

新型纤维素、 甲壳素水凝胶的构建、 结构和性能

XINXING XIANWEISU
JIAKESU SHUININGJIAO DE GOUJIAN
JIEGOU HE XINGNENG

常春雨 张俐娜◎著



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

新型纤维素、 甲壳素水凝胶的构建、 结构和性能

XINXING XIANWEISU
JIAKESU SHUININGJIAO DE GOUJIAN
JIEGOU HE XINGNENG

常春雨 张俐娜 © 著



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

图书在版编目 (CIP) 数据

新型纤维素、甲壳素水凝胶的构建、结构和性能/常春雨, 张俐娜著.
—北京: 知识产权出版社, 2015.10
ISBN 978-7-5130-3280-3

I. ①新… II. ①常… ②张… III. ①纤维素—水凝胶—研究②甲壳质—水凝胶—研究 IV. ①TQ436

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 004213 号

内容提要

本书叙述了利用纤维素“绿色”新溶剂成功构建出纤维素和甲壳素水凝胶, 并阐明水凝胶的结构与性能之间的关系, 由此设计出高强度水凝胶、超吸收性水凝胶、强荧光性水凝胶、环境敏感水凝胶、发光水凝胶、甲壳素水凝胶及无机/有机杂化水凝胶等一系列功能材料。

本书可供从事高分子材料改性研究的科研工作者参考。也可作为高分子化学与物理、应用化学、功能材料等相关专业的高年级本科生和研究生的参考教材。

责任编辑: 彭喜英

新型纤维素、甲壳素水凝胶的构建、结构和性能

常春雨 张俐娜 著

出版发行: 知识产权出版社 有限责任公司	网 址: http://www.ipph.cn
电 话: 010-82004826	http://www.laichushu.com
社 址: 北京市海淀区马甸南村 1 号	邮 编: 100088
责编电话: 010-82000860 转 8539	责编邮箱: pengxyjane@163.com
发行电话: 010-82000860 转 8101/8102	发行传真: 010-82000893/82003279
印 刷: 北京中献拓方科技发展有限公司	经 销: 各大网上书店、新华书店及相关专业书店
开 本: 720mm×1000mm 1/16	印 张: 14
版 次: 2015 年 10 月第 1 版	印 次: 2015 年 10 月第 1 次印刷
字 数: 214 千字	定 价: 48.00 元

ISBN 978-7-5130-3280-3

出版版权专有 侵权必究

如有印装质量问题, 本社负责调换。

前 言

水凝胶作为一类独特的“软”材料,具有高度溶胀性、力学强度、光学透明性、生物可降解性、生物相容性等优点,在农业、工业、生物医疗和生理卫生等领域有广泛的应用。聚合物水凝胶研究涉及高分子物理、聚集态物理、材料科学、生命科学和医学等多学科交叉领域。纤维素和甲壳素是地球上最丰富的两种可再生资源,是未来的主要化工原料之一。利用本实验室研发的新溶剂(NaOH/尿素水溶液)分别溶解纤维素和甲壳素,构建各种纤维素及甲壳素水凝胶,并通过液体/固体核磁共振碳谱(^{13}C NMR)、红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、热重分析(TGA)、示差扫描量热(DSC)、动态力学分析(DMA)、流变仪、紫外-可见光谱仪(UV)、荧光光谱仪(FL)和力学性能试验等表征水凝胶的结构和性能,并研究它们之间的构效关系,由此构建生物质基功能性水凝胶并评价它们的应用前景。

本工作的主要创新点包括:在 NaOH/尿素水溶液体系中成功构筑性能优良的纤维素水凝胶及复合水凝胶并找出结构对功能影响的科学规律;通过引入亲水性大分子,制备出超吸水性纤维素基水凝胶,并阐明纤维素刚性链对大孔形成的作用;在纤维素网络结构中引入硒化镉/硫化锌纳米粒子构筑出纤维素/量子点荧光水凝胶;通过互穿聚合物网络技术以及两性生物大分子复合分别构建温度、pH 和盐敏感型智能水凝胶;通过水溶液体系低温溶解甲壳素,成功创建甲壳素及其杂化水凝胶。

