

研究简报

基于氢键自修复的交联型聚酰胺胺化学凝胶的制备与性能研究

刘 杨, 王晓飞, 史传英, 黄晓文, 魏燕彦*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042)

摘要:通过试管倒立法和流变学测试对交联型聚酰胺胺凝胶的形成进行了判定。实验结果表明, 直观的试管倒立法对聚酰胺胺凝胶形成的判定是有效的。通过对影响凝胶形成的各因素分析发现, 在 $R=1.25$ 、反应温度 50°C 、甲醇溶剂中制备的凝胶在单体质量浓度大于 22% 时能够形成凝胶, 且符合 IPN 凝胶的制备要求。通过对聚酰胺胺(PAMAM)、 N,N -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和 N -氨乙基哌嗪(AEPZ)的红外分析可以看出, 本文中 MBA 与 AEPZ 可以发生交联反应, 生成 PAMAM, 同时对加入 LiBr 的 PAMAM 和未加入 LiBr 的 PAMAM 红外分析表明, 交联聚酰胺胺中含有丰富的氢键相互作用, 为材料的自修复提供了可能。通过对 PAMAM-1(单体质量浓度 22%)、PAMAM-2(单体质量浓度 27%) 和 PAMAM-3(单体质量浓度 32%) 的平衡溶胀率测试可以看出, PAMAM-1 具有最大的溶胀率。通过对三者的动态模量测试, PAMAM-1、PAMAM-2 和 PAMAM-3 的 G' 分别为 5000Pa 、 15000Pa 和 24000Pa , 说明凝胶具有良好的弹性。以 PAMAM-3 为例表征了材料的自修复过程, 表明制备的交联型聚酰胺胺能够通过氢键及物理的相互作用对材料进行修复, 在药物缓释等方面有潜在应用。

关键词:可逆非共价键; 氢键; 交联型聚酰胺胺凝胶; 自修复

随着现代科技的发展, 高分子材料越来越广泛的应用在各个领域中, 但在材料的加工和使用过程中其内部结构会出现裂纹, 而这种裂纹很难检测和修复, 导致材料的机械性能下降, 甚至失效。受自然界生物体在受损伤后可以自愈的启发, 研究人员通过结构与功能设计, 在人造材料中实现了自修复功能, 从而延长了材料的使用寿命, 增加了材料的安全性能及节约能源。自修复材料已经引起了人们的广泛关注^[1~6]。

自修复材料通常分为两类, 分别为外植型自修复材料和本征型自修复材料。外植型自修复材料是将修复剂事先包埋在材料中, 当材料出现微裂纹时, 包埋在其中的修复剂会被释放出来, 在裂纹处发生反应, 修复裂纹, 外植型自修复材料一般分为微胶囊体系和中空纤维体系。White 和 Sottos 等^[7,8]最先系统地研究了微胶囊体系, 裂纹修复比率达到 90% 以上。Dry 等^[9,10]最初创造出中空纤维自修复体系, 当材料发生损伤破坏后, 不断扩展的裂纹导致液芯纤维破裂, 使修复剂释放出来粘合裂纹, 使基体材料的力学性能和使用性能得到一定程度或全部的恢复。本征型自修复材料不需要预先包埋修复剂, 自身的物质就可以修复裂纹, 这类材料的共同特征是分子网络中一般含可逆共价键或可逆非共价键, 本征型自修复材料可以实现重复修复, 是自修复材料未来的发展方向。于正洋等^[11]研究了基于 Diels-Alder 反应的热可逆自修复聚氨酯, 其一次修复效率可达 71% , 同一受损部位经过 3 次刻划-修复后, 其修复效率仍能达到 35% 。Deng 等^[12]利用酰胺键的动态可逆性, 制备了一种 pH 响应的聚合物凝胶, 在酸性条件下实现了溶胶-凝胶转换的相变。Deng 等^[13]又将酰胺键和双硫键结合在同一体系制备了新型动态聚合物凝胶, 该凝胶在酸性($\text{pH}=3.6$)条件下利用酰胺键的可逆交换实现自修复, 在碱性($\text{pH}=9$)条件下通过双硫键的交

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.01.004

收稿:2018-09-20;修回:2019-06-21;

基金项目:国家自然科学基金(51103078);

作者简介:刘杨(1994-),男,在读硕士,研究方向为功能与特种高分子材料;

* 通讯联系人:魏燕彦(1978-),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为 3D 打印光敏树脂、自修复聚氨酯、吸水膨胀丙烯酸酯橡胶等。E-mail: yywei@qust.edu.cn.

换反应实现自修复。但由于可逆共价键自修复材料的修复时间较长,因此又发展了可逆非共价键自修复体系^[14]。Chen 等^[15]报道了一种多重氢键刷自修复体系,通过精心设计软段和硬段的比例,实现了材料强度和自修复性能的提高。Wei 等^[16]报道了一种基于聚丙烯酸和三价铁离子的自修复水凝胶,自由三价铁离子的高移动性和动态离子键能够使水凝胶在受到破坏后得到较快的修复。Zhang 等^[17]利用双苯并-24-冠-8 与二级铵盐的主-客体作用,制备了具有自修复功能的超分子凝胶。

化学凝胶具有比较好的机械性能,作为结构材料广泛的用于涂料、复合材料以及生物材料中,相比于物理凝胶,具有更好的力学强度和耐溶剂性^[18~20]。因此,赋予化学凝胶修复性,可提高其使用寿命。聚酰胺胺是由 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和 *N*-氨乙基哌嗪(AEPZ)聚合得到,当 MBA 与 AEPZ 的单体摩尔投料比 $R(R=)$ >1.2 时,聚酰胺胺能够形成交联结构^[21]。但以往报道的聚酰胺胺凝胶大多是物理凝胶,因此本文将其制备成化学凝胶,以期得到更高力学性能的自修复凝胶材料。另外,本文制备的交联型聚酰胺胺适用于互穿聚合物网络(IPN)的第二网络。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;*N*-氨乙基哌嗪(AEPZ),99.5%,阿克苏诺贝尔;甲醇,分析纯,天津市人船化学试剂科技有限公司;溴化锂(LiBr),99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 自修复交联型聚酰胺胺(PAMAM)凝胶的制备

聚酰胺胺是由 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和 1-(2-氨乙基)哌嗪(AEPZ)聚合得到,当 MBA 与 AEPZ 的单体摩尔投料比 $R(\text{MBA}:\text{AEPZ}) \geq 1.2$ 时,聚酰胺胺能够形成交联结构^[21]。因为 AEPZ 各种氨基团的反应不等活性,仲胺反应活性大于伯胺的反应活性,因此,在反应初期,MBA 中大量的 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 AEPZ 的仲胺($-\text{NH}-$)反应,生成中间体 I,少量的 $\text{C}=\text{C}$ 双键和伯胺($-\text{NH}_2$)反应生成中间体 II,再继续反应生成支化结构,最后形成交联聚酰胺胺。反应机理如图 1 所示。

