

功能材料

# 金属离子及羧基单体对 PAM 水凝胶性能的影响

雒春辉<sup>1,2</sup>, 王峰<sup>1</sup>

(1. 北方民族大学 化学与化学工程学院, 宁夏 银川 750021; 2. 北方民族大学 国家民委化工技术基础重点实验室, 宁夏 银川 750021)

**摘要:** 将丙烯酰胺 (AM) 与羧基单体共聚, 并浸泡在阳离子溶液中制备了一系列双网络水凝胶。采用 SEM、FTIR 以及 TGA 表征了水凝胶的微观结构以及离子键强度, 借鉴橡胶弹性理论计算了水凝胶的有效交联密度和有效交联点间的相对分子质量, 利用电子拉力机考察了金属离子和羧基单体对水凝胶拉伸强度的影响。结果表明, 单网络水凝胶网络结构不均匀, 强度仅为 3.3 kPa;  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  与羧基双齿配位, 水凝胶强度提高至 43、54、22 kPa;  $\text{Fe}^{3+}$  与羧基三齿螯合, 网络结构最致密, 拉伸强度高达 6123 kPa。此外, AM 与衣康酸和丙烯酸共聚所得水凝胶强度均大于 4.0 MPa, 而与马来酸共聚仅为 1.0 MPa。 $\text{Fe}^{3+}$  的引入不仅提高了水凝胶的力学性能, 还赋予了水凝胶自愈合性能, 愈合后的水凝胶抗拉强度可达 130 kPa。

**关键词:** PAM 水凝胶; 羧酸单体; 双网络; 高价离子; 拉伸强度; 功能材料

**中图分类号:** TQ326.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)03-0422-07

## Effects of Metal Cations and Carboxylic Monomers on Tensile Strength of PAM Hydrogels

LUO Chun-hui<sup>1,2</sup>, WANG Feng<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, Ningxia, China; 2. Key Laboratory of Chemical Engineering and Technology, State Ethnic Affairs Commission, North Minzu University, Yinchuan 750021, Ningxia, China)

**Abstract:** A series of double network hydrogels were prepared by copolymerization of acrylamide (AM) with carboxylic monomers *via* a combination of chemical cross-linking and soaking in aqueous solution of metal cations. The structures of the hydrogels were characterized by SEM, the coordination forms of carboxyl group with metal ions were analyzed by FTIR and TGA. The effective network chain density and relative molecular mass of the chain length between cross-linking points were calculated using rubber elastic theory. The effects of carboxylic monomers and multivalent cations on the mechanical properties of the obtained hydrogels were investigated using electronic tensile machine. It was found that the single chemical cross-linked hydrogel had uneven interconnection structures with a tensile strength of 3.3 kPa. After soaking in divalent cations such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , the  $-\text{COO}^-$  groups formed bidentate coordination, resulting in an increase of tensile strength to 43, 54 and 22 kPa for  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  hydrogels, respectively. In contrast,  $-\text{COO}^-$  groups formed the chelation-bridging tridentate coordination with  $\text{Fe}^{3+}$ . The hydrogel obtained after soaking in  $\text{Fe}^{3+}$  had the densest structure with a tensile strength of 6123 kPa. In addition, both of the tensile strengths of the hydrogels by copolymerizing AM with acrylic acid (AAc) or AM with itaconic acid (IA) were greater than 4.0 MPa, higher than that of hydrogel by copolymerizing AM with maleic acid (MA) (1.0 MPa). The introduction of  $\text{Fe}^{3+}$  not only improved the mechanical properties of the hydrogel, but also endowed it with self-healing properties. The tensile strength of healed gel could reach 130 kPa.

