

高弹性聚丙烯酰胺水凝胶的制备及拉伸性能研究

肖新才 张瑞连 熊小翠 胡蓉蓉 马文婷

(中南民族大学 药学院, 武汉 430074)

摘要 为了提高水凝胶的弹性性能,采用微凝胶法制备了高弹性的聚丙烯酰胺(PAAM)水凝胶.先采用沉降聚合法制备了PAAM微凝胶,再以此充当交联剂代替传统的化学交联剂和引发剂,制备了高机械性能的PAAM水凝胶.同时探讨了丙烯酰胺浓度、凝胶成型温度、微凝胶与水的体积比对PAAM水凝胶弹性性能的影响.结果表明:随着丙烯酰胺浓度的增大,凝胶柱的弹性模量变大;随微凝胶成型温度越高,形成的水凝胶的弹性模量越小;当微凝胶与水的体积比为1:1时,水凝胶的弹性模量较大,增加或减少微凝胶的量均会使得水凝胶的弹性模量变小.

关键词 聚丙烯酰胺;微凝胶;高弹性;微凝胶法;弹性模量

中图分类号 TQ460.1;R944.1 **文献标识码** A **文章编号** 1672-4321(2017)01-0047-05

Preparation and Tensile Property of Highly Elastic Polyacrylamide Hydrogel

Xiao Xincan, Zhang Ruilian, Xiong Xiaocui, Hu Rongrong, Ma Wenting

(School of pharmaceutical Sciences, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract To improve the elasticity of the hydrogels, microgel method was applied to prepare highly elastic polyacrylamide (PAAM) hydrogel. PAAM microgels were prepared by sedimentation polymerization, then highly elastic PAAM hydrogel was prepared using the microgels as the crosslinker instead of the traditional chemical crosslinker and initiator. The effects of acrylamide concentration, polymerization temperature, volume ratio of the microgels and water on the elasticity of the hydrogels were investigated. The results indicated that the elasticity modulus of PAAM hydrogel increased with the increase of acrylamide concentration and decreased with the polymerization temperature. The modulus was largest when the volume ratio of the microgels and water was 1:1, which would decrease regardless of decreasing or increasing the microgels content.

Keywords polyacrylamide; microgel; high elasticity; microgel method; elasticity modulus

聚丙烯酰胺(PAAM)具有典型的三维网络结构、无毒副作用、性能稳定,被广泛应用于生物水凝胶的制备^[1],如蛋白质分离^[2,3]、药物释放^[4,5]、土壤改良剂^[6]等.由于PAAM水凝胶的机械强度较低,使其在强度要求相对较高的领域,如人工肌肉骨骼、记忆开关元件、机械传动装置及生物传感器等的应用受到很大的限制.传统的提高水凝胶机械强度的方法有增加交联密度、降低凝胶溶胀度、引入纤维状

增强剂、制备互穿网络(IPN)等^[7],但操作较繁琐,或与水凝胶的机械性能的改善能力有限,或改变了PAAM其本身的性能,使PAAM水凝胶应用受限.

传统的凝胶以N,N-亚甲基双丙烯酰胺为化学交联剂来制备.近年来,诸多研究者按此模式,通过构建聚合物的交联来改变水凝胶的机械强度,如构建拓扑结构^[8]、双网络结构^[9-11]、复合结构^[12],及加入纳米凝胶作为交联剂制备水凝胶^[13-15]等.利用活

收稿日期 2016-09-14

作者简介 肖新才(1971-)男,教授,博士,研究方向:药用高分子材料,E-mail:xcxiao@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21276287,20976202);中央高校基金科研业务费专项(CZW15017);中南民族大学学术团队资助项目(XTZ15013)

性纳米粒子如锂皂石^[15]、氧化石墨烯^[16]、离子^[17]、二氧化硅^[18]、粘土^[19]、活性纳米凝胶^[20]等代替传统的交联剂来制备水凝胶,虽能大大提高水凝胶的机械性能,但过程复杂,影响因素不易控制,成本增加。

