

## 知识介绍

## 树枝状聚酰胺-胺的合成及应用

王学川, 何林燕, 袁绪政

(陕西科技大学资源与环境学院轻化工助剂教育部重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:**介绍了树状聚酰胺-胺的结构特点、化学物理性能及合成方法,综述了树状聚酰胺-胺在表面活性剂、基因、药物载体和气体分离等方面的应用以及在皮革加工中作为甲醛捕获剂、固色剂和污水处理剂方面的应用。

**关键词:**树状聚酰胺-胺;皮革;应用

中图分类号:O633.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)08-0086-04

## Synthesis and application of polyamidoamine dendrime

WANG Xue-chuan, HE Lin-yan, YUAN Xu-zheng

(Key Laboratory of Aids Chemistry and Technology for Light Chemical Industry of the Ministry of Education, College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The structural features, physical and chemical properties, and the synthetic methods for polyamidoamine dendrime are introduced briefly in this paper. The applications of it in surfactant, gene and drug vector, gas separator material, and especially as the agents of formaldehyde capture, fixing and wastewater treatment in leather processing, are reviewed.

**Key words:** polyamidoamine dendrime; leather; application

树状聚合物具有精确的分子结构、高度的几何对称性、大量官能团,分子内存在空腔,相对分子质量可控,分子本身具有纳米尺寸等结构特点,这些独特的结构赋予其良好的流体力学性能、独特的黏度行为、密度及密度分布、容易成膜、不易结晶等性能特点<sup>[1]</sup>。树枝形聚合物的合成方法主要包括发散法、收敛法和其他一些新的合成方法如两段法<sup>[2]</sup>、超支化核或超支化单体法<sup>[3-4]</sup>、双指数增长法<sup>[5]</sup>、正交耦合法<sup>[6]</sup>等,使树状聚合物在分子设计上更加多样化,制备更加高效,大大促进了树状聚合物研究的发展。

## 1 树状聚酰胺-胺的合成研究

树枝状聚酰胺-胺(PAMAM)作为树状聚合物中比较典型的树状聚合物,是第一个被报道的具有三维立体球形结构的树枝状分子,由 Tomalia 等首先合成<sup>[7]</sup>。所合成的聚酰胺-胺树枝形聚合物是由三向的核(氨)生长而成的,且拥有三向的氮支化中心以及酰胺连接。每代的合成都是先用氨与丙烯酸甲酯进行彻底的 Michael 加成反应得到  $\beta$ -氨基酸酯,然后与过量的酰胺化试剂反应得到一个新的支化多胺,重复同样的步骤可制得更高代数的树枝状聚酰

胺-胺。所合成的半代产物的端基官能团均为酯基,而整代产物的端基官能团均为氨基。这类树枝状聚合物具有良好的流平性、精确的分子结构、大量的表面官能团、分子内存在空腔、相对分子质量可控性、相对分子质量分布可达单分散性、分子本身具有纳米尺寸、高代数分子呈球状<sup>[8]</sup>。

合成树枝状聚酰胺-胺的方法主要有发散法、收敛法、发散收敛结合法,其中发散法是主要的合成方法:以乙二胺为核,先与丙烯酸甲酯通过完全的 Michael 加成反应获得 0.5 G 的产品,然后再与过量的乙二胺进行酰胺化反应制得 1.0 G 的产品,重复上述 2 个步骤可以获得所需代数的产品。此法合成过程中,需要注意的是:①避免含水溶剂,以减少胺基加成到酯基上而引起潜在的副反应(如分子内环化、反 Michael 加成反应、不完全加成、分子间偶联等)<sup>[1]</sup>;②控制适宜的反应温度,在半代的合成过程中,温度过高会发生不完全加成产物及完全加成产物的分子内环化;在整代的合成过程中,温度过高,在有乙二胺存在的情况下将以乙二胺为核产生另一个树枝状分子,破坏整代树状分子的完美结构,产生结构缺陷;在没有乙二胺存在的情况下,整代的树状分子将与缺陷结构分子发生 Michael 加成反应,产生

收稿日期:2009-04-03

基金项目:国家自然科学基金项目(20676075);博士点基金项目(20060708002);陕西科技大学研究生创新基金

作者简介:王学川(1963-),男,博士,教授,主要从事绿色皮革化学品和清洁技术研究,029-86132530, wxc-mail@163.com。

不对称结构的树状分子,影响树枝状聚酰胺-胺的对称性和单分散性<sup>[8]</sup>;③减压蒸馏除去溶剂及降低过量反应试剂的温度,温度过高在产生副反应时还会影响所合成产品的颜色;④控制投料的摩尔比,以得到结构较为完整、纯度比较高的产品。此法目前面临的主要问题是反应时间过长、高代产物的分离提纯比较困难。这些关键问题的解决将为树状聚酰胺-胺在国内实现工业化生产起到至关重要的作用。

