



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101161689 B

(45) 授权公告日 2010.05.19

(21) 申请号 200710046274.4

(22) 申请日 2007.09.21

(73) 专利权人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城区人民
北路 2999 号

(72) 发明人 张青松 查刘生 马敬红 梁伯润

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务
所 31233

代理人 黄志达 谢文凯

(51) Int. Cl.

C08F 20/56 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101037494 A, 2007.09.19, 全文.

CN 1908035 A, 2007.02.07, 全文.

CN 1624009 A, 2005.06.08, 全文.

CN 1931901 A, 2007.03.21, 全文.

W0 2005061014 A1, 2005.07.07, 全文.

W0 03018641 A1, 2003.03.06, 全文.

审查员 周芳宇

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法,包括步骤:(1)将单体、物理交联剂分散于水中,氮气保护下搅拌 30-120 分钟直至透明;(2)加入化学交联的微凝胶分散液,维持氮气气氛并搅拌 10-30 分钟;(3)在 0-5℃下和氮气保护下加入引发剂水溶液,搅拌 10-30 分钟;(4)注射催化剂,于 10-25℃下进行原位自由基聚合反应 15-50 小时;(5)所得产物经浸泡换水,得到具有快速响应和高力学性能的水凝胶。该方法制备工艺简单、便于操作、易于可控,制备的水凝胶的响应速率和力学性能大小可以通过改变微凝胶胶粒大小、微凝胶用量、微凝胶组分和物理交联剂用量来调节,具有较广的应用范围。

1. 一种快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法,包括下列步骤:

(1) 将单体、物理交联剂锂皂石分散于水中,氮气保护下搅拌 30-120 分钟至透明,单体质量百分比浓度为 3-15%,物理交联剂的质量为单体质量的 3-20%;其中,锂皂石的厚度为 1-2nm,直径为 20-30nm,化学结构通式为 $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$;

(2) 加入化学交联的水动力学直径为 40-300nm 的微凝胶分散液,维持氮气气氛并搅拌 10-30 分钟,微凝胶分散液的质量为单体质量的 1-4 倍;

(3) 在 0-5℃下和氮气保护下加入引发剂水溶液,搅拌 10-30 分钟,引发剂的加入量为单体质量的 0.5-3%;

(4) 注射催化剂,于 10-25℃下进行原位自由基聚合反应 15-50 小时,催化剂的加入量为单体质量的 0.5-4%;

(5) 所得产物经浸泡换水,得到具有快速响应和高力学性能的水凝胶;

所述的单体是丙烯酰胺、异丙基丙烯酰胺或二甲基丙烯酰胺中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤 (2) 中的化学交联剂是 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺或双丙烯酸乙二醇酯。

3. 根据权利要求 1 所述的快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法,其特征在于:所述的水动力学直径为 40-300nm 的微凝胶是采用单体滴加工艺由无皂乳液聚合方法聚合而得。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法,其特征在于:所述的微凝胶是单敏感性或多敏感性微凝胶。

5. 根据权利要求 1 所述的快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法,其特征在于:所述的引发剂为过硫酸铵或过硫酸钾。

6. 根据权利要求 1 所述的快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法,其特征在于:所述的催化剂为 N, N, N' N' - 四甲基乙二胺或亚硫酸钠。

7. 根据权利要求 1 所述的快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法,其特征在于:所述的浸泡换水是将反应产物浸泡于去离子水中 1-3 周,每间隔 5-8 小时更换去离子水。

一种快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属水凝胶的制备方法,特别是涉及一种快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法。

背景技术

[0002] 凝胶是一种由液体和高分子网络所组成的,能够自我维持稳定的,以范德华力、氢键作用力和化学键力连接而成,具有三维网络结构的类固、类液物质。由于液体被封闭在高分子网络中,失去了流动性,因此凝胶能像固体一样显示出一定的形状。

[0003] 根据凝胶网络中所含液体不同可分为水凝胶和有机凝胶。水凝胶是一种介于液体和固体之间的能显著地溶胀于水并保持大量水分而又不能溶解于水的具有亲水性的交联聚合物,可容纳高分子本身重量的数倍乃至数百倍的水。作为自然界中普遍存在的一种物质形态,生物机体的许多部分(如海参和人体的血管、眼球等器官)都是由水凝胶构成的。

[0004] 根据凝胶大小形状的不同可以分为宏观凝胶和微观凝胶。微凝胶是一种 5nm – $5\mu\text{m}$ 的聚合物微粒或微球的凝胶,可在水或有机溶剂中充分溶胀而不溶解,并呈现宏观上的可溶性。

