

专 论

强电解质凝胶的溶胀平衡与体积相变

童 真 刘新星

(华南理工大学材料科学研究所, 广州, 510641)

提要 以作者近年来对强电解质凝胶的研究结果为中心, 介绍了磺酸基凝胶和丙烯酸基凝胶在纯水、缓冲溶液中溶胀比与电荷密度的关系及其差异, 揭示了磺酸基凝胶中的反离子凝聚现象和在有机溶剂中的体积相变, 还讨论了体积相变的滞后现象及其成因, 最后就体积相变的驱动力、统一认识聚电解质和离聚体以及有关的实验结果阐述了作者的见解。

关键词 凝胶, 静电相互作用, 溶胀比, 体积相变, 聚电解质, 离聚体

前言

高分子凝胶是由交联高分子网络、溶胀溶剂等组成的多元体系。电解质凝胶在水中的溶胀体积很大, 可达高分子体积的 1000 倍以上, 即凝胶中高分子的浓度低于 0.1%, 所以凝胶中电离基团间的相互作用与在稀溶液中相似。同时, 由于电中性的要求, 凝胶中的反离子不能迁移到凝胶之外, 凝胶对反离子起到了半透膜的作用。

对于凝胶溶胀平衡的研究至今已有 40 多年了, 提出了一些溶胀状态的理论^[1]。1980 年 MIT 的 Tanaka 用部分水解的聚丙烯酰胺凝胶在水/丙酮混合溶剂中溶胀, 发现在某一特定的溶剂组成, 凝胶体积会突然缩小, 他们称之为体积相变^[2]。实际早在 1968 年 Dusek 和 Patterson^[3]就预言了这种现象, 只是实验难以实现。这个发现引发了新一轮研究竞争, 1994 年还出版了一本专门的学术刊物 *Polymer Gels & Networks*。

凝胶体积相变的研究具有科学和应用两方面的意义。凝胶体积变化是其中大分子链构象变化的宏观表现, 反映了体系中相互作用的变化; 观测凝胶的平衡体积变化可以揭示微观的相互作用状态与高分子链构象的关系。从应用的角度来看, 体积相变是凝胶对环境微小变化做出的明显响应。这种敏感性和能量转换能力表明, 凝胶具有成为新型功能材料的巨大潜力。

作者课题组在国家自然科学基金和国家教委基金的资助下, 自 1991 年起就强电解质凝胶的平衡溶胀特性进行了较深入系统的研究, 现将主要结果总结如下。尽管本领域已有许多理论问世, 但至今仍未取得定量的结果, 反而发现了更多的无法解释的事实。所以, 本文中不采用任何数学描述, 但并不意味该领域尚未进入定量的发展阶段。

1 强电解质凝胶在纯水中的溶胀平衡

从 50 年代 Katchalsky^[4]对甲基丙烯酸凝胶在盐溶液中的溶胀行为的研究至今, 绝大多数试样都是带羧基的弱电解质凝胶。其优点在于改变中和度即可控制电荷密度, 缺点是电离度易受实验条件的影响。Hooper 等人曾采用带季铵离子的强电解质凝胶, 但他们的离子单体浓度低于

我们选用了带磺酸基团的 2-丙烯酸酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 为电离单体, 分别与 *N,N*-二甲基丙烯酰胺 (DMAA) 和甲基丙烯酸-2-羟基丙酯 (HPM) 共聚得到了 DS 和 HA 两个系列的凝胶试样^[6,7]。交联剂是 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS)。试样合成时高分子的体积分数均小于 0.10, 大部分是溶剂。磺酸基是强电解质, 图 1 表示溶液的离子强度一定时磺酸基凝胶 DS50a 的溶胀比(溶胀平衡时凝胶体积与合成时凝胶体积之比) V/V_0 不随 pH 值变化, 而弱电解质的丙烯酸凝胶 DA50 的溶胀比在 $\text{pH} \leq 6$ 时随 pH 增大而增加。说明磺酸基在凝胶中电离状态是不变的, 其浓度代表了试样的电荷密度。值得注意的是由交联剂 BIS 浓度计算得到的凝胶分子链密度为 $1.95 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 而用动态平衡模量测得的链密度只有 $2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ^[8]。这意味着只有约 10% 的交联剂形成了有效交联点, 其它交联剂或者没参加反应, 或者没能在分子链之间形成有效交联。也就是说通常采用投料比计算的交联点密度是根本不可靠的。