收稿日期: 2018-07-24; 定用日期: 2018-12-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180544

基金项目: 国家自然科学基金(21464001); 宁夏自然科学基金(NZ17099); 宁夏高等学校优秀青年教师培育基金项目(NGY2018-165); “宁夏低品位资源高值化利用及环境化工一体化技术创新团队项目”

作者简介: 雒春辉(1982—), 男, 副教授, E-mail: luochunhui@iccas.ac.cn。

**Key words:** PAM hydrogels; carboxylic monomer; double network; multivalent cation; tensile strength; functional materials

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (21464001); Natural Science Foundation of Ningxia Province (NZ17099); Specialized Research Fund for Outstanding Young Teachers in Ningxia Higher Education Institutions (NGY2018-165); Ningxia Low-Grade Resource High Value Utilization and Environmental Chemical Integration Technology Innovation Team Project

水凝胶是一种兼具固体和液体优点的三维网络材料,在组织工程、药物释放以及污水处理和传感器等领域有着广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。然而,传统水凝胶由于不均匀的化学交联导致其力学性能欠佳。为解决该问题,研究者进行了大量工作。其中,双网络水凝胶(DN)提高力学性能的效果最为显著<sup>[5-10]</sup>。例如,Gong<sup>[5]</sup>等发现化学交联的(聚丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/聚丙烯酰胺)DN水凝胶抗拉强度是两种前驱体单网络水凝胶的数十倍。然而,化学交联的不可逆性导致材料在二次拉伸时性能严重劣化,因而不具备自愈合特点。氢键、离子键以及配位键等非共价键具有动态可逆的特点,可以弥补这一缺陷。例如,Sun<sup>[7]</sup>等利用Ca<sup>2+</sup>交联海藻酸形成了一种对缺口不敏感的DN水凝胶,其抗拉强度低于0.2 MPa,但断裂伸长率高达2000%;Wei<sup>[9]</sup>等以丙烯酸和Fe<sup>3+</sup>为原料制备了具有自愈合特点的水凝胶。

水凝胶的力学性质主要取决于骨架聚合物链与交联点的性质。以离子键交联的DN水凝胶为例<sup>[7-9]</sup>,其性能不仅取决于金属离子的种类和浓度<sup>[8]</sup>,还与羧基单体的种类、共聚活性以及配位能力有关<sup>[9]</sup>。羧基单体与丙烯酰胺的聚合活性不同<sup>[11]</sup>,羧基与金属离子的配位形式也存在差异<sup>[12-13]</sup>,这种竞争会影

响水凝胶的有效交联密度( $\nu_0$ )和有效交联点之间的相对分子质量( $M_c$ ),进而影响水凝胶的性质<sup>[14-15]</sup>。然而现有的报道多侧重于机械性能研究<sup>[8-9]</sup>,机理研究和理论分析还不够深入。

鉴于此,本文以丙烯酰胺(AM)和含羧基单体为原料,采用化学交联与物理交联相结合的方法制备了双网络水凝胶,从离子键能、微观结构以及理论计算方面系统地考察了金属离子与羧基单体种类及含量对水凝胶强度的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

AM、丙烯酸(AAc)、马来酸(MA)、衣康酸(IA)、过硫酸钾(KPS)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、六水合三氯化铁、四水合氯化亚铁、四水合氯化钙、五水合硫酸铜均为AR,0.2 mol/L标准NaOH溶液,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。其他试剂如未做特殊说明,均为AR,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 制备

