

知识介绍

异氰酸酯型树枝状大分子的合成及应用

刘安军¹, 强西怀^{1,2}, 田 灵², 胡智锋², 章川波²

(1 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300222;

2 陕西科技大学资源与环境学院, 陕西 咸阳 712081)

摘要: 树枝状大分子在化学、生物医学、环境保护等领域应用广泛, 是近年来发展迅速的一类新型材料。介绍了树枝状大分子的研究进展、结构性能、合成方法及其应用, 论述了以异氰酸酯化合物为新型单体的树枝状大分子的合成。

关键词: 树枝状大分子; 超支化聚合物; 异氰酸酯化合物

中图分类号: O63

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)10-0067-03

Synthesis of dendrimers with a diisocyanate building block and its application

LIU An-jun¹, QIANG Xi-huai^{1,2}, TIAN Ling², HU Zhi-feng², ZHANG Chuan-bo²

(1. College of Food Engineering & Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China;

2. College of Resource & Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081, China)

Abstract: Dendrimer is a kind of new material which is widely applied in the fields of chemistry, bio-iatrology, and environment protection, etc. The advance, structure, properties, synthesis and application of dendrimers were introduced in this paper, with a novel monomer, isocyanate, as an example in the synthesis of dendrimers emphasized.

Key words: dendrimers; hyperbranched polymer; isocyanate

树枝状大分子是指通过支化基元(如多官能基单体)逐步重复反应得到的具有树枝状、高度支化结构的大分子^[1]。它具有精确的分子结构、高度的几何对称性、大量的外围官能团、广阔的分子内空腔、相对分子质量的单分散性等特点^[2], 因而引起了众多科学家的关注, 使其在化学、生物医学、环境保护等领域具有广泛的应用^[3], 是近年来发展迅速的一类新型合成高分子。本文论述了树枝状大分子的研究现状、合成方法及其应用, 重点介绍了以异氰酸酯化合物为新型单体的树枝状大分子的合成。

1 树枝状大分子研究现状

1985 年美国 DOW 化学公司实验室的 Tomalia 等^[3]设计合成了一类分散性极低的树枝形聚合物, 从而拉开了树枝形聚合物研究的序幕。树枝形聚合物可分为 2 类: dendrimers 指具有完美树枝形结构的大分子, hyperbranched polymer(超支化聚合物)指具有缺陷树枝形结构的大分子。通常所说的树枝状大分子是指 dendrimers。二者的结构如图 1 所示。

这 2 种大分子都具有高度支化的结构、大量的外围官能团、内部多孔的三维结构、较好的溶解性、

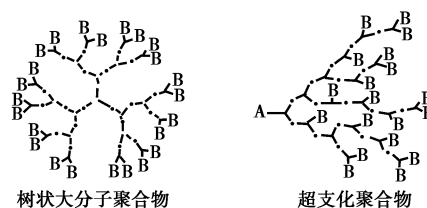


图 1 树枝状大分子与超支化聚合物的结构示意图

较低的黏度等特点, 且分子本身都具有纳米尺寸。二者的区别在于, 超支化聚合物合成方法简单, 无需或很少需要纯化过程; 但其具有一些传统线形高分子化合物的性质(如相对分子质量的分散性、分子结构的异构化等), 使得分子结构存在一定缺陷, 整个分子不完全对称。树枝状大分子虽然需要严格控制反应过程, 使核心分子末端的活性基团反应完全, 且产物需要彻底的纯化; 但由于其结构的规整性, 可根据需要在分子水平上控制和制备结构精确的产物, 并可通过设计其外围结构, 得到大量官能团及合适的溶解度, 应用前景广阔。

继 Tomalia 之后, 研究者已经合成出很多不同结构的树枝状大分子。不过由于其合成难度较大, 对树枝状大分子的研究来说仍处于初级阶段, 大多集

中在聚酰胺胺型(PAMAM)、聚丙烯亚胺型、聚醚型、聚酯型等。国内该研究起步较晚,对树枝状大分子的研究还不够深入,但也已合成了多种树枝状大分子^[3](如烯丙基修饰的树枝形聚芳醚、树枝状聚酯分子、树枝状聚芳酯分子、树枝形聚亚砷等)。目前将不同新型单体引入树枝状大分子合成中,既可以丰富树枝状大分子家族,又能够为新型材料的研究开发提供新思路。

