

聚丙烯酰胺纳米复合水凝胶研究进展

胡子乔¹, 王 纲^{1,2}, 陈光明^{1*}, 王 新²

(1. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室(BNLMS), 北京 100190;

2. 青岛科技大学, 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042)

摘要:传统化学交联的聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶由于力学性能较弱,其应用范围受到很大限制。与之相比,采用纳米复合技术制备的 PAM 纳米复合(NC)水凝胶,不仅大幅提高了力学性能,而且在溶胀率等方面也有明显的提高。本文结合该领域近年来的研究进展,将 PAM NC 水凝胶分为纯物理交联和化学物理交联相结合两类,重点讨论了 NC 水凝胶在力学性能方面的研究结果,对溶胀率等其它方面的性能也进行了综合论述。

关键词:聚丙烯酰胺; 纳米复合材料; 水凝胶; 力学性能; 溶胀率

引言

高分子水凝胶是一种典型的“软物质”,由亲水性的高分子交联构建三维网络结构并吸附高含量的水^[1,2]。其中,最常见的高分子种类是聚丙烯酰胺(PAM,结构式如图 1 所示)及其衍生物,具有分子量大和亲水性强等特点,应用也最为广泛^[3,4]。传统化学交联的 PAM 水凝胶通常是利用丙烯酰胺(AM)单体或其衍生物与有机交联剂进行聚合反应,其力学性能很弱,柔软而且易碎,不能承受大的形变。其主要原因是在传统化学交联的 PAM 网络中,PAM 分子链之间远远没有达到充分相连,含有大量悬挂的分子链和封闭的分子环,其交联网络呈现严重的非均质性^[5,6],因此表现出容易压缩破碎或拉伸断裂的行为,严重限制了其应用范围,通常仅应用在无加载大外力作用的环境下。

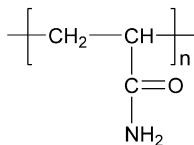


图 1 聚丙烯酰胺的结构式

Figure 1 Molecular structural formula of PAM

为了显著增强水凝胶的力学性能,近年来开发了一系列新型的水凝胶,例如拓扑(TP)水凝胶^[7]、纳米复合(NC)水凝胶^[8]和双网络结构(DN)水凝胶^[9]等。其中,NC 水凝胶的制备技术相对简单,同时又能够显著改善水凝胶的力学和多项综合性能。

纳米复合技术在过去的二十多年里得到迅猛发展,已成为材料领域的重要研究方向之一^[10,11]。在纳米复合材料中,分散相无机纳米粒子在三维尺寸上至少有一维小于 100nm。纳米尺寸的无机粒子具有超大的比表面积和较强的粒子间相互作用力。NC 水凝胶就是将无机纳米粒子均匀分散在水凝胶的网络结构中,实现了无机纳米粒子的刚性、尺寸和热稳定性与水凝胶“软物质”特性的完美结合,从而大幅改善了水凝胶的力学和综合性能;并且,通过简单控制纳米粒子的加入量,可以对 NC 水凝胶的性能进行可控调节。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.002

收稿:2014-03-24;修回:2014-05-19;

作者简介:胡子乔(1986—),男,博士研究生,研究方向为聚丙烯酰胺纳米复合水凝胶;

* 通讯联系人,E-mail: chengm@iccas.ac.cn.

从目前报道来看, PAM NC 水凝胶大多是通过原位聚合的方法来制备, 即将无机纳米粒子与 AM 单体同时分散在水中, 然后进行常规的溶液聚合。典型的 PAM NC 水凝胶多是纯物理交联的方式。在水凝胶中均匀分散的无机纳米粒子作为物理交联剂, 通过聚合物分子链与纳米粒子表面的氢键和范德华力等作用构建三维网络结构, 从而在结构上极大区别于其它类型的水凝胶。这种物理交联的杂化网络结构可以显著增强高分子凝胶的力学性能, 例如显著提高的拉伸和冲击强度、超高的韧性以及耐形变性能等^[8]; 同时, 我们也注意到, 当前有关 PAM NC 水凝胶的报道中, 依然有很多文献采用加入一定含量的传统化学交联剂, 对水凝胶的力学和溶胀(swelling)等性能具有明显影响。因此, 本文将现有报道的 PAM NC 水凝胶分为以下两类: (1) 纯物理交联; (2) 化学物理交联相结合。在此基础上, 主要着眼于 PAM NC 水凝胶力学性能方面的研究进展, 并综合概述了相关的研究状况。

