

# 基于 Pickering 乳液的磁性高强水凝胶的制备及性能表征\*

卢汉民<sup>1</sup> 吴仲焄<sup>1,2\*\*</sup> 刘远朋<sup>1</sup> 陈 曦<sup>1</sup> 朱龔昭<sup>1</sup> 王艺峰<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>武汉理工大学材料科学与工程学院 武汉 430070)

(<sup>2</sup>湖北师范学院 污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室 黄石 435002)

**摘 要** 合成了一种磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒稳定的水包油 (O/W) Pickering 乳液并以其作为交联剂,在适宜条件下引发单体丙烯酸酯聚合来制备了一种新型的磁性高强复合水凝胶.采用 X 射线衍射 (XRD) 及场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分别对磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和复合水凝胶的结构进行了表征,结果表明 Pickering 乳胶粒子较均匀地分布在复合凝胶网络中.溶胀性能测试及溶胀动力学分析表明复合水凝胶具有良好的溶胀性能,能够吸收自身干重 100 倍左右的水,其溶胀过程不遵循 Fickian 扩散模型;拉伸测试表明该水凝胶具有优异的力学性能,其拉伸强度能够达到 150 kPa 左右,断裂伸长率能够达到 300% 左右,并且当其承受的应力释放后能快速地恢复到初始形态.磁性能测试的结果显示该水凝胶具有良好的磁性.

**关键词** 水凝胶, 高强度, 磁性, Pickering 乳液

水凝胶是由大分子三维网络和大量水结合组成的多元体系,当面对外界物理或化学刺激(如磁场电场<sup>[1-3]</sup>、温度<sup>[4]</sup>、pH<sup>[5,6]</sup>和光<sup>[7]</sup>等)时,拥有传统材料所不具备的特殊应激能力.目前为止,水凝胶已在药物释放<sup>[1,4]</sup>、细胞培养<sup>[8,9]</sup>和生物传感器<sup>[9]</sup>等生物医学领域得到一定应用,然而水凝胶却很少充当高强度聚合物材料.这主要是因为人工合成的水凝胶的力学性能普遍比较差,不能达到所需要的机械强度指标.但自然界中,许多生物体凝胶拥有优异的机械性能,例如人体的软骨和肌肉<sup>[10]</sup>都具有较高的强度.据相关文献报道,天然凝胶具有的高强度主要归因于其内部的各向异性 and 多层次结构;而人工制备聚合物凝胶因其内部结构规整性差异巨大,无法有效分散应力,导致其机械强度低<sup>[11-13]</sup>.

为了制备出高强度水凝胶,许多科研工作者已经开始着手这方面的研究并且取得了较大进展. Haraguchi 课题组<sup>[11,14]</sup>利用几十纳米级的无机黏土来充当交联剂,制备了一种新型的纳米复合 (NC) 水凝胶.与传统的交联剂相比,这种交联方式极大减少了水凝胶三维网络结构的无规度并且有效提高了凝胶强度.然而,NC 水凝胶需要特定的单体和无机黏土,从而限制了它的应用范围.乳液中液-液界面的自组装为制备有序纳米结构提

供了一种新的思路.这种固体粒子取代传统两亲性分子作为乳化剂的乳液称为 Pickering 乳液<sup>[15]</sup>.近年来,许多课题组已经尝试运用这种技术来合成磁性水凝胶.刘红霞等<sup>[16]</sup>利用 Pickering 乳液聚合合成了具有超支化结构的水凝胶微球,这为多种水凝胶微球的制备提供了新的方法. Tokárová 等<sup>[17]</sup>则基于 Pickering 乳液合成了 PNIPAM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 PNIPAM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{SiO}_2$  2 种温敏性的水凝胶复合微球,该凝胶具有良好的细胞黏附效果,拓宽了凝胶在生物方面的应用.但这些研究极少涉及水凝胶力学的性能.目前为止,利用 Pickering 乳液来合成高强度的磁性水凝胶的相关研究尚鲜见报道. 本文将制备的磁性纳米粒子  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  稳定的 Pickering 乳液作为交联剂,并在适宜的条件下引发单体丙烯酸酯聚合来合成一种磁性高强度的复合水凝胶 (magnetic composite hydrogel, MC gel).