本论文的主要研究内容和结论包括以下十部分。

首先,纤维素溶解在预冷的氢氧化钠/尿素水溶液中,形成透明的溶液,以环氧氯丙烷为交联剂,得到一系列纤维素水凝胶。水凝胶的光学透明性和溶胀率随纤维素浓度增加而降低,但其再溶胀率和储能模量则增加。通过加热交联

的纤维素水凝胶具有更好的光学透明性、高平衡溶胀率和再溶胀率。然而,经过冷冻处理的纤维素水凝胶则具有较快的再溶胀速度和较高的力学性能。因为冷冻能增加分子间氢键作用力,导致力学性能提高。

基于聚乙烯醇在冷冻/解冻过程中氢键增强的特性,制备出纤维素/聚乙烯醇物理水凝胶。通过冷冻/解冻循环法构建的纤维素/聚乙二醇物理水凝胶具有紧密的结构,并表现出很强的分子间相互作用,其力学强度很高。然而,在化学水凝胶中,纤维素和聚乙烯醇原有的紧密堆积链结构明显减少,由此表现出高溶胀率和高吸水率。

首次将低分子量的聚乙二醇引入纤维素网络结构,制备出高强度纤维素/聚乙二醇复合水凝胶。与纯纤维素水凝胶相比,纤维素/聚乙二醇复合水凝胶的力学强度可以提高上百倍。DMA 和 DSC 的实验结果证明聚乙二醇有力地破坏水凝胶中纤维素的分子间氢键,同时它与纤维素分子形成新的氢键配体,明显改善材料的相容性和力学性能。SEM 和 TEM 的结果揭示了复合水凝胶内部的多孔形貌,且孔的尺寸为纳米级。这类排列紧密的小孔结构使复合水凝胶的拉伸强度和压缩强度都高达几兆帕。

在氢氧化钠/尿素水溶液体系中,通过环氧氯丙烷交联,成功制备纤维素-海藻酸大孔水凝胶。SEM、DMA 和溶胀测试结果显示这类水凝胶具有均匀的大孔结构、良好的力学强度和很高的溶胀率。在这种复合水凝胶中,海藻酸大分子的贡献是吸收大量的水,从而导致水凝胶孔尺寸和溶胀率明显上升。半刚性链的纤维素主要起支撑大孔孔壁的作用。将刚性和高亲水性天然高分子结合在一起,为构建大孔径水凝胶提供了简便而有效的新途径。

以纤维素作为水凝胶网络的支撑骨架,通过非共价键力引入高亲水性羧甲基纤维素,制备出新型纤维素水凝胶。其平衡溶胀率可达到 1000g/g,是一种超吸水性凝胶。纤维素-羧甲基纤维素水凝胶具有智能行为,它们在无机盐水溶液、生理盐水、合成尿中表现出敏感的溶胀和收缩行为。该类水凝胶具有智能溶胀、超吸水性以及对蛋白质控制释放的能力。

基于水溶性量子点的亲水性将其均匀分散在纤维素溶液中,然后交联纤维素大分子得到无机/有机杂化水凝胶。在交联过程中,水溶性量子点表面配体(酰胺键)水解断裂导致聚丙烯酸和辛酸脱离量子点,从而使量子点由亲水性转

变为疏水性。由于疏水性量子点与纤维素骨架之间的相互作用力明显大于它与水之间的作用力,从而固定在纤维素基质中。纤维素骨架结构不仅固定量子点,而且保护它的结构,在紫外线下呈现从绿到红各种荧光色彩。这种杂化水凝胶具有良好的光学和力学性能,并且在荧光免疫分析和生物标记技术等领域具有应用前景。

由纤维素和聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)通过互穿聚合物网络技术(IPN)成功构筑出新型温敏性双网络水凝胶。纤维素作为第一层网络结构,聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)作为第二层网络结构,它们在 IPN 水凝胶中表现出很好的相容性以及均匀的结构和形貌。FTIR 和固体¹³CNMR 的结果证明第一层网络和第二层网络的形成是相互独立的,它们之间不存在任何化学键,但两者之间存在很强的氢键相互作用。这类 IPN 水凝胶表现出均匀的多孔结构、高强度和温度敏感性。互穿聚合物网络水凝胶中纤维素对提高水凝胶的强度起重要作用,而 PNIPAAm 的主要贡献在于温度敏感性。

