

· 快报 ·

醇溶剂交换对聚合物/黏土纳米复合水凝胶的性能改进及结构表征*

任怀银^{1,2} 朱美芳^{1**} 原口和敏^{2**}

(¹ 东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室 上海 201620)

(² 川村理化学研究所材料化学研究室 日本千叶县佐仓市坂户 631 285-0087)

摘要 采用原位自由基聚合,制备了聚 *N,N*-二甲基丙烯酰胺 (PDMAA)/黏土 (clay) 纳米复合水凝胶 (D-NC gel),黏土在体系结构中充当多官能团交联点的作用.考察了 D-NC gel 中溶剂水被交换为醇溶剂时,凝胶结构稳定性,溶胀特性,以及机械性能的变化. D-NC gel 在醇溶剂中仍能保持完整的三维网络结构,体系没有瓦解.而且, D-NC gel 在醇溶剂中表现出依赖于醇溶剂种类的溶剂交换和溶胀行为.在甲醇中,凝胶溶胀度呈现单调增长,但是在其它醇溶剂,如乙醇、1-丙醇或 1-丁醇中,凝胶表现出先收缩后溶胀的特殊溶胀行为.通过在醇溶剂中先溶胀后干燥的方法,制备具有优异机械性能的醇溶剂纳米复合凝胶.与 D-NC5 gel 相比, D-NC5 甲醇凝胶其拉伸力学强度提高了 67% (从 155 kPa 增加到 259 kPa),拉伸模量提高了 49% (从 7.5 kPa 增加到 11.2 kPa).基于凝胶在醇水溶剂中结构可逆性讨论的基础上,探讨了醇溶剂对 D-NC 水凝胶的改性机理.

关键词 纳米复合水凝胶,黏土,醇溶剂,溶胀行为,机械性能,结构可逆性

纳米复合水凝胶 (NC gel) 是由有机 (聚合物)/无机 (黏土) 组成的三维网络体系,此概念首次由 Haraguchi^[1] 提出. NC gel^[1~4] 具有高强度的机械性能以及优异的光学、溶胀/退溶胀性能,几乎克服了传统化学交联水凝胶 (OR gel) 所有的缺陷. NC gel 通常在充分剥离且均匀分散的黏土水分散液中,通过单体 *N,N*-二甲基丙烯酰胺 (DMAA) 或 *N,N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPA) 的自由基聚合而合成,黏土在其中起到多官能团物理交联点的作用.图 1 为 NC gel 的三维网络结构示意图.聚合物分子链通过非共价键^[5] (主要认为是氢键) 与均匀分散的黏土片 (30 nm 直径,1 nm 厚度) 相互作用,形成面交联的三维网络结构.由于此独特的结构,NC gel 还表现出一系列新奇的物理特性^[6,7],比如拉伸诱导下独特的光学二向特性^[8],环境响应的滑动摩擦行为^[9],极高的表面疏水性^[10,11],可控的热力学相转变行为^[12,13],可控表面微图构象^[14] 以及冷冻干燥下层状分布的多空形貌^[15].同时 NC gel 还表现出优异的细胞培养性能^[16],以及优异的无需添加任何修复剂的

自我修复性能^[17].凝胶的众多物理特性可以通过改变凝胶的组成如黏土含量^[2]、聚合物含量^[3,4]、水含量^[18]或改变交联点结构^[19,20]以及外界后处理,如干燥^[21]和热处理^[22]得到调节和改善.但是到目前为止,很少有研究涉及 NC gel 在有机溶剂中的性能.这主要是因为两个原因:一是黏土片无法在有机溶剂中充分剥离,因而无法通过原位

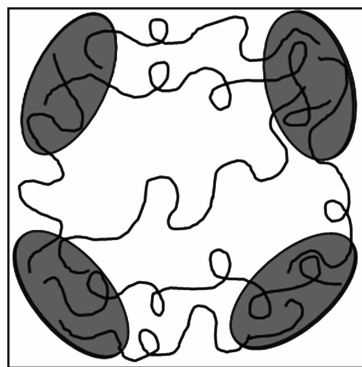


Fig. 1 Schematic representation of the structural model of organic/inorganic networks in an NC gel (only a small number of polymer chains are shown for simplicity.)

