

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.002

高弹性可降解 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的制备及性能

景占鑫,周家美,肖玮玉,钟火娇,张兆霞,李泳,梁燕秋

(广东海洋大学化学与环境学院,广东湛江 524088)

摘要: 通过控制外场条件依次构筑聚丙烯酰胺 (PAM) 网络、明胶 (Gel) 网络和聚乙烯醇 (PVAL) 网络,制备了 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶,对其化学结构、表面形貌、流变行为、力学性能和降解性能进行了分析。扫描电子显微镜结果表明, PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的孔密度明显高于单网络或双网络水凝胶,而且具有相互贯穿的孔通道。流变学测试和力学性能测试表明,制备的三网络水凝胶的力学性能明显优于单网络和双网络水凝胶,其具有很好的韧性和恢复性能,当丙烯酰胺 (AM) 用量为 2.0 g, Gel 和 PVAL 的用量均为 1.0 g 时,三网络水凝胶的压缩强度和压缩应变可以达到 3.16 MPa 和 90.1%。降解实验证实, PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶在磷酸缓冲溶液中展现出一定的降解能力,当 AM, Gel 和 PVAL 的用量分别为 2.0, 1.0, 0.5 g 时,其降解率最大为 42.0%。PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的力学性能和降解性能均与材料的组成有关,通过改变水凝胶的组成可有效调控其力学和降解性能。

关键词: 聚丙烯酰胺; 明胶; 聚乙烯醇; 水凝胶; 三网络结构; 流变行为; 力学性能

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0007-07

Preparation and Properties of Highly Elastic Degradable Polyacrylamide / Gelatin / Polyvinyl Alcohol Triple Network Hydrogels

Jing Zhanxin, Zhou Jiamei, Xiao Weiyu, Zhong Huojiao, Zhang Zhaoxia, Li Yong, Liang Yanqiu

(College of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract : Polyacrylamide (PAM) / gelatin (Gel) / poly(vinyl alcohol) (PVAL) triple-network hydrogels were prepared by controlling the external field conditions to construct PAM network, Gel network and PVAL network, and their chemical structures, surface morphologies and rheological behaviors, mechanical properties and degradation properties were analyzed. SEM result shows that the PAM / Gel / PVAL triple-network hydrogel has a significantly higher pore density than the single-network or double-network hydrogel, and has interpenetrating pore channels. Rheology test and mechanical property test show that the mechanical properties of the prepared three-network hydrogel are significantly better than single-network and double-network hydrogels. PAM / Gel / PVAL triple-network hydrogels have good toughness and resilience performance, and the compressive strength and strain of triple-network hydrogel (the amounts of AM, Gel and PVAL are 2.0, 1.0 g and 1.0 g, respectively) can reach 3.16 MPa and 90.1%. Degradation experiments confirm that PAM / Gel / PVAL triple-network hydrogel exhibits a certain degradation ability in phosphate buffer solution, and its weight loss ratio is up to 42.0% (the amounts of AM, Gel and PVAL are 2.0, 1.0 g and 0.5 g, respectively). The mechanical properties and degradation properties of PAM / Gel / PVAL triple-network hydrogels are related to the composition of the materials, so their mechanical and degradation properties can be effectively controlled by changing the composition of the triple-network hydrogels.

Keywords : polyacrylamide ; gelatin ; poly(vinyl alcohol) ; hydrogel ; triple-network structure ; rheological behavior ; mechanical property

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (2018A03037020), 广东省普通高校青年创新人才项目 (2017KQNCX089), 湛江市科技计划项目 (2017A02016), 国家级大学生创新创业项目 (CXXL2018034), 广东海洋大学“海之帆-启航计划”大学生科技创新培育项目 (qjhhr201806)

通讯作者: 梁燕秋, 博士, 主要从事生物材料毒性评价 E-mail: liangyanqiu11@126.com

收稿日期: 2019-04-17

引用格式: 景占鑫, 周家美, 肖玮玉, 等. 高弹性可降解 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 7-13, 33.

Jing Zhanxin, Zhou Jiamei, Xiao Weiyu, et al. Preparation and properties of highly elastic degradable polyacrylamide / gelatin / polyvinyl alcohol triple network hydrogels[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 7-13, 33.

