

# 超拉伸聚合物-锂藻土纳米复合水凝胶\*

熊丽君 胡小波 刘新星 童真\*\*

(华南理工大学材料科学研究所 广州 510640)

**摘 要** 将锂藻土(Laponite)纳米粒子分散在水中,加入丙烯酰胺类单体和过氧化物引发剂,不添加化学交联剂,原位自由基聚合可得到聚合物-Laponite 纳米复合水凝胶。其透明度高,可以拉伸至1 300%以上,具有优异的力学性能,成为当前智能材料研究的热点之一。本文综述了聚合物-Laponite 纳米复合水凝胶所用锂藻土的结构、性质以及复合水凝胶的合成、结构及物理特性,并探讨这一领域可能的发展方向。

**关键词** 锂藻土 水凝胶 智能材料 大分子网络

中图分类号: TQ314.2; O648.17 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2008)04-0464-05

## Polymer-Laponite Nanocomposite Hydrogels with Super-Elongation

Xiong Lijun Hu Xiaobo Liu Xinxing Tong Zhen\*\*

(Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract** A novel nanocomposite hydrogel can be prepared by *in-situ* radical polymerization of acrylamide monomers in the suspension of Laponite clay without cross-linkers. Laponite particle is a lamellar disk with diameter of 25—30 nm and thickness of 1 nm, which is believed to take the role of cross-linker in the hydrogel. This kind of hydrogel becomes the focus of smart materials with high transparency and excellent mechanical properties, which can be elongated up to 1 300%. Up to now, only acrylamide derivatives can be used in this polymerization. In this paper, the recent progress on the monomer, Laponite used in the gel and synthesis, structure, physical properties of the nanocomposite hydrogels with the structure and properties of Laponite is reviewed. The possible development of this nanocomposite hydrogel in the near future is also discussed.

**Key words** Laponite; hydrogel; smart materials; macromolecular network

## 1 引言

自从 Tanaka 等<sup>[1]</sup>发现水解聚丙烯酰胺凝胶的体积相变现象以来,各国学者为研制凝胶型智能材料进行了大量的工作,但至今仍无产品问世。高分子水凝胶有两个致命的弱点:强度与韧性低和响应速率慢。现在已有提高凝胶响应速率的办法,最近高强度水凝胶的研究也取得了进展。2002年,日本 Haraguchi 等<sup>[2]</sup>首次报告将锂藻土(Laponite)纳米粒子分散在水中,使 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)单体在 Laponite 分散液中原位自由基聚合,不添加化学

交联剂,得到了聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-Laponite 纳米复合水凝胶(nanocomposite hydrogel)。这种复合水凝胶不仅拉伸强度约为常见水凝胶的 10 倍,而且断裂伸长率高达 1 300%,约为常见水凝胶的 50 倍;韧性强,打结后拉伸也不易拉断;透明性好(图 1)<sup>[3]</sup>。学术界对此复合水凝胶的结构以及各种性质进行了实验观测<sup>[4]</sup>,本文将综述近几年聚合物-锂藻土纳米复合水凝胶的研究进展。

## 2 锂藻土的结构及性质

Laponite 是一种人工合成锂藻土,结构与天然蒙

收稿: 2007 年 4 月, 收修改稿: 2007 年 6 月

\*国家自然科学基金项目(No. 20534020, 50773024)资助

\*\*通讯联系人 e-mail: mcztong@scut.edu.cn

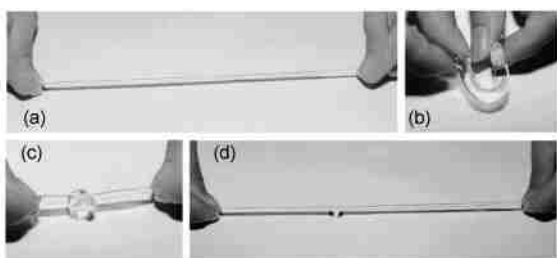


图 1 PNIPAm/Laponite 水凝胶 (a) 拉伸, (b) 弯曲, (c、d) 打结、拉伸<sup>[3]</sup>

Fig. 1 PNIPAm/Laponite hydrogel (a) elongation, (b) torsion, (c) and (d) elongation of knotted gel<sup>[3]</sup>

