

研究简报

不同代数超支化聚胺酯的制备及其
在钕纳米粒子制备中的应用莫尊理^{1,2*}, 牛贵平¹, 李贺军², 刘艳芝¹, 孙亚玲¹, 陈 红¹

(1. 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070;

2. 西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072)

摘要: 以 *N,N*-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯单体和季戊四醇(核)为原料, 采用“准一步法”合成了具有端羟基的超支化聚胺酯(HPAE)。采用凝胶色谱、红外光谱、核磁共振和热重分析等对其进行了结构表征及性能探究。再以 HPAE 封装稀土粒子钕(Nd), 制备出 Nd 复合纳米粒子, 透射电镜(TEM)分析结果表明: 随着 HPAE 代数增大, Nd 纳米颗粒粒径越均匀, 分散度越好。

关键词: 超支化聚胺酯; 复合纳米粒子; 制备; 功能化

早在 1952 年, Flory^[1] 从理论上阐述了通过 AB_x 型单体间的缩聚反应制备超支化分子的可能性。近年来, 超支化聚合物以其独特的结构和性能已引起了越来越多的关注^[2, 3]。超支化聚合物在功能材料的开发应用方面具有广阔的前景^[4-6]。一些学者已开始对超支化功能高分子进行探索, 并已取得初步成果^[7-9], 超支化分子的合成与应用是 21 世纪高分子科学发展的重要方向之一^[10, 11]。

在国内, 卢然^[12]、李国平等^[13, 14]以超支化分子作为模板, 制备了粒径均一、结构稳定、分散均匀的金属纳米粒子。作者在以前工作^[15, 16]的基础上, 采用“准一步法”, 即后一代生成物均由前一代产物填加单体(不另加核), 合成了分子量分散性较好的超支化聚胺酯, 并以其为模板和稳定剂与前稀土中磁性较强的稀土元素 Nd 复合, 制备出粒径均匀的 Nd/HPAE 复合纳米粒子; 对超支化分子的分子量分布, 热性能以及 Nd/HPAE 复合纳米粒子的形貌等特征进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

乙二醇胺、丙烯酸甲酯、季戊四醇、对甲苯磺酸、乙酸酐、吡啶、三氯化钕(NdCl₃)、硼氢化钠, 均为分析纯, 所用蒸馏水为二次水。

红外光谱仪(Alpha Centauri FT-IR, 涂膜); 核磁共振仪(Mercury Plus-400 型, 以氘代氯仿为溶剂, TMS 为内标); 透射电子显微镜(JEM2010 型); 凝胶色谱仪(Waters244 型 GPC-LC, 四氢呋喃为溶剂, 流速为 1.0 mL/min); 元素分析仪(Cabot-Erba 1106 型, 意大利)。

1.2 超支化聚胺酯单体的合成

参照文献方法^[17]合成 *N,N*-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯单体(如图 1 所示)。

1.3 2.0 代(G)超支化聚胺酯的合成(分子量 $M=2044$)

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20030699011)、甘肃省自然科学基金(3ZS051-A25-050)、西北工业大学博士论文创新基金(CX200309)、甘肃省高分子材料重点实验室重点项目(2D-04-14);

作者简介: 莫尊理(1963-), 男, 教授, 现从事树状高分子与功能纳米材料的研究;

* 通讯联系人, E-mail: mozl@163.com.

按摩尔比 1:12 称取季戊四醇和上述单体, 以甲醇为溶剂, 加入 0.1 g 对甲基苯磺酸作为催化剂, 于 120 °C 恒温搅拌 3 h, 减压除去溶剂甲醇, 得到一种淡黄色粘稠状液体, 即得产品。

1.4 3.0G、4.0G 超支化聚胺酯的合成

按化学计量分别称取单体与 2.0G 超支化聚胺酯, 重复上述步骤, 即得 3.0G 和 4.0G 超支化聚胺酯。

1.5 Nd HPAE 纳米粒子的制备

用二次水将前面合成的 2.0G, 3.0G 和 4.0G 超支化分子配制成 0.012 mol/L 的溶液。向其中分别滴加 0.06mol/L 的 NdCl₃ 水溶液, 剧烈搅拌 1 h; 在氮气保护下缓慢滴加 0.6 mol/L 的 NaBH₄ 水溶液, 随着还原剂的加入, 混合液的颜色逐渐加深; 室温下搅拌 12 h, 即得产品。