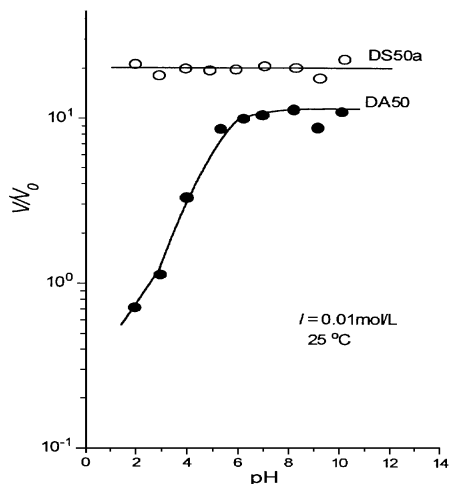


图 1 磺酸基凝胶 DS50a 与丙烯酸基凝胶 DA50 在离子强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 缓冲溶液中溶胀比的 pH 依赖性

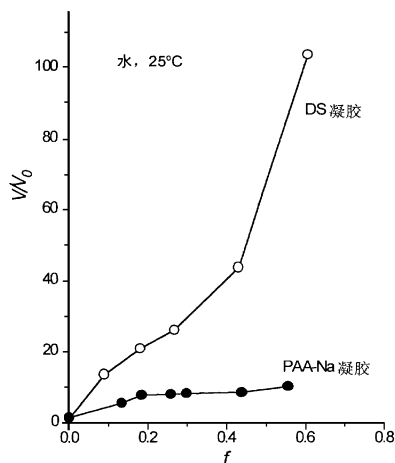


图 2 磺酸基凝胶 (DS) 和部分中和的丙烯酸凝胶 (PAA-Na) 的溶胀比与试样电离基团摩尔分数 f 的关系

图 2 给出了磺酸基凝胶 DS 和部分中和丙烯酸凝胶 PAA-Na 在纯水中的溶胀比随试样中电离单体摩尔分数 f 的变化^[6,9], 反映了电荷密度的作用。由图可见磺酸基凝胶的溶胀能力远远大于丙烯酸凝胶, 特别是当 f 超过 0.25 以后, 这种差异更加显著。凝胶之所以溶胀是内外存在渗透压的结果, 溶胀平衡时渗透压为零。Flory 认为高分子与溶剂混合的熵增加、凝胶内反离子作为可移动粒子产生的依数性是导致溶胀的驱动力, 而高分子网络的熵弹性则是限制溶胀的驱动力, 两者相等时达到溶胀平衡。该理论未考虑聚电解质中重要的静电相互作用, 只能定性地解释实验结果。Dusek 等人^[10]采用 Katchasky-Lifson 的高斯链充电模型, 在上述理论中引进了静电相互作用, 包括三方面的假定: 溶胀前大分子链段仍为高斯分布, 静电相互作用可用 Debye-Huckel 理论描述, 溶胀或变形改变电荷基团之间的距离导致的自由能变化。Dusek 理论的形式较复杂, 也仅能得到定性的结果。

我们认为, 描述电解质凝胶溶胀曲线的关键在于正确地理解和计算静电相互作用。大分子链上同性电离基团之间的静电斥力使分子链采取更为伸展的构象, 导致体积膨胀; 同时, 凝胶对反离子的半透膜作用也使溶剂在渗透压的驱动下进入凝胶令其溶胀。强电解质的电离基团之间的静电相互作用自由能应不同于弱电解质, 但是这些作用在现存的理论中都没有考虑, Debye-Huckel 的离

子氛模型与高分子的状态也相去甚远。

2 凝胶中的反离子凝聚现象

聚电解质侧链上的电离基团由于受主链的限制,不可能均匀分散在溶液中,因此不存在无限稀状态。以聚丙烯酸为例,100%中和时相邻的 -COO^- 离子间距离约为 0.25nm ,而1-1型小分子盐溶液浓度为 $10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,阴离子间的平均距离也仍有 0.55nm ,也就是说聚丙烯酸全部电离时分子链周围的离子浓度远大于 $10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而NaCl饱和水溶液的浓度也仅约 $5.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,所以聚电解质的有效电离度不可能达到100%;Debye-Huckel理论也只适用 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下的溶液。Manning提出了反离子凝聚(counterion condensation)的概念^[11],即高分子链上电荷间距离小于Bjerrum长度时反离子将凝聚在大分子离子周围,以降低其电荷密度。若按上述推算,则要降低到相当的程度。