脱石类似,为 2 1 层状硅酸盐结构(图 2)<sup>[5]</sup>:在镁氧八面体的两边各有一个共用氧原子的硅氧四面体,其中部分二价的镁原子被一价锂原子置换,使粒子表面带有永久负电荷,其表面电荷密度约为  $1.4 \text{ e}/\text{nm}^2$ 。当其分散在 pH 值小于 11 的水溶液中时, Mg-OH 质子化而使粒子边缘带有几个到几十个单位电量的正电荷<sup>[6-11]</sup>。Laponite 粒子的粒径具有单分散性,片层直径约 25—30 nm,厚度约 1 nm。

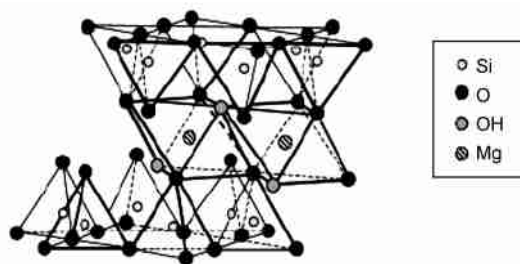


图 2 Laponite 结构示意图<sup>[5]</sup>

Fig. 2 Idealized structure of Laponite mineral<sup>[5]</sup>

Laponite 不溶于水,但在水中片层剥离分散,形成无色透明的胶体分散液。由于片层表面带负电荷而边缘带正电荷,因此 Laponite 分散液经过一段时间的老化后会产生凝胶。市售 Laponite 分为两类:凝胶(gel)型和溶胶(sol)型。在同等离子强度及老化时间下,凝胶型 Laponite 的分散液浓度达到 2wt% 就会形成凝胶,而溶胶型 Laponite 的分散液形成凝胶则需更高的浓度。

Gel 型以 Laponite RD 和 Laponite XLG 最为常见; Sol 型以 Laponite RDS 和 Laponite XLS 最为常见。例如美国 Rockwood 公司生产的 Laponite 系列产品的分子式分别为: RD 或 RDS 型:  $\text{Na}_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0.7}\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  改性; XLG 型:  $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$ ; XLS 型: 92.32wt%  $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$ , 7.68wt%  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 。

近几年来对 Laponite 水分散体系的研究很多<sup>[12-24]</sup>。Nicolai 和 Coccard<sup>[25,26]</sup>通过光散射观测证明 Laponite 在水中能够快速分散成单层片层,同时还会形成少量由单层片层聚集而成的二聚体、三聚体,这些聚集体在水中能够稳定存在相当长的时间。经过足够长的时间之后,聚集体越来越小,最后几乎全部分散成单层片层。Li 等<sup>[27]</sup>通过光散射和 SAXS 研究了临界凝胶浓度及低离子强度下的 Laponite 分散体系,发现由于近程吸引力和远程排斥力同时存在,使得这一分散体系只具有非常有限的稳定性。

Norrish<sup>[28]</sup>最早报道了蒙脱石水分散液的凝胶化是由于粒子之间双电层相互交叠产生的远程排斥,导致最终平衡结构的形成。Van Olphen<sup>[29]</sup>后来的实验证明这种情况只有在低离子强度时才成立,形成胶体玻璃(colloid glass)。在高离子强度时,片层表面的双电层被压缩,片层之间的排斥力减弱,而表面和边缘之间由于相反电荷的静电相互吸引导致形成“边连面”(edge-to-face)的结构。当这种结构贯穿整个体系时,就生成了一个相连的三维网络,称为“house of cards”<sup>[30]</sup>。Nicolai 和 Coccard<sup>[26]</sup>探讨了 Laponite 分散液凝胶化速率与离子强度的关系,发现凝胶化速率随离子强度的提高而迅速加快:在较低的离子强度下, Laponite 水分散液由于静电排斥作用而稳定;在较高的离子强度下, Laponite 在水中的分散与凝胶化几乎同时发生;随着离子强度提高,由于双电层被压缩,分散的片层会重新聚集。目前,对于 Laponite 水分散液凝胶化的机理和凝胶结构还没有合理的认识,人们普遍地接受凝胶中 Laponite 片层形成“house of cards”的结构模型。