2 异氰酸酯型树枝状大分子的合成

2.1 树枝形聚合物的合成方法

树枝状大分子合成的关键在于:采取适当的方法,精确控制分子链在空间的生长。常用的方法有两大类^[4]:①发散法,从树枝状大分子的中心核出发,由内向外逐步增长的合成方法;②收敛法,从树枝状大分子的外围出发,由外向内逐步收敛的合成方法。

超支化聚合物是由 AB_x 型单体一步反应得到的,从理论上讲,单体可以进行缩聚、开环聚合、离子加成聚合以及质子转移聚合等反应。其中缩聚反应是最常用的方法,可分为无控制增长的“一步法”和逐步控制增长的“准一步法”;目前“准一步法”是比较流行的。

2.2 异氰酸酯型树枝状大分子的合成

异氰酸酯基($-NCO$)中含有累积双键和碳原子两边电负性很大的氮、氧原子,因而它具有很高的反应活性,能与绝大多数含有活泼氢的化合物(如醇、胺等)发生反应。利用此特性,可将其用于大分子的合成:作为“桥梁”连接其他多官能团单体,构建活性中间体,再参与进一步的反应,得到最终产物。目前,异氰酸酯化合物主要用于超支化聚合物的制备。

2.2.1 AB_2 型中间体

聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚亚胺酯等超支化聚合物,大都是通过得到 AB_2 型中间体而制备的。此类型适用于异氰酸酯化合物与含有 2 个不同活性基团的单体之间的反应。

Gao 等^[5]通过“ $A_2 + CB_n$ ”型缩聚反应,得到 AB_2 型中间体,从而制得聚氨酯化合物。Bruchmann 等^[6]利用该模型,以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二乙醇胺为原料,合成 AB_2 型中间体,再与过量的二异氰酸酯化合物反应,得到了外围为醇羟基的聚氨酯化合物。加入乙醇可以控制超支化聚合物的相对分子质量。Abdelrehim 等^[7]提出通过 $A_2 + B_2B^* + AA^* + B_2B^*$ 反应,亦可制得 A_2B 型中间体。

2.2.2 A_2B 型中间体

此类型适用于异氰酸酯化合物与多羟基化合物的反应。反应时各个羟基的活性都一样,不存在优先选择的问题,异氰酸酯基均可以与羟基发生化学键的结合。

Bruchmann 等^[6]以 IPDI 和丙三醇反应生成 A_2B 型中间体,然后进一步通过分子间反应,得到外围为异氰酸酯基的聚氨酯化合物。加入异氰酸酯化合物可以控制大分子的相对分子质量。Grassino 等^[8]将此模型进行了延伸,以丹宁酸的甲基丙烯酸衍生物、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、甲基丙烯酸乙二醇酯为主要原料,得到了一种新型大分子,可用于制备光敏薄膜。

2.2.3 $AB-CD_2$ 合成路线

Peerlings 等^[9]采用的 $AB-CD_2$ 路线合成简单且速度较快,以 1,1,1-三羟甲基乙烷、二乙醇胺(**1**,即 CD_2)、顺-1-甲基-4-亚甲基环己烷二异氰酸酯(**2**,即 AB)、二乙基胺为原料,合成了一类新型的 dendrimers。反应模式为:1,1,1-三羟甲基乙烷与 **2** 进行选择性地结合后,再精确交替地加入 **1**、**2**,就可以得到具有相同选择性的树枝状结构单元;将此结构单元与二乙基胺结合,就可以得到最终的 dendrimers。这条合成路线减少了激活或脱保护的步骤,合成时间短,无需纯化操作,可与含有大量活性基团单体在中心核、分枝单元、外围基团发生共聚,甚至可以含有有机金属的单体引入树枝状大分子结构中。

2.2.4 其他合成路线

树枝状大分子外围带有大量的活性官能团(如羟基、氨基等),如与其他含有活性基团的物质(如二异氰酸酯化合物)进行交联,就能得到新的大分子。

Petersen 等^[10-11]利用 HDI 的“桥梁”作用,将聚乙二醇和聚乙烯亚胺连接起来,得到一种星型的共聚物。Kim 等^[12]通过逐步反应,以聚醚多羟基化合物,如聚乙二醇、聚丙二醇、己内酰胺改性的羟乙基丙烯酸酯为原料,利用 TDI、HMDI(即 HDI)的高反应活性,在催化剂二月桂酸二丁基锡的作用下,得到了一种聚醚型大分子。

