

·研究简报·

超声作用对超分子水凝胶结构及性能的影响^{*}

曹 雨 唐黎明^{**}

(清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 采用一种简便方法,以戊二酸酐和 3-羟基 2-氨基吡啶合成了一种新的凝胶因子 3-羟基-2-[N-(羧丙基羰基)氨基]吡啶(简称 SWG),并采用 IR、¹H-NMR 和元素分析确认其结构.红外光谱中 2576 cm⁻¹ 和 1906 cm⁻¹ 峰的出现证明羧基与吡啶基间形成了氢键.于 20℃ 的超声仪中冷却 1.5 wt% 的 SWG 水溶液,在 1 min 内形成了超分子水凝胶.基于扫描电子显微镜(SEM)、示差扫描量热仪(DSC)及凝胶-溶液破坏温度(T_{gel})分析表明,在凝胶化过程中,SWG 自组装形成纤维状网络结构.随着超声功率由 200 W 增加到 500 W,纤维宽度由 8 μm 逐渐减小到 2 μm,凝胶网络密度逐渐增大,可冻结水含量逐渐增加, T_{gel} 从 60℃ 增加到 70℃.因此,通过改变超声功率可有效控制凝胶的结构及性能.进一步增加 SWG 的浓度,可使纤维宽度及网络密度均增加,并导致凝胶的 T_{gel} 升高.采用多晶 X 射线衍射仪(XRD)分析表明,在凝胶形成过程中,SWG 分子自组装出现明显的择优取向.

关键词 超分子水凝胶,凝胶因子,超声,结构

基于低分子量凝胶因子(gelator)形成的超分子水凝胶在组织工程、药物输送、智能材料等方面具有重要应用前景^[1~4].但目前所报道的凝胶因子通常是偶然发现的或者是已知凝胶因子的衍生物,在凝胶因子结构设计方面还存在很大难度.研究表明对于某一特定的凝胶因子,通过改变凝胶形成过程中的环境因素,如冷却速度^[5]、pH 值^[6,7]等,可以对凝胶结构与性能进行调控,这样就有可能使一些在通常条件下不能凝胶的体系实现凝胶化,并为凝胶因子的设计合成提供依据.最近,Naota^[8]首次报道了由超声引起一种钯基复合物凝胶,提出短暂超声引起分子聚集并最终凝胶.Li^[9]报道了超声处理对谷氨酸衍射物凝胶因子凝胶性能的影响.我们也会利用超声作用来控制凝胶的结构^[10].但有关超声作用机理及其对凝胶结构和性能的影响还鲜有报道.

最近,我们基于羧基与吡啶基之间的氢键识别作用,设计出多种凝胶因子^[10~12].本文采用一种简便方法,基于戊二酸酐和 3-羟基 2-氨基吡啶合成了一种带有不同识别官能团的凝胶因子 3-羟基-2-[N-(羧丙基羰基)氨基]吡啶(简称 SWG),研究表明采用常规自然冷却的方法,SWG 水溶液不呈现凝胶化,而一旦采用超声处理,SWG 水溶液能迅速生成凝胶.通过分析凝胶的结构及性能,探

讨了超声在凝胶化过程中的作用.

1 SWG 的合成及结构分析

SWG 的合成反应式见图 1.首先,将 2.4 g (0.021 mol)戊二酸酐(95%,Acros Organics 公司产品)溶解于 15 mL DMSO,在 45℃ 搅拌条件下,于 2 h 内向此溶液中滴加 2.2 g (0.02 mol)3-羟基 2-氨基吡啶(98%,Alfa Aesar 公司产品)溶解于 10 mL DMSO 中的溶液.滴加完毕后,升温到 50℃ 反应 2 h,将反应液倒入氯仿中沉淀出褐色物质,抽滤并用丙酮洗涤 3 次,烘干后得到纤维状褐色粉末 SWG,产率为 75%,熔程 185 ~ 188℃.

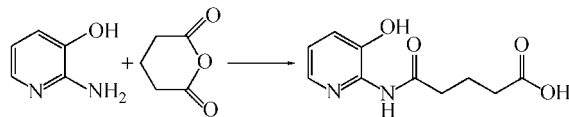


Fig. 1 Synthesis of SWG

采用 Nicolet560 型 ATR-FTIR 红外分析仪分析 SWG 粉末的红外谱图,结果如图 2 所示.各特征吸收峰归属如下,3241 cm⁻¹ 为酰胺键上 N-H 伸缩振动峰,3067 cm⁻¹ 为对应处于二聚体缔合状态的羧羟基伸缩振动峰,2576 cm⁻¹ 和 1906 cm⁻¹ 为吡啶基与羧基间形成氢键缔合状态的伸缩振动特征峰,1692 cm⁻¹ 为游离羧基的出峰,1657 cm⁻¹ 为

羰基的出峰.

