

文章编号: 1674-2869(2016)02-0163-05

# 端氨基芳香族超支化聚酰胺胺的合成与应用

袁 琴, 汪苏平, 黄海龙, 吴江渝\*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘 要:** 采用对苯二胺和丙烯酸甲酯为原料经迈克尔加成反应合成了多官能团化合物 N,N,N',N'-四丙酸甲酯-1,4-苯二胺. 以该化合物和乙二胺为单体, 通过熔融聚合-溶液聚合联用的方法, 制备了耐热性好、水溶性高的芳香族超支化聚酰胺胺材料. 利用傅立叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对所合成的产物进行结构表征. 以布洛芬为客体小分子, 研究了芳香族超支化聚酰胺胺化合物对其在水中的增溶效果. 结果表明, 布洛芬的溶解度随超支化聚合物浓度增加而增加, 2 mg/mL 聚合物可提升布洛芬溶解度 20 倍.

**关键词:** 对苯二胺; 超支化聚合物; 聚酰胺胺; 布洛芬; 增溶

中图分类号: O633.4 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.02.011

## Synthesis and Application of Aromatic Hyperbranched Polyamidoamine with Amino End Groups

YUAN Qin, WANG Suping, HUANG Hailong, WU Jiangyu\*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** A multifunctional compound N, N, N', N'-tetramethyl propionate-1,4-phenylenediamine was synthesized through Michael addition reaction using *p*-phenylenediamine and methyl acrylate as the starting materials. Then the aromatic hyperbranched poly(amidoamine) with good heat resistance and water solubility was prepared using the multifunctional compound and ethylenediamine as monomers by a melt polymerization-solution polymerization combination technique and it was characterized by fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum. The enhancement capability of aqueous solubility was also investigated using ibuprofen as the guest molecule. The results show that the solubility of ibuprofen increases with the increasing concentration of the hyperbranched polymer, and it increases by 20 times with 2 mg/mL polymer material.

**Keywords:** *p*-phenylenediamine; hyperbranched polymer; polyamidoamine; ibuprofen; solubility enhancement

## 1 引 言

树枝状大分子包括树形分子和超支化聚合物, 由于其独特的结构使得这类分子具有独一无二的物理和化学性质, 如: 非晶态、无链缠结、低粘度、高溶解性等<sup>[1-6]</sup>. 树形分子在每一步的合成过程中通常需要保护、去保护步骤以及纯化步骤. 相比之下, 与树形分子具有相似结构和性能的超支化

聚合物的合成过程简单, 用一步法就能合成, 且不需要纯化或纯化简单, 从而可实现大批量地快速生产.

超支化聚合物疏水内核与亲水外壳以共价键相连, 形成两亲结构, 具有胶束的性质. 利用这一性质, 超支化聚合物在印染纺织<sup>[7-13]</sup>和药物载体<sup>[14-16]</sup>方面具有广泛的应用. 超支化聚酰胺胺<sup>[17-18]</sup>是一种分子结构高度支化, 分子内部具有大量空

收稿日期: 2015-12-02

基金项目: 国家自然科学基金(51003081)

作者简介: 袁 琴, 硕士研究生. E-mail: 1539038575@qq.com

\*通讯作者: 吴江渝, 博士, 教授. E-mail: jiangyu.wu@gmail.com

腔以及分子表面具有大量胺基的高分子化合物. 芳香族超支化聚酰胺胺<sup>[19-20]</sup>除了具有传统超支化聚酰胺胺的性质,还具有更好的热力学性能和机械性能. 苯环结构的引入,增加分子的刚性,提供了更为稳定的载体结构;同时,也增加了分子内部空腔的亲脂性,提高了其对亲油性客体分子的增溶性能.

本研究采用文献[21]报道的合成方法,合成了N,N,N',N'-四丙酸甲酯-1,4-苯二胺,优化了反应条件,提出了适合的提纯方法,获得了结构规整、产率更高的化合物. 并以此化合物通过“一步法”与乙二胺制备了末端为胺基、易溶于水的超支化聚酰胺胺.

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器和试剂

傅立叶红外光谱仪: Nicolet 6700 型, 美国 Thermo Electron 公司; 核磁共振波谱仪: Agilent

400MR 型, 美国 Agilent 公司; 紫外可见近红外分光光度计: UV-3600 型, 日本岛津公司.