[0005] 根据凝胶对外界刺激的响应情况可以分为传统的水凝胶和环境敏感的水凝胶。传统的水凝胶对环境的变化如温度或 pH 等的变化不敏感,而环境敏感的水凝胶是指自身能感知外界环境(如温度、pH、光、电和压力等)的微小变化或刺激,并能产生相应的物理结构和化学性质变化甚至突变的一类高分子凝胶,其突出特点是在对环境的响应过程中的溶胀行为有显著的变化。温度敏感性水凝胶是刺激响应性水凝胶的一种。

[0006] 所谓温度敏感性水凝胶是指当温度升高到某一值上时,水凝胶发生从溶胀的软的透明状态到消溶胀的不透明状态的变化,在这一温度附近的溶胀比(所吸水的量与干凝胶质量的比)变化往往可达几倍到几十倍,此温度即为体积相转变温度(VPTT)。发生这种体积相转变的原因是由于交联网络的亲水和疏水平衡受温度变化而变化引起的。定性上来看,水凝胶的溶胀过程是水分子向凝胶内部扩散与凝胶侧链上亲水基团形成氢键的过程,当温度升高时,氢键振动能增加,破坏氢键的束缚,使之断裂,大量的结合水从高分子骨架上脱离出来,水凝胶体积下降。反之,温度降低,氢键作用力增强,水和高分子结合紧密,水凝胶体积增加。

[0007] 以聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)为例,其 VPTT 在 33°C 左右。这种相转变特性是亲水性的酰胺基 $-\text{NHCO}-$ 与疏水性的异丙基 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 缔合作用共同作用的结果。当外界温度低于 VPTT 时,凝胶网络中亲水的酰胺基团通过氢键与水分子结合,导致水凝胶吸水溶胀;当外界温度高于 VPTT 时,氢键作用减弱,异丙基的疏水性起主导作用,这种强的疏水作用使 PNIPAM 链段聚集,此时水凝胶发生相转变,其溶胀率突然急剧下降,导致水凝胶塌陷。若在水凝胶骨架中引入亲水基团,则提高了整个网络的亲水和疏水比,其与水分子形成的氢键数目增加,需要更多能量才能破坏这些氢键,因此,水凝胶发生相转变的温度升高,水凝胶的 VPTT 也相应提高。

[0008] 温度敏感性水凝胶的响应速率是评价其性能的最重要参数之一,一般情况下都要求水凝胶具有快速的响应速率。这种快速温度响应性水凝胶可广泛用于药物控制释放、酶的固定化、化学发动机设计、医疗诊断、化学反应控制、记忆元件开关、传感器和力化学转换器。然而此类温度敏感性水凝胶多是以 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺等含双烯烃的化合物为交联剂,在自由基聚合过程中通过化学交联剂与单体混合共聚形成三维网络结构,所制备的水凝胶响应速率慢、机械性能差、易碎、不易于加工处理和应用。此外,若水凝胶仅具有快速响应性而不具有一定力学性能,或仅具有一定力学性能而不具有快速响应性,均无法满足实际应用,两者缺一不可。因此,既具有一定的快速响应性能又具有一定的力学性能的水凝胶是未来的研究发展方向之一。

[0009] 在提高水凝胶响应速率上,通过乳液聚合方法制备微米或纳米级微凝胶是一重要途径。Pelton 等 (Colloids Surf., 1986, 20 :247, Macromolecules, 2004, 37 :2544) 和唐小真 (Polymer Inter., 2005, 54 :83) 等在微凝胶的制备和表征上做了大量的研究。微凝胶具有快速响应性的原因是因为 Tanaka 等 (J. Chem. Phys., 1984, 81 :6379 ;Macromolecules, 1984, 17 :2641) 发现水凝胶溶胀或收缩达到平衡所需的时间与水凝胶的线性尺寸成正比,即水凝胶尺寸越小,达到平衡所需要的时间就越短。而微凝胶显然具有相当小的尺寸 (5nm ~ 1 μ m), 因此其响应速率极快 (< 1s)。

[0010] 以上微凝胶的制备要么采用乳液聚合,但乳化剂除去困难,对粒子表面造成污染;要么采用无皂乳液聚合,但不使用乳化剂,粒子由于没有足够的电荷稳定使得最终胶粒尺寸较大。本发明使用的微凝胶是在无任何乳化剂条件下,采用单体滴加工艺——单体和交联剂水溶液滴加入引发剂水溶液制备而得,所得到的微凝胶的水动力学直径 (40-300nm) 均远小于普遍使用的滴加工艺——引发剂水溶液注射入单体和交联剂水溶液。

