

电场敏感性聚(丙烯酸-*co*-丙烯酸甲酯)凝胶的合成和性能*

金霞朝 黄永民** 周 圆 刘洪来

(华东理工大学结构可控先进功能材料与制备教育部重点实验室 化学系 上海 200237)

摘 要 以丙烯酸、丙烯酸甲酯为单体,亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸铵为引发剂,*N,N*-四甲基乙二胺为促进剂,合成了一系列电场敏感性凝胶.研究了氯化钠溶液, pH 缓冲溶液对凝胶平衡溶胀度的影响,并测定了所得电场敏感性凝胶在电场作用下的脱水行为.研究表明,所得凝胶具有很好的电场敏感性.此外,初步讨论了该类电场敏感性凝胶的电致收缩机理.

关键词 电场敏感性凝胶, 丙烯酸, 丙烯酸甲酯

智能高分子凝胶是指体积、结构和粘弹性等随外界环境的变化产生可逆的、不连续(或连续)变化的高分子凝胶.这些凝胶可以通过改变外界条件来控制其凝胶网络的微观结构和形态,影响其溶胀、伸缩和粘弹性能,从而使凝胶对外界刺激产生灵敏的响应,表现出智能.

电场敏感性凝胶一般都是聚电解质凝胶.1965 年,Hamlen 等第一次报道了凝胶的电致形变现象^[1].20 世纪 70 年代后期,Tanaka 等首次在实验上发现了凝胶的体积相变现象^[2].Flory 很早就从理论上预言了体积相变的存在^[3].1982 年,Tanaka 等发表了部分水解的聚丙烯酰胺凝胶在丙酮/水混合溶剂中(1:1, V/V)的电致体积相变现象^[4].Horotsu 研究了离子化的柱状凝胶在直流电场和交流电场的刺激下发生的体积相变^[5].Shiga 等发现在电场中改变环境 NaOH 的浓度可以引起聚(丙烯酸-*co*-丙烯酰胺)凝胶的弯曲形变^[6].Irie 制备了包含三苯甲烷无色母体衍生物的聚丙烯酰胺电场敏感和光敏感的复合凝胶^[7].Osada 等研究了处于表面活性剂溶液中的凝胶在直流电场作用下的弯曲形变^[8].刘根起等研究了明胶水凝胶的电刺激响应行为^[9].殷以华等研究了 pH-敏感的疏水型凝胶在直流电场中的刺激响应^[10].Nanavati 等还研究和制备了一些不需要水的电解作用就可以在场下产生形变的凝胶^[11].迄今为止,电场敏感性凝胶在膜分离和渗透技术^[12,13]、药物传递和释放系统^[11,14]、人造肌肉^[1,15,16,17]、仿生制动器^[6]、防震材料^[18]等领域都有大量的研究和应

用.

本文用自由基聚合的方法合成了聚(丙烯酸-*co*-丙烯酸甲酯)(P(AA-*co*-MA))电场敏感性凝胶,并对这些凝胶在去离子水、NaCl 溶液和 pH 缓冲溶液中的平衡溶胀度以及在直流电场中的脱水收缩行为进行了测定.根据实验结果对该类凝胶在电场中发生收缩和体积相变的机理进行了讨论.

1 实验部分

1.1 实验药品和试剂

丙烯酸(AA),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;丙烯酸甲酯(MA),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;*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;过硫酸铵(APS),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;四甲基乙二胺(TMEDA),生化试剂,国药集团化学试剂有限公司;去离子水;NaCl,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;NaOH,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;硼酸,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;磷酸,分析纯,上海菲达工贸有限公司和桥分公司;无水醋酸,分析纯,上海菲达工贸有限公司和桥分公司.

