

几种自组装拉胀分子网络的分子模拟*

吴红枚 魏高原**

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 100871)

摘 要 报道了几种蜈蚣形、双足蜈蚣形聚合物,以及单箭头、双箭头形小分子通过氢键自组装形成拉胀分子网络的分子设计.分子力学计算结果表明这些自组装分子网络靠氢键相互作用规则排列,具有类似倒插蜂窝网络结构,所设计的聚合物、小分子的合成较之以往报道的二维网络结构的合成简便易行,为真正分子水平意义上的拉胀结构的实现提供了新的思路和指导.

关键词 拉胀性, 自组装, 分子设计, 分子力学

自然界的大多数材料具有正泊松比,即受到拉伸时横截面面积将变小,而受到压缩时横截面面积将增大;拉胀材料也即负泊松比材料则与之相反,具有受拉时其垂直方向有膨胀和(或)受挤压时收缩的力学特性^[1].

拉胀聚合物作为拉胀材料家族中的一个重要分支,目前已发展有不少品种.例如,1987年由 Lakes 在《科学》杂志上报道了世界上第一个人工制成的拉胀聚氨酯泡沫塑料,其泊松比约为 -0.7 ^[2].其后,英国学者 Evans 领导的研究小组发现一些经由特殊的加工成型路线制备的多孔聚四氟乙烯^[3]、超高分子量聚乙烯^[4]树脂也具有拉胀性,其中聚四氟乙烯树脂甚至获得了在某个方向上为 -12 的泊松比^[3].近年来,Evans 领导的研究小组用激光飞秒刻蚀技术得到了孔径在 1 mm 左右的具有凹式蜂窝结构的聚酯滤网^[5],其泊松比可至 -2 .拉胀聚丙烯纤维也有报道^[6].

除了通过这些特殊的加工方法所制备的拉胀聚合物以外,在分子水平上的拉胀分子结构的设计与合成一直也是研究者们所努力的方向.除了纯粹科学上的意义以外,分子水平的拉胀结构的设计有望克服现有的拉胀聚合物泡沫塑料所固有的模量低、加工稳定性较差的缺陷,对于扩大拉胀材料的品种、阐明拉胀机理、获得分子结构与拉胀性之间的内在关系从而指导新的分子水平的拉胀材料的合成都大有裨益.这方面代表性的工作有 Evans 等于 1991 年发表在《自然》杂志上的“分子

网络设计”一文,该分子设计主要处理具有倒插或凹式蜂窝状结构的高分子网络^[7];Baughman 等通过分子力学计算发现,一种由聚二炔链组成的三维网络可表现出拉胀性^[8];Grima 和 Evans 提出由多个大小不等的三角形炔链构成的二维聚三角炔网络理论上发现具有负泊松比^[9];美国高分子科学家 Griffin 等提出,向列型主链型液晶中平躺的液晶基元在受到沿主链方向的拉力作用时,会翻转一定角度而“站立”起来,如果该液晶基元满足一定的长度要求时,其翻转将导致该液晶体系中的多分子链聚集体的链间距离增大,从而有望获得拉胀性^[10].虽然模型聚合物已由该组合成出来,但尚鲜见有泊松比数据的报道;本研究室在 P&G 公司资助的题为“拉胀纤维的设计、合成与性能”的研究项目中也进行了大量的分子设计工作,发现含有某些官能团的拉胀基元及其聚合物在一定的空间排布(含氢键自组装所致的排列)时具有拉胀性.

上述关于分子水平拉胀结构的设计几乎都涉及到具有特殊几何堆砌的聚合物网络的合成,这对于高分子合成化学家来说是一个巨大的挑战,因此这方面的研究工作多是理论计算,而少有实验报道.为了寻找一些在化学合成上更有效、更可行的分子水平拉胀结构,设计了几种通过氢键自组装的大分子网络,利用 Accelrys 公司的 Cerius² 4.2 系列软件包对其进行了分子力学(MM)的结构优化,并通过计算得到了其泊松比数据.