1 物理交联的 PAM NC 水凝胶

作为 PAM NC 水凝胶中最具代表性的类型, 是将无机纳米粒子在水凝胶中实现良好和均匀分散, 以之作为物理交联点。目前所用的无机纳米粒子最典型的例子是粘土(clay)和氧化石墨烯(graphene oxide, 简称 GO)。

1.1 粘土

粘土作为聚合物基纳米复合材料领域中应用最为广泛的无机纳米材料, 其结构、性能和应用在此不再作介绍。在 PAM NC 水凝胶的文献报道中, 采用的粘土种类主要是 Laponite。Laponite 是一种人工合成的粘土, 结构类似于天然蒙脱石, 层板表面带负电荷, 层间含有可交换性阳离子^[12]。目前已报道的相关文献大多使用 Rockwood 公司生产的以 Laponite 命名的系列商品化产品, 包括 Laponite XLG、Laponite XLS、Laponite RD 和 Laponite RDS 等。以 Laponite XLG 为例, 其化学通式为 $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$, 层板直径为 20~30nm, 片层厚度约为 1nm, 可在水中很轻易地剥离分散成圆盘状的纳米片^[13]。

2002 年, Haraguchi 等^[8]使用 Laponite XLG 首次成功制备出具有优异力学性能的聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)NC 水凝胶, 表现出优异的力学特征、溶胀/退溶胀(deswelling)能力以及很高的光学透明性等。其中, 当 PNIPAM 质量分数约为 9% 时, 仅加入 0.6% (wt) 的 Laponite, 就能得获得 41kPa 的拉伸强度、1.5kPa 的拉伸模量和 1424% 的断裂伸长率, 而且其平衡溶胀率达到 110 倍(5℃)。另外, 如图 2^[14]所示, 该 NC 水凝胶韧性非常高, 可以承受很大程度的形变, 比如拉伸、弯曲等, 且打结也不会有明显破坏, 打结后依然能够大幅度拉伸。

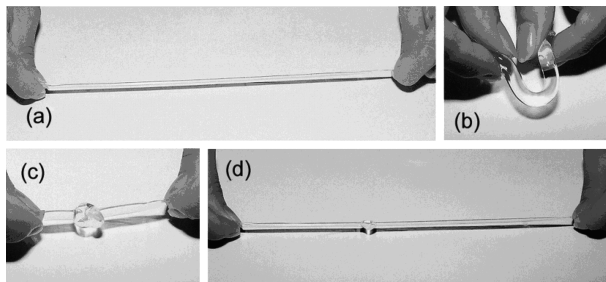


图 2 PNIPAM/Laponite NC 水凝胶(Laponite 含量为 3wt%)^[14]

(a) 拉伸; (b) 弯曲; (c) 打结; (d) 打结后继续拉伸

Figure 2 PNIPAM/Laponite NC gel (the content of Laponite is 3wt%)^[14]

(a) elongation; (b) torsion; (c) knotting; (d) elongation of knotted gel

Haraguchi 等^[14]认为, 在 PNIPAM/Laponite NC 水凝胶中, 无机粘土纳米粒子作为多功能的物理交联剂, 形成了独特的有机/无机网络结构(如图 3^[15]所示)。当粘土含量在 0.6~5.4% (wt) 之间范围内,

NC 水凝胶的极限拉伸应力与粘土含量呈正比例关系,断裂伸长率随粘土含量增加而有所降低(见图 4)。相比之下,对于传统化学交联的 PNIPAM 水凝胶,无法通过简单改变化学交联剂的含量,来显著改善水凝胶强度很低且极易断裂的缺点。

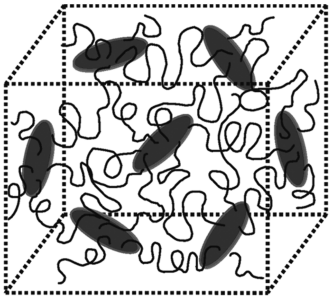


图 3 PNIPAM/Laponite NC 水凝胶的有机/无机网络结构示意图^[15]

Figure 3 Schematic representation of organic/inorganic network in PNIPAM/Laponite NC gels^[15]