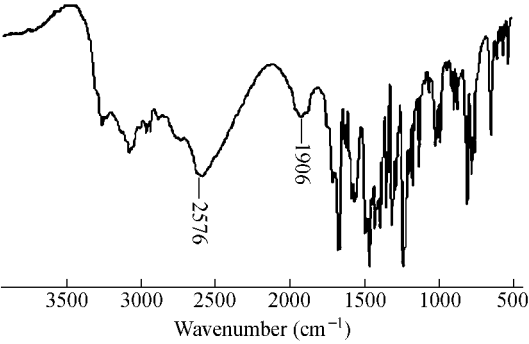


Fig. 2 FT-IR spectrum of SWG powder

以 DMSO-*d*₆ 为溶剂,采用 Bruker-500 型核磁共振仪分析 SWG,如图 3 所示,各峰(δ)的归属如下. 12.08 (H, COOH)、10.55 (H, NH)、10.25 ~ 10.26 (H, —OH)、7.89 (H, pyridyl-6H)、7.27 (H, pyridyl-4H)、7.15 (H, pyridyl-5H)、2.51 附近 (2H, —CH₂COOH) (被溶剂峰掩盖)、2.27 ~ 2.30 (2H, CH₂CH₂CH₂COOH) 和 1.81 ~ 1.84 (2H, CH₂CH₂CH₂COOH),除了 $\delta = 2.51$ 出峰,其他 8 个峰的积分值分别为 10.0、10.8、9.7、9.7、10.1、10.2、22.6 和 22.1,积分比接近于 SWG 结构式中的氢质子数比 1:1:1:1:1:1:2:2.

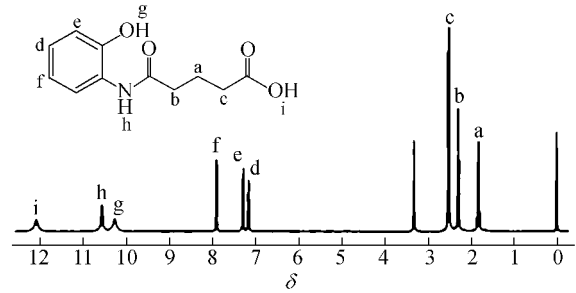


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of SWG in DMSO-*d*₆

采用 FLASH EA1112 型元素分析仪分析 SWG,各元素的含量 :C 53.30%, H 4.82%, N 12.32%,根据结构式 C₁₀H₁₂N₂O₄ 计算的各元素含量 :C 53.57%, H 5.39%, N 12.49%,测量值与计算值相符.由以上分析可以确定 SWG 具有图 1 的结构式.

2 凝胶的形成、结构及性能

将 0.015 g SWG 加入 0.985 g 水中(浓度为 1.5 wt%),于 90 °C 油浴中加热至完全溶解后,将 SWG 水溶液放置于室温(10 °C)下自然静置时,经 12 h 放置,体系中出现肉眼可见的纤维状晶体.如

将 SWG 水溶液直接放入 KQ-50DB 超声波清洗器,于 20 °C 水中进行超声处理,当超声功率分别为 200、300、400 和 500 W 时,体系均在 1 min 内转变为凝胶,表明超声作用促进了凝胶的形成.

将不同条件下形成的凝胶置于 30 °C 的真空烘箱中,除去溶剂后,得到干凝胶.采用 JSM26301F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察干凝胶的形貌.如图 4 所示,干凝胶是由大量纤维状骨架结构组成,不同纤维间彼此搭接成网状结构.随着超声功率的增加,纤维宽度由 8 μ m 逐渐减小到 2 μ m(见表 1),而网络密度逐渐增大.