### 3 聚合物-Laponite 纳米复合水凝胶的制备与结构

#### 3.1 单体

聚合物-Laponite 复合凝胶采用原位自由基聚合方法合成,首先将亲水的 Laponite 均匀分散于水中,锂藻土片层剥离,形成无色透明的胶体分散液。Laponite 水分散液的稳定性与 pH 值、离子强度等密切相关。参与聚合的单体要对 Laponite 水分散液有稳定作用,至少不会引起 Laponite 水分散液相分离。迄今为止所报道的单体仅限于丙烯酸类单体,如:异丙基丙烯酸酰胺(NIPAm)<sup>[2,3,31]</sup>、N,N-二甲基丙烯酸酰胺(DMAA)<sup>[32]</sup>、丙烯酸胺(AM)<sup>[33]</sup>。PNIPAm/Laponite 纳米复合水凝胶仍然保持了 PNIPAm 水凝胶的温度敏感性。Haraguchi 等<sup>[34]</sup>研究了过硫酸钾(KPS)浓度

对 Laponite XLG 水分散液黏度的影响,当分散体系中 3.7 mmol/L 过硫酸钾时,体系黏度立即明显增大,离子强度(过硫酸钾浓度)进一步升高则分散液变浑浊,甚至絮凝。将 KPS-Laponite 絮凝物离心干燥,X 射线衍射结果表明在  $d = 1.9\text{nm}$  处出现衍射峰,而纯 Laponite 的衍射峰在  $d = 1.37\text{nm}$ 。所以他们认为过硫酸钾插入了 Laponite 层间,说明过硫酸钾与锂藻土片层间有很强的相互作用。然而,NIPAm 单体对 Laponite 分散液黏度的影响与过硫酸钾恰好相反,分散体系 NIPAm 浓度 1mol/L 时(Laponite 浓度  $C_w = 3.0\text{wt} \%$ ),体系非常稳定,常温放置 1 个月也不形成凝胶;而未加入 NIPAm 的 Laponite 水分散液几小时就会形成凝胶。他们认为 NIPAm 吸附在 Laponite 片层周围,起到保护和分散作用,能延缓锂藻土水分散液的凝胶化。

单体浓度对凝胶网络的形成以及复合凝胶的力学性能有影响。Haraguchi 等<sup>[34]</sup>报告了不同单体浓度合成的 PNIPAm-Laponite 纳米复合水凝胶的力学性能。结果表明:当单体浓度为 1wt % 时形成的凝胶强度很低,难以测定应力-应变曲线;当单体浓度从 1wt % 增至 5wt % 时,凝胶的断裂伸长率由 50 % 增至 1300 %,实现了超拉伸,但是凝胶的拉伸强度和模量仍然较低;当单体浓度从 5wt % 升高至 50wt %,凝胶的拉伸强度和模量几乎随着单体浓度的增加而成比例地增加,凝胶的断裂伸长率则保持在约 1300 % 的超拉伸水平。他们还利用 X 射线衍射对不同单体浓度合成的 PNIPAm-Laponite 纳米复合水凝胶的干燥试样进行了分析,发现当单体浓度从 1wt % 增至 4wt % 时,衍射峰的位置从  $d = 1.95\text{nm}$  移动到  $d = 3.71\text{nm}$ ;单体浓度增至 5wt % 时该衍射峰消失。因此,他们认为当单体浓度低于 5wt %,聚合形成的大分子链不能将 Laponite 片层完全撑开,只是形成了锂藻土-聚合物刷子;在更高的单体浓度时,聚合才能形成以 Laponite 片层为交联点的网络结构;随着单体浓度的进一步升高,有效交联网链的数量增加,凝胶强度增强。Haraguchi 等<sup>[32]</sup>研究了不同单体浓度下合成的 PDMAA-Laponite 复合水凝胶的力学性能,应力-应变曲线表明,单体浓度对凝胶力学性能影响的趋势与 PNIPAm-Laponite 复合水凝胶相同。