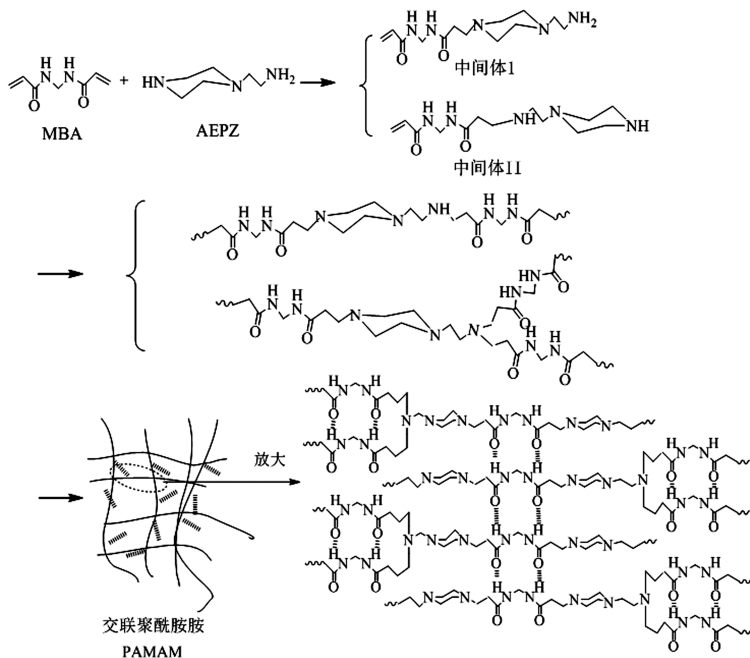


图 1 交联型聚酰胺胺反应机理

Figure 1 Reaction principle of crosslinking polyamide amine

本文选用 MBA 与 AEPZ 的单体摩尔投料比分别为 $R=1.25$ 和 1.5 ,来合成交联聚酰胺胺,研究不同单体摩尔投料比、不同单体浓度、不同溶剂、不同温度对聚酰胺胺凝胶率、凝胶时间的影响,进而得到合成交联聚酰胺胺的最佳条件。按照表 1~表 4 所示的条件,首先称取 MBA 置于 100mL 烧杯中,加入 10g 溶剂混合均匀,然后在磁力搅拌下 5min 内缓慢滴 AEPZ,常温下搅拌 15min,使单体全部溶解,然后快速倒入玻璃模具中,密封,置于真空干燥箱中保温一定时间,得到交联型聚酰胺胺凝胶。表 1~表 2 中 $MBA=2.88g$, $AEPZ=1.92g$ 的水溶液(甲醇溶液)是在室温下的饱和溶液,若经过 72h 后仍然不能形成凝胶,则停止测试。表 3~表 4 中 $MBA=2.88g$, $AEPZ=1.61g$ 的水溶液(甲醇溶液)是在室温下的饱和溶液,若经过 72h 后仍然不能形成凝胶,则停止测试。

表 1 在 $R=1.25$,反应温度 $T=25^{\circ}C$ 下交联聚酰胺胺反应物、溶剂及用量

Table 1 Crosslinking of polyamide amine reactants, solvents and dosages at $R=1.25$, $T=25^{\circ}C$

编号	MBA/g	AEPZ/g	溶剂类型	溶剂用量/g	单体浓度(质量分数)/%
1.25-25-M-1	0.18	0.12	甲醇	10	2.9
1.25-25-M-2	0.31	0.21	甲醇	10	4.9
1.25-25-M-3	0.48	0.32	甲醇	10	7.4
1.25-25-M-4	0.72	0.48	甲醇	10	10.7
1.25-25-M-5	1.08	0.72	甲醇	10	15.3
1.25-25-M-6	1.68	1.12	甲醇	10	21.9
1.25-25-M-7	2.16	1.44	甲醇	10	26.5
1.25-25-M-8	2.88	1.92	甲醇	10	32.4
1.25-25-W-1	0.18	0.12	水	10	2.9
1.25-25-W-2	0.31	0.21	水	10	4.9
1.25-25-W-3	0.48	0.32	水	10	7.4
1.25-25-W-4	0.72	0.48	水	10	10.7
1.25-25-W-5	1.08	0.72	水	10	15.3
1.25-25-W-6	1.68	1.12	水	10	21.9
1.25-25-W-7	2.16	1.44	水	10	26.5
1.25-25-W-8	2.88	1.92	水	10	32.4

表 2 $R=1.25$,反应温度 $T=50^{\circ}C$ 下交联聚酰胺胺反应物、溶剂及用量

Table 2 Crosslinking of polyamide amine reactants, solvents and dosages at $R=1.25$, $T=50^{\circ}C$

编号	MBA/g	AEPZ/g	溶剂类型	溶剂用量/g	单体浓度(质量分数)/%
1.25-50-M-1	0.18	0.12	甲醇	10	2.9
1.25-50-M-2	0.31	0.21	甲醇	10	4.9
1.25-50-M-3	0.48	0.32	甲醇	10	7.4
1.25-50-M-4	0.72	0.48	甲醇	10	10.7
1.25-50-M-5	1.08	0.72	甲醇	10	15.3
1.25-50-M-6	1.68	1.12	甲醇	10	21.9
1.25-50-M-7	2.16	1.44	甲醇	10	26.5
1.25-50-M-8	2.88	1.92	甲醇	10	32.4
1.25-50-W-1	0.18	0.12	水	10	2.9
1.25-50-W-2	0.31	0.21	水	10	4.9
1.25-50-W-3	0.48	0.32	水	10	7.4
1.25-50-W-4	0.72	0.48	水	10	10.7
1.25-50-W-5	1.08	0.72	水	10	15.3
1.25-50-W-6	1.68	1.12	水	10	21.9
1.25-50-W-7	2.16	1.44	水	10	26.5
1.25-50-W-8	2.88	1.92	水	10	32.4

表 3 $R=1.5$, 反应温度 $T=25^{\circ}\text{C}$ 下交联聚酰胺胺反应物、溶剂及用量

Table 3 Crosslinking of polyamide amine reactants, solvents and dosages at $R=1.5$, $T=25^{\circ}\text{C}$

编号	MBA/g	AEPZ/g	溶剂类型	溶剂用量/g	单体浓度(质量分数)/%
1.5-25-M-1	0.18	0.10	甲醇	10	2.7
1.5-25-M-2	0.31	0.17	甲醇	10	4.6
1.5-25-M-3	0.48	0.27	甲醇	10	7.0
1.5-25-M-4	0.72	0.40	甲醇	10	10.1
1.5-25-M-5	1.08	0.60	甲醇	10	14.4
1.5-25-M-6	1.68	0.94	甲醇	10	20.8
1.5-25-M-7	2.16	1.21	甲醇	10	25.2
1.5-25-M-8	2.88	1.61	甲醇	10	31.0
1.5-25-W-1	0.18	0.10	水	10	2.7
1.5-25-W-2	0.31	0.17	水	10	4.6
1.5-25-W-3	0.48	0.27	水	10	7.0
1.5-25-W-4	0.72	0.40	水	10	10.1
1.5-25-W-5	1.08	0.60	水	10	14.4
1.5-25-W-6	1.68	0.94	水	10	20.8
1.5-25-W-7	2.16	1.21	水	10	25.2
1.5-25-W-8	2.88	1.61	水	10	31.0

表 4 $R=1.5$, 反应温度 $T=50^{\circ}\text{C}$ 下交联聚酰胺胺反应物、溶剂及用量

Table 4 Crosslinking of polyamide amine reactants, solvents and dosages at $R=1.5$, $T=50^{\circ}\text{C}$

编号	MBA/g	AEPZ/g	溶剂类型	溶剂用量/g	单体浓度(质量分数)/%
1.5-50-M-1	0.18	0.10	甲醇	10	2.7
1.5-50-M-2	0.31	0.17	甲醇	10	4.6
1.5-50-M-3	0.48	0.27	甲醇	10	7.0
1.5-50-M-4	0.72	0.40	甲醇	10	10.1
1.5-50-M-5	1.08	0.60	甲醇	10	14.4
1.5-50-M-6	1.68	0.94	甲醇	10	20.8
1.5-50-M-7	2.16	1.21	甲醇	10	25.2
1.5-50-M-8	2.88	1.61	甲醇	10	31.0
1.5-50-W-1	0.18	0.10	水	10	2.7
1.5-50-W-2	0.31	0.17	水	10	4.6
1.5-50-W-3	0.48	0.27	水	10	7.0
1.5-50-W-4	0.72	0.40	水	10	10.1
1.5-50-W-5	1.08	0.60	水	10	14.4
1.5-50-W-6	1.68	0.94	水	10	20.8
1.5-50-W-7	2.16	1.21	水	10	25.2
1.5-50-W-8	2.88	1.61	水	10	31.0

