

·研究简报·

超分子均苯四甲酸/对羟基吡啶水凝胶中纤维状 聚集体结构与性能的关系*

王毓江 唐黎明** 于 建

(先进材料教育部重点实验室 清华大学化工系 北京 100084)

摘 要 采用 $^1\text{H-NMR}$ 和 FT-IR 表征了在摩尔比1:4条件下,由均苯四甲酸和对羟基吡啶合成的一种凝胶因子(G2).通过在室温下冷却G2的水溶液,形成了超分子水凝胶.采用扫描电子显微镜(SEM)、示差扫描量热仪(DSC)和流变仪等多种技术研究了冷却速率对凝胶的组装纤维结构及宏观性能的影响.随着冷却速度的降低,纤维尺寸变大而凝胶的稳定性降低.因此,可以通过环境因素来控制凝胶的性能.采用流变仪分析表明凝胶具有高的机械强度.DSC分析结果表明随着凝胶因子浓度的增加,凝胶中可冻结水的含量降低.相对于在摩尔比1:2条件下,由均苯四甲酸和对羟基吡啶合成的凝胶因子G1,在相同浓度下,G2在更高的最低凝胶因子浓度(MGC)使水凝胶,并且得到的凝胶具有更低的凝胶-溶胶破坏温度(T_{gel}).利用环境扫描电镜(ESEM)直接观测了实际含水状态下凝胶的形貌,结果表明采用常规SEM观测到的纤维状网络与ESEM的结果一致,这说明在干燥过程中形貌并未发生太大变化.组装体结构和性能关系有助于认识凝胶形成机理并使凝胶满足不同的应用.

关键词 超分子水凝胶,凝胶因子,结构,性能

近年来,基于低分子量有机凝胶因子(low molecular mass organic gelators)形成的超分子凝胶得到了广泛关注^[1~3].超分子凝胶是依靠凝胶因子间的非共价键作用形成的,它们不仅具有良好的生物相容性,而且由于存在非共价键相互作用而具有对不同刺激的响应性,因而超分子凝胶在药物控释^[4]、组织工程^[5]、污水处理^[6]等方面具有重要的应用前景.但是,文献中报道的绝大部分低分子量凝胶因子为偶然发现或者是已知凝胶因子的衍生物^[7],如何设计合成新的凝胶因子以及如何控制凝胶的性能是影响其应用的关键.另外,由于凝胶体系的复杂性,很多表征手段还不能直接反应凝胶的实际状态,在凝胶形成机理方面仍有很多问题亟待解决.

最近,我们发现均苯四甲酸和对羟基吡啶在1:2的摩尔比下可以形成复合物(简称为G1)并使水凝胶化^[8].本文发现这两种分子以1:4比例形成的复合物(简称为G2)同样能够使水凝胶化,通过控制降温速率可以控制组装体的微观形貌,并使凝胶具有不同的性质.通过环境扫描电镜原位观察了凝胶的失水过程,证明凝胶微观结构对性

能的影响.

1 凝胶因子的合成及结构分析

G2的合成反应式见图1.首先,向装有干燥管、磁力搅拌、回流冷凝管的三口瓶中加入2.54 g (0.01 mol)均苯四甲酸和3.80 g (0.04 mol)对羟基吡啶,再加入25 mL DMSO,升温至90℃,搅拌反应2 h,冷却后将反应液倒入氯仿中,沉淀出灰白色粗产物,抽滤后用乙醇及丙酮各洗3次,得到灰白色粉末状产物G2,熔程为220~225℃,产率82%. $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , δ): 7.98~7.99 (8H, pyridyl H-2), 7.84 (2H, Ar-H), 6.75~6.77 (8H, pyridyl H-3); FT-IR (KBr , γ , cm^{-1}): 3100, 2948, 1645, 1481, 1371, 1342, 1186, 840, 703, 各特征出峰与G1一致^[9].

