

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.023

双功能化凹凸棒土对P(AA-co-Am)水凝胶交联反应的影响

胡明磊¹, 张维¹, 胡斌¹, 储富强², 杨海存², 曹峥²

(1. 中核核电运行管理有限公司, 浙江嘉兴 314300; 2. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要:为揭示原位聚合过程中功能化凹凸棒土(ATP)对聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)[P(AA-co-Am)]水凝胶合成、结构和性能的影响,首先以 N -(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(KH792)改性ATP制得ATP-KH792改性粒子,再以偶氮二氯基戊酸(ACVA)进行二次改性制得氨基和偶氮基双功能化的ATP-KH792-ACVA改性粒子,使用傅里叶变换红外光谱仪和热重分析仪对合成的ATP改性过程进行了表征。结果表明,氨基和偶氮基团成功接枝到ATP表面。最后,分别以过硫酸钾-亚硫酸钠/氨基和偶氮基团为第一和第二引发方式,进一步通过原位聚合合成一系列P(AA-co-Am)/ATP复合水凝胶,通过压缩性能测试、透射电子显微镜、紫外-可见光谱和旋转流变仪对复合水凝胶进行了表征,研究了ATP-KH792-ACVA含量对复合水凝胶微观结构、压缩模量、单体残留率和交联行为的影响。结果表明,ATP-KH792-ACVA在复合水凝胶中以纳米级分散,ATP-KH792-ACVA显著提升了一次聚合后复合水凝胶的压缩模量,且二次聚合后进一步得到提升。随ATP-KH792-ACVA含量增大,原位聚合体系的单体残留量逐渐下降,一次聚合过程的凝胶时间逐渐减小,平均交联分子量减小且下降幅度显著收窄,初始交联反应速率、有效弹性交联密度和储能模量均逐渐增大。

关键词:凹凸棒土;复合水凝胶;原位聚合;单体残留;交联行为

中图分类号:TQ325.1+4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)01-0176-08

Effects of bifunctional attapulgite on crosslinking reaction of P(AA-co-AM) hydrogel

HU Minglei¹, ZHANG Wei¹, HU Bin¹, CHU Fuqiang², YANG Haicun², CAO Zheng²

(1. Nuclear Power Operation Management Co., Ltd., CNNC, Jiaxing 314300, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: To investigate the influences of functionalized attapulgite (ATP) on the synthesis, structural and properties of poly (acrylic acid-co-acrylamide) (P (AA-co-Am)) composite hydrogel during in-situ polymerization, ATP was first modified with N -(β -aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilane (KH792) to obtain ATP-KH792 particles. Subsequently, ATP-KH792-ACVA particles functionalized with both amino and azo groups were prepared through a secondary modification step using azodicyanovaleic acid (ACVA). The successful grafting of amino and azo groups onto ATP surface was confirmed by fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. Finally, Using potassium persulfate-sodium sulfite/amino groups and azo groups as the first and second initiation methods respectively, a series of P(AA-co-Am)/ATP composite hydrogels were further synthesized through in-situ polymerization. The composite hydrogel was characterized using compression testing, transmission electron microscopy, UV-visible spectroscopy and rotational rheology. The effects of ATP-KH792-ACVA content on the microstructure, compressive modulus, monomer residual ratio and crosslinking behavior of the composite hydrogel were systematically examined. The results indicate that ATP-KH792-ACVA is dispersed within the composite hydrogel at the nanoscale. The incorporation of ATP-KH792-ACVA lead to a notable enhancement in the compressive modulus of the composite hydrogel after the primary polymerization step, and a further improvement is observed following secondary polymerization. As the content of ATP-KH792-ACVA increases, the residual monomer content in the in-situ polymerization system progressively decreases, while the gel time during the first polymerization stage is gradually shortened. Correspondingly, the average cross-linked molecular weight decreases and the decreasing range is significantly narrowed, the initial crosslinking rate, effective elastic crosslinking density and storage modulus all show a continuous increase.

Keywords: attapulgite ; composite hydrogel ; in situ polymerization ; monomer residue ; curing behavior

通信作者: 曹峥, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子材料高性能化改性

收稿日期: 2025-10-23

引用格式: 胡明磊, 张维, 胡斌, 等. 双功能化凹凸棒土对P(AA-co-Am)水凝胶交联反应的影响[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(1): 176-183.

HU Minglei, ZHANG Wei, HU Bin, et al. Effects of bifunctional attapulgite on crosslinking reaction of P(AA-co-AM) hydrogel[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 176-183.

