

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

聚酰胺-胺接枝 PPO-PEO 两亲嵌段树状分子的合成与表面性质

杨 惠^{1,2} 杨世伟¹ 吴 旭^{1,2} 周继柱² 王金本^{2,*}

(¹ 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001; ² 中国科学院化学研究所, 胶体、界面与化学热力学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 合成了一系列以 1.0 代(G1)聚酰胺-胺(PAMAM)为核心、以聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(PPO-PEO)为辐射臂的新型树状分子, 通过傅里叶变换红外(FTIR)光谱、质谱(MS)、核磁共振谱(¹H NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)等方法对其结构进行了表征与分析. 用表面张力与稳态荧光法对其表面性质与聚集行为进行研究, 结果表明, 临界聚集浓度(CAC)随 PPO-PEO 两亲嵌段长度的增加而增大, 同时聚集体的生成对芘探针有增溶作用, 并使其微环境的极性明显减弱. 通过动态激光光散射(DLS)法得到聚集体的尺寸分布均为窄分布, 其平均尺寸约为 100 nm. 对该体系水溶液 pH 效应的研究发现, 两亲嵌段的长度对于质子化进程有着较大影响.

关键词: 树状分子; 聚酰胺-胺; 表面性质; 聚集行为; pH 效应

中图分类号: O647

Syntheses and Surface Properties of a Novel Series of Polyamidoamine Branched with PPO-PEO Dendrimers

YANG Hui^{1,2} YANG Shi-Wei¹ WU Xu^{1,2} ZHOU Ji-Zhu² WANG Jin-Ben^{2,*}

(¹ College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, P. R. China;

² Key Laboratory of Colloid, Interface and Chemical Thermodynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

Abstract: Dendrimers composed of G1 (generation 1.0) polyamidoamine (PAMAM) and branched with poly(propylene oxide) (PPO)-poly(ethylene oxide) (PEO) were synthesized. The dendrimer series was characterized using Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry, mass spectrometry (MS), ¹H nuclear magnetic resonance (NMR), and gel permeation chromatography (GPC). Results from surface tension and steady fluorescence measurements showed that the critical aggregation concentration (CAC) increased with longer PPO-PEO chains, while the microenvironment of solubilized pyrene became weakly polar. The size distribution of aggregates was examined using the dynamic light scattering (DLS) method, which indicated a narrow distribution and an average hydrodynamic radius (R_h) of around 100 nm. The effect of pH on this system was also investigated and showed that the length of amphiphilic branches played a large role in the protonation process.

Key Words: Dendrimer; PAMAM; Surface property; Aggregation behavior; pH effect

聚酰胺-胺(PAMAM)树状分子与线性聚合物相比有着规整的结构、明确的分子量及分子尺寸、可精确控制的分子形状及功能基团等显著特征^[1-3]. 由核心结构(胺或乙二胺)出发, 通过重复的逐步反应

进行分子构建, 使得分子表面具有很高的官能团密度, 同时分子内部具有广阔的空腔. 自从 Vögtle^[4]、Maciejewski^[5]、Newkome^[6]与 Tomalia^[7]等人对树枝状大分子做出开创性工作以来, PAMAM 等树状分子

Received: April 2, 2009; Revised: June 1, 2009; Published on Web: July 6, 2009.

*Corresponding author. Email: jbwang@iccas.ac.cn; Tel: +86-10-62523395.

The project was supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2006AA09Z305) and National Key Basic Research Program of China (973) (2005CB221305).

国家高技术研究发展计划(863)(2006AA09Z305)和国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB221305)资助