水凝胶是在水中可以溶胀,但不溶解的一类具有三维网络结构的聚合物^[1-2]。它既是高分子的浓溶液,又是高弹性的固体,水分子在聚合物网络中以键合水、束缚水和自由水等形式存在而失去了流动性,水溶性物质可以在其内部渗透或扩散。因此,水凝胶材料在生物医药、组织工程等领域得到广泛的应用,如药物释放载体、人造器官、隐形眼镜、面膜等^[3-5]。但是,传统的水凝胶主要是单网络水凝胶,其力学性能相对较差,不能满足其在某些领域的应用。例如,人体中的软骨和肌腱等承力组织,它们的结构与水凝胶的交联网络结构相似,能够承受超过几个兆帕水平的应力,但传统的单网络水凝胶的强度和韧性根本无法满足人体承力组织对材料力学性能的要求^[6]。因此,制备高力学性能的水凝胶对扩展其应用具有重要的意义。目前,纳米复合水凝胶^[7]、拓扑水凝胶^[8]和多网络水凝胶^[9-10]已经被用于制备高力学性能的水凝胶基材料。在这些新的制备方法中,多网络水凝胶的制备吸引了许多研究者的关注。多网络水凝胶不同于传统的单网络、互穿网络水凝胶,主要是因为多网络水凝胶的多个网络间展现出协同作用,使其力学性能优于其中任一网络形成的单网络水凝胶^[11-12]。因此,可以将不同刚性、韧性的聚合物网络相结合,制备具有力学性能可控的多网络水凝胶。M. Sabzi等^[13]利用物理交联合成了琼脂/聚乙烯醇(PVAL)双网络水凝胶,发现制备的双网络水凝胶具有很好的强度和韧性。Wang Xiangong等^[14]通过原位聚合反应、冷冻-解冻过程制备了聚丙烯酰胺(PAM)/聚丙烯酸/PVAL水凝胶,发现该材料可用作关节软骨和人造肌肉。笔者则通过控制外场条件依次形成PAM网络、明胶(Gel)网络和PVAL网络,构筑PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶,利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和扫描电子显微镜(SEM)表征了水凝胶的化学结构和表面形貌;通过流变学及力学性能测试和降解实验对制备的三网络水凝胶的力学性能、恢复性能以及降解性能进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

Gel: 化学纯, 国药化学试剂有限公司;

丙烯酰胺(AM)(分析纯, 纯度99%), PVAL(105型, 醇解度为98%~99%): 上海麦克林生化试剂有限公司;

过硫酸铵: 纯度 $\geq 98.0\%$, 广州化学试剂厂;

N, N' -亚甲基双丙烯酰胺: 纯度98%, 北京百灵威化学试剂有限公司;

实验过程中使用的水均为蒸馏水。

1.2 主要仪器及设备

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S型, 上海美强仪器设备有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050型, 上海一恒科学仪器有限公司;

恒温振荡培养箱: THZ-D型, 太仓市实验设备厂;

FTIR仪: Nicolet iS10型, 美国赛默飞公司;

SEM: VEGA3LMH型, 捷克TESCAN公司;

旋转流变仪: MCR302型, 奥地利安东帕公司;

电子拉力试验机: LDS-5型, 济南中路昌试验机制造有限公司。

1.3 PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶的制备

将一定量的Gel, PVAL加入20 mL蒸馏水中, 在90℃水浴锅中使其完全溶解, 降温至约40℃, 依次加入AM、过硫酸铵(40 mg)、 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺(30 mg), 快速搅拌均匀, 置于模具中, 抽真空去除气泡, 最后将模具置于70℃烘箱中反应6 h, 然后将模具在4℃下放置12 h; 最后将模具在-20℃冷冻22 h, 在室温解冻2 h, 循环冷冻-解冻过程三次。将制备的水凝胶材料从模具中取出, 密封保存, 备用。水凝胶材料的结构和具体组成如表1所示。

表1 PAM, PAM/Gel和PAM/Gel/PVAL水凝胶的结构和组成

编号	结构 ¹⁾	AM用量/g	Gel用量/g	PVAL用量/g
Gel-1	SN	2.0	0	0
Gel-2	DN	2.0	1.0	0
Gel-3	TN	2.0	1.0	1.0
Gel-4	TN	2.0	0.2	1.0
Gel-5	TN	2.0	0.5	1.0
Gel-6	TN	2.0	1.5	1.0
Gel-7	TN	2.0	1.0	0.2
Gel-8	TN	2.0	1.0	0.5
Gel-9	TN	2.0	1.0	1.5

注: 1) SN, DN和TN分别表示单网络、双网络和三网络结构。

1.4 测试与表征

(1) FTIR分析。

将水凝胶在60℃真空干燥箱中干燥至恒重, 研磨, 然后与KBr充分混合, 压片, 对其进行FTIR分析。

(2) SEM分析。

将水凝胶在磷酸缓冲液[pH=7.4, 离子强度(I)=0.05]中浸泡24 h, 在-20℃冷冻后置于冷冻条件下干燥24 h, 喷金, 置于SEM观察其表面形貌。

(3) 流变学测试。

将制备的厚度为 1~2 mm 的水凝胶薄膜裁成直径 25 mm 的原片,置于旋转流变仪中在 37℃ 下按下列三种模式测定:①在频率为 10 rad/s,应变为 0.01%~500% 范围进行扫描,记录储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随应变的变化;②在应变 1%,频率为 0.1~100 rad/s 范围进行扫描,记录黏弹性参数的变化;③在频率为 10 rad/s 时进行应变交替变化的扫描实验,应变从 1% 转变为 100%,每个应变下间隔 100 s,记录 G' 和 G'' 随时间的变化。

(4) 力学性能测试。

PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的力学性能通过压缩测试进行分析,压缩速率为 20 mm/min,测试温度为室温。试样为圆柱形,长度为 20 mm,直径为 12 mm。每组试样测试 5 个,取平均值。为了进一步分析制备的水凝胶材料的恢复性能,对水凝胶进行了往复压缩实验,具体测试条件如下:以 20 mm/min 的压缩速率将试样压至其变形量为 70%,再以 20 mm/min 的速率返回至最初位置,重复上述过程 30 次。