[0011] 在提高水凝胶力学性能上, Haraguchi 等 (Macromolecules, 2002, 35 :10162 ; Macromol. Chem. Phys., 2005, 206 :1530) 在凝胶的制备过程中,在不添加任何化学交联剂的情况下,用无机粘土 (clay) 代替交联剂通过在粘土水溶液中进行原位聚合得到一种具有快消溶胀速率和优异机械性能的 clay/PNIPAM 水凝胶。在这种凝胶中,剥离粘土片层 (以氢键、离子键或配位键与高分子链作用) 扮演着交联剂的角色,所得的水凝胶断裂伸长率达 1000%, 弹性恢复率达 98%, 机械强度大幅度提高,拉伸模量和拉伸强度几乎和粘土含量成正比,随粘土含量增加,断裂伸长稍有下降。同时这种结构的水凝胶中分子链段运动灵活,使得其还具有较快的响应速率。

[0012] 但研究发现,当粘土含量较低时 (< 3wt%), 虽然消溶胀速率加快,水凝胶的强度却大大降低。如何在低交联剂用量下又提高水凝胶的力学性能是目前研究的难点之一。

发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法,该方法制备工艺简单、便于操作、易于可控,制备的凝胶具有快速响应和高力学性能,具有较广的应用范围。

[0014] 本发明的快速响应和高力学性能水凝胶的制备方法,包括下列步骤:

[0015] (1) 将单体、物理交联剂分散于水中,氮气保护下搅拌 30-120 分钟直至透明,单体质量百分比浓度为 3-15%,物理交联剂的质量为单体质量的 3-20%;其中,锂皂石的厚度为

1-2nm, 直径为 20-30nm, 化学结构通式为 $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$;

[0016] (2) 加入化学交联的水动力学直径为 40-300nm 的微凝胶分散液, 维持氮气气氛并搅拌 10-30 分钟, 微凝胶分散液的质量为单体质量的 1-4 倍;

[0017] (3) 在 0-5℃ 下和氮气保护下加入引发剂水溶液, 搅拌 10-30 分钟, 引发剂的加入量为单体质量的 0.5-3%;

[0018] (4) 注射催化剂, 于 10-25℃ 下进行原位自由基聚合反应 15-50 小时, 催化剂的加入量为单体质量的 0.5-4%;

[0019] (5) 所得产物经浸泡换水, 得具有快速响应和高力学性能的水凝胶。

[0020] 所述的单体是丙烯酰胺、异丙基丙烯酰胺或二甲基丙烯酰胺中的一种;

[0021] 所述的物理交联剂为锂皂石, 可均匀分散在水中形成透明溶液, 用静态和动态光散射、小角中子散射、电镜测试表明水溶液中的物理交联剂为碟状片层结构, 是一种三八面体蒙脱石;

[0022] 所述步骤 (2) 中的化学交联剂是 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺或双丙烯酸乙二醇酯;

[0023] 所述的水动力学直径为 40-300nm 的微凝胶是采用单体滴加工工艺由无皂乳液聚合方法 (不采用任何乳化剂) 聚合而得;

[0024] 所述的微凝胶是单敏感性 (如温度或 pH 值敏感性) 或多敏感性 (如温度和 pH 值双重敏感性) 微凝胶;

[0025] 所述的引发剂为过硫酸铵或过硫酸钾;

[0026] 所述的催化剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺或亚硫酸钠;

[0027] 所述的浸泡换水是将反应产物浸泡于去离子水中 1-3 周, 每间隔 5-8 小时更换去离子水。

[0028] 本发明在水溶液中被剥离成纳米片层的锂皂石可作为物理交联剂, 分子链在片层间进行链增长, 使得该凝胶网络本身具有较高的吸水性和优良的柔韧性能; 而在聚合过程中加入微凝胶胶粒后, 由于微凝胶本身具有的快速响应性能和微凝胶纳米胶粒的填充、互穿或离子化作用, 使得所制备得水凝胶既具有很高的溶胀度和较快的溶胀速度又具有超高的力学性能。此类水凝胶实际上可看成是一种微凝胶胶粒同一种大凝胶形成的互穿网络结构。

[0029] 本发明的有益效果:

[0030] (1) 制备工艺简单、便于操作、易于可控;

[0031] (2) 所制备的水凝胶因嵌入了水动力学直径为 40-300nm 的不同类型的微凝胶而具有快速的响应速率和高吸水性;

