

文章编号:1671-6833(2016)04-0036-04

基于聚酰胺树枝状分子的 QCM 甲醛传感器研究

陈 杨,李志鑫,段智明,徐甲强

(上海大学 理学院化学系,上海 200444)

摘 要:以乙二胺为核通过 Michael 加成和酰胺化缩合反应合成了 0.5~4.0 代的聚酰胺树形分子,采用核磁共振(NMR)、红外光谱(FI-IR)进行了结构表征,并将其作为敏感材料与 QCM(石英晶体微天平)换能器相结合构建谐振式甲醛传感器.研究表明:由于该树状分子表面富氨基官能团,对甲醛有着良好的特异性响应,其高度的黏性,也使其能稳定地在 QCM 表面成膜,经过反复测定,该传感器具有高度的重复稳定性.

关键词:聚酰胺;树枝状分子;QCM;甲醛检测;气体传感器

中图分类号: TU528.1 **文献标志码:** A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2016.04.008

0 引言

树形分子最早被提出和研究是在 20 世纪 80 年代,科学家通过迭代方法得到了分子分布结构,提出重复合成思想^[1].到 1985 年 Tomalia 首次提出聚酰胺树枝状分子的概念^[2].聚酰胺树枝状分子是一种新型高分子化合物,它是通过 Michael 加成的重复反应得到具有树枝状结构的超大分子:分子形状大小可控,内部有空腔,末端官能团可修饰.不同于传统的有机小分子,它处于中、大分子交界范围,并可以发展成为纳米级粒子载体^[3].这些优点使聚酰胺树枝状分子在纳米杂化材料、液晶高分子、自组装高分子、新型医药分子和催化剂等领域被科学家重视^[3-4].聚酰胺树形分子有自己的特色:良好的水溶性、溶液黏度低、表面功能基团易修饰、无毒副作用和生物相容性好等.

石英晶体微天平(QCM)技术发展于 20 世纪 60 年代,是一种利用石英晶振对质量的敏感性原理制备的新型传感器^[5].晶振表面吸附待测物质引起质量增加从而发生谐振频率的漂移.现今,QCM 技术已经发展到几乎涵盖了每个领域^[6].它具有如下优点:响应灵敏度高、选择性良好、便于实现自动化、仪器设置简单、操作使用方便等.也正是这些优点引起了各国科学家们的研究兴趣,使之成为传感器领域的热门之一^[7].

课题组基于 QCM 平台开发了湿度、甲醛、甲基膦酸二甲酯(DMMP)、甲苯等传感器^[8-9],取得了较大的进展.而功能化的氨基材料也是近年来研究的热点^[10].笔者结合 PAMAM 和 QCM 的优点,通过反复的 Michael 加成和酰胺化缩合反应制得了 0.5~4.0 代聚酰胺树枝状分子(PAM-AM),将其作为敏感材料应用于 QCM 平台上,开发出一种重复性好、选择性佳、灵敏度高的甲醛传感器,得到了较好的结果.

1 实验

1.1 原料与仪器

乙二胺(EDA)(A.R.)、丙烯酸甲酯(MA)(A.R.)、甲醇(A.R.)、去离子水.

25 mL 蒸馏瓶若干、样品瓶若干,真空旋蒸仪一台、QCM 元件、电子天平、恒温磁力搅拌器、超声波清洗仪等.

1.2 树枝状聚酰胺分子的合成

(1)0.5 代树枝状 PAM 分子的合成.于 25 mL 蒸馏瓶中取 1.0 g EDA,溶解于 2.0 g 甲醇,制得甲溶液(冰水浴中匀速搅拌);称取 7.17 g MA,溶于 3 g 甲醇,制得乙溶液.甲乙溶液中 $n(\text{MA}):n(\text{EDA})=5$.将乙溶液用滴液漏斗缓慢滴加至甲溶液,磁力搅拌器搅拌.滴加完毕后将装有溶液的 25 mL 蒸馏烧瓶转移至 35 °C 水浴锅内,匀速搅

收稿日期:2015-11-26;修订日期:2015-12-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61371021;51301101)

通信作者:徐甲强(1963—),男,河南卫辉人,上海大学教授,博士,博士生导师,主要研究方向为气湿敏传感器、电池材料、催化材料等功能材料,E-mail:xujiaqiang@shu.edu.cn.

