

聚丙烯酰胺/BiOCl 复合水凝胶激光响应材料的制备与性能研究

胡燕超 刘春林 曹 峥* 吴 盾 陆 颖 刘 钢

(常州大学材料科学与工程学院,常州 213164)

摘 要 在氯化铋(BiOCl)存在下,以丙烯酰胺(AM)为单体,以过硫酸钾为引发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,通过自由基聚合制备复合水凝胶并测试其压缩和溶胀性能。利用掺钕钇铝石榴石激光器对复合水凝胶表面进行激光标记,考察电流强度和 BiOCl 含量对激光标记效果的影响,利用 X 射线衍射(XRD)和热重(TGA)分析对标记表面表征分析。结果表明:相比纯水凝胶,复合水凝胶压缩强度提高且 BiOCl 质量分数为 1.0%时,压缩强度最大,溶胀时间有所延长,完全溶胀时两种水凝胶溶胀比接近;BiOCl 的添加使水凝胶具有激光响应性能,产生黑色文字和图案清晰度随激光电流强度的增加而变化,当电流强度为 17A 时,标记区域最清晰;TGA 分析结果表明激光的辐照没有引起水凝胶表面高分子链的热解;XRD 谱图结果显示复合水凝胶激光标记后产生新的黑色 Bi 金属;复合水凝胶表面黑色图案的产生是由于 BiOCl 吸收激光能量分解生成黑色 Bi 单质的结果。

关键词 激光响应性,氯化铋,丙烯酰胺,复合水凝胶,金属铋

Study on the preparation and property of laser responsive PAM/BiOCl composite hydrogel

Hu Yanchao Liu Chunlin Cao Zheng Wu Dun Lu Ying Liu Gang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract In the presence of bismuth oxychloride (BiOCl), using acrylamide (AM) as monomer, potassium persulfate as initiator, and N,N' -Methylene-bis-acrylamide as crosslinker, the laser responsive PAM/BiOCl composite hydrogel was prepared by free radical polymerization and tested for the compression and swelling property. The composite hydrogels were marked in air by scanning with a Nd:YAG pulsed laser beam and their laser marking performance was investigated. XRD and TGA were used for the analysis and characterization of the laser marked surface. The results showed that compared to pure hydrogel, the hydrogel had higher compressive strength and longer swelling time, and the swelling ratio of hydrogel was not changed. The highest compressive strength for the hydrogel can be obtained at 1.0% BiOCl. The addition of BiOCl can lead to the laser responsive property of hydrogel and the formation of black text and pattern on the surface after laser marking, and the marking contrast changed with the increase of laser current intensity. The highest contrast of marked area was obtained at the current intensity of 17 A. TGA data showed that the laser irradiation did not cause the pyrolysis of polymer chains in the hydrogel. X-ray diffraction patterns revealed that the new black Bi metal was produced for the composite hydrogel after laser marking. The black markings on the hydrogel surface were due to the generation of black Bi metal from the decomposition of BiOCl after absorbing the laser light energy.

Key words laser responsiveness, bismuth oxychloride, acrylamide, composite hydrogel, bismuth metal

聚合物材料的激光标记^[1]是将激光高能能量经材料吸收后转化为热能,使材料表面碳化变黑形成与背景颜色色差较大标记的技术。与传统油墨印刷相比,该技术具有方便快捷、标记耐磨和不使用有毒

有害化学试剂等优点,可以灵活地将文字、图像和条形码等图案标记在材料表面上而受到广泛关注。一般将无机的激光敏感剂如 TiO_2 、 Sb_2O_3 等添加到聚合物材料中以改善聚合物材料的激光标记性能。可

基金项目:国家自然科学基金(21704008);江苏省高校自然科学研究面上项目(16KJB150003);常州大学科技创新基金(ZMF15020064)

作者简介:胡燕超(1990-),女,硕士研究生,主要从事高分子水凝胶合成与性能方面的研究。

联系人:曹峥。

激光标记的复合材料现已商品化,实现了在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)键盘、聚丙烯(PP)塑料板、涤纶(PET)和聚氯乙烯(PVC)刚性容器和容器盖等方面的标记应用。