## 1 实验部分

### 1.1 原料

四水合氯化亚铁 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 六水合氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 氨水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 37% 水溶液), 四甲基氢氧化铵 (TMAH, 25% 水溶液), 丙烯酰胺 (AM), *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA), 过硫酸

\* 2012-08-16 收稿, 2012-11-12 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50973087) 资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: zkwu@whut.edu.cn

钾(KPS),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四甲基乙二胺(TEMED),分析纯,阿拉丁试剂; $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(TPM),分析纯,武汉市华伦有机硅有限公司.

### 1.2 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的合成

纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的合成采用 Massart 共沉淀法<sup>[18]</sup>. 分别称取 3.98 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.02 mol) 和 10.81 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.04 mol) 溶于 10 g 和 35 g 蒸馏水中. 待二者完全溶解好后,将两溶液相混合并置于超声仪器中超声分散 3 min. 同时量取 35 mL 氨水加入 400 mL 蒸馏水中并开启高速搅拌使氨水充分分散于水中. 将混合溶液快速倒入氨水溶液中,剧烈搅拌. 反应 30 min 后,将一块强力磁铁置于烧杯底部来吸住磁性粒子,滤掉上层清液. 接着加入 400 mL 蒸馏水并搅拌,使其重新分散,再次用强磁铁滤去上层溶液,重复 3 遍去除杂质. 之后,将磁性颗粒分散于 100 mL 水中,并利用固含量法将其配成 2.5 wt% 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  溶液. 最后,加入 2 mL TMAH 水溶液,搅拌 6 h.

### 1.3 磁性 Pickering 乳液的制备

Pickering 乳液由水相和油相组成. 本文参考 Sacanna 课题组<sup>[19-21]</sup>的研究,选取的油相是  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(TPM). 一种典型的制法是取 2 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (2.5 wt%) 溶液,加入 5.5 g  $\text{H}_2\text{O}$  组成水相,超声分散. 接着加入 150  $\mu\text{L}$  的 TPM,冰浴中静置 24 h,待其自发乳化. 当混合溶液中部分 TPM 分子发生水解产生活性分子时,带负电荷的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的胶粒自发乳化并且自组装至水油界面进而形成水包油(O/W)乳液. 乳化后,可观察到瓶底油珠消失,溶液由黑色变浅灰色. 这里应当指出的是用手晃动溶液或者轻微搅拌均可以大大地加速乳化过程(事实上,轻微搅拌只需 5~10 min 即可形成乳液),而我们的采用静置的目的是为了表明乳液是可以自发形成的. 各组成见表 1.

**Table 1** Synthesis parameters of MC hydrogels and classic (CL) hydrogel

Sample	Aqueous phase				Oil phase
	2.5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ dispersion (g)	Water (g)	AM (g)	MBA (g)	TPM ( $\mu\text{L}$ )
MC1	2	5.5	2.5		180
MC2	2	5.5	2.5		270
MC3	2	5.5	2.5		360
CL	2	5.5	2.5	0.15	

### 1.4 磁性高强度乳液复合(MC)水凝胶的制备

称取 2.5 g 丙烯酰胺加入配好的乳液中,将乳液置于冰浴中通氮气 10 min 后,加入引发剂过硫酸钾(5 mg)和助引发剂四甲基乙二胺(30  $\mu\text{L}$ )来引发单体聚合. 然后用注射器( $\Phi$  4.5 mm  $\times$  8 mm,  $\Phi$  28 mm  $\times$  5 mm)快速抽取乳液,置于 25  $^\circ\text{C}$  恒温下反应 12 h. 此外,为了进行实验对照,本文还制备了用交联剂 MBA 来替代 TPM 制备了传统水凝胶(CL hydrogel).

