

文章编号: 1008 1542(2011)01-0064 05

二茂铁端基修饰的聚酰胺胺树形分子的热稳定性研究

王尔新¹, 肖凤娟², 张立业³, 施民梅⁴, 尹常晓²

(1. 承德石油高等专科学校热工系, 河北承德 067000; 2. 石家庄铁道大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050043; 3. 承德市环境科学研究院, 河北承德 067000; 4. 沧州高等师范专科学校化学与环境科学系, 河北沧州 061001)

摘要:以第 2 代聚酰胺胺(G2-PAMAM)树形分子为基体,通过二茂铁甲醛与 G2-PAMAM 端氨基之间的还原氨化反应,完成了对 G2-PAMAM 的二茂铁端基修饰,合成了末端含二茂铁基团的聚酰胺胺树形分子(G2-PAMAM-Fc)。用热重分析(TG-DTG)、差示扫描量热分析(DSC)研究了 2 种物质的玻璃化转化温度(T_g)和热行为特性。紫外/可见光谱在 438 nm 波长下的分析表明,二茂铁在 G2-PAMAM 分子上的接枝率为 78%。G2-PAMAM-Fc 比 G2-PAMAM 的玻璃化转化温度高,2 种分子具有不同的热分解特点,G2-PAMAM-Fc 在分解温度范围内呈现 3 个热失重阶段,对应于 DTG 的 3 个失重峰,而 G2-PAMAM 只有 2 个失重阶段。合成的 G2-PAMAM-Fc 在 170 °C 才出现明显热失重现象。二茂铁的端基修饰可以显著提高 G2-PAMAM 的热稳定性,对二茂铁接枝后 G2-PAMAM-Fc 的热稳定性提高的机理进行了探讨。

关键词:聚酰胺胺;树形分子;二茂铁;热稳定性;接枝率

中图分类号: TQ245.2 文献标志码: A

Study on thermal stability of polyamidoamine dendrimer modified by ferrocene

WANG Er-xin¹, XIAO Feng-juan², ZHANG Li-ye³, SHI Min-mei⁴, YIN Chang-xiao²

(1. Department of Thermal Engineering, Chengde Petroleum College, Chengde Hebei 067000, China; 2. School of Material Science and Engineering, Shijiazhuang Railway Institute, Shijiazhuang Hebei 050043, China; 3. Chengde City Research Academy of Environmental Science, Chengde Hebei 067000, China; 4. Department of Chemical and Environmental Science, Cangzhou Teacher's College, Cangzhou Hebei 061001, China)

Abstract: The second generation of ferrocene-terminated polyamidoamine dendrimer (G2-PAMAM-Fc) has been successfully obtained by a reductive ammonification reaction between ferrocene formaldehyde and the third generation of hyperbranched polyamidoamine (G2-PAMAM). The thermal properties and the glass transition temperature have been investigated by thermal gravimetry (TG)-derivative thermal gravimetry (DTG), differential scanning calorimetry (DSC) techniques. The maximum graft degree of ferrocene on PAMAM is 78% according to UV/visible spectra determined spectrophotometrically at 438 nm. The glass transition temperature of G2-PAMAM-Fc is higher than that of G2-PAMAM. PAMAM-Fc is more thermally stable than G2-PAMAM. The incorporation of ferrocene into dendrimer could efficiently improve its thermal stability. The probable mechanism of thermal stability is discussed.

Key words: PAMAM; dendrimer; ferrocene; thermal stability; graft degree

收稿日期: 2010-10-15; 修回日期: 2010-11-05; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 王尔新(1967),女,河北承德人,高级工程师,工程硕士,主要从事化工工艺、环境科学、高分子材料方面的研究。

