

## 酯端基超支化聚(胺-酯)的合成与表征

赵 辉<sup>1,2</sup>, 罗运军<sup>2</sup>, 杨 树<sup>1</sup>, 孙瑞敏<sup>1</sup>

(1. 开封大学功能材料研究中心, 河南 开封 475001; 2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘 要:**以乙醇胺和丙烯酸甲酯为原料,通过 Michael 加成反应合成了 *N*-羟乙基-3-胺基-*N,N*-二丙酸甲酯 AB<sub>2</sub> 单体,并采用 FT IR、<sup>1</sup>H NMR 和元素分析对单体的结构进行了表征;以丁二酸酐为反应中心核,*N*-羟乙基-3-胺基-*N,N*-二丙酸甲酯为单体,制得了 1~5 代酯端基超支化聚(胺-酯)。采用核磁共振法对 1~5 代酯端基超支化聚(胺-酯)的支化度进行了表征,结果表明,由于采取的是加入中心核并逐步加入单体的有核准一步缩聚法,所合成的超支化聚(胺-酯)具有较高的支化度;凝胶渗透色谱测定的结果表明,超支化聚(胺-酯)的相对分子质量分布较窄,具有单分散性;超支化聚(胺-酯)的粘度较低且在多种溶剂中均有较好的溶解性,分解温度均高于 170 ℃,具有良好的热稳定性。

**关键词:**超支化聚(胺-酯);合成;表征

**中图分类号:** TB 34      **文献标识码:** A

**文章编号:** 0367-6358(2007)10-629-04

## Synthesis and Characterization of Hyperbranched Poly (amine-ester)

ZHAO Hui<sup>1,2</sup>, LUO Yun-jun<sup>2</sup>, YANG Shu<sup>1</sup>, SUN Rui-min<sup>1</sup>

(1. Research Center of Functional Material, Kaifeng University, Henan Kaifeng 475001, China;

2. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The monomer *N*-ethoxyl-3-amino-*N,N*-dimethyl propionate was synthesized by Micheal addition of ethanolamine and methyl acrylate. The monomer was characterized by FT IR, <sup>1</sup>H NMR and elemental analysis. The 1~5 generations of hyperbranched poly (amine-ester) with terminative active group of carboxyl were synthesized respectively by pseudo-one-step manner, during which succinic acid anhydride was used as core molecules. The properties of hyperbranched poly (amine-ester) were investigated. The results showed that the degree of branching of the hyperbranched poly (amine-ester) synthesized by adding nucleus and monomers gradually was higher and the relative molecular mass distribution was narrower. The viscosity of hyperbranched poly (amine-ester) was low, and it was soluble in many solvents. TG thermograms indicated that the hyperbranched poly (amine-ester) had good thermal stability and it decomposed only above 170 ℃.

**Key words:** hyperbranched poly (amine-ester); synthesis; characterization

超支化聚合物作为最近崛起的一类新型的聚合物,具有高度支化的结构和大量的很易改性的官能团端基,使其拥有许多与传统线形高分子不同的独特性质,且制备简单成本较低易工业化<sup>[1-3]</sup>。通过改变超支化聚合物的组成、结构及对其端基进行功能

修饰,可以制备多种具有特殊用途的新材料,在粘度改性剂、特种涂料、染料及粘合剂、高性能复合材料和热固性弹性体及功能膜材料等领域具有广泛的应用前景<sup>[4-7]</sup>。本文采用了有核“准一步”法合成了新型的酯端基超支化聚(胺-酯),并对其支化度、相对

收稿日期:2006-06-21

作者简介:赵 辉(1963~),女,教授,博士,开封大学功能材料研究中心,研究方向:高分子材料, E-mail: huicai303 @126. com, Tel: 13938630229

