

聚(N-异丙基丙烯酰胺)水溶液物理交联网络的形成过程*

曾 钊 童 真** 杨燕银

(华南理工大学材料科学研究所, 广州 510641)

摘要 对 PNIPAM/水体系的动态黏弹谱分析发现, 在相变温度(约 32°C)以下该体系为均相的黏弹性流体. 升温至 32°C 左右溶液发生相变, 贮存模量 G' 突然急剧增大, 超过了损耗模量 G'' , 表明体系形成了物理交联的网络结构. 以逾渗模型为基础, 分别利用动态标度理论和 Winter 判据决定了该体系的凝胶化温度 T_{gel} , 通过动态标度理论还得到了临界标度指数 $n = 0.79$, 与由逾渗模型预测的化学交联网络的标度指数值 0.67 不同, 这反映了物理交联网络的特殊性.

关键词 聚(N-异丙基丙烯酰胺) 物理交联 网络 凝胶化

聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)水溶液在 32°C 附近发生相变. 光散射^[1]、特性黏度^[2]等研究结果表明, 在稀的水溶液中 PNIPAM 的分子链在 $30 \sim 32^{\circ}\text{C}$ 范围发生 coil-globule 转变^[1], 分子的流体力学半径显著减小. 由高分辨核磁共振发现, 相变时大分子链的侧基异丙基之间形成了疏水结合^[3]. 然而, 当溶液浓度达到或超过临界交叠浓度 c^* (overlap threshold concentration, 对于非刚性链, 其中高分子质量分数 w 约为 0.001) 时, 分子链间存在物理缠结和拓扑缠结. 在前期实验中, 我们发现 PNIPAM 的水溶液在相变过程中形成了具有类似橡胶弹性的网络结构^[4], 形成网络的原因正是聚合物分子链间的疏水结合.

在本工作中, 为了进一步探讨网络形成的过程以及所形成的物理交联网络的特性, 我们通过 PNIPAM 水溶液的动态黏弹谱跟踪了相变过程中溶液结构的变化, 尝试采用逾渗模型(percolation)来分析转化过程并确定凝胶化点. 这样, 通过分子链运动状态变化在黏弹谱上的表现, 揭示相变所带来的微观上分子链相互作用的变化.

1 实验

1.1 PNIPAM 试样的制备^[2]

日本 Kohjin 公司的单体 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)经重结晶后在特丁醇中进行自由基聚合. 聚合后的产物采用逐步沉淀分级, 取一级分 D55-2-1A 为试样, 光散射法测得试样的重均分子量 $M_w = 174 \times 10^4$, 凝胶渗透色谱法给出 $M_w/M_n = 1.62$.

1.2 PNIPAM 试样的黏弹谱测定

采用 Rheometrics RFS-II 型流体黏弹谱仪测定 D55-2-1A 水溶液的动态黏弹谱. 用 Couette

1999-05-18 收稿, 2000-03-02 收修改稿

* 国家杰出青年科学基金资助项目(批准号: 29725411)

** 联系人. E-mail: mcztong@scut.edu.cn

型圆轴圆筒夹具, 外筒(cup)直径 33.96 mm, 内筒(bob)直径 32 mm, 长度 33.31 mm. 测试时试样温度采用循环水夹套控制, 其控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 PNIPAM/水溶液线性黏弹性范围的确定

