

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.12.003

聚丙烯酰胺/海藻酸钠水凝胶的双网络增韧

李亮^{1,2,3}, 曾媛¹, 刘淑萍^{1,2,3}, 刘让同^{1,2,3}, 李晴¹, 杨雷锋¹, 海军¹

(1. 中原工学院, 郑州 451191; 2. 先进纺织装备技术省部共建协同创新中心, 郑州 451191;

3. 河南省功能纺织材料重点实验室, 郑州 451191)

摘要: 无论是在生物医用还是电子传感领域应用, 如何提高水凝胶材料的柔韧性和弹性是一个至关重要的问题。以聚丙烯酰胺和海藻酸钠构筑水凝胶基本体系, 添加硼酸、氯化铝及亚硫酸氢钠构筑化学-离子双交联相互贯穿网络结构, 通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪及热重分析仪等测试水凝胶的形貌特征、网络交联结构、热稳定性和力学性质。结果表明, 添加硼酸及氯化铝形成的水凝胶可能构筑第三网络, 而亚硫酸氢钠主要强化第二网络。硼酸、氯化铝和亚硫酸氢钠加入后水凝胶弹性回复率随伸长的增加而降低, 在拉伸200%时其回复率均高于90%, 拉伸25%时回复率均高于98%, 其中添加亚硫酸氢钠的最高、氯化铝次之、硼酸最差。添加亚硫酸氢钠的聚丙烯酰胺/海藻酸钠水凝胶韧性最佳, 该特性有望在水凝胶基应变传感器的构建方面提供一个思路。

关键词: 聚丙烯酰胺; 海藻酸钠; 双网络水凝胶; 亚硫酸氢钠; 增韧

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)12-0014-06

Double Network Toughening of Polyacrylamide/Sodium Alginate Hydrogel

Li Liang^{1,2,3}, Zeng Yuan¹, Liu Shuping^{1,2,3}, Liu Rangtong^{1,2,3}, Li Qing¹, Yang Leifeng¹, Hai Jun¹

(1. Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 2. Collaborative Innovation Center of Advanced Textile Equipment, Zhengzhou 451191, China; 3. Henan Province Key Laboratory of Functional Textile Materials, Zhengzhou 451191, China)

Abstract : It is a crucial issue for the biomedical or electronic sensing applications of hydrogel materials to improve the flexibility and elasticity. The basic system of hydrogel is constructed by polyacrylamide and sodium alginate through adding boric acid, aluminum chloride and sodium sulfite which form the chemical ion double crosslinking network structure by penetrating each other. Meanwhile, its appearance performance, network crosslinking structure, thermal stability and mechanical properties were characterized by scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectrometer and thermogravimetric analyzer. The results indicate that the addition of boric acid and aluminum chloride form the third network and sodium bisulfite mainly strengthens the second network in the hydrogel. When the stretching reaches 200%, its recovery rate is higher than 90%. Moreover, when the stretching is 25%, its recovery rate is higher than 98%. With respect to these materials added, the order of added amount is sodium bisulfite, aluminum chloride and boric acid. With respect to the recovery rate, the best effect is sodium bisulfite, followed by aluminum chloride and worst boric acid. In addition, the toughening effect of the sodium bisulfite on the hydrogel is also best. This characteristic provides an idea for the construction of strain sensors based on hydrogel.

Keywords : polyacrylamide ; sodium alginate ; double network hydrogel ; sodium bisulfite ; toughening

水凝胶是水溶性高分子以水为分散介质、经化学或物理交联形成的特殊材料, 具有优异的吸水保水能力, 在医用敷料^[1]和传感器领域^[2]有广泛的应用。人体皮肤创伤界面的微环境需要保持无菌、低

氧、湿润条件, 以利于细胞增殖和愈合^[3], 水凝胶具有较高的延展能力和一定的自愈合能力, 这一特征与人体皮肤特征具有相似性, 因此, 近年来以水凝胶构筑促愈合伤口敷料的仿生皮肤已成为材料学

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0309100)

通信作者: 刘让同, 教授, 博士, 主要从事纺织服装新材料与功能性面料的开发

收稿日期: 2022-10-23

引用格式: 李亮, 曾媛, 刘淑萍, 等. 聚丙烯酰胺/海藻酸钠水凝胶的双网络增韧[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(12): 14-19.