高分子水凝胶具有亲水三维网络结构,在农业、园艺和环境保护领域具有广泛应用,其性能可通过不同单体和合成工艺实现精细调控^[1-3]。然而,大多数水凝胶价格昂贵,且单体残留的问题容易引起刺激性和环境污染,除价格和毒性问题外,吸水速率慢和力学性能差的缺陷也限制了其应用^[4-5]。到目前为止,诸如壳聚糖等天然高分子以及蒙脱土等无机黏土矿物常被用于改性水凝胶^[6-9]。其中,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料通常表现出优异的力学性能、高环境耐受性和低成本的特点,进而在近年来的研究报道中备受关注^[10-12]。凹凸棒土(ATP)是一种水合八面体层状镁铝硅酸盐矿物,已被广泛应用于高分子复合材料的制备,同时也是高分子复合水凝胶体系中研究报道较多且最具性价比的填料之一^[13-14]。

对于经典的聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)[P(AA-co-Am)]水凝胶,其主要改性方法是原位聚合改性。就合成过程而言,无机粒子中的杂质以及表面基团会对自由基聚合产生不利影响,例如高比表面积引起的单体吸附和增黏效应,以及表面基团导致的自由基猝灭效应等,这些均会对原位聚合产生明显影响。尤其是在高填充量下,这类非均相原位聚合的单体转化率往往显著低于相同工艺下的均相聚合,这将导致单体残留率进一步增加,严重影响水凝胶产品的使用安全^[15-16]。在无机粒子表面接枝引发或交联功能型基团是提高原位聚合单体转化率的有效手段^[17-18]。除了聚合反应转化率外,无机粒子的含量、分散以及表面功能基团等因素对体系交联反应的影响更为复杂,不同的交联方式、交联密度和分子量等因素决定了水凝胶的结构、性能和应用。然而,大多数现有的报道主要集中于复合水凝胶性能表征和应用,对于这类原位聚合体系的聚合和交联过程研究非常少。研究水凝胶交联反应行为的方法包括黏度法、紫外-可见(UV-vis)光谱和流变学法等,其中,UV-vis法可以精确反应单体残留情况,流变学可以提供交联过程体系黏弹性的变化,从而获得反映聚合反应程度、交联机理和交联密度等信息^[19-20]。

本文以*N*-(β-氨基乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷(KH792)和偶氮二氰基戊酸(ACVA)逐步修饰ATP制得氨基和偶氮双功能化的ATP-KH792-ACVA,以过硫酸钾-亚硫酸钠/氨基为第一引发体系,偶氮基

团作为二次引发点位,通过原位聚合合成P(AA-co-Am)/ATP复合水凝胶,结合UV-vis和流变学研究了ATP-KH792-ACVA含量对聚合反应单体残留率和交联行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ATP:300目(48 μm),江苏南大紫金科技集团有限公司;

浓盐酸(HCl):纯度36%,国药集团化学试剂有限公司;

丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(Am)、二氯甲烷:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

过硫酸钾(KPS):分析纯,上海润捷化学试剂有限公司;

亚硫酸钠(SS)、NaOH、二甲苯、无水乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

N-(β-氨基乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷:KH792,纯度≥97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

ACVA:纯度>98%,上海迈瑞尔生化科技有限公司;

N,N-二甲氨基吡啶(DMAP):纯度99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA):纯度99%,北京百灵威科技有限公司;

1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDCI):纯度98%,上海吉至生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IS10,美国Nicolet公司;

热重(TG)分析仪:TG209F3,德国耐驰公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-2100,日本电子株式会社;

旋转流变仪:MCR301,德国安东帕公司;

UV-vis分光光度计:UV-3600i Plus,日本岛津公司;

万能力学性能测试仪:CMT4102,上海捷沪仪器仪表有限公司。

1.3 试样制备

ATP-KH792-ACVA的制备:将20 g ATP用100 mL的1 mol/L的HCl活化6 h后抽滤,再用去离子水反复洗涤至中性,最后干燥研磨。称取5 g活化ATP超声分散在150 mL二甲苯中,加入10 mL

KH792后升温至回流,持续反应12 h后将产物ATP-KH792抽滤分离,最后用无水乙醇洗涤数次后于50 °C下真空干燥研磨备用。称取4 g ATP-KH792超声分散于100 mL二氯甲烷中获得均匀的分散液,另称取2.8 g ACVA溶于50 mL二氯甲烷,加入2.3 g EDCI和0.25 g DMAP,室温下搅拌进行活化反应1 h,然后向反应物中加入ATP-KH792分散液,最后在室温进行酰胺化反应36 h。反应结束后离心分离固体产物,用去离子水和无水乙醇反复洗涤数次,室温下真空干燥至恒重制得ATP-KH792-ACVA。

复合水凝胶的制备:冰浴条件下,将AA用NaOH溶液(10%)进行中和,控制中和度为75%,随后加入单体Am和交联剂MBA,其中AA与Am的质量比为7/3,MBA为AA和Am总质量的0.2%。向反应液中加入ATP-KH792-ACVA并超声振动至均匀分散,含量分别为单体总量的2%、4%、6%、8%和10%,最后加入氧化还原引发体系(KPS用量为AA和Am总质量的1%,SS与KPS等物质的量比)进行聚合反应,在20 mL的玻璃瓶中于50 °C首先聚合1 h,随后在70 °C继续聚合1 h得到不同的复合水凝胶。将反应瓶打碎后取出样品,冷冻干燥后待测。此外,以纯ATP为填料在相同的配方和聚合条件下制备复合水凝胶作为对比。

1.4 测试与表征

FTIR分析:取适量粉末样品与KBr混合并研磨均匀后压制成片,采用透射模式测试样品,扫描范围500~4 000 cm^{-1} ,分辨率2 cm^{-1} ,扫描次数为32次,室温下测试。