分子质量分布、溶解性、粘度特征及热稳定性进行了研究。

## 1 实验部分

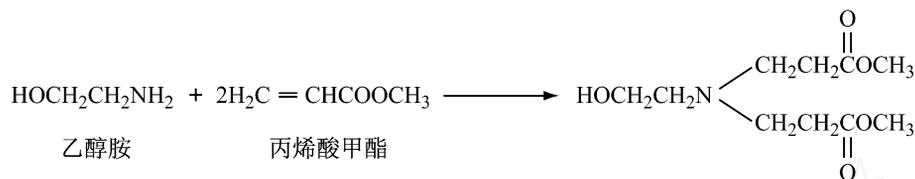
### 1.1 试剂

乙二醇胺、琥珀酸酐、丙烯酸甲酯、对甲苯磺酸、乙酸酐、吡啶均为分析纯试剂。除丙烯酸甲酯用 10% 的 NaOH 水溶液洗涤除去阻聚剂、干燥、减压蒸馏外,其余均未纯化。

### 1.2 测试方法

FT IR 分析采用 Nexus 公司的 470FT IR (Nicolet) 型红外光谱仪用 KBr 压片的方法获得。

$^1\text{H}$  NMR 分析采用日本电子公司 JEOL 的 AL-300 型核磁共振谱仪测定,以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂。



*N*-羟乙基-3-胺基-*N,N*-二丙酸甲酯

在接有冷凝管的三颈烧瓶中加入定量的乙醇胺和无水甲醇。在室温、氮气保护和磁力搅拌下缓慢滴加与乙醇胺摩尔比为 1:2 的丙烯酸甲酯,待丙烯酸甲酯滴加完毕,继续搅拌 30 min 后缓慢升温至 48 ℃,恒温 6 h。抽真空 30 min 除去甲醇,得到无色透明油状液体,即为 *N*-羟乙基-3-胺基-*N,N*-二丙酸甲酯单体。

### 2.3.2 酯端基超支化聚(胺-酯)的合成

本文以琥珀酸酐为中心核,*N*-羟乙基-3-胺基-*N,N*-二丙酸甲酯为单体,通过有核准一步法合成 1~5 代酯端基超支化聚(胺-酯)。

实验步骤:在 250 mL 三颈烧瓶中加入 0.01 mol 丁二酸酐,0.02 mol 单体 *N*-羟乙基-3-胺基-*N,N*-二丙酸甲酯和 0.02 g 对甲苯磺酸,加热至 120 ℃ 并保持 2.5 h,然后抽真空 3.99 kPa 1 h 除去生成的甲醇,得到一种淡黄色油状物,即为第一代酯端基超支化聚(胺-酯)。继续向反应体系中加入 0.04 mol *N*-羟乙基-3-胺基-*N,N*-二丙酸甲酯单体和 0.04 g 对甲苯磺酸。反应物在 120 ℃ 下反应 3 h,反应完毕,抽真空(3.99 kPa)1 h 至无气泡鼓出,得到淡黄色油状产物。即为第二代酯端基超支化聚(胺-酯)。重复上述步骤可得到不同代数的酯端基超支化聚(胺-酯)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 *N*-羟乙基-3-胺基-*N,N*-二丙酸甲酯单体的表征

#### 2.1.1 红外表征

元素分析采用德国 Foss Heraeus 公司 CHN-O-RAPID 元素分析仪测定单体组分 C、H、N 含量。

GPC:相对分子质量分布在 Waters 244 GPC-LC 色谱仪上测定。

TGA:在 TGA-7 上测定,载气为  $\text{N}_2$ ,流量为 10 mL/min,温度由程序升温,速度为 10 K/min。

粘度:利用乌式粘度计在室温下测定。

### 2.3 合成方法

#### 2.3.1 *N*-羟乙基-3-胺基-*N,N*-二丙酸甲酯单体的合成

以丙烯酸甲酯与乙醇胺为原料通过 Michael 加成反应合成 *N*-羟乙基-3-胺基-*N,N*-二丙酸甲酯,其反应式如下:

