

## 水溶性 $\beta$ -环糊精聚合物的交联度对 3-羟基-2-萘甲酸 荧光性质及电流变性能的影响

高子伟 赵晓鹏\*

(西北工业大学电流变技术研究所 西安 710072)

**摘要** 用改进的 Renard 方法控制合成了 6 种不同交联度的水溶性  $\beta$ -环糊精聚合物. 以 3-羟基-2-萘甲酸为荧光探针, 考察了聚合物交联度对形成超分子配合物的稳定性及荧光性质的影响. 发现生成常数和相对荧光强度均随交联度的增长呈上升趋势, 并发现其相对荧光强度的增量与对应的交联度存在线性关系. 用  $\beta$ -环糊精聚合物及其与 3-羟基-2-萘甲酸构筑的超分子配合物分别与二甲基硅油配制了电流变液, 流变学性能测试发现这些聚合物电流变液均有很好的电流变活性, 其中, 单纯聚合物电流变液的屈服应力随交联度的增加呈上升趋势, 而超分子配合物电流变液则表现出更高的电流变活性, 但当交联度太大时, 其屈服应力甚至低于对应的聚合物, 并随交联度的增加呈先增加后降低的趋势; 介电性能测试发现, 交联度对电流变液介电常数和体积电导率的影响均出现了与电流变液效应相类似的趋势.

**关键词** 电流变液,  $\beta$ -环糊精聚合物, 3-羟基-2-萘甲酸, 交联度

## Influence of Crosslinking Degree of Soluble $\beta$ -Cyclodextrin Polymer on the Fluorescence of 3-Hydroxy-2-naphthoic Acid and Its ER Properties

GAO, Zi-Wei ZHAO, Xiao-Peng\*

(Institute of Electrorheological Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** Six soluble  $\beta$ -cyclodextrin polymers were prepared by the modified method of Renard. Using 3-hydroxy-2-naphthoic acid as a fluorescence probe, the relationship of the crosslinking degree (CLD) of the polymer with the stability of supramolecular complex and the fluorescence properties was investigated, respectively. The results showed that the formation constant increased with the enhancement of CLD as well as the relative fluorescence intensity. And also, a straight-line relationship was observed between the increment of the relative fluorescence intensity and CLD, indicating that CLD had strong influence on the fluorescence properties. The polymers and their complex particles in silicone oil were investigated under DC electric fields, respectively. It was found that these ER fluids exhibited good ER effects. The yield stress increased with the increase of CLD for the pure  $\beta$ -cyclodextrin polymers. The supramolecular complex ER fluids displayed a higher ER effect than the polymer, but the yield stress increased firstly and then decreased with the increase of CLD. This was well confirmed by the measurement of the dielectric properties of these ER fluids.

**Key words** electrorheological fluid,  $\beta$ -cyclodextrin polymer, 3-hydroxy-2-naphthoic acid, crosslinking degree

环糊精及其衍生物具有良好的疏水空腔, 可作为分子受体与许多有机分子形成超分子配合物, 在生物技术、色谱分离、食品、医药以及环境保护等方面具有广阔的发展空间, 成为超分子化学研究的热点之一<sup>[1~3]</sup>. 有关水溶性  $\beta$ -环糊精聚

合物的合成及其结构表征已有文献报道<sup>[4]</sup>. 然而, 交联度作为表征环糊精交联聚合物机械强度、化学选择性和其中单体含量的特征指标, 并用于体现微观结构和宏观性质的重要参量, 目前文献报道并不多见. 电流变液作为一种新颖的智能

\* E-mail: xpzhao@nwpu.edu.cn

Received April 14, 2003; revised September 22, 2003; accepted October 28, 2003.

国家自然科学基金(Nos. 59832090, 50272054)和国家杰出青年科学基金(No. 50025207)资助项目.

型软物质,由于在电场作用下能够实现流体与类固体之间的连续、可逆转变,因而使得电流变材料在汽车、液压、机器人、石油、化工、军工等领域具有广泛的应用前景<sup>[5~7]</sup>.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,使其应用受到了很大的限制<sup>[7~9]</sup>.因此,开发新的电流变材料仍是该领域研究的焦点.近来,我们曾将不溶性  $\beta$ -环糊精聚合物( $\beta$ -CDP)及其与 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)形成的超分子配合物用于电流变液,发现客体分子 PAN 与  $\beta$ -CDP 之间存在的超分子作用,可实现对主体电流变材料性能的调节<sup>[10,11]</sup>,但  $\beta$ -CDP 在合成中由于受诸多因素的影响,所得材料的性能波动较大,我们认为  $\beta$ -CDP 的交联度可能是影响其性能的关键因素.因此,为了探索  $\beta$ -CDP 电流变材料的应用,并为由分子自组装实现电流变性能的调控打好基础,本文合成了 6 种不同交联度的水溶性  $\beta$ -环糊精聚合物,并以此作为主体原料,以具有荧光特征的 3-羟基-2-萘甲酸为客体,考察了交联度对 3-羟基-2-萘甲酸的荧光性质、形成超分子配合物的生成常数及电流变性能的影响.

