

泡沫分散聚合法制备超大孔水凝胶及其性能研究

王立华¹, 林松柏^{1,2*}, 王克平¹, 王娜娜¹

(1 华侨大学 材料科学与工程学院, 泉州 362021; 2 黎明职业大学, 泉州 362000)

摘要: 采用泡沫分散聚合法, 以自制的 4-乙酰基丙烯酰乙酸乙酯(AAEA)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、丙烯酸(AA)为单体, 制备了具有相互贯穿超大孔结构的快速响应型水凝胶。结果表明, 引发剂和交联剂用量分别为 2.5% 和 0.6% 时平衡溶胀度最高; 当以饱和碳酸钠溶液为发泡剂时制得的凝胶孔洞均匀贯穿; 凝胶经无水乙醇处理后, 其表面孔洞的形成增大了与溶液的接触面积; 该凝胶 20s 内即可达到溶胀/消溶胀平衡具有良好的离子强度敏感性; 在蒸馏水和 NaCl 溶液之间具有良好的反复溶胀/消溶胀性能。

关键词: 水凝胶; 泡沫分散聚合; 快速响应; 离子敏感

水凝胶是能显著地溶胀于水但不溶解于水的一类亲水性高分子网络^[1]。根据对环境刺激的反应不同, 可分为对刺激不敏感的传统水凝胶和对刺激产生响应的环境敏感水凝胶, 后者又称智能水凝胶。刺激响应性凝胶是结构、物理和(或)化学性质可以随外界环境改变而变化的一类智能材料^[2]。

传统水凝胶溶胀速率较慢, 溶胀平衡需要几小时甚至几天。为了提高水凝胶的响应速率, 研究者开发了微凝胶或纳米凝胶^[3]、摇摆链水凝胶^[4](梳型结构水凝胶)、超大孔水凝胶。超大孔水凝胶的溶胀速率较传统水凝胶有了很大的提高, 几分钟内即可达到溶胀平衡, 并且其溶胀速率与凝胶颗粒的大小无关。利用泡沫分散聚合^[5~9]制备超大孔水凝胶的方法多用于水溶性的单体或水溶性接枝骨架, 而本文将自制的具有弱电解性的疏水型油溶性单体-4-乙酰基丙烯酰乙酸乙酯(AAEA)^[10]应用于泡沫分散聚合体系, 使之与强亲水性单体 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)及丙烯酸(AA)共聚成功制备超大孔快速响应型水凝胶, 并研究了凝胶的制备条件, 以及其溶胀和消溶胀性能、离子强度敏感性、反复溶胀/消溶胀性。

1 实验部分

1.1 主要药品

4-乙酰基丙烯酰乙酸乙酯(AAEA), 实验室自制; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS), 化学纯, 山东寿光润德有限公司; 丙烯酸(AA), 化学纯, 广东西陇化工厂; 过硫酸铵(APS), 分析纯, 广东西陇化工厂; *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 四甲基乙二胺(TMEDA), 分析纯, 上海精纯试剂有限公司; 十二烷基磺酸钠, 化学纯, 广东西陇化工厂; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 广东西陇化工厂; 无水碳酸钠(Na_2CO_3), 分析纯, 广东西陇化工厂。