1.3 测试与表征

- 1.3.1 红外光谱分析 加入 10%LiBr 的 PAMAM、未加 LiBr 的 PAMAM、MBA 采用 KBr 压片法, AEPZ 涂在 KBr 晶片上测试,采用 VERTEX70 型傅里叶变换红外-拉曼光谱仪(德国 Bruker 公司)测定其红外谱图。
- 1.3.2 凝胶时间 采用试管倒立法,此法是研究溶液的凝胶化最简便的方法,在制备凝胶的过程中,取 4mL 单体溶液于容积 10mL 的试管中,密封,置于反应温度下,每隔 30min 观察溶液的流动性,溶液停止流动的时刻即为凝胶形成的时刻。
- 1.3.3 凝胶的流变学测试 采用 LDV-2+Pro 粘度计(上海尼润智能科技有限公司)测试溶液的黏度随

时间的变化,剪切速率 10s^{-1} ,转子型号 4 号,采用 DC-N 系列粘度计专用低温恒温槽控制温度为 50°C 。

1.3.4 凝胶率 根据 ASTM D2765-2011 测试方法,将刚制备的聚酰胺胺凝胶浸泡于 10 倍的去离子水中,每隔 24h 换一次水,重复 3 次,直到凝胶内部的单体全部置换出来,然后置于 100°C 真空烘箱中干燥至恒重 W_d ,制备聚酰胺胺的单体投料量总和为 W_0 ,则凝胶率(GR)的计算公式如式 1。

$$\text{GR}=\frac{W_d}{W_0}\times 100\%$$

(1)

1.3.5 平衡溶胀率 将刚制备的聚酰胺胺凝胶浸泡于 10 倍的去离子水中,每隔 24h 换一次水,重复 3 次,直到凝胶内部的单体全部置换出来,然后置于 100°C 真空干燥箱中,干燥至恒重 W_d ,将凝胶再浸入去离子水中溶胀,待溶胀平衡后称重 W_e ,平衡溶胀率(ESR)计算公式如式 2。

$$\text{ESR}=\frac{W_e-W_d}{W_d}\times 100\%$$

(2)

1.3.6 凝胶的弹性模量测试 将制备的聚酰胺胺凝胶,切成合适的大小后(夹具直径为 25mm),置于流变仪上, 25°C 观察储能模量和损耗模量随剪切速率的变化。另外,用二甲硅油密封样品的周围,以减少溶剂的挥发。采用 ARES-G2 旋转流变仪(美国 TA 公司)测试,剪切形变 1%。

1.3.7 自愈合性能表征 将制备好的凝胶使用刀片从中间切开,立即将切口拼接在一起,使切口保持紧密的贴合,观察切口的愈合情况,1h 后观察凝胶的力学性能。

再将凝胶放于 80°C 烘箱中加热至 80°C 并保持温度不变,使用刀片从中间切开,立即将切口拼接在一起,使切口保持紧密的贴合,观察切口的愈合情况,1h 后观察凝胶的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 自修复机理

聚酰胺胺中含有丰富的氢键,氢键属于可逆非共价键。当氢原子与 F、O、N 等电负性较大的原子形成共价键时,由于静电力作用,共价键上的电子云偏向电负性较大的原子,此时氢原子显示部分正电荷,呈现氢离子(H^+)状态,进而吸引临近的 F、O、N 原子上的孤对电子,形成类似价键的结构,称为氢键。氢键是一种物理间的作用力,不属于共价键,不如共价键稳定,但也具有一定的可逆性,能够实现材料的自修复,但是高温会破坏氢键作用,因此本文中制备的凝胶不宜用于高温环境。

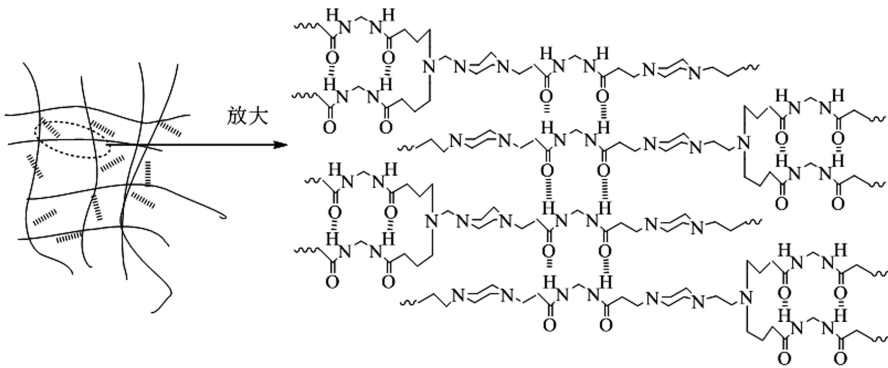


图 2 聚酰胺胺的氢键作用机理示意图
Figure 2 The hydrogen bond mechanism of polyamide amine

2.2 凝胶的形成判定

2.2.1 试管倒立法 试管倒立法是判断凝胶形成中最直观和最方便的方法,不需要特殊的仪器。在制备凝胶的过程中,取 4mL 单体溶液于容积 10mL 的试管中,密封,置于反应温度下,每隔 30min 观察溶液的流动性,溶液经过粘度逐渐增大的过程,并最终停止流动,停止流动的时刻即为凝胶形成的时刻。此法

广泛应用于凝胶形成的定性判断中。在本文中,对凝胶形成的条件探索中均使用了此种方法来考察各个因素对凝胶形成的影响。其中,以编号 1.25-50-W-6 的单体溶液为例,1h 后试管内的溶液形成凝胶。表 5 所示为形成凝胶的凝胶时间和凝胶率,以及试管倒立法判定形成凝胶的照片。

根据表 5 可知,溶剂类型对凝胶形成的时间是有影响的,在温度、单体浓度、单体摩尔比(R)相同的情况下,甲醇溶剂中凝胶时间比水溶剂中凝胶时间长;其次,单体摩尔比(R)对凝胶时间和凝胶率也会有影响,在其它因素相同的情况下,随着 R 的增加,凝胶时间增加,凝胶率降低;再者,温度对凝胶形成时间和凝胶率也是有影响的,控制其它因素不变,随着温度的增加,凝胶时间降低,而凝胶率增加;另外,单体

表 5 不同条件下交联聚酰胺胺凝胶时间和凝胶率的对比
Table 5 Crosslinked polyamide amide gel time and gel fraction under different conditions

编号	凝胶时间/h	凝胶率/%	照片
1.25-25-W-4	20	81.96	
1.25-25-W-5	10.5	79.14	
1.25-25-W-6	4.5	91.41	
1.25-25-W-7	3	93.55	
1.25-25-W-8	2	92.95	
1.25-25-M-7	66	84.34	
1.25-25-M-8	55.5	91.38	
1.25-50-W-3	7	80.01	
1.25-50-W-4	3	84.83	
1.25-50-W-5	2	84.62	
1.25-50-W-6	1	90.88	
1.25-50-W-7	1	91.77	
1.25-50-W-8	0.5	93.25	
1.25-50-M-6	12	86.28	
1.25-50-M-7	9.5	91.91	
1.25-50-M-8	6.5	94.88	
1.5-25-W-4	24.5	78.51	
1.5-25-W-5	20	78.18	
1.5-25-W-6	6	84.87	
1.5-25-W-7	4	87.04	
1.5-25-W-8	3	91.66	
1.5-25-M-7	70.5	72.86	
1.5-25-M-8	61	80.06	

续表 5

编号	凝胶时间/h	凝胶率/%	照片
1. 5-50-W-3	24	79. 48	
1. 5-50-W-4	4. 5	82. 35	
1. 5-50-W-5	2. 5	83. 10	
1. 5-50-W-6	1. 5	88. 88	
1. 5-50-W-7	1	90. 75	
1. 5-50-W-8	1	92. 09	
1. 5-50-M-6	13. 5	79. 89	
1. 5-50-M-7	12	86. 86	
1. 5-50-M-8	9	87. 56	

