

β -环糊精包结物电流变颗粒的制备和性能*

高子伟^{1,2} 赵晓鹏¹ 梁晓强² 司刚²

(1. 西北工业大学 2. 陕西师范大学)

摘 要 采用分子自组装的方法制备了 β -环糊精聚合物包结物颗粒。用荧光分析和红外光谱表征了包结物的结构。发现客体 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚中极性较小的萘环进入了环糊精内腔。用 β -环糊精聚合物及其自组装包结物颗粒与二甲硅油配制了两种电流变液。对其流变学性能的研究发现,包结物电流变液在直流电场 5 kV/mm 中的静态屈服应力可达 6.2 kPa,比主体提高近 3 倍;介电测试的结果表明,包结物的介电常数为 5.35,电导率为 2.97×10^{-9} S/m,均高于主体。其中电导率比主体提高了 10 倍多;抗沉降性能测试结果为:自组装包结物存放 300 h,其沉降率为 89%,而主体仅为 76%。包结物电流变液性能的提高可能与主-客体间存在的超分子作用、客体的属性等有关。

关键词 电流变液 自组装 β -环糊精交联聚合物

分类号 TB39

文章编号 1005-3093(2002)02-0126-05

MOLECULAR SELF-ASSEMBLY SYNTHESIS AND ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES OF INCLUSIVE COMPLEX FROM β -CYCLODEXTRIN

GAO Ziwei^{1,2} ZHAO Xiaopeng^{1**} LIANG Xiaoqiang² SI Gang²

(1. Institute of Electrorheological technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072 2. Department of Chemistry, School of Chemistry and Material Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

* Supported by The National Natural Science Foundation of China under Grant No. 59832090 and Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholar under Grant No.50025207. Manuscript received Jun 4, 2001; in revised form Nov 26, 2001

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)8495950, E-mail: xpzhao@nwpu.edu.cn

ABSTRACT Based on molecular self-assembly, a inclusive complex (β -CDP-PAN) of β -cyclodextrin cross-linking polymer (β -CDP) was prepared. The structure of the inclusive complex was characterized by using fluorescence spectrophotometer and IR. The results demonstrated that the naphthalene ring of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) was included in the glycopyranose unit of β -CDP. A new method of synthesis of electrorheological materials was proposed in this paper and two new electrorheological fluids (ER) were prepared by dispersion of β -CDP and its inclusive complex in silicone oil, respectively. It was obviously observed that the inclusive complex has higher dielectric properties—the dielectric constant of β -CDP-PAN is 5.35 and that of conductivity is 2.97×10^{-9} Sm⁻¹, which is over more 10 times than that of β -CDP—and much stronger ER effect than β -CDP. Under the electric fields of 5 kV/mm (DC), the static shear stress of β -CDP-PAN is 6.2 kPa and 2~3 times higher than that of

* 国家自然科学基金重点项目 59832090 和国家杰出青年基金 50025207 项目。

2001 年 6 月 4 日收到初稿; 2001 年 11 月 26 日收到修改稿。

本文联系人: 赵晓鹏, 教授, 西安市 710072, 西北工业大学 141 信箱

β -CDP. This may be due to the supermolecular action between β -CDP and PAN and possibly relation to the properties of the guest.

KEY WORDS electrorheological fluids, self-assembly, β -cyclodextrin cross-linking polymer

电流变液 (Electrorheological fluids, 简称 ERF) 在电场作用下可快速、可逆地实现“液固转变”, 有巨大的应用前景^[1]. 然而, 目前电流变液的性能距实用化的要求还有一定的差距, 主要表现在电场诱导的力学性能较低、温度使用范围不够宽, 而且容易出现分层现象等. 现在人们已经认识到应当从物理设计和化学设计出发筛选新材料^[2~4]. 电流变颗粒应具有较大的介电常数、一定的电导率和介电损耗^[3~5], 但如何从化学结构上设计并用简单的方法制备仍然是未解决的问题.