与塑料材料相比,高分子水凝胶是一类具有三维交联网络结构的高亲水性和高含水量的聚合物材料,广泛应用于生物医用、组织工程以及药物控制释放等领域。环境响应性水凝胶可以对不同外界刺激产生响应,如温度^[2]、pH^[3]、光^[4]、磁^[5]或化学物质响应性水凝胶^[6-7]等。有关研究制备具有激光响应性水凝胶的报道还不多。因为高分子水凝胶含水量高,本身为透明或半透明材料,对激光响应性能很差,而且有关水凝胶材料的激光标记类文献报道几乎没有。本研究在激光敏感添加剂氯氧化铋(BiOCl)存在下,经自由基聚合制备了复合水凝胶,使水凝胶具备很好的激光响应性。通过激光响应可以在水凝胶表面得到肉眼可辨的清晰标记图像,且水凝胶本身仍保持其固有的物理性能。为制备具有激光响应性能的水凝胶提供了新的思路,实现了水凝胶表面的激光标记,从而拓展了水凝胶的应用范围。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

丙烯酰胺(AM,98%),上海凌峰化学试剂有限公司;N,N,N',N'-亚甲基双丙烯酰胺(TEMED,分析纯)、过硫酸钾(KPS,K₂S₂O₈,分析纯)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,分析纯),北京百灵威科技有限公司;聚乙二醇(PEG,分子量 1500,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;氯氧化铋(BiOCl,分析纯),上海紫一试剂厂。

万能试验机(WDT Series 型),深圳市凯强利实验仪器公司;半导体激光打标机(KDD-50 型),苏州开泰激光科技有限公司;热重分析仪(TGA/DTG, TG209F1 型),德国耐驰公司;X 射线衍射仪(XRD, RINT2000 型),日本理学株式会社。

1.2 水凝胶样品的制备

准确称取 0.72g KPS 和 1.2g PEG,将其分别溶于 30mL 去离子水中,标记为烧杯 A、B,待样品全部溶解后,按表 1 配方称量试剂。分别称取不同质量分数的 BiOCl 颗粒(以 AM 质量为准)缓慢添加到烧杯 B 的溶液中,搅拌直到分散均匀。

从 B 烧杯中取 5mL 含 BiOCl 水分散液放入瓶 1 中,将其放在磁子搅拌器上,开始搅拌。依次加入

表 1 水凝胶的合成原料

编号	BiOCl 质量分数/%	AM/g	MBA/g	TEMED/mL
1	—	3	0.06	0.075
2	0.3	3	0.06	0.075
3	1.0	3	0.06	0.075
4	2.0	3	0.06	0.075

3g AM、0.06g TEMED,从 A 烧杯中取 2mL KPS 溶液加入瓶 1,鼓氮气数分钟,最后用微量进样器量取 0.075mL TEMED,加入瓶 1 中,开始进行反应。约 10min 后形成透明的凝胶,在 25℃恒温水浴下反应 6h 后将样品拿出,即得水凝胶样品。

1.3 测试与表征

采用压缩测试考察 BiOCl 添加量对水凝胶的力学性能的影响,压缩速度为 2mm/min;称取一定质量的经真空干燥箱干燥至恒重的水凝胶(m_0 ,g),放入盛有去离子水的烧杯中,磁子搅拌器的温度设为 25℃,使凝胶在 25℃恒温下溶胀。每隔一段时间将水凝胶取出,用干净的滤纸擦去表面水分后,立即称重(m_t ,g),采用称重法测定水凝胶的溶胀率(W ,%),计算公式为 $W=(m_t-m_0)/m_0$;对纯水凝胶和 BiOCl 复合水凝胶分别进行激光响应性能研究,首先探索最佳电流大小,其次研究 BiOCl 最佳添加量;将水凝胶放入真空干燥箱,干燥 72h 后,在电子天平上称取样品量约为 3~6mg,放入坩埚中,其后对其进行 TGA 分析,设置升温速率为 20℃/min,氧气气氛流量 50mL/min,扫描温度范围为 30~600℃;将水凝胶放入真空干燥箱,干燥 72h 后,对激光响应与未激光响应部分进行 XRD 测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1 显示了纯水凝胶和不同含量 BiOCl (0.3%、1%和 2%)所制复合水凝胶压缩前后的变化情况。由图可知,纯水凝胶与 BiOCl 复合水凝胶相比,在同一应力作用下,BiOCl 复合水凝胶的形变程度减小。纯水凝胶和 BiOCl 复合水凝胶压缩强度的测试结果见表 2。由表可知,纯水凝胶的压缩强度为 67.9kPa,添加 0.3% BiOCl 的复合水凝胶的压缩强度为 152kPa,且添加不同量 BiOCl 的复合水凝胶的压缩强度均高于纯水凝胶。这是因为复合水凝胶中含有大量的 BiOCl 颗粒,起到了物理交联点的作用。适度的交联可以有效地增加水凝胶内部分子链之间的联系,使分子链不易发生相对滑移。