浓度也会对凝胶形成时间和凝胶率产生影响,单体浓度低时,无法形成凝胶,随着浓度的增加,凝胶形成的时间减少,而凝胶率增加。

2. 2. 2 凝胶流变学测试分析 与试管倒立法不同,采用流变学的分析方法,可以定量观察在凝胶的形成过程中体系各参数的变化。

同试管倒立法的原理相同,在粘度计上实时的观察凝胶的形成过程中,体系的黏度随时间的变化。对高分子溶液来说,在固定的剪切速率下,体系的黏度不发生任何变化,但对于一个逐渐形成三维网络的溶液来说,体系的黏度是变化的,中间经历了一个显著的增大过程,最终使粘度计在限定受力情况下停止工作,即此刻凝胶体系形成。

图 3 为编号 1. 25-50-W-6 的单体溶液在粘度计上测试的黏度随时间的变化图。从图 3 中可以看出,体系粘度在 45mim 开始增加,50min 以后增加显著,60min 体系达到仪器能够测量的最大粘度,此时粘度计停止工作。这和通过试管倒立法判断凝胶的形成结果相符合,该结果表明,对于相同的凝胶体系,两种方法所得到的凝胶形成时间相同,说明采用直观的试管倒立法判断凝胶的形成是可行的。

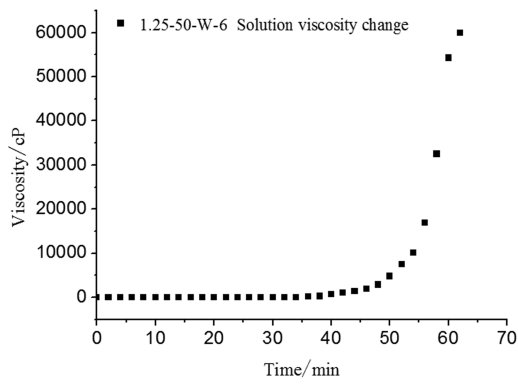


图 3 编号 1. 25-50-W-6 溶液 50℃时粘度随时间的变化

Figure 3 The viscosity with time development of sample 1. 25-50-W-6 solution at 50℃

2. 3 凝胶的形成条件

2. 3. 1 溶剂类型对凝胶形成的影响 图 4~图 7 为不同条件下分别用不同溶剂(水和甲醇)来制备交联聚酰胺胺的凝胶时间对比图。从上述数据可以看出,同等条件下,在水中制备的凝胶时间小于在甲醇溶剂中制备的凝胶时间。但本文研究聚酰胺胺可作为 IPN 结构的第二网络,需要将其在第一网络中完全

溶胀后再交联。在水溶液中, 25℃时, $R=1.25$ 和 $R=1.5$ 的凝胶时间均小于 25h, 50℃时凝胶时间更短, 这将可能使得第一网络在聚酰胺胺单体溶液中还未完全溶胀, 聚酰胺胺就已经交联, 从而导致制备 IPN 凝胶失败, 所以在实验过程中, 水溶剂并不适宜制备聚酰胺胺凝胶。而用甲醇溶剂制备交联聚酰胺胺是合适的, 在图 4 和图 5 中, 甲醇溶液中编号 6 的聚酰胺胺经过 72h 后仍然不发生交联, 编号 7 和 8 发生交联的时间大于 48h; 且在图 6 和图 7 中, 甲醇溶液中编号 6、7、8 能够在 24h 内交联, 形成凝胶, 满足 full-IPN 的制备过程。在 25℃时, 第一网络能够在聚酰胺胺单体溶液中完全溶胀而不发生交联, 在 50℃, 12h 内, 第二网络交联。从而可以确定, 水溶剂不适合, 而甲醇溶剂满足 IPN 第二网络凝胶的制备条件。

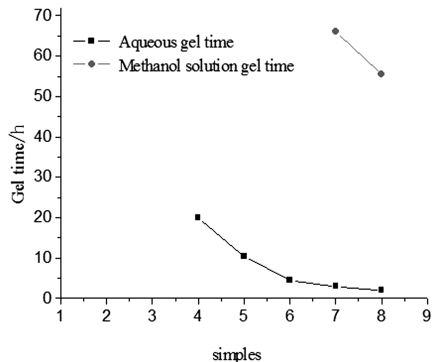


图 4 25℃, $R=1.25$ 时聚酰胺胺凝胶时间的对比
Figure 4 The gel time comparison at 25℃, $R=1.25$

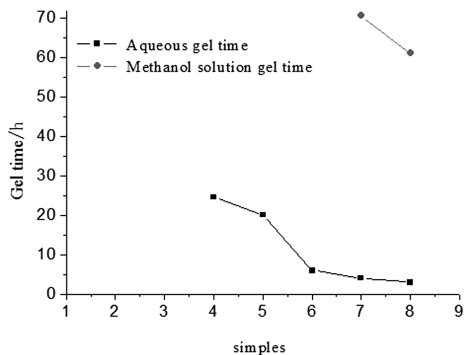


图 5 25℃, $R=1.5$ 时聚酰胺胺凝胶时间的对比
Figure 5 The gel time comparison at 25℃, $R=1.5$

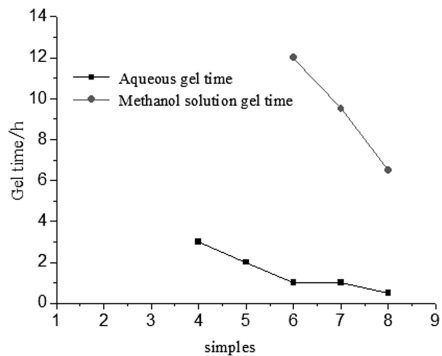


图 6 50℃, $R=1.25$ 时聚酰胺胺凝胶时间的对比
Figure 6 The gel time comparison at 50℃, $R=1.25$

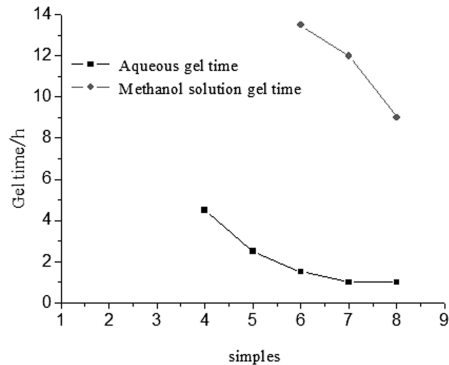


图 7 50℃, $R=1.5$ 时聚酰胺胺凝胶时间的对比
Figure 7 The gel time comparison at 50℃, $R=1.5$

2.3.2 单体摩尔投料比(R)对凝胶形成的影响 图 8 和图 9 分别为以甲醇为溶剂, 25℃和 50℃凝胶制备的实验结果。从图 8 可以看出, $R=1.25$ 和 $R=1.5$ 各有两个样品可以形成凝胶, 从图 9 可以看出, $R=1.25$ 和 $R=1.5$ 各有三个样品可以形成凝胶, 同等条件下, $R=1.25$ 的凝胶时间小于 $R=1.5$ 的凝胶时间, 而凝胶率则相反, $R=1.25$ 的凝胶率比同等条件下 $R=1.5$ 的凝胶率大。这是因为 $R=1.5$ 的 AEPZ 的质量比同等条件下 $R=1.25$ 的 AEPZ 的质量小, 而 MBA 的投料量是相同的, 且仲胺的反应活性大于伯胺的, 当 MBA 与 AEPZ 反应时, MBA 中大部分的 $C=C$ 双键和 AEPZ 的 $-NH$ 反应, 少量的 $C=C$ 双键和 $-NH_2$ 反应生成 $-NH$, 最后剩余 $C=C$ 双键再和 $-NH$ 反应生成叔胺, 当反应进行到一定程度时, 支化度增加, 空间位阻增大, 分子链的柔顺性变差, 导致链段运动能力减弱, 使 $C=C$ 双键不易与剩余 $-NH$ 反应。当 $R=1.5$ 时, 剩余的 $C=C$ 双键 ($n=1\text{mol}$) 多于 $R=1.25$ 剩余的 $C=C$ 双键 ($n=0.5\text{mol}$), 所以凝胶形成时, $R=1.5$ 的未反应单体或未交联分子链多于 $R=1.25$ 的, 因此, $R=1.5$