* 2003-03-12 收稿,2003-03-31 修稿;国家自然科学基金(基金号 20274004)和宝洁公司资助项目;

** 通讯联系人

1 计算方法

Cerius² 4.2 软件包中有 3 种方法可以用来计算材料的力学性质,二阶导数法、恒定应力法、恒定应变法.其中,二阶导数法是三种方法中较为准确的一种,它的缺点是对于比较大的体系,计算量比较大,而且对内存的要求高;恒定应力法较之二阶导数法可以处理较大的体系但是还是较慢;恒定应变法速度最快,但是计算结果精度最差.本文有关力学性质的计算选择的是二阶导数法.

二阶导数法通过某一点的能量计算来得到格子能相对于格子参数和原子坐标的导数: $U = U_0 + \sum_i \frac{\partial U}{\partial \epsilon_i} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \epsilon_i \epsilon_j + \dots$, 其中 U_0 为平衡时的能量, ϵ 为应变.当体系处于能量极小时(即格子能的所有一阶导数均为零),二阶导数项就可以用来计算刚度矩阵的各元素: $C_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j}$.

一旦得到刚度矩阵,就可以由此计算得到几个相关的力学性质,比如,柔量矩阵 S 可以通过刚度矩阵求逆得到: $S = C^{-1}$; 3 个正交方向上的杨氏模量可以从柔量矩阵计算得到: $E_x = \frac{1}{S(1,1)}$, $E_y = \frac{1}{S(2,2)}$, $E_z = \frac{1}{S(3,3)}$; 而最为关注的泊松比也可以从柔量矩阵算得:

$$\begin{aligned} \nu_{xy} &= \frac{S(2,1)}{S(1,1)} & \nu_{xz} &= \frac{S(3,1)}{S(1,1)} & \nu_{yz} &= \frac{S(3,2)}{S(2,2)} \\ \nu_{yx} &= \frac{S(1,2)}{S(2,2)} & \nu_{zx} &= \frac{S(3,2)}{S(2,2)} & \nu_{zy} &= \frac{S(1,3)}{S(3,3)} \end{aligned}$$

2 结果与讨论

现有的拉胀结构的分子设计大都源于 1982 年 Gibson 和 Ashby 对蜂窝泡沫材料的力学性质的研究,该研究表明,常规正六边形蜂窝结构中正六边形上下两顶点下凹后得到的凹式或倒插蜂窝状结构(如图 1)具有负泊松比,Evans 等 1991 年发表在《自然》杂志上的分子网络设计一文即是该思想在分子水平上的直接应用,尽管这一理论预测结果令人激动,但是该分子网络的化学合成迄今仍未见报道.

假如把图 1 中沿竖直方向的边称为“脊柱”,而下凹的斜边称为“手臂”的话,设想该网络结构从脊柱处“打断”,即只需合成线形聚合物,当这些线形聚合物以某种方式识别、自动堆砌成类似于倒插蜂窝结构的几何排布时,也应该能得到负泊

松比.具体的模拟流程是在 Cerius² 4.2 软件包中搭建好模型后,选用 Dreiding 2.21 力场对模型进行结构优化,然后在 Mechanical Properties 模块中选择二阶导数法进行力学性质的计算.

