

蒙脱土/疏水缔合双交联自修复凝胶的制备及性能研究

汪 飞 叶 瑾 东为富 李小杰 施冬健* 陈明清

(江南大学,食品胶体与生物技术教育部重点实验室,江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122)

摘 要 通过原位胶束共聚合得到一系列不同蒙脱土(MMT)含量的疏水缔合双交联自修复水凝胶。结果表明:MMT 的加入使水凝胶的最大拉伸强度为 230.7kPa,此时的断裂伸长率在 2500%左右;水凝胶在变形中能量耗散,MMT 的引入使其耗散能变大;水凝胶具有优异的自恢复和抗疲劳能力,当水凝胶被拉伸到应变为 1500%时,可在 20min 内恢复;重复拉伸 6 次后,水凝胶的耗散能基本不变;拉伸损坏后,在 60℃条件下修复 5h,其力学强度能够恢复 70%以上,具有较好的自修复性能。

关键词 蒙脱土,疏水缔合,双交联,抗疲劳能力,自修复性能

Preparation and property of dual crosslinking self-healing hydrogel used hydrophobic association and montmorillonite

Wang Fei Ye Jin Dong Weifu Li Xiaojie Shi Dongjian Chen Mingqing

(The Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education,
School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Novel dual physical crosslinked self-healing hydrogels were successfully prepared by in-situ micellar copolymerization with different content of montmorillonite. They maximum mechanical strength reached 230.7kPa and the elongation at break kept above 2500%. Its energy was dissipated during the deformation of hydrogels. The introduction of montmorillonite improved the energy dissipation. Moreover, hydrogels had excellent self-recovery and fatigue resistance properties. When the hydrogels were stretched to 1500%, they recovered to its original state in twenty minutes. Specially, energy dissipation remained without changed even repeated six times. Furthermore, the hydrogels showed self-healing property after cut into two pieces. The mechanical strength could be repaired to more than 70% of the original hydrogels.

Key words montmorillonite, hydrophobic association, dual crosslinking, fatigue resistance, self-healing property

聚合物凝胶在使用过程中,往往会受到应力损伤,导致工作无法进行。因此,能够实现损伤修复的自修复凝胶应运而生。通常,在凝胶网络的结构中引入可逆的相互作用,如主客体相互作用^[1]、氢键作用^[2]和静电相互作用^[3]等作用方式可实现凝胶的自修复功能。但是,大部分由可逆相互作用构筑的自修复凝胶,存在机械强度和韧性较低等缺陷,从而限制了其在很多方面的应用。双交联是增强凝胶的一个有效途径,向凝胶网络中引入“牺牲键”^[4-5],耗散能量,提高凝胶的机械强度,被较多地用于构筑高强度的自修复凝胶。

疏水缔合凝胶是通过胶束共聚合得到的水凝胶,这种水凝胶具有独特的网络结构、溶胀性能及力学性能,而且还具有良好的重塑性、回弹性以及自愈合性能^[6-7]。蒙脱土(MMT)是一种层状硅酸盐黏土矿物,片层间距约 1nm。因其具有较大的比表面积、较好的阳离子交换能力和吸附性能,被广泛应用于凝胶中充当交联剂以提高凝胶的强度和韧性^[8]。

本研究利用 MMT 的表面物理吸附作用,将含有疏水链段的甲基丙烯酸十八酯与丙烯酰胺胶束原位共聚合制备了 MMT/疏水缔合双交联水凝胶。疏水缔合充当水凝胶体系中的第一交联点,MMT

基金项目:国家自然科学基金(21571084)

作者简介:汪飞(1991-),男,硕士研究生,主要研究方面为双交联增强自修复水凝胶。

联系人:施冬健。

与聚丙烯酰胺之间的物理吸附作用充当水凝胶体系中的第二交联点,在提高水凝胶力学强度的同时,使其具有自修复性能。重点考察了所得水凝胶的机械、自恢复、抗疲劳及自修复等性能。

1 实验部分

1.1 原料

钠基蒙脱土(MMT), Alfa Aesar 公司; 丙烯酰胺(AAm, 99%), 十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 95%), 麦克林公司; 丙烯酸十八烷基酯(SMA, 96%), 阿拉丁试剂有限公司; 过硫酸钾(KPS, AR)、甲基橙(HIn), 上海沪试实验室器材股份有限公司; 氮气(N_2 , 99%), 无锡华润集团公司动力工厂; 实验用水均为超纯水。

