

4,4'-二(硬脂酰胺基)二苯甲烷在乙烯基类单体中的 分子组装及其结构形态研究*

单德才 谭 畅 杨亚江**

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

摘 要 4,4'-二(硬脂酰胺基)二苯甲烷(BSDM)能在乙烯基类单体中进行聚集、自组装,并可使苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯等凝胶化,形成相应的分子凝胶.凝胶/溶胶相变温度(T_{GS})与 BSDM 浓度有关,BSDM 质量分数越大,凝胶体系中分子间氢键和 π - π 键越多,要破坏它们所需要的能量越高, T_{GS} 因而也就越高.透射电镜表明,BSDM 在各种可聚合溶剂中通过分子间相互作用形成类似纤维状的聚集体结构.BSDM 在可聚合溶剂聚合前后的偏光显微照片表明,BSDM 在体系中的晶型结构是球晶.

关键词 乙烯基类单体,分子凝胶,球晶

关于 gelator(暂译为凝胶因子)以很低浓度(质量分数可低于 1%)在溶剂中聚集自组装的研究,在目前超分子化学领域中倍受关注.但大多局限在普通有机溶剂中,通常根据溶剂的种类(水、芳香烃或脂肪烃)及其极性来研究凝胶因子的聚集组装^[1-3].这些凝胶因子在结构上至少含有一个相互间能发生方向性的、非共价相互作用的位点,如形成氢键,通过在溶剂中的聚集组装产生了延长的氢键向列.在溶剂中形成的纤维状聚集体进一步形成三维网络体系,溶剂分子则以毛细力被固定在网络结构中,形成凝胶态,称为某(溶剂)分子凝胶(molecular gel),如水分子凝胶等^[4].

分子凝胶是一种热可逆物理凝胶,不同于传统的“聚合物水凝胶”.后者是由化学交联的高分子链形成的三维网络结构,只能被水溶胀.而分子凝胶可以是各种有机溶剂的凝聚体系,在催化、化学传感、药物传递、分离手性化合物的特效色谱介质和具有特定形状的纳米无机材料制备的模板等方面,具有极大的应用^[5,6].

目前关于分子凝胶的研究主要集中在普通有机溶剂的凝胶化,而对于乙烯基类单体凝胶化及聚合后的产物性质研究较少.Weiss 等^[7]合成了一种凝胶因子可使苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯凝胶化,在 UV 光引发下使其聚合,然后将其中的凝胶因子聚集体抽提去除,在聚合物系体中留下亚微米直径的微孔.

本文以 4,4'-二(硬脂酰胺基)二苯甲烷(BSDM)在乙烯基类单体中具有形成氢键和 π - π 等非共价键相互作用的特性,使液体单体先凝胶化,形成超分子结构,再以 UV 光引发体系聚合,形成稳定的有序高级结构.不同于传统聚合物凝胶是先聚合,后形成凝胶,本文的研究体系是先凝胶后聚合.并以透射电镜、偏光显微镜等初步表征了聚合前后的结构形态.

1 实验部分

1.1 原料

4,4'-二(硬脂酰胺基)二苯甲烷(BSDM)为本实验室合成^[8],苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯均为分析纯试剂,使用前用质量分数为 2% 的氢氧化钠溶液洗涤,再减压蒸馏.安息香乙醚为分析纯试剂,使用前经重结晶处理.

1.2 仪器

JEM-100CX II 型透射电子显微镜,OLYMPUS-BX51 型偏光显微镜,紫外光引发聚合装置为自制,使用 500 W 高压汞灯(上海机电厂).

1.3 凝胶化试验

在具塞试管中按表 1 中的浓度称取 BSDM 和单体,将混合物在油浴中加热至固体物质全部溶解,然后冷却 2 h.判断凝胶是否形成的方法是将试管倒置,若没有液体沿试管壁流下,表明凝胶已

形成。

1.4 凝胶-溶胶相转变温度 (T_{GS}) 的测定

将装有凝胶的试管底部朝下插入透明液体石蜡油浴中,再将油浴以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温.当温度升高到一定时,将试管倾斜,若凝胶恰好可以流动,则确定该温度为凝胶聚集体结构解缔温度 (T_D).当出现 T_D 后继续升温,并将凝胶全部溶解消失时的温度确定为凝胶/溶胶相转变温度 (T_{GS}).

