

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.03.008

交联微球复合 PAAm 高强度水凝胶制备

辜兴悦

(中国民用航空飞行学院,四川广汉 618307)

摘要: 通过将利用反向悬浮聚合自制的高交联度聚丙烯酸-丙烯酰胺 (PAA-AM) 网络微球均匀分散在溶有丙烯酰胺单体的水溶液中,经复合引发体系过硫酸铵和亚硫酸氢钠引发水溶液聚合,制备了一种具有复合网络结构的高性能水凝胶聚丙烯酰胺 (PAAm)。通过控制变量法分别研究了微球添加量、交联剂用量、引发剂用量、反应温度、反应时间等反应条件对 PAA-AM 交联微球复合 PAAm 水凝胶压缩强度的影响。结果表明,在微球添加量为 0.15%,交联剂用量为 0.15%,引发剂用量为 0.06%,反应温度为 35℃,反应时间 8 h 条件下制备得到的水凝胶具有最高的压缩强度,可达 12.716 MPa。

关键词: 交联微球;复合网络水凝胶;压缩性能

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)03-0044-04

Preparation of Crosslinked Microsphere Composite PAAm Hydrogel with High Strength

Gu Xingyue

(Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, China)

Abstract : Through dispersing high crosslinked network structure polyacrylic acid-acrylamide (PAA-AM) micro-sphere, self-produced by inverse suspension polymerization, in acrylamide solution, and initiated by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and NaHSO_3 , a kind of new complex network polyacrylamide (PAAm) hydrogel was prepared through aqueous polymerization. The influence of reaction conditions, such as additive of crosslinked micro-sphere, dosage of cross-linking agent, dosage of initiator, temperature and reaction time, on the compressive strength of PAA-AM crosslinked microsphere composite PAAm hydrogel was studied by control variable method. The result showed that the hydrogels prepared under the conditions of microsphere addition amount of 0.15%, crosslinking agent dosage of 0.15%, initiator dosage of 0.06%, reaction temperature of 35℃, reaction time of 8 h had the highest compression strength up to 12.716 MPa

Keywords : crosslinked microsphere ; complex network hydrogel ; compression performance

高分子水凝胶是一种通过分子链之间化学或物理交联相互作用而形成的三维网络空间结构的一类亲水性聚合物,具有高吸水、高保水能力和易于控制缓释等特殊性能,数十年来,高分子水凝胶已成为发展迅速的一种功能性高分子材料^[1-4]。近年来被广泛用于农业、工业、医学及石油领域^[5-6]。大部分天然材料合成水凝胶,因聚合物密度较低、交联网络结构不均匀等因素,抗拉和抗压等力学性能都很差,甚至在极低的压强下就可能发生碎裂^[7],这使水凝

胶的应用受到了很大的限制,因此如何提高水凝胶的强度一直是研究的热点^[8]。

近年来,研究人员为了提高水凝胶的力学性能,通过分子设计,提出了纳米复合水凝胶、滑动环水凝胶、疏水缔合型水凝胶、Tetra-PEG 水凝胶等研究思路^[9-14]。笔者将一种通过反向悬浮聚合制备的聚丙烯酸-丙烯酰胺 (PAA-AM) 高交联度微球^[15],均匀分散在溶有丙烯酰胺 (AAm) 单体的水溶液中,溶胀后形成高交联度、低吸水率的微凝胶,再引发

基金项目: 中国民用航空飞行学院青年基金项目 (Q2019-054)

通讯作者: 辜兴悦,助教,主要研究方向为复合材料的制备与性能 E-mail: guxingyue11@163.com

收稿日期: 2019-12-23

引用格式: 辜兴悦. 交联微球复合 PAAm 高强度水凝胶制备 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):44-47.

Gu Xingyue. Preparation of crosslinked microsphere composite PAAm hydrogel with high strength[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):44-47.