水凝胶的合成示意图如图1所示。取一定量水溶性单体AM(2.1324 g, 3.0 mol/L)、羧酸单体AAc

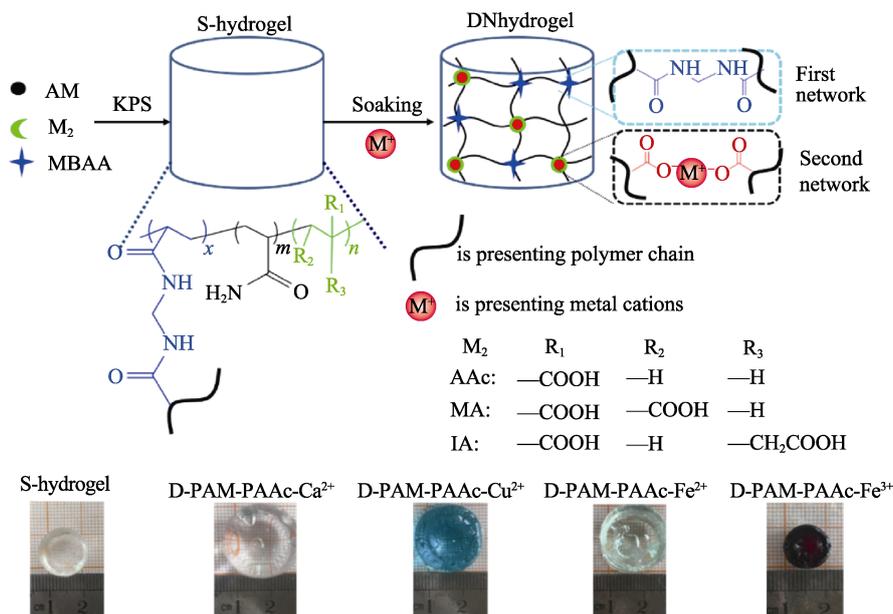


图1 双网络水凝胶的合成示意图  
 Fig. 1 Synthesis mechanism of double network hydrogels

(0.5405 g, 0.75 mol/L)、交联剂 MBAA (0.8 mg, 0.52 mmol/L) 以及引发剂 KPS (26.7 mg, 9.9 mmol/L) 加入去离子水至 10.0 g, 搅拌均匀形成混合溶液。将混合溶液除氧后转移至模具中, 模具由一对平行的玻璃板组成, 中间用 1.5 mm 的硅胶垫片隔开。将其置于 55 °C 恒温聚合 5 h 得到 PAM-PAAc 单网络水凝胶。PAM-PIA 以及 PAM-PMA 单网络水凝胶采用类似的方法合成。

固定 AM 单体浓度为 3.0 mol/L, 改变 AM 与羧酸单体 ( $M_2$ ) 的物质的量比, 合成了一系列单网络水凝胶。将单网络水凝胶从模具取出后浸泡在浓度为 0.2 mol/L 的三氯化铁、氯化亚铁、氯化钙以及硫酸铜水溶液中 16 h 后得到了一系列双网络水凝胶。

### 1.3 表征及性能测定

SEM 采用德国 ZEISS 公司的 EVO18 型扫描电子显微镜进行测试, 水凝胶液氮淬断后冻干脱水, 测试前表面喷金; FTIR 采用美国 Thermo 公司 Nicolet Avatar 380 傅里叶变换红外光谱仪进行测试, KBr 压片法, 扫描范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ; TGA 采用德国 Netzsch 公司 TG209 F3 热失重分析仪测定, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 20~500 °C。

利用万能拉力机 (YHCS-200 kg, 上海益环仪器科技有限公司) 对水凝胶进行拉伸强度测试, 测试温度为 25 °C, 样条宽度为 10 mm, 厚度 1.5 mm, 拉伸速率为 100 mm/min, 匀速拉至凝胶断裂。断裂应力定义为样品断裂时所承受的压强 ( $\sigma$ ); 断裂伸长率定义为样品断裂时的伸长率 ( $\lambda$ ); 用水凝胶初始横截面积计算拉伸强度。用橡胶弹性理论公式 (1) 中的新胡克方程<sup>[14]</sup>计算凝胶小形变时 ( $\lambda=2$ ) 的有效交联密度 ( $\nu_0$ ), 用公式 (2) 计算交联点之间的相对分子质量 ( $M_c$ )<sup>[15]</sup>。将所得水凝胶装入透析袋内 (截留相对分子质量 3000 g/mol), 用去离子水透析除去未反应的单体和杂质, 冷冻干燥后用 0.2 mol/L 的标准 NaOH 溶液滴定, 确定水凝胶中的羧基含量<sup>[16]</sup>。

$$\sigma = \nu_0 kT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1)$$

$$M_c = \frac{\rho N_A}{\nu_0} \quad (2)$$

式中:  $\sigma$  为  $\lambda=2$  时对应的压强, Pa;  $k$  为波兹曼常数;  $T$  为拉伸时的绝对温度, K;  $\rho$  是水凝胶密度,  $\text{g/cm}^3$ ;  $N_A$  是阿伏伽德罗常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水凝胶的制备