利用材料自身形成微凝胶作为交联剂制备高弹的水凝胶,由于没有其他粒子的加入,制备的凝胶成分更纯,性能更易控制,且制备过程简易、方便,具有很强的实用性。制备微凝胶的方法较多,如谭雪梅等^[21]采用反相微乳液聚合法、自组装辅助聚合法^[22-24]、光聚合法^[25]等。本文采用采用微凝胶制备高弹性 PAAM 水凝胶,为简化实验操作,采用沉降聚合法^[20](制备过程见图1),并探讨了丙烯酰胺的浓度、凝胶成型温度、微凝胶与水的比例等因素对聚丙烯酰胺水凝胶弹性性能的影响,以期获得制备高弹性 PAAM 水凝胶的相关条件,为开发高弹性 PAAM 的新应用奠定基础。

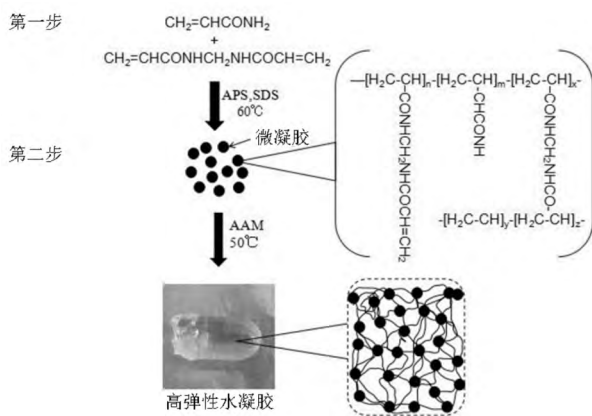


图1 微凝胶法制备 PAAM 水凝胶示意图

Fig.1 Schematic illustration of proposed model of PAAM hydrogels

1 实验方法

1.1 材料和仪器

丙烯酰胺(AAM 99.9%)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)购于 Biosharp 公司,过硫酸铵(APS, AR 级)、十二烷基硫酸钠(CP 级)、无水乙醇(分析纯)购于中国医药集团上海化学试剂有限公司。

真空冷冻干燥仪(DRY-LYO 型,丹麦 HETO), DF-10VS 型集热式恒温磁力搅拌、SHZ-DIII 型循环水真空泵(巩义市予华仪器),电热鼓风干燥箱(101-1A 型,天津市泰斯特),电子天平(AR2140 型,上海奥豪斯),透射扫描电镜(FEI Tecnai G20 S-Twin 型,200 kV),低温恒温槽(DC-0506,武汉世纪

超杰)场发射电镜(SU8010,日本 HITACHI),高铁伺服控制拉力试验机(AI-7000M,高铁检测仪器)。

1.2 活性 PAAM 微凝胶的制备

利用沉降聚合法制备微凝胶:取 50 mL 水于三颈烧瓶中,通氮气 5 min 后加入 0.71 g (0.01 mol) AAM,搅拌溶解,加入 0.0616 g (4 mmol) BIS, 0.027 g APS,搅拌溶解,再加入 0.27 g 十二烷基硫酸钠(表面活性剂),溶解完全后,于 60°C 水浴中反应,转速为 300 r/min,反应 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 min 后,置于冰水浴中终止反应。

1.3 PAAM 水凝胶的制备

取一定量的 PAAM 微凝胶和一定量的水,加入一定量的 AAM(具体用量见表1),搅拌溶解,通 5 min 氮气,将其倒入两头开口的玻璃管中,封好,置于一定温度下反应 24 h,即得 PAAM 凝胶,放置,进行拉伸试验,检测它的抗拉伸能力,将凝胶冻干,备用。

表1 制备 PAAM 水凝胶的成分比例

Tab.1 Ingredient proportions of for preparation of PAAM hydrogels

PAAM 水凝胶	$c(\text{AAM}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\varphi(\text{微凝胶} : \text{超纯水})$
PAAM _{t_a-t_b} -0.8	0.80	1 : 1
PAAM _{t_a-t_b} -1.06	1.06	1 : 1
PAAM _{t_a-t_b} -1.33	1.33	1 : 1
PAAM _{t_a-t_b} -1.60	1.60	1 : 1
PAAM _{t_a-t_b} -1.86	1.86	1 : 1
PAAM _{t_a-t_b} -2.13	2.13	1 : 1
PAAM45-50-1	1.60	3 : 1
PAAM45-50-2	1.60	2 : 1
PAAM45-50-3	1.60	1 : 2
PAAM45-50-4	1.60	1 : 3
PAAM45-50-5	1.60	1 : 4

