

抗冻 pH 敏感水凝胶聚 α -甲基丙烯酸/丙烯酰胺的制备及性能研究

蒋山泉 凌立新 胡承波 孙向卫* 谢云成

(重庆文理学院水环境修复重点实验室,重庆 402160)

摘 要 pH 敏感水凝胶具有高含水、低摩擦、环境敏感等优良性能,在生物医药、环保等领域广为运用,但传统水凝胶因为低温易凝固限制了其应用范围。本实验以 CaCl_2 为增强剂,通过原位自由基聚合制备耐低温的水凝胶聚 α -甲基丙烯酸/丙烯酰胺[P(AM/MAA)]。考察时间和 pH 对水凝胶 P(AM/MAA)溶胀行为的影响,并重点探讨了低温对 P(AM/MAA)凝固的影响。结果表明:添加了 CaCl_2 的 P(AM/MAA)抗冻性能优越,pH 敏感性能突出。

关键词 pH 敏感, α -甲基丙烯酸/丙烯酰胺共聚物, CaCl_2 ,抗冻

Preparation and performance of anti-freeze P(AM/MAA) hydrogel with pH sensitivity

Jiang Shanquan Ling Lixin Hu Chengbo Sun Xiangwei Xie Yuncheng

(Chongqing key Laboratory of Environment & Materials Remediation,
Chongqing University of Art and Sciences,Chongqing 402160)

Abstract pH-sensitive hydrogels have excellent properties such as high water content, low friction, and environmental sensitivity. They are widely used in the fields of Biomedicine and environmental protection. However, traditional hydrogels limit their application scope because of their low temperature properties. By way of situ free radical polymerization, the hydrogel P(AM/MAA) with low temperature resistant was prepared by using CaCl_2 as an enhancer. The effects of time, pH and water gel on P(AM/MAA) swelling behavior were studied, and the effects of low temperature on PAM/MAA solidification were discussed. The results showed that the P(AM/MAA) added CaCl_2 had superior anti-freeze properties, and enhanced the swelling properties.

Key words pH sensitivity, P(AM-MAA) copolymer, CaCl_2 , anti-freeze

环境敏感型水凝胶又称智能性水凝胶是一种主链或支链中含有亲水交联基团,在水中溶胀但不溶解的具有三维网络状结构的聚合物,在外界发生环境变化时(如温度、电场、pH、光强度离子强度等物理或化学因素),其凝胶物理形态或化学结构随之发生明显变化。许多材料科学工作者对智能水凝胶作了大量研究。环境敏感型智能水凝胶在化学传感器、组织材料、软体机器人、吸附分离、药物控释和化学反应开关等领域有重要的应用价值^[1-4]。

pH 敏感水凝胶是最重要、研究最为广泛的响应性水凝胶之一。这种水凝胶的三维网络结构中通常情况下含有可离子化的碱性或者酸性基团,如羧基、磷酸基、胺基和磺酸基等。随着介质 pH 和离子强度的改变,基团将发生电离和水解等可逆过程,进

而导致网络中大分子链段间的氢键解离和形成,产生不连续的溶胀体积变化。

随着各类智能水凝胶应用的深入,在低温条件下 pH 敏感水凝胶的研究尤为迫切。现有研究发现各类 pH 敏感水凝胶往往不耐低温,凝固点大多在 0°C 左右,而 pH 响应性在凝固之前已消失。寻找一种 pH 敏感水凝胶的耐低温添加剂具有现实意义。

相关的耐低温、抗冻研究的国内外资料不多,且大多集中在食品、混凝土等少数几个方向^[5-10],选用的抗冻剂通常为水溶聚合物、有机醇或有机酸盐,这与水凝胶研究需要有一定差距。本课题组选用无机盐 CaCl_2 为抗冻增强剂, CaCl_2 无毒、无害且具有一定无机交联作用。

本研究以 α -甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酰胺

基金项目:重庆高校创新团队建设计划项目(CXTDX201601037);重庆永川科委科技专项(2016CB7002)