### 1.5 测试与表征

采用 D8 advanced 型 X 射线衍射仪对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒进行 XRD 测试. 乳液颗粒尺寸由 zeta PALS 粒度分布仪测定. 冷冻干燥后的水凝胶(样品 MC2)断面采用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察. 取制备好的水凝胶样( $\Phi$  28 mm  $\times$  5 mm)切成薄片,进行溶胀实验. 将干燥后的水凝胶薄片称重后得到  $M_d$ ,浸入大量蒸馏水中,每隔一段时间取出,快速用滤纸擦干表面的水分,称量并记为  $M_s$ . 溶胀率(swelling ratio)计算如下:

$$W = \frac{(M_s - M_d)}{M_d} \quad (1)$$

水凝胶的拉伸性能在 WDW-05 电子万能材料试验机上进行测试. 试验条件如下:测试温度 25  $^\circ\text{C}$ ,上下夹具间距离 10 mm,试样直径 4.5 mm,拉伸速率 100 mm/min. 此外,在 hh-15 型样品震动磁强计上测试水凝胶磁强度,称取定量的干燥后的水凝胶,测试 300 K 时磁性水凝胶的磁滞回线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒和 Pickering 乳液的表征

按照文献[18]方法制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的 XRD 如图 1 所示. 从图中可观察到主要衍射峰分布在  $2\theta = 30.14^\circ, 35.7^\circ, 43.33^\circ, 53.7^\circ, 57.4^\circ$  和  $62.8^\circ$ , 分别对应立方相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 晶面位置,与文献报道的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  特征衍射峰相吻合. 并且,该图谱中存在较少杂质峰,说明所制得的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纯度较高.

将未经 TMAH 处理的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  水溶液和 TPM 混合后并未形成乳液,只是出现分层现象(如图 2 中 D 瓶). 然而,将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  经 TMAH 处理后,按照前面 1.3 节所述实验步骤制备成如 C 瓶里的乳液. Sacanna 认为这是因为 TMAH 处理后,使得纳米

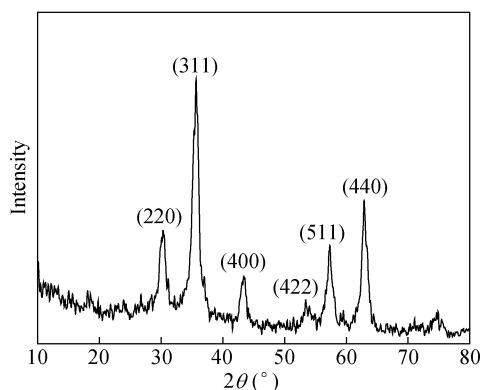


Fig. 1 XRD pattern of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子表面呈碱性的缘故. 当混合溶液中部分 TPM 分子接触碱化的纳米粒子时, 链上的甲氧基

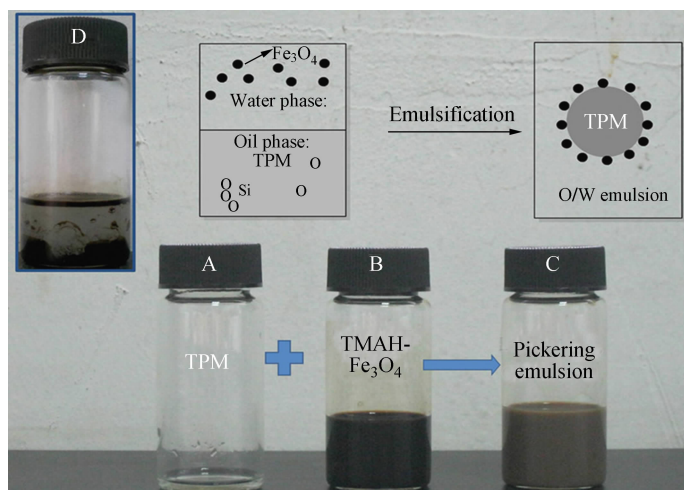


Fig. 2 Mixing of an aqueous dispersion of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with an oil phase (TPM) and the formation of an opaque O/W emulsion stabilized by the adsorbed particles

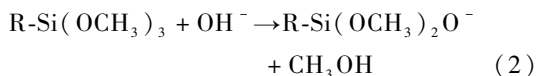
Table 2 DLS sizes of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /TPM Pickering emulsion