1.2 超大孔 P(AAEA/AMPS/AA) 凝胶的制备

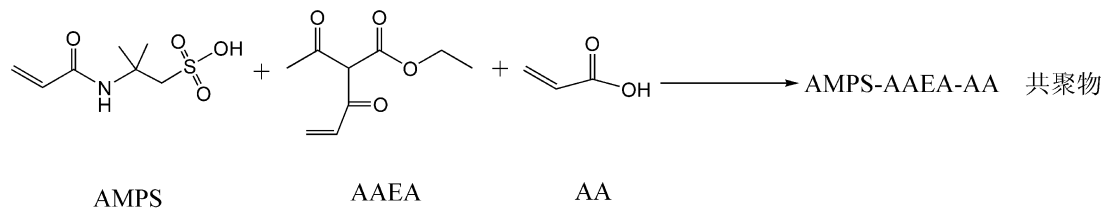
将 AAEA 溶于 DMF 中配成体积分数 50% 的溶液, AMPS 溶于蒸馏水中配成 5 mol/L 的溶液, 将两种溶液混合均匀, 再加入一定量的 AA; 再依次加入 1.2% 的引发剂 APS(占单体总摩尔分数), 1% 的交联剂 MBA(占单体总摩尔分数), 1.5% 的泡沫稳定剂十二烷基磺酸钠(占单体质量分数), 将以上混合液在 38℃ 水浴中搅拌至澄清, 然后冷却至室温以后向该混合液中滴加少量的引发促进剂四甲基乙二胺, 搅拌均匀, 滴加 Na_2CO_3 饱和溶液发泡, 控制滴加速度和滴加量至生成多孔结构的胶体, 静置反应一段时间。把制得的凝胶在无水乙醇中浸泡 24h, 然后置于 45℃ 烘箱中干燥, 得到超大孔结构的快速响应型凝胶。

基金项目: 福建省自然科学基金(2009J01319); 泉州市科技重大专项(2008ZD7-10); 福建省教育厅科技项目(JA09274)资助;

作者简介: 王立华(1984—), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能高分子材料;

*通讯联系人: 林松柏, 男, 教授。E-mail: lsb@lmu.edu.cn.

三种单体共聚反应示意图如下:



2 结构及性能测试

2.1 凝胶表面形貌分析

将处理过的凝胶切成薄片, 表面喷金, 用 JSM-5600LV 扫描电镜在 15kV 加速电压下观察其表面形态。

2.2 凝胶的溶胀性能测定

将干燥的凝胶切成约 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的方块并准确称重, 放入 25°C 的去离子水中浸泡, 每隔一定时间取出凝胶, 称重, 直至达到溶胀平衡。凝胶的溶胀度(SR)由以下公式计算:

$$SR = (W_t - W_d) / W_d \quad (1)$$

式中, W_t 为溶胀一定时间后凝胶的质量; W_d 为干凝胶的质量。

2.3 凝胶消溶胀性能测定

将处理后的干凝胶放入 25°C 的去离子水中, 当其达到溶胀平衡时准确称重, 再放入一定浓度的盐溶液中每隔一定时间取出, 并称重。凝胶的保水率(WR)可由下式计算:

$$WR(\%) = W_t / W_0 \times 100 \quad (2)$$

式中, W_0 代表凝胶在蒸馏水中溶胀平衡时的质量; W_t 代表凝胶在盐溶液中, 消溶胀一定时间后的质量。

2.4 凝胶平衡溶胀度的测定

将干燥的凝胶切成小块称重后, 放入 25°C 的去离子水中, 当其达到溶胀平衡时称重, 凝胶的平衡溶胀度(ESR)由以下公式计算:

$$ESR = (W_e - W_d) / W_d \quad (3)$$

式中, W_e 为凝胶溶胀平衡时的质量; W_d 为凝胶溶胀前的质量。

2.5 离子强度敏感性的测定

将干燥的凝胶先在蒸馏水中溶胀平衡后, 称重并按式(3)计算平衡溶胀度 ESR_1 ; 然后分别放入不同浓度的盐溶液中, 待凝胶达到溶胀平衡时称重并按式(3)计算平衡溶胀度 ESR_2 , 用平衡时的保水率来表征离子强度敏感性。平衡时保水率(EWR)由下式计算:

$$EWR(\%) = ESR_2 / ESR_1 \times 100 \quad (4)$$

2.6 反复溶胀性的测定

将在蒸馏水中溶胀平衡的凝胶称重, 按公式(3)计算平衡溶胀度, 然后放入 0.1mol/L 的氯化钠溶液中, 待溶胀平衡后称重, 按公式(3)计算盐溶液中的平衡溶胀度; 如此在蒸馏水和氯化钠溶液中反复溶胀数次, 并计算出每次的平衡溶胀度。

