

高强度 PAM/PVP 半互穿网络凝胶制备及力学性能

黎亚丽,郭 宁,王潮霞*,殷允杰

(江南大学纺织服装学院,生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘要:以过硫酸铵为引发剂通过一步溶液聚合制备了由化学交联的聚丙烯酰胺(PAM)与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)贯穿形成的 PAM/PVP 半互穿网络(semi-IPN)凝胶,着重研究了凝胶的机械性能。红外光谱、热重分析及拉伸实验分析可知 PAM 与 PVP 之间存在氢键作用。拉伸实验表明:在 PAM 中引入 PVP,凝胶拉伸强度明显提高, $m(\text{PVP})/m(\text{AM})=7.51\%$ 时制备的 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸强度比单纯化学交联的 PAM 增大 64.67%;当 $\text{AM}=6\text{ mol/L}$, $n(\text{MBA})/n(\text{AM})=1.67\times 10^{-4}$, $m(\text{PVP})/m(\text{AM})=7.51\%$ 时,制备的凝胶机械性能较好,拉伸强度达到 1.84MPa,断裂伸长率可达 3322%;随着含水率增加,凝胶拉伸强度及断裂伸长率均有所降低。

关键词:氢键;半互穿网络;力学性能;丙烯酰胺;聚乙烯吡咯烷酮

水凝胶是一种能在水中溶胀但不溶解的亲水性三维网络聚合物,集吸湿、保水、柔软、缓释于一体,拥有许多刚性材料不具备的特性,因而被广泛应用于工业、农业、医药和材料等领域^[1]。如水凝胶作为一种功能材料可用作伤口敷料,其提供的湿润环境易于伤口恢复愈合^[2];而利用凝胶吸湿保水的特性,其在婴儿卫生用品及农业保水剂^[3]等领域已进入实际应用阶段。

然而,凝胶力学强度差一直是制约其广泛运用的主要因素,尤其是作为负载材料,需要足够的强力。互穿网络(IPN)技术被认为是一种以化学方式实现物理共混的方法,由于网络组分间的协同作用通过 IPN 技术制备的凝胶性能明显优于单独聚合的凝胶网络,产生比单一网络更高的力学强度^[4]。IPN 凝胶典型的制备方法可分为一步法和两步法。黄梅等^[5]采用两步自由基溶液聚合法制备的聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)(PAMPS)/PAM IPN 凝胶压缩强度可达 6.46MPa。在此基础上田帅等^[6]采用 PVA 对 PAMPS/PAM IPN 凝胶改性,制得的改性 IPN 凝胶拉伸强度可达 0.5MPa。但是两步法制备 IPN 凝胶成型性受第一步制备的凝胶网络力学性能的限制,如果第一步制备的凝胶网络力学性能较差,在进行第二步聚合之前难以通过设计复杂形状的模具达到加工成型的目的^[7]。因而,一步法制备 IPN 凝胶成为一种比较理想的凝胶制备途径。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)具有优良的水溶性及生物相容性,且其分子结构中的内酰胺易与氨基、羟基等基团形成氢键^[8]。本文采用自由基聚合法和同步 IPN 技术将 PVP 引入柔性 PAM 网络中制备半互穿网络凝胶,PVP 分子中内酰胺与 PAM 中氨基形成氢键,通过 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺化学交联强化凝胶网络,再结合物理贯穿的 PVP 氢键增强协同作用提高凝胶力学性能,并对影响其力学性能的因素进行了研究,拓宽其应用领域。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

丙烯酰胺(AM)、过硫酸铵(APS),CP,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP),

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.03.008

收稿:2014-06-16;修回:2014-10-03;

基金项目:国家自然科学基金(21174055),333 高层次人才培养工程(BRA2011184),六大人才高峰高层次人才项目(2012-XCL-007);

作者简介:黎亚丽(1990—),女,硕士研究生,研究方向为新型纺织化学品及其机理研究;

* 通讯联系人:E-mail: wchaoxia@sohu.com.

