

聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺/蒙脱土纳米复合物的合成及溶胀性能*

周树华 杨建国 吴承佩**

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 在制成钠基蒙脱土的基础上,对蒙脱土进行了改性,并把改性后的蒙脱土分散在 *N,N*-二乙基丙烯酰胺水溶液中进行聚合.结果表明这种蒙脱土插层聚合的水凝胶的低温溶胀性能大大提高,其对水的释放曲线在特定的温度下也由 S 形转变为近一直线形.由于蒙脱土的改性,在蒙脱土和聚合物之间的界面化学发生了改变,用 X 衍射分析表明此水凝胶是纳米复合材料.而加入蒙脱土量达 10% 的水凝胶的溶胀比和温度响应性能也都发生很大改善.

关键词 粘土, 纳米, 水凝胶, 聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺

温度敏感水凝胶在温度上升到 LCST^[1] (低临界溶解温度)时会发生从高溶胀的状态到消溶胀状态的转变,其中氮取代的聚丙烯酰胺类水凝胶由于温度敏感性大,有较大的溶胀比,且敏感温度与人体接近,在人造肌肉,药物释放,固定化酶,物料分离,化学阀门^[2-4]等方面有着广阔的用途.在 *N*-取代的聚丙烯酰胺类水凝胶中又以聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶研究的较多, Messersmith^[5] 等第一次研究了粘土/水凝胶的复合物,但在这种纳米复合物中蒙脱土的量不能超过 4%,过多的蒙脱土没有作用或降低水凝胶的溶胀性能. Liang^[6] 等总结了前人的经验,合成了改性蒙脱土/聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶的复合物,在这种复合物中,蒙脱土的含量可以达到 10% 甚至更高,且没有负面的影响,但这种复合水凝胶是在高温 (65℃) 下合成的,由于高温使水凝胶处于收缩状态,这便限制了水凝胶合成的性能.

本文在改性的蒙脱土的基础上,在水溶液和室温下合成聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺/蒙脱土纳米水凝胶,并对水凝胶的温敏特性 (溶胀比和水释放) 进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验原料

N,N-二乙基丙烯酰胺 (NDEA), 参考文献 [7] 方法,由丙烯酰氯和二乙胺合成,产物进行减压蒸馏得无色透明液体为 NDEA;蒙脱土 (又称粘土,浙江安吉宇宏粘土化工厂), *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (Bis, 曹杨第二中学化工厂), 过硫酸铵 (上

海试剂一厂), 偏重亚硫酸钠 (上海试剂四厂), 十六烷基三甲基溴化铵 (HTMAB, 上海盈元化工).

1.2 实验仪器

C5501 型超级恒温水槽 (重庆实验设备厂), X-射线衍射仪 (M18x, 日本).

1.3 原土的处理

称 20 g 粘土于 400 mL 烧杯中,在搅拌条件下加入 60 mL H₂O₂,加热至 60℃.继续搅拌至无气泡产生,然后加入 100 mL 0.2 mol/L 的 HCl 搅拌除去碳酸钙,用蒸馏水溶解、过滤后,35℃ 真空干燥,干燥后研碎,过 200 目筛.处理粘土外观为灰色.

钠基粘土,称 3 g 处理土加入 200 mL 的 1 mol/L 的 NaCl 溶液,加热至 50℃ 搅拌 2 h,弃取下层的粗颗粒杂质,取上层液进行离心分离,并用蒸馏水洗涤至无 Cl⁻ (AgNO₃ 检验).分离物真空 35℃ 干燥,干燥后研磨,过 200 目筛,钠基粘土为淡黄色.

改性粘土,称干燥的钠基土 2 g 加 6 g 十六烷基三甲基溴化铵于 100 mL 蒸馏水中,70℃ 水浴搅拌 8 h 离心分离,并用大量蒸馏水洗去 NaBr 和未反应的铵,分离物真空 35℃ 干燥,改性粘土看上去为深褐色.

