

·研究简报·

高机械性能的聚(丙烯酸-co-甲基丙烯酸十八酯) 疏水缔合凝胶的溶胀行为研究*

陈清瑞 刘畅 姜国庆 刘晓丽 杨猛 张丹*** 刘凤岐**

(吉林大学化学学院 长春 130021)

摘要 以丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸十八酯(OMA)、十二烷基硫酸钠(SDS)为原料,采用胶束共聚的方法合成了疏水缔合(HA)凝胶.在HA凝胶内部,表面活性剂SDS与疏水单体OMA组成的增溶胶束起到物理交联作用,将亲水的聚合物链交联起来.通过单向拉伸试验证实了该凝胶具有较高的机械性能.此外,也测试了HA凝胶在不同pH值溶液中的溶胀行为.结果显示,HA凝胶具有特殊的溶胀行为,其溶胀过程可以分为凝胶溶蚀、溶胀平衡和凝胶瓦解3个阶段.在强酸性条件下,凝胶的溶胀被抑制,没有出现凝胶瓦解阶段.在强碱性条件下,凝胶的溶胀被促进,溶胀平衡阶段被越过.盐的存在也会抑制HA凝胶的溶胀,但在SDS溶液中,溶液中的SDS会促使凝胶中的疏水改性聚合物溶解到溶液中去,组成新的缔合结构,而使溶液增稠.

关键词 胶束共聚,疏水缔合,水凝胶,机械性能,溶胀行为

水凝胶作为一种具有特殊结构和特殊性能的聚合物网络而备受人们关注.近年来,设计和合成具有高机械性能的水凝胶在软物质的研究和应用方面具有极其重要的意义.目前为止,已经出现了4种具有高机械性能的水凝胶:双网络凝胶^[1]、拓扑凝胶^[2]、纳米复合凝胶^[3]和大分子微球复合凝胶^[4].这4种凝胶中引入了交联轮烷组成的滑动交联点以及黏土、大分子微球等多交联中心,这可以有效地分散应力,使高分子链具有较高的韧性而不容易断裂.因为交联剂的种类决定着凝胶的性质,所以使凝胶具有特殊性质的新型交联剂为人们所期待.

凝胶的溶胀行为是评价凝胶网络交联结构的重要指标.凝胶的交联作用不同,其溶胀行为也不同.化学交联凝胶的溶胀行为几乎都是从快速溶胀到缓慢溶胀,再到溶胀平衡的过程^[5,6].而物理交联凝胶的溶胀行为既可以从溶胀到平衡的过程,也可以是先溶胀再消胀的过程^[7,8].另外,凝胶的溶胀行为受温度、pH、离子强度等条件的影响^[9,10],这使凝胶作为一种智能材料而被广泛研究和应用.

最近,我们已合成了具有良好机械性能、透明性、自愈合性以及重塑性的疏水缔合(HA)凝

胶^[11].这些良好的性质可归因于HA凝胶是由疏水改性聚合物与表面活性剂之间的缔合作用形成的交联网络.虽然有些文献曾报导过疏水改性水凝胶,但研究者们在其中都习惯性的加入了化学交联剂^[12,13].HA凝胶中却未加入任何化学交联剂,这类凝胶具有特殊的溶胀行为,而与HA凝胶溶胀过程类似的水凝胶至今鲜见报道.

本文以丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸十八酯(OMA)、十二烷基硫酸钠(SDS)为原料,通过胶束共聚的方法合成了具有pH响应、较高机械性能的HA凝胶.讨论了这种物理交联凝胶的结构和机械性能,并着重讨论了这种新型凝胶在不同pH值时的溶胀过程及其在不同溶液中的溶胀行为.

1 实验试剂及仪器

丙烯酸,分析纯,减压蒸馏提纯;过硫酸钾,分析纯,重结晶;甲基丙烯酸十八酯,化学纯;十二烷基硫酸钠,化学纯,直接使用.实验仪器为Shimadzu Autograph AG-I型电子万能试验机和杭州万达仪器厂PHS-2C数字酸度计.