当应变 g 较小时, 剪切模量 G 仅是时间或频率的函数, 与应变本身无关, 此时体系呈现

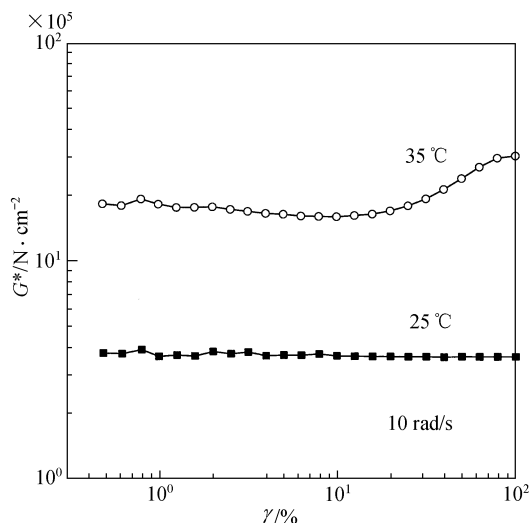


图 1 PNIPAM 的 $w = 0.0250$ 的水溶液在 25°C 和 35°C 下的复数模量 G^* 和应变 g 的关系

出线性黏弹性^[5], 现有的高分子黏弹性理论大多数也只适用于线性区域. 图 1 为 25°C 和 35°C , 试样 D55-2-1A 在水溶液中的质量分数 w 为 0.025 0 时, 在角频率 ω 为 10 rad/s 的正弦应变作用下的复数模量 G^* 曲线. 可以看到, 在应变 $g < 0.3$ 的区间内, 无论 25°C (相变前) 还是 35°C (相变后), 复数模量 G^* 不随应变变化, 呈现出线性黏弹性. 值得注意的是, 35°C 的 PNIPAM/水溶液已发生了相变. 所以, 本文的实验中采用应变 g 为 0.20, 以保证在线性范围内, 同时又能得到足够大的应力以提高数据的精度.

2.2 PNIPAM 水溶液相变过程中凝聚结构的形成

为了探讨 PNIPAM 水溶液在相变过程中

溶液结构的变化, 测定了 D55-2-1A 水溶液 ($w = 0.0122 \sim 0.050$) 相变前 (25°C) 和相变后 (35°C) 的动态模量随频率的变化, 如图 2 所示. 图 2(a) 为相变前贮存模量 G' 和损耗模量 G'' 随角频率 ω 的变化. 为了便于分辨, 不同浓度溶液的曲线沿横轴方向进行了平移, 移动因子 a 在

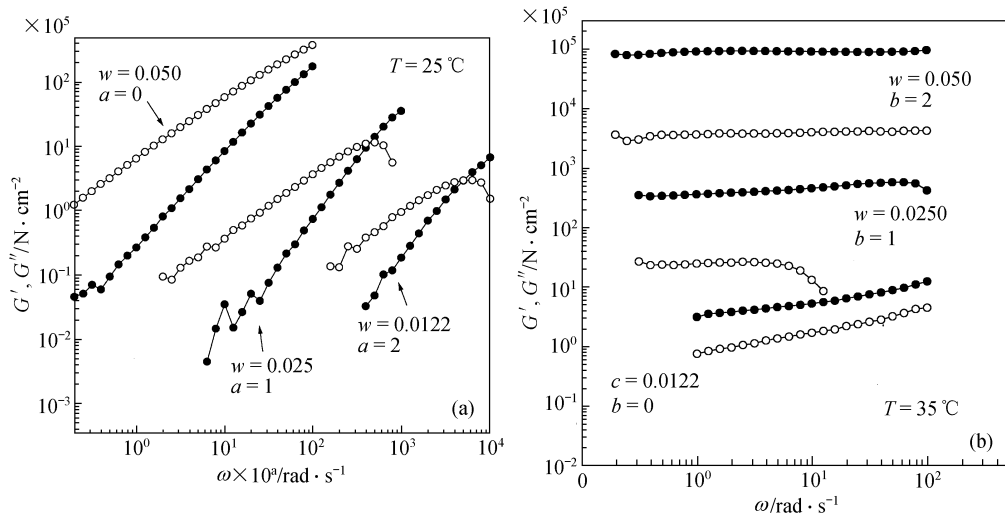


图 2 PNIPAM/水在 25°C (a) 和 35°C (b) 下的动态模量 G' 和 G'' 随应变频率变化曲线

●— G' , ○— G''