Sample	DLS mean diameter	PDI
MC1	80.7	0.136
MC2	90.4	0.138
MC3	101.4	0.089

## 2.2 水凝胶的结构分析

图 3 是冷冻干燥后的 MC 水凝胶 (样品 MC3) 的横截面的扫描电镜图. 从图 3(a) 中可以看出, MC 水凝胶具有良好的有序结构, 断面呈交联网状类蜂窝状的大孔结构和多褶皱的复杂形态. 这种多褶皱多孔结构使得整个水凝胶骨架结构的变形能力增大, 使得分子链易于松弛、伸展变形. 此外, 多孔结构的存在为水分子提供了进出水凝胶内部的通道, 达到快速溶胀的效果. 图 3(b)

发生水解, 产生两亲性活性分子 (见式 2).



这个过程中, 受表面活性分子的影响,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒自发乳化并且自组装到水油 (O/W) 界面进而形成水包油乳液. 从乳液的动态光散射数据 (见表 2) 可知, 乳液相当稳定, 颗粒尺寸多为 100 nm 左右, 这与文献报道<sup>[21]</sup> 的同类型乳液尺寸 60 ~ 110 nm 接近. 而多分散度 (PDI) 在 0.1 左右, 进一步表明乳液尺寸较为单一. 此外, 乳液稳定性试验发现, Pickering 乳液放置 2 周后而未出现分层现象, 表明这种未添加表面活性剂的乳液具有良好的稳定性.

是对孔壁表面进一步放大后的 SEM 图, 从图中可以发现, 白色凸起的纳米级粒子为 TPM 乳胶粒子, 其直径范围为 100 ~ 200 nm, 较均匀地嵌入在水凝胶网络中, 说明 TPM 乳胶粒子作为交联单元参与了对 PAM 分子链的交联.

## 2.3 水凝胶溶胀性能及溶胀模型分析

溶胀性能是评价水凝胶性能的一个重要参数. 在水凝胶的溶胀过程中, 溶剂小分子主要以两种方式渗透入凝胶内部: 一种是溶剂小分子直接扩散到凝胶网络中; 另一种是凝胶网络的松弛扩张引起聚合物链在溶剂中的运动<sup>[22]</sup>. 图 4 显示了传统的 CL 水凝胶和不同 TPM 浓度的 MC 水凝胶的溶胀曲线. 显然, 与 CL 水凝胶相比, MC 水凝胶具有更加优异的溶胀性能. 其中 MC3 水凝胶溶胀

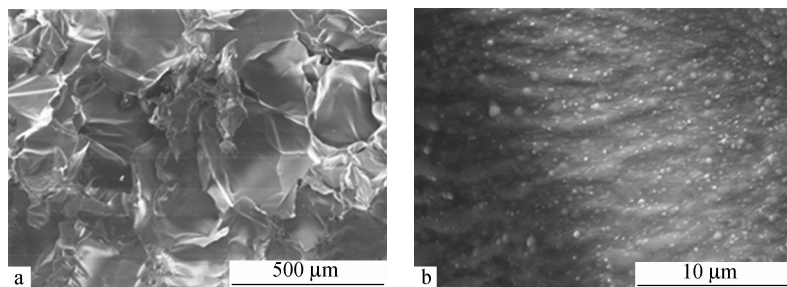


Fig. 3 SEM images of morphologies of freeze-dried MC hydrogel (sample MC3): (a) hydrogel at low magnification and (b) hydrogel at high magnification

率甚至达到了 101, 这是普通的 CL 水凝胶溶胀率 (SW = 15) 的 6 倍多. 造成这种差异的原因主要有两个, 一方面, 多孔结构的存在使得水分子更易扩散; 另一方面, TPM 的引入使得有效交联单元 (TPM 乳粒) 间的链的长度大大增加, 使得分子链的松弛更明显. 从图中还可以发现, 随着 TPM 浓度的增加, MC 水凝胶的溶胀能力呈现下降的趋势, 表明水凝胶网络中交联单元的密集使得交联点间链长逐渐缩短, 使得膨胀的网络产生更大的弹性收缩力进而造成吸水能力的减弱.

