

超分子凝胶与介观结构

林乃波 林友辉 黄巧玲 刘向阳

Supramolecular gels and mesoscopic structure

Lin Nai-Bo Lin You-Hui Huang Qiao-Ling Liu Xiang-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 174702 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.174702

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.174702>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

中层大气静力稳定性减弱趋势 -----历史火箭探空数据分析

Decreasing trend of the middle atmospheric static stability in historical data from rocketsonde network

物理学报.2015, 64(16): 169201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.169201>

光散射聚集速率测定中T矩阵方法的应用

The use of T-matrix method for determining coagulation rate of colloidal particles in light scattering measurement

物理学报.2013, 62(13): 134704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.134704>

专题: 软物质研究进展

超分子凝胶与介观结构*

林乃波¹⁾²⁾ 林友辉¹⁾ 黄巧玲¹⁾ 刘向阳^{2)1)†}

1)(厦门大学材料学院, 物理科学与技术学院, 生物仿生及软物质研究院, 福建省柔性功能材料重点实验室, 厦门 361005)

2)(新加坡国立大学物理系, 新加坡 117542)

(2016年4月22日收到; 2016年5月26日收到修改稿)

从介观结构角度综述了超分子凝胶晶体网络结构的形成机理、结构特性对宏观性能的影响以及超分子凝胶的设计与调控, 系统总结了超分子凝胶的表征方法. 超分子凝胶的性能由层级结构决定, 介观结构可大幅提高材料的宏观性能, 其结构与性能可以通过四个因素相关联: 拓扑结构, 相关长度, 对称性/有序性和晶体网络间的结合力. 基于对超分子凝胶的介观概念更深、更新的理解, 该类材料的研究和开发将被推向新的阶段.

关键词: 超分子凝胶, 介观结构, 晶体网络, 组装

PACS: 47.57.-s, 83.80.Kn, 92.60.hc, 91.55.Qr

DOI: 10.7498/aps.65.174702

1 引言

在材料科学与工程的整体发展战略中, “性能”始终是关注的重点^[1]. 如图1所示材料的结构和性能就像是道家的两个基本元素: “阴”和“阳”. 一方面, 材料的结构决定其性能; 而另一方面, 材料的优异的性能归因于其特定的结构. 也就是说, 材料的特殊性质可以通过对材料的特定结构的构建来实现.

美国加州大学尔湾分校(UC Irvine)的John Hemminger教授为首的40多位顶级科学家, 在给美国能源部“从量子化到连续介质: 介观科学的机遇”的白皮书中指出: “软物质宏观行为的性能, 明显来源于介观尺度结构, 而非原子或纳观尺度结构^[2].”这就明确地界定出介观结构在影响软物质宏观性能方面的作用. 超分子凝胶是软物质的典型代表. 对材料在介观尺度的构建或调控来设计并构建具有特定功能的超分子凝胶是本综述关注的核

心. 将结合材料性能与结构的关系以及形成动力学的知识, 探讨对超分子凝胶在介观尺度的设计和控制.

凝胶是指胶体粒子或分子在一定条件下互相连接, 形成空间网状结构, 结构空隙中充满了作为分散介质的一种特殊的分散体系. 凝胶的分类方法很多, 通常是依据其来源、媒介、分子的构成、形成三维网络结构的交联方式等进行分类^[5]. 根据其来源不同, 凝胶可以分为天然凝胶和人工合成凝胶, 大部分天然凝胶都是一些糖类或蛋白衍生物(如琼脂、淀粉、胶原质、白明胶)与溶剂水形成的水凝胶. 根据网络结构间媒介的不同, 凝胶可以分为有机凝胶、水凝胶、气凝胶或干凝胶. 根据分子构成的不同, 凝胶可以分为小分子凝胶和大分子凝胶. 根据交联方式, 凝胶可以分为化学凝胶和超分子凝胶. 化学凝胶通过强的化学键交联形成, 整个网络结构既不能被溶解, 也不能发生热转变. 因此, 化学凝胶通常是不可逆的, 其结构只能在一定的条件下(如添加或移除溶剂)膨胀或收缩. 不同于化

* 111计划(批准号: B16029)、国家自然科学基金(批准号: 21404087, U1405226 21401154)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2011AA06Z228)、福建省科技厅项目(批准号: 2014H6022, 2015J05109)、广东省自然科学基金(批准号: 2015A030310007, 2014A030310005)、中组部千人计划项目和厦门大学校长基金(批准号: 20720160088, 20720150218, 20720140528)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: phyliuxy@nus.edu.sg

学凝胶, 超分子凝胶一般由相对低分子量的有机分子(小分子超分子凝胶)或聚合物(大分子超分子凝胶)组成, 这些分子通过非共价相互作用自组装形成含有大量溶剂的超分子网络^[6-8](图2).

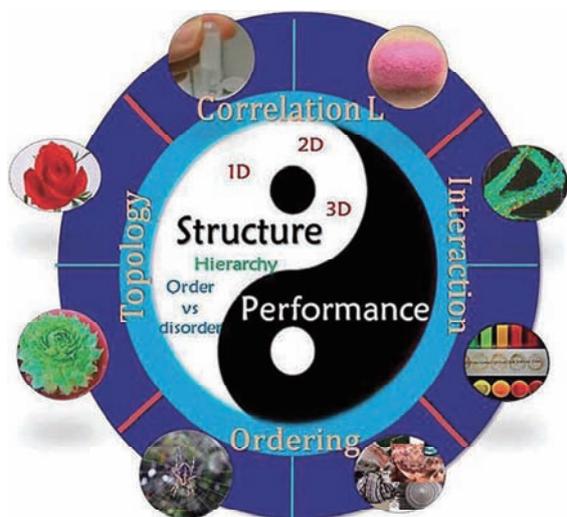


图1 材料研究中的“阴”,“阳”鱼 材料的结构与性能的关系可以视为道教的阴、阳两面: 一方面, 材料的结构决定了其性能; 另一方面, 材料的特殊性能往往取决于其特殊的结构. 这一联系可通过4个参数来描述: 拓扑结构、相关长度、相互作用和有序度^[3,4]

Fig. 1. “Yin” and “Yang” fish of materials research: the structure and performance of materials can be considered as the basic two elements of “Yin” and “Yang” in Taoism. On the one hand, the structure of materials determines the performance. On the other hand, the outstanding performance of materials is the reflection of some specific structures. More specifically, such a connection can be described in some way by the four factors: topology, correlation length, interaction and ordering^[3,4].

超分子凝胶的多级结构常被分为一级结构、二级结构和三级结构^[4,9]. 一级结构凝胶因子之间通过分子识别在一维、二维或三维方向上各向异性聚集, 尺度一般在埃到十纳米内, 但并没有明确上限. 二级结构分子凝胶中聚集体的形貌, 如各种聚集体的网络等, 尺度一般在几到几百纳米之间. 三级结构指聚集体的网络的进一步聚集通过相互作用形成的结构, 尺度一般在几十纳米到微米水平之间. 同样, 二、三级结构尺度也没有明确上限. 在超分子凝胶体系中, 并非所有层级的结构都能显现. 一级结构一定能显现, 而二级或三级结构, 可能在不同条件下才能显现.

尽管没有例证并仍然存在争议, 由小分子凝胶因子转化为超分子凝胶的历史可以追溯到十四世纪^[10]. 1841年, Lipowitz^[11]第一次正式报道了大

家所熟知的锂尿酸盐水凝胶体系. 1891年, 发现了如今仍被广泛使用的凝胶因子1,3:2,4-二-O-亚苄基-D-山梨糖醇^[12]. 虽然这些超分子凝胶早已被发现, 但是一直没有受到应有的重视. 直到二十世纪中叶, 随着结构表征仪器开发及小分子合成技术取得了重大进步, 实验室可以合成及表征各种复杂的凝胶因子, 科学家们才真正开始研究各种不同的复杂的凝胶^[5,7,13]. 近年来, 许多科学家致力于新型超分子凝胶的合成与制备, 如具有响应性超分子凝胶、主客体超分子凝胶、氢键组装超分子凝胶和有机无机杂化超分子凝胶等.

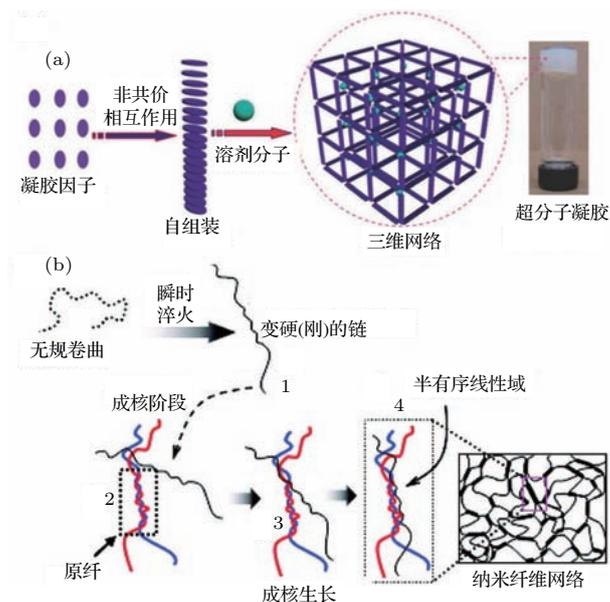


图2 超分子凝胶的形成示意图 (a) 小分子超分子凝胶形成的自组装模型^[7] (小分子超分子凝胶形成的成核模型由下面着重介绍^[34]); (b) 大分子超分子凝胶形成的成核模型^[8]

Fig. 2. Illustration of the formation of supramolecular gels: (a) The assembly model for the formation of small-molecule supramolecular gels^[7]; the formation can be described by the nucleation model^[3,4]; (b) the nucleation model for the formation of macromolecule supramolecular gels^[8].

决定超分子凝胶材料宏观性能的不仅是组成它的分子, 更大程度上取决于这些分子经过自组装后所形成材料的介观结构. 典型的超分子凝胶的介观结构为包括晶体网络在内的介观多级网络结构. 因为这些超分子凝胶通过多种较弱且可逆的相互作用而联系在一起, 它们的状态是可逆的, 可通过温度变化、声波作用、氧化作用、酸碱度变化、外加分子添加剂和光辐射等对超分凝胶介观结构的调控, 从而实现对其宏观性能与功能化的控制^[4,6,14].

研究超分子凝胶, 不仅可以在理论上帮助人们了解不同尺度下凝胶的基本结构及组装形式, 而且有助于探索其在生物医药、印刷、石油工业、可穿戴式设备、润肤剂、催化剂载体、纳米材料制备、艺术作品保护, 甚至是防止液体化学品泄漏等方面的应用. 例如, 由于超分子凝胶具有尺寸均匀的纳米孔隙纤维网络及结构上的多样性, 它可以作为模板来可控合成各种具有一定尺寸和形状的纳米粒子. 又如, 超分子凝胶由于其独特的网络结构可以作为一个有效的药物载体, 并以可控的方式释放药物. 由于独特的多级自组装结构和结构多样性, 超分子凝胶已经逐渐发展成为一类具有广阔应用前景的智能/功能性软物质材料.