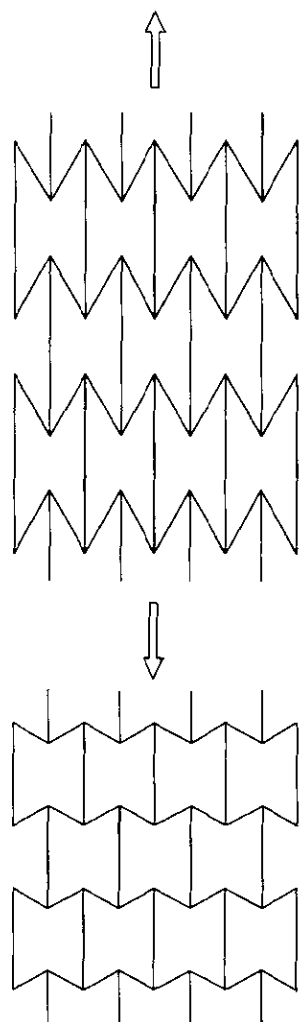


Fig. 1 An inverted honeycomb-like structure expands horizontally (b) when stretched longitudinally (a)

因此首先设计了如图 2 所示的蜈蚣形聚合物,在侧链端引入酰胺官能团,希望分子链间靠这些酰胺基团之间的氢键相互作用而稳定排列成类似倒插蜂窝网络结构.图 2 中的结构优化完成后,分子链间的酰胺基团彼此以氢键相连,稳定成类似于图 3 的构型,得到泊松比数据列于表 1.由表 1 的结果可知,所研究的具有不同长度侧链的线形聚合物在 xoy 平面内都得到了负泊松比.需要说明的是,分子力学的优化结果与起始构象的选择密切相关.对于所研究的系列聚合物,存在两类较为合理的起始构象(见图 4).图 4 中 a 为较为紧缩的起始构象而 b 为较为伸展的构象.本文均选

择了较为紧缩的起始构象,是基于紧缩构象应该有利于密堆积,尽管某些情况下,从较为伸展的构象出发的计算结果表明采取伸展的构象甚至能获得更负的泊松比,例如从图 4b 中的起始构象出发

计算所得的结果为: $\nu_{yy} = -0.4441$, $\nu_{yx} = -0.3155$, $\nu_{xx} = 0.2046$, $\nu_{xz} = 0.1393$, $\nu_{yz} = 0.2524$, $\nu_{zy} = 0.2419$.

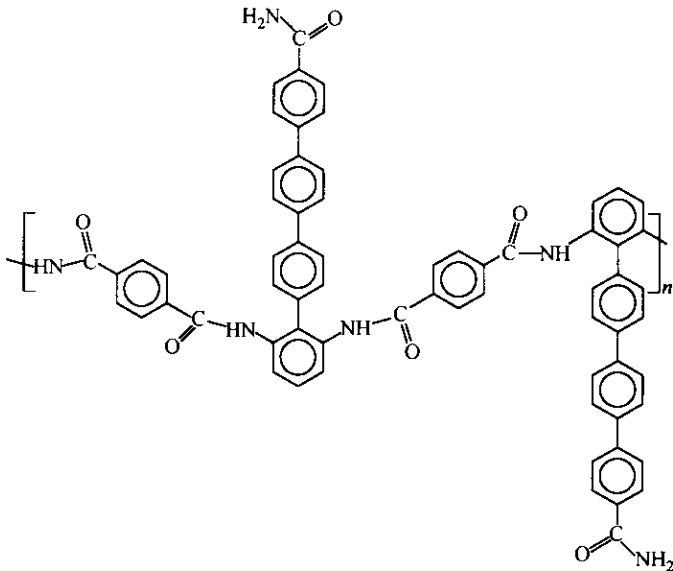


Fig. 2 A model example of hydrogen bonded self-assembly centipede-like linear polymers