2 疏水缔合凝胶的制备

将一定量的AA、OMA、SDS和蒸馏水混合,经超声均化后通氮气10 min,随后加入一定量的

* 2009-12-18 收稿,2010-02-08 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: liufengqi@jlu.edu.cn; *** 现通讯地址: 抚顺市抚顺高新技术产业开发区管理委员会, 邮编 113004

KPS 溶液(引发剂为单体用量的 0.5 wt%)使混合体系总质量为 30 g. 在混合体系中插入两种规格的塑料管(7 mm 内径 × 100 mm 长; 5 mm 内径 ×

100 mm 长), 密封. 在 50°C 的恒温水浴中反应 24 h, 得到疏水缔合凝胶. 合成配方见表 1.

Table 1 Feed composition and mechanical properties of HA gels

Sample code	AA (g)	OMA (g)	SDS (g)	KPS (g)	Modulus (kPa)	Strength (kPa)	Elongation (%)	σ^a (kPa)	ν_0^b (mol/m ³)
HA1	1.5	0.28	1.8	0.008	1.64	43.85	2895	2.11	0.49
HA2	3.0	0.28	1.8	0.015	4.97	183.56	2479	12.10	2.79
HA3	4.5	0.28	1.8	0.023	6.61	261.39	2456	18.95	4.37
HA4	3.0	0.14	1.8	0.015	1.42	76.55	4327	4.97	1.15
HA5	3.0	0.21	1.8	0.015	3.01	166.46	3553	9.63	2.22
HA6	3.0	0.28	2.1	0.015	3.01	199.84	2999	9.88	2.28

^a σ is the stress at elongation of 100%; ^b Calculated by the theory of rubber elasticity, and $\lambda = 2$, $T = 298$ K

3 凝胶的拉伸性能测试

将含有凝胶样品的塑料管(7 mm 内径 × 100 mm 长)切成等长的两段, 慢慢拽出凝胶样品, 待其恢复原长后, 使用电子万能试验机测试凝胶样品的拉伸性能. 拉伸实验条件如下: 实验仪器夹距间的初始距离为 15 mm, 拉伸速率为 100 mm/min. 凝胶样品的初始横截面积(38.48 mm²)用来计算拉伸应力. 弹性模量取自凝胶样品伸长率在 100% ~ 200% 之间的测量值. 凝胶的有效交联密度(ν_0)用橡胶弹性理论公式计算^[14,15]:

$$\sigma = \nu_0 RT(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1)$$

其中, σ 为拉伸比 λ 所对应的应力, R 为气体常数, T 为绝对温度.

4 凝胶的溶胀行为测试

用 pH 计将 HCl 和 NaOH 分别配成 pH 为 2、7、11 的 3 种溶液. 将凝胶(5 mm 直径 × 100 mm 长)切成若干个约 5 mm 高的圆柱体样品, 并分别称量凝胶的初始质量 W_0 . 将样品同时投入到室温下 pH = 2 的溶液中, 每隔一段时间将一个凝胶样品取出, 擦干表面水分并称重 W_s , 然后, 在烘箱中干燥至恒重 W_d . 凝胶的溶胀比率(SR)和凝胶损失(GL)分别用下式计算:

$$SR = \frac{W_s}{W_d} \times 100\% \quad (2)$$

$$GL = 1 - \frac{W_d}{W_0 \cdot S\%} \times 100\% \quad (3)$$

其中, $S\%$ 为凝胶样品的固含量, GL 表示溶胀一段时间后, 所剩的凝胶干样质量占溶胀前理论凝胶干样质量的百分率. 同样方法, 也可得到 pH 为 7 和 11 时的溶胀数据. 另外, 凝胶样品在不同浓度的 SDS 和 NaCl 溶液中的表观溶胀比率(SR_A)可

以用下式计算:

$$SR_A = \frac{W_s}{W_0} \times 100\% \quad (4)$$

5 凝胶的结构

胶束共聚是制备多嵌段结构的疏水改性聚合物的有效方法: 通过在水中加入适量的表面活性剂来溶解疏水单体, 与水溶性单体共聚, 这种共聚实质上是一种微观非均相过程^[16,17]. 本文中表面活性剂 SDS 具有两方面作用, 一方面是对疏水单体 OMA 的增溶作用; 另一方面是加强 OMA 疏水基团间的缔合作用. 所以, 大量的由 SDS 与 OMA 组成的增溶胶束起到物理交联作用, 将聚丙烯酸分子链交联起来, 形成三维的凝胶网络. 其结构如图 1 所示.