对苯二胺(化学纯, 国药集团生产)、丙烯酸甲酯(化学纯, 国药集团生产, 用前重蒸)、乙二胺(化学纯, 国药集团生产, 用前重蒸)、布洛芬(安耐吉化学公司生产)、冰醋酸(分析纯, 国药集团生产)、N,N-二甲基乙酰胺(分析纯, 国药集团生产)、乙酸乙酯(分析纯, 国药集团生产)、二氯甲烷(分析纯, 国药集团生产)、石油醚(分析纯, 国药集团生产)、无水乙醚(分析纯, 四川西陇化学有限公司生产)、蒸馏水.

### 2.2 合成方法

通过胺基与乙烯基双键的迈克尔加成反应, 合成出一种结构规整的小分子化合物 A: N,N,N',N'-四丙酸甲酯-1,4-苯二胺. 然后采用先熔融聚合后溶液聚合的方法, 通过酰胺化反应, 合成出高分子量的超支化聚酰胺胺, 合成路线如图 1 所示.

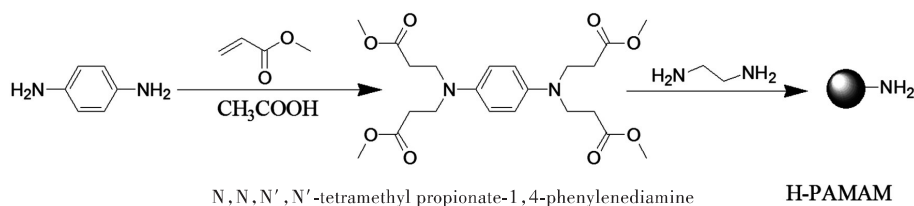


图1 超支化聚酰胺胺的合成路线图

Fig. 1 Synthesis route of hyperbranched polyamidoamine

#### 2.2.1 N,N,N',N'-四丙酸甲酯-1,4-苯二胺的合成

在常温下,向 50 mL 三口烧瓶中加入对苯二胺(PPD)400 mg(3.70 mmol)和 8 mL 冰醋酸,搅拌使对苯二胺完全溶解,将丙烯酸甲酯(MA)6.371 g(0.074 mol)缓慢滴加至三口烧瓶中,锡纸避光处理,通 N<sub>2</sub> 气除氧,缓慢升温至 80 ℃ 进行反应,反应过程中采用薄层层析硅胶板 TLC[V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:1]来进行跟踪,根据点板情况判断反应进程. 冷凝回流 2 h 后用恒压滴液漏斗滴加(1 滴/s)6.371 g MA 至反应体系,滴加完毕后,80 ℃ 继续反应 3 h,结束反应. 反应体系经 50 ℃ 减压旋蒸除去冰醋酸和过量的丙烯酸甲酯,得蓝紫色液体. 反应粗产物经硅胶柱层析[V(乙酸乙酯):V(二氯甲烷)=1:8]分离,得到浅黄色油状液体,采用油泵抽提得到纯净的浅黄色晶体(1.602 g, 产率 96%).

2.2.2 超支化聚酰胺胺的合成 常温下,向 25 mL 单口瓶中加入化合物 A: N,N,N',N'-四丙酸甲酯-1,4-苯二胺 1 g(2.21 mmol), 缓慢滴加 491.4 mg(8.177 mmol)乙二胺(EDA)于单口瓶中,升温至

100 ℃, 并开始搅拌,大约反应 2 h 后,通过恒压滴液漏斗缓慢滴加 4 mL N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),滴毕升温至 120 ℃,反应 2 h 后,升温至 140 ℃,继续反应,大约 7 h,停止反应. 采用沉淀-萃取法,将反应混合物通过乙醚、V(无水乙醚):V(石油醚)=1:1、石油醚三次沉淀除去溶剂 DMAC 和可能未反应完的乙二胺,得到棕褐色粘稠流体,采用油泵抽提得到较为纯净的超支化聚酰胺胺.

### 2.3 超支化聚酰胺胺对难容客体分子布洛芬的增溶

用 100 mL 容量瓶配制出 0.05 mg/mL 的布洛芬水溶液,通过稀释得到一系列不同浓度布洛芬水溶液,采用紫外分光光度计测其吸光度,以布洛芬溶液的浓度为横坐标,其在波长 λ=221 nm 处的吸光度为纵坐标,绘制出布洛芬紫外吸光度随浓度变化的标准曲线.