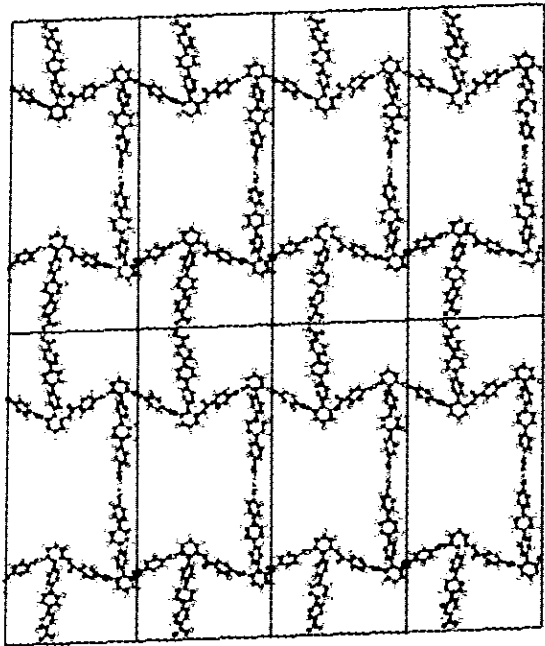


Fig. 3 Optimized structure of hydrogen bonded self-assembly centipede-like linear polymer

更进一步地设想,为了避免在合成图 2 所示的蜈蚣形聚合物时苯环上因 1,2,3 三取代所造成的空间位阻问题,设计了如图 5 所示的“双足”蜈蚣形聚合物,即在侧链端引入两个“半脊柱”,这样设计的另一个好处在于如果两个“半脊柱”之间彼

此都以氢键与另一根聚合物链相连时,其生成的氢键数目与强度将增大,将更有利于分子链间的互相“识别”.结构优化的结果也证明了我们的猜想完全正确.图 6 即是两个“半脊柱”间形成双氢键的一个例子,泊松比的计算结果列于表 2.表 2 的结果清楚地表明,类似于图 5 的双足蜈蚣形聚合物较之单足蜈蚣形聚合物更容易得到负泊松比.

Table 1 Poisson ratios of hydrogen bonded self-assembly centipede-like linear polymers^a

N	ν_{yy}	ν_{yx}	ν_{xx}	ν_{xz}	ν_{yz}	ν_{zy}
3	-0.1902	-0.0552	0.1841	0.0865	0.1180	0.1913
4	-0.2576	-0.1182	0.2024	0.1742	0.2882	0.5405
5	-0.1560	-0.0396	0.2561	0.0417	0.9292	0.5957
6	-0.3378	-0.2996	0.0789	0.3128	0.0662	0.2963
7	-1.0923	-3.7437	0.1156	0.2565	0.3908	0.2530
8	-0.2635	-0.4456	0.0540	0.3083	0.0762	0.2576

^a N is the number of benzene rings on the backbone chain

在图 1 中,假如不从“脊柱”处打断,而是从“手臂”的中央断开,同样在断开的端头引入氢键,就得到双箭头形的小分子(如图 7),而这些小分子应该也可以靠氢键自组装维持倒插蜂窝结构,理论上也应该具有负泊松比.图 8 即是一个经过结构优化后的例子.不同长度的双箭头形小分子其对应的泊松比列于表 3.从表 3 中可以看出双

箭头形小分子的自组装也可以获得拉胀性.同时,我们还研究了双箭头形小分子的直立部分采用交替苯乙炔结构(如图9)的情况,对应的泊松比数据列于表4,表4说明该双箭头形小分子的氢键

自组装结构也能获得负泊松比.值得指出的是,对于具有交替苯乙炔脊柱结构的双箭头形小分子,当脊柱上的苯环数目是6时,甚至得到了6个负泊松比.

