

多重交联水凝胶的制备与性能研究

高晨^{1,2}, 邹智挥^{1,2}, 白兰涵¹, 李先玉¹, 张雪梅¹

(1. 四川理工学院材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 四川智仁发环保科技有限公司, 四川 自贡 643000)

摘要:以过硫酸钾和亚硫酸氢钠为引发体系, 丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)为亲水单体, 甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)为疏水单体, 十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)为化学交联剂, 聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PDMC)和聚乙烯醇(PVA)为聚合物基质, 通过自由基聚合制备了微晶-共价-离子-疏水缔合-氢键多重交联水凝胶。通过改变PDMC、AM和MBAA的量, 制备出了结构不同的多重交联水凝胶。采用电子万能试验机对多重交联水凝胶的拉伸性能进行了测试, 结果表明: 1.73 g PDMC、5 g AM、15 mg MBAA体系制备的多重交联水凝胶的力学性能最好, 拉伸强度为0.71 MPa, 断裂伸长率为419.0%。通过吸水性能的测试, 表明所制备的多重交联水凝胶吸水性均较好, 其中8.75 g AM、15 mg MBAA体系制备的水凝胶的吸水率最高, 为1612.0%。

关键词:水凝胶; 多重交联; 制备方法; 拉伸性能; 吸水性能

中图分类号: O631.5

文献标志码: A

引言

水凝胶是一种高含水量的软物质, 含水量可高达80%, 通常由网状结构的亲水性高分子组成^[1]。水凝胶因具有良好的生物相容性, 使其在组织工程^[2-3]、伤口包覆^[4-5]和药物释放^[6-7]等领域有广泛的应用, 如用来制造隐形眼镜^[8-9]、医用敷贴^[10]等。

构成水凝胶的高分子链形成网状结构的方式有多种, 如氢键交联^[11]、疏水缔合交联^[12-13]、共价交联^[14]、微晶交联^[15]和离子交联^[16]等, 不同的交联方式对水凝胶的性能有不同的贡献。如氢键交联是一种可逆的弱作

用; 而共价交联则是一种不可逆的强作用; 微晶交联是一种随温度变化而可调节的物理作用。Okay等^[17]利用疏水缔合交联的方式制备了自愈水凝胶。龚剑萍课题组利用聚电解质离子交联制备出高机械强度的水凝胶, 其厚度为1.5 mm的水凝胶薄片经打孔可悬挂1 kg重物而没有出现明显变形^[18], 如此强的力学性能源于阴离子和阳离子间的离子交联。自龚剑萍课题组在2003年提出双网络结构的水凝胶^[19]以来, 双网络的高强度水凝胶就一直备受研究者的关注。

若将以上多种交联作用相结合, 并引入双网络结构来制备水凝胶, 则可对水凝胶的性能实现更加灵活的调

收稿日期: 2018-06-20

基金项目: 材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2016CL10, 2018CL07); 四川理工学院人才引进项目(2014RC31)

作者简介: 高晨(1987-), 男, 安徽全椒人, 讲师, 博士, 主要从事两亲性高分子合成方面的研究, (E-mail)19871016gc@163.com

通信作者: 张雪梅(1987-), 女, 四川内江人, 助理实验师, 硕士, 主要从事响应性高分子合成方面的研究, (E-mail)798538268@qq.com

节,从而制备出与实际应用需要相匹配的水凝胶材料。鉴于此,本文设计制备一种微晶-共价-离子-疏水缔合-氢键多重交联水凝胶,并通过PVA与P(AM-AA)网络形成双网络结构。将多重交联作用结合于一体的水凝胶,可以系统性地研究每种交联作用对水凝胶力学性能和吸水性能的影响,以便更全面地构建水凝胶结构与性能的关系。本文通过改变原料的配比制备了多种不同结构的多重交联水凝胶,并对其拉伸性能和吸水性能进行了表征测试。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

聚乙烯醇(PVA,98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙烯酰胺(AM,98%),N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA,98%),丙烯酸(AA,98%),十二烷基硫酸钠(SDS,95%),甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC,76%水溶液,含稳定剂4-甲氧基苯酚),均产自萨恩化学技术(上海)有限公司;过硫酸钾(AR),成都市科龙化工试剂厂;亚硫酸氢钠(AR),天津市福晨化学试剂厂;无水三氯化铁(99%),上海泰坦科技股份有限公司,等。