(5) 降解性能测试。

将大约 0.1 g 干重的样品置于磷酸缓冲液 (pH=7.4, $I=0.05$) 中,浸泡 2 d 达到溶胀平衡后,置于 37℃ 的振荡器中,以 60 r/min 的速率振动 7 d;最后将剩余样品取出,置于 60℃ 真空干燥箱中,干

燥至恒重。失重率 (%) 通过如下的公式计算:

$$\text{失重率}(\%) = [(w_0 - w_e) / w_0] \times 100\%$$

其中, w_0 和 w_e 分别为降解前后样品的干重质量。

2 结果与讨论

2.1 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的制备及表征

PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的形成过程如图 1 所示。首先将制备的混合溶液置于 70℃ 下,此时过硫酸铵分解产生自由基,引发 AM 聚合形成 PAM,同时由于 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺的加入, PAM 分子链不仅发生线性的增长,而且将形成以 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联位点的 PAM 网络,从而形成 PAM 水凝胶。然后将模具置于温度 4℃ 下,由于 PAM 水凝胶中含有大量的 Gel 分子链,其不仅与 PAM 分子链、PVAL 分子链发生缠绕,而且也会形成大量的氢键,从而形成基于 Gel 的第二网络;进一步,将模具经历冷冻-解冻循环过程,将使其含有的 PVAL 分子链上的羟基之间产生大量的氢键作用,从而形成基于 PVAL 的网络。因此,可通过控制外界条件,依次形成 PAM 网络、Gel 网络和 PVAL 网络,从而形成 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶。

利用 FTIR 对 PAM 水凝胶, Gel, PVAL 以及 PAM/Gel 双网络水凝胶和 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的化学结构进行了分析表征,结果如图 2 所示。

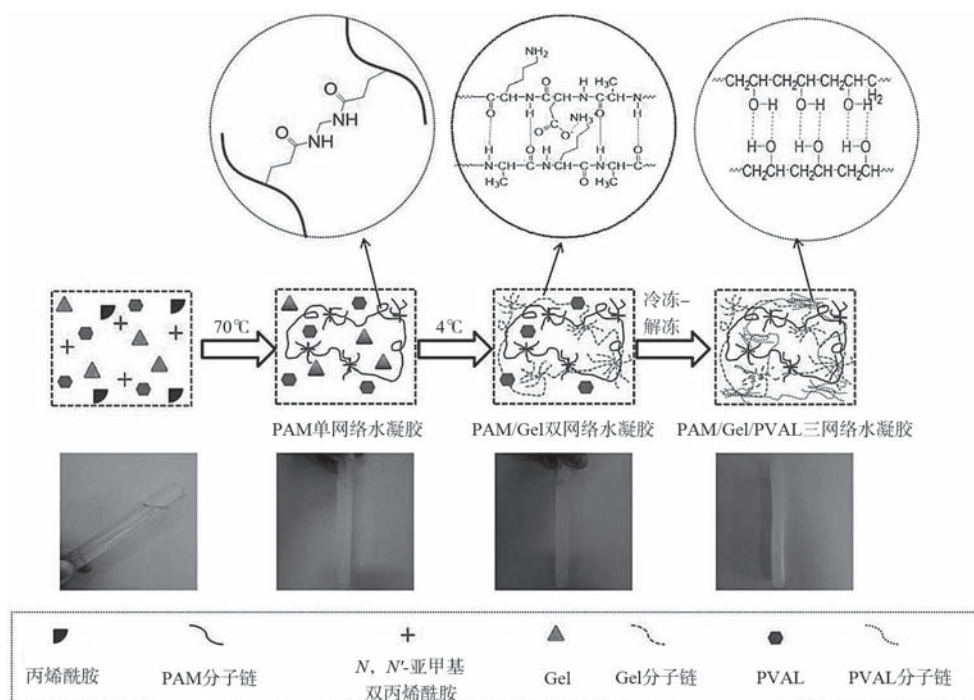


图 1 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的形成示意图

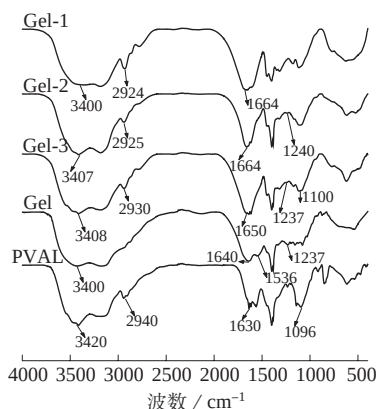
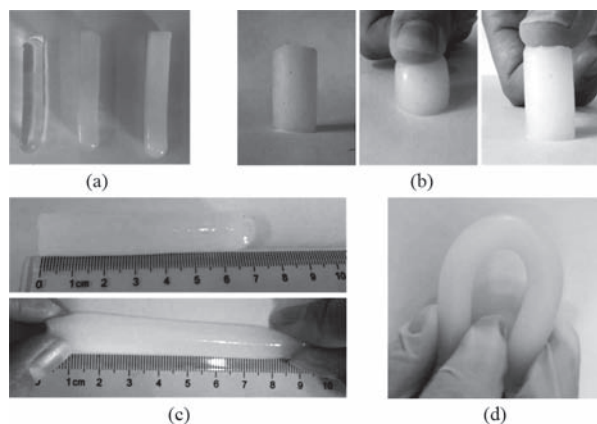


