

亲水链段长度对液晶模板水凝胶形态和温敏性的影响*

张青松** 彭 喆 张 库 陈 莉 赵义平

(天津工业大学材料科学与工程学院 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地 天津 300387)

摘 要 采用疏水烷基(C₁₆H₃₃)相同而亲水的聚氧乙烯链(CH₂CH₂O)_{n=2,10,20}长度不同的表面活性剂苜泽(Brij 52/56/58)作为模板制备得到 3 种孔洞尺寸为 5~80 μm 的聚异丙基丙烯酸酰胺水凝胶(HNB). 研究表明, *n* 值越小, 疏水性越大. 15 wt% 浓度下, 不同 *n* 值的 Brij 水溶液均呈现明显的液晶织构. 在 *t* = 4 和 7 min 时 HNB58 和 HNB56 凝胶预聚液的透光率迅速下降至 3.3~3.5, 而 HNB52 凝胶预聚液的透光度一直保持在 3.5. 以 *n* = 20 的 Brij 58 作为模板制备的 HNB58 凝胶孔洞数量多, 尺寸为 5~10 μm. 以 *n* = 2 的 Brij52 为模板制备的 HNB52 凝胶孔洞形态呈层状, 溶胀度最小, 为 6.9 g/g. 而以 *n* = 10 的 Brij56 为模板制备的 HNB56 凝胶孔洞呈蜂窝状, 尺寸最大, 为 40~80 μm, 溶胀度最高, 为 7.9 g/g. 37 °C 下 20 min 时 HNB56 失水超过 80%. 由于模板的作用, *n* 值的变化并没有改变 HNB 凝胶的体积相转变温度(VPTT ≈ 33 °C), 但吸热峰面积变宽.

关键词 水凝胶, *N*-异丙基丙烯酸酰胺, 模板, 表面活性剂, 温敏性

水凝胶的性能可由溶胀性能(或吸水性)和机械强度等参数表征, 而(消)溶胀速率则主要取决于凝胶内部孔洞大小以及孔间距等微观结构^[1-4]. 若将具有液晶特性的表面活性剂引入到水凝胶的空间网络结构中, 水凝胶原本大小不一、分布无序的孔洞结构会因为胶束的存在而形成有规律的孔洞结构, 洗脱去除液晶表面活性剂后, 凝胶内部则会出现蜂窝状、层状和带状等一种或多种孔洞结构, 从而优化凝胶孔洞结构和性能, 并应用于药物控释、化工分离和组织工程等领域^[5-7].

Markus 等^[8] 分别以十六烷基三代酒石酸(CTMA2-tartrate)和十六烷基三代对苯二甲酸乙二醇酯(CTMA2-terephthalate)表面活性剂为模板介质制备得到一系列高度有序且具有液晶特性的水凝胶, 其中孔洞结构呈层状(带状)结构, 在某些特定的方向上, 孔洞大小和形状高度有序, 似流动状, 孔径在几十到几微米之间. Monteiro 等^[9] 以阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)和非离子型表面活性剂十二烷基脂肪醇(TERIC BL8)等多种表面活性剂为模板, 利用聚合反应中不同液晶凝聚态变化引起的模板尺寸改变, 调节凝胶的形态及孔径, 获得了性能较优异的产品.

借鉴上述思想, 作者以非离子表面活性剂聚

氧乙烯(20)鲸蜡醇醚(Brij 58)作为模板, 先后采用化学交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酸酰胺(MBA)和物理交联剂无机纳米黏土制得 2 种温敏性液晶基模板水凝胶^[10,11], 结果表明 Brij 58 的引入改善了聚异丙基丙烯酸酰胺(PNIPAm)热响应速率和力学性能. 然而聚氧乙烯(*n*)鲸蜡醇醚(polyoxyethylene(*n*)cetyler, Brij)的亲水链段长度 *n* 也会影响凝胶的结构、形态和性能. 本文采用 3 种不同聚氧乙烯链段长度(*n* = 2, 10 和 20)的 Brij 表面活性剂(Brij 52, Brij 56 和 Brij 58)作为液晶基元, 以 *N*-异丙基丙烯酸酰胺(NIPAm)作为功能单体, 以 MBA 作为化学交联剂, 在水溶液中分别制得以 Brij 52, Brij 56 和 Brij 58 为模板的 PNIPAm 水凝胶(简称 HNB), 采用偏光显微镜研究了 Brij 水溶液的织构, 通过扫描电子显微镜(SEM)和差示扫描量热法研究了 HNB 水凝胶的孔洞形态和温敏性, 由称重法测试 HNB 水凝胶的(消)溶胀行为和温度敏感性, 比较分析了 Brij 52, Brij 56 和 Brij58 中亲水聚氧乙烯链段(CH₂CH₂O)_{n=2,10,20}长度对 HNB 水凝胶形态、溶胀行为和温敏性的影响规律.