的凝胶率小于 $R=1.25$ 的凝胶率。另外凝胶率的差异也可以根据平均官能度解释, $R=1.25$ 的平均官能度为 2.45, 而 $R=1.5$ 的平均官能度为 2.40, 平均官能度越大, 凝胶率越大, 所以 $R=1.25$ 的凝胶率大于 $R=1.5$ 的凝胶率。因此, 用 $R=1.5$ 制备凝胶是不合适的, 而用 $R=1.25$ 制备凝胶是合适的。

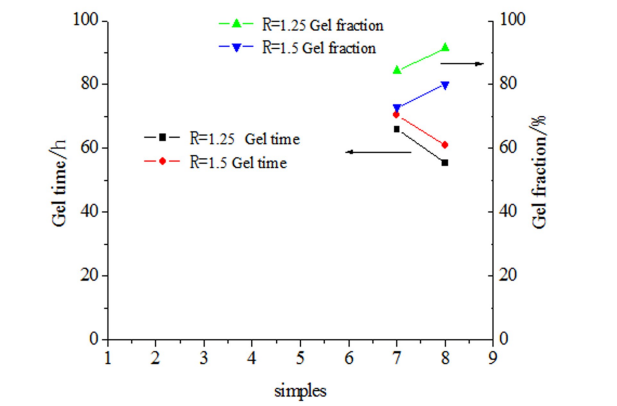


图 8 25℃时各样品凝胶时间和凝胶率
Figure 8 Gel time and gel ratio of each sample at 25℃

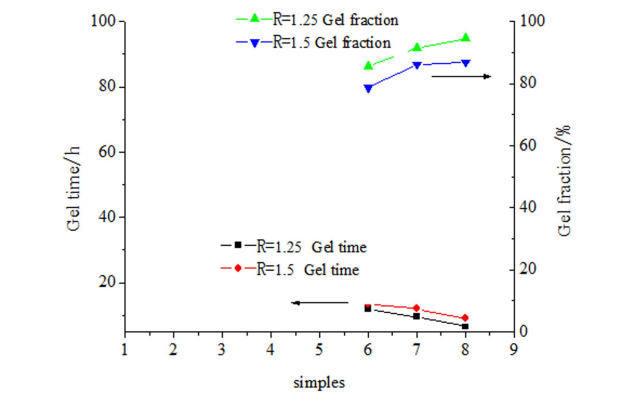


图 9 50℃时各样品凝胶时间和凝胶率
Figure 9 Gel time and gel ratio of each sample at 50℃

2.3.3 单体浓度、温度对凝胶形成的影响 从表 6 可以看出, 在单体摩尔比 ($R=1.25$)、溶剂类型、反应温度相同的情况下, 由于单体浓度不同, 导致 1.25-25-M-1~1.25-25-M-6 在 72h 内不能凝胶, 而 1.25-25-M-7 和 1.25-25-M-8 的凝胶时间不断减少, 凝胶率不断上升。这是由于第二单体浓度太低, 聚合物难以形成足够的连续网络, 不能有效的包裹溶剂分子, 导致无法形成凝胶。当单体浓度达到一定程度时, 能够形成凝胶, 这是由于单体浓度较高, 体系中的聚合物可以形成足够的连续网络, 有效地包裹溶剂分子, 最终形成凝胶。同理, 表 7 的结果类似。

表 6 相同溶剂、单体摩尔比下 25℃ 时交联聚酰胺胺凝胶结果			
Table 6 Crosslinked polyamide amide gel results at 25℃ in the same solvent and monomer molar ratio			
编号	单体浓度(质量分数)/%	凝胶时间/h	凝胶率/%
1.25-25-M-1	2.9	∞	—
1.25-25-M-2	4.9	∞	—
1.25-25-M-3	7.4	∞	—
1.25-25-M-4	10.7	∞	—
1.25-25-M-5	15.3	∞	—
1.25-25-M-6	21.9	∞	—
1.25-25-M-7	26.5	66	84.34
1.25-25-M-8	32.4	55.5	91.38

注: 单体浓度为 32.4% 的甲醇溶液是在室温下的饱和溶液; ∞: 表示经过 72h 后依然没有凝胶; —: 表示没有凝胶率。

另外, 表 6 和表 7 对比可以看出, 在同等条件下, 50℃ 的凝胶时间少于 25℃ 的凝胶时间, 且 50℃ 的凝胶率大于 25℃ 的凝胶率。这是由于提高温度可以加快反应速度, 使得凝胶时间缩短, 反应更完全, 因此 50℃ 的凝胶率略大于 25℃ 的凝胶率。

因此, 根据分析, 我们可以得到制备第二网络聚酰胺胺凝胶的最优条件为: 单体摩尔比 R 为 1.25, 单体浓度为 22%、27%、32%, 反应温度为 50℃, 甲醇溶液中可以得到适合 IPN 第二网络的聚酰胺胺凝胶。

表 7 相同溶剂、单体摩尔比下 50℃ 时交联聚酰胺胺凝胶结果

Table 7 Crosslinked polyamide amide gel results at 50℃ in the same solvent and monomer molar ratio

编号	单体浓度(质量分数)/%	凝胶时间/h	凝胶率/%
1. 25-50-M-1	2.9	∞	—
1. 25-50-M-2	4.9	∞	—
1. 25-50-M-3	7.4	∞	—
1. 25-50-M-4	10.7	∞	—
1. 25-50-M-5	15.3	∞	—
1. 25-50-M-6	21.9	12	86.28
1. 25-50-M-7	26.5	9.5	91.91
1. 25-50-M-8	32.4	6.5	94.88

注:单体浓度为 32.4% 的甲醇溶液是在室温下的饱和溶液;∞:表示经过 72h 后依然没有凝胶;—:表示没有凝胶率。

2.4 凝胶的分子结构表征

编号 1. 25-50-M-8 交联形成的聚酰胺胺,除去溶剂和未反应单体后测试其红外谱图。

图 10 所示为 PAMAM、MBA 和 AEPZ 的红外谱图。在 AEPZ 的红外谱图上,3341cm⁻¹ 的宽谱带是—NH₂、—NH 的伸缩振动吸收峰,1556cm⁻¹ 是—N—H 的弯曲振动和—C—N 的伸缩振动的组合吸收峰;在 MBA 谱图上,3304cm⁻¹ 是—NH 的伸缩振动吸收峰,1654cm⁻¹ 是酰胺 I 带的伸缩振动峰,1615cm⁻¹ 是—C=C 的伸缩振动吸收峰,1554cm⁻¹ 是酰胺 II 带的伸缩振动峰,3069cm⁻¹ 是酰胺 II 带的倍频峰,1227cm⁻¹ 是酰胺 III 带的吸收峰;在 PAMAM 红外谱图上,1613cm⁻¹ 是—C=O 的伸缩振动峰,因氢键作用导致向低峰位移动,说明体系中广泛存在可逆非共价键——氢键,1505cm⁻¹ 是酰胺 II 带的伸缩振动峰,在两峰之间的—C=C 吸收峰消失,同时 AEPZ 谱图中 3341cm⁻¹ 的大宽峰在 PAMAM 谱图上转变为较窄较小的吸收峰 3246cm⁻¹,说明 MBA 和 AEPZ 发生反应,生成 PAMAM。另外,在 PAMAM 谱图上 2354cm⁻¹ 是 CO₂ 的杂峰,对测试结果无影响。