用 25 mL 容量瓶配制出 6 种不同质量浓度的超支化聚酰胺胺水溶液,分别为 2、1.2、0.8、0.4、0.16、0.08 mg/mL.

分别取上述6种超支化聚合物水溶液各5 mL于10 mL样品瓶中,加入足够量的布洛芬,密封好瓶口,在常温下搅拌24 h,达到溶解平衡后,过滤取滤液1 mL,稀释不同倍数,测其紫外吸光度。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $N,N,N',N'$ -四丙酸甲酯-1,4-苯二胺的表征

**3.1.1  $N,N,N',N'$ -四丙酸甲酯-1,4-苯二胺的红外表征及分析** 化合物A的红外图谱如图2所示,根据有机化合物官能团的吸收峰频率和强度,对其进行了归属。在 $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 附近没有单峰或双峰出现,说明没有伯胺或仲胺存在;在 $1\ 729\text{ cm}^{-1}$ 处出现的很强的峰为酯基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰在 $1\ 617\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 525\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 466\text{ cm}^{-1}$ 附近,而酯基中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 结构的非对称伸缩振动吸收峰在 $1\ 211\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 170\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 141\text{ cm}^{-1}$ 附近,这些都说明了分子结构中既有 $-\text{COO}-$ 存在又不含伯胺基和仲胺基,即对苯二胺和丙烯酸甲酯按摩尔比1:20的投料比进行了完全反应,使对苯二胺上面的4个氢全部和丙烯酸甲酯的乙烯基双键进行了加成,生成了高度对称的树枝状小分子。

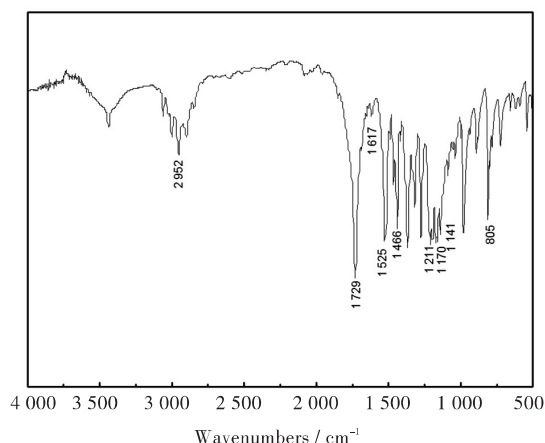


图2  $N,N,N',N'$ -四丙酸甲酯-1,4-苯二胺的红外光谱图  
Fig. 2 FTIR spectrum of  $N,N,N',N'$ -tetramethyl propionate-1,4-phenylenediamine

**3.1.2  $N,N,N',N'$ -四丙酸甲酯-1,4-苯二胺的核磁表征及分析** 为了进一步证实产物的分子结构,对经过分离提纯得到的化合物A进行 $^1\text{H}$ -NMR表征,核磁图谱如图3所示。对于端基为酯基的树枝状化合物,所用核磁溶剂为氘仿,其测试数据如下, $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.69 (4H,  $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 3.63 (12H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.47 (8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 2.48 (8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ )。四种氢原子的个数比为1:3:2:2,

其对应的吸收峰的积分面积比为1.00:3.01:2.00:2.00,这与氢原子的个数比吻合,故证明所得产物为纯净的目标产物。

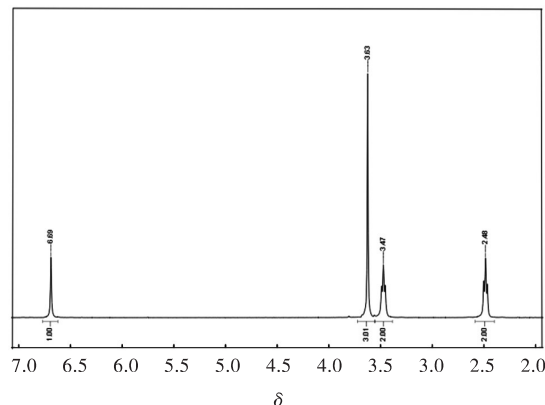


图3  $N,N,N',N'$ -四丙酸甲酯-1,4-苯二胺的核磁共振氢谱  
Fig. 3  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of  $N,N,N',N'$ -tetramethyl propionate-1,4-phenylenediamine