注:t_a表示 PAAM 微凝胶的聚合时间;t_b表示制备 PAAM 凝胶柱时的反应温度

1.4 微凝胶形貌和粒径的表征

取一定量的微凝胶溶液,用动静态仪测量其粒径。在微凝胶溶液中加入 0.3% 的阻聚剂,用截留分子量为 12000 ~ 14000 的透析袋装好,置于超纯水中透析 7 d,每天换 2 次水,冷冻干燥,取适量表面镀金,置于场发射电镜下观察其结构。

1.5 凝胶拉伸测试和形貌表征

将制备成型的水凝胶从模具中取出、洗净,用高铁伺服控制拉力试验机作力学性能检测,拉伸率的计算公式为:

$$\text{拉伸率}(\%) = \frac{\text{伸长量}}{\text{初始长度}} \times 100\% \quad (1)$$

由虎克定律: $\Delta l = \frac{FL}{EA}$; $\sigma = \frac{F}{A}$, $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$, Δl 为凝胶柱变化长度, l 为凝胶柱初长度, A 为凝胶柱截面积, F 为凝胶柱受的拉力,得 PAAM 凝胶柱的弹性模量

计算公式为:

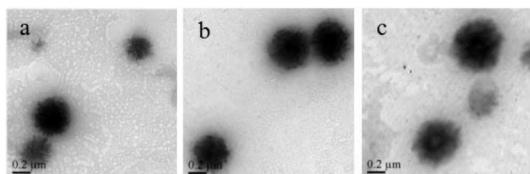
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2)$$

将制备成型的水凝胶冷冻干燥,切出横切面,切面镀金,置于场发射电镜下观察其结构.

2 结果与分析

2.1 活性微 PAAM 水凝胶的形貌观察

取适量微凝胶溶液,于透射电镜下观察,结果见图 2. 由图 2 可见,活性 PAAM 微凝胶分为大小两类粒子,粒子均类似球状,不平整,随着反应时间的加长,由于表面活性剂的作用,微凝胶的直径微增大. 而沉降聚合中表面活性剂的加入延长了成核时间和沉淀时间,控制了微凝胶的粒径. 表面活性剂能包裹在聚合物的表面,阻碍聚合反应的进行,使其得直径约为 300 ~ 400 nm.



a) 35 min; b) 40 min; c) 45 min

图 2 不同反应时间下透射电镜下的微凝胶

Fig.2 TEM of microgels under different reaction time

图 3 为反应 40 min 的微凝胶的扫描电镜图. 由图 3 可见,微凝胶表面不平整,呈菊花状,上面分布一些小粒子(尺寸约几十纳米),球形度不平整,尺寸不均一,与透射电镜结果相符.

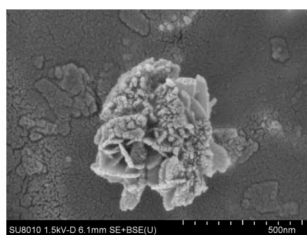


图 3 反应 40 min 的微凝胶的扫描电镜图

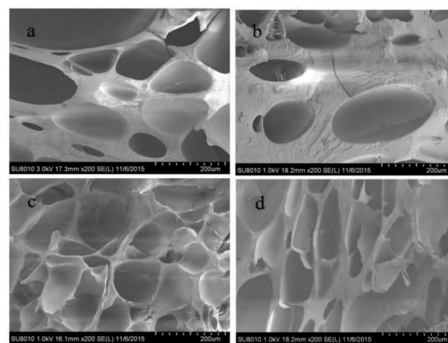
Fig.3 SEM photograph of microgels under reaction for 40 min