GR, 国药集团化学试剂有限公司; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA), AR, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 凝胶制备

按照不同配比称取 AM、PVP, 在去离子水中混合均匀后依次加入交联剂 MBA 及引发剂 APS (1.368g/L), 搅拌均匀后静置 1h 除去气泡, 之后置于 60℃ 恒温水浴中反应 2h 生成凝胶。为确保凝胶含水量基本一致, 反应结束后的凝胶不经过去离子水浸泡(含水率不同的凝胶除外)直接用于拉伸性能测试。而用于分析测试的凝胶先在去离子水中浸泡除去未反应单体后于 60℃ 真空干燥备用。

1.3 FTIR

干燥的 AM、PVP 粉末与 PAM/PVP semi-IPN 凝胶分别与 KBr 以质量比 1:100 混合, 研磨均匀后压片, 采用 NICOLET is10 红外光谱仪对其进行测试分析, 扫描范围 400~4000 cm^{-1} 。

1.4 TGA

称取 5~10mg 干燥的样品于氮气氛围下用梅特勒-托利多仪器有限公司 TGA/SDTA851e 热重分析仪对其进行热重分析测试, 测试范围 25~600℃, 升温速率 20℃/min。

1.5 凝胶拉伸性能

采用深圳凯强利实验仪器有限公司的 KDII-0.05 型微机控制电子万能试验机测定试样拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速度 30mm/min。每个系列样品至少测试 3 次, 结果取平均值。凝胶拉伸强度为凝胶最大拉伸应力与样品截面面积的比值, 断裂伸长率为断裂时样品形变长度与其初始长度的比值。

1.6 凝胶含水率

水凝胶含水率用吸水溶胀状态下凝胶质量与相应干凝胶质量之差除以干凝胶质量来表示, 一般通过称重法测定。凝胶样品浸入 25℃ 的去离子水中溶胀一定时间, 取出后用滤纸拭干表面水分称重 W_t , 然后干燥至衡重 W_d , 含水率计算公式如下:

$$\text{含水率} \% = \frac{W_t - W_d}{W_t} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 PAM/PVP semi-IPN 凝胶氢键证明

图 1 为 PVP、AM 和 PAM/PVP semi-IPN 凝胶的红外谱图。AM 谱图中 3000~3500 cm^{-1} 两个吸收峰对应于伯胺中的 N—H 伸缩振动, 与 PVP 复合形成 PAM/PVP semi-IPN 后在 3000~3500 cm^{-1} 只有一个宽大的 N—H 吸收峰, 可能是氨基发生氢键缔合的结果。观察 PAM/PVP semi-IPN 谱图, 可以看出 AM 中位于 1619 cm^{-1} 处的 C=C 特征吸收峰消失, 表明单体 AM 已经聚合完全^[9], 形成了 PAM; 而 AM 中位于 1672 cm^{-1} 处与 PVP 中在 1658 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动峰移到了低波数 1637 cm^{-1} 处, 这主要是因为 PAM 与 PVP 之间形成了氢键^[10]。对比 PVP 和 AM 各自的谱图, PAM/PVP semi-IPN 凝胶形成的峰是两者各自峰的叠加, 说明成功制得了 PAM/PVP semi-IPN 凝胶。

观察图 2 中的凝胶图像, 可知在仅有 PVP 而不含任何化学交联剂的条件下, PAM 仍能形成块状凝胶, 说明 PVP 与 PAM 之间存在相互作用, 并不是简单的物理混合。当其在去离子水中浸泡 1 周后凝胶形状坍塌但不溶解, 更进一步表明 PVP 与 PAM 之间形成的交联点是通过氢键交联, 这与红外图中的结论对应。但是仅靠氢键交联作用形成的凝胶力学强度低于共价键等化学键交联的强度^[11], 且 PAM/PVP semi-IPN 凝胶压缩后中间塌陷不可回复, 其拉伸变形不均匀, 出现两端粗中间细的现象, 且拉伸后不可回复如图 3 所示, 因此需要通过化学交联剂强化凝胶网络结构, 其作用机理如图 3 所示。观察图 2 中化学交联剂存在下 PAM/PVP semi-IPN 凝胶弯曲、拉长及打结后再拉伸图, 可以看出通过共价键交联形成的 PAM 网络再结合 PVP 的氢键增强作用凝胶力学强度明显改善。