采用化学交联与离子键交联相结合的方法制备双网络水凝胶, 制备过程如图 1 所示。首先, AM 与含羧基单体 AAc、IA 以及 MA (用  $M_2$  表示含羧

基单体) 在交联剂 MBAA 以及引发剂 KPS 作用下聚合形成单网络水凝胶 (S-hydrogel)。然后, 将 S-hydrogel 浸泡在金属阳离子如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  以及  $\text{Fe}^{3+}$  (用  $M^+$  表示金属阳离子) 水溶液中, 利用  $M^+$  与  $-\text{COO}^-$  之间的离子键形成 DN 水凝胶。用共聚单体及金属离子命名 DN 水凝胶, 例如: 将 AM 与 AAc 共聚并浸泡在  $\text{Fe}^{3+}$  的水凝胶称为 D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{3+}$ 。从图 1 可以看出, 在 0.2 mol/L 的  $M^+$  水溶液中浸泡 16 h 后, 无色透明的 S-hydrogel 呈现出  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  以及  $\text{Fe}^{3+}$  所特有的绿色、蓝色以及铁锈红颜色, 说明阳离子已经进入水凝胶网络内。此外, 浸泡在  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  以及  $\text{Ca}^{2+}$  中的水凝胶体积膨胀较大, 而浸泡在  $\text{Fe}^{3+}$  中的水凝胶体积略有收缩, 说明  $\text{Fe}^{3+}$  交联后水凝胶变得更致密, 呈现出更好的力学性能。

### 2.2 金属离子对水凝胶机械性能的影响

固定  $n(\text{AAc}) : n(\text{AM}) = 1 : 4$ , 首先测试了单网络水凝胶 (S-hydrogel) 在离子浓度均为 0.2 mol/L 的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  以及  $\text{Fe}^{3+}$  水溶液中浸泡 16 h 后的力学性能, 结果如表 1 所示。可以看出, S-hydrogel 的拉伸强度仅为 3.30 kPa, 断裂伸长率为 171%; 浸泡二价金属离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  后所形成的双网络水凝胶, 拉伸强度分别增加至 43、22 以及 54 kPa, 分别提高了 13、7 以及 16 倍; 而浸泡  $\text{Fe}^{3+}$  后水凝胶拉伸强度达到 6.1 MPa, 提高了 1855 倍。这是因为离子半径及价态显著影响离子键的强度, 如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  所带电荷数相等, 且离子半径均在 0.1 nm 左右<sup>[10]</sup>, 所以 DN 水凝胶强度相当。与二价离子相比,  $\text{Fe}^{3+}$  可以与来自不同聚合物链的 3 个  $-\text{COO}^-$  配位, 形成更紧凑的网络结构, 因此  $\text{Fe}^{3+}$  交联的水凝胶拉伸强度最高。Yang<sup>[8]</sup> 等在海藻酸钠基 DN 水凝胶中也证实  $\text{Fe}^{3+}$  比  $\text{Fe}^{2+}$  更高效。

表 1 金属离子对水凝胶机械性能的影响

Table 1 Effects of metal cations on the mechanical properties of hydrogels

Sample	Fracture stress/kPa	Fracture strain/%
S-hydrogel	3.30±0.37	171±17
D-PAM-PAAc- $\text{Ca}^{2+}$	43±6	267±17
D-PAM-PAAc- $\text{Cu}^{2+}$	22±1	360±13
D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{2+}$	54±4	230±22
D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{3+}$	6123±100	262±11

