

前端聚合制备多孔聚丙烯酰胺水凝胶 ——溶剂和引发剂对反应和产物的影响*

冯 巧^{1,2} 卢国冬³ 刘玉琼¹ 燕青芝^{1**} 葛昌纯¹

(¹北京科技大学特种陶瓷与粉末冶金研究研究室 北京 100083)

(²河南城建学院化学化工系 平顶山 467000)

(³冶科金属有限公司 北京 065201)

摘 要 利用前端聚合结合发泡工艺制备了孔结构可调控的聚丙烯酰胺多孔水凝胶. 研究发现溶剂和引发剂浓度变化对聚合前端的移动及形成的产物性能有重要影响. 增加溶剂用量, 聚合前端的移动速度和聚合前端最高温度下降, 产物孔径增大, 孔壁变厚, 材料吸水溶胀性能降低. 增加引发剂浓度, 聚合前端移动速度显著加快, 最高温度升高, 产物的孔体积和溶胀率先增加后减小.

关键词 前端聚合, 孔结构, 聚丙烯酰胺, 水凝胶

由于多孔水凝胶在药物控释、传输及组织工程、酶的固定等生物医学领域有重要应用, 近年来受到研究者的广泛关注. 多孔水凝胶的制备按照成孔机理可分为冷冻干燥法^[1]、相分离法^[2]、模板法^[3]、生孔剂法^[4]及发泡法^[5]等. 以上方法虽然可以制备具有一定孔隙度的聚丙烯酰胺, 但存在许多不尽人意之处, 例如乳液模板法容易造成环境问题和溶剂残留^[6], 生孔剂法制备周期长, 且开孔性较差等^[7]; 发泡剂法的缺点是孔径大小难以精确控制和重复^[8]. 人们还在不断探索新的水凝胶制备方法, 以期得到工艺简单、结构可控的理想材料.

前端聚合是指对含有单体和引发剂的混合物进行局部加热, 引发剂受热分解, 引发单体发生聚合反应. 撤离热源, 聚合反应本身产生的热量向未反应区域扩散, 继续引发聚合, 从而产生反应——热扩散耦合循环的狭窄反应区域, 此区域被称为聚合前端. 聚合前端自行向未反应区域移动, 反应过后, 单体转化为聚合物. 前端聚合(FP)过程可以在高的单体和引发剂浓度下反应而不会发生“暴聚”现象, 反应快、效率高. 相对于常规制备工艺, 聚合前端的高温 and 快速移动能有效地抑制相分离, 得到具有特殊结构的聚合物. 制备过程没有大量有机溶剂的使用和后处理等. 目前, 用前端聚合已合成了热致变色材料^[9]、网络互穿聚合物^[10]、聚氨酯复合材料^[11]、多孔聚丙烯酸酯类共

聚物^[12]等多种聚合产物.

本研究室近几年从事前端聚合法制备高分子材料的研究, 用前端聚合工艺制备出淀粉接枝型高吸水多孔树脂^[13]. 研究中发现, 前端聚合过程中的高温和逐步移动特征有利于在聚合物基体中形成多孔结构. 在此启发下, 我们采用前端聚合法结合发泡工艺制备出了多孔聚丙烯酰胺水凝胶^[14,15]. 为了进一步探索前端聚合的移动过程和工艺参数对孔结构的影响规律, 通过优化工艺合成孔结构可控的高性能聚丙烯酰胺水凝胶, 本文研究了引发剂和溶剂的用量对聚合前端移动速度、聚合前端最高温度、产物结构和吸水性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料及制备过程

前端聚合制备多孔聚丙烯酰胺多孔水凝胶研究中所用药品和试剂列于表1中. 制备步骤参见文献^[14]. 在发泡剂 NaHCO_3 中加入不同量的水, 用玻璃棒搅拌至完全溶解. 将引发剂、交联剂、表面活性剂的水溶液与上述溶液混合均匀. 将单体和增稠剂 CMC 加入到该混合溶液中, 在常温下磁力搅拌约 20 min, 然后倒入长 200 mm, 内径为 15 mm 的玻璃试管中. 将试管固定在恒温箱内(恒温箱温度恒定为 30℃); 用热的电烙铁在试管上端加热, 引发生前端聚合. 聚合开始后, 撤离热源,

聚合区域自行移动. 由于反应物与产物的折光系数不同, 可以看到前端聚合的界面(如图 1 所示). 用秒表记录聚合前端到达不同位置的时间, 计算前端聚合移动速率; K-型热电偶的探头插入混合物内, 另一端与数字显示仪表连接, 测量前端聚合

温度. 反应完毕后, 取出产物, 切成厚度为 3 mm 左右的圆片, 用蒸馏水浸泡 48 h, 除去未反应的单体和水溶性残留物, 再用无水乙醇脱水后, 放于 60℃ 的烘箱内干燥至恒重. 试样干燥后发生体积收缩现象.