拌,氩气为保护气,在此条件下反应 72 h. 72 h 后,45 °C 下在真空旋蒸仪中旋蒸除去剩余 MA 及甲醇,最后得 0.5 代聚酰胺(0.5G PAM)分子产物,生成反应方程式如图 1 所示.

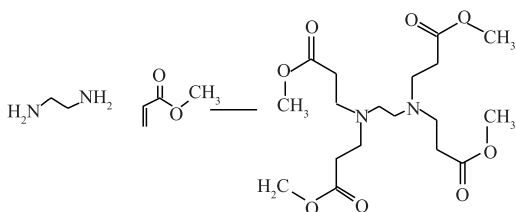


图 1 0.5 代 PAM 合成图

Fig.1 Synthesis of 0.5G PAM

(2)1.0~4.0 代树枝状 PAM 分子的合成. 于 25 mL 蒸馏瓶中称取 1.7 g EDA,溶于 3.0 g 甲醇制得甲溶液,置于冰水浴(0~5 °C)中匀速搅拌. 称取 1.0 g 0.5 代 PAM,溶于 4 g 甲醇得到乙溶液. 甲乙溶液中 $n(\text{EDA}):n(0.5\text{G PAM})=10$. 乙溶液用滴液漏斗缓慢滴加进甲溶液中. 25 mL 蒸馏烧瓶转移至 35 °C 水浴锅内,氩气为保护气,磁力搅拌器匀速搅拌 72 h. 然后在 45 °C 下在旋蒸仪旋蒸除去剩余 EDA 及甲醇,最后得到 1.0 代 PAM 聚酰胺树形分子. 按 0.5 代 PAM 的合成方法,将 MA 与 1.0 代 PAM 的摩尔比定为 10,重复此前步骤,得到 1.5 代产物. 如此逐步反应,最终制得 1.0~4.0 代 PAM 分子. 4.0 代 PAM 分子如图 2 所示.

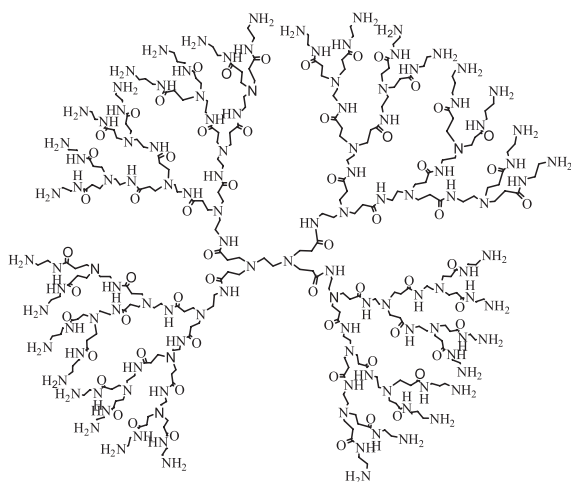


图 2 4.0 代 PAM 分子结构图

Fig.2 Molecular structure of 4.0G PAM

1.3 IR 图谱分析

采用日本岛津傅立叶变换红外光谱仪表征合成产物的化学键,识别其中官能团. 扫描范围:400~4 000 cm^{-1} ,分辨率:4 cm^{-1} ,样品采用 KBr 压片制成.

1.4 核磁共振氢谱分析

采用核磁共振仪,以氘代氯仿为溶剂,配制成树形分子溶液,进行 ^1H NMR 测试,以确认合成分子结构.

1.5 涂覆后 QCM 元件的气敏性能的测试

(1)元件制作. 实验采用成都威斯特传感技术有限公司生产的石英晶体微天平,基频 10 MHz. 将晶振置于乙醇溶液中超声 20 min 后用去离子水冲净(如此重复两次),在红外干燥箱里干燥 10 min 备用. 取 2.0 代聚酰胺树枝状分子用乙醇溶解得相应浓度的目标溶液,再用微型注射器涂覆至石英天平表面,干燥后得测试元件若干.