## 1 实验

### 1.1 仪器及试剂

IR 在 EQUINO  $\times 55$  型红外光谱仪上测定, KBr 压片.  $\beta$ -环糊精聚合物的含碳量由 PE-2400 型元素分析仪测定. 荧光分析由 PE-LS50B 荧光/磷光发光仪在  $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ , 发射狭缝  $S_{\text{em}} = 10 \text{ nm}$ /  $S_{\text{ex}} = 3.5 \text{ nm}$  时进行测定. 电流变液的屈服应力由自制的测试仪测定. 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.

$\beta$ -环糊精及 3-羟基-2-萘甲酸均为市售分析纯试剂.

### 1.2 材料制备

#### 1.2.1 $\beta$ -环糊精水溶性聚合物的合成

用改进的 Renard 等<sup>[4]</sup>的方法进行合成. 在搅拌、水冷却的条件下, 将 25.4 g NaOH 分多次缓慢加入含 50 g  $\beta$ -CD 和 102 mL 水的 500 mL 三角锥形瓶中, 在 25  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌反应 24 h. 分别按环氧氯丙烷(Epi)/  $\beta$ -CD 物质的量的比为 2:1, 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 7.5:1, 一次性将环氧氯丙烷加入上述混合液中. 混合物保持在 30  $^{\circ}\text{C}$  下, 搅拌反应 24 h 后, 加入适量丙酮终止反应, 得黄色溶胶. 用乙醇沉析法对所得溶胶进行分离和提纯(检验方法为:取少量样品用水溶解, 当用  $\text{AgNO}_3$  检验无氯离子, 且由 pH 试纸测试溶液为中性时即可), 然后将溶剂抽干, 在 75  $^{\circ}\text{C}$  下真空干燥 3 ~ 5 d, 即得水溶性  $\beta$ -环糊精聚合物(1~6).

聚合物 1, 39.0 g, 产率 67%, 摩尔交联度:1.01, IR (KBr) : 3424, 2926, 1645, 1449, 1364, 1159, 1034, 583  $\text{cm}^{-1}$ .

聚合物 2, 28.0 g, 产率 42%, 摩尔交联度:2.86. IR (KBr) : 3427, 2926, 1647, 1456, 1159, 1036, 579  $\text{cm}^{-1}$ .

聚合物 3, 34.4 g, 产率 46%, 摩尔交联度:6.13. IR (KBr) : 3416, 2926, 1653, 1455, 1357, 1153, 1034, 575  $\text{cm}^{-1}$ .

聚合物 4, 44.0 g, 产率 56%, 摩尔交联度:8.89.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) : 102.6 (m, 1-C), 81.8 (m, 4-C), 73.6 (s, 2-C), 72.8 (s, 3-C, 5-C), 61.0 (s, 6-C), 71.2, 63.0 (m, 缩水甘油基), 58.0 (m, 环氧丙烷基).

IR (KBr) : 3420, 2926, 1645, 1451, 1159, 1031, 583  $\text{cm}^{-1}$ .

聚合物 5, 41.0 g, 产率 49%, 摩尔交联度:7.53. IR (KBr) : 3432, 2926, 1649, 1456, 1038, 583  $\text{cm}^{-1}$ .

聚合物 6, 36.4 g, 产率 45%, 摩尔交联度:8.32. IR (KBr) : 3436, 2929, 1653, 1455, 1030, 583  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 1.2.2 $\beta$ -环糊精聚合物与 3-羟基-2-萘甲酸的超分子作用

##### (1) $\beta$ -环糊精聚合物与 3-羟基-2-萘甲酸超分子配合物的合成

分别准确称取 4.000 g 聚合物(1~6)粉末, 分别混入与  $\beta$ -CD 等摩尔的 3-羟基-2-萘甲酸, 研磨 3.5 h, 进行固相组装, 即得  $\beta$ -环糊精聚合物与 3-羟基-2-萘甲酸的超分子配合物(1~6). 所得超分子配合物用 IR 和荧光分析进行了表征.

$\beta$ -环糊精聚合物与取代水杨酸超分子配合物的另一制法为:将聚合物(1~6)用水溶解后, 加入 3-羟基-2-萘甲酸的乙醇饱和溶液, 浸泡过夜, 用乙醇沉析、洗涤、真空干燥后得到超分子配合物(1~6).