分子自组装是在平衡条件下, 分子间通过非共价键相互作用自发组合形成一类结构明确、有序、稳定、具有某种特定功能或性能分子聚集体或超分子结构. 借助于分子识别和自组装特性合成得到的材料具有新奇的光、电、磁、催化等功能或特性^[6~9]. 将自组装方法用于电流变颗粒的制备将有如下优点: (1) 结构明确易于设计; (2) 由主-客体相互识别得到的自组装材料, 可通过不同客体的选择, 实现介电调控; (3) 制备方法简便, 成本低. 本文以 β -环糊精交联聚合物 (简称 β -CDP) 为主体, 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 为客体, 经自组装方法制成包结物 (β -CDP-PAN), 分别用 β -CDP-PAN 和 β -CDP 作为分散颗粒, 用二甲基硅油为分散介质制成 ER 液, 并研究其电流变学性能.

1 实验方法

将 3.4 g 可溶性淀粉与 15 g β -环糊精置于 250 mL 双颈烧瓶中, 加入 34 mL 浓度为 20% 的氢氧化钠水溶液. 在 50 °C 水浴上加热溶解 2 h, 并在充分搅拌下逐滴加入 12 mL 环氧氯丙烷. 使混合物的温度始终保持在 50~60 °C 之间, 随着环氧氯丙烷的加入, 混合物的粘度增大, 最后凝结成凝胶状硬块. 将凝胶状块压碎后用大量水和丙酮洗涤至中性并不含氯化物为止^[10]. 将过滤后的凝胶在 105~110 °C 下烘干, 再将其研磨成所需粒度, 得到 β -环糊精高聚物. 将充分溶胀了的 β -CDP 浸入含有过量 PAN 的乙醇饱和溶液, 将其充分搅拌后保存 12 h. 将产物过滤, 用水洗涤至滤液无色为止. 将水分抽干后在 75 °C 下真空干燥, 再研磨至所需粒度, 干燥后得到 β -环糊精交联聚合物与 PAN 包结物. 将得到的两种粉料以一定比例分散在二甲基硅油 ($\epsilon_f = 2.60\sim 2.80$ 、 $\rho = 0.9\sim 1.0$ g/cm³、 $\eta \approx 500$ mPas(25 °C) 并经 150 °C / 2 h 烘制处理) 中, 分别以 27% 的体积比配制电流变液.

在 EQUINO×55 型红外光谱仪上测定 IR, 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. 在改装的 NXS-11A 型旋转粘度计上测试电流变液的流变学性能, 转子外径与固定外筒内壁间距为 (2.0±0.01) mm, 剪切速率范围为 2.11~135.65 S⁻¹, 用自制的测试仪测定其静态屈服应力. 用 GYW-010 型直流电源产生高压, 调节范围为 0~10 kV. 用 WK-4225 型 LCR 介电测试仪测量电流变液的静态介电性能. 用恒温器 (升温速率为 0.5~1.0 °C / min) 为热源, 液体石蜡油作介质对固定外筒进行加热. 采用固定剪切速率, 连续升温方式测试 ER 流体的温度效应.

2 结果与讨论

2.1 β -环糊精交联聚合物与 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 1) 分别在 486, 545, 600 nm 处出现三个特征峰. 将 β -CDP 与相当于组装量的 PAN 机械混合后, 未出现 PAN 的特征峰, 而经自组装形成包结物后荧光强度增大, 发射波长则基本不变. 这表明包结物中包含着 PAN 分子的结构单元, 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