1.2 P(AA-*co*-MA)凝胶的制备

反应单体 AA 和 MA 共 10 mL,交联剂 MBA 0.1 g(单体总重量的 1%),将三者溶于 80 mL 去离子水中,搅拌并通氮除氧 20 min.引发剂 APS 0.3 g(单体总重量的 3%),溶于 20 mL 水中.将两

* 2006-09-26 收稿,2006-12-11 修稿.国家自然科学基金(基金号 20606010,20676030)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: jhuangym@ecust.edu.cn

种溶液混合,搅拌并通氮除氧 10 min. 滴入促进剂 0.15 g TMEDA,将反应液密封并置于 60℃ 水浴中反应,15 min 内形成凝胶. 反应 4 h 后将凝胶取出,置于去离子水中除去未反应的物质和杂质. 开始 0.5 h 换一次水,10 次以后 1 天换 1 次水,连续换水 7 天. 除去未交联单体、引发剂、促进剂、低聚物、线型未交联高分子链等杂质以后所得凝胶置于去离子水中待用. AA 和 MA 的比例为体积比 $V_{AA}/V_{MA} = 10:0, 7:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:7, 0:10$.

1.3 凝胶平衡溶胀度的测定

凝胶的平衡溶胀度用重量法测定,按照下式计算:

$$\text{溶胀度}(\text{swelling ratio}\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

其中, W_s 为溶胀后的凝胶重量, W_d 为烘干后凝胶的重量.

1.3.1 凝胶在去离子水中的平衡溶胀度 取一块在去离子水中达到溶胀平衡的凝胶,用滤纸吸干其外表面的水,其重量记为 W_s . 然后将其置于烘箱中,在 120℃ 下干燥 24 h,其重量记为 W_d ,按照公式(1),即可计算凝胶在去离子水中的平衡溶胀度.

1.3.2 凝胶在 NaCl 水溶液中的平衡溶胀度 配制浓度为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 和 0.30 mol/L 的 NaCl 去离子水溶液. 取小块在去离子水中溶胀平衡后的凝胶,分别放入上述 NaCl 溶液中,3 天以后取出,其重量记为 W_s . 然后将其置于烘箱中,在 120℃ 下干燥 24 h,其重量为 W_d ,按照式(1)即可计算得到凝胶在 NaCl 水溶液中的平衡溶胀度.

1.3.3 凝胶在 pH 缓冲溶液中的平衡溶胀度 先用 NaOH,醋酸,磷酸和硼酸配成 pH 值为 1.81, 4.10, 6.09, 7.00, 7.96, 9.91, 11.92 的缓冲溶液. 取小块在去离子水中溶胀平衡后的凝胶分别放入上述 pH 缓冲溶液中,3 天后取出,其重量为 W_s ,然后将其置于烘箱中,在 120℃ 下干燥 24 h,其重量为 W_d ,按照公式(1),即可计算凝胶在 pH 缓冲溶液中的平衡溶胀度.

1.4 凝胶的电场敏感性测试

凝胶的电场敏感性是观察凝胶在直流电场作用下的收缩脱水情况. 实验装置由一个稳压直流

电源和两片石墨电极组成,石墨电极分别由两根导线与稳压直流电源的正负极相连. 并且两电极用有机玻璃固定成互相平行,并可以调整电极间距的装置,如图 1 所示. 实验前先把在去离子水中溶胀平衡的凝胶切成 13 mm 宽 × 20 mm 长 × 12 mm 高或者 6 mm 宽 × 15 mm 长 × 10 mm 高的小块. 然后置于两平行电极之间,通以直流电压,测试凝胶在 60 min 之内的收缩(脱水)率. 测试凝胶在电场作用下的脱水情况分两种方案进行,一种是通电前凝胶与两电极接触,通电时保持电极间距不变;另一种是凝胶一直与两电极保持接触. 凝胶的收缩率(脱水率)用下式计算:

$$\text{收缩率}(\text{deswelling ratio}\%) = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

式中, W_0 为通电收缩前凝胶的重量, W_t 为通电脱水后凝胶的重量. 每次称重前都要用滤纸将凝胶外表面的水吸干.

