

新方法构筑超分子 β - CDP - PAN 与表征*

高子伟^{ab}, 司刚^b, 赵晓鹏^{a**}

(a. 西北工业大学电流变技术研究所 141[#], 西安 710072;

b. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

摘要: 用分子自组装的方法制备电流变液分散相材料—超分子包结物 β - CDP - PAN 微粒, 其特点是通过分子自组装可以改变介电微粒的微观结构, 进而使包结物的电流变活性比主体 (β - CDP) 有很大提高。分别采用液相法、固相法和液固协同法制备了包结物, 发现固相法和液固协同法具有操作简便、包结反应速度快及制备成本低等特点。用荧光分析、IR 及 XRD 等手段对 β - CDP - PAN 的结构进行了表征, 证实了客体 PAN 中极性较小的萘环进入了环糊精内腔。

关键词: 电流变液; 自组装; β - 环糊精交联聚合物; 合成

中图分类号: TB39 文献标识码: A

1 引言

β - 环糊精 (β - CD) 是由 7 个葡萄糖分子以 β - 1,4 糖苷键连接起来的形似筒状的环状低聚糖, 其疏水性内腔可以和分子尺寸与其相匹配的许多客体分子通过弱相互作用组装成主—客体包结物。近年来, β - CD 与环氧氯丙烷等交联剂聚合反应生成的聚合物树脂 (β - CDP) 由于其保留了 β - CD 组装特性可用于选择合成的催化剂和色谱柱的填料等^[1,2], 而使得其在仿生化学和分析化学等领域有广阔的应用前景。然而, 目前有关 β - CDP 与客体形成包结物的制备方法及其性能研究则报道较少^[3]。

电流变液作为一种智能型软物质, 一直倍受人们的关注^[4]。人们发现分散粒子具有较大的介电常数、一定的电导率和介电损耗是必要的, 这三要素用于电流变材料的设计参数已在实验中得到了证实^[5]。但电流变液在应用中存在诸如电场诱导的力学性能较低、温度使用范围不够宽及易沉降等问题, 也使人们感到困惑。因此采用新的方法, 发现新的电流变材料一直是该领域研究焦点。我们在实验中发现, 利用 β - CDP 与 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 自组装形成的超分子包结物 (β - CDP - PAN) 作为分散颗粒, 用二甲基硅油为分散介质制成电流变液, 其流变学性能 (见图 1) 及介电性能与相应的 β - CDP 电流变液相比, 均有显著提高, 表明分子自组装作为制备电流变材料的一种方法是可行的。关于这一点, 我们已另做报道, 本文侧重探讨 β - CDP - PAN 的制备方法及表征, 为开发其在电流变材料方面的潜在应用打下基础。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

* 国家自然科学基金资助项目 (59832090) 国家杰出青年基金 (50025207) 和航空基金资助课题。

** 通讯联系人, Email: xpzhao@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2001 - 08 - 14; 修回日期: 2001 - 08 - 25。

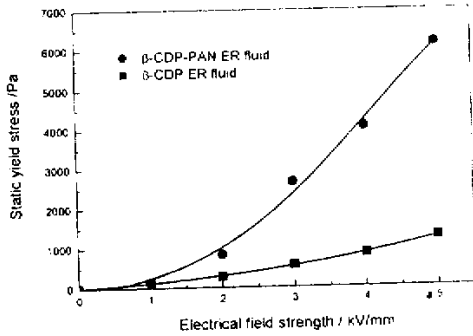


图1 β -CDP 和 β -CDP-PAN 基电流变液 ($\phi = 31\%$) 静态屈服应力与电场强度关系

Fig.1 The static yield stress of β -CDP and β -CDP-PAN based ER fluids ($\phi = 31\%$) vs. electric intensity

下干燥 10 h 以上,降至室温称重得包结物 β -CDP-PAN 1.0006 g,与原料相比增重 0.0006 g,即得 PAN 的组装量为 0.6 mg。

2.2.2 固相法 将 3.0000 g 干燥而研细的 β -CDP 与 0.0018 g PAN 混合研磨 3 h, 110°C 下干燥 2~4 h 后即得包结物。

2.2.3 液固协同法 将 3.0000 g 干燥而研细的 β -CDP 与 0.0018 g PAN 混合,加入 0.51.0 mL 95% 乙醇溶液,研磨 1 h, 110°C 下干燥 24 h 后即得包结物。