##### (2) $\beta$ -环糊精聚合物与 3-羟基-2-萘甲酸的包结比确定

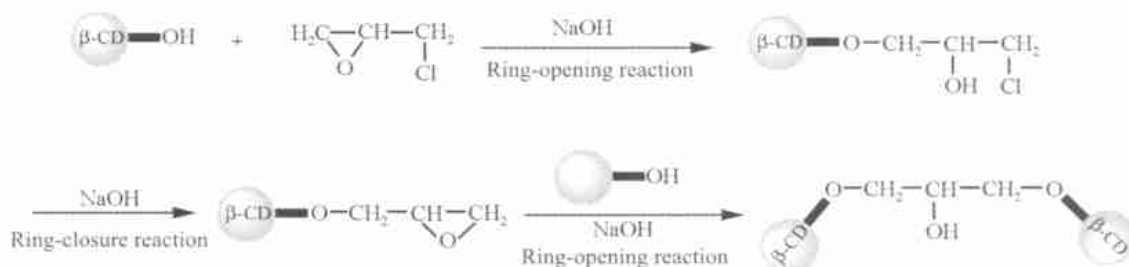
准确称取 3-羟基-2-萘甲酸 0.183 g 于 10 mL 乙醇中, 然后用水稀释到  $9.730 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . 分别移取 2 mL 上述配制好的水溶液及一定量  $5.105 \times 10^{-4}$  和  $5.105 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$   $\beta$ -CDP 水溶液于 10 支比色管中, 用水稀释至 10 mL, 分别得 3-羟基-2-萘甲酸浓度为  $1.946 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  及聚合物 2 浓度分别为 0,  $5.046 \times 10^{-5}$ ,  $7.064 \times 10^{-5}$ ,  $1.009 \times 10^{-4}$ ,  $3.028 \times 10^{-4}$ ,  $5.046 \times 10^{-4}$ ,  $7.064 \times 10^{-4}$ ,  $1.009 \times 10^{-3}$ ,  $3.028 \times 10^{-3}$ ,  $5.046 \times 10^{-3}$  和  $7.064 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$  的一系列混合溶液, 放置 12 h 后, 在 PE-LS50B 荧光/磷光发光仪上测定样品在  $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$  ( $S_{\text{em}} = 10 \text{ nm}$ /  $S_{\text{ex}} = 3.5 \text{ nm}$ ) 的荧光吸收光谱. 采用荧光双倒数法, 以  $(F - F_0)^{-1}$  对  $C^{-1}_{\beta\text{-CDP}}$  作图, 由所得曲线可判断配合比和形成超分子配合物的生成常数.

采用同样方法可获得  $\beta$ -CD 和其它聚合物(1, 3~5)分别与 3-羟基-2-萘甲酸形成超分子的配合比及其生成常数.

##### (3) $\beta$ -环糊精聚合物交联度与超分子配合物相对荧光强度的关系

移取 2 mL  $9.730 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  3-羟基-2-萘甲酸水溶液, 再分别移取 6 mL  $5.105 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$   $\beta$ -CD 及聚合物 1~5 的水溶液于 6 支比色管中, 将混合溶液用水稀释至 10 mL, 放置 12 h 后, 在 PE-LS50B 荧光/磷光发光仪上测定样品在  $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$  ( $S_{\text{em}} = 10 \text{ nm}$ /  $S_{\text{ex}} = 3.5 \text{ nm}$ ) 的荧光吸收光谱.

由形成超分子配合物  $\lambda_{\text{max}} = 505.28 \text{ nm}$  处的荧光吸收强度  $F$  与单纯 3-羟基-2-萘甲酸  $\lambda_{\text{max}} = 512.92 \text{ nm}$  处的荧光吸

图1  $\beta$ -CD与环氧氯丙烷聚合反应简图Figure 1 Reaction scheme of polycondensation of  $\beta$ -CD with EPI

收强度  $F_0$  之差  $F$  为纵坐标,聚合物的交联度为横坐标作图即可获得聚合物交联度与超分子配合物相对荧光强度的关系图。

### 1.2.3 电流变材料的配制

将干燥聚合物 1~6 和超分子配合物 1~6 研细后,分别以体积比为 0.39 分散在二甲基硅油[ $\eta = 2.60 \sim 2.80$ ,  $\rho = 0.9 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $\eta = 0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (25  $^{\circ}\text{C}$ )]中,并经 150  $^{\circ}\text{C}$ /2 h 烘制处理,配制成电流变液,待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水溶性 $\beta$ -环糊精交联聚合物的合成、结构与交联度

我们参考了 Renard 等<sup>[4]</sup>的方法进行了合成,并对其纯化等步骤进行了改进。实验中,将  $\beta$ -环糊精交联聚合物的合成分为两步:首先将  $\beta$ -CD 在 25  $^{\circ}\text{C}$  下与氢氧化钠水溶液作用 24 h,以使  $\beta$ -CD 中活性较强的羟基充分转化为醇钠盐形式,然后再加入交联剂环氧氯丙烷可获得  $\beta$ -环糊精交联聚合物。实验发现,  $\beta$ -环糊精交联聚合物的合成反应比较复杂,其形成过程经历了一连串的开环、闭环反应(见图 1)。除此之外,  $\beta$ -环糊精交联聚合物的合成还受多种因素的影响,如  $\beta$ -CD 与环氧氯丙烷的配比、氢氧化钠的浓度、反应温度、环氧氯丙烷的加入方式和加入速度、反应时间、反应器皿以及搅拌速度等,因此,在合成时需严格控制上述反应条件。为了便于不同交联度水溶性聚合物的获得,也便于比较,我们在实验中仅对交联剂的加入量进行了改变,而将其它因素均保持恒定。结果发现,当 Epi/ $\beta$ -CD  $> 8:1$  时,易形成凝胶,故而将其比例控制为 Epi/ $\beta$ -CD  $\approx 8:1$ 。另外, Renard 等采用先将丙酮去除、盐酸中和后,再用透析法去除 NaCl,仅此过程约需 10 d 左右,我们采用乙醇沉析法则只需 1 d,省去了去除丙酮及盐酸中和等步骤,产率接近于文献报道的 50% 左右。由聚合物 1~6 的红外光谱在 3416  $\sim$  3436  $\text{cm}^{-1}$  附近均出现强的  $-\text{OH}$  特征吸收, 1645  $\sim$  1657  $\text{cm}^{-1}$  附近均出现  $-\text{OH}$  面内弯曲振动的吸收峰。归属为环糊精特征的  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  键不对称振动和  $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{O}$  键伸缩振动出现在 1030  $\sim$  1159  $\text{cm}^{-1}$  附近,这与对应的环糊精相比,吸收带变宽,相对吸收强度减弱,说明对应的聚合物中有新的醚键存在。另外,对应的聚合物在 1265