TG分析:称取样品质量3~5 mg,在氮气氛围下从室温以10 °C/min的升温速率升温至800 °C。

TEM分析:对于粉末样品,先将ATP在无水乙醇中超声分散30 min配置成3 mg/mL的分散液,然后滴在铜网上自然干燥制得样品;对于水凝胶样品,先将复合水凝胶裹上环氧树脂后固化,再经超薄切片制成样品;最后采用TEM观察微观结构,测试时加速电压200 kV。

压缩性能测试:采用万能力学性能测试仪测试不同水凝胶的压缩模量,样品为圆柱状,直径25 mm,高20 mm,测试温度为室温,压缩速率5 mm/min。

单体残留率测定:首先准确称取质量比为7:3的AA和Am,混合后配置成浓度为0.002、0.004、0.008、0.012、0.016 mg/mL的一系列标准溶液,对

准溶液进行紫外光谱分析,根据浓度和对应的吸光度(200 nm左右)作图拟合得到标准方程为 $A=207.6c+0.185$,其中 A 为吸光度, c (mg/mL)为单体浓度。准确称取0.001 g干燥的复合水凝胶,加入去离子水25 g,静置10 h后再超声振荡2 h,取上层清液进行紫外光谱测试,测试波长范围为190~300 nm,根据标准方程计算单体残留率。

旋转流变分析:准确配置好不同的聚合体系,采用旋转流变仪研究交联行为,选用同轴圆筒组件和时间扫描模式,固定应力(τ)为0.1 Pa,扫描频率(f)为1 Hz,温度为50 °C。

2 结果与讨论

2.1 复合水凝胶合成机理

图1为双引发体系下P(AA-co-Am)/ATP复合水凝胶制备过程的反应机理图(仅展示接枝聚合部分)。首先基于ATP表面活性羟基和KH792之间的脱醇反应制得氨基化的ATP-KH792改性粒子,然后通过氨基和羧基的酰胺化反应制得ATP-KH792-ACVA。在聚合过程中,首先在低聚合温度下通过ATP-KH792-ACVA表面残余氨基与KPS氧化-还原反应形成引发活性点位,通过接枝聚合形成P(AA-co-Am)接枝ATP的有机-无机杂化网络结构;进一步地,在高聚合温度下以偶氮基团引发二次自由基聚合,进一步增强网络结构强度并降低单体残留率。ATP-KH792-ACVA由于表面同时携带有氨基、偶氮基和羧基,因此,在上述制备过程中同时起到双重引发、物理交联和化学交联作用。

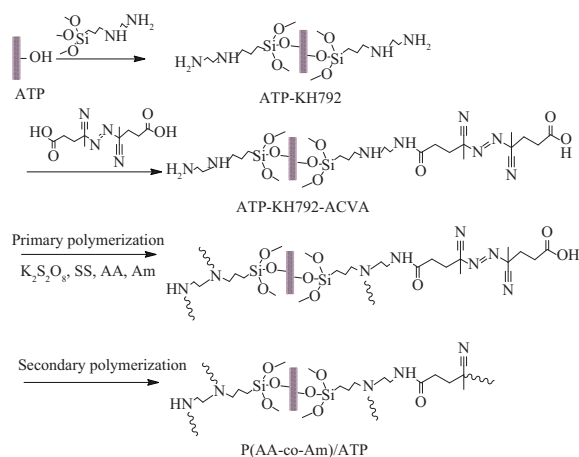


图1 P(AA-co-Am)/ATP复合水凝胶合成机理

Fig. 1 Synthesis mechanism of P(AA-co-Am)/ATP composite hydrogel

2.2 ATP表面功能化

图2为ATP、ATP-KH792和ATP-KH792-ACVA的FTIR谱图。在纯ATP的谱图中,1 039、983 cm^{-1}

处的最强峰对应于其晶体结构中的Si—O—Si骨架伸缩振动,3 549 cm^{-1} 处的特征峰对应于表面活性羟基。经KH792改性后,ATP-KH792的谱图中2 935、1 447 cm^{-1} 处的特征峰对应于KH792中的C—H伸缩和弯曲振动峰,氨基中的N—H面外弯曲振动出现在794 cm^{-1} 处,伸缩振动峰在1 650 cm^{-1} 处与纯ATP叠加导致此处峰型发生宽化,以上与C—H和N—H相关的特征峰证明KH792成功接枝。进一步接枝ACVA后,ATP-KH792-ACVA的谱图在3 251 cm^{-1} 处出现了羧基中O—H伸缩振动峰,2 929 cm^{-1} 处为有机组分的C—H伸缩振动峰,2 239 cm^{-1} 处为氰基伸缩振动峰,1 728 cm^{-1} 处为羧基中C=O伸缩振动峰,1 558 cm^{-1} 为偶氮骨架振动峰,786 cm^{-1} 处的N—H特征峰强度明显下降,证明ACVA通过酰胺化反应接枝到ATP表面制得ATP-KH792-ACVA,同时表面仍保留部分氨基,可参与氧化-还原引发反应。此外,氨基和羧基的存在提升了ATP-KH792-ACVA在聚合体系中的分散性,偶氮基团为其提供了二次引发功能。