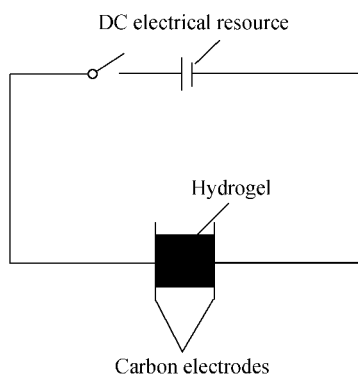


Fig. 1 Apparatus scheme for electric response measurement

2 结果与讨论

2.1 凝胶在去离子水中的溶胀性质

所合成的一系列 P(AA-co-MA) 凝胶,由于亲水性基团的浓度不一样,导致凝胶的吸水性和溶胀度都有很大的区别. 单体比例为 $V_{AA}/V_{MA} < 2:1$ 的凝胶,力学性能、溶胀度和保水性能都不好,而单体比例为 $V_{AA}/V_{MA} \geq 2:1$ 的凝胶则表现出很好的溶胀性能. 后面的讨论都针对单体比例为 $V_{AA}/V_{MA} \geq 2:1$ 的凝胶. 图 2 显示了室温下单体比例为 $V_{AA}/V_{MA} \geq 2:1$ 的各凝胶溶胀度与单体比例的关系. 从图 2 可以看出,这些凝胶的溶胀度都在 50,000% 以上. 溶胀度最大的是单体比例为 $V_{AA}/V_M = 4:1$ 的凝胶,其溶胀度达到 101100%. 可见,

溶胀度最大的并不是一COOH 含量最大的凝胶. 凝胶的溶胀度与凝胶的交联度、凝胶内部离子化基团的解离状态、凝胶的空间结构及亲水性等有关. 对于 P(AA-co-MA) 凝胶, 羧基增加凝胶的亲水性而酯基增加凝胶的疏水性; 但酯基的空间位阻作用又能够增加凝胶内部的间隙, 有利于凝胶吸水膨胀. 这就可以解释为什么这一系列凝胶中溶胀度最大的不是丙烯酸单体最多的凝胶.

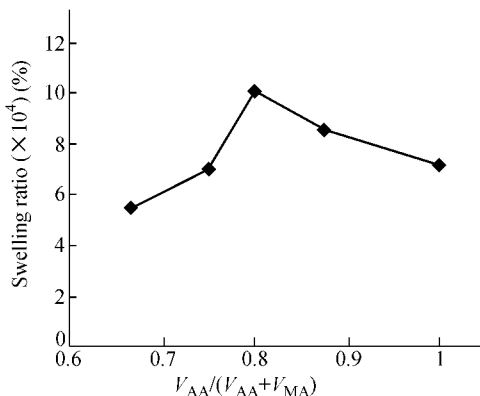


Fig. 2 Equilibrium swelling ratio of P(AA-co-MA) gel in deionized water

2.2 凝胶在 NaCl 水溶液中的溶胀性质

环境中盐(离子)的存在对凝胶的溶胀度有很大的影响. 我们观察了室温下 NaCl 溶液浓度对 P(AA-co-MA) 凝胶溶胀度的影响. 把单体比例 $V_{AA}/(V_{AA}+V_{MA}) = 0.667, 0.75, 0.80, 0.875, 1.0$ 所对应的凝胶依次记为 CG1, CG2, CG3, CG4, CG5. $V_{AA}/(V_{AA}+V_{MA})$ 表示合成凝胶时 AA 在单体中的体积分数. 图 3 显示了在不同浓度的 NaCl 溶液中 P(AA-co-MA) 凝胶的平衡溶胀度. 从图 3 可以看出, 很小的 NaCl 浓度就会大大降低凝胶的平衡溶胀度. 在 0.05 mol/L 的 NaCl 溶液中, 这些凝胶的溶胀度只有 10000% 左右, 比在去离子水中的溶