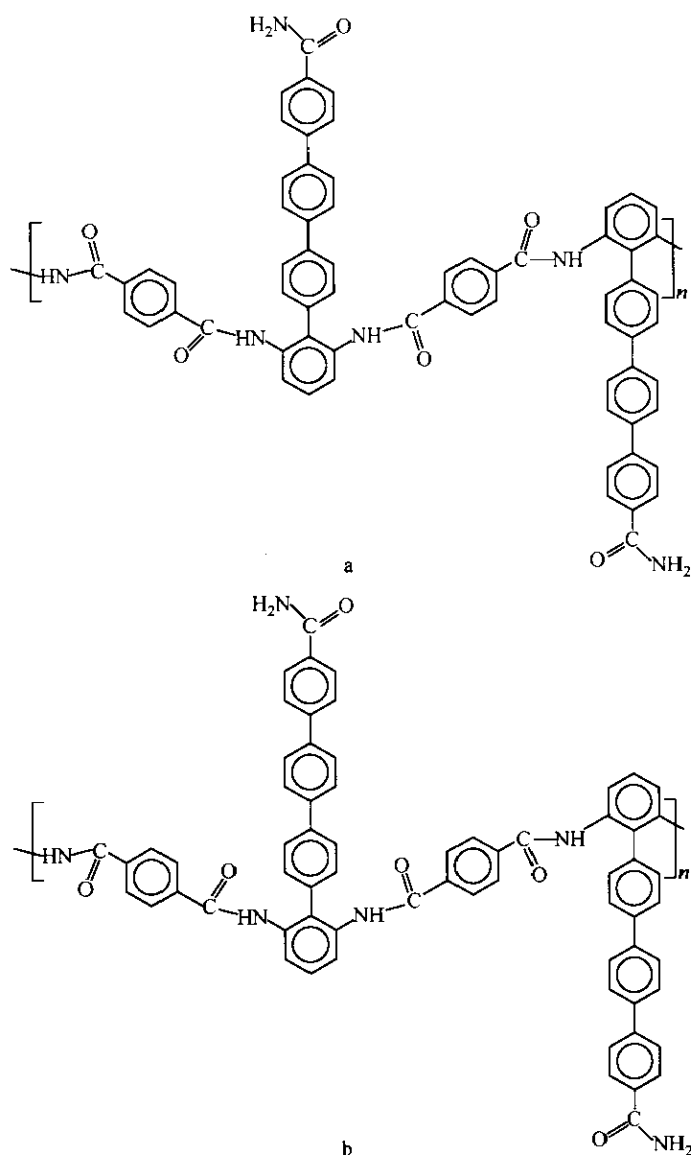


Fig. 4 Two main kinds of starting conformers
a) A constrictive starting conformer; b) A patulous starting conformer

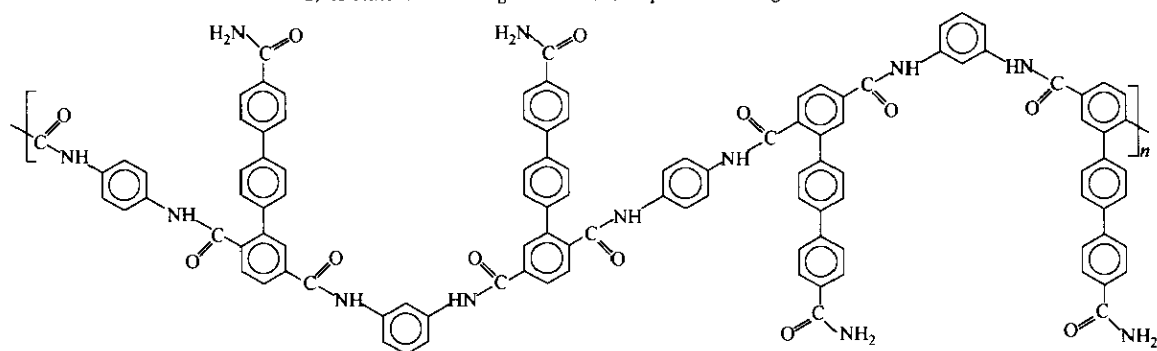


Fig. 5 A model example of hydrogen bonded self-assembly centipede-like polymers with two legs on the same side chain

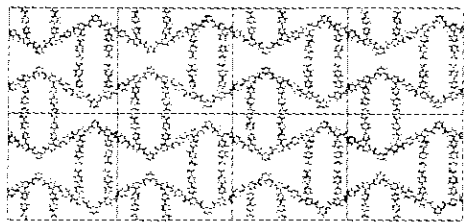


Fig. 6 Optimized structure of hydrogen bonded self-assembly centipede-like polymer with two legs on the same side chain