树形分子及超支化聚合物具有高度支化的结构和大量活性端基, 具有低黏度、高的分子量及良好的热稳定性。通过其端基修饰和改性, 可以获得所需的分子结构和功能特性。用二茂铁对树形分子或超支化聚合物进行端基修饰, 将二茂铁基团引入树形的分子结构中, 将树形分子的特殊结构和二茂铁独特的电、光化学特性结合起来, 综合发挥 2 种物质的优势, 有望在电子材料、超分子科学、纳米结构材料、催化剂等领域显示其应用前景^[1-5], 特别是一步法合成树形分子的成功, 使树形分子大规模产业化成为可能, 从而为二茂铁对树形分子或超支化聚合物的端基改性提供良好的原料来源, 展现出良好的研发可行性。开发二茂铁基功能高分子材料正成为新材料研究关注的热点^[6-10]。聚酰胺胺(PAMAM) 树形分子是超支化聚合物和树枝状大分子化合物家族中的一种, 其合成方法较简单, 在催化剂、纳米材料合成、药物载体、涂料及染料等领域已有广泛应用^[11-13]。将二茂铁接枝在超支化聚酰胺胺分子上, 对其进行二茂铁的端基改性, 有望进一步赋予其独特的功能特点, 产生新型的超支化聚酰胺胺基二茂铁(PAMAM-Fc, 即末端含二茂铁基团的聚酰胺胺树形分子) 材料。然而, 一种新型材料的热分解温度和热稳定性与其在众多领域中的应用密切相关, 热稳定性能的好坏直接决定其应用价值, 故研究材料的热稳定性是开发一种新型材料的关键环节^[14]。

笔者在合成第 2 代端氨基聚酰胺胺树形分子(G2-PAMAM) 的基础上, 通过二茂铁甲醛与 G2-PAMAM 氨基之间的还原氨化反应, 完成了对 G2-PAMAM 的二茂铁端基修饰。通过综合热分析研究了合成产物的玻璃化转化温度(T_g)、热分解温度和热稳定性, 对二茂铁端基修饰前后的 G2-PAMAM 和 G2-PAMAM-Fc 的热稳定性进行了分析研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

全部试剂均为分析纯且在必要时进行蒸馏提纯。二茂铁甲醛(上海邦成化学试剂有限公司提供); 端氨基 G2-PAMAM, 按文献用发散法通过甲基丙烯酸酯与乙二胺的麦彻尔加成方法合成^[13]。用 Shimadzu UV2100 型紫外/可见分光光度计(UV/Vis) 测定二茂铁在 G2-PAMAM 上的接枝率, 玻璃化转化温度在日本岛津公司的 TA-60WS 型差示扫描量热仪(DSC) 上进行, N_2 保护, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。热失重测定在瑞士 Mettler TGA/DSG-1 上进行, N_2 保护, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 G2-PAMAM-Fc 的合成

实验按文献[13] 所述方法进行, 首先在甲醇溶剂中将乙二胺和甲基丙烯酸甲酯于 $40\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 中反应产生 0.5 代酯端基的聚酰胺胺(G0.5-PAMAM), G0.5-PAMAM 继续与过量的乙二胺反应生成端氨基 G1-PAMAM, 重复以上反应 2 次后合成出大分子的端氨基 G2-PAMAM。再按文献[6] 方法合成端基二茂铁修饰的 G2-PAMAM-Fc。其合成步骤如下: 用滴液漏斗将二茂铁甲醛的无水甲醇溶液滴入 G2-PAMAM 甲醇溶液中($n(\text{二茂铁甲醛}) : n(\text{G2-PAMAM 中的氨基}) = 1.1 : 1$), 在少许盐酸催化剂的作用下于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 左右反应 $4\sim 5\text{ h}$, 将反应温度降至室温后加入与二茂铁甲醛相同物质的量的硼氢化钠, 继续搅拌 1 h , 得到橙色油状液体。真空除溶剂、柱层析提纯后, 旋转蒸发除溶剂得棕红色蜡状固体产物, 产率为 78%。实验过程以层析法和红外光谱法监测反应进程, 用 Shimadzu UV2100 型紫外/可见分光光度计(UV/Vis), 以二茂铁标准溶液作为标准曲线, 测定二茂铁在 G2-PAMAM 上的接枝率。