2.2 耐热稳定性

图 4 为 PVP 粉末及 PAM/PVP semi-IPN 和 PAM 凝胶的 TG 及 DTG 曲线。可以看出 PVP 的热分

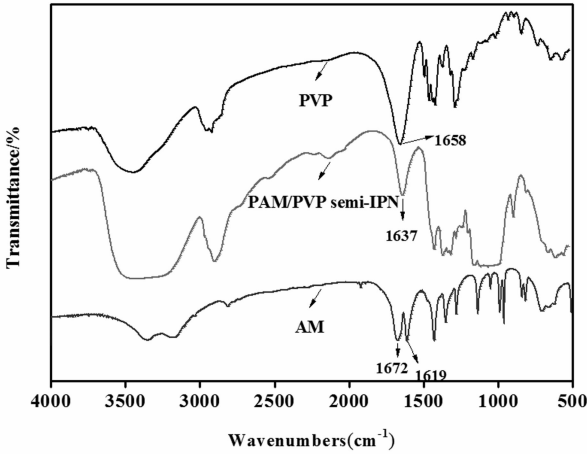


图 1 PVP、AM 和 PAM/PVP semi-IPN 凝胶的红外谱图
Figure 1 FTIR spectra of PVP, AM and PAM/PVP semi-IPN hydrogel

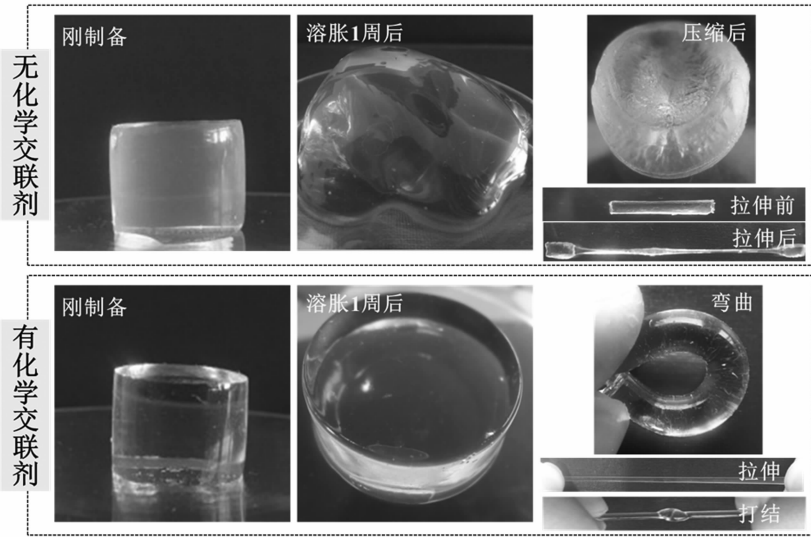


图 2 PAM/PVP semi-IPN 凝胶图像
Figure 2 Pictures of PAM/PVP semi-IPN hydrogel

解分为两个阶段:第一失重区 25~158℃质量缓慢下降,这主要是 PVP 中吸附的水分蒸发所致;从 386℃开始质量下降迅速,这是因为 PVP 中碳链分解,继续升高温度,吡咯环发生开环分解,样品质量下降明显。在 158~386℃内 PVP 质量几乎不变,说明水分蒸发完全但 PVP 没有开始分解;对于 PAM,其 600℃以内热分解主要为 200~330℃和 330~480℃两阶段,前者对应于 PAM 侧链分解为中间产物,相邻酰胺基以氨气形式脱去^[12],后者对应于碳链骨架断裂及亚胺结构进一步分解。相比纯 PVP、PAM 凝胶, PAM/PVP 凝胶的初始分解温度略有提高,且 PAM/PVP semi-IPN 凝胶热分解区间总数小于 PAM 和 PVP 热分解区间之和,这是因为 PAM/PVP 凝胶中除了存在 PAM 结构中的化学交联外,还有 PAM 与 PVP 之间的氢键作用,从而提高了其分解温度,增加了热稳定性^[12]。