Li Liang, Zeng Yuan, Liu Shuping, et al. Double network toughening of polyacrylamide/sodium alginate hydrogel[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(12): 14-19.

研究的热点^[4-5]。同时,人体皮肤集聚了大量感受器,是人体感知外界环境刺激的基础,如果在水凝胶中加入电子感知元素,水凝胶电子仿生皮肤有望实现皮肤的部分功效^[6]。传统水凝胶交联方式单一且凝胶化后网络结构不均匀^[7],导致其力学性能较差,2003年,Gong等^[8]首次提出制备双重网络交联的水凝胶,该水凝胶具有高达几到几十千帕的断裂强度。按照交联网络的交联方式双网络水凝胶可以分为化学-化学交联水凝胶、物理-物理交联水凝胶、化学-物理混合交联水凝胶。Gong等制备的聚-2-丙烯酰基-2-甲基丙磺酸钠/聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶属于化学-化学交联网络,相较于物理交联方式,化学交联存在双硫键、亚胺键等共价键,大多数化学-化学交联水凝胶的力学性能虽得到显著改善,但自愈合功能较差,极大地影响了水凝胶的可靠性及材料在使用期限内性能的稳定性。为解决上述问题,一般要在体系中引入具有物理相互作用的第二网络^[9],如离子-配位网络^[10]、氢键作用网络等^[11],化学-物理交联网络存在多种优势,研究人员报道了一系列化学-物理混合交联的水凝胶,诸如多糖-离子网络、氢键网络^[12-13]。Sun等^[14]利用海藻酸钠(SA)与金属离子 Ca^{2+} 产生的配位作用构筑3D网络结构,制备 Ca^{2+} /PAM/SA的高弹性水凝胶,通过配位作用实现能量耗散,该水凝胶具有超高柔韧性。Yang等^[15]基于杂化离子共价交联双网络制备得到壳聚糖/PAM双网络水凝胶,由于多价阴离子溶液中镶嵌着原位形成的壳聚糖离子网络,该双网络水凝胶的力学性能显著提高。如何进一步提高水凝胶的断裂强力增强柔韧性是应用领域中一个至关重要的问题。基于此,笔者以PAM和SA构筑水凝胶基本体系,添加硼酸、氯化铝及亚硫酸氢钠(SHS)构筑化学-离子双交联相互贯穿的网络结构,形成双网络水凝胶,并分析SHS对SA和PAM水凝胶增韧机理,为水凝胶增韧拓宽思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丙烯酰胺(AM)、SA、过硫酸铵(APS)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、四甲基乙二胺(TEMED)、过硫酸钾:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

硼酸(OBA)、六水合氯化铝(ACH)、SHS:分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):TM3000型,日本日立公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor37型,德国Bruker光谱仪器公司;

电子强力仪:WF028型,温州市万丰检测设备有限公司;

热重(TG)分析仪:DTA-60型,日本SHIMADZU公司;

数显控温磁力搅拌器:MS-H-Pro+型,德国Dragon LAB公司;

真空干燥箱:DZF-6090型,上海精宏实验设备有限公司;