实验原理如图 1 所示。

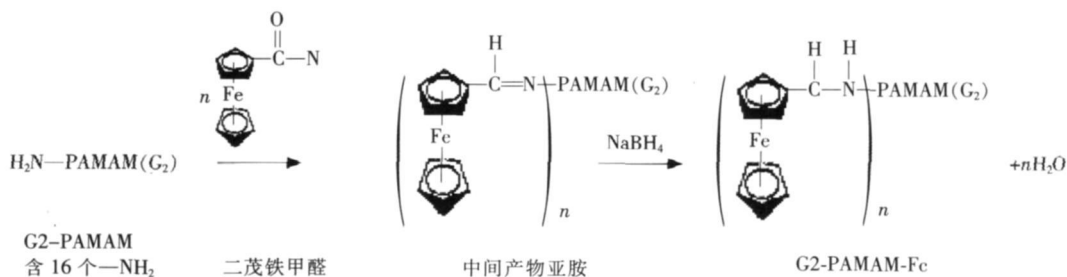


图 1 实验原理图

Fig 1 Experiment principle

2 结果与讨论

2.1 G2-PAMAM 和 G2-PAMAM-Fe 结构示意图

合成的 G2-PAMAM 和 G2-PAMAM-Fe 结构见图 2 a) 和图 2 b)。

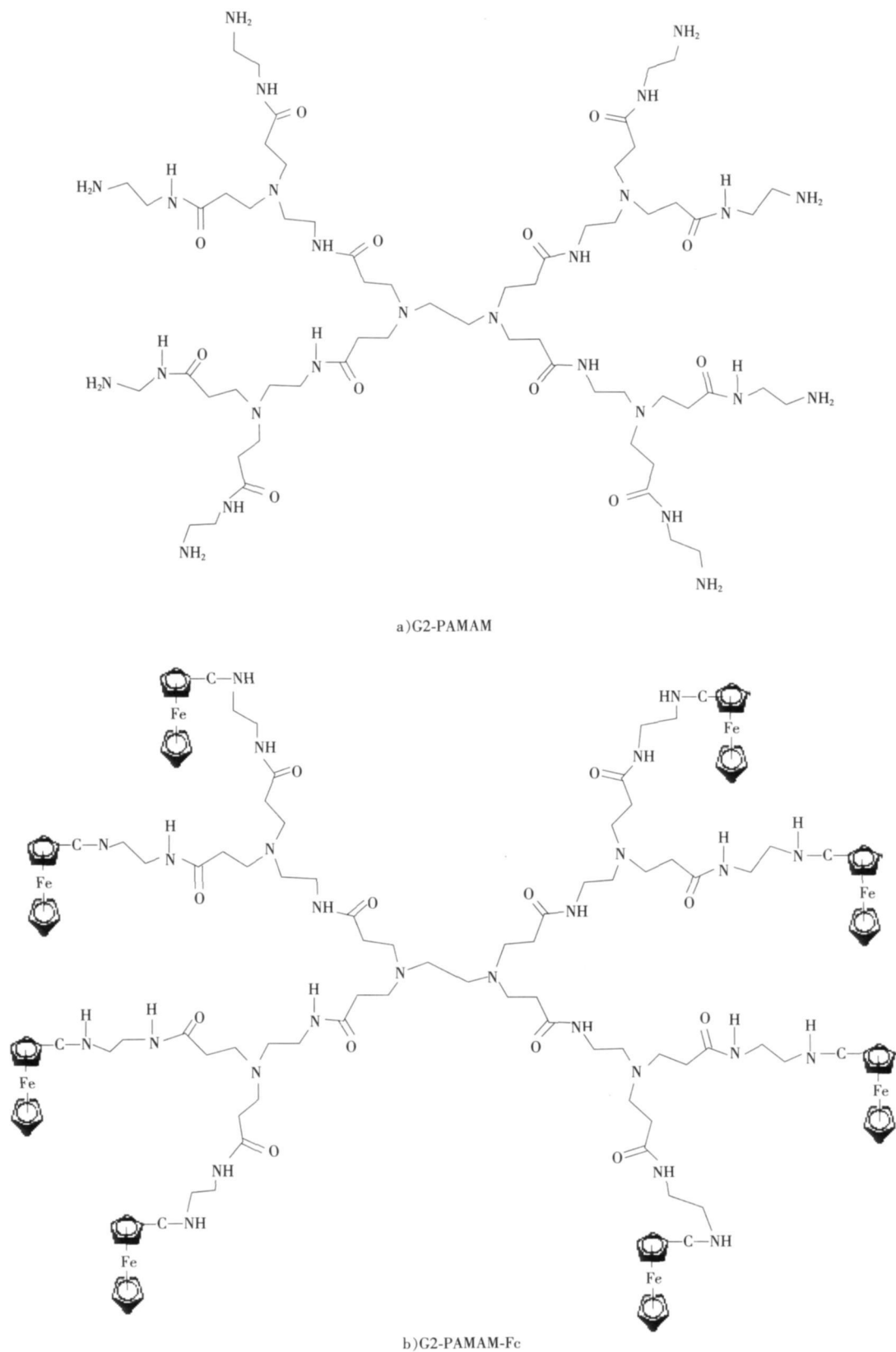


图 2 G2-PAMAM 和 G2-PAMAM-Fe 结构示意图

Fig.2 Structure of G2 PAMAM and G2 PAMAM-Fe

2.2 二茂铁在 G2-PAMAM 上的接枝率

实验首先通过二茂铁甲醛上的羰基 ($-C=O$) 在酸性条件下与含 16 个氨基的 PAMAM 进行加成和消去反应,生成中间产物亚胺,之后在区域选择性催化剂 $NaBH_4$ 的作用下,将亚胺还原为胺,生成最终产物,此过程成为还原氨化反应。合成的 G2-PAMAM-Fc 的光谱表征结果与文献相一致^[15],本文不再赘述。用 Shimadzu UV2100 型紫外/可见分光光度计(UV/Vis),在 438 nm 波长下,以二茂铁标准溶液作为标准曲线,测定了二茂铁在 G2-PAMAM 上的接枝率达到 78%,说明二茂铁对 G2-PAMAM 端基改性的有效性。但依然有 22% 的氨基未与二茂铁甲醛反应,原因在于二茂铁的双环结构具有较大的空间位阻效应,不可能与 G2-PAMAM 中小分子的氨基全部反应,实验结果与文献报道相符合^[15]。

2.3 玻璃化转化温度

G2-PAMAM 和 G2-PAMAM-Fc 的差示扫描量热分析结果见图 3。由图 3 可见 G2-PAMAM 的 T_g 低于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ (见图 3 a)), T_g 的起始点温度为 $-12.35\text{ }^\circ\text{C}$, 中间点温度为 $-8.7\text{ }^\circ\text{C}$, 因为 G2-PAMAM 在常温下是一黏稠的淡黄色物质,其玻璃化转化温度低于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ ^[14]; 但二茂铁取代相应的端氨基后的 G2-PAMAM-Fc 的玻璃化转化温度明显较相应基体 PAMAM 高(见图 3 b)), 其 T_g 的起始点温度为 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$, 中间点温度为 $9.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。因为二茂铁取代 G2-PAMAM 端氨基后, G2-PAMAM 分子

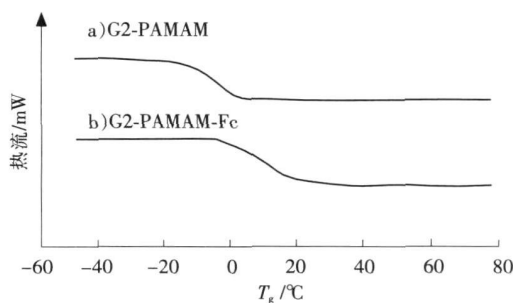


图 3 G2-PAMAM 和 G2-PAMAM-Fc 的差示扫描量热分析

Fig. 3 DSC curve of G2 PAMAM and G2-PAMAM-Fc

表面的二茂铁刚性环由于空间立体效应的影响,使 G2-PAMAM 分子链段化学键的内旋转受阻,引起 G2-PAMAM-Fc 的 T_g 明显升高,但因其常温下为蜡状物质,故其玻璃化转化温度仍不会太高。

2.4 热稳定性分析

G2-PAMAM 和 G2-PAMAM-Fc 的热行为分析通过在氮气保护下的热失重分析仪(TGA)完成,其典型的热失重图见图 4a), G2-PAMAM 和 G2-PAMAM-Fc 在不同温度下的质量损失率见表 1。

由表 1 和图 4 可见,二茂铁修饰后的第 2 代树形聚酰胺胺的明显热失重发生在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,伴随 5% 的质量损失;当温度达到 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 时,质量损失率达到 10%。在温度为 $320\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,质量损失率明显加快,热分解失重迅速进行;当温度达到 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 的时候其质量损失率达到 50%;继续升高温度至 $450\text{ }^\circ\text{C}$,

