

·研究简报·

氢键结合超分子水凝胶的形成与结构调控*

燕 良 唐黎明** 王毓江

(清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

关键词 超分子聚合物, 氢键, 组装, 水凝胶

近年来,依靠单体单元间可逆和高度取向的非共价作用力形成超分子聚合物(supramolecular polymer)得到广泛关注^[1,2].在溶液中,超分子单体单元之间通过非共价键相互作用,形成三维网络结构并将有机溶剂或水包裹形成超分子凝胶^[3,4].相对于聚合物凝胶,超分子凝胶具有以下优点.(1)生物相容性好,(2)依靠非共价连接的结构易于生物降解,(3)可将功能分子直接包埋在凝胶中,因此,超分子水凝胶在组织工程、药物输送、响应性材料、催化剂等方面具有独特的优势^[5].要使单体分子间相互聚集成纤维状结构并实现凝胶化,需要很好控制分子溶解和聚集之间的平衡,通常需要在单体分子中同时引入亲水基和疏水

基^[4],文献中报道的超分子单体多为具有复杂结构的氨基酸^[4,6]、糖类^[7,8]以及尿素^[9]的衍生物等.虽然氢键作用也是分子聚集的一种推动力,但通常认为氢键作用易被水破坏,目前完全依靠氢键作用形成水凝胶的报道还少^[10].

本文通过简便的合成途径,基于琥珀酸酐与2,6-二氨基吡啶制备了一种超分子单体2,6-二[N-(羧乙基羰基)氨基]吡啶(简称为DAP),其合成反应式如图1所示.该单体中同时存在羧基、吡啶基和酰胺基,依靠分子间多个氢键的协同作用,在水中形成了稳定的超分子凝胶,并通过改变单体的浓度对超分子水凝胶的结构进行调控.

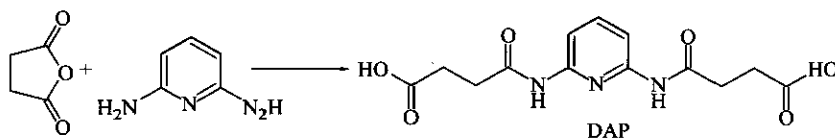


Fig. 1 Synthesis of DAP

1 单体的合成

将2.18 g(0.02 mol)2,6-二氨基吡啶、4.04 g(0.0404 mol)琥珀酸酐及25 mL二甲基亚砜加入带有磁力搅拌、回流冷凝管及干燥管的反应瓶中,升温至50℃后,恒温反应4 h,冷却后将反应液倒入氯仿中,沉淀出灰褐色粗产物,粗产物用丙酮洗3次,得到浅褐色粉末状产物DAP,熔程为177~180℃,产率为68.2%.

2 单体的结构分析

采用Nicolet560型ATR-FTIR红外分析仪测定产物DAP粉末以及DAP干凝胶的红外谱图(如图2).粉末和干凝胶的出峰位置完全相同表明凝胶中形成的氢键与固体状态中的氢键是相同的.各

个特征吸收峰归属如下.3296 cm^{-1} 为酰胺键上N—H伸缩振动峰,3211 cm^{-1} 为羧酸上游离羟基的出峰,3076 cm^{-1} 为对应处于二聚体缔合状态的羧基伸缩振动峰^[11],2939 cm^{-1} 为 CH_2 伸缩振动出峰,2566 cm^{-1} 为吡啶基与羧基间形成氢键缔合状态的伸缩振动峰特征峰^[12],1741 cm^{-1} 为游离羰基的出峰,1684 cm^{-1} 为酰胺羰基与形成氢键部分羧基中羰基的重叠出峰,结合3296 cm^{-1} 的酰胺键上N—H伸缩振动峰,表明酰胺键之间也存在氢键作用^[13].

以DMSO为溶剂,采用Bruker-500型核磁共振仪分析产物的氢核磁谱图,各峰(δ)的归属为12.12(2H, COOH),10.08(2H, NH),7.70(3H,

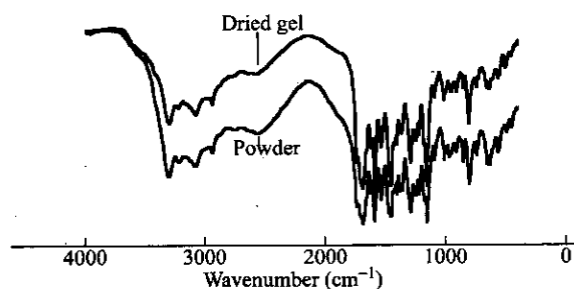


Fig. 2 IR spectra of DAP powder and dried gel

pyridyl H), 2.66 ~ 2.64 (4H, CH₂), 2.52 附近 (4H, CH₂) (被溶剂峰掩盖), 其中前 4 组峰的积分值分别为 7.17、7.05、10.00、15.61, 积分比接近于图 1 结构式中的氢质子数比 2:2:3:4.