* 2012-09-03 收稿, 2012-12-04 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21104058, 31200719 和 21174103)和天津市应用基础及前沿技术计划项目(项目号 12JCQNJC01400)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zqs8011@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12275

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚氧乙烯(2)鲸蜡醇醚(Brij 52),德国 SERVA 公司,分析纯;聚氧乙烯(10)鲸蜡醇醚(Brij 56),德国 SERVA 公司,分析纯;聚氧乙烯(20)鲸蜡醇醚(Brij 58),德国 SERVA 公司,分析纯;*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm),北京百灵威化学技术有限公司,用甲苯-环己烷(60/40 V/V)混合试剂重结晶,分析纯;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),天津市科密欧化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS),天津市风船化学试剂科技有限公司,分析纯;*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TEMED),生化试剂,上海化学试剂公司;去离子水.

1.2 液晶模板水凝胶的制备

分别将 1.5 g 3 种苜蓿(Brij)单体(Brij 52, Brij 56 和 Brij 58)溶于 10 mL 去离子水中,磁力搅拌至形成透明性水溶液,其中 Brij 52 难溶于水,需加热到 50 °C,然后加入等质量的 NIPAm 单体,搅拌至全部溶解,再加入 0.1 g 化学交联剂 MBA 搅拌 10 min,冰水浴下依次加入引发剂 APS (0.01 g)和催化剂 TEMED(100 μL),25 min 后将混合液倒入厚 2 mm 长 12 cm 的玻璃密封模具中,并置于 24 °C 恒温烘箱中反应 24 h.

反应完毕后从模具中取出水凝胶,切成厚 2 mm 直径 10 mm 的凝胶圆片,用去离子水浸泡 48 h,即得液晶模板水凝胶,分别编号为 HNB52, HNB56, HNB58.

1.3 结构表征和性能测试

1.3.1 偏光显微镜

配制质量浓度为 2 wt% 和 15 wt% 的 Brij 52, Brij 56 和 Brij 58 水溶液,用针尖蘸取少量溶液滴于载玻片上,放在 Nikon Ti-U 型热台偏光显微镜(日本)的样品台上,首先室温下观察 2 wt% 的 Brij 水溶液的液晶结构,其次将 15 wt% 的 Brij 水溶液加热到 50 °C 后自然冷却至室温,在不同倍率下观察其结构.

1.3.2 扫描电子显微镜(SEM)

将纯化后的凝胶圆片 -60 °C 下冷冻干燥,切取横截面,表面喷金后用捷克公司生产的 Quanta200 环境扫描电子显微镜在 10 kV 加速电压下观察其孔洞形态.

1.3.3 溶胀度测试

将充分干燥后的凝胶称重(m_d)后放入 25 °C

去离子水中,每隔一段时间取出,用滤纸拭干表面的水分,称重(m_t),如此反复直至溶胀平衡.由溶胀度公式:

$$SR = \frac{m_t - m_d}{m_d} \quad (1)$$

其中 m_t 为 t 时刻的凝胶质量, m_d 为凝胶的干重,当 $t=0$ 时, $m_t = m_d$.

1.3.4 消溶胀度测试

将在 25 °C 去离子水中溶胀平衡的水凝胶取出,用滤纸拭干表面水分,称重(m_e)后迅速放入 37 °C 的水中,间隔一定的时间,取出并擦净表面水分,称重(m_t),最后将凝胶放在室温下晾干后称重(m_d).水保留率(WR)公式:

$$WR = \frac{m_t - m_d}{m_e - m_d} \quad (2)$$

当 $t=0$ 时, $m_t = m_e$.

1.3.5 温度敏感性测试

溶胀度的温度依赖性测定是将水凝胶置于 20 ~ 50 °C 水中,待凝胶溶胀平衡后(一般为 24 h),取出并用滤纸擦干表面水分,称重(m_t),实验结束后将凝胶放在室温下干燥称重(m_d),做出溶胀度(SR)随温度变化的曲线.

DSC 测定将约 10 mg 溶胀平衡的凝胶放入 DSC 200F3 差示扫描量热仪的样品池中, N_2 保护下以 275.15 K/min 升温速率将温度从 15 °C 升到 50 °C,研究其热行为.

2 结果与讨论

2.1 Brij 单体结构性质及其水溶液的织构

表 1 是苜蓿(Brij)单体结构和物化性质,其中 HLB 值表示 Brij 亲水性与亲油性的相对大小.从表中可以看出, Brij 58 的 HLB 值最高,为 15.7,是 Brij 52 的 3 倍.这表明 Brij 58 的亲水性最强, Brij 52 的疏水性最强. Brij 单体的亲水性排序如下: Brij 58 > Brij 56 > Brij 52. 这一点也可从表 1 中的结构式看出, Brij 52/56/58 的结构式中均含有相同的疏水性烷基基团 $C_{16}H_{33}$, 即烷基链长度为 Brij 58 = Brij 56 = Brij 52. 三者的差异仅表现在亲水的聚氧乙烯链段 $(CH_2CH_2O)_n$ 长度. Brij 58 含有在水中不电离的羟基和醚键,且 CH_2CH_2O 分子链最长, $n=20$, 当在水中时, $(CH_2CH_2O)_{20}$ 中的氧原子置于链的外侧,亚甲基位于内部,有利于氧原子与水分子形成氢键,因而整体显示出较大的亲水性. 同样的特点也体现在反应过程中, Brij

58 在室温下即可快速溶于水,而 Brij 52 则需加热 才能在水中溶解,形成胶束.