$\text{cm}^{-1}$  处均未出现吸收峰,表明加入的环氧氯丙烷全部参与了反应,并且 Cl 全部被取代,说明形成聚合物后仍保留了  $\beta$ -CD 的空腔结构。

从聚合物 5 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱分析可知,该聚合物分别在  $\delta$  102.6, 81.8, 73.6, 72.8, 61.0 附近均出现了归属为 1-C, 4-C, 2-C, 3-C, 5-C, 6-C 的吸收峰,与对应的  $\beta$ -CD 非常接近;在 71.2 和 63.0 附近均出现了归属为链状甘油基或缩水甘油基的吸收峰;在  $\delta$  70.3 附近出现相对较强的吸收峰,而在  $\delta$  100.5 和 76.5 出现相对较弱的吸收峰,说明环糊精反应以 6 位取代为主,这可能由于 6-OH 的反应活性比 2-OH 和 3-OH 强所致。另外,在  $\delta$  58.0 附近还出现了与环氧丙烷基相关的吸收峰,与文献报道<sup>[4]</sup>相吻合。

为了进一步表征聚合物的结构,通过元素分析对聚合物中甘油基与 CD 的组成比例进行了探讨。如果将摩尔交联度定义为每摩尔  $\beta$ -CD 所连接环氧氯丙烷的物质的量,则摩尔交联度的计算公式可表示为:

$$12.01 \times (6 \times 7 + 3m) / (58.07m + 1135) = C$$

其中  $m$  为摩尔交联度,  $C$  为  $\beta$ -环糊精交联聚合物元素分析碳的百分含量。图 2 给出了交联度与投料比之间的关系。由图中可知,随着 Epi 量的加大,摩尔交联度基本呈上升趋势,可见投料比对  $\beta$ -环糊精聚合物的摩尔交联度有较大影响。

### 2.2 交联度对超分子配合物配比及荧光性质的影响

3-羟基-2-萘甲酸为分子内氢键的荧光试剂<sup>[12]</sup>,因此,可作为荧光探针对其与  $\beta$ -环糊精聚合物的超分子作用及结构进行研究。图 3 为聚合物 2 与 3-羟基-2-萘甲酸在不同浓度下形成超分子配合物的荧光发射光谱。从图上可观察到  $\beta$ -环糊精聚合物对 3-羟基-2-萘甲酸具有明显增敏作用,且随着聚合物浓度的增加,其相对荧光强度也逐渐增强。另外,最大发射波长蓝移 7.64 nm,说明  $\beta$ -环糊精聚合物与 3-羟基-2-萘甲酸形成了超分子配合物,而非简单机械混合。显然,3-羟基-2-萘甲酸分子进入 CD 内腔后,由于 CD 内腔的屏蔽作用使得 3-羟基-2-萘甲酸分子间相互碰撞引起的自猝灭降低,从而使得发射强度增大。同时由于环糊精所提供的疏水环境,使客体分子周围微环境的极性相对减小,因此一方面对客体分子的基态产生了稳定作用,另一方面又使其激发态有了更大的

极性,因而其发射波长发生了蓝移. 同样,其它水溶性聚合物与 3-羟基-2-萘甲酸在水溶液中荧光发射光谱也出现了与之类似的情况,证实了聚合物均可与 3-羟基-2-萘甲酸形成超分子配合物.

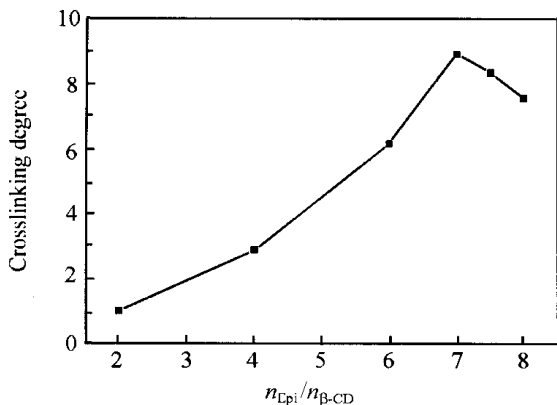


图2  $\beta$ -CD 与环氧氯丙烷的配比对  $\beta$ -环糊精聚合物交联度的影响

Figure 2 Plot of crosslinking degree of  $\beta$ -CD polymers vs. the ratio of  $\beta$ -CD/ EPI