### 3.2 Laponite

Laponite 片层在复合水凝胶的交联网络中起多官能度交联点的作用<sup>[34,35]</sup>,复合水凝胶的力学性能与 Laponite 浓度相关。Laponite 含量增加,凝胶模量

和强度增加,但是断裂伸长率略有下降;同时凝胶的不均匀性增加。Haraguchi 等<sup>[31]</sup>发现 PNIPAm-Laponite 复合水凝胶中 Laponite 浓度从 0.8wt % 增至 7wt %,凝胶的拉伸强度从 27KPa 增至 305KPa,断裂伸长率从 1308 % 降为 1031 %。用凝胶型 Laponite 合成复合水凝胶时,由于水分散液的黏度随 Laponite 浓度增加而升高,过高的 Laponite 浓度会导致单体及引发剂在 Laponite 水分散液中难以均匀分散。因此,通常合成体系中 Laponite 浓度控制在 8wt % 以下。Haraguchi 等<sup>[36]</sup>制备出 Laponite 含量高达 20wt % 的 PNIPAm-Laponite XLG 纳米复合水凝胶,凝胶的拉伸强度可达 1100KPa,断裂伸长率仍有 800 % 左右。他们分两步进行 Laponite 的分散:先将部分 Laponite 和全部单体分散在水中,得到透明的分散液,同时控制体系温度在 1 ,保持搅拌加入剩余的 Laponite;然后再升温至 35 分散,再降温至 1 ,加入引发剂和促进剂,搅拌均匀后再升温至 20 反应 20h。他们测定了凝胶拉伸后的回复,将凝胶拉伸至应变 900 %,凝胶的回复量与 Laponite 含量有关。当 Laponite 含量低于 8wt % 时,形变的 90 %—99 % 可以立即回复,没有观察到永久形变;Laponite 含量高于 8wt % 时,会产生永久形变;而且永久形变随着 Laponite 含量的增加而增大。朱美芳等<sup>[33,37]</sup>用溶胶型 Laponite XLS,通过简单的一步分散方法将计量的 Laponite XLS 一次全部分散于水中,然后加入单体、引发剂、促进剂,也得到了 Laponite 含量达 15wt % 的 PNIPAm-Laponite XLS 纳米复合水凝胶,拉伸强度为 1000KPa,断裂伸长率约 1300 %。

### 3.3 复合水凝胶结构

聚合物-Laponite 纳米复合水凝胶优异的拉伸特性与其独特的网络结构有关,目前尚没有直接观察高分子三维网络结构的方法,只能从交联反应机理、力学性能、特征尺度和松弛行为去推测。Haraguchi 等<sup>[34]</sup>根据凝胶组成及实验现象提出了聚合物-Laponite 水凝胶的经验模型:反应开始前分散体系中的单体、引发剂分别通过亲核的酰胺基团与 Laponite 片层中的 Si 配位相互作用<sup>[31]</sup>以及引发剂过硫酸钾的  $\text{SO}_3^{2-}$  与 Laponite 片层表面相互作用而吸附在 Laponite 片层表面,在 Laponite 片层表面引发聚合反应,形成的 PNIPAm 分子链的一端锚固于 Laponite 片层表面,另一端的活性中心继续链增长。链终止反应有多种方式,链末端的活性中心与吸附于相同的或不同的 Laponite 片层上的其它活性中心碰撞而双基终止,或与终止剂如氧反应终止。前者形成的聚

合物链连接 Laponite 片层,生成有效的交联网络,后者形成悬空链,对网络没有贡献。所以,聚合物-Laponite 纳米复合水凝胶只能通过原位聚合制备,不能靠简单的聚合物与锂藻土共混制备。Haraguchi 等<sup>[34]</sup>也尝试使用  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  纳米粒子的分散液与 NIPAm 原位聚合,实验证明不能形成有效的交联网络,得不到具有相似性能的凝胶。

Nie 等<sup>[35]</sup>尝试通过光散射以及小角中子散射(SANS)等观测凝胶结构。静态光散射的结果表明:凝胶中有两种相关长度的结构存在,小尺度的相关长度与通常的化学交联结构相当,大尺度的相关长度约 200—250nm,他们认为与通过纳米片层形成的交联结构有关。Shibayama 等<sup>[38]</sup>利用 SANS 观测凝胶结构,发现凝胶未变形时的相关长度约为 7nm, Laponite 片层无规取向;而相同单体浓度的化学交联凝胶的相关长度约为 2nm。