2 超分子凝胶介观网络及其结构形成的原理

2.1 超分子凝胶的多结构特征

超分子凝胶是由一种结晶体、部分结晶体、无定形分子聚集网络按照二维或者三维方式连接形成的介观网络, 并分散在有机或水相中形成的多相体系.

超分子凝胶的多级结构决定了其宏观性质. 超分子凝胶兼有理想固体的弹性属性和牛顿流体的黏性属性(图3(a)). 复数量模 G^* 通常用来描述超分子凝胶的流变性能^[15,16]. G' 表示储能模量(描述弹性), 主要由网络的层级结构来决定^[17-19], G'' 表示损耗模量(描述黏度), 主要由流体相来决定(图3(a)). 固体状的超分子凝胶则具有较高的 G' , 而流体状的超分子凝胶一般具有较高的 G'' . 通常把流体状的超分子凝胶转变成类固体的现象称为凝胶化. 在 G' , G'' 时间(t)曲线中, 常把 G' 与 G'' 的交叉点(t'_g)定义为凝胶点(图3(b)). 或者也可把 G' 骤然增加的点定义为凝胶点(t_g), G' 的变化可归因于网络形成, 同时也表示流体/液相凝胶化的产生^[18-20].

从拓扑学角度看, 超分子凝胶网络可以被描述成一系列“节点”被一些“连线”连在一起, 连接可以是物理的或者非物理的连接^[21]. 超分子凝胶的性质不仅由单个节点决定, 也由节点间组成方式决定. 超分子的网结构决定了超分子的流变性质等各种性质. “节点”的类型如表1所示, (A) 尖端分叉;

(B) 侧面分叉; (C) 分子链间融合. 尖端分叉和I型侧面分叉一般发生在小分子凝胶网络中, II型分子链间融合通常发生在聚合物大分子凝胶中.

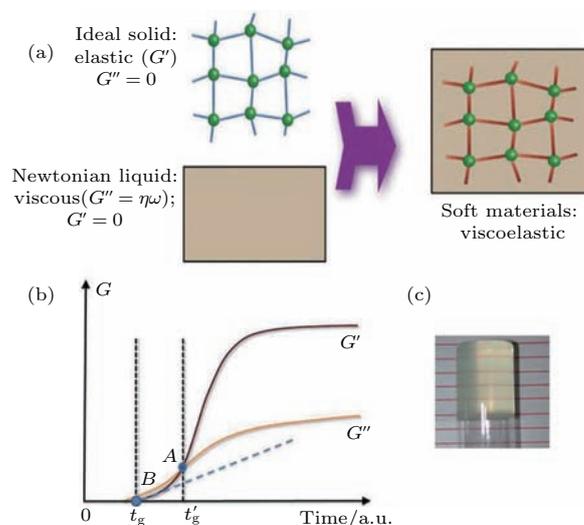


图3 (a) 凝胶的形成及其流变学性能; (b) 凝胶点的定义 t'_g 和 t_g ; (c) 系统产生半透明不流动液体^[16]

Fig. 3. (a) Schematic illustration of the formation of supramolecular gels and the rheological properties; (b) definition of the gelling point t'_g and t_g ; (c) a translucent and stagnant liquid^[16].

表1 典型纤维分支类型总结

Table 1. Summary of some typical fiber branching^[4].

分支类型	结构示意图	显微镜照片
尖端分叉 (A)	(a) ^[22] Fibers Nodes Cayley tree like network	(b) ^[23]
I型侧面分叉 (B)	(c) Joint	(d) ^[23]
II型分子链间融合 (C)	(e) Crystallite Amorphous chain	(f) ^[24]

一般情况下, 超分子凝胶由部分结晶的网络结构组成, 一组相关微晶组成单域网络(图4(a)), 多组单域网络组装高层次的网络, 即“域网络”(图4(b))^[23]. 介观材料的性能主要是由

域和晶体网络以及不同层次网络的协同共同决定的 [23,25,26]. 图 4 (b) 和图 4 (c) 解释了两个典型的多级结构, 图 4 (b) 为域-域作用力弱或零, 图 4 (c) 为作用力强或无限大的多域网络.

超分子凝胶包含晶体网络和液体两个组分, 兼有理想固体的弹性和牛顿流体的黏性. 相关长度 ξ 是网格大小的平均值, 它是超分子凝胶流变性能的

一个主要决定因素 (图 4 c). 例如, 凯莱树的纤维基本长度 (纤维的两个相邻支点之间的距离) 与相关长度 ξ 成比例. 在一般情况下, G' 开始阶段随环状网络的相关长度 ξ 增加而急剧降低, 或随连接点密度增加而急剧地增加, 包含多个单网络结构的凝胶符合幂函数 $G' \sim \xi^p$ ($p = 0.5-1.7$ 取决于网络的类型) (图 4 (d)) [24,27,28].

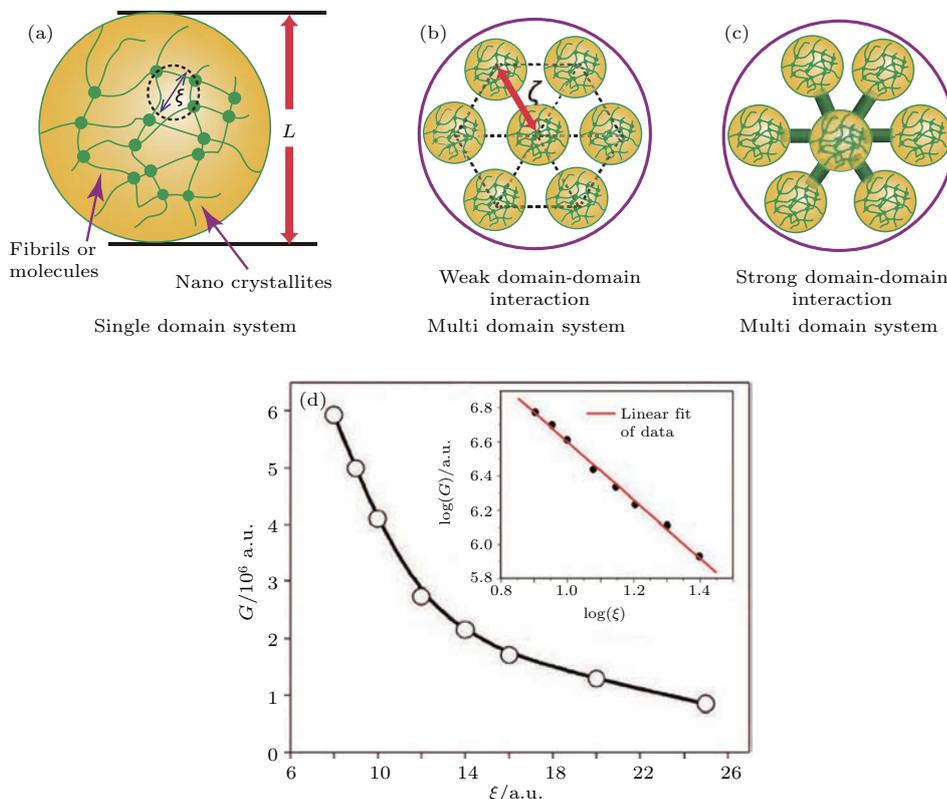


图 4 凝胶多级网络示意图 (a) 单个域晶体网络, ξ 为相关长度, L 为所研究材料的大小; (b) 弱域域相互作用多域晶体网络; (c) 强域域相互作用多域网络; (d) 包含多个单网络结构的凝胶符合幂函数 $G' \sim \xi^p$ ($p = 0.5-1.7$ 取决于网络的类型) [24,27,28]

Fig. 4. Illustration of the hierarchical network of gels: (a) “Single” crystal network, where ξ is the correlation length and L is the size of the materials under investigation; (b) multi-domain crystal network with weak domain-domain interactions; (c) multi-domain crystal network with strong domain-domain interactions; (d) the power law $G' \sim \xi^p$ ($p = 0.5-1.7$, depending on the type of networks) holds for gels consisting of single networks [24,27,28].

2.2 超分子凝胶介观网络的分形特征

超分子凝胶中的纤维网络一般具有凯莱分形树的典型特征, 在 d 维空间里, 可被分形为 Hausdorff-Besicovitch 维度, 用 D_f 表示. 自分支纤维的平均长度基本上是微米以上, 这导致了采用普通多散射法测量这种类型的网络的分维 D_f 困难 [29]. 许多有效的方法可以用来原位测量超分子分形生长纤维网络, 并已经广泛用于研究凝胶的分形特征 [17,18]. 分形结构是自相似的, 两点密度密度相关函数和它们的基本几何性质独立于长

度 [29-31]. 这种图案的回转半径与粒子或链段数有关. 它包含

$$N \sim R^{D_f}. \tag{1}$$

均匀对象 $D_f = d$, 而对于更开放的结构, 密度随离中心的距离而减小 $D_f < d$. 考虑到纤维网络的形成是由成核和生长控制的 [16-19,23,32], 基于著名的 Avrami 方程, 可建立新方法描述成核和生长 [30]. 它的形式是

$$\ln[1 - X_{cr}] = -k_0 t^d, \tag{2}$$

其中, k_0 为常数, t 是时间, d 表示系统中块晶生长的维度. D 等于 1, 2 和 3 分别为一维(或棒状)、二维(或板状)和三维(或球形)的生长. 结晶度 X_{cr} 等于 $\varphi(t)/\varphi(\infty)$, $\varphi(t)$ 和 $\varphi(\infty)$ 是结晶物质在时间 t 和 $t \rightarrow \infty$ 的体积分数. 在分形生长的情况下, d 可被分形维度 D_f 替换. 因为纤维网络的生长只有在凝胶化过程发生, t 应该被 $(t - t_g)$ 替代, 其中 t_g 为凝胶化时间. 因此, 用于纤维网络的分形生长 Avrami 方程如下 [18,19]:

$$\ln[1 - X_{cr}] = -k \cdot (t - t_g)^{D_f}. \quad (3)$$

实时监测的流变变化已被证明是一种简单、准确的方法去监测纤维网络的形成 [17,18,33,34].

2.3 超分子凝胶介观网络的形成动力学

正如已讨论的, 在一个材料中的网络结构是非常重要的, 它影响了材料的宏观性质. 因此, 了解小分子凝胶网络形成机理以及控制策略, 可以控制介观结构, 并获得更好的宏观性能.

值得注意的是, 在超分子凝胶中稳定可逆介观网络的形成过程中, 结晶或部分结晶起了重要作用. 结晶导致的介观网络形成是由动力学选择造成的.

结晶成核过程是介观网络形成的基础. 新成核物质局限在一个小区域内变动 [35-37], 这些区域被不同数量的原子或分子以聚集体的形式所占据, 当这些聚集体与外界环境母相达到平衡时, 将这样的聚集体称为临界核, 比这个临界核尺寸更大和更小的聚集体则分别称之为超核和亚核. 只有超核才能继续自发的生长并最终达到宏观尺寸.

要形成晶体必须克服成核势垒, 成核势垒是由

于在界面(表面)上新形成的相和环境母相中的粒子的自由能不同所引起的, 这种自由能差会导致在过饱和环境母相中产生以下两种相反的效应:

- 1) 由于结晶相是一个更稳定的相, 所以从环境母相中产生新相会减少整个体系的吉布斯自由能;
- 2) 新形成的结晶相随着尺寸的增大, 界面(表面)面积也会随之增大, 同样的, 界面(表面)自由能 γ 也会随之增大, 整个体系的吉布斯自由能也会增大.

