

动态共价键导向酰肼聚合物凝胶的合成与表征

张成江*,袁晓艳,袁泽利,钟永科,刘 秀

(遵义医学院 药学院,遵义 563003)

摘要:以均苯三甲酰肼和联苯二甲醛为有机单体构建模块,根据席夫碱(Schiff-base)反应原理和酰肼共价键为交联点,设计合成了一种新的酰肼聚合物凝胶(AB-gel)。AB-gel 材料的合成方法简单、条件温和、无需催化剂、反应速率快和合成产率高。采用红外光谱、固体核磁、扫描电子显微镜、X-射线粉末衍射、热重分析等分别对材料进行结构和性能表征。结果表明,AB-gel 材料具有均匀的纳米颗粒尺寸、网状多孔的三维空间结构和优异的物理化学性能。

关键词:席夫碱反应;酰肼键;聚合物凝胶;制备;表征

聚合物凝胶是聚合物大分子经过交联而形成的具有独特物理、化学性质的三维或互穿网状结构和大量溶剂组成的凝胶体系。根据聚合物大分子之间的交联方式,可分为聚合物物理凝胶和聚合物化学凝胶^[1]。聚合物物理凝胶是通过分子间作用力(氢键、范德华力等)为交联点形成交联体系,其强度较低,热稳定性和溶剂稳定性差,但对外界环境(如光、热等)具有良好的响应性,容易实现溶胶-凝胶的可逆转换和自修复过程。而聚合物化学凝胶是大分子链之间以静态的共价键作为交联点形成的交联结构,具有较高的机械强度和热稳定性,但网络结构一旦被破坏,难以自修复。将物理凝胶的环境响应性和化学凝胶的机械性能结合起来,形成具有二者优良性能的智能聚合物凝胶成为当今研究的热点问题。

动态共价键是一类能发生可逆反应的化学键。将动态共价键应用于聚合物凝胶的制备中,可以获得兼具物理凝胶可逆性与化学凝胶稳定性的动态共价键凝胶,此类凝胶不仅具有较高的机械强度和稳定性,而且具有自修复特性。近年来,动态共价键凝胶的研究吸引了越来越多的科研工作者关注^[2~4]。动态共价键聚合物凝胶的制备,关键是使用动态共价键作为交联点使凝胶得以形成。酰肼键(Acylhydrazone bond, AB)是一类典型的动态共价键,它可以通过酰肼和醛为原料,根据席夫碱(Schiff-base)反应原理缩合形成。酰肼键形成简单,条件温和,产物结构灵活多变,在生物、医学和材料等领域的潜在应用价值。因此,酰肼聚合物凝胶(AB-gel)的制备和性能研究成为当前材料领域的新热点^[5~10]。

本文以1,3,5-苯-三甲酰肼和联苯二甲醛为原料,根据Schiff-base反应原理和酰肼共价键为交联点,设计合成了一种新的酰肼聚合物凝胶。采用红外光谱、固体核磁、扫描电子显微镜、X-射线粉末衍射、热重分析等对材料进行结构鉴定和性能表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,3,5-苯三甲酰肼、80%水合肼、无水乙醇、四氢呋喃、三乙胺、二甲基甲酰胺和二甲基亚砜(DMSO),分析纯,阿拉丁试剂上海有限公司;联苯二甲醛,分析纯,广拓化学上海有限公司。

NICOLET AVATAR 330 傅里叶变换红外光谱仪(美国热电尼高力公司);S-4300 扫描电子显微镜

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.09.008

收稿:2017-12-15;修回:2018-07-03;

基金项目:国家自然科学基金(21765027),贵州省自然科学基金(黔科合基础[2018]1188),遵义医学院博士启动基金(F-817);

* 通讯联系人:张成江(1978-),男,贵州思南人,博士,副教授,研究方向为新型共价有机多孔材料前处理介质研制及应用。
E-mail: chemzhangsir@163.com.