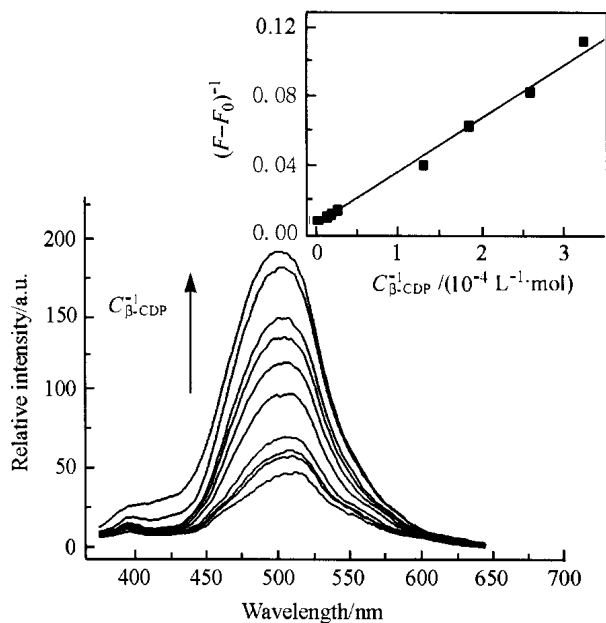


图3 水溶液中  $\beta$ -环糊精聚合物 2 不同浓度下 3-羟基-2-萘甲酸的荧光发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) 及其荧光双倒数图

Figure 3 Fluorescence spectra ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) of 3-hydroxy-2-naphthoic acid solution in the presence and absence of  $\beta$ -cyclodextrin polymer 2 and the double reciprocal plot

从图 3 还可看出,利用荧光双倒数图获得一良好直线,说明 3-羟基-2-萘甲酸与聚合物 2 中的 CD 空腔以 1:1 进行了配合,并由该直线可得到超分子配合物的生成常数  $K = 1859 \pm 52$ . 为了进一步探讨交联度对超分子配合物性质的影响,我们采用同样的方法对其它几种配合物的生成常数进行了测定,结果见图 4. 从图上可以看到,聚合物与 3-羟基-2-萘甲

酸形成超分子配合物的生成常数均比  $\beta$ -CD<sup>[12]</sup> 的高,且随着聚合物交联度的增大而增大,表明高分子的形成对增加超分子配合物的稳定性是有利的. 由前文结构分析可知,环糊精以 6-C 位取代为主,每种聚合物均与 3-羟基-2-萘甲酸形成 1:1 型超分子配合物,而非 2:1 型,说明这些水溶性聚合物主要呈链状,其结果便是随着交联度的增加,很可能在 CD 腔底形成更好的“疏水帽”,因而使得形成超分子的稳定性及相对荧光强度有了进一步提高.

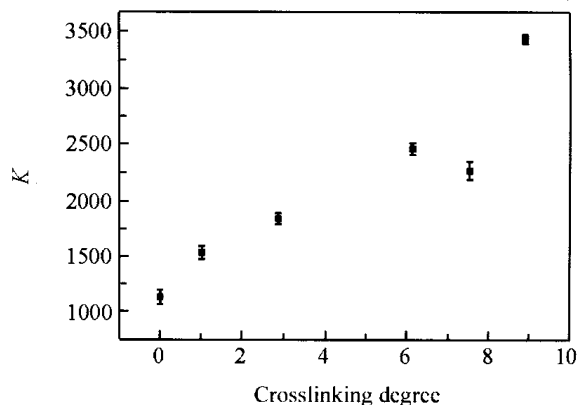


图4 超分子配合物生成常数与交联度的关系

Figure 4 Relationship between the formation constant of supramolecular complex and crosslinking degree

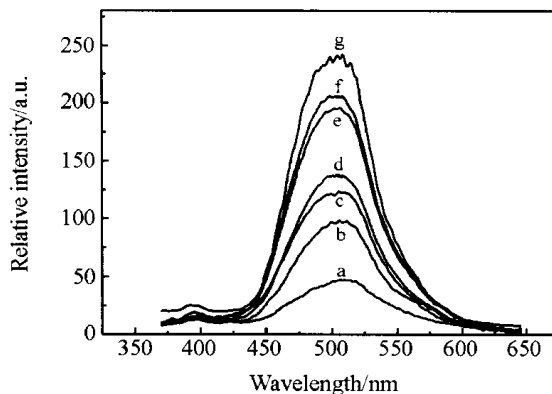


图5 不同交联度  $\beta$ -环糊精聚合物存在下 3-羟基-2-萘甲酸的荧光发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ )

Figure 5 Fluorescence spectra ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) of 3-hydroxy-2-naphthoic acid solution in the presence and absence of  $\beta$ -CD or various  $\beta$ -cyclodextrin polymer  
a—3-羟基-2-萘甲酸; b— $\beta$ -CD,  $m = 0$ ; c— $m = 1.01$ ; d— $m = 2.86$ ; e— $m = 6.13$ ; f— $m = 7.53$ ; g— $m = 8.89$

图 5 给出了不同交联度聚合物在相同浓度下和 3-羟基-2-萘甲酸形成超分子配合物相对荧光强度的关系图. 从图上可以看出,超分子配合物所对应的相对荧光强度随交联度的增大而增大,这进一步说明交联度的确影响着超分子配合物荧光性质. 将  $F$  与交联度作图便可获得一直线(见图 6). 从该图还可得出如下结果:

(1) 由 3-羟基-2-萘甲酸与  $\beta$ -CD 形成 1:1 型超分子配合物及其与聚合物所得的这种线性关系, 即可知其与水溶性聚合物形成相应超分子配合物的配合比也为 1:1.

