

PVA-PAMPS-PAA 三元互穿网络型水凝胶的 合成及其性能研究*

袁丛辉¹ 余 娜¹ 林松柏^{1,2**} 柯爱茹¹ 全志龙¹

(¹ 华侨大学材料科学与工程学院 泉州 362021) (² 黎明职业大学 泉州 362000)

摘 要 以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、丙烯酸 (AA) 以及聚乙烯醇 (PVA) 为原料, 制备了 PVA-PAMPS-PAA 三元互穿网络型 (T-IPN) 水凝胶. 红外分析表明, PVA 与 PAA 以及 PAMPS 之间形成了较强的氢键, 使得 PVA 分子上的 C—O 伸缩震动吸收峰移向了低波数处. X 射线衍射以及电镜分析表明, 当 PVA 用量较低时, PVA 能均匀的穿插于凝胶网络中, 形成完善的互穿网络结构, 当 PVA 用量过高时, 部分的 PVA 结晶而使得凝胶出现相分离. 研究了该三元互穿网络型水凝胶的溶胀性能, 结果表明, 该水凝胶的平衡溶胀比在 200 至 340 之间, 并且随着 AA 以及 AMPS 用量的增加, 凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀比均升高. 该三元互穿网络型水凝胶在酸性溶液中和在碱性溶液中表现出截然不同的消溶胀性能, 并且随着溶液 pH 的升高, 凝胶在 pH = 9.0 附近出现体积突变, 表现出 pH 敏感性. 通过研究 T-IPN 水凝胶的抗压缩性能发现, 利用线型高分子、柔性高分子网络以及刚性高分子网络制备的三元互穿网络型水凝胶能在高溶胀比下保持较高的强度. 溶胀比为 180 的 T-IPN 水凝胶, 其最大抗压缩强度可达 12.1 MPa. 进一步研究发现, 凝胶的组成以及溶胀比均对凝胶的抗压缩强度和压缩应变均存在较大的影响.

关键词 水凝胶, 互穿网络, 机械性能, pH 敏感性

凝胶是指溶胀了的高分子聚合物相互联结, 形成三维空间网状结构, 又在网状结构的空隙中填充了液体介质的分散体系^[1]. 在医药和生物工程中应用较多的是水凝胶^[2]. 水凝胶是一些交联高聚物或共聚物吸收大量水分, 溶胀而成的半固体^[3]. 水凝胶具有优良的理化性质和生物学性质, 可控制药物释放, 并具有生物黏附、生物相容和可生物降解等特性^[4], 目前已用于控释、脉冲释放、触发式释放等新型给药系统的研制. 根据水凝胶对外界刺激的响应情况, 水凝胶可以分为传统水凝胶和智能水凝胶. 前者对环境的变化不敏感, 后者对于外界微小的物理化学刺激, 如温度、电场、磁场、光、pH、离子强度、压力等能够感知、处理并可通过做功来应答^[5]. 由于智能水凝胶能够对外界刺激产生应答^[6], 近年来的研究和开发工作异常活跃, 它已广泛用于细胞分离与培养、物料萃取、固定化酶、药物的控制释放和靶向药物等领域^[7].

智能水凝胶普遍存在着机械强度低的弱点, 这在很大程度上限制了智能水凝胶的应用. 因此, 如何制备力学性能优越的水凝胶已经成为了当今

研究的热点. 水凝胶的机械强度与其溶胀比有着密切的关系, 溶胀比低的凝胶普遍比溶胀比高的凝胶的机械强度高. 目前合成出的强度较高的水凝胶的平衡溶胀比都较低, 其溶胀比一般都在几倍到几十倍之间. Gong, Tanaka 以及 Osada 等以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸以及丙烯酰胺为原料, 合成出了具有双网络结构的水凝胶. 其最大抗压缩强度约为 10.0 MPa, 但该水凝胶的含水率仅为 90%^[8,9]. 李海东等制备了含水率为 70% 左右的聚乙烯醇/羟基磷灰石复合水凝胶, 发现其最大拉伸强度可达到 18.7 MPa^[10]. 张秀荷等采用循环冷冻-解冻法合成了壳聚糖/聚乙烯醇复合水凝胶, 研究发现该水凝胶的最高溶胀比为 12, 最大拉伸强度为 2.2 MPa^[11]. 吴国杰等利用壳聚糖与聚乙烯醇制备了互穿网络型水凝胶, 该水凝胶的最大平衡溶胀比为 20 左右, 最大硬度为 250 kPa^[12]. 由于敏感性水凝胶的环境响应性主要体现在当外界环境改变时凝胶溶胀比会随之发生改变, 因此凝胶的溶胀性能直接影响着凝胶的环境敏感性. 如何制备出强度较好且溶胀比较高的水凝胶, 已经

* 2008-06-26 收稿, 2008-09-12 修稿. 福建省自然科学基金 (基金号 E0510024) 资助项目、福建省青年创新项目 (项目号 2006F3081) 和泉州市技术研究与开发项目 (项目号 2007G11) 资助; ** 通讯联系人, E-mail: zblin@hlm. cn

成为了智能水凝胶研究中的一个急需解决的问题.