从单体的 FT IR 图 1 可知,在 1445  $\text{cm}^{-1}$ 、990、910  $\text{cm}^{-1}$  处丙烯酸甲酯中的 C=C 键峰消失。在 939  $\text{cm}^{-1}$  处乙醇胺的 N-H 特征峰均消失,在 1207.04  $\text{cm}^{-1}$  和 1253.58  $\text{cm}^{-1}$  处出现 C-N 的吸收峰。在 1037.85  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C-O 伯醇吸收峰,在 1432.37  $\text{cm}^{-1}$  和 1338.54  $\text{cm}^{-1}$  为 OH 的面内弯曲振动,在 831.72  $\text{cm}^{-1}$  有 OH 的面外弯曲振动,所以 3497.34  $\text{cm}^{-1}$  处是羟基。在 1732.33  $\text{cm}^{-1}$  为甲酯基的特征吸收峰。

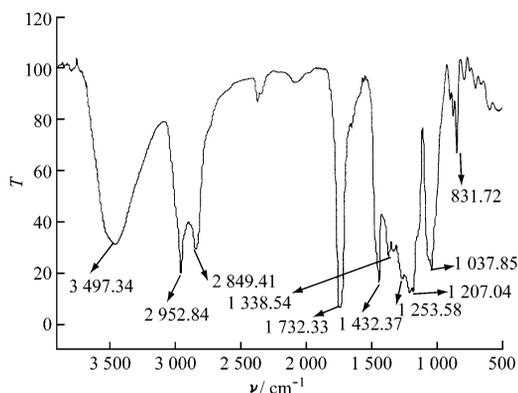


图 1 单体红外图谱

#### 2.1.2 $^1\text{H}$ NMR 表征

图 2 化学位移为  $\delta = 3.60$  的单峰归属于单体中甲酯基团的  $\text{CH}_3$ ;  $\delta = 2.74$  附近的三重峰归属于丙烯酸与 N 原子旁的次甲基;  $\delta = 2.54$  附近的三重峰归属于乙醇胺与 N 原子旁的次甲基;  $\delta = 3.53$  处存

在三重峰归属于与羟基相连的次甲基； $\delta = 2.41$  处存在的三重峰归属于与羰基相连的次甲基； $\delta = 3.03$  的单峰归属于单体中羟基。谱图的各个峰的峰面积之比与相应基团上的氢原子数目之比相符。

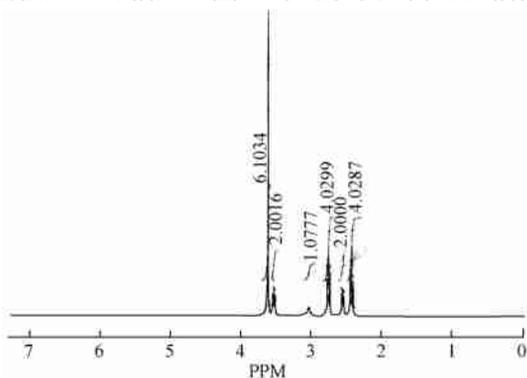


图 2 单体核磁图谱

### 2.1.3 元素分析

从表 1 中可以看出,分子中 C、N、H 组成的理论计算值与实验测定值基本相符。

### 2.2 1~5 代酯端基超支化聚(胺-酯)的 FT IR

从图 3 可以看出聚合物与单体的红外图相似,但在  $3497\text{ cm}^{-1}$  处由-OH 伸缩振动引起的吸收峰和  $1037.54\text{ cm}^{-1}$  的 C-OH 的吸收峰消失;在  $1739.67\text{ cm}^{-1}$  的羰基吸收峰、 $1614.18\text{ cm}^{-1}$  的叔胺吸收峰及  $2947.41\text{ cm}^{-1}$  和  $2850.82\text{ cm}^{-1}$  的 C-H 吸收峰,都明显增强。