(2)甲醛响应重复性测试. QCM 元件连接在检测仪器上,对同一元件重复进行低浓度甲醛的测试响应. 以此判断 QCM 的响应灵敏度及其重复性好坏.

(3)对 VOCs 气体的选择性检测. 依次将甲醛气体换为同浓度的丙酮、甲基磷酸二甲酯(DMMP)、乙醇、甲苯、苯对同一 QCM 元件进行测试,判断其对不同气体响应的选择性.

(4)对甲醛气体进行阶梯进样. 甲醛气体浓度成倍依次增加,观察 QCM 的响应曲线,以此判断 QCM 对不同浓度甲醛的敏感性.

2 结果与讨论

2.1 红外图谱分析

为了证明所合成的产物中含有目标官能团,笔者进行了红外光谱表征. 以 0.5 代 PAM 分子为例,如图 3 所示,在 2 955 cm^{-1} 和 2 838 cm^{-1} 分别出现了亚甲基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动特征峰,而 1 443 cm^{-1} 处出现了亚甲基的弯曲振动吸收峰,由此证明了亚甲基的存在;在 1 749 cm^{-1} 出现的强吸收峰是羰基的伸缩振动峰,证明了羰基的存在;在 1 200 cm^{-1} 附近和 1 186 cm^{-1} 处出现了酯基的对称和不对称伸缩振动峰,证明了酯基的存在.

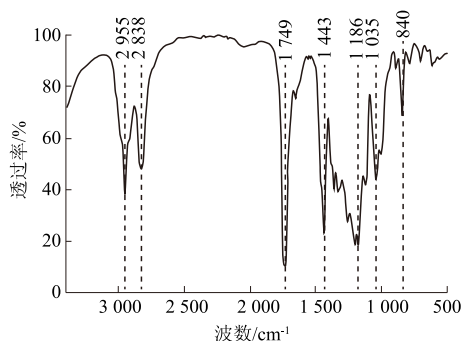


图 3 0.5 代 PAM 分子红外表征图

Fig.3 FI-IR of 0.5 generation PAM

2.2 核磁共振氢谱分析

对提纯产物进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征, 氘氯为溶剂. 0.5 代分子核磁氢谱图如图 4 所示, 以 0.5 代 PAM 分子为例, 其 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中 4 个峰面积比为 4:2:2:1, 与目标结构中氢原子的数目比相符. 化学位移 3.6 左右处出现的单峰为末端甲基上的 H, 化学位移 2.7、2.3 左右出现的三重峰分别为连接羰基和季胺的亚甲基上的 H, 在 2.5 左右对应的是两个氮原子间亚甲基上的 H. 没有杂峰出现表明合成产物得到了纯化.

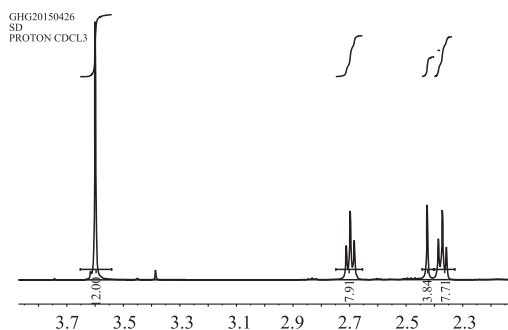


图 4 0.5 代分子核磁氢谱图

Fig. 4 Molecular H-NMR of 0.5 generation PAM

2.3 气敏性能测试

2.3.1 低浓度甲醛重复性测试

图 5 是以 2.0 代聚酰胺树枝状分子为敏感材料制作 QCM 传感器, 并将其置于浓度为 37 mg/m^3 的甲醛环境中的响应性能测试图. 由图 5 可以看出, 2.0 代聚酰胺树枝状分子材料对于 37 mg/m^3 的甲醛气体具有快速可逆的响应, 响应时间为 5 ~ 10 s, 恢复时间为 10 ~ 15 s. 在重复测试中, 可以看到频率的漂移在几赫兹左右, 响应相当稳定. 该敏感材料对甲醛气体具有高的灵敏度和可逆的响应性能.