考虑这两种相反效应的叠加, 可以很好地理解成核势垒; 当聚集体的分子数量达到临界值 n^* 或临界核心的曲率半径达到临界值 r_c 时, 体系的吉布斯自由能称为成核势垒 ΔG^* [35-37].

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\rho_c\Delta\mu)}, \quad r_c = \frac{2\gamma}{\rho_c\Delta\mu}. \quad (4)$$

(4) 式中, ρ_c 是核心的微粒数量密度, γ 是表面自由能密度, ΔG^* 和 r_c 分别是成核势垒以及核心的临界尺寸. 成核势垒是形成稳定的晶相时体系需要克服的吉布斯自由能垒.

如果体系中各个位置的成核机率是一致的, 这样的成核过程则称为均相成核 [38,39]. 然而, 在大部分情况下, 由于成核势垒较大, 均相成核很难发生(图 5). 虽然均相成核很难发生, 但是在自然界中, 有简单的方式可跨越成核势垒. 其中, 最常见的跨过均相成核势垒的方式有以下两种: 1) 异相成核, 即指吸附在衬底晶种表面而形成晶核的过程; 2) 多步(两步)成核, 相比于均相成核, 多步成核分几次成核, 每次成核的势垒均小于均相成核势垒. 我们可以定义 ΔG_{homo}^* 是均相成核势垒, 而 ΔG_{mis}^* ($\Delta G_{\text{homo}}^* \geq \Delta G_{\text{mis}}^*$) 则是晶体在衬底上异相成核势垒.

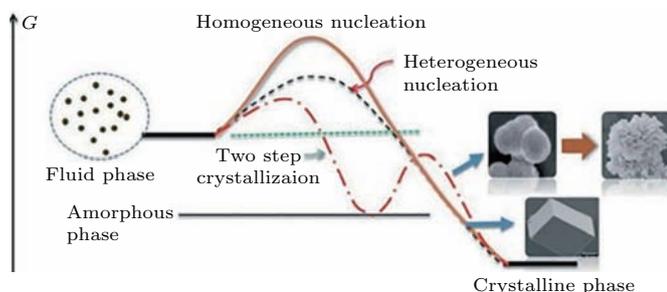


图 5 均相成核、衬底上异相成核和多步结晶自由焓变化图, 插图为不同过程的产物. 均相成核的高能垒可被几个低能垒替代, 这加快了成核的动力学过程 [40].

Fig. 5. The free enthalpy landscape for the nucleation on a substrate or the multiple step crystallization, where an intermediate phase is inserted. The high energy barrier of homogeneous nucleation is replaced by one or several much lower energy barriers. This speeds up the kinetic process of nucleation [40].

2.4 超分子凝胶介观网络中纤维的尖端分叉的形成

如图6所示, 纤维网络以最初的分叉点与辐状臂形成于三维网络形成过程中, 辐状臂经常会分叉形成凯莱树形结构^[41].

这种分叉往往由纤维结晶的异化造成. 考虑

到这个事实与凯莱树纤维网络的结构特征, 网络的形成可被表示为: 最初成核-生长-分叉-生长-分叉(图7). 显然, 形成凯莱树的关键一步是所生长的纳米纤维在尖端的分叉. 不同于树状的分叉, 纤维的子分支与其本体纤维的晶体取向不可能完全一致. 因此, 分叉行为被认为是晶体的无序(或非晶体学对称)分叉.

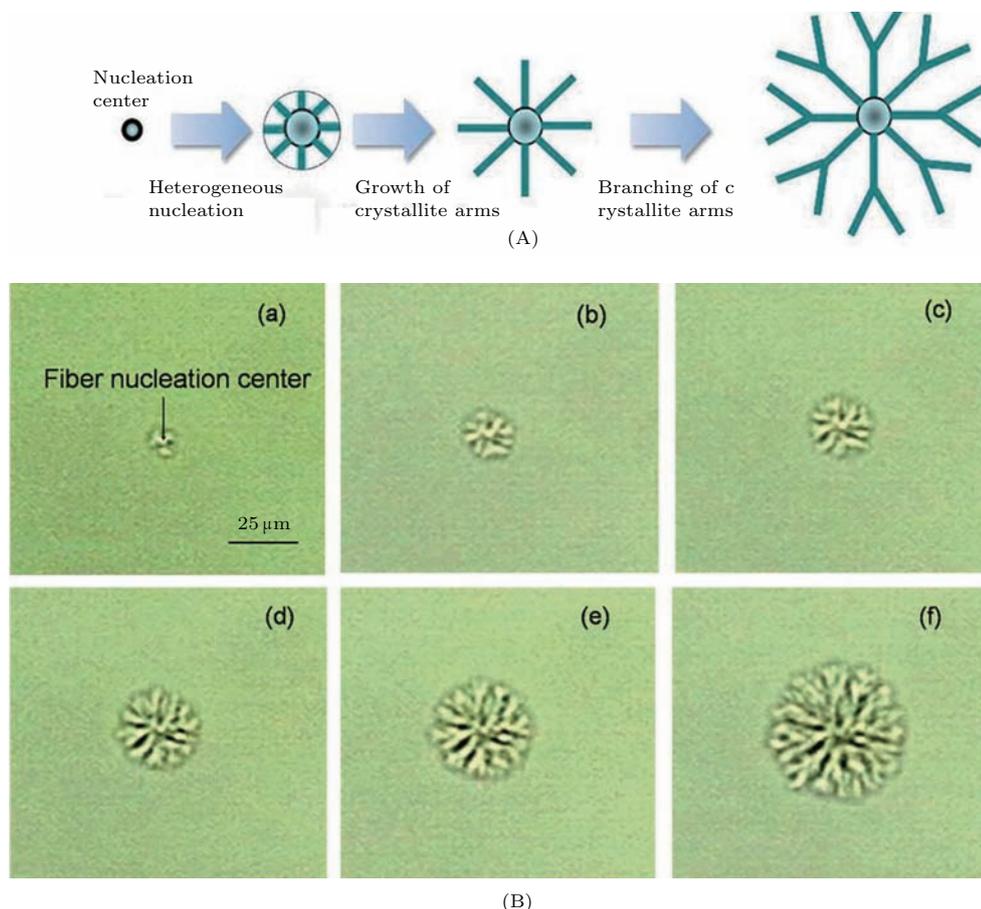


图6 (A) 通过成核、生长和纤维晶体支化形成晶体纤维网络的示意图^[23]; (B) 光学显微镜观察 N-月桂酰基-L-谷氨酸二正丁基酰胺 (GP-1) 纤维网形成过程^[42]: (a) 纤维的初级成核从一个成核中心开始; (b)—(f) 生长和支化过程, 其中两个相邻的照片之间的时间间隔是 0.2 s (溶剂为 1, 2-丙二醇)

Fig. 6. (A) Schematic illustration of crystalline fiber network formation through the nucleation, growth and branching of fiber crystallites^[23]; (B) optical microscopic observation of N-lauroyl-L-glutamic acid di-n-butylamide (GP-1) fiber network formation^[42]: the primary nucleation of the fibers initiate from a nucleation center (a); the growth and branching process is shown by (b)–(f), in which the time interval between two neighboring photos is 0.2 s (solvent is 1,2-propanediol).

2.4.1 超分子凝胶介观网络中纤维侧面分叉的形成

在低的过饱和状态下, 自由能势垒 ΔG_{mis}^* 值较大, 无分叉的单根纤维最先形成. 当过饱和度增加 (ΔG_{mis}^* 减少) 时, 纤维的分叉从侧面开始, 因为这些晶面上生长进行最缓慢, 可以获得最大的有效表面过饱和度. 随着过饱和度的进一步提高, 纤

维生长尖端的 ΔG_{mis}^* 值很低, 有利于分叉行为的进行.

2.5 超分子凝胶介观网络中纤维/聚合物的侧边融合的形成

纤维侧枝也可通过聚合物链的侧基结合实现. 这种分叉行为通常在聚合物凝胶中观察到. 基于电

子扫描显微镜图像和分子动力学(MD)模拟提出纤维的分叉行为分四步进行^[8]: 第一步, 由于淬火后分子间的氢键作用, 纤维聚合物链变强; 第二步, 具有弹性的聚合物链变刚性, 这促进成核点在最初以自身外延方向的成核; 第三步, 最初形成的成核点作为即将作用的加强链段的基质, 此过程使纳米纤维变粗; 第四步, 已存在成核点的外延生长使纤维变长^[8,43,44].

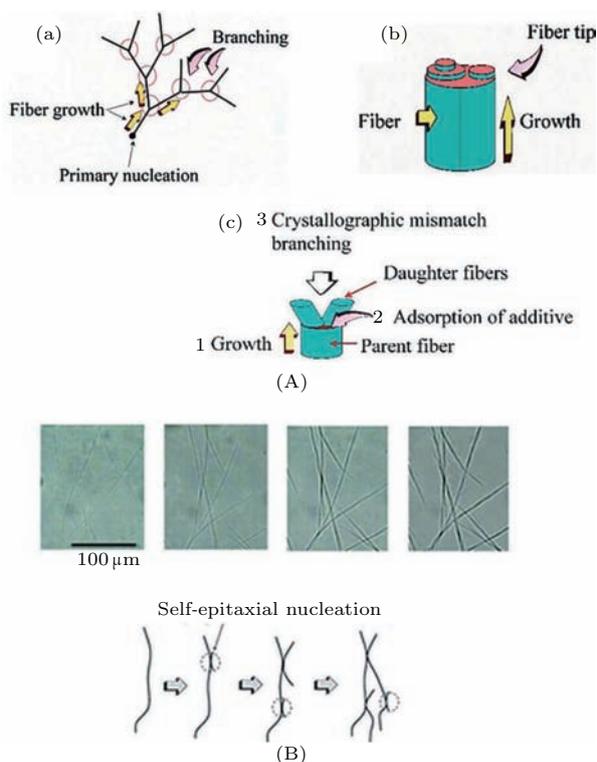


图7 (A) (a), (b) 末端化和凯莱树形网络的形成示意图^[16]; (B) (c), (d) I型结晶纤维侧分支, 原位观察I型纤维侧分支^[42]

Fig. 7. (A) (a), (b) Schematic illustration of the tip branching and the formation of Cayley tree-like networks^[16]; (B) (c), (d) type I side branching of crystalline fibers, and in situ observation of the type I side branching of fibers^[42].

3 超分子结构分析

超分子材料具有多个结构层次特征. 各种表征方法都可以提供凝胶结构在不同尺度上的详细信息. 然而, 从单一的表征方法获得的信息通常是不足以揭示超凝胶结构特性, 应该采用互补的多种手段建立一个综合性的凝胶结构表征数据, 以表征纤维形态、分子堆积和分子间相互作用等. 常用的表征手段包括: 流变学方法、光谱学方法、显微镜方法和衍射方法等^[7].