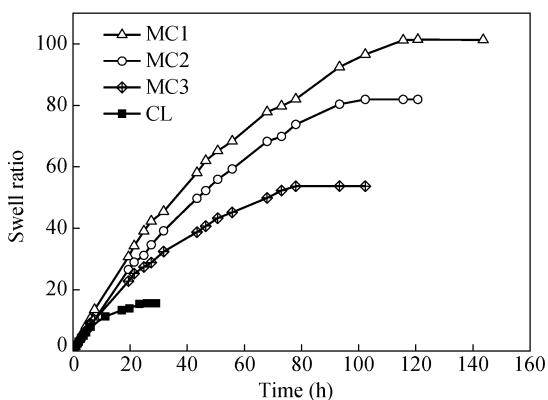


Fig. 4 Swelling ratio of CL hydrogel and MC hydrogels with different TPM content as a function of time

本文尝试引入 Fickian 扩散模型<sup>[23]</sup>来分析水凝胶溶胀过程:

$$\frac{M_{ta}}{M_{\infty}} = kt^n \quad (3)$$

其中  $M_{ta}$  表示  $t$  时刻水凝胶的吸水量,  $M_{\infty}$  表示溶胀平衡时水凝胶的吸水量, 而  $k$  和  $n$  则分别表示溶胀常数和溶胀指数. 当  $n = 0.5$ , 溶胀过程遵循 Fickian 扩散; 当  $0.5 < n < 1$  时, 则是无规渗透, 不符合 Fickian 扩散. 为了便于讨论  $n$  值, 本文将上式两边取对数得到式(4):

$$\ln\left(\frac{M_{ta}}{M_{\infty}}\right) = n \ln t + \ln k \quad (4)$$

并以  $\ln(M_{ta}/M_{\infty})$  为纵坐标,  $\ln t$  为横坐标得到图 5. 通过线性拟合可以方便地计算出斜率  $n$ , 其中 CL 水凝胶的  $n$  值为 0.56, 而 MC1, MC2 和 MC3 水凝胶的  $n$  值则分别为 0.92, 0.90 和 0.86. CL 水凝胶的  $n$  值接近于 0.5, 表明其溶胀过程可近似为是 Fickian 扩散, 溶胀过程中水分子扩散占主导地位. 而 MC 水凝胶的  $n$  值则明显大于 0.5, 溶胀模型属于非 Fickian 扩散, 表明在 MC 水凝胶在溶胀过程存在两个过程, 一方面借助水分子向凝胶内部的扩散, 另一方面也通过大分子链的松弛、伸展而提高吸水能力. TPM 的引入使得有效交联单元间的链的长度大大增加, 使得分子链的松弛作用较之普通 CL 水凝胶更为显著, 因而性质不同. 而 MC1, MC2 和 MC3 三者中又以 MC1 的  $n$  值最高, 这与溶胀实验结果的 MC1 的溶胀率值最大相符. 这是因为 MC1 水凝胶的交联程度最低, 使得 MC1 水凝胶的大分子链更易于膨胀, 分子链的松弛越快, 吸水能力越强.

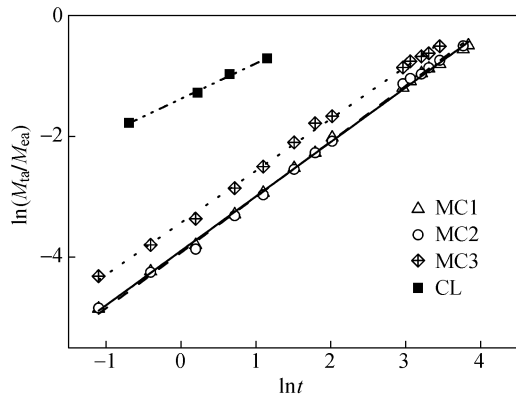


Fig. 5  $\ln(M_{ta}/M_{\infty})$  versus time  $\ln t$  for the CL hydrogel and EC hydrogels with different TPM contents