为了考察强电解质凝胶中的反离子凝聚行为,我们先将凝胶中的磺酸基分别中和成钠盐、钾盐和钙盐,测定了它们在纯水及浓度为 $(10^{-6}\sim 1)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 各种盐溶液中 25°C 下等温溶胀比 V/V_0 ^[12]。表1是在纯水水中的结果, f 为试样中的AMPS单体的摩尔分数, C_i 是凝胶溶胀平衡时凝胶中的反离子浓度。同一凝胶试样,反离子不同则溶胀比不同,由大到小的顺序为 $\text{K}^+、\text{Na}^+、\text{Ca}^{+2}$ 。可电离单体(AMPS)浓度大的试样(DS⁷⁰、DS⁵⁰)尤为明显,说明反离子的种类会影响凝胶的溶胀能力。同时还可以看到无论是何种反离子, f 越大的凝胶溶胀比越大,但是反离子浓度 C_i 最高的却是DS³⁰试样。这表明溶胀能力并不象Flory理论预言的那样单纯依赖于凝胶中的反离子浓度,还有静电相互作用的影响。

表 1 磺酸基凝胶在纯水水中的溶胀结果

试样	f	K^+		Na^+		Ca^{+2}	
		V/V_0	$C_i/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	V/V_0	$C_i/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	V/V_0	$C_i/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
DS10	0.090	21.01	2.906	14.06	4.336	13.16	2.320
DS20	0.182	34.08	4.545	25.77	6.011	19.04	4.068
DS30	0.267	40.18	5.608	33.31	6.764	24.12	4.671
DS50	0.432	90.04	4.061	76.70	4.767	46.17	3.960
DS70	0.608	282.19	1.745	250.18	1.969	—	—

比较在各种盐溶液的溶胀曲线可以更明确地看到反离子的这种影响,图3给出了DS⁵⁰试样在6种盐溶液中的实验结果。为了便于比较,上图中所有的阴离子(共离子co-ion)都是 SO_4^{-2} ,而下图都是 Cl^- ,横坐标采用离子强度,以统一离子价数不同引起的差异。由图可见溶胀比随反离子种类不同而变化,由大到小的顺序仍为 $\text{K}^+>\text{Na}^+>\text{Ca}^{+2}$,且这种趋向一直维持到较高的盐浓度。图4则是每幅中的反离子相同,实验结果告诉我们,如果反离子相同,添加盐中的共离子种类对溶胀比没有影响, Cl^- 和 SO_4^{-2} 的溶胀曲线是一致的。当凝胶的 f 较低时(如DS³⁰凝胶),如图5所示,在1-1型盐溶液中溶胀观察不到反离子种类依赖性;但反离子为二价的 Ca^{+2} 时,溶胀曲线不能与一价反离子的溶胀曲线重合,仍表现出反离子种类依赖性。

上述结果正是凝胶中的反离子凝聚现象。根据Manning的判据,反离子为一价时 $f>0.365$ 、反离子为二价时 $f>0.183$,就要发生反离子凝聚。DS⁵⁰、DS⁷⁰凝胶因 $f>0.365$,所以不论反离子