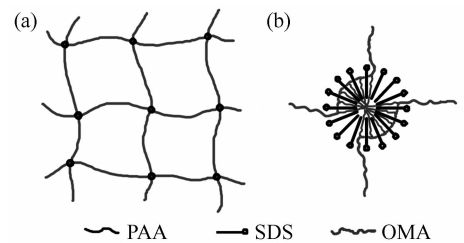


Fig. 1 Schematic illustration of the structural model for associating network (a) and crosslinking point (b) in the HA-gels

6 凝胶的拉伸性能

HA 凝胶与传统的化学交联凝胶在机械性能方面明显不同. 化学交联的凝胶非常脆而不能被拉伸^[18,19]. 但 HA 凝胶却具有非常强的韧性, 能承受弯曲、挤压、缠结和反复拉伸等高强度的形变, 如图 2 所示.

图 3 显示了 HA 凝胶拉伸性能测试的应力-应变曲线. 可以看出 HA 凝胶的断裂伸长率在

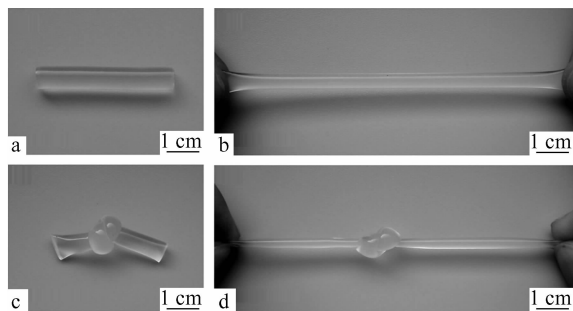


Fig. 2 All HA gels exhibit excellent mechanical toughness and can withstand high levels of deformations, such as (b) stretching, (c) knotting and (d) stretching after being knotted

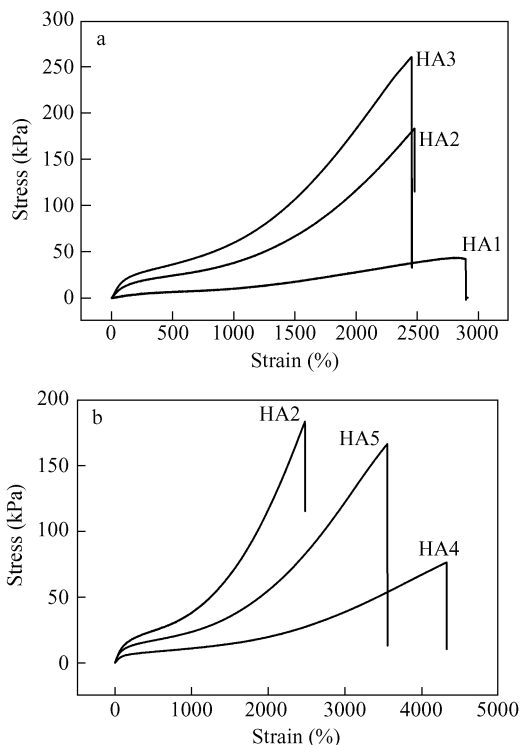


Fig. 3 Stress-strain curves of HA gels with different amounts of AA and OMA, respectively

2500% 到 4000% 左右, 强度范围从 40 kPa 到 250 kPa 左右. 从表 1 可以看出, 随着 AA 含量和 OMA 含量的增加, 凝胶的拉伸模量和强度都增加, 断裂伸长率都下降, 这归因于 HA 凝胶交联密度的增加. 这可以解释为随着凝胶体系内亲水单体 AA 含量的增加, 单位体积内聚合物分子链的数量也增加, 这提高了聚合物分子链之间的物理缠绕作用, 从而使凝胶的交联密度增加; 随着疏水单体 OMA 含量的增加, 单个胶束内疏水单体的含量也增加, 这将使含有少量疏水单体的增溶胶束或没有疏水单体的空心胶束的数目减少, 即减少无效交联点的数目, 使有效交联点增加, 从而凝胶的交

联密度增加. 所以说, HA 凝胶具有较高的机械性能, 并且组分含量的变化对凝胶的机械性能也会产生影响.