1.2 水凝胶的合成

疏水缔合的 MMT 双交联凝胶是通过胶束原位共聚合合成, 取 0.36 g 6% (wt, 质量分数, 下同) MMT 与 20 mL MMT 水分散液(常温超声), 再加入 5.48 g AAm, 在室温下搅拌 12 h。将溶液置于 35℃ 水浴锅中与一定配比的 SDBS 和 SMA 混合搅拌, 得到 MMT/胶束混合分散液, 通氮气 30 min 除去前驱液中剩余的氧气。加入 0.03 g 引发剂 KPS 搅拌 10 min 后转入直径为 5 mm 的圆柱体模具中, 在 50℃ 下热引发, 胶束原位共聚合得到凝胶。所得凝胶记为 HPAAm/MMT-DC 水凝胶, 其中不含 MMT 的疏水缔合聚丙烯酰胺(PAAm)凝胶记作 HPAAm。

1.3 自修复实验

将圆柱体状的 HPAAm/MMT-DC 水凝胶用剃刀裁成两段。在不加任何化学试剂的情况下, 将两个断面放在一起, 置于与凝胶尺寸一致的圆柱体模具中, 密封, 保持一定压力。将圆柱体模具用聚乙烯密封袋封住防止水分挥发, 在 60℃ 下修复不同的时间。通过室温下的单轴拉伸测试修复后水凝胶的机械性能。

1.4 表征

将水凝胶样品裁成 20 mm × 4 mm × 1.5 mm (长 × 宽 × 高) 的样条, 液氮脆断, 再切成小片, 置于截面样品台固定, 喷金, 然后通过扫描电镜(SEM) 对其断裂面进行观察。

单轴拉伸所用的水凝胶均裁成直径 5 mm, 长度 50 mm 的试样。拉伸测试控制十字头的速度为 100 mm/min, 起始夹口间距为 15 mm。应力(σ) 通过 $\sigma = F/(\pi r^2)$ 计算, 其中 F 为拉伸机拉伸过程中

记录的负载, r 为起始凝胶样品的半径(mm)。应变(γ) 通过 $\gamma = l/l_0$ 计算, 其中 l 为凝胶断裂时夹口间的距离(mm), l_0 为起始夹口间的距离(mm)。拉伸模量定义为拉伸应力-应变曲线上拉伸应变在 0.5 ~ 1 的初始斜率。拉伸-回缩循环实验在室温下控制十字头速度为 100 mm/min 进行。在循环过程中, 水凝胶样品首先被拉伸到预设好的最大应变, 然后卸载, 使水凝胶慢慢回到原来的长度。为了测量水凝胶的恢复效率, 将第一次循环后的水凝胶分别放置不同时间, 然后再次进行拉伸-回缩循环实验。

流变测试用直径 25 mm 的平行板, 间距为 3 mm, 控制温度为 25℃。测量过程中, 涂一部分硅油在水凝胶样品的边缘处。首先, 在固定角频率 $\omega = 1 \text{ rad/s}$ 的情况下进行应变 γ 在 0.1% ~ 10% 范围的扫描来确定线性黏弹区; 然后, 在固定应变 $\gamma = 1\%$ 的条件下进行角频率 ω 在 0.1 ~ 100 rad/s 范围的扫描。

2 结果与讨论

2.1 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的制备与结构分析

将 SMA 加入 SDBS 的胶束液中, SMA 中烷基链段的疏水部分进入 SDBS 胶束内部, 而丙烯酸基亲水链段则富集在胶束表面; 另一方面当 MMT 和 AAm 混合后, AAm 单体会吸附/插层进入 MMT 的表面或层间。上述两者混合后, SDBS/SMA 胶束中表面的丙烯酸基与 AAm 进行胶束原位共聚合, 即可得到疏水缔合和 MMT 吸附双重交联的水凝胶。通过改变 MMT 含量(3%、6% 和 9%) 按表 1 配比制得一系列 HPAAm/MMT-DC 水凝胶样品, 所得样品记做 HPAAm/MMT($x\%$)-DC, 其中 x 为蒙脱土占水的质量分数。

表 1 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的组成成分表

样品	MMT/ g	SMA/ g	AM/ g	SDB/ g	KPS/ g	H ₂ O/ mL
HPAAm	0.00	0.52	5.48	0.79	0.03	20
HPAAm/MMT(3%)-DC	0.18	0.52	5.48	0.79	0.03	20
HPAAm/MMT(6%)-DC	0.36	0.52	5.48	0.79	0.03	20
HPAAm/MMT(9%)-DC	0.54	0.52	5.48	0.79	0.03	20