作者简介:蒋山泉(1969-),男,博士,副教授,主要研究方向为应用化学。

联系人:孙向卫,博士。

(AM) 为聚合单体, N, N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, CaCl_2 为增强剂, 原位自由基共聚合成聚 α -甲基丙烯酸/丙烯酰胺[P(AM/MAA)]; 探讨溶液 pH、温度、时间等因素对聚合物溶胀、凝固行为的影响, 考察聚合物凝固与含盐量的联系。希望得到一种聚合物, 既具有 pH 敏感水凝胶特点和一定结构强度、溶胀率适度, 又具有耐低温能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM, AR), 上海阿拉丁化学试剂有限公司; α -甲基丙烯酸(MAA, AR), 天津市科密欧化学试剂开发中心; N, N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA, AR); 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, AR); 氯化钙(CaCl_2 , AR), N_2 ; 蒸馏水。

冷冻干燥机; 玻璃模板容器(20mL); 恒温水浴锅; 烘箱; 量筒; 布氏漏斗及配套吸滤瓶; 美国红外光谱仪(FT-IR, NICOLET-15 型), 美国尼高力公司; 热重分析仪(TG/DTG, SDT Q600 型), 美国 TA 公司; 热场发射扫描电镜(SEM, QUANTA Q400 型), 美国 FEI 公司。

1.2 水凝胶制备

玻璃模板容器中加入 20mL 蒸馏水, 于 60°C 水浴加热脱氧。冷却后加入 0.5mL 单体 MAA、1g AM、0.02g 交联剂 MBA、0.02g 引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 按照合成设计要求分别加入指定量的 CaCl_2 (溶液中 CaCl_2 含量 0~5%), 接着搅拌溶解, 加盖。通 N_2 15min 后于 60°C 水浴中加热反应 4h。反应结束, 产品用蒸馏水、无水乙醇轮番洗涤, 以除去未反应的单体和杂质, 最后用布氏漏斗分离得到原位凝胶产品。部分产品冷冻烘干, 得到交联 P(AM/MAA) 干凝胶。 CaCl_2 含量为 0 时记做 P(AM/MAA)-0; CaCl_2 含量为 5% 时记做 P(AM/MAA)-5, 其他依次类推。

1.3 结构表征

采用 FT-IR 测试聚合物结构, 产品用无水乙醇反复抽提、洗涤, 重蒸水透析一周, 粉碎研磨, 溴化钾压片; 采用 TG 对样品的热性能进行分析, 测量温度 $30 \sim 600^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 流量 30mL/min; 采用 SEM 分析样品形貌。

1.4 性能测试

1.4.1 溶胀性能

分别测试 P(AM/MAA) 和 P(AM/MAA)-5 在 pH=3、5、7、9、11 的缓冲液和蒸馏水中的吸水溶胀性。准确称取一定质量干凝胶 m_0 (g) 并置于

2000mL 烧杯中, 加入 1000mL 待溶胀液体, 间隔一定时间取出凝胶, 用滤纸吸去凝胶表面水分, 称取溶胀后水凝胶的质量 mt (g), 计算不同时刻水凝胶的溶胀比 $[SR=(mt-m_0)/m_0]$, 绘制溶胀速率曲线^[11]。

1.4.2 抗冻性能

把 P(AM/MAA) 和 P(AM/MAA)-5 置于冷冻冰箱中, 逐步降温, 研究其抗冻和低温溶胀性能。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

P(AM/MAA)-0 的 FT-IR 谱图见图 1。

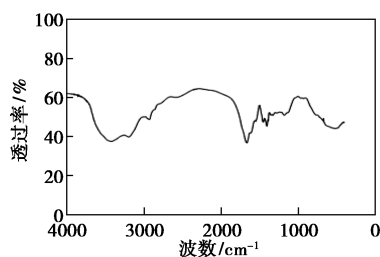


图 1 P(AM/MAA)-0 的 FT-IR 谱图

由图可见, 3321cm^{-1} 处的中强峰为酰胺键上 N—H 的不对称伸缩振动峰, 2936cm^{-1} 处为饱和 CH_2 的非对称伸缩振动吸收峰, 2589cm^{-1} 处为羟基的伸缩振动吸收峰, 1692cm^{-1} 处为 C=O 的强伸缩振动峰, 1615cm^{-1} 处为 C=C 的伸缩振动吸收峰。因此, 单体发生共聚合, 分子内交联稳固。