1.2 实验仪器

恒温鼓风烘箱(型号DGX-9143B-1,上海福玛实验设备有限公司);磁力搅拌器(型号85-1,金坛市医疗仪器厂);微机控制电子万能试验机(型号CMT4104,美特斯工业系统(中国)有限公司);哑铃型刀具(型号4 mm×50 mm,台州市艾测仪器有限公司)等。

1.3 实验方法

1.3.1 多重交联水凝胶制备步骤

以PVA为微晶交联高分子,AM和AA为亲水单体,SMA为疏水单体,SDS为表面活性剂,PDMC为聚电解质,MBAA为化学交联剂,过硫酸钾和亚硫酸氢钠为引发剂,通过自由基聚合,获得微晶-共价-离子-疏水缔合-氢键多重交联的水凝胶。典型的多重交联水凝胶的制备过程如下:

(1)聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PDMC)的合成:量取15 mL DMC的水溶液(76%)置于茄形反应瓶中,加入磁力搅拌子,加入10 mL去离子水,搅拌均匀,将体系升温至50℃,随后加入溶解有50 mg过硫酸钾和25 mg亚硫酸氢钠的2 mL水溶液。向溶液底部通Ar气15 min以排除溶解的氧气,将反应体系搅拌保温反应10 h,反应结束后真空干燥至恒重,得PDMC固体,研磨成粉、备用。

(2)称取3 g PVA 1799加入茄形反应瓶中,加入40 mL去离子水,加热至90℃使其完全溶解。

(3)称取5 g AM和0.45 g SDS,量取9.5 mL AA,加入至以上PVA的水溶液中,搅拌至均匀。量取1.23 mL甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA),称取1.73 g PDMC和100 mg MBAA,加入反应体系,搅拌均匀。

(4)向以上体系加入0.056 g过硫酸钾,0.022 g亚硫酸氢钠,搅拌至溶解。

(5)将以上体系转移至厚度为3 mm的硅橡胶与玻璃片组成的模具中,置于50℃烘箱中保温5 h,制得水凝胶。

(6)将制备好的水凝胶于-18℃下冷冻2 h,再于室温放置至少12 h,以上过程进行3次循环,最终得到多重交联水凝胶。

多重交联水凝胶的结构示意图如图1所示。

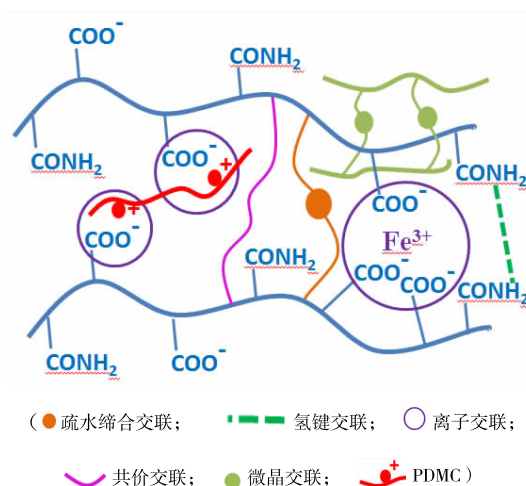


图1 多重交联水凝胶结构示意图

1.3.2 多重交联水凝胶实验配方

采用自由基聚合制备多重交联水凝胶的实验配方见表1和表2。

表1 多重交联水凝胶制备实验配方1~5(单位:g)

试剂	配方1 ^a	配方2 ^a	配方3 ^a	配方4 ^a	配方5 ^b
PVA	3	3	3	3	3
AM	5	5	5	5	5
AA	10	10	10	10	10
SDS	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
SMA	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
PDMC	1.73	0	1.73	0	0
MBAA	0.1	0.1	0.015	0.015	0.1
K ₂ S ₂ O ₈	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056
NaHSO ₃	0.022	0.022	0.022	0.022	0
FeCl ₃	0	0	0	0	0.12
H ₂ O	40	40	40	40	40

注:1. a - 聚合温度为 50 °C; 2. b - 聚合温度为 70 °C。

表2 多重交联水凝胶制备实验配方6~10(单位:g)