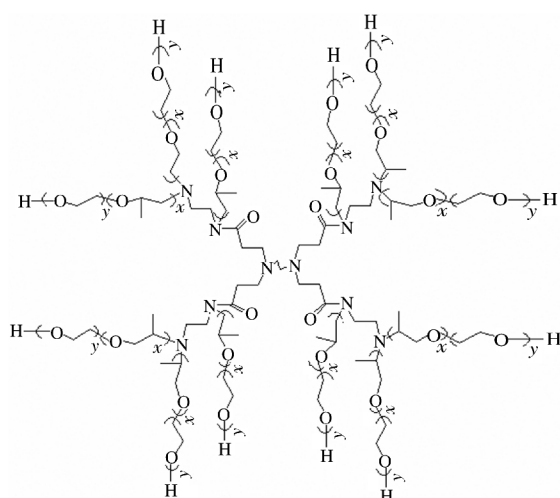


图 1 NDn 系列树状分子的结构示意图

Fig.1 Scheme of NDn dendrimer series

$n=1: x=27, y=12; n=2: x=55, y=24; n=3: x=110, y=48$

得到了较为深入和广泛的研究与发展. 近年来, 由刚性疏水基团、发色单元修饰 PAMAM 树状分子以及将 PAMAM 与金属离子进行螯合构筑等研究工作大量涌现^[9-11], 尤其是以 PAMAM 为基础接枝两亲嵌段的树状分子在药物输送、油水分离、离子液体等诸多方面有着潜在的、巨大的应用前景^[12-14], 然而对于此类树状分子体系的表面活性与分子聚集行为的研究鲜见报导^[15]. 本文中, 我们合成了 1.0 代(G1) PAMAM 接枝 PPO-PEO 两亲嵌段系列树状分子, 简写成 NDn(n 代表不同的两亲嵌段长度, $n=1, 2, 3$), 并对其结构进行了分析与表征, 其分子结构示意图如图 1 所示. 对 NDn($n=1, 2, 3$) 系列树状分子的表面活性、聚集行为以及 pH 效应等性质进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂

苾, 分析纯, 购自 Aldrich(美国), 使用前以无水乙醇重结晶. 乙二胺(EDA)、甲醇(MA)、环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)以及实验所用其它化学试剂及药品均购自北京化学试剂公司, 分析纯. 树状分子水溶液所用水为三次蒸馏水.

1.2 测试方法

1.2.1 表面张力

本实验中采用滴体积法测量树状分子水溶液的表面张力^[16], 测定温度为 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.

1.2.2 稳态荧光

稳态荧光实验主要是通过测定增溶到树状分子溶液中苾的极化指标 I_1/I_3 值在 CAC 前后的变化, 从

而得到聚集体内部微极性的变化情况^[17,18]. I_1/I_3 是苾荧光发射光谱中第一个(373 nm)和第三个(384 nm)峰强度之比, 荧光强度使用 Hitachi F-4500 荧光仪(日本)测定. 苾在待测溶液中的浓度约为 $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 苾的激发波长是 335 nm, 发射光谱的扫描范围是 350–550 nm. 测试温度为 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

1.2.3 动态光散射(DLS)

光散射所用仪器为配备有 ALV-5000 数字式时间相关器的 ALV/SP-125 激光光散射仪, 采用的入射光源为氩氦激光, 功率为 22 mW, 波长为 632.8 nm, 散射角为 90° . 用注射器将样品通过孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的过滤膜后注入专用的玻璃瓶中. 光散射数据的相关函数通过 Contin 法分析处理后得到粒子的扩散系数(D)的分布. 对球形的粒子, 其表观水合半径(R_h)可以通过 Stokes-Einstein 方程: $R_h = k_B T / (6\pi\eta D)$ 转换得到. 其中, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, η 为溶剂的粘度. 实验温度由循环水浴控制为 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.

1.2.4 pH 滴定实验

将一定量的树状分子溶于水中, 配制成浓度为 1%(w , 质量分数)的溶液, 并向该溶液中缓缓加入 10% 的盐酸溶液, 将 pH 值降至 2.0 左右. 将 1% 的 NaOH 溶液连续滴加到上述溶液中, 并随滴加过程记录溶液 pH 及浊度的变化. 所用酸度计型号为 pHHS-2C(上海华严仪器设备有限公司). 实验过程中溶液的温度由循环水浴控制其测试温度为 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. 在平行条件下重复该实验三次, 三次滴定实验拐点的平均值为 pK_a . 浊度计是型号为 Shimadzu 1601 PC 的紫外-可见分光光度计(美国), 测量样品在 450 nm 处的浊度.