2.2 TG/DTG 分析

P(AM/MAA)-0 和 P(AM/MAA)-5 的 TG/DTG 曲线见图 2。

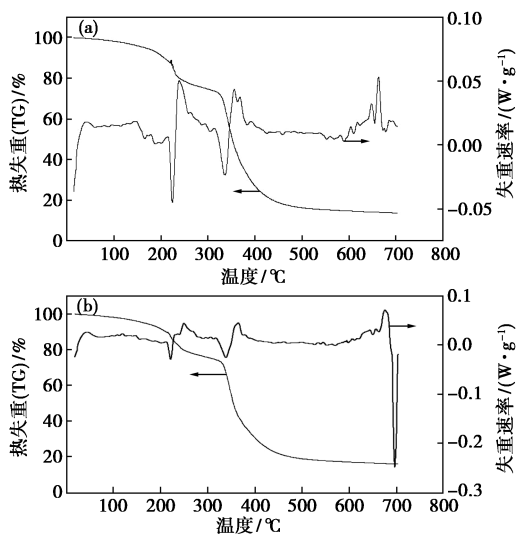


图 2 P(AM/MAA)-0(a) 和 P(AM/MAA)-5(b) 的 TG/DTG 曲线图

由图可见, P(AM/MAA)-0 和 P(AM/MAA)-5 的初始分解温度 T_i 非常接近(失重达 20% 时的温度), 为 350℃, 最终分解温度 T_f (失重达 80% 时的温度) 为 410℃, 最大热分解温度 T_{max} 为 700℃, 分解残渣率(700℃ 时剩余质量分数) 为 17%。可见聚合物结构较为完整, 残余物为各种矿物盐类。P(AM/MAA)-0 在 220 和 340℃ 有两个尖锐的吸收峰, 分别表示聚合物开始脱水和结构降解。

2.3 SEM 分析

图 3 为 P(AM/MAA)-0 和 P(AM/MAA)-5 的 SEM 图。

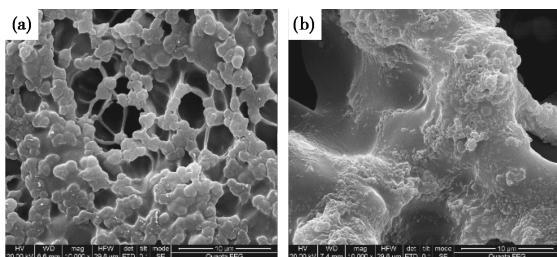


图 3 P(AM/MAA)-0(a) 和 P(AM/MAA)-5(b) 的 SEM 图

由图可见, P(AM/MAA)-0 和 P(AM/MAA)-5 的面层褶皱, 结构疏松、致密。但 P(AM/MAA)-0 具有明显的微米尺寸的连续孔洞, 经过冷冻干燥的空化作用水凝胶更易形成连续、坚固的孔洞微结构, 增加比表面积, 宜于吸水膨胀。P(AM/MAA)-5 孔洞更大, 洞壁厚实、坚韧。

2.4 抗冻性能分析

原位合成的 P(AM/MAA) 置于冷冻冰箱中, 逐步降温, 研究其抗冻和低温溶胀性能。CaCl₂ 浓度对 P(AM/MAA) 凝固点的影响见表 1。由表 1 可见, 随着 CaCl₂ 含量增加凝固点持续降低。

表 1 CaCl₂ 浓度对 P(AM/MAA) 凝固点的影响

CaCl ₂ 含量/%	0	1	2	3	4	5
凝固温度/℃	-3	-5	-8	-10	-13	-15

水凝胶适度的 CaCl₂ 能够改善水凝胶抗冻性能, 保持低温弹性, 水凝胶含盐率 (CaCl₂) 每提高 1%, 凝固点下降 2℃。由此可知, CaCl₂ 可以显著地改善凝胶低温性能。

2.5 凝胶溶胀性分析

P(AM/MAA)-0 和 P(AM/MAA)-5 在蒸馏水中的溶胀动力学曲线(20℃) 见图 4。由图可见, 凝胶的快速溶胀发生在 400min 以内, 600min 以后溶胀减慢。600min 溶胀度在 14 ~ 164。P(AM/