1.5 凝胶的紫外 (UV) 光引发聚合

用于紫外光引发聚合的凝胶样品的制备是将质量分数 2% 的 BSDM 与苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯混合,混合物在充入高纯氮气的条件下搅拌 30 min,然后加入安息香乙醚(质量分数为 1%),于 110°C 油浴中加热溶解,趁热取少许置于预热的载玻片上,流平后冷却形成凝胶.在高压汞灯下照射 5 min,得聚合后的样品。

1.6 透射电子显微镜 (TEM)

凝胶样品放置在 formar/碳膜铜网 (150 目,孔径 3 mm) 上,1 min 后将样品移去,有少量凝胶样品残留在薄膜铜网上,用钼酸负染后,在真空下干燥约 30 min,TEM 加速电压 80 kV。

1.7 偏光显微镜 (POM)

聚合前凝胶样品制备同 1.5 所述类似,用盖玻片覆盖在载玻片上冷却后形成的凝胶上,在偏光显微镜上观察 BSDM 聚集体晶体.聚合凝胶样品制备同 1.5 所述类似,经 UV 光照后覆以盖玻片,在偏光显微镜上观察。

2 结果与讨论

2.1 BSDM 的对乙烯基类单体的凝胶化性能研究

通过凝胶因子在介质中的聚集、自组装,从而使介质凝胶化形成分子凝胶,其产物是一个超分子体系.近年来的文献以及我们前期研究指出其聚集、自组装成为超分子结构的驱动力是疏水、氢键、 π - π 相互作用等.这些研究得到几乎一致的结论,即分子凝胶的形成是由于无规的凝胶因子纤维束状聚集体构成了三维网络结构,大量的溶剂分子以毛细作用力作用被固定在三维网络结构中,使溶剂失去流动性,从而形成凝胶^[9]。

表 1 是 BSDM 在不同种类的单体中的凝胶化性能.从表中可知,BSDM 在很低的质量分数下(甚

至低于 1%)对苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸酯类有良好的凝胶化性能.但 BSDM 不溶于丙烯腈,故不能使丙烯腈凝胶化.其原因可能与单体极性有关,即 BSDM 对低极性单体有良好的凝胶化能力.一般来说,极性与其介电常数相关,例如苯乙烯的介电常数为 2.4,但丙烯腈为 33.0.丙烯酸的极性比丙烯腈低.因此,BSDM 仍可使丙烯酸凝胶化.实验还观察到,BSDM 使不同单体凝胶化后的产物颜色有较大差异.在苯乙烯中形成半透明的凝胶,在甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯中为白色混浊凝胶.在甲基丙烯酸 2-羟基乙酯中则形成淡黄色混浊凝胶。

Table 1 Organic fluids tested for gelation by gelator BSDM

Organic fluid	$\omega(\text{BSDM})(\%)^a$	Cooling method	Phase formation
Styrene	0.99	b, c	Gel
Acrylic acid	0.97	b, c	Gel
Methyl acrylate	0.1	c	Gel
Ethyl acrylate	0.95	b, c	Gel
Butyl acrylate	1.01	b, c	Gel
Methyl methacrylate	1.06	b, c	Insol
Acrylonitrile	1.02	b, c	Gel
Oleic acid	2.49	b, c	Gel
2-Hydroxyethyl methacrylate	0.99	b, c	Gel

^a By weight; b: Cooled to ambient temperatures in the air;

c: Cooled under cold running water ($\text{ca. } 5^{\circ}\text{C}$); Insol = insoluble; gel = gelation

2.2 BSDM 浓度对于凝胶/溶胶相变温度的影响

图 1 显示了 BSDM 质量分数与凝胶/溶胶相变温度 (T_{GS}) 之间的关系.由图 1 可知,随着凝胶因子质量分数的增大, T_{GS} 逐渐升高.因而 BSDM 质量分数越大,凝胶体系中分子间氢键和 π - π 键越多,要破坏它们所需要的能量越高, T_{GS} 因而也就越高.由实验观察到,当环境温度高于 T_{GS} 时, BSDM 倾向于结晶,而不形成凝胶.一般来说,胶体颗粒间存在一种相互作用总势能势垒,势垒的大小是决定凝胶能否生成和稳定的关键因素之一.胶体粒子若要发生聚沉,必须越过这一势垒.如果势垒很小或不存在,则胶体粒子的热运动完全可以克服它而发生聚沉,从而呈现聚集的不稳定性.如果势垒足够大,粒子的热运动无法克服势垒,则凝胶保持相对稳定^[10]。

