

聚乙二醇对 PAMPS/PAM 双网络水凝胶性能的影响*

田 帅 单国荣** 王露一

(化学工程联合国家重点实验室(浙江大学) 浙江大学化工系 杭州 310027)

摘 要 采用紫外光引发聚合制备了聚乙二醇(PEG)改性的聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)/聚丙烯酰胺(PAMPS/PAM)双网络水凝胶. 测定并比较了 PEG 改性前后双网络水凝胶的溶胀动力学以及单网络水凝胶中丙烯酰胺(AM)的吸收量;用扫描电子显微镜(SEM)观察了单网络水凝胶的结构;测定 PEG 改性前后双网络水凝胶的压缩及拉伸性能. 结果表明,经 PEG 改性后的双网络水凝胶有较高的溶胀比;改性后单网络水凝胶更易吸收 AM;改性后双网络水凝胶压缩形变率达到 90% 以上、拉伸形变率是未改性双网络水凝胶的 2 倍.

关键词 双网络水凝胶, 聚乙二醇, 丙烯酰胺, 机械性能

双网络(DN)水凝胶是将两种相互独立的亲水性聚合物交联网络结合在一起的水凝胶. 当双网络水凝胶含水率达 90% 时,其弹性模量仍可达 0.14 ~ 0.19 MPa、压缩断裂强度可达 1 ~ 17.2 MPa^[1],接近天然关节软骨.

双网络水凝胶主要采用两步光固化法进行制备. 先进行第一步光固化,形成第一网络,得到单网络水凝胶,然后在第二种单体的水溶液中进行溶胀,再进行第二步光固化,形成第二网络,得到双网络水凝胶. Gong 等^[2, 3]用两步紫外光固化方法制备了聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)/聚丙烯酰胺(PAMPS/PAM)双网络水凝胶,考察了引发剂、交联剂以及第二网络聚合物分子量对于双网络水凝胶机械性能的影响,并且制备出具有优良压缩性能的双网络水凝胶,但其拉伸形变率较低,韧性不足. Xu 等^[4]以聚乙烯醇(PVA)为第一网络、聚乙二醇(PEG)为第二网络,制备双网络水凝胶,用扫描电镜发现 PEG 的加入使凝胶产生了多孔结构,这种多孔结构是凝胶高机械强度的关键;而且随着 PEG 加入量的增加,其孔洞的大小和凝胶壁的厚度随之增加,凝胶的韧性也随之增加.

本文针对 PAMPS/PAM 双网络水凝胶韧性不足的问题,结合 PVA/PEG 双网络水凝胶中增加 PEG 可以提高韧性^[4],通过结构设计,在第一网络中加入 PEG,使丙烯酰胺在聚合过程中分相,从而提高双网络水凝胶的韧性. 研究了该方法对双网络水凝胶的溶胀性能、AM 的吸收量、拉伸性

能、压缩性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

单体,丙烯酰胺(AM),化学纯,真空干燥备用;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯. 光引发剂, α -酮戊二酸,分析纯. 交联剂,*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM),分析纯. 聚乙二醇(PEG),重均分子量 2×10^4 ,分析纯.

1.2 双网络水凝胶的制备

在 50 mL 烧杯中加入 1.04 g AMPS、0.033 g MBAM 以及 PEG(分别为 0、0.5、1.0、1.5 g)和 5 mL 去离子水,搅拌使其溶解,然后将占单体含量 0.3 mol% 的 α -酮戊二酸迅速加入到溶液中,搅拌均匀. 将上述溶液倒入长宽各 40 mm、厚 3 mm 的硅橡胶孔槽中,紫外光辐射 12 s,得到单网络(SN)水凝胶.

将上述单网络水凝胶放入事先配好的浸泡液(21.5 g AM、0.04 g MBAM 以及 0.16 g α -酮戊二酸溶于 150 mL 去离子水,搅拌均匀)中浸泡 12 h,取出水凝胶放入培养皿,紫外光辐射 12 s,得到双网络水凝胶.

1.3 性能表征

1.3.1 溶胀动力学 取小块双网络水凝胶,于 60℃ 真空烘箱中干燥 12 h,取出称重. 然后放入盛有 50 mL 去离子水的烧杯中进行溶胀,每隔一定时间取出样品进行称重,直至样品重量不变为止.