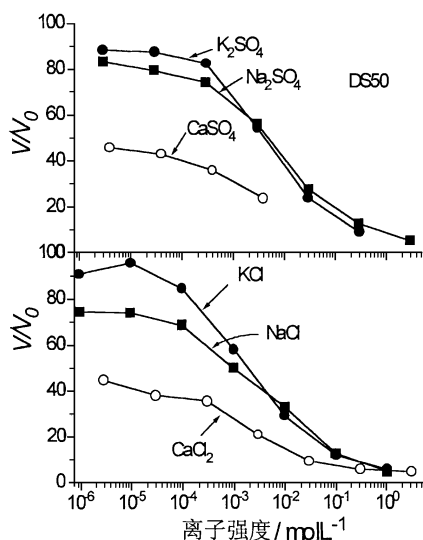


图 3 磺酸基凝胶 DS50 在六种盐溶液中溶胀比随离子强度的变化

阴离子: 下图为 Cl^- 离子, 上图为 SO_4^{2-} 离子

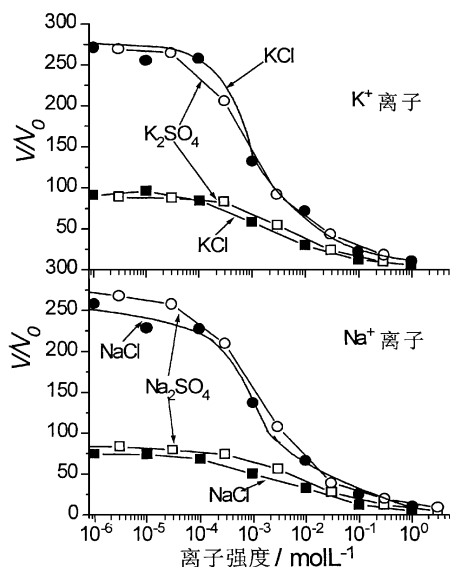


图 4 磺酸基凝胶 DS50(方块)、DS70(圆点)在四种盐溶液中溶胀比随离子强度的变化

阳离子: 上图为 K^+ 离子, 下图为 Na^+ 离子

是一价还是二价均发生凝聚; DS30 凝胶则仅符合 $f > 0.183$ 条件, 所以只有二价反离子发生凝聚。实验表明不同的反离子凝聚力不同, 导致不同的溶胀比。特别值得一提的是 Na^+ 对磺酸基的凝聚作用大于 K^+ , 与小分子中常见的顺序相反, 但已得到他人工作的重现。至今为止没有任何一种聚电解质理论考虑到离子种类的差异, 常用的 Debye-Huckel 理论仅用离子强度一个变量来概括离子浓度、价数等溶液变量, 因此不能用来定量地描述电解质凝胶在盐溶液中的溶胀行为。无论是将聚电解质用于液体增粘、三次采油还是做超吸水剂, 反离子凝聚所产生的所谓盐屏蔽效应是令人头痛的难题。生理盐水中的 NaCl 浓度 (0.9%) 已大于 $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由图 3、4 可见, 尽管电荷密度已很高的 DS50、DS70 凝胶, 此时的溶胀比也不超过 30。

3 凝胶的体积相变

体积相变是指凝胶在溶剂组成、盐浓度、电场等外界条件微小变化的刺激下, 平衡溶胀体积发生突变的现象, 属一级相变。带羧基的弱电解质凝胶在水/有机溶剂中的体积相变已有众多报道, 作者观察到磺酸基凝胶在水/丙酮溶剂中的体积相变^[6], 如图 6 所示, 试样的电离单体 AMPS 的浓度 f 见表 1。由图可见, 除了不带电离基团的 DS0 的体积连续变化外, 所有带磺酸基的凝胶当混合溶剂中丙酮达 80 (vol) % 后都发生了体积相变。凝胶中电离基团的浓度越高, 体积相变前的溶胀比就越大, 这与弱电解质凝胶的表现是一致的。

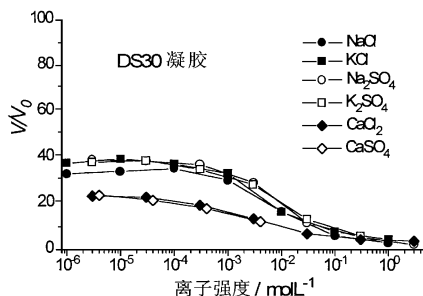


图 5 磺酸基凝胶 DS30 在六种盐溶液中溶胀比随离子强度的变化

仔细观察会发现, 尽管凝胶试样的 f 从 0.090 到 0.608 不同, 但引发体积相变的丙酮浓度几乎都在 80 (vol) % 左右, 变化范围很窄。而对丙烯酸凝胶, 同样在水/丙酮混合溶剂中引起体积相变, 该丙酮浓度则随丙烯酸凝胶的中和度不同在较大的范围内改变^[9]。我们知道利用低极性的、可与水共溶的有机溶剂与水混合, 达到一定浓度就会引起电解质凝胶的体积相变。上述事实表明, 对磺酸基凝胶来说, 只要 $f > 0.09$, 当溶剂极性降低到某一数值就会发生体积相变, 与试样的电荷密度没有显著的关系。