对于这类小分子物理凝胶, Ferry 等^[11] 提出一种比较简单的模型,该模型假定网络结构的内聚力来源于大分子链二元缔合作用所产生的交联,并将质量作用常数、Van't Hoff 定律以及各种为了

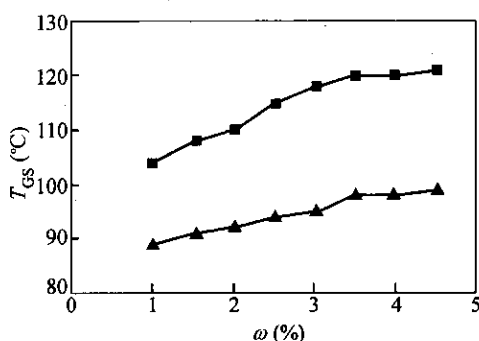


Fig. 1 Gel/sol phase transition temperatures (T_{GS}) versus mass fraction of BSDM

▲ Styrene gel; ■ 2-Hydroxyethyl methacrylate gel

简化模型而提出的假设结合起来,得到了一个关于 BSDM 浓度(c)和凝胶/溶胶相转变温度(T_{GS})的关系式(1):

$$\ln c = -\Delta H_{tc}/RT + \text{常数} \quad (1)$$

式中 c 为 BSDM 摩尔浓度, ΔH_{tc} 为凝胶/溶胶相转变过程的反应热, R 为气体常数。

式(1)中的 ΔH 可以从 BSDM 浓度的对数对凝胶/溶胶的相转变温度的倒数所作曲线的斜率求出。为方便计算凝胶/溶胶相转变热 ΔH , 我们将图 1 变换为图 2 的形式。图 2 所示的就是 BSDM 浓度的负自然对数与溶胶/凝胶相转变温度倒数的关系,可以看出二者之间的关系是一种线性关

系。由这种线性关系求出的苯乙烯分子凝胶的凝胶/溶胶相转变热为 $\Delta H_1 = 191.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯分子凝胶/溶胶相转变热为 $\Delta H_2 = 109.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

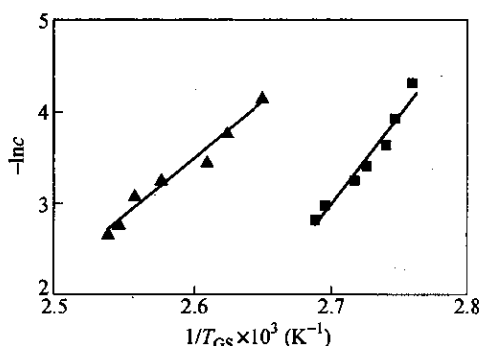
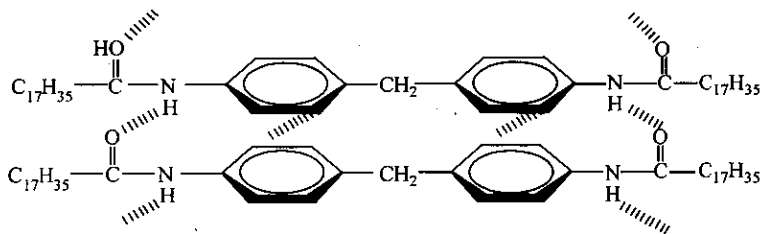


Fig. 2 Plots of $-\ln c$ versus T_{GS}^{-1}

▲ Styrene gel; ■ 2-Hydroxyethyl methacrylate gel

2.3 可聚合分子凝胶的微观形态研究

由于 BSDM 在介质中聚集组装的驱动力是分子间氢键和 π - π 非共价相互作用,图式 1 为这些分子间相互作用的示意图。BSDM 在这些分子间作用力的影响下首先进行分子级别的聚集,形成直径极小的微纤状聚集体,这些微纤进一步聚集、组装,形成更大尺寸的纤维束状聚集体,也就是图 3(TEM)中所观察到的结果。



Scheme 1 Schematic presentation of intermolecular hydrogen bonds and π - π interactions for gels of BSDM

图 3 为 BSDM 在苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸 2-羟基乙酯中所形成的纤维束状聚集体的 TEM 图片。BSDM 在这 4 种不同介质中的聚集状态几乎是相同的,即自组装成一种未缠绕的直的纤维状聚集体,纤维束直径为 $50 \sim 700 \text{ nm}$ 。这是一种有序的各向异性分子的堆积和排列。这些纤维束存在于溶剂中,单体分子在表面张力(或称毛细力)的作用下失去流动性,使凝胶获得相对的稳定。