AAm 单体聚合后制备了一种高交联度微球复合聚丙烯酰胺 (PAAm) 水凝胶, 交联微球与水凝胶基体之间形成复合双网络结构, 由于交联微球与凝胶基体之间成分相近“相似相容”, 不存在界面相容性等问题。高交联度微球均匀分散在基体中, 一方面提高了水凝胶整体交联度, 很好地避免了传统水凝胶中交联度过高而产生的脆性, 另一方面使水凝胶网络结构更加均匀, 以上优点使该水凝胶表现出良好的压缩性能。

1 实验部分

1.1 原材料

N, N-亚甲基丙烯酰胺 (MBA)、AAm、过硫酸铵、亚硫酸氢钠: 分析纯, 成都科龙化工试剂厂;

去离子水: 自制;

PAA-AM 交联微球: 反向悬浮聚合, 自制。

1.2 仪器及设备

恒温磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱: DHG-9075A 型, 上海齐欣科学仪器有限公司;

电子分析天平: JA-2003 型, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 560 型, 美国 Nicolet 公司;

万能材料测试机: 5567 型, 美国 Instron 公司。

1.3 水凝胶制备

称量一定量单体 AAm 和交联剂 MBA 置于 25 mL 小烧杯中, 溶于定量二次蒸馏水中, 等待单体与 MBA 溶解完全后加入定量交联微球, 静置 2 h, 使溶有单体和交联剂的混合溶液能充分进入交联微球, 使其溶胀。根据单体质量按比例配置过硫酸铵-亚硫酸氢钠氧化还原引发体系。微球溶胀后, 向溶液内通入氮气 30 min, 加入引发剂组分过硫酸铵, 继续通氮气 30 min, 排除反应容器中的剩余氧气, 加入引发剂组分亚硫酸氢钠, 继续通氮, 观察气泡的情况, 当气泡不能快速浮出液面时, 停止通氮, 并迅速密封反应容器, 防止反应体系与空气接触, 置于恒温水浴锅中静置反应一定时间后停止反应, 小心取出水凝胶。

1.4 性能测试

FTIR 测试: 将聚合物粉末与 KBr 混合充分研磨后压片制得透明薄片, 扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 128 次。

压缩性能测试: 将制得的交联微球复合 PAAm 水凝胶用万能材料测试机测试其压缩强度, 使用大传感器测试, 压缩应变设置为 90%, 压缩速度设置为 2 mm/s ^[16]。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为制备的高交联度微球复合 PAAm 水凝胶的红外谱图。由图 1 可以看出, 3434.45 cm^{-1} 处为 N—H 键的不对称伸缩振动, 2927.21 cm^{-1} 处为碳链上饱和 C—H 的伸缩振动峰, 1642.43 cm^{-1} 和 1404.81 cm^{-1} 处分别为羧酸盐的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰, 1551.59 cm^{-1} 处为伯酰胺基上羰基的伸缩振动, 以上说明高交联度微球复合 PAAm 水凝胶中有酰胺基与羧酸盐的存在, 该特征峰为交联微球带入基团, 说明交联微球确实均匀分散到高交联度网络微球复合 PAA-AM 水凝胶中。除此之外, 在红外谱图中可以观察到 =C—H 的弯曲振动和伸缩振动峰消失, 说明丙烯酰胺单体的双键完全参与聚合反应, 证明水凝胶的聚合完成。

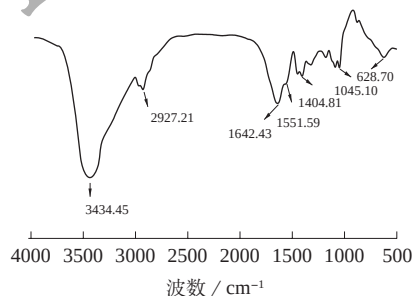


图 1 高交联度微球复合 PAAm 水凝胶的 FTIR 谱图

2.2 交联微球对 PAAm 水凝胶压缩性能影响

将普通 PAAm 水凝胶与交联微球加入量为 0.15% 的水凝胶做压缩性能对比, 压缩应力-应变曲线见图 2。由图 2 可知, 交联微球复合水凝胶和普通 PAAm 水凝胶的压缩应力都随着压缩形变的