3 树枝状大分子的应用

3.1 生物医学领域

由于树枝状大分子精确的相对分子质量、内部广阔的空腔和外层极高的官能度,因而可以作为蛋白质、酶和病毒理想的合成模拟物;且树枝状大分子易官能化,内部空腔可以包裹药物分子,末端基团通

过修饰可以连接基因和抗体等活性物质,因此在生物医学领域得到了广泛应用^[13],可以用作抗微生物制剂、免疫制剂、硼原子捕获剂、药物或基因载体、蛋白质或脂质体类似物、磁共振成像造影剂、非病毒基因转移载体等。

3.2 催化化学领域

树枝状大分子内部的空腔、外层端基的数目、分子的尺寸都是可以控制的,且分子本身具有纳米尺寸,并能以分子形式溶解,使其在催化领域显示了良好的前景。可以将催化活性中心引入其内部或外部后^[14],再通过分离技术将其从产物中分离出来,实现均相催化剂的固载化。将催化活性中心引入树枝状大分子的内部,可以对引入基团进行区域或立体控制;将催化活性中心引入树枝状大分子的外围,可形成一种新型树枝状大分子封装金属纳米粒子催化剂,催化活性明显提高,催化剂更易分离。

3.3 环境保护领域

聚酰胺胺(PAMAM)是一类新型树枝状大分子,分子内部有广阔的空腔、外层有大量的活性基团,整个分子呈球形或椭球形的立体结构,且水溶性较好,在水溶液中有很好的絮凝和螯合作用。研究表明,PAMAM树形分子对以酸性红B为代表的12种水溶性染料模拟废水具有优异的脱色效果^[15];PAMAM树形分子混凝沉降法对洗煤废水有明显的去除效果,且用量少,操作简便^[16]。

3.4 超分子化学领域

由于树枝状大分子是通过不断重复的反应一代接一代得到的,其分子结构和尺寸、内部重复单元和表面官能团种类及数目的可控性,使其非常适合作为超分子体系的构筑单元和研究超分子体系的模型,因而在超分子化学领域有很好的应用,目前主要应用于分子识别和分子自组装两方面^[17]。由于树枝状大分子外围的官能团可以带电,因而具有聚电解质的行为;通过树枝状大分子的自组装,可以得到高度有序的液晶聚集体和单层膜,也可增加其他有机物的溶解性;通过有机金属与树状大分子中心核、内部及其外围活性官能团之间配位键的自组装结合,可以用于合成新型催化剂、分子电子和光化学器件等。

3.5 皮革工业

树枝状大分子作为一种新型材料,被广泛用于众多领域,但用于皮革工业几乎没有报道。结合其特性和皮革加工的实际过程,预计树枝状大分子在

以下几个方面具有潜在用途:外围的活性官能团可与皮胶原分子上的活性基团(羟基、氨基、羧基等)结合或与铬配位,用作皮革鞣剂、复鞣填充剂及其助剂;内部的空腔可将染料分子包裹或与其进行有机结合,起到匀染、固色的效果;自身较高的官能度、较低的黏度、分子链之间不易粘结等特点,使其具有很好的成膜性和较好的抗化学品性,将其用于皮革涂饰,可使涂层平整、光亮,与皮革的粘着力强,耐磨性能好;其分子链长和外围官能团的可控性、较好的溶解度、良好的絮凝和螯合作用等特性,可将它用于皮革废水处理,减少废水中铬的含量,为清洁铬鞣提供新思路。

4 异氰酸酯型树枝状大分子的应用展望

异氰酸酯化合物是目前生产聚氨酯的主要原料,可制成涂料、胶粘剂、泡沫塑料、弹性体等。异氰酸酯型树枝状大分子具有二者的特点,从理论上来说,将其用于涂料、油漆、环境保护、生物医学、功能材料、皮革等众多领域具有一定的可行性和可能性。

