

聚丙烯酸凝胶的动态行为及温敏相变*

左 渠^{1,2} 张发军² 安英丽¹ 牛爱珍^{1,2} 张志光² 栗方星² 朱常英² 何炳林¹

(¹南开大学吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 ²化学系 天津 300071)

摘 要 应用动态光散射技术研究了聚丙烯酸凝胶的动态行为及温敏相变. 以相关长度(ξ)及扩散系数(D)表征动态行为. 交联度, 聚合物浓度及引发剂用量对 ξ 和 D 影响的规律是, 随交联度增加, ξ 和 D 分别减小及增大; 聚合物浓度高, 扩散系数大; 引发剂用量增大, ξ 向变小的方向发展. 温敏相变的规律是, 随温度升高, D 增加, ξ 下降, 并且 ξ 分布范围逐渐变窄; 随温度下降, 因 χ -诱发的微脱水收缩作用而导致相分离, 出现浊度; 交联度愈高, 出现相分离的温度愈高.

关键词 动态光散射, 聚丙烯酸凝胶, 温敏相变

凝胶是一种介于固体与液体之间的物质形式, 由无规交联的聚合物网络及包含在之中的流体组成, 是高分子材料的重要形态之一. 它广泛存在于自然界, 涉及乃至生命现象到众多科学技术的广阔领域. 例如药物控制释放^[1]、凝胶色谱分析、功能高分子材料以及石油的三次开采等都密切与凝胶及无规多孔介质中物质传递行为密切相关^[2]. 显然, 凝胶的动态行为会显著影响其传质过程, 因此研究其动态行为将为研究传质过程奠定基础. 另外, 环境敏感的智能型凝胶^[1,3], 更是向人们展现了开辟具有奇妙功能材料的新领域, 所以倍受青睐. 本文用动态光散射技术, 较系统地研究了有广泛用途的聚丙烯酸智能型凝胶的动态行为及温敏相变, 得到了有价值的规律, 既有理论意义又有实用价值.

1 基本原理

在动态光散射自拍模式中, $G^{(2)}(t, q)$ 是精确测定的光强-光强时间相关函数, 在高斯光场下, 它与散射电场-电场时间相关函数 $g^{(1)}(t, q)$ 的关系为^[4]:

$$G^{(2)}(t, q) = A[1 + \beta |g^{(1)}(t, q)|^2] \quad (1)$$

式中 A 是测量基线, β 是仪器的相关因子, t 是延迟时间. 一般

$$g^{(1)}(t, q) = e^{-\Gamma t} \quad (2)$$

由此得线宽 Γ , 它一般是浓度 C 和角度 θ 的函数. 对于扩散弛豫过程:

$$\Gamma/q^2 = D_0^0(1 + K_d C)(1 + f\langle R_g^2 \rangle_z q^2) \quad (3)$$

D_0^0 是 $C \rightarrow 0$ 和 $q \rightarrow 0$ 时的扩散系数. K_d 、 f 、 R_g 和 $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta/2$ 分别为扩散的第二维利系数、依赖于链结构, 多分散性和溶剂质量的常数、均方旋转半径和散射矢量^[2].

由 D_0^0 求出流体力学半径 $R_h = (K_B T / 6\pi\eta) D_0^0{}^{-1}$, 这里, K_B 、 T 及 η 分别是波尔兹

* 1998-03-16 收稿, 1998-12-02 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29774011)

曼常数、绝对温度及溶剂粘度, $2R_h$ 即为真实粒径. 对于凝胶, $2R_h$ 用 ξ 表示, 为凝胶的网眼尺寸, 即相关长度^[4]. 若不进行浓度、角度外推, ξ 及 D 为表观值. 常用 ξ 及 D 表征凝胶动态行为.

对多分散性体系, $g^1(t, q)$ 与特征线宽分布函数 $G(\Gamma)$ 的关系为:

$$g^1(t, q) = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (4)$$

对 $g^1(t, q)$ 作拉普拉斯变换得到 $G(\Gamma)$, 并由此得到有关分布的信息.

2 实验部分

2.1 主要试剂及仪器

2.1.1 试剂 单体为丙烯酸(化学纯); 交联剂, N, N' -亚甲基双丙烯酰胺(化学纯); 引发剂为过二硫酸钾(化学纯).