* 2009-05-25 收稿,2009-07-22 修稿;教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-05-0512)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: shangr@zju.edu.cn

t 时刻水凝胶的溶胀率(SR_t):

$$SR_t = W_t / W_0 \quad (1)$$

式中, W_t 是 t 时刻水凝胶的重量、 W_0 是干凝胶的重量。

1.3.2 AM 吸收量 将单网络水凝胶切割成 5 mm × 5 mm × 3 mm 的小块, 分别放入 10.0 mL 相同浓度的 AM 溶液中浸泡, 间隔不同的时间将凝胶取出, 测量 AM 溶液的剩余体积和浓度。AM 溶液浓度由碘量法测定。每次浸泡后 AM 溶液浓度由下式计算:

$$c_{AM} = (V_b - V_N) \times c_N / 2 / V_j \quad (2)$$

式中, V_b 为空白实验消耗的 $Na_2S_2O_3$ 溶液的体积、 V_N 为每次滴定浸泡液消耗的 $Na_2S_2O_3$ 溶液的体积、 c_N 为 $Na_2S_2O_3$ 溶液的浓度、 V_j 为滴定样品溶液时量取的体积。则 AM 吸收量:

$$M_{AM} = (c_0 \times V_0) - (c_{AM} \times V_i) \quad (3)$$

式中, c_0 为 AM 溶液初始浓度、 V_0 为 AM 溶液最初体积、 V_i 为每次浸泡后 AM 溶液的剩余体积。

1.3.3 水凝胶形貌 将不同 PEG 含量单网络水凝胶放入去离子水中浸泡 10 h, 然后取小块凝胶进行冷冻干燥^[5, 6], 对冷冻干燥后的样品进行喷金、SEM 观察。

1.3.4 双网络水凝胶机械性能 双网络水凝胶的机械性能^[1, 7] 由 Zwick/Roell Z202 万能材料试验机(德国 Zwick 公司)进行测试。拉伸性能按照 GB/T 528-1998 进行, 拉伸速度为 200 mm/min; 压缩性能按照 GB/T 1039-92 进行, 压缩速度为 4 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 溶胀动力学

图 1 为无 PEG 和 PEG = 1.0 g 双网络水凝胶在室温(28℃)下的溶胀曲线, PEG = 1.0 g 双网络水凝胶的溶胀率大大高于无 PEG 双网络水凝胶, 且 PEG = 1.0 g 双网络水凝胶的溶胀速率比无 PEG 双网络水凝胶快。一方面, 在水凝胶网络中, PEG 具有良好的亲水性, 这样使得水凝胶能够吸收更多的水分; 另一方面, PEG 有致孔作用, 加入 PEG 后第一网络结构中会出现更多的孔洞, 有利于水进入水凝胶, 使得 PEG = 1.0 g 双网络水凝胶的溶胀率大于无 PEG 双网络水凝胶。

图 2 为 PEG 用量对双网络水凝胶透明度和体积的影响。从图中可以看出随 PEG 加入量的增加, 水凝胶从透明变为半透明最终变为乳白色的

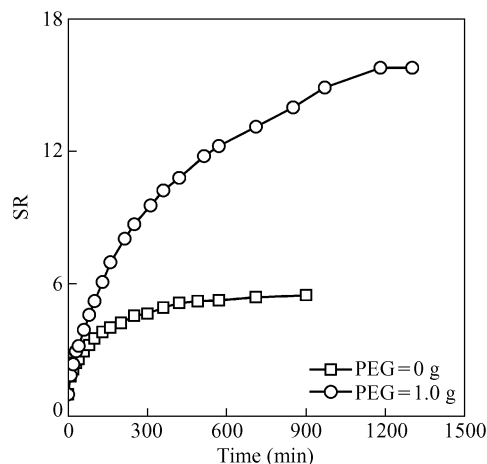


Fig. 1 Swelling behavior of DN gel with various PEG amounts at 28℃

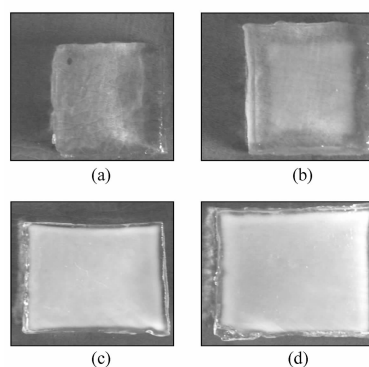


Fig. 2 Picture demonstrating the volume&transmittance change of DN gel with various PEG amounts

a) PEG = 0 g; b) PEG = 0.5 g; c) PEG = 1.0 g; d) PEG = 1.5 g

不透明状态, 体积也分别为 12.1、14.5、18.4、23.1 cm³。Shan 等^[8] 的双水相聚合机理认为, 随着聚合反应的进行, 当形成的 PAM 浓度大于分相浓度后, 出现相分离, 形成聚合物双水相体系。随着相分离程度的不同, 第二网络与第一网络的折光指数就会产生差异, 宏观上表现为水凝胶透明度的不同。