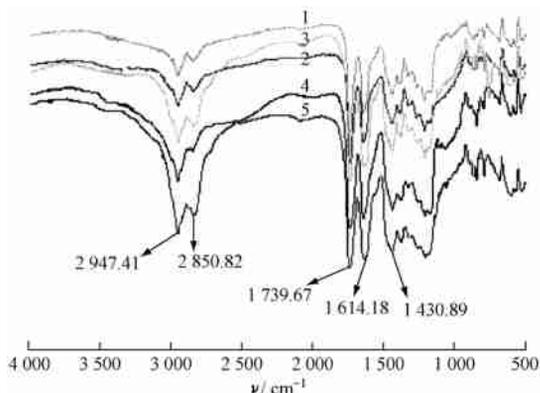


图 3 聚合物红外图谱

表 1 N-羟乙基-3-胺基-N,N-二丙酸甲酯单体的元素分析

理论值	C/ %	N/ %	H/ %
	51.49	8.21	6.01
实测值	51.42	8.43	6.12

### 2.3 酯端基超支化聚(胺-酯)支化度

本文用核磁共振法确定各单元数的相对含量,从而计算支化度。

在  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图 4 上,位于  $52 \times 10^{-6}$  附近的次甲基的峰,明显地分裂成三个峰,分别属于端基

(T)、线性(L)和支化(B)结构单元上的次甲基,根据相应峰积分面积的相对值,求出 1~5 代酯端基超支化聚(胺-酯)的支化度,列于表 2:

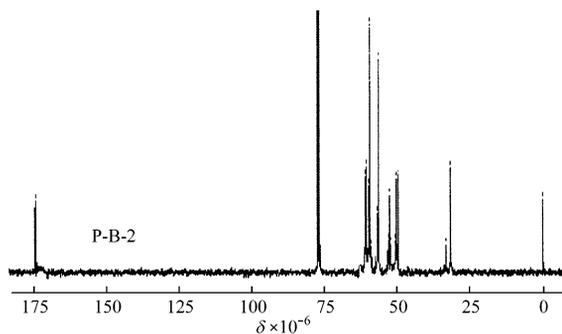


图 4 第 2 代酯端基超支化聚(胺-酯)  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

表 2 1~5 代酯端基超支化聚(胺-酯)的支化度 / %

聚合物的代数/G	1	2	3	4	5
聚合物的支化度/DB %	53.14	60.69	66.49	63.02	65.93

据文献报道,对于一般的  $\text{AB}_2$  ( $\text{A}_2\text{B}$ ) 型单体的缩聚反应,当两个 B(A) 基团的反应活性相同时,其聚合得到的超支化聚合物的最大 DB 为 50%<sup>[8]</sup>。但从表 2 可以看出,1~5 代酯端基超支化聚(胺-酯)的支化度均大于 50%。这主要是由于本文采取的是加入中心核并逐步加入单体的有核准一步缩聚法,这样的方法可使后加入单体的 A 或 B 基团有更多的机会与主干上的 B 或 A 基团进行反应,生成支化单元,减少缺陷增加分子结构的完整性,从而使聚合物的 DB 增大。

### 2.3 超支化聚(胺-酯)相对分子质量

从表 3 给出的数据可以看出:(1) 采用 GPC 方法测得的相对分子质量比其理论计算相对分子质量要小得多,这是由于超支化分子特殊的分子结构导致流体力学半径小的缘故<sup>[9]</sup>; (2) 超支化聚合物具有较窄的相对分子质量分布,这是因为,有核准一步法使得后加入的单体的羟基有更多机会与主干上的酯基起反应,合成的超支化聚合物结构比较规整,具有较高的单分散性。

表 3 酯端基超支化聚(胺-酯)相对分子质量和相对分子质量分布

	$M_T$	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_{z+1}$	polydispersity
3	3010	957	1116	1398	1866	1.1657
4	6226	3223	3224	3224	2709	1.0006
5	12658	3240	3310	3325	3399	1.0045