7 凝胶的溶胀行为

由于 HA 凝胶的交联点由疏水嵌段与表面活性剂缔合而成, 所形成的交联结构具有暂时性, 所以这种物理缔合凝胶的溶胀行为与化学交联的凝胶明显不同. 另外, 含有聚丙烯酸的水凝胶由于离子化和去离子化作用的存在, 使其溶胀行为在不同 pH 值下显出特殊的敏感性^[20]. 图 4 显示了 HA6 凝胶在不同 pH 值下的溶胀比率和凝胶损失曲线. 从图 4 中可以看出, 无论凝胶浸泡在 pH 值为多少的溶液中, HA 凝胶的溶胀比率均随时间的增加而先增大后降低, 在溶胀过程中溶胀比率出现了最大值, 而凝胶损失也均呈现上升的趋势. 此外, 溶胀比率的最大值, 在 pH = 7 (16000%) 的溶液中比在 pH = 2 (66%) 和 pH = 11 (1600%) 的溶液中更大; HA 凝胶达到溶胀最大值的时间, 在 pH = 7 (385 h) 的溶液中比在 pH = 2 (9 h) 和 pH = 11 (61 h) 的溶液中更长.

我们首先分析 pH 为中性环境时凝胶的溶胀行为. 根据图 4(b) 中凝胶损失的变化曲线, 将 HA 凝胶的溶胀过程分为 3 个阶段. 第一阶段为凝胶损失从 0% 增加到 50% 的过程, 这一阶段为凝胶溶蚀阶段. 将凝胶投入到水溶液后, 外层的凝胶要先与水接触, 水分子迅速向凝胶中渗透, 而外层凝胶中未起到构筑凝胶网络的组分即溶胶部分则要向水溶液中扩散. 这将导致凝胶的溶胀比率迅速增加, 而凝胶损失急剧增加 (从 0% 增加到 30%). 随着水分子向凝胶内层渗透, 内层中的溶胶部分则要向水中扩散, 此时凝胶的溶胀比率仍然增加, 凝胶损失继续增加 (从 30% 增加到 50%). 由于内层部分的扩散速率比外层部分的扩散慢, 所以凝胶损失的增加速率减慢. 第二阶段为凝胶溶胀平衡阶段. 从图 4(c) 中可以看出, 在 240 h 到 400 h 的过程中, 凝胶损失均为 50% 左右. 此时凝胶的溶胀比率依然在增加, 这表明此时凝胶的剩余部分为构筑凝胶网络的有效组分, 在溶液中继续吸水溶胀, 并达到最大溶胀度, 但并没有凝胶组分向溶液中扩散, 而是达到了一个平衡状态. 第三阶段为凝胶损失从 50% 增加到 100% 的过程. 此时, 随着凝胶网络膨胀到极限而突然瓦解, 凝胶的溶胀比率逐渐下降, 凝胶损失逐渐增加.

在 $\text{pH} = 2$ 的溶液中(图 4a),凝胶的溶胀行为与在中性环境中不同. 凝胶中的聚丙烯酸在去离子化作用、羧基间的氢键和偶极吸引作用下紧密收缩,其溶胀行为受强酸环境的抑制. 所以,在酸性环境下,HA 凝胶存在外层凝胶的溶蚀过程,此时凝胶损失从 0% 增加到 30% 左右. 当内层凝胶溶蚀开始后,凝胶中酸性环境的抑制作用使凝胶收缩,水分子无法再渗透到凝胶中,导致其溶胀比率和凝胶损失随时间的变化逐渐趋于恒定.

