



纳米复合水凝胶的力学行为与刺激响应性

王涛^{①②}, 胡小波^①, 刘新星^①, 童真^{①*}

① 发光材料与器件国家重点实验室; 华南理工大学材料科学研究所, 广州 510640

② 制浆造纸工程国家重点实验室; 华南理工大学轻工与食品学院, 广州 510640

*通讯作者, E-mail: mcztong@scut.edu.cn

收稿日期: 2011-11-24; 接受日期: 2011-12-13; 网络版发表日期: 2012-04-12

doi: 10.1360/032011-771

摘要 纳米复合水凝胶(nanocomposite hydrogels, NC 凝胶)由于其简便的制备方法、独特的组成、优异的力学性能、高光学透明度以及良好的溶胀/去溶胀性等, 引起了广泛的关注. 近年来, 本课题组在 NC 凝胶的力学行为及刺激响应性 NC 凝胶的制备方面取得了可喜的研究成果. 观察到新合成的和溶胀平衡的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)-锂藻土 Laponite NC 凝胶的超拉伸性, 发现了在大应变下的应变硬化现象; 发现利用 Mooney-Rivlin 方程可以描述 NC 凝胶的压缩应力-应变, 但不能描述较大的应变硬化; Creton 模型能很好地描述 NC 凝胶在大形变下的应力-应变曲线, 特别是凝胶的应变硬化; 从 NC 凝胶小应变下的平衡剪切模量得到了有效交联密度, 观察到 NC 凝胶形变-回复过程的迟滞现象, 测定了 NC 凝胶的松弛指数. 我们认为 NC 凝胶具有超拉伸性的原因是其较低的交联密度和适度的松弛速率; 在响应性 NC 凝胶的制备方面, 发现了溶胶型 Laponite 的水分散液的稳定窗口, 避免了加入离子性单体引起的聚集沉淀; 通过共聚制备了具有超拉伸性、pH 响应或温度和 pH 双响应的透明 NC 凝胶. 本文主要综述了我们课题组在 NC 凝胶力学行为及响应性 NC 凝胶领域的一些研究进展, 并分析了 NC 凝胶研究领域仍然未解决的科学问题, 以及今后可能的发展方向.

关键词

纳米复合水凝胶
超拉伸性
应变硬化
交联密度
环境响应性

1 引言

凝胶材料因在药物控释、物质分离、组织工程等领域的潜在应用价值受到广泛关注. 上世纪的研究主要集中在凝胶的溶胀行为、各种响应性水凝胶的制备与响应性、以及具有高速率溶胀/去溶胀凝胶的制备等, 相关的理论也得到了发展和完善. 但是由于水凝胶中 80%左右都是水, 强度很低, 无法满足应用的要求. 本世纪以来, 凝胶材料最大的突破在于成功制备了多种高强度和高断裂伸长率的水凝胶, 包括拓扑凝胶^[1]、由锂藻土交联的纳米复合水凝胶(nanocomposite hydrogels, 简称 NC 凝胶)^[2]、双网络

水凝胶^[3]、高分子复合微球凝胶^[4]、四臂-PEG 凝胶^[5]等. 高力学性能水凝胶的出现, 极大地拓宽了水凝胶的应用领域, 如作为人体组织(关节软骨、肌腱、韧带等)的替代物. NC 凝胶由于具有制备方法简单以及可用做细胞培养材料^[6-8]和分离材料^[9]等优点, 引起了广泛的研究.

2002 年, Haraguchi 等人^[2]首次在不添加化学交联剂的情况下, 用 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)在锂藻土 Laponite 水分散液中原位聚合, 得到了具有优异力学性能和高透明度的 NC 凝胶. Laponite 是一种直径约 30 nm, 厚度约 1 nm 的片状黏土, 表面带有大量负电荷, 它在 NC 凝胶中起了多官能度交联剂的作用.

用^[10]. NC凝胶的拉伸强度比化学交联水凝胶高10倍, 断裂伸长率高达1000%; NC凝胶不仅可承受拉伸和压缩, 还可承受弯曲、扭曲、甚至打结等形变^[11]. Haraguchi等人^[12-14]还报道了多种因素(单体种类及浓度、Laponite浓度以及凝胶含水量)对NC凝胶力学性能的影响. 朱美芳等人^[15, 16]则利用丙烯酰胺(AAm)合成了具有优异回弹性及超高断裂伸长率(2500%)的NC凝胶. 关于NC凝胶高力学性能的形成, Haraguchi等人^[12]从实验现象推测, 在聚合反应开始前, 单体与引发剂吸附在Laponite片表面, 并在Laponite片表面引发聚合, 从而在初期形成大量的一端固定在Laponite表面的聚合物分子链, 聚合物链不断增长, 最后双基终止形成交联网络. Shibayama等人^[17, 18]利用动态光散射(DLS)和小角中子散射(SANS)观察了NC凝胶的形成过程, 发现在初期体系发生了各态遍历-非各态遍历转变(ergodic-nonergodic transition), 此过程中高分子链将邻近多个Laponite粒子联结成微凝胶簇, 簇的尺寸比一般化学交联凝胶中的要大. 他们推测, 在Laponite片周围形成了厚度约1 nm的高分子层, 可能是由于生成的高分子与Laponite之间有较强的相互作用. Shibayama等人^[19]还通过SANS研究了NC凝胶的变形, 认为在拉伸过程中Laponite的表面法线方向沿拉伸方向取向, 凝胶内的高分子链也沿着拉伸方向被拉长. 但是, 关于NC凝胶力学性能的描述很凌乱; 同时, NC凝胶也局限于丙烯酰胺及其衍生物单体.

本课题组从研究聚合体系中各组分与Laponite之间相互作用力入手, 探讨了各组分对Laponite分散液稳定性的影响; 通过在Laponite分散液的稳定窗口使阳离子或阴离子单体共聚, 制备了具有pH或温度和pH双响应的超拉伸高力学性能NC凝胶; 系统观测并描述了NC凝胶的力学行为, 特别是溶胀平衡NC凝胶在大形变下的应变硬化表现; 考察了有效网络链密度及松弛指数. 本文将主要综述我们课题组在NC凝胶力学行为及响应性NC凝胶领域的一些研究进展.

2 NC凝胶的力学行为

2.1 NC凝胶的大形变力学行为

为系统地认识NC凝胶的力学行为, 我们分别考察了NIPAm单体原位聚合的NC凝胶在小应变和大

应变下的力学行为, 特别对在去离子水中溶胀平衡后NC凝胶的力学行为进行了理论描述. 动态黏弹谱显示, NC凝胶在小应变下平衡剪切模量随Laponite含量的增加呈线性增加, 该结果说明无论凝胶溶胀与否, 以Laponite为交联剂的NC凝胶在小形变下均表现为橡胶弹性. 为了探讨NC凝胶在大形变下是否还保持橡胶弹性, 我们对其进行了单轴压缩和拉伸实验.