图中给出. 在低频区域, G' 和 G'' 分别与 $w^{1.9}$ (对 $w = 0.050$ 的溶液观测 w 尚过高) 和 $w^{1.0}$ 成比例, 随着频率的升高, G'' 对 w 曲线出现一极大值. 而 G' 却始终单调增加, 没有出现平台. 较低浓度时 PNIPAM 在水溶液中的运动基本与 Rouse 和 Zimm 理论^[5]相符合, 因为存在分子量分布, 没有达到理论预测的 $G' \sim w^2$. 而在较高的频率下, G' 对 w 的斜率更接近 Zimm 理论所预测的 $2/3$. 上述结果表明, 在 25°C 时, 即使浓度达到 $w = 0.050$, PNIPAM 水溶液仍为均相的黏弹性流体. 随着浓度的升高, 贮存模量和损耗模量都有大幅度提高, 但都无平衡模量出现, 说明没有形成分子间的拓扑缠结网络.

图 2(b) 为相变后 3 种不同浓度的 D55-2-1A 水溶液动态模量的频率扫描. 我们也将不同浓度的曲线沿纵轴方向进行了平移, 移动因子 b 也在图中给出. 与 25°C 时完全不同的是, 在相当宽的频率区域出现了平台(plateau), 且贮存模量 G' 高于损耗模量 G'' , 这是溶液中形成了网络结构的特征. 上述现象说明, 在 35°C 时 PNIPAM/水体系中的大分子链之间相互聚集, 形成了物理交联的网络结构, 而起交联作用的就是分子间的疏水结合^[3,4].

2.3 PNIPAM/水体系中物理交联网络的形成过程

为了跟踪相变时 PNIPAM/水溶液中网络结构的形成过程, 我们将不同浓度的 D55-2-1A 水溶液以 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 升温至 38°C , 测定了贮存模量 G' 和损耗模量 G'' 随温度的变化, 如图 3 所示. 实验的应变和角频率分别为 0.20 和 10 rad/s , 以确保在线性范围内. 从图可以看出, 各个不同浓度的体系, 当温度低于 32°C 时, G' 均小于 G'' , 表明体系以黏性为主. 在 32°C 左右, G' 急剧上升并在 33°C 左右超过 G'' , 同时, G'' 出现极小值. G' 突变的温度随着浓度的增大而降低, 而对于 $w = 0.0122, 0.0250$ 和 0.050 的溶液, G'' 出现极小值的温度分别为 $34.0, 33.5$ 和 32.8°C . 这种模量随温度的变化规律说明, PNIPAM 溶液中的物理交联网络不是逐渐形成的, 而是在相变的瞬时形成的. 体系的浓度较高, 则形成网络的温度较低, 结果表现为 G' 的突变温度和 G'' 的极小值温度都随浓度增大而降低. 此过程具有很好的可逆性和再现性, 将溶液冷却后经过一段时间再重新升温, 可以得到相同的结果.

2.4 PNIPAM/水溶液网络形成过程的理论描述

PNIPAM/水体系在相变时, 由分子分散的黏弹性流体转变成具有弹性网络结构的微凝胶. 为了分析转变过程并确定凝胶化点, 我们尝试采用 de Gennes^[6]提出的逾渗模型(percolation). 该模型被广泛用来描述无序系统中由于相互连接(interconnection)程度变化所引起的效应. 在 PNIPAM/水溶液相变过程中, 当分子