3.1 流变学方法

凝胶的宏观性质主要取决于凝胶的多级结构, 在一定程度上也受二级结构的影响. 凝胶的流变学性质及其随时间的变化可用流变仪测定, 流变学测量是观察超分子内部结构变化的窗口. 凝胶体系在宏观上看是一种没有流动性的半固态物质, 研究凝胶形成过程的流变学性能变化, 可以测得介观结构的形成, 比较得出凝胶强度的强与弱, 并分析出影响这些性能的因素, 从而推测出凝胶结构. 所得的数据常用于不同结构的凝胶因子之间的比较以及根据给定凝胶的强度和弹性来评测其潜在的实际应用价值.

具体说, 流变可以提供关于凝胶中网络结构类型的信息, 例如交联的类型和强度. 可用的方式有多种, 包括平行板式、同轴圆筒式、锥板式等, 但都需要先把一薄层凝胶平铺于静止部件和移动部件之间. 通过测量材料对振荡应力的响应, 可以得到几个变量, 其中最常用的包括 G^* (复数模量), G' (储存模量或称弹性模量) 和 G'' (损耗模量或称黏性模量). 通过这些变量与振荡频率、施加的应力、温度、凝胶因子的浓度等做图, 可以得到凝胶体系的一些特性^[45,46]. 但是, 流变学方法只能提供凝胶体系在宏观方面的某些信息, 但却无法给出凝胶因子自组织(一级结构)方面的信息. 为了能够设计合成新型的凝胶因子, 我们需要知道凝胶因子是怎样通过分子识别和自组装来形成凝胶的, 因此我们需要一些其他的技术手段来获得分子凝胶一级结构方面的信息.

结晶度可以从材料的弹性来获得. 根据爱因斯坦方程, 在一个系统中, 悬浮颗粒的体积分数与其比黏度 η_{sp} 有关^[47].

$$\eta_{sp} \approx F\varphi, \quad (5)$$

其中

$$\eta_{sp} = (\eta^* - \eta)/\eta^0. \quad (6)$$

因此, 结晶度可以由下式得到^[48]:

$$\begin{aligned} X_{cr} &= \varphi(t)/\varphi(\infty) = \eta_{sp}(t)/\eta_{sp}(\infty) \\ &= (\eta^*(t) - \eta)/(\eta^*(\infty) - \eta) \\ &= (G^*(t) - G^*(0))/(G_{max}^* - G^*(0)), \end{aligned} \quad (7)$$

其中 η^* 和 η_0 分别是系统黏度和溶剂黏度的复数; F 是颗粒形状决定的因素. 黏弹性模量 G^* 可以

从流变学测量得到. 根据方程(5)和(6), 通过 $\ln[-\ln(1 - X_{cr})]$ 对 $(t - t_g)$ 绘图, 可以得到一直线, 斜率等于 D_f . 此法已成功用于量化在溶剂异硬脂醇中N-月桂酰基-L-谷氨酸二正丁基酰胺(GP-1)纤维网形成的动力学^[19]. 结果与动态光散射得到的结果一样, 但是得到的散射数据更少. 基于Avrami方程, 流变变化也已用于通过研究正烷烃中5 α -cholestan-3 β -yl N-(2-naphthyl) carbamate凝胶化的动力学, 以及乙酸乙酯中3 β -cholesteryl N-(2-naphthyl) carbamate凝胶化的动力学^[49,50]. 结果与小角中子散射、荧光和圆二色所得到的结果一致. 然而, 与其他方法相比, 流变方法可以同时揭示弹性材料在早期的小聚集体, 以及后期的较大的聚集体. 使用流变数据, Lam等^[51]推导出了12-羟基硬脂酸纤维(HSA)在矿物油中的分形维数关于冷却速率的方程. 在低冷却速率(即小于5 °C—7 °C每分钟), 在分形维数为0.95和1.05之间, 长纤维可以形成. 快速冷却时(即大于5 °C—7 °C每分钟), 即分形维数在1.15和1.32之间, 短支纤维可以形成. 这意味着在较高的冷却速率下, 纤维较少线性化, 而更容易支化.

3.2 显微镜方法

扫描探针显微镜(包括AFM, STM等)是具有较高分辨率的技术, 虽然也具备在潮湿条件下对凝胶样品进行原位成像的潜在能力, 但为了易于成

像, 一般也要先制成干燥样品.

电子显微镜技术(包括扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM))的分辨率可以高达0.2 nm, 因此它可以提供凝胶中聚集体形貌方面的有用信息. 但在标准操作条件下(高真空), SEM和TEM都需要先把样品绝对干燥, 这样就不可避免地引入人为因素. 干凝胶的形态结构并不一定代表湿凝胶的形态结构, 因为干燥过程中可能会出现纤维损伤或次级组件^[52]. 为了减少结构变化的可能性, 可以用冷冻断裂/刻蚀扫描显微和冷冻透射电镜技术用来研究湿凝胶的结构. 如图8, 通过SEM和AFM技术, 干凝胶的纤维状结构可以清楚地展现. 最近, 低温技术被应用于凝胶体系, 可以对凝胶的本征状态进行纳米级别的成像(cryo-TEM). 在低温成像时, 需要先把凝胶样品在液态乙烷中瞬时冷冻成玻璃状物质, 这样就可以用电子显微镜直观地看到溶剂中的分子组装体.

利用显微镜技术, 我们可以直接观察到给定凝胶体系的微米或纳米结构. 偏光显微镜(POM)技术虽然分辨率相对较低(理论上最高分辨率只有0.2 μm), 但由于其不需要对凝胶样品进行预处理, 所以也常用来观测凝胶原位的聚集结构. POM可以不用通过冷干技术提供湿凝胶的纤维结构, 可将湿凝胶密封的玻璃毛细管里, 加入硅油, 获得湿凝胶的POM图像^[54]. 另外, 消光图案还可以提供聚集体有序度方面的信息^[9].

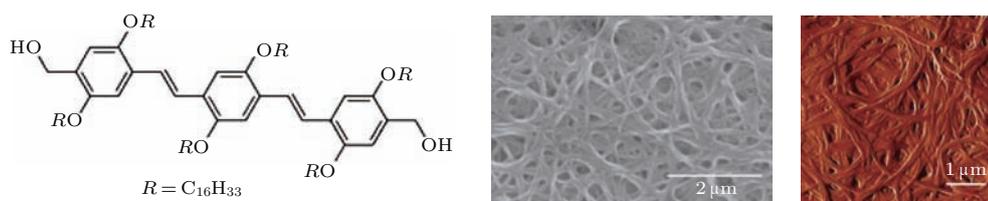


图8 分子式及其SEM和AFM照片^[53]
Fig. 8. Molecular formula, SEM and AFM^[53].

3.3 衍射和散射方法

X-射线粉末衍射(XRD)对于解释凝胶体系中的分子排列结构很有帮助. 其中最有用的信息就是最大晶面间距也就是晶体结构中的最长重复距离可以通过XRD手段得到. 通过晶面间距与分子尺度的比较, 可以确定分子是以完全伸展或是弯曲构型亦或是部分互穿重叠的构型堆积在一起. 通过一组相关最大晶面间距之间的比例关系可以区分层

状堆积(1, 1/2, 1/3)和六方堆积(1, $1/\sqrt{2}$, $1/\sqrt{3}$). 另外, 相关分子的晶体结构也可以反映凝胶中分子的堆积方式, 理想的情况是得到凝胶因子分子自身的各种可能的多形体的晶体结构. 比较凝胶与各种晶体的XRD谱图, 最相近的晶体堆积结构可视为凝胶的分子堆积模型^[9]. 单晶X射线衍射结晶学可以解析晶体结构, 但是培养出适合做衍射的凝胶单晶并不是一件容易的事情.

小角散射技术 (SAS), 包括 X 射线小角散射技术 (SAXS) 和中子小角散射技术 (SANS) 是提供凝胶结构信息的有力手段. 它们可用于测量纳、介观结构, 晶粒形状、大小、取向及有序度以及结晶度等 [55–58]. 相比传统的 X 射线源, SAS 一般采用同步辐射源具有高强度, 可对凝胶进行更好的表征, 分辨率可与 TEM 相近 [59–61]. SAS 是一种基于模型的方法, 涉及大量的数学运算, 但许多拟合程序都适用. 在获得某一种凝胶的 SAS 数据后, 需要选择一个合适的模型 (例如, 刚性杆、管、带或圆柱), 然后, 在优化各项拟合参数 (例如大小、持续长度等) 后, 比较模拟的和实验的 SAS 数据, 从而验证所选择的模型的正确性.

SAXS 是一种根据颗粒平均尺寸和形状来分析颗粒体系结构的方法. 图 9 为形状因子 P 与散射矢量长度 q 的双对数关系. $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, 其中 2θ 为观察角, λ 为入射 X 射线波长, q 的单位是长度的倒数. 颗粒的形状因子 P 是个干涉花样的强度, 其振荡的方式与颗粒的形状相关. q 的不同次方对应不同形状和尺寸的物质, 图中红色曲线代表片状颗粒, 绿色曲线代表柱状颗粒, 蓝色曲线代表球状颗粒. q 在不同范围内可以表征颗粒的不同参数: q 较小时 (淡黄色区域), 可表征颗粒的大小 (旋转半径); q 适中时 (棕色区域), 可表征形貌 (截面结构); q 较大时 (蓝色区域), 可表征面积 (体比表面). 通常 X-射线采用透射模式穿过样品, 处于光束中的颗粒就会发出它的信号, 测试的角度范围为 0.1° — 10° . 可分析固体或液体, 其中包含有固态、液态甚至是气态畴区 (即所谓的颗粒), 在不破坏凝胶结构的情况下对其结构进行精确分析, 而且所需样品量少. 测试的颗粒尺寸范围为 1 — 100 nm, 测试溶液的浓度范围在 0.1 wt%— 99.9 wt%. 因高原子序数的材料构成的颗粒在较轻元素构成的溶剂中有更高的对比度, 探测下限也小, 所以应尽量避免使用含重元素的溶剂因为其对 X 射线的高吸收度 [62].

SANS 是一种利用低散射角处弹性中子散射研究不同物质内部介观尺度 (1 至数百纳米) 结构的实验技术. 中子小角散射在许多方面与 X 射线小角散射类似. 相对于 SAXS, 中子小角散射的技术优势在于其对轻元素的敏感、对同位素的标识以及对磁矩的强散射. SANS 测试依靠氢和氘的中子散射不同, 因此需要氘代凝胶溶剂和凝胶本身, 氘代化很重要, 但是也很困难.

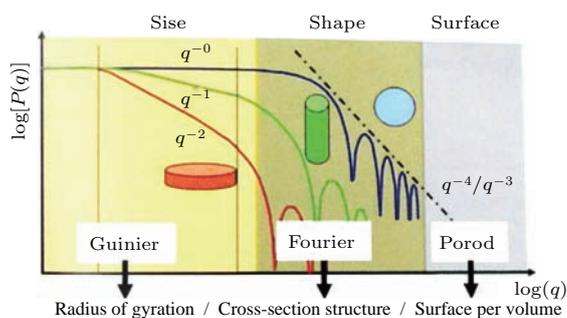


图 9 形状因子 P 与散射矢量长度 q 的双对数关系 [62]

Fig. 9. Double logarithmic chart of shape factor P and scattering vector length q [62].