随着 BiOCl 添加量的增加,交联度增加,不易发生大的形变,同时复合水凝胶的强度增加。

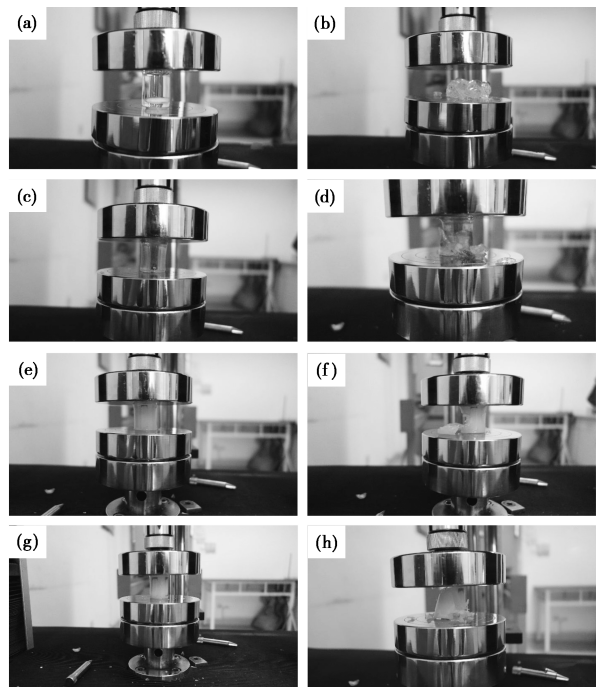


图 1 纯水凝胶和 BiOCl 复合水凝胶压缩前后的示意图 [(a)纯水凝胶断裂前;(b)纯水凝胶断裂后;(c)0.3% BiOCl 水凝胶断裂前;(d)0.3% BiOCl 水凝胶断裂后;(e)1% BiOCl 水凝胶断裂前;(f)1% BiOCl 水凝胶断裂后;(g)2% BiOCl 水凝胶断裂前;(h)2% BiOCl 水凝胶断裂后]

表 2 纯水凝胶和 BiOCl 复合水凝胶的压缩强度

试样	最大压缩力/ N	截面圆的 直径/mm	压缩强度/ kPa
纯水凝胶	26.72	22.38	67.9
0.3% BiOCl 复合水凝胶	59.79	22.38	152.0
1% BiOCl 复合水凝胶	73.89	22.38	187.8
2% BiOCl 复合水凝胶	65.20	22.38	165.8

纯水凝胶和 BiOCl 复合水凝胶的压缩应力-应变曲线见图 2。由表 2 和图 2 可知,当 BiOCl 添加量超过 1%时,会导致复合水凝胶韧性下降。因此,适量的添加 BiOCl,可以保证 BiOCl 复合水凝胶有