图1为不同Laponite XLS含量的新制备和溶胀平衡时NC凝胶的单轴压缩和拉伸的真应力-形变曲线^[20], 所谓真应力是考虑了试样截面积随形变的变化, 形变是试样受力方向的长度与形变前长度之比. 由压缩曲线(图1(a)和(b))可以看出, 在形变较小时, 凝胶的应力-应变曲线基本为直线, 表明凝胶处于胡克弹性状态. 当形变增大时, 应力急剧增大, 呈现非胡克弹性. 随着NC凝胶中Laponite含量的增加, 应力-应变曲线上应力急剧增大的转折点出现在更小的形变处. 与新制备试样相比, 溶胀平衡的试样应力急剧增大的转折点位于较大形变处, 这是因为溶胀试样的交联密度降低, 试样变软. 为了观察NC凝胶的破坏行为, 测定了拉伸真应力-形变曲线(图1(c)和(d)). 新制备的NC凝胶试样的拉伸强度随Laponite含量的增加而增高, 断裂伸长率则降低, 这是由于交联点密度增加的缘故. 我们注意到断裂伸长率都大于1000%, 说明具有超拉伸性. 溶胀平衡NC凝胶试样的拉伸强度和断裂伸长率都随Laponite含量的增加而增大, 这是由于含Laponite越少的凝胶其平衡溶胀比越大, 凝胶中的高分子链在溶胀平衡时越伸展, 导致了虽然Laponite含量低但断裂伸长率也低的特殊表现. 溶胀平衡的NC凝胶试样的断裂伸长率高于300%, 而传统化学交联水凝胶的断裂伸长率基本低于200%^[13], 溶胀的NC凝胶表现出优于化学交联水凝胶的拉伸特性. 图1中的插图表示NIPAm含量为1 mol/L, Laponite XLS含量为4 w/v%的NC凝胶(N1S4)压缩前后的照片. 无论溶胀与否, N1S4凝胶试样压缩后都没有被破坏, 试样在应力撤除后不能马上恢复形状, 溶胀平衡的试样比新制备的试样恢复快.

不同丙烯酰胺类单体在Laponite悬浮液中原位聚合制备的NC凝胶, 断裂伸长率有所不同. 我们用丙烯酰胺(AAm)制备的Laponite-AAm NC凝胶断裂伸长率超过4000%^[21]; 而在PNIPAm-Laponite NC凝

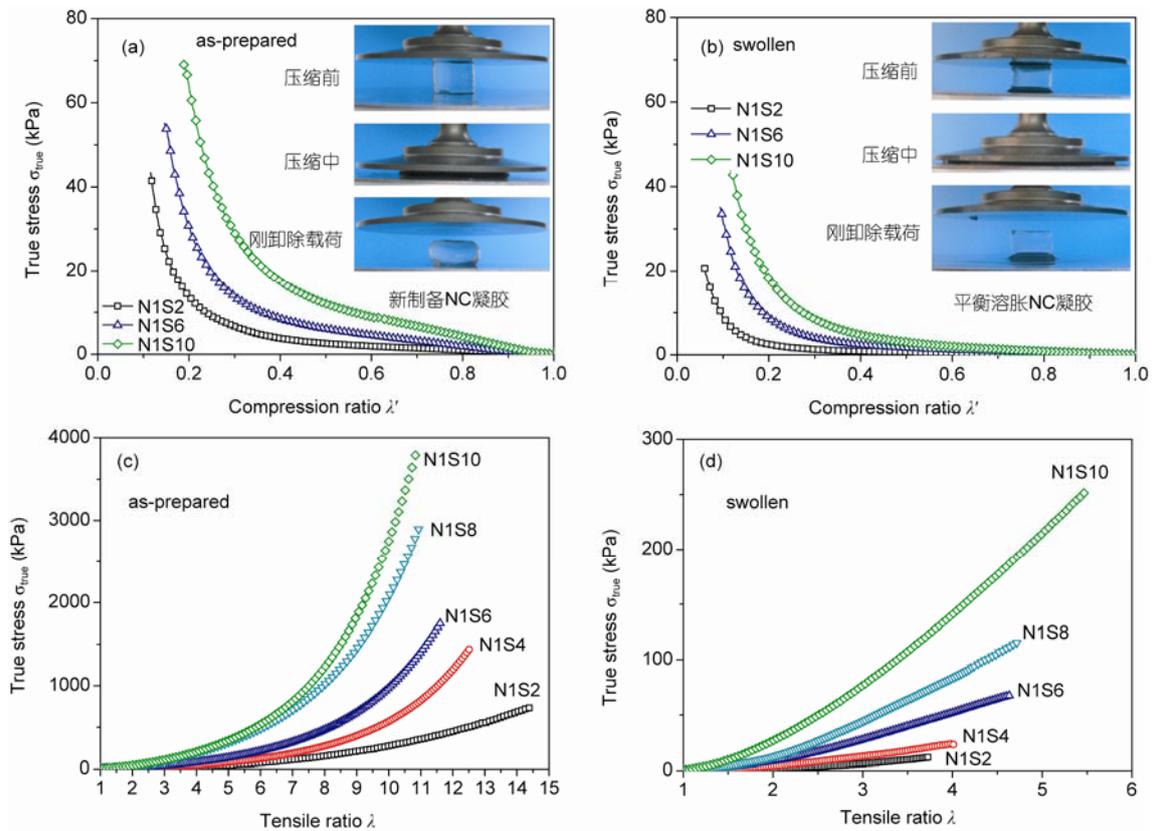


图1 不同 Laponite XLS 含量的新制备和溶胀平衡时 NC 凝胶的单轴压缩及拉伸真应力-形变关系. (a)新制备 NC 凝胶的单轴压缩过程; (b)溶胀平衡时 NC 凝胶的单轴压缩过程; (c)新制备 NC 凝胶的单轴拉伸过程; (d)溶胀平衡时 NC 凝胶的单轴拉伸过程. (a)和(b)中插图分别为新制备和溶胀平衡 N1S4 凝胶单轴压缩过程图^[20]

胶中添加聚乙二醇(PEG), 也可以提高断裂伸长率至 2000%以上, 但拉伸强度会有所下降^[22]. 同时, 不同的拉伸速率也会影响 NC 凝胶的断裂伸长率, Laponite 含量较低的 NC 凝胶的断裂伸长率受拉伸速率的影响较小, Laponite 含量较高的 NC 凝胶的断裂伸长率随拉伸速率的提高而降低^[21].

2.2 NC 凝胶力学行为的模型描述

为描述 NC 凝胶的力学行为, 我们用 Mooney-Rivlin 公式对凝胶压缩的应力-应变曲线进行了拟合. Mooney-Rivlin 公式是描述橡胶应力-应变关系的唯象性半经验方程, 常用于未溶胀的凝胶^[23-25]. 设试样不可压缩, 有如下关系式^[26-28]:

$$\sigma_{true} = -\left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda'}\right)\left(\lambda'^2 - \frac{1}{\lambda'}\right) \quad (1)$$

其中 $2C_1$ 和 $2C_2$ 为常数. 使用此公式可以较好的对压缩实验结果进行拟合, 说明用于橡胶领域的

Mooney-Rivlin 模型可以很好地描述 NC 凝胶在大应变压缩下的非线性行为. 拟合得到的 C_1 的值随 NC 凝胶中 Laponite 含量增加而增大, 反映了模量的变化. C_2 的值则与硫化合成橡胶的相近^[20].