#### 3.2 超支化聚酰胺胺的表征

**3.2.1 超支化聚酰胺胺(H-PAMAM)的红外表征及分析** 超支化聚酰胺胺在合成过程中的支化是随机发生的,即使具有相同的分子量 and 支化度,它的支化结构也是不同的,但它们具有相同的官能团。超支化聚合物的红外图谱如图4所示,根据官能团的吸收峰频率和强度,对其进行归属。在 $3\ 300\text{ cm}^{-1}$ 附近有单峰出现,说明分子中有氢键存在,即有伯胺或仲胺存在; $3\ 078\text{ cm}^{-1}$ 为仲酰胺基的 $\text{N}-\text{H}$ 键弯曲振动的倍频带, $1\ 644\text{ cm}^{-1}$ 处有很强的酰胺羰基的伸缩振动吸收峰, $1\ 557\text{ cm}^{-1}$ 为仲酰胺基的 $\text{N}-\text{H}$ 键弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动的重叠峰;在 $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 附近没有吸收峰存在,说明分子中没有酯基存在。红外图谱在一定程度上证明了此产物为超支化聚酰胺胺。

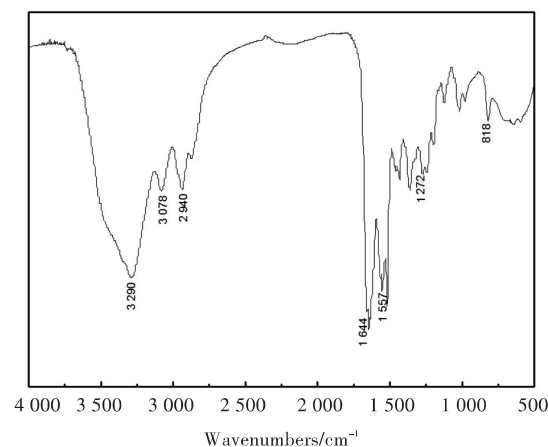


图4 超支化聚酰胺胺的红外光谱图  
Fig. 4 FTIR spectrum of H-PAMAM

3.2.2 超支化聚酰胺胺的核磁表征及分析 为了更为深入的证明所得产物为超支化聚酰胺胺,对提纯后的产物进行了氢核磁图谱表征,核磁图谱如图5所示.对于端基为胺基的化合物,所用核磁溶剂为氘代二甲亚砜,测试数据如下, $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ )  $\delta$ : 7.7~8.2 ( $\text{CH}_2\text{CONHCH}_2$ ), 6.2~6.7 ( $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 3.1~3.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 2.9~3.1 ( $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 2.1~2.3 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}$ ).从上述数据和图5中可以看出,化合物A在化学位移3.63的酯基特征峰消失,说明化合物A反应完全.前面两类氢原子的个数比为1:1,其对应的吸收峰的积分面积比为1:1.08;第三类氢原子和第五类氢原子的个数比为2:1,其对应的吸收峰的积分面积比为3.77:1.73;这与氢原子的个数比基本吻合,说明所得产物为目标产物.

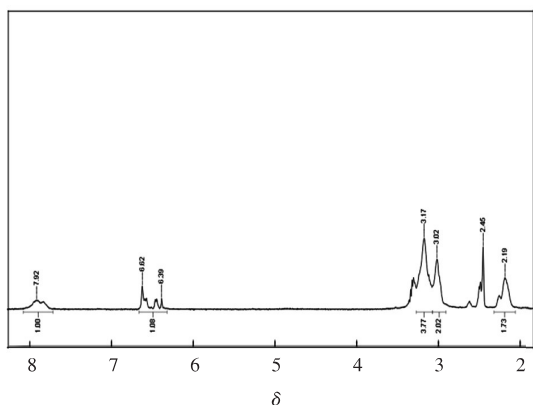


图5 超支化聚酰胺胺的核磁共振氢谱

Fig. 5  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of H-PAMAM

### 3.3 超支化聚酰胺胺的增溶性

3.3.1 布洛芬标准曲线 通过测定8种质量浓度分别为0.03、0.025、0.02、0.015、0.01、0.005、0.003、0.001 mg/mL布洛芬水溶液的紫外吸光度随浓度的变化,绘制出了标准曲线,如图6所示.从图中可以看出,布洛芬的紫外吸光度随着其浓度的增大而增加,且与浓度保持一阶线性关系.布洛芬的标准曲线方程为 $y=41.121x$ (线性相关系数 $R^2=0.998\ 07$ ).

