

·研究简报·

核壳结构三维有序水凝胶的制备*

牛忠伟 李 丹 杨振忠**

(中国科学院化学研究所分子科学中心 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

关键词 核壳乳胶, 成膜, 碱水解, 有序水凝胶

随着科学技术的发展,人们不断地寻求具有新特性、新功能的高分子材料.聚合物凝胶作为一种智能高分子材料,受到极大的关注^[1,2].聚合物凝胶具有外场响应特性,其体积可随外界环境如溶剂、温度、电场、磁场、pH值、化学物质或光照等条件的改变而变化,因而在药物可控释放、吸附分离及传感器等方面具有潜在应用价值.对聚合物凝胶进行图案化处理,使之成为有序结构,大大拓宽了凝胶的应用范围.

Hu等^[3,4]首先报道了环境响应水凝胶表面图案的调控技术,图案的特征尺寸在微米级,此类凝胶作为光栅,在光纤、传感器和光通信中具有潜在应用价值. Asher等^[5,6]将单分散乳胶微粒分散在带有冠醚等功能性基团的丙烯酰胺类单体水溶液中形成有序结构,然后引发聚合,将有序结构固定下来,从而得到有序复合物凝胶,在化学传感器等方面具有很好的应用前景.此有序复合物凝胶可作为模板合成导电金属有序孔材料^[7]. Hu等^[8,9]通过在一定条件下将凝胶微粒排列成有序结构,然后用二甲基亚砷或环氧氯丙烷将有序结构固定,制备了温敏性有序聚合物水凝胶,期望在可调频光子晶体中得到应用.杨振忠等^[10]通过 Friedel-Crafts 反应对单分散聚苯乙烯乳液干燥形成的有序胶体晶进行功能化处理,得到了磺化聚苯乙烯有序水凝胶.通过控制磺化程度,可以得到核壳型有序水凝胶.

本文报道一种制备核壳型三维有序凝胶新方法,即通过种子乳液聚合制备单分散核壳乳胶微粒,然后室温成膜并交联,得到核壳结构乳胶膜.在此基础上,对上述乳胶膜进行化学改性,将连续相转变为凝胶,即制备了一种具有核壳型结构的

三维有序聚合物水凝胶.

1 有序凝胶的制备

在80℃下,通过种子乳液聚合方法首先制得直径为200 nm粒径均一的单分散交联聚苯乙烯(含2%二乙烯基苯DVB)乳液^[11],固含量为30%.将0.132 g Diacetone acrylamide (DAAM), 6.336 g 丙烯酸乙酯(EA), 0.132 g 丙烯酰胺(AM), 11.05 g H₂O, 0.213 g 阴离子型乳化剂(C₉H₁₉-C₆H₄-O-(C₂H₅O)₅-SO₃Na), 3.3 g K₂S₂O₈水溶液(1%)混合均匀制备成预乳液.于80℃,在搅拌下逐滴加入预乳液到40 g单分散乳液中,1.5 h内加完料,然后维持温度聚合1 h,得到单分散核壳结构聚合物乳液,固含量为30%左右.核壳结构聚合物乳液冷却至室温后,称取定量核壳结构乳液,按其中DAAM与交联剂己二酰双酰胺(ADDH)摩尔比为2:1的比例加入ADDH,搅拌均匀,得到可室温固化交联的水基乳液.将定量上述乳液,置于表面皿中,缓慢蒸发水分,自然干燥成膜(膜厚0.5 cm),同时实现连续相的交联过程.乳胶膜在50℃进行热处理,控制连续相的交联程度.由于布拉格衍射现象,乳胶膜具有鲜艳颜色.在80℃下将干燥膜置于浓度为10%的NaOH溶液中进行水解处理24 h后,将薄膜取出并用去离子水充分洗涤直至水成为中性,乳胶膜转化为柔软凝胶.

2 表征

将乳液稀释,滴到覆有碳膜的铜网上,用透射电镜(H-600A)观察乳胶微粒形态.有序凝胶放在载玻片上,用Olympus BH-2型偏光显微镜观察其织态结构.凝胶室温真空干燥后,与溴化钾混合研磨后压片,用Perkin-Elmer 2000 FT-IR红外光谱仪进行样品的红外表征.室温干燥的样品,用Jeol-

* 2002-06-07 收稿, 2002-06-27 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20023003 和 20104008); ** 通讯联系人

6700F 型场发射扫描电镜(SEM)观察形态.