采用 FLASH EA1112 型元素分析仪分析 DAP, 各元素的含量为 C 50.34%, H 5.02%, N 13.86%, 根据图 1 结构式 C₁₃H₁₅N₃O₆ 计算的各元素含量为 C 50.49%, H 4.85%, N 13.59%, 测量值与计算值相符. 基于上述分析, 可以确定产物 DAP 具有图 1 的结构.

3 超分子凝胶的形成及结构控制

固定总质量为 2 g, 按一定的质量百分数将 DAP 称入玻璃瓶中, 然后加入去离子水, 在室温下搅匀成灰白色悬浮液, 封闭瓶口, 将瓶置于 95℃ 的油浴中加热, 待体系变为黄褐色透明状态后, 擦去玻璃表面附带的油, 将此玻璃瓶置于 25℃ 的室温下自然冷却, 冷却速度为平均 4 K/min. 在冷却过程中, 瓶中的溶液逐渐转变为凝胶状态, 其凝胶过程如图 3 所示. 在 4 wt% 浓度时, 体系冷却时先产生肉眼可见的纤维状结构, 然后纤维结构逐渐增多和增长, 而纤维宽度保持不变, 13 min 后整个体系成为略透明的凝胶; 在 8 wt% 浓度时, 凝胶首先形成肉眼可见的小颗粒, 然后, 颗粒逐渐变多, 体系逐渐变得浑浊, 3 min 即可完全成为不透明的凝胶. 将瓶倒置后, 凝胶结构都不会破坏, 体现出典型超分子凝胶的特点^[5]. 用手摇晃装有凝胶的小瓶, DAP 浓度为 3 wt% ~ 4 wt% 时, 凝胶结构可被破坏, 并最终成为可流动的状态; 而浓度为 6 wt% ~ 10 wt% 的体系, 凝胶结构很稳定, 不会被剪切破坏.

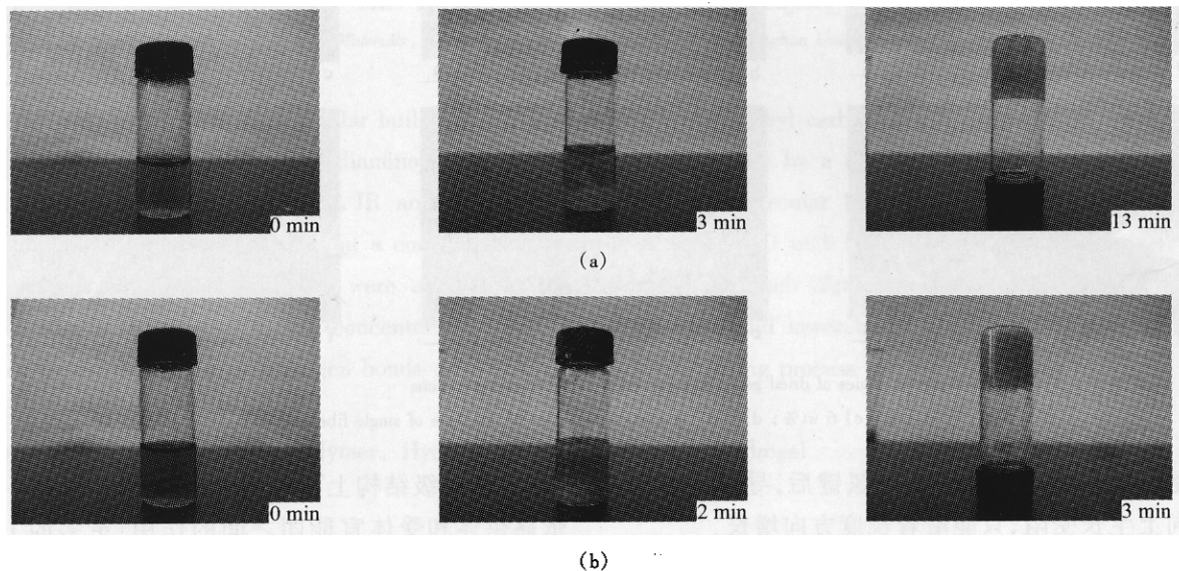


Fig. 3 Gelation of DAP aqueous solutions at different DAP concentration
a) 4 wt% DAP solution; b) 8 wt% DAP solution

采用同样的方法将在高温下形成的 DAP 水溶液倒入锡纸盒中, 自然冷却成凝胶状态后, 自然风干至恒重, 得到干凝胶. 干凝胶的外观如图 4 所示, 干凝胶表现出良好的自支撑特点, 4 wt% 浓度下形成的干凝胶为疏松的网状结构, 而 8 wt% 浓度下的干凝胶为非常致密的网状结构. 将干凝胶切开后, 可看到由纤维体形成的骨架结构.