冷冻干燥机:ALPHA 1-4 LD plus型,德国Christ公司。

1.3 PAM/SA双网络水凝胶的制备

首先称量6.025 g AM,0.975 g SA,转移至试剂瓶中,加入43 mL去离子水,将试剂瓶放在数显控温磁力搅拌器内,搅拌至完全溶解,获得水凝胶初溶液。然后将溶液等量转移至4个烧杯中,依次添加引发剂APS 0.021 5 g、交联剂MBAA 0.008 5 g,再在其中3个烧杯中分别添加总固含量1%的OBA,ACH,SHS,使用玻璃棒充分搅拌至混合均匀,使用滴管向上述溶液中滴加催化剂TEMED 0.015 g并充分搅拌。最后将4种溶液分别转移至聚四氟乙烯模板中,并将模板放入真空干燥箱中60℃保持40 min。待溶液转化为凝胶状态时,取出模板,置于密闭紫外灯下照射120 min。分别制备出系列水凝胶:PAM/SA水凝胶、PAM/SA/OBA水凝胶、PAM/SA/ACH水凝胶和PAM/SA/SHS水凝胶。

1.4 性能测试与表征

形貌特征:将水凝胶经冷冻干燥处理后,采用SEM记录其形貌特征,喷金,加速电压为20 kV。

化学结构:将冷冻干燥后的水凝胶与KBr混合、研磨、压片,通过FTIR仪对样品进行分析,扫描范围为500~4 000 cm^{-1} 。

热学性能:将水凝胶经冷冻干燥后,采用TG分析仪测量水凝胶的热稳定性,氮气保护、升温速率20℃/min,并从室温升至800℃,记录TG曲线。

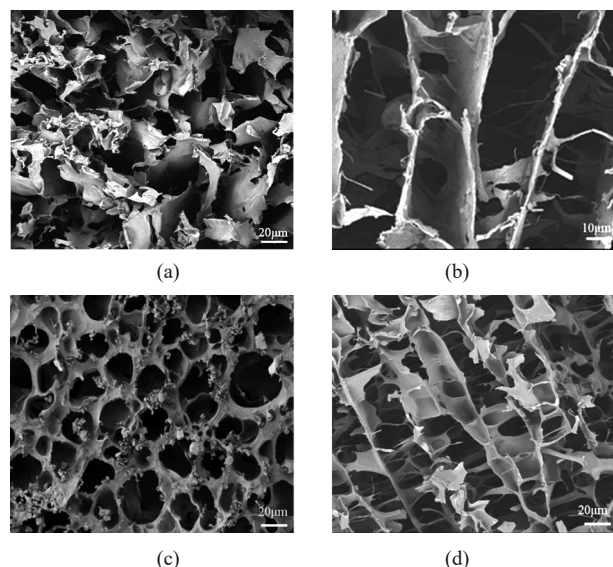
力学性能:按照GB/T 13022-1991,利用电子强力仪对水凝胶进行力学性能测试,室温25℃,试样宽度为10 mm,厚度为1.5 mm,拉伸速率为100 mm/