图2 Gel, PVAL, PAM (Gel-1), PAM/Gel (Gel-2) 和 PAM/Gel/PVAL (Gel-3) 水凝胶的 FTIR 谱图

由图2可以看出,对于纯的PVAL,在 3420 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处的吸收峰归于一OH的伸缩振动和弯曲振动;在 2940 cm^{-1} 处的吸收峰为亚甲基的不对称伸缩振动峰; 1096 cm^{-1} 处的吸收峰归于PVAL主链上存在的乙酰基的C—O伸缩振动^[15-16]。Gel的FTIR谱图在 $3400, 1640, 1536, 1237\text{ cm}^{-1}$ 处具有明显的吸收峰。其中 3400 cm^{-1} 处的宽吸收峰是由于—OH的伸缩振动与N—H键合产生; 1640 cm^{-1} 的峰归于酰胺I谱带,可能归于Gel的无规卷曲和 α -螺旋构象; 1536 cm^{-1} 处为酰胺II谱带,是N—H弯曲振动产生的; 1237 cm^{-1} 处的吸收峰归于C—N伸缩振动^[17]。PAM单网络水凝胶(Gel-1)的FTIR谱图上在 3400 cm^{-1} 处有一个宽的吸收峰,归于N—H的不对称伸缩; 2924 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_3$ 的C—H伸缩振动产生的; 1664 cm^{-1} 处的吸收峰归于PAM分子链上的C=O基团^[18]。对于PAM/Gel水凝胶(Gel-2)既有PAM单网络水凝胶的特征吸收峰,也有Gel的典型吸收峰,同样PAM/Gel/PVAL水凝胶(Gel-3)具有了PAM, Gel和PVAL的典型吸收峰。这些结果表明,通过控制外场条件可以成功地构筑基于PAM, Gel和PVAL的三网络水凝胶。

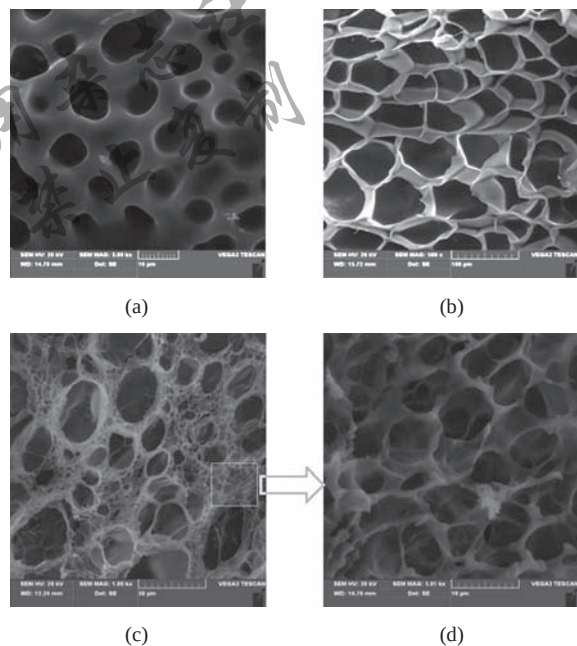
图3为制备水凝胶的光学照片。从图3a可以看出, PAM单网络水凝胶为透明状, PAM/Gel双网络水凝胶为淡黄色,而PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶的颜色较双网络水凝胶明显变淡。从图3b、图3c和图3d可以看出,制备的PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶能够经历明显的压缩、拉伸和弯曲。从图3b也可以看出,撤去外力之后样品可以迅速恢复到最初的状态。这表明, PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶具有很好的力学性能和恢复性能。



a—PAM, PAM/Gel 和 PAM/Gel/PVAL 水凝胶 (从左至右排列);
b, c, d—PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶经历压缩、拉伸和弯曲变形

图3 水凝胶的光学照片

进一步,利用SEM对制备的水凝胶表面形貌进行了分析表征,结果如图4所示。



a—PAM; b—PAM/Gel; c, d—PAM/Gel/PVAL

图4 水凝胶的 SEM 照片

由图4可以看出, PAM单网络水凝胶表面孔密度较小,随着Gel的加入制备的PAM/Gel双网络水凝胶的表面孔密度明显增加。然而,对于PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶的SEM照片,其表面具有显著的大孔和小孔的结构,孔密度明显增加,且孔之间相互贯通。这表明,水凝胶结构的不同直接影响了水凝胶的微观形貌,这可能与水凝胶的交联结构有关。对于单网络水凝胶而言,其交联密度相对较小,使其可以吸附大量的溶剂;然而,对于多网络水凝胶,其由于链段之间的缠绕限制聚合物分子链

段的运动,使其吸附溶剂的能力降低。因此,单网络水凝胶孔径较大,孔密度较小;多网络水凝胶孔径较小,孔密度较大。所以,制备的不同网络结构的水凝胶表面形貌遵循如下的规律:①按孔径大小 $\text{PAM} > \text{PAM/Gel} > \text{PAM/Gel/PVAL}$; ②按孔密度大小 $\text{PAM/Gel/PVAL} > \text{PAM/Gel} > \text{PAM}$ 。