Tanaka 等曾在 Nature 上撰文^[13], 将引发凝胶体积相变的驱动力分为范德华力、氢键、疏水相互作用及离子作用四类。上述结果表明, 导致磺酸基凝胶体积相变的其实就是静电相互作用。电离基团的电离能与介质的介电常数 D 成反比, 当加入丙酮使介质的 D 低于一定程度(丙酮 25°C 的 $D = 20.7$) 时, 磺酸基无法电离而形成束缚离子对, 束缚离子对之间的偶极吸引导致了分子链网络收缩, 表现出体积相变。至今为止, 所有报道的明确发生体积相变的凝胶都带有可电离基团;(虽然 N-异丙基丙烯酰胺凝胶不带可电离基团但温度引起的体积变化是否连续现仍有争议。)而且除一例电荷转移凝胶外, 相变都发生在水/有机溶剂体系, 也充分证明了作者的观点。

如果作者的观点是正确的, 则只要介电常数的变化足够大, 在有机混合溶剂中也会发生体积相变。于是将不同反离子的 DS⁵⁰ 凝胶放入二甲基亚砜(DMSO)/四氢呋喃(THF)混合溶剂中溶胀, 图 7 表明随 THF 浓度的变化, 在其体积分数 V_{THF} 约 0.60 时发生体积相变^[14]。这是第一次在简单的有机溶剂中观察到凝胶的体积相变。逐步增加 V_{THF} 的收缩曲线(图 7a)对三种反离子的凝胶来说都是一致的, 但逐步增加 DMSO 使收缩的凝胶重新溶胀时(图 7b), 则 K^+ 离子凝胶溶胀的 V_{THF} 较高而 Na^+ 离子凝胶溶胀的 V_{THF} 值最低, 且都低于引起收缩的 V_{THF} 值。也就是说溶胀曲线与收缩曲线之间存在滞后区间, 表明电解质凝胶一旦收缩, 就必须加入过量的溶胀剂, 提高介质极性, 克服偶极引力和降低电离能, 才能使收缩的凝胶重新溶胀, 就好像令液体气化需要过热一样。在反离子凝聚中已知 Na^+ 离子对磺酸基的凝聚力较强, 所以使 DS⁵⁰- Na^+ 凝胶重新溶胀需要更高浓度的 DMSO。

DMSO 与 THF 的介电常数分别为 48.9 和 7.58(25°C), 这个结果证明了强电解质凝胶只要介质极性变化足够大就会发生体积相变。作为反例, 将 AMPS 与 HPM 共聚的 HA 磺酸基凝胶在乙醇/THF 中溶胀, 因乙醇的 $D = 24.3$ (25°C) 大大低于 DMSO, 所以仅观察到随 THF 浓度增加凝胶体