所得水凝胶的 SEM 图见图 1。由图可知, 水凝胶的孔洞都较为均匀, MMT 的加入使水凝胶的孔洞轮廓变得清晰。随着 MMT 含量的增多, 水凝胶的交联程度变高, 其孔洞结构趋向完整连贯, 孔洞逐渐变小而且更加均匀, 并且孔壁变厚, 水凝

胶变得坚韧。

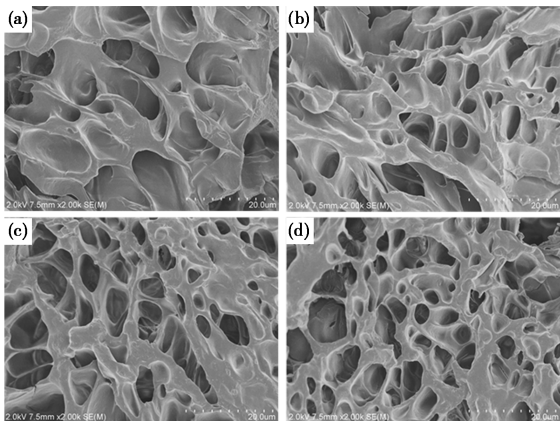


图 1 水凝胶的 SEM 图

[(a)HPAAm 水凝胶;(b)HPAAm/MMT(3%)-DC 水凝胶;
(c)HPAAm/MMT(6%)-DC 水凝胶;
(d)HPAAm/MMT(9%)-DC 水凝胶]

2.2 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的机械性能分析

通过胶束原位共聚合得到的水凝胶具有疏水缔合交联点,同时含有以 MMT 物理吸附聚丙烯酰胺(PAAm)而形成的第二交联点。HPAAm 和 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的拉伸应力-应变曲线见图 2,拉伸性能数据见表 2。由图可知,未加入 MMT 时,水凝胶只存在疏水缔合交联,其杨氏模量为 2.70kPa,最大拉伸应力为 47.3kPa。HPAAm/MMT(3%)-DC 的杨氏模量为 4.91kPa,最大拉伸应力增至 90kPa,比无 MMT 时提高了近 1 倍。当水凝胶中加入 MMT 后,水凝胶为双重交联结构,使得 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的杨氏模量和拉伸强度增加。当 MMT 含量增至 9%时,所得水凝胶的杨氏模量增至 7.28kPa,且最大拉伸应力增至 230.7kPa,较无 MMT 时提高了约 3 倍。但随着 MMT 含量的增加,形成的交联点增多,水凝胶的断裂伸长率有一定下降[(2500±22)%],这可能是由于此时水凝胶高度交联,在一定程度上限制了其分子链段的运动,导致水凝胶变“脆”,使得断裂伸长率降低。

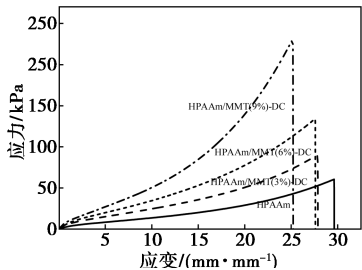


图 2 HPAAm 和 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的拉伸应力-应变曲线图

表 2 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的拉伸性能

样品	杨氏模量/ kPa	拉伸应力/ kPa	断裂 伸长率/%
HPAAm	2.70±0.02	47.3±0.5	2900±66
HPAAm/MMT(3%)-DC	4.91±0.07	90.2±0.3	2800±30
HPAAm/MMT(6%)-DC	6.76±0.03	110.8±0.2	2700±63
HPAAm/MMT(9%)-DC	7.28±0.05	230.7±0.7	2500±22

为了研究 HPAAm/MMT-DC 水凝胶在拉伸-回缩循环过程中的能量耗散,对 HPAAm/MMT-DC 水凝胶进行拉伸-回缩循环实验,结果见图 3(a),其耗散能情况见图 3(b)。由图可知,随着 MMT 含量的增加,HPAAm/MMT-DC 水凝胶的“滞后圈”面积越来越大,当 MMT 含量为 9%时,其耗散能大约为 HPAAm 水凝胶的 4 倍,这表明水凝胶在拉伸-回缩循环过程中,随着 MMT 含量的增加,交联度也增大,凝胶网络被束缚,运动困难,分子链段及 MMT 恢复到原状态就需要消耗更多的能量,故其“滞后圈”的面积越来越大;同时“滞后圈”的面积大表明水凝胶在拉伸过程中,能量被大量地耗散,使其力学强度得以增加。