水凝胶的 pH 敏感性最早是由 Tanaka^[13] 在测定陈化后的丙烯酸胺的溶胀比时发现的. Katchalsky^[14] 于 1949 年最早由聚甲基丙烯酸制得 pH 敏感性水凝胶. 这类凝胶中含有大量易水解或质子化的酸、碱基团, 如羧基和氨基. 这些基团的解离受外界 pH 的影响, 当外界 pH 变化时, 这些基团的解离程度相应改变, 造成内外离子浓度改变. 另外, 这些基团的解离还会破坏凝胶内相应的氢键, 使凝胶网络的交联点减少, 造成凝胶网络结构发生变化, 引起凝胶溶胀比的变化^[15].

本文以丙烯酸(AA)、2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)以及聚乙烯醇(PVA)为原料, 利用互穿网络技术, 首先制备了 PVA-PAMPS 半互穿网络型水凝胶, 接着制备了 PVA-PAMPS-PAA 三元互穿

网络(T-IPN)型水凝胶. 研究了该三元互穿网络型水凝胶的溶胀性能以及 pH 敏感性. 进一步探讨了线型高分子、柔性高分子交联网络以及刚性高分子交联网络对凝胶抗压缩强度以及压缩应变的影响.

1 实验部分

1.1 药品

2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS, CP); 丙烯酸(AA, CP); 聚乙烯醇 124(PVA, CP); 过硫酸钾($K_2S_2O_8$, CP); N, N' -亚甲基双丙烯酸胺(MBA, CP); 氢氧化钠(NaOH, AR); 氯化钠(NaCl, CP); 浓盐酸(HCl, CP).

1.2 PVA-PAMPS-PAA 三元互穿网络型水凝胶的制备

合成配方见表 1.

Table 1 Feed composition for preparation of T-IPN hydrogels

Sample code	PVA(g)	AA(g)	AMPS(g)	MBA(%) ^a	$K_2S_2O_8$ (%) ^a
Gel1	0.4	4.5	8.0	0.5	0.4
Gel2	0.8	4.5	8.0	0.5	0.4
Gel3	1.2	4.5	8.0	0.5	0.4
Gel4	1.8	4.5	8.0	0.5	0.4
Gel5	0.8	0	8.0	0.5	0.4
Gel6	0.8	2.3	8.0	0.5	0.4
Gel7	0.8	6.4	8.0	0.5	0.4
Gel8	0.8	4.5	2.0	0.5	0.4
Gel9	0.8	4.5	6.0	0.5	0.4
Gel10	0.8	4.5	10.0	0.5	0.4

^a The molar percentage of MBA or $K_2S_2O_8$ of the total monomer

将一定量的 PVA 加入装有搅拌器的 250 mL 三颈瓶中, 加入一定量的蒸馏水, 在 80℃ 下搅拌, 使 PVA 完全溶解. 称取一定量的 AMPS 加入到 100 mL 的烧杯中, 用一定量的蒸馏水将其溶解. 将烧杯中的溶液加入到三颈瓶中, 并向三颈瓶中加入一定量的 N, N' -亚甲基双丙烯酸胺及过硫酸钾. 通氮气约 30 min, 排尽三颈瓶中的氧气, 密封. 在 60℃ 的恒温水浴中反应 4 h, 得到透明凝胶. 将产物放在蒸馏水中浸泡 7 天, 每隔一段时间换 1 次水, 充分洗去未反应的单体及其他杂质, 烘干备用.

将 PVA-PAMPS 水凝胶放入到溶解有过硫酸钾以及 N, N' -亚甲基双丙烯酸胺的丙烯酸水溶液中. 控制溶胀时间以得到丙烯酸含量不同的凝胶, 将凝胶放入密闭容器中, 在 30℃ 的环境下放置 5 h, 使丙烯酸在凝胶中扩散均匀. 将溶胀后的水

凝胶放入 250 mL 三颈瓶中. 通氮气约 30 min, 排尽三颈瓶中的氧气, 密封. 在 60℃ 的恒温水浴中反应 6 h, 得到透明凝胶. 将产物放在蒸馏水中浸泡 7 天, 每隔一段时间换一次水, 充分洗去未反应的单体及其他杂质, 烘干, 得 PVA-PAMPS-PAA 三元互穿网络型水凝胶.

1.3 水凝胶的红外分析

采用 Nicolet Magna-IR 750 傅立叶红外分析测试仪, 样品与 KBr 粉末研细压制成膜进行测试.

1.4 X 射线衍射分析

采用德国 D8 Advanced X 射线衍射仪进行测试, 样品为粉末状, 室温下测试, 扫描范围 $5 \sim 45^\circ$, 扫描速度 $4(^\circ)/\text{min}$.

1.5 凝胶表面形貌分析

将干燥的凝胶喷金处理后, 采用德国 LEO-1530 扫描电镜观察凝胶表面形貌.