Table 1 Table 1 Materials used in experiments

Materials	Source	Purity	Function
Acrylamide (AM)	Beijing Chemical Company	98%	Monomer
Ammonium persulfate (APS)	Beijing Chemical Company	98%	Initiator
<i>N,N'</i> -methylenebisacrylamide (MBA)	Beijing Chemical Company	99%	Crosslinker
Sodium bicarbonate (NaHCO ₃)	Beijing Chemical Company	99.5%	Foaming agent
Sodium carboxymethylcellulose (CMC)	Beijing Chemical Company	94%	Thickener
Poly(vinyl alcohol) (PVA)	Beijing Chemical Company	98%, $M_w = 1.1 \times 10^4$	Thickener
Pluronic F127	J&K Chemical Ltd	95%	Surfactant
Sodium dodecyl sulfate (SDS)	Beijing Chemical Company	59%	Surfactant
Anhydrous ethanol	Beijing Chemical Company	99.7%	Dehydration agent

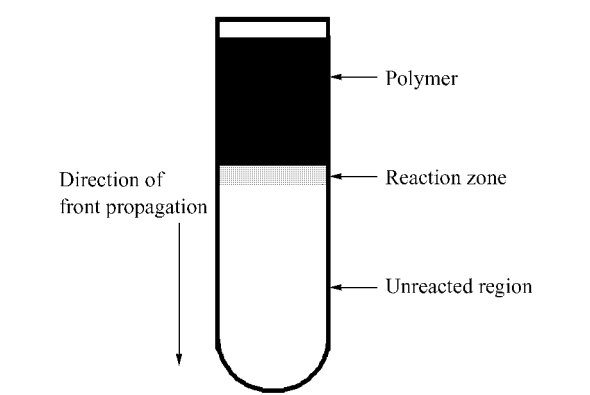


Fig.1 Schematic diagram of frontal polymerization

1.2 产物性能表征

密度测试是通过测定干燥后前端聚合产物的质量和尺寸来确定的. 多孔凝胶的块密度 (bulk density, 单位为 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 由干燥凝胶片的质量 (g) 除以片的体积 (cm^3) 得到. 凝胶片的体积用排溶剂法测定. 由于聚丙烯酰胺为亲水性极强的有机聚合物, 因此选用斥水性极强且不被聚丙烯酰胺所吸收的正己烷为溶剂, 其纯度为分析纯. 将凝胶片浸入装有正己烷的量筒内, 然后迅速取出, 记录样品浸入前后的读数, 两个读数的差值即为凝胶片的体积.

微观形貌观察是将干燥后的样品破碎后进行表面喷炭, 用扫描电镜 (Hitachi JSM-6480LV, 日本; LEO-1450, 英国) 观察微观断面形貌.

孔径、孔分布及孔体积是利用 Image pro plus (IPP) 图像分析处理软件对扫描电镜图片进行分析^[16] 获得; 用 Quantachrome 压汞仪测定孔体积.

溶胀性能测试是选取具有相同尺寸的干燥聚合物圆片, 称量干燥状态下的重量, 计为 $W_d (\text{g})$; 常温下整体浸泡于足量的蒸馏水中, 在一定时间间隔后的 t 时刻, 以 100 目筛滤去样品表面的水分称量凝胶重量, 计为 $W_s (\text{g})$. 则样品在 t 时刻的吸水溶胀率 Q (swelling degree) 可用下式计算:

$$Q = (W_s - W_d) / W_d$$

绘制 Q 与时间 t 的关系曲线, 曲线斜率即为凝胶的溶胀速率.

2 结果与讨论

2.1 聚合前端最高温度和移动特征

FW1 的组成见表 2, 其 FP 过程中前端位置随时间的变化关系见图 2(a) 所示, 实验数据都较好地拟合成直线, 这可以说明前端聚合是以稳定的速度移动的. 即前端聚合速率不变, 这可以证实反应为前端聚合过程, 没有本体聚合同时存在^[11].