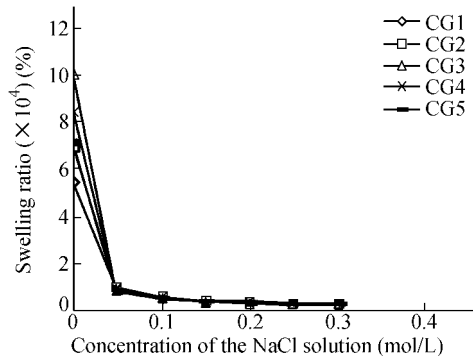


Fig. 3 Equilibrium swelling ratio of P(AA-co-MA) gel as a function of concentration of NaCl aqueous solution

胀度低了近一个数量级. 随着 NaCl 浓度的增加, 凝胶的溶胀度进一步降低. 当 NaCl 浓度增加时, Na^+ 对凝胶中 $-COO^-$ 的屏蔽作用增加, 导致凝胶内部负离子之间的排斥作用和凝胶的水合作用减弱, 因此凝胶的溶胀度减小.

2.3 凝胶在 pH 缓冲溶液中的溶胀情况

图 4 显示了在不同 pH 值的缓冲溶液中 P(AA-co-MA) 凝胶的平衡溶胀度. 从图 4 可以看到, 环境的 pH 值对这些凝胶的影响是很显著的. 在 pH = 1.81 时, 凝胶的平衡溶胀度很小. 其中 CG1 在 pH = 1.81 时, 平衡溶胀度只有 305%. 而随着 pH 的增加, 凝胶的平衡溶胀度迅速增加, 在 pH = 6.09 附近, 凝胶的平衡溶胀度达到最大. 这是由于在低 pH 值范围内, 凝胶中的亲水基团以 $-COOH$ 形式存在, 所以吸水性比较差. 而随着 pH 的增加, $-COOH$ 逐渐解离为 $-COO^-$, 凝胶中负离子的排斥作用增加, 凝胶的亲水性增大, 从而吸水性也逐渐增加. 然而, 即使是平衡溶胀度达到最大的时候, 也要比在去离子水中的平衡溶胀度小很多. 因为缓冲溶液中存在自由离子, 这些自由离子对 $-COO^-$ 具有屏蔽作用.

2.4 凝胶在直流电场中的收缩和脱水情况

图 5 显示了 P(AA-co-MA) 凝胶在直流电场作用下的收缩脱水情况. 图中的 5 条曲线分别代表不同单体比例的凝胶在以下 5 种情况下通以直流电场 60 min 以后的脱水率. (1) 电极间距 13 mm, 电压 20 V; (2) 电极间距 6 mm, 电压 20 V; (3) 两电极起始间距为 13 mm, 两电极一直和凝胶保持接触, 电压 20 V; (4) 电极间距 6 mm, 电压 10 V; (5) 电极间距 13 mm, 电压 10 V. 从图 5 可以看出, 在两电极和凝胶一直接触的情况下, 凝胶的脱水率最高. 因为随着通电的进行, 凝胶不断收缩, 而电极间距也随之缩小, 相应的电场强度增大, 从而