3.3.2 超支化聚酰胺胺对布洛芬的增溶作用 布洛芬是白色结晶性粉末,在水中几乎不溶,是一种治疗慢性疼痛的常用药,长期服用小剂量阿司匹林预防心血管疾病.超支化聚酰胺胺的端基为胺基,由图7可以得出,布洛芬在超支化聚酰胺胺水溶液中的溶解度随着聚合物的浓度呈线性上升趋势.这说明,随着聚合物分子数量的增加,其能与数量更多的布洛芬客体分子作用,促进布洛芬在水中的溶解.

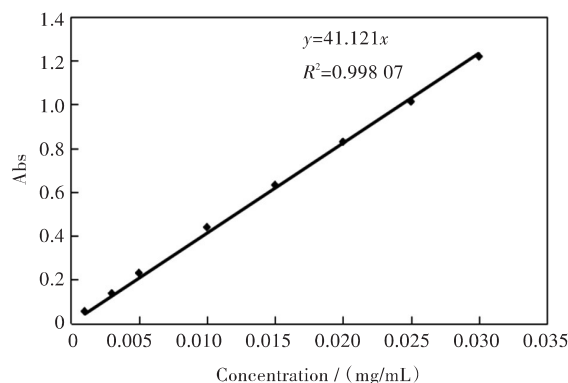


图6 布洛芬标准曲线

Fig. 6 Calibration curve of ibuprofen

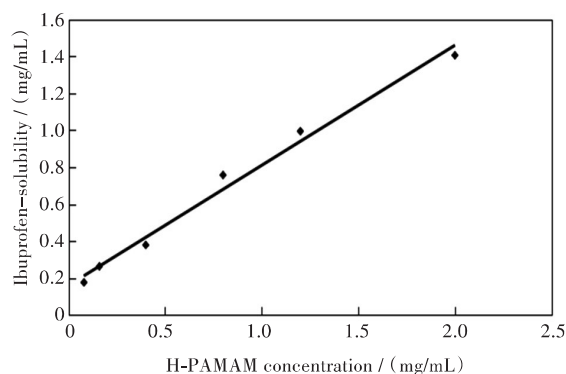


图7 超支化聚酰胺胺的用量对布洛芬溶解度的影响

Fig. 7 Effect of H-PAMAM concentration on solubility of ibuprofen

## 4 结 语

对苯二胺和丙烯酸甲酯价格低廉、较为常见,以其为原料,经加成反应合成一种树枝状小分子: $\text{N,N,N',N'}$ -四丙酸甲酯-1,4-苯二胺,经过多次实验,调整各影响因素,进行了优化,其反应条件为:以冰醋酸做溶剂,对苯二胺与丙烯酸甲酯的摩尔比为1:20,反应温度是 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为5~7 h.同时,也获得了更高产率,产率为96%.以此化合物和乙二胺为原料合成超支化聚酰胺胺的过程中,采取先熔融聚合后以 $\text{N,N}$ -二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂的溶液聚合的方法,成功合成出了一种易溶于水的超支化聚合物.这种聚合物对难溶于水的客体分子-布洛芬有良好的增溶作用,能大大地促进其在水中的溶解,低浓度的聚合物水溶液每毫升能溶解1.4 mg左右布洛芬,使其溶解度增加了20倍.

