

知识介绍

聚酰胺-胺树状大分子的应用

吴文娟, 徐冬梅, 张可达^{*}, 朱秀林, 宁春花
(苏州大学化学化工系, 苏州 215006)

摘要:聚酰胺-胺(PAMAM)树状大分子是目前树状大分子化学中研究较为成熟的一类,是三种已经商品化的树状大分子之一,其功能化和应用是目前树状大分子领域的热点。PAMAM已在多个领域显示出良好的应用前景。本文主要对PAMAM在表面活性剂、催化剂、纳米复合材料、金属纳米材料、膜材料、导电材料等方面的应用进行评述。

关键词:聚酰胺-胺(PAMAM);树状大分子;功能化;应用

聚酰胺-胺(PAMAM)树状大分子是近年来合成并迅速发展的一类新型聚合物,是目前研究最广泛、最深入的树状大分子之一。相对于线型的聚合物,其结构固定规整,由中心向外对称发散并高度分支,有着极好的几何对称性。许多研究结果表明,由发散法合成的PAMAM树状大分子,在低代数(3.0G以下)为敞开和相对疏松的结构,在高代数(4.0G以上)则是表面紧密堆积的结构^[1]。与传统的大分子相比,这类大分子可以在分子水平上严格控制 and 设计分子大小、形状结构和功能基团,来满足不同的目的和要求。PAMAM树状大分子的一个重要结构特点就是具有大量的端基官能团,因此通过对端基官能团的改性可以得到具有不同用途的树状大分子。另外,PAMAM树状大分子成为商品化的原因还在于合成容易,每一步可接近定量,目前已合成到10代。自从1985年Tomalia等^[2]首次用发散法合成PAMAM树状大分子以来,基于PAMAM已制备了多种多样结构的树状大分子,其性能和应用亦得到了较为充分的研究。莫尊理^[3],叶玲^[4]等报道了PAMAM在生物医学领域的应用,本文重点在于总结PAMAM在表面活性剂、感光材料、纳米材料、膜材料以及催化等方面具有的潜在用途。

1 表面活性剂

树状大分子PAMAM作为表面活性剂与传统的表面活性剂的结构是不一样的,随着代数的增多,它接近于球形,但分子中碳氢链及甲基是亲油基团,羧基和胺基是亲水基团,因而有增溶、破乳、稳定的作用,可以应用于生物医药、材料改性、工业催化和石油开采等领域中。

Milhem等^[5]用PAMAM树状大分子可以增加亲油的布路芬和其他水溶性差的药物在水中的溶解性。这是由于药物分子与树状大分子的表面胺的特殊静电作用,通过对表面基团的尺寸、数量及类型的最佳化,可以最大程度地提高浓度。Milhem等^[6]继续报道了树状大分子PAMAM与传统的

基金项目:苏州大学青年基金(Q3109205);苏州大学博士论文基金资助;

作者简介:吴文娟(1979-),女,江苏高邮人,苏州大学化学系在读硕士,主要从事树状大分子方面的研究;

^{*}通讯联系人

SDS 相比,具有更大的增溶效果。另外,进行树状大分子表面处理可控制缔合药物分子的释放。叶玲等^[7]也报道了 PAMAM 树状大分子可作为亲脂性弱酸性药物的增溶剂,也是基于端基胺与羧基的静电作用。由于树状大分子 PAMAM 内部具有大量的空腔,可以容纳小分子,利用表面的静电吸引增溶,Crooks 等^[8]报道了 PAMAM 树状大分子可用脂肪酸静电配位复合增加在非极性溶剂中的溶解性,且可以使亲水性客体分子进入树状大分子的内部。这种增溶作用,对作为药物输送载体和催化剂载体具有实用价值。

由于树状大分子的末端含有大量的活性基团,能够强烈地吸附油水界面,使新生成界膜的强度降低,有利于破乳。王俊等^[9,10]采用发散法合成的 PAMAM 树状大分子,其中 3 代的 PAMAM 对 O/W 型模拟原油乳液具有高效的破乳性能,破乳过程与常规的破乳剂不同,能迅速脱出乳液中的油相。在 50℃,添加量为 100mg/l 时,脱水率超过 90%。目前 O/W 型乳液破乳剂种类很少,由 PAMAM 树状大分子制得的新型破乳剂可以解决油田的后期问题。

周贵中等^[11,12]认为 PAMAM 树状大分子作为稳定剂的乳化炸药是一种性能优良的工业炸药,通过高低温循环电导率测定,常温贮存电导率测定,透射电镜观察等测试手段,证明了 PAMAM 为稳定剂的乳化炸药具有极高贮存稳定性。对该种乳化炸药爆速测试结果表明,稳定化后的乳化炸药比不添加 PAMAM 的乳化剂炸药的爆速略高,并对爆炸性能不会带来负面的影响。