Table 1 Structure and physicochemical properties of Brij monomer^[12]

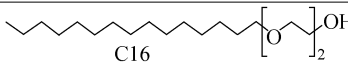
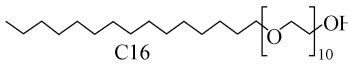
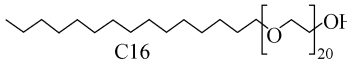
Trade Name	Chemical Structure	M_n	T_m (°C)	HLB	CMC (mmol/L, 25 °C)
Brij 52 ($n = 2$)		330	32.8	5.3	0.000067
Brij 56 ($n = 10$)		683	32 ~ 34	12.9	0.002
Brij 58 ($n = 20$)		1124	38	15.7	0.007 ~ 0.077

图 1 为室温下 Brij 水溶液 (2 wt% 和 15 wt%) 在偏光显微镜下的照片. 由图可见, 2 wt% 浓度下, Brij 52 水溶液的液晶织构最明显, Brij 56 水溶液中液晶织构不明显, Brij 58 水溶液中看不出液晶织构. 这是由于 Brij 52 疏水性最强, 在水中更易聚集成团, 因而在偏振光的照射下呈片层状, 而 Brij 58 的亲水性最好, 单体全部溶解于水中, 由于浓度低于临界胶束浓度 (CMC), 因而未显示液晶织构. 15 wt% 浓度下, 超过 Brij 的 CMC

值, Brij 52 和 Brij 56 液晶分子之间分别以层状和立方相的形式堆积, 因而使聚集的胶束呈现出规则的多边形形状. Brij 58 由于 HLB 值最高, 分子间以六方相的形式堆积, 大量胶束呈圆颗粒状聚集在一起, 显示出特定的织构特征. 图 1 结果表明本实验浓度 (15 wt%) 条件下, Brij 52/56/58 分子均可呈现不同的聚集状态, 由此可实现对凝胶孔洞尺寸的控制.

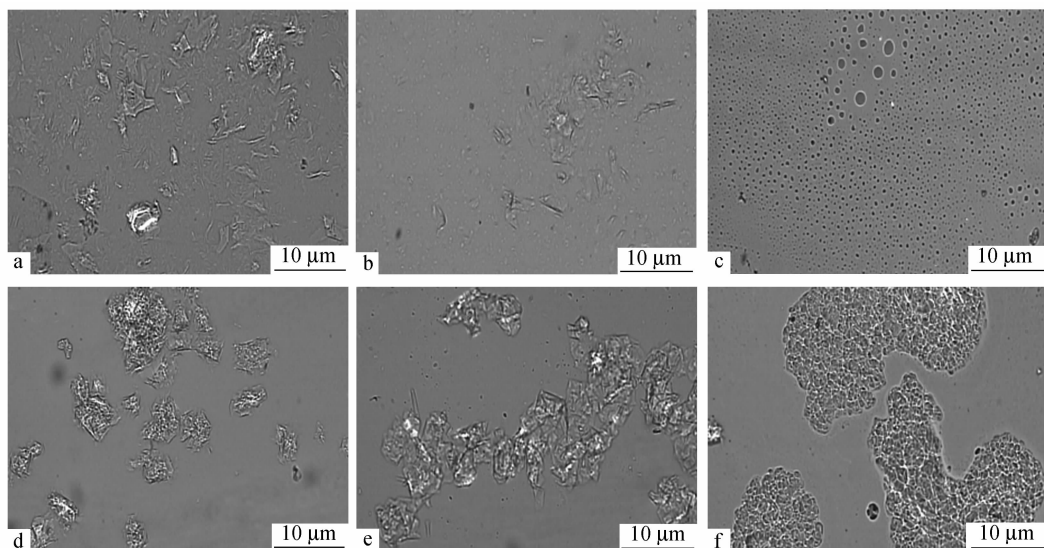


Fig. 1 The polarizing micrographs of Brij 52/56/58 aqueous solutions with different concentrations at room temperature: (a) Brij 52, 2 wt%, (b) Brij 56, 2 wt%, (c) Brij 58 2 wt%, (d) Brij 52, 15 wt%, (e) Brij 56, 15 wt% and (f) Brij 58, 15 wt%

2.2 HNB 水凝胶的聚合过程分析

本实验通过紫外可见分光光度计测定 HNB 水凝胶反应预聚液聚合过程中的透光率, 进而研究 HNB 水凝胶的聚合反应过程, 如图 2 所示. HNB58 和 HNB56 凝胶预聚液的透光率随时间的变化曲线一致, 分别在 $t = 4$ min, $t = 7$ min 时透光率迅速骤降, 凝胶预聚液由透明变为白色不透明,

而 HNB52 的透光率自反应伊始一直恒定不变, 保持在 3.3% ~ 3.5% 左右. 这表明 HNB 水凝胶的反应速率有较大差异. HNB 预聚液透光度的变化与反应单体的性质, 如结构式决定的溶解度, 有较大关系.