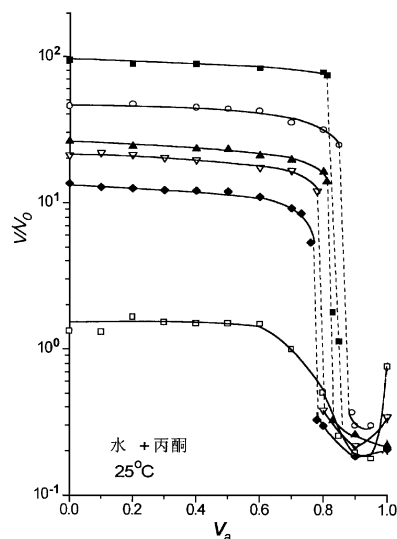


图 6 磺酸基凝胶在水/丙酮混合溶剂中溶胀比随丙酮体积分数 V_a 的变化
自上至下为 DS70、DS50、DS30、DS20、DS10、DS0

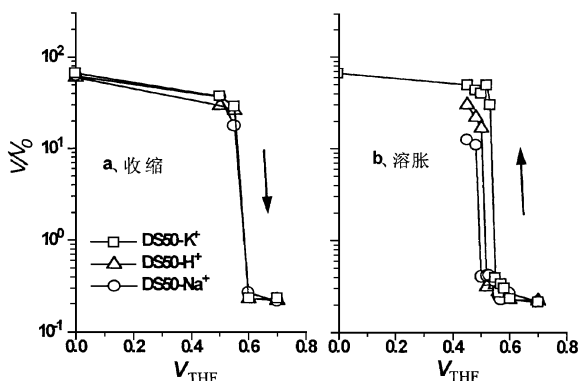


图 7 不同反离子的磺酸基凝胶 DS50 在 DMSO/THF 混合溶剂中收缩(a)和溶胀(b)的溶胀曲线

积连续收缩,而不表现出体积相变^[15]。相同系列的凝胶在 DMSO/THF 中就呈现出体积相变^[7]。

4 溶胀-收缩的滞后现象

因为溶胀-收缩的滞后现象在凝胶体系中非常普遍,所以作者利用不同反离子的 DS³⁰ 和 DS⁵⁰ 凝胶在 DMSO/THF 中反复收缩-溶胀,进行了较系统的观察^[16]。作为一个例子,图 8 是反离子为 K⁺ 的 DS⁵⁰ 凝胶的三次循环曲线。所谓循环就是一次从溶胀到收缩再重新溶胀的整个过程。由图可见,在每一次收缩或溶胀过程中都经历了体积相变。但是每次循环的溶胀曲线都比收缩曲线的 V_{THF} 值低,这就是前面谈到的滞后现象,起因于溶胀要在更高极性的溶剂中才会发生,这时偶极间吸引被减弱,电离能被降低。

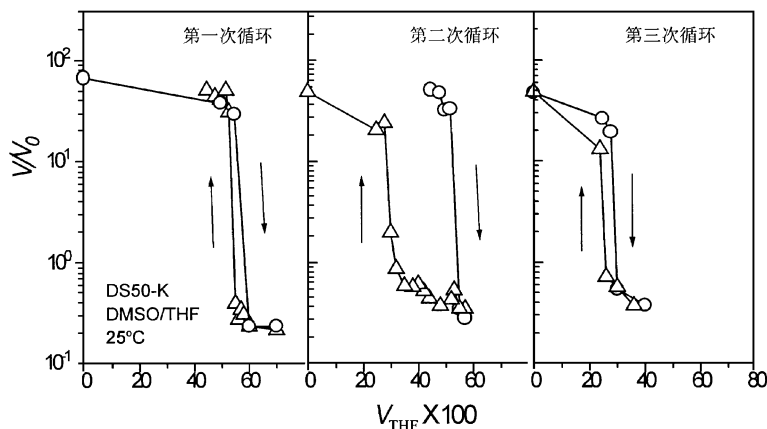


图 8 反离子为 K⁺ 的磺酸基凝胶 DS⁵⁰-K⁺ 在 DMSO/THF 中的收缩-溶胀循环曲线

比较三次收缩-溶胀循环曲线可以发现,下一次循环所处的 V_{THF} 范围都比上一次循环来得低,即下一次溶胀比上一次溶胀需要的 DMSO 浓度更高。在现阶段作者还无法确定出现这种循环移动的原因,但其肯定与收缩凝胶中形成的特定结构有关。根据离聚体模型,在低极性溶剂中束缚离子对的偶极吸引导致聚集,形成多重离子对 (multiplet),成为体系中新的物理交联点^[17]。Khokhlov 等人的理论计算也表明一旦形成束缚离子对,就会雪崩式地形成多重离子对,引起凝胶体积的骤然收缩^[18]。这些多重离子对若在溶胀时不能全部消除,则意味着参加第二次循环的凝胶中的交联点密度增加,更容易收缩,而收缩后更难于溶胀,所以循环曲线移向低 V_{THF} 区域。