Table 2 Poisson ratios of hydrogen bonded self-assembly centipede-like linear polymers with two legs on the same side chain*

<i>N</i>	ν_{xy}	ν_{yx}	ν_{xx}	ν_{xx}	ν_{yz}	ν_{zy}
3	0.0281	0.0293	0.0940	0.1077	0.0739	0.0814
4	-0.4196	-0.4706	0.1688	0.4161	0.0550	0.1208
5	-0.3745	-0.6491	0.0830	0.2478	0.1078	0.1857
6	-0.4847	-1.2921	0.0574	0.4014	0.1017	0.2668
7	-0.4068	-1.2510	0.0593	0.3055	0.1418	0.2376
8	-0.3058	-1.3881	0.0213	0.1000	0.0763	0.0789

* *N* is the number of benzene rings on the backbone chain

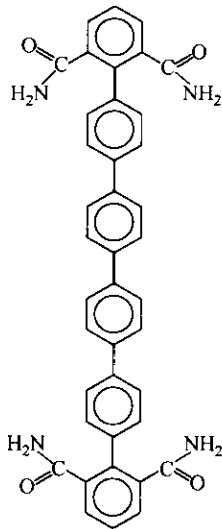


Fig. 7 An example of double-arrow-like organic compound model with multi-phenyl beam structures

Table 3 Poisson ratios of self-assembly double-arrow-like molecules with multi-phenyl beam structure*

<i>N</i>	ν_{xy}	ν_{yz}	ν_{xx}	ν_{xx}	ν_{yz}	ν_{zy}
5	0.0032	0.0044	0.1860	0.2411	0.0823	0.0804
6	-0.3097	-0.1584	0.1212	0.0923	0.0281	0.0419
7	-0.2744	-0.2142	0.1933	0.1825	0.0420	0.0508
8	-0.3153	-0.4930	-0.0078	-0.0122	0.0105	0.0106
9	-0.2296	-0.2588	0.1616	0.0937	0.1542	0.0793

* *N* is the number of benzene rings on the backbone chain

Table 4 Poisson ratios of self-assembly double-arrow-like molecules with alternate phenylacetylene beam structure*

<i>N</i>	ν_{xy}	ν_{yz}	ν_{xx}	ν_{xx}	ν_{yz}	ν_{zy}
4	-0.1853	-0.1040	0.4426	0.2102	0.0887	0.0751
5	-0.1909	-0.1282	0.2126	0.0950	-0.2004	-0.1334
6	-0.4810	-0.5032	-0.0742	-0.0659	-0.0976	-0.0828
7	-0.1791	-0.1866	0.3664	0.1138	0.1906	0.0568
8	-0.1920	-0.4884	0.2069	0.2253	0.0664	0.0284

* *N* is the number of benzene rings on the backbone chain

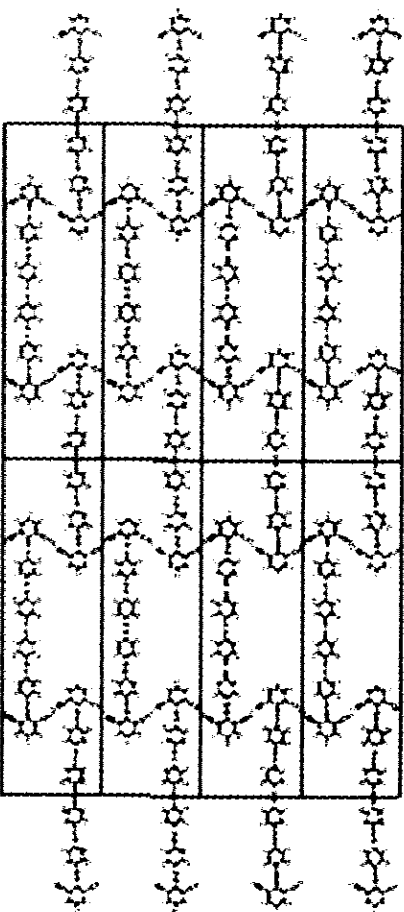


Fig. 8 Optimized structure of hydrogen bonded self-assembly of double-arrow-like molecules