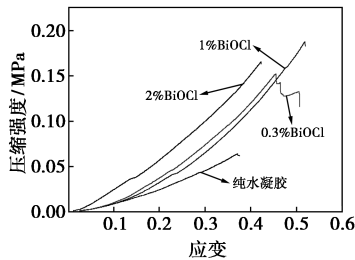


图 2 纯水凝胶和 BiOCl 复合水凝胶的应力-应变曲线图

好的韧性。BiOCl 的加入,可以改善水凝胶的强度与韧性,添加 1% BiOCl 复合水凝胶的压缩性能较其他样品好,可选择该样品进行下一步的性能测试。

2.2 溶胀性能分析

图 3 显示了在 25℃下纯水凝胶与 1% BiOCl 复合水凝胶在去离子水中的溶胀率随时间的变化趋势。由图可知,两种凝胶具有不同的溶胀行为,在溶胀初期,纯水凝胶溶胀速率较大,添加 1% BiOCl 的复合水凝胶的溶胀速率较小。水凝胶交联网络结构中—CONH₂ 和—OH 等亲水性基团与水分子间的氢键作用,使大分子链水合,整个水凝胶网络吸水逐渐溶胀,初期水凝胶的溶胀速率特别大。复合水凝胶除了含有化学交联的网络结构,还有以 BiOCl 为物理交联点形成的物理交联网络结构,导致复合水凝胶溶胀速率要小于纯水凝胶。纯水凝胶在 2900min 左右达到溶胀平衡,添加 BiOCl 的复合水凝胶在 4100min 左右达到平衡,溶胀稳定时间较长,但两种水凝胶最终平衡溶胀比都比较接近。

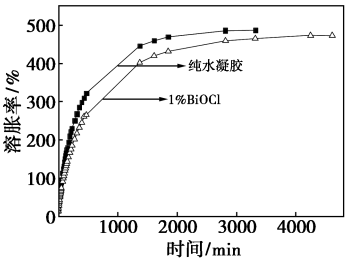


图 3 纯水凝胶与 1% BiOCl 复合水凝胶在去离子水中的溶胀率随时间的变化趋势

2.3 激光响应性能分析

图 4 显示了纯水凝胶和 BiOCl 复合水凝胶未激光响应时的情况。由前所述,选择 1% BiOCl 复合水凝胶进行激光响应测试,结果见图 5。由图可知,随电流强度从 15A 增加到 17A,黑色图案的标记效果变好,标记效果增强。但是当电流强度达到 20A 时,太大的电流会使水凝胶表面发泡,影响激光响应效果;而电流强度太小,激光作用于水凝胶的能量很低,使响应效果不明显。当电流强度为 17A 时,该水凝胶的激光响应标记图像有比较好的视觉效果。

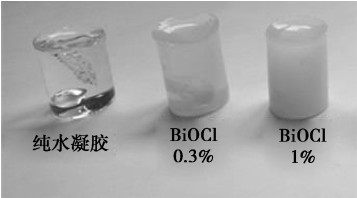


图 4 纯水凝胶和 BiOCl 复合水凝胶未激光响应时的情况示意图

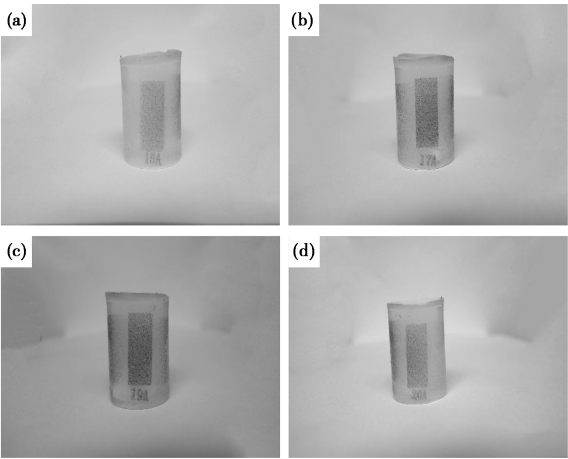


图 5 在不同电流强度下,1% BiOCl 复合水凝胶的激光响应图
[(a)I=15A;(b)I=17A;(c)I=19A;(d)I=20A]

在激光电流为 17A 下,考察了 BiOCl 添加量(0.3%和 1%)对复合水凝胶激光响应后标记物的影响,结果见图 6。由图可知,在较低的 BiOCl 添加量下,复合水凝胶显示的校徽图像不完整,二维码图像几乎没有,表明低 BiOCl 含量导致了较差的标记效果;而添加 1% BiOCl 的复合水凝胶的激光标记效果较好。