将上述制得的干凝胶切片并粘在样品台上, 喷金后, 用 JSM-JEOL4500 型扫描电镜观察, 不同浓度下形成的干凝胶微观结构如图 5 所示. 可见, 不同 DAP 浓度下形成的干凝胶主要由纤维状骨架结构组成, 但纤维状结构的尺寸有很大差异. 低浓度 (3 wt% ~ 6 wt%) 下, 纤维状结构的长度均在 500 μm 以上, 径向平均尺寸约为 10 μm, 高浓度

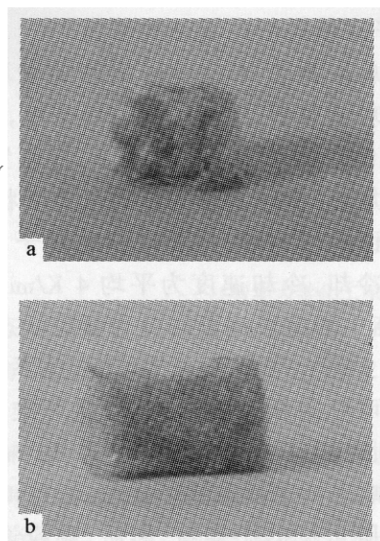


Fig. 4 Appearance of dried gels formed at different DAP concentrations

a) 4 wt%; b) 8 wt%

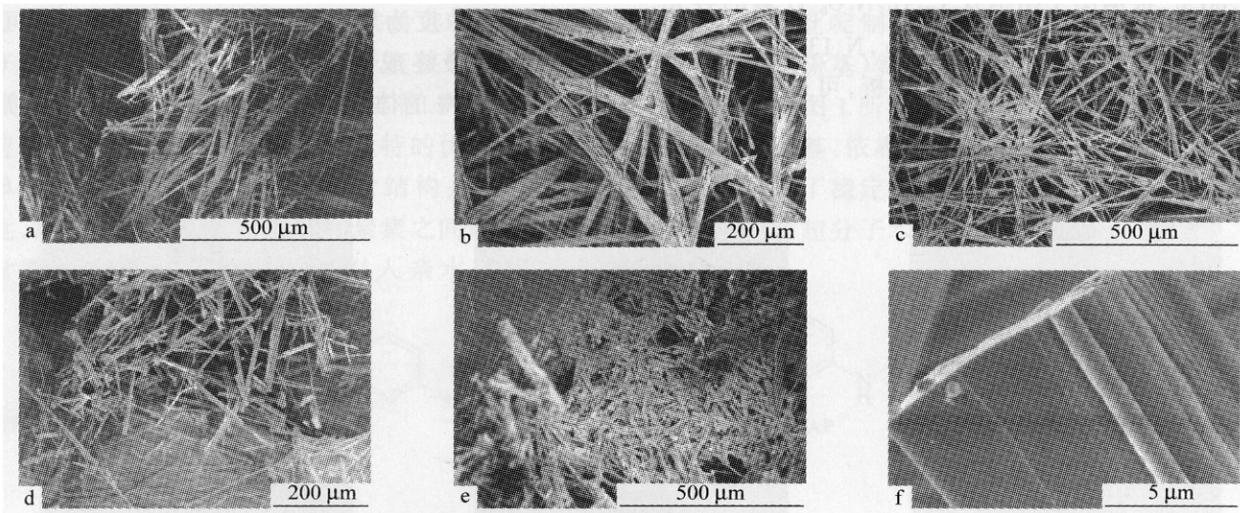


Fig. 5 SEM morphologies of dried gels formed at different DAP concentrations

a) 3 wt%; b) 4 wt%; c) 6 wt%; d) 8 wt%; e) 10 wt%; f) layer structure of single fiber in 3 wt% DAP system

这是由于水分子与羧基形成氢键后,导致纤维在径向上生长受阻,只能沿着长度方向增长。

推测凝胶的形成过程如下.在冷却过程中,多个 DAP 分子通过氢键作用形成初级结构,该结构大小取决于 DAP 分子间以及 DAP 分子与水分子之间相互作用的平衡,其外围多余的羧基与水分子结合后(由前面红外分析可知干凝胶中存在游离羧基,表明有部分羧基与水结合),使尺寸得以