质量损失率也只达到 80%。相比之下,其基体 G2-PAMAM 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 已经出现明显热失重现象,热失重在 $170\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 时就已加速进行,当温度达到 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 后其质量损失率已达 90% 以上。由此可见, G2-PAMAM-Fc 比 G2-PAMAM 的热稳定性好,二茂铁的端基改性明显提高了 G2-PAMAM 的热稳定性。

为获得更精确的热稳定分析结果,实验对热失重的微分曲线(DTG)进行了分析(见图 4 b)), G2-PAMAM-Fc 的 DTG 曲线在 $170\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 出现 3 个失重峰,对应于 TG 曲线中出现的 3 个失重阶梯,故可以把 G2-PAMAM-Fc 的热分解分为 3 个不同的阶段。第 1 阶段在 $170\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$ 伴随 21.2% 的质量损失;第 2 个阶段在 $280\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 伴随 10.1% 的质量损失;第 3 个阶段在 $330\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 伴随 60.4% 的质量损失。相比之下,二茂铁接枝前 G2-PAMAM 的 DTG 曲线在 $160\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ 只有 2 个热分解峰对应于 TG 的 2 个失重阶段。第 1 阶段在 $160\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 伴随 58.5% 的质量损失,此阶段质量损失率较大;第 2 个阶段在 $280\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 伴随 24.8% 的质量损失。值得一提的是两者的质量损失率均不能达到 100%, G2-PAMAM-Fc 残留 8.3% 的黑色有金属光泽的物质,可能为残留的少量碳以及铁的氧化物^[16]。G2-PAMAM 有 16.7% 的黑色物质,无金属光泽。可见 G2-PAMAM 及 G2-PAMAM-Fc 呈现完全不同的热分解特性,二茂铁的接枝对基体 G2-PAMAM

表 1 G2-PAMAM 和 G2-PAMAM-Fc 在不同温度下的质量损失率

Tab. 1 Evident weight losing ratio of G2 PAMAM and G2 PAMAM-Fc at different temperature

质量损失率 / %	温度 / $^\circ\text{C}$	
	G2-PAMAM	G2-PAMAM-Fc
5	160	170
10	240	270
20	270	300
50	290	360
80	310	450

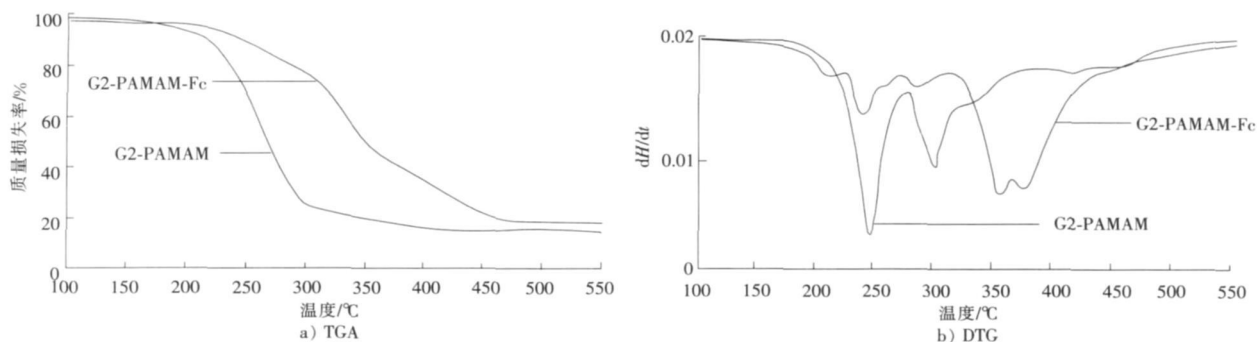


图4 G2-PAMAM 和 G2-PAMAM-Fc 的 TGA 和 DTG

Fig. 4 TGA and DTG curves of G2-PAMAM and G2-PAMAM-Fc

的热分解特性和热稳定性有很大影响,二茂铁的端基修饰使 G2-PAMAM 的热稳定性有所提高。在 G2-PAMAM 中存在大量活性端基,其在高温下易于与其他物质相互作用而发生分解,生成小分子气体物质而降解。文献研究表明,二茂铁中双环戊二烯环的热稳定性很高,在 320 °C 以下不会发生化学键的断裂因而很稳定^[17]。当二茂铁与 G2-PAMAM 端氨基反应完成后,二茂铁环与 PAMAM 分子链的电子相互作用可以提高分子的热稳定性^[18],使其在较高的温度下才发生热分解反应,故 G2-PAMAM-Fc 比 G2-PAMAM 具有更好的热稳定性。但当温度高于 320 °C 时,由于二茂铁中双环戊二烯环的 C—C 键及 C—Fe 键开始断裂,使 G2-PAMAM-Fc 开始加速分解失重。热稳定性分析表明,合成的 G2-PAMAM-Fc 具有良好的热稳定性,可以满足作为高性能材料应用中对热稳定性的要求。