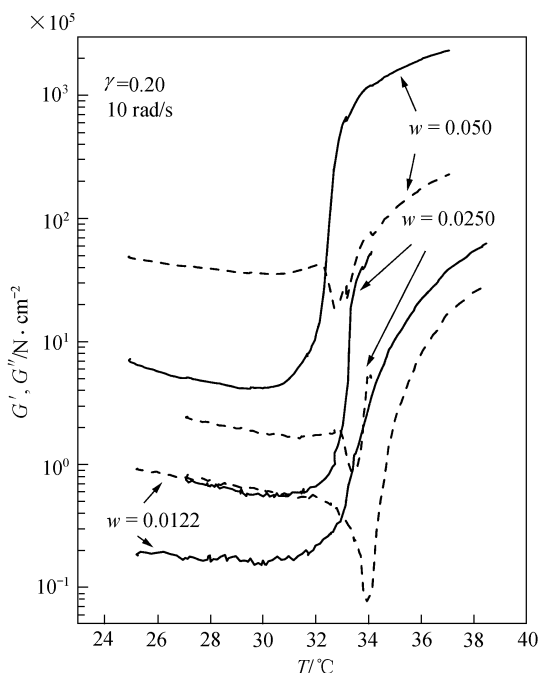


图3 不同浓度的 PNIPAM 水溶液在升温过程中的动态模量变化
实线: G' ; 虚线: G''

链间的物理交联增加到一定程度时, 在宏观上就表现出网络弹性. 设可形成交联点的基团中参与交联的几率为 p , 而形成网络所需的临界值为 p_c , 设 h_0 为在临界点附近体系的黏度, G_e^0 为临界点附近体系的平衡模量, 而 e 为与临界点的相对距离(交联程度) $e = |p - p_c| / p_c$, 则根据逾渗模型:

$$h_0 \propto e^{-k}, \quad p < p_c, \quad (1)$$

$$G_e^0 \propto e^z, \quad p > p_c, \quad (2)$$

其中 k 和 z 为临界指数. Martin 等^[7]预测 $k = 1.33$, $z = 2.67$. 然而, 直接利用上述平衡模量和零切黏度的方法来判定凝胶化点是相当困难的, 因为涉及到一个从 p 到 p_c 的外推过程. 根据动态标度理论(dynamic scaling theory)理论^[7], 凝胶化点时有

$$G' \propto G'' \propto \omega^n, \quad p = p_c, \quad (3)$$

损耗角正切 $\tan \delta$ 为

$$\tan \delta = G'' / G' = \tan(n\delta / 2), \quad (4)$$

即凝胶化点时 $\tan \delta$ 不随频率变化. 由逾渗模型, 临界标度指数(scaling exponent) n 可由下式计算^[7]:

$$n = z / (k + z), \quad (5)$$

其中 z 和 k 分别对应于(1)和(2)式中临界指数.

Winter 等^[8]测定了聚二甲基硅氧烷化学交联反应在不同反应时间 t 的动态模量, 发现当 $t = t_c$ 时(t_c 为达到凝胶化点的反应时间), 损耗模量和贮存模量在很宽的频率范围内相等, 即

$$G' = G'' \propto \omega^n, \quad n = 1/2, \quad (6)$$

他们将上式作为判断凝胶化点的基准.

我们分别采用上述两种方法判定 PNIPAM/水体系的凝胶化温度 T_{gel} . 由(4)式可知, 在 T_{gel} , 此时的 $\tan \delta$ 与频率无关. 如果测定数个频率下的 $\tan \delta$ 随温度变化曲线, 它们的交点所对应的温度即为 T_{gel} . 图 4 为两个浓度的 PNIPAM/水溶液分别在 10 和 5 rad/s 下的 $\tan \delta$ 对温度曲线, 它们的交点分别为 31.0°C ($w = 0.0250$) 和 31.5°C ($w = 0.0122$). 由 T_{gel} 下的 $\tan \delta$ 值, 用(4)式可得两种浓度的 n 分别为 0.794 和 0.791. 可见, n 不随浓度而改变. 若取 $k = 1.33$, $z = 2.67$, 由(5)式得到 n 为 0.67. 可见, 由逾渗模型预测的指数 n 与 PNIPAM/水溶液的实测值还有一定的差距. 我们认为, PNIPAM/水溶液相变形成的是一种物理交联网络, 交联点的位置与配位数都是随机的, 且有一定的寿命, 根据化学交联反应确定的 k 和 z 值可能不适用于物理交联网络. 实际上, 对于各种物理凝胶体系的研究发现^[9~11], 其标度指数 n 介于 0.1 ~ 0.8 之间.