目前人们对树状聚酰胺-胺合成研究的比较少,更多的专家、学者将目光转向对其端基官能团的修饰、改性等方面的研究,合成出来许多结构完美、功能更加强大的树状聚酰胺-胺,拓宽了其应用范围,使其在医药生物、化工、材料等领域都得到了广泛应用,并取得了良好效果。鉴于树状聚酰胺-胺独特的结构和优良的性能及制革业目前所存在的原材料浪费严重、污水排放量大、治理难和染色效率低等问题,树状聚酰胺-胺将在制革业的发展中占有一席之地,为制革业面临问题的解决提供一条可行之路。

## 2 树状聚酰胺-胺的主要应用

### 2.1 表面活性剂

PAMAM 树形大分子中碳氢链及甲基是亲油基团,而羧基和氨基是亲水基团,因而 PAMAM 树形大分子具有增溶、破乳、稳定等表面活性剂所具有的作用。研究表明,由发散法合成的 PAMAM 树形大分子,在低代数(3.0 G 以下)为敞开和相对疏松的结构,在高代数(4.0 G 以上)则是表面紧密堆积的结构,随着代数的增多,它接近于球形,而传统的表面活性剂多为线形,因此其作为表面活性剂具有自身的特点。

李翠勤等<sup>[9]</sup>针对 O/W 型的模拟原油乳液评价了 PAMAM 的破乳性能,同时评价了 PAMAM 对稠油的降黏性能。结果表明整代 PAMAM 均具有一定的破乳效果,其中 3.0 代 PAMAM 在 45℃、添加量为 100 mg/L、破乳时间为 60 min 时破乳率达 80%;半代 PAMAM 均具有一定的降黏效果,在 70℃、添加量为 0.6%、降黏时间为 60 min 时,2.5 代的降黏率为 28.2%。

王俊等<sup>[10]</sup>合成了以乙二胺为核的树枝状大分子聚酰胺-胺(PAMAM)和三羟基氨基甲烷改性的聚酰胺-胺,它们对布洛芬的增溶量均高于传统的表面活性剂十二烷基硫酸钠,而且增溶能力均随代数

的增加而增加;在引入羟基后,PAMAM 增溶能力明显提高,作为一种新型的药物输送剂,显示了良好的应用前景。

于飞等<sup>[11]</sup>以 1.0 G 乙二胺为核的树状大分子聚酰胺-胺为起始剂,氢氧化钾为催化剂,分别与环氧丙烷(PO)、环氧乙烷(EO)反应合成了一系列二嵌段树枝状聚醚表面活性剂。这类具有新型化学结构的聚醚具有良好的表面活性,树枝状聚醚的表面活性随 PO 比率提高而增强,而当聚醚的结构(EO/PO)相同时,相对分子质量对其表面活性的影响不大。

Torigoe 等<sup>[12]</sup>以 *N,N*-二甲基乙二胺和丙烯酸甲酯反应得到端酯基的树状聚酰胺-胺,再与溴代烷烃反应使其中的叔胺季铵化,接着用乙二胺与季铵化产物的酯基发生酰胺化反应得到端基为季铵基团和氨基的聚酰胺-胺,最后与乳糖酸反应得到最终的端基含季铵基团和糖基的树状聚酰胺-胺表面活性剂,改变溴代烷烃烷基链的长度制得一系列的此类表面活性剂,基本结构如图 1 所示。这一系列的表面活性剂在与临界胶束浓度对应的地方都有一个突变点;临界胶束浓度随着烷基链长度的增加而降低,不像传统的表面活性剂随着烷基链长度的增加临界胶束浓度也会明显增加;胶束尺寸的降低都在一个确定的浓度。树枝状表面活性剂具有比传统表面活性剂更好的表面活性。