(2) 聚合物交联度增大, 其超分子配合物的相对荧光强度也随着增大, 进一步说明“疏水帽”的逐渐形成可能导致荧光强度的增加.

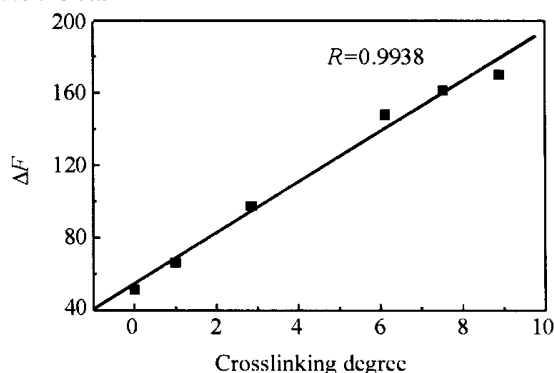


图 6 超分子配合物相对荧光强度增量与交联度的关系

Figure 6 Plot of supramolecular complex  $\Delta F$  vs. crosslinking degree

### 2.3 交联度对 $\beta$ -环糊精聚合物及其超分子配合物电流变液屈服应力的影响

无水  $\beta$ -CD 电流变液几乎对电场没有响应, 将其与环氧氯丙烷在碱性条件下形成聚合物后便具有很好的电流变活性, 且各聚合物相应电流变液随施加电场强度的增加而增加. 我们认为这主要源于高分子效应所导致环糊精的高分子链节浓度较高而引起  $\beta$ -CD 极性性质的改善. 实验发现,  $\beta$ -环糊精聚合物的交联度对电流变活性有较大影响. 图 7 给出了各聚合物电流变液的屈服强度与交联度在 3 kV/mm 直流电场作用下的相互依赖关系, 可以看出各聚合物电流变液体系均具有很强的电流变活性, 其屈服强度在 1.82 ~ 4.94 kPa 之间, 并随交联度的增加呈上升趋势, 表明单位环糊精上具有柔性的甘油基或缩水甘油基链的增长对电流变活性的提高是有利的. 但各聚合物与 3-羟基-2-萘甲酸形成超分子配合物后, 电流变活性的变化较大. 从图 7 可以看出, 超分子配合物 1 ~ 4 与各对应聚合物相比, 其电流变活性均有显著提高, 并随交联度的增加而增高. 在 3 kV/mm 直流电场作用下, 1 ~ 4 电流变液的屈服强度达 3.38 ~ 5.98 kPa, 平均增加 47.6%, 而从超分子配合物 6 开始下降, 至 5 其电流变液的屈服强度甚至比对应聚合物 5 还低. 实验发现, 单纯 3-羟基-2-萘甲酸配制成电流变液后没有电流变效应, 而与其与聚合物 5 进行简单机械混合后, 仅比聚合物的电流变活性略有所增, 因此, 超分子配合物的电流变活性比单纯聚合物具有更大幅度的变化, 显然这与主-客体之间存在超分子作用有很大关系. 同时, 交联度是表征聚合物中 CD 单体含量及高分子链臂长短的特征量, 因而交联度对主体结构的影响, 自然会影响到相应超分子的电流变行为, 并由材料的介电性能测试得到了证实.

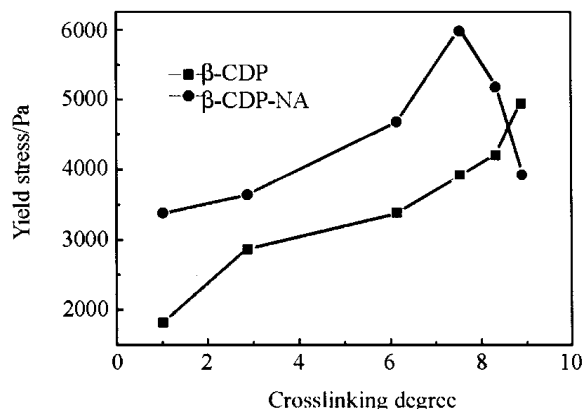


图 7  $\beta$ -环糊精聚合物 ( $\beta$ -CDP) 及其超分子配合物 ( $\beta$ -CDP-NA) 电流变液 ( $\phi = 39\%$ ) 屈服应力与交联度关系 ( $E = 3$  kV/mm,  $T = 20^\circ\text{C}$ )

Figure 7 Yield stress of  $\beta$ -cyclodextrin and the supramolecular complex ER fluids ( $\phi = 39\%$ ) vs. crosslinking degree ( $E = 3$  kV/mm,  $T = 20^\circ\text{C}$ )

### 2.4 交联度对 $\beta$ -环糊精聚合物及其超分子配合物电流变液介电性能影响

一般而言, 优良的电流变材料具有较大的介电常数、较大的介电损耗和合适的电导率<sup>[5]</sup>. 因此, 为了进一步说明交联度对材料电流变性能的影响, 我们对聚合物 1 ~ 6 和超分子配合物 1 ~ 6 相应的电流变液进行了介电测试. 实验发现, 所测电流变液的介电常数均随频率的增加而衰减, 而电导率则随频率的增加而增加. 图 8 给出了交联度与各电流变液介电性能之间的关系. 从图上可以看出, 聚合物 1 ~ 6 电流变液的介电常数及电导率均随交联度的增加而增加, 而超分子配合物 1 ~ 6 的情况则与相应聚合物有所不同, 其中超分子配合物 1 ~ 4 随着交联度的增加而缓慢增加, 当以 4 达到最高后, 至超分子配合物 6 则均呈下降趋势. 另外, 超分子配合物与对应的聚合物比较, 介电常数及电导率除了 5 比 5 的低外, 其它均明显高出对应的聚合物. 由此可见, 交联度对电流变液屈服应力的影响的确是材料的介电性能随交联度变化而导致的.