图2为对羟基吡啶、G1和G2的氢核磁谱图,与G1类似,G2的谱图上只有3组峰,且3组峰的积分比接近1:4:4,说明两种原料间以1:4的比例形成了图1的复合物.对比对羟基吡啶的谱图发现,G1和G2中吡啶环上的氢质子峰都均向低场移动,这是由于当吡啶基和羧基结合成氢键后,吡啶环电子云密度降低,去屏蔽效应使得化学位移变化.并且随着与均苯四甲酸结合的对羟基吡啶

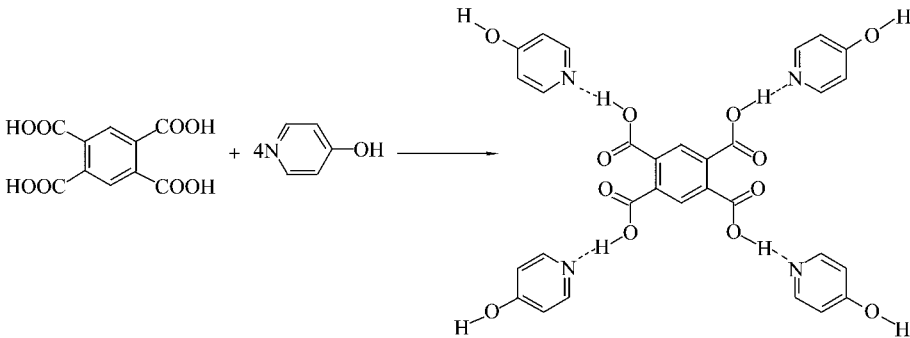


Fig. 1 Synthetic of G2 from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and 4-hydroxy pyridine

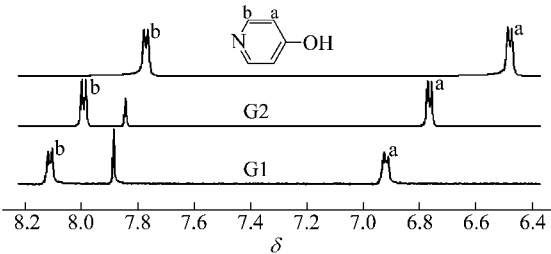


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of 4-hydroxy pyridine, G1 and G2

数量增多,吡啶环的吸电子能力减弱,因此 G1 比 G2 有更大的化学位移.

2 凝胶的形成、结构及性质

凝胶的形成过程如图 3 所示,在室温下将一定量的 G2 及去离子水加入玻璃瓶中形成悬浊液,90℃下加热至完全溶解,以 3 K/min 的冷却速率冷却至室温,水溶液中先产生肉眼可见的纤维状结构,然后纤维结构逐渐增多并相互缠结,直至体系成为不透明的凝胶.重复加热-冷却过程,体系可在溶液-凝胶之间多次转换.将玻璃瓶倒置后,凝胶结构不会破坏.采用倒置法^[10]测定凝胶-溶液转变温度,即凝胶破坏温度(T_{gel}),研究发现 T_{gel} 随着 G2 浓度的增加而升高,到 80℃后出现平台,这是因为凝胶的形成是靠分子间强烈的相互作用形成纤维进而缠结,将溶剂束缚其中,而浓度增加使得形成的三维网状结构更加致密,从而使凝胶难于破坏.

将浓度为 2.5 wt% 的 G2 水溶液加热溶解,在不同冷却速率下形成凝胶,在真空烘箱中除去水,喷金后,采用 JSM-6301F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察干凝胶的微观形貌,结果如图 4 所示,可以看出凝胶因子自组装成纤维状骨架结构,不同纤维相互缠结形成了网状结构,进一步通过表面张力束缚水分子而形成凝胶.不同冷却速率