图 2(b) 为 FW1 在 FP 过程的温度分布. 横坐标为聚合前端与所选起始点的距离, 纵坐标为聚合前端在到达某位置时热电偶所在位置的温度. 从图 2(b) 可以看出, 聚合体系的温度可以在很短的距离内迅速从环境温度上升到聚合前端最高温度 (T_{max}), 这表明聚合反应是在一个很窄的区域内进行. 这也进一步证实了该反应为前端聚合.

同样的方法证明了表 2 和表 3 中所选择的各组成均能发生纯粹的前端聚合反应.

2.2 溶剂用量的影响

水作为丙烯酸酰胺前端聚合反应的溶剂, 其用

Table 2 The properties of PAM hydrogels for different reactant dilutions*

Sample	Water/AM ratio mass	Average cell diameter (μm)	Total pore volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Bulk density ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Swelling degree ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
FW1	1.8	1.04	2.77	0.36	465.7
FW2	2.1	1.68	2.43	0.41	345.9
FW3	2.2	1.84	1.59	0.63	175.6
FW4	2.5	2.48	0.91	0.76	57
FW5	2.7	2.16	0.89	0.72	51

* Feed composition 6 g AM, 0.09 g APS, 0.002 g MBA, 0.92 g NaHCO_3 , 0.04 g F127, 0.5 g CMC

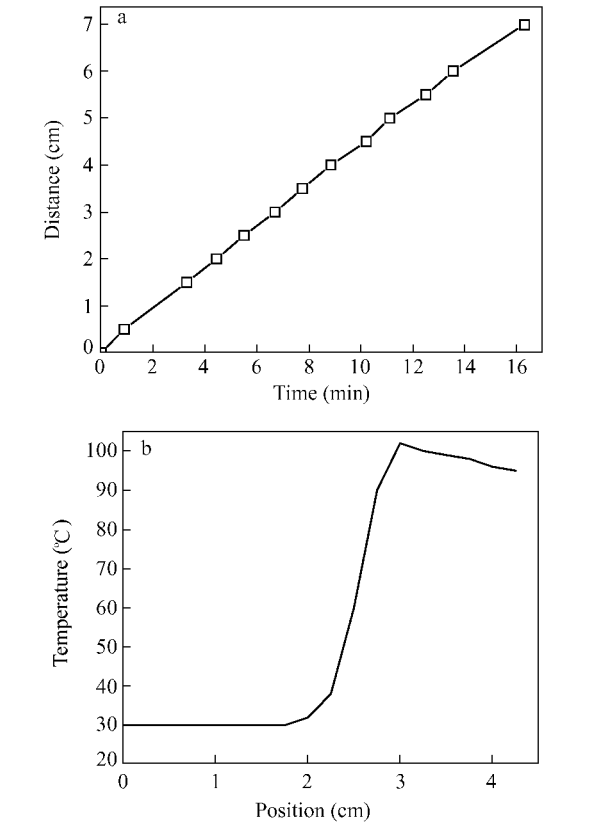


Fig. 2 Velocity profile (a) and temperature profile (b) obtained during the FP (sample FW1)

量影响聚合反应发生的难易程度.如果水用量过少,则反应物浓度高,容易发生自发暴聚;当水超过一定用量,单体和引发剂浓度太稀,体系反应放热量小于散热量,前端聚合难以移动,聚合反应可能中断.其次,不同的溶剂量可能得到不同的孔结构.从上述的分析中,可以看出研究反应体系中水相对量的变化对前端聚合的性质和前端聚合产物的性能的影响极为重要.通过初步实验确定了水/单体在质量比 1.5 ~ 3 范围内能产生稳定聚合前端,在此范围内系统改变溶剂用量,将对应的 T_{max}

和前端移动速度变化绘制成曲线,如图 3 所示,产物结构与性能检测结果列于表 2 中.

2.2.1 对前端移动速度和聚合前端最高温度的影响 图 3 为不同溶剂用量时前端移动速度和聚合前端最高温度的变化曲线.从图 3 可以看出,反应体系中溶剂浓度对前端移动速度的影响极大.当水/单体的质量比由 1.8 增加到 2.7 时,前端移动速度由 $0.46 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速下降到 $0.21 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,即水用量提高 1/3,前端移动速度降低了一半多; T_{max} 则由 102°C 降低到 78°C .溶剂用量引起前端移动速度和聚合前端最高温度变化的主要原因是水在反应体系中是一种溶剂,同时也是稀释剂,因此水量越多,单体、引发剂和发泡剂等的浓度越小,反应越慢,聚合反应放热量越小.水本身没有反应活性,在前端聚合过程中相当于散热器,水量越多,则散热量越大.上述两个因素使 T_{max} 也相应的降低,且水的用量越多, T_{max} 和前端移动速度的下降幅度越大.