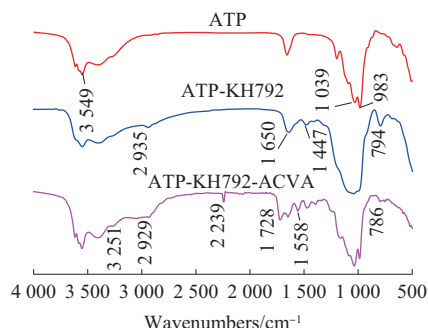


图2 ATP、ATP-KH792和ATP-KH792-ACVA的FTIR谱图
Fig. 2 FTIR spectra of ATP, ATP-KH792 and ATP-KH792-ACVA

图3为ATP、ATP-KH792和ATP-KH792-ACVA三种材料的TG曲线。纯ATP为无机矿物,主要由硅氧四面体和镁氧八面体构成,晶体结构含有不同状态的水,表面亲水性羟基的存在导致曲线在100 $^{\circ}\text{C}$ 之前出现失重,对应于表面吸附水,随后失重过程主要为不同状态水的脱除,800 $^{\circ}\text{C}$ 时的总失重率为9%左右。表面接枝硅烷偶联剂后,虽然KH792中氨基具有亲水性,但疏水性丙基和乙基的存在导致ATP-KH792在100 $^{\circ}\text{C}$ 前的失重率有所下降,同时,有机组分的分解导致800 $^{\circ}\text{C}$ 时的失重率增大至16%。进一步接枝ACVA后,羧基的引入导致表面亲水性增强,100 $^{\circ}\text{C}$ 之前的失重又有所增加,这有利于ATP-KH792-ACVA在水相聚合体系中的分

散。相应地,ATP-KH792-ACVA在800 $^{\circ}\text{C}$ 时的失重率进一步增大至22%。

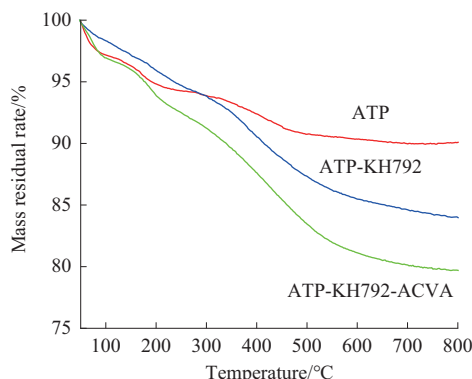


图3 ATP、ATP-KH792和ATP-KH792-ACVA的TG曲线
Fig. 3 TG curves of ATP, ATP-KH792 and ATP-KH792-ACVA

2.3 复合水凝胶的结构与性能

图4为不同ATP-KH792-ACVA含量下一次聚合和二次聚合后P(AA-co-Am)复合水凝胶的压缩模量。纯P(AA-co-Am)的压缩模量为25.2 kPa,随着ATP-KH792-ACVA含量增大,一次聚合后复合水凝胶的压缩模量逐渐增大。首先,ATP本身的刚性较高,分散在水凝胶网络中限制了树脂分子链的运动,提升了整个体系刚性;其次,ATP-KH792-ACVA在体系中起到物理和化学交联点的作用,包括物理缠结、化学接枝以及氢键等作用,增大了整体交联密度,体系的抗压缩变形能力增强;最后,ATP-KH792-ACVA与有机水凝胶网络以共价键结合,极大地改善了应力传递效率,有效地增大了复合水凝胶的压缩模量。二次聚合后压缩模量进一步增大,这是由于偶氮基团进一步引发残余单体与大分子链残余双键的聚合,实现了对一次聚合形成基础网络缺陷的修复和二次增强。

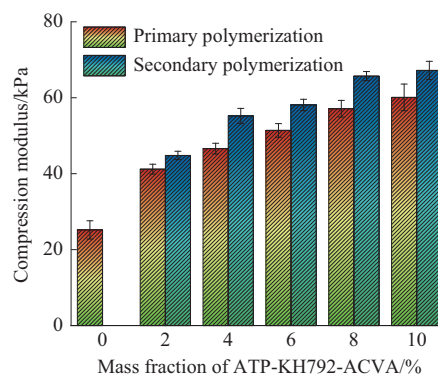


图4 不同P(AA-co-Am)复合水凝胶一次和二次聚合后的压缩模量
Fig. 4 Compressive modulus of different P(AA-co-Am) composite hydrogel after primary and secondary polymerization

图5为纯ATP以及ATP-KH792-ACVA在复合水凝胶中分散的TEM照片。图5a中,纯ATP为高长径比的棒状结构,由于高表面能和表面活性基团间氢键作用,即使经过超声分散,但极易发生二次团聚,进而形成多根棒晶的聚集体。图5b中,ATP-KH792-ACVA在复合水凝胶中基本呈纳米级分散,仅存在少量棒晶的局部团聚,这是由于表面功能化改性降低了ATP表面能,再经过接枝聚合后,大分子接枝层进一步增大了自由体积,二次团聚得到有效抑制,形成了较为均匀的有机-无机杂化网络结构。

