

聚电解质 / 黏土杂化水凝胶的溶胀性能^{*}

王 轶, 张黎明

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 基于一种新型聚电解质水凝胶及其与黏土杂化水凝胶的合成, 考察了所得凝胶的溶胀性能。与单一聚电解质凝胶相比, 含黏土的杂化型凝胶有增强的溶胀能力和 pH 敏感性; 其溶胀机理遵循 Fickian 扩散模式。

关键词: 杂化水凝胶; 溶胀动力学; pH 敏感性; 聚电解质凝胶; 黏土

中图分类号: O631.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 03-0052-03

近年来, 针对刺激响应型聚电解质水凝胶 (stimuli responsive polyelectrolyte hydrogels) 制备与性能进行的研究, 已引起人们的极大兴趣^[1-3]。由于其对温度、pH 值、电场或化学物质的变化能产生溶胀或收缩等响应特性, 这些智能软物质材料可望在药物控释、生物分离、传感器、执行元件、开关、显示器件和记忆材料等方面获得重要应用。目前, 国内外有关研究多集中在单一聚电解质凝胶方面, 很少见有关于聚电解质 / 无机物杂化水凝胶的研究报导。

作为一类重要的合成层状硅酸盐, 具有纳米结构片层的 Laponite 黏土因其高的比表面、阳离子交换容量和亲水性已在水基功能性涂料、家用清洁用品、卫生保健品等领域用作性能优良的流变控制剂和成膜剂。最近, Wang 等^[4]、Mitchell 等^[5]又采用熔融插层法获得了具有增强性能的、含 Laponite 黏土的聚合物基纳米复合材料。在本工作中, 首次制备了由一种新型聚电解质与 Laponite 黏土构成的杂化水凝胶, 探讨了 Laponite 黏土对所得聚电解质凝胶溶胀性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

丙烯酸 (AA), 化学纯, 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司产品, 使用前经减压重蒸纯化; 过硫酸钾 (KPS): 分析纯, 广州化学试剂厂产品, 经重结晶后使用; 二甲基丙烯酸酯乙基铵丙磺酸内盐 (DMAPS): 化学纯, 美国 Aldrich 化学公司产品; N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS), 德国 Merck-

Schuchardt 公司产品; Laponite 黏土, RD 型, 其化学组成为 $\text{Na}_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0.7}$, 美国 Rockwood 化学公司产品, 使用前先在磁力搅拌下将一定量 Laponite 黏土溶于蒸馏水, 得到无色透明溶液备用。

1.2 水凝胶制备

在反应瓶中, 依次加入 0.06 mol AA、0.84 g DMAPS 和含黏土 0.08 g 的 Laponite 溶液, 待混合均匀后加入 0.11 g 交联剂 (BIS), 通氮 5 min 驱氧, 最后加入 0.03 g 引发剂 (KPS) 和 10 mL H₂O, 再通氮气 5 min, 于 50 °C 下封管进行自由基聚合交联 5 h, 得到聚电解质 / Laponite 黏土杂化水凝胶 (PAD-Clay)。作为比较研究, 采用同样的聚合条件和方法, 得到不加黏土的单一聚电解质水凝胶 (PAD)。在溶胀实验之前, 将所得两种凝胶切片, 用蒸馏水浸泡, 每天换水, 一周后取出, 再在 40 °C 下干燥至恒质量, 得到无色透明样品, 置于干燥器中备用。

1.3 溶胀比测定

在 25 °C 下, 将质量为 m_d 的干凝胶浸泡在蒸馏水或不同 pH 值水溶液中, 每隔一定时间 (t) 取出样品, 用滤纸轻轻吸去水凝胶表面附着的液体后称量 (m_t), m_t/m_d 即为 t 时刻溶胀比 M_t , 而溶胀达到饱和时的溶胀比为平衡溶胀比 M_{eq} 。

2 结果与讨论

2.1 溶胀动力学分析

图 1 给出了溶胀时间 (t) 对单一聚电解质水

* 收稿日期: 2003-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20273086); 教育部留学回国人员科研基金资助项目; 广东省自然科学基金资助项目 (021769, 039184)

作者简介: 王 轶 (1980 年生) 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 张黎明, E-mail: ceszhlm@zsu.edu.cn

