

聚丙烯酸盐水凝胶的制备

王慧铭¹,徐旺生^{1*},白炼²,周旭²,李妍²

(1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘要:以丙烯酸镁和丙烯酸钙为单体,乙二醇二丙烯酸酯为交联剂制备了聚丙烯酸盐水凝胶,对其结构、形态和溶胀性能进行了研究.实验表明:聚丙烯酸盐水凝胶具有相互连通的孔洞结构;交联剂的用量是影响水凝胶溶胀速率和溶胀度的一个重要因素,当交联剂用量较低时,水凝胶显示出较快的溶胀速率和较大的溶胀度;聚丙烯酸盐水凝胶具有明显的温度敏感性和pH敏感性.

关键词:水凝胶;聚丙烯酸盐;乙二醇二丙烯酸酯;溶胀

中图分类号:TB34

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.09.005

0 引言

水凝胶是一种能够在水溶液中吸水溶胀且具有网络结构的交联聚合物.利用水凝胶的吸水性,解决了许多生物、工业、农业和材料等领域的疑难问题,比如它可以用于药物控制释放^[1]、工业吸水剂^[2-4]、农业土壤保水剂^[5-7]和化学灌浆材料^[8-10].本实验以丙烯酸镁和丙烯酸钙为单体,乙二醇二丙烯酸酯(EGDA)为交联剂,采用自由基聚合法制备聚丙烯酸盐水凝胶,并研究了交联剂用量、温度和pH值对水凝胶溶胀行为的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸镁水溶液自制,质量分数40%;丙烯酸钙水溶液自制,质量分数35%;乙二醇二丙烯酸酯自制;四甲基乙二胺中国医药集团上海化学试剂有限公司生产,分析纯;十二烷基苯磺酸钠中国医药集团上海化学试剂有限公司生产,分析纯;过硫酸铵中国医药集团上海化学试剂有限公司生产,分析纯.

Nicolet Impact420型傅里叶红外光谱仪,JSM-5610LV型扫描电子显微镜.

1.2 配方

聚丙烯酸盐单体质量分数为20%,交联剂质量分数分别为2%、3%、4%、5%、6%,如表1所示.

表1 样品的配方

Table 1 Formula of samples

样品 编号	丙烯酸 镁水 溶液/g	丙烯酸 钙水 溶液/g	乙二醇二 丙烯酸酯/ g	四甲基 乙二胺/ g	过硫 酸铵/ g	十二烷基 苯磺酸钠/ g	蒸馏 水/g
1	9	1.14	0.4	0.4	0.2	0.02	8.84
2	9	1.14	0.6	0.4	0.2	0.02	8.64
3	9	1.14	0.8	0.4	0.2	0.02	8.44
4	9	1.14	1.0	0.4	0.2	0.02	8.24
5	9	1.14	1.2	0.4	0.2	0.02	8.04

1.3 水凝胶样品的制备

按照1.2节的配比,用分析天平称取各组分.室温下,向烧杯中依次加入蒸馏水、十二烷基苯磺酸钠、乙二醇二丙烯酸酯、丙烯酸镁水溶液、丙烯酸钙水溶液和四甲基乙二胺,用玻璃棒不断的搅拌使其混合均匀,最后再向烧杯中加入过硫酸铵.体系在引发剂过硫酸铵和促进剂四甲基乙二胺的作用下,原位聚合形成聚丙烯酸盐型水凝胶.在这个聚合反应中,交联剂乙二醇二丙烯酸酯高效、快速的将线型的聚丙烯酸盐转变为具有网络结构的凝胶,乙二醇二丙烯酸酯起到桥架的作用.凝胶体的结构示意图如图1所示.将制备的水凝胶用去离子水浸泡24h,除去未反应完的单体、残余引发剂或促进剂.最后将凝胶切片放入冰箱中冷冻,再转入到冷冻干燥机中除水,得到干态凝胶,备用.

收稿日期:2010-05-18

作者简介:王慧铭(1985-),女,重庆人,硕士研究生.研究方向:功能材料.