但是, 采用拟合压缩实验结果得到的 C_1 和 C_2 值不能描述同一试样的拉伸应力-应变曲线, 这说明压缩和拉伸条件下的应力-应变曲线不能使用同样的参数进行拟合. 采用 Mooney-Rivlin 公式对拉伸应力-应变结果进行拟合后发现, 对溶胀平衡的 NC 凝胶试样, 拟合曲线与实验数据在整个应变范围内都非常吻合; 对新制备的 NC 凝胶试样, 则拟合曲线只有在形变较小时($\lambda < 2$)才与实验结果一致. 这是因为在高形变下凝胶发生了应变硬化(strain hardening, 图 1). 溶胀平衡 NC 凝胶亦如此. 可见, Mooney-Rivlin 公式难以描述拉伸和压缩的应变硬化现象.

因此, 我们采用了由 Creton 等提出的新模型, 它由一个上随体(upper-convected) Maxwell (UCM)模型

与一个 Gent 应变硬化模型并联而成的^[29]. 拉伸应力可表示为:

$$\sigma_{\text{true}}(\lambda) = \sigma_v(\lambda) + \sigma_e(\lambda) \quad (2)$$

其中黏弹性应力 σ_v 为:

$$\sigma_v(\lambda) = \frac{2G_v D_e}{1-2D_e} \left(1 - \exp\left(-\frac{1-2D_e}{D_e}(\lambda-1)\right) \right) + \frac{G_v D_e}{1+D_e} \left(1 - \exp\left(-\frac{1+D_e}{D_e}(\lambda-1)\right) \right) \quad (3)$$

应变硬化应力 σ_e 为:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{G_e}{1 - \frac{\lambda^2 - 1}{J_m}} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (4)$$

G_v 表示黏弹性部分的初始剪切模量, D_e 为德博拉数 (即黏性部分的松弛时间和应变速率的乘积), G_e 为小应变下的平衡剪切模量, J_m 为第一应变不变量的最大值.

图 2 为用 Creton 模型对新制备和溶胀平衡的 NC 凝胶拉伸及压缩实验数据进行拟合的部分结果与拟合参数 (空心图标为实验数据, 实线为拟合曲线). 与 Mooney-Rivlin 模型不同, Creton 模型考虑了应变硬化, 因此可以较好地描述 NC 凝胶在小应变和大应变下压缩和拉伸的实验结果 (图 2(a-d)).

2.3 NC 凝胶的有效网链密度

凝胶的力学性能与有效网链密度密切相关. 采用橡胶弹性理论, 由小应变下等温频率扫描得到的平衡剪切模量 G_e 计算了 PNIPAm-Laponite NC 凝胶的有效网链密度 N ^[21, 22, 30, 31], 见图 3(a). 不论凝胶是否溶胀, N 值均随 Laponite 含量 C_{XLS} 的增加而增大, 说明 Laponite 在 NC 凝胶中起着交联点的作用. 另一方面, 由于溶胀后凝胶体积增大, 使得其 N 值比新制备试样低很多. 根据新制备 NC 凝胶的有效网链密度和平衡溶胀比可以算出溶胀平衡凝胶的有效网

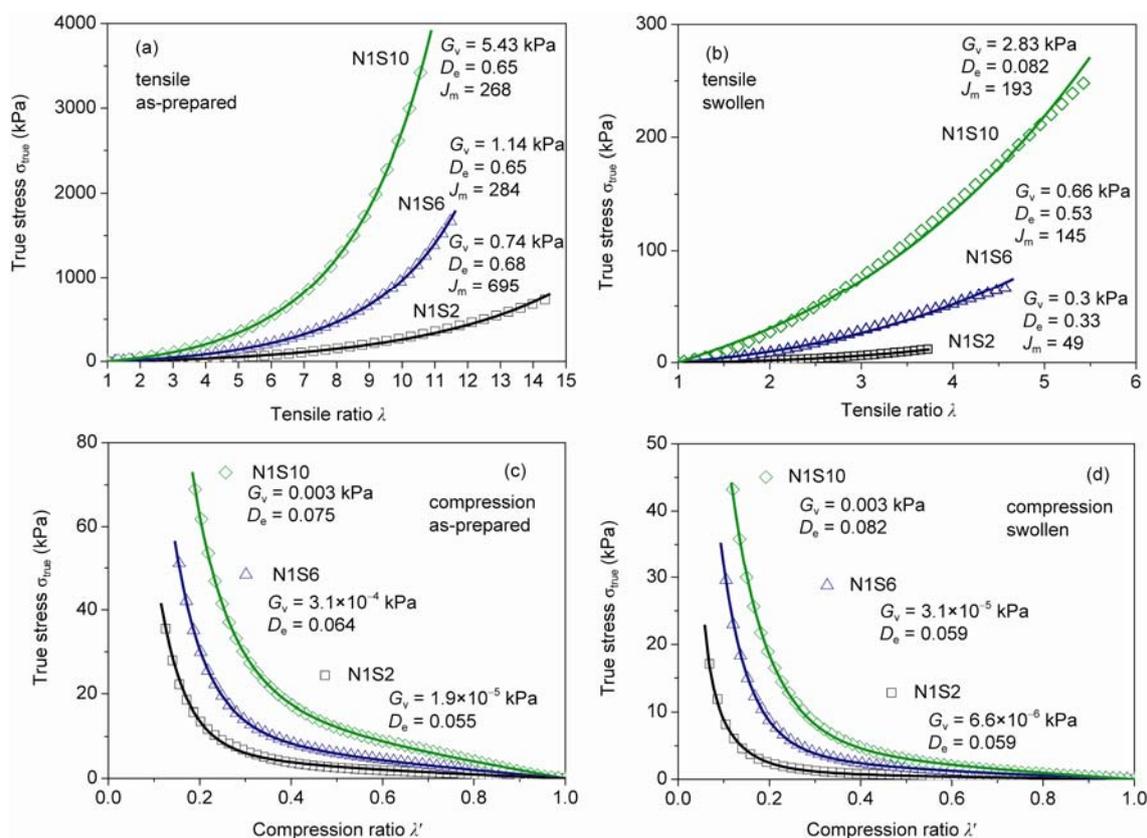


图 2 新制备和溶胀平衡 NC 凝胶的拉伸应力-形变及压缩应力-应变曲线及 Creton 公式(5)拟合结果(实线). (a)新制备 NC 凝胶的单轴压缩; (b)溶胀平衡时 NC 凝胶的单轴压缩; (c)新制备 NC 凝胶的单轴拉伸; (d)溶胀平衡时 NC 凝胶的单轴拉伸. 拟合(c)和(d)时分别采用(a)和(b)拟合得到的 J_m 值^[20]

链密度 N' , N' 值与溶胀凝胶平衡模量计算得到的 N 值基本一致, 意味着 NC 凝胶在溶胀过程中仅仅是网络膨胀, 交联点没有被破坏.