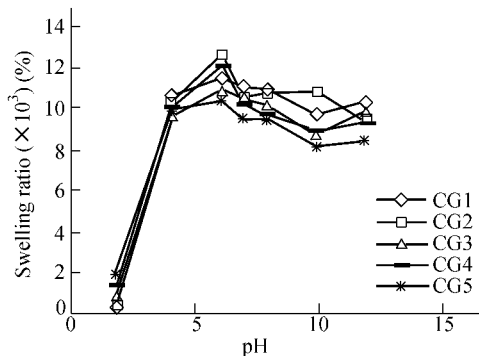


Fig. 4 Equilibrium swelling ratio of P(AA-co-MA) gel as a function of pH

导致脱水率和脱水速度都增加.至于其他 4 种电极间距一直保持不变的情况,在同样电极间距下,电压越大,凝胶的脱水率越大.在同样电压下,电极间距越小,凝胶的脱水率越大.如果电场强度一样,则电极间距小的凝胶脱水率大.因此,电场强度越大或凝胶尺寸越小越有利于凝胶脱水收缩.通过几种凝胶脱水率的横向比较可以看到,CG1 即单体比例为 $V_{AA}/(V_{AA} + V_{MA}) = 0.667$ 的凝胶具有最大的脱水率,即具有最好的电场敏感性.对于 CG1,羧基的亲水性和酯基的空间作用使它具有足够的溶胀度,而酯基的憎水作用使它能够在通电收缩时更容易地脱水.

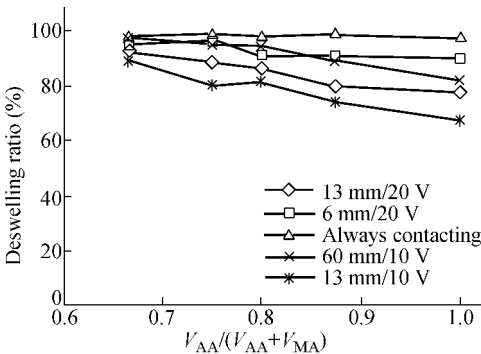


Fig. 5 Deswelling ratio of P(AA-co-MA) upon the electrical stimulation

2.5 凝胶电致收缩机理

关于凝胶的电致收缩和电场下的体积相变的机理,很多学者都提出了自己的看法. Tanaka 等提出^[4]在凝胶轴向的应力梯度是凝胶在电场下发生形变的原因. de Rossi 等提出^[17],由于水的电解造成的电极附近局部 pH 值的变化,导致了凝胶的各向异性收缩.还有一种机理是,由于电泳引起的水的电渗导致凝胶的各向异性收缩^[17,19,20].以上是诸

多关于凝胶收缩脱水机理中最具代表性的 3 种.

对于 P(AA-co-MA)凝胶的电致收缩脱水,不是单一的机理所能解释的.通过对凝胶在不同 pH 缓冲溶液中平衡溶胀度的研究发现, pH 值对凝胶的溶胀度具有很大的影响,因此电场作用导致的局部 pH 变化应该是凝胶在电场作用下收缩脱水的重要原因.然而,凝胶在 pH 缓冲溶液中的收缩速度并没有达到在电场作用下那么快.因此除了水电解导致的 pH 变化外,电场本身肯定也起到了重要作用. P(AA-co-MA)凝胶在电场中发生收缩脱水的机理可以从以下 3 个方面进行解释,水的电解导致凝胶两侧的 pH 值发生变化,阳极产生的 H^+ 使凝胶中的一 COO^- 转化成一 $COOH$,导致凝胶脱水.由于电场的作用,凝胶中的反离子向阴极移动,带动凝胶中的水向阴极流动,并脱水;由于电场作用,凝胶中的离子发生移动,加快了凝胶外面 H^+ 向凝胶内的运动,同时也加快了凝胶内水向外的运动,从而使凝胶的脱水收缩速度加快.

综上所述,用自由基聚合的方法合成了一系列 P(AA-co-MA)电场敏感性凝胶.随单体比例不同,所得凝胶外观和性状有很大的不同.其中以 $V_{AA}/(V_{AA} + V_{MA}) = 0.8$ 时所得凝胶的溶胀性能最好.在 NaCl 溶液中,随着 NaCl 的浓度增加,凝胶的溶胀度减小.在 pH 缓冲溶液中,在 pH = 6.09 附近,凝胶的溶胀度达到最大.该类凝胶具有很好的电场敏感性.在直流电场的作用下,可以发生收缩脱水.测试方法,电场强度和凝胶尺寸都对凝胶的脱水结果有较大的影响.在几个凝胶中 $V_{AA}/(V_{AA} + V_{MA}) = 0.667$ 的凝胶电致收缩脱水效果最好.