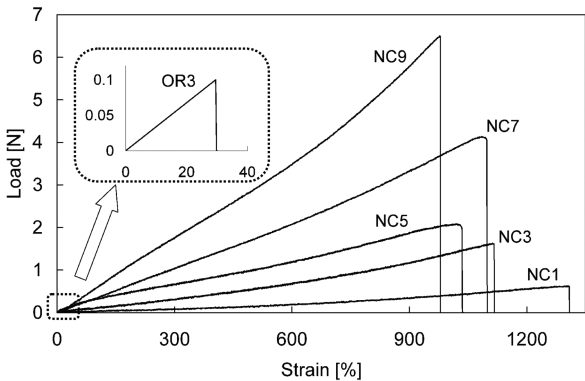


图 4 不同粘土含量下的 PNIPAM/Laponite NC 水凝胶的拉伸力-应变曲线^[14]
(OR 表示化学交联的 PNIPAM 水凝胶)

Figure 4 Load-strain curves of PNIPAM/Laponite NC gels with different clay contents^[14]
(OR represents chemically crosslinking PNIPAM gel)

Haraguchi 等^[15]对高粘土含量下 PNIPAM/Laponite NC 水凝胶的力学性能也进行了较系统的研究。他们发现,粘土含量基本上不影响 NC 水凝胶的均匀性和透明度;在相同的伸长率情况下,可以通过改变粘土含量来控制凝胶的拉伸强度和模量;拉伸模量和强度分别可达 1.1MPa 和 453kPa,断裂功为传统化学交联水凝胶的 3300 倍;粘土质量分数在 6.4%(wt)时为一临界值,高于这个含量时 NC 水凝胶的力学特征会发生明显的变化:二次拉伸的强度显著增加。尤其当粘土含量达 14.6%(wt)时,二次拉伸的强度高达 3.0MPa。他们推测原因可能是高粘土含量的 NC 水凝胶在拉伸过程中,粘土片沿着拉伸方向发生了平行取向,这种取向和相应伴随的应变经过较长的松弛时间还能够部分保持,因此二次拉伸的强度显著增大。相比之下,低粘土含量的水凝胶不具备这样的力学特性。

为了深入研究 PAM NC 水凝胶具有优异力学性能的机理,研究人员尝试使用多种手段剖析了它的结构特征。Haraguchi 等^[16]利用 X 射线衍射(XRD)研究了 PNIPAM/Laponite 水凝胶的微结构。他们认为,在聚合反应初期中会形成一种粘土刷(clay-brush)结构,该结构由剥离的粘土片和连接在粘土片表面的若干高分子链构成;在此基础上,继续增加交联密度最终形成聚合物-粘土交联网络结构。Nie 等^[17]通过静态光散射(SLS)研究 NC 水凝胶结构,结果表明,PNIPAM/Laponite NC 水凝胶的微观结构明显与化学交联的 PNIPAM 水凝胶不同。NC 水凝胶包含两种相关尺度的微结构:一种是约 200~250nm 的

大尺度微结构,反映出纳米粒子的交联结构;另一种是小尺度,对应于约几十纳米,与传统的化学交联水凝胶相当^[18]。Nie 等^[19]还利用动态光散射(DLS)研究了 PNIPAM/Laponite NC 水凝胶的动态波动和空间非均质性。Shibayama 等^[20]利用小角中子散射(SANS)技术研究了 PNIPAM/Laponite NC 水凝胶的结构特征,及其在单向拉伸时的结构和形变机理^[21]。认为在粘土片层的表面存在着 PNIPAM 的高分子层,粘土片之间由 PNIPAM 分子链相连,推断凝胶的韧性和滞后现象源于 PNIPAM 分子链在粘土片表面上的吸附和脱附。

另外,PNIPAM/Laponite NC 水凝胶的一些其它结构和性能特点也有相关研究报道。例如滑动摩擦行为^[22],相比传统化学交联水凝胶能够承受较高的表面摩擦力;存在疏水的表面,具有超疏水的高接触角^[23];对凝胶中高分子形态转变的控制^[24];冷冻干燥下自发形成层状的多孔结构^[25]等等,在仿生领域也有着潜在的应用^[26,27]。

Haraguchi 等^[28]还使用 Laponite XLG 制备了聚-*N,N* 二甲基丙烯酰胺(PDMA)NC 水凝胶,其拉伸强度可达 256kPa,断裂伸长率可超过 1500%;平衡溶胀率相比传统化学交联 PDMA 水凝胶有大幅提高。另外,增加粘土含量后,NC 水凝胶的拉伸模量和拉伸强度呈比例增加,断裂伸长率有所下降;而通过增加聚合物的含量,可以使 NC 水凝胶的断裂伸长率显著提高。