根据 Winter 等人的判据来确定 PNIPAM/水溶液的凝胶化温度 T_{gel} , 就要找到升温过程中无频率依赖性的 $G' = G''$ 的温度. 现将两个频率下的动态模量对温度曲线合并如图 5 中, 上图中的浓度 w 为 0.0250, 下图的浓度 w 为 0.0122. 从图上可以发现, 对任何一个浓度的溶液来说, 两个频率下的 $G'(T)$ 和 $G''(T)$ 曲线的交点几乎相同, 这说明有 $G' = G''$ 而与频率无关的温度存在. 按照 Winter 等人的观点, 这个温度就是凝胶化温度 T_{gel} , 得浓度 w 分别为 0.0122 和 0.0250 时, T_{gel} 分别为 32.9°C 和 32.8°C .

对于 PNIPAM/水溶液升温凝胶化过程, 我们用 DST 理论和 Winter 法来确定了其凝胶化点的

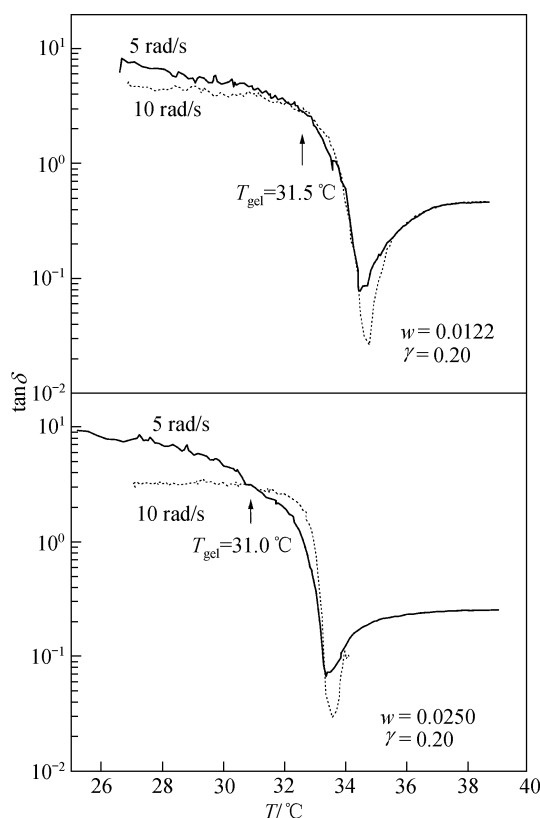


图 4 PNIPAM 水溶液在两种不同频率下体系的损耗角正切随温度变化曲线

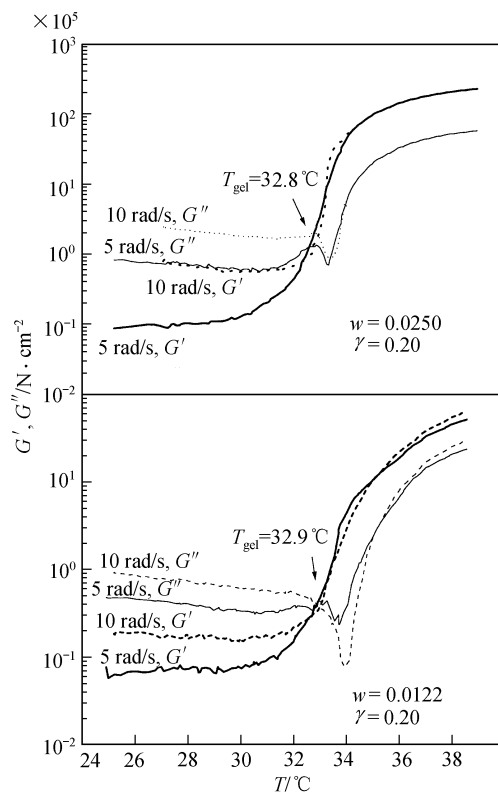


图 5 PNIPAM 水溶液在两种频率下体系的模量随温度变化曲线

温度 T_{gel} , 并将结果及浊点温度 $T_{\text{clo}}^{1)}$ 列入表 1 中进行比较. 可见 T_{gel} 与 T_{clo} 非常接近, 说明相

表 1 D55-2-1A/水溶液的凝胶化点和浊点温度

w	$T_{\text{gel}}/^{\circ}\text{C}^{\text{a})}$	$T_{\text{gel}}/^{\circ}\text{C}^{\text{b})}$	$T_{\text{clo}}/^{\circ}\text{C}$
0.012 2	31.0	32.9	32.9
0.025 0	31.5	32.8	32.9

a) 根据动态标度立论确定

b) 根据 Winter 方法确定

变是高分子链间形成物理交联网络的宏观表现. 同时也可看到, 同一浓度溶液的这 3 个温度是不同的, 根据动态标度理论(DST)得到的 T_{gel} 最低而 T_{clo} 最高, 这实质上反映的是网络形成过程中的不同状态. 凝胶化是从溶液状态的 $G' < G''$ 发展到交联网络的 $G' > G''$, 因此也就是 $\tan \delta > 1$ 向 $\tan \delta < 1$ 的变化过程. DST 理论的 T_{gel} 是在 $\tan \delta > 1$ 的状态, 此时网络发展尚不完全; 而 Winter 法的 T_{gel} 是处于 $G' = G''$, 网络发展得比较充分. 相变温度 T_{clo} 时分子间的交联网络已聚集成由高分子链桥连的微凝胶粒子, 表现出宏观的混浊现象.

参 考 文 献

- 1 Zhou S, Wu C. Thermodynamically stable globule state of a single poly (N-isopropyl acrylamide) chain in water. *Macromolecules*, 1995, 28: 5 388 ~ 5 395