由交联点密度还计算了 PNIPAm-Laponite NC 凝胶中交联点间的分子量 $M_c = \rho^*/N$, ρ^* 是凝胶中高分子的密度(由纯 PNIPAm 密度 1.386 g/cm^3 与 PNIPAm 在新制备 NC 凝胶中的体积分数约 0.10 得到), 结果见图 3(b). 新制备 NC 凝胶的 M_c 基本在 $10^4 \sim 10^5$, 随凝胶中 Laponite 含量的增加而减小, 如此高的 M_c 是 NC 凝胶具有超拉伸性的原因之一.

我们还计算了单个 Laponite 片上吸附的有效网链数 N_{eff} (即单个黏土片的官能度).

$$N_{\text{eff}} = \frac{2NAN_A}{C_{\text{XLS}}S} \quad (5)$$

数字 2 表示要形成有效交联网络, 一条分子链两端需连接到两个 Laponite 片上, 形成有效交联点的个数为 2; N_A 为阿伏伽德罗常数; S 和 A 分别为 Laponite XLS 的比表面积($330 \text{ m}^2/\text{g}$)和单个 Laponite 片的表面积($1.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$). N_{eff} 与 C_{XLS} 的关系如图 3(c)所示, N_{eff} 基本在 165 左右, 随 Laponite 含量的增加变化很小, 进一步证明 Laponite 在 NC 凝胶起着多官能度交联点的作用.

2.4 NC 凝胶的迟滞与松弛行为

我们还发现 NC 凝胶形变-回复过程存在迟滞现象, Laponite 含量越高, 迟滞越明显^[20]. 我们认为, 这是由于拉伸 NC 凝胶中取向的 Laponite 片和高分子链的松弛均需要时间, Laponite 含量高的凝胶有更多需要解取向的 Laponite 片, 因此迟滞更明显. 溶胀平衡的 NC 凝胶的迟滞明显削弱, 是由于溶胀后体积膨胀使得 Laponite 片的运动和高分子链的松弛更为容易.

通过聚丙烯酰胺(PAAm)-Laponite NC 凝胶松弛模量 $G(t)$ 随时间的变化, 与化学交联剂 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺(BIS)交联的 OR 凝胶进行比较, 进一步揭示 NC 凝胶的松弛行为. 松弛模量的测定方法如下: 使用流变仪在一定温度下对凝胶试样施加一定的应变(如 0.5%), 然后跟踪模量随时间的变化, 结果见图 4^[21]. 基于 Laponite RDS 和 RD 的两类 NC 凝胶分别称为 SmAMn 和 DmAMn , m 代表凝胶中的黏土含量, n 代表单体 AAm 的含量. 由图 4 可以看出, 由 BIS 交联的 PAAm 水凝胶 OR0.8 的 $G(t)$ 不随时间变化而变化, 表明其在观测时间内不发生松弛; 而所有 NC 凝

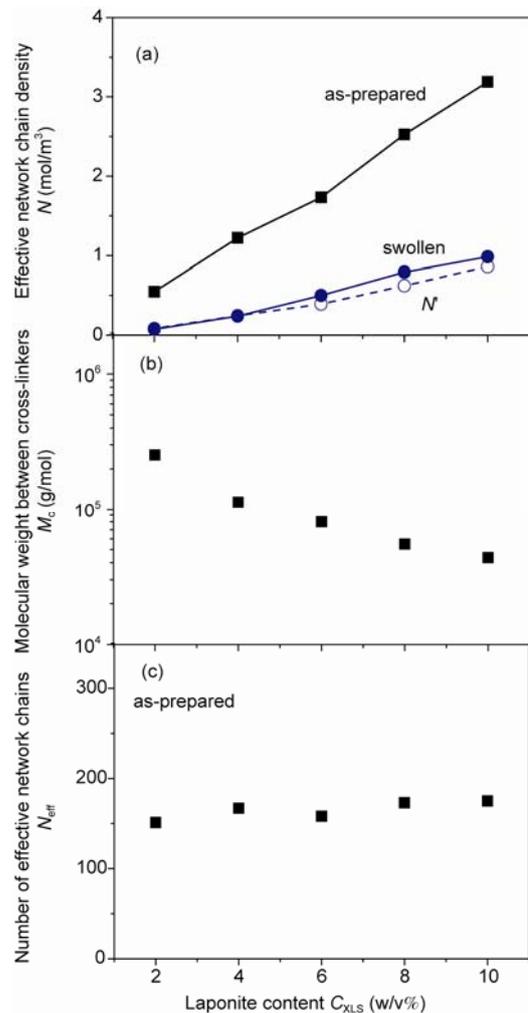


图 3 (a)新制备及溶胀平衡 NC 凝胶的有效网链密度 N 与 Laponite 含量 C_{XLS} 的关系, N' 由新制备凝胶 N 通过 $N' = N/(V/V_0)$ 计算得到. (b)交联点间分子量与 C_{XLS} 的关系. (c) 单片 Laponite 片上吸附有效网链数 N_{eff} 随 C_{XLS} 变化情况^[20]

胶的 $G(t)$ 随时间延长逐渐减小, 表明 NC 凝胶中的 Laponite 片和交联的高分子网络在形变后会发松弛. 用公式(6)可以拟合图 4 的松弛模量, G_c 是平衡剪切模量, λ_0 是与材料有关的时间常数.

$$G(t) = G_c[1 + (t/\lambda_0)^{-n}] \quad (6)$$

对于临界凝胶其松弛模式符合 $G(t) = St^{-n}$, n 值为 $0.66 \sim 0.71$ ^[32]; Thirion 和 Chasset 采用公式(6)计算的轻度交联天然橡胶的松弛指数 n 值在 $0.12 \sim 0.17$ 之间^[33]. 我们发现, 除 Laponite 含量过低的 S1AM10 之外, 所有 NC 凝胶的 n 值为 $0.15 \sim 0.17$, 表明 NC 凝胶与轻度交联天然橡胶网络的松弛速率相近, 比临界凝胶的松弛慢, 但远比化学交联水凝胶快. 根据线性黏弹性

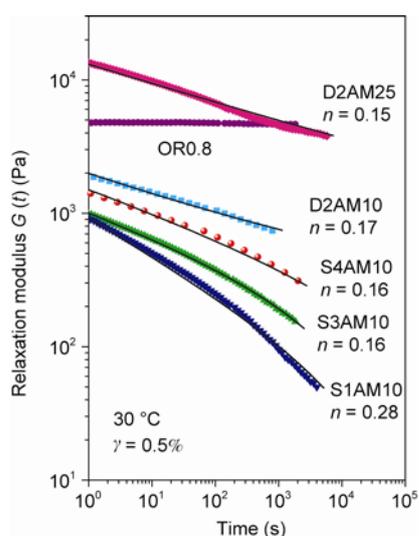


图4 不同NC凝胶和水凝胶OR0.8的松弛模量 $G(t)$ 随时间的变化. 图中实线由公式(6)拟合而来^[21]

理论松弛模量与动态模量之间的关系, 由 $G(t)$ 得到了动态储存模量 $G'(\omega)$ 和损耗模量 $G''(\omega)$, 与实测结果基本吻合, 说明式(6)能够很好地描述NC凝胶的松弛行为. 这一适度的松弛赋予了NC凝胶的超拉伸性, 也正是由于存在松弛过程, 使得NC凝胶在拉伸中表现出拉伸速率依赖性和拉伸-回复迟滞性.