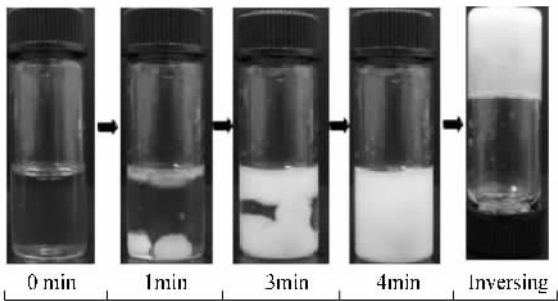


Fig. 3 Formation procedure of hydrogel based on G2 at concentration of 5 wt%

下得到的纤维的尺寸和形貌有显著差异,表 1 总结了不同冷却速率下纤维的宽度和凝胶的 T_{gel} ,可以看出,随着冷却速率降低,纤维从丝状的缠结逐步转变为棒状堆积,在冷却速率 0.3 K/min 下得到明显的针状结晶形态,其宽度可达微米量级.同时,随着冷却速率降低,所形成的网状结构变得更为疏松,对水的束缚能力也降低,因此 T_{gel} 也逐渐降低.对于由低分子量凝胶因子形成的超分子凝胶,凝胶和结晶是两个相互竞争的过程^[11,12],随着冷却速率的增加,凝胶因子结晶过程被破坏,因而更容易形成缠结的纤维结构,而结晶受成核和扩散两方面的控制,低的冷却速率更利于凝胶因子扩散,使得纤维具有更加完整的结构,使得纤维宽度随冷却速率降低而逐渐增加.

Table 1 Influence of cooling speed on fiber width and T_{gel} of the gels formed at G2 concentration of 2.5 wt%

Cooling condition	Cooling speed (K/min)	Fiber width ^a (μm)	T_{gel} (°C)
Cooling under ice-water bath (0°C)	10.0	1.0 ~ 1.4	55
Cooling under room temperature (20°C)	3.0	3.5 ~ 3.8	49
Cooling from 90°C to 20°C within 1 h	1.0	7.7 ~ 8.2	45
Cooling from 90°C to 20°C at 20 K/h	0.3	10.0 ~ 10.3	39

^a Image analyses were carried out using ImageJ 1.31 (The National Institutes of Health, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>)

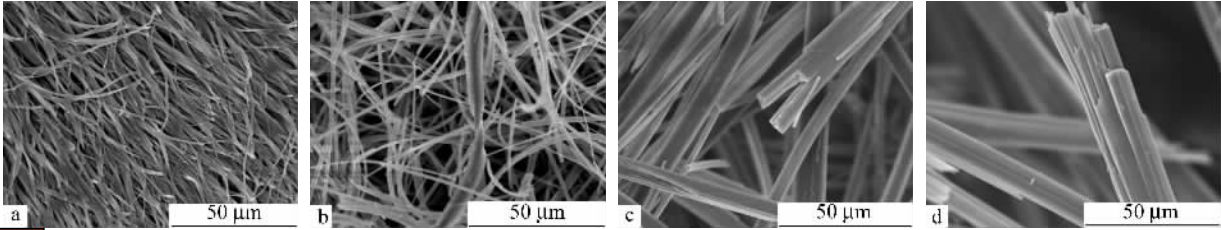


Fig. 4 SEM images of xerogels formed at G2 concentration of 2.5 wt% at different cooling speed (a) 10, (b) 3, (c) 1 and (d) 0.3 K/min

流变学测量有助于了解在受到外力作用下凝胶性能的变化,分别通过储能模量 G' 和损耗模量 G'' 反映凝胶恢复到原来形状的能力和凝胶在外力下的流动能力^[13].采用 Physica MCR300 型流变仪平板配件(平板直径 25 mm),在频率从 0.1 到 100 Hz 变化过程中,测定凝胶的动态模量.由图 5 的动态模量和频率的关系图发现在频率从 0.1 到 100 Hz 变化的范围内,动态储能模量均保持不变,而且是损耗模量的数倍,表明所形成的凝胶具有较好的机械性能,在较小的外力作用下可以保持稳定.