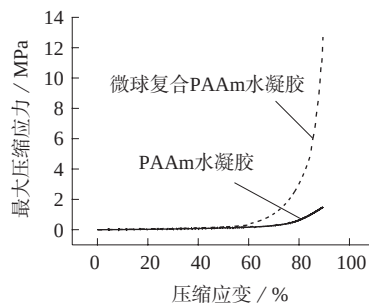


图 2 交联微球复合 PAAm 水凝胶与普通水凝胶的应力-应变曲线

增大呈现指数型增长。但是,加入 0.15% 交联微球的水凝胶在压缩应变达到 90% 后,仍然能够保持不破裂并且撤去应力后可迅速恢复至原有状态。除此之外,交联微球复合 PAAm 水凝胶的最大压缩应力得到极大提高,90% 应变时可达 12.716 MPa,而普通 PAAm 水凝胶在压缩至 90% 时最大压缩应力仅能够达到 1.87 MPa,因此交联微球复合 PAAm 水凝胶对比普通 PAAm 水凝胶可承受的最大压缩应力提升 680%。应力-应变曲线说明交联微球对增强水凝胶的压缩性能起到了非常显著的效果。

2.3 制备条件对水凝胶压缩强度影响

(1) 微球加入量。

表 1 为不同微球加入量时交联微球复合 PAAm 水凝胶压缩强度及压缩恢复情况。由表 1 可知,随着交联微球加入量的增多, PAAm 水凝胶的压缩强度大幅提升。PAA-AM 交联微球吸收单体溶液溶胀后形成均匀分布的微凝胶,该微凝胶因其高交联度、低吸水性,在压缩过程中起到了骨架支撑作用,而交联度较低的水凝胶基体可通过大的形变量吸收和抵消压力,从而表现出良好的抗压能力及凝胶复原能力^[17-18]。但是,当加入过多微球时,会使水凝胶中刚性结构过多,压缩时脆裂,甚至压缩后期发生碎裂,反而影响了交联微球复合 PAAm 水凝胶的实际使用性能。实验配方条件下,交联微球加入量为 0.15% 时水凝胶性能最佳。

表 1 不同微球加入量 PAAm 水凝胶压缩强度及压缩恢复情况

微球加入量 / %	压缩强度 / MPa	压缩后形变恢复状态
0	1.811	恢复
0.075	4.287	恢复
0.150	12.716	恢复
0.225	14.903	碎裂
0.300	10.873	碎裂

(2) 交联剂用量。

表 2 为不同交联剂用量时交联微球复合 PAAm 水凝胶的压缩强度及压缩恢复情况。由表 2 可知,随着交联剂用量从 0.05% 增加到 0.25%,水凝胶的压缩强度呈现先上升后下降的趋势。当交联剂用量过低时,交联密度小,水凝胶较软,形变量大但压缩强度较低。但是,当交联剂用量过大时,使水凝胶中第二网络交联点间分子链变短,网络结构呈现刚性,凝胶整体向脆性发展,当形变量到达一定程度时容易引起分子链断裂,水凝胶碎裂,压缩强度下降。实验结果表明,当交联剂用量为 0.1%~0.2% 时,凝胶的抗压性能较好。

表 2 不同交联剂用量 PAAm 水凝胶压缩强度及压缩恢复情况

交联剂用量 / %	压缩强度 / MPa	压缩后形变恢复状态
0.05	8.776	恢复
0.10	12.716	恢复
0.15	14.176	恢复
0.20	12.543	碎裂
0.25	7.336	碎裂

