

Research of pH-Sensitive Properties and of Swelling Properties of P(AAM)/CCTO Hybrid Hydrogels in the Presence of CCTO

Xiao Zhang, Xiaoyan Jia, Zhanqing Liu*

College of Chemistry and Environment, Weinan Normal University, Weinan Shaanxi
Email: *wnliuzq@126.com

Received: Oct. 18th, 2016; accepted: Nov. 6th, 2016; published: Nov. 9th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The P(AAM) hydrogels and P(AAM)/CCTO hybrid hydrogels were prepared by free radical polymerization methods. The experimental results revealed that P(AAM)/CCTO hybrid hydrogels show a stronger pH-sensitivity and higher swelling properties by adjusting or modulating the concentration of the CCTO.

Keywords

Hybrid Hydrogels, CCTO, pH-Sensitive Properties

聚丙烯酰胺/CaCu₃Ti₄O₁₂杂合水凝胶的溶胀性及pH敏感性的研究

张笑, 贾小燕, 刘展晴*

渭南师范学院化学与环境学院, 陕西 渭南
Email: *wnliuzq@126.com

*通讯作者。

文章引用: 张笑, 贾小燕, 刘展晴. 聚丙烯酰胺/CaCu₃Ti₄O₁₂杂合水凝胶的溶胀性及pH敏感性的研究[J]. 化学工程与技术, 2016, 6(6): 139-143. <http://dx.doi.org/10.12677/hjct.2016.66019>

收稿日期：2016年10月18日；录用日期：2016年11月6日；发布日期：2016年11月9日

摘要

利用自由基聚合机理合成聚丙烯酰胺水凝胶(PAAM)和聚丙烯酰胺/CaCu₃Ti₄O₁₂杂合水凝胶(PAAM/CCTO)。研究表明,当将CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO)纳米粉末引入到PAAM网络中后得到的PAAM/CCTO杂合水凝胶能保持较好的膨胀性,同时发现,通过调节CCTO的含量可以增强杂合水凝胶pH敏感性。

关键词

杂合水凝胶, CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO), pH敏感性

1. 引言

水凝胶是以水作为分散介质,具有网状交联结构的水溶性的高分子聚合物。其被广泛应用于多种领域,如:干旱地区的抗旱,在化妆品中的面膜,退热贴,镇痛贴等领域[1][2]。水凝胶有各种分类方法,根据水凝胶网络键合的不同可以分为物理凝胶和化学凝胶。根据水凝胶对外界刺激的响应情况可分为传统的水凝胶和环境敏感的水凝胶两大类。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、压力等)微小的变化或刺激,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[1][2][3][4]。此类凝胶的突出特点是对环境的响应过程中其溶胀行为有显著的变化,利用这种刺激响应特性将其用作传感器、控释开关等,这也是研究者感兴趣的原因之一。

2. 实验过程

2.1. 实验试剂及仪器

试剂: 丙烯酰胺(AAM)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)、四甲基乙二胺(TEMED)、过硫酸铵(APS)、无机纳米化合物粉体 CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO)仪器: 超声波清洗机(KH-100E型)、集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)、电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

2.2. 杂合水凝胶的制备

配置4份相同的溶液,每份均由1g的AAM 0.0082g的BIS溶解于5.2ml去离子水中,混合均匀后。分别取0.05g(5%)、0.1g(10%)、0.15g(15%)的CCTO纳米粉末入到上述其中3份溶液中,将4组溶液分别放入超声波清洗机超声15min,使CCTO在溶液中分散均匀。然后在搅拌的过程中,分别向4份溶液中加入0.5ml的APS,0.12ml的TEMED,继续恒温搅拌直至反应聚合。将制备好的水凝胶样品取出,浸入蒸馏水中浸泡除去未反应杂质。