Zhu 等^[29]使用 Laponite XLS($[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}, 7.68\%\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)制备了具有高回弹性(弹性回复率 96%)、低滞后性(滞后率低于 20%)、高拉伸强度(可达 319kPa)和超高断裂伸长率(大于 2500%)的 PAM NC 水凝胶。以含 10%(wt)PAM 的 NC 水凝胶为例,当 Laponite 含量为 10%(wt)时,NC 水凝胶的拉伸强度 137kPa,断裂伸长率 2620%,溶胀率为 55 倍;对比传统化学交联的 PAM 水凝胶,其拉伸强度仅为 13.7kPa,断裂伸长率是 34.2%,溶胀率为 28 倍。Xiong 等^[30]使用 Laponite RD 和 Laponite RDS 制备了 PAM NC 水凝胶,该水凝胶表现出超高可拉伸性能(可超过 4000%),他们还研究了 NC 水凝胶的网络交联密度和松弛行为,认为高形变源于低网络交联密度和适度松弛。Li 等^[31]的研究结果表明,PAM/Laponite XLS NC 水凝胶具有很好的溶胀性能和阳离子染料吸附能力。

1.2 GO

近年来,GO 作为一种新型的无机纳米粒子也越来越多地应用于制备 NC 水凝胶^[32,33]。石墨烯是迄今为止发现的最薄的二维无机材料,由碳原子以 sp^2 杂化在二维平面上连接构成单原子层,具有许多优异的物理化学性质,如超高的力学性能、优良的导热性能和电子传递能力、超高的比表面积等^[34~36]。但是,石墨烯片层之间范德华力较大,很难在溶剂和聚合物基体中得到均匀分散。相比之下,GO 作为石墨烯的部分氧化产物,其表面的含氧基团远多于石墨烯,因而降低了片层之间的范德华力,使其分散性能明显优于石墨烯;同时,保留了石墨烯的大比表面和一定的刚性等,在 NC 水凝胶领域有广泛的应用前景。

Liu 等^[37]制备了纯物理交联的具有高韧性和高拉伸性的 PAM/GO NC 水凝胶(PAM 质量分数为 20wt%)。如图 5 所示,该 NC 水凝胶打结后无破坏(a);而且打结后还可以大幅拉伸(b);大形变压缩下无破坏(c);撤去压力能自动恢复到原始形状(d)。在 GO 占水凝胶含量仅 0.0079%(wt)的情况下,其拉伸强度比传统有机交联 PAM 水凝胶高 4.5 倍,断裂伸长率超过了 3000%,比传统 PAM 水凝胶高出了约一个数量级。但是,凝胶强度并不总是随 GO 含量增加而提高:当 GO 含量为 0.047%(wt)时,拉伸强度达到最高值 385kPa;当 GO 含量达到 0.12%(wt)时,拉伸强度明显降低为 96.5kPa;而断裂伸长率均保持在 3000%以上。另外,平衡溶胀率随 GO 含量增加而大幅降低,当 GO 含量为 0.095wt%时,PAM/GO 水凝胶的溶胀能力和传统 PAM 水凝胶基本相当;PAM/GO NC 水凝胶的溶胀行为还具有温度响应性,溶胀率随温度升高大幅增加,相比之下,传统 PAM 水凝胶不具有这样的特性。

Liu 等^[38]制备了过氧化石墨烯(GPO)及 PAM/GPO NC 水凝胶。他们使用⁶⁰Co γ 射线对 GO 进行辐照,使其表面官能团过氧化,再与 AM 单体进行原位聚合,得到力学性能优异的 NC 水凝胶。该水凝胶具有很高的拉伸强度(0.2~1.2MPa)、超高的断裂伸长率(2000%~5300%)以及优良的回弹性。此外,这种 PAM/GPO NC 水凝胶还表现出良好的自修复能力^[39]。