2 催化剂

PAMAM 大分子中有大量的含 N 的官能团(伯胺、叔胺、酰胺),一层一层有规律地排列,随着代数的增加以 2ⁿ 倍的增加。而且 PAMAM 树枝状高分子的分子内部具有可变的空腔,分子内部和外部具有大量的活性官能团,所以可以在 PAMAM 树状大分子的内部引入催化剂的活性中心^[13],在空腔内部完成整个催化过程,同时也可以利用端基的活性,将催化剂的活性中心联结在分子的外部^[14]。Alper 等^[15]用二苯膦甲醇进行磷酸酯化,再络合形成 Pa-双甲基 TMEDA(四亚甲基二胺)络合物可催化芳基溴化物与丙烯酸盐、苯乙烯的 HECK 反应,并能回收再利用。王金凤等^[16]报道了用 PAMAM 树状大分子与四氯化钛形成配合物可引发 α -甲基苯乙烯的反应。另外,PAMAM 树状大分子本身也可以起到催化剂载体的作用,Zhao^[17]报道了用 4.0 代的 PAMAM 树状大分子作为样板,将过渡金属 Cu、Pt、Pd 等分散在其表面上,起到载体的作用,该催化剂可用于烯烃的加氢反应。这为贵金属催化剂提供了一类新型的载体。

3 纳米复合材料

“纳米复合材料”(Nanocomposites)是 80 年代初由 Roy 等提出来的,与单一相组成的纳米结晶材料和纳米相材料不同,它是由两种或两种以上的吉布斯固相至少在一个方向以纳米级大小(1~100nm)复合而成的复合材料^[18]。近年来在 PAMAM 树状大分子领域中关于纳米复合材料的报道不少。Valluzzi 等^[19]以 PAMAM 树状大分子为聚合的模板,用肼还原 PAMAM-四氯金酸盐来制备稳定的金-树形分子。用聚 4-磺酸钠苯乙烯(PSS)作为相反电荷的聚电解质,通过静电逐层组装成均匀的多层金-树形大分子纳米复合材料。Balogh 等^[20]报道了表面经修饰的 PAMAM 树状大分子用来制备 Cu-PAMAM、Ag-PAMAM、Au-PAMAM 等树状金属纳米复合材料。通过 TEM、紫外-可见及散射技术来表征,根据实际金属含量的变化位置,可给出在其内、其外及混合型的纳米复合材料的结构,其光学性质可反映出不同的结构。Sooklal 等^[21]报道了制备 CdS-PAMAM 树状大分子纳米复合材料的

方法。单个的 CdS 作为半导体,其光学性质一直得到人们的青睐。据研究表明,CdS-树形大分子的纳米复合材料具有稳定性,并能发射蓝光,这种复合材料加到 SiO₂ 母体中可生产出稳定、发蓝光的玻璃。尽管近年来对纳米复合材料的研究较多,也取得了较大的进展,但还不能准确表征纳米材料的各种精细结构,解释纳米材料所具有的新特性;还不能实现对纳米颗粒形态、尺寸、分布的有效控制,最终合成出符合设计性能要求的纳米复合材料。

4 金属纳米材料

金属纳米材料,是 80 年代开发的一种高科技新材料,可用来作石油化工的催化剂,因为当金属成为纳米微粒后,表面积增大,表面活性增高,因而催化活性、吸附能力也提高,部分取代昂贵的铂族金属,还广泛用于超细金属导电胶,超低温热交换器以及复合材料的优良的添加剂。纳米金属的熔点较普通金属熔点低,硬度要比传统的粗晶材料硬 3~5 倍^[22],将金属纳米粒子添加到化学纤维中可以起抗静电的作用。Keki 等^[23]报道了在端基是 NH₂ 和 COOH 的 PAMAM 树状大分子中纳米微粒银的光化合成,经分光光度测定和透射电子显微镜可观察到平均直径在 7nm 左右的纳米银。可用于减摩涂层材料,银纳米粒子添加到化学纤维中还有灭菌除臭的功能。Groehn 等^[24,25]用带电的 PAMAM 树状大分子来形成有机-无机杂化胶体,可作为主客体纳米级合成的模板。6~9 代的 PAMAM 树状大分子各自都可给出一个金胶体的模板,来制备金纳米材料。10 代 PAMAM 树状大分子可以制备更小的金粒子。Zhao 等^[26]1998 年报道了利用 PAMAM 树状大分子作为制备纳米材料的“纳米池”,通过树状大分子的内部空隙,还原 Cu²⁺ 为 Cu 粒子,也就是使在内部的 Cu²⁺ 被化学法还原成粒径为 4~6nm 的团簇。改变树状分子的结构和尺寸,可以控制生成不同大小的纳米粒子,1999 年继续报道了制备尺寸在 1~2nm 的金属纳米簇。关键步骤是将一定量的金属离子分配在 PAMAM 树状大分子的内部,金属离子会与内部的叔胺结合。通过一个置换反应,生成的粒子稳定而细小,反应完全而且快^[27]。这种方法有望用于制备过渡金属纳米材料。