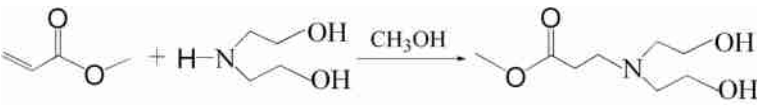


图 1 N,N-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯单体的合成流程

Figure 1 The synthesize route of N,N-diethylol-3-amine methylpropionate

2 结果与表征

2.1 N,N-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯单体的表征

用元素分析仪对所合成单体中的 C、H、N 进行元素定量测定, 结果如表 1 所示。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。

表 1 单体的元素分析结果
Table 1 Results of elementary analysis of monomer

	C / %	H / %	N / %
Theoretical value	50.26	8.90	7.33
Experimental value	49.42	9.36	7.52

表 2 超支化聚胺酯的分子量和分子量分布
Table 2 The molecular weight and the polydispersity of hyperbranched poly(amine-ester)

Generation	M_t	M_n	M_w / M_n
2.0G	2044	785	1.03
3.0G	4588	1053	1.07
4.0G	9676	1821	1.02

2.2 分子量与分子量分布

从实验测定数据可以看出, 随着超支化分子代数的增加, GPC 测得分子量(M_n)比实际分子量(M_t)要低, 而且偏低的倾向明显递增。这主要是由于在“准一步法”聚合过程中, 生成了较低分子量的聚合物, 得到不同分子量超支化分子的混合物; 在 GPC 测量中使用聚苯乙烯为标样, 超支化分子特殊的分子结构导致流体力学半径小, 这也影响了分子量测定的准确性。由相对分子质量分布指数可以看出, 不同代数超支化分子的相对分子质量分布(M_w / M_n)较接近, 表明“准一步法”合成过程具有控制相对分子质量分布的作用, 没有分子内部结构的变化。

2.3 羟值的测定

准确称取一定量的样品, 溶于乙酸酐/吡啶($v/v=1:5$)混合溶液中, 在 110 °C 下回流 1.5 h, 使其乙酰化, 冷却后加入 20 mL 蒸馏水, 用 0.5 mol/L 的 KOH-乙醇溶液滴定, 测定超支化聚合物的羟值。

表 3 超支化聚胺酯的羟值
Table 3 The hydroxy value of hyperbranched poly(amine-ester)

Generation	2.0G	3.0G	4.0G
Theoretical value / (mg KOH/g)	438	391	370
Experimental value / (mg KOH/g)	449	397	383

由表 3 可知,理论羟值和实验羟值都随着超支化分子代数的增加而减小。这是由于生成的超支化分子支化度较小的原因,其结构内部存在不规整性和缺陷^[10-11];单体之间互相聚合生成小分子量的聚合物,其不易与超支化聚酯大分子链上的羟基再发生反应,导致超支化分子的羟值随着分子量的增加反而略有减小;随着超支化分子代数的增加,羟值呈减小趋势,其实验值比理论值略高。

2.4 红外光谱分析

图 2 为单体和 2.0G 超支化化合物的红外谱图。从单体的谱图可以看出,波数为 3391 cm^{-1} 的宽谱带为端羟基的特征吸收峰,波数为 2951 cm^{-1} 附近的窄谱带为与酯键和叔胺键相连的烷基特征吸收峰,波数为 1731 cm^{-1} 附近的窄谱带为酯键的羰基特征吸收峰,波数为 1044 cm^{-1} 附近的吸收峰为羟基的 O-H 弯曲振动峰。在 2.0G 超支化化合物的红外谱图中,端羟基的特征吸收峰减弱(3368 cm^{-1} 附近),这是由于 2.0G 的端羟基增多,易形成分子内氢键,所以吸收峰向低频移动。在 1616 cm^{-1} 附近出现的吸收峰,是反应中加入的对甲苯磺酸中的苯环的特征吸收峰。该谱图中无双键特征峰,说明丙烯酸甲酯已基本反应完全。红外分析表明,所合成单体和超支化化合物与理论结构基本相符。