(日本 Hitachi 公司);Bruker AVANCE 400 固体核磁(瑞士 Bruker 公司);RF-5301PC 荧光分析仪(日本岛津公司);D-MAX 2200 VPC X 射线粉末衍射仪(日本 RIGAKU);TG-209/Vector-22 热重分析仪(德国耐驰仪器公司);Kinexus pro+ 旋转流变仪(英国马尔文仪器有限公司)。

1.2 合成方法

1.2.1 均苯三甲酸三乙酯(**2**)的合成 称取 4.53g(17.0mmol)1,3,5-苯三甲酰氯于 150mL 圆底烧瓶,加入过量的无水乙醇和少许三乙胺,室温搅拌反应 8h,停止反应,得白色固体,抽滤,然后将固体用无水乙醇重结晶、过滤,得白色针状晶体。

1.2.2 均苯三甲酰肼(**3**)的合成 称取均苯三甲酸三乙酯 1.47g(5.0mmol)于 150mL 圆底烧瓶,加入 30mL 无水乙醇,30mL 四氢呋喃和 20mL 80%的水合肼,搅拌下加热回流 6h,减压蒸馏除去乙醇,冷却析出大量白色固体,抽滤,然后用大量的水洗涤至中性,再将固体用无水乙醇重结晶、过滤,得白色固体粉末。

1.2.3 酰肼聚合物凝胶(AB-gel)的合成 称取均苯三甲酰肼 100.5mg(0.4mmol)于 10mL 小瓶,加入 4.0mL DMSO 超声 10min 溶解完全;再称取联苯二甲醛 126.2mg(0.6mmol)于另一个 10mL 小瓶,加入 4.0mL DMSO,至完全溶解后。在超声下,将联苯二甲醛的 DMSO 溶液慢慢滴加到均苯三甲酰肼的 DMSO 溶液中,混合液逐渐从浑浊液变为浅黄色的透明液,混合液在室温放置 20min 后呈凝胶状态,接着将新制凝胶转移至烘箱 80℃加热老化 12h(AB-gel 的合成路线和凝胶成胶过程如图 1、2 所示)。老化完毕后,取出小瓶中的溶剂,然后将凝胶用四氢呋喃(THF)浸泡 24h,除去未反应的原料;再用无水乙醇浸泡 24h。最后在 110℃下真空干燥 6h 获得浅黄色的凝胶粉末,产率为 98%。