2.3 AM 浓度对 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸性能的影响

AM 单体在引发剂作用下经交联剂交联形成 PAM 凝胶网络,单体浓度影响 PAM 凝胶网络结构,故而影响力学性质。图 5 为 $c(\text{MBA})=4\times10^{-4}\text{ mol/L}$, $m(\text{PVP})=16\text{ g/L}$ 时 AM 浓度对凝胶拉伸性能的影响。由图可以看出,随着 AM 浓度从 2mol/L 增加到 8mol/L 时,凝胶拉伸强度从 0.53MPa 增加到

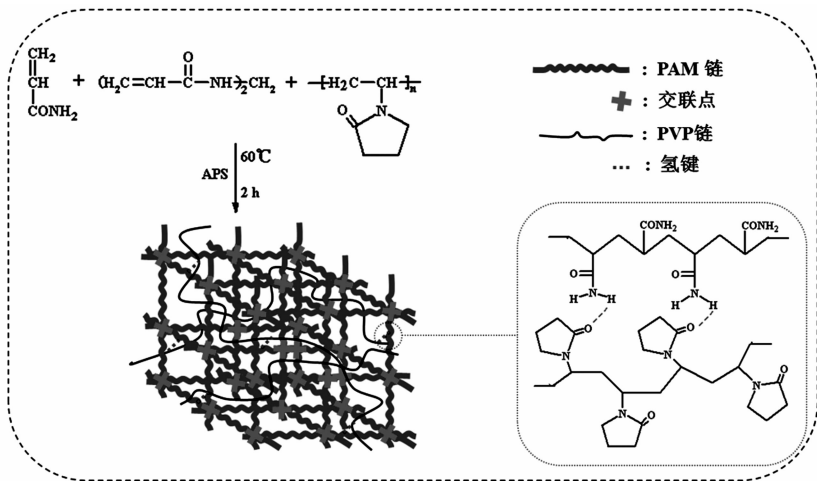


图 3 PAM/PVP semi-IPN 凝胶形成机理

Figure 3 Formation mechanism of PAM/PVP semi-IPN hydrogel

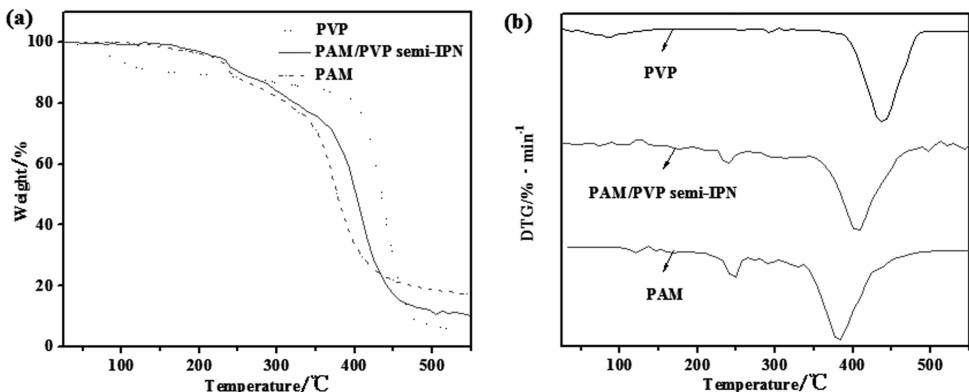


图 4 PVP、PAM/PVP semi-IPN 和 PAM 凝胶的(a) TG 和(b) DTG 曲线

Figure 4 (a) TG and (b) DTG curves of PVP, PAM/PVP semi-IPN and PAM hydrogels

1.05MPa,相应地断裂伸长率从1233%增加到3229%。这是因为AM用量提高时,单位体积内AM数量增加,提高了参与化学交联的有效AM数量,凝胶网络交联密度增大;另外,凝胶网络中两交联点间分子链变长,链段运动能力增强,外力作用时分子链段运动重排使得应力均匀分布在聚合物链上,断裂难以发生。因此,提高AM浓度能显著改善凝胶力学性能。但AM用量从6mol/L增加到8mol/L时凝胶拉伸强度增加并不显著,所以后续研究中选取AM 6mol/L来进一步研究其力学性能,此时 $n(\text{MBA})/n(\text{AM})=6.67 \times 10^{-5}$, $m(\text{PVP})/m(\text{AM})=3.76\%$ 。