凝胶 (PAD) 及其与 Laponite 黏土杂化水凝胶 (PAD-Clay) 在水中溶胀比 (M_t) 的影响。在溶胀初期, 两种水凝胶的 M_t 增加较快, 之后逐渐趋于一定值。当溶胀时间增至 23 h 时, 其溶胀基本达到平衡。相比之下, PAD-Clay 在相同的溶胀时间情况下有较大的 M_t 值, 由此表明含黏土的杂化水凝胶有增强的溶胀能力。

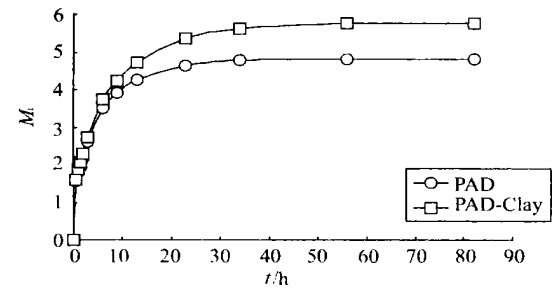


图1 聚电解质 PAD 及其 PAD-Clay 的溶胀动力学曲线
Fig 1 Swelling kinetic curves for PAD and PAD-Clay
 $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

表1 聚电解质 PAD 及其 PAD-Clay 在水中的溶胀动力学参数¹⁾

Tah 1 Swelling kinetic parameters for PAD and PAD-Clay in H₂O

凝胶种类	n	K	$D/(mm^2\cdot h^{-1})$
PAD	0.273 9	0.053 3	0.381 3
PAD-Clay	0.284 6	0.042 2	0.330 8

1) $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

对于干态水凝胶在水中的溶胀, 当 $M_t/M_{eq}\leq 0.6$ 时, Kabra 等^[6] 发现其溶胀动力学可借下式加以描述:

$$M_t/M_{eq}=kt^n \tag{1}$$

式中, k 为水凝胶的特性常数; n 是描述材料溶胀机理的重要参数, 它反应了溶剂的扩散速度与聚合物链松弛速度的关系。且水在凝胶中的扩散系数 D 可由下式给出:

$$M_t/M_{eq}=(4\pi^{0.5})\times(Dt/L^2)^{0.5} \tag{2}$$

其中 L 为干态水凝胶的初始厚度。以上述 (1) 式对 PAD 和 PAD-Clay 有关实验数据进行线性回归分析 (见图 2), 得到两种水凝胶的 k 和 n 值 (见表 1); 再以上述 (2) 式对相关实验数据进行线性拟合, 得到水在两种水凝胶中的 D 值 (见表 1)。由表 1 可见, 含黏土的杂化水凝胶有相对大的 n 值和相对小的 k 及 D 值。一般说来, 凝胶中溶剂的扩散分为 3 种^[7]: ① Fickian 扩散, 即溶剂的扩散满足 Fickian 扩散定律, 是扩散控制过程, $n\leq 0.5$;

② 松弛平衡 (relaxation balanced) 扩散, 是大分子链松弛控制过程, $n\geq 1.0$; ③ 非 Fickian 扩散, 溶剂扩散速度与大分子链松弛速度相当, $n=0.5\sim 1.0$ 。对于 PAD 和 PAD-Clay 两种水凝胶, 其 n 值均小于 0.5, 说明其溶胀机理遵循 Fickian 扩散模式。

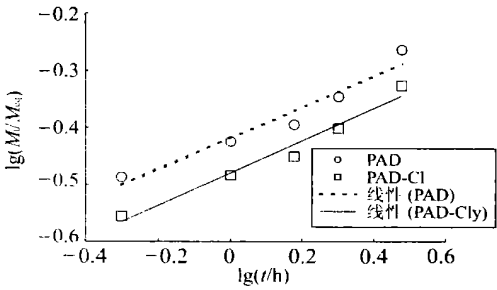


图2 溶胀动力学模型分析
Fig 2 Model analysis of swelling kinetics

2.2 pH 值敏感性比较

图 3 给出了在不同 pH 值条件下 PAD 及其杂化水凝胶 PAD-Clay 的平衡溶胀比 (M_{eq})。两种水凝胶的 M_{eq} 值随介质 pH 值的增加而增大, 溶胀突跃发生在 pH 10~12, 均显示出 pH 敏感性。由于 2 种水凝胶骨架中都含有 -COOH 基团, 当 pH 值增大、溶液体系从酸性向碱性过渡时, -COOH 基团的电离程度随之增大, 导致高分子链的负电荷增加, 使链内和链间的排斥作用增强, 以致凝胶体积增大, 产生溶胀突跃。经比较发现, 含黏土的杂化水凝胶在突跃区域的平衡溶胀比更大, 最高可达 31.29。这是因为带大量负电荷的 Laponite 黏土分散于共聚物凝胶网络中时, 可进一步增强体系的静电排斥作用, 进而在一定程度上导致凝胶体积增大、pH 响应性增强。