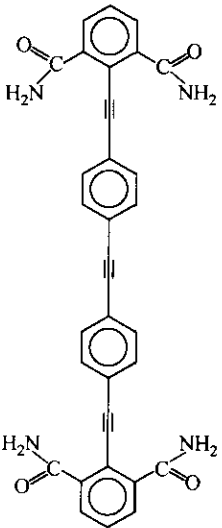


Fig. 9 An example of double-arrow-like organic compound model with alternate-phenylacetylene beam structures

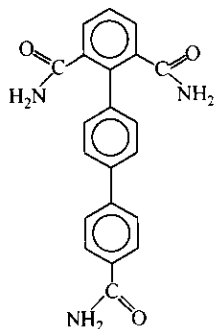
最后顺理成章的设想是,假如在手臂和脊柱中央处同时打断,且同样在断开的端头均引入氢键,即得单箭头形小分子(如图10),那么这样得

Table 5 Poisson ratios of self-assembly single-arrow-like small molecules with multi-phenyl beam structure *

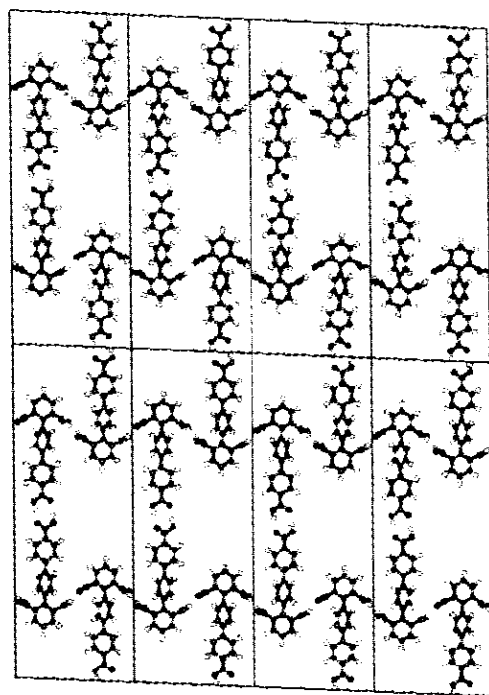
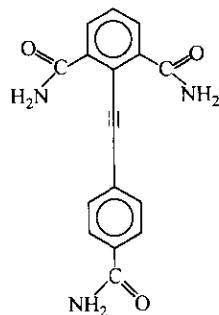
N	ν_{xy}	ν_{yx}	ν_{xz}	ν_{zx}	ν_{yz}	ν_{zy}
2	0.1172	0.0869	0.4606	0.1856	0.2313	0.1257
3	-0.0357	-0.0296	0.4341	0.1722	0.1346	0.0645
4	-0.1782	-0.2750	0.3139	0.3801	-0.0447	-0.0351
5	-0.1849	-0.3380	0.2364	0.2497	0.1093	0.0631
6	-0.1265	-0.1797	0.5214	0.3610	0.2007	0.0979

* N is the number of benzene rings on the backbone chain**Table 6** Poisson ratios of self-assembly single-arrow-like molecules with alternate phenylacetylene beam structure *

N	ν_{xy}	ν_{yx}	ν_{xz}	ν_{zx}	ν_{yz}	ν_{zy}
2	-0.2726	-0.0823	0.0900	0.0649	0.0332	0.0793
3	-0.4171	-0.5550	0.0245	0.0165	0.1818	0.0920
4	-0.2286	-0.2207	0.2315	0.1415	0.0108	0.0068
5	-0.0196	-0.0741	0.0829	0.1504	0.2303	0.1104
6	-0.0285	-0.0997	0.0156	0.0283	0.1320	0.0683