在 NaOH/尿素水溶液中成功合成纤维素季铵盐,并利用它和羧甲基纤维素分别作为聚阳离子和聚阴离子,通过化学交联成功制备出两性水凝胶。纤维素季铵盐/羧甲基纤维素水凝胶的平衡溶胀率决定于纤维素季铵盐和羧甲基纤维素的化学组成,可以从 8.6g/g 急剧增加到 498g/g。因此调节纤维素季铵盐和羧甲基纤维素的质量比可以得到不同平衡溶胀率的水凝胶。这些水凝胶展现出多重响应行为,包括 pH 和盐敏感性。其中,纤维素季铵盐主要贡献于水凝胶的 pH 敏感性,而羧甲基纤维素则主要贡献于水凝胶网络的伸展性和溶胀率。此外,纤维素季铵盐/羧甲基纤维素水凝胶在氯化钠、氯化钙和氯化铁水溶液中的溶胀表现出智能行为,它们在生物材料领域具有良好的应用前景。

甲壳素通过冷冻/解冻法成功溶解在 8wt% NaOH/4wt% 尿素水溶液中,得到透明的甲壳素浓溶液。证明甲壳素在 NaOH/尿素水溶液中的低温溶解是物理过程,而且由甲壳素溶液首次制备出甲壳素水凝胶。尤其是甲壳素溶液可以迅速交联得到甲壳素化学水凝胶。这种水凝胶表现出均匀的多孔结构、可调节的溶胀率和良好的力学性能。细胞试验的结果证明甲壳素水凝胶无毒、具有很好的生物相容性,这主要是由于甲壳素是节肢类动物骨骼和真菌细胞壁中的活性成分,其本性有利于细胞生长。

利用纳米羟基磷灰石分散在甲壳素水凝胶中成功地制备出甲壳素/纳米羟基磷灰石水凝胶。纳米羟基磷灰石的尺寸为 10~30nm,它们与甲壳素网络结构具有很好的相容性,并且保持羟基磷灰石的原有结构和性质。同时,甲壳素/纳米羟基磷灰石水凝胶具有均匀的结构和良好的力学性能。尤其,COS-7细胞可以在甲壳素/纳米羟基磷灰石水凝胶材料上很好地粘附和生长,而且不显示毒性。纳米羟基磷灰石具有良好的骨诱导和骨传导性,该材料将在骨组织工程领域有应用前景。

本书利用我们具有自主知识产权的纤维素“绿色”新溶剂成功构建出纤维素和甲壳素水凝胶,并阐明水凝胶的结构与性能之间的关系。由此,设计出高强度水凝胶、超吸收性水凝胶、环境敏感水凝胶、发光水凝胶、甲壳素水凝胶以及无机/有机杂化水凝胶等一系列功能材料。这些基础研究结果可为环境友好的生物质水凝胶的设计、制备及应用提供重要科学依据和理论,而且可推进绿色化学进程。

目 录

第 1 章 绪 论	(1)
1.1 高分子水凝胶概况	(1)
1.1.1 水凝胶的定义及分类	(1)
1.1.2 水凝胶的制备	(2)
1.1.3 水凝胶结构和性能的特征	(4)
1.1.4 水凝胶的应用	(8)
1.2 天然高分子水凝胶在软骨组织工程领域的应用	(9)
1.2.1 引言	(9)
1.2.2 聚多糖基水凝胶	(12)
1.2.3 蛋白质基水凝胶	(16)
1.2.4 杂化水凝胶	(19)
1.2.5 可注射的水凝胶	(21)
1.3 纤维素水凝胶的研究进展	(26)
1.3.1 直接利用纤维素制备水凝胶	(26)
1.3.2 纤维素衍生物水凝胶	(30)
1.3.3 纤维素-聚合物水凝胶	(35)
1.3.4 纤维素-无机物杂化水凝胶	(40)
1.4 研究内容与技术路线	(42)
参考文献	(43)