单体 NIPAm 和交联剂 MBA 均具有良好的水溶性, 所得混合溶液具有良好的透明度. 如前所

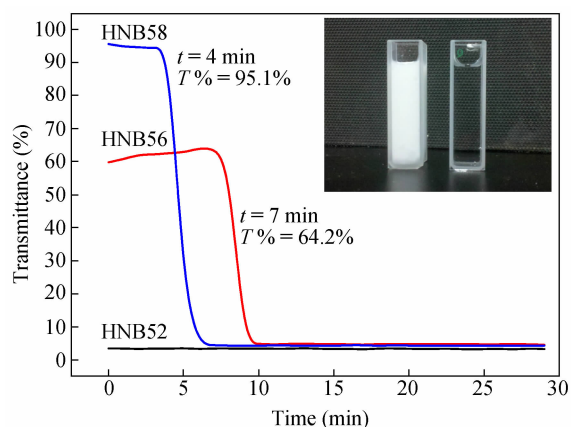


Fig. 2 The transmittance change curves of HNB pre-reaction aqueous solutions as a function of time

述, Brij 58 的 HLB 值为 15.7, 亲水性最强, 在水中的溶解度和透明性最好, 因而在反应初始 ($t < 5$ min), NIPAm, MBA 和 Brij 58 形成的反应预聚液的透光度最高, 为 96.5%。同理, Brij 52 的 HLB 值为 5.3, 疏水性最强, 因而在整个反应过程中, NIPAm, MBA 和 Brij 58 形成的反应预聚液的透光度最低, 为 3.5%。随着时间的增加, APS 引发 NIPAm 聚合, 形成大分子链, 从水溶液中析出, 导致 HNB58 和 HNB56 凝胶预聚液的透光度迅速下降, 凝胶开始由透明态变为乳白色, 当聚合完成后其透光率趋近于 4%。由于 Brij 58 分子的亲水性更强, APS 更易与 NIPAm 结合, 引发链增长, 因而透光度下降的速度更快, 比 Brij 56 提前 3 min。

2.3 HNB 水凝胶的孔洞形态

图 3 是不同液晶基元单体的 HNB 水凝胶在放大 800 和 1600 倍数下的 SEM 照片。从图中可以看出, HNB56 的孔洞呈蜂窝状, 尺寸最大, 约 40 ~ 80 μm , 而 HNB52 的孔洞呈层状, 尺寸为 20 ~ 50 μm 。HNB58 的孔洞致密, 孔洞数量多, 且孔壁较薄, 其孔洞尺寸为 5 ~ 10 μm 。显然, Brij 52/56/58 的聚集状态和排列方式是 HNB 凝胶孔洞尺寸存在较大差异的主要原因。由图 1 已知 3 种 Brij 分子在溶液中缔合成胶束和聚集体, 在聚合过程中起到类似模板的作用, NIPAm 在此模板下进行聚合得到 HNB 凝胶, 通过溶胀和浸泡等方式除去该模板后, 在原来位置形成微孔和大孔, 从而得到具有多孔结构的溶致液晶模板水凝胶。由于 Brij 58 的 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 链长 n 最大, 亲水性最高, 单体分子在水溶液中均匀分散, 胶束呈圆形颗粒状聚集在一起, 平均每个胶束聚集的 Brij 的分子数最少, 数目最多, 因而 HNB58 的孔洞尺寸小, 数量多, 这是 HNB58 区别于 HNB52 和 HNB56 最为明显的特征。相反, Brij 52 的 $n = 2$, 疏水性最高, Brij 52 与溶剂水的不相似性大, 形成层状胶束, 聚合完毕去除 Brij 52, HNB52 凝胶的孔洞形态呈层状分布, 因而 HNB 52 凝胶的孔洞尺寸远大于 HNB58。HNB 凝胶孔洞尺寸、形态与 Brij 结构的关系及模板作用将在 2.6 节中详细阐述。