(3) 引发剂用量。

表 3 为不同引发剂添加量时交联微球复合 PAAm 水凝胶的压缩强度及压缩恢复情况。由表 3 可知,随着引发剂用量增加,水凝胶的压缩强度先上升后下降。引发剂用量较小时,聚合反应速率慢,易形成低分子量的聚合物,分子链段可吸收的能量少,抗压强度低。当引发剂用量大时,反应剧烈,形成暴聚,凝胶中会有未及时排出的气泡,影响水凝胶的力学性能。表 3 结果表明,引发剂用量控制在 0.06%~0.09% 较为适宜。

表 3 不同引发剂用量 PAAm 水凝胶压缩强度及压缩恢复情况

引发剂用量 / %	压缩强度 / MPa	压缩后形变恢复状态
0.03	8.893	恢复
0.06	12.716	恢复
0.09	10.665	恢复
0.12	8.004	碎裂
0.15	6.789	碎裂

(4) 反应温度。

表 4 为不同反应温度制备 PAAm 水凝胶的压缩强度及压缩恢复情况。由表 4 可知,反应温度低时,引发剂分解慢,反应平缓,有助于水凝胶形成高分子量的交联网络,压缩强度增强。但过低的反应温度会使引发剂分解过慢,不利于聚合反应,容易造成聚合反应不完全。而反应温度过高,引发剂分解过快,聚合反应在短时间内完成,导致聚合物分子量较低,压缩性能不好,压缩后期凝胶碎裂。因此,选择合适的反应温度对合成高强度的水凝胶十分重要。通过实验验证,35℃ 的反应温度能够得到强度相对较高的 PAAm 水凝胶。

表 4 不同反应温度 PAAm 水凝胶压缩强度及压缩恢复情况

反应温度 / ℃	压缩强度 / MPa	压缩后形变恢复状态
20	6.577	碎裂
25	8.643	恢复
30	11.234	恢复
35	12.716	恢复
40	10.658	恢复

(5) 反应时间。

表 5 为不同反应时间制备 PAAm 水凝胶的压缩强度及压缩恢复情况。由表 5 可知,虽然随着凝胶反应时间从 4 h 增大到 12 h,凝胶压缩强度整体

上升,但上升的幅度并不大。这是因为随着反应时间增加,所有的 AAm 单体都参与到聚合反应中,反应更加完整,水凝胶网络更加完善,强度会有提升,但当引发剂的半衰期结束后,水凝胶反应时间对压缩强度的影响并不大,因此反应时间不是影响水凝胶强度的主要因素。凝胶时间控制在 8 h 较为适宜。

表 5 不同反应时间 PAAm 水凝胶压缩强度及压缩恢复情况

反应时间 /h	压缩强度 /MPa	压缩后形变恢复状态
4	10.745	恢复
6	11.695	恢复
8	12.716	恢复
10	12.896	恢复
12	12.776	恢复

3 结论

(1) 制备了高交联度微球复合 PAAm 高强度水凝胶,通过反向悬浮聚合制备的高交联度微球添加 PAAm 水凝胶后,形成复合双网络型水凝胶。高交联度、低吸水性微球既能均匀水凝胶的交联网络结构,又能在水凝胶压缩时起到骨架支撑作用,使水凝胶的压缩强度得到大幅提升。

(2) 当微球添加量为 0.15%,交联剂用量为 0.15%,引发剂用量为 0.06%,反应温度为 35℃,反应时间为 8 h 时得到的交联微球复合水凝胶的压缩强度最大,可达 12.716 MPa。

参考文献

[1] 邹新禧. 超强吸水剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
Zou Xinxi. Superabsorbents[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

[2] 杨振, 杨连利. 水凝胶的研究进展及发展新动向 [J]. 化工中间体, 2007(1): 5-10.
Yang Zhen, Yang Lianli. Research status and prospective development of hydrogel[J]. Chemical Intermediate, 2007(1): 5-10.

[3] Amnta H S, Ray S K. Synthesis, characterization, swelling and drug release behavior of semi-interpenetrating network hydrogels of sodium alginate and polyacrylamide[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99: 666-678.