3 结果

图 1 为制备具有核壳结构膜的示意图.核壳乳胶微粒尺寸均一,在成膜过程中可以形成有序结构.图 1(a)中,黑线处表示乳胶的成膜物质壳在成膜过程中形变融合形成的界面,高分子链通过此界面相互贯穿,使乳胶膜具有一定强度,从而

得到均一薄膜.同时,聚苯乙烯硬核被固定在连续相中,得到有序排列结构.图 1(b)为在界面处发生的交联反应.氨基上的活泼氢与酮基反应脱水实现交联过程,进一步提高膜的强度,本反应可在室温下进行.交联的乳胶膜中含有大量酯基,通过碱性水解可使之转化为亲水物质如羧基,便得到了水凝胶.

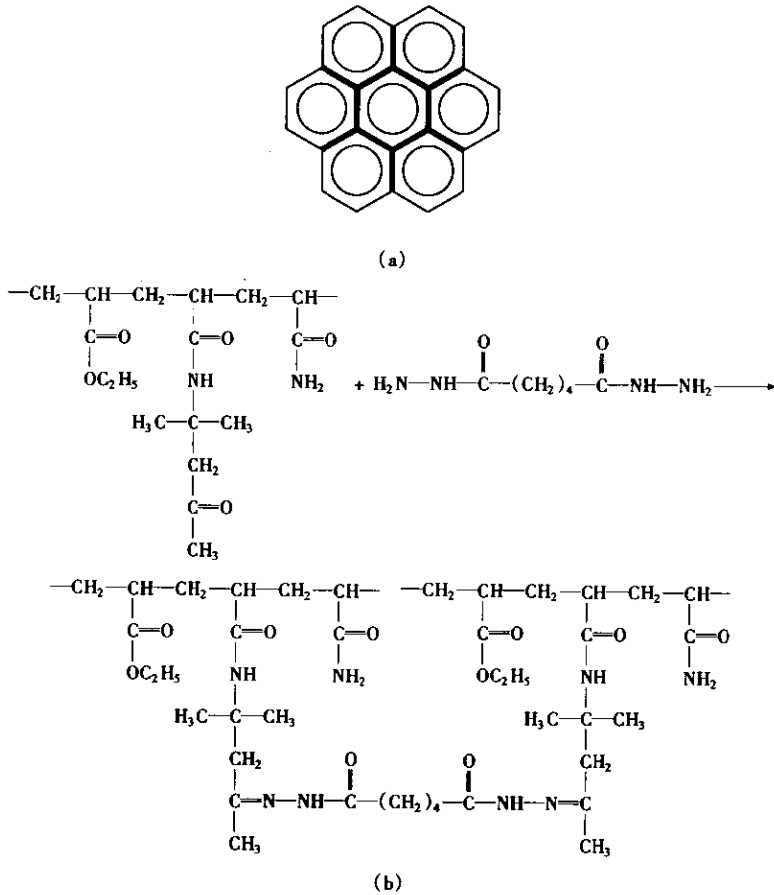


Fig.1 Interfacial crosslinking mechanism between the core/shell latexes during film formation
a) Coalescence between the core/shell particles forming a film; b) Interfacial crosslinking occurred in the continuous phase

图 2 为相应乳胶微粒的透射电镜照片.图 2(a)为 2%DVB 交联的单分散聚苯乙烯颗粒,颗粒尺寸均一,直径约为 200 nm.图 2(b)为以 2%DVB 交联的聚苯乙烯小球为核,包覆了 DAAM、EA、AM 共聚聚合物的乳胶微粒形态,由图可以看出颗粒尺寸大小依然均一,粒子直径与图 2(a)中的聚苯乙烯微粒相比有所增大,直径约为 210 nm,并且由于聚合物外壳的玻璃化温度远低于室温,因此在干燥后略有变形.

图 3(a)为乳液干燥成膜的红外谱图,图 3(b)为水解后形成的有序凝胶的红外谱图.图 3(a)中的 617 cm^{-1} 处吸收峰归于与羰基相连的伯胺, 1180 cm^{-1} 、1730 cm^{-1} 处吸收峰归于酯中的羰基,

3220 cm^{-1} 、3428 cm^{-1} 处吸收峰归于和羰基相连的仲胺,这些和图 1(a)的示意反应是一致的.与图 3(a)相比,图 3(b)中 3500 cm^{-1} 处出现了强吸收峰,该峰归于羧基上羟基,此峰表明乳胶膜通过水解生成羧基.生成的羧基可能来源于酯和酰胺基的水解.酰胺基中的伯酰胺基的水解并不影响交联程度,但仲酰胺基的部分水解会降低凝胶的交联度进而降低凝胶强度.但在我们实验中发现,碱水解后的产物是凝胶而在水中不溶解,说明仲酰胺基的水解作用不显著.同时由于在碱性条件下水解,碱的中和作用使得 a 谱图中 1165 cm^{-1} 、1730 cm^{-1} 处羰基的特征吸收峰在 b 谱图中移向低波数^[12].