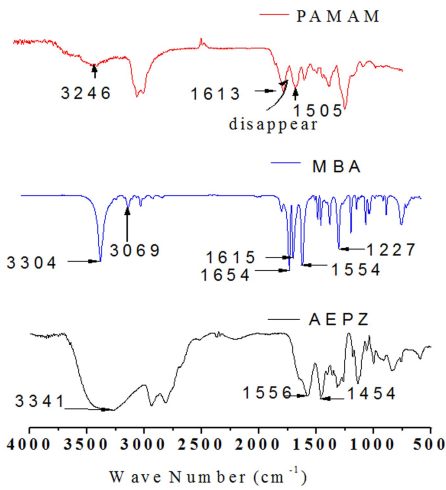


图 10 PAMAM、MBA 和 AEPZ 的红外谱图

Figure 10 FTIR spectra of PAMAM, MBA and AEPZ

为了进一步证实交联型聚酰胺胺中具有强烈的分子间氢键相互作用,本文选用了有强烈氢键竞争作用的无机盐 LiBr 来研究其对体系的影响^[22]。测试了加入 10% 的 LiBr 的 PAMAM 和未加 LiBr 的 PAMAM 的红外光谱,如图 11 所示。实验结果表明,当在 PAMAM 中加入 10% 的 LiBr 时,各个吸收峰

发生了明显的位移,其中,—NH 吸收峰由 3246cm^{-1} 移动到 3254cm^{-1} ,—C = O 的伸缩振动峰由 1613cm^{-1} 移动到 1643cm^{-1} ,—N—H 的弯曲振动和—C—N 的伸缩振动的组合吸收峰由 1505cm^{-1} 移动到 1536cm^{-1} 。上述分析表明,加入 LiBr 后,PAMAM 中酰胺基团和各类胺之间的氢键相互作用被削弱,从而导致特征峰向高峰位移动。

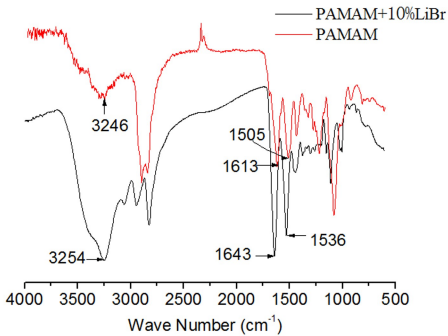


图 11 加入 LiBr 的 PAMAM 和未加 LiBr 的 PAMAM 的红外谱图
Figure 11 FTIR spectra of PAMAM with LiBr and PAMAM without LiBr

2.5 凝胶的平衡溶胀率

通过对凝胶的形成条件研究,发现 1.25-50-M-6~1.25-50-M-8 制备的凝胶符合 full-IPN 第二网络的制备条件,且凝胶率较高。因此,本小节测试了上述三个样品的平衡溶胀率,三个样品根据单体溶液的成分不同,依次命名为 PAMAM-1、PAMAM-2 和 PAMAM-3,即 PAMAM-1 的单体溶液成分为 1.68g MBA、1.12g AEPZ 和 10g 甲醇,对应编号 1.25-50-M-6;PAMAM-2 的单体溶液成分为 2.16g MBA、1.44g AEPZ 和 10g 甲醇,对应编号 1.25-50-M-7;PAMAM-3 的单体溶液成分为 2.88g MBA、1.92g AEPZ 和 10g 甲醇,对应编号 1.25-50-M-8。

凝胶的最大特征是溶胀,通过重量法测定了 PAMAM-1、PAMAM-2 和 PAMAM-3 的溶胀率。表 8 为凝胶溶胀率和单体浓度的关系表,随着单体投料量的不同,单体浓度不同,所得凝胶的溶胀率也不同,凝胶的溶胀率和单体投料量具有明显的线性关系,平衡溶胀率 PAMAM-1>PAMAM-2>PAMAM-3。这是因为在凝胶的溶胀过程中,有三个连续过程:首先,溶剂分子进入凝胶内部;然后,凝胶中高分子链发生松弛;最后,整个高分子链在溶剂中伸展。其中,溶剂分子进入凝胶内部以及高分子链在溶剂中的伸展都和凝胶网络的交联程度有关,当凝胶交联致密时,高分子链的伸展受到限制,而当凝胶交联松弛时,溶剂分子比较容易进入交联网络中。PAMAM-1 的高分子链浓度最小,交联密度最低,分子链最松弛,因此溶剂分子最易进入 PAMAM-1 的网络中,PAMAM-1 能够吸收最多的溶剂分子,其平衡溶胀率大于 PAMAM-2 和 PAMAM-3 的平衡溶胀率。

表 8 PAMAM-1、PAMAM-2 和 PAMAM-3 凝胶的平衡溶胀率
Table 8 Equilibrium swelling ratio of PAMAM-1, PAMAM-2 and PAMAM-3 gels

样品名称	单体浓度(质量分数)/%	100℃干燥恒重/g	25℃溶胀平衡重量/g	平衡溶胀率/%
PAMAM-1	21.9	0.5743	5.2626	816.4
PAMAM-2	26.5	0.8649	5.9112	583.5
PAMAM-3	32.4	1.0572	5.7628	476.3

2.6 凝胶的力学性能

本文测试了 PAMAM-1、PAMAM-2、PAMAM-3 和 PAMAM-2+10%LiBr 凝胶的动态弹性模量。凝胶是在相当宽的频率范围内,在复弹性模量 G^* 的实部 G' (储存弹性模量)上,具有平坦部分的粘

弹性固体。对于由共价键交联形成的凝胶来说,在小振动剪切变形(形变 1%)下, G' 和 G'' (损耗模量)几乎都不显示对频率的依赖性。图 12~图 14 为分别为 PAMAM-1、PAMAM-2 和 PAMAM-3 凝胶的 G' 和 G'' 随角频率 ω 的变化图。从这些图中可以看到,随着角频率 ω 的逐渐减小,弹性模量基本上不变,说明本实验制备的凝胶具有化学交联凝胶的特征。而且在小剪切频率下, G' 和 G'' 保持常数,说明本实验制备的凝胶和一般的物理凝胶相比,具有良好的稳定性,是力学强度较高的凝胶。同时,PAMAM-1、PAMAM-2 和 PAMAM-3 的 G' 分别为 5000Pa、15000Pa 和 24000Pa,说明凝胶具有良好的弹性。并且 G' 具有明显的线性关系,PAMAM-3(G')>PAMAM-2(G')> PAMAM-1(G'),因为 PAMAM-3 的单体浓度最大,能够形成的交联密度也是最大的,因此其弹性模量也是最高的。另外,图 12 弹性模量 G' 在 0.01~0.04rad/s 范围内和图 14 弹性模量 G' 在 0.01~0.03rad/s 范围内有所下降,是因为本测试是由高频向低频扫描,在测试后期,凝胶部分溶剂挥发,导致弹性模量有所下降;图 14 损耗模量 G'' 在 0.025~0.05rad/s 范围内缺失是因为损耗模量 G'' 对应着损耗因子,在此范围内,为负数,没有对应的对数坐标,所以在图 14 中,损耗模量 G'' 出现缺失。

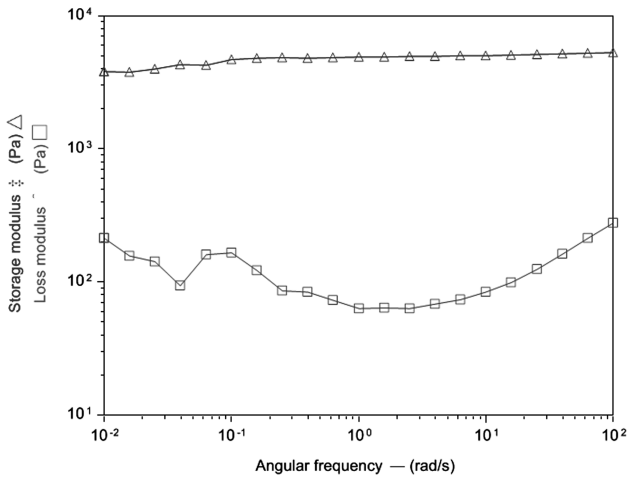


图 12 PAMAM-1 凝胶的 G' 和 G'' 随 ω 的变化图
Figure 12 G' and G'' with ω development of PAMAM-1 gel