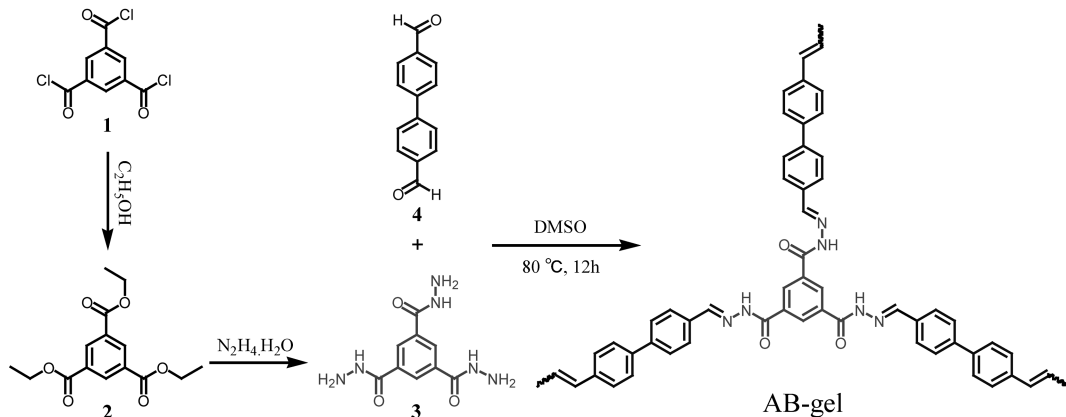


图 1 AB-gel 的合成路线示意图

Figure 1 The synthesis routes of AB-gel

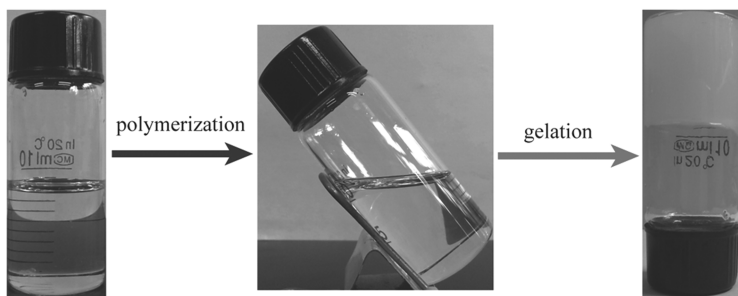


图 2 AB-gel 的成胶过程

Figure 2 The forming progress of AB-gel

2 结果与讨论

2.1 AB-gel 的合成研究

2.1.1 反应溶剂 在聚合物凝胶的制备过程中,溶剂是影响凝胶成胶能力的重要因素。为了合成 AB-gel,我们测试了各种反应溶剂,包括水、乙醇、乙腈、二甲基甲酰胺、1,4-二氧六环和 DMSO。结果发现,联苯二甲醛和均苯三甲酰肼只有在 DMSO 溶剂中才能获得凝胶,这可能与原料在溶剂中的溶解性有关,溶解性好的溶剂有利于胶体粒子之间的聚集形成凝胶。由于均苯三甲酰肼在 DMSO 溶剂中可以完全溶解,而几乎不溶于其它溶剂,所以选择 DMSO 作为溶剂进行成胶实验。

2.1.2 反应物浓度 胶体的透明程度与其结构的致密性和孔性能密切相关,反应物浓度是影响凝胶透明度程度的主要因素。在 DMSO 为溶剂的条件下,分别考查了反应物浓度为 0.01、0.03、0.05 和 0.07mmol/mL(浓度以均苯三甲酰肼中氨基基团的含量进行计算)的合成 AB-gel 实验。结果表明:在反应物浓度为 0.01mmol/mL 的 DMSO 溶液中无凝胶生成;在 0.03mmol/mL 的 DMSO 溶液中有黄色絮状沉淀生成;在 0.05mmol/mL 的 DMSO 溶液中生成浅黄色透明状凝胶;在 0.07mmol/mL 的 DMSO 溶液中生成浅黄色不透明状凝胶(反应物浓度对 AB-gel 成胶能力的影响如表 1 所示)。通常情况下,反应物浓度过低,胶体粒子难以聚集,不利于凝胶聚合物的形成;而反应物的浓度过高,获得的凝胶聚合物呈不透明状,并会导致凝胶聚合物的孔隙率和表面积降低;而透明状的凝胶聚合物一般都有较高的孔隙率和比表面积。因此,后续实验选择 0.05mmol/mL 的反应物浓度作为合成 AB-gel 的实验条件进行研究。

表 1 反应物浓度对 AB-gel 成胶能力的影响
Table 1 Gelation tests of AB-gel in different concentrations

反应原料	反应物浓度 (mmol/mL)	反应溶剂	老化温度/℃	颜色	有/无凝胶
均苯三甲酰肼+联苯二甲醛	0.01	DMSO	80	浅黄色	无
	0.03	DMSO	80	浅黄色	絮状沉淀
	0.05	DMSO	80	浅黄色	有,透明
	0.07	DMSO	80	浅黄色	有,不透明

2.2 AB-gel 的结构性能表征

通过扫描电子显微镜、红外吸收光谱、固体核磁、X-射线粉末衍射、热重分析和流变实验等分别对 AB-gel 材料的表面形貌结构、特征官能团、热稳定性和流变性能等进行表征。

2.2.1 表面形貌 采用扫描电子显微镜对 AB-gel 材料进行形貌表征。结果如图 3 所示,从图中可以看出,AB-gel 颗粒间高度交联,颗粒大小约 20~100nm,形貌表面呈网状多孔、层层堆叠的三维空间结构,这种表面结构可以增大材料的孔隙率和比表面积。

2.2.2 红外光谱 为了确证合成的 AB-gel,采用红外光谱仪进行材料表面官能团表征,结果如图 4 所示。图 4 中,在 3638cm⁻¹ 的峰为 N—H 伸缩振动吸收峰;在 1658cm⁻¹ 处为羰基(C=O)伸缩振动吸收峰^[9];1539cm⁻¹ 处为典型的亚胺(C=N)伸缩振动吸收峰^[12,13],1354cm⁻¹ 处为 C—N(—CO—NH)的伸缩振动吸收峰^[14],其余在 1244cm⁻¹ 和 1000cm⁻¹ 的吸收峰为苯环的 C—H 伸缩振动峰^[12]。结果表明,均苯三甲酰肼和联苯二甲醛两种原料通过 Schiff-base 反应完全缩合生成了新的 AB-gel 材料。