2.2 AM 吸收量

图 3 为无 PEG 单网络水凝胶和 PEG = 1.0 g 单网络水凝胶的 AM 吸收曲线的比较。

AM 的吸收分为 3 个阶段, 即快速吸收(I 阶段)、缓慢吸收(II 阶段)和吸收平衡(III 阶段)。在第 I 阶段, AM 吸收速率非常快, 且 PEG = 1.0 g 单网络水凝胶在该阶段吸收量为无 PEG 单网络水凝胶的 2 倍, 这与有 PEG 单网络水凝胶中细小

孔洞能快速吸收水分有关. 在第 II 阶段, 有无 PEG 的水凝胶的吸收速度都下降, 这与传质推动力下降有关, 最终吸收量达到最大值. 其中, 第 II 阶段吸收速率的加速过程一方面是由于水凝胶外部接近高浓度的 AM 溶液, 而水凝胶内部的 AM 浓度很低, 内部传质推动力较高; 另一方面, 随着环境水溶液中的水进入水凝胶, 水凝胶体积膨胀, AM 进入的阻力大大减小, 形成加速过程. 在第 III 阶段, 吸收量下降, 最终达到平衡.

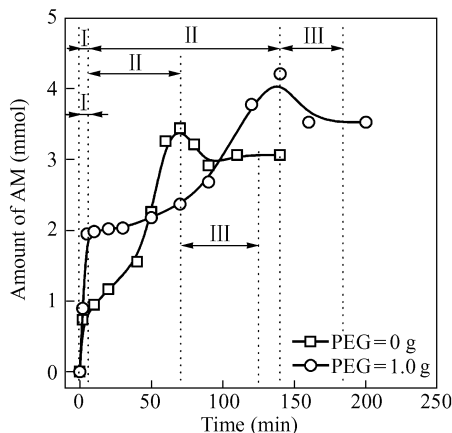


Fig. 3 Absorptive of AM of SN gel with various PEG amounts at 28°C

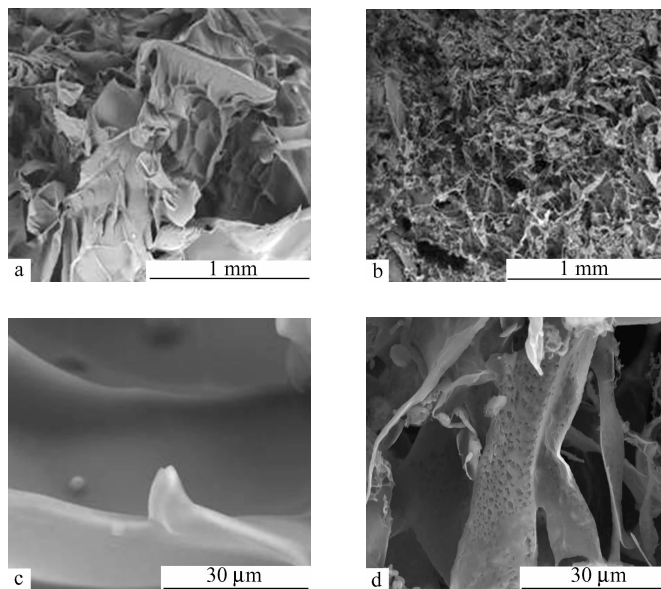


Fig. 4 SEM micographs of SN gel with various PEG amounts
a, c) PEG = 0 g; b, d) PEG = 1.0 g

2.4 双网络水凝胶机械性能测试

图 5 为 PEG 加入量对双网络水凝胶机械性能的影响. 从图 5 可以看出, 无 PEG 双网络水凝胶的压缩应力最高达到 3 MPa, 但是它在形变率

PEG 的加入对于 AM 吸收主要的作用体现在第 I 阶段, PEG 使得 AM 的吸收以较高的浓度进入第 II 阶段, 最终使得 PEG = 1.0 g 单网络水凝胶的 AM 的吸收量大于无 PEG 单网络水凝胶, 并且其最终吸收量也大, 这与 AM 随水分子一起进入到凝胶内部有关.