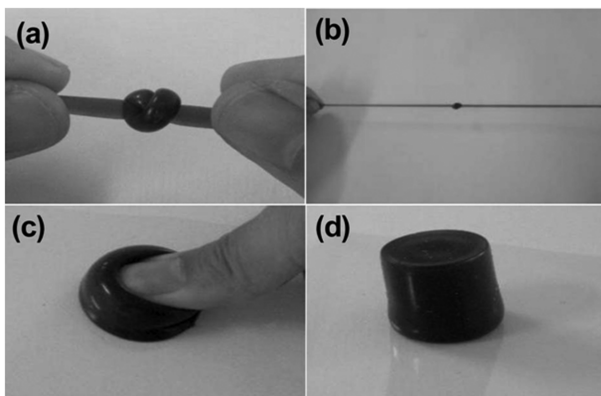


图 5 PAM/GO NC 水凝胶

(a)打结(b)打结后高度拉伸(c)高度压缩(d)撤除压力后快速恢复原状^[37]

Figure 5 PAM/GO NC gel(a)knotting (b)highly stretched with a knot(c)highly compressed(d)quickly recovered its original shape upon the removal of the compression force^[37]

1.3 其它无机纳米粒子

对于纯物理交联的 PAM NC 水凝胶,除了粘土和 GO 之外,其它能够有效提高凝胶力学性能的无机纳米粒子较为少见。Das 等^[40]使用原始的石墨烯片制备了物理交联的 PAM/石墨烯 NC 水凝胶,他们先将膨胀石墨加入 PAM 水溶液中,超声 90min,然后经过 4h 离心(5000rpm)收集上层清液得到石墨烯-PAM 分散液,最后在此基础上加入 AM 单体和引发剂进行原位聚合。结果表明,该水凝胶的压缩和剪切模量有明显增加,同时具有很好的自修复能力。

Liu 等^[41]使用天然埃洛石(halloysite)纳米管(长度约为 $1\mu\text{m}$,管内径为 $10\sim 30\text{nm}$,外径为 $50\sim 70\text{nm}$)制备了 PAM/halloysite NC 水凝胶。该 NC 水凝胶的拉伸强度、压缩强度以及剪切模量均随着 halloysite 含量的增加而增大,最大平衡溶胀率可超过 40 倍;但是,在相同粘土含量情况下,力学增强的效果明显不如 Laponite。

另外,也有采用有机纳米粒子制备 NC 水凝胶的报道。Yang 等^[42]使用硅烷处理的棒状的纤维素纳米晶体(CNC)制备出具有核-壳(core-shell)结构的 PAM/CNC NC 水凝胶,其中 CNC 为核,PAM 为包裹的壳。该水凝胶的拉伸强度和伸长率相比传统 PAM 水凝胶有大幅提高;对于 23%(wt)PAM 含量的水凝胶,当加入 3%(wt)的 CNC 时,拉伸强度可达 229kPa,断裂伸长率为 750%,平衡溶胀率约为 25 倍。

2 化学物理交联相结合的 PAM NC 水凝胶

这一类水凝胶大多使用 N,N' -甲叉双丙烯酰胺(简称 MBA)作化学交联剂,与纳米粒子(物理交联点)协同构建具有一定力学强度的 NC 水凝胶网络。

Skelton 等^[43]合成了丙烯酰胺与多巴胺-甲基丙烯酰胺共聚物/laponite XLG/MBA 纳米复合水凝胶,明显提高了耐压缩性能,不间断重复压缩 10 次(应变 80%)的压缩应力超过 1.1MPa。

Zhang 等^[44]合成了 PAM/GO/MBA NC 水凝胶,其中 PAM 和 MBA 的含量为总质量的 6.7%和 0.7%。当加入 1%(wt)GO 后,NC 水凝胶的压缩强度相比传统 PAM 水凝胶提高了 6 倍(应变为 96%),但其溶胀能力相比传统 PAM 水凝胶并无明显提高。Fan 等^[45]合成了 PAM/GO/海藻酸钠(SA)NC 水凝胶,其中 PAM 含量为 16.7%(wt),加入了 0.25%(wt)的 MBA。当压缩形变为 70%时,压缩应力高达 1.543MPa,拉伸强度和模量分别达到 201.7kPa 和 30.8kPa,拉伸后能够大幅恢复,表现出较好的弹性,但其平衡溶胀率相比传统 PAM 水凝胶明显降低。