MAA)-0 的溶胀度大于 P(AM/MAA)-5 且较早趋于平衡。

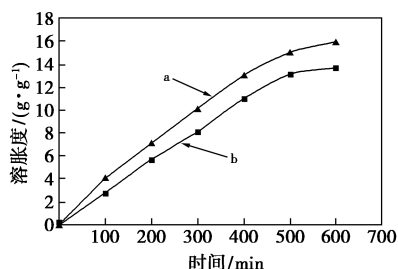


图 4 P(AM/MAA)-0(a) 和 P(AM/MAA)-5(b) 在蒸馏水中的溶胀动力学曲线图(20℃)

在室温下, 水凝胶网络中的亲水性基团与水的相互作用占主导, 水凝胶网络因水合作用而充分伸展, 分子链呈扩展构象^[12]。水凝胶富含羧基、氨基, 使其具有向水介质扩张的趋势, 但高分子内氢键和分子内交联存在使得这种扩张受到一定抑制, 尤其 CaCl₂ 存在强化分子间内交联在一定程度上抑制分子链的扩张, 对溶胀有不利影响。

2.6 pH 敏感性分析

水凝胶中的交联网络富含羧基、氨基和疏水离子。凝胶内羧基、氨基的电离平衡、分子链上疏水离子的排斥作用以及凝胶内外平衡均与 pH 有关。在 pH 较低时, 羧基-氨基之间形成强的氢键缔合作用使得分子链处于疏水收缩的状态; 而当 pH 升高, 分子链间的氢键结构逐步解离使得分子链亲水伸展, 表现出溶胀度的迅速升高。pH 对 P(AM/MAA)-0 和 P(AM/MAA)-5 溶胀性的影响见图 5。

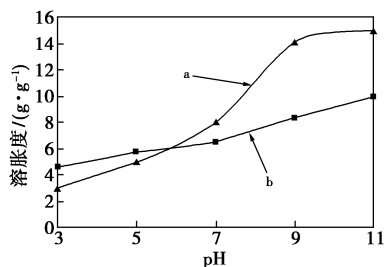


图 5 pH 对 P(AM/MAA)-0(a) 和 P(AM/MAA)-5(b) 溶胀性的影响

由图可见, P(AM/MAA)-0(a) 和 P(AM/MAA)-5(b) 具有 pH 响应性, P(AM/MAA)-0 在 pH 为 3、5、7、9、11 时的溶胀度分别为 2.4g/g、4g/g、6g/g、14g/g 和 15g/g; 当介质 pH 较小时, 凝胶网络中—COOH 几乎不电离, 分子内和分子间氢键的存在导致凝胶呈收缩态, 故溶胀度很小; 当介质 pH 增大, 凝胶亲水基团电离加强, —COOH 逐步解离

为 COO^- ,凝胶内部氢键缔合消解,凝胶链段向空间伸展,并且介质 pH 越大,电离程度越高,凝胶链间的排斥作用越强,凝胶网络由于亲水舒展从而溶胀度增大。

由图还可见, $\text{P}(\text{AM}/\text{MAA})-0$ 和 $\text{P}(\text{AM}/\text{MAA})-5$ 的 pH 敏感性有差别。在 $\text{pH}=7$ 时,两者的溶胀度相差无几,但随着 pH 增加, $\text{P}(\text{AM}/\text{MAA})-5$ 溶胀度的增长相对变慢。 CaCl_2 在水凝胶中的存在提高了 $\text{P}(\text{AM}/\text{MAA})$ 分子间的键合水平,限制了羧基和酰胺基水解,使得水凝胶链段不能充分伸展。其次,含盐量的增加,提高了水凝胶内部离子强度水平,降低了水凝胶溶胀率。因而 CaCl_2 具有抑制水凝胶 pH 敏感性的效果。但要注意的是, CaCl_2 在显著改善低温水凝胶性能同时并未大幅降低 pH 敏感性, $\text{P}(\text{AM}/\text{MAA})-5$ 依然保持一条平缓、递增曲线。

3 结语

利用原位自由基聚合法制备了 $\text{P}(\text{AM}/\text{MAA})$ 智能水凝胶。结构表征表明 $\text{P}(\text{AM}/\text{MAA})$ 水凝胶形成完善的三维立体结构,其结构稳定、孔洞致密;水凝胶热分解温度 370°C ,且残渣率较低。性能评价表明,该水凝胶具有良好的 pH 响应性。加入 CaCl_2 的 $\text{P}(\text{AM}/\text{MAA})$ 水凝胶的凝固点随着盐浓度的增加而降低,但在一定温度范围内保持 pH 敏感性。 CaCl_2 的加入可使 $\text{P}(\text{AM}/\text{MAA})$ 水凝胶凝固点降低,并且保持 pH 响应性,因而具备一定抗冻