图 4 以偏光显微镜进一步考察了 BSDM 在苯乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 3 种介质中的聚集形态。正交偏振条件下,凝胶体系

在聚合前中存在典型的 Maltese 十字消光图像,这表明在单体聚合前,BSDM 在这些单体中以球晶的形态存在。

UV 光引发溶剂聚合后,单体分子由单个小分子形成聚合物长链,体系由凝胶态变为固态,其偏光显微镜的观测结果(图 5)表明,BSDM 聚集体在聚苯乙烯、聚丙烯酸丁酯和聚甲基丙烯酸 2-羟基乙酯中仍然以球晶的形态存在。这说明单体在聚合后对 BSDM 的球晶聚集形态影响不大。BSDM 先以直的纤维状聚集体出现,再聚集形成球晶,均匀地分散于聚合物中。目前,聚合物材料的物理改性多是在宏观层次上,例如掺入其他物质,改善聚合

物的强度和韧性等,但均存在着与聚合物基体的相容性问题.本文所研究的体系,由于 BSDM 纤维状聚集体是一种具有纳米尺度微纤结构(直径 50

~700 nm),应有较好的相容性,预计将对聚合物的力学性能产生较大影响.

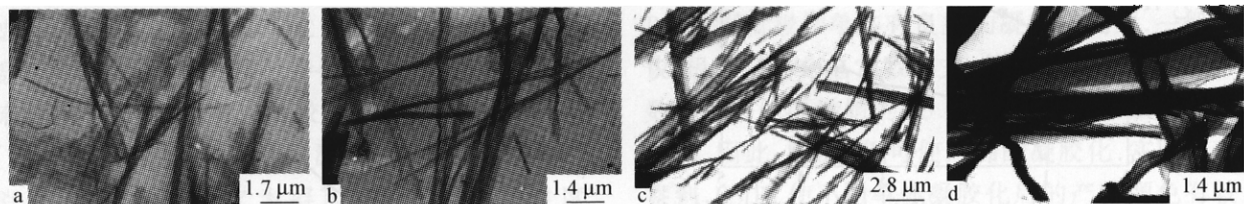


Fig.3 TEM images of molecular gels for gelator BSDM in (a) Styrene, $\omega = 2.1\%$, (b) Butyl acrylate, $\omega = 2.1\%$, (c) Methyl methacrylate, $\omega = 1.9\%$ and (d) 2-hydroxyethyl methacrylate, $\omega = 2.1\%$

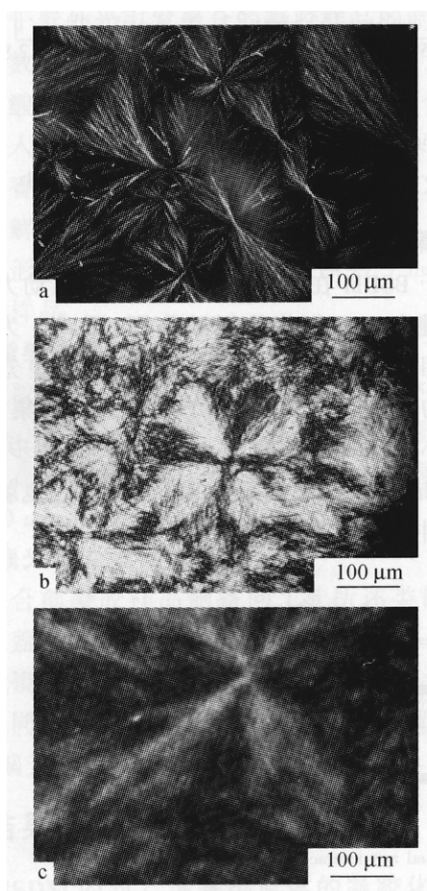


Fig.4 Polarizing micrographs of spherulites with a Maltese cross for gelator BSDM in (a) Butyl acrylate, $\omega = 2.1\%$, (b) Methyl methacrylate, $\omega = 1.9\%$ and (c) 2-hydroxyethyl methacrylate, $\omega = 2.1\%$

通过透射电镜和偏光显微镜的观测,可以得出 BSDM 在乙烯基类单体中的聚集、组装过程.当 BSDM 在单体中充分溶解后,BSDM 通过分子间氢键和 π - π 非共价键相互作用,先聚集组装成微