1.6 凝胶溶胀速率的测定

将干凝胶切成 $2\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的小片并准确称重,放入 25°C 的蒸馏水浸泡,每隔一定时间取出凝胶,用滤纸擦干凝胶表面的水分,称重. 凝胶的溶胀比(SR)由以下公式计算:

$$\text{SR} = (W_t - W_d) / W_d \quad (1)$$

其中 W_t 为溶胀一定时间后凝胶的质量; W_d 为干凝胶的质量.

1.7 凝胶消溶胀性能的测定

用盐酸或氢氧化钠配置出 pH 值约为 3 和 10 的溶液,用酸度计确定其 pH 值并用 NaCl 将溶液的离子强度调整为 $I = 0.1$. 将在蒸馏水中达到溶胀平衡的水凝胶放入以上配置好的溶液中,每隔一定时间取出凝胶,用滤纸擦干凝胶表面的水分,称重. 凝胶的保水率(WR)由以下公式计算:

$$\text{WR}(\%) = W_t / W_0 \times 100 \quad (2)$$

其中, W_0 为凝胶在蒸馏水中达到溶胀平衡时的质量, W_t 为凝胶放入不同 pH 值溶液中一定时间后的质量.

1.8 凝胶的 pH 敏感性测定

用盐酸以及氢氧化钠配置出不同 pH 值的溶液,用酸度计确定其 pH 值并用 NaCl 将溶液的离子强度调整为 $I = 0.1$. 将干凝胶切成 $2\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的小片并准确称重,放入以上配置好的溶液中. 在 25°C 的条件下使凝胶达到溶胀平衡,取出凝胶,用滤纸擦干凝胶表面的水分,称重. 凝胶的平衡溶胀比 ESR 由以下公式计算:

$$\text{ESR} = (W_e - W_d) / W_d \quad (3)$$

其中 W_e 为凝胶达到溶胀平衡后的质量; W_d 为干凝胶的质量.

1.9 凝胶抗压强度的测定

由于吸水后的凝胶的抗压缩力学性能与橡胶接近,因此用橡胶的压阻实验来表征凝胶的抗压强度. 将干凝胶放入蒸馏水中,控制吸水时间以得到不同溶胀比的凝胶,然后将凝胶放入密闭容器中,在 30°C 的环境下放置 4 h,使凝胶溶胀均匀,凝胶的溶胀比由(1)式计算. 将凝胶切成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的正方体,在 CMT-6104 型万能力学测试仪上进行凝胶的橡胶压阻性能测试,压缩速度为 1 mm/min ,直至凝胶破裂. 凝胶的抗压强度(compression strength)由以下公式计算:

$$\text{CS} = F / S \quad (4)$$

其中 F 为试样截面受到的力, S 为试样的截面

积.

2 结果与讨论

2.1 红外图谱分析

图 1 是 PAMPS、PVA、PAA 以及三元互穿网络型水凝胶的红外图谱. 从图中可以看出, T-IPN 水凝胶包含了 PAMPS 在 1218 cm^{-1} ($\text{S}=\text{O}$ 对称伸缩振动) 处的特征吸收峰、PVA 在 1420 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ 弯曲振动) 处的特征吸收峰以及 PAA 在 1721 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩振动) 处的特征吸收峰. 比较 PVA 以及 T-IPN 的红外图谱可以发现, PVA 上的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰从 1098 cm^{-1} 移到了较低波数 1040 cm^{-1} 处. 这主要是因为 PVA 与 PAA 以及 PAMPS 之间形成了较强的氢键. 通过以上分析可知,已经制备了 PVA-PAMPS-PAA 三元互穿网络型水凝胶.

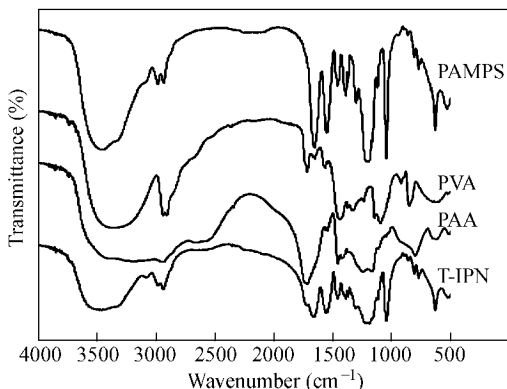


Fig. 1 FT-IR spectra of PVA, PAMPS, PAA and T-IPN hydrogel

2.2 X 射线衍射结果

聚乙烯醇(PVA)是一种结晶型聚合物,其 XRD 图谱在 $2\theta = 20^\circ$ 左右存在一个强的吸收峰;而聚丙烯酸(PAA)以及聚 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(PAMPS)是不结晶交联网状型聚合物. 从图 2 可以看出, PVA 用量为 0.8 g 的 Gel2 不存在任何结晶峰. 而 PVA 用量为 1.2 g 的 Gel3 以及 PVA 用量为 1.6 g 的 Gel4 在 $2\theta = 20^\circ$ 处有比较弥散的吸收峰;并且从图 2 中可以看出,随着样品中 PVA 用量的增加,吸收峰变强. 上述结果表明,当 PVA 用量较少时, PVA 是均匀穿插于 P(AA/AMPS) 网络中的,没有结晶,样品能形成较好的 IPN 结构;但随着 PVA 用量的增加,部分的 PVA 没有均匀的穿插于聚合物网络中,从而有结晶的产生. 并且 PVA 用量越高,结晶度越高.