5 膜材料

近年来,膜的研究不断引起人们的重视。PAMAM 树状大分子具有高官能度、球形对称三维结构以及分子间和分子内不发生链缠结等结构特点。因此,它们具有粘度低、活性高、可控制的表面基团及化学稳定性,可以形成具有一定特色的超薄膜。Dvomic 等^[28]用有机硅对 PAMAM 树状大分子进行了交联,形成了纳米结构的薄膜,这种薄膜呈无色透明内部具有纳米尺寸均一的三维树状微区,在有机溶剂中只溶胀不溶解,可作为涂料,分子海绵。Regen 等^[29]在 1994 年就报道了利用 PAMAM 树状大分子的胺端基,将其沉积到 Pt²⁺ 离子活化的表面,重复这一过程,即得到多层膜。重复 12 次可得到厚 80nm 的薄膜。没有 Pt²⁺,则不会有生成层的现象,说明金属离子在层与层之间形成了树状大分子内的金属-胺键。此外,PAMAM 树状大分子还可以去修饰膜,Hu 等^[30]利用 PAMAM 树状大分子胺基,将大分子连到 PEN(聚萘)的表面上,可增加表面官能团的浓度。生物活性分子固定在这种修饰膜上,可用作生物传感器。Tsukruk 等^[31]利用静电作用将表面分别带有正负电荷的 PAMAM 树状大分子在硅表面进行层状沉积形成薄膜。基于此,王金凤等^[32]报道了 4 代的 PAMAM 树状大分子季铵盐和聚苯乙烯磺酸盐为结构单元的自组装行为,所形成的超薄膜与 Tsukruk 等研究结果是一致的。另外,在单层膜方面也出现了不少报道。Sui 等^[33-34]在一个 4 代的 PAMAM 树状大分子上连有 64 个 12-羟基十二酸合成了圆盘形的两亲 PAMAM 树状大分子,在 3 代的 PAMAM 树状

大分子上连有 PDA(二十五烷二酸)制备出了可聚合的两亲树状大分子,它们在水/气界面都可以形成单层膜。后者在紫外光的照射下容易聚合。

6 导电材料

Miller 等^[35]将合成的 PAMAM 树状大分子用阳离子萘二酰亚胺修饰后,在水溶液中用硫代硫酸钠还原为阴离子,去除水分,即生成导电的聚合物粉末。将改性后的第三代 PAMAM 树状大分子制成膜,完全还原的膜在中性环境下电导率为 10^{-3} S/cm,半还原的膜电导率为 10^{-2} S/cm。Gong 等^[36]报道了经甲基化,季铵化作用制备 2 代、3 代的 PAMAM 树状大分子的季铵盐,得到树状阳离子导体,测得的电导率为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ S/cm。不久又报道了由端基是碱金属羧酸盐的 PAMAM 树状大分子所制备的阳离子导电的树状大分子电解质^[37],有着类似的电导率,由于 PAMAM 树状大分子的结构,阳离子导电的热变不适合 WLF 机理,也不适合阿伦尼乌氏方程。当将高氯酸锂与羧酸锂的两个 PAMAM 树状大分子混合会改善阳离子导体的导电性。

7 其他

罗运军等^[38]用分光光度法研究了 4.0 代 PAMAM 树状大分子及其衍生物与 Cu^{2+} 的络合作用。发现端氨基 PAMAM 树状大分子主要存在 Cu-N_4 和 Cu-N_2 两种配位方式;端羟基 PAMAM 树状大分子主要存在 Cu-N_2 的配位方式。随着代数的增加,PAMAM 树状大分子所能络合 Cu^{2+} 的数目也不断增加。由于这个特点,PAMAM 树状大分子可作为有毒金属离子的络合剂,用于处理有毒金属离子引起的水污染。