Lin 等^[46]合成了 MBA 交联的 PDMA/ SiO_2 NC 水凝胶,其压缩强度和断裂韧性相比不含 SiO_2 的

PDMA 水凝胶(MBA 交联)提高了一个数量级,7%体积分数的 SiO_2 使水凝胶的模量提高了 6 倍;同时具有良好的韧性,即使经过重复的拉伸-回缩后也不产生永久损伤或残余应变,这反映出 SiO_2 纳米粒子和化学交联的 PDMA 网络之间存在强相互作用。但是,对于相同条件下制备的 PAM/ SiO_2 NC 水凝胶,6%~7%体积分数的 SiO_2 却不能使 PAM 水凝胶的力学性质得到明显的增强^[47]。他们推断主要原因可能在于 PAM 分子链不能有效吸附在 SiO_2 纳米颗粒表面^[48],而 PDMA 则能被很好地吸附。另外,溶胀实验表明,PDMA/ SiO_2 水凝胶的平衡溶胀率与 SiO_2 含量基本无关,与普通化学交联的 PDMA 水凝胶相当;而相同 SiO_2 含量下,PAM/ SiO_2 水凝胶的平衡溶胀率高于 PDMA/ SiO_2 水凝胶,且随 SiO_2 含量的增加而增大。

Zhou 等^[49]制备了 MBA 交联的 PAM/CNC NC 水凝胶。他们发现,该 NC 水凝胶的剪切储能模量、压缩强度和压缩模量都得到显著提升。他们认为,CNC 同时起到填充剂和交联剂的作用,加速了凝胶结构的形成,增加了凝胶的有效交联密度;但是,CNC 的加入使得凝胶的平衡溶胀率大幅降低。他们对这种 NC 水凝胶的合成条件与流变性质之间的关系也进行了系列研究^[50]。Spagnol 等^[51]制备了 MBA 交联的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物/纤维素纳米晶须(CNW)NC 水凝胶,该 NC 水凝胶具有很好的 pH 响应能力和阳离子敏感性;而且,CNW 的加入提高了凝胶的溶胀能力。Zhou 等^[52]还制备了 MBA 交联的 PAM/天然壳聚糖纳米纤维(CNF)水凝胶,其压缩强度和模量明显高于传统 PAM 水凝胶和 PAM/壳聚糖半互穿网络水凝胶,但是溶胀能力相比传统 PAM 水凝胶有所下降。

对于 PAM NC 水凝胶而言,与纯物理交联相比,化学交联剂的加入,往往不能明显提高溶胀能力,但对于力学性能的影响,目前文献报道尚无统一的结论。Haraguchi 等^[8]认为,PNIPAM/粘土 NC 凝胶在力学性能方面的表现更接近于传统化学交联水凝胶。Liu 等^[37]将化学交联的 PAM/GO 水凝胶与纯物理交联的 PAM/GO 水凝胶进行了对比,从图 6 所示的拉伸应力-应变曲线上看,化学交联的 PAM/GO NC 水凝胶与传统化学交联 PAM 水凝胶的力学性能十分接近,远逊于纯物理交联的 PAM/GO 水凝胶,后者的拉伸强度和断裂伸长率均高出前者一个数量级。他们推断这是因为化学交联剂的加入使得 PAM 网络的交联密度过高,缩短了交联的高分子链之间的长度。此外,化学交联的 PAM/GO 水凝胶的溶胀行为不具有温度响应性,溶胀能力与传统化学交联 PAM 水凝胶基本相当。

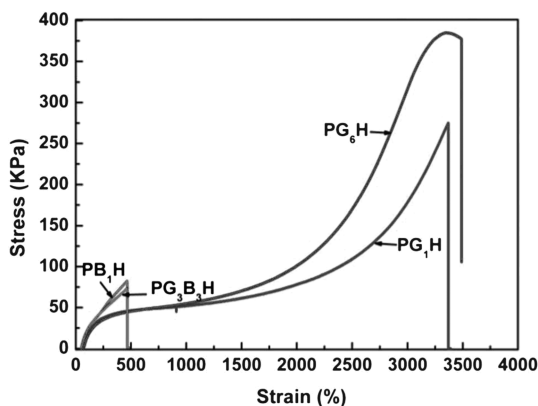


图 6 拉伸应力-应变曲线(PGH 为纯物理交联的 PAM/GO NC 水凝胶, PGBH 为化学交联的 PAM/GO 水凝胶, PBH 代表传统 PAM 水凝胶)^[37]

Figure 6 Tensile stress-strain curves(PGH, PGBH, PBH represents the PAM/GO NC gel,chemically crosslinking PAM/GO gel and traditional PAM gel, respectively)^[37]