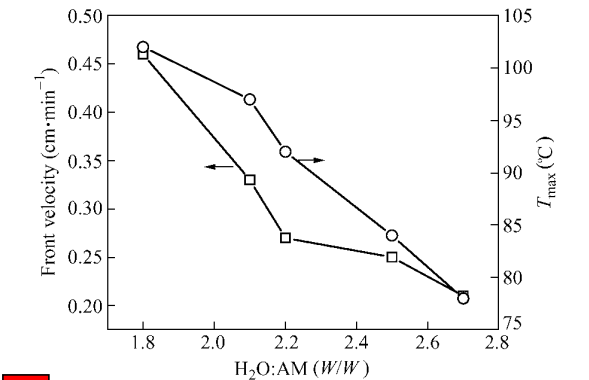


Fig. 3 T_{max} and velocity dependence as functions of H_2O content

2.2.2 对产物孔结构和溶胀性能的影响 根据不同溶剂用量时产物的溶胀率变化曲线(图 4)可以得出结论,在所研究的范围内,随溶剂用量增加,材料的溶胀性能逐渐下降,吸水溶胀率明显降低,吸水速率逐渐减小.当水/单体的质量比值从 1.8 增至 2.7 时,吸水溶胀率从 $465.7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 减至 $51 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$.从材料微观形貌图(图 5 中)和表 2 可以看到,多孔水凝胶的孔壁随溶剂用量的增加逐渐变厚,单位面积上孔洞的个数减少,块密度增大,孔径也有较大幅度增加.当水/单体的质量比值由 1.8 增加到 2.7 时,孔体积由 $2.77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小到 $0.89 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

以下几点原因导致材料孔结构随溶剂量发生变化.一方面,随水量的增多,发泡剂浓度降低,单

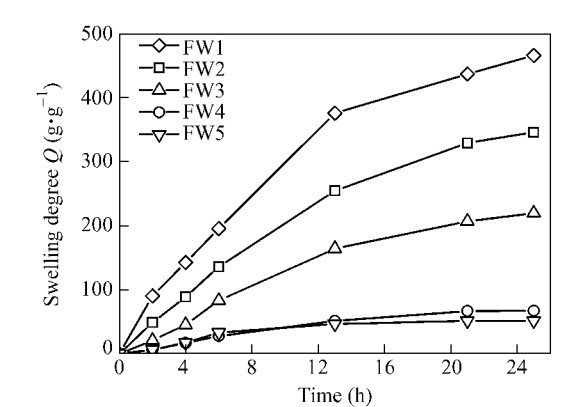


Fig. 4 Swelling degree versus time for porous hydrogels prepared with various amount of solvents

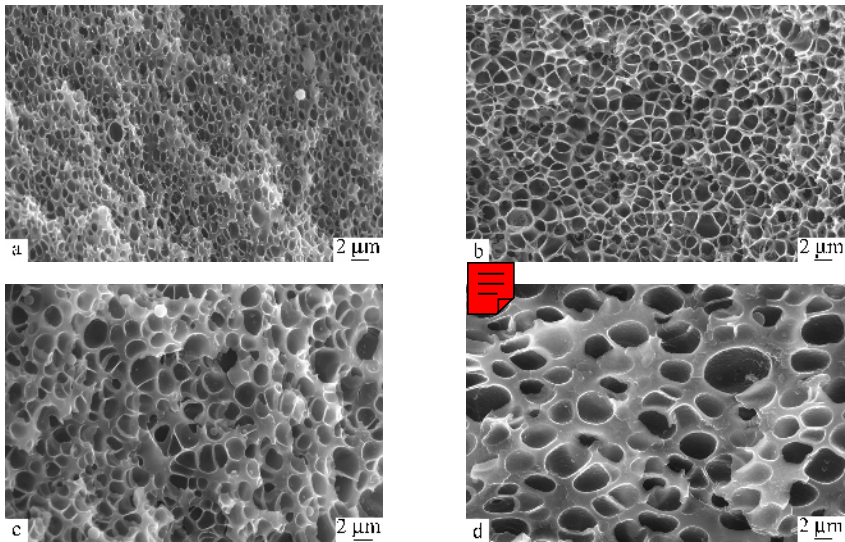


Fig. 5 SEM images of PAM samples prepared by FP method at different reactant dilutions
a) Sample FW1 ; b) Sample FW2 ; c) Sample FW3 ; d) Sample FW4