第 2 章 非取代纤维素水凝胶的制备、结构和性能	(67)
2.1 引 言	(67)

2.2	实验部分	(68)
2.2.1	原料	(68)
2.2.2	纤维素水凝胶的制备	(68)
2.2.3	表征	(68)
2.2.4	溶胀率和再溶胀测试	(69)
2.2.5	流变学测试	(69)
2.3	结果与讨论	(70)
2.3.1	水凝胶形貌和结构	(70)
2.3.2	水凝胶的性能	(73)
2.4	结 论	(75)
	参考文献	(76)

第 3 章	交联方式对纤维素/聚乙烯醇水凝胶结构和性能的影响	(80)
3.1	引 言	(80)
3.2	实验部分	(81)
3.2.1	原料	(81)
3.2.2	水凝胶的制备	(81)
3.2.3	表征	(82)
3.2.4	性能测试	(83)
3.3	结果与讨论	(83)
3.3.1	水凝胶的结构和形态	(83)
3.3.2	水凝胶的性能	(87)
3.4	结 论	(91)
	参考文献	(91)

第 4 章	高强度纤维素/聚乙二醇水凝胶的研究	(95)
4.1	引 言	(95)
4.2	实验部分	(96)

4.2.1	原料	(96)
4.2.2	复合水凝胶的制备	(96)
4.2.3	表征	(97)
4.2.4	力学性能测试	(97)
4.3	结果与讨论	(97)
4.3.1	纤维素/PEG 水凝胶的力学性能	(97)
4.3.2	水凝胶网络结构中纤维素与聚乙二醇分子相互作用 ...	(99)
4.3.3	纤维素/PEG 水凝胶的形貌	(102)
4.4	结 论	(103)
	参考文献	(103)

第 5 章 纤维素-海藻酸大孔水凝胶的构建 (106)

5.1	引 言	(106)
5.2	实验部分	(107)
5.2.1	原料	(107)
5.2.2	纤维素-海藻酸水凝胶的制备	(107)
5.2.3	表征	(108)
5.2.4	力学性能测试	(108)
5.2.5	溶胀性能测试	(108)
5.3	结果与讨论	(109)
5.3.1	纤维素-海藻酸水凝胶的结构	(109)
5.3.2	凝胶化行为和力学性质	(113)
5.3.3	平衡溶胀率和溶胀行为	(115)
5.4	结 论	(117)
	参考文献	(117)

第 6 章 超吸水性纤维素水凝胶的智能溶胀和控制释放

	行为	(121)
6.1	引 言	(121)

6.2	实验部分	(122)
6.2.1	原料	(122)
6.2.2	纤维素-CMC 水凝胶的制备	(122)
6.2.3	表征	(123)
6.2.4	溶胀性能测试	(123)
6.2.5	体外蛋白质释放	(124)
6.3	结果与讨论	(124)
6.3.1	水凝胶的外观和结构	(124)
6.3.2	水凝胶的溶胀性质	(127)
6.3.3	牛血清蛋白的释放行为	(131)
6.4	结 论	(131)
	参考文献	(132)
第 7 章	强荧光性纤维素/量子点水凝胶的研究	(136)
7.1	引 言	(136)
7.2	实验部分	(137)
7.2.1	原料	(137)
7.2.2	纤维素/量子点水凝胶的制备	(137)
7.2.3	表征	(138)
7.3	结果与讨论	(138)
7.3.1	纤维素/量子点水凝胶的形成	(138)
7.3.2	纤维素/量子点水凝胶的结构	(139)
7.3.3	物理性质和荧光发射	(144)
7.4	结 论	(147)
	参考文献	(147)
第 8 章	IPN 技术构筑温度敏感型水凝胶	(151)
8.1	引 言	(151)
8.2	实验部分	(152)

8.2.1	原料	(152)
8.2.2	IPN 水凝胶的制备	(152)
8.2.3	表征	(153)
8.2.4	压缩性能测试	(153)
8.2.5	溶胀性能测试	(153)
8.3	结果与讨论	(154)
8.3.1	互穿网络聚合物水凝胶的制备和结构	(154)
8.3.2	互穿网络聚合物水凝胶的力学性能和溶胀行为	(158)
8.4	结 论	(161)
	参考文献	(161)