min,分别进行一次拉伸断裂、定伸长多次循环拉伸及弹性回复性能测试。

2 结果与分析

2.1 形貌特征

经冷冻干燥后水凝胶的形貌特征如图1所示。由图1a可知,PAM/SA水凝胶断面形貌呈蜂窝状结构,孔隙分布均匀,说明AM聚合反应均匀,SA与



a—PAM/SA水凝胶; b—PAM/SA/OBA水凝胶;
c—PAM/SA/ACH水凝胶; d—PAM/SA/SHS水凝胶

图1 PAM/SA水凝胶系的SEM照片

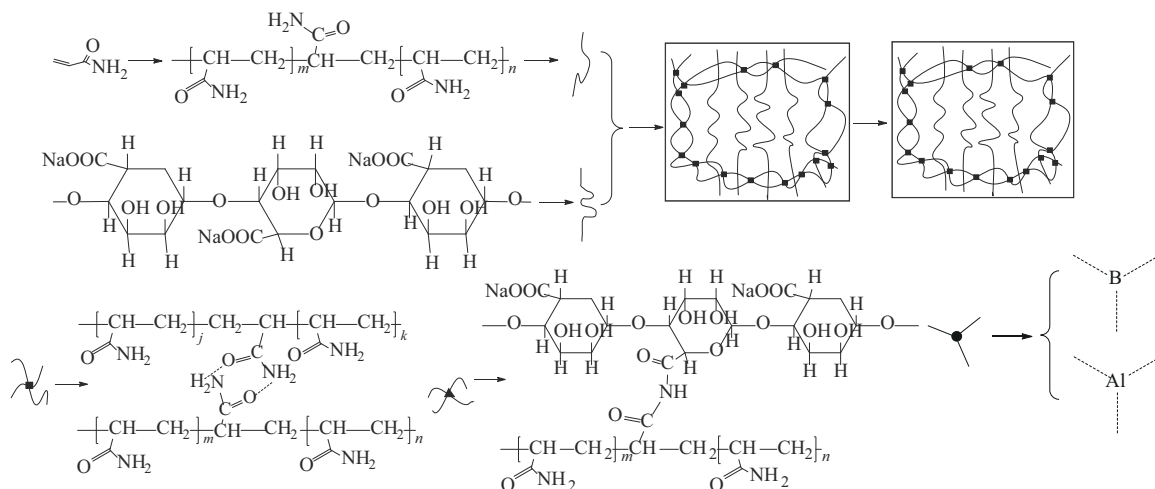


图2 PAM/SA双网络水凝胶交联机制

特别是SHS的加入,其还原特性使其在AM聚合反应中与过硫酸钾形成氧化还原引发体系,SHS与过硫酸钾反应产生自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HSO}_3^{\cdot}$),AM与自由基结合并进一步与AM反应,生成长链PAM,其结合机理如图3所示。不难发现,SHS在PAM与SA体系中具有增长PAM分子链的作用,强

PAM互穿网络分布均匀。图1b显示PAM/SA/OBA水凝胶的蜂窝状结构不完整,有大孔存在,说明OBA在水凝胶体系中离子作用强,使SA与PAM大分子形成聚集,空穴部分水分子聚集,造成SA与PAM在水凝胶体系中分布不够均匀,进而形成分布不均匀的大孔形貌,这一分布状态不利于水凝胶力学性质的稳定。图1c显示在PAM/SA/ACH水凝胶中断面蜂窝状结构凌乱,未出现大孔结构,附有众多颗粒,推断可能是铝离子渗透于SA与PAM之间形成离子键,该网络结构在水凝胶体系中分布较均匀,水分子去除过程中,均匀分布的离子键使SA与PAM均匀聚集。图1d显示PAM/SA/SHS水凝胶断面有平行层状蜂窝结构,有分布均匀的明显界面,SHS的离子作用不及OBA和ACH,但作为还原剂,在AM聚合反应过程中可促进长链PAM的生成,分子链的增加使其形态呈致密状态。

2.2 化学结构

AM经聚合形成PAM,可以与体系中SA形成双网络水凝胶,第一网络为SA与PAM直接化学结合,第二网络为长链的PAM与其它PAM长链结合,添加OBA及ACH又会形成化学-离子双交联在PAM和SA水凝胶体系中构筑能相互贯穿于PAM与SA的新的网络结构,进一步补充网络体系,或成为第三网络。其结合机制如图2所示。

化了第二网络,使其网络密度增加。

图4为PAM/SA水凝胶系FTIR谱图。 $3\,700\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰由—OH伸缩振动产生,主要由水凝胶内部海藻酸和水分子而产生,添加氯化铝的水凝胶—OH伸缩振动产生的特征峰发生了偏移,在 $3\,900\text{ cm}^{-1}$ 产生。 $3\,175\text{ cm}^{-1}$ 附近特征峰由仲酰胺—