## 2.4 水凝胶力学性能分析

图 6 是普通 CL 水凝胶和不同 TPM 浓度的 MC 水凝胶的拉伸应力-应变曲线图. 与普通水凝

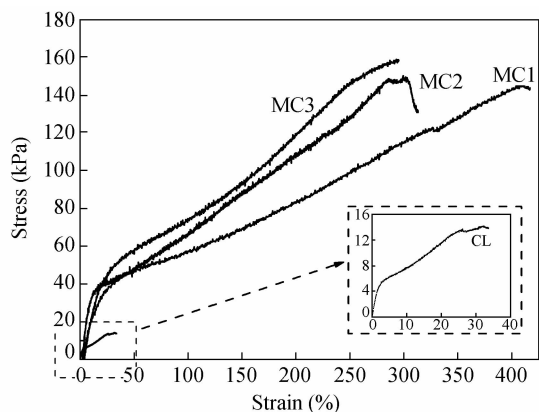


Fig. 6 Tensile stress-strain curves of CL and MC hydrogels with different TPM contents

胶相比, MC 水凝胶具有更优异的拉伸性能和良好的回复性能(见图 7(a)). 此外, MC 水凝胶还可任意弯曲甚至打结(见图 7(b)), 这点和 Haraguchi 课题组<sup>[14]</sup>制备的纳米复合水凝胶很相似. 普通 CL 水凝胶的拉伸强度只有 14 kPa, 断裂伸长率 33%. 然而, 当用 TPM 代替 MBA 充当交联剂, 水凝胶的力学性能则有了极大的提高, 其中 MC3 水凝胶的拉伸强度甚至高达 154 kPa, 断裂伸长率则高达 290%. 这是由 MC 水凝胶和 CL 水凝胶的网络结构间的较大差异造成的. 具体来说, 当对水凝胶施以外加应力时, 普通的 CL 水凝胶中交联单元的无规分布导致了其承受的应力分布不均. 然而, MC 水凝胶并无此现象. MC 水凝胶的交联单元是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  稳定的 TPM 乳胶粒, 其本身会在乳液形成过程中均匀分布于体系中, 使凝胶能承受更大的应力. 而且, MC 水凝胶的多褶皱结构

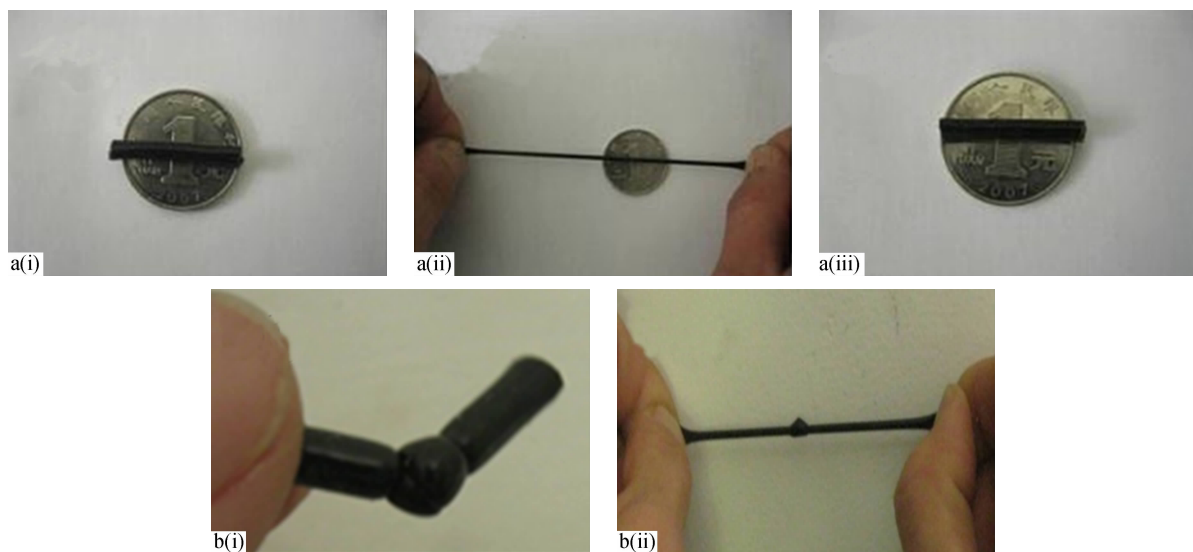


Fig. 7 Photographs demonstrating the mechanical properties of MC hydrogel (MC3): (a) elongation and (b) knotting; (i) before stretching, (ii) in stretching and (iii) after stretching

则使得其分子链更易变形, 可以承受更大的变形.