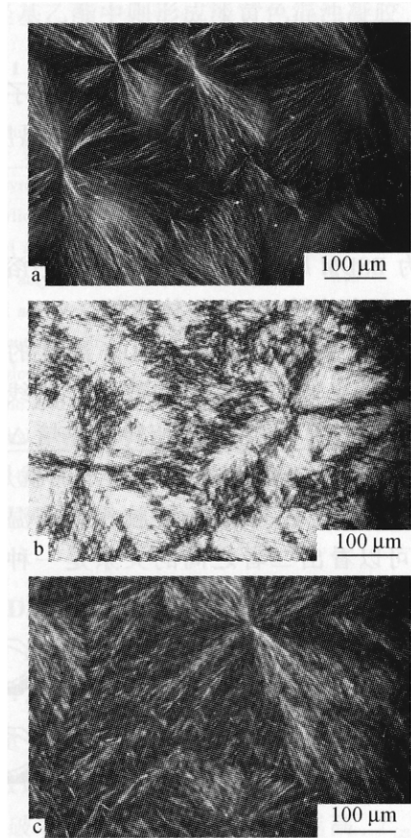


Fig.5 Polarizing micrographs of spherulites with a Maltese cross for gelator BSDM in (a) polybutyl acrylate, $\omega = 2.1\%$, (b) polymethyl methacrylate, $\omega = 1.9\%$ and (c) poly(2-hydroxyethyl methacrylate), $\omega = 2.1\%$

纤,微纤再通过范德华力作用,自组装成一种有序的各向异性的分子聚集体,形成纤维束结构,这些纤维束构成一种相互缠结的三维网络结构(球晶).单体在聚合后并未改变球晶的形态.

REFERENCES

- 1 Yang Yajiang(杨亚江), Cui Wenjin(崔文瑾). *Chin J Org Chem(有机化学)*, 2001, 21(9): 632 ~ 639
- 2 Wang Li(王理), Li Jian(黎坚), Yang Yajiang(杨亚江). *Acta Chim Sinica(化学学报)*, 2003, 61(2): 213 ~ 217
- 3 Wang R, Geiger C, Chen L, Swanson B, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 2399 ~ 2400
- 4 Meng Yabin(孟亚斌), Yang Yajiang(杨亚江). *Acta Chim Sinica(化学学报)*, 2004, 62(16): 1509 ~ 1513
- 5 Terech P, Weiss R G. *Chem Rev*, 1997, 97: 3133 ~ 3159
- 6 Ono Y, Nakashima K, Sano M, Hojo J, Shinkai S. *Chem Lett*, 1999, 334: 1119 ~ 1120
- 7 Gu W Q, Lu L D, Chapman G B, Weiss R G. *Chem Commun*, 1997, 543 ~ 544
- 8 Cui Wenjin(崔文瑾), Yin Yihua(殷以华), Wang Li(王理), Yang Yajiang(杨亚江). *J Huazhong Univ Sci Tech(华中科技大学学报)*, 2001, 29(8): 96 ~ 98
- 9 Wang R, Geiger C, Chen L H, Swanson B, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 2399 ~ 2400
- 10 Li Jian(黎坚), Cui Wenjin(崔文瑾), Wang Li(王理), Yang Yajiang(杨亚江). *Chin J Org Chem(有机化学)*, 2002, 22(9): 651 ~ 657
- 11 Eldridge J E, Ferry J D. *J Phys Chem*, 1954, 58: 992

MOLECULAR ASSEMBLY OF 4,4'-BIS(STEAROLAMINO)DIPHENYL METHANE IN VINYL MONOMERS AND STRUCTURES BEFORE/AFTER POLYMERIZATION

SHAN Decai, TAN Chang, YANG Yajiang

(*Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

Abstract 4,4'-bis(stearolamino)diphenyl methane (BSDM) can aggregate and self-assembly in vinyl monomers. As a result, the molecular gels of monomers, such as styrene, butyl acrylate, methyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate can be formed by BSDM aggregates. The temperature of gel/sol transition (T_{GS}) was related to the concentration of BSDM. Increased mass fraction of BSDM resulted in an increase of hydrogen bonds and π - π stack in the system, which need more energy to destroy. TEM pictures showed that BSDM self-assembled into long fibres by non-covalent interactions in vinyl monomers. POM pictures showed the formation of spherulites undergoing aggregation of self-assembled fibres before and after polymerization of vinyl monomers.

Key words Vinyl monomer, Molecular gel, Spherulite