2.2 以微凝胶作为交联剂制备 PAAM 水凝胶的影响因素

2.2.1 微凝胶聚合时间对凝胶柱弹性的影响

图 4 为不同微凝胶聚合时间下制备凝胶柱的横截面的扫描电镜图. 由图 4 可见,不同交联剂制备的凝胶微观结构存在着一定的区别. 化学交联剂法制备的凝胶表现出大孔洞结构,以 15 min 微凝胶制备的凝胶,其微观结构与化学交联剂法制备凝胶一

致;当微凝胶反应 40 min 时,凝胶结构为细小的密集的孔洞,孔边缘薄;45 min 则孔洞更细. 故微凝胶的反应时间越长,凝胶柱微观结构中孔洞越密集,微凝胶增加了 PAAM 链条之间交联的均匀性,形成的凝胶具有多孔结构. 单体发生聚合反应时,以微凝胶为聚合中心,利用上面的活性键进行结合,微凝胶作为交联剂和引发剂来开始 AAM 的聚合反应,有规律地进行 PAAM 链条的增长.



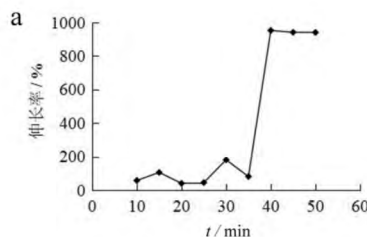
a) 以 BIS 为交联剂制备凝胶;

b) PAAM35-50-1.60; c) PAAM40-50-1.60; d) PAAM45-50-1.60

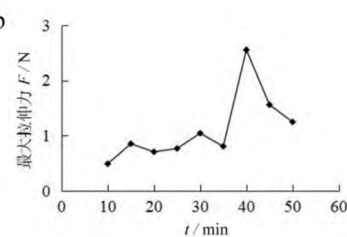
图 4 凝胶柱横截面的扫描电镜图

Fig.4 SEM photograph of cross section of gel columns

图 5 为不同聚合时间微凝胶制备的凝胶柱断裂时的最大伸长率和最大的力.



a) 聚合时间对伸长率的影响



b) 聚合时间对最大拉伸力的影响

图 5 不同聚合时间对凝胶柱弹性的影响

Fig.5 Effect of different polymerization time on elasticity of gel columns

图 5a 中当 AAM 浓度一定,聚合时间 10 ~ 35 min 时,PAAM 凝胶柱伸长率无明显影响,40 min 时,凝胶的最大伸长率突然变大,直至 50 min 后. 图 5b 中 35 min 前凝胶的拉力变化不大,40 min 时凝胶柱的最大拉伸力变大,45 min 后又降低,由于凝胶

的刚性变小,使得达到同一长度的拉力变小.由于聚合40 min的微凝胶处于突变点上,性能不稳定,故后续实验均采用聚合45 min的微凝胶制备凝胶柱.

2.2.2 AAM 浓度对凝胶柱弹性的影响

图6为AAM浓度对凝胶柱弹性模量的影响.利用反应45 min的微凝胶制备凝胶柱,50℃下反应,图6中可见随着单体AAM的增加,凝胶柱的弹性模量和刚性也变大,由于随着单体量的增加,凝胶柱的内部结构变得紧密,拉伸所需要力也越大,故凝胶柱的弹性模量增大.

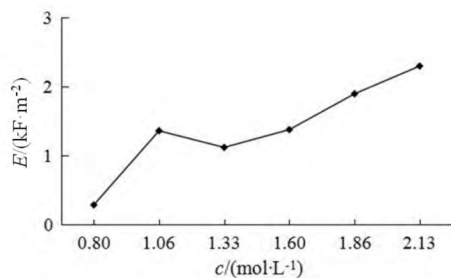


图6 不同AAM浓度对凝胶柱弹性模量的影响

Fig. 6 Effect of different concentrations of AAM on elasticity modulus of gel column

2.2.3 微凝胶与水比例对凝胶柱弹性的影响

图7为微凝胶与水比例对凝胶柱弹性的影响.取聚合45 min的微凝胶,用不同量的水对其进行稀释,在50℃下制备凝胶柱,图7中当微凝胶的量和水的体积比为1:1时,凝胶柱的弹性模量最大,增加或减少微凝胶的量均使弹性模量减小;当微凝胶与水的体积比大于1:1时,由于微凝胶过多,使AAM单体成聚合物后聚合物之间接点变多,凝胶的柔韧性变大;当微凝胶于水的体积比小于1:1时,作为接点的微凝胶减少,AAM单体间聚合不牢固,出现滑动,使拉伸到一定长度的拉力变小,凝胶柱的弹性模量变小.