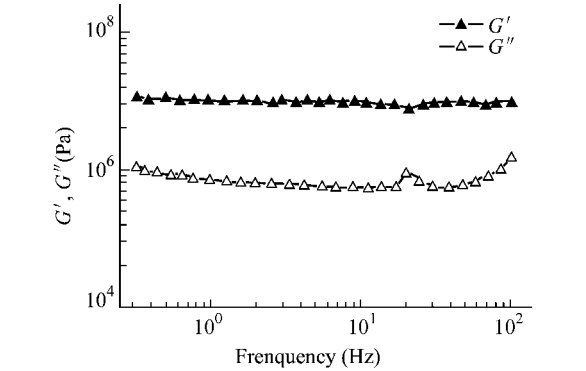


Fig. 5 Dynamic moduli, G' (solid) and G'' (hollow) versus frequency on double logarithmic scale for the gel formed from G2 at 5 wt%

凝胶中水的状态及其相对含量可以显著影响凝胶的性能.一般认为,水在凝胶中以 3 种状态存在,(1)熔化、结晶温度及焓变等热力学行为与纯水相似的游离水,可在凝胶中自由扩散,称可冻结自由水;(2)相转变温度和转变焓低于纯水的为可冻结的结合水(freezing bond water),亦称中间态水或弱结合水,(3)与高分子网络的极性亲水基团通过氢键作用结合的水,在 $-100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 温度范围内无相变发生,为非冻结结合水(non-freezing bond water),亦称束缚水^[14~16].由(1)和(2)共同组成的可冻结水可按照下式求出, $W_{\text{fr}} = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100\%$,其中 ΔH 为水凝胶由 DSC 测出的吸热峰面积算出的单位质量的焓变, ΔH_0 为相应纯水单位

质量的焓变,为 333.6 J/g .
以 10 K/min 的升温速度,采用 Dupont-2400 型示差扫描量热仪测定在不同浓度下制备凝胶的低温 DSC 曲线,由图 6 可以看出曲线上的吸热峰与冰相似,但初始熔融温度稍低.随着 G1 浓度的增加,可冻结结合水含量逐渐降低,这是由于高浓度下易于形成大尺寸的聚集体及更为疏松的网状结构,更多的水以氢键等强相互作用和凝胶因子结合而成为非冻结结合水.

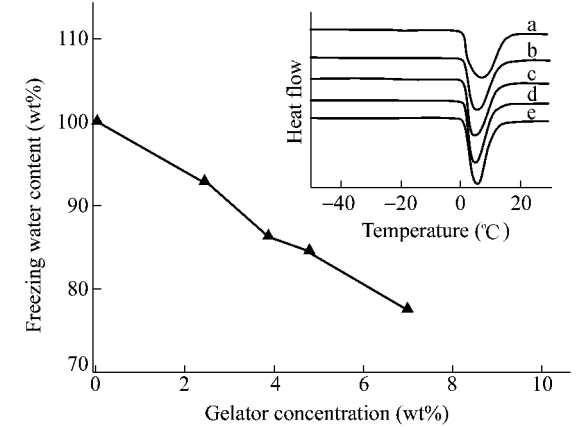


Fig. 6 Relationship between gelator concentration and freezing water content in the gels

The illustration is the DSC heating curves of various gels (a,b,c and d represent gelator concentration 2,4,5 and 7 wt%, respectively) and pure water (e)

G1 与 G2 的凝胶性能对比见表 2.与 G1 相比,G2 具有较高的最低凝胶浓度(MGC)和较长的凝胶时间,对应每个凝胶因子分子结合的溶剂分子的量也较低.在相同的浓度下,G2 具有较低的凝胶破坏温度.上述对比表明凝胶因子 G2 的凝

Table 2 Gelation properties of G1 and G2					
Sample	Gel state	MGC (mg·mL ⁻¹) ^a	H ₂ O/gelator ^b	T _{gel} ^c (°C)	Gelation time (min)
G1	Opaque	15	1250	63	4
G2	Opaque	18	985	59	5

^a Values mean the minimum gelator concentration necessary for gelling water; ^b The number of water molecules entrapped by one gelator molecule; ^c T_{gel} = gel-to-sol dissociation temperature in °C at concentration of 30 mg·mL⁻¹

胶性能低于 G1.