2.3 单网络水凝胶形貌

图 4 是无 PEG 和 PEG = 1.0 g 单网络水凝胶的 SEM 图像. 从图 4(a)、4(b)可以看出两者的宏观区别, 无 PEG 单网络水凝胶呈框架结构, 框架的表面光滑并有类似枝杈结构. PEG = 1.0 g 单网络水凝胶呈疏松的网络结构, 网络以及大孔洞分布较为均匀. 从图 4(c)、4(d)可以看出两者的微观区别, 无 PEG 单网络水凝胶的框架致密, 框架表面光滑无孔洞, 框架厚度为 3 μm; PEG = 1.0 g 单网络水凝胶的网络结构中存在很多细小的孔洞, 孔径为 0.05 ~ 10 μm, 厚度为 0.02 ~ 0.2 μm. 这些细小孔洞有利于水分子以及 AM 进入到水凝胶内部. PEG 在聚合过程中不参加反应, 但可形成孔洞模板^[9]. PEG 以单分子链无规线团和团聚体两种形式存在, 而且残留的 PEG 可以通过复溶胀法彻底去除^[10]. 为使第二步的光固化反应能够形成双水相体系, 故没有将 PEG 去除.

达到 80% 时, 水凝胶内部出现较大的裂缝, 见图 6(a). 而 PEG = 1.0 g 双网络水凝胶虽然压缩应力不及无 PEG 双网络水凝胶, 但是其在形变率为 90% 的时候也没有明显的裂缝产生, 且在压力消

失之后,能恢复原状,见图 6(b). 由此可以看出加入 PEG 可使水凝胶变韧,压缩形变率增加,压缩模量下降. 这是由于 AM 在网络中的细小孔洞中聚合,使得较硬的第一网络骨架嵌入较软的 PAM 第二网络,最终形成了“软中有硬,硬中有软”的结构,水凝胶变韧,压缩形变率增加. 但 PEG 加入后,使水凝胶产生细小孔洞,宏观上表现为压缩模量下降.

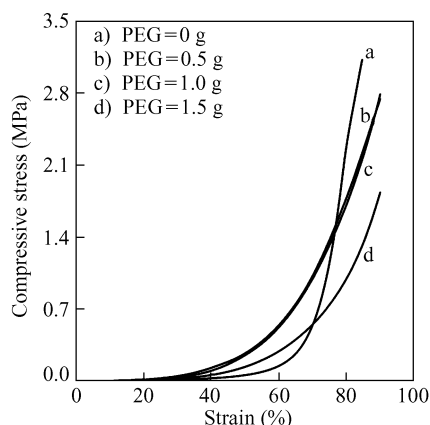


Fig. 5 Compressive stress of DN gels with various PEG amounts

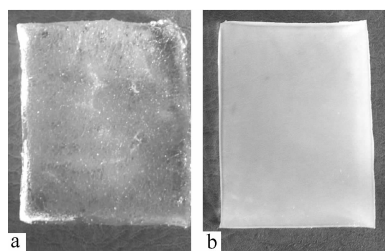


Fig. 6 Pictures demonstrating the DN gel after compressive test
a) PEG = 0 g; b) PEG = 1.0 g

图 7 可以看出,最大拉伸应力的顺序为 $\text{PEG} = 0 \text{ g} > \text{PEG} = 1.0 \text{ g} > \text{PEG} = 0.5 \text{ g} > \text{PEG} = 1.5 \text{ g}$, 最大拉伸形变率的大小顺序正好相反. 综

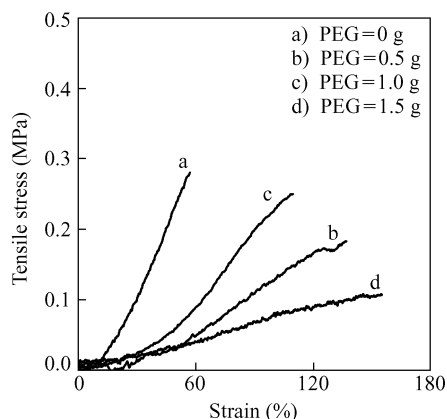


Fig. 7 Tensile stress of DN gels with various PEG amounts

合最大拉伸应力与最大拉伸形变, $\text{PEG} = 1.0 \text{ g}$ 为最佳加入量. PEG 加入后,使水凝胶产生细小孔洞,降低了水凝胶的模量,其最大拉伸应力下降,但最大拉伸形变率提高. 另外, $\text{PEG} = 1.0 \text{ g}$ 双网络水凝胶较 $\text{PEG} = 0.5 \text{ g}$ 、 1.5 g 双网络水凝胶具有更好的拉伸性能,这与 PEG 用量影响 PAM 分子量以及微团大小有关^[11]. 当 PEG 的加入量为 1.0 g 时, PAM 分子量以及微团大小都达到较为合适的程度,即 PAM 第二网络能够很均匀地分布在第一网络中,且尺寸适中,微团可以较好地耗散掉应力.