1.3 合成

0.5 代与 1.0 代 PAMAM 的合成与提纯方法参看文献[19]. 以 1.0 代 PAMAM 为起始剂, 以氢氧化钾作为催化剂, 密封反应釜体系, 用干燥氮气驱替高压釜、进料釜以及进料管中的空气. PAMAM 的质量分数分别为 2%、1% 和 0.5%, 在 $120-140^\circ\text{C}$ 、0.4 MPa 条件下分别与环氧丙烷、环氧乙烷(环氧丙烷与环氧乙烷质量比为 3:1)进行嵌段聚合, 反应时间均为 2–5 h. 反应完毕后, 将体系老化 1 h, 降温至 100°C , 并降至常压. 产物用磷酸中和, 抽滤脱盐, 最终合成了一系列 NDn($n=1, 2, 3$) 树状分子.

1.4 结构表征与分析

产物的结构通过 $^1\text{H NMR}$ 、MS、FTIR 与凝胶渗

透色谱等方法进行表征与分析. ^1H NMR 实验在 BRUKER AVANCE 400 兆 NMR 谱仪(瑞士)完成, 常温下测试. 配制溶液用的氘代水(D_2O , 99.9%)为 CIL Cambridge Isotope Laboratories 产品(美国). MS 实验在 Bruker Daltonics 公司的 BIFLEX III 型基质辅助激光解吸电离飞行时间(MALDI-TOF)质谱仪(美国)上完成, 溶剂为四氢呋喃(THF). 红外用样品涂覆在 KBr 盐片上, 于 TENSOR-27(Bruker, 德国)红外光谱仪测试. GPC 实验使用 Waters 515 高压液相色谱泵、Waters 2414 分光折射计和三个 Waters 聚苯乙烯凝胶柱(HT2、HT3 和 HT4). 四氢呋喃(THF)作为流动相, 其流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 测试温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$. 以聚苯乙烯为校准标准.

ND1: ^1H NMR, $\delta_{\text{PEO}}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)=3.70$, $\delta_{\text{PPO}}(-\text{OCH}_2\text{CHCH}_3-)=3.55-3.63$, $\delta_{\text{PAMAM}}(-\text{CONHCH}_2-)=3.55$, δ_{PAMAM} (与叔胺邻近的质子)= $2.3-2.7$, $\delta_{\text{PPO}}(-\text{OCH}_2\text{CHCH}_3-)=1.15$; FTIR(ν), 1108, 1375, 1458, 1652, 2872, 2972, 3470 cm^{-1} . ND2: ^1H NMR, $\delta_{\text{PEO}}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)=3.69$, $\delta_{\text{PPO}}(-\text{OCH}_2\text{CHCH}_3-)=3.56-3.63$, $\delta_{\text{PAMAM}}(-\text{CONHCH}_2-)=3.56$, δ_{PAMAM} (与叔胺邻近的质子)= $2.3-2.7$, $\delta_{\text{PPO}}(-\text{OCH}_2\text{CHCH}_3-)=1.15$; FTIR(ν), 1108, 1374, 1456, 1651, 2871, 2972, 3425 cm^{-1} . ND3: ^1H NMR, $\delta_{\text{PEO}}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)=3.69$, $\delta_{\text{PPO}}(-\text{OCH}_2\text{CHCH}_3-)=3.55-3.62$, $\delta_{\text{PAMAM}}(-\text{CONHCH}_2-)=3.55$, δ_{PAMAM} (与叔胺邻近的质子)= $2.2-2.6$, $\delta_{\text{PPO}}(-\text{OCH}_2\text{CHCH}_3-)=1.14$; FTIR(ν), 1109, 1374, 1459, 1645, 2872, 2972, 3300 cm^{-1} . NDn($n=1, 2, 3$)系列树状分子的相关参数与分析结果在表 1 中列出.