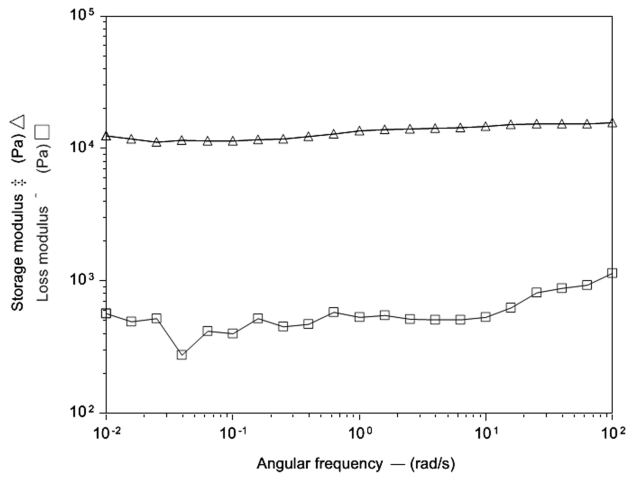


图 13 PAMAM-2 凝胶的 G' 和 G'' 随 ω 的变化图
Figure 13 G' and G'' with ω development of PAMAM-2 gel

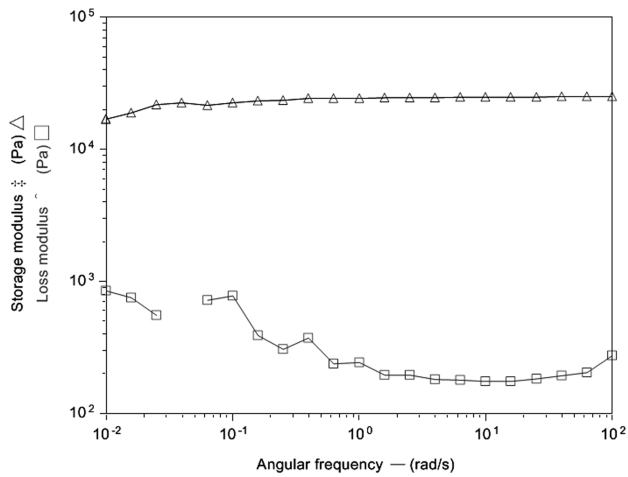


图 14 PAMAM-3 凝胶的 G' 和 G'' 随 ω 的变化图
Figure 14 G' and G'' with ω development of PAMAM-3 gel

为进一步说明上述测量的弹性模量不变是化学交联的结果,并非氢键作用导致的,我们又测试了加入 10%LiBr 的 PAMAM-2 凝胶的动态弹性模量,因为无机盐 LiBr 具有强烈氢键竞争作用,在 PAMAM-2 中加入 LiBr,可使 PAMAM-2 的氢键作用大大削弱,测试结果如图 15 所示。在小振动剪切变形(形变 1%)下, G' 和 G'' 也几乎不显示对频率的依赖性,说明弹性模量不变是由于凝胶的化学交联的作用,并非凝胶的氢键相互作用。

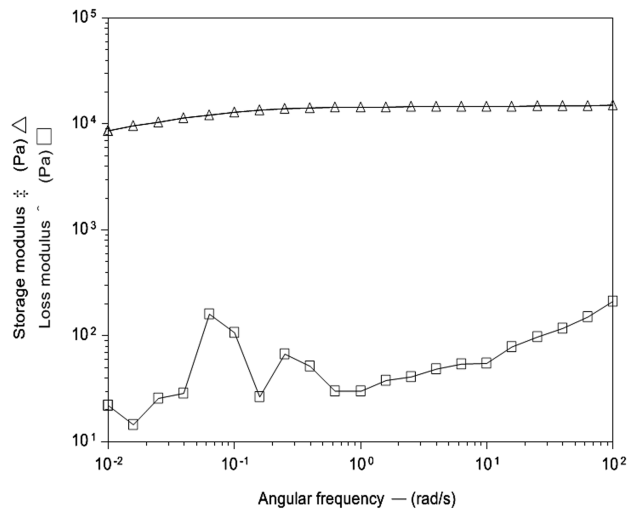


图 15 PAMAM-2+10%LiBr 凝胶的 G' 和 G'' 随 ω 的变化图
Figure 15 G' and G'' with ω development of PAMAM-2 + 10%LiBr gel

2.7 凝胶的自修复性能

以 PAMAM-2 为例,凝胶修复过程如下图 16 所示。其中,A 为原样条 3.4cm,B 为原样条拉伸至 7.3cm,C 为用刀片将原样条切断,D 为凝胶切口拼接在一起,E 为修复 1h 后竖直放置,并且连接一个 20g 砝码,可以看出,修复后的凝胶能够承受自身重力及 20g 砝码的拉力,F 为修复后样条拉伸至 6.8cm。在拼接 1h 后,用镊子夹住两端,进行拉伸,可以看到样品条由 3.4cm 拉长至 6.8cm 后切口依然保持连接,说明本文所制备的凝胶材料具有自修复能力,且能够承受一定的外力。之所以具有较快的自修复性能,是因为聚酰胺胺含有大量的氢键,氢键是一种可逆非共价键,将样品的新鲜断面拼接在一起,

氢键可以在短时间内恢复,从而实现材料的自修复。如图 17 所示,将同样的样条放于 80℃烘箱中加热 1h 后,同样用镊子夹住两端,进行拉伸,可以看到当样品条由 3.4cm 拉长至 6.8cm 后样条已然出现裂缝并断裂。这是由于加热至高温条件下氢键断裂,使得材料无法自我修复。对比图 16 和图 17 证明聚酰胺胺是由氢键短时间的恢复来实现材料的自修复。

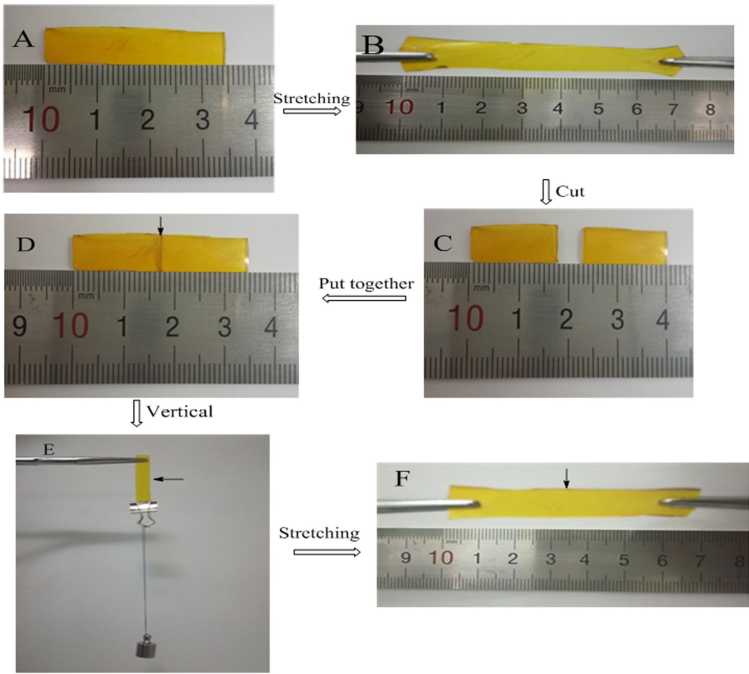


图 16 凝胶的自修复过程

A 为原样条 3.4cm;B 为原样条拉伸至 7.3cm;C 为原样条切断;D 为切口拼接;
E 为修复后竖直放置;F 为修复后样条拉伸至 6.8cm;“→”表示切口拼接处

Figure16 The self-healing process of gel

A is the original sample 3.4cm, B is stretched to 7.3cm of the original sample, C is cut, D is put together,
E is placed vertically after self-healing, F is stretched to 6.8cm of the self-healing sample, “→”shows
the self-healing placement

3 结论

(1)通过试管倒立法和流变学测试对交联型聚酰胺胺凝胶的形成进行了判定。实验结果表明,直观的试管倒立法对聚酰胺胺凝胶形成的判定是有效的;

(2)通过对影响凝胶形成的各因素分析发现,在 $R = 1.25$ 、反应温度 50℃、甲醇溶剂中,且单体浓度(质量分数)大于 22%时,能够形成化学凝胶;