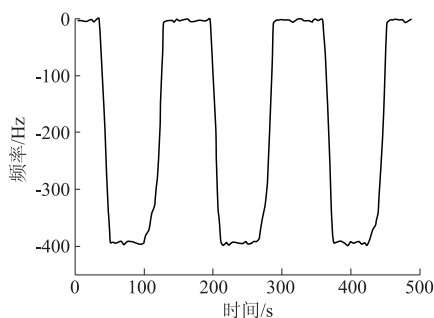


图 5 低浓度甲醛进样测试响应

Fig. 5 Responses of PAM to 37 mg/m^3 HCHO

2.3.2 对 VOCs 气体的选择性测试

图 6 是以 2.0 代聚酰胺树枝状分子作为敏感材料制作的 QCM 传感器, 分别对 37 mg/m^3 的甲

醛、丙酮、DMMP、乙醇、甲苯、苯的响应测试图. 从图中可以看到, 该传感器对 37 mg/m^3 的甲醛响应值接近 400 Hz, 对于其它气体的响应值均不超过 100 Hz, 这说明传感器对甲醛的选择性优良.

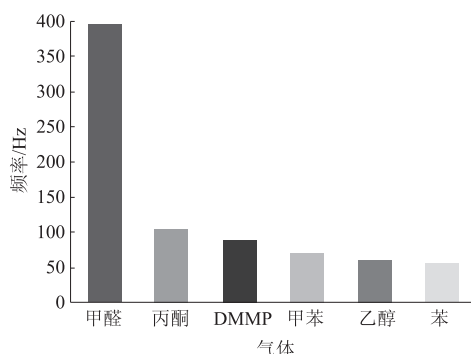


图 6 VOCs 气体选择性测试响应

Fig. 6 Responses of PAM to various gases.

2.3.3 低浓度甲醛阶梯进样测试

图 7 是以 2.0 代聚酰胺树枝状分子为敏感材料制成的 QCM 传感器对甲醛阶梯进样的响应测试图. 每次进样 7.5 mg/m^3 , 可见每次响应值增加约 80 Hz, 并且随着甲醛浓度的增加, 响应值是直线上升的.

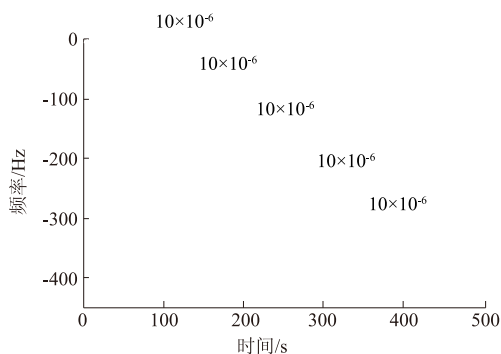


图 7 低浓度甲醛阶梯进样测试响应图

Fig. 7 Responses of PAM to increasing concentration HCHO

2.3.4 不同代数 PAM 对甲醛响应测试

为了验证不同代数的树形分子对甲醛分子的响应性能图, 合成了 1.0 ~ 4.0 代的树形分子, 并对其性能做了对比. 如图 8 所示, 可以看出, 从 1.0 ~ 2.0 代, 又有氨基分子数的增加, PAM 作为传感器材料, 其对 37 mg/m^3 甲醛气体响应值由 348 Hz 上升至 395 Hz, 而从 3.0 代以后又会出现较大的下降. 其原因是: 当树形分子表面的氨基基团密度过高时, 它本身较易吸附其它干扰物, 如水分子、二氧化碳等使其吸附性能大大降低. 因此, 2.0 代聚酰胺树枝状分子作为敏感材料是最优选择.