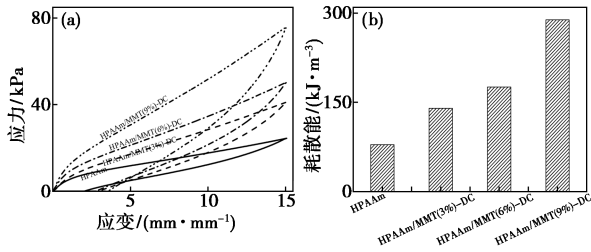


图 3 HPAAm 与 HPAAm/MMT-DC 水凝胶在拉伸应变为 1500%时的负载-卸载应力-应变曲线图(a)和它们的耗散能图(b)

2.3 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的流变性能分析

图 4 为 HPAAm 与 HPAAm/MMT(3%)-DC 水凝胶的复合模量(G^*)与剪切应变(γ)的关系图。由图可知,水凝胶在 $\gamma=0.1\%\sim 10\%$ 时, G^* 基本保

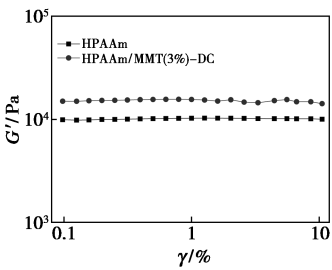


图 4 在 25℃条件下,HPAAm 与 HPAAm/MMT(3%)-DC 水凝胶的 G^* 与 γ 的关系图

持不变,说明其在 $\gamma=0.1\%\sim 10\%$ 之间有一个线性黏弹区。

因此,选定 $\gamma=1\%$ 来测量 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的储能模量(G')和损耗模量(G'')随角频率(ω)的变化情况,结果见图 5。由图可知,水凝胶的 G' 均高于 G'' ,表明水凝胶呈现固态行为,其中无 MMT 的水凝胶模量相对较低。加入 MMT 后,其模量增大,且随着 MMT 含量的增加,水凝胶的 G' 和 G'' 也逐渐提高。这是由于 MMT 在水凝胶体系中与聚丙烯酰胺(PAAm)链之间存在物理相互作用,随着 MMT 含量增多,其相互作用也会变大,从而使水凝胶变得刚性, G' 变大。

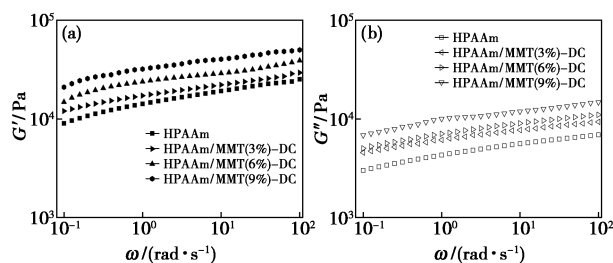


图 5 HPAAm 和 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的储能模量(a)和损耗模量(b)与角频率 ω 的关系图

2.4 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的自修复性能分析

为考察疏水缔合物物理交联作用的可逆性是否使所得水凝胶具有自修复性,将完整的 HPAAm/MMT(9%)-DC 水凝胶用剃刀切成两段[其中一段用甲基橙进行染色,见图 6(a)]。将两段凝胶连接在一起,60℃ 条件下修复 5h,凝胶恢复成一体,表面无明显切痕,说明胶束原位共聚合的 HPAAm/MMT-DC 水凝胶具有自修复性能,且其修复效果优异[图 6(b)]。修复后的水凝胶在弯曲状态下还能保持完整[图 6(c)];而且拉伸后,其长度可伸长到原来的 3 倍以上[图 6(d)]。因此,HPAAm/MMT-DC 水凝胶具有很好的自修复性,且修复后的水凝胶仍