3 结果与讨论

3.1 β -环糊精聚合物与 PAN 包结物的结构表征

1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 具有荧光,在激发波长 $\lambda_{ex} = 400$ nm 时,其发射光谱 (图 2 I) 分别在 486、545、600 nm 处出现三个特征峰。将 β -CDP 与相当于包结量的 PAN 机械混合后,未出现 PAN 的特征峰。经自组装形成包结物后特征峰在 545 和 600 nm 处的相对荧光强度发生改变,并使 545 nm 处的荧光强度明显升高,表明包结物中包含着 PAN 分子的结构单元,同时也说明 β -CDP 与 PAN 未发生化学反应, β -CDP 对 PAN 只起着物理包结或超分

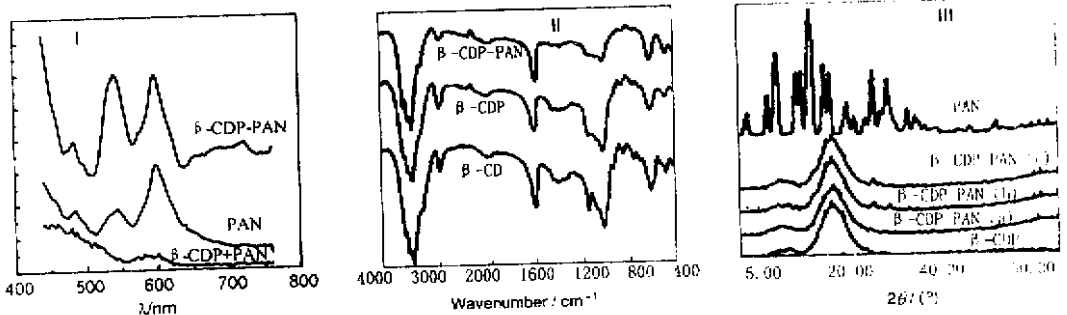


图2 β -CDP-PAN、 β -CDP 及相关物质的荧光光谱 (I)、红外光谱 (II)、X 衍射分析 (III)

Fig.2 Fluorescence spectra (I), IR spectra (II) and X-ray powder diffraction patterns (III) of β -CDP-PAN, β -CDP and their related species

IR 在 EQUINO \times 55 型红外光谱仪上测定, KBr 压片。荧光光谱用 PE LS50B 荧光/磷光发光仪测定,其中所测样品均在 $\lambda_{ex} = 400$ nm,发射狭缝 $S_{em} = 8$ nm、 $S_{ex} = 8$ nm 时进行。X 射线粉末衍射分析用 D/max-III C 型 X 射线衍射仪进行测定。 β -环糊精及 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚为分析纯试剂。 β -环糊精交联聚合物按文献^[6]合成。

2.2 β -环糊精交联聚合物与 PAN 包结物的制备

2.2.1 液相法 将 1.0000 g 干燥的 β -CDP 充分溶胀后,浸入过量 PAN 的乙醇饱和溶液,充分搅拌反应 2 h 后,放置过夜。将产物过滤,用大量水洗涤至滤液无色为止,抽干水分,于 110°C

2001年10月

CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

Oct. 2001

子化学作用。PAN 被 β -CDP 包结后,进入环糊精的腔体。由于 β -CDP 内腔的疏水作用, PAN 分子周围的微环境发生了变化,导致 PAN 的量子化产率增大。

图 2 (II) 为 β -CD、 β -CDP 和 β -CDP-PAN 的红外光谱图。从图上可以看出 β -环糊精与其交联聚合物的图谱非常相似,表明 β -CDP 保留了 β -CD 分子的空腔结构。

与 β -CDP 相比,包结物 β -CDP-PAN 所出现的吸收及其峰形与主体类似,但在 $1028 \sim 1159 \text{ cm}^{-1}$ 范围内所呈现的 C-O 和 C-O-C 伸缩振动吸收和 1624 cm^{-1} 附近归属为羟基面内弯曲振动的吸收峰,其相对强度均明显发生变化。一般在红外光谱图中,基团本身或其周围存在极性基团时,极性愈大,谱带的强度愈强。当 β -CDP 形成包结物后,由于疏水作用使得极性尽可能小的基团优先进入腔体并挤出水分子,因此谱带强度的改变充分说明 β -CDP 与 PAN 形成了包结物,且进入腔体的基团是 PAN 中极性最小的萘环,这一点证实了文献^[6]所推测的结构。