试剂	配方6 ^a	配方7 ^a	配方8 ^a	配方9 ^a	配方10 ^b
PVA	3	3	3	3	3
AM	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75
AA	10	10	10	10	10
SDS	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
SMA	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
PDMC	1.73	0	1.73	0	0
MBAA	0.1	0.1	0.015	0.015	0.1
K ₂ S ₂ O ₈	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056
NaHSO ₃	0.022	0.022	0.022	0.022	0
FeCl ₃	0	0	0	0	0.12
H ₂ O	40	40	40	40	40

注:1. a - 聚合温度为 50 °C; 2. b - 聚合温度为 70 °C。

1.4 多重交联水凝胶测试方法

1.4.1 拉伸性能测试

水凝胶的拉伸性能测试由微机控制电子万能试验机进行测试,电压 220 V,功率 0.85 kW,拉伸速度 50 mm/min。

1.4.2 吸水性能测试

(1)取一定质量烘干后的水凝胶材料,在电子天平上称样品干重 m_0 ,然后将水凝胶浸没在去离子水中,室温下浸泡 24 h。

(2)用滤纸吸干水凝胶表面的水分,在 1 min 内在

电子天平上完成称量,得到水凝胶湿重 m_1 。水凝胶的吸水率按式(1)计算。

$$w = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w - 样品的吸水率,%; m_0 - 样品吸水前的质量,mg; m_1 - 样品吸水后的质量,mg。

2 实验结果与分析

2.1 多重交联水凝胶的外观形貌

多重交联水凝胶用哑铃型刀具切割成哑铃型样条后的外观形貌如图2所示。

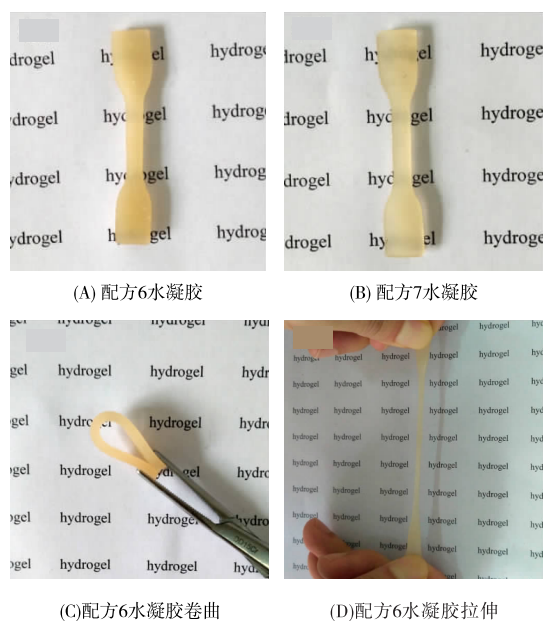


图2 多重交联水凝胶的外观形貌

图2(A)和图2(B)分别为按配方6和配方7制备出的水凝胶,从中可知,配方6水凝胶的透光率更低,这是因为与配方7相比,其体系中加入阳离子聚电解质PDMC,其高分子链通过季铵盐阳离子与羧基阴离子间的离子作用贯穿于水凝胶的分子网络中。图2(C)和图2(D)分别为配方6水凝胶的卷曲和拉伸形态,从中可知所得多重交联水凝胶具有良好的力学性能。