2.2.3 固体核磁 采用固体核磁(¹³C NMR)来进一步鉴定 AB-gel 的结构信息,结果如图 5 所示,从图中可以看出,在 169ppm、145ppm、137ppm 和 132ppm 处有四个位于低场的碳的共振信号。其中,在 169ppm 处的信号为羰基中碳原子的信号^[12,14],而化学位移在 145ppm 处的信号为典型的 C=N 中碳原子的共振信号^[11],由此表明反应形成了亚胺键。化学位移在 137ppm 和 132ppm 的共振峰可归于苯环结构中碳原子的信号^[11,12]。¹³C NMR 谱图表明,AB-gel 材料已被成功合成。

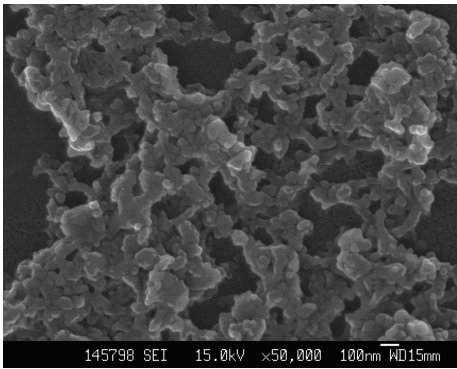


图 3 AB-gel 的扫描电镜图

Figure 3 Scanning electron micrographs of AB-gel

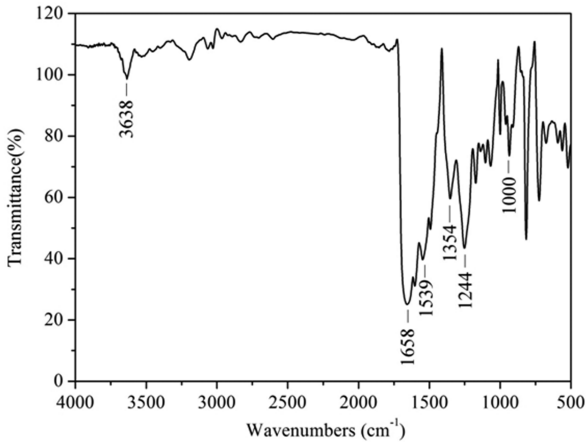


图 4 AB-gel 的红外光谱图

Figure 4 Infrared spectra of AB-gel

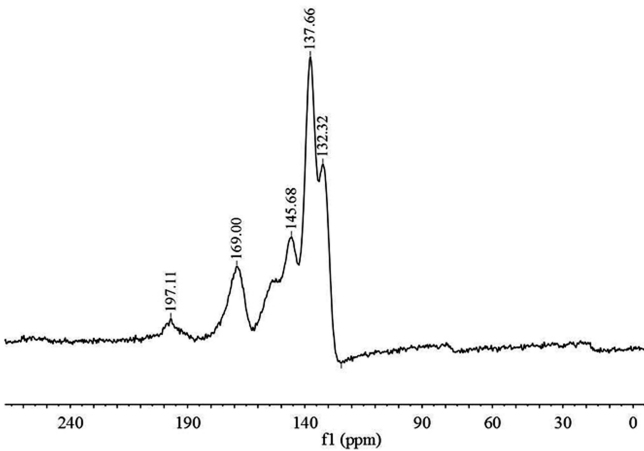


图 5 AB-gel 的核磁共振图

Figure 5 Solid-state ¹³C NMR spectrum of AB-gel

2.2.4 X 射线粉末衍射 采用 X 射线粉末衍射(XRD)测试 AB-gel 可能存在的结构信息,结果如图 6 所示,从图中可以看到,在 5~60°(2θ) 的范围内有一个宽的衍射峰,因此,XRD 图谱表明 AB-gel 为无定型

的聚合物材料。

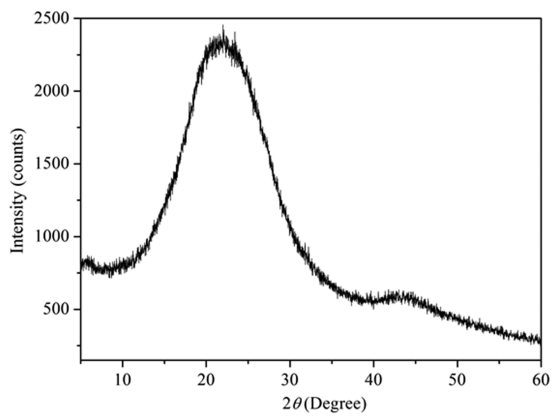


图 6 AB-gel 的 XRD 图
Figure 6 XRD patterns of AB-gel

