

· 研究简报 ·

辐射合成水凝胶的结构与溶胀特性*

赵 新 崔建春 刘多明 李 崔

(中国科学院新疆物理研究所, 乌鲁木齐, 830011)

关键词 水凝胶 结构 溶胀特性

聚合物水凝胶作为一类吸水性功能材料, 具有吸液量大, 保水性强等特点, 在轻工, 医药卫生和农林业部门中得到了广泛的应用^[1-3]. 搞清楚水凝胶的结构对溶胀特性的影响, 不但对合成新的水凝胶系列而且对开发这类材料的潜在用途, 都有着重要的意义, 本文从聚合物水凝胶亲水性基团种类及其数量, 凝胶含量和交联密度, 以及水凝胶的聚集态结构等方面, 探讨了辐射合成水凝胶的结构与溶胀特性的关系.

试样: 用 ^{60}Co γ 射线辐射引发聚合 - 交联的几种乙烯基水凝胶样品结构参数如下

Tab.1 The relationship between hydrophilic group and water content in hydrogels

Hydrogel samples	Hydrophilic group	Gel content (%)	Water content (g H_2O /g)
Sodium polyacrylate (PAANa)	— COONa	91.10	121.30
Polyacrylic acid (PAA)	— COOH	98.48	38.20
Polyacryl amide (PAM)	— CONH_2	96.92	33.09
Polyvinyl alcohol (PVA)	— OH	90.77	13.85

水保持量的测定: 称取一定量的试样, 置于 1000 ml 烧杯中, 加入 500 ml 去离子水, 静置一定时间后达到溶胀平衡, 然后用镍网滤水, 量出剩余水的体积, 求得试样的水保持量; 用 g H_2O /g 聚合物表征.

凝胶含量的测定: 称取定量的水凝胶样品 (W) 置于索氏脂肪抽提器中, 用水作溶剂反复抽提出溶胶部分, 剩余之不溶物即为凝胶. 经烘干衡重, 分别算出溶胶分数 (S) 和凝胶分数 (g). 由式 $W_g/W_x \cdot 100\%$ 计算出凝胶含量.

非晶弥散峰强度和半高宽的测定: 取定量的经不同辐射聚合 - 交联条件下制备的水凝胶样品, 用国产 Y-3 型 X- 衍射仪测定. 工作条件: 辐射 $\text{CuK}\alpha$, 管压 32 KV, 管流 20 mA, 时间常数 10. 弥散峰强度和半高宽由衍射图上 $2\theta = 21^\circ$ 时直接量出.

溶胀体系的 ^1H -NMR 的测定: 实验在 Varian XL-200 谱仪上进行, 质子工作频率 200.05MHz, 90° 脉冲 6.5 μs , 延迟 20S, 累加 4 次, 用重水 (99.7%) 质子化学位移 4.8 ppm 定标.

1. 水凝胶的亲水性基团与溶胀特性的关系

几种不同的乙烯基单体, 在相同的单体浓度下, 经辐射均聚合 - 交联得到的水凝

* 1992 年 11 月 10 日收到; 国家自然科学基金资助项目

胶样品，其凝胶含量与水保持量的关系如表 1 所示. 由不同单体的摩尔浓度比辐射共聚合－交联的水凝胶样品，其凝胶含量与水保持量的关系如表 2 所示.

Tab.2 The relationship between monomer mole ratio and water content
in acrylamide-acrylic acid copolymer

Group ratio (－COOH/－CONH ₂) (mole/mole)	Water content (g H ₂ O/g) copolymer
0.25	154.60
0.67	147.30
1.00	137.40
4.00	103.60

从表 1 可以看出，这四种水凝胶均含有亲水性基团. 在相近的凝胶含量条件下，PAAANa 的水保持量最大，各基团的亲水性大小依次为 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—ONa}>\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}>\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH}_2>\text{—OH}$. 这显然与亲水基团的种类及其与之联接的阳离子电负性有关. 亲水性基团的电负性越强，水保持量越大，由表 2 聚丙烯酰胺－丙烯酸共聚物中两种亲水基摩尔浓度比的变化对水凝胶水保持量的影响，也表明了水凝胶中亲水性基团的性质及其数量，直接影响了聚合物水凝胶的水保持量.

2. 凝胶含量的影响

图 1 是水凝胶的凝胶含量与水保持量的关系.

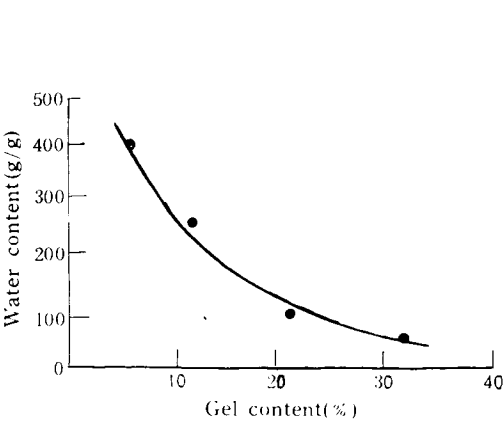


Fig.1 Variation of gel content as a function of water content in sodium polyacrylate