REFERENCES

- 1 Hamlen R P, Kent C E, Shafer S N. Nature, 1965, 206: 1149 ~ 1150
- 2 Tanaka T, Fillmore R, Sun S T, Nishio Z, Swislow G, Shah A. Phys Rev Lett, 1980, 45: 1636 ~ 1639
- 3 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953. 576 ~ 593
- 4 Tanaka T, Nishio I, Sun S T, Ueno-Nishio S. Science, 1982, 218 (29): 467 ~ 469
- 5 Hirotsu S. Jpn J Appl Phys, 1985, 24: 396 ~ 398
- 6 Shiga T, Kurauchi T. J Appl Polym Sci, 1990, 39: 2305 ~ 2320
- 7 Irie M. Macromolecules, 1986, 19: 2476 ~ 2477
- 8 Osada Y, Okuzaki O, Hori H. Nature, 1992, 355: 242 ~ 244
- 9 Liu Genqi (刘根起), Zhao Xiaopeng (赵晓鹏), Tang Tao (唐韬). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (3): 398 ~ 402
- 10 Yin Yihua (殷以华), Meng Yabin (孟亚斌), Yang Yajiang (杨亚江), Xu Huiyi (徐辉碧). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (4): 414 ~

- 11 Nanavati C, Fernandez J M. *Science*, 1993, 259: 963 ~ 965
- 12 Eisenberg S R, Grodzinsky A J. *J Membrane Sci*, 1984, 19: 173 ~ 194
- 13 Osada Y, Hasebe M. *Chem Lett*, 1985, 1285 ~ 1287
- 14 Kwon I C, Bae Y H, Kim S W. *Nature*, 1991, 354: 291 ~ 293
- 15 Fragala A, Enos J, LaConti A, Boyack J. *Electrochim Acta*, 1972, 17: 1507 ~ 1522
- 16 Shoenfeld N A, Grodzinsky A J. *Biopolymers*, 1980, 19: 241 ~ 262
- 17 DeRossi D, Chiarelli P, Buzzigoli G, Domenici C, Lazzeri L. *Trans Am Soc Artif Inter Organs*, 1986, 17: 157 ~ 162
- 18 Shiga T, Hirose Y, Okada A, Kurauchi T. US patent, C08K3/02, 5486560. 1996-01-23
- 19 Kwon I C, Bae Y H, Okano T, Kim S W. *J Control Release*, 1991, 17: 149 ~ 156
- 20 Sawahata K, Hara M, Yasunaga H, Osada Y. *J Control Release*, 1990, 14: 253 ~ 262

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ELECTRIC FIELD SENSITIVE POLY(ACRYLIC ACID-*co*-METHYLACRYLATE) GELS

JIN Xiachao, HUANG Yongmin, ZHOU Yuan, LIU Honglai

(Laboratory for Advanced Materials, Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A series of electric field sensitive gels were prepared by free-radical polymerization with acrylic acid (AA) and methyl acrylate (MA) as monomers, *N,N'*-methylene bisacrylamide as crosslinking agent, ammonium persulfate and tetramethylethylenediamine as initiator and accelerator, respectively. The structures and properties of the gels were changed with monomer ratio of AA and MA. The influences of the concentration of aqueous NaCl solutions and pH buffer solutions on the equilibrium swelling ratios of the gels were studied in detail. It is shown that the concentration of NaCl and the pH of the buffer solution affect the swelling properties of the P(AA-*co*-MA) gels greatly. Moreover, the contraction of the gels induced by a direct current electric field was investigated. The gels exhibited excellent electric sensitivity. Among the gels obtained in this investigation, the gel with a monomer ratio, $V_{AA}/(V_{AA} + V_{MA})$ of 0.667 showed the best electrical contraction properties. According to the results of the experiment, the mechanism of the electric field induced contraction was discussed.

Key words Electrical sensitive gel, Acrylic acid, Methyl acrylate