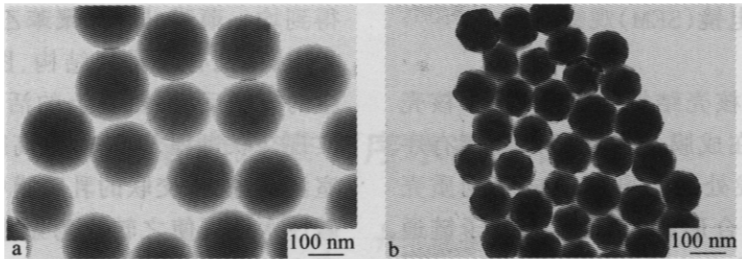


Fig.2 Transmission electron micrographs of the latex particles
a) Monodisperse polystyrene latex; b) Monodisperse composite polymer latex

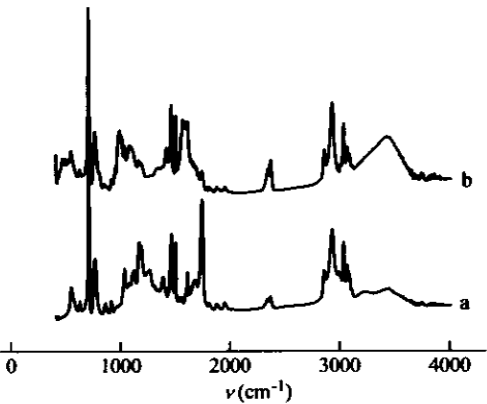


Fig.3 FT-IR spectra of the ordered samples.
a) As-prepared film from the core/shell dispersion;
b) Structured hydrogel after alkaline hydrolysis of the as-prepared film

图 4 为乳胶膜水解前后的扫描电子显微镜形态.图 4(a)为干燥的有序核壳结构乳胶膜,微粒排列成三维有序结构,微粒间出现部分融合.这是由于乳胶微粒的壳部分融合所致,与图 1(a)示意图一致.图 4(b)为乳胶膜碱性水解处理后制备的有序凝胶在室温干燥后的形态,三维有序排列结构仍然保持.将此归于凝胶中含有交联聚苯乙烯内核支撑.由于凝胶球外壳为交联的具有吸水性能的聚合物凝胶,凝胶球边界融合程度提高使得图中微粒间的界面模糊.图 4(c)为有序凝胶冷冻干燥后的扫描电子显微镜形态,样品仍表现为三维有序排列的结构.

图 5 为由有序凝胶的偏光显微镜图象,样品在偏振光下显示出多彩的颜色,表明样品具有长

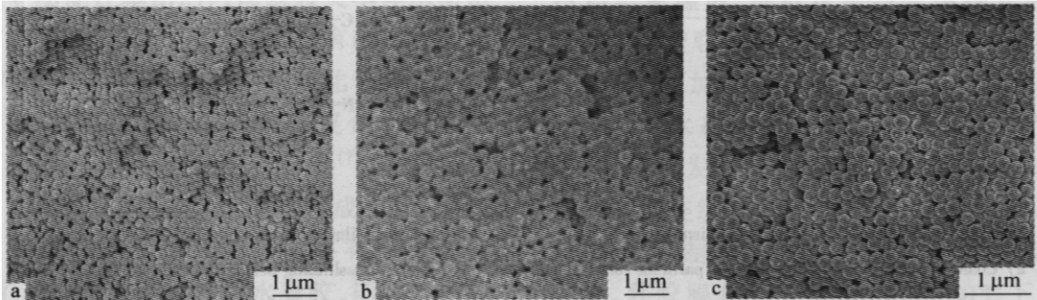


Fig.4 Scanning electron micrographs of the ordered samples
a) The film formed by ambient drying the core/shell emulsion; b) The structured hydrogel after ambient dried;
c) Structured hydrogel after cryo-dried

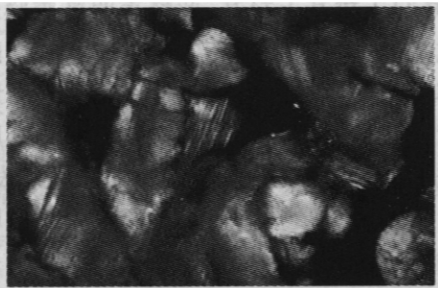


Fig.5 Polarizing optical microscopy image of the structured hydrogel

程有序结构,同时也说明样品中存在多晶现象.不同颜色的区域对应着不同取向的单晶.

