

PVA 改性 PAMPS-PAM 超高力学性能双网络水凝胶的制备*

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烯醇(PVA)改性的聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)-聚丙烯酰胺(PAMPS-PAM)双网络(DN)水凝胶. 测定并比较了PVA改性前后PAMPS-PAM双网络水凝胶的溶胀动力学; 通过扫描电子显微镜(SEM)观察了单网络水凝胶的结构; 测定PVA改性前后PAMPS-PAM双网络水凝胶的压缩及拉伸性能. 结果表明, 经PVA改性后的PAMPS-PAM双网络水凝胶有较高的溶胀比; 0.82% PVA用量的PAMPS-PAM双网络水凝胶在90%压缩形变率下仍保持完整、最大拉伸应力达到0.5 MPa, 大幅提高PAMPS-PAM双网络水凝胶的力学性能.

关键词 双网络水凝胶, 聚乙烯醇, 聚丙烯酰胺, 超高力学性能

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填充结合在一起的水凝胶^[1-4], 见图1; 而互穿网络水凝胶是两种亲水性聚合物网络相互贯穿结合在一起的水凝胶^[5,6]. 两种水凝胶的区别主要体现在两个方面, 双网络水凝胶中的第二网络单体是以较大的浓度填充在第一网络的空隙中, 是一种填充的形式, 而互穿网络水凝胶中的两种网络是一种相互贯穿的形式; 双网络水凝胶较其对应的单网络水凝胶能够大大提高水凝胶的机械性能, 是一种非线性的提高, 而互穿网络水凝胶只是有了一定程度的提高, 是一种线性叠加的提高. 当PAMPS-PAM双网络水凝胶中含水率达90%时, 凝胶仍然具有优良的机械性能, 已接近天然关节软骨, 且具有良好的生物相容性, 日益受到人们的重视. 目前, 随着高强度的双网络水凝胶的发展与应用, 这种水凝胶的一些不足之处也体现出来. 凝胶在较大的压缩形变时, 由于压缩面的摩擦力会产生破裂现象^[7], 这种现象在两压缩面摩擦系数不同时尤为突出.

本文通过结构设计, 在PAMPS第一网络中加入聚乙烯醇(PVA), 在第一网络内部形成PVA二维网络内嵌结构, 提高PAMPS-PAM双网络水凝胶的压缩与抗撕裂性能, 成功解决了大压缩形变下的破裂问题, 使PAMPS-PAM双网络水凝胶具有超高的力学性能.

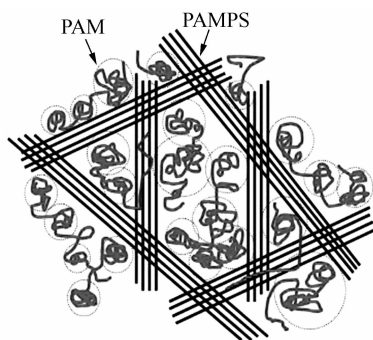


Fig. 1 Structure of double network (DN) hydrogel

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-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS), 分析纯. 光引发剂, α -酮戊二酸, 分析纯, 美国百灵威化学有限公司, 分子式

$$\text{HOOC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$$
. 交联剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBAM), 分析纯. 聚乙烯醇(PVA-1795), 分析纯.

1.2 不同浓度PVA溶液的配制

将PVA颗粒慢慢加入容量瓶中, 加入一定量水, 保持温度在30℃以下, 放置60 min, 使PVA颗粒充分溶胀, 然后将容量瓶放入恒温水槽中(水

* 2009-11-02 收稿, 2010-01-20 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

温为 80℃)^[8], 3 h 后 PVA 颗粒完全溶解. 按照这种方法配制了质量分数为 1.0%、2.0% 和 4.0% 的 PVA 溶液.

1.3 双网络水凝胶的合成

在 50 mL 烧杯中加入 1.04 g AMPS、0.033 g MBAM 以及 5 mL PVA 溶液(PVA 溶液质量分数分别为 0、1.0%、2.0% 和 4.0%), 使 PVA 在体系中的用量为 0%、0.82%、1.64% 和 3.28%, 搅拌使其溶解, 然后将占单体含量 0.3% 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, 在 2000 W ($\lambda = 365$ nm) 紫外光(飞利浦电子公司, 灯源型号, Philips 13168Z 2000 W 235 V 357.5 mm)下辐射 20 s, 光源与水凝胶的距离为 15 cm, 得到不同 PVA 含量的 PAMPS 单网络(SN)水凝胶.