2.3. 溶胀性能的测试

首先分别将准确称量的纯凝胶和含不同CCTO(5%, 10%, 5%)的干凝胶放入烧杯中,加入去离子水和不同pH缓冲溶液(利用NaOH, HCl, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄配制PH=1.4, PH=7.4, PH=13的缓冲溶液),记录膨胀随时间的变化。注意在称量时,应用滤纸将表面多余的水吸去后准确称量为W_s,在这里,定义平衡溶胀比(ESR)和溶胀比(SR)分别为: $ESR = (W_s - W_d)/W_d$ 和 $SR = (W_s - W_d)/W_d$ 式中:

W_s —特定温度下水凝胶的质量； W_d —冷冻干燥后干凝胶的质量。对凝胶分别进行去离子水和不同 pH (PH = 1.4, PH = 7.4, PH = 13) 的缓冲溶液中溶胀比的测定并绘图(注：图中样品号 1 表示纯凝胶的溶胀比, 2 表示含 CCTO 为 5% 凝胶的溶胀比, 3 表示含 CCTO 为 10% 凝胶的溶胀比, 4 表示含 CCTO 为 15% 凝胶的溶胀比)。

3. 实验结果与分析

图 1 为水凝胶样品在纯水的平衡溶胀比。从图一可以看出，通过适当加如适量 CCTO 纳米粉末(10% CCTO)，可以改善杂合水凝胶在纯水中的平衡溶胀比，如果继续增加 CCTO 纳米粉末(15% CCTO)，反而是杂合水凝胶的平衡溶胀比下降，其平衡溶胀比明显低于纯水凝胶，这可能是 CCTO 纳米粉末的引进阻挡了水凝胶的内部交联，是的凝胶内部交联密度降低，从而溶胀比增加。如果继续增加 CCTO 纳米粉末的含量，大量 CCTO 纳米粉末的存在，占据水分子的存在空间，使得的凝胶吸附水含量降低，所以出现平衡溶胀比下降的现象[2]。同时也可以说明通过调节 CCTO 纳米粉末的含量可以控制水凝胶在纯水的平衡溶胀。