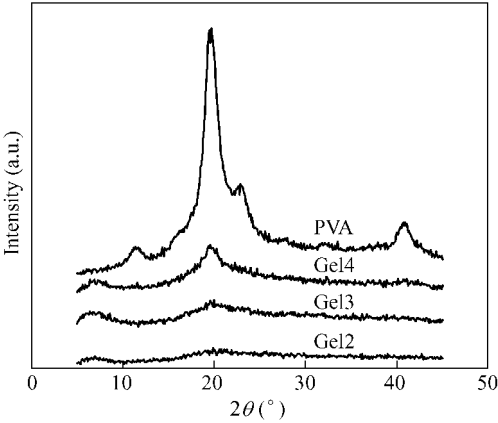


Fig. 2 X-ray diffraction spectrogram of PVA and T-IPN hydrogels with different content of PVA

2.3 凝胶表面形貌分析

图 3(a)、(b)分别是 PVA 用量为 0.8 g 的 Gel2 以及 PVA 用量为 1.6 g 的 Gel4 干凝胶的电镜图. 从图中可以看出, Gel2 表面形貌均匀, Gel4 表面形貌不均匀, 有明显的相分离. 这可能是因为当 PVA 用量过高时, 凝胶中的 PVA 由于不能均匀的穿插于聚合物网络中而形成结晶, 从而使得凝胶表面不均匀.

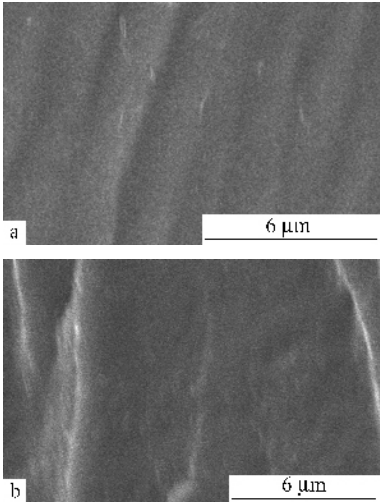


Fig. 3 SEM photographs of T-IPN hydrogels with different contents of PVA
a) Gel2 ; b) Gel4

2.4 凝胶溶胀行为分析

2.4.1 凝胶的溶胀速率 图 4 是不同 PVA 用量的 T-IPN 水凝胶的溶胀速率曲线. 从图中可以看出, 随着 PVA 用量的增加, 凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀比均下降. 但这种下降并不是均匀的, PVA 用量大于 0.8 g 凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀比明显小于 PVA 用量小于 0.8 g 的凝胶. 由于 PVA 分子

链段上的一OH的亲水性明显小于 PAA 分子链段上的一COOH 以及 PAMPS 分子链段上的一SO₃H, 因此, 随着 PVA 用量的增加, 凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀比均减小. 另一方面, 当凝胶中 PVA 用量过高时, 凝胶中的 PVA 由于不能均匀地穿插于聚合物网络中而形成结晶 (这从 XRD 图以及电镜图中已经得到了证实). 结晶部分的 PVA 的溶胀速率以及溶胀比将明显降低, 而且微晶部分的 PVA 能起到物理交联点的作用, 进一步阻碍了凝胶的溶胀. 因此, 当 PVA 用量大于 0.8 g 时, 凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀比均有较大幅度的下降.

图 5、图 6 分别表示的是 AA 以及 AMPS 用量对凝胶溶胀速率的影响. 从图中可以发现, 随着 AA 用量的增加, 凝胶的平衡溶胀比以及溶胀速率均有所下降. 而随着 AMPS 用量的增加, 凝胶的平衡溶胀比以及溶胀速率反而均有所升高. 这主要是因为, 一COOH 是弱电解质基团, 而一SO₃H 是强电解质基团, 因此 AMPS 用量的升高不仅增加了凝胶的亲水性, 而且增加了凝胶内外的渗透压差^[16].