3 凝胶形貌的原位观察

在干凝胶制备过程中可能出现样品的破坏,因此,常规 SEM 有时不能反映出凝胶的真实形貌.为了解决这一问题,可以采用冷冻电镜(cryo-SEM)^[17]和环境扫描电镜(ESEM)^[18]来测定样品在真实状态下的图像.本文采用 FEI-200FEG 型 ESEM 原位直接观察凝胶状态,将凝胶样品置于 2℃ 冷台,在加速电压 15 kV 和工作距离 11 mm 的条件下,改变真空度得到不同失水状态的凝胶形貌,结果见图 7.

在蒸汽压 617 Pa 下,含水的凝胶达到其平衡状态,表面虽然基本上被水覆盖,但是仍有少量的

纤维显露(见图 7a).当将压强降到 550 Pa 时,表面水大部分被除去,可以看到缠结的纤维结构和束缚在其中的水(见图 7b),进一步降低蒸汽压,可以观察到水首先从没有纤维覆盖的地方消失(见图 7c 的 I 和图 7d 的 I),继而从纤维密度较低处消失(见图 7d 的 II 和图 7e 的 II),最后,当蒸汽压降低到 450 Pa 时,纤维密度较高处的水被除去,可以清晰的看到由纤维缠结形成的网状结构(见图 7e 的 III 和图 7f 的 III).ESEM 分析表明,通过与纤维形成相互作用,水被束缚在凝胶中,这也证明了随着纤维密度的增加,凝胶的稳定性提高.另外,我们也发现 ESEM 观察到的结构与普通 SEM 差别不大,表明失水过程没有造成凝胶破坏.

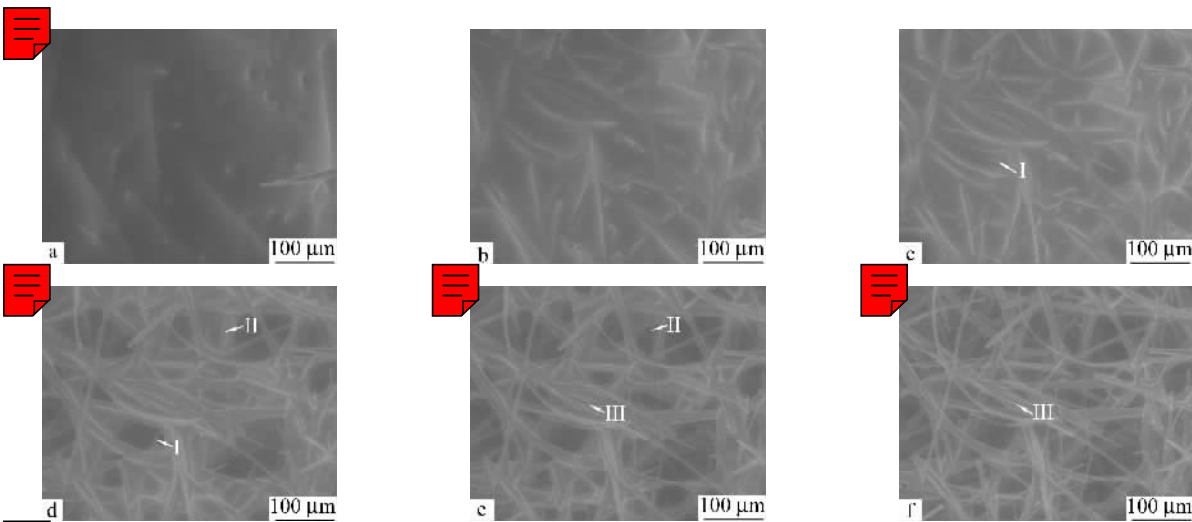


图 7 ESEM images of the gel formed at gelator concentration 2.5 wt% at vapor pressure of (a) 610 Pa, (b) 550 Pa, (c) 510 Pa, (d) 490 Pa (e) 470 Pa and (f) 450 Pa

总之,本文制备了一种新的凝胶因子及其超分子水凝胶,通过改变冷却速率可以控制凝胶中

纤维的结构和凝胶的性能,并通过 ESEM 观察证明凝胶结构与性能的关系.