在电场作用下, 环糊精所含多个羟基无疑有利于电流变颗粒的偶极-偶极取向极化, 当  $\beta$ -CD 与环氧氯丙烷形成聚合物后, 以甘油基或缩水甘油基为链节的高分子链臂显然对分子的固有偶极矩有较大影响, 因此对聚合物 1 ~ 6 来说, 交联度的增加即意味着羟基数量等在伴随着增加, 从而使得电流变颗粒的偶极相互作用呈上升趋势, 表现为相应电流变液的介电性能和流变性能渐渐增强. 当 3-羟基-2-萘甲酸与聚合物形成超分子配合物后, 不仅 3-羟基-2-萘甲酸与 CD 腔体之间存在的超分子作用、3-羟基-2-萘甲酸本身的结构、其与 CD 腔外和分子间羟基产生的氢键等多种复杂的作用影响着超分子配合物电流变颗粒的固有极化特性, 同时, 3-羟基-2-萘甲酸萘环上的共轭电子还为电流变液提供了潜在的载流子, 导致电导增加, 因而超分子配合物电流变液的介电性能一般比相应聚合物的较好. 但客体分子的存在毕竟对主体

材料的位移极化产生影响,这些影响的相互交叠使得超分子配合物介电特性并非完全随交联度的增加而增加,甚至出现了低于相应聚合物的情况。

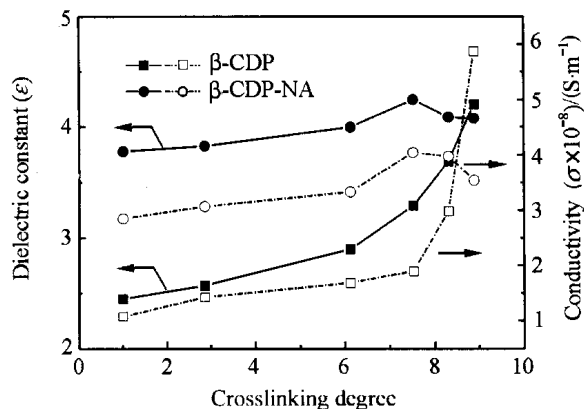


图8  $\beta$ -环糊精聚合物( $\beta$ -CDP)及其超分子配合物( $\beta$ -CDP-NA)电流变液( $\phi = 39\%$ )的介电常数、体积电导率与交联度的关系

Figure 8 Plots of dielectric constant and conductivity of  $\beta$ -cyclodextrin and the supramolecular complex ER fluids ( $\phi = 39\%$ ) vs. crosslinking degree

( $f = 1000$  Hz,  $T = 20^\circ\text{C}$ )

### 3 结论

1. 在讨论  $\beta$ -环糊精聚合物反应基础上,通过调节  $\beta$ -环糊精与环氧氯丙烷的配比对  $\beta$ -环糊精聚合物的交联度进行了控制,得到了 6 种水溶性  $\beta$ -环糊精聚合物,并用 IR,  $^{13}\text{C}$  NMR 谱和元素分析对其结构进行了表征。

2. 以 3-羟基-2-萘甲酸为荧光探针考察了聚合物交联度对形成超分子配合物的稳定性及荧光性质的影响,发现生成常数和相对荧光强度均随交联度的增长呈上升趋势,并发现其相对荧光强度的增量与对应的交联度存在线性关系。

3. 用  $\beta$ -环糊精聚合物及其与 3-羟基-2-萘甲酸构筑的超分子配合物分别与二甲基硅油配制了电流变液,流变学性能测试发现这些聚合物电流变液均有很好的电流变活性,在 3 kV/mm 直流电场作用下,1 ~ 6 电流变液的屈服强度达 3.38 ~ 5.98 kPa,与对应聚合物相比,平均增加了 47.6%。同时发现  $\beta$ -环糊精聚合物的交联度对材料的电流变效应有较大影响,其中  $\beta$ -环糊精聚合物电流变效应随交联度的增加呈上升趋势,而超分子配合物电流变效应则先随交联度的增加而增加,至 4 达到最高后,从 6 开始出现下降的趋势,这些结果由材料的介电性能测试得到了证实。