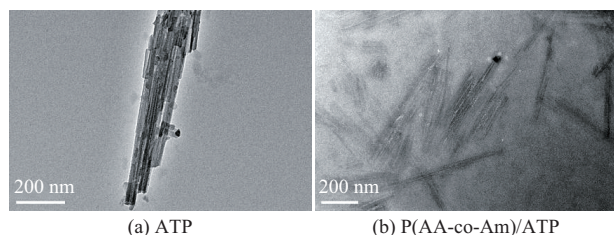


图5 ATP和P(AA-co-Am)/ATP复合水凝胶的TEM照片

Fig. 5 TEM photos of ATP and composite hydrogel

2.4 ATP-KH792-ACVA对单体残留率的影响

图6和图7为相同配方和聚合条件下纯ATP和ATP-KH792-ACVA对反应体系单体残留率的影响。图6中,纯P(AA-co-Am)浸泡样品溶液的吸光度为0.988,随着纯ATP的加入,含量为2%时样品的吸光度显著增大至1.407,意味着复合水凝胶中的单体残留率明显增大,以上结果可从物理吸附和化学阻聚两方面解释。一方面,ATP作为一种常用于吸附领域的纳米填料,其较高的比表面积提供了大量的吸附点位,聚合过程中通过物理作用吸附单体,引起体系局部单体浓度增加,但被吸附的单体几乎失去自由移动的能力,降低单体活性;此外,在聚合过程

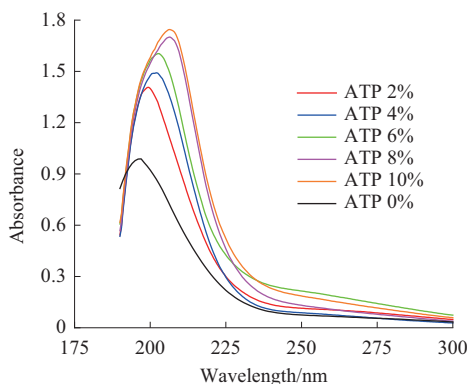


图6 纯ATP含量对聚合体系单体残留率的影响

Fig. 6 Effect of pure ATP content on monomer residual rate of polymerization system

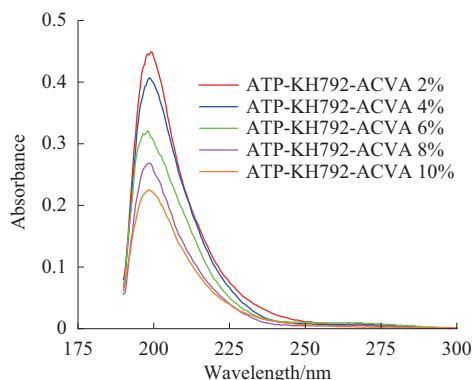


图7 ATP-KH792-ACVA含量对聚合体系单体残留率的影响

Fig. 7 Effect of ATP-KH792-ACVA content on monomer residual rate of polymerization system

中,ATP的加入也会导致体系黏度显著高于均相体系,高黏度下单体和活性种的扩散运动受限,导致单体转化率下降。另一方面,ATP表面富含极性羟基,可以导致链增长自由基转移或猝灭,链转移形成的新自由基本身引发效率低且易被包埋^[21-22]。因此,纯ATP的加入导致单体残留率逐渐加。

对于含ATP-KH792-ACVA的聚合体系,如图7所示,随ATP-KH792-ACVA含量增加,样品的吸光度反而逐渐减小,证明单体残留率下降。从化学角度出发,基于ATP表面羟基为活性点位进行氨基化和偶氮化修饰过程会消耗大量羟基,且接枝的有机组分对残余羟基具有一定的包埋作用,这显著降低了羟基对自由基的猝灭和转移作用;表面接枝的氨基可以在一次引发过程中起到还原剂的作用,形成的氨基自由基同时引发接枝聚合;在二次引发过程中,偶氮基可以分解形成自由基,引发残余单体进一步聚合,上述过程显著降低了单体残留率。从物理角度出发,在原位聚合体系中,无机纳米粒子的加入可以通过体积排除和界面浓缩效应间接提高了聚合体系单体浓度,虽然也存在类似含ATP体系的吸附和限制运动效应,但在表面引发活性点位的存在下,这些吸附或限制于界面的单体更容易参与由ATP-KH792-ACVA引发的接枝聚合。综上所述,经表面修饰后,ATP-KH792-ACVA表面活性基团的引入有效削弱了ATP本身的阻聚效应,降低了单体残留率。总的来说,相对于纯ATP,ATP-KH792-ACVA有利于提升聚合反应的转化率。

2.5 不同ATP-KH792-ACVA含量体系的交联行为

在复合水凝胶的合成过程中,一次引发聚合阶段是整个体系由液态向凝胶态转换的重要过程,结构和黏弹性的变化非常明显。因此,此处主要研究

不同原位聚合体系第一聚合阶段黏弹行为的变化,选择 ATP-KH792-ACVA 质量分数为 0%、2%、4% 和 8% 的聚合体系为研究对象,通过动态测定应力和应变的变化来研究其交联行为,其关系见式(1)。