2.1.2 仪器 光子相关光谱仪(PCS, 美国 Brookhaven 公司), BI-9000AT 相关器; BI200SM 光度计(美国 Coherent 公司), Innova 304 氩离子激光器, 带功率跟踪, $\lambda = 514.5\text{nm}$, 单线功率 1W, 可调.

2.2 凝胶样品的合成及测定

制备了交联度、聚合物浓度及引发剂用量不同的三个系列样品. 反应液经 $0.2\mu\text{m}$ 水膜过滤直接进入已严格除尘的 2mL 安瓶中, 随即封口垂直放入恒温水槽中, 65°C 反应 3h, 然后升温至 80°C 反应 2h 使反应完全, 得到于安瓶中的无色透明凝胶, 直接用于 PCS 测定样品的 ξ 、 D 及分布信息. 温敏实验中, 样品在每一温度恒温 5h 以上, 测定温度范围 $5 \sim 50^\circ\text{C}$.

3 结果与讨论

3.1 交联度对凝胶网络结构的影响

定义交联度 $f_c = \text{交联剂质量 } W_{\text{交}} / (\text{单体质量 } W_{\text{单}} + \text{交联剂质量 } W_{\text{交}})$, 所以

$$W_{\text{单}} / W_{\text{交}} = 1/f_c - 1 \quad (5)$$

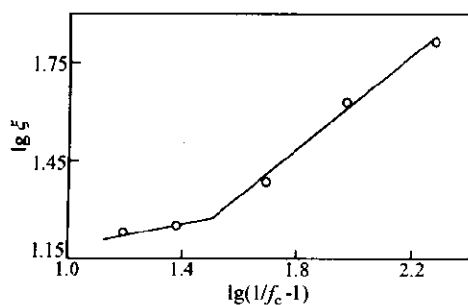
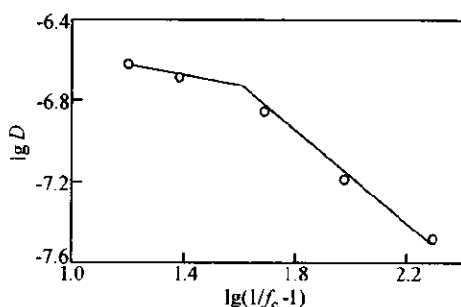
实验结果表明, f_c 在 6% 以下时, 样品的 ξ 及 D 随 f_c 增大的变化规律是 ξ 及 D 分别随 f_c 的增大而减小及增大.

若将交联度定义为摩尔比, 即 $F_c = N_{\text{交}} / (N_{\text{单}} + N_{\text{交}})$, 则 $N_{\text{单}} / N_{\text{交}} = 1/F_c - 1$. 显然, $W_{\text{单}} / W_{\text{交}}$ 与 $N_{\text{单}} / N_{\text{交}}$ 成正比, $N_{\text{单}} / N_{\text{交}}$ 为任意两相邻交联点之间单体的平均聚合度. 由凝胶的网络结构特点, ξ 与 $N_{\text{单}} / N_{\text{交}}$ 之间应有如下标度关系:

$$\xi \sim (N_{\text{单}} / N_{\text{交}})^\alpha \sim (1/f_c - 1)^\alpha \quad (6)$$

α 是一常数, 其值的高低, 表明 f_c 影响的程度.

由 $\lg \xi$ 及 $\lg D$ 对 $\lg(1/f_c - 1)$ 作图(图 1、图 2), 图中都存在直线段, 证明了标度关系确实存在. 另外, 由图 1, 图 2 还可见, 在实验范围内 f_c 对 ξ 和 D 的影响可分为两个区域. 一是低交联度区, $\alpha = 1.11$ 及 0.72 ; 二是较高交联度区, $\alpha = 0.157$ 及 0.28 . 这表明在低交联度范围, ξ 及 D 随 f_c 的变化, 比在较高交联度范围时显著地快, 也即随交联度的变化更明显, 这与交链剂用量对凝胶化点影响的规律很好地一致^[5].