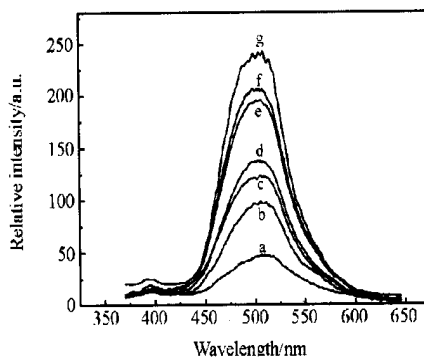
### References

- Crini, G.; Lekchiri, Y.; Morcellet, M. *Chromatographia* **1995**, 40, 296.
- Yoshida, K.; Shimomura, T.; Ito, K.; Hayakawa, R. *Langmuir* **1999**, 15(4), 910.
- Shimomura, T.; Yoshida, K.; Ito, K.; Hayakawa, R. *Polym. Adv. Technol.* **2000**, 11, 837.
- Renard, E.; Deratani, A.; Volet, G.; Seville, B. *Eur. Polym. J.* **1997**, 33, 49.
- Hao, T. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1847.
- Halsey, T. C. *Science* **1992**, 258, 761.
- Block, H.; Kelly, J. P. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1988**, 21, 1661.
- Wang, B.-X.; Li, Jia; Zhao, X.-P. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 240 (in Chinese).  
(王宝祥, 李佳, 赵晓鹏, 化学学报, **2003**, 61, 240.)
- Lu, J.; Zhao, X.-P. *J. Mater. Res.* **2002**, 17, 1513.
- Zhao, X.-P.; Gao, Z.-W. *Chin. Pat.* 01115202. 8, **2001**.
- Gao, Z.-W.; Zhao, X.-P. *Mater. Lett.* **2002**, 57, 615.
- Kano, K.; Tatsumi, M.; Hashimoto, S. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6579.

(A0304143 SHEN, H.)

### Influence of Crosslinking Degree of Soluble -Cyclodextrin Polymer on the Fluorescence of 3-Hydroxy-2-naphthoic Acid and Its ER Properties

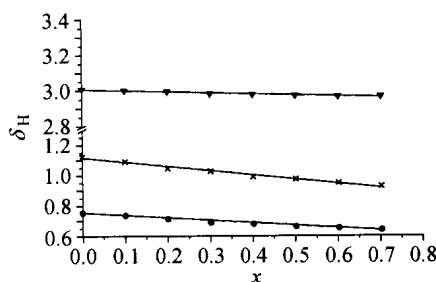
GAO, Zi-Wei; ZHAO, Xiao-Peng

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (4), 418

Six soluble  $\alpha$ -cyclodextrin polymers were prepared by the modified method of Renard. Using 3-hydroxy-2-naphthoic acid as a fluorescence probe, the relationship between the crosslinking degree of the polymer (CLD) and the stability of supramolecular complex, the fluorescence properties and electrorheological properties were investigated, respectively.

### High Resolution NMR Study on Solubilization Behavior of Styrene in CTAB Microemulsion System

SHI, Yuan-Chang; WU, You-Shi; LI, Gan-Zuo

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (4), 424

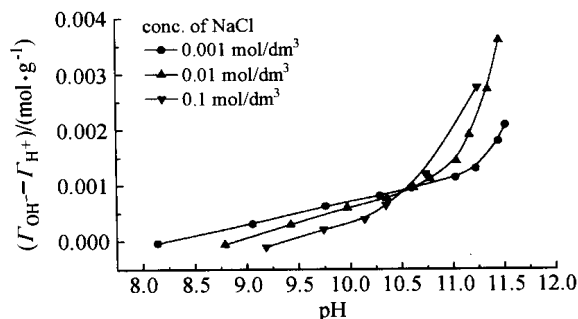
The solubilization of styrene in the O/W type CTAB/ *n*-butanol/ water/ styrene microemulsion systems was investigated by  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR method. The results showed that the solubilization site was mainly in the palisade layer of the microemulsions and less of styrene was located in the inner core. Meanwhile, due to

the steric hindrance effect styrene molecules can be hardly distributed near the  $N\text{-CH}_3$  group of CTAB, and the content of styrene was gradually decreased from the outer to inner along the hydrocarbon chain of CTAB.

### Studies of the Point of Zero Net Charge and Isoelectric Point of Zr-Al Hydrotalcite-like Compounds

LI, Li-Fang; HOU, Wan-Guo; DAI, Xiao-Nan;

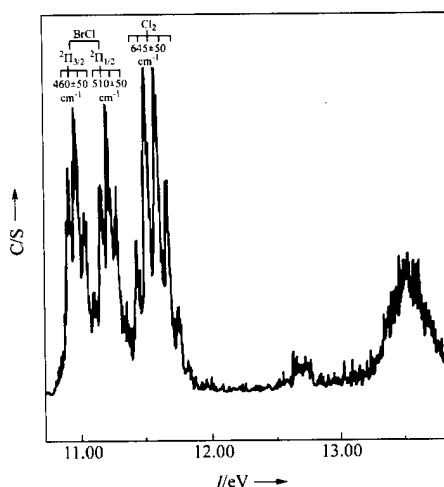
LIU, Chun-Xia

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (4), 429

### Photoelectron Spectroscopy (PES) and Theoretical Studies on Bromine Monochloride

QIAO, Zhi-Min; SUN, Qiao; SUN, Shu-Tao;

WANG, Dian-Xun

*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (4), 433

Expanded photoelectron spectroscopy of bromine monochloride in the low ionization energy region shows that the first band is split by spin-orbit coupling into two components which exhibit fine vibrational structure.