通讯作者:徐旺生,教授,硕士研究生导师.研究方向:功能材料的研究与开发.

1.4 溶胀度的测定

室温下,称取一定量的干态凝胶,然后将其浸入到不同 pH 值的水溶液中,每隔一段时间取出凝胶,用滤纸除去表面多余的水分,如此反复直至溶胀平衡.不同时间段对应的溶胀度(SR)按以下公式计算:

$$SR = W_t - W_0 / W_0$$

式中: W_0 为干态凝胶的质量(g); W_t 为溶胀后某时刻凝胶的质量(g).

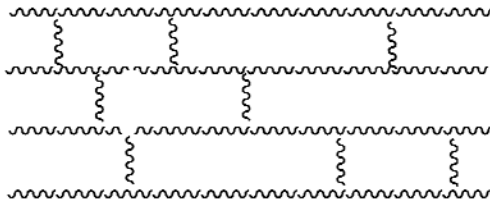


图1 聚丙烯酸盐水凝胶的结构示意图

Fig.1 Sketch map of the polyacrylate hydrogel

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的 FT-IR 分析

图2是水凝胶的红外光谱图,3451 cm^{-1} 处为羟基-OH的伸缩振动峰;2922 cm^{-1} 处为亚甲基- CH_2 的伸缩振动峰;1630 cm^{-1} 处为羧基C=O的特征吸收峰.图谱中没有出现C=C的特征峰,说明交联剂参与了凝胶网络的形成.

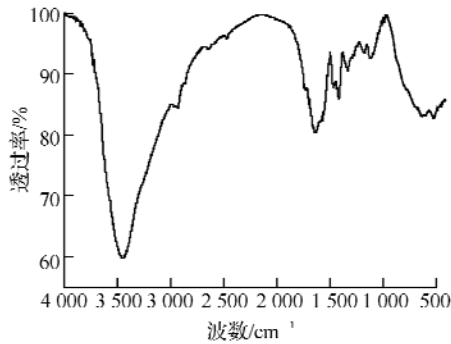
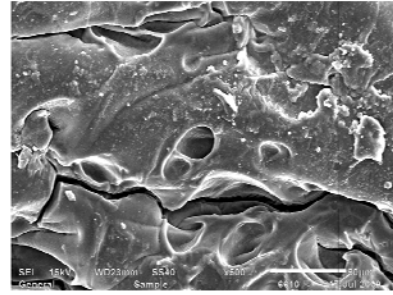


图2 水凝胶的 IR 谱图

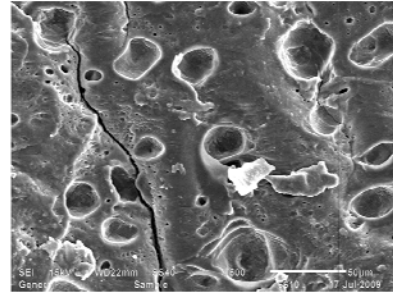
Fig.2 IR spectra of hydrogel

2.2 水凝胶的 SEM 分析

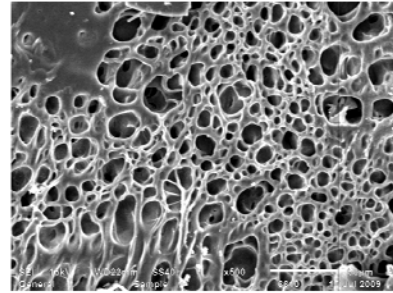
图3为交联剂含量不同的水凝胶的溶胀样品经冷冻干燥处理后切面的扫描电镜照片,由图可知,当交联剂 EGDA 含量较低时,孔洞大且相互连通,即存在着明显的通道结构,为水分子进出水凝胶内部提供了路径.随着交联剂 EGDA 含量的增加,孔洞的数量增加而孔径减小.这是由于交联剂用量的增加使得凝胶网络的交联密度增加,交联点增多,故孔洞的数量增加,孔径减少.