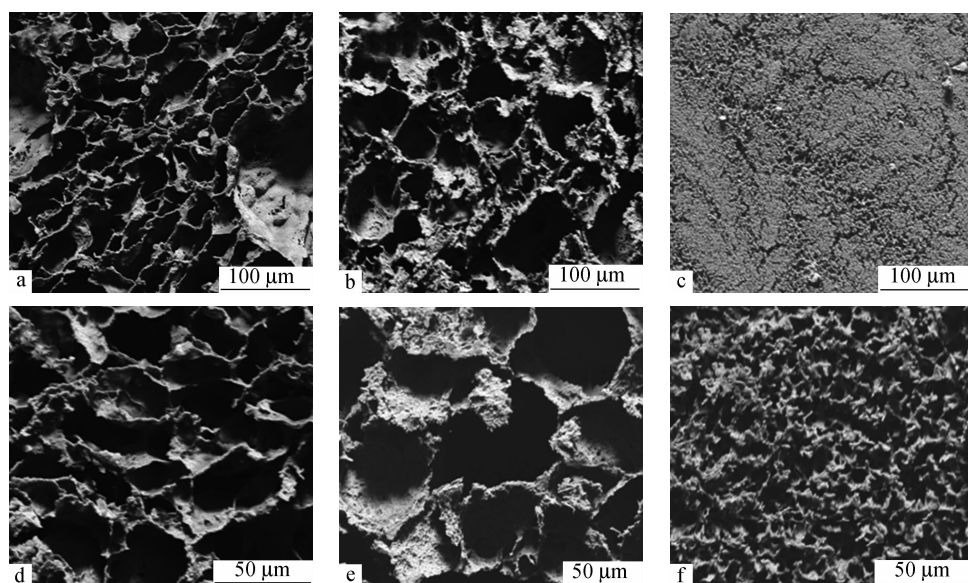


Fig. 3 SEM micrographs of HNB52, HNB56 and HNB58 hydrogels: (a) HNB52, (b) HNB56, (c) HNB58, (d) HNB52, (e) HNB56 and (f) HNB58

2.4 HNB 水凝胶的溶胀行为

图 4 是 HNB 水凝胶在 25 °C 去离子水中的溶胀动力学曲线. 在凝胶吸水溶胀过程中,一方面,水通过扩散、毛细管作用进入凝胶网络空隙中,引起凝胶网络伸展,凝胶快速溶胀;另一方面,水受到凝胶网络因为伸展而产生的收缩应力,导致凝胶溶胀过程变慢,并最终达到平衡. 随时间由 0 min 增至 1500 min, HNB 水凝胶的溶胀度 (SR) 逐渐增大,最大可至 8 g/g,表现出对时间的依赖性. 当 $t = 1500$ min 时, HNB 水凝胶的 SR 基本恒定, HNB52, HNB56 和 HNB58 的 SR 值分别保持在 6.9, 7.9 和 7.2 左右. 对于 HNB56 凝胶而言,孔洞尺寸最大,孔壁上还含有更小的微孔,多孔结构大大提高了 HNB56 凝胶的表面积,增强了其表面亲水性,在孔洞间毛细管力的作用下,水溶剂在凝胶间的扩散速度显著提高^[13]. 此外,亲疏水性链段比例最好的 Brij 56 分子链分布在凝胶基体中时其可结合的游离水最多,所以吸水性最好,SR 值最大. 而 HNB52 凝胶由于孔洞尺寸相对小,且孔洞尺寸分布宽,水分子扩散困难,因而 SR 最小. 虽然 HNB58 凝胶的孔洞致密,孔径尺寸小,但数量多,孔与孔之间相互贯通,水分子更易进入凝胶网络中,因而 SR 值处于二者之中. 这个结果也和图 4 右下角的平衡溶胀度 (ESR) 结果相一致. HNB52/56/58 的 ESR 值相差不大,从另一方面表明 Brij 表面活性剂起到了模板作用.

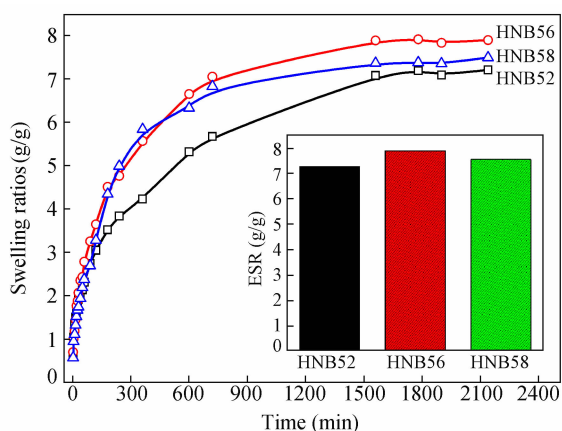


Fig. 4 The swelling dynamic curves of HNB hydrogels in deionized water at 25 °C

图 5 是 HNB 水凝胶在 37 °C 去离子水中的消溶胀曲线. 由图可见,随时间增加至 180 min, HNB 水凝胶的失水率逐渐变大,均表现出对时间的依赖性. 在前 20 min 内,凝胶的失水率均超过

了 70%, 在 60 min 时失水率几乎达到平衡. 其中 HNB56 凝胶的失水率最大,达到 85%,这是由于 HNB56 的孔洞尺寸最大,SR 最高,当温度超过其体积相转变温度 (VPTT) 时,氢键断裂,疏水性起主导作用,宏观体积收缩,水分子可以更快地从凝胶孔洞中渗出,因而表现出快速的失水速率. 随时间增加, HNB 凝胶表面会形成一种致密皮层,阻塞了水分子释放的通道,因而失水率不再变化,几乎保持为一条直线. 对于 HNB52 和 HNB58 水凝胶而言, HNB52 孔洞尺寸大但数量少, HNB58 孔洞尺寸小但数量多,两者相抵,失水率变化基本相近. 但在 $t > 40$ min 后,致密皮层对 HNB58 的影响更为明显,因而失水率略低于 HNB52.