### 参考文献:

- [1] TOMALIA D A, NAYLOR A M, GODDARD W A. Star-



- burst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter[J]. *Angewandte chemie international edition English*, 1990, 29(2): 138-175.
- [2] NEWKOME G R, MOOREFIELD C N, BAKER G R. Building blocks for dendritic macromolecules [J]. *Aldrichimica acta*, 1992, 25(2): 31-38.
- [3] HAWKER C J, FARRINGTON P J, MACKAY M E, et al. Molecular ball bearings: the unusual melt viscosity behavior of dendritic macromolecules[J]. *Journal of the American chemical society*, 1995, 117 (15): 4409-4410.
- [4] HAWKER C J, CHU F. Hyperbranched poly (ether ketones): manipulation of structure and physical properties[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(12): 4370-4380.
- [5] UHRICH K E, HAWKER C J, FRECHET J M J, et al. One-pot synthesis of hyperbranched polyethers [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(18): 4583-4587.
- [6] MALMSTROM E, HULT A. Hyperbranched polymers [J]. *Journal of macromolecular science, Part C: Polymer reviews*, 1997, 37(3): 555-579.
- [7] 周贵忠, 谭惠民, 罗运军, 等. 聚酰胺胺树形分子在染料废水处理中的应用研究[J]. *环境科学与技术*, 2003, 26(1): 1-2.
- ZHOU G Z, TAN H M, LUO Y J, et al. Applications of polyamidoamine dendrimers in effluent treatment [J]. *Environment science and technology*, 2003, 26 (1): 1-2.
- [8] BURKINSHAW S M, MIGNANELLI M, FROEHLING P E, et al. The use of dendrimers to modify the dyeing behaviour of reactive dyes on cotton[J]. *Dyes and pigments*, 2000, 47(3): 259-267.
- [9] 徐厚才, 罗运军, 李国平, 等. 低代数聚酰胺-胺树形分子在棉纤维染色中的应用研究[J]. *印染助剂*, 2005, 22(7): 20-22.
- XU H C, LUO Y J, LI G P, et al. Use of low generation polyamidoamine dendrimers in cotton dyeing[J]. *Textile auxiliaries*, 2005, 22(7): 20-22.
- [10] 张峰. 超支化聚合物的制备及对棉纤维的功能化改性 [D]. 苏州: 苏州大学, 2009.
- [11] 张德锁. HBP-HTC 的制备及其对真丝(绸)的改性研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2009.
- [12] 张鹏, 张峰, 林红, 等. HBP-NH<sub>2</sub> 改性竹浆纤维活性染料无盐染色性能的研究[J]. *纺织导报*, 2010 (1): 65-67.
- ZHANG P, ZHANG F, LIN H, et al. Studies on salt-free dyeing behavior of reactive dyes of bamboo pulp fibers pretreated with HBP-NH<sub>2</sub> [J]. *China textile leader*, 2010(1): 65-67.
- [13] 赵兵. HBP-NH<sub>2</sub> 接枝氧化亚麻纤维结构和性能研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2009.
- [14] 朱青, 施元旭, 范冬梅, 等. 端羟基超支化聚(胺酯)对茶多酚的吸附特性[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2014, 40(3): 297-302.
- ZHU Q, SHI Y X, FAN D M, et al. Adsorption properties of tea polyphenols by hyperbranched poly (amine-ester) [J]. *Journal of Zhejiang university (Agriculture & life sciences)*, 2014, 40(3): 297-302.
- [15] 吴江渝, 董兴梅, 肖夏. 聚酰胺胺树形分子的叶酸修饰及其表征[J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35 (1): 36-40.
- WU J Y, DONG X M, XIAO X. Synthesis and characterization of folic acid-modified polyamidoamine dendrimers [J]. *Journal of Wuhan institute technology*, 2013, 35(1): 36-40.
- [16] 徐美英. 新核聚酰胺胺树形分子合成及其增溶叶酸研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2013.
- [17] 杨灿, 王义, 段冲, 等. 超支化聚合物的研究及应用 [J]. *广州化工*, 2012, 40(1): 69-72.
- YANG C, WANG Y, DUAN C, et al. Research and application of hyperbranched polymers [J]. *Guangzhou chemical industry*, 2012, 40(1): 69-72.
- [18] HOBSON L J, FEAST W J. Poly (amidoamine) hyperbranched systems: synthesis, structure and characterization[J]. *Polymer*, 1999, 40(5): 1279-1297.
- [19] YANG G, JIKEI M, KAKIMOTO M. Synthesis and properties of hyperbranched aromatic polyamide [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(7): 2215-2220.
- [20] HAO J, JIKEI M, KAKIMOTO M. Preparation of hyperbranched aromatic polyimides via A2+B3 approach [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(14): 5372-5381.
- [21] 范婷婷, 周元林, 潘昱, 等. N,N,N',N'-四丙酸甲酯-1,4-苯二胺的合成及表征[J]. *武汉理工大学学报*, 2012, 34(11): 32-35.
- FAN T T, ZHOU Y L, PAN Y, et al. Synthesis and characterization of the N,N,N',N'-tetra Methyl Propionate-1,4-phenylenediamine [J]. *Journal of Wuhan university of technology*, 2012, 34(11): 32-35.

本文编辑: 龚晓宁