(3)通过对 PAMAM、MBA 和 AEPZ 的红外分析可以看出,本文中 MBA 与 AEPZ 可以发生交联反应,生成 PAMAM,同时对加入 LiBr 的 PAMAM 和未加入 LiBr 的 PAMAM 红外分析表明,交联聚酰胺胺中含有丰富的氢键相互作用,为材料的自修复提供了可能;

(4)通过重量法测定了 PAMAM-1(单体浓度 22%)、PAMAM-2(单体浓度 27%)和 PAMAM-3(单体浓度 32%)的平衡溶胀率,可以看出 PAMAM-1 具有最大的溶胀率。测试了 PAMAM-1、PAMAM-2、PAMAM-3 和 PAMAM-2+10% LiBr 凝胶的动态弹性模量,PAMAM-1、PAMAM-2 和 PAMAM-3 的 G' 分别为 5000Pa、15000Pa 和 24000Pa,说明凝胶具有良好的弹性;

(5)以 PAMAM-2 为例表征了材料的自修复过程,表明制备的交联型聚酰胺胺能够通过氢键等相互

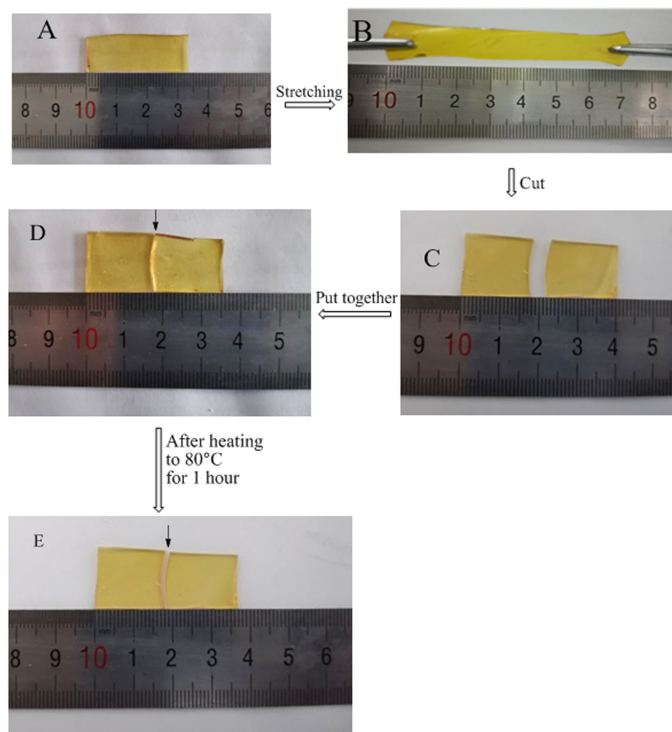


图 17 80℃下凝胶的自修复效果图

A 为原样条 3.4cm;B 为原样条拉伸至 7.3cm;C 为原样条切断;D 为切口拼接;

E 为加热到 80℃1h 后修复情况;“→”表示切口拼接处

Figure 17 Self-healing effect of gel at 80℃

A is the original sample 3.4cm, B is stretched to 7.3cm of the original sample, C is cut, D is put together,

E is repaired after heating to 80℃ for 1 h, “→”shows the self-healing placement

作用对材料进行修复。为今后研究互穿聚合物网络结构的自修复材料提供了新思路。

参考文献:

- [1] Wool R P. Soft Matter, 2008, 4(3): 400~418.
- [2] Wu D Y, Meure S, Solomon D. Prog Polym Sci, 2008, 33(5): 479~522.
- [3] Kessler M R, Sottos N R, White S R. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2003, 34(8): 743~753.
- [4] Murphy E B, Wudl F. Prog Polym Sci, 2010, 35(1): 223~251.
- [5] Amamoto Y, Kamada J, Otsuka H, Takahara A, Matyjaszewski K. Angew Chem, 2011, 123(7): 1698~1701.
- [6] White S R, Blaiszik B J, Kramer S L B, Olugebefola S C, Moore J S, Sottos N R. Annu Rev Mater Res, 2010, 40: 179~211.
- [7] Brown E N, Kessler M R, Sottos N R, White S R. J Microencapsul, 2003, 20(6): 719~730.
- [8] Brown E N, White S R, Sottos N R. Compos Sci Technol, 2005, 65(15/16), 2474~2480.
- [9] Dry C. MRS Proceedings, 1992, 276: 311~314.
- [10] Dry C. Smart Mater Struct, 1994, 3(2): 118~123.
- [11] 于正洋,冯利邦,柴昌盛,王彦平,刘艳花,强小虎. 高分子学报,2016,(11):1579~1586.
- [12] Deng G H, Tang C M, Li F Y, Jiang H F, Chen Y M. Macromolecules, 2010, 43(3): 1191~1194.
- [13] Deng G H, Li F Y, Yu H X, Liu F Y, Liu C Y, Sun W X, Jiang H F, Chen Y M. ACS Macro Lett, 2012, 1(2): 275~279.
- [14] 龚征宇,张国平,孙蓉,汪正平. 高分子通报,2015,4(1~11).
- [15] Chen Y, Kushner A M, Williams G A, Guan Z. Nat Chem, 2012, 4(6): 467~472.
- [16] Wei Z J, He J, Liang T, Oh H, Athas J, Tong Z, Wang C Y, Nie Z H. Polym Chem-UK, 2013, 4(17): 4601~4605.
- [17] Zhang M M, Xu D H, Yan X Z, Chen J Z, Dong S Y, Zheng B, Huang F H. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(28): 7011~7015.

- [18] 陈咏梅,董坤,刘振齐,徐峰. 中国科学:技术科学,2012,42(8):859~873.
- [19] Li J Y, Illeperuma W R K, Suo Z G, Vlassak J. ACS Macro Lett, 2014, 3(6): 520~523.
- [20] Peak C W, Wilker J J, Schmidt G. Colloid Polym Sci, 2013, 291(9): 2031~2047.
- [21] 张永文. 超支化聚酰胺胺的合成及其功能化研究. 上海:上海交通大学博士学位论文,2008.
- [22] 唐传梅. 动态共价交联聚合物凝胶制备及其凝胶-溶胶互变和自愈合性质研究. 广州:华南理工大学硕士学位论文,2010.

Preparation and Properties of Crosslinked Polyamide Amide Gels Based on Hydrogen Bond Self-Repair

LIU Yang, WANG Xiao-fei, SHI Chuan-ying, HUANG Xiao-wen, WEI Yan-yan*

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology,
Qingdao 266042, China)

Abstract: The formation of polymer gels are judged by inverted test tube method and rheological test. The results show that these methods are effective during determining its formation. And according to the analysis of various factors affecting gel formation, it was found that the gels can be prepared when they are in the methanol solvent, $R=1.25$, 50°C and the monomer concentration (mass fraction) over 22%. Through the infrared analysis of polyamide amine (PAMAM), N , N -methylenebisacrylamide (MBA) and N -aminoethylpiperazine (AEPZ), it shows that the chemical crosslinking reaction between MBA and AEPZ can be happened and PAMAM is then generated. And infrared analysis of PAMAM with LiBr and PAMAM with no LiBr showed that the cross-linked polyamide amine contained rich hydrogen bonds interaction, which provided a possibility for self-repair of the material. The equilibrium swelling ratio tests of PAMAM-1 (monomer concentration 22%), PAMAM-2 (monomer concentration 27%) and PAMAM-3 (monomer concentration 32%) show that PAMAM-1 has the highest swelling ratio. Through the dynamic modulus tests, we know that the G' of PAMAM-1, PAMAM-2 and PAMAM-3 are 5000Pa, 15000Pa and 24000Pa respectively, indicating that the gels had good elasticity and belonged to chemical crosslinking. The self-repairing process of the material was characterized by PAMAM-3, which indicated that the cross-linked polyamide amine can be repaired by hydrogen bonds and physical interaction, and has potential applications in drug release.

Key words: Reversible non-covalent bond; Hydrogen bonds; Crosslinking polyamide amine gels; Self-healing