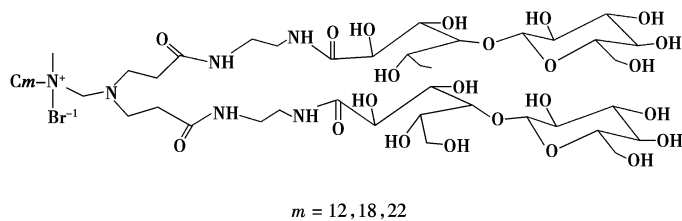


图 1 树状聚酰胺-胺表面活性剂的基本结构

### 2.2 基因和药物载体

树状聚酰胺-胺的独特性质使其在作为基因载体和药物载体方面表现出极大的潜力,目前国内和国外都对树状聚酰胺-胺在基因和药物载体方面做了大量的应用研究。

Rohit 等<sup>[13]</sup>针对树状聚酰胺-胺在体内直接应用时存在潜在的细胞毒性的问题,对 PAMAM 的表面进行酰胺化改性,并研究其对 Caco-2 细胞单层的细胞毒性、渗透性等方面的影响,结果表明在维持整个细胞单层渗透能力的前提下,随着表面酰胺基团的增加,细胞毒性作用可以降低至原来的 1/10;改性后的 PAMAM 的非特异性结合要比改性前的低。

酰胺化改性后的 PAMAM 可使其细胞毒性最小化而使上皮细胞的渗透性最大化,解决了其作为药物载体的细胞毒性问题。

树状聚酰胺-胺和 DNA 之间通过静电相互作用可以形成配合物,将基因运送到细胞。Zhong 等<sup>[14]</sup>研究了第五代的树状聚酰胺-胺和 DNA 的结合及转运到细胞内的能力,并估计了该配合物对细胞活性的影响,发现其可以有效地与 DNA 结合,并将其转运到培养的细胞内,而且在很宽的 pH 范围内,PAMAM 与 DNA 之间形成的配合物的结构都是完整的,同时可以阻止 DNA 被限制性内切酶降解。并使用 EGFP-C2 作为标记基因研究发现,PAMAM 可以将其运载到许多的器官,在肝、肾、肺、脾中都有很高的基因表达。

余沛霖等<sup>[15]</sup>研究了经聚乙二醇(PEG)进行表面修饰的聚酰胺-胺树状大分子作为药物载体时对药物的包裹和释放能力,发现每个 PEG 修饰后的树状分子可包裹 33 个抗癌药物甲氨蝶呤分子,细胞毒指数较低,释药速度减慢;修饰后的树状分子与未 PEG 化的树状大分子载体相比具有更强的包裹能力,并具有一定的药物缓释功能;细胞毒性与未 PEG 化的树状大分子相比明显偏低。

### 2.3 气体分离

通过玻璃态高分子膜进行气体分离被认为具有很好的潜力,但是在进行大规模气体分离时,它不仅没有很好的分离性能,而且在剧烈、复杂的环境中无法正常工作<sup>[16]</sup>。为克服这些缺点,研究者开始开发具有更好分离性能和抗环境干扰的材料,树状聚酰胺-胺具有大量可控的表面官能团、良好的化学稳定性,引起了广泛注意。

Kovvali 等<sup>[17-18]</sup>报道了端氨基的树状聚酰胺-胺在常压下是一种固定化液膜,对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 混合气具有很好的选择性,特别是当原料气中含有饱和水蒸气时,树状大分子 PAMAM 对 CO<sub>2</sub> 有很好的选择性,而通常废气在接近饱和时都会含有饱和水蒸气,这一特性可以用来有效地分离化石燃料废气中的 CO<sub>2</sub>。但这种固定化液膜在实际操作中不能适应不同压力的变化。为了解决这问题,Teruhiko 等<sup>[19]</sup>利用原位改性的方法制备了一种具有商业规模的端氨基树状聚酰胺-胺复合膜组件:通过原位改性的方法将对疏水性的聚砜和亲水性的 PAMAM 都具有亲和性的壳聚糖作为沟层固定在基体的内表面,这种膜组件在室温下,压力差为 97 kPa 的条件下,对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 混合气具有很高的选择性和 CO<sub>2</sub> 渗透率,而且

使其在钢铁厂废气中工作 1 000 h,它仍能保持良好的分离性能,证明这种膜组件至少在 1 000 h 内是很稳定的。

此外 Duan 等<sup>[20]</sup>为了改善树状聚酰胺-胺的复合膜分离性能,在壳聚糖沟层里加入了透明质酸,以增加相应的壳聚糖透明质酸层的肿胀程度,增加所制备复合膜的 CO<sub>2</sub> 的渗透率,降低 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 混合气的分离因子,透明质酸的加入可以增加树状 PAMAM 在壳聚糖沟层中的含量,这种在壳聚糖透明质酸沟层用一种新型的含羟基的树状聚酰胺-胺制备的复合膜,显示出很好的对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 混合气的分离能力和 CO<sub>2</sub> 渗透率。