但是,Liu 等^[38]的研究结果表明,化学交联剂也可以对 NC 水凝胶的力学性能起到积极作用。如图 7 所示,加入极少量(总质量的 0.05%)的 MBA 可以进一步提高物理交联的 PAM/GPO NC 水凝胶的拉伸强度,但其断裂伸长率会有所降低。他们认为,极少量的化学交联剂可以减少悬挂的高分子链的数量,在

发生形变时能够补充更多数量的高分子链,从而提高力学强度。He 等^[53]在制备 PAM/过氧化 PVP(聚 N-乙烯吡咯烷酮)杂化水凝胶的过程中也得到了相类似的结果。

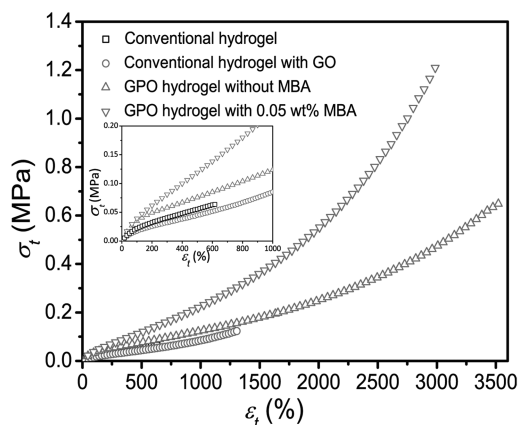


图 7 PAM/GPO 和 PAM/GPO/MBA NC 水凝胶的拉伸应力应变曲线^[38]

Figure 7 Tensile stress-strain curves of PAM/GPO NC gels with and without MBA^[38]

3 结束语

力学性能和溶胀能力是水凝胶性能的重要指标。使用纳米复合技术制备的 PAM NC 水凝胶表现出优异的力学性能,包括拉伸强度、压缩强度和断裂伸长率等都有显著的提高。纯物理交联的 NC 水凝胶表现尤为突出,在增强力学性能的同时还能大幅提高溶胀能力。加入化学交联剂则明显降低了 NC 水凝胶的溶胀能力。另外,我们注意到,迄今为止能够有效提高 PAM 水凝胶力学性能的纳米粒子种类非常有限,仅包括粘土和 GO 等少数类别。因此,开发出其它种类的无机纳米粒子,将会给水凝胶带来更加优异和丰富的力学和溶胀性等性能,可能是今后研究工作中的方向之一。此外,充分利用某些无机纳米粒子自身及其表面修饰剂独特的光学、磁场、电场响应和化学活性等方面的功能性质,将赋予 NC 水凝胶更多的功能化应用,也是未来极具潜力的重要发展方向。

参考文献:

- [1] Rossi D, Kajiwar K, Osada Y, et al. *Polymer Gels*. New York: Plenum, 1991.
- [2] Cohen P J, ed. *Physical Properties of Polymer Gels*. New York: Wiley, 1996.
- [3] Osada Y, Kajiwar K, ed. *Gels Handbook*. New York: Academic Press, 2000.
- [4] 张敏东, 金高军, 黄梅. 高分子通报, 2010, 6: 41~46.
- [5] Shibayama M, Takata S, Norisuye T. *Phys A*, 1998, 249: 245~252.
- [6] Shibayama M. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 1~30.
- [7] Okumura Y, Ito K. *Adv Mater*, 2001, 13: 485~487.
- [8] Haraguchi K, Takehisa T. *Adv Mater*, 2002, 14: 1120~1124.
- [9] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. *Adv Mater*, 2003, 15: 1155~1158.
- [10] Chen G. *Polymer-Clay Nanocomposites in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Nalwa H. S. 2nd Eds., Vol: 21, pp. 251~275, New York: American Scientific Press, 2011.
- [11] Calvert P. *Nature*, 1996, 383: 300~301.
- [12] Herrera N N, Letoffe J M, Putaux J L, et al. *Langmuir*, 2004, 20: 1564~1571.
- [13] Nicolai T, Cocard S. *Langmuir*, 2000, 16: 8189~8193.
- [14] Haraguchi K, Takehisa T, Fan S. *Macromolecules*, 2002, 35: 10162~10171.
- [15] Haraguchi K, Li H J. *Macromolecules*, 2006, 39: 1898~1905.
- [16] Haraguchi K., Li H J., Matsuda K, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 3482~3490.
- [17] Nie J, Du B, Oppermann W. *Macromolecules*, 2005, 38: 5729~5736.
- [18] Nie J, Du B, Oppermann W. *Macromolecules*, 2004, 37: 6558~6564.