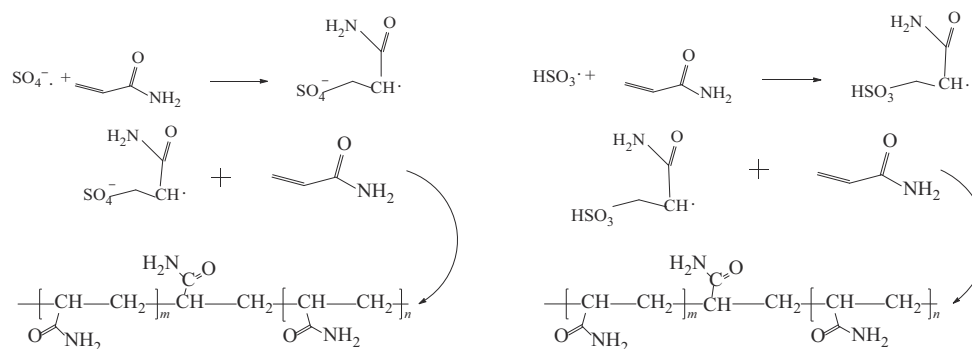
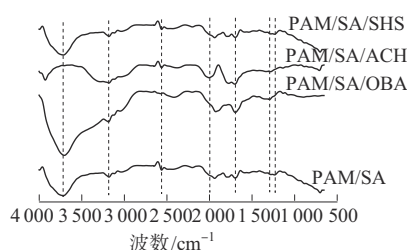
图3 丙烯酰胺与自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HSO}_3^{\cdot}$)结合机理

图4 PAM/SA水凝胶系FTIR谱图

NH伸缩振动产生, $2\,000\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,698\text{ cm}^{-1}$ 附近特征峰由 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动产生,几种水凝胶均在此产生特征峰,说明第一网络PAM与SA之间存在 $\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$ 的桥联作用。添加ACH和OBA后的PAM/SA水凝胶在 $1\,298\text{ cm}^{-1}$ 处产生特征峰,归咎于一 AlOH_2 和一 BOH_2 的面内交联所致,这也证明了离子交联的存在。 $2\,500\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,245\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰为 COOH 反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,这也证实了SA在体系中的存在性。添加SHS在PAM/SA体系中具有增长PAM分子链的作用,因此其特征峰与PAM/SA水凝胶基本相似。

2.3 热稳定性

分子链增长、分子间作用力增强,其热稳定性改善,同时交联点增加亦可提高材料的热稳定性,因此,水凝胶网络交联密集程度可以由热稳定性反映,图5为PAM/SA水凝胶系TG曲线。由图5可知,温度在 $60\sim 220^\circ\text{C}$ 范围内,添加ACH的PAM/SA/ACH水凝胶质量损失率最小,PAM/SA/SHS水凝胶

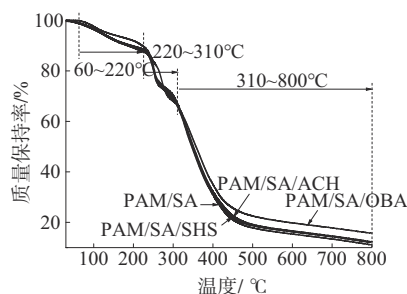


图5 PAM/SA水凝胶系TG曲线

次之,PAM/SA和PAM/SA/OBA水凝胶质量损失率最大,然而温度在 $275\sim 310^\circ\text{C}$ 范围内,PAM/SA/OBA水凝胶热损失率最大;表1为PAM/SA水凝胶系在不同温度质量损失率。由表1可知,温度在 $31\sim 800^\circ\text{C}$ 范围时,PAM/SA/OBA水凝胶质量损失率最小,PAM/SA/SHS水凝胶次之,PAM/SA水凝胶质量损失率最大。整体上,PAM/SA双网络水凝胶添加OBA,ACH及SHS热学稳定性都有所提升。这也暗示了水凝胶体系中添加PBA,ACH及SHS增强了PAM/SA水凝胶网络交联密集程度。

表1 PAM/SA水凝胶系在不同温度质量损失率 %

样品	温度/ $^\circ\text{C}$			
	60~220	220~310	310~800	31~800
PAM/SA	11.5	22.2	55.1	88.9
PAM/SA/OBA	12.1	21.2	50.9	84.2
PAM/SA/ACH	9.8	22.8	55.1	87.6
PAM/SA/SHS	11.1	22.2	55.1	87.5

