
快速响应纳米复合凝胶的合成与性能表征

刘洋¹ 朱美芳¹ 李天波¹ 杨驰² 孙宾¹ 陈彦模¹

¹ 纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料学院, 上海 200051

² 上海第二医科大学附属第九人民医院, 上海 200011

关键词: 快速响应, 智能凝胶, 纳米复合凝胶

以水/有机混合溶剂为聚合介质合成了一系列粘土/PNIPA 纳米复合凝胶(NC 凝胶), 发现该凝胶的平衡溶胀率随粘土用量的增加而减小; 并且当水/有机混合溶剂中的有机溶剂组分达到一定比例时, 可较大地改善 NC 凝胶的溶胀行为, 如: 加快了其响应速率, 提高了其溶胀率。

2005年全图图书馆

快速响应粘土纳米复合凝胶的合成与性能表征*

刘洋¹ 朱美芳^{**1} 李天波¹ 杨驰² 孙宾¹ 陈彦模¹

¹纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料学院, 上海 200051

²上海第二医科大学附属第九人民医院, 上海 200011

智能水凝胶是一类对外界刺激能产生敏感响应的水凝胶, 当外部环境的 pH、离子强度、温度、电场以及环境中所含的其他化学物质发生变化时, 高分子凝胶即呈现出“刺激—响应”状态, 在化学转换器、记忆元件开关、传感器、药物的控制释放体系、个人卫生用品、人造肌肉、化学存储器、分子分离体系、活性酶的包埋等方面有着很大的应用潜力^[1-3]。

近年来, 研究人员成功制成了一种新型的智能凝胶(纳米复合智能凝胶: 简称 NC 凝胶)^[4, 5], 该凝胶有着优良的机械性能, 如高强度、高断裂伸长率等优点, 但其去溶胀速率还不是十分理想, 特别是在较高的粘土含量时, 其去溶胀速率较慢。相反在水/有机溶剂混合溶液中聚合制得的水凝胶有着响应速度快, 平衡溶胀度高等优点, 但是其相应的机械强度很差, 基本不具备应用价值^[6, 7]。

本实验试图通过把这两种水凝胶的长处结合起来, 使用粘土作为交联剂, 同时使用混合有机溶剂制备水凝胶, 研究有机溶剂的加入对粘土纳米复合水凝胶的溶胀/去溶胀动力学影响, 希望可以找出水凝胶在机械强度和溶胀/去溶胀之间的平衡点, 从而为制备能同时满足这两方面要求的温敏性水凝胶。

实验部分

将一定量单体 NIPA(N-异丙基丙烯酰胺)溶解于锂皂石(Laponite)分散液中, 再加入有机溶剂(丙酮、乙醇、甲醇)和加速剂 N,N,N',N'-四甲基乙二胺, 搅拌均匀, 最后加入一定量的过硫酸钾溶液, 搅拌后转移至试管中并通氮气排出空气, 然后密封, 23±1°C 反应 24h。反应完成后将所得凝胶用切成厚度约为 5mm 的圆片, 并将这些圆片于室温下用去离子水浸泡, 每隔数小时换水一次, 换水 4~5 次, 以除去未反应单体及其它残余物。

以测重法测定水凝胶在 23~50 °C 间的平衡溶胀率(SR)。平衡溶胀率定义为:

* 国家自然科学基金项目(No. 50473002, No.20174003)和教育部科技创新工程重大项目培育资金项目(704021)资助

** 通讯联系人: 朱美芳, Email: zmf@dhu.edu.cn

$SR = (W_s - W_d) / W_d$, W_s 达到溶胀平衡状态时水凝胶质量, W_d 为干凝胶质量。

用不同时刻的凝胶的保水率 (WR) 来表征其失水快慢, 定义为: $WR = 100\% \times (W_t - W_d) / W_s$, W_s 和 W_d 定义同上, W_t 为 t 时刻凝胶的质量。水凝胶于 23 下的去离子水中溶胀至平衡, 再快速转移到 50 的去离子水中。