2.4 MBA/AM 投料比对 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸性能的影响

AM 在 MBA 的交联作用下构建三维网络结构,并将水包含于内形成水凝胶,水凝胶的形状、结构稳定性及力学性能均受到网络交联密度的影响。图 6 为 AM 6mol/L, $m(\text{PVP})/m(\text{AM})$ 为 3.76%时,不同 MBA/AM 投料比下凝胶拉伸强度及断裂伸长率。

从图 6 可以看出,无化学交联的 PAM/PVP 凝胶拉伸强度仅为 0.44MPa,这是由于有限的氢键交联使凝胶网络在外力作用下缺乏足够支撑而坍塌,从而表现出较低的力学性能。添加化学交联剂 MBA,凝胶拉伸强度明显提高,说明化学交联剂强化了 PAM 凝胶网络,这与图 2 中的结论相符。在 $n(\text{MBA})/n(\text{AM})=1.67 \times 10^{-4}$ 之前,随着 $n(\text{MBA})/n(\text{AM})$ 投料比增加,凝胶拉伸强度与断裂伸长率均增加,因为足够的交联剂能让 PAM 形成有效的凝胶网络,凝胶网络在外力作用下伸展重排。随着 $n(\text{MBA})/$

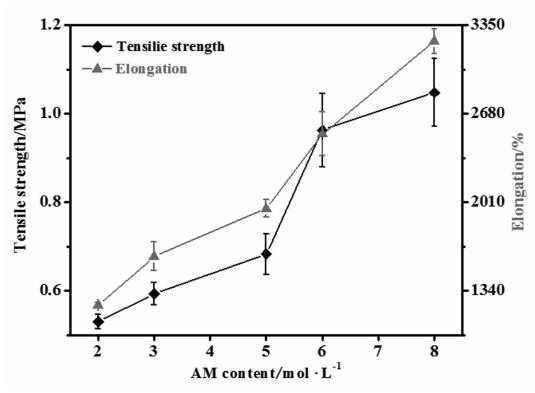


图 5 不同 AM 浓度下 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸性能

Figure 5 Effect of AM contents on tensile properties of PAM/PVP semi-IPN hydrogels

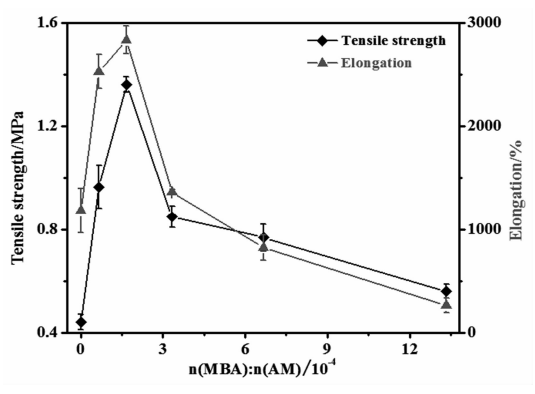


图 6 不同 MBA/AM 投料下 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸性能

Figure 6 Tensile properties of PAM/PVP semi-IPN hydrogels with various MBA/AM feed ratios

$n(\text{AM})$ 继续增大,交联密度提高使得凝胶网络结构趋于紧密,但是其降低的拉伸强度表明还有其它因素影响凝胶力学性质。交联程度进一步增大,凝胶网络中两交联点之间分子链变短,分子链段运动受到限制^[13],外力作用下易于出现局部应力集中破碎,说明 PAM 柔韧性影响其力学性质。