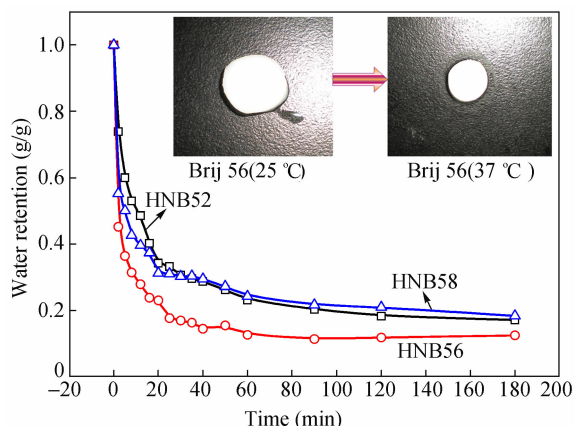


Fig. 5 Plots of water retention of HNB hydrogels versus deswelling time at 37 °C

2.5 HNB 水凝胶的温度敏感性

图 6 为 HNB 水凝胶在不同温度下的溶胀度与温度的关系曲线. 随着温度从 20 °C 升高到 50 °C, HNB52, HNB56 和 HNB58 水凝胶的溶胀度均随着温度的升高而降低, 20 °C 和 50 °C 下的 SR 前后变化幅度为 3 ~ 10 倍, 这表明 3 种 HNB 水凝胶均具有良好的温度敏感性. 其中, HNB 凝胶的 SR 值在 30 ~ 35 °C 时变化最为明显. 30 °C 时, HNB52, HNB56 和 HNB58 的平衡溶胀度分别为 5.7, 7.5 和 6.8 g/g, 35 °C 时, HNB52, HNB56 和 HNB58 的平衡溶胀度已经降低为 2.7, 3.7 和 4.9 g/g, 由此可推知 HNB 水凝胶的 VPTT = 30 ~ 35 °C. 为比较 3 种 HNB 水凝胶在 30 ~ 35 °C 之间的溶胀度变化情况, 将 30, 32 和 35 °C 的 SR 数据进行线性拟合, 得到 HNB52, HNB56 和 HNB58 的斜率 K 分别为 -0.60, -0.75 和 -0.38. 由此表明, HNB56 受温度影响体积变化剧烈, 温敏性最好, 这是由于 HNB56 孔洞尺寸大, 升高温度,

PNIPAm 和水分子之间的氢键被破坏,水分子更易从凝胶孔洞中渗出. 同理, HNB58 受温度影响体积变化剧烈程度下降,这是由于 HNB58 孔洞数量多,且当温度高于 32 °C 后,表面形成致密皮层,且随时间增加,阻水效果更为明显,导致凝胶内部的水分子来不及排出,因而温度响应性相对于 HNB56 明显下降.

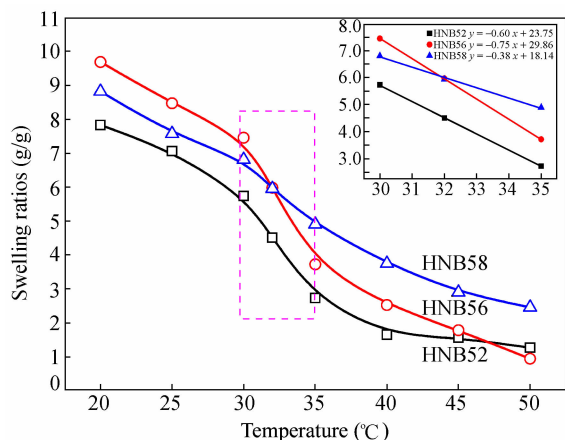


Fig. 6 Temperature dependence of equilibrium swelling for HNB hydrogels in deionized water over the temperature range from 20 °C to 50 °C

为进一步确定 HNB 水凝胶的 VPTT 值,对其做了 DSC 测试,如图 7 所示. 由图可见, HNB52, HNB56 和 HNB58 水凝胶均在 33 °C 前后有一明显的吸热峰,这表明 3 种 HNB 水凝胶均具有良好的温度温敏性. 若以吸热峰的初始温度定义为 HNB 凝胶的 VPTT,则 HNB52, HNB56 和 HNB58 水凝胶的 VPTT 值分别为 32.9, 33.1 和 33.2 °C,与图 6 中测得的 VPTT = 30 ~ 35 °C 结果相一致. 3 种凝胶的 VPTT 值相近,是由于图 3 和图 4 所说 Brij 52/56/58 在凝胶制备过程中起到模板作用,浸泡后,其基体仍为 PNIPAm 凝胶,并没有改变其温敏特性. 然而,虽然 HNB 凝胶的 VPTT 值变化

不大,但吸收峰有明显不同, HNB52 和 HNB56 由于均为大孔洞形态,因此峰形相近,吸热峰较窄,而 HNB58 凝胶由于孔洞数目多,表面形成致密皮层,需吸收更多的热量才能破坏 PNIPAm 与水分子间的氢键,导致吸热峰宽化,吸热峰的起始温度和终止温度相差 2.2 °C.