REFERENCES

- 1 Weiss R G, Terech P. Molecular Gels-Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks. Dordrecht Springer, 2006
- 2 Estroff L A, Hamilton A D. Chem Rev, 2004, 104(3): 1201 ~ 1217
- 3 Terech P, Weiss R G. Chem Rev, 1997, 97(8): 3133 ~ 3159
- 4 Uhrich K E, Cannizzaro S M, Langer R S, Shakesheff K M. Chem Rev, 1999, 99(11): 3181 ~ 3198
- 5 Lee K Y, Mooney D J. Chem Rev, 2001, 101(7): 1869 ~ 1879
- 6 Trivedi D R, Dastidar P. Chem Mater, 2006, 18(6): 1470 ~ 1478
- 7 Menger F M, Caran K L. J Am Chem Soc, 2000, 122(47): 11679 ~ 11691
- 8 Wang Y J, Tang L M, Wang Y. Chem Lett, 2006, 35(5): 548 ~ 549
- 9 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
- 10 Wu J W, Tang L M, Chen K, Yan L, Li F, Wang Y J. J Colloid Interface Sci, 2007, 307: 280 ~ 287
- 11 Dixit N M, Zukoski C F. Physical Review E, 2003, 67(6): 061501-1 ~ 13
- 12 Terech P, Sangeetha N M, Maitra U. J Phys Chem B, 2006, 110(31): 15224 ~ 15233
- 13 Yang Z M, Liang G L, Xu B. Chem Commun, 2006, (7): 738 ~ 740

14 George M,Tan G,John V T,Weiss R G. Chem-Eur J,2005,11(11) 3243 ~ 3254
15 Markovic N,Ginic-Markovic M,Dutta N K. J Appl Polym Sci,2004,94(3) 1253 ~ 1264
16 Tian Qin(田琴),Zhao Xi'an(赵喜安),Tang Xiaozhen(唐小真),Zhang Yunxiang(章云祥). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(2) : 180 ~ 85
17 Zhang Y,Gu H W,Yang Z M,Xu B. J Am Chem Soc,2003,125(45) 13680 ~ 13681
18 Callow J A,Osborne M P,Callow M E,Baker F,Donald A M. Colloids Surf B-Biointerfaces,2003,27 315 ~ 321

THE FIBROUS AGGREGATION STRUCTURE-PROPERTY
CORRELATION OF SUPRAMOLECULAR HYDROGEL
OF PYROMELLITIC ACID/4-HYDROXYPYRIDINE

WANG Yujiang, TANG Liming, YU Jian

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

Abstract A gelator (G2) synthesized from 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic acid and 4-hydroxy pyridine at molar ratio of 1 : 4 was characterized by ¹H-NMR and FT-IR. Supramolecular hydrogels were formed *via* cooling the aqueous solutions of G2 under ambient condition. The influence of cooling speed on the structure of the assembling fibers and the macroscopic properties of the gels was investigated via multiple techniques, including scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and rheology measurements. As decreasing the cooling speed, the fiber size becomes larger, and the gel stability becomes lower. Therefore it is possible to control the gel performances via the environmental stimulation. The gel possesses high mechanical properties as indicated by the rheology measurements. The DSC measurement reveals that the freezing water content for the gels becomes lower as increasing the gelator concentration. Compared with G1 synthesized from 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic acid and 4-hydroxy pyridine at molar ratio of 1 : 2, G2 gelled water at higher minimum gelator concentration (MGC) and gave the gel with lower gel-to-sol dissociation temperature (T_{gel}) at the same concentration. Environmental scanning electron microscopy (ESEM) was applied to study the naturally hydrated state of gels directly, it was also noticed that the fibrous networks observed by conventional SEM are similar to those obtained by ESEM, which means that the morphology does not change significantly under drying. The relationship between the assembled structure and properties is helpful for understanding the gel formation mechanism and makes the gels suitable for different applications.

Keywords Supramolecular hydrogel, Hydrogelator, Structure, Property