将上述不同 PVA 含量的 PAMPS 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, 在 2000 W ($\lambda = 365$ nm) 紫外光下辐射 30 s, 光源与水凝胶的距离为 15 cm, 得到不同

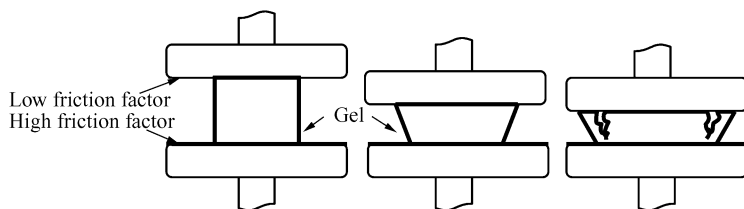


Fig. 2 Compression process diagram with different friction coefficient surface

1.4.3 拉伸性能测试 不同 PVA 含量的 PAMPS-PAM 双网络水凝胶的拉伸性按照 GB/T 528-1998 由 Zwick/Roell Z202 万能材料试验机(德国 Zwick 公司)进行测试, 拉伸速度为 200 mm/min.

1.4.4 SEM 观察测试 将不同 PVA 含量的 PAMPS 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^[9,10], 对冷冻干燥后的样品进行喷金、SEM 观察.

2 结果与讨论

2.1 双网络水凝胶溶胀动力学

图 3 是 PVA 用量分别为 0%、0.82%、1.64% 和 3.28% 的 PAMPS-PAM 双网络水凝胶在室温(25℃)下的溶胀曲线. 从图中可以看出, PVA 改性的 PAMPS-PAM 双网络水凝胶的溶胀率高于无

PVA 含量的 PAMPS-PAM 双网络水凝胶. 其中 PAMPS 为第一网络, PAM 为第二网络.

1.4 测试与表征

1.4.1 溶胀动力学 取小块不同 PVA 含量的 PAMPS-PAM 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.

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.

1.4.2 不同摩擦系数压缩面的压缩测试 双网络水凝胶在实际应用中, 会接触不同的物体表面, 由于两个接触面的摩擦系数不同, 在压缩测试中会出现图 2 中的现象. 将打印纸置于下侧的压缩板上, 打印纸的粗糙面向上, 为高摩擦系数面; 上压缩板为合金钢, 为低摩擦系数面. 使用 Zwick/Roell Z202 万能材料试验机(德国 Zwick 公司)进行测试, 压缩性能测试参照 GB/T 1039-92, 压缩速度为 4 mm/min.

PVA 改性 PAMPS-PAM 双网络水凝胶. 随着 PVA 加入量的增加, 凝胶的吸水能力增强, 这是由于 PVA 分子链上的—OH 使得 PVA 具有很好的亲水性, 增加了凝胶的吸水性.

2.2 单网络水凝胶形貌

图 4 是不同 PVA 含量的 PAMPS 单网络水凝胶的 SEM 图像. 图 4(a) 为无 PVA 改性的 PAMPS 单网络凝胶的表面形貌图, 凝胶表面分布有突出的褶皱. 图 4(b) 是 PVA 用量为 0.82% 的 PAMPS 单网络水凝胶表面形貌图, 从图中可以看到凝胶主体结构上除分布有褶皱结构外, 还分布有细微的网络结构且此网络结构较为规整. 图 4(c) 是 PVA 用量为 1.64% 的 PAMPS 单网络水凝胶表面形貌图, 从图中也可以看到网络结构存在, 但此网络结构松散、规整度差. 图 4(d) 是 PVA 用量为 3.28% 的 PAMPS 单网络水凝胶表面形貌图, 从图