2.4 力学性能

添加OBA,ACH和SHS的PAM/SA水凝胶系应力-应变曲线如图6所示。不难发现,PAM/SA/SHS水凝胶具有最高的断裂强度和断裂伸长率,其韧性最好,这主要归咎于水凝胶体系中长链PAM增加,同时提高了第一、第二网络结合密度所致。PAM/SA/ACH水凝胶断裂伸长率得到较大改善,但断裂强度并没有得到提升。对于PAM/SA/OBA水凝胶其断裂强度和断裂伸长率均有所下降,结合其形貌

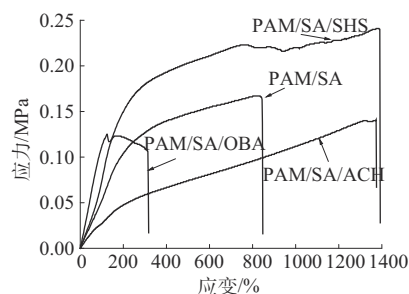


图6 PAM/SA水凝胶系应力-应变曲线

特征,内部结构主要有大孔存在,在拉伸过程中易出现弱环,形成应力集中,但PAM/SA/OBA水凝胶模量最高,这进一步证实了OBA在水凝胶体系中离子作用强,使PAM与SA大分子形成聚集。

水凝胶的弹性恢复性能如图7所示,由图7可知,几种水凝胶弹性回复率随伸长率的增加而降低,在拉伸200%时其回复率均高于90%,拉伸25%时回复率高于98%,其中添加SHS的最高、ACH次之、OBA最差。

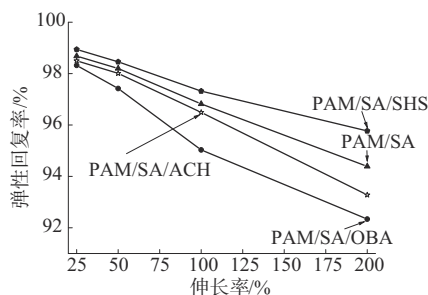
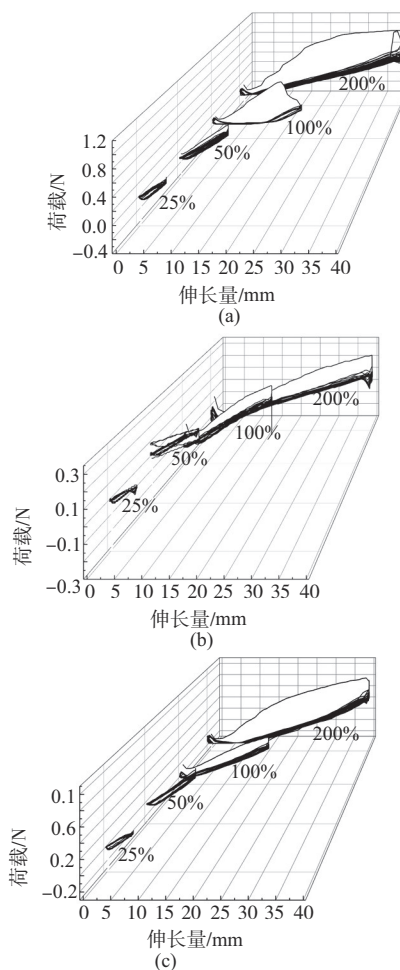