参考文献

- [1] 陈永明,陈传福,习复.树枝状大分子的新进展[J].化学通报,1995,10:1-10.
- [2] Dykes G M. Dendrimers: A review of their appeal and applications[J]. J Chem Technol Biot, 2001, 76: 903-918.
- [3] 谭惠民,罗运军.树枝形聚合物[M].北京:化学工业出版社,2002:6,11.
- [4] Bosman A W, Janssen H M, Meijer E W. About dendrimers: Structure, physical properties and applications[J]. Chem Rev, 1999, 7: 1665-1688.
- [5] Gao Chao, Yan Deyue. "A₂ + CB_n" Approach to hyperbranched polymers with alternating ureido and urethano Units[J]. Macromolecules, 2003, 36(3): 613-620.
- [6] Bruchmann B, Koniger R, Renz H. Tailor-made crosslinkers for high performance PUR coatings-hyperbranched polyisocyanates[J]. Macromol Symp 178, 2002: 271-279.
- [7] Abdelrehim M, Komber J, Langenwalter J, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched poly(urea-urethane)s based on AA* and B₂B* monomers[J]. Journal of Polymer Science, 2004, 42: 3062-3081.
- [8] Grassino S B, Strumia M C, Couve J, et al. Photoactive films obtained from methacrylo-urethanes tannic acid-based with potential usage as coating materials: Analytic and kinetic studies[J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 37: 39-48.
- [9] Peerings H W I, Van Benthem R A T M, Meijer E W. Fast and convenient construction of carbamate/urea-based dendrimers with a diisocyanate building block[J]. Journal of Polymer Science(Part A): Polymer Chemistry, 2001, 39: 3112-3120.

(下转第72页)

用于改善膝软骨修复的 新型高分子

传统膝软骨损伤的治疗方法称为自体软骨细胞植入术(ACI),这种方法是通过从病人身上未受损的部位得到健康的软骨成型细胞然后注射到受损部位进行治疗的。这种治疗方法需要几周时间,在这段时间内,病人需要借助拐杖等机械支撑物来行走。来自澳大利亚墨尔本的 CSIRO 分子中心与健康技术部(CSIRO Molecular and Health Technologies)、PolyNovo Biomaterials Pty. 公司以及中国台湾工业技术研究院(Industrial and Technology Research Institute of Taiwan)共同开发了一种新的膝软骨损伤治疗方法,并承诺可将治疗时间减少到 10 天左右。

新治疗方法的第一步是在生物反应器中将生长因子与凝胶微珠基体结合,然后利用细胞技术生长健康的软骨细胞。10 天左右可以得到与未固化的生物可降解高分子混合在一起的细胞,称之为“NovoSorb”,并使用“Keyhole”外科手术将 NovoSorb 注入到受损部位,然后聚合物经过紫外光照射在受损部位固化,形成一个支撑膝关节恢复的刚性支架。PolyNovo 公司仍然对这种基于可以在人体内缓慢降解为人体所含有的小分子化合物的聚氨酯高分子进行优化研究,该项目预计在 2006 年下半年进行进一步测试,临床跟踪 3 年。

Chemical Engineering, 2006, 113(7): 18 - 19

利用氨捕集二氧化碳气体的 新工艺

英国 Powerspan 公司与美国能源部(DOE)国家能源技术实验室正在合作开发一种利用氨水溶液捕集来自发电厂烟道气中二氧化碳尾气的新工艺(称之为 ECO₂)。美国能源部国家能源技术实验室所得结果表明,与传统的单乙醇胺类胺基吸收剂相比,氨水具有较高的捕集

二氧化碳气体的容量,并且需要的再生能源较少,胺比氨水具有更强的腐蚀性,并且容易被烟道气降解。

在 ECO₂ 工艺流程中,烟道气被氨水洗涤并捕集其中的二氧化碳气体,氨水吸收二氧化碳后形成碳酸氢铵,而碳酸氢铵水溶液可以通过热再生释放出二氧化碳和氨气。氨气从混合气体中分离出来并且重新回到洗涤器中,生成的浓缩的二氧化碳流体特别适合于螯合作用的研究。通过顺流的 SO₂ 和 NO_x 的捕获实现二氧化碳的去除,该过程中仍然使用 Powerspan 公司 ECO 技术中的氨水洗涤方法。

ECO₂ 的中试将于 2007 年在美国俄亥俄州的 FirstEnergy's R. E. Bruger 装置上进行。中试单元将处理来自发电厂 1 MW 等当量的气流量(约 2 000 scfm),除去大约 20 t/d 的二氧化碳气体。下一步计划在 Burger 装置的试验井中注入捕集的二氧化碳气体。Burger 装置最近被美国中西部地区碳螯合作企业(Midwest Regional Carbon Sequestration Partnership)选为碳螯合测试点,这是一个由 DOE 建立的用来研究碳螯合作用的 7 个合作企业中的一个。