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 G' \sin \omega t + \varepsilon_0 G'' \cos \omega t \quad (1)$$

式中: $\sigma(t)$ 为施加给聚合体系的振荡应力; ε_0 为应变的振幅; ω 为频率; G' 为储能模量, G'' 为损耗模量; t 为交联时间。

根据 G' 随着交联时间的变化,可获得交联反应凝胶前的反应速率,用 $G'-t$ 关系来表征。图 8 为不同 ATP-KH792-ACVA 含量时聚合体系 G' 和 G'' 随时间的变化关系曲线。从图中可以看出,所有体系的 $G'-t$ 曲线大致均可分为三个阶段:第一段为平缓上升阶段,第二段为急剧上升阶段以及第三段的平缓上升阶段。其中,均相聚合体系第一阶段的 G' 变化非常小,且持续时间较长,此阶段主要为大分子链通过氢键作用进行分子内交联占据优势,分子内交联对形成宏观的分子间交联网络并无贡献,因此, G' 的变化趋向于平台。此外,分子内交联会导致分子链的均方末端距减小,进而降低分子链间碰撞概率,影响后续分子间交联,最终导致体系凝胶点推迟,且呈现出所有样品中最低的 G' 。随着 ATP-KH792-ACVA 含量增大,聚合体系的 $G'-t$ 曲线的总体呈现上扬趋势,且曲线的初始斜率逐渐增加,意味着初始交联反应速率增大。同时, $G'-t$ 曲线的第一平缓上升阶段持续时间明显减小,表明聚合体系能更快地进入对 G' 贡献更大的宏观交联阶段^[23]。一方面,ATP 本身可以提供额外的物理交联点,加之表面氨基和羧基与聚合物分子链之间的作用,一定程度上阻碍了分子内交联引起的大分子链坍塌。另

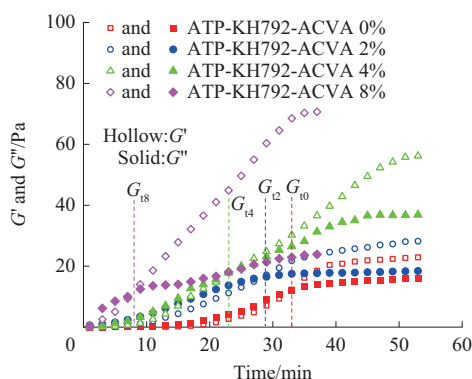


图 8 不同聚合体系 G' 和 G'' 随时间的变化

Fig. 8 Variation of G' and G'' of different polymerization systems with time

一方面,在一次引发阶段,ATP-KH792-ACVA 表面氨基可以作为引发点位,基于“接枝于 (grating from)”机理形成接枝链,ATP 的空间位阻效应可以限制聚合物链运动,使得链构象更为舒展,增大了分子间交联反应发生的概率。上述过程形成的有机-无机杂化网络结构对大分子链运动阻碍作用随 ATP-KH792-ACVA 含量增大逐渐增强,加之 ATP 本身的刚性特征,强化了整体网络结构强度,体系 G' 显著上升,类固性逐渐增强。

凝胶时间(G_g)可以通过 $G'-t$ 和 $G''-t$ 曲线交点时间来反映。在凝胶时间前,所有体系的 G'' 均大于 G' ,这是由于交联前分子链具有较高的运动能力,体系为主黏性响应阶段;当超过凝胶点时, G' 及其增大幅度均高于 G'' ,随着分子间交联反应的进行,体系弹性响应显著增强。由于 ATP-KH792-ACVA 可有效促进分子间交联反应并提升体系 G' ,有机-无机杂化网络对大分子链运动的限制作用随着反应进行逐渐增强,因此 G_g 随着 ATP-KH792-ACVA 含量增大显著下降($G_{18} < G_{14} < G_{12} < G_{10}$),体系可以更早地进入主弹性响应阶段。

根据反应过程中 G' 的变化,可通过修正式(2)估算体系的有效弹性交联密度。

$$\rho_x = \frac{G' - G_0}{gRT} \quad (2)$$

式中: G_0 为体系起始储能模量; ρ_x 为有效弹性交联密度; T 为绝对温度; R 为气体常数; g 为前置因子,无封端剂存在下链端可自由摆动, g 取 0.5。

图 9 为不同 ATP-KH792-ACVA 含量下聚合体系 ρ_x 随时间的变化趋势。 ρ_x 随时间的变化趋势与 G' 一致,随 ATP-KH792-ACVA 含量增大,体系的物理和化学交联点增多,加之前文所述的 ATP-KH792-ACVA 促进分子间交联的作用,导致整个体系的 ρ_x