3.4 谱学方法

各种各样的谱学技术已经被广泛应用于分子凝胶体系, 包括红外光谱 (FTIR), 紫外光谱 (UV)、荧光光谱 (PL)、核磁共振波谱 (NMR) 和圆二色谱 (CD) 等, 这些谱学方法都可以提供凝胶体系中分子自组织方面的信息 [63,64]. 由于很多谱学技术都具有温度敏感性, 因此它们也可以用来确定凝胶体系的相转变温度 T_g . 但是, 由于谱学技术检测的一般是凝胶体系一级或二级结构的变化, 而流变学技术检测的是三级结构的变化, 因此由其测得的凝胶相变温度与流变学方法测得的数值经常存在一定的差异. 此外, 谱学法可以用来检测凝胶过程中的聚集现象的物理性质, 如考察影响凝胶过程的分子间相互作用.

NMR 可探测超分子凝胶单个原子核的环境, 用于研究超分子凝胶的结构、网络结构形成动力学、聚集体和相互作用.

CD 光谱的原理依据左和右偏振光吸收差异, 因此, 只限制在对手性凝胶剂或液体研究. CD 光谱研究立体异构手性超分子的分子内和分子间相互作用最方便的方法之一. CD 光谱仪是非常敏感的, 无损伤和可快速测试的仪器 [65].

3.5 动态光散射

动态光散射 (DLS) 是种可以测试悬浮液, 聚合物溶液和超分子体系中的小颗粒的粒径分布和大小、结构形成、小颗粒相互作用的技术, 也可用于探测复杂流体, 如聚合物浓溶液的行为. DLS 的工作原理: 布朗运动的速度依赖于粒子的大小和粒子所在介质 (例如溶液: 水, 有机溶剂等) 的黏度, 粒子越小, 介质黏度越小, 布朗运动越快, 并通过扩

散系数的流体动力模型导致粒径的表征^[66]. 流变学方法类似, 通过观测光散射随时间的变化情况, DLS 还能应用于测量凝胶的生长动力学, 以及分形维数^[67]. 该法不仅具有不干扰不破坏体系原有状态的优点, 对于多分散体系还能提供质点大小分布的信息. 动态光散射是研究与质点运动相关联的散射光强涨落过程, 故亦可用于测定非球形质点的转动扩散系数, 研究分子的构象变化、分子链的柔性、胶团的球-棒转变, 尤其在相变系统中, 更显示出其优越性^[68].

4 结构与宏观性能的关系

在材料科学与工程领域中, 性能始终是关注的中心. 如引言所叙, 人们能通过构筑材料的特定结构获取材料的特定性能. 由于介观结构是决定软物质宏观性能的关键, 从介观角度设计并制备所需性能的软物质是核心, 其原理可通过材料创新三角形表示(图 10)^[69]. 具体可通过如下步骤进行: 首先, 建立结构和性能之间关系, 以及材料的形成动力学; 然后, 据此控制材料的结构获得特定性能.



图 10 材料创新三角形, 基于对材料的结构性能间的关系及材料的形成动力学的理解来构建柔性功能材料^[40]

Fig. 10. Materials innovation triangle. The elegant engineering of materials based on a thorough understanding of the correlation between the structure and the performance of materials and the formation kinetics^[40].

网络存在于很多超分子凝胶中, 许多人只关心超分子凝胶特性, 而忽略了结晶网络的作用, 因此对它的形成过程及与材料性能的相互关系的认识缺乏, 使其在材料科学领域引起了很多的“疑问”. 相邻纤维网络间的“连线”对于具有多级结构的超分子凝胶是十分重要的^[70,71], 多域网络材料的机械强度和稳定性是由纤维网络中的域间或节点间的“连线”, 或者不同层次网络的协同所决定的^[37].

决定介观材料的晶体和/或域网络因素总结如下.

1) 拓扑结构: 节点的拓扑结构说明节点相互连接的方式. 换句话说, 它决定了网络形成与否和网络的紧密程度如何^[46].

2) 相关长度: 两个物理或热力学相关点之间的平均距离. 对于纤维的晶体网络, 指的是两个网络的相邻点之间的平均距离^[72].

3) 结构单元的有序性和对称性. 在许多例子中, 晶体网络中的微晶是各向异性的. 这些晶体的对称相关性和有序性决定了材料的性能^[3]. 例如, 丝纤维和生物矿物的粗糙度强烈依赖于其晶体的有序.

4) 连接或相互作用的强度. 网络的稳定性直接依赖于相邻结构单元的连接或相互作用的强度. 这些连接可以是物理性的, 或者化学性连接/键合, 或者零连接^[3,72].

对于弱域域相互作用多域网络, 其流变性能不仅由单个晶体网络的性能决定, 也由它们之间的相互作用共同确定. 把 G'_{fiber} 定义为单个网络的储能模量, G'_{domain} 定义为多域网络的储能模量. 类似于单纤维网络, G'_{domain} 与多域纤维网络的相关长度 ζ 遵循幂函数 $G'_{\text{domain}} \sim -\zeta^{-r}$.

对于强域域相互作用多域网络, G' 和机械性能是由多级网络结构协同决定的. 当平均域大小减小到纤维/晶体网络的大小, G' 和机械性能将仅由晶体网络决定(图 11). 经过热力学驱动力或将空间限制控制, 这样的变化是可以发生的. 超分子凝胶的域网络结构相比单个晶体网络要弱得多. 一旦多级结构转换为单级结构(即单纤维/晶体网络), G' 和/或机械性能将急剧变化^[25,73].

如图 12, 家蚕蚕丝纤维由大量 30 nm 左右的纳米原纤组成^[52]. 蜘蛛丝也有与此相似的多级介观结构. 如斑络新妇(Nephilapilipes)蜘蛛丝由大量 35 nm 左右的纳米原纤组成圆柱体^[74]. 丝纤维可以溶解在水中形成水凝胶, 蜘蛛丝和蚕丝凝胶是由 β 微晶和非晶肽链自组装成分子网络纳米原纤, 由纳米原纤进一步组成原纤网络^[74,75]. 丝凝胶对应于一个蛋白质分子晶体网络, 而丝原纤对应于域网络. 无论蚕丝还是蜘蛛丝凝胶, 它们的力学强度是由分子晶体网络和域(纳米纤维)网络共同决定的^[3,76].

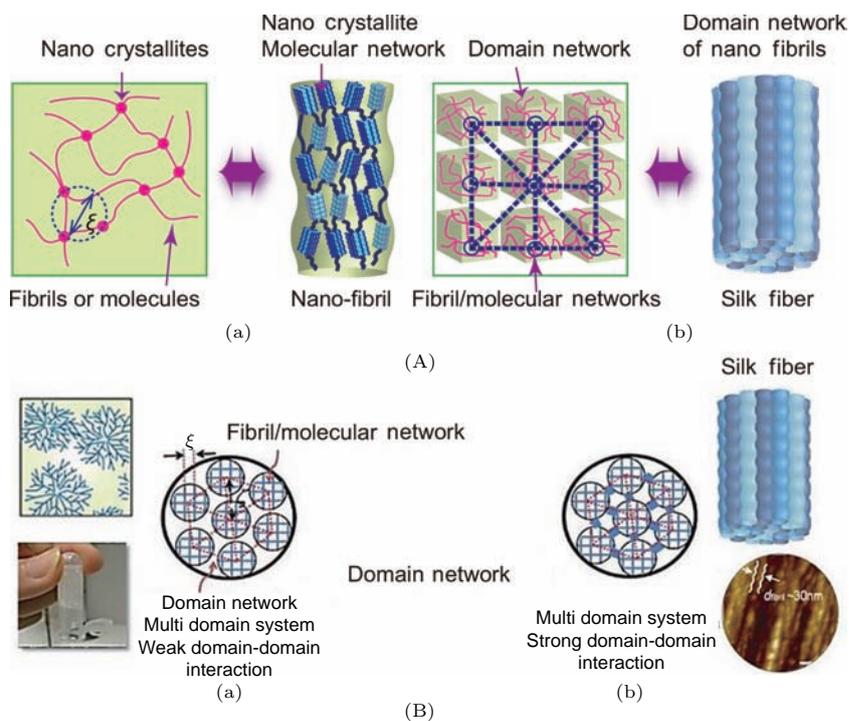


图 11 (A) 比较柔性材料和丝纤维的多级网络结构^[4], (a) 为“单个”结晶网络和丝中的纳米原纤维, (b) 为多域纤维网络和纤维束; (B) 三种典型多级结构, (a) 为域-域相互作用很弱或为零的多域结构; (b) 为域-域相互作用很强的域结构

Fig. 11. (A) Comparison between the hierarchical network of soft materials and the silk fibre^[4]: (a) “single” crystal network and nano-fibril in silk; (b) multidomain fibre network and fibril bundle. (B) Schematic illustration of three typical hierarchical structures: (a) a multi-domain system, in which the domain-domain interaction is weak or zero; (b) a multi-domain system, in which the domain-domain interaction is strong or infinite.

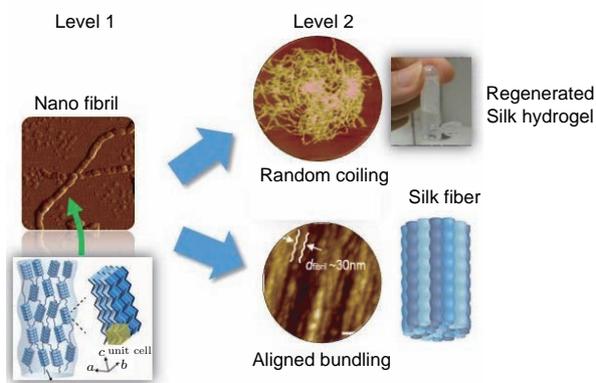


图 12 蚕丝和蜘蛛丝纤维与再生丝水凝胶多级结构
Fig. 12. Multi-level structures of silk and spider silk fibers, and their regenerated silk hydrogels.

5 超分子凝胶的设计与调控

近些年来, 伴随着超分子化学和分子自组装的发展, 超分子凝胶体系越来越引起人们的关注. 科学家开始尝试着设计合成这样的分子体系, 并探究它们的自组装特性. 尽管目前仍然没有“通用的”方法来设计新型凝胶因子的分子结构, 但是随着人

们对凝胶化过程的逐步理解和各种不同类型的凝胶因子取得重大进展, 人们可以逐渐根据它们结构的性质和与液体相关的性质来构成一个复杂的结构数据库, 进而来辅助设计新的凝胶分子^[77]. 其中, 我们着重强调分子间的作用力和溶剂影响在凝胶设计的重要性.

构筑超分子凝胶的驱动力有很多, 常见的有 $\pi-\pi$ 共轭相互作用、主客体作用、氢键、范德瓦耳斯力、金属配位作用和离子间相互作用. 因此, 为了促进凝胶形成, 所设计的凝胶剂结构应能加强分子间的相互作用. 例如, 为了使得茈二酰亚胺的 $\pi-\pi$ 堆积作用更稳固, 人们通过引入脲基之间的氢键, 来增加分子间的相互作用. 正如预期一致, 实验证实这一策略有助于凝胶转变^[78]. Dastidar 等^[77] 还通过晶体工程方法深入地研究过分子间相互作用的重要性. 另一方面, 研究人员发现溶剂对凝胶过程的改变具有重要影响, 美国乔治敦大学的 Richard G. Weiss 教授和加拿大圭尔夫大学 M. A. Rogers 教授最近发表了一篇重要综述, 详细阐述了溶剂对凝胶形成的影响^[79].