第 9 章 pH 和盐敏感的纤维素水凝胶的溶胀行为 (165)

9.1	引 言	(165)
9.2	实验部分	(166)
9.2.1	原料	(166)
9.2.2	纤维素季铵盐-羧甲基纤维素水凝胶的制备	(166)
9.2.3	表征	(167)
9.2.4	溶胀性能测试	(167)
9.3	结果与讨论	(167)
9.3.1	电荷平衡化学计量的确定	(167)
9.3.2	纤维素季铵盐/羧甲基纤维素水凝胶的结构	(169)
9.3.3	化学组成对水凝胶溶胀行为的影响	(171)
9.3.4	pH 敏感性	(173)
9.3.5	盐敏感性	(174)
9.3.6	水凝胶的结构对溶胀行为的影响	(176)
9.4	结 论	(177)
	参考文献	(177)

第 10 章 低温溶解甲壳素构筑水凝胶新材料	(182)
10.1 引 言	(182)
10.2 实验部分	(183)
10.2.1 原料	(183)
10.2.2 甲壳素水凝胶的制备	(183)
10.2.3 表征	(184)
10.2.4 力学性能和溶胀性能的测试	(184)
10.2.5 细胞成活率实验	(185)
10.3 结果与讨论	(185)
10.3.1 甲壳素在 NaOH/尿素水溶液中的溶解	(185)
10.3.2 甲壳素水凝胶的形成和形貌	(189)
10.3.3 甲壳素水凝胶的力学性能、溶胀性能和生物相容性	(191)
10.4 结 论	(193)
参考文献	(193)
 第 11 章 甲壳素/纳米羟基磷灰石水凝胶支架材料的研究 ...	(198)
11.1 引 言	(198)
11.2 实验部分	(199)
11.2.1 原料	(199)
11.2.2 甲壳素/纳米羟基磷灰石水凝胶的制备	(199)
11.2.3 表征	(200)
11.3 结果与讨论	(201)
11.3.1 甲壳素/纳米羟基磷灰石水凝胶的结构	(201)
11.3.2 甲壳素/纳米羟基磷灰石水凝胶形貌	(204)
11.3.3 甲壳素/纳米羟基磷灰石水凝胶的力学性能和生物相容性	(205)
11.4 结 论	(207)
参考文献	(208)

第 1 章 绪 论

20 世纪 90 年代,我国以法律形式把可持续发展战略列为国家基本战略。近 20 年来,国家在生态建设和环境保护方面的投入明显增多,治理生态破坏和环境污染方面取得显著成效。但是,在开发生物质材料代替非降解塑料、消除对环境的污染的研究领域,我们还面临着巨大的挑战。2010 年,美国加利福尼亚大学的专家预测石油将在 2050 年枯竭^[1]。可再生生物质资源和新型燃料不能在传统的碳氢燃料枯竭之前得到广泛应用是全世界范围内亟待解决的重大问题。多年来,以聚合物(如聚乙烯、聚丙烯等)为主要成分的废弃塑料对环境造成了严重污染,迫使科学界努力开发和使用环境友好型生物可降解性聚合物^[2]。在自然界中,生物质资源取之不尽、用之不竭,而且可生物降解。其中,纤维素和甲壳素是地球上含量排名第一和第二的两种生物质资源。纤维素是高分子化学诞生和发展的主要研究对象之一,而且通过植物光合作用,全球每年能生产出 2000 亿吨^[3,4]。

聚合物水凝胶是一种常见的高分子材料,已广泛用于工业、农业、食品、医药等领域,并已渗透到我们的日常生活中。那么能不能将纤维素、甲壳素等自然界中大量存在的天然高分子转化成高附加值的水凝胶材料?如何设计和引领基于天然聚多糖材料的水凝胶以及研究其结构和性能是本书的重点。