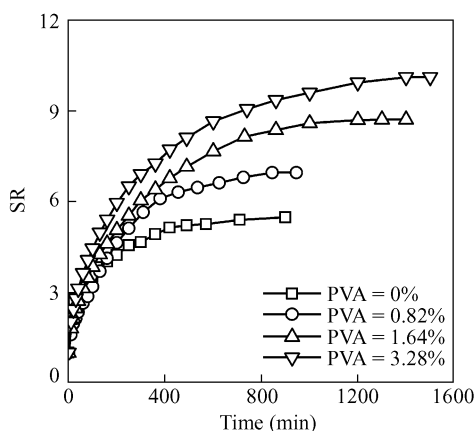


Fig. 3 Swelling behavior of PAMPS-PAM DN gel with different PVA concentrations at 25°C

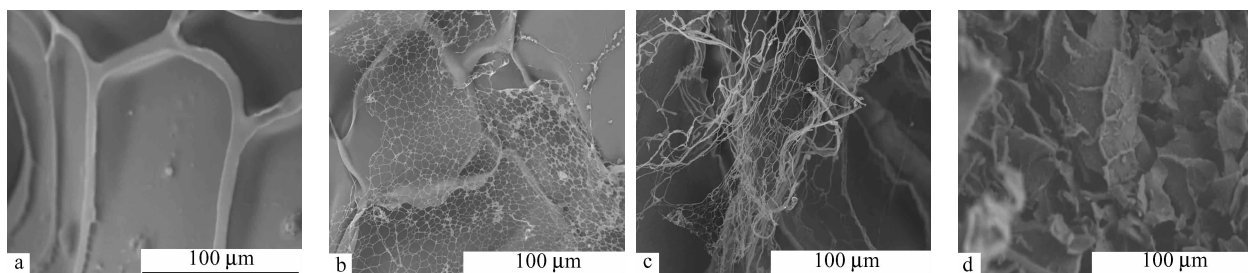


Fig. 4 SEM micographs of SN gel with various PVA amounts

a) PVA = 0%; b) PVA = 0.82%; c) PVA = 1.64%; d) PVA = 3.28%

2.3 双网络水凝胶机械性能测试

图5为PVA的加入量对PAMPS-PAM双网络凝胶压缩性能影响。从图5可以看出,无PVA的PAMPS-PAM双网络水凝胶在压缩形变率达到81.1%时产生大的裂缝,凝胶无法继续承受应力,见图6(c),其最大压缩应力为8.7 MPa。当PVA用量为1.64%和3.28%时,PVA改性的PAMPS-PAM双网络水凝胶分别在形变率为84.7%和73.3%产生了小的裂缝,凝胶可以继续承受应力,继续压缩,PVA用量为1.64%的PAMPS-PAM双网络水凝胶的裂缝没有进一步发展,在90%形变率时,其压缩应力为12.5 MPa;而PVA用量为3.28%的PAMPS-PAM双网络水凝胶则产生了更大的裂缝,最终在90%形变率时,其压缩应力为4.5 MPa。当PVA用量为0.82%时,PVA改性的PAMPS-PAM双网络水凝胶在压缩过程中没有产生大裂缝,凝胶始终保持完整,见图6(d),在最终压缩至90%时,只是凝胶表面有细小裂纹,其压缩应力为12.8 MPa,比无PVA改性的PAMPS-PAM双网络水凝胶提高了47.1%。

图6是PVA用量分别为0%和0.82%的

中可以看到凝胶表面已经破碎,凝胶表面较为粗糙,是PVA颗粒附着在凝胶表面,无细微网络结构出现。适宜的PVA用量为0.82%,形成的PVA细微网络结构规整,随着用量从1.64%增加到3.28%,先是PVA细微网络结构变得不规整而后无微网络,PVA成为颗粒。这是由于PVA第一光固化中交联的同时从PAMPS中分相出来,PVA浓度的大小会影响分相出来的形态。浓度适宜时,PVA析出时网络之间不会重叠与缠结,PVA的细微网络规整;浓度较大时,由于局部浓度会过高,PVA析出时会在局部产生重叠与缠结,PVA的细微网络不规整;当浓度过大时,重叠与缠结现象严重,最终PVA就会以颗粒形态析出。