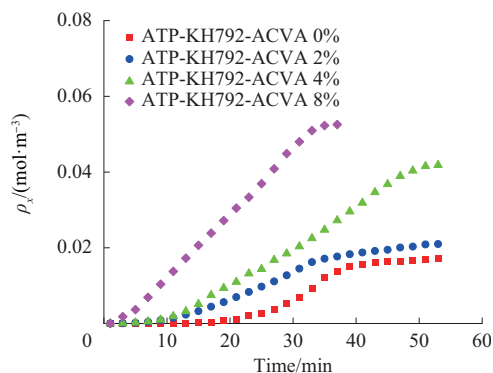


图 9 不同聚合体系的 ρ_x 随时间的变化

Fig. 9 Variation of ρ_x of different polymerization systems with time

随聚合时间快速增大,且更早达到平台区。理论上, ρ_x 包含了ATP和有机共聚物网络二者的总贡献,这里很难也并未进行区分^[24]。

参考经典的橡胶弹性理论,采用式(3)估算水凝胶的平均交联分子量(M_c)。

$$M_c = \frac{\rho RT}{G} \quad (3)$$

式中: ρ 为水凝胶的干密度; R 为气体常数; T 为绝对温度; G 为剪切模量,为简化计算,这里以储能模量 G' 近似替代。

图10为不同ATP-KH792-ACVA含量的聚合体系 M_c 随时间的变化关系曲线。从图10可以看出,在测试的聚合时间内,随着交联反应的进行,所有聚合体系的 M_c 随聚合时间均逐渐下降并趋于平衡。同时,随ATP-KH792-ACVA含量增大, M_c 随反应进行的变化幅度明显减小,表明ATP-KH792-ACVA的加入显著促进了交联反应,体系可以更快达到交联平衡并进入主弹性响应阶段。ATP-KH792-ACVA表面基团与单体之间的静电和氢键富集作用增大了单体与自由基的碰撞概率;此外,表面氨基的引发作用以及ATP本身的物理交联作用极大地增加了体系交联点数量。总的来说,ATP-KH792-ACVA在体系中充当了兼具物理和化学作用的多臂交联点,在加快交联反应的同时,提高了复合水凝胶的力学性能。

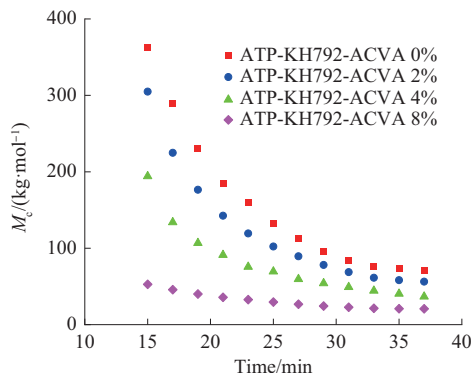


图10 不同聚合体系的 M_c 随时间的变化

Fig. 10 Variation of M_c of different polymerization systems with time

3 结论

(1)通过KH792和ACVA逐步改性ATP制得双功能化的ATP-KH792-ACVA,经两次原位聚合后,ATP-KH792-ACVA在P(AA-co-Am)复合水凝胶中以纳米级分散。

(2)由ATP-ACVA表面氨基参与的一次聚合和偶氮基团引发的二次聚合显著提升了单体反应程度,随ATP-KH792-ACVA含量增大,原位聚合体系

的单体残留率逐渐下降,复合水凝胶的压缩模量在一次聚合后逐渐增大,且在二次聚合后进一步提升。

(3)在一次聚合过程中,ATP-KH792-ACVA增大了初始交联反应速率,随ATP-KH792-ACVA含量增大, G' 显著下降,复合水凝胶的 G' 和 ρ_x 均逐渐增大, M_c 迅速减小且随反应进行的下降幅度显著收窄,体系能更快进入主弹性响应阶段。

参考文献

- [1] 宋莉芳,徐楚彭,赵丽珂,等.高吸水树脂在公路工程土壤修复中的应用进展[J].化工新型材料,2024,52(6):206-211.
SONG Lifang, XU Chupeng, ZHAO Like, et al. Progress in the application of superabsorbent polymer in soil remediation for highway engineering[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(6): 206-211.
- [2] 赵雨晨,朱紫雯,艾买提江·萨伍提,等.紫外光引发制备MCC-g-PAA/PVA/urea高吸水性树脂及其缓释肥料性能研究[J].现代化工,2025,45(7):187-193.
ZHAO Yuchen, ZHU Ziwen, SAWUT Amatjan, et al. UV light induced preparation of MCC-g-PAA/PVA/urea superabsorbent resin and study on its performance for slow-release fertilizer[J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(7):187-193.
- [3] 陈静,沈艳琴,姚一军,等.超吸水材料的研究进展[J].化工进展,2022,41(11):5 925-5 935.
CHEN Jing, SHEN Yanqin, YAO Yijun, et al. Research progress of superabsorbent polymer materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(11):5 925-5 935.
- [4] 王昆伦,汤建伟,刘咏,等.丙烯酸基高吸水性树脂的研究进展[J].应用化工,2024,53(1):150-155.
WANG Kunlun, TANG Jianwei, LIU Yong, et al. Research progress of acrylic based superabsorbent resins[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(1):150-155.
- [5] ZHANG W X, WANG P, LIU S F, et al. Factors affecting the properties of superabsorbent polymer hydrogels and methods to improve their performance: A review[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(29):16 223-16 242.
- [6] 张克举,夏卿,谢雷,等.SiO₂@CTS-g-(AA-co-AM)吸水树脂的吸液性能研究[J].化学研究与应用,2024,36(5):1 084-1 091.
ZHANG Keju, XIA Qing, XIE Lei, et al. Study on the liquid absorption properties of SiO₂@CTS-g-(AA-co-AM)absorbent resin[J]. Chemical Research and Application, 2024, 36(5):1 084-1 091.
- [7] 刘瑞松,彭凌,冯健铭,等.蒙脱土改性三元共聚高吸水树脂制备与性能研究[J].应用化工,2023,52(11):3 086-3 089.
LIU Ruison, PENG Ling, FENG Jianming, et al. Preparation and properties of montmorillonite modifiedterpolymeric superabsorbent resin[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(11):3 086-3 089.
- [8] 于智,杨妹慈,朱佳宁.致孔剂对AA/AM/AMPS/HNTs多孔高吸水树脂吸液及保水性能的影响[J].合成树脂及塑料,2024,41(6):6-9,14.
YU Zhi, YANG Shumin, ZHU Jianing. Influence of porogenic