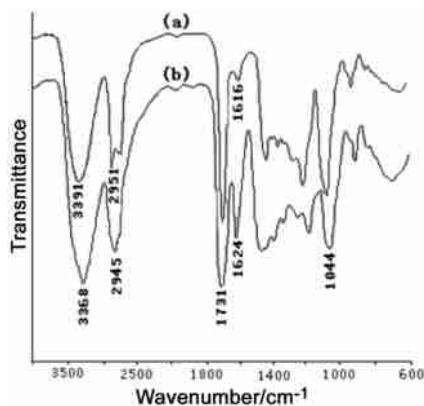


图 2 红外谱图

(a: *N,N*-二烷基-3-氨基丙酸甲酯单体, b: 2.0G 超支化聚胺酯)

Figure 2 FT-IR spectra of a: The monomer of *N,N*-diethyl-3-amine

Methylpropionate and b: 2.0G hyperbranched poly(amine-ester)

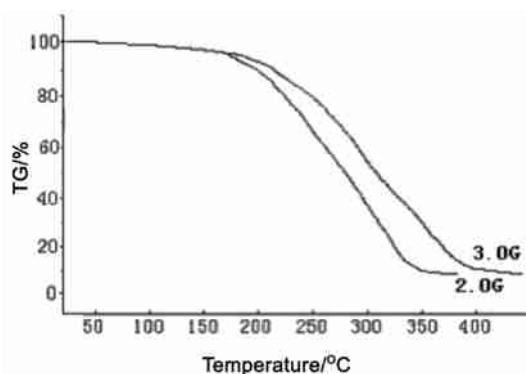


图 3 样品的热失重图谱

Figure 3 TG curves of 2.0G and 3.0G hyperbranched poly(amine-ester)

2.5 热失重分析

图 3 是以季戊四醇为核的 2.0G 和 3.0G 超支化聚胺酯的 TG 图谱。由图可知,聚合物在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前没有明显的失重,是由端羧基与它相邻的酰胺键脱水生成酰亚胺的过程。在 $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间样品失重达 70% 以上,为聚合物主链的断链过程,说明了聚合物具有良好的热性能。2.0G 超支化大分子纯度比较高,而 3.0G 聚合物具有更好的热稳定性能。

2.6 核磁共振分析

图 4 为 2.0G 和 3.0G 超支化聚胺-酯的核磁共振图谱。在(b)中化学位移为 $\delta=3.7$ 处的单峰来自与酯基相连的亚甲基, $\delta=3.6$ 附近的多重峰来自与羟基相连的亚甲基; $\delta=3.42$ 处的单峰来自羟基; $\delta=2.4\sim 2.8$ 之间的多重峰来自与羰基和 N 原子相连的次甲基,没有氢键特征峰。图(a)的图谱与图(b)相似,但由于氢键和电子效应增强等因素的影响,各种峰的位置发生偏移,峰的裂分更加明显。在 $\delta=3.25$ 附近出现多单峰来自羟基上的 H 原子与 N 原子形成的氢键。

2.7 HPAE/Nd 纳米粒子的 TEM 分析

比较图 5 中不同代数 HPAE/Nd 纳米粒子 TEM 图可以看出,2.0、3.0G 复合纳米粒子存在团聚现象,粒径比较大;而图 c 中 4.0G HPAE/Nd 的复合效果最佳。其原因主要是由于低代(如 2.0G 和 3.0G)超支化分子的表面比较开放,而随着代数的增加,内部空腔也随之在纳米级范围之内增大,这样会对 Nd 粒子起到很好的稳定作用。在图 c 中,纳米颗粒的平均粒径是 $4.8\pm 1.0\text{ nm}$,这与作者通过分子模拟得到的 4.0G