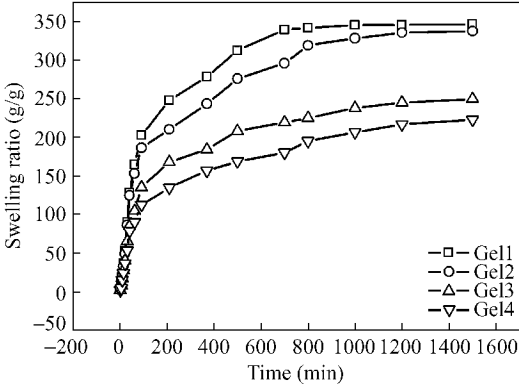


Fig. 4 Influence of the content of PVA on the swelling speed of T-IPN hydrogels

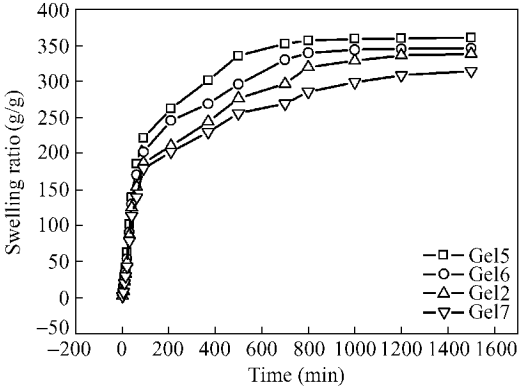


Fig. 5 Effect of the dosage of AA on the swelling speed of T-IPN hydrogels

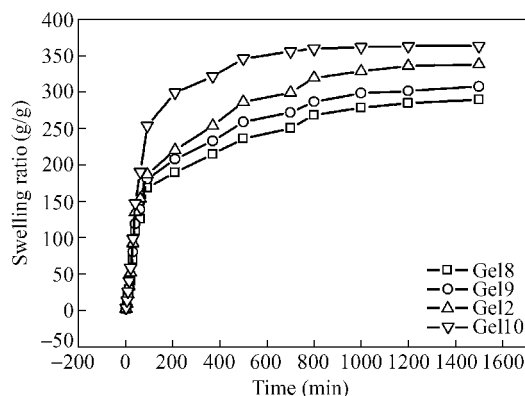


Fig. 6 Influence of the content of AMPS on the swelling speed of T-IPN hydrogels

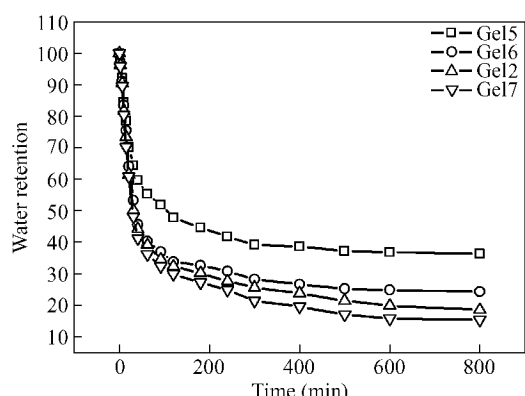


Fig. 7 The deswelling kinetics of T-IPN hydrogels with different dosages of AA at pH = 3.1

2.4.2 凝胶的消溶胀性能 图7是AA用量不同的凝胶在pH=3.1的溶液中的消溶胀曲线.由图可知,随着AA用量的增加,凝胶的消溶胀速率增加,且平衡保水率有明显下降.这主要是PAA是弱酸,其电离度受环境的pH值影响较大.酸性环境抑制了PAA的电离,减弱了凝胶网络中的静电排斥作用,从而使得凝胶的消溶胀速度增加,平衡保水率下降.图8是AA用量不同的凝胶在pH=9.9的溶液中的消溶胀曲线.从图中可以发现,不含PAA的凝胶的消溶胀曲线与在pH=3.1的溶液中相似,而含PAA的凝胶却表现出了截然不同的消溶胀性能.当一块在蒸馏水中达到溶胀平衡的含PAA水凝胶放入pH=9.9的溶液中时,凝胶先是收缩,一段时间后,凝胶反而溶胀.这可能是因为当凝胶刚放入溶液中时,由于外界离子浓度大于凝胶内部的离子浓度,使得凝胶内部的渗透压小于凝胶外部的渗透压,所以凝胶收缩.一段时间后,由于溶液中的Na⁺向凝胶内部迁移,交换了凝胶中的H⁺,这不仅增加了凝胶内部的离子浓度,而且使得凝胶内部的静电排斥力增加,因此凝胶反而会出现一定程度的溶胀^[17].

2.5 凝胶的pH敏感性

AA用量对T-IPN水凝胶pH敏感性的影响如图9所示.从图中可以发现,当外界pH>9.0时,凝胶的平衡溶胀比随着pH的增加出现了突变性地增加,即凝胶表现出了不连续的体积相变.而当外界pH>10.0时,凝胶的平衡溶胀比受pH的影响不大.另外从图中还可以看出,随着凝胶中AA用量的升高,凝胶的这种不连续体积相变的幅度也有着明显的增加.这主要是因为,PAA是弱酸,酸性的外界环境抑制了其分子链段上-COOH的

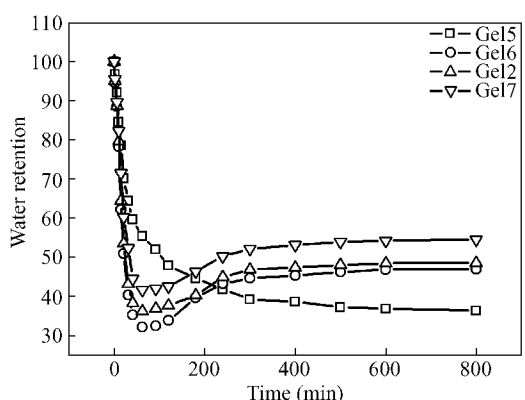


Fig. 8 The deswelling kinetics of T-IPN hydrogels with different dosages of AA at pH = 9.9

电离,减弱了凝胶网络中的静电排斥.而碱性的外界环境会使得羧基上的H⁺被Na⁺取代而变成易电离的羧酸盐,增加了凝胶网络中的静电排斥.因此,随着pH的增加,凝胶的平衡溶胀比在pH=9.0左右出现一个较大的突变,并且突变幅度会随着凝胶中PAA含量的升高而增加.另一方面,当外界pH>10.0时,由于羧基上的H⁺几乎被Na⁺完全取代了,凝胶内部的静电排斥也达到了最大.因此,继续增加外界pH对凝胶的溶胀比影响不大.