Fig. 1 The plot of $\lg \xi$ versus $\lg(1/f_c - 1)$ Fig. 2 The plot of $\lg D$ versus $\lg(1/f_c - 1)$

随交联度增大,由于凝胶内部不均匀程度逐渐增大^[6], ξ 分布范围应变宽,实验结果证实了这一判断(图3).显然, f_c 为零时,体系是线性聚合物溶液,相对比较均匀,因而分布很窄;随着 f_c 增大,线性链相互交联成体型,网络不均匀性渐增,相应的孔径分布也就应逐渐变宽.

3.2 聚合物浓度与扩散系数

de Gennes^[7]在研究凝胶中聚合物浓度 C 与扩散系数的关系时,从理论上得出如下关系:

$$D \sim C^{0.75} \quad (\text{良溶剂})$$

$$D \sim C^{1.0} \quad (\theta \text{ 溶剂})$$

这指出 D 与聚合物浓度及溶剂性质有关. March^[8]等首先采用动态光散射法测定了在苯中,溶胀的聚苯乙烯网络的 D 与聚合物浓度的关系,得到 $D_c = (6.0 \pm 0.3) \times 10^{-6} C^{(0.68 \pm 0.01)} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,这一结果与标度理论预示的值很接近.

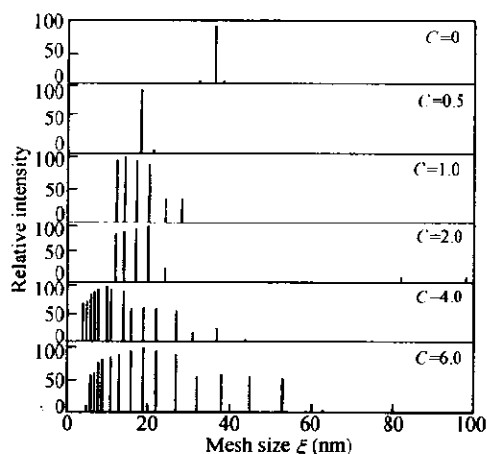
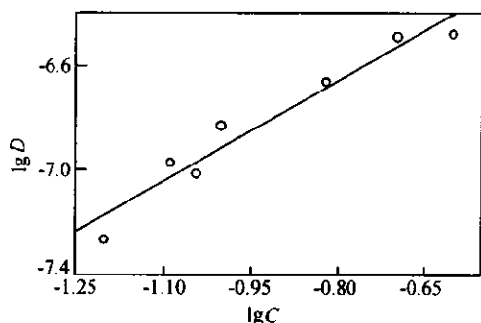


Fig. 3 The influence of cross-linking degree on the distribution of porous diameter

Fig. 4 The plot of $\lg D$ versus $\lg C$

在聚丙烯酸-水体系中丙烯酸是极性单体,水是极性溶剂,因而水应该是丙烯酸的良溶剂.但水的溶度参数是 $47.43 (\text{J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5})$, 丙烯酸的溶度参数仅为 $24.53 (\text{J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5})$, 两者差别较大.我们合成了 $f_c = 2\%$, C 从 $6\% \sim 25\%$ 的系列样品,测量结果以 $\lg D \sim \lg C$ 作图(图 4),斜率为 1.282.这与标度理论预测值有相当差距,是否可表明水是不良溶剂呢,这一是与溶度参数的结果不矛盾,二是与随溶剂性质变差,指数增加的规律相一致.另外, D 与 C 关系的实质是溶剂性质对高分子链在溶液中形态的影响,良溶剂中高分子链扩张;在不良溶剂中,高分子链相对收缩,故后者随浓度的变化应比较明显.浓度越高,收缩越甚,因而扩散系数越大也是合理的.

3.3 引发剂浓度对凝胶结构的影响

实验结果还表明,其它条件相同而引发剂浓度不同,对凝胶网络结构的影响也很明显.随引发剂浓度增加, ξ 向减小方向发展.这一趋势是合理的,因随引发剂浓度上升,交联几率相应有所增加,导致 ξ 要相应下降.