- [19] Nie J, Du B, Oppermann W. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 11167~11175.
- [20] Shibayama M, Suda J, Karino T, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 9606~9612.
- [21] Shibayama M, Karino T, Miyazaki S, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 10772~10781.
- [22] Haraguchi K, Takada T. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206: 1530~1540.
- [23] Haraguchi K, Li H J, Okumura N. *Macromolecules*, 2007, 40: 2299~2302.
- [24] Haraguchi K, Li H J. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 6500~6504.
- [25] Haraguchi K, Matsuda K. *Chem Mater*, 2005, 17: 931~934.
- [26] Lin L, Liu M J, Chen L, et al. *Adv Mater*, 2010, 22: 4826~4830.
- [27] Wang J F, Lin L, Cheng Q F, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 4676~4680.
- [28] Haraguchi K, Farnworth R, Ohbayashi A, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 5732~5741.
- [29] Zhu M F, Liu Y, Sun B, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1023~1028.
- [30] Xiong L J, Hu X B, Liu X X, et al. *Polymer*, 2008, 49: 5064~5071.
- [31] Li P, Siddaramaiah, Kim N H, et al. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111: 1786~1798.
- [32] Bai H, Li C, Wang X L, et al. *Chem Commun*, 2010, 46: 2376~2378.
- [33] Adhikari B, Banerjee A. *Soft Matt*, 2011, 7: 9259~9266.
- [34] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, 2004, 306: 666~669.
- [35] Chae H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. *Nature*, 2004, 427: 523~527.
- [36] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. *Science*, 2008, 321: 385~388.
- [37] Liu R Q, Liang S M, Tang X Z, et al. *J Mater Chem*, 2012, 22: 14160~14167.
- [38] Liu J Q, Chen C F, He C C, et al. *ACS Nano*, 2012, 9: 8194~8202.
- [39] Liu J Q, Song G S, He C C, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 1002~1007.
- [40] Das S, Irin F, Ma L, et al. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 8633~8640.
- [41] Liu M X, Li W D, Rong J H, et al. *Colloid Polym Sci*, 2012, 290: 895~905.
- [42] Yang J, Han C R, Duan J F, et al. *Cellulose*, 2013, 20: 227~237.
- [43] Skelton S, Bostwick M, O'Connor K, et al. *Soft Matt*, 2013, 9: 3825~3833.
- [44] Zhang N N, Li R Q, Zhang L, et al. *Soft Matt*, 2011, 7: 7231~7239.
- [45] Fan J C, Shi Z X, Lian M, et al. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7433~7443.
- [46] Lin W C, Fan W, Marcellan A, et al. *Macromolecules*, 2010, 43: 2554~2563.
- [47] Lin W C, Marcellan A, Hourdet D, et al. *Soft Matt*, 2011, 7: 6578~6582.
- [48] Petit L, Bouteiller L, BruÅlet A, et al. *Langmuir*, 2007, 23: 147~158.
- [49] Zhou C J, Wu Q L, Yue Y Y, et al. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 353: 116~123.
- [50] Zhou C J, Wu Q L, Zhang Q G. *Colloid Polym Sci*, 2011, 289: 247~255.
- [51] Spagnol C, Rodrigues H. A. F, Neto G. V. C. A, et al. *Eur Polym J*, 2012, 48, 454~463.
- [52] Zhou C J, Wu Q L. *Colloids Surf B*, 2011, 84: 155~162.
- [53] He C C, Zheng Z W, Zhao D, et al. *Soft Matt*, 2013, 9: 2837~2844.

Progress in Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels

HU Zi-qiao¹, WANG Gang^{1,2}, CHEN Guang-ming^{1*}, WANG Xin²

(1. *Institute of Chemistry, Beijing National Laboratory of Molecular Sciences (BNLMS), Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*; 2. *Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

Abstract: The application of conventional chemically crosslinking polyacrylamide (PAM) hydrogels is seriously limited due to their poor mechanical properties. Novel PAM nanocomposite (NC) hydrogels exhibit greatly enhanced mechanical performances as well as the swelling ratios. In this review, two different NC hydrogels series, including *via* physical crosslinking and chemical crosslinking, were classified. The recent developments of the mechanical properties of these two types of PAM NC hydrogels were reviewed in details. In addition, other properties such as swelling ratios were discussed as well.

Key words: Polyacrylamide; Nanocomposite; Hydrogel; Mechanical property; Swelling ratio