2.6 力学性能

2.6.1 组成对三元互穿网络型水凝胶抗压缩性能的影响 在该T-IPN水凝胶中,PAMPS、PAA以及PVA之间不存在任何的化学键,它们之间只有范德华力以及分子链段之间的缠结作用.刚性聚合物网络PAMPS以及柔性聚合物网络PAA相互穿插形成了连续相,线型的PVA通过缠结作用穿插于两个聚合物网络之间.这种结构使得凝胶

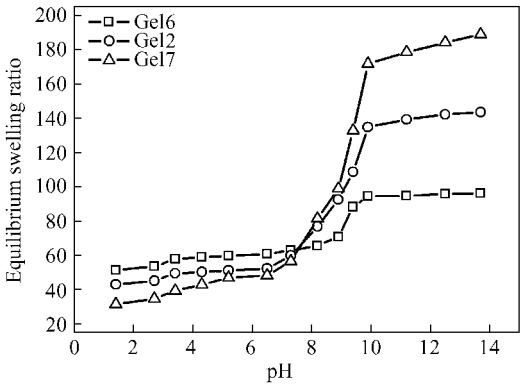


Fig. 9 pH sensitive curves of T-IPN hydrogels with different contents of AA

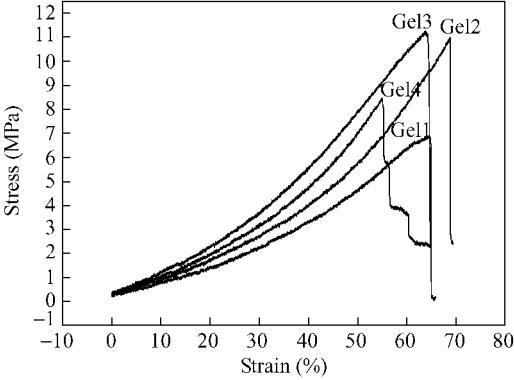


Fig. 10 Influence of content of PVA on the compression strength of T-IPN hydrogels

可以同时具有优越的刚性和弹性性能,从而较大幅度的增加了凝胶的强度.

由于凝胶的抗压缩性能不仅取决于凝胶的组成,还跟凝胶的溶胀比有着密切的关系.因此,在讨论凝胶抗压缩性能与凝胶组成的关系时,统一将凝胶溶胀到 180 倍.

图 10 是 PVA 用量对 T-IPN 水凝胶抗压缩性能的影响.从图中可以看出,当 PVA 用量小于 1.2 g 时,凝胶的抗压缩强度以及压缩应变均随着 PVA 用量的增加而升高.当 PVA 用量为 1.2 g 时,凝胶的抗压缩强度达到最大值,而压缩应变却有明显的减小.而 PVA 用量为 1.6 g 凝胶的抗压缩强度以及压缩应变均有较大幅度的下降.由于 PVA 分子是线型的,因此少量 PVA 的加入会增加凝胶网络的松弛运动,降低凝胶的刚性,提高凝胶的韧性,所以凝胶的抗压缩强度以及压缩应变在 PVA 含量较低时均有明显的增加^[18].当 PVA 用量达到 1.2 g 时,凝胶中的 PVA 会形成少量的结晶,这些晶体的体积较小,在凝胶中能起到物理交联点的作用,从而进一步提高了凝胶的抗压缩强度,然而压缩应变却降低了.当 PVA 用量达到 1.6 g 时,凝胶内部出现了较大的结晶,由于结晶部分的 PVA 的溶胀度以及溶胀速率均小于周围的凝胶,因此,结晶部分的 PVA 在凝胶的溶胀过程中成为应力集中点,而使得凝胶内部出现裂纹.最终导致了凝胶的抗压缩强度以及压缩应变均有较大幅度的下降.

图 11 是 AA 用量对 T-IPN 水凝胶抗压缩性能的影响.由图可知,随着 AA 用量的增加,凝胶的压缩应变有着较大幅度的提高,而抗压缩强度也有一定程度的提高.这可能是因为 PAA 网络的柔

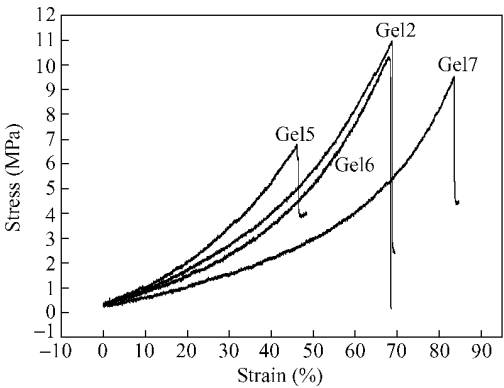


Fig. 11 The compression strength of IPN hydrogels with different content of PAA

顺性比 PAMPS 好,PAA 降低了凝胶的刚性,增加了凝胶的韧性.然而当 AA 用量高于 4.5 g 时,凝胶网络过于柔软,虽然凝胶的压缩应变得到了增加,但凝胶的抗压缩强度反而下降.因此,凝胶在 AA 用量为 4.5 g 时,有着较优越的抗压缩性能以及较大的压缩应变,最大抗压缩强度可达到 10.86 MPa,而压缩应变为 68.64%.