## 2.4 皮革加工

### 2.4.1 甲醛捕获剂

在皮革的鞣制、复鞣和涂饰工序均会产生甲醛,甲醛含量超标对人体健康和环境造成危害。整代的树状聚酰胺-胺的端基为氨基,它们可以和甲醛发生反应,作为皮革或毛皮的甲醛捕获剂。强西怀等<sup>[21]</sup>研究了端氨基的 1 代和 2 代的 PAMAM 树状聚合物对皮革中的游离甲醛的捕获能力,当该甲醛捕获剂加入量为 2% 时,可将革样中的游离甲醛含量减少 50% 以上,而且 2 代的甲醛的捕获能力要比 1 代的强,同时在后续染色加油处理中,还可改善皮革对染料和加脂剂的吸收性能,是一种很好的制革清洁助剂。

### 2.4.2 固色剂

皮革常用的直接染料和酸性染料(阴离子型染料)主要靠范德华力、氢键和离子键与纤维结合,其湿摩擦牢度较差,易出现褪色和沾色的现象,同时大量的染料随废水排到环境中造成污染。树状聚酰胺-胺具有大量的端官能团,对整代的树状聚酰胺-胺的氨基用阳离子醚化剂进行接枝改性,使其外围带上大量的阳离子基团,与阴离子染料间形成大量的离子键,并在纤维表面形成大分子色淀,从而起到固色的作用,另外树状聚酰胺-胺内部大量的空腔在一定条件下可对染料分子包裹和释放,起到一定的匀染作用。

### 2.4.3 制革污水处理剂

制革废水色度高<sup>[22]</sup>,含大量的硫化物、Cr(III)、中性盐、悬浮物、有机物等。树状聚酰胺-胺独特的三维分支结构可以和许多金属离子形成配合物,可作为制备金属纳米离子的模板,是一种多功能载体和金属螯合剂。程义云等<sup>[23]</sup>已经研究了 PAMAM 与 Cr<sup>3+</sup> 的配位作用,得出 PAMAM 分子的代数、浓度

以及水溶液的 pH 对配位作用有显著的影响。随着 PAMAM 分子代数的增加,其与  $\text{Cr}^{3+}$  的最大配位数不断增加。树状聚酰胺-胺内部广阔的空腔,分子中含有许多支链和大量外围不同活性的官能团,具有很好的水溶性,在水溶液中有很好的絮凝和螯合作用,可以使废水中原有的悬浮物以及大量的有机物,  $\text{Cr}^{3+}$  等结合形成悬浮物沉降,以达到治理纯化废水的目的<sup>[24]</sup>。另外,对处理废水后得到的沉淀物进行一定的处理可以将其用作一种复鞣剂,使制革废弃物得到充分利用。