图7 PAM/SA水凝胶系不同变形条件下弹性回复率

水凝胶无论是在生物医用还是电子传感领域应用,需要有循环使用后的韧性保持。为了进一步分析添加OBA,ACH和SHS对PAM/SA水凝胶韧性的影响,分别在定伸长25%,50%,100%,200%进行15次循环拉伸,其结果如图8所示。不难发现,添加SHS的水凝胶体系在循环拉伸数次后,载荷伸长曲线重合度较高,OBA次之,ACH最低,进一步证实了PAM/SA添加SHS增韧最佳,该体系水凝胶有望在生物医用和电子传感领域得到应用,且适用于应变传感器的开发。添加OBA和SHS的PAM/SA水凝胶,在伸长率为25%,15次循环载荷-伸长曲线几乎全部重合,当伸长率为50%时,载荷-伸长曲线略有偏移,随着伸长量进一步增加,载荷-伸长曲线偏移量越来越大,这暗示该体系水凝胶在25%拉伸变形内循环使用具有优异回复能力。水凝胶在高变形条件下,氢键、范德华力、离子键等交联网络点断开后自修复需要时间,进而表现为回复性能随伸长增加而降低的现象。

拉伸变形过程应力随时间的波动可以侧面反映水凝胶内部网络结构的均匀性,网络结构均匀有利于水凝胶力学性质的稳定,图9为水凝胶拉伸变形过程中应力-时间曲线。从图9c可以发现,PAM/SA/SHS水凝胶在25%拉伸过程中应力波动表现最平稳,50%次之,拉伸形变增加,应力波动增加;从图9a、图9b也不难发现,添加ACH和OBA的PAM/



a—PAM/SA/OBA;b—PAM/SA/ACH;c—PAM/SA/SHS

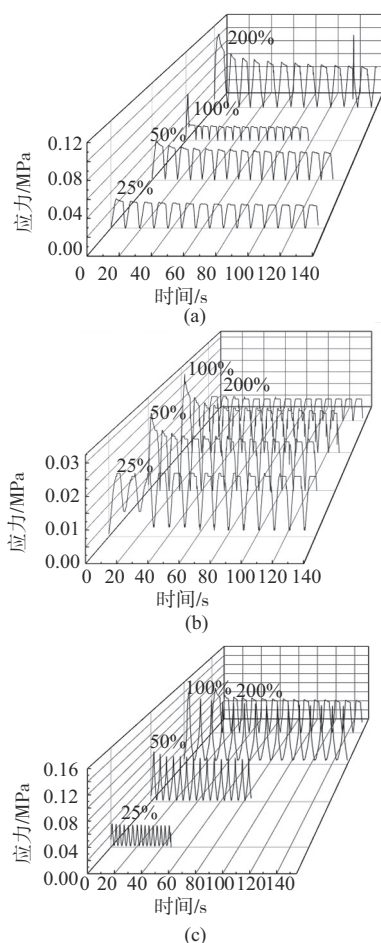
图8 不同伸长率的PAM/SA水凝胶系多次循环拉伸载荷-伸长曲线

SA水凝胶在25%变形时应力出现波动,导致力学性能稳定性下降,这也进一步证明了PAM/SA/SHS水凝胶网络结构分布均匀和韧性优异,该特性有望为水凝胶应变传感器的构建提供一个思路。

3 结论

(1) PAM/SA双网络水凝胶形貌呈蜂窝状结构,孔隙分布均匀;PAM/SA/OBA水凝胶有大孔存在;PAM/SA/ACH水凝胶蜂窝状结构凌乱;PAM/SA/SHS水凝胶有平行层状蜂窝结构,存在分布均匀的明显界面。

(2) SA与PAM体系中能够形成双网络水凝胶,第一网络为SA与PAM直接化学结合,第二网络为长链的PAM与其它PAM长链结合。添加OBA及ACH形成化学-离子交联在PAM/SA水凝胶体系中构筑能相互贯穿于SA与PAM的第三网络结构,而SHS在SA与PAM体系中具有增长PAM分子链的作用,强化第二网络,使网络密度增加。



a—PAM/SA/OBA; b—PAM/SA/ACH; c—PAM/SA/SHS

图9 PAM/SA水凝胶系拉伸变形中应力-时间曲线

(3)添加OBA,ACH和SHS的PAM/SA水凝胶弹性回复率随伸长率的增加而降低,在拉伸200%时其回复率均高于90%,拉伸25%时回复率高于98%,其中添加SHS的最高、ACH次之、OBA最差。PAM/SA/SHS的水凝胶韧性最佳,在25%拉伸变形内循环使用具有优异回复能力,应力波动表现最平稳,PAM/SA/SHS水凝胶存在特殊的层状网络结构和优异的力学韧性,有望为水凝胶应变传感器件的构建提供一个思路。