AMPS 用量对凝胶抗压缩性能的影响如图 12 所示.从图中可以看出,当 AMPS 用量小于 8.0 g 时,凝胶的抗压缩强度随着 AMPS 用量的增加而增加,其最大抗压缩强度可达到 12.1 MPa,并且压缩应变几乎没有变化.而 AMPS 用量为 10.0 g 的 Gel10 的抗压缩强度以及压缩应变均有较大幅度的下降.这可能是因为当 AMPS 用量较少时,PAMPS 的刚性网络增加了凝胶的抗压缩强度.而当 AMPS 用量过多时,凝胶变脆,最终导致凝胶的抗压缩强度以及压缩应变均有较大幅度的下降.

2.6.2 溶胀度对三元互穿网络型水凝胶抗压缩性能的影响 图 13 表示的是溶胀比对 T-IPN

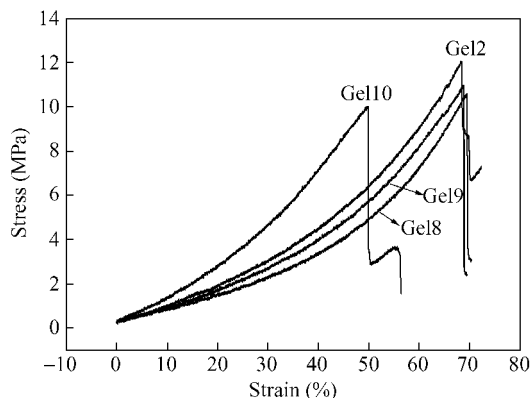


Fig. 12 Effect of the content of AMPS on the compression strength of T-IPN hydrogels

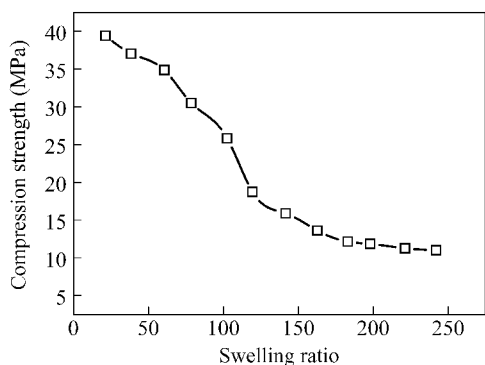


Fig. 13 Influence of swelling ratio on the compression strength of T-IPN hydrogels

水凝胶抗压缩性能的影响。如图所示,当凝胶的溶胀比较低时,凝胶的抗压缩强度随着凝胶溶胀比的增加而急剧下降。然而当溶胀比大于 150 时,凝胶的抗压缩强度随着凝胶溶胀比的增加下降不明显。溶胀比对凝胶强度的影响主要是由于溶胀比

不同的凝胶,聚合物网络密度不同。溶胀比低的凝胶聚合物网络密度高,反之则密度低。对于同一种凝胶来说,网络密度越大,凝胶的强度则越高。因此,凝胶的抗压缩强度会随着凝胶溶胀比的增加而下降。然而当凝胶的溶胀比大到一定程度时,凝胶内部聚合物网络的溶度已经非常低了,凝胶溶胀比的增加对凝胶内部聚合物网络浓度的影响不大,最终导致凝胶的强度下降不明显。

3 结论

利用互穿网络技术,制备了 PVA-PAMPS-PAA 三元互穿网络型水凝胶。红外分析表明,T-IPN 水凝胶中 PVA 上的 C—O 伸缩震动吸收峰从 1098 cm^{-1} 移向了 1040 cm^{-1} 处,这主要是由于 PVA 与 PAA 以及 PAMPS 之间形成了较强的氢键。XRD 及电镜分析表明当 PVA 用量较低时,PVA 能均匀地穿插于凝胶网络中,形成完善的 IPN 结构,当 PVA 用量过高时,部分的 PVA 结晶而使得凝胶出现相分离。当在蒸馏水中达到溶胀平衡的 T-IPN 水凝胶放入 $\text{pH} = 3.1$ 的酸性溶液中时,凝胶迅速消溶胀。而当 T-IPN 水凝胶放入 $\text{pH} = 9.9$ 的碱性溶液中时,凝胶先是消溶胀,一段时间后凝胶反而会出现一定程度的溶胀。另外随着外界 pH 值的升高,凝胶在 $\text{pH} = 9.0$ 左右出现体积突变,表现出 pH 敏感性。这些主要是由于凝胶内外 H^+ 与 Na^+ 的交换引起的。研究还发现,由线型高分子、柔性高分子网络以及刚性高分子网络制备的三元互穿型水凝胶,在溶胀比为 180 的条件下,最大抗压缩强度可达 12.1 MPa 。