3 结 语

通过间接还原氨化法,以 G2-PAMAM 为基体,通过二茂铁甲醛与 G2-PAMAM 氨基之间的反应,合成了二茂铁端基修饰的 G2-PAMAM-Fc。紫外/可见光谱研究表明,二茂铁在 G2-PAMAM 上的接枝率达到 78%。由于二茂铁环的空间位阻效应,使得 G2-PAMAM-Fc 比 G2-PAMAM 的玻璃化转化温度高。热稳定性分析表明,合成的 G2-PAMAM-Fc 在 170 °C 才出现明显热失重现象。二茂铁的端基修饰可以显著提高 G2-PAMAM 的热稳定性,可以满足作为高性能材料应用中对热稳定性的要求。

参考文献:

- [1] LOIS J H, ROBIN M H. Dendritic and hyperbranched polymers: Advances in synthesis and applications[J]. *Polymer*, 1997(2): 683-692.
- [2] FRECHET J J, TOMALIA D A. Dendrimers and other dendritic polymers[J]. John Wiley, 2001(1): 31-37.
- [3] 王小永, 杨兰英, 刁锡华. 芳烃氨氧化反应催化剂的研制进展[J]. *河北科技大学学报* (Journal of Hebei University of Science and Technology), 2000, 21(1): 25-29.
- [4] 王伟, 马建华, 郝彦忠. 量子点在纳米 TiO₂ 太阳能电池中的应用研究[J]. *河北科技大学学报* (Journal of Hebei University of Science and Technology), 2006, 27(2): 133-138.
- [5] DIDIER A, CATIA O, JAIME R A. Ferrocenyl terminated dendrimers: Design for applications in molecular electronics, molecular recognition and catalysis [J]. *Inorg Organomet Polym*, 2008, 18: 4-17.
- [6] CHRISTINE V, JEANLUC F, JAIME R. The dendritic effect in molecular recognition: Ferrocene dendrimers and their use as supramolecular redox sensors for the recognition of small inorganic anions[J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 2 588-2 589.
- [7] CATIA O, JAIME R A, ERIC C, et al. Click assembly of 1,2,3 triazole linked dendrimers, including ferrocenyl dendrimers, which sense both oxo anions and metal cations[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 872-877.
- [8] ALEXANDER S, PETER J. Water soluble ferrocenyl and polyferrocenyl compounds: Synthesis and electrochemistry[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, 637: 595-608.
- [9] TAN Qiao-hua, WANG Li, YU Hao-jie, et al. Study on synthesis and electrochemical properties of a novel ferrocene based compound and its application in anion recognition[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 3 904-3 909.

(下转第 97 页)

573-608.

- [3] ALBERTI V, BABBEL E. Improved driving stability by active braking on the individual wheel[A]. Proc Int Symp Adv Veh Control[C]. [S. l.]: [s. n.], 1996. 717-732.
- [4] HAC A, SIMPSON M. Estimation of vehicle sideslip angle and yaw rate[A]. SAE 2000 World Congr[C]. Detroit: MI, 2000. 696-697.
- [5] TSENG H E. Dynamic estimation of road bank angle[A]. Proc AVEC[C]. Ann Arbor: MI, 2000. 42F-428.
- [6] MORELLAS V, MORRIS T, ALEXANDER L, et al. Preview based control of a tractor trailer using DGPS for road departure accidents[A]. Proc IEEE Conf Intell Transp Syst[C]. Boston: MA, 1997. 797-805.
- [7] HAYWARD R, MARCHICK A, POWELL J D. Two antenna GPS attitude and integer ambiguity resolution for aircraft applications[A]. Proc ION Tech Meeting[C]. San Diego: CA, 1999. 155-164.
- [8] 刘宏飞, 许洪国, 徐 激. 惰行工况下汽车列车横向稳定性分析[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2009, 30(3): 266-270.
- [9] 刘旭东, 段建民, 张博彦. 辅助混合动力电动汽车的技术研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2006, 27(3): 250-253.