3 结果与讨论

3.1 凝胶的最佳制备条件

泡沫分散聚合法是以气体为分散介质, 以含有单体、引发剂、链转移剂、泡沫稳定剂、发泡剂、交联剂等聚合组分的特定分散形式的液膜及液泡为分散相, 在分散相内完成链引发、链增长、链转移、链终止等反应过程的聚合方法。

3.1.1 引发剂用量对平衡溶胀度的影响 泡沫分散聚合在室温下进行, 故选用较低温度下可以引发聚合的氧化还原引发体系。引发剂用量对凝胶平衡溶胀度的影响如图1所示, 随着引发剂用量的增加, 凝

胶的平衡溶胀度先增加后减小。引发剂用量过低时,由于溶剂的笼蔽效应或诱导分解使引发效率降低,泡沫充分形成时没有足量的引发剂及时引发聚合,聚合延迟导致凝胶中不能形成相互贯穿的大孔结构,平衡溶胀度也会相应降低。随着引发剂用量的增加,聚合反应加快,一方面能够利于聚合反应在体系中含大量气泡时发生,另一方面聚合体系放热增加导致粘度降低,有利于气泡的产生和扩散,易于形成均匀贯穿的孔洞结构,平衡溶胀度增加。在引发剂用量为 2.5% 时,聚合速率适宜,凝胶化和泡沫化同时进行,此时,凝胶孔洞结构均匀贯穿,凝胶的平衡溶胀度最大。之后,随着引发剂用量继续增加,反应速度过快,凝胶化时间提前,在泡沫未充分产生和扩散之前聚合反应已经完成,凝胶中孔洞结构少,平衡溶胀度降低。

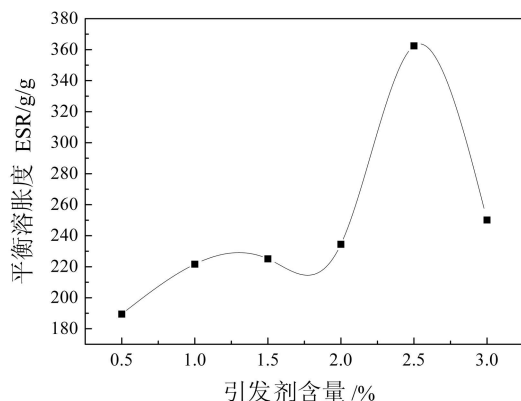


图 1 引发剂用量对平衡溶胀度的影响

Figure 1 Influence of amount of initiator on hydrogels' equilibrium swelling ratio

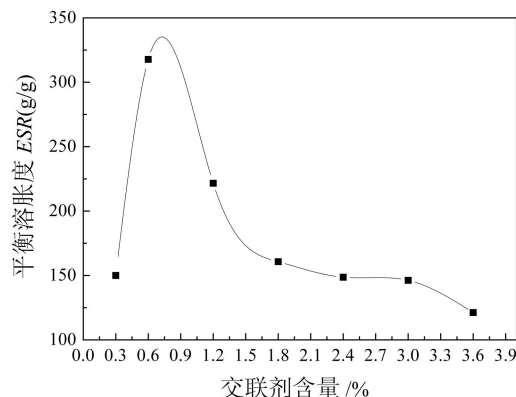


图 2 交联剂用量对平衡溶胀度的影响

Figure 2 Influence of amount of crosslinker on hydrogels' equilibrium swelling ratio

3.1.2 交联剂用量对平衡溶胀度的影响 交联剂的用量影响聚合的凝胶化过程,而泡沫分散聚合成功进行时要求凝胶化过程和发泡过程同时发生。图 2 表示交联剂用量对凝胶平衡溶胀度的影响,随着交联剂用量的增加,凝胶的平衡溶胀度先增加后下降。因聚合过程中,交联剂用量低时,交联网络密度小,交联点之间的分子量较大,对泡沫扩散的影响较小,容易形成互相贯穿的孔洞结构,平衡溶胀度较高。但当交联剂用量过低时,不能形成有效的交联网络结构,亲水性很强的低分子量分子链易于溶于水中,凝胶的平衡溶胀度降低,如图中交联剂用量为 0.3% 时的平衡溶胀度。当交联剂用量超过 0.6% 时,随交联剂用量增加,网络的交联密度增大,交联点之间的链段长度减小,泡沫既不易形成,并且形成后也不易扩散,最终形成闭合的孔洞,致使凝胶的平衡溶胀度降低。