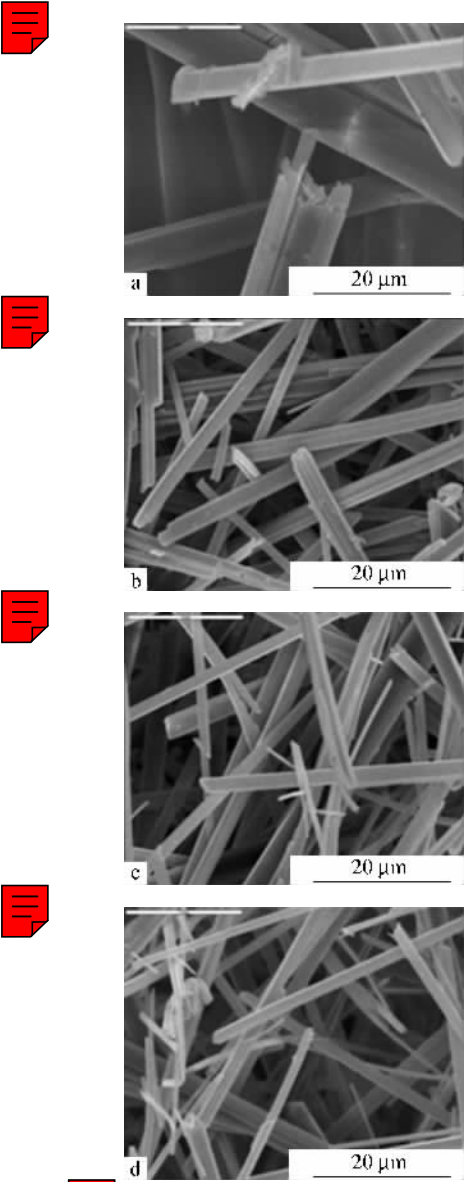


Fig. 4 SEM photographs of xerogels formed at different ultrasound power
a) 200 W ; b) 300 W ; c) 400 W ; d) 500 W

Table 1 Influence of assembling conditions on formation of SWG hydrogels

SWG concentration (wt%)	Ultrasonic power (W)	Fiber width (μm)	T_{gel} ($^{\circ}\text{C}$)
1.5	200	8.0	60
1.5	300	3.0	64
1.5	400	3.0	66
1.5	500	2.0	70
1.0	300	1.3	53
2.0	300	4.2	67
2.5	300	5.0	68

在水凝胶中,存在可冻结水和不可冻结水^[10,12].为了测定可冻结水(以 Q_f 表示)的含量,以升温速率 10 K/min,采用 DuPont 2400 型示差扫描量热分析仪分析凝胶样品.如图 5 所示,水凝胶的 DSC 图中存在明显的可冻结水的吸收峰,利用公式 $Q_f = \Delta H / \Delta H_{\text{water}} \times 100\%$ 可以计算出其含量,其中 ΔH 为 DSC 吸热峰面积算出的水凝胶的单位质量的焓变,而 ΔH_{water} 为相应的纯水单位质量的焓变,其值为 334 J/g.如图 5 所示,随着超声功率增加,可冻结水的含量逐渐增加,表明凝胶中与凝胶网络相互作用的水越来越多^[10].

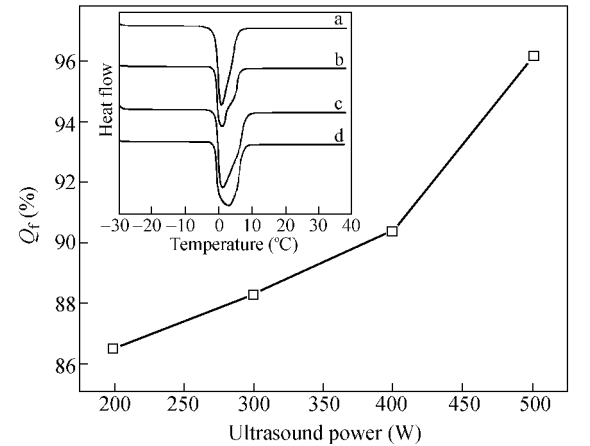


Fig. 5 Freezing water contents versus ultrasound power
Illustration is DSC heating curves of hydrogels. (a), (b), (c) and (d) represent hydrogels formed under ultrasound power 200 W, 300 W, 400 W and 500 W, respectively.

进一步采用倒置法^[13]测定凝胶的凝胶-溶液

破坏温度(T_{gel}),由表 1 可以得到,随着超声功率的升高,凝胶的 T_{gel} 随之升高,表明凝胶的稳定性提高.固定超声功率为 300 W,在不同 SWG 浓度下形成水凝胶,凝胶的稳定性及干凝胶纤维的尺寸见表 1.采用 SEM 观察到,随着 SWG 浓度的升高,纤维宽度及纤维网络密度均增加,使纤维与水形成更强的相互作用,凝胶具有更高的 T_{gel} (见表 1).

采用 Bruker XRD D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪测分析 SWG 粉末和经超声处理(300 W, 1.5 wt%)得到的干凝胶,结果见图 6,可见干凝胶 XRD 谱图的出峰位置与粉末 XRD 谱图基本相同,但峰的相对强度有很大变化,干凝胶谱图中较强峰更少.这说明在凝胶形成过程中,SWG 分子沿着特定方向进行组装,并形成纤维状组装体.