(上接第 68 页)

- [10] 田 霞, 韩建荣, 甄小丽. 1, 1'-二茂铁二甲酸二甲酯的合成研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2009, 30(2): 159-162.
- [11] ISABEL C, MOISES M, CARMEN M. Ferrocenyl functionalized poly(propyl-enimine) dendrimers[J]. Organometallics, 1996, 15: 5278-5280.
- [12] WANG J, YANG J Z. Synthesis of starburst dendrimers polyamidoamine by divergent synthesis[J]. Chin J Synth Chem, 2001(9): 62-64.
- [13] 章昌华, 胡剑清, 涂伟萍. 聚酰胺胺(PAMAM)树状大分子的合成[J]. 化工新型材料(New Chemical Materials), 2005, 33(10): 32-36.
- [14] PENG Z, GAO L X, SUN X G. The thermolysis behaviours of the first generation dendritic polyamidoamine [J]. Iranian Polymer Journal, 2009, 18(3): 257-264.
- [15] HYUN C Y, MIYOUNG H, KIM H S. Functionalization of a poly(amidoamine) dendrimer with ferrocenyls and its application to the construction of a reagentless enzyme electrode[J]. Anal Chem, 2000, 72: 4420-4427.
- [16] SOUZA A C, PIRES A T, SOLDI V. Thermal stability of ferrocene derivatives and ferrocene containing[J]. Polyamides, 2002, 70: 405-414.
- [17] KOWALSKA E, BYSZEWSKI P, KLUSEK Z. Thermal modification of ferrocene derivative adducts to C₆₀ for STM observations[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 74: 459-463.
- [18] SHLENSKY O F, VAYNSHTEYN E F. Thermal analysis study of the dynamic decomposition of polymers during rapid heating, limiting temperatures of thermolysis[J]. Journal of Thermal Analysis, 1989, 35: 1477-1482.

(上接第 74 页)

蚀, 阻滞药物在人工胃液中的释放; PEG6000 易溶于水, 在骨架片中为致孔剂, 是调节药物释放速度的一种重要材料。CMS-Na 和 NaHCO₃ 是一组有助于制剂漂浮的材料, CMS-Na 密度小, 质轻, NaHCO₃ 遇胃液产生气泡, 二者均有助于漂浮; 而适量的硬脂酸镁可以增加粉末的流动性, 有利于盐酸小檗碱胃漂浮片的粉末直接压片。

3.2.2 片剂硬度

本实验中, 压力大小对片成型、外观、漂浮性能及累积释放度均有影响, 尤其对漂浮性能及累积释放度影响显著。所以除处方因素外, 应注意片剂硬度的大小对片剂综合性能的影响。

参考文献:

- [1] 吴忠忱. 中药活性成分的降血糖作用及其治疗 II 型糖尿病研究进展[J]. 中国中药杂志(China Journal of Chinese Materia Medica), 1998, 23(2): 118-120.
- [2] 王琼琚, 王二丽. 中药缓控释片剂的研究进展[J]. 中国医药导报(China Medical Herald), 2009, 22(6): 7-8.
- [3] SOPPIMATH K S, KULKARNI A R, AMINABHAVI T M. Development of hollow microspheres as floating controlled release systems for cardiovascular drugs: Preparation and release characteristics[J]. Drug Dev Ind Pharm, 2001, 27(6): 507-515.
- [4] 王兆钦, 崔志红, 王 如. 阿莫西林漂浮缓释片的制备及体外释放度研究[J]. 齐鲁药事(Qilu Pharmaceutical Affairs), 2004, 23(6): 42-44.
- [5] 金 岩, 李 娜, 段 旭. 盐酸伊托必利胃漂浮延迟缓释片的研制[J]. 中国新药杂志(Chinese Journal of New Drugs), 2009, 18(7): 664-667.
- [6] 崔福德. 药剂学实验指导[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [7] 岳红坤, 张敏燕. 维生素 C 胃漂浮片的研制[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2010, 31(5): 413-418.
- [8] 马慧丽, 姚 军, 王 琳, 等. UV 法测定替硝唑缓释片剂的释药特性[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2005, 26(4): 289-291.