羧基和金属离子的配位方式有单齿、双齿和三齿等形式<sup>[12]</sup>, 对其红外光谱进行研究将有助于了解羧基与金属离子的配位状态<sup>[13]</sup>。研究表明, 羧基与金属离子之间离子键  $\text{O}-\text{M}$  共价性的程度可以通过羧基反对称振动吸收峰  $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$  与对称振动

吸收峰  $\nu_s$  ( $-\text{COO}^-$ ) 波数差值的大小来反映<sup>[13]</sup>。将水凝胶烘干后研成粉末后与 KBr 压片进行 FTIR 测试, 结果如图 2A 所示。可以看出, S-hydrogel 中  $\nu_{as}$  ( $-\text{COO}^-$ ) 和  $\nu_s$  ( $-\text{COO}^-$ ) 分别在  $1610\text{ cm}^{-1}$  和  $1453\text{ cm}^{-1}$  处, 差值为  $157\text{ cm}^{-1}$ 。而 D-PAM-PAAc- $\text{Ca}^{2+}$ 、D-PAM-PAAc- $\text{Cu}^{2+}$ 、D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{2+}$  以及 D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{3+}$  双网络水凝胶中反对称振动吸收峰  $\nu_{as}$  ( $-\text{COO}^-$ ) 的频率分别降低至  $1601$ 、 $1600$ 、 $1595$  以及  $1556\text{ cm}^{-1}$  处; 而对称振动吸收峰  $\nu_s$  ( $-\text{COO}^-$ ) 的频率分别增加至  $1452$ 、 $1456$ 、 $1459$  以及  $1455\text{ cm}^{-1}$  处; 二者之间的差值分别缩小为  $149$ 、 $144$ 、 $136$  和  $101\text{ cm}^{-1}$ 。 $\nu_{as}$  ( $-\text{COO}^-$ ) 频率的降低以及  $\nu_s$  ( $-\text{COO}^-$ ) 频率的增加说明羧基与金属离子之间均为双齿和三齿配位<sup>[12]</sup>。与其他水凝胶相比, D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{3+}$  在  $1566\text{ cm}^{-1}$  处振动峰变宽, 说明羧基和  $\text{Fe}^{3+}$  形成了更稳定的三齿配位<sup>[13]</sup>。

图 2B 是 S-hydrogel 以及 D-PAM-PAAc- $\text{M}^+$  水凝

胶的 TGA 曲线。从图中可以看出, S-hydrogel 在  $20\sim 208\text{ }^\circ\text{C}$  内失重率  $1\%$ , 主要是分子中水的脱除; 在  $208\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  内, 失重率  $17\%$ , 这与侧链上羧基以及酰胺键的分解有关; 在  $350\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  内, 失重率  $44\%$ , 这可能是主链已经碳化所致。由此可知, S-hydrogel 的初始热分解温度为  $208\text{ }^\circ\text{C}$ 。而浸泡不同金属离子后所得双网络水凝胶 D-PAM-PAAc- $\text{Ca}^{2+}$ 、D-PAM-PAAc- $\text{Cu}^{2+}$ 、D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{2+}$  以及 D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{3+}$  的初始热分解温度分别是  $212$ 、 $215$ 、 $220$  以及  $227\text{ }^\circ\text{C}$ 。初始热分解温度越高说明羧基与金属离子形成的离子键能越强<sup>[13]</sup>。结合 TGA 与 FTIR 可知,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $-\text{COO}^-$  形成的三齿配位结构最为稳定, 因此水凝胶力学性能最优。

进一步采用 SEM 观察了水凝胶的微结构, 如图 3 所示。由图 3 可知, 不同水凝胶均呈现典型的蜂窝状结构<sup>[17]</sup>。图 3a 是 S-hydrogel 的微观结构, 微孔尺寸在  $0.2\sim 8.0\text{ }\mu\text{m}$ , 很不均匀。图 3b~d 是经过  $\text{Ca}^{2+}$ 、