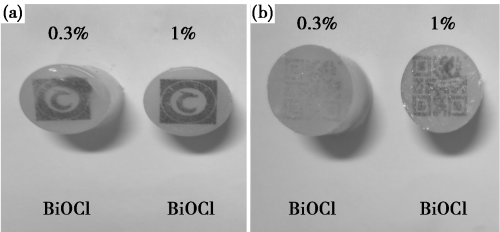


图 6 BiOCl 添加量(0.3%和 1%)对复合水凝胶激光响应后标记物的影响
[(a)常州大学校徽;(b)常州大学二维码图]

2.4 TGA/DTG 分析

纯水凝胶以及激光标记前后的 1% BiOCl 复合水凝胶的 TGA 和 DTG 曲线见图 7。由图可知,纯水凝胶在 0~100℃时,失重率为 1%,这是由于干态水凝胶吸收空气中的水汽化所造成的质量降低;450℃时,失重率为 91%,水凝胶骨架或其中各组分的 C—C 链段完全分解。表 3 列出了纯水凝胶、激光响应前后 1% BiOCl 复合水凝胶的 DTG 数据。由表可知,纯水凝胶的最大分解温度(T_{Max})为 404℃,添加 1% BiOCl 复合水凝胶的 T_{Max} 为 559℃,说明 BiOCl 的加入有效提高了水凝胶的热稳定性。因为 BiOCl 颗粒分散在水凝胶内部,起到了物理交联点的作用,将高分子链交联在一起,热稳

定性提高。在激光标记后,复合水凝胶的 T_{Max} 为 565℃,比未激光标记的复合水凝胶值略高 6℃。这表明复合水凝胶在吸收激光高能能量后,并没有发生高分子链的热解和炭化现象,整个高分子凝胶网络仍然很稳定。所以表明复合水凝胶表面的黑色激光标记来源于所添加的激光敏感剂。

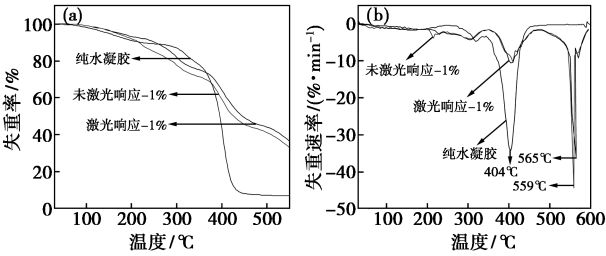


图 7 纯水凝胶和 1% BiOCl 复合水凝胶激光响应后的 TGA(a)和 DTG(b)曲线图

表 3 纯水凝胶、激光响应前后 1% BiOCl 复合水凝胶的 DTG 数据

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Max}}/^{\circ}\text{C}$
纯水凝胶	119	404
1% BiOCl 复合水凝胶激光前	104	559
1% BiOCl 复合水凝胶激光后	134	565

注: $T_{5\%}$ 为失重率 5%时的温度。

2.5 XRD 分析

图 8 为纯水凝胶和 1% BiOCl 的复合水凝胶激光标记前后的 XRD 谱图。由图可知,未激光响应的谱图突出了 BiOCl 的特征峰(分别在 $2\theta = 25.77^{\circ}$ 、 32.47° 和 33.41°)。经过激光响应后的 XRD 谱图显示了新的 Bi 金属的特征峰($2\theta = 24.08^{\circ}$ 、 34.77° 和 36.46°)。这是因为在水凝胶交联网络结构中 BiOCl 吸收激光高能能量,发生化学变化后部分 BiOCl 分解成了黑色 Bi 金属,导致黑色激光标记的形成。

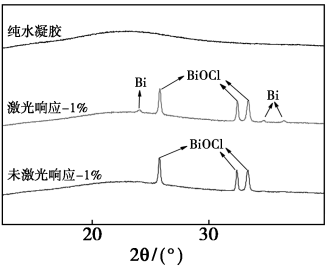


图 8 纯水凝胶和 1%BiOCl 复合水凝胶激光响应前后的 XRD 谱图

3 结论

(1)相比纯水凝胶,添加 BiOCl 的复合水凝胶
(下转第 81 页)