- agent on liquid absorption and water retention properties of AA/AM/AMPS/HNTs porous and highly absorbent resin[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2024, 41(6):6–9, 14.
- [9] BATARA B, STEVEN S, MULYANA M, et al. Recent advances, applications, and challenges in superabsorbent polymers to support water sustainability[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(11). DOI:10.1002/app.56588.
- [10] MOTAMEDI E, MOTESHAREZEDEH B, SHIRINFEKR A, et al. Synthesis and swelling behavior of environmentally friendly starch-based superabsorbent hydrogels reinforced with natural char nano/micro particles[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(1). DOI:10.1016/j.jece.2019.103583.
- [11] CHEN M N, CHEN X L, ZHANG C Y, et al. Kaolin-enhanced superabsorbent composites: Synthesis, characterization and swelling behaviors[J]. Polymers, 2021, 13(8). DOI: 10.3390/polym.13081204.
- [12] 申艳敏, 张鑫洋, 孙晨, 等. 蒙脱石/壳聚糖/丙烯酸/丙烯酰胺四元共聚水凝胶的制备及吸附特性[J]. 化工新型材料, 2023, 51(2):172–176, 183.
- SHEN Yanmin, ZHANG Xinyang, SUN Chen, et al. Preparation of hydrogel based on montmorillonite/chitosan/acrylic acid/acrylamide and its absorbent properties[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(2):172–176, 183.
- [13] 吴开德, 马旭东, 杨海存, 等. 聚丙烯酰胺/桃胶多糖/凹凸棒土杂化水凝胶的制备与吸附性能[J]. 化工新型材料, 2025, 53(1): 207–212.
- WU Kaide, MA Xudong, YANG Haicun, et al. Preparation and adsorption property of polyacrylamide/peach gum polysaccharide/attapulgit hybrid hydrogel[J]. New Chemical Materials, 2025, 53(1):207–212.
- [14] KENAWY E R, ELNABY H H, AZAAM M M. Synthesis of superabsorbent composite based on chitosan-g-poly(acrylamide)/attapulgit[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(4):3 527–3 543.
- [15] MICHAELIDIS M, VERROS G D, DELIYANNI E A, et al. An experimental and theoretical study of butyl methacrylate *in situ* radical polymerization kinetics in the presence of graphene oxide nanoadditive[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(8):1 433–1 441.
- [16] SIDDIQUI M N, REDHWI H H, VAKALOPOULOU E, et al. Synthesis, characterization and reaction kinetics of PMMA/silver nanocomposites prepared *via in situ* radical polymerization[J]. European Polymer Journal, 2015, 72:256–269.
- [17] WU J M, YANG H, HOU C H, et al. Preparation of an attapulgit-modified composite hydrogel and application in an environmentally responsive green fertilizer[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(12):10 217–10 225.
- [18] WAN T, WANG J, HE S S, et al. Synthesis and lead ion absorption of magnetic hydrogel nanocomposite absorbents with semi-IPNs structure[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(4):3 633–3 647.
- [19] KANG X M, YU Y, BAO Y, et al. Real time quantification of the chemical cross-link density of a hydrogel by *in situ* UV-vis spectroscopy[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(23):4 252–4 257.
- [20] KATASHIMA T. Rheological studies on polymer networks with static and dynamic crosslinks[J]. Polymer Journal, 2021, 53(10): 1 073–1 082.
- [21] LIN C, LÜ T, QI D M, et al. Effects of surface groups on SiO₂ nanoparticles on *in situ* solution polymerization: Kinetics and mechanism[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(45):15 280–15 290.
- [22] NIKOLAIDIS A K, ACHILIAS D S, KARAYANNIDIS G P. Synthesis and characterization of PMMA/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by *in situ* bulk polymerization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(2): 571–579.
- [23] ADRUS N, ULBRICHT M. Rheological studies on PNIPAAm hydrogel synthesis *via in situ* polymerization and on resulting viscoelastic properties[J]. Reactive and Functional Polymers, 2013, 73(1):141–148.
- [24] ZHOU C J, WU Q L, ZHANG Q G. Dynamic rheology studies of *in situ* polymerization process of polyacrylamide – cellulose nanocrystal composite hydrogels[J]. Colloid and Polymer Science, 2011, 289(3):247–255.