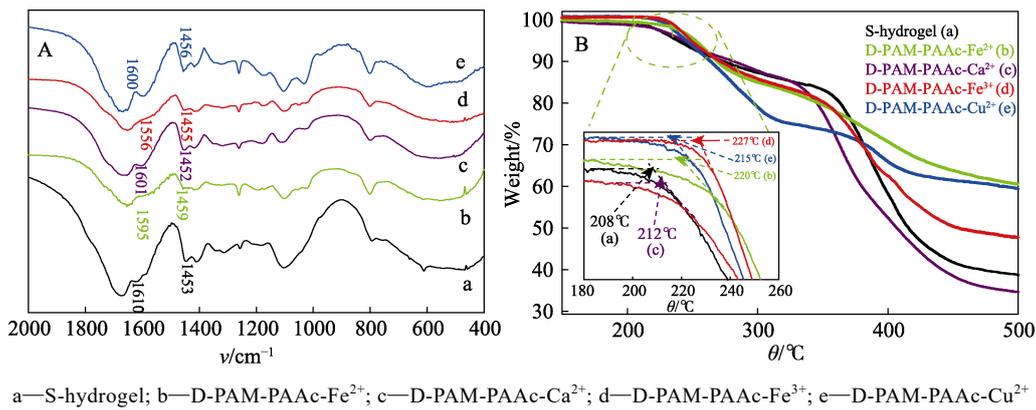


图 2 不同水凝胶的 FTIR 谱图 (A) 和 TGA 曲线 (B)  
Fig. 2 FTIR spectra of (A) and TGA curves (B) of different hydrogels

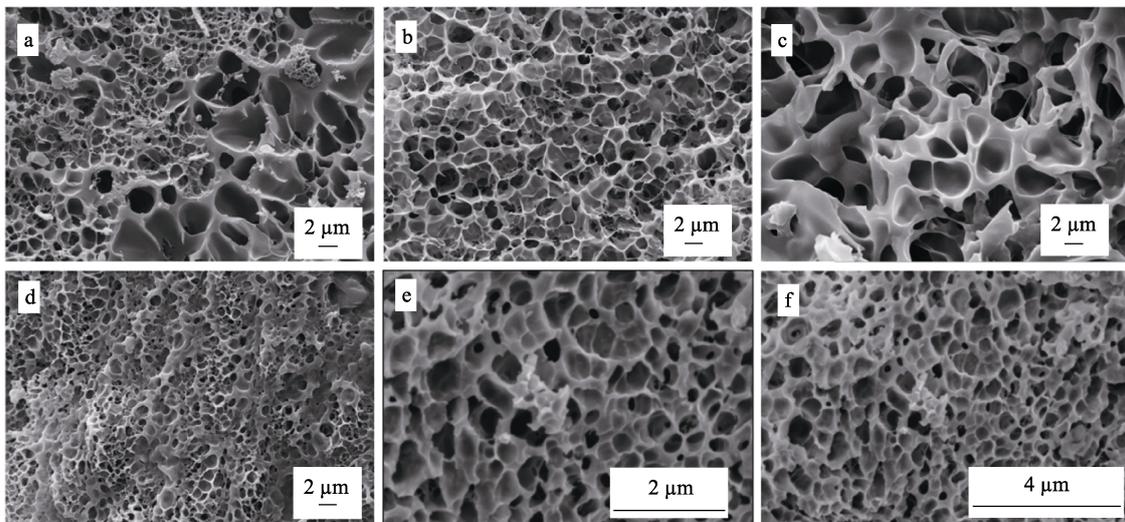


图 3 (a) S-hydrogel, (b) D-PAM-PAAc- $\text{Cu}^{2+}$ , (c) D-PAM-PAAc- $\text{Ca}^{2+}$ , (d) D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{2+}$ , (e)、(f) D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{3+}$  的 SEM 谱图  
Fig. 3 SEM images of (a) S-hydrogel, (b) D-PAM-PAAc- $\text{Cu}^{2+}$ , (c) D-PAM-PAAc- $\text{Ca}^{2+}$ , (d) D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{2+}$ , (e) and (f) D-PAM-PAAc- $\text{Fe}^{3+}$