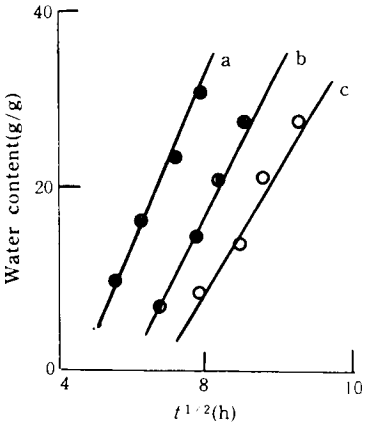


Fig.2 The kinematic curve of swelling in hydrogel
a. PAM b. PAA c. PVA

由图 1 可见，在凝胶含量较高时继续增加凝胶含量，PAANa 水凝胶体系的水保持量迅速的减少. 这是由于体系的凝胶含量越高，交联密度也越大，体系溶胀时，需要克服的大分子网内的弹性自由能也越大，从而影响了水凝胶的水保持量.

3. 聚集态结构的影响

表 3 是不同辐射聚合 - 交联条件下, PAM 的非晶弥散峰强度与水保持量的关系.

Tab.3 The relationship between diffusional intensity and water content

$2\theta (^{\circ})$	Diffusional intensity (mm)	$\Delta/2$ (mm)	Water content (g H ₂ O/g)
21.0	35	152	86.7
20.7	49	148	66.7
21.0	52	130	46.7

通常, 大分子聚集态的弥散峰强度越大, 其半高宽越小. 分子链相对堆砌的越规整, 体系之熵 (ΔS) 也越小. 溶胀时只有水分子克服了大分子间的内聚能, 才能被大分子链上的亲水基团所“俘获”. 因此, 无规结构有利于提高水凝胶的水保持量.

4. 水保持量和化学位移

表 4 示出了不同溶胀度条件下, PAM 水凝胶体系中各基团 $^1\text{H-NMR}$ 的化学位移参数.

Tab.4 The chemical shift of water and $-(\text{CH}_2-\text{CH}-)$ group in the polyacrylic hydrogel in the different water contents

Water content (g/g)	Mole ratio [M _{H₂O} /M-CONH ₂]	Chemical shift (ppm)	
		H ₂ O	$-(\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-)$
8.29	32.65	4.95	2.47
4.73	18.65	5.30	2.50
2.59	10.20	5.34	2.73
1.84	7.26	5.35	2.86
1.37	5.40	5.92	3.04

由表 4 可见, 随着水凝胶体系水保持量的减小, 水质子的化学位移明显的向低场方向移动. 这表明了亲水的 $-\text{CONH}_2$ 基团氧原子一方面破坏了水分子间的氢键, 另一方面又与水生成了新的氢键, 同时新氢键与处于较低场方向的氮原子的两个活泼质子还存在着快速交换, 正是这种氢键的形成与快速交换, 导致了体系中所观察水质的化学位移向低场方向移动. 对大分子主链段上 $-(\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-)$ 基团而言, 由于 $-\text{CH}_2$ 和

$-\underset{|}{\text{C}}-\text{H}$ 基团质子的化学位移较接近, 在溶胀体系中尚未能分辨开, 只能给出线宽为

300 Hz 左右的宽峰, 其化学位移也有向低场方向移动的趋势. 这是由于 $-\underset{|}{\text{CH}}$ 基团的

质子受到邻近 $-\text{CONH}_2$ 基团和水生成氢键后, 电荷向氧原子集中, 使 $-\text{CH}-$ 基团偏正电性, 产生了去屏蔽作用, 促使其质子的化学位移偏向向了低场. 水凝胶的水保持量越小, 则去屏蔽作用也越显著.

5. 水凝胶的溶胀动力学

水凝胶在水中的溶胀过程是一个动态平衡过程. 首先是凝胶表面层溶胀, 然后逐渐

向中心核扩展. 随着时间的延长, 水凝胶的溶胀层厚度不断地增加, 最后达到内外的溶胀平衡. 由此测得的三种水凝胶样品在相近的凝胶含量条件下, 其溶胀动力学曲线如图 2 所示.

由图 2 可知, 在较高的凝胶含量条件下, PAM 和 PAA 的水保持量与 $t^{1/2}$ 呈线性关系, 属于正常的 Feiker 溶胀行为. 虽然大分子链段运动较为困难, 然而水分子的扩散速率还是远小于大分子链段的松弛速率.

感谢 中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室对本工作的支持.

参 考 文 献

- [1] Nipponoil Co; Ltd., Jpn. Kokai Tokkyokoho, JP 58-92359
- [2] Nambu, Masao, *Eur. Pat. Appl.*, Ep 58497
- [3] 南部昌生, 高分子加工, 1983, 32 (1)

SWELLING PROPERTIES OF HYDROGELS SYNTHESIZED BY IRRADIATION METHOD

ZHAO Xin, CUI Jianchun, LIU Duoming, LI Cui

(*Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica, Urumqi, 830011*)

ABSTRACT

This paper deals with the swelling properties of the hydrogels synthesized by irradiation method. The swelling dynamics of hydrogels and the effect of structure in hydrogels were also studied.

Key words Irradiation method, Hydrogels, Swelling dynamics, Swelling properties