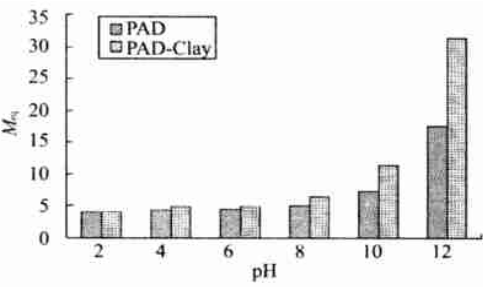


图3 pH 值对聚电解质 PAD 及其 PAD-Clay 平衡溶胀比 (M_{eq}) 的影响
Fig 3 Effect of pH on the quillbrum swelling ratios (M_{eq}) of PAD and PAD-Clay
 $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

致谢: 感谢中山大学材料化学专业李杨玲同学对本实验工作的帮助。 (下转第 57 页)

Fluorescence Spectra of Poly (vinylpyrrolydone) in Aqueous Solution

CHEN Xu dong , WANG Xin to

(Institute of Polymer Science, Sun Yet sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Effect of pH, heating, inorganic ion on the fluorecence spectra of poly (vinylpyrrolydone) in aqueous solution were studied. The fluorescence intensity of PVP is relatively low at the characteristic acidity of PVP (pH=5) ; however, it increases by adding acid or alkali. The increase of fluorecence intensities of PVP during heating was due to the ring opening reaction of PVP. The hyperchromic phenomena of inorganic anions and quenching effect of transition metal ions on the fluorescence spectra of PVP were observed. The quenching effects of Fe (III) on the fluorescence spectra of PVP were attributed to the molecule impact quenching between PVP and mental ions, and the paramagnetism of monoelectron in transition metal ions.

Key words: poly (vinylpyrrolydone); fluorecence intensity; inorganic ions; quenching

(上接第 53 页)

参考文献:

[1] 张侃,张黎明. 乙烯基吡咯烷酮/磺酸甜菜碱两性单体共聚物凝胶的溶胀行为[J] . 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40(5): 65— 67.

[2] COHEN-ADDAD J P. Physical properties of polymeric gels [M] . New York: John Wiley, 1996.

[3] DEROSI D, KAJIWARA K, OSADA Y, et al. Polymer gels [M] . New York: Plenum, 1991.

[4] WANG K H, CHOI M H, KOO C M, et al. Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation[J] . J Polym Sci(B): Polymer Physics, 2002, 40(14): 1454— 1463.

[5] MITCHELL C A, KRISHNAMOORTI R. Rheological properties of diblock copolymer/layered silicate nanocomposites [J] . J Polym Sci(B): Polymer Physics, 2002, 40(14): 1434— 1443.

[6] KABRA B G, GEHRKE S H, HWANG S T. Modification of the dynamic swelling behavior of poly (2-hydroethyl methacrylate) in water[J] . J Appl Polym Sci, 1991, 42: 2409.

[7] ALFREY T, GURNEE E F, LLOYD W G. Diffusion in glassy polymer[J] . J Polym Sci, 1966, C12: 249.

Swelling Properties of Polyelectrolyte /Clay Hybrid Hydrogel

WANG Yi, ZHANG Li ming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new polyelectrolyte hydrogel and its hybrid hydrogel with the Laponite clay were prepared, and their swelling properties were investigated. In comparison with pure polyelectrolyte hydrogel, the hybrid hydrogel containing the clay has enhanced swelling ability and increased pH sensitivity. The swelling mechanism of these hydrogels was found to follow the Fickian diffusion mode.

Key words: hybrid hydrogel; swelling kinetics; pH sensitivity; polyelectrolyte hydrogel; clay