2.2.5 热重分析 AB-gel 的热稳定性通过热重分析(TGA)进行评价,TGA 结果如图 7 所示。图 7 中,温度在 100℃内的失重主要由于 AB-gel 材料的物理吸水失重所致;温度从 100℃升高到 350℃时,AB-gel 材料的失重率约为 5%,这归于酰胺键具有良好的热稳定性。当温度继续升温至 388℃时,AB-gel 材料开始剧烈失重,这可能是由于 AB-gel 有机骨架的裂解所致。TGA 结果表明,AB-gel 材料具有非常好的热稳定性。

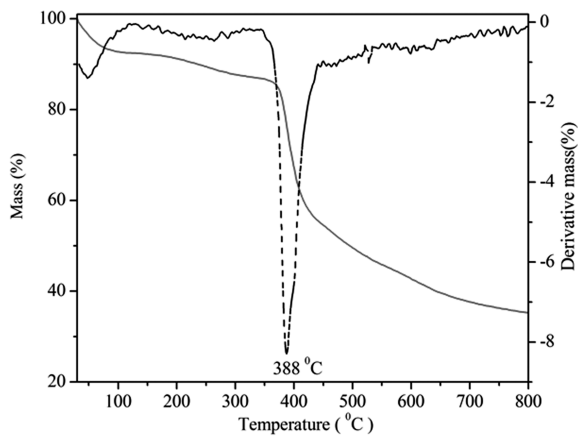


图 7 AB-gel 的热重分析
Figure 7 TG curve of AB-gel in nitrogen gas atmosphere

2.2.6 流变性能 通过测量凝胶形成过程中储存模量(G')和损耗模量(G'')的变化,判断凝胶的形成。图 8 为 AB-gel 的 G' 和 G'' 随角频率(ω)的变化图,在图 8 中可以看到,随着角频率 ω 的逐渐变小,弹性模数基本上不变,这说明本实验中制备的凝胶具有化学交联凝胶的特征。而且在小剪切频率下, G' 和 G'' 保持常数,说明这和一般的物理凝胶相比,具有良好的稳定性,是比较强的凝胶。同时 G' 接近于 10000Pa,说明凝胶具有比较良好的橡胶弹性。实验结果分析: G' 大于 G'' ,且在宽的频率范围内, G' 基本不变,表明 AB-gel 是一个稳定的共价交联网状结构的凝胶材料。

2.2.7 溶胶-凝胶转变性能 动态共价键聚合物凝胶性能的一个重要特征是可以建立凝胶与原料之间的动态平衡,实现溶胶-凝胶的可逆转变行为。实验考察了 AB-gel 在 pH 值、光照和温度环境下的溶胶-凝胶转变性能。研究表明,AB-gel 只有在加热的条件下,才能发生溶胶-凝胶的可逆转变,当温度小于

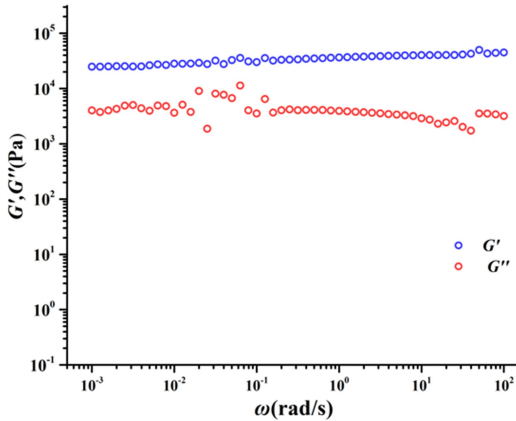


图 8 AB-gel 的流变性能图
Figure 8 Rheological properties of AB-gel

150℃时,AB-gel 呈凝胶状态;当温度大于 150℃时,凝胶完全转变成溶液(AB-gel 凝胶-溶胶转变如图 9 所示)。通过温度变化的刺激响应,AB-gel 可以实现凝胶-溶胶的多次可能转变。结果表明,由酰胺动态共价键交联的 AB-gel 材料具有良好的温度响应性能。