为了对凝胶网络进行微纳米构筑, 我们可通过控制热力学驱动力, 添加分叉促进剂, 引入超声波等形式来调节网络节点的形成以及网格的大小, 以此实现网络构筑及微纳米结构的调控.

5.1 热力学驱动力调控

过饱和(结晶的热力学驱动力)是控制纤维分支的主要参数. 过饱和不仅影响成核速率, 而且减少(在较高的过饱和)和增加(在较低的过饱和)核相和基质(纤维)间结构匹配从而影响纤维分支. 凝胶浓度一定, 温度不同或相同, 浓度变化都会形成不同的过饱和. 除了过饱和, 冷却速率也是描述热力学驱动的主要因素. 高冷却速率(在很短的时间积累过饱和)导致了更薄和密集的分叉纤维(图 13(B) A, B). 证实了分子凝胶如琼脂糖凝胶的网络形成可通过成核控制 [16,19,20,23,46,80–83].

5.2 溶剂调控

在一个凝胶系统中, 溶剂占据了绝大部分体积, 显然溶剂也是影响凝胶性质不可忽略的因素. 凝胶超分子与溶剂性质之间的关系很重要, 但是有关溶剂对超分子凝胶体系的影响规律还不十分明确. 由于溶剂参数能在一定程度上直接或间接反映溶剂与凝胶因子的作用, 所以有研究者从溶剂参数角度来研究溶剂-凝胶因子作用的影响. 超分子凝胶形成的关键在于溶剂-凝胶因子作用和凝胶因子凝胶因子作用需满足合适的平衡条件(它们之间没有太大竞争), 使凝胶因子达到某一溶解-析出平衡状态. 目前, 这种利用溶度参数研究溶剂影响凝胶性质的方法主要用于氢键型超分子凝胶的研究. 一般而言, 如果一超分子凝胶在一溶剂中有较低的溶解度, 并且较难结晶, 由于动力学控制, 往会形成网络结构, 进而成凝胶. Hanabusa 研究组 [84] 报道了不同溶剂下的最低凝胶化浓度和溶剂的溶解度参数之间的关系. Makarevic 等 [85] 研究了各种不同醇类溶剂下的最低凝胶化浓度值与溶剂介电常数之间的关系. 一般来说, 溶剂氢键结合能力对氢键型超分子凝胶性质影响比其他分子间的作用力更为显著: 溶剂的氢键结合能力越强, 越容易与凝胶因子形成氢键, 凝胶的稳定性就越差 [86]. 这些研究证实了溶剂在成胶过程的重要性, 但是没有提出相关模型来帮助人们了解溶剂与成胶的关系. 所以系统研究溶剂极性等参数对凝胶的影响将有助于我

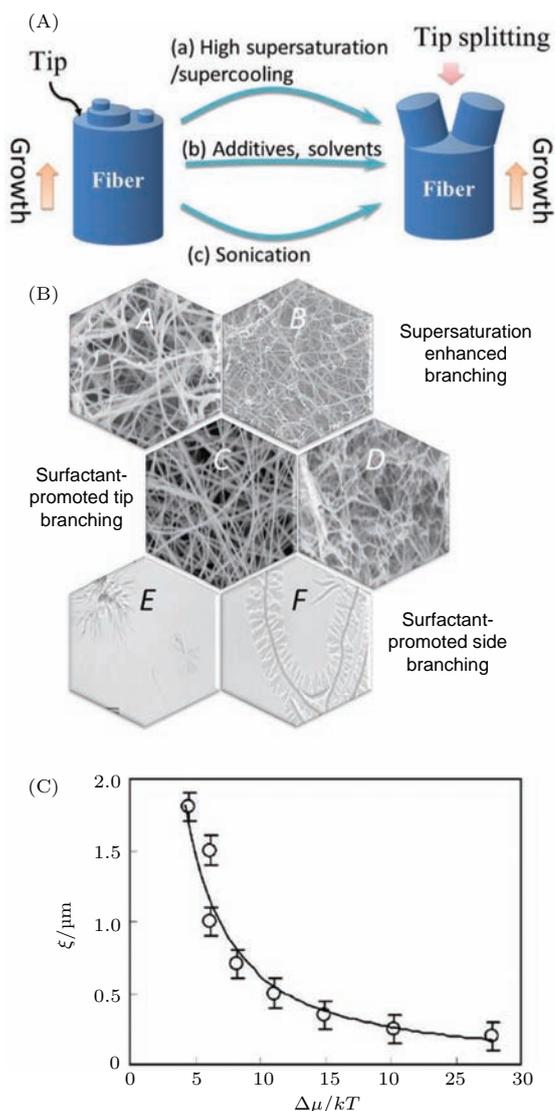


图 13 (A) 通过刺激增强的生长和扩散模式的纤维生长及分支示意图; (B) SEM 图像: 热力学驱动力导致的增强针尖分支 (B 的驱动力高于 A 的驱动力); 表面活性剂增强纤维针尖分支 (C 无表面活性剂和 D 有吐温 80 的羊毛甾醇 HAS 纤维); 表面活性剂增强的侧分支: 丙二醇中合成的 GP-1 纤维, E 没有表面活性剂, F 有司盘 20; (C) 纤维网络的相关长度与过饱和和效应的关系图; 小分子有机凝胶因子 N-月桂酰基-L-谷氨酸二正丁基酰胺在异硬脂醇溶剂中 [46,83]

Fig. 13. (A) Illustration of fiber growth and branching through the birth-and-spread mode; branching can be enhanced with stimuli; (B) SEM images: enhanced tip branching by raising the thermodynamic driving force (the driving force of B is higher than that of A); surfactant-promoted fiber tip branching (HSA fibers formed in lanosterol C without a surfactant and D with Tween 80); enhanced side branching by surfactant: GP-1 fibers formed in propylene glycol, E without surfactant, F with increasing concentration of span 20. (C) The effect of supersaturation on the correlation length of fiber networks. A small-molecule organic gelator, N-lauroyl-L-glutamic acid di-n-butylamide, grown from an isostearyl alcohol solution is used [46,83].

们对超分子凝胶体系的设计和对凝胶过程有新的认识.

5.3 化学引发调控

化学刺激是指杂质或特制的添加剂加入. 为了通过晶体错配, 合适的添加剂应强烈地吸附在生长纤维的表面以中断成核阶段, 或与生长纤维表面的结构匹配. 调节时需要考虑下述三点:

1) 大分子具有相对刚性的基本结构, 基于能量和熵的考虑, 具有一定刚性的大分子很容易吸附在界面上^[87,88];

2) 添加剂和基质间的强的相互作用导致表面上较强的吸附^[87-92], 由于晶体表面高度有序和刚硬, 为了获得最大的相互作用力, 添加剂分子通过调整他们的位置获得固体分子晶体表面的最佳相互作用;

3) 打断了底层晶体层生长的吸附剂, 其排斥来自于空间、静电、有磁/无磁、亲水/非亲水的物质, 可以通过将一些功能性的组分附加在添加剂分子的骨架上来实现.

这些大分子已经被证明是有效的, 比如满足以上描述的分子结构的聚合物. 除了聚合物之外, 表面活性剂也是一种拥有面间吸附能力的常用的化学试剂. 正是由于这种双亲性, 表面活性剂才可以在两种不同极性的物质直接进行吸附, 使得物质中的表面张力和自由能力减小. 因此, 表面活性剂也是一种适用的吸附剂.

(a) 聚合物添加剂

特制的添加剂, 特别是聚合物添加剂, 可被用来作为分支结构的催化剂, 以便纤维三维网状结构形成. 少量的乙烯/醋酸乙烯共聚物 (EVACP) 通过分支结构的促进, 使得 L-DHL (lanosta-8, 24-dien-3 β -ol : 24, 25-dihydrolanosterol 56 : 44) 在溶剂二-(2-乙基己基) 酯中形成了 3D 晶体网状结构. 当不添加这种聚合物添加剂时, L-DHL 结晶成了没有分支结构的短纤维膏状物. 这种聚合物引起的分支结构的促进作用使得 L-DHL 的顶端表面上产生了强烈的吸附作用, 正是这种作用导致了不协调的结晶现象.

(b) 表面活性剂

使用不同的表面活性剂来增强纤维的尖端和侧分支结构. 比如在异硬脂醇中, 少量的吐温 80 增加了 GP-1 的顶端分支结构. 没有了表面活性剂,

在低饱和度的 GP-1 中生成了拥有少量分支结构的细长型纤维 (图 13 (B) C). GP-1 纤维的分支长度减少了 2.5 μm 到 400 nm (图 13 (B) D). 这种表面活性剂对在苯甲基苯酸盐中生成的羊毛甾醇纤维的分支结构产生了相似的影响. 司盘 20 增强了 GP-1 纤维在丙二醇中的侧分支结构, 这就使得纤维结构由球状变成了梳状和刷状 (图 13 (B) E, F).

5.4 外场刺激调控

在众多的外部物理刺激因素中, 光^[93]和电场^[94,95]被成功地用于转变涉及凝胶、胶束、囊泡, 以及膜的分子的聚集形态. 然而, 要开发出一种能控制分子/晶体网络间的层次结构的方法, 仍然是个挑战. 超声在声化学领域被看成是一个强有力的刺激因素^[96,97], 由于其不同的物理和化学作用, 如空化、激动、声流、扩散和长期的机械破碎, 用来控制晶体纤维网络的形成^[5,98-102]. 在超分子凝胶制备过程中, 超声存在两个相反的影响. 一方面, 自组装三维互联纳米晶体纤维网络结构, 可通过超声实现^[103]. 超声波的空化作用及其化学效应可以诱导一些分子的聚集, 从而促进凝胶化过程, 可使得正在转变过程中的非凝胶溶液或弱凝胶迅速转变成强凝胶, 且储能模量提升 3 个量级, 凝胶化性能提升 4 倍. 其中的主要原因是超声波能促进成核, 因此促进了成胶. 另一方面, 在过度的冗长的超声的使用, 由于超声作用的机械效应, 破坏了凝胶中的介观网络结构, 从而抑制凝胶化过程^[104], 分子溶胶 (或其他材料) 受损或者完全被毁坏^[105].

除了超声刺激以外, 电、磁在原则上也能刺激类似的转变^[106,107]. 这些技术令人们可从迄今被认为是“无用”的材料中, 来生产具有显著地宏观性能改观的自支撑超分子凝胶, 而无需使用化学刺激.