(a) EGDA2%



(b) EGDA3%



(c) EGDA5%

图3 水凝胶的 SEM 照片

Fig.3 SEM micrograph of hydrogel

2.3 溶胀性能

2.3.1 交联剂用量对水凝胶溶胀速率的影响

图4为交联剂用量不同的水凝胶在20℃蒸馏水中的溶胀速率.由图可知,水凝胶的溶胀速率和溶胀度均随着交联剂用量的增多而降低.凝胶中,交联剂的用量较低时,交联密度小,凝胶的网络空间较大,水分子可以自由进出水凝胶的内部.因此显示出较快的溶胀速率和较大的溶胀度.

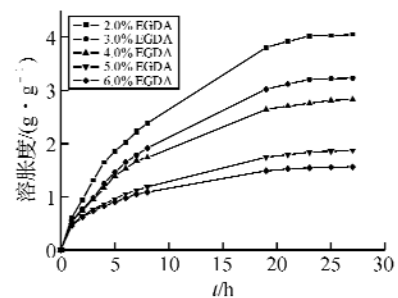


图4 交联剂用量对水凝胶溶胀速率的影响

Fig.4 Influence of crosslinker dosage on swelling ratio of hydrogel

2.3.2 温度对水凝胶溶胀度的影响 为了考察温度对水凝胶溶胀行为的影响,笔者在不同温度的蒸馏水中测试了交联剂质量分数为2%的水凝胶的平衡溶胀度,结果如图5所示.由图可知,水凝胶的平衡溶胀度随着温度的升高而降低.这是由于水凝胶的溶胀过程为放热过程,升高温度不利于溶胀,降低了凝胶网络容纳水分子的能力,从而导致水凝胶溶胀平衡时的吸水量降低.

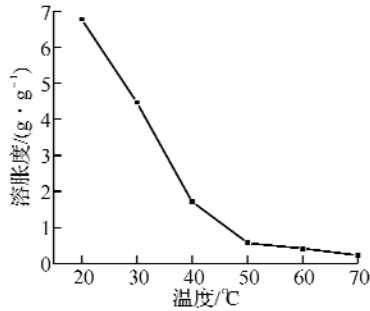


图5 水凝胶在不同温度下的溶胀度

Fig.5 Swelling ratio of hydrogel at different temperature

2.3.3 pH值对水凝胶溶胀速率的影响 由于合成的水凝胶为聚丙烯酸盐型,聚丙烯酸盐中含有离子型基团—COO⁻和—COOH,因此,水凝胶具有明显的pH敏感性,如图6所示.在图6中,当pH=1和pH=7时,水凝胶的溶胀速率较低,而当pH=13时,水凝胶的溶胀速率明显增大.这是因为在酸性和中性条件下,聚丙烯酸盐中的—COO⁻较少,—COOH较多,离子化的—COO⁻比质子化的—COOH具有更强的亲水性.—COOH相互间的氢键作用使得水凝胶网络处于收缩状态,水分子向网络内扩散的速率较慢,从而导致水凝胶在pH=1和pH=7的介质中时,其溶胀速率和溶胀度均很低,在碱性条件下,亲水性强的—COO⁻居多,且—COO⁻之间的强烈静电斥力使得水凝胶网络扩张,水分子能较快的向网络内扩散,故水凝胶的溶胀速率升高.与此同时,凝胶的网络空间也增大,能容纳更多的水分子.

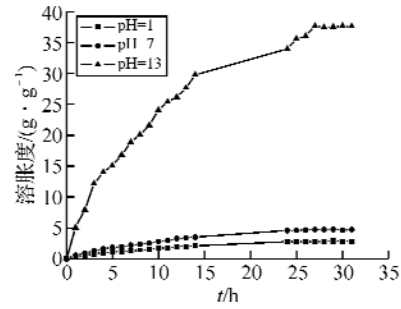


图6 水凝胶在pH 1,7,13下的溶胀速率

Fig.6 Swelling ratio of hydrogel at pH 1,7,13

3 结 语

a. 采用乙二醇二丙烯酸酯为交联剂,在室温下通过自由基聚合制备聚丙烯酸盐水凝胶.

b. 通过扫描电镜分析发现水凝胶具有相互连通的孔洞结构.随着交联剂含量的增加,孔洞的数量增多而孔径减小.

c. 交联剂的用量是影响水凝胶溶胀速率和溶胀度的一个重要因素,当交联剂用量较低时,凝胶体显示出较快的溶胀速率和较大的溶胀度.

d. 聚丙烯酸盐水凝胶具有温度敏感性和pH敏感性.