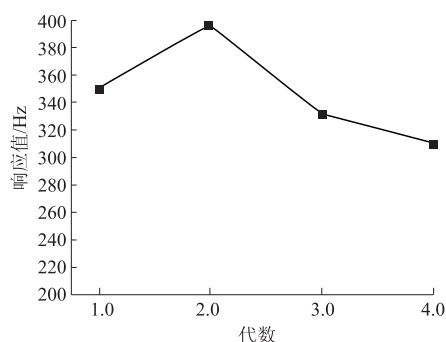


图8 不同代数树形分子对甲醛响应测试图

Fig.8 Responses of different generations of PAM to HCHO

3 结论

(1) 通过 Michael 加成反应和酰胺化反应在温和的条件下合成了树枝状聚酰胺分子. 红外光谱和核磁共振谱的结果证实了聚酰胺树枝状分子的合成.

(2) 将树形分子的研究与应用扩展到气体传感器领域,以聚酰胺树枝状分子为敏感材料的甲醛 QCM 传感器经反复测定灵敏度有较大提高;响应时间在 10 s 以内;重复性好;选择性好、对甲醛的响应值比其他 VOCs 气体的 4 倍以上;制作使用简单,成本较低.

参考文献:

- [1] BUHLEIER E W, WEHNER W, VOGTLE F. "Cascade" and "nonskid-chain-like" syntheses of molecular cavity topologies [J]. *Synthesis*, 1978, 2 (4): 155 - 158.
- [2] TOMALIA D A, BAKER H, DEWALD J, et al. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules [J]. *Polym. J.*, 1985, 17: 117 - 132.
- [3] ESFAND R, TOMALIA D A. Poly (amidoamine) (PAMAM) dendrimers: from biomimicry to drug delivery and biomedical applications [J]. *Drug Discov today*, 2001, 6 (8): 427 - 436.
- [4] HAN L, HUANG R Q, LIU S H. Peptide-Conjugated PAMAM for targeted doxorubicin delivery to transferrin receptor overexpressed tumors [J]. *ACS publications*, 2010, 32 (5): 2156 - 2165.
- [5] SAUERBERY G. The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing [J]. *Z Phys.*, 1959, 155: 206 - 222.
- [6] 王振强, 杨明庆, 贺军辉, 等. 不同种类敏感膜修饰的 QCM 气体传感器研究现状 [J]. *化学进展*, 2015, 27 (2/3): 251 - 266.
- [7] 白鹏利, 陈名利, 常智敏. 基于 QCM 技术的甲醛传感器研究进展 [J]. *材料导报*, 2015, 29 (26): 110 - 112.
- [8] ZHU Y H, LI H, XU J Q, et al. Monodispersed mesoporous SBA-15 with novel morphologies: Controllable synthesis and morphology dependence of humidity sensing [J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13, 402 - 405.
- [9] ZHENG Q, ZHU Y H, XU J Q, et al. Fluoroalcohol and fluorinated-phenol derivatives functionalized mesoporous SBA-15 hybrids: high-performance gas sensing toward nerve agent [J]. *Journal of materials chemistry*, 2012, 22: 2263 - 2270.
- [10] 范忠雷, 李瑞瑞. 表面铜离子印迹聚胺硅胶材料的吸附行为 [J]. *郑州大学学报 (工学版)*, 2015, 36 (6): 30 - 37.

Research on the QCM Formaldehyde Sensor Based on Polyamide Dendrimers

CHEN Yang, LI Zhixin, DUAN Zhiming, XU Jiaqiang

(Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: By using ethylenediamine as a core, we synthesized 0.5 to 4.0 generation of polyamide dendrimers with Michael addition and amidation condensation reaction. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Fourier Infrared Spectrum (FI-IR) were employed to characterize the structural of polyamide dendrimers. Polyamide dendrimers acting as sensitive material was combined with transducer of QCM (quartz crystal microbalance) to build a microgravimetric formaldehyde sensor. The research results showed that: the QCM sensor had a good specificity response to formaldehyde, for the rich amino functional groups on the molecular surface. The high viscosity of the dendrimers made it steady on the QCM surface and the sensor presented repetitive stability in repeated measurements.

Key words: polyamide; dendrimer; QCM; formaldehyde detection; gas sensor