所合成的凝胶配比如表 1 所示

Table 1 Compositions of Samples

编号	溶剂类型	黏土 wt%	溶剂 : 水(V:V)	单体 wt%
W3.18	水	3.18	1 : 1	NIPA: 10
W2.12, W	水	2.12	1 : 1	NIPA: 10
A20	丙酮	2.29	1 : 5	NIPA: 10
E20	乙醇	2.29	1 : 5	NIPA: 10
M20	甲醇	2.29	1 : 5	NIPA: 10
A10	丙酮	2.29	1 : 9	NIPA: 10
E10	乙醇	2.29	1 : 9	NIPA: 10
M10	甲醇	2.29	1 : 9	NIPA: 10
A30	丙酮	2.29	3 : 7	NIPA: 10
E30	乙醇	2.29	3 : 7	NIPA: 10
M30	甲醇	2.29	3 : 7	NIPA: 10

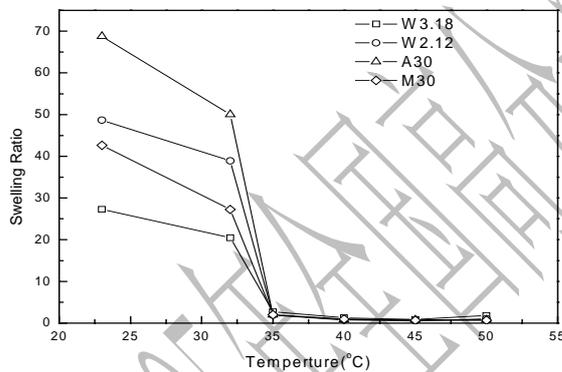


Figure 1 Effects of different polymerization media on swelling ratio of gels

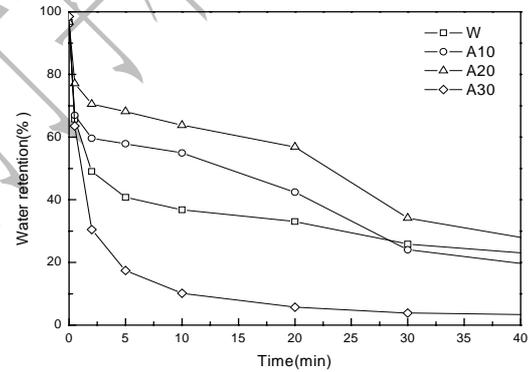


Figure 2 Effects of acetone/water polymerization on deswelling rate of NC gels

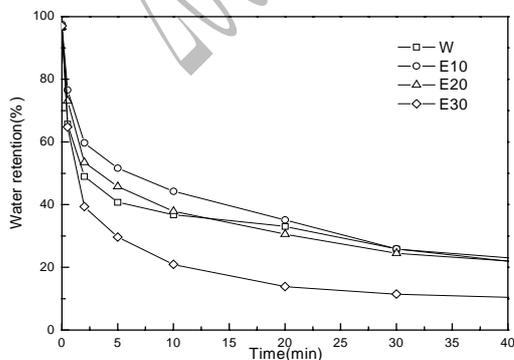


Figure 3 Effects of ethanol/water polymerization media on deswelling rate of NC gels

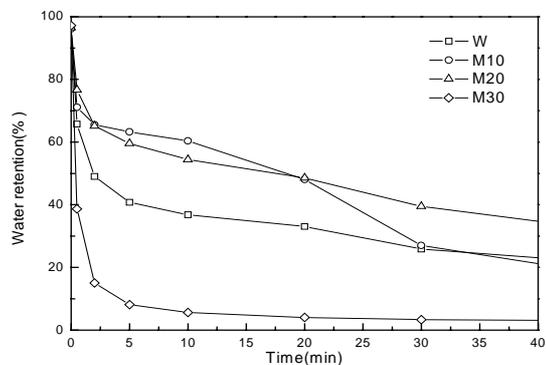


Figure 4 Effects of methanol/water polymerization media on deswelling rate of NC gels

图 1 表示不同的聚合介质对 NC 凝胶溶胀率的影响。比较相同使用纯水溶剂但粘土浓度不同的两个样品我们可以发现，NC 凝胶在各个温度下的初始平衡溶胀率随着粘土浓度的增大而减少。而有机溶剂的加入也会对 NC 凝胶的平衡溶胀率有一定的影响，如使用丙酮/水混合溶剂的 A30 样品，其平衡溶胀曲线就在与之粘土浓度相近的 W2.12 之上。