[4] Liang H, Jiang S, Yuan Q, et al. Co-immobilization of multiple enzymes by metal coordinated nucleotide hydrogel nanofibers: Improved stability and an enzyme cascade for glucose detection[J]. Nanoscale, 2016.8(11): 6 071-6 078.

[5] 翟茂林, 哈鸿飞. 水凝胶的合成、性质及应用 [J]. 大学化学, 2001, 16(5): 22-27.
Zhai Maolin, Ha Hongfei. Synthesis, properties and application of hydrogels[J]. University Chemistry, 2001, 16(5): 22-27.

[6] 吴蒙, 魏发林, 王启宝, 等. 聚丙烯酰胺反应性微凝胶的制备 [J]. 精细石油化工, 2011, 28(6): 6-9.

Wu Meng, Wei Falin, Wang Qibao, et al. Preparation of polyacrylamide reactive microgel[J]. Speciality Petrochemicals, 2011, 28(6): 6-9.

[7] 王雪珍, 汪辉亮. 具有规整结构和高强度的水凝胶研究进展 [J]. 高分子通报, 2008(3): 1-6.
Wang Xuezheng, Wang Huiliang. Advances in the fabrication of hydrogels with well-defined structure and high mechanical strength[J]. Polymer Bulletin, 2008(3): 1-6.

[8] Hoffman A S. Hydrogels for biomedical applications[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2002, 54: 3-12.

[9] Haraguchi K, Li H J, Xu Y, et al. Copolymer nanocomposite hydrogels: Unique tensile mechanical properties and network structures[J]. Polymer, 2016, 96: 94-103.

[10] 刘远朋, 吴仲岩, 夏翠, 等. 纳米 SiO₂ / TPM / 丙烯酰胺复合高强度凝胶的制备及性能研究 [J]. 湖北大学学报, 2012, 34(1): 73-76.
Liu Yuanpeng, Wu Zhongkui, Xia Cui, et al. Preparation and properties of nano-SiO₂ / TPM / acrylamide composite high strength gel[J]. Journal of Hubei University, 2012, 34(1): 73-76.

[11] Imran B A, Seki T, Ito K, et al. Poly(N-isopropylacrylamide) gel prepared using a hydrophilic polyrotaxane-based movable cross-linker[J]. Macromolecules, 2010, 43: 1975-1980.

[12] Jiang Guoqing, Liu Chang, Liu Xiaoli, et al. Construction and properties of hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength and reforming capability[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2009, 294(12): 815-820.

[13] 姜国庆, 刘凤岐. 高强度疏水缔合水凝胶的交联网络结构形成机理 [J]. 功能高分子学报, 2011, 24(1): 43-48.
Jiang Guoqing, Liu Fengqi. Formation mechanism of cross-linked network structure of hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength[J]. Journal of Functional Polymers, 2011, 24(1): 43-48.

[14] Fukasawa M, Sakai T, Chung U, et al. Synthesis and mechanical properties of a nanocomposite gel consisting of a tetra-PEG / clay net-work[J]. Macromolecules, 2010, 43: 4370-4378.

[15] 李静, 辜兴悦, 李瑞海. PAA-AM 交联微球聚合工艺及微球粒径的研究 [J]. 塑料工业, 2016, 44: 20-24.
Li Jing, Gu Xingyue, Li Ruihai. Polymerization process and micro-sphere diameter of cross-linking PAA-AM microspheres[J]. China Plastics Industry, 2016, 44: 20-24.

[16] Wang J, Wei J, Su S, et al. Ion-linked double-network hydrogel with high toughness and stiffness[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50: 5458-5465.

[17] Haque M A, Kurokawa T, Gong J P. Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials[J]. Polymer, 2012, 53: 1805-1822.

[18] Gong J P. Why are double network hydrogels so tough?[J]. Soft Matter, 2010, 6: 2583-2590.