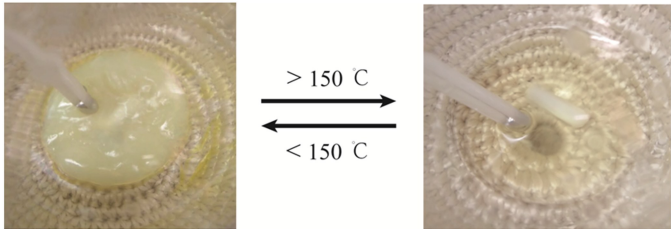


图 9 AB-gel 的凝胶-溶胶转变性能
Figure 9 Sol-gel phase transition properties of AB-gel

2.2.8 自愈合性能 自愈合是动态共价键聚合物凝胶性能的另一个典型特征。酰胺反应是可逆反应,因此在形成的凝胶中必然存在着不断处于动态交换的凝胶因子,基于这种动态交换性,实验考察了 AB-gel 的自愈合性能,图 10 为 AB-gel 的自愈合图。图 10A 为切成两片放置的凝胶,随后将切开的凝胶紧密的放置于一起,每隔 12h 观察凝胶的愈合情况。实验发现,经过 72h 后凝胶切口会慢慢的变小(见图 10B);96h 后切痕基本消失(见图 10C);120h 后凝胶达到完全愈合的效果。取出愈合后的凝胶,用镊子夹住愈合的凝胶,发现凝胶可以承受自身的重力,且凝胶仍然具有一定的透明度(见图 10D),并且用两个镊子用力向两边撕扯凝胶,凝胶不会发生断裂(见图 10E)。这说明凝胶实现了自愈合,且能承受一定的外力。在切口处重新将凝胶切开,可以重复相同的愈合,且愈合需要的时间也相同,说明凝胶的自愈合具有可重复性。研究结果表明,AB-gel 材料在室温无外界刺激下具有较强的自愈合性能。凝胶的自愈合是因为酰胺键是动态可逆共价键,发生动态交换反应,在切口处处于动态交换的凝胶因子会和切口另一端的凝胶因子连接进而实现动态的交换,在切口两端的凝胶因子重新在切口处形成交联键,从而实现凝胶的自愈合。

2.2.9 光学性能 为了探索 AB-gel 材料的应用潜力,采用荧光仪来测定 AB-gel 的光学性能。AB-gel 材料在 380nm 激发波长下呈现出较强的荧光发射性能,图 11 为 AB-gel 材料的荧光发射光谱,其荧光发射波长为 445nm。这种性能主要是由于 AB-gel 骨架中含有大量的苯环以及具有较大的共轭体系所致。结果表明,AB-gel 材料具有较强的荧光性能,在荧光传感器方面具有一定的应用潜力。

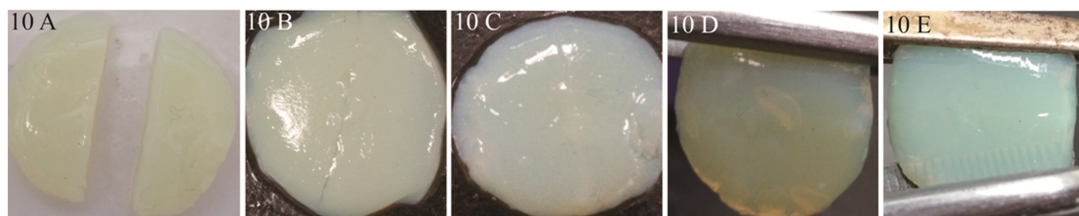


图 10 AB-gel 的凝胶-溶胶转变性能

Figure 10 Self-healing properties of AB-gel

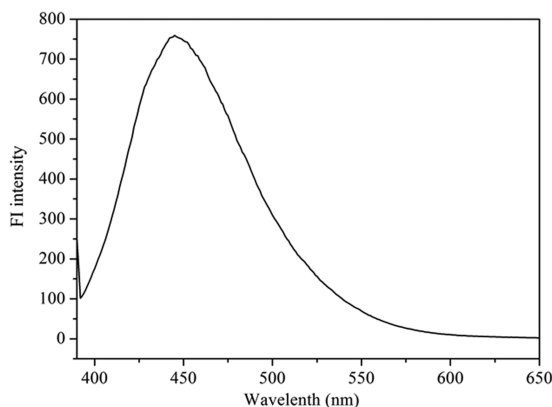


图 11 AB-gel 的荧光发射光谱

Figure 11 Fluorescence emission spectra of AB-gel (0.1mg/mL, λ_{ex} = 380nm)