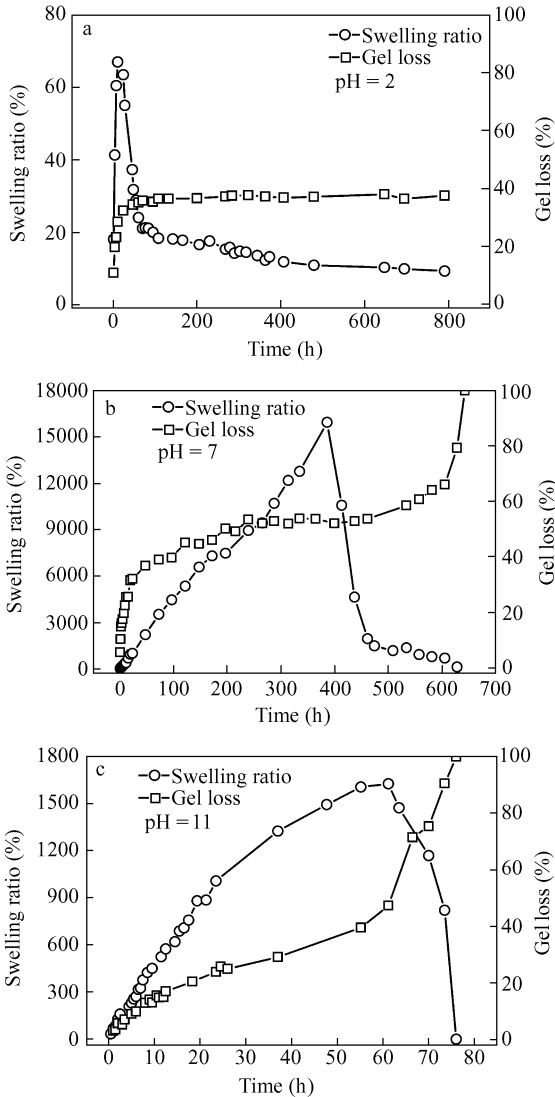


Fig. 4 Swelling ratios and gel losses for HA6 hydrogels at different pH

a) $\text{pH} = 2$; b) $\text{pH} = 7$; c) $\text{pH} = 11$

在 $\text{pH} = 11$ 的溶液中(图 4c),凝胶中的聚丙烯酸在离子化作用、静电排斥作用下膨胀,其溶胀行为在碱性环境中被加快. 所以在碱性环境下,HA 凝胶也存在溶蚀过程,此时凝胶损失与 $\text{pH} =$

7 的溶液中一样,先较快的增加到 30% 后再缓慢增加到 50%. 当凝胶的溶胀比率达到最大值后,直接出现溶胀的第三阶段,溶胀比率急剧下降,而凝胶损失急剧增加. 在整个过程中,由于碱性环境的促进作用,使凝胶的第二阶段即溶胀平衡阶段被越过,直接发生凝胶网络的瓦解. 所以,由于在酸性和碱性条件下凝胶的溶胀分别被抑制和促进,这导致在 $\text{pH} = 7$ 的溶液中,凝胶出现最大溶胀比率的时间更长,最大溶胀比率的值更高.

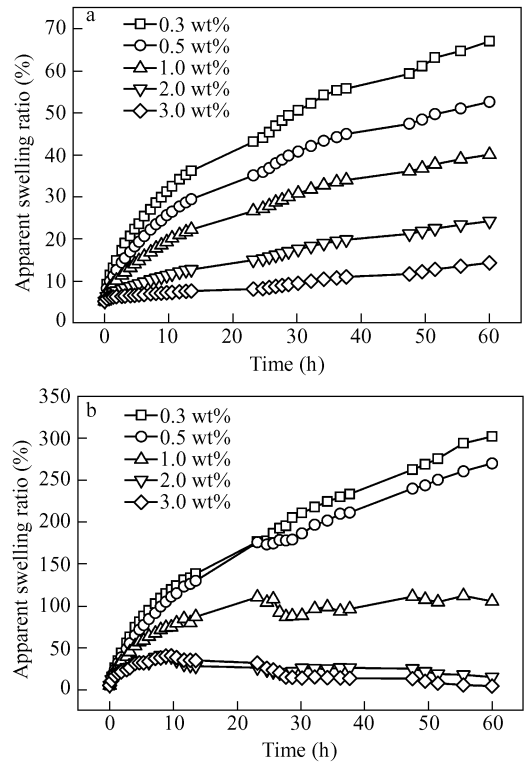


Fig. 5 Apparent swelling ratio of HA6 hydrogel in aqueous solutions with different NaCl (a) and SDS (b) concentrations, respectively