REFERENCES

- 1 Zheng Junmin(郑俊民). Pharmaceutical Botany(药用高分子材料学). Beijing(北京): The Medicine Science and Technology Press of China(中国医药科技出版社), 2000. 60 ~ 63
- 2 Yao Kangde(姚康德), Peng Tao(彭涛), Gao Wei(高伟). Polymer Bulletin(高分子通报), 1994, (2): 103 ~ 111
- 3 Lokhande H T, Varadarajan P V. Bioresource Technol, 1993, 45(3): 161 ~ 165
- 4 Kiatkamjornwong S, Chomsaksakul W, Sonsuk M. Radiat Phys Chem, 2000, 59(4): 41 ~ 427
- 5 Lee S J, Park K. Polym Prep, 1994, 35: 391 ~ 393
- 6 Qi Rong(祁荣), He Zhonggui(何仲贵). Journal of Shenyang Pharmaceutical University(沈阳药科大学学报), 2001, 18(6): 447 ~ 451
- 7 Wang Yaming(王亚敏). Foreign Medical Sciences Section On Pharmacy(国外医学药学分册), 1994, 21(5): 297 ~ 300
- 8 Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, Osada Y. Adv Mater, 2003, 15: 1155 ~ 1160
- 9 Tanaka Y, Kuwabara R, Na Y H, Kurokawa T, Gong J P, Osada Y J. Phys Chem B, 2005, 109: 11559 ~ 11562
- 10 Li Haidong(李海东), Xiao Jing(肖静), Cheng Fengmei(程凤梅), Chen Xiangxiong(陈湘雄). Journal of Changchun University of Technology (Natural Science Edition)(长春工业大学学报(自然科学版)), 2007, 28(3): 337 ~ 342
- 11 Zhang Xiuhe(张秀荷), Zhang Zhenfang(张振方), Tong Xin(童昕). Transactions of Shenyang Ligong University(沈阳理工大学学报), 2007, 26

(3) 77 ~ 81

12 Wu Guojie(吴国杰),Cui Yingde(崔英德),Liu Ning(柳宁),Huang Caihuan(黄才欢). Modern Chemical Industry(现代化工),2006,26(7) :159 ~ 163.

13 Tanaka T,Fillmore D,Sun S,Nishio I,Swislow G,Shah A. Phys Rev Lett,1980,45(20) :1636 ~ 1639

14 Katchalsky A. Experientia,1949,5 :318 ~ 319

15 Lee W F,Tu Y M. Appl Polym Sci,1999,64 :1701 ~ 1712

16 Zhuo Renxi(卓仁禧),Zhang Xianzheng(张先正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1998,(1) :39 ~ 43

17 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. New York :Cornell Univ Press,1953. 577 ~ 580

18 Cai Yong(蔡勇),Yang Rongjie(杨荣杰). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),2007,24(4) :102 ~ 104

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PVA-PAMPS-PAA T-IPN HYDROGELS

YUAN Conghui¹, YU Na¹, LIN Songbai^{1, 2}, KE Airu¹, QUAN Zhilong¹

(¹ College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021)

(² Liming Vocational University, Quanzhou 362000)

Abstract Ternary interpenetrating polymer networks (T-IPN) hydrogels composed of poly(vinyl acohol) (PVA), poly(acrylic acid) (PAA) and poly(2-acrylamido-2-methyl propyl sulfonic acid) (PAMPS) were synthesized by solution polymerization of acrylic acid (AA), 2-acrylamido-2-methyl propyl sulfonic acid (AMPS) and PVA. Fourier-transform infrared (FT-IR) was used to confirm the chemical structure of the T-IPN hydrogel. In FT-IR spectra, the peak of C—O stretching shifts to low wave numbers. This is attributed to the formation of strong hydrogen bond between PVA and PAA and PAMPS. The crystallinity properties of T-IPN hydrogels were investigated by X-ray diffraction spectrogram (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the hydrogel forms perfect IPN networks when the content of PVA is low. However, when the content of PVA is high, the crystallization of PVA increases, and phase separation is formed. The swelling properties of the T-IPN hydrogels were studied, the results show that the equilibrium swelling ratio of the T-IPN hydrogels ranges from 200 to 340. The T-IPN hydrogel exhibits completely different deswelling properties in acid solutions and basic solutions, and this T-IPN hydrogel exhibits discontinuous volume phase transition when the pH of the solution is about 9.0. The compression strength of T-IPN hydrogels was also studied. The results show that T-IPN hydrogels composed of linear polymer, flexible polymer network and rigid polymer network exhibit both high swelling ratio and high compression strength. When the swelling ratio of the T-IPN hydrogels is 180, the maximum compression strength of the hydrogel is about 12.1 MPa. Further investigation shows that the compression strength and compression strain are influenced by the composition and the swelling ratio of the hydrogels.

Keywords Hydrogels, Interpenetrating polymer networks (IPN), Mechanical strength, pH sensitive