3 pH 或温度响应及双重响应性NC凝胶

制备刺激响应性水凝胶最常见的方法是通过共聚或互穿网络引入具有响应功能的单体或高分子链, 但是由于Laponite水分散液的离子强度升高或加入带电离子基团的高分子时会发生沉淀, 这些技术在制备响应性NC凝胶方面应用受到了很大限制. Laponite在水中形成一种无色透明的分散液^[34], Laponite片表面带有大量负电荷而边缘带有少量正电^[35], 当Laponite浓度较高时可能形成“house-of-cards”结构而发生凝胶化^[36-38]. Nicolai和Cocard探讨了Laponite分散液凝胶化速率与离子强度的关系, 发现在1 w/v%的Laponite分散液中, 离子强度为5 mM时即可形成凝胶, 且凝胶化速率随着离子强度的增加而增大^[36]. 因此, 简单地往Laponite分散液中加入离子性单体, 如丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸钠(SMA)或聚电解质等, 都会引起体系凝胶化或聚集沉淀. Song^[39]和Ma^[40]等人报道了采用半互穿网络(semi-

IPN)的方式制备pH和温度双响应的PNIPAm-Laponite NC凝胶. Mujumdar等^[41]通过NIPAm与可电离单体(如甲基丙烯酸(MAA)和SMA)共聚制备了pH响应的NC凝胶. 然而, 由于存在聚集、絮凝等问题, 得到的NC凝胶的透明度很低, 力学性能下降非常明显.

利用焦磷酸钠改性凝胶型Laponite后可获得溶胶型Laponite RDS, 溶胶型Laponite片边缘由于缺乏正电荷使得凝胶化得以延缓甚至被阻止^[42], 这恰好提供了一个可供离子性单体与丙烯酰胺衍生物单体在Laponite分散液中原位共聚的稳定窗口. 通过测定不同单体的Laponite分散液的透明度及黏度变化, 发现当丙烯酸钠(SA)含量不超过0.15 mol/L时, 体系在30 min内都是稳定和透明的(图5), 没有发生聚集沉淀.

体系黏度变化会反应Laponite分散液微观结构的变化. 图6(a)显示Laponite悬浮液以及含10 w/v% AAm的悬浮液黏度非常低且不存在剪切速率依赖性, 这表明分散体系中没有形成物理交联的微观结构. 加入0.07 M的SA使分散液黏度升高, 可以推测因氢键和静电相互作用形成了聚集体. 更高浓度的SA(0.15 mol/L)导致生成更多的聚集体, 且分散液在25 °C时的黏度随着剪切速率的增加而降低. 图6(b)显示了不同分散液的黏度随时间的变化曲线, 显然, 含有中性单体AAm及SA浓度不超过0.15 mol/L的Laponite分散液可在30 min内保持稳定.

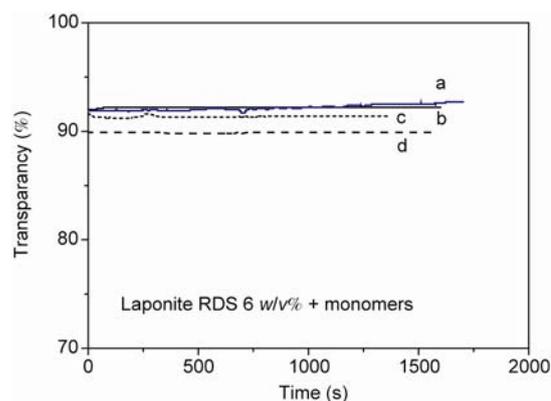


图5 不同单体浓度的6 w/v% Laponite水分散液的透明度随时间的变化. (a) 不含任何单体, SA+AAm总浓度为10 w/v%; (b) SA浓度为0; (c) SA浓度为0.07 mol/L; (d) SA浓度为0.15 mol/L^[43]

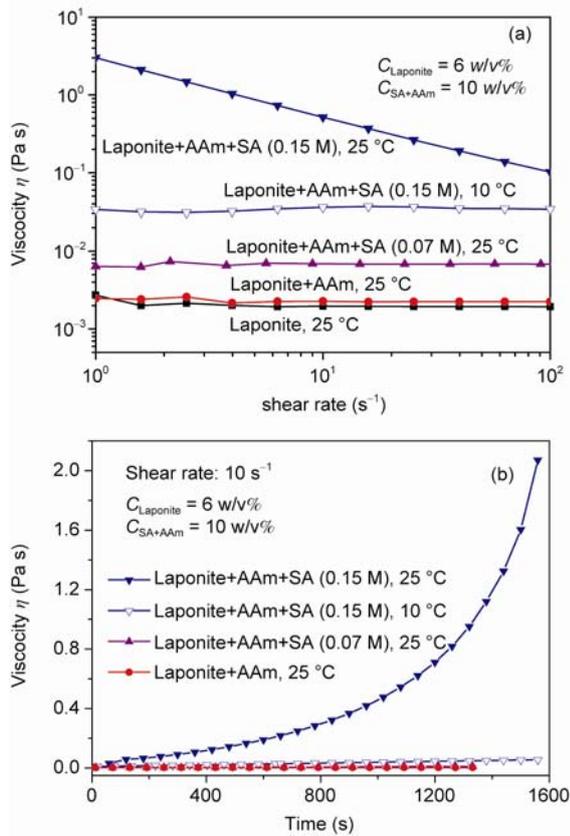


图 6 不同浓度 AAm 和 SA 的 Laponite 分散液的黏度随(a)剪切速率和(b)放置时间的变化^[43]

利用这一稳定窗口, 我们成功合成了含有 11 mol% SA 的 PAAm-Laponite NC 凝胶, 命名为 S6SA11 和 S6SA11-BIS0.03, 后者中含有 0.03 mol% 的化学交联剂 BIS. 图 7 中照片(a) 和(b)显示, 含有 SA 而不含 BIS 的 NC 凝胶是半透明的, 但含有少量 BIS 的 NC 凝胶是透明的, 这表明引入少量 BIS 提高了离子性单体共聚 NC 凝胶的均匀性.