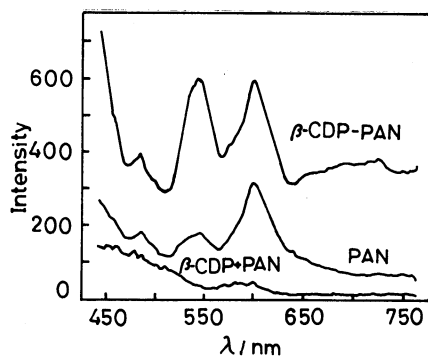


图 1 β -CDP-PAN、PAN 和 β -CDP 与 PAN 机械混合物的荧光光谱

Fig.1 Fluorescence spectra of β -CDP-PAN, PAN and their mixture

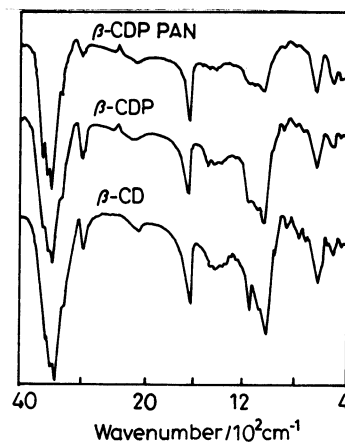


图 2 β -CDP-PAN、 β -CDP 和 β -CD 的红外光谱

Fig.2 IR spectra of β -CDP-PAN, β -CDP and β -CD

超分子化学作用。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。

从图 2 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 (简称 A 区) 所呈现的 C-O 和 C-O-C 伸缩振动吸收和 1624cm^{-1} 附近 (简称 B 区) 归属为羟基面内弯曲振动的吸收峰, 其相对强度均发生明显变化, 并有一定的规律性。在 A 区 β -CDP 的相对强度高, β -CDP-PAN 的较低; 而在 B 区则是 β -CDP-PAN 的相对强度较高, β -CDP 的较低。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, 因此, 造成 β -环糊精聚合物与其包结物在 A 区和 B 区的相对强度改变, 显然与二者中存在不同极性的基团有关。由于 β -环糊精聚合物与其包结物的主要差别存在于腔体内部, 当 β -CDP 未与任何客体发生包结反应时, 其内腔只有水分子^[11]; 当形成包结物后, 由于疏水作用使得极性尽可能小的基团优先进入腔体并将水分子挤出, 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 [10] 所推测的结构。

2.2 电流变液的流变学特性

从图 3 可以看出, 包结物静态屈服应力较之 β -CDP 的电流变液有大幅度的提高, 特别在 DC、5 kV/mm 下, 包结物的屈服应力可达近 6.2 kPa, 而 β -CDP 的屈服应力只有 2.1 kPa, 可见通过自组装可明显导致环糊精电流变液的流变学性能的提高。

图 4 表明, 在直流电场下剪切应力随切变速率的增加而增大, 表现出明显的类 Bingham 流体特性。比较发现, β -CDP 的变化趋势与零场值基本平行, 增幅相对较小。而包结物 β -CDP-PAN 的情况比较复杂: 在零场和低场 (1 kV/mm) 下, 其变化趋势与 β -CDP 类似; 在电场强度不小于 2 kV/mm 的情况下, 其剪切应力在较低的切变速率区域增幅加大, 剪切应力随切变速率增加而变得缓慢增大, 并使其变化趋势出现了一个新的平行区域; 就整体而言, β -CDP-PAN 电流变液的剪切应力与剪切速率的增加而明显增大, 且随电场强度的增加, 其增幅也明显增大。可见, 自组装包结物在流变学行为上与主体有较

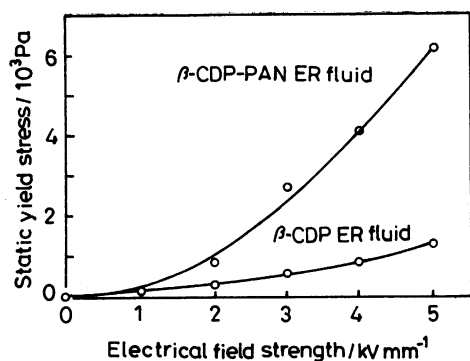


图 3 β -CDP-PAN 和 β -CDP 基电流变液 ($\phi = 31\%$) 静态屈服应力与电场强度关系 ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.3 Static yield stress of β -CDP-PAN and β -CDP based ER fluids ($\phi = 31\%$) vs. Electric intensity ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$)

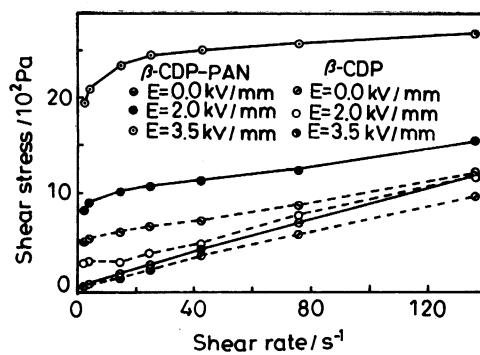


图 4 β -CDP-PAN 和 β -CDP 基电流变液 ($\psi = 27\%$) 剪切应力与剪切速率关系 ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.4 Shear stress of β -CDP-PAN and β -CDP based ER fluids ($\phi = 27\%$) vs. shear rate ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$)