从图中还可发现, 随着 TPM 浓度的下降, MC 水凝胶的拉伸强度也逐渐下降. 这是因为降低 TPM 浓度后, 水凝胶网络中的有效交联点的数量降低, 并且相邻交联基团间的链长会变长, 自由链变少, 故抗拉能力下降.

## 2.5 水凝胶的磁性

图 8 显示放置于水中的 MC 水凝胶在外加磁铁的作用下可轻易地上下移动, 表明 MC 水凝胶

具有良好的磁响应性能. 将磁性凝胶 (MC3) 干燥后, 通过样品震动磁强计对该凝胶的磁性能进行定量分析, 如图 9 所示. MC3 水凝胶的饱和磁化强度为  $0.96 \text{ emu/g}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子 (图 9 左上插图) 的饱和磁化强度为  $47.9 \text{ emu/g}$ , 可以计算得后者是前者的 50 倍左右. 而 MC3 干凝胶中磁性粒子含量为 2%, 这表明将磁性纳米粒子引入凝胶网络后, 其磁性并没有受到影响. 从图中还可看出, 当撤去磁场时, 磁性水凝胶仍有剩磁.

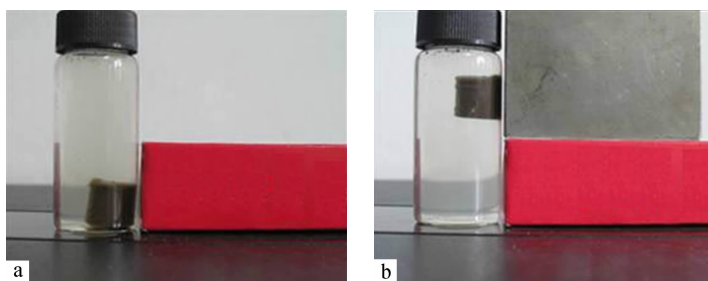


Fig. 8 Photographs of composite hydrogel in water (a) without an external magnetic field and (b) under an external magnetic field

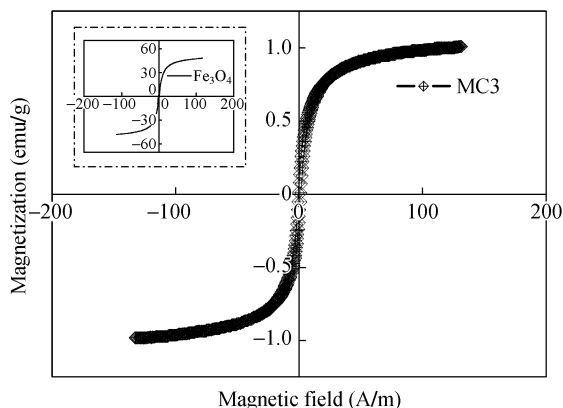


Fig. 9 The magnetization hysteresis loops of MC hydrogel (sample MC3) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle

### 3 结论

本文以磁性 Pickering 乳液为交联剂,制备了一种新型的聚丙烯酰胺复合水凝胶. 与传统的水凝胶相比,MC 水凝胶具有优异的力学性能和溶胀性能,最大拉伸伸长率可以达 300%,最大拉伸强度为 150 kPa. 而且该复合水凝胶具有良好的形变恢复性能. 此外,利用乳液形成过程中磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的自组装,将磁性粒子引入水凝胶网络,使得制备的水凝胶具有磁响应性能. 这些为拓展水凝胶的应用范围提供了可能.