* 2012-02-16 收稿,2012-04-05 修稿;日本文部科学省基金 (基金号 23350117) 和中国国家自然科学基金杰出青年基金 (基金号 50925312) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zhumf@dhru.edu.cn; hara@kicr.or.jp

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12035

聚合方法得到凝胶;二是 NC gel 在有机溶剂如丙酮或 PEG 水混合溶液中^[23],体系容易瓦解。

本文研究了各种有机醇溶剂对 NC gel 稳定性,溶胀性能以及机械性能的影响。通过醇溶剂交换,发现 NC gel 的结构和性质可以得到改进,初步探讨了醇溶剂对 NC gel 的改性机理。

1 实验原料与试剂

N,N-二甲基丙烯酰胺(日本兴人株式会社),过活性氧化铝柱子后纯化使用。其它试剂,过硫酸钾(KPS),促进剂(*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺,TEMED),有机交联剂(*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,BIS),以及各醇类溶剂特级,甲醇,乙醇,1-丙醇,1-丁醇均购于日本和光纯药株式会社,未经纯化,直接使用。黏土,合成锂皂石 Laponite XLG (Rockwood, Ltd., UK, $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$,直径 30 nm;厚度 1 nm,阳离子交换容量(CEC),104 mequiv/100g)经洗涤干燥后纯化使用。超纯水的制备采用日本 Organo 株式会社的 Puric-Mx system,使用前通氮气 3 h 以上。

2 样片命名与 NC 水凝胶和醇凝胶的合成与制备

使用 NC n gel 代表 clay 浓度为 n mol% (相当于 $0.76 \times n$ wt% 基于 $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$ 的分子式)的 NC gel。合成步骤与我们之前文献报道步骤相同^[3,24]。简而言之,在水(28.5 mL),Laponite XLG (1.14 g),DMAA (2.97 g)的均一透明混合溶液中,在搅拌并且冰浴下,依次加入促进剂(TEMED, 24 μL)和引发剂水溶液(KPS, 30 mg/1.5 mL H_2O)。随后反应初始液转移到内径 5.5 mm,长度 300 mm 的管状样品管中。置于 20℃ 的水浴槽中反应 24 h。整个反应溶液准备和反应过程,氧气被排除在外。

NC 醇溶剂凝胶是由 NC 水凝胶先在大量目标醇溶剂中(500 mL)溶胀 24 h,在最初 6 h 内,每小时,以及 18 h, 20 h 更换对应的醇溶剂,以保证原始水溶剂被完全置换出来,然后再在 25℃ 恒温恒湿室中小心干燥,控制恢复到初始凝胶的尺寸和重量。所有的凝胶性能表征之前,除非特别说明,都在密闭的玻璃管中静置保存 48 h。

3 溶胀度(DS)的测量

DS 由 $W_{\text{gel}}(t)/W_{\text{dry}}$ 表示,其中 $W_{\text{gel}}(t)$ 为溶胀时间 t 时凝胶的重量; W_{dry} 为溶胀结束后完全干燥的凝胶重量。在 20℃,初始水凝胶(初始尺寸为 30 mm 长度 $\times$ 5.5 mm 直径)置于过量的 500 mL

目标溶剂中,保持大概 100 h。溶剂在起初 6 h,每小时交换 1 次,随后每 24 h 交换 1 次。凝胶称重前,表面溶剂用称量纸轻轻擦拭。为确保数据可重复性,每个样品至少重复进行 3 次溶胀实验。

4 机械性能表征

拉伸强度测试采用日本 Shimadzu Autograph AGS-H 进行测试。测试条件如下,凝胶尺寸为 5.5 mm 直径 $\times$ 50 mm 长度;夹具间距离 30 mm;夹头速率为 100 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用凝胶初始截面积计算拉伸强度(TS)和模量(E)。拉伸模量由 100%~200% 拉伸形变间增加的应力计算而得。