#### 4 聚合物-Laponite 纳米复合水凝胶的物理性质

化学交联的水凝胶,由于交联网络不均匀,通常较脆,强度与韧性较差。而聚合物-Laponite 纳米复合水凝胶优异的力学性能可能源于这种凝胶网络的交联点较少(Laponite 浓度低)和交联点之间分子链较长且少缠结。Haraguchi 等<sup>[3]</sup>借助于橡胶弹性理论,假设交联点之间的分子链是无规构象的,根据  $F = N^* KT \{ \lambda - (1/\lambda^2) \}$  计算了交联网链密度。其中: $F$  是凝胶单位截面积所受的力, $N^*$  是凝胶单位体积交联网链的数量, $\lambda$  是拉伸比, $\nu$  是前置因子,与交联过程以及交联分子链有关。同时,根据  $N^* = (\nu N_{AV}/M_c) \{ 1 - (2M_c/M_n) \}$  计算交联点间平均分子量  $M_c$ ,其中  $\rho$  是溶胀凝胶中聚合物的密度, $N_{AV}$  是阿佛加德罗常数, $M_n$  是线性大分子的平均分子量。他们认为 Laponite 复合水凝胶中无效分子链所占比例较低,因此  $2M_c/M_n$  可以忽略,计算得到  $M_c$  约为  $5 \times 10^4$  g/mol。凝胶网眼尺寸以及不均匀性由 Laponite 含量决定,Laponite 浓度增加则网眼尺寸减小,不均匀性增加<sup>[39]</sup>。Nie 等<sup>[35]</sup>依据高斯链网络模型,由  $G_0 = A \nu_{eff} RT$ ,  $\nu_{eff} = 2 \nu_{eff,0} (M_{W,Laponite}/C_{Laponite})$  计算得到 Laponite 片层的平均官能度  $\nu_{eff}$  约为 50。其中  $G_0$  是模量,通过压缩实验测定,由公式  $\nu_{eff,0} = G_0 (\lambda - \lambda^{-2})$  求得; $\nu_{eff,0}$  是凝胶中聚合物的体积分数; $\nu_{eff}$  是单位体积干凝胶网络中有效交联网链的数量;对于仿射网络,结构因子  $A = 1$ ;由静态光散射测

得 Laponite 的分子量  $M_{W,Laponite}$ ;  $C_{Laponite}$  是凝胶中 Laponite 浓度。

Haraguchi 等<sup>[40]</sup>指出对 PNIPAm/Laponite XLG 温敏凝胶,当  $C_{Laponite} > 10.0\text{wt}\%$  时,凝胶不再具有温度敏感性,即使温度高于 50℃,凝胶也不收缩。因此可以通过改变 Laponite 含量,在较宽的温度范围内控制凝胶的体积变化。

#### 5 展望

聚合物-Laponite 纳米复合水凝胶具有优异的超拉伸性能,透明性好,制备简单,但是目前为止所用单体仅限于丙烯酸胺类。除 PNIPAm-Laponite 水凝胶有热敏性外,其它相应的凝胶体系都没有环境敏感性。由于缺乏对 Laponite-高分子相互作用与结构形成的完整认识,制约了新的 Laponite 复合水凝胶的发展。因此,揭示 Laponite 与高分子的相互作用、凝胶形成的机理以及交联网络的结构,促进超拉伸高韧性和环境响应的 Laponite-高分子纳米复合水凝胶智能材料开发,将成为今后有意义的发展方向。