参考文献:

- [1] 张青松,查刘生,马敬红,等. pH和温度双重敏感高分子凝胶的最新研究进展[J]. 材料导报,2007,21(5):44-48.
- [2] 蔡会武,李侃社,赵林. 高吸水树脂用作油井堵水剂的初步研究[J]. 油田化学,2000,17(3):237-239.
- [3] 张文政,黄丽. 油田用吸水性树脂的制备与性能[J]. 沈阳化工学院学报,2005,19(2):103-106.
- [4] Duran S, Solpan D, Guven O. Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes [J]. Nuclear Instrument & Methods in Physics Research, 1999, 151(4):196-199.
- [5] 王莉莉,温国华,塔娜,等. 含钾、氮的吸水保水剂的合成与性能[J]. 胶体与聚合物,2005,23(2):32-34.
- [6] 李开扬,任天瑞. 高吸水性树脂在农业中的应用[J]. 过程工程学报,2002,2(1):191-195.
- [7] 扎西文毛. 农用型高吸水性树脂对紫花苜蓿生长状况影响实验[J]. 青海草业,2005,14(2):15-18.
- [8] 谭日升. 丙烯酸盐化学灌浆材料的研究及其应用[J]. 岩土工程学报,1991,13(6):27-34.

(下转第22页)

工作服的隔油防护,简单易洗,性能良好,提高了工作效率.

b. 选择了一种聚合物成膜剂,提高了液膜的抗渗透性,并降低了应用成本.

参考文献:

[1] 施楣梧,南燕.有机导电纤维的结构和性能研究[J].

毛纺科技,2001,1:5.

[2] 陈振洲,陈慕英,陶再荣.开发防静电功能针织服装面料的工艺研究[J].针织工业,2002,4:29.

[3] 李运涛,王廷平,杨军胜.改性酪素涂饰剂的研制及应用表征[J].中国皮革,2007,36(7):37-39.

[4] 牛犇,广忠勇,王爱霞.干粉酪素胶的研制[J].中国胶粘剂,2008,17(5):20;23.

Study of water-soluble film for protecting anti-static overalls from pollutants

YUAN Jun, CHEN Peng, XU Jun, ZHENG Min, CHEN Zhuo

(Hubei Key Lab of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A kind of water-soluble film is prepared for anti-static clothed from pollutants. The premium prescription has been obtained by investigating the anti-pollutant capability of the water-soluble films and generally evaluating the solution appearance, the decontamination effect and the film's anti-permeability by orthogonal experience design on the simulating working environment of the overalls.

Key words: anti-pollution film; antifouling; anti-static overalls

本文编辑:张瑞

☆

(上接第 19 页)

Preparation and properties of polyacrylate hydrogel

WANG Hui-ming¹, XU Wang-sheng¹, BAI Lian², ZHOU Xu², LI Yan²

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Polyacrylate hydrogel was prepared by using acrylic calcium and acrylic magnesium as monomer, ethane-1, 2-diyl diacrylate as crosslinker. The structure, morphology and swelling properties of these hydrogels were studied. It was found that polyacrylate hydrogel had interconnected pore structure, that amount of crosslinker was an important factor, which could influence swelling ratios and swelling rates of polyacrylate hydrogels, when the amount of crosslinker was low, the hydrogels showed a faster swelling ratios and a larger swelling rates; that polyacrylate hydrogel showed obvious temperature and pH-sensitivity.

Key words: hydrogel; polyacrylate; ethane-1,2-diyl diacrylate; swelling

本文编辑:张瑞