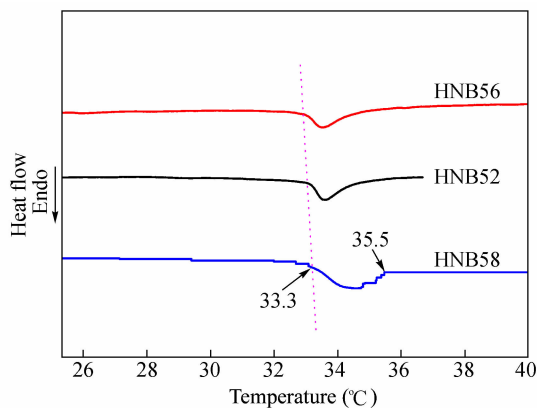


Fig. 7 The thermo-responsive behavior curves of HNB52, HNB56 and HNB58 hydrogels

2.6 HNB 水凝胶的模板示意图

根据 HNB 凝胶孔洞形态和性能结果,可推测出 Brij 52/56/58 在水凝胶聚合过程中的模板作用,示意图如图 8 所示. 由图 1 已知,在实验反应条件下, Brij 水溶液浓度均高于其 CMC,因而在含有液晶表面活性剂 Brij 52/56/58,可聚合单体 NIPAm 和引发体系 APS/TEMED 的水溶液中, Brij 分子的疏水烷基链 $C_{16}H_{33}$ 位于胶束内部,而亲水链 $(CH_2CH_2O)_{n=2,10,20}$ 位于胶束表面,在水溶液中曲折排列(如图 8 所示),醚键中的氧原子与水分子中的氢以微弱的化学结合力形成氢键. 聚合过程中,由于 n 值的差异,在静电力作用下会形成层状、六角形和球形结构的胶束. 聚合完成后, Brij 分子以模板的形式存在于水凝胶中,当然,也有部分 Brij 分子可能与 PNIPAm 分子链形成分子间相

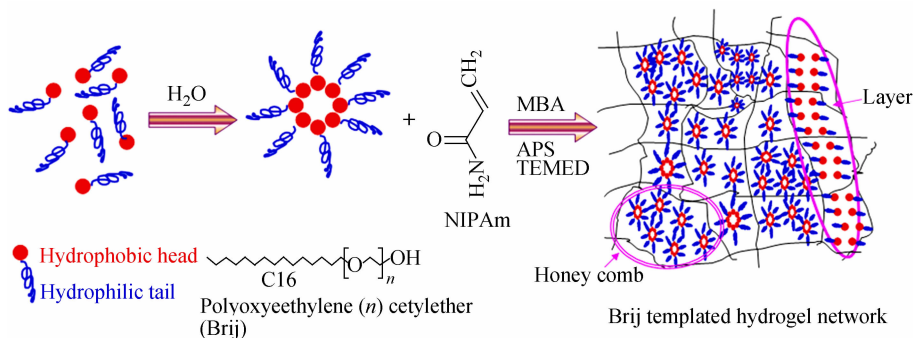


Fig. 8 The schematic diagrams of Brij 52/56/58 templates during the formation of HNB hydrogels

互作用力或物理缠绕而存在水凝胶中,当去除模板分子后,HNB 凝胶内部留下不同尺寸和形态的孔洞结构.当 $n = 2$ 时,Brij 52 的疏水性高,由于实验浓度远超过 Brij 52 的 CMC,形成层状胶束,因而去除 Brij 52 模板后,HNB52 凝胶的孔洞形态呈层状分布.当 $n = 10$ 时,Brij 56 的 HLB 值增加至 Brij 52 的 2.43 倍,柔性增加,棒状胶束聚集成六角束,去除 Brij 56 模板后,HNB56 凝胶的孔洞形态呈蜂窝状.当 $n = 20$ 时,HLB 最高为 15.7,此时胶束呈对称的球形,且均匀分布在凝胶溶液中,因而可从图 3 中看出 HNB58 凝胶的孔洞致密度高,孔洞数量多.