NC 凝胶在纯水中的平衡溶胀比随凝胶中 SA 单体含量的增加而增大, 这是因为反离子的存在以及凝胶网络中离子基团之间的静电斥力增强了溶胀的驱动力. 这些含 SA 单体的 NC 凝胶的溶胀体积在 pH 4~5 时急剧增大^[43], 与化学交联的聚丙烯酸(PAA)凝胶的行为相似. 图 7(c)显示了 S6SA11-BIS0.03 凝胶和 OR0.05 凝胶在不同 pH 缓冲溶液中(pH 7.4 和 3.0) 的交替溶胀-收缩行为, 这是由羧基电离与结合造成的溶胀与去溶胀过程引起的. 这一行为表明离子化 NC 凝胶对 pH 变化的响应与 BIS 交联的 PAA 凝胶一样, 而 NC 凝胶具有超过 2000% 的超高拉伸性, 应用

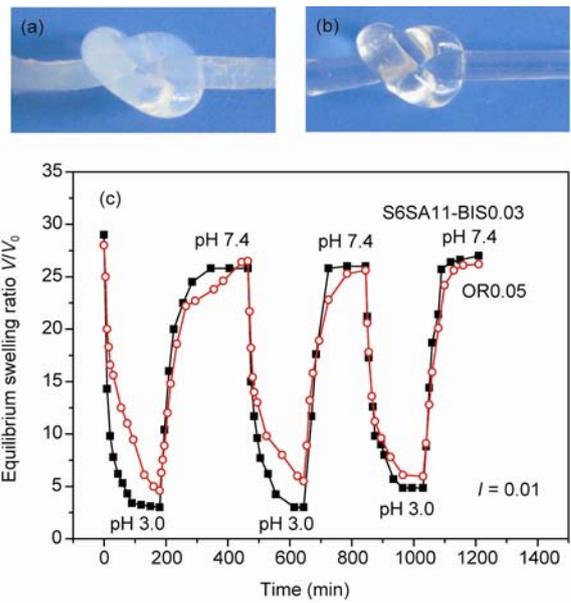


图 7 S6SA11(a)和 S6SA11-BIS0.03(b)凝胶的照片; (c) S6SA11-BIS0.03 凝胶和 BIS 交联 OR0.05 凝胶在 pH 7.4 和 3.0 缓冲溶液中的交替溶胀-去溶胀行为^[43]

前景更广泛^[43].

通过在稳定窗口内的原位共聚, 另一种阴离子单体 SMA 被成功引入 PNIPAm-溶胶型 Laponite XLS 的 NC 凝胶中, 所得 NC 凝胶在室温下都具有很高的透光率(~80%)及超拉伸性(断裂伸长率高达 2500%). SMA 单体的引入大大提高了 NC 凝胶在纯水中的平衡溶胀比, 比如, 含 10 mol% SMA 的 NC 凝胶溶胀体积为合成时凝胶体积的 1600 倍^[44]. 控制 SMA 的用量, 可保留 PNIPAm-Laponite NC 凝胶的温度响应性. 图 8(a)给出了 SMA 含量不同的 NC 的透光率随温度的变化, SMA 含量高的 NC 凝胶表现出较弱的温度响应性, 这是由于 SMA 的引入增强了体系的亲水性和分子链间的静电排斥.

含 SMA 单体的 PNIPAm-Laponite NC 凝胶具有 pH 和温度双响应性(图 8(b)和(c)). 在 25 °C, pH 由 4 增大至 5 时, 由于羧基离子化, 溶胀比明显增大. 继续提高 pH, d/d_0 略有变化, 说明 SMA 完全电离. 在 45 °C, 不含 SMA 的 SMA0 凝胶在整个 pH 范围内处于收缩状态, 这是因为凝胶处在 PNIPAm 水溶液的最低临界溶液温度(LCST)之上; 含 SMA 的凝胶在 pH > 7 时, 由于羧基离子化, 即使在 LCST 之上, 仍处于溶胀状态. 当缓冲液 pH < 7 时, NC 凝胶在 25 °C 时的溶胀比总是高于在 45 °C 时的溶胀比, 表现出温

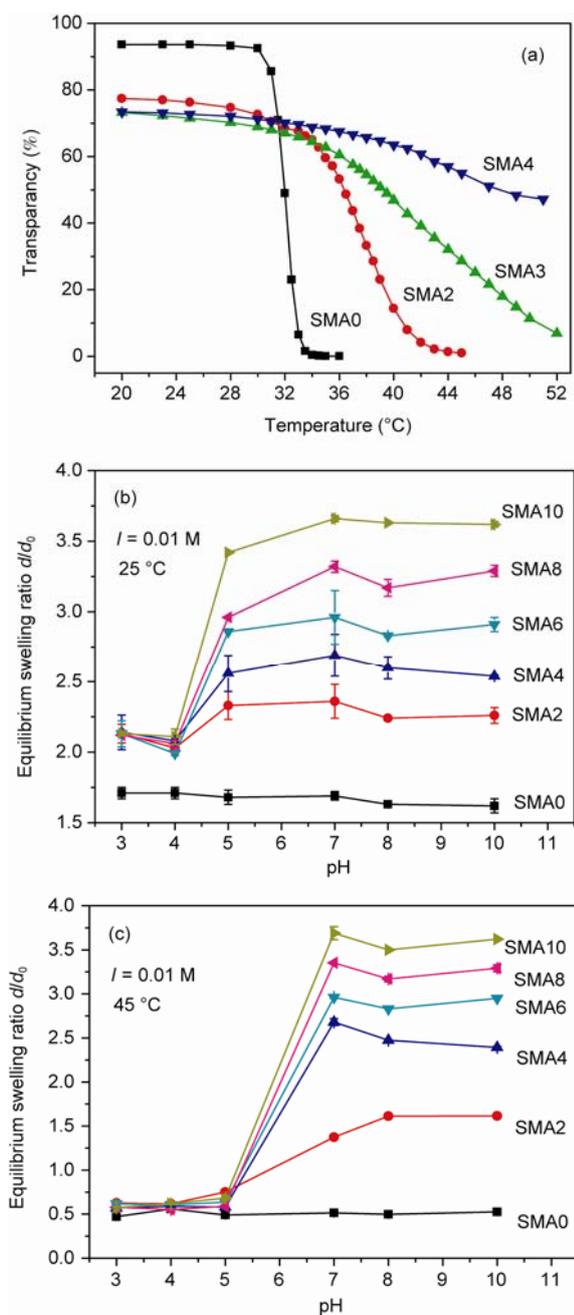


图8 (a) SMA含量不同的NC凝胶的透明度随温度的变化; NC凝胶在25 °C (b) 和45 °C (c)下平衡溶胀比(d/d_0)随pH的变化^[44]

度响应性. 当SMA的含量较低时(SMA2), 高pH值下温度响应性依然存在. 因此, 通过准确控制SMA的量, 可制备出同时具有温度和pH响应性的NC凝胶^[44].

通过在AAm与Laponite XLS分散液中引入甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAEMA)原位共聚, 可得到阳

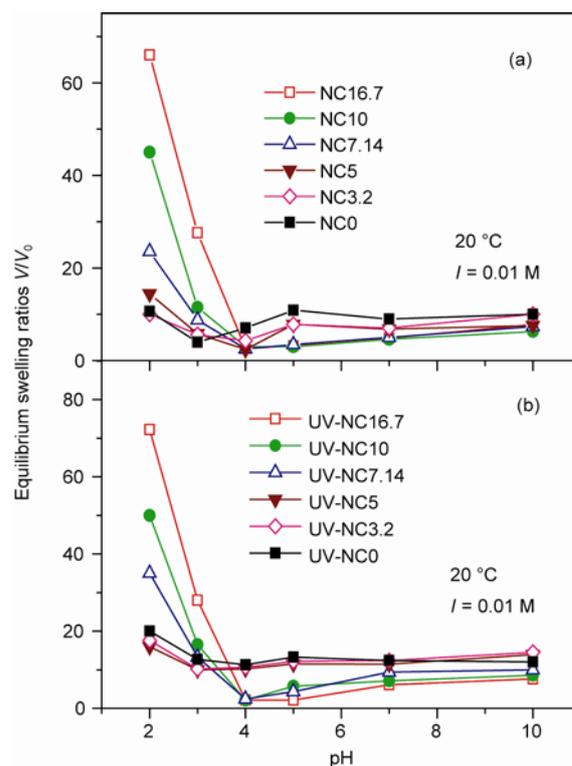


图9 20 °C下, 由AAm和DMAEMA制备的NC凝胶在不同pH缓冲溶液(离子强度 $I = 0.01$ M)中的平衡溶胀比: (a)氧化还原引发制备的NC凝胶; (b)紫外辐照引发制备的UV-NC凝胶^[45]