3.4 温度对凝胶结构的影响

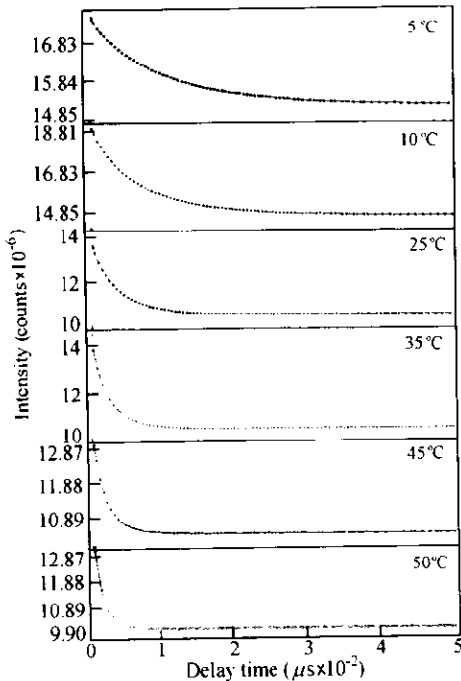


Fig. 5 The influence of the temperature on the correlation of polyacrylic gel ($f_c = 2\%$, $C = 15\%$)

图 5 是不同温度下的相关曲线,由图可见,随温度升高,衰减速度明显变快,表明凝胶网络运动速度明显加快.由图中数据得到凝胶的协同扩散系数 D ,当温度由 5°C 上升到 50°C 时,它分别为 $6.32 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 及 $6.64 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,增加了一个数量级.再以 $\ln D$ 对 $1/T$ 作图,具有明显的线性关系,表明符合固体中扩散系数 D_{AB} 与温度的关系 $D_{AB} = a \cdot \exp(-b/T)^{[9]}$, b 值的大小反映 D 的温度依赖性大小,这里 b 值为 4.416.

显然,因温度升高,导致 D 增高,以致会使 ξ 下降,不仅如此,而且还影响 ξ 的分布(图 6).变化的规律是:随温度升高,分布范围逐渐变窄,并逐渐由双峰向趋于集中的单峰发展,及 ξ 平均值向小方向移动.图中随温度升高峰值依次是 20、18、16、13、13、10nm,即分布的峰值随温度升高逐渐减小.综上所述, ξ 对温度十分敏感,它的变化存在明显的规律性,升温 ξ 变小,分布变窄,并逐成连续分布.

ξ 对温度的敏感表明聚丙烯酸凝胶的温敏

性. ξ 的物理意义是凝胶的网眼尺寸,也即交联点间的距离,因此, ξ 的变化定量地表征了凝胶结构的变化.交联度不变而 ξ 变的现象,估计主要是温度升高导致溶剂性能改善,凝胶溶胀比较均匀,平均而言,网眼比较均匀,两交联点间距离相对较小,即 ξ 分布窄,值变小;相反,若溶剂性能下降,大分子趋于收缩,逐渐出现密度大小不同的区域,分别使网络处于收缩及拉伸状态,对应的 ξ 分别减小及增大,因此使分布变宽.

3.5 凝胶的温敏相变行为

对于 $f_c = 6\%$, $C = 10\%$ 样品, 在 $16^\circ\text{C} \sim 15^\circ\text{C}$ 间散射光强有突变, 外观也由透明突变为乳白, 表明出现了相变现象. $f_c = 2\%$, $C = 15\%$ 的样品, ξ 随温度变化也有类似(突变)规律. 制样中观察到, 当 $f_c = 8\%$ 时, 在室温时样品已呈淡乳白色, 也即已发生了相分离.

综上所述, 聚丙烯酸类凝胶随温度下降出现相分离, 而且交联度愈高, 出现相分离的温度愈高. $f_c = 6\%$ 的相变温度 T_c 约为 15°C 左右, 而 $f_c = 2\%$ 的样品在实验条件下没观察到明显的相变行为. 正如前述, 导致 ξ 值及分布变化的可能原因是溶剂性能的温度依赖性. 然而本质原因是溶剂的 χ 值问题, 在交联度一定的条件下, 由于溶剂性能变差, 为