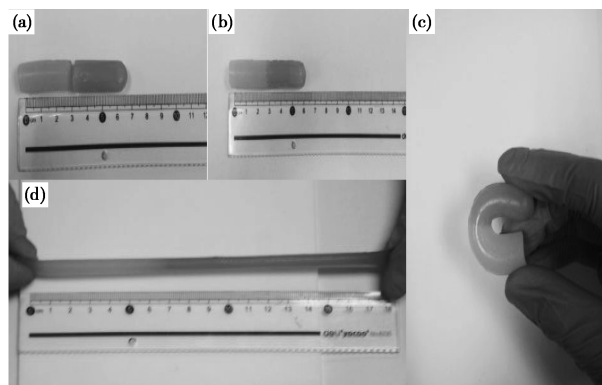


图 6 HPAAm/MMT(9%)-DC 水凝胶的自修复图

能保持较高的强度。当水凝胶的网络结构被破坏后,其内部通过疏水区链段的重组及 MMT 和 PAAm 链之间的物理吸附作用重建,实现自修复功能。

HPAAm/MMT(9%)-DC 水凝胶起始和 60℃ 下修复 5h 后的应力-应变曲线见图 7。由图可知,HPAAm/MMT(9%)-DC 水凝胶在 60℃ 下修复 5h,其拉伸强度修复到原来的 70% 左右。

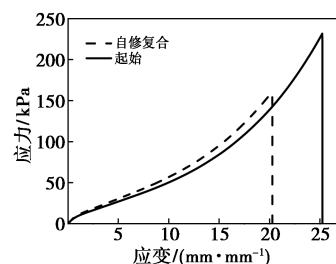


图 7 HPAAm/MMT(9%)-DC 水凝胶起始和 60℃ 下修复 5h 后的应力-应变曲线图

HPAAm/MMT-DC 水凝胶的修复效率、起始应力和断裂应力变化情况见图 8。由图可知,随着 MMT 的加入,水凝胶的机械强度增加,修复效率有一定的下降,这主要是因为 MMT 与 PAAm 链之间的物理吸附作用并不能完全重建。但是其修复效率均在 70% 以上,因此 HPAAm/MMT-DC 水凝胶仍然具有较好的自修复性能。

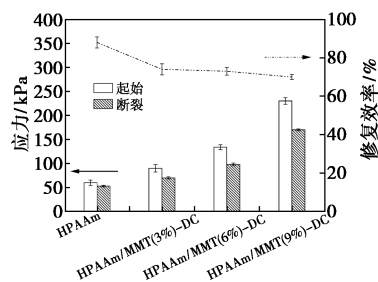


图 8 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的修复效率、起始应力和断裂应力变化情况图

2.5 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的自恢复性能和抗疲劳性能分析

HPAAm/MMT(9%)-DC 水凝胶第一次负载-卸载循环后恢复不同时间以后的负载-卸载循环曲线和其恢复时间为 20min,应变为 1500% 的情况下连续 6 次循环的耗散能变化情况见图 9。

由图 9(a)可知,将经过第一次循环后的水凝胶在室温下恢复 10min 后再次进行第二次循环,其拉伸-回缩曲线的“滞后圈”面积能恢复到原来的 79%。恢复 20min 后,其拉伸-回缩曲线的“滞后圈”面积能够恢复到原来的 99%,这表明水凝胶具有很

快的自动恢复速度。20min 后水凝胶的弹性模量和耗散能恢复到原来水凝胶的水平,表明其具有优异的自恢复性能。

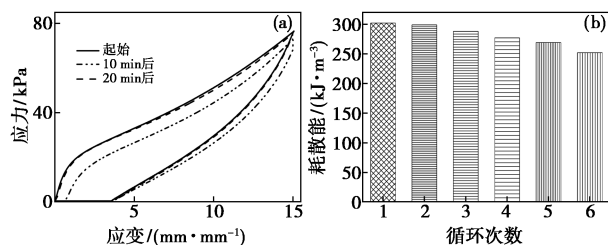


图9 HPAAm/MMT(9%)-DC凝胶第一次负载-卸载循环后恢复不同时间后的负载-卸载循环曲线图(a)和其恢复时间为20min,应变为1500%的情况下连续6次循环的耗散能变化情况图(b)

由图9(b)可知,经过6次循环拉伸后,水凝胶的耗散能只是略有下降,其经过多次循环拉伸后仍然具有很好的自恢复能力,这表明水凝胶拥有优异的抗疲劳性能。

3 结论

通过原位胶束共聚合得到 HPAAm/MMT-DC 水凝胶。研究发现 MMT 的加入,使 HPAAm/MMT-DC 水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率得到较大程度的提高;随着 MMT 含量的增加,其最大拉伸强度可达 230.7kPa。而且,HPAAm/MMT-DC 水凝胶具有优异的自修复性能;当其被破坏后,在 60℃ 条件下修复 5h,其力学强度能修复到原来的 70% 以上。同时,通过水凝胶的循环拉伸-回缩测试结果说明 MMT 的加入,可提高凝胶变形时对能量的耗散。水凝胶在被拉伸至应变为 1500% 时,