2.2 多重交联水凝胶的拉伸性能

2.2.1 化学交联剂 MBAA 的影响

MBAA 含量对水凝胶拉伸性能的影响如图3所示。

从图3(A)可知,在加入 PDMC 的体系中,MBAA 为

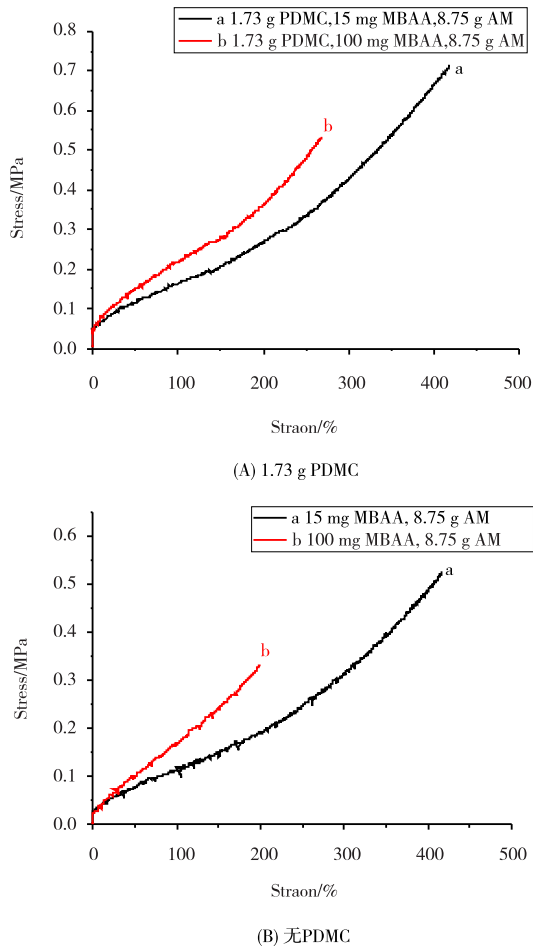


图3 MBAA含量对水凝胶拉伸性能的影响

100 mg时,水凝胶拉伸强度为0.53 MPa,断裂伸长率为269.0%;而MBAA为15 mg时,水凝胶拉伸强度为0.71 MPa,断裂伸长率为419.0%。从图3(B)可知,在未加入PDMC的体系中,加入15 mg MBAA所制备出的水凝胶同样的比加入100 mg MBAA的水凝胶具有更高的强度和断裂伸长率。结果表明,当在水凝胶制备体系中加入不同量(15 mg和100 mg)的化学交联剂MBAA,水凝胶的力学性能具有明显差异。这是因为当化学交联剂MBAA含量较低时,高分子链的交联密度较低,使得高分子链的柔性和可运动性能能够更好地发挥出来,从而使水凝胶具有较高的断裂伸长率。又因该水凝胶具有PVA微晶交联网络与P(AM-AA)多重交联网络形成的互穿网络结构,当P(AM-AA)网络具有较好的链柔性时,可很好地辅助PVA微晶交联网络吸收耗散外力的冲击,使水凝胶的拉伸强度得以提高。本文中得出的化学交联剂的

量对水凝胶力学性能的影响与文献报道的一致^[20]。

2.2.2 聚电解质PDMC的影响

聚电解质PDMC对水凝胶拉伸性能的影响如图4所示。

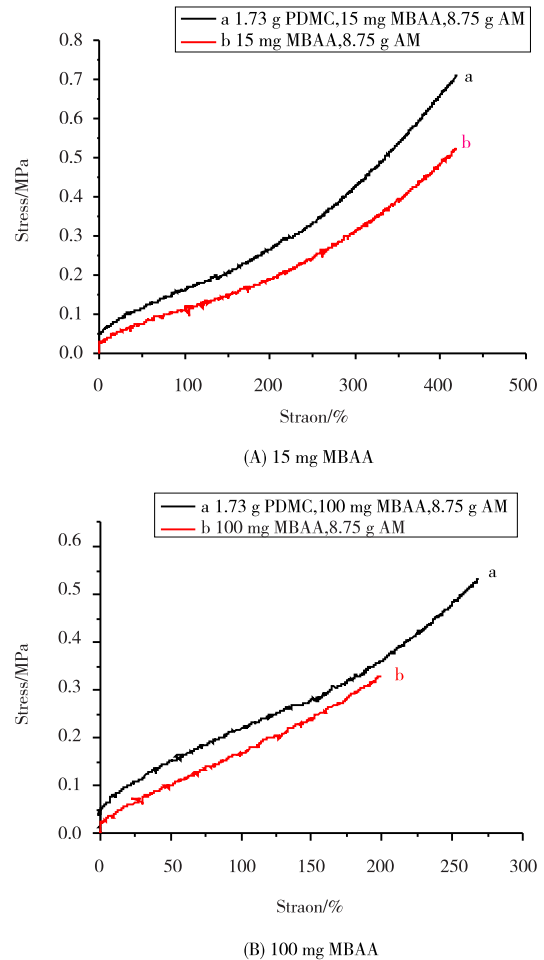


图4 聚电解质PDMC对水凝胶拉伸性能的影响

从图4(A)可知,在MBAA为15 mg的体系中,当PDMC为1.73 g时,水凝胶拉伸强度为0.71 MPa,断裂伸长率为419.0%;未加入PDMC时,水凝胶拉伸强度为0.52 MPa,断裂伸长率为417.0%。从4(B)可知,在MBAA为100 mg的体系中,当PDMC为1.73 g时,水凝胶拉伸强度为0.53 MPa,断裂伸长率为269.0%;未加入PDMC时,水凝胶拉伸强度为0.33 MPa,断裂伸长率为199.0%。结果表明,加入聚电解质PDMC对提高水凝胶的力学性能有较明显的效果,这是因为PDMC分子链中的阳离子与P(AM-AA)分子链中的羧基阴离子产生阴阳离子结合,形成离子交联,提高了分子间的作用力。