- 2 曾 钊, 童 真, 佑藤尚弘. 聚(N-异丙基丙烯酰胺)的分子链特性. *中国科学, B 辑*, 1999, 29(5): 426~431
- 3 Zeng F, Tong Z, Feng H. NMR investigation of phase separation in poly (N-isopropyl acrylamide)/ water solutions. *Polymer*, 1997, 38(22): 5 539 ~ 5 543
- 4 Zeng F, Zheng X, Tong Z. Network formation in poly (N-isopropyl acrylamide)/water solution during phase separation. *Polymer*, 1998, 39(5): 1 249 ~ 1 253
- 5 Ferry J D. *Viscoelastic Properties of Polymer*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 122 ~ 123
- 6 de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. New York: Cornell Univ Press, 1979. 89 ~ 90
- 7 Martin J E, Adolf D, Wilcoxon J P. Viscoelasticity near the Sol-gel transition. *Phys Rev*, 1989, A39: 1 325 ~ 1 332
- 8 Winter H H, Chambon F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer. *J of Rheology*, 1986, 30(2): 367 ~ 376
- 9 Yu J M, Jerome R. Triblock copolymer based thermoreversible gels. 3. Effect of stereocomplexation with iPMMA. *Macromolecules*, 1996, 29: 8 371 ~ 8 378
- 10 Richtering H W, Gagnon K D, Lenz R W, et al. Physical gelation of a bacterial thermoplastic elastomer. *Macromolecules*, 1992, 25: 2 429 ~ 2 436
- 11 Lin Y G, Malin D T, Chien J C W, et al. Dynamic mechanical measurement of crystallization-induced gelation in thermoplastic elastomeric poly (propylene). *Macromolecules*, 1991, 24: 850 ~ 856