Tanaka 等人^[19]将同时具有羧基和季铵离子的两性凝胶在各种 pH 下溶胀,也发现导致凝胶收缩的 pH 值的滞后现象;还发现对羧基相对浓度大的凝胶,溶胀的 pH 值越高收缩的 pH 值就越低,类似于上述循环移动现象。他们称凝胶中存在热力学稳定的多相 (multi-phases) 结构,并称在均聚的羧基凝胶以及人工交联的天然蛋白质中也存在多相结构,他们认为这是由于体系中各种相互作用竞争共存使自由能函数在几个浓度都具有极小值。其实利用多重离子对的概念,很容易理解上述现象,对于羧基凝胶 pH 值升高则溶胀 pH 值减小就收缩。当溶胀的 pH 值越高,凝胶中残存的多重离子对就越少,需要在更低的 pH 值下才能形成多重离子对,导致凝胶重新收缩。

带可电离基团高聚物(包括聚电解质与离聚体)的种种特异现象,似乎都与多重离子对的存在有关。例如聚电解质溶液还原粘度 η_r/C 随浓度降低而上升的现象,以前认为是随着稀释有效电荷增加,导致大分子内的排斥力增大的结果;可是分子链仅一端带有一个电离基的大分子以及磺化聚

苯乙烯微凝胶粒子也呈现同样的粘度行为,说明分子(或粒子)间的静电相互作用占主导地位。在所有的实验中,都是先制成带可电离基团的高聚物,然后再溶解、稀释的,在固体状态或浓溶液中形成的多重离子对如没有完全解离,也会造成上述现象。

5 聚电解质中相互作用的转换

凝胶的溶胀与收缩是两种不同的聚集状态。对聚电解质来说,是其中静电相互作用的宏观表现,也就是说在溶胀的凝胶中以静电斥力为主,而在收缩的凝胶中引力占主导地位。这种静电力由排斥到吸引的转变是凝胶中电离基团离解状态转变的结果,而表征大分子上电离基团状态的有力手段之一就是观测溶液的还原粘度 η_{sp}/C 随高分子浓度 C 的变化。图 9 给出了 AMPS 摩尔分数为 0.42 的 AMPS 与 HPM 线型共聚物在 DMSO/THF 混合溶剂中的还原粘度对浓度 C 的变化曲线^[20]。由图可知无论在纯 DMSO 中($W_{THF}=0$)还是在含 65(wt)% THF 的混合溶剂中, η_{sp}/C 随浓度的减小而上升,呈现聚电解质行为,说明此时磺酸基仍是电离的。取一定聚合物浓度下的 η_{sp}/C 对混合溶剂组成作图,结果如图 10。还原粘度随 THF 浓度的增加而减小。当 $W_{THF}=0.68$ 时该线型聚合物的溶液则发生沉淀。这表明聚电解质的电荷浓度较高时溶解状态下电离基团是电离的,若一旦不能电离就会沉淀。

由 BIS 化学交联的 AMPS/HPM 共聚 HA 凝胶,AMPS 为 64.6mol% 而 BIS 分别为 2、3、5 mol% 的试样,在 DMSO/THF 中溶胀时,当 $W_{THF}=0.6$ 都发生了体积相变^[7]。由于交联点限制了分子链的构象熵,所以引发体积相变的驱动力比致使线型聚合物沉淀的驱动力($W_{THF}=0.68$)要低一些。

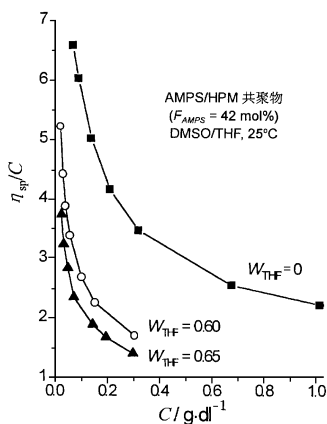


图 9 在不同组成(THF 重量分数 W_{THF})的 DMSO/THF 混合溶剂中 AMPS/HPM 共聚物还原粘度 η_{sp}/C 随共聚物浓度 C 的变化