离子型NC凝胶^[45]. 采用氧化-还原引发剂引发时, DMAEMA会同时起到促进剂的作用, 形成NC凝胶的速率过快, 结构不均匀. 如果用紫外线引发, 聚合反应可以较缓慢的进行, 40 min后才形成凝胶, 使得所形成的UV-NC凝胶更加均匀. 因此, UV-NC凝胶比氧化还原引发制备的NC凝胶透明度更高, 力学性能更好. 所得凝胶在低pH值下由于胺基的质子化而具有较高的溶胀比(图9); DMAEMA浓度高于5 mol%时, 凝胶的pH响应性更明显; DMAEMA含量越高, 凝胶在pH 2~3缓冲溶液中的平衡溶胀比越大. 另外, UV-NC凝胶比氧化还原引发制备的NC凝胶具有更高的平衡溶胀比.

4 结论与展望

本文简要综述了我们课题组在NC凝胶的力学行为和刺激响应性两个方面的研究进展. 我们认为NC凝胶中较低的有效交联密度和适度的松弛速率是

NC 凝胶具有超高拉伸性的两个重要原因. 利用溶胶型 Laponite 分散液的稳定窗口可以引入离子性单体共聚, 制备具有刺激响应性的超高拉伸和结构均匀的 NC 凝胶. 目前, 关于 NC 凝胶的力学行为, 仍然存在问题需要进一步研究. 比如, Laponite 在 NC 凝胶中交联作用的物理和化学实质并没有研究清楚, 现在仅是根据现象提出的猜测. 在 NC 凝胶形变与松弛过

程中, Laponite 片及高分子链如何运动至今也不清楚, 因为两者的尺寸相差甚远, 要分离它们的松弛运动, 才能揭示它们各自在 NC 凝胶中的运动规律, 这对理解高分子/无机纳米复合材料的力学性能也有重要的意义. NC 凝胶最有潜力的用途是作为替代软组织的生物医用材料, 然而 NC 凝胶的生物相容性还有待系统深入的研究.

致谢 本工作得到国家自然科学基金项目(21074040, 51173052)、国家高技术研究发展计划(863 计划)(2009AA03Z102)、广东省高性能与功能高分子材料重点实验室开放基金项目(20100002)和中央高校基本科研业务费(2012ZB0021)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Okumura Y, Ito K. The polyrotaxane gel: A topological gel by figure-of-eight cross-links. *Adv Mater*, 2001, 13: 485–487
- 2 Haraguchi K, Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: A unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de-swelling properties. *Adv Mater*, 2002, 14: 1120–1124
- 3 Gong JP, Katsuyama Y, Kurokawa T, Osada Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv Mater*, 2003, 15: 1155–1158
- 4 Huang T, Xu HG, Jiao KX, Zhu LP, Brown HR, Wang HL. A novel hydrogel with high mechanical strength: A macromolecular microsphere composite hydrogel. *Adv Mater*, 2007, 19: 1622–1626
- 5 Sakai T, Matsunaga T, Yamamoto Y, Ito C, Yoshida R, Suzuki S, Sasaki N, Shibayama M, Chung UI. Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers. *Macromolecules*, 2008, 41: 5379–5384
- 6 Haraguchi K, Takehisa T, Ebato M. Control of cell cultivation and cell sheet detachment on the surface of polymer/clay nanocomposite hydrogels. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 3267–3275
- 7 Wang T, Liu D, Lian C, Zheng S, Liu X, Wang C, Tong Z. Rapid cell sheet detachment from alginate semi-interpenetrating nanocomposite hydrogels of PNIPAm and hectorite clay. *React Funct Polym*, 2011, 71: 447–454
- 8 刘丹, 王涛, 刘新星, 王朝阳, 童真. 基于聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的细胞智能分离材料. *化学进展*, 2011, 23: 2353–2359
- 9 Thomas PC, Cipriano BH, Raghavan SR. Nanoparticle-crosslinked hydrogels as a class of efficient materials for separation and ion exchange. *Soft Matter*, 2011, 7: 8192–8197
- 10 熊丽君, 胡小波, 刘新星, 童真. 超拉伸聚合物-锂藻土纳米复合水凝胶. *化学进展*, 2008, 20: 464–468
- 11 Haraguchi K. Nanocomposite hydrogels. *Curr Opin Solid St M*, 2007, 11: 47–54
- 12 Haraguchi K, Li H, Matsuda K, Takehisa T, Elliott E. Mechanism of forming organic/inorganic network structures during *in-situ* free-radical polymerization in PNIPAm-clay nanocomposite hydrogels. *Macromolecules*, 2005, 38: 3482–3490
- 13 Haraguchi K, Li HJ. Mechanical properties and structure of polymer-clay nanocomposite gels with high clay content. *Macromolecules*, 2006, 39: 1898–1905
- 14 Haraguchi K, Takehisa T, Fan S. Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(*N*-isopropylacrylamide) and clay. *Macromolecules*, 2002, 35: 10162–10171
- 15 Zhang W, Liu Y, Zhu M, Zhang Y, Liu X, Yu H, Jiang Y, Chen Y, Kuckling D, Adler H-JP. Surprising conversion of nanocomposite hydrogels with high mechanical strength by posttreatment: From a low swelling ratio to an ultrahigh swelling ratio. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 6640–6645
- 16 Zhu M, Liu Y, Sun B, Zhang W, Liu X, Yu H, Zhang Y, Kuckling D, Adler H-JP. A novel highly resilient nanocomposite hydrogel with low hysteresis and ultrahigh elongation. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1023–1028
- 17 Miyazaki S, Endo H, Karino T, Haraguchi K, Shibayama M. Gelation mechanism of poly(*N*-isopropylacrylamide)-clay nanocomposite gels. *Macromolecules*, 2007, 40: 4287–4295
- 18 Shibayama M, Suda J, Karino T, Okabe S, Takehisa T, Haraguchi K. Structure and dynamics of poly(*N*-isopropylacrylamide)-clay