20min 后能恢复到原来的状态,并且重复 6 次后,水凝胶的耗散能基本不变,表明其具有优异的自恢复性能和抗疲劳性能,为潜在应用提供了可能。

参考文献

- [1] Zhang M, Xu D, Yan X, et al. Self-healing supramolecular gels formed by crown ether based host-guest interactions[J]. Angewandte Chemie, 2012, 124(28): 7117-7121.
- [2] Yang J, Deng L H, Han C R, et al. Synthetic and viscoelastic behaviors of silica nanoparticle reinforced poly (acrylamide) core-shell nanocomposite hydrogels[J]. Soft Matter, 2013, 9(4): 1220-1230.
- [3] Li X, Kurokawa T, Takahashi R, et al. Polymer adsorbed bilayer membranes form self-healing hydrogels with tunable superstructure[J]. Macromolecules, 2015, 48(7): 2277-2282.
- [4] Gong J P. Materials both tough and soft[J]. Science, 2014, 344(6180): 161-162.
- [5] Jiang G, Liu C, Liu X, et al. Construction and properties of hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength and reforming capability[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2009, 294(12): 815-820.
- [6] Jiang G, Liu C, Liu X, et al. Network structure and compositional effects on tensile mechanical properties of hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength[J]. Polymer, 2010, 51(6): 1507-1515.
- [7] Gao G, Du G, Sun Y, et al. Self-healable, tough, and ultrastretchable nanocomposite hydrogels based on reversible polyacrylamide/montmorillonite adsorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(8): 5029-5037.
- [8] 李婷, 黄池光, 向双飞, 等. 蒙脱土纳米复合双网络水凝胶的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 63-65.

收稿日期: 2017-03-07

(上接第 176 页)

- [3] 李蔚, 左名文, 施剑林, 等. 纳米 LaAlO₃ 粉体的制备与烧结[J]. 无机材料学报, 2004, 19(3): 657-660.
- [4] 霍慧琴, 闫玉芳, 李晓芳, 等. 溶液燃烧法制备纳米硼酸铝及其表征[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(11): 2913-2917.
- [5] 莎仁, 王喜贵. 纳米晶 LaAlO₃ 掺 Eu³⁺ 的复合沉淀法制备及发光性质[J]. 影像科学与光化学, 2009, 27(6): 435-441.
- [6] 闫玉芳, 霍慧琴, 李晓芳, 等. La₂O₃/La₂O₂CO₃ 纳米复合材料的凝胶燃烧法合成[J]. 稀有金属, 2015, 39(8): 710-714.
- [7] 田中青, 伍光凤, 王浩, 等. 甘氨酸硝酸盐法合成 LaAlO₃ 及其微波介电性能[J]. 压电与声光, 2007, 29(6): 690-694.
- [8] 方东, 王亚娇, 陈瑞瑞, 等. 燃烧法制备纳米铝酸钡及其表征[J]. 粉末冶金工业, 2013, 23(2): 2-5.
- [9] 曾雄辉, 赵广军, 张连翰, 等. 铝酸钡单晶体中 Ce³⁺ 的能级结构和荧光特性[J]. 物理学报, 2005, 54(2): 611-616.

- [10] Park B E, Ishiwara H. Formation of LaAlO₃ films on Si(100) substrates using molecular beam deposition[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82: 1197.
- [11] 胡萍. 掺有 Cr³⁺ 的 LaAlO₃ 晶体的吸收光谱和电子顺磁共振的解释[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2010, 33(4): 491-494.
- [12] 周圣明, 周贵恩, 石磊, 等. LaAlO₃ 单晶中一种晶体缺陷的观测[J]. 中国科学技术大学学报, 1999, 29(3): 341-344.
- [13] 曾雄辉, 赵广军, 杭寅, 等. 纯 LaAlO₃ 和 Ce³⁺:LaAlO₃ 单晶的吸收谱和透过谱研究[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(3): 403-406.
- [14] 崔雪娇, 闫玉芳, 霍慧琴, 等. 纳米 LaAlO₃ 的制备及光谱性质[J]. 稀土, 2016, 37(3): 145-148.

收稿日期: 2017-03-31

修稿日期: 2018-03-28