2 结果与讨论

图 2 给出了 NDn 系列树状分子水溶液的表面张力随浓度变化曲线, 并得到临界聚集浓度(CAC)如表 2 所示. 结果显示, 随着 PPO-PEO 两亲嵌段的

表 1 NDn($n=1, 2, 3$)树状分子的构造参数
Table 1 Configuration parameters of NDn ($n=1, 2, 3$) dendrimers

Dendrimer	GPC results		MW (theoretical)	$w(\text{G1-PAMAM})$ (%)	$m_{\text{PPO}}:m_{\text{PEO}}$	PPO _x -PEO _y	
	M_w	M_w/M_n				x	y
ND1	22600	1.24	25800	2	3:1	27	12
ND2	50600	1.30	51600	1	3:1	55	24
ND3	101800	1.32	103200	0.5	3:1	110	48

M_w : polydispersity weight-average molecular weight (MW),

M_n : polydispersity number-average molecular weight;

PO: propylene oxide, EO: ethylene oxide

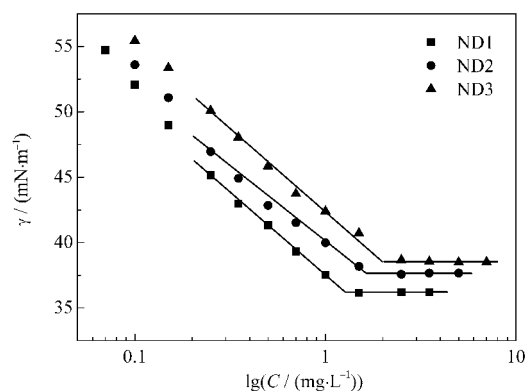


图 2 NDn($n=1, 2, 3$)树状分子水溶液的表面张力-浓度对数曲线

Fig.2 Surface tension of NDn($n=1, 2, 3$) dendrimers as a function of concentration in aqueous solution

增长, CAC 逐渐增大, 此时 PEO 单元的增长对于树状分子的性质可能起到了更为重要的作用, 从而导致聚氧乙烯链的醚键与水分子缔合形成的氢键作用增强^[20], 使得分子的亲水性增强, 因此在很大程度上导致聚集在更高浓度下进行.

从芘荧光 I_1/I_3 比值随树状分子浓度的变化曲线(如图 3 所示)可以观察到, 在 NDn 浓度较低时, 芘探针所处的微极性环境变化不大, 随着溶液浓度的增加到达拐点(即 CAC 附近)后, I_1/I_3 比值迅速降低,

表 2 NDn($n=1, 2, 3$)树状分子的临界聚集浓度(CAC)与 pK_a 值

Table 2 Critical aggregation concentrations (CAC) and pK_a values of NDn($n=1, 2, 3$) dendrimers

Dendrimer	CAC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pK_a
ND1	1.5	6.81
ND2	1.8	5.49
ND3	2.5	3.33

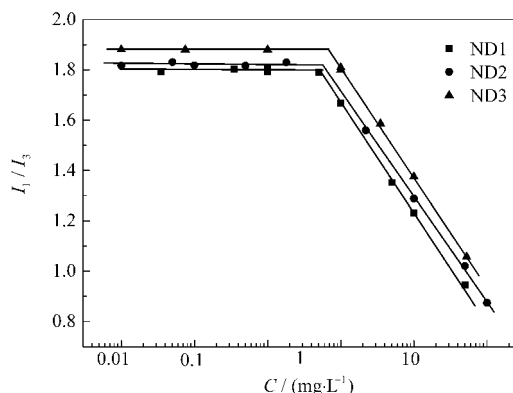


图 3 NDn($n=1, 2, 3$)树状分子水溶液的 I_1/I_3 -浓度曲线

Fig.3 Variation of I_1/I_3 with concentration of NDn($n=1, 2, 3$) dendrimer aqueous solutions

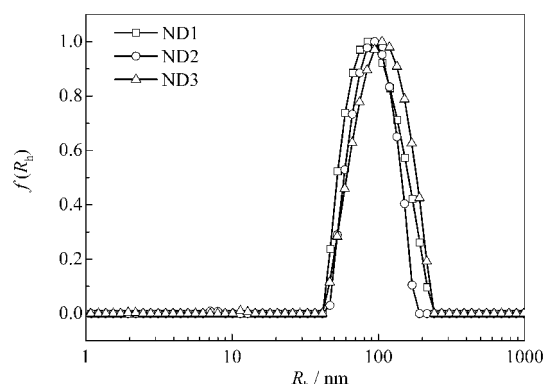


图4 $ND_n(n=1, 2, 3)$ 树状分子的聚集体尺寸分布

Fig.4 Size distribution for $ND_n(n=1, 2, 3)$ dendrimers

此时微极性环境大幅度减弱. I_1/I_3 最低可降低至 0.9 左右, 说明树状分子内部的疏水空腔对芘分子可能存在一定的增溶能力^[17].