从图 2 中可以得到，在 PH 为 1.4 的缓冲溶液中，纯水凝胶的溶胀比达到 14 以上。加如 CCTO 纳米

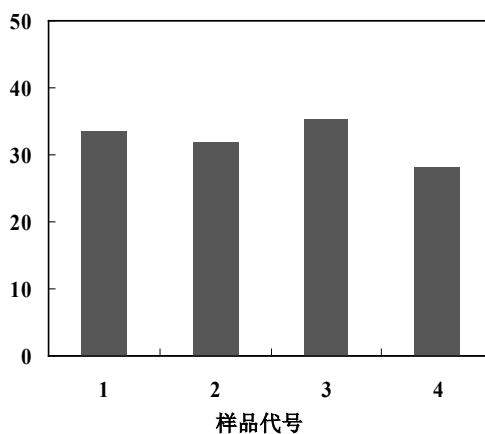


Figure 1. Equilibrium swelling ratios of hydrogels in distilled water

图 1. 水凝胶在纯水中的平衡溶胀比

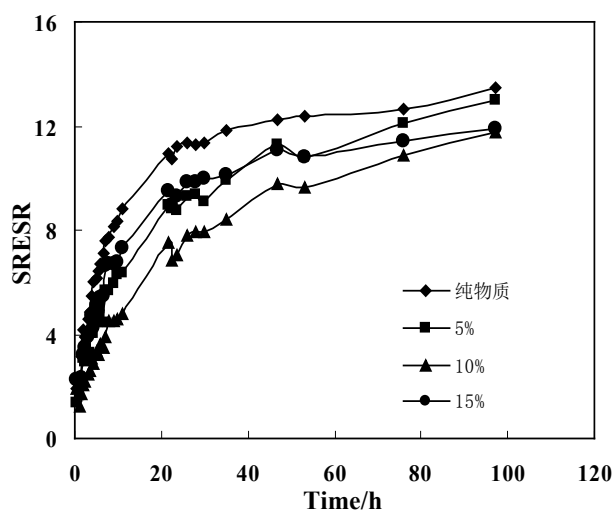


Figure 2. Swelling ratios of hydrogels in various buffer solutions of pH = 1.4

图 2. 水凝胶在 pH = 1.4 的缓冲溶液中的溶胀比

粉末的杂合水凝胶的溶胀比均表现出降低的现象,含 CCTO 纳米粉末为 10%的杂合水凝胶的溶胀比最低,含 CCTO 纳米粉末为 5%和 15%的杂合水凝胶的溶胀比几乎接近,但高于含 10%的 CCTO 纳米粉末的杂合水凝胶。

从图 3 可以看出,其溶胀比变化和图一比较相似。出现了同样的变化趋势,含 10% CCTO 纳米粉末的杂合水凝胶的溶胀比最低。

但是图 2 和图 3 中溶胶的溶胀性明显低于纯水环境下水凝胶的膨胀性,这可能归因于浸泡溶液的 pH 值和浸泡溶液中离子强度的不同所导致[2] [3]。

从图 4 中可以得到,水凝胶在 PH = 13 的缓冲溶液中纯物质的溶胀响应仍然为最大,但不同的是而含 CCTO 纳米粉体为 10%的杂合水凝胶的溶胀比比含 CCTO 纳米粉体为 5%和 15%的杂合水凝胶高,这