1.1 高分子水凝胶概况

1.1.1 水凝胶的定义及分类

水凝胶是能够吸收及保持大量水分而又不溶于水的三维交联网络结构材料。其网络由大分子主链和亲水性官能团构成,是一类集吸水、保水于一体的功能高分子材料^[5]。自 20 世纪 40 年代以来,水凝胶的物理化学性质已得到广泛的关注,其中 Flory 从热力学角度出发提出了凝胶弹性理论,为水凝胶的分

子设计和功能化构筑提供了理论基础^[6]。水凝胶网络的交联可以是共价键、离子键、范德华力、氢键或者是物理缠结。溶胀程度和力学性能与聚合物网络的交联密度密切相关。一般交联密度越高,水凝胶的溶胀程度越低,而力学性能越高。水凝胶自身的结构使其同时具备固体和液体的性质,即力学上表现出类固体性质,然而热力学上却表现出类液体行为^[7]。

水凝胶的分类方法很多,根据制备水凝胶的原料可分为合成高分子水凝胶和天然高分子水凝胶^[8]。用于制备水凝胶的合成高分子包括聚乙二醇、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺等。用于制备水凝胶的天然高分子包括胶原/明胶、透明质酸、纤维蛋白、海藻酸、纤维素、琼脂糖和壳聚糖^[9-11]。根据水凝胶对外界刺激的响应情况,水凝胶可以分为传统水凝胶和智能水凝胶。传统水凝胶对环境变化不敏感,而智能水凝胶对外界温度、光、电、磁、pH、压力等条件变化具有响应性^[12-15]。温敏水凝胶的分子含有一定比例的亲水和疏水基团,温度变化可以影响这些基团的亲水性、疏水性以及氢键作用,导致溶胀率变化^[16,17]。pH 敏感水凝胶的网络结构中都含有酸性(如羧基)或者碱性基团(如胺基),环境 pH 或者离子强度变化会改变水凝胶结合水的能力,从而导致水凝胶的体积变化^[18-21]。对电场敏感有关水凝胶通常也是高分子电解质,在电场的作用下收缩、溶胀或者弯曲,这主要是由于凝胶内外在电场作用下产生离子浓度差,引起渗透压的变化^[22,23]。紫外线敏感水凝胶是将三苯甲基隐色体衍生物引入聚合物网络中,在紫外线作用下从中性转化为阳离子,由收缩状态转变成溶胀状态。根据电中性水凝胶理论,压力敏感水凝胶在水压高的条件下处于溶胀状态,而在水压低的条件下处于坍塌状态^[24]。根据水凝胶的尺寸不同可以分为宏观凝胶和微凝胶,根据形状不同可以分为凝胶块、凝胶膜、凝胶纤维和凝胶微球等。

1.1.2 水凝胶的制备

水凝胶的制备与其交联网络结构的形成密切相关。一般说来,水凝胶的交联网络结构可以通过两种方式形成:以分子间形成共价键方式形成的化学交联;通过范德华力、氢键、离子键和疏水相互作用等超分子结构形成物理交联^[25,26]。图 1.1 是物理和化学水凝胶形成的机理示意图。

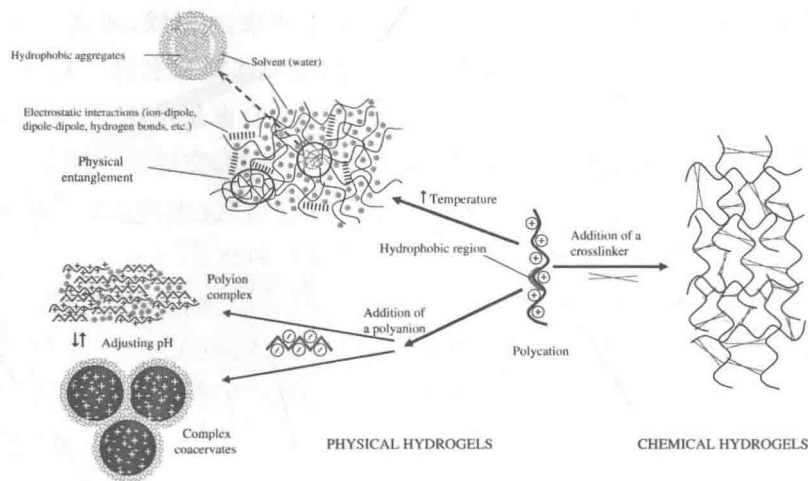


Figure 1.1 Overview of formation mechanisms for physical and chemical hydrogels^[26]