在 50℃ 下将室温干燥形成的乳胶膜分别处理不同时间,得到具有不同交联度的乳胶膜,然后通过碱水解制得相应的有序凝胶,测定其吸水倍数,如图 6 所示.凝胶的吸水倍数随乳胶膜的处理时间的增加而下降.乳胶膜经过热处理,交联剂 ADDH 能更好地通过扩散而分散在连续相中,同时提高图 1(b)中的交联程度.因而,有序凝胶的

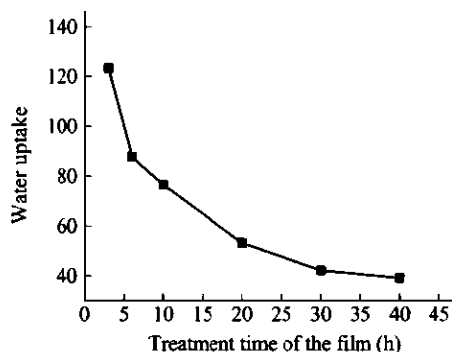


Fig. 6 Water uptake at 25°C of the structured hydrogels derived from the films after thermal treatment at 50°C for varied time

交联程度也随之提高,故得到的相应凝胶吸水倍数逐渐下降。

综上所述,通过碱水解处理由核壳乳液形成的乳胶膜,制备了一种具有强吸水性能的核壳结构有序凝胶。通过红外光谱,扫描电子显微镜和偏光显微镜证明了凝胶的组成、形态。通过控制处理乳胶膜的温度和时间,可以控制有序凝胶的交联程度和吸水倍率。本有序凝胶有望在光子晶体和模板制备介观有序无机材料等方面得到应用。

REFERENCES

- 1 Siegel R A, Firestone B A. *Macromolecules*, 1988, 21: 3254 ~ 3259
- 2 Ilinaubm F, Tanaka T, Kokufuta E. *Nature*, 1991, 349: 400 ~ 401
- 3 Hu Z, Zhang X, Li Y. *Science*, 1995, 269: 525 ~ 527
- 4 Hu Z, Chen Y, Wang C, Zheng Y, Li Y. *Nature*, 1998, 393: 149 ~ 152
- 5 Weissman J M, Sunkara H B, Tse A S, Asher S A. *Sciences*, 1996, 274: 959 ~ 960
- 6 Holtz J H, Holtz J S W, Munro C H, Asher S A. *Anal Chem*, 1998, 70: 780 ~ 791
- 7 Lellig C, Hartl W, Wagner J, Hempelman R. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 102 ~ 104
- 8 Hu Z, Lu X, Gao J, Wang C. *Adv Mater*, 2000, 12: 1173 ~ 1176
- 9 Hu Z, Lu X, Cao J. *Adv Mater*, 2001, 13: 1708 ~ 1712
- 10 Yang Z, Li D, Rong J, Yan W, Niu Z. *Macromol Mater Eng*, in press
- 11 Wang Lijun(王利军), Yang Zhenzhong(杨振忠), Liu Zhengping(刘正平), Zhao Delu(赵得禄). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2000, 21(3): 488 ~ 490
- 12 Nakamoto Kazuo. *Infrared and Roman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1978. 309 ~ 310

SYNTHESIS OF MESO-STRUCTURED HYDROGELS

NIU Zhongwei, LI Dan, YANG Zhenzhong

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Monodisperse core-shell (polystyrene/DAAM-EA-AM) emulsions were prepared by two-step seed polymerization, and crosslinked films were obtained by ambient drying the copolymerization emulsions accompanying a interfacial crosslinking between DAAM/ADDH. The crosslinking degree increased with thermal treatment temperature and time. After alkaline hydrolysis of ester and amide groups resulting carboxylic groups, the films were transformed to be mesostructured hydrogels. The chemical composition and ordered morphologies were experimentally confirmed by FT-IR, SEM and POM. Water uptake of the hydrogels decreased with the thermal treatment time of the films, implying the crosslinking degree also increased.

Key words Monodisperse core/shell latex, Film formation, Alkaline hydrolysis, Ordered hydrogels