实验室研究结果表明,在使用商业用吸收剂的条件下,ECO₂ 工艺可以去除 90% 的二氧化碳气体。按照 DOE 基于使用超临界流体循环装置的煤厂所得的经济分析数据来看,通过利用单乙醇胺作吸收剂的传统污染物控制体系实现 90% 的二氧化碳捕集螯合作用耗资很大,即每除去 1 t 二氧化碳花费 47 \$。对比之下,使用氨水捕集二氧化碳并进行螯合作用,估计出去 1 t 二氧化碳需要 14 \$ 和 5.5 kWh 的耗电量。

Chemical Engineering, 2006, 113(7): 14

“总统绿色化学奖”获得者准备 将生物法制备丙二醇工艺商业化

2006 年总统绿色化学奖(Presidential

Green Chemistry Award)的获得者之一 Galen Suppes 说,他已经与美国 Senergy Chemical 公司合作,基于他发明的生物法制备丙二醇(PG)技术建造一个商业化规模的生产设备。Suppes 是美国哥伦比亚的米苏里大学(University of Missouri)化学工程系的教授以及 Alternative Renewables 的首席科学家,他利用来自生产生物柴油所得的副产物甘油开发了制备丙二醇的新工艺。PG 生产设备将建在美国东南部的秘密场所,计划最初每年生产 2.722 万 t 的丙二醇,并且将产能迅速增加到每年 4.536 万 t。

Suppes 指出,当更多的生物柴油设备运转的时候,市场上泛滥着过剩的甘油,而他正是将这种过剩的甘油作为高成本石油原料的替代物用在传统 PG 制备工艺中。他估计,2009—2010 年市场上每年出现的甘油量将超过 4.536 万 t。

其他几家公司正在开发生物法 PG 工艺。美国 Archer Daniels Midland(ADM)公司已经利用多醇生产装置开发了一种将甘油转化为 PG 的工艺。但是 Suppes 称,这项工艺与别的工艺不同,因为该工艺对 PG 的制备更具选择性,低温、低压下操作,比其他工艺所需的投资成本低。

美国杜邦(Du Pont)公司也正在开发一种用来制备 1,3-丙二醇单体的生物工艺,以生产 Sorona 聚三亚甲基对苯二甲酸酯。

Suppes 的工艺分 2 步进行:首先在常压下制得中间体乙酰甲醇,然后在亚铬酸铜催化剂的催化作用下将乙酰甲醇氢化成 PG,产率大于 73%。在上述 2 步生产工艺过程中,乙酰甲醇很快从反应器中去除,以推动反应生成几乎纯的乙酰甲醇,这种纯的乙酰甲醇中间体可以用来选择性地生产 PG。一步反应不存在去除乙酰甲醇步骤,由于乙酰甲醇是制备 PG 的反应试剂,因此这种方法实际上降低了 PG 的产率。

Chemical Week, 2006 - 07 - 11

(上接第 69 页)

- [10] Petersen H, Kunath K, Martin A L, et al. Star-shaped poly(ethylene glycol)-block-polyethylenimine copolymer enhance DNA condensation of low molecular weight polyethylenimines[J]. Biomacromolecules, 2002(3): 926 - 936.
- [11] Petersen H, Fechner P M, Fischer D, et al. Synthesis, characterization, and biocompatibility of polyethylenimine-graft-poly(ethylene glycol) block copolymers[J]. Macromolecules, 2002, 35: 6867 - 6874.
- [12] Cheon-Soo Kim, Bo-Hyun Kim, Keon Kim. Synthesis and characterization of polyether urethane acrylate-LiCF₃SO₃-based polymer electrolytes by UV-curing in lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 1999, 84: 12 - 23.
- [13] 李桂英,张其震,李爱香. 树枝状大分子在生物医学领域的研究和应用[J]. 山东生物医学与工程, 2003, 22(1): 57 - 59.
- [14] 唐新德,张其震,王大庆,等. 树枝状大分子催化剂的研究进展[J]. 有机化学, 2003, 23(3): 238 - 242.
- [15] 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 - 4.
- [16] 张崇森,张大伦,罗运军. 聚酰胺胺(PAMAM)树形分子在洗煤废水处理中的应用研究[J]. 能源环境保护, 2003, 17(4): 20 - 24.
- [17] 崔光磊,李于飞. 树状大分子研究在超分子化学领域的拓展[J]. 大学化学, 1999, 14(3): 29 - 38. ■