2.2.3 单体 AM 的影响

AM 含量对水凝胶拉伸性能的影响如图 5 所示。

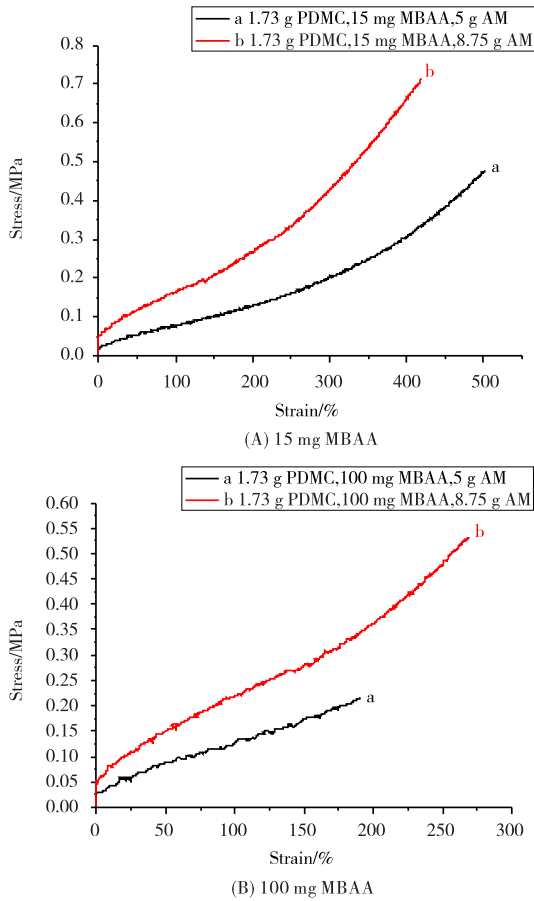


图 5 AM 含量对水凝胶拉伸性能的影响

从图 5(A)可知,在 MBAA 为 15 mg 的体系中,AM 为 5 g 时,水凝胶拉伸强度为 0.48 MPa,断裂伸长率为 501.0%;AM 为 8.75 g 时,水凝胶拉伸强度为 0.71 MPa,断裂伸长率为 419.0%。从图 5(B)可知,在 MBAA 为 100 mg 的体系中,AM 为 5 g 时,水凝胶拉伸强度为 0.22 MPa,断裂伸长率为 190.0%;AM 为 8.75 g 时,水凝胶拉伸强度为 0.53 MPa,断裂伸长率为 269.0%。由此表明 AM 单体的含量对水凝胶强度也有明显的影响,其原因是单体 AM 的浓度升高使聚合物的分子量增大,而高分子链之间具有更多的物理缠结和氢键作用,从而导致水凝胶具有更高的强度。

2.3 多重交联水凝胶的吸水性

将配方 1、2、6、7、9 所制备的水凝胶做吸水性测试,根据实验测得的干重 m_0 和湿重 m_1 ,按式(1)计算出水

凝胶的吸水率,结果见表 3。

样品	干重 m_0 /mg	湿重 m_1 /mg	吸水率 $w/\%$
配方 1	423.5	1432.8	238.3
配方 2	362.8	2986.0	723.0
配方 6	475.3	1979.0	316.4
配方 7	450.7	5011.7	1012.0
配方 9	416.0	7121.7	1612.0