2.3 引发剂浓度的影响

前端聚合属于自由基加成聚合反应,在自由基聚合的三步机理中,引发剂分解阶段的反应活化能最大,对前端聚合能否产生及可否移动具有决定性影响,而聚合前端的移动也在很大程度上对聚合产物的结构和性能具有决定作用,因此,研究引发剂浓度对前端聚合和产物性能的影响有重要意义.引发剂浓度变化及实验结果列于表 3 中.

2.3.1 对前端移动速度和聚合前端最高温度的影响 引发剂用量对前端聚合移动速度及聚合前端最高温度的影响如图 6 所示.当引发剂 APS 的浓度 (APS/AM, W/W) 低于 0.010 时,前端聚合很难发生;当浓度高于 0.03 时,则自发聚合同时出现.当引发剂浓度 (APS/AM) 由 0.010 增加到 0.025 时,前端移动速度由 $0.25\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到 $0.35\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, T_{max} 由 $81\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 浓度继续

位体积内的发泡剂分子数减少,因此为气泡形核提供的 CO_2 气体分子数减少,气泡形核率降低^[17].另一方面,随溶剂浓度的增加,体系黏度降低,气泡膨胀阻力减小,气泡过度膨胀导致泡体发生破裂或塌陷,孔间的连通性变差.此外,水量的增加使得表面活性剂浓度也大幅降低,表面活性剂对气泡的稳定作用减弱,使得气泡更易长大.这三方面的因素共同作用下,前端聚合产物的孔径随溶剂浓度的增加而增加.水含量变化造成材料微观结构的改变是材料溶胀性能变化的根本原因所在,孔壁厚的增加降低了材料在水中的溶胀速率,低的孔隙度导致了材料吸水率的下降.

Table 3 The properties of PAM hydrogels for different initiator concentrations*

Sample	APS/AM mass ratio	Average cell diameter (μm)	Total pore volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Bulk density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Swelling degree ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
FI 1	0.010	1.67	1.47	0.59	153
FI 2	0.015	1.91	1.61	0.54	189.4
FI 3	0.020	2.02	1.74	0.52	192
FI 4	0.022	1.86	2.61	0.33	345
FI 5	0.025	1.95	2.13	0.47	274
FI 6	0.030	1.28	1.29	0.64	132

* Feed composition 6 g AM, 0.002 g MBA, 0.92 g NaHCO_3 , 0.04 g FI27, 0.5 g CMC, 13 g H_2O

增加到 0.030 时,速度有微小变化(增加 $0.005\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$), T_{max} 不再变化.即整体变化趋势为,前端聚合移动速度随引发剂用量的增加而逐渐增大,聚合前端最高温度也随之升高.这是因为当引发剂浓度过低时,反应太慢,放热量低于聚合前端移

动过程中的热损失,此时聚合无法顺利进行 随着引发剂浓度的增加,体系产生更多的活性自由基,单体的聚合几率增大,加快了体系的聚合速率,在一定的时间内热量损失减少,故提高了聚合前端最高温度^[18] .

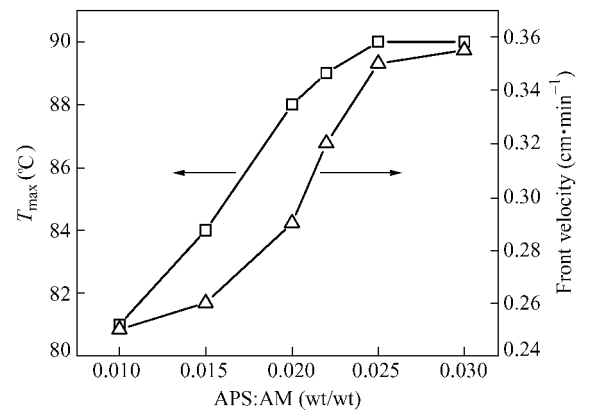


Fig. 6 $T_{\max}$ and velocity as functions of the APS/AM (W/W)