为了得到聚集体尺寸与分布情况, 采用动态光散射法(DLS)对 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ND_n 水溶液进行了测定, 其实验结果如图 4 所示. 可以观察到, ND_n 聚集体的尺寸分布均呈现出较窄的分布, 其水化半径(R_b)的平均值在 100 nm 左右. 同时随着两亲嵌段链长度的增加, 所形成的聚集体尺寸略有增大, 说明嵌段长度对于聚集行为具有一定的调控作用.

通常情况下, 溶液中形成聚集体后会导致体系呈现乳光或发生浑浊, 此时浊度升高, 即溶液对光线的透过率减弱, 这主要由于生成了大的聚集体或者发生了相转变使得体系的光学性质发生了变化^[21]. 图 5 给出了树状分子溶液随着 pH 值增加其浊度的变化情况, 曲线均呈现出 S 型, 同时可以从图中求出相应的 pK_a 值(如表 2 所列). 以 ND_1 为例, 当 pH 值在 2 至 pK_a 的范围内变化时, 溶液澄清; 当 pH 值

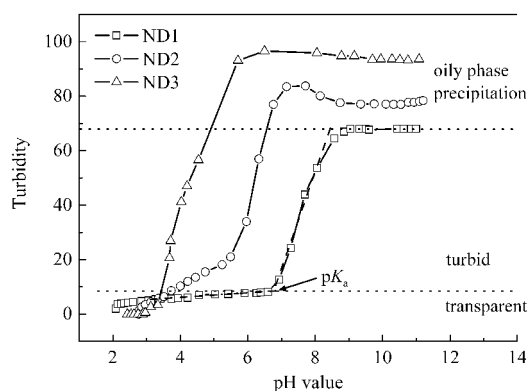


图5 $ND_n(n=1, 2, 3)$ 树状分子浊度的 pH 值响应曲线

Fig.5 Variation of turbidity with $ND_n(n=1, 2, 3)$ dendrimers at different pH values

在 pK_a 至 8.5 左右的区间变化时, 溶液呈现出浑浊的状态; 随着碱性继续增强, 溶液发生分相. 在 pH 2-12 的范围内, 随着 PPO-PEO 两亲嵌段的生长 ND_n 树状分子的 pK_a 逐渐减小, 说明由于两亲嵌段的生长使得 PAMAM 的官能团被屏蔽的作用增强, 酰胺基或者胺基完全质子化的能力逐渐减弱, 因此在很大程度上导致其完全发生质子化的 pH 范围向更低的 pH 方向移动.

3 结论

(1) 合成了一系列 PPO-PEO 两亲嵌段长度不同、PO 与 EO 比例相同的 ND_n 树状分子, 通过红外光谱、质谱、核磁共振谱与 GPC 等表征手段证实其结构达到了分子设计要求.

(2) 通过表面张力与稳态荧光法研究了树状分子的临界聚集行为, 结果表明, CAC 值随 ND_n 树状分子的两亲嵌段长度增加而逐渐增大, 同时该体系在较高浓度下对芘探针的增溶能力较强.

(3) 通过 DLS 法考察了分子聚集体大小及分布情况. 结果显示, 聚集体的尺寸分布均为窄分布, 其 R_b 的平均尺寸约为 100 nm. 实验结果在一定程度上揭示了分子聚集行为与两亲嵌段长度的关系, 即随着链长度的增加, 所形成的聚集体尺寸略有增大.

(4) 两亲嵌段的长度对于树状分子的质子化进程有着较大影响, 嵌段长度的增加对于核心 PAMAM 的官能团起到了一定的屏蔽作用, 从而使其质子化能力有所减弱, 此时 pK_a 值逐渐减小.