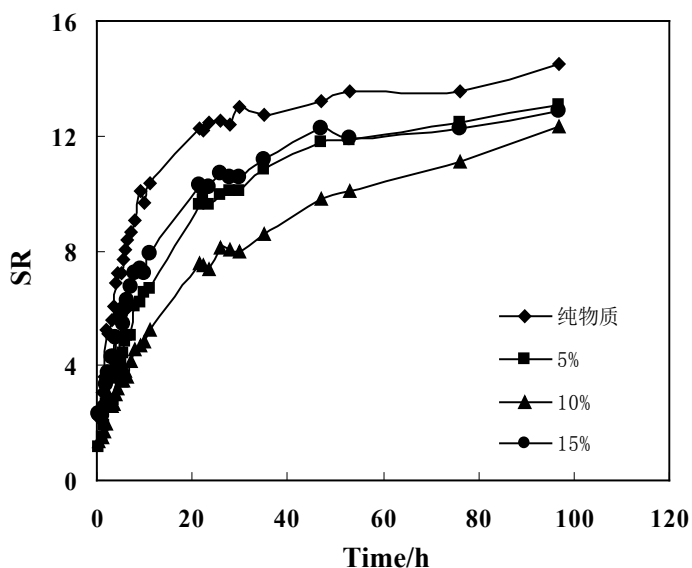


Figure 3. Swelling ratios of hydrogels in various buffer solutions of pH = 7.4

图 3. 水凝胶在 pH = 7.4 的缓冲溶液中的溶胀比

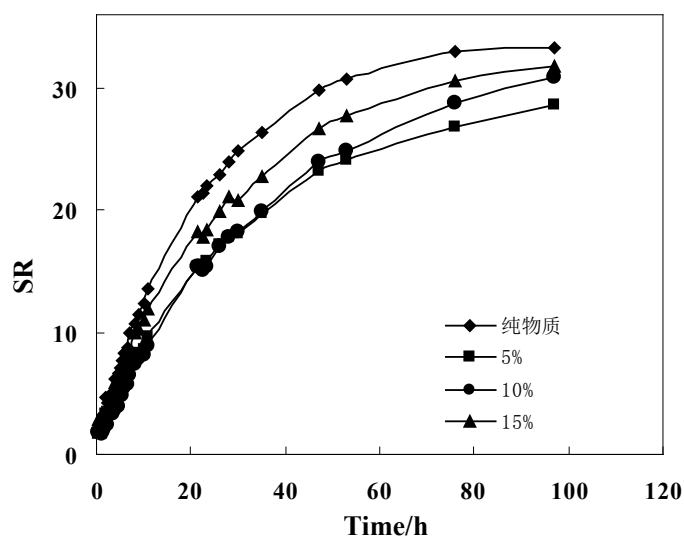


Figure 4. Swelling ratios of hydrogels in various buffer solutions of pH = 13

图 4. 水凝胶在 pH = 13 的缓冲溶液中的溶胀比

和在 $\text{PH} = 1.4$ 和 $\text{PH} = 7.0$ 的缓冲溶液中的杂合水凝胶的膨胀现象截然不同。同时也发现其溶胀性明显高于在 $\text{PH} = 1.4$ 和 $\text{PH} = 7.0$ 环境下水凝胶的膨胀性, 这进一步证明了 pH 值对溶胶膨胀性能的影响。这可能归因于浸泡溶液的 pH 值和浸泡溶液中离子强度的不同所导致[2] [3] [4] [5], 其 pH 值影响的原因: 这种现象可能是由于在酸性介质中凝胶网络形成的氢键所致, 氢键的存在限制了网络链的运动或松弛, 形成紧凑的水凝胶网络, 从而导致 ESR 较低。在碱性缓冲溶液中, 电离程度增强, $-\text{COO}^-$ 之间产生静电斥力。这种排斥力推动网络链段展开并吸引更多的水分子进入水凝中, 因此出现了在 pH 值较高的环境下, 凝胶的膨胀比增加的现象[2] [3] [4] [5]。

同时由图 2-4 也可以看到, 在低 PH 的缓冲溶液中含 CCTO 纳米粉体为 10% 的水凝胶溶胀比比其它杂合水凝胶溶胀比小, 而在高 PH 的缓冲溶液中含 CCTO 纳米粉体为 10% 的杂合水凝胶的溶胀比比其它杂合水凝胶溶胀比高, 因此可以得出: 含 CCTO 纳米粉体为 10% 的杂合水凝胶具有更好的 PH 敏感性。同时也说明通过调节 CCTO 纳米粉末的含量可以调制水凝胶的 PH 敏感性胀。

4. 结论

利用自由基聚机理合成 P(AAM)和 P(AAM)/CCTO 两种水凝胶, 发现这些凝胶均表现出 pH 敏感性; 同时发现含 CCTO 纳米粉体为 10% 的杂合水凝胶具有好的溶胀性和更加优越 PH 敏感性。

基金项目

陕西军民融合发展基金(16JMR02), 秦东化工, 材料技术调查(14TSXK04): 渭南师范学院研究项目(16ZRR02, 2015JYKX021); 渭南师范学院大学生创新训练项目(15YXK025)。

参考文献 (References)

- [1] 刘展晴. 聚苯胺碳纳米管杂合水凝胶的合成及膨胀性能研究[J]. 应用化工, 2011, 40(10): 1692-1698.
- [2] 刘展晴. 基于丙烯酰胺系列新型的合成与膨胀性能[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(2): 398-403.
- [3] 魏清渤, 高楼军, 付峰, 张玉琦, 等. PH 响应 PAA-g-PEG/PVP 半互穿网络水凝胶的制备以及溶胀动力学[J]. 化工进展, 2012, 31(1): 163-170.
- [4] Yi, J.Z. and Zhang, L.M. (2007) Studies of Sodium Humate/Polyacrylamide/Clay Hybrid Hydrogels. I. Swelling and Rheological Properties of Hydrogels. *European Polymer Journal*, **43**, 3215-3219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.023>
- [5] Kim, S.W., Kim, T. and Kim, Y.S. (2012) Surface Modifications for the Effective Dispersion of Carbon Nanotubes in Solvents and Polymers. *Carbon*, **50**, 3-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.011>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjctet@hanspub.org