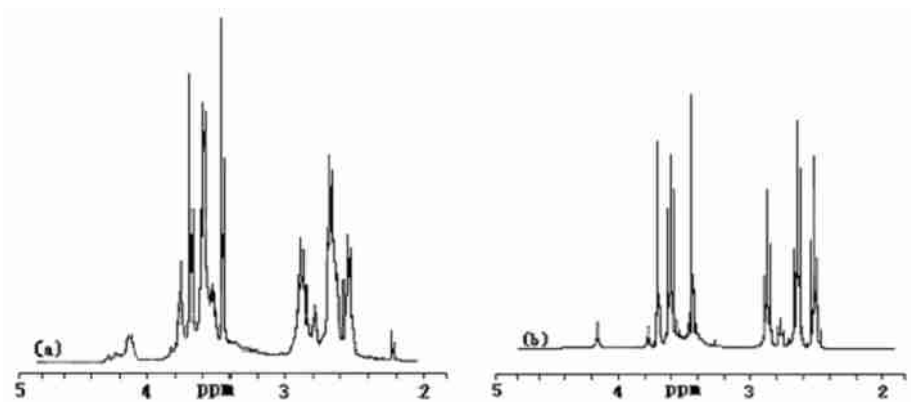


图 4 核磁共振图谱
(a: 2.0G 超支化聚胺酯, b: 3.0G 超支化聚胺酯)
Figure 4 ¹H NMR spectra of a: 2.0G and b: 3.0G hyperbranched poly(amine-ester)

HPAE/Nd 的直径 3.98 nm 基本相符, 大部分 Nd 原子进入超支化分子内部空腔, 但仍有部分吸附在树形分子外围。可以肯定的是: HPAE 在纳米颗粒的制备过程起到了很好得模板和稳定的作用。

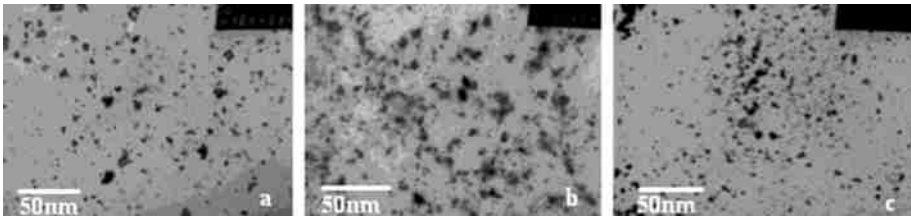


图 5 不同代数 HPAE /Nd 纳米颗粒 TEM 图
Figure 5 TEM spectra of HPAE /Nd nanoparticles of different generations
(a: 2.0G HPAE/Nd, b: 3.0G HPAE/Nd, c: 4.0G HPAE/Nd)

3 结论

本实验应用准一步法, 设计合成了不同代数的超支化聚胺酯。通过直接化学还原法, 以合成的聚胺酯为模板和稳定剂, 得到不同粒径大小的 Nd/HPAE 纳米粒子。HPAE 的代数不同, 表面空间拥挤程度各异; 一般来说, 较低代超支化分子结构比较开放, 起不到模板和稳定剂的作用, 第四代超支化分子已由开放式结构转变为具有内部空腔和大量分支的球形结构。当然, 其复合效果与作者前面的工作中所做的以树状分子 PAMAM 为模板的纳米复合体系的复合效果相比存在一定的差异, 这主要是因为超支化分子的支化度较小所致。对于其复合机制及稳定性问题我们也将在今后的工作中作更深层次的研究。

参考文献:

[1] Flory P J. Principles in Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953.
[2] Hedenqvist M S, Yousefi H, Malmstrom E, et al. Polymer, 2000, 41: 1827~1840.
[3] Malmstrom E, Johansson M, Hult A. Macromolecules, 1995, 28: 1698~1703.
[4] Chungkyun K, Hyojeong K. Chimie, 2004, 7: 503~507.
[5] Uhrich K. Trends Polymer Science. 1997, 5: 388~393.
[6] Fomina L, Fomine S, Salcedo R, et al. Polymer, 1996, 28: 1071~1076.
[7] Fomine S, Rivers E, Fomina L, et al. Polymers from coumarines 4, 1998, 39: 3551~3558.
[8] Zhang Y, Wang L, Wada T, et al. Polym Sci Polym Chem Ed, 1996, 34: 1359~1363.
[9] Zhang Y, Wada T, Sasabe H. Polymer, 1997, 38: 2893~2897.
[10] Kim Y H, Webster O W. Macromolecules, 1992, 25(21): 5561~5572.
[11] Schmaljohann D, Komber H, Barratt J, et al. Macromolecules, 2003, 36: 97~108.

(下转第 89 页)

[48] 杜昱光, 白雪芳, 虞星炬, 等. 中国生化药物杂志, 1997, 18(5): 268—271
 [49] 柴平海, 张文清, 金鑫荣. 大学化学, 1999, 14(2): 36~39.
 [50] Agullo E, Ramos V, Varilas M A. Analesde La Association Química Argentina, 1998, 86(1—2): 1.
 [51] 夏文水, 张帆, 何新益. 无锡轻工大学学报, 1998, 17(4): 0—14.
 [52] 李瑞国. 邢台学院学报, 2004, 19(2): 77~79.

Study Progress of the Low Molecular Weight Chitosan on Preparation Separation Purification and Distinguishing

FENG Xiao-qiang¹, YANG Sheng², SU Zhong-xing¹, LI Hui-xue², ZHAO Hai-hong²
 (College of Chemistry and Chemical Engineering , Lanzhou University, Lanzhou 73000, China ;
 (School of Life Science and Chemistry, Tianshui Nomal University, Tianshui 741001, China)

Abstract: This paper contained the newest literatures on the degradation of chitosan at home and abroad in recent decade years, and gave an systematic summary on the low molecular weight chitosan on preparation, separation, purification and distinguishing.

Key words: Chitosan; Degradation; Preparation; Separation; Purification; Distinguishing

(上接第 51 页)

[12] Bao C Y, Jin M, Lu R, et al. Mater Chem Phys, 2003, 82: 812~817.
 [13] 李国平, 罗运军, 徐厚才. 无机化学学报, 2004, 20(1): 61~64.
 [14] 李国平, 罗运军, 谭惠民. 化学学报, 2004, 62(12): 1158~1162.
 [15] Mo Z L, Sun Y X, Chen H, et al. Polymer, 2005, 46: 12670~12676.
 [16] Mo Z L, Wang K J, Chen H, et al. Rare Earth, 2004, 22: 63~66.
 [17] 陆玉, 林德, 魏焕郁, 等. 高分子学报, 2000, 4: 411~414.

Preparation and Functionization of Hyperbranched Poly(amine-ester) of Different Generations

MO Zun-li^{1,2*}, NIU Gui-ping, LI He-jun², LIU Yan-zhi¹, CHEN Hong¹
 (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;
 2. College of Material science and Engineering, Northwestern Politechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The synthesis of a series of polydisperse hyperbranched poly(amine-ester)s based upon pentaerythritol (as a core molecule) and *N,N*-diethylol-3-amine methylpropionate is described, proceeding in pseudo-one-step manner. The molecular composition of HPAE was characterized by GPC, FT-IR, ¹H NMR and TGA. The the moset of hyperbranched poly(amine-ester) synthesized in this study becomes better as the generation increases. So, those materials may be modified to meet particular application. Then highly uniform and monodisperse Nd nanoparticles, protected by hyperbranched poly(amine-ester), were prepared in aqueous solution. Transmission electron microscopy (TEM) has been used to study the structure and characterization of the nanocomposites. From which it showed that Nd nanoparticles were formed inside HPAE and the size distribution fits a lognormal distribution as the generation increases. Those excellent dispersivity and good results allow for a complete prepare of nanoparticles by simple procedure.

Key words: Hyperbranched poly(amine-ester) ; Nanoparticles; Preparation; Functionalization