3.1.3 发泡剂种类对凝胶孔结构的影响 发泡剂具有产生泡沫的作用,是泡沫分散聚合中的关键组分,常用的发泡剂主要有碳酸盐和碳酸氢盐,或它们的水溶液。图 3 为用不同种类发泡剂制备的凝胶的扫描电镜图。图 3a 中的凝胶是以碳酸氢钠作为发泡剂聚合而成,可以看出凝胶中孔洞很少且不均匀,并且孔与孔之间不贯穿。图 3b 中的凝胶是以饱和碳酸钠溶液作为发泡剂聚合而成,可以观察到互相贯穿的孔洞结构并且孔洞大小均匀,孔径大约在 150 ~ 300 μm 之间。因为碳酸氢钠在水和 DMF 的混合溶液中溶解性很差,发泡时产生的泡沫少且难以扩散,造成凝胶的孔洞不均匀不贯穿。而碳酸钠室温下溶解度比碳酸氢钠大,当用碳酸钠的饱和溶液作为发泡剂时能适度的降低体系的粘度,有利于气泡的产生和扩散,易于形成互相贯穿的超大孔结构。

3.1.4 后处理方式对凝胶表面形貌的影响 把制备好的多孔结构凝胶直接置于烘箱中干燥时,由于水的表面张力很大,造成烘干后的产品收缩,体积减小,微观角度看,会造成孔洞坍塌和堵塞,影响产物的外观和性能。若保持凝胶的大孔结构不被破坏,常用有机溶剂浸泡后烘干或直接冷冻干燥处理。虽然这两种方法可以保持凝胶大孔结构,但是对于微观的凝胶胶体表面结构的影响不尽相同。

图 4 为不同的后处理方式制备的凝胶胶体表面形貌的扫描电镜图。图 4a 是凝胶聚合后经冷冻干燥处理,放大 900 倍后的电镜图,凝胶胶体表面平整。图 4b 是凝胶在聚合后放入无水乙醇中浸泡 24h,放

入 45 °C 烘箱中持续烘 12 h 后的电镜图, 从图中可以看出凝胶的胶体表面有很多的孔洞结构, 直径从几微米到十几微米不等。因泡沫分散聚合过程中使用的溶剂为 DMF 和水的混合溶液, 聚合后浸泡于无水乙醇中时, 由于 DMF 和水都能和乙醇互溶, 而共聚后的凝胶不溶于乙醇, 致使凝胶中的小分子、DMF 和水都从凝胶中溶解出去, 进入乙醇溶液中, 在凝胶胶体表面形成较多的小孔洞, 故形貌如图 4b。而冷冻干燥处理时, 由于 DMF 熔点 -61 °C, 沸点 153 °C, 而冷冻干燥的时温度为 -45 °C, 溶剂 DMF 很难从聚合物中蒸发出去, 而小分子水含量低, 以气体的形式升华, 故表面形貌如图 4a 所示, 较为平整。无水乙醇后处理的凝胶胶体表面带有大量的孔洞故而增加和溶液的接触面积, 从而提高凝胶的响应速率。