1.4 聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺/粘土插层的纳米水凝胶的合成

在 50 mL 的圆底烧瓶中,加入 1 g *N,N*-二乙基丙烯酰胺,10 mg *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺,0.1 g 粘土于 10 mL 蒸馏水中混合搅拌 8 h,反复抽真空,充氮 3 次,放入 28℃ 的超级恒温水槽中,按

* 2002-06-18 收稿,2002-11-22 修稿; ** 通讯联系人

0.4%的比例加入引发剂(过硫酸+偏重亚硫酸钠),聚合24 h,得灰色不透明,质软且韧的聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺/粘土纳米水凝胶.

作为对照,采用同样的聚合方法,得到不加粘土的交联 PNDEA 水凝胶(交联剂含量为1%)和不加交联剂及粘土的 PNDEA 水凝胶.

2 结果与讨论

2.1 粘土的结构特征

具有层状结构的粘土又称膨润土,主要成分为含蒙脱土的层状或片状硅酸盐结构.一般其化学成分为 $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 它们的晶体结构是由两层硅氧四面体之间夹着一层铝(镁)氧(羟基)八面体片构成晶层.在Z轴方向上成周期性排列,在两层硅氧四面体中间充满着 $n\text{H}_2\text{O}$ 和可交换性阳离子,四面体中 Si^{4+} 常被 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 P^{5+} 替代,八面体中 Al^{3+} 常被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 替代,从而使晶层带净负电荷.水合阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)可以占据层间域以补偿这种负电荷.前者使水容易进入晶体层间发生膨胀,后者使其颗粒表面能自发吸附相反电荷的阳离子.X衍射(图1)表明,用此种方法处理的粘土可以得到典型的钠基粘土,且层间距为1.1 nm.各种有机阳离子也可以通过离子交换反应来置换粘土矿物层间的水合阳离子,用 HTMAB 置换出 Na^+ 后,由于

体积的增大,使层间距变大,X衍射峰移向更小的角度,层间距增加为2.0 nm(b),这为下一步单体的进入层间聚合提供了条件.聚合后的干样品的间距为2.7 nm(c).

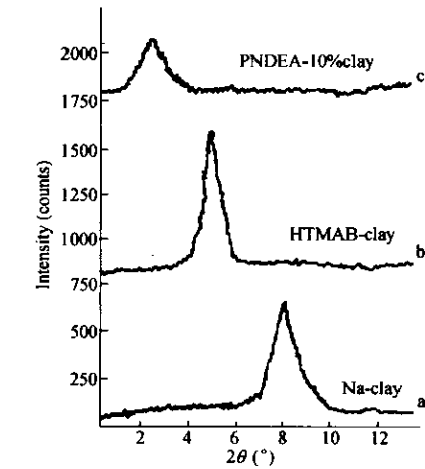


Fig. 1 XRD patterns of different samples
a) Na-clay, b) HTMAB-clay, c) PNDEA-10% clay

对于以粘土为模板的聚合,Mehrotra 等^[8]提出插层原位聚合的概念,其合成的过程如图2,聚合物单体(客体)插入到具有层状结构的硅酸盐粘土主体中,在层间原位聚合,形成二维有序纳米复合材料;此外,聚合物还可在粘土中直接插层复合.聚合物大分子链的插层在某些情况下可促进粘土的解理,在聚合物基体中形成纳米量级复合材料.

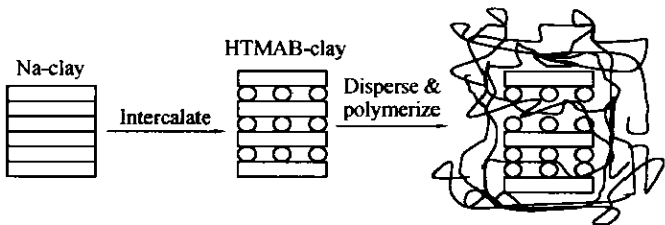


Fig. 2 Schematic illustration of the formation of the nanocomposites

粘土用 HTMAB 改性后,聚合物分子同粘土的结合通过憎水的碳氢键,在聚合后,粘土被分散包裹于 PNDEA 中,可见,原位插层聚合技术采用完全不同于传统共混方法制备有机无机复合材料,而是将单体渗入到粘土层间活性中心附近的纳米级反应器中,进行定量原位聚合,实现了纳米相的分散和自组装排列,从而达到纳米水平上的材料设计.