5 结果与讨论

图 2 所示为 D-NC5 水凝胶在醇溶剂中的溶胀行为。从图中可以看出,NC 水凝胶在醇类溶剂中的溶胀行为分为两类:(1)D-NC5 水凝胶其溶胀度在水和甲醇溶剂中呈现出随时间增加单调增长的行为,100 h 凝胶在水中和甲醇中溶胀度分别为 67 和 26 (图 2(a))。如图 2(a)插图(i)和(ii)所示,在整个过程中,凝胶呈现出很高的透明性,并且保持了凝胶的柱状结构。D-NC5 凝胶在水中的溶胀程度比在甲醇中大得多。这可能是由于黏土无法在甲醇中充分剥离或者聚合物分子链无法在甲醇中充分伸展的缘故。(2)如图 2(b)所示,D-NC5 水凝胶在其他醇溶剂如乙醇、1-丙醇和 1-丁醇中却呈现出不同的溶胀行为。例如在 1-丙醇中,凝胶首先收缩,在 2.5 h 左右达到一个最低溶胀度,然后凝胶开始再溶胀,重量增加。这可能是由于水向外扩散的速度大于醇溶剂向凝胶内部扩散的速度,在大约几十小时后,凝胶达到溶胀平衡。同样的行为也发现于除甲醇以外的其它醇类溶剂中。由图 2(b)还可以得知,凝胶的最低溶胀度,到达最低溶胀度的时间分别随着溶剂碳原子数的增加而分别降低和延长。在这里值得强调的是,在起始溶胀过程(收缩阶段),凝胶并不是等比例的收缩,而是逐步收缩成截面为凹形的立体结构。即使随后凝胶再溶胀,达到溶胀平衡,凝胶仍然保持些微的凹形结构,不能恢复到起初的规则圆柱体几何结构,凝胶光学透明性也急剧下降(图 2(a)插图(iv)和(v))。稍不同的是,凝胶在乙醇中,虽然也呈现出先收缩的溶胀行为,凝胶透明性下降也比较大(图 2(a)插图(iii)和(v)),但基本上保持了其规则圆柱体几何结构。并且还发现,凝胶在 1-丙醇和 1-丁醇中的平衡溶胀度远低于凝胶的初始溶胀度,也就是凝胶在这些醇溶

剂中溶胀能力较低,无法恢复到初始重量.凝胶的平衡溶胀度也随溶剂碳原子数的增加而降低.

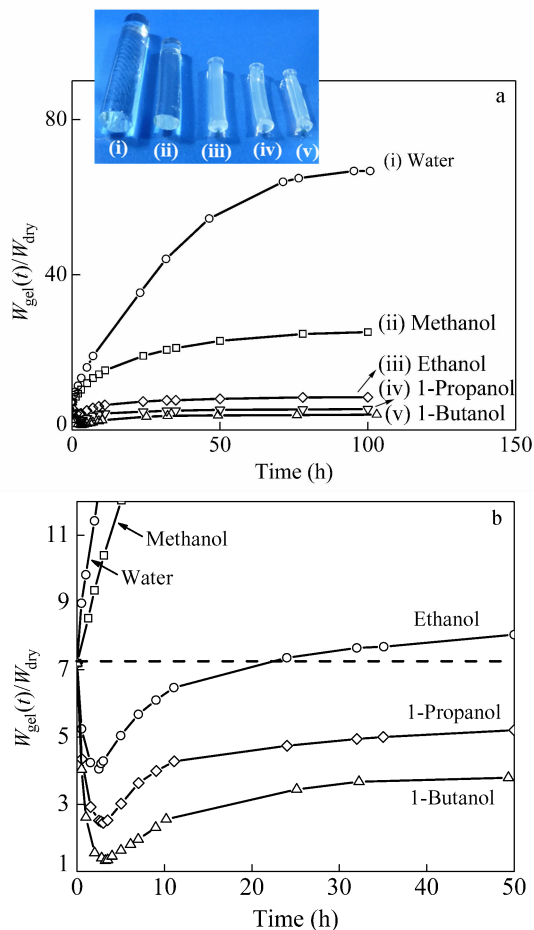


Fig. 2 Swelling ratio ($W_{gel}(t)/W_{dry}$) of NC5 gels in alcoholic solvents as a function of time (a) 0 ~ 200 h and (b) 0 ~ 50 h