耐低温能力。

参考文献

- [1] Chen C, Zhu Y H, Bao H, et al. Ethanol-assisted multi-sensitive poly(vinyl alcohol) photonic crystal sensor[J]. Chem Commun, 2011, 47: 5530-5532.
- [2] Calvert P. Hydrogels for soft machines[J]. Adv Mater, 2009, 21: 743-756.
- [3] Kumacheva E. Hydrogels: the catalytic curtesy[J]. Nat Mater, 2012, 11(8): 665-666.
- [4] Stuart M A C, Huck W T S, Genzer J, et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials[J]. Nat Mater, 2010, 9(2): 101-113.
- [5] 何晓莹, 王瑞骏, 陶喆, 等. 低掺量粉煤灰再生混凝土抗冻耐久性试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3522-3527.
- [6] 陶琦, 王岩. 负温下磷酸镁水泥混凝土的力学性能与抗冻性能[J]. 冰川冻土, 2018, 40(6): 1-5.
- [7] 孙玥, 杨丽媛, 田野, 等. 抗冻保护剂在冷冻面食中的应用[J]. 粮食加工, 2018, 43(5): 19-23.
- [8] 杨振, 孔保华. 抗冻剂对冷冻鱼糜蛋白理化和凝胶特性的影响综述[J]. 食品科学, 2011, 32(23): 321-324.
- [9] 杜昱蒙, 陈振家, 施小迪, 等. 葡萄糖糖基化大豆分离蛋白的凝胶抗冻性研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(10): 44-49.
- [10] 龚建清, 林立. 氧化石墨烯/碳纳米管水泥基复合材料的抗冻性研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3410-3414.
- [11] 杨猛, 周树柏, 刘凤岐. 智能水凝胶的研究进展[J]. 化工科技, 2015, 23(1): 66-71.
- [12] 于跃平, 李延顺, 祝纯静, 等. PNIPAAm/CMC 半互穿网络水凝胶的合成及性质[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 13-15.

收稿日期: 2019-01-07

修稿日期: 2019-03-05

(上接第 196 页)

参考文献

- [1] 韩勇, 黄辉, 黄毅民, 等. 不同直径含铝炸药的做功能力[J]. 火炸药学报, 2008, 31(6): 5-7.
- [2] 张伟, 谢五喜, 樊学忠, 等. 含 AND 推进剂的能量特性及综合性能[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 81-85.
- [3] 姜爱民, 于胜春, 邹常青. 立式捏合机混合釜内推进剂药浆混合过程数值仿真[J]. 海军航空工程学院学报, 2011, 26(4): 381-386.
- [4] 万新斌, 吴伟亮, 徐峰. 基于振动分析的无浆混合机中物料运行规律[J]. 噪声与振动控制, 2007(5): 42-45.
- [5] Miller J T, Bode D A, Coguill S. Resonant acoustic mixing, design and process considerations concerning vessel/case geometry and mix versus cure time when preparing composite solid

propellant[C]. Orlando FL; Joint Army Navy NASA Air Force (JANNAF), 2010.

- [6] Hope K S, Lloyd H J, Michalchuk A L, et al. Resonant acoustic mixing: its applications to energetic materials[C]. Pardubice, Czech Republic; University of Pardubice and Faculty of Chemical Technology Institute of Energetic Materials, 2015.
- [7] 庞维强, 樊学忠, 胥会祥. 团聚硼颗粒在 HTPB 富燃料推进剂中的流变特性[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 84-87.
- [8] 胥会祥, 赵凤起, 庞维强, 等. 纳米 Al/HTPB 悬浮液的流变性能[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 89-93.
- [9] 马宁, 秦能, 蒋浩龙, 等. PBX 炸药声共振混合试验研究(I)[J]. 爆破器材, 2016, 45(4): 26-29.

收稿日期: 2018-02-04

修稿日期: 2019-04-03