *Prog Polym Sci*, 2000, 25(7): 987
- [4] Gregory P Perez, Richard M Crooks. Selectively permeable dendrimers as molecular gates[J]. *Interface*, 2001, 10:34 - 38
- [5] 郭晨莹, 王恒. 纳米材料在基因转染中的应用——Starburst PAMAM dendrimers 研究现状[J]. *基础医学与临床*, 2002, 22(2): 103 - 108
- [6] 宋世谟, 王正烈, 李文斌. 《物理化学》第三版[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998, 202

## Synthesis of poly(amidoamine) and its surface tension in water solution

Huang Fei<sup>1</sup> Xu Liang-hua<sup>1</sup> Xu Hai-yan<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. School of Basic Medicine, CAMS & PUMC, Beijing 100005, China)

**Abstract:** A series of EDA core based poly(amidoamine) from 0.5 to 2.5 generation were synthesized and characterized with NMR and IR. Wilhelmy measuring plate method was taken to measure the surface tension of half generation poly(amidoamine) from 0.5 to 2.5 in water solution, and the variety in surface tension of the different generations matching with the variety of concentration were studied. It can be observed in the experiments that the half generations of the poly(amidoamine) show some surface activity in a way which is different from the integrity generations, and the solutions with the same concentration of the different generations have a lower surface tension from generation 0.5 to 2.5.

**Key words:** poly(amidoamine); surface tension; Wilhelmy measuring plate

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 105 页)

## Processing window and failure modes in polymer bulge forming (PBF)

He Ya-dong Zhu Fu-hua

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Different failure modes of the polymer blanks were discussed including buckling, bursting and wrinkling behavior during the free bulge forming process. Every failure mode has its own mechanism. Loading procedures of PBF are the most important one among the factors that will affect failure behavior of the polymer blanks. Measures to prevent the blank breakage were also investigated. A process window for PBF was constructed by theoretically analyzing the tube buckling and bursting behavior. This provides the foundation of designing the reasonable technical parameters and avoiding the blank failure in PBF process.

**Key words:** polymer; bulge forming; process window

(责任编辑 刘同帅)