从表 3 可知,水凝胶的吸水率在 238.3% ~ 1612.0% 之间,表明其吸水性均良好。其中,配方 2 与配方 1 相比,吸水率从 238.3% 增大到 723.0%,这是因为在配方 2 体系中,没有加入聚电解质 PDMC,因此凝胶网络结构中没有离子作用的束缚,从而使水凝胶网络的溶胀度更大,吸水率更高。同理,配方 7 水凝胶的吸水率(1012.0%)也远高于配方 6 水凝胶的吸水率(316.4%)。配方 9 与配方 7 相比,吸水率增大,为 1612.0%。这是因为 MBAA 的量由 100 mg 减少为 15 mg,使 P(AM-AA) 高分子交联网络具有更低的交联密度,从而提高了水凝胶的可溶胀性,这一结果也与文献报道的一致^[21]。

水凝胶失水和吸水后的外观形貌分别如图 6 和图 7 所示,从中可知水凝胶吸水后表现出一定的胀大效应。

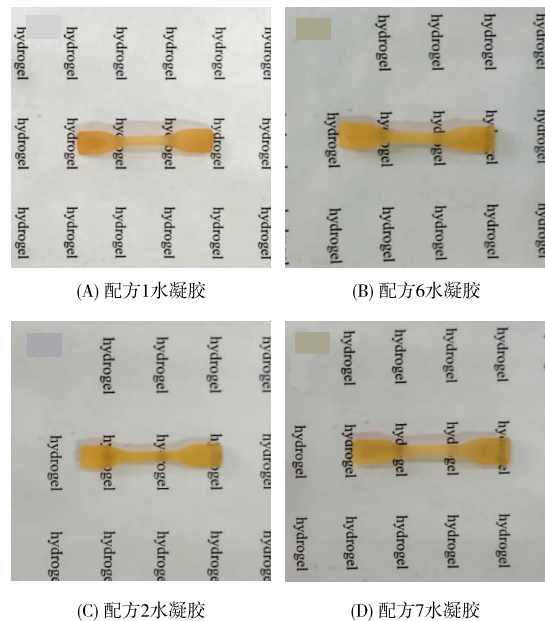


图 6 水凝胶失水后的形貌

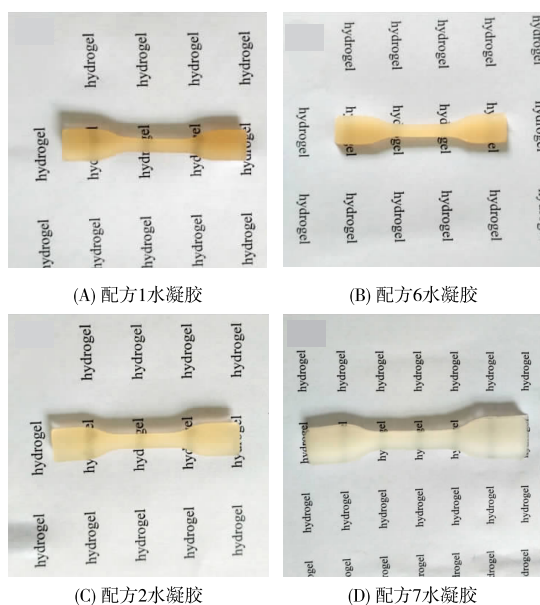


图7 水凝胶吸水后的形貌

3 结论

本文采用自由基聚合的方法制备了多重交联水凝胶,研究了不同结构水凝胶的拉伸性能和吸水性能。获得如下结果:

(1)通过对水凝胶制备体系原料组分的调整,制备出结构不同的多重交联水凝胶。其中配方8(1.73 g PDMC、8.75 g AM、15 mg MBAA 体系)制备的水凝胶的力学性能最好,拉伸强度为 0.71 MPa,断裂伸长率为 419.0%。

(2)所制备的多重交联水凝胶都具有良好的吸水性能,其中配方7(0 g PDMC、8.75 g AM、10 mg MBAA 体系)和配方9(0 g PDMC、8.75 g AM、15 mg MBAA 体系)的吸水性能最好,吸水率均超过 1000.0%,配方9的吸水率最高,为 1612.0%。

参考文献:

- [1] 刘云飞.高强度与自修复水凝胶的制备与性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2017.
- [2] 谷龙.面向皮肤组织工程的水凝胶与细胞打印研究[D].杭州:浙江大学,2017.
- [3] 梁亮,闫飞.水凝胶支架在组织工程软骨中的应用进

展[J].中国当代医药,2018,25(11):25-28.