2.5 PVP/AM 投料比对 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸性能的影响

互穿网络凝胶的力学性能除受其化学交联密度的影响外,凝胶组分也起到决定性的作用。图 7 为 $\text{AM}=6\text{mol/L}$, $n(\text{MBA})/n(\text{AM})$ 为 1.67×10^{-4} 时, PVP/AM 投料比对凝胶拉伸性能的影响。由图可以看出无 PVP 时,单纯化学交联的 PAM 表现出较高的断裂伸长,为原长的 31 倍,其断裂伸长率大于加入 PVP 后的 PAM/PVP semi-IPN 凝胶 ($m(\text{PVP})/m(\text{AM})=7.51\%$ 除外),但是其拉伸强度却明显低于 PAM/PVP semi-IPN 凝胶。随着 $m(\text{PVP})/m(\text{AM})$ 从 0 增大到 7.51%,凝胶拉伸强度从 0.65MPa 增加到 1.84MPa,相对于单纯化学交联的 PAM, $m(\text{PVP})/m(\text{AM})=7.51\%$ 时 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸强度增大 64.67%。原因是 PVP 的加入改善了凝胶网络结构,其分子链穿插于 PAM 分子链中形成网络互锁结构,这种结构利于吸收外部应力;同时, PVP 分子链中的羰基与 PAM 中的氨基形成氢键,进一步增加了网络之间的相互作用,抵抗外应力作用增强^[14]。当 $m(\text{PVP})/m(\text{AM})$ 继续增大到 13.15% 时, PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸强度及断裂伸长率均下降,可能是由于 PVP 活性链发生自聚交联^[15], PVP 与 PAM 氢键键和降低,故而影响力学性能。

2.6 含水率对 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸性能的影响

考虑到聚合物中含水率会影响凝胶交联点的形成,表 1 考察了 $\text{AM } 6\text{mol/L}$, $n(\text{MBA})/n(\text{AM})$ 为 1.67×10^{-4} , $m(\text{PVP})/m(\text{AM})=7.51\%$ 时,凝胶含水率对凝胶拉伸性能的影响。

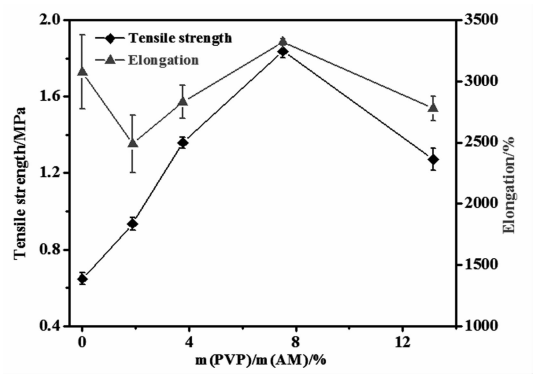


图 7 不同 PVP/AM 投料比下 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸性能

Figure 7 Tensile properties of PAM/PVP semi-IPN hydrogels with various PVP/AM feed ratios

表 1 含水率对 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸性能的影响

Table 1 Effect of water content on tensile properties of PAM/PVP semi-IPN hydrogels

含水率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
63	1.83±0.03	3327±27
83	0.35±0.04	1619±134
90	0.13±0.01	1172±108
95	0.11±0.01	1040±124

从表 1 可知,凝胶含水率为 63%(此时为初始含水率)时,PAM/PVP semi-IPN 凝胶表现出较高的拉伸强度和较大的断裂伸长率。随着含水率增加,凝胶拉伸强度及断裂伸长率均有所降低,这是因为含水量增加,凝胶交联密度降低^[16],从而抵抗外力能力下降。相对于刚制备的凝胶,经过去离子水溶胀处理后的凝胶拉伸强度明显下降,这是由于 PVP 与 PAM 之间的氢键键和受水分子影响而部分破坏,这与图 3 中的结论对应,说明 PAM/PVP semi-IPN 水凝胶的力学强度可通过调整凝胶含水率来调控。