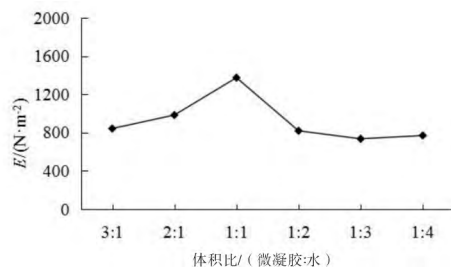


图7 同微凝胶与水比例对凝胶柱弹性的影响

Fig. 7 Effect of different volume ratio of microgels and water on elasticity of gel column

2.2.4 反应温度对凝胶柱弹性的影响

图8为改变凝胶柱的制备温度对凝胶柱弹性模

量的影响.由图8可见,反应温度越低,凝胶的弹性模量越大,随着反应温度增高,凝胶柱的柔韧性变大,温度越低反应时间越长,35℃时凝胶柱彻底成型需要3 d以上,而到了70℃只需要约1 h就能凝固.说明凝胶柱成型温度对凝胶柱的刚性有一定影响,低温成型的凝胶由于成型时间长,AAM单体缓慢聚合,使骨架比较规整,弹性模量大;而高温下AAM单体暴聚,使得聚合物骨架较松散,故弹性模量小,刚性小.

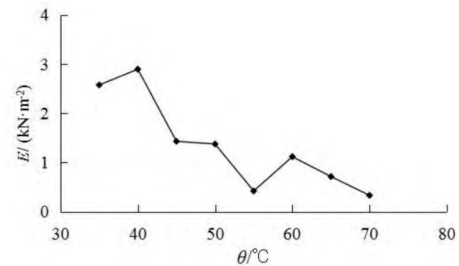


图8 不同温度下制备的凝胶柱的拉伸受力

Fig. 8 Effect of different temperature on elasticity properties

4 结语

采用微凝胶法,制备了具有高弹性的PAAM水凝胶,当微凝胶聚合时间达到40 min时,水凝胶弹性急剧增加,时间越长,利用其制备的水凝胶越柔软,弹性模量越小.随着AAM单体量的增加,水凝胶的硬度变大.在微凝胶和水的体积比为1:1时,凝胶柱的弹性模量最大.制备凝胶柱的反应温度越高,弹性模量越小,而成型越快.

参考文献

- [1] Labarre D, Laurent A, Lautier A, et al. Complement activation by substituted polyacrylamide hydrogels for embolisation and implantation [J]. *Biomaterials* 2002, 23(11): 2319-2327.
- [2] Lu J J, Liu S R, Pu Q S. Replaceable cross-linked polyacrylamide for high performance separation of proteins [J]. *J Proteome Res* 2005, 4(3): 1012-1016.
- [3] Chihiro A, Takashi S, Toshifumi T. Affinity-trap polyacrylamide gel electrophoresis: a novel method of capturing specific proteins by electro-transfer. [J]. *Seibutsu Butsuri Kagaku* 2014, 58(2): 30-32.
- [4] Setty C M, Deshmukh A S, Badiger A M. Hydrolyzed polyacrylamide grafted carboxymethylxyloglucan based microbeads for pH responsive drug delivery [J]. *Int J*