* N is the number of benzene rings on the backbone chain**Fig. 10** An example of single-arrow-like organic compound model with multi-phenyl beam structures

到的自组装结构是否也能维持负泊松比呢? 图 11 是一个单箭头形小分子经过结构优化后的示意图. 结构优化的结果表明引入的酰胺基团之间的确能彼此识别, 靠氢键相互作用而规整排列. 对应的泊松比数据列于表 5, 表 5 的结果说明即使是单箭头形小分子的自组装也是可以获得拉胀

**Fig. 11** Optimized structure of hydrogen bonded self-assembly of single-arrow-like molecules**Fig. 12** An example of single-arrow-like organic compound model with alternate-phenylacetylene beam structures

性的. 脊柱采用交替苯乙炔结构(如图 12)时的泊松比列于表 6, 表 6 的结果也证实单箭头形小分子的氢键自组装结构可以得到负泊松比.

致谢 感谢杨小震教授、孙怀博士的有益讨论.

REFERENCES

- 1 Wei Gaoyuan(魏高原). Mater Rev(材料导报), 2003, 17(1): 8 ~ 10
- 2 Lakes R. Science, 1987, 235: 1038 ~ 1040
- 3 Caddock B D, Evans K E. J Phys D: Appl Phys, 1989, 22: 1877 ~ 1882
- 4 Alderson K L, Evans K E. Polymer, 1992, 33: 4435 ~ 4438
- 5 Evans K E, Alderson A. Adv Mater, 2000, 12 (9): 617 ~ 628
- 6 Alderson K L, Alderson A, Smart G, Simkins V R, Davies P J. Plast Rubber Compos, 2002, 31 (8): 344 ~ 349
- 7 Evans K E, Nkansah M A, Hutchinson I J, Rogers S C. Nature, 1991, 353: 124

- 8 Baughman R H, Galvao D S. *Nature*, 1991, 365: 735 ~ 737
- 9 Grima J N, Evans K E. *Chem Commun*, 2000, 16: 1531 ~ 1532
- 10 He C B, Liu P W, Griffin A C. *Macromolecules*, 1998, 31(9): 3145 ~ 3147

MOLECULAR DESIGN OF SEVERAL TYPES OF SELF-ASSEMBLY AUXETIC NETWORKS

WU Hongmei, WEI Gaoyuan

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Most materials will shrink or expand laterally when stretched or compressed, i. e. they have positive Poisson ratios, but materials with negative Poisson ratios will undergo lateral expansion when stretched longitudinally and become thinner when compressed. And materials exhibiting this novel and counterintuitive behavior, now known as auxetic materials, have been successfully fabricated with many new applications. Currently, molecular auxetics, namely auxetic materials at the molecular level, have become the most exciting endeavor in the development of auxetic materials. In this paper, as new alternatives to the making of molecular auxetics, several types of centipede-like linear polymers both with single and double legs on the side chain, single-arrow-like, double-arrow-like organic compounds were designed as building blocks for self-assembling into auxetic network structures through hydrogen bonds. The second derivative method is used to calculate Poisson ratios after doing molecular mechanics (MM) optimization. The results show that all these self-assembly networks can be arranged as inverted honey-comb like structures and their Poisson's ratios in at least one plane are negative and even the self assembly of small molecules with special architecture may achieve auxeticity in some cases. Compared with many approaches proposed so far, that of the self-assembly of both single polymers and single small molecules into molecular auxetics reported here is quite novel. It provides a new route to synthesize molecular auxetics, which should be much easier than that for synthesizing two-dimensional cross-linked auxetic networks. Yet its successful realization requires great experimental efforts.

Key words Auxetic networks, Self-assembly, Molecular design, Molecular mechanics