(8 wt% ~ 10 wt%)下,纤维的长度明显变小,约为 100 ~ 200 μm ,径向平均尺寸约为 7 μm ,但是高浓度下纤维的数量明显增多.这是由于低浓度时的凝结核较少,而凝胶化时间较长,每个凝结核都可以长得很大;但在高浓度下,凝结核较多,而凝胶化速度很快,使得凝结核不能长得很长.这和前面观察到的凝胶形成过程的结果一致.在各种浓度下均可见到纤维状结构是由很多更细小的层状结构构成的(典型结构见图 5f).

上述结果表明,DAP 分子间靠氢键作用,在一定条件下可形成超分子凝胶,需要研究的是 DAP 分子是如何组装成纤维状结构的.由前面红外光谱分析可知分子间存在着羧基和吡啶基间的氢键以及酰胺基间的氢键.结合在 4 wt% 浓度体系中观察到的现象,即在冷却过程纤维状结构逐渐增多和增长,而在径向上基本上没有变化,我们认为

固定,该初级结构上下表面均存在结合点,进一步依靠供体和受体官能团之间的作用,更多的 DAP 分子得以结合到初级结构的上下表面,并逐步形成具有一定长度的层状超分子纤维,进一步依靠纤维之间的相互缠结及纤维网络对水分子的束缚^[14],导致超分子凝胶的形成.但 DAP 分子间具体的结合方式仍有待进一步研究.

REFERENCES

- 1 Brunsveled L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. *Chem Rev*, 2001, 101: 4071 ~ 4097
- 2 Wang Yujiang(王毓江), Tang Liming(唐黎明), Chen Liang(陈亮). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2006, (2): 364 ~ 367
- 3 Beatriu E, Santiago M, Juan F M. *Langmuir*, 2005, 21: 6776 ~ 6787
- 4 Masahiro S, Mariko Y, Mutsumi K, Hirofusa S, Kenji H. *Chem Eur J*, 2003, 9: 348 ~ 354
- 5 Lara A E, Andrew D H. *Chem Rev*, 2004, 104: 1201 ~ 1217
- 6 Fredric M M, Kevin L C. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 11679 ~ 11691
- 7 Bhattacharya S, Acharya S N G. *Chem Mater*, 1999, 11: 3504 ~ 3511
- 8 Bhattacharya S, Acharya S N G. *Langmuir*, 2000, 16: 87 ~ 97
- 9 Lara A E, Andrew D H. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 3447 ~ 3450
- 10 Fenniri H, Mathivanan P, Vidale K L, Sherman D M, Hallenga K, Wood K V, Stowell J G. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 3854 ~ 3855
- 11 Chen Dongzhong(湛东中), Wan Lei(万雷), Fang Jianglin(方江邻), Yu Xuehai(余学海). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2002, 6: 734 ~ 737
- 12 Pourcain C B S, Griffin A C. *Macromolecules*, 1995, 28: 4116 ~ 4121
- 13 Cui Wenjin(崔文瑾), Yin Yihua(殷以华), Wang Li(王理), Yang Yajiang(杨亚江). *J Huazhong Univ of Sci & Tech* (华中科技大学学报), 2001, 29: 96 ~ 98
- 14 Jong H J, George J, Mitsutoshi M, Kaname Y, Seiji S, Toshimi S. *Langmuir*, 2001, 17: 7229 ~ 7232

FORMATION AND STRUCTURAL REGULATION OF
HYDROGEN-BONDED SUPRAMOLECULAR HYDROGELS

YAN Liang, TANG Liming, WANG Yujiang

(Laboratory of Advanced Materials, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A kind of supramolecular building unit, 2,6-di[*N*-(carboxyethyl carbonyl) amino] pyridine (defined as DAP) was synthesized from 2,6-diaminopyridine and succinic anhydride by a simple procedure. The structure of DAP was confirmed by ¹H-NMR, IR and elemental analysis. Supramolecular hydrogels were formed during the cooling of DAP aqueous solutions at a concentration range of 3 wt% ~ 10 wt%. As observed by scanning electron microscopy, supramolecular fibers were noticed in the hydrogels and their dimensions can be regulated by the concentration of DAP. At higher concentrations of DAP, larger fibers and lower hydrogel strengths were resulted. Based on the formation of hydrogen bonds of the molecules an assembling process for supramolecular hydrogels was proposed.

Key words Supramolecular polymer, Hydrogen bond, Assembly, Hydrogel