D-NC gel 在醇溶剂中都保持了完整的三维结构,没有瓦解.特别是在甲醇和乙醇中仍然保持规则的圆柱体几何结构.因此我们通过先在目标醇溶剂中 24 h 诱导溶胀然后再干燥恢复到 as-prepared gel(初始凝胶)的尺寸和重量,首次制备了溶剂为甲醇或乙醇的 D-NC 醇溶剂凝胶.图 3 是 D-NC5 醇溶剂凝胶的力学拉伸性能示意图.如图 3 曲线(ii)所示,在水中经过同样的微溶胀/收缩过程处理的凝胶,显示了与 as-prepared gel 同样的拉伸性能.证明微溶胀/收缩过程并不会导致凝胶结构和性能的变化.但是与 as-prepared gel 相比,当溶剂被换为甲醇(图 3 曲线(ii))和乙醇(图 3 曲线(iv))时,凝胶的力学性能大幅提高.在甲醇中,凝胶力学强度提高了 67% (从 155 kPa 增加到 259 kPa),力学模量增加了 49% (从 7.5

kPa 增加到 11.2 kPa).在乙醇中,凝胶力学强度提高了 58% (从 155 kPa 增加到 245 kPa),力学模量却增加了 258% (从 7.5 kPa 增加到 26.9 kPa).我们制备了力学性能极其优异的醇溶剂凝胶.凝胶的力学性能强烈依赖于醇溶剂的种类(碳原子数).凝胶力学强度和力学模量,随溶剂碳原子数的增加而大幅增加.这主要是因为随着溶剂碳原子数增加,溶剂对聚合物/黏土复合结构亲和性越来越差,与在水中相比,聚合物分子链不能在醇溶剂中充分溶剂化,在凝胶受到外界拉伸时,表现出更高的力学强度和模量,机械性能增强.我们预测同等截面积的 D-NC 丙醇和丁醇凝胶力学模量会提高的更大.

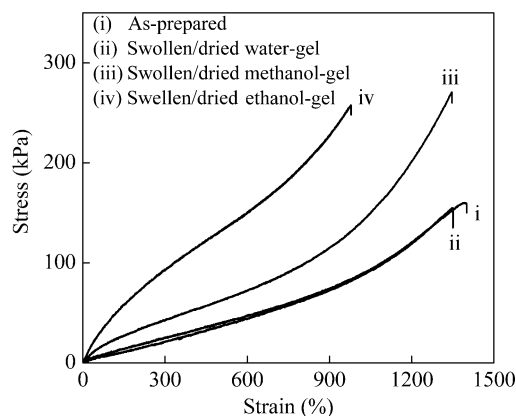


Fig. 3 Tensile mechanical properties of NC5 gels with alcoholic solvents

The gels are obtained by first inducing swelling in the target solvent and then carrying out drying.