2.2 水凝胶的溶胀性能

吸水溶胀是温敏水凝胶的一个重要特征.在溶胀过程中,一方面水溶剂力图渗入高聚物内使其体积膨胀,另一方面由于交联聚合物体积膨胀,导致网络分子链向三维空间伸展,分子网络受到应力产生弹性收缩能而使分子网络收缩.当这两种相反的倾向相互抗衡时,达到了溶胀平衡.

溶胀比(Swelling ratio)定义为:溶胀比=(湿重-干重)/干重.

取不加交联剂的 PNDEA 水凝胶、加交联剂的 PNDEA 水凝胶和 PNDEA/粘土水凝胶的样品,用丝纱包裹,称干重,然后分别在 15~45℃ 的水及 60℃ 水中溶胀,在每个温度下溶胀 24 h,取出,迅速擦去表面残留的水分,称其湿重.每个温度做 3 份平行实验,求平均值.以溶胀比温度作图(图 3),对于热缩性的温敏水凝胶,Barrett^[9] 等认为水凝胶在水中溶胀时凝胶体系与水相互作用决定其溶胀对温度的依赖性.在低温时,这类聚合物凝胶与水之间的相互作用主要是酰胺基团与水分子之间氢键作用,随着温度升高,导致凝胶聚合物与水相互作用参数突变,而使凝胶溶胀度突变,此临界温度下,凝胶发生相转变,温度继续上升,凝胶网络中分子之间和分子内侧的键亲和作用增强,相互作用参数变化较小,凝胶溶胀度变化也较小.

从图 3 中可以看出,在低温下,不加交联剂的 PNDEA(b)和加交联剂的 PNDEA(c)溶胀比相差 3 倍多,而在交联的 PNDEA 中加入 10% 的粘土(a),其溶胀比又可以与未交联的 PNDEA 相差无几,但在高温时(缩水状态下),三者溶胀比相差不大.

可见由于粘土的加入,提高了 PNDEA 在低温时的溶胀比.对于这种现象的解释是:一方面由于粘土的纳米尺寸,在交联的 PNDEA 中占据了交联网络的孔洞,抵制了一部分水凝胶溶胀过程中受到的应力,水分子容易进入从而发生溶胀;另一方面粘土在聚合物中起到了交联剂作用,而粘土本身又是一种易吸水及吸水率很大的矿物质,粘土吸水后又进一步使聚合网络孔洞变大,从而增大了溶胀比.而在高温时,PNDEA 收缩,这种大的收缩力迫使粘土中的水分释放,湿重则主要为 PNDEA 中吸收的水分.

众所周知,水凝胶的强度几乎完全起因于水凝胶的交联,增加交联剂的含量可以提高交联密度,从而提高凝胶的强度.但是,随着交联度的增加,会使凝胶网络孔径变小,网络分子链的活性下降,凝胶的弹性也下降,从而使凝胶的溶胀度下降,如果采用本文的聚合方法就可以在保证交联密度的情况下提高水凝胶的溶胀比,这无疑解决了水凝胶的强度与溶胀度成反比的矛盾.

2.3 对水的释放性能

温敏水凝胶的一个重要性能是温度敏感性,也可用对水的释放性能来表示.对水的释放性能用两个温度下的吸水量的变化(失水率)随时间的变化表示.