#### 参 考 文 献

- [1] Shibayama M, Tanaka T. Adv. Polym. Sci., 1993, 109: 3—62
- [2] Haraguchi K, Takehisa T. Adv. Mater., 2002, 14: 1120—1124
- [3] Haraguchi K, Takehisa T, Fan S. Macromolecules, 2002, 35: 10162—10171
- [4] Haraguchi K, Takada T. Macromol. Chem. Phys., 2005, 206: 1530—1540
- [5] Herrera N N, Letoffe J M, Putaux J L, et al. Langmuir, 2004, 20: 1564—1571
- [6] Fossum J O. Physica A, 1999, 270: 270—277
- [7] Huang A Y, Berg J C. J. Colloid Interface Sci., 2006, 296: 159—164
- [8] Liu X, Thomas J K. Langmuir, 1991, 7: 2808—2816
- [9] Mourchid A, Lécuyer E, Damme H V, et al. Langmuir, 1998, 14: 4718—4723
- [10] Mourchid A, Levitz P. Phys. Rev. E, 1998, 57: R4887—R4890
- [11] Martin C, Pignon F, Piau J M, et al. Phys. Rev. E, 2002, 66: art. no. 021401
- [12] Kroon M, Vos W L, Wegdam G H. Phys. Rev. E, 1998, 57: 1962—1970
- [13] Gabriel J C P, Sanchez C, Davidson P. J. Phys. Chem., 1996, 100: 11139—11143
- [14] Labanda J, Llorens J. Rheol. Acta, 2006, 45: 305—314
- [15] Pignon F, Magnin A, Piau J M, et al. Phys. Rev. E, 1997, 56: 3281—3289
- [16] Strachan D R, Kalur G L, Raghavan S R. Phys. Rev. E, 2006, 73, art. no. 041509

- [17] Nicolai T, Cocard S. J. Colloid Interface Sci. , 2001 , 244 : 51—57
- [18] Mongondry P, Tassin J F, Nicolai T. J. Colloid Interface Sci. , 2005 , 283 : 397—405
- [19] Ruzicka B, Zulian L, Ruocco G. Phys. Rev. Lett. , 2004 , 93 : 258301—258305
- [20] Ruzicka B, Zulian L, Ruocco G. J. Phys. Condens. Matter , 2004 , 16 : S4993—S5002
- [21] Tanaka H, Meunier J, Bonn D. Phys. Rev. E, 2004 , 69 : art. no. 031404
- [22] Tanaka H, Meunier J, Bonn D. Phys. Rev. E, 2005 , 71 : art. no. 021402
- [23] Ruzicka B, Zulian L, Ruocco G. Langmuir , 2006 , 22 : 1106—1111
- [24] Murchid A, Delville A, Lambard J, et al. Langmuir , 1995 , 11 : 1942—1950
- [25] Nicolai T, Cocard S. Langmuir , 2000 , 16 : 8189—8193
- [26] Nicolai T, Cocard S. Eur. Phys. J. E, 2001 , 5 : 221—227
- [27] Li L, Harnau L, Rosenfeldt S, et al. Phys. Rev. E, 2005 , 72 : art. no. 051504
- [28] Norrish K. Discuss. Faraday Soc. , 1954 , 18 : 120—133
- [29] Van Olphen H. J. Colloid. Sci. , 1962 , 17 : 660—667
- [30] Willenbacher N. J. Colloid Interface Sci. , 1996 , 182 : 501—510
- [31] Haraguchi K, Taniguchi S, Takehisa T. ChemPhysChem , 2005 , 6 : 238—241
- [32] Haraguchi K, Farnworth R, Ohbayashi A, et al. Macromolecules , 2003 , 36 : 5732—5741
- [33] Zhu M F, Liu Y, Sun B, et al. Macromol. Rapid Commun. , 2006 , 27 : 1023—1028
- [34] Haraguchi K, Li H J, Matsuda K, et al. Macromolecules , 2005 , 38 : 3482—3490
- [35] Nie J, Du B, Oppermann W. Macromolecules , 2005 , 38 : 5729—5736
- [36] Haraguchi K, Li H J. Macromolecules , 2006 , 39 : 1898—1905
- [37] Liu Y, Zhu M F, Liu X L, et al. Polymer , 2006 , 47 : 1—5
- [38] Shibayama M, Karino T, Miyazaki S, et al. Macromolecules , 2005 , 38 : 10772—10781
- [39] Shibayama M, Suda J, Karino T, et al. Macromolecules , 2004 , 37 : 9606—9612
- [40] Haraguchi K, Li H J. Angew. Chem. Int. Ed. , 2005 , 44 : 6500—6504