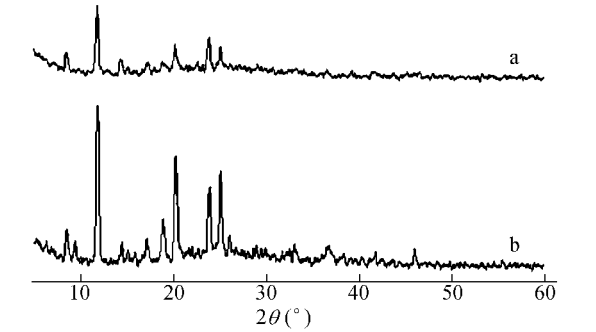


Fig. 6 Powder XRD diagrams of various samples
a) Xerogel formed under sonication; b) SWG powder

3 结论

由以上结果可见,在凝胶形成过程中,超声作用促使体系迅速形成微小晶核,然后生长成纤维状骨架结构,纤维之间相互搭接形成网络结构,进而基于表面张力作用与水结合并使水凝胶化^[10].随着超声功率增加,形成晶核数目越多,纤维尺寸越小,与水的结合作用越强,因而凝胶越稳定.而在自然放置条件下,由于凝胶因子组装成宏观尺寸的纤维,难以形成网络结构并与水形成强的结合,因此不能使水凝胶化.

REFERENCES

1 Lee K Y, Mooney D J. Chem Rev, 2001, 101 (7) : 1869 ~ 1879
2 Vinogradov S V, Bronich T K, Kabanov A V. Adv Drug Deliv Rev, 2002, 54 (1) : 135 ~ 147
3 Sangeetha N M, Maitra U. Chem Soc Rev, 2005, 34 (10) : 821 ~ 836
4 Estroff L A, Hamilton A D. Chem Rev, 2004, 104 (3) : 1201 ~ 1217
5 Wang Y J, Yan L, Tang L M, Yu J. Chin Chem Lett, 2007, 18 (8) : 1009 ~ 1012

- 6 Schneider J P, Pochan D J, Ozbas B, Rajagopal K, Pakstis L, Kretsinger J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(50) :15030 ~ 15037
- 7 Ahmed S A, Sallenave X, Fages F, Mieden-Gundert G, Muller W M, Muller U, Vogtle F, Pozzo J L. *Langmuir*, 2002, 18(19) :7096 ~ 7101
- 8 Naota T, Koori H. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(26) :9324 ~ 9325
- 9 Li Y G, Wang T Y, Liu M H. *Tetrahedron*, 2007, 63 :7468 ~ 7473
- 10 Wang Y J, Tang L M, Yu J. *J Colloid Interf Sci*, 2008, 319(1) :357 ~ 364
- 11 Wang Y J, Tang L M, Yu J. *Cryst Growth Des*, 2008, 8, 884 ~ 889
- 12 Wang Yujiang(王毓江), Tang Liming(唐黎明), Yu Jian(于建). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (2) :192 ~ 196
- 13 Smith D K. *Chem Commun*, 2006, (1) :34 ~ 44

INFLUENCE OF ULTRASOUND TREATMENT ON ASSEMBLING STRUCTURES AND PROPERTIES OF SUPRAMOLECULAR HYDROGELS

CAO Yu, TANG Liming

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

Abstract A new gelator 3-hydroxy-2-[*N*-(carboxypropyl carbonyl) amino] pyridine (defined as SWG) was synthesized from 3-hydroxy-2-amino pyridine and glutaric anhydride by a simple procedure. The gelator structure was confirmed by IR, ¹H-NMR and elemental analysis. The characteristic peaks of 2576 cm⁻¹ and 1906 cm⁻¹ in the IR spectrum indicated the formation of hydrogen bonds between carboxylic acid and pyridyl groups. Supramolecular hydrogels were formed within 1 min *via* cooling the 1.5 wt% SWG aqueous solution in an ultrasonic vessel at 20°C under different ultrasonic powers. However, only macroscopic crystals were formed in the same solution without ultrasonic treatment. The gels were analyzed by SEM, DSC and gel-to-sol dissociation temperature (T_{gel}) measurements. The results indicated that SWG molecules assembled into aggregating fibers during the gelating process. With increasing the ultrasonic powers from 200 W to 500 W, the fiber width decreased from 8 μm to 2 μm, the network density increased, the freezing water content increased from 86.5% to 96.1%, and the T_{gel} increased from 60°C to 70°C. Therefore the ultrasonic treatment is effective in controlling gel structures and properties. Furthermore, the gel with larger fiber, more compact fibrillar network and higher T_{gel} were obtained as increasing the gelator concentration from 1 wt% to 2.5 wt%. The X-ray powder diffraction (XRD) analysis of xerogel and powder samples of SWG indicated that the molecules assembled in a preferred direction during the gelating process. These results are important for understanding the gelating mechanism and designing new hydrogels.

Keywords Supramolecular hydrogel, Gelator, Ultrasound power, Structure