参考文献

- [1] Qing X Y, He G H, Liu Z D, et al. Preparation and properties of polyvinyl alcohol/N - succinyl chitosan/lincomycin composite anti-bacterial hydrogels for wound dressing[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 261. DOI:org/10.1016/j.carbpol.2021.117875.
- [2] Wu J, Wu Z X, Han S J, et al. Extremely deformable, transparent, and high-performance gas sensor based on ionic conductive hydrogel[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(2): 2 364–2 373.
- [3] Winter G D. Formation of the scab and the rate of epithelisation of

superficial wounds in the skin of the young domestic pig[J]. Nature, 1962, 193:293–294.

- [4] 勉志鹏,张函博,雒春辉. 仿皮肤聚丙烯酰胺复合水凝胶的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(8):158–164, 172.
- Mian Zhipeng, Zhang Hanbo, Luo Chunhui. Synthesis and properties of composite polyacrylamide hydrogel for artificial skin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(8): 158 – 164, 172.
- [5] 樊梦妮,陈晓蕾,陈俊鹏,等. 水凝胶医用敷料的研究进展[J]. 生物加工过程, 2021, 19(3):294–305.
- Fan Mengni, Chen Xiaolei, Chen Junpeng, et al. Research progress of hydrogel medical dressings[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2021, 19(3):294–305.
- [6] Wang Z W, Chen J, Wang L F, et al. Flexible and wearable strain sensors based on tough and self-adhesive ion conducting hydrogels [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7(1):24–29.
- [7] 盛卉,薛斌,秦猛,等. 可拉伸超韧水凝胶的制备和应用[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(6):1 194–1 207.
- Sheng Hui, Xue Bin, Qin Meng, et al. Preparation and applications of stretchable and tough hydrogels[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(6):1 194–1 207.
- [8] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. Advanced Materials, 2003, 15(14):1 155–1 158.
- [9] Haque M A, Kurokawa T, Gong J P, et al. Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials[J]. Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers, 2012, 53(9):1 805–1 822.
- [10] Yan X Q, Chen Q, Zhu L, et al. High strength and self-healable gelatin/polyacrylamide double network hydrogels[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(37):7 683–7 691.
- [11] 林木松,宋梦梦,梁相永,等. 增韧水凝胶的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(11):174–180, 190.
- Lin Musong, Song Mengmeng, Liang Xiangyong, et al. Progress on toughening mechanism of hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(11):174–180, 190.
- [12] 高国荣,杜高来,孙元娜,等. 高强度与响应型高分子水凝胶研究进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(7):571–581.
- Gao Guorong, Du Gaolai, Sun Yuanna, et al. Progress in tough and responsive hydrogels[J]. Materials China, 2015, 34(7): 571–581.
- [13] Wu S W, Qiu M, Tang Z H, et al. Carbon nanodots as high-functionality cross-linkers for bioinspired engineering of multiple sacrificial units toward strong yet tough elastomers[J]. Macromolecules, 2017, 50(8):3 244–3 253.
- [14] Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W, et al. Highly stretchable and tough hydrogels[J]. Nature, 2012, 489(7 414):133–136.
- [15] Yang Y Y, Wang X, Yang F, et al. Highly elastic and ultratough hybrid ionic-covalent hydrogels with tunable structures and mechanics[J]. Advanced Materials, 2018, 30(18). DOI: 10.1002/adma.201707071.