2.2 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶流变行为分析

图 5 为制备的不同结构的水凝胶的 G' 和 G'' 随应变的变化曲线。从图 5 可以看出,当应变 $\leq 1\%$ 时, G' 远大于 G'' , 并且 G' 和 G'' 对应变没有明显的依赖性,表明 PAM 单网络水凝胶、PAM/Gel 双网络水凝胶和 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶均表现了类固体的性能。随着应变的增加, G' 减小, G'' 增加。从图 5 可以看出, PAM 单网络水凝胶 G' 和 G'' 相交时对应的应变大约为 200%, PAM/Gel 双网络水凝胶和 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶对应的应变约为 53% 和 20%, 明显小于 PAM 单网络水凝胶。这主要与水凝胶材料刚性的增加有关。可能的原因是多网络水凝胶与单网络水凝胶相比,分子链段之间的缠绕显著增加,限制了聚合物链段的运动,导致聚合物的刚性增加。当应变进一步增加时, G'' 明显大于 G' , 表明水凝胶材料出现塌陷,承受的应变过大,发生破坏,即水凝胶经历了从类固体到类液体的转变^[19]。从图 5 也可以发现,当应变小于 1% 时, PAM/Gel/PVAL 水凝胶的 G' 明显大于 PAM 单网络水凝胶和 PAM/Gel 双网络水凝胶;但是,这几种水凝胶的 G'' 没有明显的差异。

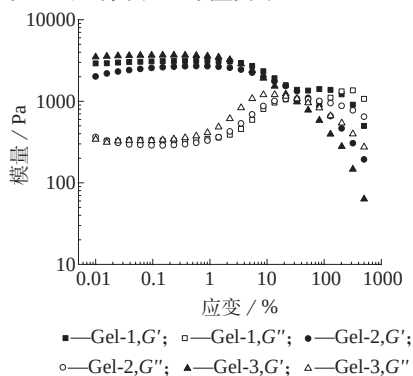


图 5 PAM (Gel-1), PAM/Gel (Gel-2) 和 PAM/Gel/PVAL (Gel-3) 水凝胶的 G' 和 G'' 随应变的变化曲线

图 6 为不同结构水凝胶 G' 和 G'' 随频率的变化曲线。从图 6 可以发现,在整个频率变化范围内,三种水凝胶的 G' 明显大于 G'' , 说明水凝胶材料展现了类固体的弹性^[20]。进一步可以发现, G' 和 G'' 对频率没有表现出明显的依赖性,并且 PAM/Gel/

PVAL 三网络水凝胶的 G' 和 G'' 明显大于 PAM 单网络水凝胶和 PAM/Gel 双网络水凝胶。

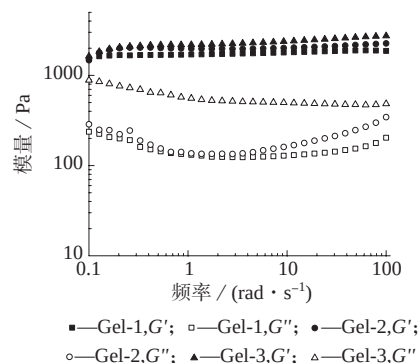


图 6 PAM (Gel-1), PAM/Gel (Gel-2) 和 PAM/Gel/PVAL (Gel-3) 水凝胶的 G' 和 G'' 随频率的变化曲线

图 7 为 PAM 单网络水凝胶和 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶在不同应变交替变化过程中 G' 和 G'' 随时间的变化。

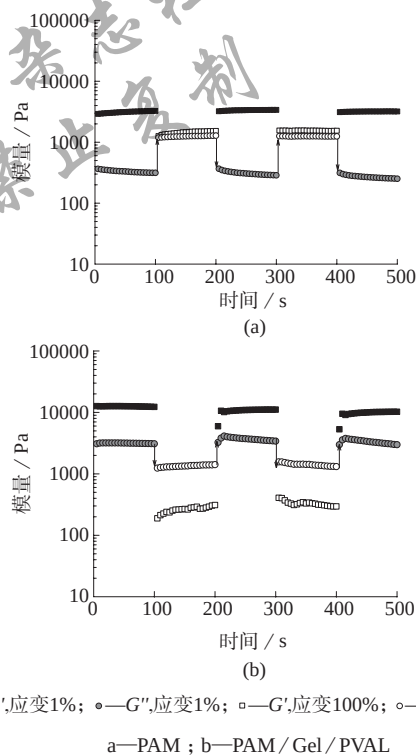


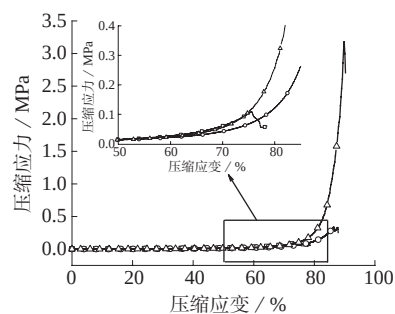
图 7 PAM 和 PAM/Gel/PVAL 水凝胶在不同应变交替变化过程中 G' 和 G'' 随时间的变化