3 结论

本文以 1,3,5-苯三甲酰氯为起始原料,通过酯化、氨基化两步反应得到均苯三甲酰肼,然后以均苯三甲酰肼与联苯二甲醛为有机构建模块,以二甲基亚砷为反应溶剂,根据席夫碱反应原理和酰肼共价键为交联点,设计合成了一种新的酰肼聚合物凝胶。该凝胶材料的合成方法简单、成本低廉、无催化剂、条件温和、反应速率快和产率高。基于 AB-gel 材料的多孔性、荧光性、热响应和自愈合性能,在气体吸附存储、传感、前处理介质、智能材料等方面具有一定的应用潜力。

参考文献:

- [1] Sangeetha N M, Maitra U. Chem Soc Rev, 2005, 34: 821~836.
- [2] Zhang J Y, Liu L P, Liu H L, Lin M J, Li S Y, Ouyang G F, Chen L P, Su C Y. J Mater Chem A, 2015, 3: 10990~10998.
- [3] Liu H L, Feng J, Zhang J Y, Miller P W, Chen L P, Su C Y. Chem Sci, 2015, 6 (4): 2292~2296.
- [4] Luo W J, Zhu Y X, Zhang J Y, He J J, Chi Z G, Miller P W, Chen L P, Su C Y. Chem Commun, 2014, 50 (80): 11942~11945.
- [5] Deng G H, Tang C M, Li F Y, Jiang H F, Chen Y M. Macromolecules, 2010, 43: 1191~1194.
- [6] Xu Z Z, Zhao P, Chen Y M, Deng G H. Polymer, 2013, 54 (11): 2647~2651.
- [7] Deng G H, Ma Q, Yu H X, Zhang Y F, Yan Z C, Liu F Y, Liu C Y, Jiang H F, Chen Y M. ACS Macro Lett, 2015, 4 (4): 467~471.
- [8] Wei Z, Yang J H, Liu Z Q, Xu F, Zhou J X, Zrinyi M, Osada Y. Adv Funct Mater, 2015, 25 (9): 1352~1359.
- [9] 魏燕彦,白亚朋.高分子材料科学与工程,2017, 30 (11): 40~45.
- [10] Yang X F, Liu G Q, Peng L, Guo J H, Tao L, Yuan J Y, Chang C Y, Yen Wei, Zhang L N. Adv Funct Mater, 2017, 27 (40): 1703174 (1~10).
- [11] Uribe-Romo F J, Doonan C J, Furukawa H, Oisaki K, Yaghi O M. J Am Chem Soc, 2011, 133 (30): 11478~11481.

- [12] Zhang C J, Li G K, Zhan Z M. J Chromatogr A, 2015, 1419: 1~9.
- [13] Bunck D N, Dichtel W R. J Am Chem Soc, 2013, 135 (40): 14952~14955.
- [14] Suresh V M, Bonakala S, Atreya H S, Balasubramanian S, Maji T K. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6 (7): 4630~4637.

Preparation and Characterization of a Dynamic Covalent Bond Guided Acylhydrazone Polymer Gel

ZHANG Cheng-jiang* , YUAN Xiao-yan, YUAN Ze-li, ZHONG Yong-ke, LIU Xiu

(School of Pharmacy, Zunyi Medical University, Zunyi 563003, China)

Abstract: A new acylhydrazone bond gel (AB-gel) using 1, 3, 5-benzenetricarbohydrazide and 4, 4'-biphenyldicarboxaldehyde as organic monomers was well designed and successfully synthesized based on the principle of Schiff-base reaction and the covalent bond as cross-linking point. The synthetic method of AB-gel has the characteristics of simple, mild condition, no catalyst, fast reaction rate and high yield. The structure and properties of the materials were characterized by infrared spectroscopy, ^{13}C solid state NMR, scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction and thermogravimetric analysis. The results show that the AB-gel material has uniform nanoparticle size, porous three-dimensional net-work structure and excellent physical and chemical properties.

Key words: Schiff-base reaction; Acylhydrazone bond; Polymer gel; Preparation; Characterization