[0032] (3) 所制备的水凝胶具有优异的力学性能——高强度、高延伸率、高回弹性;

[0033] (4) 所制备的水凝胶的响应速率和力学性能大小可以通过改变微凝胶胶粒大小、微凝胶用量、微凝胶组分和物理交联剂用量来调节。

具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例, 进一步阐述本发明。应理解, 这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解, 在阅读了本发明讲授的内容之后, 本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改, 这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定

的范围。

[0035] 实施例 1

[0036] 将 1g 异丙基丙烯酰胺、0.1g 锂皂石分散在 8mL 去离子水中,氮气保护下搅拌 60 分钟直至透明;将 2mL 由 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联的聚(异丙基丙烯酰胺)微凝胶分散液(25℃下胶粒粒径为 127nm)加入上述溶液中,维持氮气气氛并搅拌 20 分钟;在 3℃下和保护下加入 2mL 过硫酸铵水溶液,搅拌 15 分钟;注射 40 μL N,N,N',N'-四甲基乙二胺于上述溶液中,并于 20℃下进行原位自由基聚合反应 24 小时;将反应产物浸泡于去离子水中 2 周,每间隔 6 小时更换去离子水,即得到所述的具有快速响应和高力学性能的水凝胶。

[0037] 采用(Zhang等 Colloid Poly Sci. 2005, 283 :431-438)文献公开方法进行响应速率检测,所获得的水凝胶在其相转变温度以上 10 分钟内失水率为 90%,35 分钟就达到了失水平衡。

[0038] 采用(Zhu等 Macromolecular Rapid Comm. 2006, 27 :1023-1028)文献公开方法进行力学性能和吸水性能检测,所获得的水凝胶:强度:91kPa;延伸率:3100%;回弹性:94%;吸水性:1780 倍。

[0039] 实施例 2

[0040] 将 1g 异丙基丙烯酰胺、0.15g 锂皂石分散在 9mL 去离子水中,氮气保护下搅拌 50 分钟直至透明;将 1.5mL 由 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联的聚(异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)微凝胶分散液(25℃下胶粒粒径为 70nm)加入上述溶液中,维持氮气气氛并搅拌 30 分钟;在 4℃下和氮气保护下加入 2mL 过硫酸钾水溶液,搅拌 20 分钟;注射 40 μL N,N,N',N'-四甲基乙二胺于上述溶液中,并于 15℃下进行原位自由基聚合反应 40 小时;将反应产物浸泡于去离子水中 3 周,每间隔 8 小时更换去离子水,即得到所述的具有快速响应和高力学性能的水凝胶。

[0041] 采用(Zhang等 Colloid Poly Sci. 2005, 283 :431-438)文献公开方法进行响应速率检测,所获得的水凝胶在其相转变温度以上 10 分钟内失水率为 93%,30 分钟就达到了失水平衡。

[0042] 采用(Zhu等 Macromolecular Rapid Comm. 2006, 27 :1023-1028)文献公开方法进行力学性能和吸水性能检测,所获得的水凝胶:强度:121kPa;延伸率:3374%;回弹性:90%;吸水性:2890 倍。

[0043] 实施例 3

[0044] 将 1g 丙烯酰胺、0.2g 锂皂石分散在 10mL 去离子水中,氮气保护下搅拌 100 分钟直至透明;将 1mL 由 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联的聚(异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸叔丁酯)微凝胶分散液(25℃下胶粒粒径为 230nm)加入上述溶液中,维持氮气气氛并搅拌 15 分钟;在 2℃下和氮气保护下加入 1mL 过硫酸铵水溶液,搅拌 30 分钟;注射 40 μL N,N,N',N'-四甲基乙二胺于上述溶液中,并于 25℃下进行原位自由基聚合反应 20 小时;将反应产物浸泡于去离子水中 2 周,每间隔 5 小时更换去离子水,即得到所述的具有快速响应和高力学性能的水凝胶。

[0045] 采用(Zhang等 Colloid Poly Sci. 2005. 283 :431-438)文献公开方法进行响应速率检测,所获得的水凝胶在其相转变温度以上 10 分钟内失水率为 89%,40 分钟就达到了失水平衡。

[0046] 采用 (Zhu 等 Macromolecular Rapid Comm. 2006, 27 :1023-1028) 文献公开方法进行力学性能和吸水性能检测, 所获得的水凝胶 : 强度 : 101kPa ; 延伸率 : 2206% ; 回弹性 : 85% ; 吸水性 : 1260 倍。