从图 7a 可以看出,当应变为 1% 时, PAM 单网络水凝胶 G' 和 G'' 约为 3.10 kPa 和 0.34 kPa; 当施加的应变为 100% 时, G' 和 G'' 约为 1.53 kPa 和 1.27 kPa。所以, PAM 单网络水凝胶承受的应变为 1% 和 100% 时的损耗因子分别为 0.11 和 0.83, 表明 PAM 单网络水凝胶展现了类固态材料的本性,并且施加的应变越小,其性能越接近类固体材料的弹

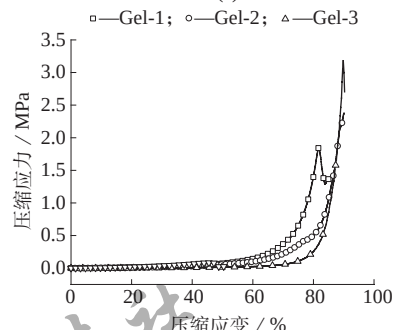
性^[18]。当PAM单网络水凝胶承受的应变从100%减小为1%时,其 G' 和 G'' 又能恢复到最初的数值。从图7b可以看出,对于PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶,当应变为1%时 G' 和 G'' 分别约为12.85 kPa和3.34 kPa,当应变为100%时 G' 和 G'' 分别约为0.26 kPa和1.31 kPa。通过计算可知,在应变为1%和100%时,PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶的损耗因子分别为0.27和5.0。当应变从100%再次变为1%, G' 和 G'' 又能恢复至初始值。这表明,PAM/Gel/PVAL水凝胶可以在类固态和类液体之间发生转变,并且具有很好的恢复性能^[21]。从图7可以看出,当应变为1%时,PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶的 G' 和 G'' 远大于PAM单网络,说明PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶比PAM单网络水凝胶具有更强的弹性。

2.3 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶力学性能分析

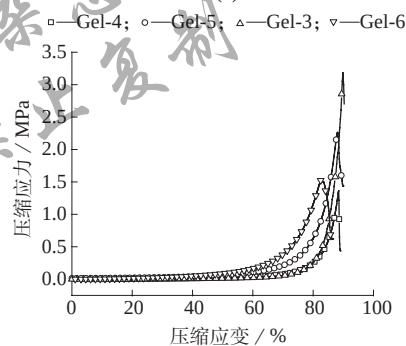
图8为水凝胶的压缩应力-应变曲线。从图8a可以看出,不同结构水凝胶的应力应变显著不同,对于PAM单网络水凝胶,其压缩强度为0.10 MPa,压缩应变为75.5%。PAM/Gel双网络水凝胶的压缩强度和压缩应变分别可以达到0.32 MPa和86.6%。可以看出,PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶(Gel-3)的力学性能明显优于PAM单网络水凝胶(Gel-1)和PAM/Gel双网络水凝胶(Gel-2),其压缩强度和压缩应变分别可以达到3.16 MPa和90.1%。PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶的组成对力学性能的影响如图8b和图8c所示。从图8b可以看出,随着Gel含量的增加,压缩强度和压缩应变均先增加后减小。当Gel用量为1.0 g时,压缩强度和压缩应变均达到最大值。可能的原因是,随着Gel的加入,使得分子链之间的缠绕增加,限制聚合物链段的运动,其对压缩强度的提高是有利的;但是当Gel的用量进一步增加时,其产生大量的聚合物缠绕点和氢键作用,使水凝胶的交联密度显著增加,导致水凝胶材料的刚性增强,从而使其性质变脆。从图8c可以看出,随着PVAL含量的增加,压缩强度和压缩应变也呈现先增加后减小的趋势。这与Gel含量对PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶应力-应变曲线的影响类似,也归于PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶基于氢键作用的物理交联密度的增加以及增加的分子链段缠绕。进一步,进行了PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶中的Gel-3试样重复压缩实验,得到的结果如图8d所示。从图8d中插入的图片可以看出,三网



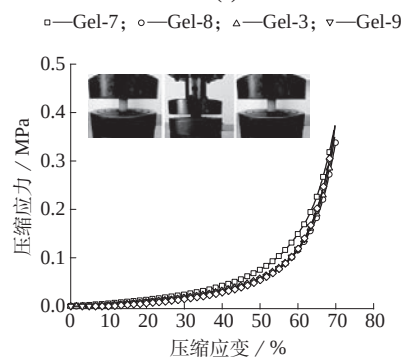
(a)



(b)



(c)



(d)

□—第1次压缩; ○—第5次压缩; △—第10次压缩;
▽—第20次压缩; ◇—第30次压缩

a—具有不同结构的水凝胶; b—具有不同Gel含量的三网络水凝胶;

c—具有不同PVAL含量的三网络水凝胶;

d—PAM/Gel/PVAL三网络水凝胶(Gel-3)的重复压缩

图8 水凝胶的压缩应力-应变曲线

络水凝胶 Gel-3 受力至形变达到 70% 时,缓慢撤去外力,试样可以恢复至最初的高度,重复上述过程 30 次后,从图 8d 可以看出,随着压缩次数的增加,

样品的压缩只有微小的减小。这表明, PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶具有很好的恢复能力和弹性。