- Biol Macromol 2014 67(3):28-36.
- [5] Setty C M ,Deshmukh A S ,Badiger A M. Hydrolyzed polyacrylamide grafted maize starch based microbeads: Application in pH responsive drug delivery [J]. Int J Biol Macromol 2014 70(8):1-9.
- [6] 张 健 魏占民 韩 冬 等. 聚丙烯酰胺对盐渍化土壤水分垂直入渗特性的影响 [J]. 水土保持学报, 2015 29(3):256-261.
- [7] Xiang Y Q ,Peng Z Q ,Chen D J. A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties [J]. Eur Polym J 2006 42(9):2125-2132.
- [8] Fleury G ,Schlatter G ,Brochon C et al. Topological polymer networks with sliding cross-link points: the “sliding gels” relationship between their molecular structure and the viscoelastic as well as the swelling properties [J]. Macromolecules 2007 40(3):535-543.
- [9] Rebecca E W ,Creton C ,Brown H R ,et al. Large strain hysteresis and mullins effect of tough double-network hydrogels [J]. Macromolecules , 2007 , 40 (8) : 2919-2927.
- [10] Fei X ,Xu S ,Feng S ,et al. Mechanically strengthened double network composite hydrogels with high water content: a preliminary study [J]. J Polym Res 2011 18(5):1131-1136.
- [11] Chen Q ,Wei D ,Chen H et al. Simultaneous enhancement of stiffness and toughness in hybrid double-network hydrogels via the first ,physically linked network [J]. Macromolecules 2015 48(21):8003-8010.
- [12] Li P ,Xu K ,Ying T et al. A novel fabrication method of temperature-responsive poly (acrylamide) composite hydrogel with high mechanical strength [J]. Polymer , 2013 54(21):5830-5838.
- [13] Xia L W ,Xie R ,Ju X J ,et al. Nano-structured smart hydrogels with rapid response and high elasticity. [J]. Nat Commun 2013 4(7):375-381.
- [14] Yang J ,Han C R ,Duan J F ,et al. Mechanical and viscoelastic properties of cellulose nanocrystals reinforced poly (ethylene glycol) nanocomposite hydrogels [J]. ACS Appl Mater Interfaces ,2013 ,5(8):3199-3207.
- [15] Li C ,Mu C ,Lin W et al. Gelatin effects on the physico-chemical and hemocompatible properties of gelatin/PAAm/laponite nanocomposite hydrogels. [J]. ACS Appl Mater Interfaces 2015 7(33):18732-18741.
- [16] Das S ,Irin F ,Ma L ,et al. Rheology and morphology of pristine graphene/polyacrylamide gels. [J]. ACS Appl Mater Inter 2013 5(17):8633-8640.
- [17] Yang C H ,Wang M X ,Haider H ,et al. Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations. [J]. ACS Appl Mater Inter 2013 5(21):10418-10422.
- [18] Lin W C ,Fan W ,Marcellan A ,et al. Large strain and fracture properties of poly(dimethylacrylamide)/silica hybrid hydrogels [J]. Macromolecules ,2010 ,43 (5) : 2554-2563.
- [19] Zhang Q ,Li X ,Zhao Y et al. Preparation and performance of nanocomposite hydrogels based on different clay [J]. Applied Clay Science 2009 46(4):346-350.
- [20] Xia L W ,Rui X ,Ju X J ,et al. Nano-structured smart hydrogels with rapid response and high elasticity. [J]. Nat Commun 2013 4(7):375-381.
- [21] 谭雪梅 万 涛 胡俊燕 等. 聚合物智能纳米凝胶的反相微乳液聚合合成与性能 [J]. 高分子材料科学与工程 2014 30(5):20-24.
- [22] 李祯珍 周淑彦 袁红静 等. 自组装辅助聚合法制备纤维素基温度/pH 双敏感性荧光纳米凝胶 [J]. 高等学校化学学报 2014 35(7):1608-1614.
- [23] 肖新才 邓萌萌 肖 咪 等. 自组装法制备丝心蛋白微球 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版) 2016 35(1):50-54.
- [24] 童 霞 王 飞 于 明 等. 溶剂稳定的钨纳米颗粒自组装体的控制合成 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版) 2009 28(1):4-7.
- [25] 乔向利 侯征迟 盛康龙 等. 光聚合对聚异丙基丙烯酸酰胺纳米凝胶粒径及形状的控制 [J]. 微纳电子技术 2003 21(7):523-525.