6 超分子材料的杂化与功能化

6.1 分子改性功能化凝胶

近年来, 将凝胶因子通过改性合成功能化改性凝胶成为人们关注的热点. 功能分子的引入不仅能够改善超分子材料的物理机械性能, 还可以赋予超分子凝胶新的功能, 进而拓宽其应用范围 (如环境响应材料、人工智能材料、生物医用材料、分子器

件等领域). 例如, 为了赋予凝胶特定的刺激响应性质 (如对光、pH、磁的响应等), 人们可以通过分子修饰或掺杂等方法将超分子凝胶功能化. 以光响应凝胶为例, 通过采取分子识别与组装的方式将光响应性基团如偶氮-苯、碳-碳双键等引入到凝胶因子中, 该功能化凝胶因子所得到的超分子凝胶就具有光响应的性质. 在光照条件下, 与未功能化的凝胶因子相比, 功能化凝胶因子大多数会发生结构改变, 进而影响甚至破坏凝胶原有的自组装结构. 因此, 功能化改性凝胶的响应过程通常伴随着凝胶到溶胶或溶液的相转变过程^[109]. 例如, ALS 型凝胶因子, 棒状的 ALS 的分子比他们在弯曲形态下更容易成胶 (图 14)^[108]. 因此, 在光照射条件下, 反式异构体的偶氮苯 ALS 可以转变得不能形成凝胶的顺式异构体^[108].

6.2 介观功能化组装功能化超分子凝胶

介观材料研究中, 近期提出“介观功能化组装”的概念^[22]: 通过材料功能化组装, 将功能化分子、量子点等通过分子识别统一组装在软材料的介观网络结构中, 使之既保持原有性质, 又添加额外性

能 (图 15). 在这过程中, 功能材料中的功能性纳米材料/分子可以被称为“组件”, 而功能性材料周围的材料可被认为是“基体”. “组件”材料和“基体”

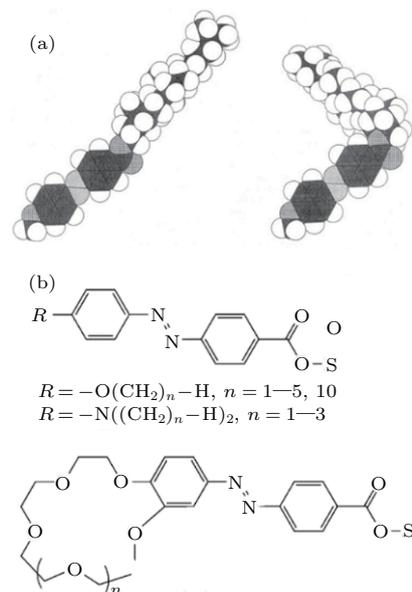


图 14 (a) 不同形态的 ALS 分子; (b) 两种典型的偶氮苯功能化的凝胶因子^[108]

Fig. 14. (a) Different forms of ALS molecule; (b) two typical azobenzene functionalized gelators^[108].

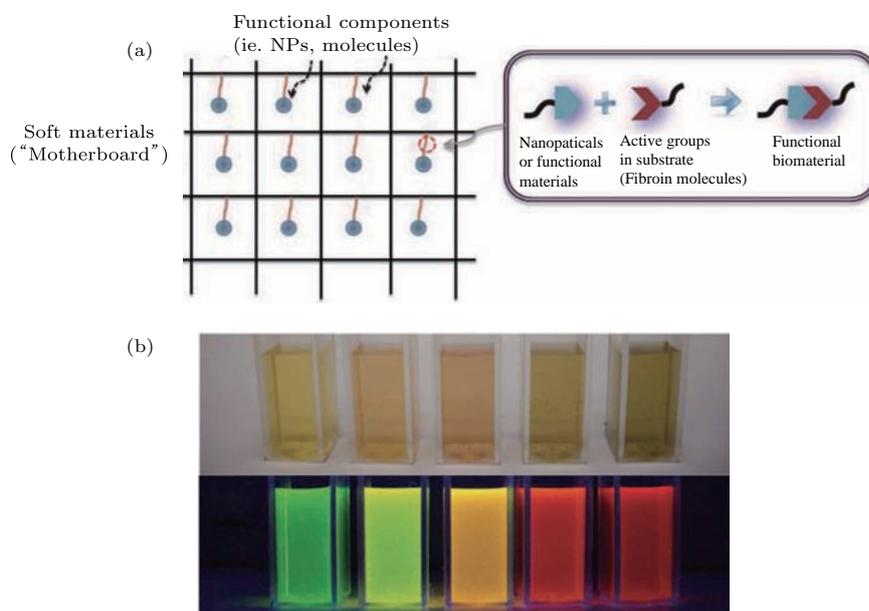


图 15 (a) “柔性材料介观功能化组装”的原理与方针: 1) 探讨柔性材料的微纳米结构, 为设计可嵌入的功能分子及纳米材料提供依据; 2) 设计功能分子或材料组件, 使之具有与柔性材料分子相识别与作用的基团, 及与柔性材料的介观空间容纳及物理环境相适应的尺寸与性质; 3) 寻找功能组装最有效的方式; (b) 量子点^[112]

Fig. 15. (a) Principles and guidelines of “mesoscopic functional assembly of soft material”: 1) investigation of the micro/nano structures of soft materials for the design of embeddable functional molecules and nanomaterials; 2) design of functional molecules or material components, so that it has the recognition and interaction groups to soft materials, and the size and properties to match the accommodable mesoscopic space and physical environment of soft materials; 3) find the most effective way to functionally assemble; (b) quantum dots^[112].

材料在介观尺度的组装, 协同效应是关键. 在此背景下, 需要重点考虑到下面两个关键技术: 1) 分子识别; 2) 结构组装. 可在超分子凝胶分子上设计可识别基团, 与功能性的材料识别或反应. 此外, 超分子凝胶的特殊结构应能容纳功能材料, 为介观组装提供空间^[110,111]. 可以将药物分子诱导组装成超分子组装缓释药物, 降低药物进入机体的吸收速率, 从而起到更加的治疗效果. 还有一些功能性杂化超分子组装于网络内, 使之能进行分子筛选, 药物运输.

7 结论与展望

由无定形分子聚集体、晶体或部分晶体按一维、二维或三维结构排列可形成特殊的超分子凝胶, 这些特殊的结构特征赋予其独特的性质和功能^[113]. 超分子也可以与一些药物、生物因子等自组装形成三维网络结构并将相关的因子困在稳定的三维网络中, 这种特殊的网络结构及功能基团赋予超分子凝胶特殊的性质, 如高弹性、记忆功能、良好的生物相容性, 以及对外界刺激的快速响应, 包括对 pH、光、电、磁、温度、超声、化学试剂等的响应^[114]. 这些性质使超分子凝胶受到越来越多的关注, 并被广泛作为弹性体、自适应、自修复、响应刺激材料应用于催化、分离、药物传输、基因传输、组织工程、生物成像、组织工程、创口愈合、人造皮肤、柔性生物光电器件、光动力治疗、海洋原油污染处理等^[7,113,115,116].

从基础研究方面而言, 目前对超分子凝胶材料的介观结构的认识还处于初步的探索性阶段, 充分研究超分子凝胶材料的制备-介观结构-性质-功能的关系, 有助于人们优化和设计超分子材料, 探索其在各个领域的应用, 并推动超分子凝胶材料的快速发展. 现在超分子凝胶材料已经对许多领域产生了重大的影响, 因此从应用研究方面而言, 发展适用于实际情况下的材料是当下的迫切需求, 进一步的研究有助于推动我国相关领域的发展, 并对社会经济发展做出重大贡献.

参考文献

[1] Li J L, Liu X Y 2013 *Soft Fibrillar Materials: Fabrication and Applications* (Vol. 1) (Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) p163

[2] Hemminger J 2012 *From Quanta to the Continuum: Opportunities for Mesoscale Science* (Vol. 1) (U.S. Department of Energy: Basic Energy Sciences Advisory Committee)

[3] Xu G, Gong L, Yang Z, Liu X 2014 *Soft Matter*. **10** 2116

[4] Lin N, Liu X Y 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 7881

[5] Sangeetha N M, Maitra U 2005 *Chem. Soc. Rev.* **34** 821

[6] Foster J A, Steed J W 2010 *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 6718

[7] Yu G, Yan X, Han C, Huang F 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 6697

[8] Xiong J Y, Liu X Y, Li J L, Vallon M W 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 5558

[9] Estroff L A, Hamilton A D 2004 *Chem. Rev.* **104** 1201

[10] Garlaschelli L, Ramaccini F, Delia Sala S 1991 *Nature* **353** 507

[11] Lipowitz A 1841 *Justus Liebigs Ann. Chem.* **38** 348

[12] Lin N, Toh G W, Feng Y, Liu X Y, Xu H 2014 *J. Mater. Chem. B* **2** 2136

[13] Seiffert S, Anthamatten M 2015 *Supramolecular Polymer Networks and Gels* (Vol. 268) (Switzerland: Springer) p1

[14] Nguyen A T, Huang Q L, Yang Z, Lin N, Xu G, Liu X Y 2015 *Small* **11** 1039

[15] Li J L, Liu X Y 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 15467

[16] Liu X Y, Sawant P D, Tan W B, Noor I, Pramesti C, Chen B 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 15055

[17] Liu X Y, Sawant P D 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3518

[18] Liu X Y, Sawant P D 2002 *Chem. Phys. Chem.* **3** 374

[19] Liu X Y, Sawant P D 2002 *Adv. Mater.* **14** 421

[20] Sawant P D, Liu X Y 2002 *Chem. Mater.* **14** 3793

[21] Albert R, Barabási A L 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 47

[22] Yu R, Lin N, Yu W D, Liu X Y 2015 *Cryst. Eng. Comm.* **17** 7986

[23] Li J L, Liu X Y 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3196

[24] Xiong J Y, Liu X Y, Li J L, Vallon M W 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 5558

[25] Yuan B, Li J L, Liu X Y, Ma Y Q, Xu H Y 2011 *Chem. Commun.* **47** 2793

[26] Yuan B, Li J L, Liu X Y, Ma Y Q, Wang Y J 2012 *Soft Matter*. **8** 5187

[27] Li J L, Liu X Y, Wang R Y, Xiong J Y 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 24231

[28] Shi J H, Liu X Y, Li J L, Strom C S, Xu H Y 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 4549

[29] Vandewalle N, Ausloos M 1997 *Phys. Rev. E* **55** 94

[30] Avrami M 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 1103

[31] Witten Jr T, Sander L M 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400

[32] Wang R, Liu X Y, Xiong J, Li J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7275

[33] Strom C, Liu X Y, Wang M 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 9638

[34] Liu X Y, Strom C 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 4408

[35] Diao Y Y, Liu X Y 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1354

[36] Liu X 2000 *Langmuir* **16** 7337

[37] Liu X Y 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 11550

[38] Liu X Y 2001 *Generic Mechanism of Heterogeneous Nucleation and Molecular Interfacial Effects* (Vol. 1) (Amsterdam: Elsevier) p42