2.4 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶降解性能分析

图 9 展示了水凝胶在磷酸缓冲液 (pH=7.4, $I=0.05$) 中的失重率。

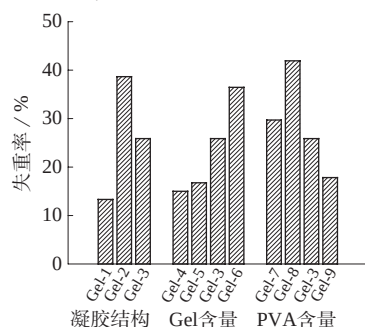


图 9 水凝胶在磷酸缓冲液中降解 7 d 的失重率

从图 9 可以看出, PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的失重率与凝胶的结构和组成密切相关。对 PAM 单网络水凝胶、PAM/Gel 双网络水凝胶和 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶, 其失重率分别为 13.3%、38.7% 和 25.9%。与 PAM 单网络水凝胶相比, PAM/Gel 双网络水凝胶中的第二网络是基于分子之间的氢键作用, PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶中的第二网络、第三网络均基于氢键作用。因此, 它们在缓冲溶液中分子之间的氢键作用容易被破坏, 从而使基于氢键作用的网络发生溶解, 导致凝胶材料的失重率增大。但是, 对于 PAM/Gel 双网络水凝胶和 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶而言, 三网络水凝胶分子链段之间缠绕多于双网络水凝胶。因此, 分子链之间缠绕的增加使三网络水凝胶中的聚合物网络发生破坏时聚合物分子链很难溶解。所以, PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的失重率小于 PAM/Gel 双网络水凝胶。从图 9 可以看出, 随着 Gel 含量的增加, PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的失重率增加。这主要与 Gel 的结构和性质有关。Gel 是由氨基酸通过肽键链接而成的, Gel 分子链依靠分子内氢键形成类三螺旋的 Gel 网络。当 Gel 含量增加时, PAM/Gel/PVAL 水凝胶中, Gel 网络占的比例增加。降解过程中, Gel 分子链的氢键或分子上的肽键被破坏, 不仅导致 Gel 网络的破坏, 也使 Gel 发生溶解。所以, PAM/Gel/PVAL 水凝胶的失重率随 Gel 含量的增加而增加, 当 Gel 用量为 1.5 g 时, 水凝胶的失重率达到 36.5%。然而, 随着 PVAL 含量的增加, 水凝胶的失重率先增加后减小。当含有 0.5 g PVAL 时, 水凝胶的失重率达到

最大 (42.0%)。可能的原因是 PVAL 含量增加, 增大了基于氢键作用的网络结构含量, 其对水凝胶降解性能的提高有利; 但是, PVAL 含量进一步增加时, 分子链段之间的缠绕显著增加, 其对水凝胶的降解性能不利。因此, 随着 PVAL 含量的增加, PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶的降解率先增加后减小。

3 结论

(1) 成功制备了 PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶, 其具有相互贯穿的孔通道, 孔密度明显高于 PAM 单网络水凝胶和 PAM/Gel 双网络水凝胶。

(2) 流变学实验和力学性能实验表明, PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶具有很好的韧性和恢复性能, 其压缩性能明显优于单网络和双网络水凝胶。当 AM 用量为 2.0 g, Gel 和 PVAL 的用量均为 1.0 g 时, 三网络水凝胶的压缩强度和压缩应变可以达到 3.16 MPa 和 90.1%。降解实验表明, 当 AM, Gel 和 PVAL 的用量分别为 2.0, 1.0 g 和 0.5 g 时, PAM/Gel/PVAL 三网络水凝胶在磷酸缓冲液中降解 7 d, 最大失重率可以达到 42.0%。

(3) 分析水凝胶的网络结构和组成对水凝胶力学性能和降解性能的影响表明, 通过控制水凝胶的组成可以有效调控 PAM/Gel/PVAL 水凝胶的力学性能和降解性能。

参考文献

- [1] Sun Xiaofeng, Wang Haihong, Jing Zhanxin, et al. Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2):1 357-1 366.
 - [2] Ahmed E M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review[J]. Journal of Advanced Research, 2015, 6(2):105-121.
 - [3] Liu He, Wang Chenyu, Li Chen, et al. A functional chitosan-based hydrogel as wound dressing and drug delivery system in the treatment of wound healing[J]. RSC Advance, 2018, 8:7 533-7 549.
 - [4] Alvarez-Rivera F, Concheiro A, Alvarez-Lorenzo C. Epalrestat-loaded silicone hydrogels as contact lenses to address diabetic eye complications[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2018, 122:126-136.
 - [5] Zhu J, Marchant R E. Design properties of hydrogel tissue-engineering scaffolds[J]. Expert Reviews of Medical Devices, 2011, 8(5):607-626.
 - [6] 樊凯奇, 贾彩敬, 赵帅, 等. 高弹性双网络水凝胶的制备及其性能研究 [J]. 轻工学报, 2017, 32(6):35-42.
- Fan Kaiqi, Jia Caijing, Zhao Shuai, et al. Study on preparation and properties of highly elastic dual-network hydrogels[J]. Journal of Light Industry, 2017, 32(6):35-42.