高分子链在混合溶剂中所形成的状态与那种在纯水中形成得凝胶中的高分子链状态并不相同，有机溶剂如丙酮等对 PNIPAA 分子来说是良溶剂，在最初的聚合过程中生成的高分子链在水/有机混合溶剂中具有较大的自由度，在这种混合溶剂中合成的凝胶其高分子链处于更为伸展的状态。而这种链的伸展状态导致凝胶常温下平衡溶胀率的增大。因此在有机/水混合溶剂中聚合得到的 NC 凝胶的平衡溶胀率大于在纯水中聚合得到的 NC 凝胶。

图 2、图 3 和图 4 分别为在不同配比的丙酮/水,乙醇/水,甲醇/水的混合溶液中聚合得到的 NC 凝胶在外界温度由 23℃（低于 LCST）突然升高到 50℃（高于 LCST）时的收缩失水行为。可以看出，同类溶剂中不同溶剂配比的条件下合成的 NC 凝胶其收缩速率明显不同，以图 2 为例，A30 的收缩速率很快，而 W, A10, A20 的收缩速率较慢，可能是由于，处于常温状态时，NC 凝胶 A30 中的高分子链处于伸展状态，高分子链的熵增加了，同时，体系中具有一定优选排列的束缚水分子的熵却降低的更多，使整个高分子体系的熵下降。故凝胶网络体系没有在纯水中合成的 NC 凝胶网络体系稳定。因此，这种不稳定的伸展体系在高温下（高于 LCST）具有较快的收缩速率。图 3 和图 4 也显示着相同的变化趋势，虽然基本上随着有机溶剂含量的增加，NC 凝胶的收缩速率有所提高，但是只有当有机溶剂含量上到一定程度时 NC 凝胶的收缩速率才会比纯水中合成的 NC 凝胶要快。这是影响水凝胶收缩速率的另外一个重要因素在起作用，表面致密层的阻碍作用。凝胶表面致密层的形成往往会导致凝胶表面水泡的出现。根据观测到的现象以及各种凝胶收缩速率的比较，推断相对各个混合溶剂体系的凝胶来说，有机溶剂含量为 30% 的 NC 凝胶的收缩表面最疏松，而有机溶剂含量为 0%、10%和 20%的收缩表面较致密。已知有机溶剂含量越大，合成的 NC 凝胶的高分子链的伸展程度也就越大。A30 等由于高分子链的伸展程度大，其收缩表面的表面积较大，不能形成致密收缩表面。A10 和 A20 等则是其高分子链的伸展程度不大，会收缩形

成表面致密层。由图 2 可以看到, A0 的去溶胀速率反而快于 A10 与 A20。其原因为, 虽然 A10 和 A20 的高分子链伸展程度大于 A0, 但其分子链收缩速率也快于 A0 样, 故它们表面的分子链收缩快于 A0, 而它们的表面又没有 A30 疏松, 所以很快形成了致密表面, 障碍了内部水份的排出, 而 A0 由于表面分子链收缩慢于 A10 与 A20, 形成致密表面的时间也慢, 反而可以在形成致密表面前有较长的时间从凝胶内部排出水份, 所以导致了 A0 的去溶胀速率高于 A10 与 A20 这一现象的出现。

参考文献

- 1、 G V R. Rao, G P. López, *Adv. Mater.* 2000, 12, 1692
- 2、 T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang, D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 357
- 3、 Y. Liu, J J. Xie, M F. Zhu, X Y. Zhang, *Macromol. Mater. Eng.* 2004, 289: 1074
- 3、 K. Haraguchi, R Farnworth, A. Ohbayashi, T. Takehisa. *Macromolecules*, 2003, 36: 5732
- 4、 K. Haraguchi, T. Takehisa, S. Fan, *Macromolecules*, 2002, 35: 10163
- 5、 X.Z. Zhang, R.X. Zhuo, *Europ. Polym.*, 2000, 36: 643
- 6、 W.F. Lee, S.H. Yen, *Appl. Polym. Sci.*, 2000, 78: 1604

The Synthesis and Characterization of Nanocomposite Gels

Keywords: fast responsive smart gel nanocomposite gel

A series of clay/PNIPA nanocomposite gels (NC gels) have been prepared by using water/organic mixtures as polymerization media. The equilibrium swelling ratio of NC gels decrease with increasing clay content, and the swelling behavior of these NC gels, such as deswelling rate and swelling ratio, improve greatly on condition that the ratio of organic solvents in mixtures is above a special value (i.e. 30vol%). However, the reswelling rate of these NC gels is not improved obviously.