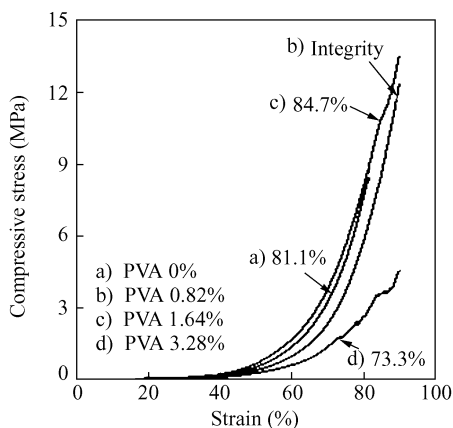


Fig. 5 Compressive stress of PAMPS-PAM DN hydrogels with various PVA amounts

PAMPS-PAM双网络水凝胶压缩前后比较图。从图6(c)可以看出,无PVA的PAMPS-PAM双网络水凝胶在压缩过程中产生了大的裂缝,且裂缝产生于上表面(低摩擦系数面),分布呈四方形,这是由于凝胶压缩过程中在压力的作用下产生形变,凝胶沿水平方向伸展,与低摩擦系数面接触的凝胶形变量要大于与高摩擦系数面接触的凝胶形

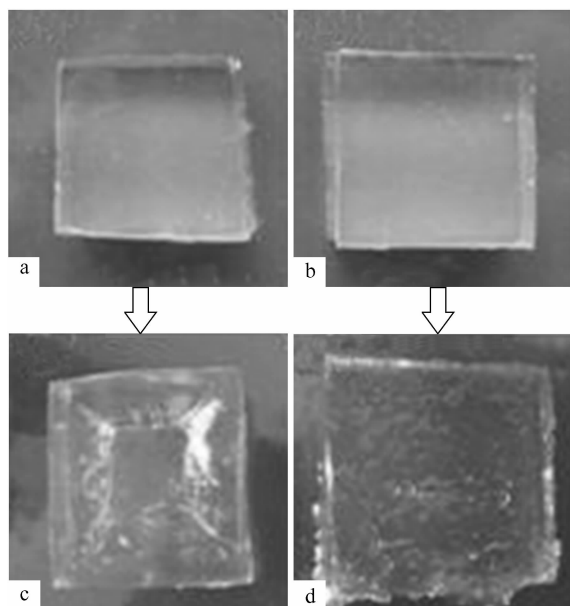


Fig. 6 Pictures demonstrating PAMPS-PAM DN hydrogels before and after compressive test
(a) and (c) PVA = 0% ; (b) and (d) PVA = 0.82%

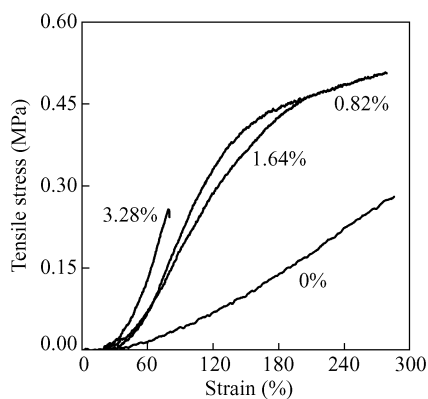


Fig. 7 Tensile stress of PAMPS-PAM DN gels with various PVA amounts

变量,造成凝胶上表面被撕裂.从图6(d)可以看出,PVA用量为0.82%的PAMPS-PAM双网络水凝胶在压缩结束后,结构完整,无大裂缝产生,只在凝胶表面有细小裂纹,这是由于当PVA用量为0.82%时,凝胶表面及内部形成了结构规整的PVA内嵌细微网络,很好地支撑并连接了凝胶主

体的网络结构,增强了凝胶表面及内部的机械性能,在压缩过程中吸收应力并将应力分散,减少应力集中点,使凝胶在压缩后依然保持完整.

图7为PVA的加入量对PAMPS-PAM双网络凝胶拉伸性能影响.从图中可以看出无PVA改性的PAMPS-PAM双网络水凝胶的最大拉伸应力为0.28 MPa,对应的形变率为285%,PVA用量为0.82%的PAMPS-PAM双网络水凝胶最大拉伸应力为0.5 MPa,比无PVA改性的PAMPS-PAM双网络水凝胶提高了78.6%,对应的形变率为280%,说明加入PVA后水凝胶的模量提高,凝胶能够承受更大应力,这是由于规整的内嵌细微网络结构很好地分散掉了应力,加固了凝胶本身的网络结构.适宜的PVA用量为0.82%.当PVA用量为1.64%,双网络水凝胶没有形成规整的网络结构,不能很好地分散掉应力,使得凝胶容易破裂;当PVA用量为3.28%,PVA以颗粒形态析出,没能形成网络结构,反而形成应力集中点,造成凝胶过早破裂.