### 2.4 超支化聚(胺-酯)热稳定性

从图 5 可以看到超支化聚(胺-酯)在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  之前均没有明显的失重,直到加热至  $170\text{ }^\circ\text{C}$  才失重 10%,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  以后产物失重 50%,说明了超支化聚(胺-酯)

具有较好的热稳定性能,可以满足与线形聚合物共混应用的要求。

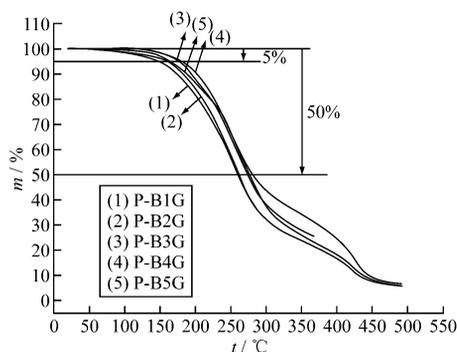


图 5 1~5 代聚合物热失重分析

### 2.5 超支化聚(胺-酯)溶解特性

酯端基超支化聚(胺-酯)较高的官能度使具有良好的溶解性能,能溶于水、醇类、丙酮、丁酮、三氯甲烷、二氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺等溶剂。

### 2.6 超支化聚(胺-酯)粘度

图 6 为 1~5 代酯端基超支化聚(胺-酯)在 27 °C 时的粘度。通常对于线形大分子来说,其粘度随着相对分子质量的增大而迅速增加,而从图中可以看

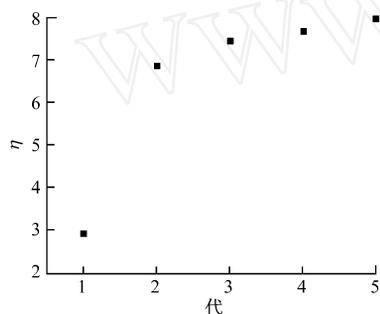


图 6 酯端基超支化聚(胺-酯)1~5 代粘度

出,随着超支化聚合物相对分子质量的增大其粘度也增加,但增加的幅度很小。

### 3 结论

本文合成的酯端基超支化聚(胺-酯)具有较好的热稳定性、较好的溶解性和较低的粘度,将在改善传统聚合物加工性能方面有着巨大的应用前景。

### 参考文献:

- [ 1 ] 高 超,颜德岳. Chem J of Chinese Univer[J],2002,(9):1814-1816.
- [ 2 ] LU Y, LIN D, WEI H Y, *et al.* Acta Polym Sin[J],2000,(4):411-414.
- [ 3 ] WEI H Y, SHI W F. Chem J Chinese Univer[J],2001,22(2):338-344.
- [ 4 ] 谭黎明. Chem J of Chinese Univer[J],2001,(6):1073-1075.
- [ 5 ] Tang L M, Zhang X L, Li W, *et al.* Chem J Chinese Univer[J],2000,21(12):1950-1952.
- [ 6 ] Johansson M, Malmstrom E, Hult A. Trends Polym Sci[J],1996,(4):398-403.
- [ 7 ] Turner S R, Walter F, Voit B I, *et al.* Macromole[J],1994,(27):1611-1616.
- [ 8 ] Yan D Y, Muller A H E, Matyjaszewski K. Macromole[J],1997,30:7024-7033.
- [ 9 ] Fim Y H, Webster O W. J Am Chem Soc,1990,112:4592-4597.
- [ 10 ] Lescanec R L, Muthukumar M. Macromole[J],1990,(23):2280-2282.
- [ 11 ] Mansfield M L. Polymer[J],1994,(35):1827-1829.
- [ 12 ] Cao S G, Weng G B. J of Fujian Teachers Uni[J],2001,(2):62-65.

开 发 西 部                      东 西 并 进