- ysilane: Preparation, characterization, and its flame retardancy in polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 119:139–150.
- [10] 李磊, 周健, 吴承旭, 等. ABS/TPU 合金性能与微观结构 [J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(6):21–24.
- Li Lei, Zhou Jian, Wu Chengxu, et al. Properties and microstructure of ABS/TPU alloy[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2010, 22(6):21–24.
- [11] Liao Yijun, Wu Xiaoli, Zhu Lin, et al. Synthesis and properties of novel styrene acrylonitrile / polypropylene blends with enhanced toughness[J]. *Chem Cent J*, 2018, 12:78–87.
- [12] Shen Chungyu, Stahlheber N E, Dyroff D R. Preparation and characterization of crystalline long-chain ammonium polyphosphates[J]. *J Am Chem Soc*, 1969, 91:62–67.
- [13] Kubade P, Tambe P. Influence of halloysite nanotubes (HNTs) on morphology, crystallization, mechanical and thermal behaviour of PP / ABS blend and their composites in presence and absence of dual compatibilizer[J]. *Compos Interfaces*, 2016, 23(5):433–451.
- [14] Wu Souheng. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening[J]. *Polymer*, 1992, 29:229–335.
- [15] Mastan Saheb S M D, Tambe P, Malath M. Influence of halloysite nanotubes and intumescent flame retardant on mechanical and thermal properties of 80 / 20 (wt / wt) PP / ABS blend and their composites in the presence of dual compatibilizer[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2018, 31(2):202–222.
- [16] 韩申, 杰吕少, 陈志林, 等. 微胶囊化聚磷酸铵及其在木基材料中的应用 [J]. 林产工业, 2018, 45(11):31–36.
- Han Shen, Jie Lyushao, Chen Zhilin, et al. Microencapsulated ammonium polyphosphate and its application prospect in wood-based materials[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 45(11):31–36.
- [17] Shao Zhubao, Deng Cong, Tan Yi. Flame retardation of polypropylene via a novel intumescent flame retardant, ethylenediamine-modified ammonium polyphosphate[J]. *Polym Degrad Stab*, 2014, 106:88–96.
- (上接第 13 页)
- [7] Chang C W, van Spreeuwel A, Zhang Chao, et al. PEG / clay nanocomposite hydrogel: A mechanically robust tissue engineering scaffold[J]. *Soft Matter*, 2012, 6:5157–5164.
- [8] Boothroyd S, Saiani A, Miller A F. Controlling network topology and mechanical properties of co-assembling peptide hydrogels[J]. *Biopolymers*, 2014, 101(6):669–680.
- [9] Chen Qiang, Zhu Lin, Zhao Chao, et al. A robust, one-pot synthesis of highly mechanical and recoverable double network hydrogels using thermoreversible sol-gel polysaccharide[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(30):4171–4176.
- [10] Argun A, Can V, Altun U, et al. Nonionic double and triple network hydrogels of high mechanical strength[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(18):6430–6440.
- [11] Haque A, Kurokawa T, Gong J P. Super tough double network hydrogels and their applications as biomaterials[J]. *Polymer*, 2012, 53(9):1805–1822.
- [12] Chen Qiang, Chen Hong, Zhu Lin, et al. Fundamentals of double network hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3:3654–3676.
- [13] Sabzi M, Samadi N, Abbasi F, et al. Bioinspired fully physically cross-linked double network hydrogels with a robust, tough and self-healing structure[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 74:374–381.
- [14] Wang Xiangong, Zhao Fang, Pang Bo, et al. Triple network hydrogels (TN gels) prepared by a one-pot, two-step method with high mechanical properties[J]. *RSC Advance*, 2018, 8:6789–6797.
- [15] Abdelrazek E M, Elashmawi I S, Labeeb S. Chitosan filler effects on the experimental characterization, spectroscopic investigation and thermal studies of PVA / PVP blends films[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(8):2021–2027.
- [16] Ma Ruyin, Xiong Dangsheng, Miao Feng, et al. Novel PVP / PVA hydrogels for articular cartilage replacement[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29(6):1979–1983.
- [17] Yu Huiqun, Xiao Chaobo. Synthesis and properties of novel hydrogels from oxidized konjac glucomannan crosslinked gelatin for in vitro drug delivery[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(3):479–489.
- [18] Alveroğlu E, Sözeri H, Baykal A, et al. Fluorescence and magnetic properties of hydrogels containing Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1037:361–366.
- [19] Wei Zhao, Yang Jianhai, Liu Zhenqi, et al. Novel biocompatible polysaccharide-based self-healing hydrogel[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(9):1352–1359.
- [20] Han Jingquan, Lei Tingzhou, Wu Qinglin. High-water-content mouldable polyvinyl alcohol-borax hydrogels reinforced by well-dispersed cellulose nanoparticles: Dynamic rheological properties and hydrogel formation mechanism[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 102(15):306–316.
- [21] Zhao Xin, Wu Hao, Guo Baolin, et al. Antibacterial anti-oxidant electroactive injectable hydrogel as self-healing wound dressing with hemostasis and adhesiveness for cutaneous wound healing [J]. *Biomaterials*, 2017, 122:34–47.