3 结论

以不同亲水链长的非离子型苜蓿表面活性剂

Brij 52 ($n = 2$)、Brij 56 ($n = 10$) 和 Brij 58 ($n = 20$) 为模板,在水溶液中成功制得 3 种不同孔洞尺寸和形态的 Brij 模板水凝胶(HNB).室温下,15 wt% 的 3 种 Brij 水溶液均呈现液晶织构.就孔洞尺寸和溶胀度而言,HNB56 > HNB58 > HNB52.与 HNB56 的蜂窝状和 HNB52 的层状形态不同,HNB58 孔洞致密,尺寸小,数量多.37 °C 下 HNB56 快速失水,20 min 内超过 80%.由于 Brij 仅起到模板作用,因而并未改变 PNIPAm 凝胶的体积相转变温度,但 HNB58 的吸收峰宽化.

REFERENCES

- 1 Tajima H, Yoshida Y, Abiko S, Yamagiwa K. Chem Eng J, 2010, 156: 479 ~ 486
- 2 Tan Jue (谭珺), Zheng Yudong (郑裕东), Peng Jiang (彭江), Wu Jian (吴健), Gao Shuang (高爽), Tian Ru (田茹), Chen Hongyan (陈红彦). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2012, (4): 351 ~ 356
- 3 Chen Yongmei (陈咏梅), Dong Kun (董坤), Liu Zhenqi (刘振齐), Xu Feng (徐峰). Scientia Sinica (Technologica) (中国科学(技术科学)), 2012, 42(8): 859 ~ 873
- 4 Gaharwar A K, Dammu S A, Canter J M, Wu C J, Schmidt G. Biomacromolecules, 2011, 12(5): 1641 ~ 1650
- 5 Ma Jinghong (马敬红), Shi Yanli (石艳丽), Li Zhen (李珍), Liang Borun (梁伯润). Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2007, 19-20(2): 220 ~ 224
- 6 Zhang Qingsong (张青松), Peng Zhe (彭喆), Zhao Yiping (赵义平), Chen Li (陈莉), Ma Jing (马静). Journal of Materials Engineering (材料工程), 2011, (12): 20 ~ 24
- 7 Wang J Y, Xiao F, Zhao Y P, Chen L, Zhang R, Guo G. Carbohydrate Polymers, 2010, 82: 578 ~ 584
- 8 Markus A, Christine G, Hans-Peter H. Macromolecules, 1999, 32: 1383 ~ 1389
- 9 Monteiro M J, Hall G, Gee S, Xie L. Biomacromolecules, 2004, 5(5): 1637 ~ 1641
- 10 Zhang Q S, Chen K, Zhao Y P, Chen L. Materials Technology, 2012, 27(1): 127 ~ 129
- 11 Chen Kun (陈坤), Chen Li (陈莉), Zhang Qingsong (张青松), Wu Binbin (吴彬彬). Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报) 2011, 27(9): 2173 ~ 2177
- 12 Hait S K, Moulik S P. Journal of Surfactants and Detergents, 2001, 4(3): 303 ~ 309
- 13 Ke Airu (柯爱茹), Lin Songbai (林松柏), Ouyang Na (欧阳娜), Yuan Conghui (袁丛辉), Quan Zhilong (全志龙). Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2008, 36(10): 61 ~ 65

EFFECT OF HYDROPHILIC SEGMENT LENGTH OF LIQUID CRYSTAL TEMPLATES ON THE MORPHOLOGY AND THERMAL RESPONSIBILITY OF HYDROGELS

Qing-song Zhang, Zhe Peng, Ku Zhang, Li Chen, Yi-ping Zhao

(*School of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, State Key Laboratory of
Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin 300387*)

Abstract Three kinds of polyisopropylacrylamide hydrogels (HNB) with 5 ~ 80 μm of pore size were prepared by using surfactants Brij 52/56/58 with same hydrophobic alkyl chain $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ and different hydrophilic poly(ethylene oxide) (PEO, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n=2,10,20}$) segments as template. The results show that the hydrophobicity increases with decreasing n values. The Brij aqueous solutions with different n values show clear liquid crystal texture at a concentration of 15 wt%. At $t=4$ and 7 min, the transmittance of HNB58 and HNB56 pre-polymerized liquids decreases to 3.3 ~ 3.5. However, the transmittance of HNB52 pre-polymerized liquid keeps at 3.5 throughout the reaction time. The HNB58 hydrogel using Brij 58 ($n=20$) as template shows numerous pores, and the size is 5 ~ 10 μm . The HNB52 hydrogel using Brij 52 ($n=2$) as template shows layered pore structure, and the maximum swelling ratio is 6.9 g/g. The HNB56 hydrogel using Brij 56 ($n=10$) as template presents honeycombed state, having largest pore size from 40 to 80 μm . In addition, the maximum swelling ratios of HNB56 is 7.9 g/g, and water loss rate exceeds 80% at 37 $^\circ\text{C}$ and 20 min. Since the template action of Brij, the volume phase transition temperature (VPTT ≈ 33 $^\circ\text{C}$) of HNB hydrogels keeps almost the same in spite of the difference of n value, but the endothermic peak area becomes wider with increasing n value.

Keywords Hydrogel, *N*-isopropylacrylamide, Template, Surfactant, Temperature-sensitivity