1.1.2.1 物理方法

物理方法是指通过范德华力、氢键、静电吸引和疏水相互作用等非共价键形成各相异性的差别区,如微晶、胶束、螺旋和复合物交联区等,从而将聚合物分子链交联得到水凝胶^[9]。例如,在丙烯酸和丙烯酸十八烷基共聚物中,十八烷基侧链在 50℃ 时发生晶体-无定形态转变。当无定形聚合物在水或者二甲亚砜中加热后,冷却过程中十八烷基侧链会发生聚集并结晶,从而形成混浊不均匀的凝胶^[27]。聚乙烯醇在水或者水-有机混合溶剂(如二甲亚砜、乙二醇和甘油等)中溶解,通过冷冻-解冻循环形成以氢键结晶微区为交联点的水凝胶,具有较好的力学性能。此外,添加有机溶剂可以起到抵消冷冻-解冻引起的水凝胶性能下降以及促进水凝胶结构稳定性的作用^[28]。将两种不同电荷的聚电解质混合在一起,通过分子链间的静电相互作用可以形成静电复合水凝胶。水凝胶的结构和性能可以通过调节聚合物的结构、浓度、电荷密度、溶液 pH 和离子强度等参数进行控制^[29]。

1.1.2.2 化学方法

与物理水凝胶不同,化学水凝胶不可逆,是通过共价键连接的三维网络结构。化学方法制备高分子水凝胶的起始原料可以是单体(水溶性或者油溶性单体)、聚合物,或者单体聚合物的混合物。化学交联是非自发的,聚合物与小分

子交联剂(如醛类)反应^[25],或者通过辐射(如电子束、 γ 射线,或者紫外线)引发反应^[30,31]。化学方法包括单体的交联聚合、接枝共聚和水溶性高分子的交联等。单体交联聚合是指在交联剂存在下,单体经自由基均聚/共聚制备高分子水凝胶。水凝胶的结构和性质可以通过改变引发剂、交联剂、链转移剂等方法控制聚合反应动力学作用过程实现。此外,聚合方法(水溶液聚合法或者反相悬浮聚合法)、单体的种类和组成、交联剂的结构和类型(水溶型或油溶型)等因素也决定水凝胶的综合性能^[32]。化学水凝胶也可以通过烯烃类单体在纤维素等天然高分子(或者衍生物)上接枝共聚制备而成。常见的引发剂为硝酸铈铵,它与天然高分子葡萄糖环配位破环形成自由基,导致烯烃类单体与天然高分子接枝共聚。辐射、氧化还原引发剂和过氧化物也能夺取天然高分子链上羰基碳原子上的氢,进而产生初级自由基,实现接枝共聚^[33]。将淀粉、纤维素衍生物、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇等水溶性高分子通过交联剂进行化学交联也可以制备聚合物水凝胶。交联剂必须是能够与高分子反应的多官能团化合物,如环氧氯丙烷、戊二醛、二乙烯砷和(聚)乙二醇缩水甘油醚等。同理,高能射线的照射也可以使水溶性高分子链间发生交联,并能够通过调整辐射剂量来控制聚合物水凝胶的性能^[34]。化学水凝胶在水溶液中既不会分解,也不溶解。

1.1.3 水凝胶结构和性能的表征

水凝胶是一种迷人的高含水量的软材料,其平衡溶胀状态的水含量是水合热力学作用与凝胶三维网络自身回缩力平衡的结果。水合热力学力主要与聚合物主链的亲水性(通过聚合物-溶剂相互作用参数 χ 表征)有关,而凝胶回缩力是由三维网络中连接聚合物分子链的交联点的数目决定的。为进一步了解水凝胶结构与性能的独特关系,利用各种先进的技术从不同的角度对水凝胶的结构和性能进行表征非常重要。目前,用于研究水凝胶结构、形貌、力学性能、溶胀行为和刺激相应行为的技术包括光谱技术、显微技术、光散射技术、量热技术和流变技术等,如图 1.2 所示。