- [39] Zhang K Q, Liu X Y 2004 *Nature* **429** 739
- [40] Yu R, Lin N, Yu W D, Liu X Y 2015 *Cryst. Eng. Comm.* **17** 7986
- [41] Vandewalle N, Ausloos M 1997 *Phys. Rev. E* **55** 94
- [42] Liu X Y, 2005 *Low Molecular Mass Gelators: Design, Self-Assembly, Function* (Vol. 256) (Berlin: Springer) p1
- [43] Xiong J Y, Narayanan J, Liu X Y, Chong T K, Chen S B, Chung T S 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 5638
- [44] Xiong J, Liu X, Li J, Narayanan J, Wang R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 083106
- [45] Wang L J, Zhang L H 2007 *Synthetic Technol. Appl.* **22** 43 (in Chinese) [王立君, 张丽华 2007 合成技术及应用 **22** 43]
- [46] Tang S, Liu X Y, Strom C S 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2252
- [47] Hiemenz P C, Rajagopalan R 1997 *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded* (Vol. 14) (New York: CRC Press)
- [48] Lin X Y, Creuzet F, Arribart H 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 7272
- [49] Huang X, Terech P, Raghavan S R, Weiss R G 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 4336
- [50] Huang X, Raghavan S R, Terech P, Weiss R G 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 15341
- [51] Lam R, Quaroni L, Pedersen T, Rogers M A 2010 *Soft Matt.* **6** 404
- [52] Terech P, Wade R 1988 *J. Colloid Interface Sci.* **125** 542
- [53] George S J, Ajayaghosh A 2005 *Chemistry* **11** 3217
- [54] Abdallah D J, Weiss R G 2000 *Langmuir* **16** 352
- [55] Sakurai K, Ono Y, Jung J H, Okamoto S, Sakurai S, Shinkai S 2001 *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* **2** 108
- [56] Sakurai K, Jeong Y, Koumoto K, Friggeri A, Gronwald O, Sakurai S, Okamoto S, Inoue K, Shinkai S 2003 *Langmuir* **19** 8211
- [57] Jeong Y, Hanabusa K, Masunaga H, Akiba I, Miyoshi K, Sakurai S, Sakurai K 2005 *Langmuir* **21** 586
- [58] Takeno H, Mochizuki T, Yoshida K, Kondo S, Dobashi T 2009 *Gels: Structures, Properties, and Functions* (Vol. 136) (Berlin: Springer) pp47–53
- [59] Wilder E A, Hall C K, Spontak R J 2003 *J. Colloid Interface Sci.* **267** 509
- [60] Wilder E A, Braunfeld M B, Jinnai H, Hall C K, Agard D A, Spontak R J 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 11633
- [61] Xu D H, Wang Z G, Douglas J F 2008 *Macromolecules* **41** 815
- [62] Schnablegger H, Singh Y 2013 *The SAXS Guide* (Vol. 1) (Austria: Anton Paar GmbH)
- [63] Weiss R G, Terech P 2006 *Molecular Gels: Materials with Self-assembled Fibrillar Networks* (Vol. 1) (Dordrecht: Springer) p1
- [64] Bouas-Laurent H, Desvergne J P 2006 *Optical Spectroscopic Methods as Tools to Investigate Gel Structures* (Vol. 1) (Amsterdam: Springer) p363
- [65] Kotova O, Daly R, dos Santos C M, Boese M, Kruger P E, Boland J J, Gunnlaugsson T 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 7208
- [66] Brown W 1993 *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications* (Vol. 49) (New York: Oxford University Press)
- [67] Liao X, Chen G, Liu X, Chen W, Chen F, Jiang M 2010 *Angew. Chem.* **122** 4511
- [68] Feng Y D, Chen D B, Huang, G L 1991 *Polym. Mater. Sci. Eng.* **3** 1 (in Chinese) [冯雨丁, 陈德本, 黄光琳 1991 高分子材料科学与工程 **3** 1]
- [69] Li J L, Liu X Y 2013 *Soft Fibrillar Materials: Fabrication and Applications* (Vol. 1) (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)
- [70] Chernov A A 1984 *Modern Crystallography* (Vol. 3) (New York: Springer) p1
- [71] Mutaftschiev B 1993 *Handbook of Crystal Growth* (Vol. Amsterdam: North Holland) p189
- [72] Carretti E, Bonini M, Dei L, Berrie B H, Angelova L V, Baglioni P, Weiss R G 2010 *Acc. Chem. Res.* **43** 751
- [73] Yuan B, Liu X Y, Li J L, Xu H Y 2011 *Soft Matter.* **7** 1708
- [74] Du N, Yang Z, Liu X Y, Li Y, Xu H Y 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 772
- [75] Wu X, Liu X Y, Du N, Xu G, Li B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 093703
- [76] Nguyen A T, Huang Q L, Yang Z, Lin N, Xu G, Liu X Y 2015 *Small* **11** 1013
- [77] Dastidar P 2008 *Chem. Soc. Rev.* **37** 2699
- [78] Würthner F, Hanke B, Lysetska M, Lambright G, Harms G S 2005 *Org. Lett.* **7** 967
- [79] Lan Y, Corradini M G, Weiss R G, Raghavan S R, Rogers M A 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 6035
- [80] Schenning A P, Benneker F B, Geurts H P, Liu X Y, Nolte R J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 8549
- [81] Liu X Y, Sawant P D 2002 *Angew. Chem. Int. Ed.* **114** 3793
- [82] Zhan C, Wang J, Yuan J, Gong H, Liu Y, Liu M 2003 *Langmuir* **19** 9440
- [83] Li J L, Liu X Y, Strom C S, Xiong J Y 2006 *Adv. Mater.* **18** 2574
- [84] Hanabusa K, Matsumoto M, Kimura M, Kakehi A, Shirai H 2000 *J. Colloid Interface Sci.* **224** 231
- [85] Makarević J, Jokić M, Perić B, Tomišić V, Kojić-Prodić B, Žinić M 2001 *Chemistry* **7** 3328
- [86] Zhao C X, Wang H T, Li M 2014 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **30** 2197 (in Chinese) [赵呈孝, 王海涛, 李敏 2014 物理化学学报 **30** 2197]
- [87] Liu X Y 1994 *Phys. Rev. E* **49** 583
- [88] Liu X Y, Bennema P 1993 *Phys. Rev. E* **48** 2006
- [89] Liu X Y, Bennema P, Meijer L A, Couto M S 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 53
- [90] Liu X Y 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2810
- [91] Liu X Y 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 1373
- [92] Liu X Y 1997 *J. Cryst. Growth* **174** 380
- [93] Murata K, Aoki M, Suzuki T, Harada T, Kawabata H, Komori T, Ohseto F, Ueda K, Shinkai S 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 6664
- [94] Tsuchiya K, Orihara Y, Kondo Y, Yoshino N, Ohkubo T, Sakai H, Abe M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 12282

- [95] Wang L, Jiang Y, Lin Y, Pang J, Liu X Y 2016 *Carbohyd. Polym.* **142** 293
- [96] Wu Z L, Ondruschka B, Cravotto G 2008 *Environ. Sci. Technol.* **42** 8083
- [97] Mojtahedi M M, Javadpour M, Abaee M S 2008 *Ultrasound. Sonochem.* **15** 828
- [98] Sanchez C, Arribart H, Guille M M G 2005 *Nat. Mater.* **4** 277
- [99] Atwood J L, Steed J W 2004 *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* (Vol. 1) (Boca Raton: CRC Press)
- [100] Naota T, Koori H 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 9324
- [101] Isozaki K, Takaya H, Naota T 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 2855
- [102] Wu J, Yi T, Shu T, Yu M, Zhou Z, Xu M, Zhou Y, Zhang H, Han J, Li F, Huang C 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 1063
- [103] Wang R Y, Liu X Y, Li J L 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 3286
- [104] Paulusse J M J, van Beek D J M, Sijbesma R P 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2392
- [105] Liu J, He P, Yan J, Fang X, Peng J, Liu K, Fang Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 2508
- [106] Perez O E, Pilosof A M 2004 *Food Res. Int.* **37** 102
- [107] Dubey N, Letourneau P, Tranquillo R 2001 *Biomaterials* **22** 1065
- [108] Murata K, Aoki M, Suzuki T, Harada T, Kawabata H, Komori T, Ohseto F, Ueda K, Shinkai S 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 6664
- [109] Maeda H 2008 *Chemistry* **14** 11274
- [110] Lin N, Hu F, Sun Y, Wu C, Xu H, Liu X Y 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 5284
- [111] Lin N, Liu X Y, Diao Y Y, Xu H, Chen C, Ouyang X, Yang H, Ji W 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 361
- [112] Lin N, Meng Z, Toh G W, Zhen Y, Diao Y, Xu H, Liu X Y 2015 *Small* **11** 1205
- [113] Rossow T, Seiffert S, 2015 *Supramolecular Polymer Networks: Preparation, Properties, and Potential* (Vol. 268) (Berlin: Springer-Verlag) p1
- [114] Sun Z F, Huang Q Y, He T, Li Z Y, Zhang Y, Yi L Z 2014 *Chem. Phys. Chem.* **15** 2421
- [115] Dong R J, Pang Y, Su Y, Zhu X Y 2015 *Biomater. Sci.* **3** 937
- [116] Ma X, Zhao Y 2015 *Chem. Rev.* **115** 7794

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Supramolecular gels and mesoscopic structure*

Lin Nai-Bo¹⁾²⁾ Lin You-Hui¹⁾ Huang Qiao-Ling¹⁾ Liu Xiang-Yang^{2)1)†}

1) (*Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, Fujian Provincial Key Laboratory for Soft Functional Materials Research, College of Materials, College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

2) (*Department of Physics, National University of Singapore, 117542 Singapore*)

(Received 22 April 2016; revised manuscript received 26 May 2016)

Abstract

From the perspective of mesoscale, the formation mechanism of crystal network structure of supramolecular gel, the influence of structure on macroscopic properties, and the design and control of supramolecular gels are reviewed. Crystal network is a key character of the hierarchical structure of the gel, the formations of the basic and multi-level crystal networks are based on the crystal nucleation and growth. The engineering and controlling of the gel structure can be implemented by various stimuli, such as additives, sonication, seeding, and thermodynamic driving force, which leads to a controllable performance of the gel. In addition, the methods of characterizing supramolecular gels are systematically summarized, such as, rheology, atomic force microscope, scanning tunnel microscope, scanning electron microscope, transmission electron microscope, polarizing optical microscope, X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering, small-angle neutron scattering, nuclear magnetic resonance spectroscopy, dynamic light scattering etc. Supramolecular gel performance is determined by the hierarchy mesoscopic structures, which can significantly improve the properties of the material. Four factors can be correlated to the structure and performance of material: topology, correlation length, symmetry/ordering, and strength of association of crystal networks. According to the more in-depth understanding of mesoscopic supramolecular gels, the research and development of such a material will be pushed to a new stage.

Keywords: supramolecular gels, mesoscopic structure, crystal network, assembly

PACS: 47.57.-s, 83.80.Kn, 92.60.hc, 91.55.Qr

DOI: 10.7498/aps.65.174702

* Project supported by the 111 Project (Grant No. B16029), National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21404087, U1405226, 21401154), the National High Technology Research and Development Program, China (Grant No. 2011AA06Z228) Fujian Provincial Department of Science and Technology, China (Grant Nos. 2014H6022, 2015J05109), Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2015A030310007, 2014A030310005), 1000 Talents Program, and President Foundation from Xiamen University, China (Grant Nos. 20720160088, 20720150218, 20720140528).

† Corresponding author. E-mail: phyliuxy@nus.edu.sg