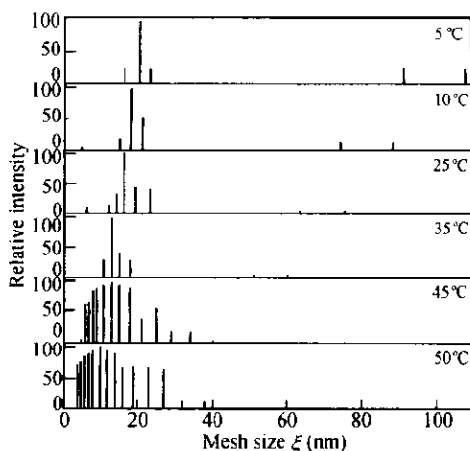


Fig. 6 The influence of the temperature on the distribution curve of mesh size ξ

χ -诱发的微脱水收缩作用^[10](χ -induced microsyneresis)而导致相分离, 出现浊度. 正如许多物质在不同情况下能以液体或气体存在一样, 凝胶在不同条件下也存在以聚合物网络的不同构型区别的两种相. 就所研究的体系而言, 在较高温度下大分子、溶剂的相互作用力大, 凝胶的两种相不可区分; 但当降低温度, 溶剂性能逐渐变差, 至临界点时凝胶就最初分离成聚合物链密度高(浓相)及低的(稀相)两种区域(即两相). 此时聚合物网络的密度、孔径和其它性质都呈现很大波动. 另外, 交联度对相分离的影响属 ν -诱发的微脱水收缩作用^[10](ν -induced microsyneresis), 交联度越高, 相分离越易发生. 实验结果是交联度高, 相分离出现的温度高, 表明它容易发生, 当 $f_c = 8\%$ 时, 样品在室温时即已发生了相分离, 这与理论相符.

REFERENCES

- 1 Peppas A, Khare A R. *Adv Drug Deliv Rev*, 1993, 11(112): 137~145
- 2 Rotstein N A, Lodge T P. *Macromolecules*, 1992, 25: 1316~1325
- 3 Hoffman A S, Afrassiabi A, Dong L C. *J Contr Rel*, 1986, 4: 213~219
- 4 Zuo Ju(左渠). *Principles and Applications of Laser Light Scattering in Polymer Science(激光散射原理及其在高分子科学中的应用)*. Zhengzhou: Press of Science and Technology of Henan(河南科学技术出版社), 1994. 185~228
- 5 Zuo Ju(左渠), Chen Wulong(陈武荣), Luo Yan(罗炎), Han Xinghua(韩兴华), Zhou Yimin(周逸民). *Science in China(中国科学)*, B Series(B辑), 1986, 3: 225~232, 1986, 29: 1121~1132
- 6 Zuo Ju(左渠), Qiao Fengjun(乔凤军), Qian Tingbao(钱庭宝), Mi Jianglin(米江林). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1995, (5): 542~547
- 7 de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. New York: Cornell Univeristy Press, Ithaca, 1979. 214~216
- 8 March A M. *J de physique*, 1978, 39(6): 631~638
- 9 Levine Ira N. *Physical Chemistry*, Second Edition. New York: McGraw-Hill, Inc, 1983. 466~467
- 10 Chomppff A J. *Polymer Networks Structure and Mechanical Properties*. New York and London: Plenum Press, 1971. 245~259

A STUDY OF DYNAMIC BEHAVIOR AND PHASE SEPARATION OF POLYACRYLIC GELS

ZUO Ju^{1,2}, ZHANG Fajun², AN Yingli¹, NIU Aizhen^{1,2},

ZHANG Zhiguang², LI Fangxing², ZHU Changying², HE Binglin¹

(¹ The State Key Laboratory of Functional Polymeric Materials for Adsorption and Separation,

² Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Dynamic behavior and phase separation sensitive to temperature of a series of polyacrylic gels were studied by dynamic light scattering. The dynamic behavior of the gels is characterized in terms of the correlation length ξ and diffusion coefficient D . The rules of the influence of cross-linking degree, concentration of polymer and amount of initiator on ξ and D were obtained. When cross-linking degree increases, ξ decreases and D increases, respectively, and there are different scaling relationships under lower or higher cross-linking degree. There is also a scaling relationship between the diffusion coefficient and the concentration of polymer. The higher the concentration, the larger the diffusion coefficient. When the amount of initiator increases, ξ tends to be small. And the rules of the phase separation sensitive to temperature for the gels are as follows. When temperature increases gradually, the cooperation diffusion coefficient D increases, the mesh size ξ decreases, the distribution of ξ tends to narrow. When temperature decreases gradually, the solvent gets poorer, so phase separation takes places for χ -induced microsyneresis, thus turbidity of the gel appears. Furthermore, the higher the degree of cross-linking, the higher the temperature of phase separation.

Key words Dynamic light scattering, Polyacrylic gels, Phase separation sensitive to temperature