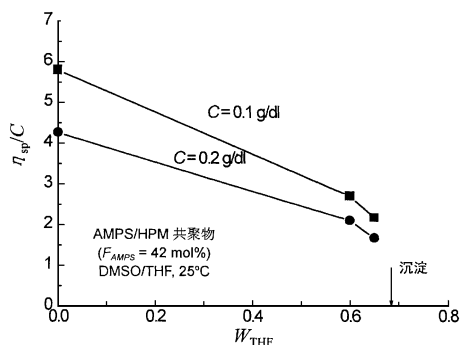


图 10 AMPS/HPM 共聚物还原粘度随 DMSO/THF 混合溶剂中 THF 重量分数 W_{THF} 的变化

共聚物浓度为 C , 箭头指示沉淀时的溶剂组成

上述行为均可用多重离子对(multiplet)的概念给出定性的说明。在高级性的介质(如水、DM-SO)中,可电离基团完全电离,静电斥力成为主导作用,这时线型聚电解质溶解并呈伸展状态而化学交联的凝胶则溶胀。当介质极性降低到一定程度时,因电离能的制约可电离基团无法电离而形成离子对,离子对间的偶极-偶极吸引导致聚集,形成多重离子对。当溶液浓度较低时,聚集发生在大分子链内,所以图 10 中 η_{sp}/C 随 W_{THF} 而下降;浓度较高时聚集则发生在大分子链之间,引起沉淀,对凝胶来说则引起体积收缩。电荷密度低时(常称为离聚体),相互作用的转变呈连续形式,可以观

察到随介质极性下降由聚电解质转为中性大分子所对应的粘度行为。但是,当电荷密度高时,由于形成多重离子对是以雪崩式的正反馈进行的,无论线型大分子还是凝胶都表现为相变。

利用这种相互作用转换的观点,可以统一地认识离聚体和聚电解质。两者的差异是表面的,前者强调聚集而后者强调排斥。吸引与排斥都是静电相互作用的效果,随电离基团的状态而转变。遗憾的是尽管俄罗斯 Khokhlov 等人的多年努力,至今多重离子对的概念仅能给出定性的结果,还无法定量地描述大分子随机形成的多重离子对的结构;从分子理论的角度也难以解释电离状态的协同性突变。

6 参考文献

- 1 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953
- 2 Tanaka T, Fillmore J, Sun S-T, et al. Phys Rev Lett, 1980, 45: 1636
- 3 Dusek K, Patterson D. J Polym Sci, A-2, 1968, 6: 1209
- 4 Katchalsky A, Michaeli I. J Polym Sci, 1955, 15: 69
- 5 Hooper H H, Baker J P, Blanch H W, et al. Macromolecules, 1990, 23: 1096
- 6 Tong Z, Liu X. Macromolecules, 1994, 27: 844
- 7 刘新星, 胡鸥, 童真 等. 高等学校化学学报, 1998, 19: 460
- 8 Tong Z, Liu X. Macromolecules, 1993, 26: 4964
- 9 Tong Z, Liu X. Eur Polym J, 1993, 29: 705
- 10 Hasa J, Ilavsky M, Dusek K. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1975, 13: 253
- 11 Manning G S. Polyelectrolytes, Selegny E. Ed. Reidel, Dordrecht, 1974
- 12 Liu X, Tong Z, Hu O. Macromolecules, 1995, 28: 3813
- 13 Ilmain F, Tanaka T, Kokufuta E. Nature, 1991, 349: 400
- 14 Liu X, Tong Z, Cao X, et al. Polymer, 1996, 37: 5947
- 15 刘新星, 易玉华, 曾钊 等. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(6): 73
- 16 Liu X, Tong Z, Gao F. Polym Int, 1998, 47: 215
- 17 Eisenberg A, Hird B, Moore R B. Macromolecules, 1990, 23: 4098
- 18 Khokhlov A R, Kramarenko E Yu. Macromol Theory Simul, 1994, 3: 45
- 19 Shibayama M, Tanaka T. Adv Polym Sci, 1993, 109: 1
- 20 Liu X, Hu O, Tong Z. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1997, 35: 1433

Swelling Equilibria and Volume Phase Transition of Strong Electrolyte Gels

Tong Zhen, Liu Xinxing

(Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Summary Swelling behavior depending on the charge density of sulfonic acid gels and acrylic acid gels in water and buffers was reviewed on the author's results. The counterion condensation in the sulfonate gels and their volume phase transition were summarized here, showing the hysteresis during the phase transition in mixed organic solvents. The driving force for the transition and concept of polyelectrolyte and ionomer were interpreted with the multiplet formation when decreasing the media polarity.

Key words Gel, Electrostatic interaction, Swelling ratio, Volume phase transition, Polyelectrolyte, Ionomer