大差别。由图 5 可见, 包结物电流变液表现出明显的电流变活性, 且随着温度的升高电流变效应增强, 在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现剪切应力最大值 (3 kV/mm 的剪切应力可达 2.9 kPa 左右), 而后随着温度的上升缓慢下降。显然, 在高温下包结物电流变液仍具有一定的电流变活性。

2.3 电流变液的介电性能

从图 6 可以看出, 两种电流变液材料的 ϵ' 在低频时随电场频率的增加而迅速衰减, 当频率 $f > 1000$ Hz, 二者衰减趋于平缓, 但 β -环糊精聚合物经 PAN 组装形成包结物后, 无论在低频, 还是在高频 ϵ' 均明显得到提高, 表明自组装提高了材料的介电常数。包结物比 β -CDP 的 σ 高, 说明自组装使材料的电导和介电性能都提高了。

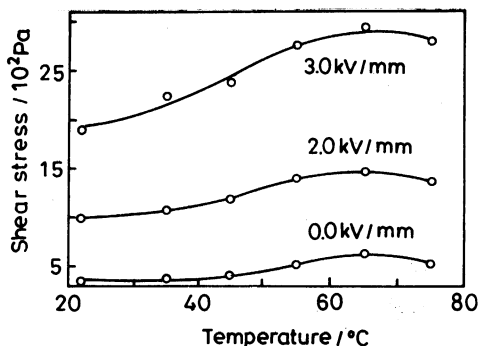


图 5 β -CDP-PAN 基电流变液 ($\phi = 27\%$) 剪切应力与温度的关系 ($\gamma = 2.110\text{ S}^{-1}$)

Fig.5 Temperature dependence of shear stress of β -CDP-PAN based ER fluid ($\phi = 27\%$) at different DC electrical field and shear rate of 2.110 S^{-1}

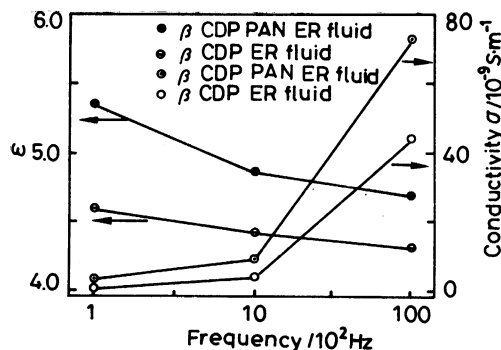


图 6 β -CDP-PAN 和 β -CDP 基电流变液 ($\phi = 27\%$) 的介电常数、体积电导率与频率的关系 ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.6 Relationship between dielectric constant (ϵ'), conductivity (β) of β -CDP-PAN and β -CDP based ER fluids ($\phi = 27\%$) and frequency in field of 2 V/mm at $20\text{ }^\circ\text{C}$

在结构上, β -CDP 是由环氧氯丙烷作为交联剂与 β -环糊精形成的高分子化合物. 环糊精腔外多羟基及高分子链上羟基的存在导致电场作用下分散相颗粒发生偶极取向极化, 因此极化后高分子颗粒间的静电吸引协同作用, 使得 β -CDP 本身具有一定的电流变效应, 但内腔所含高能量的水分子与腔口相邻羟基的氢键缔合有可能削减极化强度, 因而其介电性能相对较低(当 $f=100$ Hz, $T=10$ °C 时, 介电常数为 4.59, 电导率为 2.8×10^{-10} S/m). 当 PAN 作为客体并与 β -环糊精聚合物形成超分子化合物后, 由于 PAN 中含有与环糊精内腔大小相匹配的萘环, 其经自组装进入环糊精内腔后, 挤出高能量的水^[11]; 同时客体本身所具有的吡啶偶氮基、酚羟基及整体共轭性强的 π 电子可能使偶极取向极化强度增强, 因此包结物的介电性能均得到提高, 如 $f=100$ Hz, $T=10$ °C 时, 介电常数为 5.35, 电导率为 2.97×10^{-9} S/m, 尤其电导率比 β -CDP 提高了 10 倍还多, 故其电流变效应明显好于 β -CDP.