References

- Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*: 1665
- Tomalia, D. A. *Progress in Polymer Science*, **2005**, *30*: 294
- Venditto, V. J.; Regino, C. A. S.; Brechbiel, M. W. *Mol. Pharm.*, **2005**, *2*: 302
- Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis*, **1978**, *2*: 155
- Maciejewski, M. *J. Macromol. Sci. A*, **1982**, *17*: 689
- Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*: 2003
- Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallous, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules*, **1986**, *19*: 2466
- Yang, L.; Luo, Y.; Jia, X.; Ji, Y.; You, L.; Zhou, Q. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*: 1176
- Jiang, D. L.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*: 10895
- Yeow, E. K.; Ghiggino, K. P.; Reek, J. N.; Crossley, M. J.; Bosman, A. W.; Schenning, A. P.; Meijer, E. W. *J. Phys. Chem. B*,

- 2000, 104: 2596
- 11 Diallo, M. S.; Arasho, W.; Johnson Jr., J. H.; Goddard III, W. A. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, **42**: 1572
- 12 King, A. S.; Martin, I. K.; Twyman, L. J. *J. Polym. Int.*, **2006**, **55**: 798
- 13 Wang, J.; Li, C. Q.; Li, J.; Yang, J. Z. *Sep. Sci. Technol.*, **2007**, **42**: 2111
- 14 Huang, J. F.; Luo, H. M.; Liang, C. D.; Sun, I. W.; Baker, G. A.; Dai, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 12784
- 15 Xin, X.; Xu, G. Y.; Zhang, Z. Q.; Chen, Y. J.; Wang, F. *Eur. Polym. J.*, **2007**, **43**: 3106
- 16 Zhu, B. Y.; Zhao, G. X. *Chemistry*, **1981**, **6**: 341 [朱埜瑶, 赵国玺. 化学通报, **1981**, **6**: 341]
- 17 Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**: 2039
- 18 Kalyanasundaram, K.; Goddard, E. D.; Turro, N. J.; Kuo, P. L. *Langmuir*, **1985**, **1**: 352
- 19 Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.*, **1985**, **17**: 117
- 20 Fan, Y. R.; Li, Y. J.; Yuan, G. C.; Wang, Y. L.; Wang, J. B.; Han, C. C.; Yan, H. K.; Li, Z. X.; Thomas, R. K. *Langmuir*, **2005**, **21**: 3814
- 21 Liu, W. J.; Fan, P. P.; Zhou, L. H.; Huang, Y. M.; Peng, C. J.; Liu, H. L. *Journal of Functional Polymers*, **2007**, **19-20**: 352 [刘维俊, 范娉萍, 周丽绘, 黄永民, 彭昌军, 刘洪来. 功能高分子学报, **2007**, **19-20**: 352]

中国化学会第十二届胶体与界面化学会议 会议纪要

中国化学会第十二届胶体与界面化学会议于2009年8月17日-21日在青岛召开,由青岛科技大学和山东大学联合承办。本次会议获得了全国胶体与界面化学界的高度关注,共有来自全国64所高校、11个研究院所和10多家企业的454名代表参加。会议收录论文393篇,内容广泛,涉及界面基本问题、溶液中两亲分子聚集体的构筑与调控、分散体系与微纳米材料、软物质、两亲分子与大分子的相互作用、胶体与界面化学在工农业生产中的应用等领域,全面反映了近年来我国胶体与界面化学领域所取得的最新进展。

本次会议是我国胶体与界面化学领域的一次盛会,中国化学会、国家自然科学基金委员会、山东省教育厅等单位派代表参加了会议。会上有9人作了大会邀请报告,73人作了分会邀请报告,99人作了分会口头报告。会议期间还召开了胶体与界面化学学科发展研讨会,对当前国际胶体与界面化学领域的研究热点、我国胶体化学的发展趋势和关键问题进行了专门研讨。

本次会议在中国化学会和国家自然科学基金委的大力支持下,在会议承办单位和全体代表的共同努力下取得了圆满成功。参会代表对本次会议的组织工作表示满意,对承办单位和会务人员表示衷心的感谢。

会议期间召开了专业委员会会议。专业委员会决定中国化学会第十三届胶体与界面化学会议于2011年在太原举行。

中国化学会胶体与界面专业委员会
2009年8月19日