PAMAM 树状大分子具有较低的熔融粘度,良好的相容性和较多的可改性端基,可应用于涂层体系。魏焕郁等^[39]报道了对 PAMAM 树状大分子的末端进行改性,引入可结晶的链段,获得半固半结晶的聚合物,可作紫外光固化的粉末涂料。这种涂料不含溶剂,无 VOC 排放,原料的利用率高,操作方便。

Klimash 等^[40]合成了含二硫化物的 PAMAM 树状大分子,在非还原条件下是惰性的,有还原剂会形成 $-\text{HS}$ 。可以提供核上含有单一二硫化物官能团的 PAMAM 树状大分子,可被还原成 4 个巯基,用于诊断上的结合剂及磁性树脂显像,在石英晶体共振腔上制备自组装的树形大分子单层,给出修饰的 PAMAM 树状大分子,这对探测多样离子或分子是有帮助的。另外,还可以提供端基是二硫化物的 PAMAM 树状大分子,可用来制备稳定的、可硫化的树脂化合物。

Wang 等^[41,42]以 2~4 代的 PAMAM 树状大分子为核中心,端基为羧基的半遥爪 PHPMA[N-(2-羟丙基)甲基丙烯酸酰胺]作为分枝,合成了星形的聚合物。对于含有 DOX(一种抗生素)的星形 PHPMA,其活性不同于线形的 HPMA 共聚物,可用于药物载体。

Dvornic 等^[43~45]也报道了合成内部含亲水的 PAMAM 树状大分子外含亲油的有机硅新型径向层化的共聚物 PAMAMOS(聚酰胺-胺有机硅),具有潜在的用途。

树状大分子是一个年轻的研究领域,国内外许多的科学工作者纷纷投身到该领域,并已合成出多种结构的树状大分子,其中聚酰胺-胺(PAMAM),聚乙烯亚胺(POPAM)及 Fréchet 聚苯醚国外已商品化。目前,人们的注意力已经从合成各种不同类型的树状高分子逐步转移到树状大分子的功能化和开发树状大分子的应用上。这会是一个新奇的,很有吸引力的化学分支,而且会刺激并丰富所有的化学领域,包括有机、无机、分析、高聚物化学;并能或已经渗入物理、生物、医学等方面。材料

和生命科学已经进入这领域并有了突飞猛进的发展。树状大分子已成为当前学术界的一大研究热点。

PAMAM 树状大分子是目前树状大分子化学中研究较为成熟的一类, 由于其合成简单, 质量稳定, 结构性能独特已在多个领域中显示出广阔的应用前景。PAMAM 树状大分子将在许多方面与现有的产品及材料竞争, 并可能取而代之。

参考文献:

- [1] Ottaviani M F, Cossu E, Turro N J, et al. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 4387.
- [2] Tomalia D A, Baker H, Dewald J, et al. *Polym J*, 1985, 17: 117.
- [3] 叶玲, 顾徽, 周玉兰, 等. *高分子通报*, 2002, 4: 1.
- [4] 莫尊理, 李俊, 高锦章, 等. *化学试剂*, 2001, 23(2): 84.
- [5] Milhem O M, Myles C, McKeown N B, et al. *Proc. Int. Symp. Controlled Release Bioact Mater*, 1999, 26th, 931~932.
- [6] Milhem O M, Myles C, McKeown N B, et al. *Int J Pharm*, 2000, 197(1-2): 239.
- [7] 叶玲, 张锦南, 周玉兰, 等. *首都医科大学学报*, 2002, 23 (1): 17.
- [8] Checkik V, Crooks R M, Zhao Mingqi, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 4910.
- [9] 王俊, 陈红侠, 于翠艳, 等. *石油学报*, 2002, 18(3): 60.
- [10] 王俊, 李杰, 于翠艳, 等. *精细化工*, 2002, 19(3): 169.
- [11] 周贵中, 潘朝蓬, 王纲, 等. *火炸药学报*, 2001, 4: 20.
- [12] 周贵中, 潘朝蓬, 多英全, 等. *爆破器材*, 2001, 30(4): 1.
- [13] Bhyrappa P, Young J K, Moore J S, et al. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 5708.
- [14] Lee J J, Ford W T. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 3753.
- [15] Alper H, Arya P, Bourque S, et al. *Can J Chem*, 2000, 78(6): 920.
- [16] 王金凤, 贾欣如, 金钟, 等. *高等学校化学学报*, 2001, 22(4): 709.
- [17] Zhao Mingqi, Sun L, Crooks R M, et al. *Polym Prepr*, 1999, 40: 400.
- [18] Roy R, Komarneni S, Roy D M. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1984, 32: 347.
- [19] He Jin'an, Valluzzi R, Yang K, et al. *Chem Mater*, 1999, 11 (11): 3268.
- [20] Balogh L, Laverdure K S, Gido S P, et al. *Mater Res Symp Proc*, 1999, 576: 69.
- [21] Sooklal K, Huang J, Murphy C J, et al. *Mater Res Symp Proc*, 1999, 576: 439.
- [22] 江炎兰, 张金春, 王杰, 等. *兵器材料科学与工程*, 2001, 24(6): 65.
- [23] Keki S, Torok J, Deak G, et al. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 229(2): 550.
- [24] Groehn F, Bauer B J, Akpalu Y A, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(16): 6042.
- [25] Groehn F, Bauer B J, Amis E J. *Polym Prepr*, 2000, 4(11): 560.
- [26] Zhao Mingqi, Sun L, Crooks R M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 4877.
- [27] Zhao Mingqi, Crooks R M. *Chem Mater*, 1999, 11(11): 3379.
- [28] Dvornic P R, Owen M J. *Polym Prepr*, 1999, 40(1): 408.
- [29] Regen S, Watanabe S J. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 8855.
- [30] Hu B, Ottenbrite R M, Siddiqui J A, et al. *Polym Prepr*, 2000, 41(1): 266.
- [31] Tsukruk V V, Rinderspacher F, Bliznyuk V N, et al. *Langmuir*, 1997, 13(8): 2171.
- [32] 王金凤, 贾欣如, 李盈, 等. *高等学校化学学报*, 2001, 22(10): 1733.
- [33] Sui Guodong, Micie M, Huo Q, et al. *Langmuir*, 2000, 16(20): 7847.
- [34] Sui Guodong, Micie M, Huo Q, et al. *Colloids Surf*, 2000, 171(1-3): 185.
- [35] Miller L L, Tully D C, Duan R G, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 1005.
- [36] Gong Aijun, Lin C Y, Chen Y M, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 22(9): 492.
- [37] Gong Aijun, Lin C Y, Chen Y M, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 41 (16): 6103.
- [38] 徐厚才, 罗运军, 谭惠民, 等. *分析测试学报*, 2001, 20(3): 1.

- [39] 梁红波,魏焕郁,施文芳,等.热固性树脂,2002,17(2):4.
- [40] Klimash J W, Brothers H M, Swanson D R, et al. U.S. US6020457 A 1 Feb 2000.
- [41] Wang Dong, Kopeckova P, Minko T, et al. Polym Prepr, 2000, 41(1): 994.
- [42] Wang Dong, Kopeckova P, Minko T, et al. Biomacromolecules, 2000, 1(3): 313.
- [43] Dvornic P R, DeLeuze-Jallouli A M, Agnes M, et al. Macromolecules, 2000, 33(15): 5366.
- [44] Dvornic P R, Owen M J, DeLeuze-Jallouli A M, et al. U.S. US6077500 A 20 Jun 2000.
- [45] Dvornic P R, DeLeuze-Jallouli A M, Owen M J, et al. ACS Symp Ser, 2000, 729: 241.

The Application of Polyamidoamine Dendrimers

WU Wen-juan, XU Dong-mei, ZHANG Ke-da, ZHU Xiu-lin, NING Chun-hua

(*Department of Chemistry & Chemical Engineering, Suzhou University, JSuzhou 215006, China*)

Abstract: Polyamidoamine (PAMAM) dendrimers, which are one of three kinds of commercialized dendrimers, have been studied more completely in dendritic chemistry. Currently, the hot point in this field focuses on their functionality and application. Their excellent potential applications have been shown in many areas, such as surfactant, catalyst, nanocomposite, metal nanomaterial, membrane material and conductive material.

Key words: Polyamidoamine (PAMAM); Dendrimers; Functionality; Application

(上接第 66 页)

- [56] Xu J T, Feng L X, Liu Z X, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 897.
- [57] Supaphol P, Spruiell J E. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 44.
- [58] Supaphol P. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 338.
- [59] Supaphol P, Spruiell J E. Polymer, 2000, 41: 1205.
- [60] 于英宁,张宏放,莫志深,等.应用化学,1998,15:77.

Progress in Research of Polymorphism and Crystallized Behaviors of Syndiotactic Polypropylene

CHEN Qing-yong, LI Yue-sheng, MO Zhi-shen

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract: The complex polymorphism and the structural characteristic of various crystal forms are reviewed in syndiotactic polypropylene. The progress of crystallized and melting behaviors is also summarized at length in this paper.

Key words: Syndiotactic Polypropylene; Polymorphic forms; Crystallized behaviors; Multiple melting endotherms.