2.4 电流变液的沉降性能

用自组装包结物所制得电流变液的抗沉降性比较好. 包结物电流变液存放 150 h, 下沉不到 3%, 而 β -CDP 在同一时间内则下沉了 20%(图 7), 表明通过自组装方法能够改善环糊精电流变液抗沉降性能.

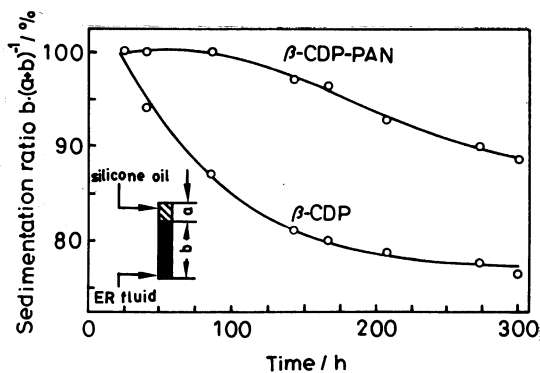


图 7 β -CDP-PAN 和 β -CDP 基电流变液 ($\phi = 27\%$) 的沉降性 ($T = 20$ °C)

Fig.7 Sedimentation ratio of β -CDP-PAN and β -CDP based ER fluids ($\phi = 27\%$) at 20 °C

3 结 论

以环氧氯丙烷为交联剂, 在碱性介质中与 β -环糊精形成的交联聚合物 (β -CDP) 为主体, 以含有共轭 π 电子的 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 为客体, 经分子自组装可以制备出一种超分子化合物 (β -CDP-PAN). β -环糊精交联聚合物保留了 β -CD 的空腔结构, 与 PAN 实现自组装后, 极性最小的萘环进入了环糊精内腔. 组装后包结物电流变液的介电性能、流变学性能以及抗沉降性能等与主体相比, 均有明显提高.

参 考 文 献

- 1 K.Koyama, M.Nakano, in *Proc. of 6th Conf on ERF and MRS and their applications*, ed. by M. Nakano and K. Koyama (World Scientific, Singapore, 1998) p.1
- 2 K.Koyama, M.Nakano, in *Proc. of 6th Conf on ERF and MRS and their applications*, ed. by M. Nakano and K. Koyama (World Scientific, Singapore, 1998) p.87
- 3 YIN Jianbo(尹剑波), ZHAO Xiaopeng(赵晓鹏), *Materials Review(材料导报)*, **14**(9), 10(2000)
- 4 H.Ma, W.Wen, W.Y.Tam, P.Sheng, *Phys.Rev.Lett.*, **77**, 2499(1996)
- 5 ZHAO Xiaopeng(赵晓鹏), YIN Jianbo(尹剑波), XIANG Liqin(向礼琴), ZHAO Qian(赵乾), *Chinese Journal of materials Research(材料研究学报)*, **14**(6), 604(2000)
- 6 R.S.Wylie, D.H.Macartney, *J.Am.Chem.Soc.*, **114**, 3136(1992)
- 7 C.Wu, J.Gao, *Macromolecules*, **33**, 645(2000)
- 8 A.J.Toby, B.Neville, J.B.Richard, et al. *J.Am.Chem.Soc.*, **121**(22), 5274(1999)
- 9 J.Maselko, *Mater.Sci.Eng.*, **C4**(3), 199(1996)
- 10 SU Xiaodi(苏小笛), LIU Liuzhan(刘六战), SHEN Hanxi(沈含熙), *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, **23**(12), 1361(1995)
- 11 SONG Lexin(宋乐新), ZHOU Taoyu(周桃玉), GUO Zijian(郭子建), *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, **17**(1), 9(2001)