- nanocomposite gel. *Macromolecules*, 2004, 37: 9606–9612
- 19 Shibayama M, Karino T, Miyazaki S, Okabe S, Takehisa T, Haraguchi K. Small-angle neutron scattering study on uniaxially stretched poly(*N*-isopropylacrylamide)-clay nanocomposite gels. *Macromolecules*, 2005, 38: 10772–10781
- 20 Wang T, Liu D, Lian C, Zheng S, Liu X, Tong Z. Large deformation behavior and effective network chain density of swollen poly(*N*-isopropylacrylamide)-Laponite nanocomposite hydrogels. *Soft Matter*, 2012, 8: 774–783
- 21 Xiong L, Hu X, Liu X, Tong Z. Network chain density and relaxation of *in situ* synthesized polyacrylamide/hectorite clay nanocomposite hydrogels with ultrahigh tensibility. *Polymer*, 2008, 49: 5064–5071
- 22 Hu X, Wang T, Xiong L, Wang C, Liu X, Tong Z. Preferential adsorption of poly(ethylene glycol) on hectorite clay and effects on poly(*N*-isopropylacrylamide)/hectorite nanocomposite hydrogels. *Langmuir*, 2010, 26: 4233–4238
- 23 Shinnosuke K, Yoko N, Katsuyoshi N. Large deformation analysis of gellan gels. *J Appl Phys*, 2007, 102: 043507
- 24 Dobrynin AV, Carrillo J-MY. Universality in nonlinear elasticity of biological and polymeric networks and gels. *Macromolecules*, 2010, 44: 140–146
- 25 Akagi Y, Katashima T, Katsumoto Y, Fujii K, Matsunaga T, Chung U-I, Shibayama M, Sakai T. Examination of the theories of rubber elasticity using an ideal polymer network. *Macromolecules*, 2011, 44: 5817–5821
- 26 Sanabria DeLong N, Crosby AJ, Tew GN. Photo-cross-linked PLA-PEO-PLA hydrogels from self-assembled physical networks: Mechanical properties and influence of assumed constitutive relationships. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2784–2791
- 27 Mooney M. A theory of large elastic deformation. *J Appl Phys*, 1940, 11: 582–592
- 28 Rivlin RS, Saunders DW. Large elastic deformations of isotropic materials. VII. Experiments on the deformation of rubber. *Philos Trans R Soc London, Ser A*, 1951, 243: 251–288
- 29 Deplace F, Rabjohns MA, Yamaguchi T, Foster AB, Carelli C, Lei C-H, Ouzineb K, Keddie JL, Lovell PA, Creton C. Deformation and adhesion of a periodic soft-soft nanocomposite designed with structured polymer colloid particles. *Soft Matter*, 2009, 5: 1440–1447
- 30 Nie J, Du B, Oppermann W. Swelling, elasticity, and spatial inhomogeneity of poly(*N*-isopropylacrylamide)/clay nanocomposite hydrogels. *Macromolecules*, 2005, 38: 5729–5736
- 31 Okay O, Oppermann W. Polyacrylamide-clay nanocomposite hydrogels: Rheological and light scattering characterization. *Macromolecules*, 2007, 40: 3378–3387
- 32 Winter H, Mours M. Rheology of polymers near liquid-solid transitions neutron spin echo spectroscopy viscoelasticity rheology. *Adv Polym Sci*, 1997, 134: 165–234
- 33 Chasset R, Thirio P. Proceedings of the international conference on non-crystalline solids. Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1965, 345–359
- 34 Martin C, Pignon F, Magnin A, Meireles M, Lelièvre V, Lindner P, Cabane B. Osmotic compression and expansion of highly ordered clay dispersions. *Langmuir*, 2006, 22: 4065–4075
- 35 Saunders JM, Goodwin JW, Richardson RM, Vincent B. A small-angle X-ray scattering study of the structure of aqueous laponite dispersions. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 9211–9218
- 36 Nicolai T, Cocard S. Structure of gels and aggregates of disk-like colloids. *Eur Phys J E*, 2001, 5: 221–227
- 37 Nicolai T, Cocard S. Dynamic light-scattering study of aggregating and gelling colloidal disks. *J Colloid Interface Sci*, 2001, 244: 51–57
- 38 Dijkstra M, Hansen JP, Madden PA. Gelation of a clay colloid suspension. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 2236
- 39 Song LY, Zhu MF, Chen YM, Haraguchi K. Temperature- and pH-sensitive nanocomposite gels with semi-interpenetrating organic/inorganic networks. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 1564–1575
- 40 Ma JH, Xu YJ, Zhang QS, Zha LS, Liang BR. Preparation and characterization of pH- and temperature-responsive semi-IPN hydrogels of carboxymethyl chitosan with poly(*N*-isopropyl acrylamide) crosslinked by clay. *Colloid Polym Sci*, 2007, 285: 479–484
- 41 Mujumdar SK, Siegel RA. Introduction of pH-sensitivity into mechanically strong nanoclay composite hydrogels based on *N*-isopropylacrylamide. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 6630–6640
- 42 Rockwood Ltd. *Laponite: The Performance Enhancer*. http://www.prochem.ch/html/forum/forumbeilagen0107/Laponite_RW_broch_e.pdf. 2011-11-24
- 43 Xiong L, Zhu M, Hu X, Liu X, Tong Z. Ultrahigh deformability and transparency of hectorite clay nanocomposite hydrogels with nimble pH response. *Macromolecules*, 2009, 42: 3811–3817
- 44 Hu X, Xiong L, Wang T, Lin Z, Liu X, Tong Z. Synthesis and dual response of ionic nanocomposite hydrogels with ultrahigh tensibility and transparency. *Polymer*, 2009, 50: 1933–1938
- 45 Zhu M, Xiong L, Wang T, Liu X, Wang C, Tong Z. High tensibility and pH-responsive swelling of nanocomposite hydrogels containing the positively chargeable 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate monomer. *React Funct Polym*, 2010, 70: 267–271

Mechanical behavior and stimuli-response of nanocomposite hydrogels

WANG Tao^{1,2}, HU Xiaobo¹, LIU XinXing¹, TONG Zhen^{1*}

1 Research Institute of Materials Science and State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

2 State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering; College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

*Corresponding author (email: mcztong@scut.edu.cn)

Abstract: Nanocomposite hydrogels (NC gels) have been intensively studied up to now among all the high performance hydrogels due to the facile preparation, unique composition, and excellent properties of mechanical, optical, and swelling/deswelling. We have achieved some significant results in the mechanical behavior of the NC gels and the synthesis of stimuli-response NC gels during several years. Ultrahigh extensibility was found from the as-prepared and swelling-equilibrated poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm)-hectorite Laponite NC gels with strain hardening at large strain region. Mooney-Rivlin function was found available to describe the stress-strain behavior under compression, but failed to predict the high strain hardening. Creton model was adopted to interpret the stress-strain curves for the NC gels under large deformation well, especially the strain hardening in these gels. For the NC gels, the effective cross-linking density was estimated from the equilibrium shear modulus under small strain, the hysteresis was observed during a deformation-recovery cycle, and the relaxation exponent was determined based on the relaxation modulus. According to these results, we suggest that the ultrahigh extensibility of the NC gels is originated from low cross-linking density and moderate relaxation. In respect of stimuli-response NC gel preparation, a stability window was found from aqueous Laponite suspensions for NIPAm copolymerization with ionic monomers to avoid flocculation and precipitation of Laponite platelets. In this way, the pH response and pH/temperature dual response homogeneous NC gels with ultrahigh extensibility were successfully synthesized. Finally, the unsolved scientific problems concerning the NC gels and the potential applications in the near future were discussed.

Keywords: nanocomposite hydrogel, ultrahigh extensibility, strain hardening, cross-linking density, environmental responsibility