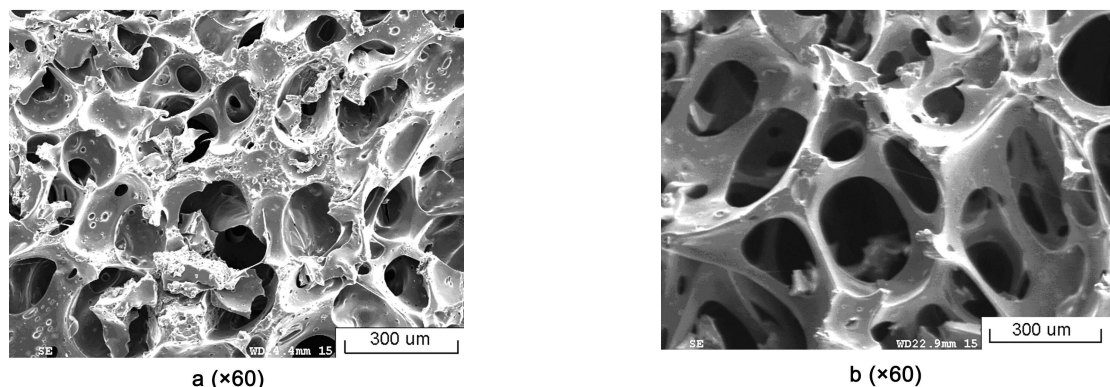


图 3 不同种类发泡剂制备凝胶的扫描电镜图

Figure 3 SEM photographs of hydrogels made by different kinds of foaming agents

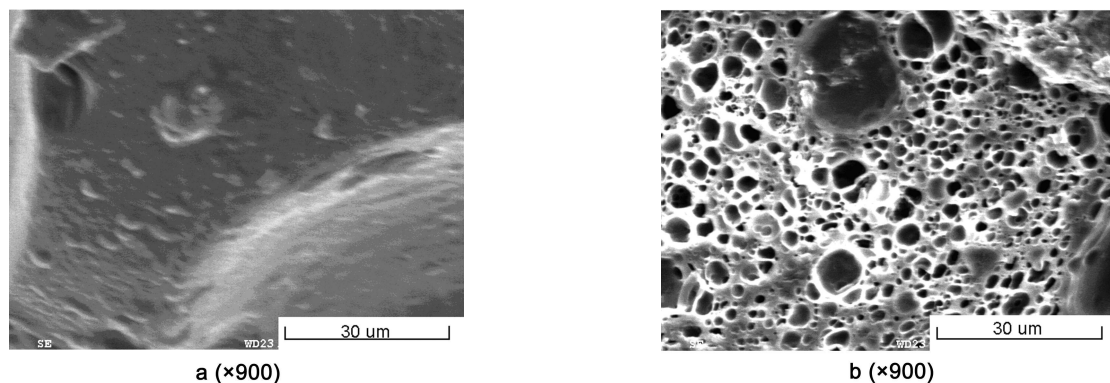


图 4 不同后处理方式制备凝胶的表面形貌的扫描电镜图

Figure 4 SEM photographs of hydrogels made by different ways of aftertreatment

3.2 凝胶的性能

3.2.1 超大孔水凝胶的溶胀和消溶胀行为 图 5 为凝胶在去离子水中的溶胀动力学曲线和在 0.1 mol/L NaCl 溶液中消溶胀动力学曲线。可以看出, 凝胶在 20 s 左右达到溶胀和消溶胀平衡。因为利用泡沫分散聚合法制备的凝胶内部有很多相互贯穿的超大孔结构, 溶胀过程中, 水通过毛细作用进入凝胶内相互贯穿的超大孔形成的通道, 以结合水、弱结合水和自由水的形式被束缚于凝胶的内部; 消溶胀时, 由于凝胶内部可电离基团的浓度远小于 0.1 mol/L NaCl 溶液中的离子浓度, 在内外的渗透压差的作用下, 凝胶失水消溶胀, 内部的自由水因凝胶收缩产生的压力从互相贯穿的超大孔通道迅速排出。开始前 5 s 渗透压差大, 凝胶失水速率快, 图中表现为曲线斜率大, 而随着渗透压差减小, 曲线斜率变小, 逐渐趋于零, 凝胶逐渐达到消溶胀平衡状态, 此时保水率不及 30%。此外, 凝胶中由于含有疏水性单体 AAEA 的共聚链段, 疏水缔合作用也能进一步加快凝胶的消溶胀速率。