### 参考文献

- [1] 谭惠民,罗运军. 树枝形聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 16 - 19.
- [2] Ihre H, Hult A, Freehet J M J, *et al.* Double-stage convergent approach for the synthesis of functionalized dendritic aliphatic polyesters based on 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(13): 4061 - 4068.
- [3] Wooley K L, Hawker C J, Freehet J M J. A "branched-monomer approach" for the rapid synthesis of dendrimer[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 33: 82 - 85.
- [4] Wooley K L, Hawker C J, Freehet J M J. Hyperbranched macromolecules via a novel double-stage convergent growth approach[J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(11): 4252 - 4261.
- [5] Kawaguchi T, Walker K L, Wilkins C L, *et al.* Double exponential dendrimer growth[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(8): 2159 - 2165.
- [6] Zeng F, Zimmerman S C. Rapid synthesis of dendrimers by an orthogonal coupling strategy[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(22): 5326 - 5327.
- [7] Tomalia D. A, Baker H, Dewald J, *et al.* A new class of polymer: Starburst-dendritic macromolecules[J]. *Polymer*, 1985, 17(1): 117 - 132.
- [8] Ottaviani M F, Cossu E, Turro N J, *et al.* Characterization of starburst dendrimers by electron paramagnetic resonance: 2. Positively charged nitroxide radicals of variable chain length used as spin probes[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 4387.
- [9] 李翠勤, 王俊, 杨洪军, 等. 树枝状大分子对原油的破乳与降黏作用[J]. *化学工程师*, 2005(9): 16 - 18.
- [10] 王俊, 万家齐, 李杰, 等. 树枝状大分子聚酰胺-胺对布洛芬的增溶性能研究[J]. *应用化学*, 2004, 33(3): 13 - 17.
- [11] 于飞, 李杰, 张姝妍, 等. 树枝状聚醚表面活性剂的合成与性质[J]. *日用化学工业*, 2007, 37(1): 10 - 12.
- [12] Torigoe K, Tasaki A, Yoshimura T, *et al.* Synthesis and aqueous solution properties of PAMAM dendron surfactants bearing a quaternary ammonium focal group and sugar terminal groups[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2008, 326: 184 - 190.
- [13] Rohit B. Kolhatkar, Kelly M. Kitchens, Peter W. Swaan, *et al.* Surface acetylation of poly-amidoamine (PAMAM) dendrimers decreases cytotoxicity while maintaining membrane permeability [J]. *Bioconjugate Chem*. 2007, 18: 2054 - 2060.
- [14] Zhong Hui, He Zhi-Guo, Li Zheng, *et al.* Studies on polyamidoamine dendrimers as efficient gene delivery vector[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2008, 22(6): 527 - 544.
- [15] 余沛霖, 李慎涛, 叶玲, 等. PEG 化 PAMAM 树状大分子的合成及其作为药物载体的研究[J]. *中国生物医学工程学报*, 2007, 26(16): 921 - 925.
- [16] Chung Tai-Shung, Chng Mei Lin, Pramoda K P, *et al.* PAMAM dendrimer-induced cross-linking modification of polyimide membranes[J]. *Langmuir*, 2004, 20: 2966 - 2969.
- [17] Kovvali A S, Chen H, Sirkar K K. Dendrimer membranes: A  $\text{CO}_2$ -selective molecular gate[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7594 - 7595.
- [18] Kovvali A S, Sirkar K K. Dendrimer liquid membranes:  $\text{CO}_2$  separation from gas mixtures[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 2502 - 2511.
- [19] Kai T, Kouketsu T, Duan Shuhong, *et al.* Development of commercial-sized dendrimer composite membrane modules for  $\text{CO}_2$  removal from flue gas[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63: 524 - 530.
- [20] Duan Shuhong, Chowdhury F A, Kai T, *et al.* PAMAM dendrimer composite membrane for  $\text{CO}_2$  separation: Addition of hyaluronic acid in gutter layer and application of novel hydroxyl PAMAM dendrimer[J]. *Desalination*, 2008, 234: 278 - 285.
- [21] 强西怀, 田灵, 陈国平, 等. 端氨基 PAMAM 树枝状化合物捕获皮革中游离甲醛能力的研究[J]. *中国皮革*, 2007, 36(9): 22 - 24.
- [22] 李晓星, 俞从正, 马兴元. 制革废水处理的研究进展[J]. *中国皮革*, 2003, 32(19): 26 - 31.
- [23] 程义云, 陈大柱, 何平笙. PAMAM 分子与  $\text{Cr}^{3+}$  配位作用的研究[J]. *功能高分子学报*, 2005, 18(2): 265 - 268.
- [24] 田灵, 强西怀, 乔永洛, 等. 高度支化聚合物在清洁制革中的应用前景[J]. *皮革科学与工程*, 2006, 16(5): 42 - 46. ■

### Emerson 助力中国促进渤海湾海上油田生产

Emerson 所属业务艾默生过程管理日前宣布, 该公司通过向 6 个平台和“蓬勃号”海上浮式生产储油装置(也称“海洋石油 117 号”)提供 PlantWeb® 数字架构工程和调试服务, 帮助中国为启动渤海湾二期石油生产做好了准备工作。渤海湾油田由康菲石油公司发现, 并由该公司与中国海洋石油总公司(CNOOC)共同开发。

Emerson 为所有平台、海上浮式生产储油装置及所有设备的过程控制和资产管理提供 PlantWeb® 数字自动化架构工程和安装服务, 并将该数字架构与停机和火气系统相整合。Emerson 的 DeltaV™ 数字自动化系统应用于所有 7 个二期工程设施, 该系统是数字化整合的核心资源。同时, 它通过一个平台提供整个油田的中央监测和人性化界面, 而海上浮式生产储油装置则提供支持服务。

除此之外, PlantWeb 架构还将与油田仪表装置联网, 其中包括 Emerson 罗斯蒙特(Rosemount)测量仪表和丹尼尔(Daniel)计量系统。而且, 应用于每一个平台和海上浮式生产储油装置的 Emerson AMS Suite 将通过油田仪表持续监测提供预测诊断服务, 使操作人员能够发现并修复即将发生的故障, 从而使生产免受干扰。

艾默生过程管理总裁 Steve Sonnenberg 表示: “我们对于这一主要油田工程的数字化整合所取得的进步以及向中国不断提升的制造自动化需求所提供的支持感到兴奋; 我们将一丝不苟地向中国客户提供独一无二的支持, 并期待着在主要国际化设施的开发和持续支持方面超越康菲石油中国和中国海洋石油总公司的期望”。(刘中中)