HA 凝胶的溶胀行为也受到水溶液中溶质的种类和浓度的影响. 图 5 显示了 HA 凝胶分别在不同浓度的 NaCl 和 SDS 溶液中的溶胀行为. 由于盐效应(离子强度)的作用,HA 凝胶在两种盐溶液中的溶胀受到抑制^[21]. 并且随着盐浓度的增加,盐效应作用越明显,即表观溶胀比率越低. 但是,SDS 溶液与 NaCl 溶液有很大差别. 一方面,质量浓度相等的两种盐溶液,SDS 的盐效应比 NaCl 的盐效应要弱,这是由于 SDS 的十二烷基硫酸根体积较大,进入到凝胶内部影响凝胶溶胀的能力较弱的原因. 另一方面,由于 SDS 是构筑疏水缔合凝胶的重要原料,所以,当凝胶浸泡在 SDS 溶液中时,溶液中的 SDS 分子会对凝胶网络产生影

响.在图 5(b)中可以发现,在 SDS 溶液的质量浓度低于 1.0% 时,随着时间的增加凝胶的表观溶胀比率逐渐增加,此时 SDS 主要体现抑制溶胀的作用;在 SDS 质量浓度高于 1.0% 时,随着时间的增加凝胶的表观溶胀比率呈现先增加后降低的趋势.这说明在 SDS 溶液中,HA 凝胶发生了先溶胀后溶解的过程.此时,溶液中的 SDS 对凝胶起到抑制溶胀、促进溶解的作用.而且,凝胶在浓度较高的 SDS 溶液中浸泡一段时间后,溶液体系明显变得粘稠,这说明凝胶样品中部分疏水改性聚合物进入溶液中,与溶液中的 SDS 形成新的缔合结构,使溶液增稠^[22].

8 结论

通过胶束共聚的方法得到了具有较高机械性能、特殊溶胀行为的 HA 凝胶.在 HA 凝胶中,由

疏水单体与 SDS 组成的增溶胶束起到物理交联作用,将亲水的聚合物分子链交联起来,形成三维的凝胶网络.HA 凝胶具有较高的拉伸性能,这与凝胶体系的交联密度以及有效交联点含量等因素有关.HA 凝胶的溶胀行为可以分为凝胶溶蚀、溶胀平衡和凝胶瓦解 3 个阶段.在强酸性条件下,凝胶的溶胀被抑制,没有出现凝胶瓦解阶段.在强碱性条件下,凝胶的溶胀被促进,溶胀平衡阶段被越过.盐效应的作用抑制了 HA 凝胶的溶胀,但在 SDS 溶液中,溶液中的 SDS 对凝胶起到抑制溶胀、促进溶解的作用,SDS 会促使凝胶中的疏水改性聚合物进入到溶液中去,组成新的缔合结构,而使溶液增稠.这种具有 pH 敏感性、较高机械性能和特殊溶胀行为的疏水缔合凝胶具有较高的应用和研究价值.