3.2.2 凝胶的离子敏感性研究 图 6 表示凝胶在不同浓度盐溶液中的平衡保水率。可以看出, 随着盐溶液浓度的增大, 凝胶平衡时的保水率降低, 从而表现出很强的离子敏感性, 并且二价 Ca^{2+} 比 Na^{+} 的影

响更显著。这是因为 0.01 mol/L 的盐溶液中离子浓度仍然大于凝胶中可电离基团的浓度, 渗透压差的存在导致凝胶失水收缩; 在 CaCl_2 溶液中, 凝胶中强酸性基团磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 几乎完全电离, 弱酸性基团羧基 ($-\text{COOH}$) 部分电离, 凝胶中存在大量阴离子与 Ca^{2+} 发生离子交换吸附反应, 每个 Ca^{2+} 能与两个 H^+ 发生离子交换, 从而 Ca^{2+} 能够连接两个带有一 COO^- 或 $-\text{SO}_3^-$ 官能团的分子链形成物理交联点, 交联度增加导致凝胶平衡时保水率降低。在 NaCl 溶液中, 由于 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 和 $-\text{COONa}$ 是强电介质, 能完全电离, 所以凝胶在 NaCl 溶液中不会形成类似 CaCl_2 溶液中的物理交联点。故相同浓度的 NaCl 和 CaCl_2 溶液, 在 CaCl_2 溶液中凝胶平衡时的保水率更低。

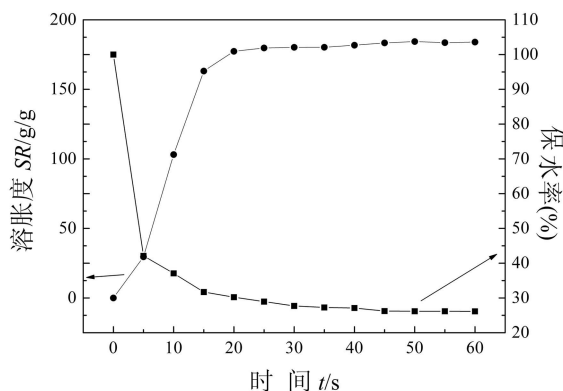


图 5 凝胶的溶胀/消溶胀动力学

Figure 5 The swelling/deswelling kinetics of hydrogels.

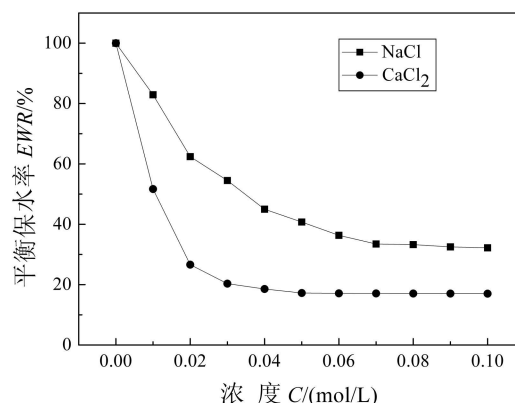


图 6 凝胶在盐溶液中的平衡保水率

Figure 6 The hydrogels' equilibrium water retention ratio in $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ solution

3.2.3 超大孔凝胶的反复溶胀/消溶胀性研究 图 7 为 $\text{P}(\text{AAEA}/\text{AMPS}/\text{AA})$ 超大孔水凝胶在蒸馏水和 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中反复溶胀/消溶胀性能。将在蒸馏水中达到溶胀平衡的水凝胶放入 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中后, 溶于凝胶内外存在渗透压差, 凝胶失水消溶胀; 将消溶胀后的凝胶再次放入蒸馏水中, 由于渗透压差的去除, 凝胶的溶胀度又会回复; 如此循环四次, 第二次放入蒸馏水中平衡溶胀度是第一次平衡度的 92.44%, 第三次是第一次的 89.82%, 第四次是第一次的 83.13%, 说明凝胶在盐溶液中具有较好的可重复利用价值。