D-NC 醇溶剂凝胶具有比水溶剂凝胶低的溶胀性能和优异的力学性能,可能的机理是,相对于水而言,醇溶剂是聚合物和黏土的不良溶剂,聚合物分子链和黏土片不能在醇溶剂中充分伸展和分散,从而导致醇中凝胶溶胀度低,拉伸时,凝胶力学强度和模量提高的结果.为进一步清楚的理解醇/水溶剂交换过程中,凝胶的物理性能的变化.我们探讨了醇/水交替交换下,凝胶力学拉伸性能的变化.如图 4 所示,当 D-NC5 甲醇凝胶(图 4 曲线(ii))再被置换为水凝胶时,凝胶(图 4 曲线(iii))的力学模量和拉伸强度几乎恢复到 as-prepared gel(图 4 曲线(i))相同的值,除了断裂伸长率稍低以外.当凝胶(图 4 曲线(iii))溶剂再被置换为甲醇时,凝胶(图 4 曲线(iv))又几乎恢复到与甲醇凝胶(图 4(ii))同样的力学性能.结果显示,凝胶结构和性能在水和醇溶剂中显

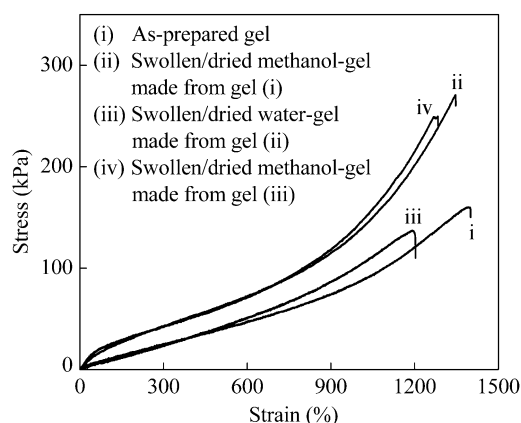


Fig. 4 Tensile mechanical properties of NC5 gels with solvent water and methanol exchanged alternatively. The gels are obtained by first inducing swelling in the target solvent and then carrying out drying.

示较好的可逆性. 此结果也较好地支持我们的机理解释. 之前^[21], 我们发现凝胶在干燥收缩的过程中, 由于凝胶体积的收缩, 聚合物和黏土片接触更加紧密, 形成了额外的交联点导致凝胶力学性能增强的现象, 醇溶剂交换过程中会不会形成新

的物理交联点, 我们将会做进一步的研究探讨.

6 结论

本文研究了醇溶剂对 D-NC 纳米复合水凝胶的结构和性能的影响. D-NC gel 在醇溶剂凝胶中都能保持完整地三维结构(未瓦解). 凝胶在醇溶剂中表现出依赖于醇溶剂种类的溶胀行为, 在水和甲醇中, 表现出单调增长的溶胀行为, 而在其他醇溶剂中, 表现出先收缩再溶胀的溶胀行为, 凝胶平衡溶胀度随醇溶剂碳原子数的增加而降低. 凝胶在甲醇和乙醇中仍保持规则圆柱体几何结构, 但随着溶剂碳数继续增加, 凝胶外观变为凹状的立体结构. 凝胶在甲醇中始终保持较高的光学透光性, 而在其它醇溶剂中, 凝胶光学透光性下降. 当溶剂被置换为醇溶剂时, 凝胶的机械性能大幅提高, 且提高幅度随溶剂中碳原子数的增加而增加. 而且, 在醇/水溶剂交替交换的过程中, 凝胶表现结构和机械性能表现出很好的可逆性. 凝胶在醇溶剂中较低的溶胀度和极其优异的力学性能, 可能源于相对水而言, 醇溶剂是聚合物分子链和黏土不良溶剂的原因.