REFERENCES

- 1 Tanaka Y, Gong J P, Osada Y. *Prog Polym Sci*, 2005, 30: 1 ~ 9
- 2 Ito K. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2010, 14: 28 ~ 34
- 3 Haraguchi K. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2007, 11: 47 ~ 54
- 4 Huang T, Xu H G, Jiao K X, Zhu L P, Brown H R, Wang H L. *Adv Mater*, 2007, 19: 1622 ~ 1626
- 5 Han J, He Y, Xiao M, Ma G P, Nie J. *Polym Adv Technol*, 2009, 20: 607 ~ 612
- 6 Li P, Kim N H, Siddaramaiah, Lee J H. *Composites: Part B*, 2009, 40: 275 ~ 283
- 7 Wu X Y, Huang S W, Zhang J T, Zhuo R X. *Macromol Biosci*, 2004, 4: 71 ~ 75
- 8 Harada T, Hirashima Y, Suzuki A, Goto M, Kawamura N, Tokita M. *Eur Polym J*, 2005, 41: 2189 ~ 2198
- 9 Yan S F, Yin J B, Yu Y, Luo K, Chen X S. *Polym Int*, 2009, 58: 1246 ~ 1251
- 10 Caykara T, Bozkaya U, Kantoglu O. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2003, 41: 1656 ~ 1664
- 11 Jiang G Q, Liu C, Liu X L, Zhang G H, Yang M, Liu F Q. *Macromol Mater Eng*, 2009, 294: 815 ~ 820
- 12 Abdurrahmanoglu S, Can V, Okay O. *Polymer*, 2009, 50: 5449 ~ 5455
- 13 Tian Q, Zhao X, Tang X Z, Zhang Y X. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87: 2406 ~ 2413
- 14 Wall F T, Flory P J. *J Chem Phys*, 1951, 19: 1435 ~ 1439
- 15 Wall F T. *J Chem Phys*, 1942, 10: 132 ~ 137
- 16 Zhu Z Y, Jian O Y, Paillet S, Desbrieres J. *Eur Polym J*, 2007, 43: 824 ~ 834
- 17 Candau F, Selb J. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 79: 149 ~ 172
- 18 Lee J, Macosko C W, Urry D W. *Biomacromolecules*, 2001, 2: 170 ~ 179
- 19 Zhang Z, Chao T, Jiang S Y. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 5327 ~ 5332
- 20 Yuan Conghui(袁丛辉), Yu Na(余娜), Lin Songbai(林松柏), Ke Airu(柯爱茹), Quan Zhilong(全志龙). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, 3: 249 ~ 256
- 21 Zheng Yunhua(郑云华), Liu Genqi(刘根起), Cheng Yongqing(程永清), Yang Shiwen(杨世文). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (9): 922 ~ 928
- 22 Jimenez-Regalado E, Selb J, Candau F. *Langmuir*, 2000, 16: 8611 ~ 8621

STUDIES ON SWELLING BEHAVIOR OF POLY(ACRYLIC ACID-*co*-OCTADECYL METHACRYLATE) HYDROPHOBIC ASSOCIATION HYDROGELS WITH HIGH MECHANICAL PROPERTIES

CHEN Qingrui, LIU Chang, JIANG Guoqing, LIU Xiaoli, YANG Meng, LIU Fengqi

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021)

Abstract The hydrophobic association hydrogels (HA gels) were synthesized through micellar copolymerization of acrylic acid (AA) and a small amount of octadecyl methacrylate (OMA) in solution containing sodium dodecyl sulphate (SDS). The associated micelles consisting of surfactants and hydrophobes acted as physical cross-linking points in the network structure of HA gels. The mechanical properties of HA gels were measured by one-way tensile experiments, and the results confirmed the high toughness of as-obtained hydrogels. The mechanical properties were associated with the effective network chain density and the effective cross-linking point contents. With increasing the content of hydrophilic or hydrophobic monomer in the HA gels, the strength of HA gels all increased while the elongation at break all decreased. Furthermore, the swelling behavior of HA gels in aqueous solutions at different pH values was also investigated. It was found that the HA gels possessed unusual swelling behavior. The swelling process could be divided into three stages; namely, the gel erosion stage, swelling equilibrium stage and gel disruption stage. At strong acidity, the swelling of gel was restrained, and the gel disruption stage did not appear. At strong alkaline condition, the swelling of gels was accelerated so that the swelling equilibrium stage was overpassed. Last, the salt effect restrained the swelling of HA gels, however, in SDS aqueous solutions, the SDS would drag the hydrophobically modified polymers into solution, then new association network was formed, and thus the solution was thickened.

Keywords Micellar copolymerization, Hydrophobic association, Hydrogels, Mechanical property, Swelling behavior