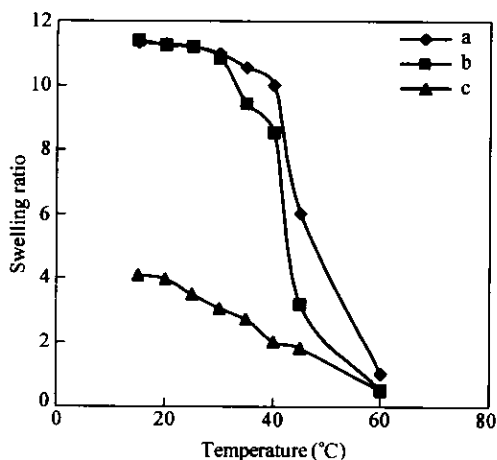


Fig. 3 Swelling ratio as a function of temperature

a) PNDEA-10% clay-1% bis; b) PNDEA; c) PNDEA-1% bis

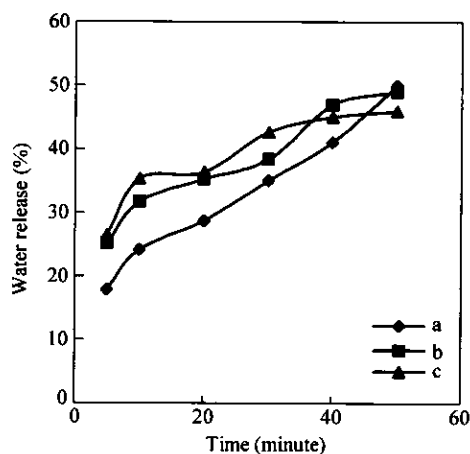


Fig. 4 Water release as a function of time at 45°C

a) PNDEA-10% clay-1% bis; b) PNDEA; c) PNDEA-1% bis

$$\text{失水率}(\%) = (W_1 - W_2) / W_1$$

式中, W_1 : 15℃ 时吸收的水分; W_2 : 45℃ 时吸收的水分.

称 3 种水凝胶样品干重,在 15℃ 水中溶胀 24 h,取出,迅速擦去表面的水称湿重,然后放入 45℃ 的水中,在第 5 min 及每隔 10 min 称一次湿重(平行 3 次求平均值),计算出各温度下吸收的水分,按失水率的计算公式求出失水率,以失水率对时间作图(图 4).

图 4 表明,在第 5 min 失水率都可以达 17% 以上,在第 5 min 至第 10 min 都出现了一个快速释放的现象,而在 10 min 之后, b 和 c 都表现出了缓慢释放的特点,而 a 却一直是恒定的释放速率,这同本实验室曾研究的药物释放^[10] 所要求的理想曲线非常接近. 50 min 之后释放达到 50% 左右.如

果用作药物载体,则可以提高药物的利用率和作用效率。

程度上有了改变,但这种作用机理目前还不很清楚。随着研究的深入会变得明白,这种方法也将会得到广泛应用。

粘土改性后得到的纳米聚合物的性质在很大

REFERENCES

- 1 Heskins M, Guillet J E, Jones E. J Macromol Sci, 1968, A2(8): 1441 ~ 1445
- 2 Liang L, Liu J, Feng X D, Reurrung L. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 1730 ~ 1736
- 3 Osada Y, Hori H, Okuzaki H. Nature, 1992, 355: 245 ~ 251
- 4 Sun Y M, Huang T L. J Membr Sci, 1996, 110: 211 ~ 215
- 5 Messersmith P B, Znidarsich F. Nanophase and Nanocomposite Materials II. Pittsburgh: Materials Research Society, 1997. 507
- 6 Liang L, Liu J, Xiao Y G. Langmuir, 2000, 25: 9895 ~ 9899
- 7 Butler K, Thomas P R, Tyler G J. J Polym Sci, 1960, 48: 357 ~ 366
- 8 Mehrotra V, Gianelis E P. Solid State Communications, 1991, 77 ~ 155
- 9 Bae Y H, Kim S W. J Polym Sci Part B, 1990, 28: 923 ~ 926
- 10 Lin Yi(林奕), Lin Jianxun(刘建勋), Li Yu(李宇), Wu Chengpei(吴承佩). J of Functional Polymers(功能高分子学报), 1999, 2: 135 ~ 140

SYNTHESIS AND SWELLING PROPERTIES OF POLY(*N,N*-DIETHYLACRYLAMIDE)-CLAY NANOCOMPOSITES

ZHOU Shuhua, YANG Jianguo, WU Chengpei

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Poly(*N,N*-diethylacrylamide)(PNDEA)-clay hydrogels were prepared and compared with pure PNDEA samples. X-ray diffraction studies showed that the PDEA-clay hydrogels were nanocomposites. These composites exhibit some unusual enhanced characteristics. For hydrogels of crosslinked PNDEA with 10% clay their swelling ratio was as high as that of the uncrosslinked pure PNDEA samples, and their water release behavior showed an almost linear from dependence. These properties are desirable for applications in sensors, regulators and controlled release desires.

Key words Clay, Nanometer, Hydrogel, Poly(*N,N*-diethylacrylamide)