3 结论

用两步紫外光引发聚合制备了 PEG 改性的 PAMPS/PAM 双网络水凝胶. 加入 PEG 的单网络水凝胶吸收第二网络单体 AM 的量且速度快; 改性后的双网络水凝胶溶胀率高且溶胀速率快. 加入 PEG 的单网络水凝胶网络结构疏松,网络以及大孔洞分布均匀. 经 PEG 改性后的 PAMPS/PAM 双网络水凝胶压缩形变率达到 90% 以上、拉伸形变率是未改性双网络水凝胶的 2 倍.

REFERENCES

- Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, Osada Y. *Adv Mater*, 2003, 15: 1155 ~ 1158
- Nakajima T, Furukawa H, Tanaka Y, Kurokawa T, Osada Y, Gong J P. *Macromolecules*, 2009, 42: 2184 ~ 2189
- Tsukeshiba H, Huang M, Na Y H, Kurokawa T, Kuwabara R, Tanaka Y, Furukawa H, Osada Y, Gong J P. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 16304 ~ 16309
- Zhang X Y, Guo X L, Yang S G, Tan S X, Li X F, Dai H J, Yu X L, Zhang X L, Weng N, Jian B, Xu J. *J Appl Polym Sci*, 2008, 112: 3063 ~ 3070
- Calvino-Casilda V, López-Peinado A J, Vaganova E, Yitzchaik S, Pacios I E, Piérola I F. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 2809 ~ 2817
- Pacios I E, Pastoriza A, Piérola I F. *Colloid Polym Sci*, 2006, 285: 263 ~ 272

- 7 Na Y H, Tanaka Y, Kawauchi Y, Furukawa H, Sumiyoshi T, Gong J P, Osada Y. *Macromolecules*, 2006, 39: 4641 ~ 4645
- 8 Shan G R, Cao Z H. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111: 1409 ~ 1416
- 9 Zhang Jiantao(张建涛), Huang Shiwen(黄世文), Xue Yanan(薛亚楠), Zhuo Renxi(卓仁禧). *Acta Polym Sinica(高分子学报)*, 2006, (3): 418 ~ 423
- 10 Chen Zhaowei(陈兆伟), Ding Siting(丁斯婷), Yang Cheng(杨成), Gu Jin(顾瑾), Chen Mingqing(陈明清). *Polym Mater Eng(高分子材料与工程)*, 2006, 22(3): 190 ~ 194
- 11 Lü Ting(吕挺), Shan Guorong(单国荣). *J Chem Ind Eng(化工学报)*, 2009, 60(6): 1581 ~ 1586

INFLUENCE OF POLY(ETHYLENE GLYCOL) ON PROPERTIES OF PAMPS/PAM DOUBLE NETWORK HYDROGELS

TIAN Shuai, SHAN Guorong, WANG Luyi

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering (Zhejiang University), Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Double network (DN) hydrogels composing of poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) (PAMPS) as the first network (FN) and poly(acrylamide) (PAM) as the second network (SeN), which were prepared by ultraviolet irradiation polymerization, were modified by poly(ethylene glycol) (PEG). By adding PEG into single network (SN) hydrogels, many tiny meshes have been made in the network structures; meanwhile the PAM particles of SeN are in different sizes. DN hydrogels modified by PEG become tougher and softer than those without PEG. The swelling behavior was measured gravimetrically at 28°C. The absorbed amount of acrylamide (AM) in SN hydrogels was measured by brominate titration. The structures of different SN hydrogels were successfully characterized by scanning electron microscopy (SEM). The compressive and tensile properties were examined by using Zwick/Roell tester. The results showed that: this PEG modified DN hydrogels exhibited higher swelling ratio than that of unmodified DN hydrogels, the former was twice times higher than the latter. Interestingly, the volume of DN hydrogels became larger with the gradual increasing amount of PEG in the hydrogels, likewise, the transmittance of DN hydrogels with various PEG amounts became lower. Modified SN hydrogels prefer to absorb AM, because the small meshes, which are in the network of hydrogels, enhance the absorbability of water and AM. Pictures of SEM demonstrate apparently that many small meshes of about 0.05 ~ 10 μm are in the network structures and the thickness of mesh walls ranges from 0.02 μm to 0.2 μm . However, in the unmodified SN hydrogels no obvious meshes were found and the thickness of mesh walls is about 3 μm . Some compressive and tensile properties were enhanced, for example when the PEG = 1.0 g, the compressive strain of modified DN hydrogels was 90%, while that of the unmodified ones was 80%. Twice times higher tensile strain than that of unmodified DN hydrogels indicated that modified DN hydrogels had become tougher and softer.

Keywords Double network hydrogels, Poly(ethylene glycol), Acrylamide, Mechanical property