图 2 (III) 为 β -CDP、PAN 与不同方法所得 β -CDP-PAN 的 X-衍射分析图。从图上可以看出, β -CDP 由于受高分子链的影响,衍射峰宽而少,而不同方法所得产物的衍射峰与 β -CDP 相比有明显区别,如 2θ 值在 $46.00^\circ \sim 50.00^\circ$ 出现弱峰,而 β -CDP 则无,且相应的 d 值均在 $1.8 \sim 1.95 \text{ nm}$ 之间,这与 PAN 非常类似,表明无论采用何种方法 β -CDP 与 PAN 之间均可发生超分子作用。从图上还可看出,液相法、固相法和液固协同法所得产物 β -CDP-PAN (a)、(b) 与 (c) 的 X 衍射图基本一致,说明三种方法均可获得同一种包结物。另外,我们在实验中利用 IR 和荧光分析曾对这三种方法所得产物进行了相应测试,结果与 X 衍射分析一致,说明采用固相法或液固协同法合成 β -CDP 的包结物是可行的。

3.2 β -环糊精聚合物与 PAN 包结物的制备

实验发现,当采用液相法制备包结物时,由于 PAN 在水中溶解度较小,而在乙醇中较大,因此 β -CDP 在 PAN 乙醇饱和溶液中进行自组装,包结量相对较大,这一点与文献报道一致^[6]。然而利用该法制备包结物时有一些缺点:(1) 由于 PAN 中 β -萘酚基的体积较大,虽能与 β -CDP 形成包结物,但其稳定性较差,因此采用该法制备电流变材料周期较长,成本较高;(2) 反应后,过滤、纯化及干燥等操作既费时又麻烦。

当采用固相法时,随着研磨时间的延长,混合物的颜色由近白色 \rightarrow 浅黄色 \rightarrow 橙黄色,同时发现,混合物由干燥的粉末渐渐变得有所粘性。结合结构表征结果推测,固相包结反应可能是由研磨促使 β -CDP 与 PAN 相互作用,使 PAN 能够进行扩散并伸入环糊精腔体,进而挤出内腔所含的水分子,产生的水又有利于 β -CDP 的轻微溶胀及 PAN 的部分溶解,才使开始干燥的混合物逐渐变得具有轻微粘性,并促进了包结反应顺利进行。如液固协同法的研磨时间由固相法的 3 h 缩短至 1 h,正说明了这一点。显然,固相法或液固协同法很好地避免了液相法存在的不利因素,具有操作简便,周期短、速度快和成本低等特点。

参 考 文 献

- [1] Soltes L, Mendichi R, Machova E, Steiner B, Alfoldi J, Sasinkova V, Bystricky S, Balog K. *Carbohydr. Polym.*, 1999, **31**: 17
- [2] Crini G, Bertini S, Torri G, Naggi A, Sforzini D, Vecchi C, Janus L, Lechhiri Y, Morcellet M. *Carbohydr. Res.*, 1998, **308**: 37
- [3] Zhao Xiaobin (赵晓斌), He Bingling (何炳林). *Ion Exchange and Adsorption* (离子交换与吸附), 1994, **5**: 472

- [4] Ma H , Wen W W , Tam Y , Sheng P. *Phys. Rev. Lett.* , 1996 , **77** : 2499
[5] Yin J B , Zhao X P. *Chin. Phys. Lett.* , 2001 , **8** : 1144
[6] Su Xiaodi (苏小笛) , Liu Liuzhan (刘六战) , Shen Hanxi (沈含熙) . *Anal. Chem.* (分析化学) , 1995 , **23** : 1361

New Approaches for Preparation of β - CDP - PAN and its Characterization^{*}

Gao Ziwei^{ab} , Si Gang^b , Zhao Xiaopeng^{a**}

(a . Institute of Electrorheological Technology 141 # , Northwestern Polytechnical University , Xi ' an 710072 ;

b . Department of Chemistry , School of Chemistry and Material Science , Shanxi Normal University , Xi ' an 710062)

Abstract A new type of Electrorheological materials made of an inclusive complex , which was synthesized by the means of molecular self - assembly , show a stronger electrorheological effect than that of β - cyclodextrin cross - linking polymer (β - CDP). Three approaches , named liquid - phase , solid - phase and liquid - solid - phase method , are respectively proposed to prepare β - CDP - PAN , and show that both of the solid - phase and liquid - solid - phase methods are simple and convenient . The inclusion complex was characterized by the fluorescence spectrophotometer , IR and XRD confirming that the naphthalene ring of 1 - (2 - pyridylazo) - 2 - naphthol (PAN) was included in the glycopyranose unit of β - CDP .

Key words Electrorheological fluids , Self - assembly , Cross - linking polymer of β - cyclodextrin , Synthesis

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (59832090) and National Natural Science Foundation for Distinguish Young Scholars (50025207) .

** To whom correspondence should be addressed , Email : xpzhao@nwpu.edu.cn