3 结论

在 PAM 中引入 PVP 制备得到的 PAM/PVP semi-IPN 凝胶拉伸强度明显高于单独的 PAM 凝胶。PAM 与 PVP 之间存在氢键作用,在 IPN 基础上通过氢键辅助增强使得凝胶力学强度显著提高。PAM/PVP semi-IPN 凝胶力学性能可通过调节 AM、PVP 含量、交联密度及含水量来调控;随着体系中 PVP 含量增加,拉伸强度先增加后降低;适度的交联有利于凝胶拉伸强度的提升;含水率增加,凝胶拉伸强度及断裂伸长率均有所降低。当 AM=6mol/L, $n(\text{MBA})/n(\text{AM})=1.67\times10^{-4}$, $m(\text{PVP})/m(\text{AM})=7.51\%$ 时,制备的凝胶综合机械性能较好,拉伸强度可达 1.84MPa,比单纯化学交联的 PAM 增大 64.67%;断裂伸长率可达 3322%。

参考文献:

[1] 唐群委,孙慧,敖海勇,林建明,吴季怀. 功能材料,2008,39(1):86~90.

[2] 杨小敏,刘崎,付海英,姚思德,朱智勇. 核技术,2007,4:356~360.

[3] El-Rehim H A. J Appl Polym Sci,2006,101(6):3572~3580.

[4] 张高奇,查刘生,梁伯润. 高分子材料科学与工程,2009,25(9):97~100.

[5] 黄梅,金高军,张敏东. 功能高分子学报,2009,22(4):321~325.

[6] 田帅,单国荣,王露一. 高分子学报,2010,1(10):1175~1179.

[7] 陈咏梅,董坤,刘振齐,徐峰. 中国科学:技术科学,2012,42(8):859~873.

- [8] Wei Q B, Luo Y L, Gao L J, Wang Q, Wang D J. Polym Sci Ser A, 2010, 53(8): 707~714.
- [9] 刘炜涛, 刘学文, 朱沈, 刘忻沂, 韩国志. 化学学报, 2012, 70(3): 272~276.
- [10] 陈尔凡, 张英杰. 现代化工, 2006, 26(6): 37~39.
- [11] 秦绪平. 微凝胶复合高强度水凝胶的制备及性能研究. 山东大学博士学位论文, 2011.
- [12] Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W R, Chaudhuri O, Oh K H, Mooney D J, Vlassak J J, Suo Z G. Nature, 2012, 489(7414): 133~136.
- [13] Xin H, Saricilar S Z, Brown H R, Whitten P G, Spinks G M. Macromolecules, 2013, 46(16): 6613~6620.
- [14] Song G, Zhang L, He C, Fang D C, Whitten P G, Wang H L. Macromolecules, 2013, 46(18): 7423~7435.
- [15] 舒静, 李小静, 赵大颀, 冯晓芸, 郑丽娜. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(8): 150~153.
- [16] Naficy S, Kawakami S, Sadegholvaad S, Wakisaka M, Spinks G M. J Appl Polym Sci, 2013, 130(4): 2504~2513.

Preparation and Mechanical Properties of High-strength PAM/PVP Semi-IPN Hydrogel

LI Ya-li, GUO Ning, WANG Chao-xia*, YIN Yun-jie

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, School of Textiles and clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) of PAM/PVP hydrogels were synthesized by one-pot radical polymerization with PVP interpenetrated in chemical crosslinked polyacrylamide (PAM) hydrogel network which was initiated by ammonium potassium. The research was focused on the mechanical properties of PAM/PVP semi-IPN hydrogels. The results of FTIR, TGA coupled with tensile experiments demonstrate that hydrogen bond occurred between PAM and PVP. The tensile experiments show that tensile strength of hydrogel was improved through introducing PVP into PAM. Compared to pure chemical crosslinked PAM hydrogel, a 64.67% increase in tensile strength improvement was achieved with the addition of 7.51% of $m(\text{PVP})/m(\text{AM})$. The mechanical properties were better in presence of AM 6mol/L with $n(\text{MBA})/n(\text{AM})$ and $m(\text{PVP})/m(\text{AM})$ of 1.67×10^{-4} and 7.51% respectively, showing tensile strength of 1.84MPa and elongation of 3327%. With the increase of water content in hydrogel, both tensile strength and elongation were reduced.

Key words: Hydrogen bond; Semi-IPN; Mechanical properties; Acrylamide; Polyvinylpurrolidone