### REFERENCES

- Liu T, Hu S, Liu T, Liu D, Chen S. *Langmuir*, 2006, 22(14): 5974 ~ 5978
- Shang J, Shao Z, Chen X. *Biomacromolecules*, 2008, 9(4): 1208 ~ 1213
- Huang Boyang(黄铂扬), Lin Songbai(林松柏), Zhang Xian(张弦), Li Yunlong(李云龙). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (5): 594 ~ 599
- Dai H, Chen Q, Qin H, Guan Y, Shen D, Hua Y, Tang Y, Xu J. *Macromolecules*, 2006, 39(19): 6584 ~ 6589
- Sivudu K, Rhee K Y. *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 349(1-3): 29 ~ 34
- Tang Liming(唐黎明), Dai Yu(戴馥). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (3): 426 ~ 429
- Suzuki A, Tanaka T. *Nature*, 1990, 346(6282): 345 ~ 347
- Lee K Y, Mooney D J. *Chem Rev*, 2001, 101(7): 1869 ~ 1880
- Calvert P. *Adv Mater*, 2009, 21(7): 743 ~ 756
- Puppi D, Chiellini F, Piras A M, Chiellini E. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(4): 403 ~ 440
- Haraguchi K, Xu Y, Li G. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31(8): 718 ~ 723
- Meyers M A, Chen P, Lin A Y, Seki Y. *Prog Mater Sci*, 2008, 53(1): 1 ~ 206
- Tanaka Y, Gong J P, Osada Y. *Prog Polym Sci*, 2005, 30(1): 1 ~ 9
- Haraguchi K, Takehisa T. *Adv Mater*, 2002, 14(16): 1120 ~ 1124
- Pickering S U. *J Chem Soc, Trans*, 1907, 91: 2001 ~ 2021
- Liu H, Wang C, Gao Q, Liu X, Tong Z. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(1): 275 ~ 281
- Tokarova V, Pittermannova A, Cech J, Ulbrich P, Stepanek F. *Soft Matter*, 2012, 8(4): 1087 ~ 1095
- Massart R. *Magnetics, IEEE Transactions On*, 1981, 17(2): 1247 ~ 1248
- Sacanna S, Kegel W K, Philipse A P. *Langmuir*, 2007, 23(21): 10486 ~ 10492
- Sacanna S, Rossi L, Philipse A P. *Langmuir*, 2007, 23(20): 9974 ~ 9982
- Sacanna S, Kegel W K, Philipse A P. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(15): 158301
- Mencer H J, Gomzi Z. *Euro Polym J*, 1994, 30(1): 33 ~ 36
- Ritger P L, Peppas N A. *J Controlled Release*, 1987, 5(1): 23 ~ 36

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC HYDROGELS WITH HIGH STRENGTH BASED ON PICKERING EMULSION

Han-min Lu<sup>1</sup>, Zhong-kui Wu<sup>1,2</sup>, Yuan-peng Liu<sup>1</sup>, Xi Chen<sup>1</sup>, Yan-zhao Zhu<sup>1</sup>, Yi-feng Wang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>*School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070*)

(<sup>2</sup>*Hubei Key Laboratory of Pollutant Analysis & Reuse Technology, Hubei Normal University, Huangshi 435002*)

**Abstract** A Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles-stabilized Pickering emulsion, which is a kind of emulsion stabilized by solid particles instead of traditional surfactants, was used as a cross-linking agent. And a novel composite hydrogel was prepared by initiating monomer acrylamide in the appropriate condition. The structure of nanoparticles and composite hydrogel was characterized through X-ray diffraction (XRD) measurements, and field-emission scanning electron microscope (SEM), respectively. Moreover, the properties of hydrogels were studied by swelling ability measurements and swelling kinetics analysis, mechanical test and magnetic response test. It can be found from SEM images that the TPM droplet acted as a cross-linking agent in the reactive system and distributed in the hydrogel network orderly. Swelling test indicated that the composite hydrogels had excellent swelling capacity in comparison to conventional hydrogels, and even could swell to about 100 times of their dry weight. And swelling kinetics analysis results showed that the swelling process of the composite hydrogels did not follow the Fickian swelling kinetics model. The mechanical test results showed that the composite hydrogel exhibited outstanding mechanical performance. The composite hydrogels showed a strength of 150 kPa and high elongation at break of 300%. Moreover, the composite hydrogels could return to original state after stretching to several times of its original length quickly and even could make into a knot without damage. Magnetic response test results indicated that the composite hydrogels exhibited a clear magnetic response.

**Keywords** Hydrogel, High strength, Magnetic, Pickering emulsion