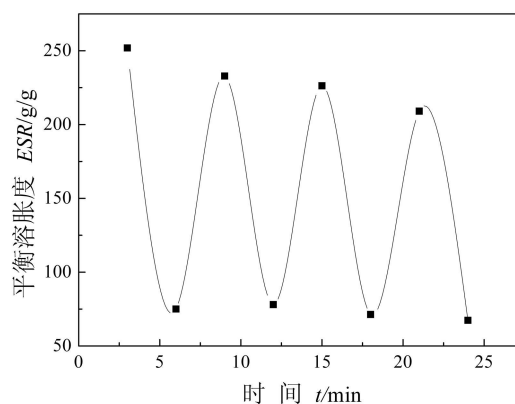


图 7 凝胶在蒸馏水和 0.1 mol/L NaCl 溶液中的反复溶胀性

Figure 7 The repeatability of hydrogels between deionized water and 0.1 mol/L NaCl solution

3 结论

通过 SEM 对后处理过的凝胶的断面孔洞分析表明, 已用泡沫分散聚合法成功制备了具有相互贯穿超大孔结构的水凝胶, 凝胶孔径大约在 $150 \sim 300 \mu\text{m}$ 之间; 引发剂和交联剂用量分别为 2.5% 和 0.6% 时, 平衡溶胀度最大; 以饱和碳酸钠溶液为发泡剂, 制得的凝胶孔洞均匀贯穿; 经无水乙醇后处理后, 凝胶能增加和溶剂接触面积, 提高响应速率; 凝胶在 20s 左右达到溶胀和消溶胀平衡, 并且具有良好的离子敏感性和反复溶胀/消溶胀性能。

参考文献:

- [1] 刘永, 崔英德, 尹国强, 黎新明, 陈循军, 张步宁. 化工进展, 2008, 27(10): 1593~1604.

- [2] 杨银, 邵丽, 邓阳全, 张志斌. 化工新型材料, 2010, 38: 11~13.
- [3] Tanaka T, Fillmore D J. Chem Phys, 1979, 70: 1214~1218.
- [4] Yoshida R, Uchida K, Kaneko Y, Sakai K, Kikuchi A, Sakurai Y, Okano T. Nature, 1995, 374(6519): 240~242.
- [5] Lichen Y, Likun F, Fuying C, Cui T, Chunhua Y. Biomaterials, 2007, 28: 1258~1266.
- [6] Kabini K, Mahammad J, Zohuriaan-Mehr M J. Macromol Mater Eng, 2004, 289: 653~661.
- [7] Kabini K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr M J. Polym Int, 2003, 52: 1158~1164.
- [8] 柯爱茹, 林松柏, 袁丛辉, 欧阳娜, 刘博, 全志龙. 高分子通报, 2008, 12: 38~43.
- [9] 柯爱茹, 林松柏, 欧阳娜, 袁丛辉, 全志龙. 工程塑料应用, 2008, 36(10): 61~65.
- [10] Yuan C H, Lin S B, Liu B, Ke A R, Quan Z L. Sens Actuators B, 2009, 140(1): 155~161.

Synthesis and Characterization of Superporous Hydrogels by Foaming Dispersion Copolymerization

WANG Li-hua¹, LIN Song-bai^{1,2* * *}, WANG Ke-ping¹, WANG Na-na¹
(1 College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 36202, China;
2 Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China)

Abstract: A series of novel rapidly responsive P(AAEA/AMPS/AA) hydrogels with interconnected superporous structure were synthesized by foaming dispersion copolymerization using 4-acetyl acryloyl ethyl acetate (AAEA), 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and acrylic acid (AA) as monomers. Results showed that when the mole fraction of initiator and that of crosslinker were 2.5% and 0.6% respectively, the equilibrium swelling ratios were highest. The hydrogels had uniform and interconnected porous structure when using the saturated solution of sodium carbonate (Na_2CO_3) as foaming agents, and pores formed in the surface of hydrogel could increase the contact area between hydrogels and solvent after being treated by ethanol. The hydrogels could reach their swelling and deswelling equilibrium within 20s, and they had favorable ion sensitivity and repeatability between distilled water and NaCl solution.

Key words: Hydrogel; Foaming dispersion copolymerization; Rapid response; Ion sensitivity