- [4] 姜琼.新型复合壳聚糖水凝胶伤口敷料的制备及性能评价[D].合肥:安徽大学,2017.
- [5] 李祖浩,王辰宇,王中汉,等.壳聚糖基水凝胶搭载抗菌剂在伤口愈合中的应用[J].中国组织工程研究,2017,21(30):4885-4892.
- [6] 徐一涵.智能水凝胶载药体的溶胀及其药物释放的有限元模拟[D].济南:山东大学,2014.
- [7] 王倩倩,陈大俊.壳聚糖可注射水凝胶制备及药物缓释行为[J].化工新型材料,2017,45(9):150-152.
- [8] 王延龙.一种隐形眼镜材料的合成与性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2014.
- [9] 王延龙.硅水凝胶隐形眼镜材料的合成与性能研究[J].应用化工,2014,43(2):316-318.
- [10] 陈会男.抗菌医用水凝胶敷料的制备及性能研究[D].南京:南京理工大学,2017.
- [11] 燕良,唐黎明,王毓江.氢键结合超分子水凝胶的形成与结构调控[J].高分子学报,2006,1(5):736-739.
- [12] 洪浩群,李雪松,张海燕.聚丙烯酸水凝胶自修复性能及溶胀行为的研究[J].功能材料,2016,47(9):09012-09016.
- [13] 高婷婷,李志英,高歌,等.直链型与支链型疏水缔合水凝胶的机械性能与溶胀行为[J].高等学校化学学报,2016,37(9):1744-1749.
- [14] 李文波,薛锋,程榕时.化学交联聚乙烯醇(PVA)水凝胶的合成、表征及溶胀特性[J].高分子学报,2006(5):671-675.
- [15] 胡欠欠,关爽.高强度物理-化学混杂双网络水凝胶的制备及性质[J].吉林大学学报:理学版,2016,54(5):1146-1151.
- [16] 王昆.天然高分子基离子交联水凝胶的制备与表征[D].北京:北京化工大学,2017.
- [17] ALGI M P,OKAY O.Highly stretchable self-healing poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels[J].European Polymer Journal,2014,59(10):113-121.
- [18] LUO F,SUN T L,NAKAJIMA T,et al.Tough polyion-

- complex hydrogels from soft to stiff controlled by monomer structure [J].*Polymer*,2017,116(5):487-497.
- [19] GONG J P,KATSUYAMA Y,KUROKAWA T,et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J].*Advanced Materials*,2003,15(14):1155-1158.
- [20] 熊丽君,黄萌,程恣慧子,等.具有灵敏 pH 响应的高强度聚丙烯酰胺/聚丙烯酸钠双网络水凝胶的合成[J].*高分子材料科学与工程*,2016,32(1):25-29.
- [21] 黄晓兵,张熙,代华,等.PVA/P(AA-AM)复合水凝胶的制备及性能[J].*高分子材料科学与工程*,2008,24(6):30-33.

Preparation and Properties Investigation of Multiple Crosslinking Hydrogels

GAO Chen^{1,2}, ZOU Zhihui^{1,2}, BAI Lanhan¹, LI Xianyu¹, ZHANG Xuemei¹

(1. School of Material Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Sichuan Zhirenfa Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zigong 643000, China)

Abstract: Microcrystal-covalence-ion-hydrophobic association-hydrogen bond multiple crosslinking hydrogels are prepared by radical polymerization with potassium persulfate and sodium hydrogen sulfite as initiators, acrylamide (AM) and acrylic acid (AA) as hydrophilic monomers, octadecyl methacrylate as hydrophobic monomer, sodium dodecyl sulfate as surfactant, N,N'-methylene bisacrylamide (MBAA) as crosslinking agent and poly(methacrylateoethyl trimethyl ammonium chloride) (PDMC) and polyvinyl alcohol as polymer base materials. Hydrogels with different structures are prepared by changing the feeding capacity of PDMC, AM and MBAA. The tensile properties of hydrogels are determined by electronic universal testing machine. The results show that the hydrogel prepared with 1.73 g PDMC, 5 g AM and 15 mg MBAA possess the best mechanical property, whose tensile strength is 0.71 MPa and elongation at break is 419.0%. The water absorption test show that the multi-crosslinked hydrogels are better in water absorption, and those prepared with 8.75 g AM, 15 mg MBAA system has the highest water absorption rate (1612.0%).

Key words: hydrogel; multiple crosslinking; preparation method; tensile property; water absorption