REFERENCES

- Haraguchi K, Takehisa T. *Adv Mater*, 2002, 14: 1120 ~ 1124
- Haraguchi K, Takehisa T, Fan S. *Macromolecules*, 2002, 35: 10162 ~ 10171
- Haraguchi K, Farnworth R, Ohbayashi A, Takehisa T. *Macromolecules*, 2003, 36: 5732 ~ 57413
- Zhu M, Liu Y, Sun B, Zhang W, Liu X, Yu H, Zhang Y, Kuckling D, Adler H J P. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1023 ~ 1028
- Haraguchi K, Li H J, Matsuda K, Takehisa T, Elliott E. *Macromolecules*, 2005, 38: 3482 ~ 3490
- Haraguchi K. *Curr Opin Solid State Mat Sci*, 2007, 11: 47 ~ 54
- Haraguchi K. *Polym J*, 2011, 43: 223 ~ 241
- Murata K, Haraguchi K. *J Mater Chem*, 2007, 17: 3385 ~ 3388
- Haraguchi K, Takada T. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206: 1530 ~ 1540
- Haraguchi K, Li H J, Okumura N. *Macromolecules*, 2007, 40: 2299 ~ 2302
- Haraguchi K, Li H J, Song L. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 326: 41 ~ 50
- Haraguchi K, Li H J. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 6500 ~ 6504
- Liu Y, Liu X, Wu Y, Sun B, Zhu M, Takafuji M, Ihara H. *Chem Commun*, 2010, 46: 430 ~ 432
- Song L, Zhu M, Chen Y, Haraguchi K. *Polym J*, 2008, 40: 800 ~ 805
- Haraguchi K, Matsuda K. *Chem Mater*, 2005, 17: 931 ~ 934
- Haraguchi K, Ebato M, Takehisa T. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 3267 ~ 3275
- Haraguchi K, Uyama K, Tanimoto H. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 1253 ~ 1258
- Haraguchi K, Li H-J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2009, 47: 2328 ~ 2340
- Wu Y, Zhou Z, Fan Q, Chen L, Zhu M. *J Mater Chem*, 2009, 19: 7340 ~ 7346
- Wu Y, Xia M, Fan Q, Zhu M. *Chem Commun*, 2010, 46: 7790 ~ 7792
- Haraguchi K, Li H J, Ren H Y, Zhu M. *Macromolecules*, 2010, 43: 9848 ~ 9853
- Zhang W, Liu Y, Zhu M, Zhang Y, Liu X, Yu H, Jiang Y, Chen Y, Kuckling D, Adler H J P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 6640 ~ 6645
- Abdurrahmanoglu S, Can V, Okay O. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 3714 ~ 3724
- Ren H Y, Zhu M, Haraguchi K. *Macromolecules*, 2011, 44: 8516 ~ 8526

MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER/CLAY NANOCOMPOSITE HYDROGELS BY EXCHANGING WATER WITH ALCOHOLIC SOLVENTS

Huai-yin Ren^{1,2}, Mei-fang Zhu¹, Kazutoshi Haraguchi²

(¹ State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering,
Donghua University, Shanghai 201620)

(² Material Chemistry Laboratory, Kawamura Institute of Chemical Research, 631 Sakado, Sakura, Chiba 285-0078, Japan)

Abstract The effects of replacing water solvent of nanocomposite gels with alcoholic solvents are investigated on structure stability, swelling and mechanical properties of nanocomposite hydrogels (D-NC hydrogel). D-NC gels was prepared by *in situ* free radical polymerization of monomer (*N,N*-dimethylacrylamide) in the presence of exfoliated clay. Clay acts as the multifunctional plane crosslinking agent. NC hydrogels maintained the three-dimensional structure without collapsing after exchanging solvents with alcoholic solvents. It was found that NC gels that originally containing water exhibit different exchange and swelling behaviors depending on the type of alcohol in which the gels are immersed. In methanol, the swelling ratio of a D-NC gel increases monotonously as in the case of water. However, D-NC gels first shrink and then swell during immersing in other alcohols such as ethanol, propanol and butanol. Furthermore, D-NC alcoholic solvent gels with ultrahigh mechanical properties are obtained by solvent exchanging process of first swelling in a target solvent and then drying. For example, compared to those of D-NC5 hydrogels, the tensile strength of D-NC5 methanol gel increases by 67% (from 155 kPa to 259 kPa) and modulus increases by 49% (from 7.5 kPa to 11.2 kPa). Based on the reversibility of the structure during the solvent water/methanol alternative exchanging, the modification mechanism was discussed primarily.

Keywords Nanocomposite hydrogel, Clay, Alcoholic solvent, Swelling, Mechanical property, Network reversibility