3 结论

利用PVA对PAMPS-PAM双网络水凝胶进行改性,将PVA引入到第一网络中,获得了具有超高力学性能的PVA改性PAMPS-PAM双网络水凝胶.研究并比较了改性后水凝胶的溶胀性能、表面形貌、压缩性能和拉伸性能.结果表明,随着PVA加入量的增加,水凝胶的吸水性能增强.通过SEM表征发现当PVA用量为0.82%时,第一网络结构中有规整的细微网络出现;压缩实验表明该双网络水凝胶在90%形变时压缩应力已经达到12.8 MPa,比无PVA的PAMPS-PAM双网络水凝胶提高了47.1%,且凝胶保持完整,无大裂缝产生;拉伸实验表明PVA改性PAMPS-PAM双网络水凝胶的最大拉伸应力提高至0.5 MPa,比无PVA的PAMPS-PAM双网络水凝胶提高了78.6%.

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
- Tian Shuai (田帅), Shan Guorong (单国荣), Wang Luyi (王露一). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (5): 556 ~ 560
- Nakajima T, Kurokawa T, Furukawa H, Yu Q M, Tanaka Y, Osada Y. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(1): 1 ~ 9
- Yuan Conghui (袁丛辉), Yu Na (余娜), Lin Songbai (林松柏), Ke Airu (柯爱茹), Quan Zhilong (全志龙). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (3): 249 ~ 256

- 6 Wang Xuezheng(王雪珍), Wang Huiliang(汪辉亮). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报), 2008, (3): 1 ~ 6
- 7 Calvert P. Adv Mater, 2008, 20: 1 ~ 14
- 8 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, 2009, 112: 3063 ~ 3070
- 9 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
- 10 Pacios I E, Pastoriza A, Piérola I F. Colloid Polym Sci, 2006, 285: 263 ~ 272

SYNTHESIS OF PAMPS-PAM DOUBLE NETWORK HYDROGELS MODIFIED BY PVA WITH SUPER HIGH MECHANICAL PROPERTIES

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 and poly(acrylamide) (PAM) as the second network, which were prepared by ultraviolet irradiation polymerization, were modified by poly(vinyl alcohol) (PVA). By adding the solution of PVA (0.82%) into single network (SN) hydrogels, tiny networks have been made in the PAMPS network structures. DN hydrogels modified by PVA become tougher and harder than those without PVA. The swelling behavior was measured gravimetrically at room temperature (25°C). The structures of SN hydrogels modified by different amounts of PVA were successfully characterized by scanning electron microscopy (SEM). The compressive and tensile properties of hydrogels were examined by using Zwick/Roell tester. The results showed that the DN hydrogels modified by PVA exhibited higher swelling ratio than that of unmodified DN hydrogels. Furthermore, with the increase of PVA solutions' concentration the swelling ratio was increasing. SN hydrogels modified by PVA (0.82%) showed tiny networks in the SN structures. Tiny networks enhanced the mechanical properties of the DN hydrogels. Photos of SEM demonstrated apparently that tiny networks only were found when the amount of PVA is 0.82% and 1.64%, however, the tiny network structures of SN hydrogels modified by 0.82% PVA were more regular than those of the SN hydrogels modified by 1.64% PVA. Some aspect of the compressive and tensile properties had been enhanced, for example when the amount of PVA is 0.82%, the compressive stress of modified DN hydrogels was 12.8 MPa at 90% compressive strain (still keep integrity), while that of the unmodified ones was 8.7 MPa at 80% compressive strain. Almost 78.6% enhancement of tensile stress compared with unmodified DN hydrogel indicated that the modified DN hydrogels had become tougher and harder.

Keywords Double network hydrogels, Poly(vinyl alcohol), Acrylamide, Super high mechanical property