2.3.2 对产物孔结构和溶胀性能的影响 从表 3 及不同引发剂浓度下产物溶胀性能变化图(图 7)和微观形貌图(图 8)可以看出当引发剂/单体质量比小于 0.022 时,随引发剂用量的增加凝胶的孔体积增大,溶胀性能提高 ;当引发剂/单体质量比超过0.022时,随引发剂用量的增加凝胶的孔体积减小,溶胀性能呈下降的趋势.这是因为引发剂

的用量直接影响凝胶的相对分子质量和交联度.从上面的分析得知,引发剂的用量显著影响聚合反应速率,引发剂用量过小,聚合反应速度较慢,体系中未反应完全的可溶性部分多,自交联程度小,从而降低了吸水能力;当引发剂用量过大时,反应速度太快,导致交联度增加,即减小了网络容积,使产物能够容纳的水量减少^[19] ;若聚合速度过快,体系黏度上升很快,限制了气泡的膨胀,使孔洞尺寸也减小.上述的原因导致了材料性能随引发剂浓度改变而呈非单调性变化,在引发剂/单体质量比为 0.022 时,获得了最大孔体积和最佳溶胀能力,此时孔结构的连通性也最好.

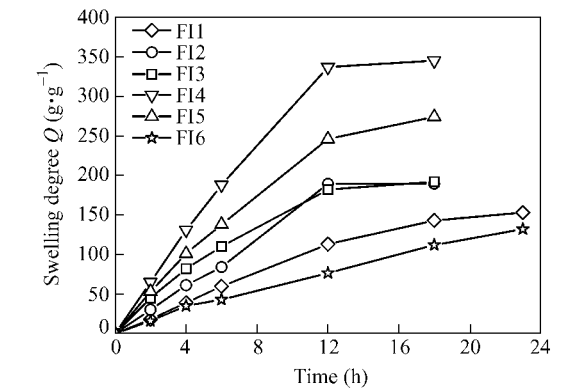


Fig. 7 Swelling degree versus time for porous hydrogels with different amount of APS

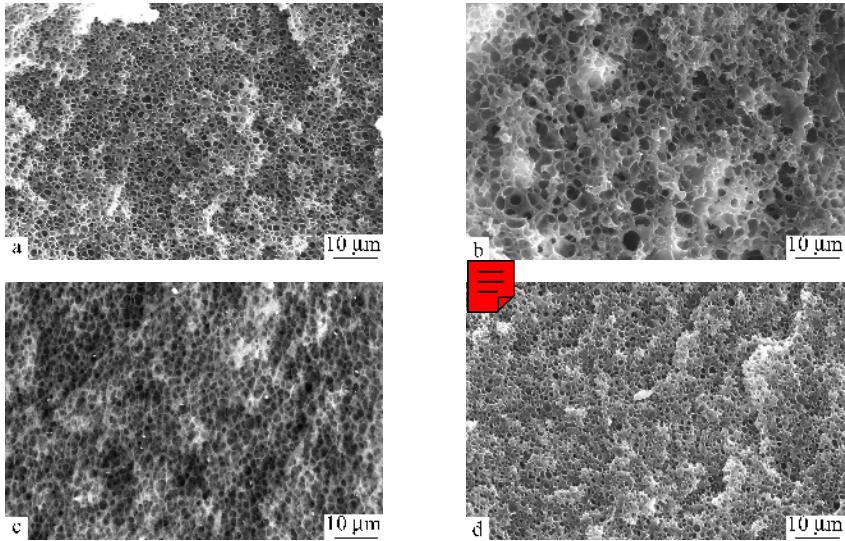


Fig.8 SEM images of PAM hydrogel samples prepared by FP method at different initiator concentrations
a) Sample F11 ;b) Sample F13 ;c) Sample F14 ;d) Sample F16

3 结论

用丙烯酸胺单体在水溶液中结合前端聚合法和发泡工艺制备了多孔聚丙烯酰胺水凝胶.研究

了溶剂、引发剂用量对前端聚合相关参数、产物微观结构和溶胀性能等参量的影响,得出结论.(1)反应体系中溶剂水的用量增加 1/3,聚合反应的速率降低超过 50%,聚合前端最高温度降低

24℃.这主要是由单体、引发剂浓度低,放热量小,散热时间长所引起的,当水/单体质量比由 1.8 增大到 2.7,孔体积和吸水溶胀率分别减小 68% 和 89%.(2)引发剂浓度通过影响前端聚合移动速度和聚合前端最高温度,从而影响凝胶产物的微观

结构和性能,引发剂少, $T_{\max}$ 低,产物孔小,交联度低,吸水溶胀性差;引发剂用量增加, $T_{\max}$ 和前端移动速度都增加,在引发剂/单体比值为 0.022 时,凝胶的孔连通性和溶胀能力最好.引发剂浓度继续增加,孔尺寸反而减小.

REFERENCES

1 Plieva F M,Karlsson M,Aguilar M R,Gomez D,Mikhalovsky S,Galaev I Y. Soft Matter,2005,1 303 ~ 309
2 Shea K J,Stoddard G J,Shavelle D M. Macromolecules,1990,23 4497 ~ 4507
3 Antonietti M,Caruso R A,Goltner C G,Weissenberger M C. Macromolecules,1999,32 1383 ~ 1389
4 Xie Shaofeng,Svec F,Frechet J M J. J Polym Sci Part A Polym Chem,1997,35 1013 ~ 1021
5 Chen Jun,Park H,Park K. J Biomed Mater Res,1999,44 53 ~ 62
6 Zhang H,Cooper A I. Chem Mater,2002,14 4017 ~ 4020
7 Mikos A G,Sarakinos G. Biomaterials,1993,14 323 ~ 330
8 Harris L D,Kim B S. J Biomed Mater Res,1998,42 396 ~ 402
9 Nagy I P,Sike L,Pojman J A. Adv Mater,1995,7 1038 ~ 1040
10 Pojman J A,Elcan W,Khan A M,Mathias L. J Polym Sci Part A Polym Chem,1997,35 227 ~ 230
11 Chen Su(陈苏),Feng Gang(丰沧),Sui Jianjun(睦建军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(1) 1 ~ 3
12 Pujari N S,Inamdar S R,Ambekar J D,Kulkarni B D,Ponrathnam S. Chem Eur J,2007,13 5862 ~ 5872
13 Yan Q Z,Zhang W F,Lu G D,Su X T,Ge C C. Chem Eur J,2005,12 6609 ~ 6615
14 Yan Q Z,Lu G D,Zhang,Zhang W F,Ma X H,Ge C C. Adv Funct Mater,2007,17 3355 ~ 3362
15 Yan Q Z,Lu G D,Ge C C. Polym Intern,2007,56 1016 ~ 1020
16 Kim S H,Chu C C. J Biomed Mater Res,2000,53 258 ~ 266
17 Liu Peisheng(刘培生). Introduction to Cellular Materials(多孔材料引论). Beijing(北京):Tsinghua University Press(清华大学出版社),2004. 280 ~ 284
18 Mariani A,Fiori S,Bidali S,Alzari V,Malucelli A. J Polym Sci Part A Polym Chem,2008,46 3344 ~ 3352
19 Zou Xinxi(邹新禧). Super-Absorbent Materials(超强吸水剂),2nd ed(第二版). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2002. 408 ~ 415

FRONTAL POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE FOR PREPARING POROUS
POLYACRYLAMIDE HYDROGEL

—EFFECTS OF INITIATOR AND SOLVENT ON PROPAGATION AND PRODUCTS

FENG Qiao^{1,2}, LU Guodong³, LIU Yuqiong¹, YAN Qingzhi¹, GE Changchun¹

(¹ Laboratory of Special Ceramics and Powder Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

(² Department of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467000)

(³ Yeke Metal Co. Ltd., Beijing 065201)

Abstract Porous polyacrylamide (PAM) hydrogels with tuned pore size were prepared by frontal polymerization (FP) combined with foaming process. Studies were conducted to investigate the effect of initiator concentration and reactant diluents on the most relevant parameters of FP and the performances of the final products. A dilution of the reactants resulted in an obvious decrease of the front velocity as well as the maximum temperature of front. The pore diameters and the wall thicknesses showed an uptrend when the water content increased, and the swelling properties of the final products reduced. A significant enhancement of the propagation velocity was noticed with increasing of initiator concentration. The size of pore and swelling degree were characterized by a constant increase when APS concentration increased, and then, a large decrease was noticed. At an initiator/monomer mass ratio of 0.022, the maximum pore volume was obtained.

Keywords Frontal propagation, Porous structure, Polyacrylamide, Hydrogel