Fe<sup>2+</sup>以及 Cu<sup>2+</sup>浸泡之后水凝胶的形貌,与单网络水凝胶相比,微孔分布更均匀和致密,尺寸在 1.0~5.0 μm,因此力学性能得以提高<sup>[17]</sup>。而图 3e 和 f 是经过 Fe<sup>3+</sup>浸泡之后的水凝胶 SEM 图,可以看出微孔尺寸在 0.1~0.3 μm,网络致密性和均匀性进一步提升。结合 FTIR、TG 以及 SEM 分析可知,Fe<sup>3+</sup>和—COO<sup>-</sup>形成的三齿配位最稳定,水凝胶网络均匀性和致密性更高,因此力学性能最为优异<sup>[17]</sup>。

### 2.3 离子浓度和浸泡时间对拉伸性能的影响

受浓度和时间的影 响,Fe<sup>3+</sup>与—COO<sup>-</sup>间的离子键具有动态可逆特点<sup>[9]</sup>。首先考察了 Fe<sup>3+</sup>浓度对水凝胶拉伸性能的影响。固定浸泡时间为 16 h,将 Fe<sup>3+</sup>浓度由 0 增加至 0.24 mol/L,结果如图 4A 所示。借助橡胶弹性理论<sup>[14]</sup>计算了水凝胶的有效交联密度( $\nu_0$ )和交联点之间的相对分子质量( $M_c$ ),实验结果如图 4B 所示。可以看出,在浓度为 0~0.2 mol/L 内,水凝胶拉伸强度随 Fe<sup>3+</sup>浓度增加而近似线性增加,而当浓度超过 0.2 mol/L 后拉伸强度趋于稳定。由公式

(1) 和 (2) 计算可知,当 Fe<sup>3+</sup>浓度为 0 时,水凝胶的 $\nu_0$ 仅为 0.68 mol/m<sup>3</sup>, $M_c$ 等于 2053347 g/mol;当 Fe<sup>3+</sup>浓度由 0.04 增加至 0.20 mol/L 时, $\nu_0$ 由 357 mol/m<sup>3</sup>增加至 1189 mol/m<sup>3</sup>, $M_c$ 由 4048 g/mol 降低至 1125 g/mol;继续增加浓度, $\nu_0$ 和 $M_c$ 基本不变。

接着,固定 Fe<sup>3+</sup>为 0.20 mol/L,考察了浸泡时间对水凝胶拉伸性能的影响,浸泡时间分别为 4、8、12、16 以及 20 h,结果如图 5 所示。可以看出,浸泡 4 h 后水凝胶强度已经由 3.3 kPa 增加至 2.7 MPa;在 4~16 h 内,水凝胶拉伸强度随浸泡时间的延长而增加,在 16 h 时达到最大 6.1 MPa;继续延长浸泡时间拉伸强度基本不变,但伸长率降低。由公式(1)和(2)计算可知,D-PAM-PAAc-Fe<sup>3+</sup>水凝胶在 0.20 mol/L 的 Fe<sup>3+</sup>溶液中分别浸泡 4、8、12 以及 16 h 后,对应的 $\nu_0$ 增加至 475.25、860.52、1052.00 以及 1189.04 mol/m<sup>3</sup>;而 $M_c$ 分别降低至 3008、1830、1461 以及 1125 g/mol;继续延长浸泡时间至 20 h, $\nu_0$ 与 $M_c$ 变化较小。

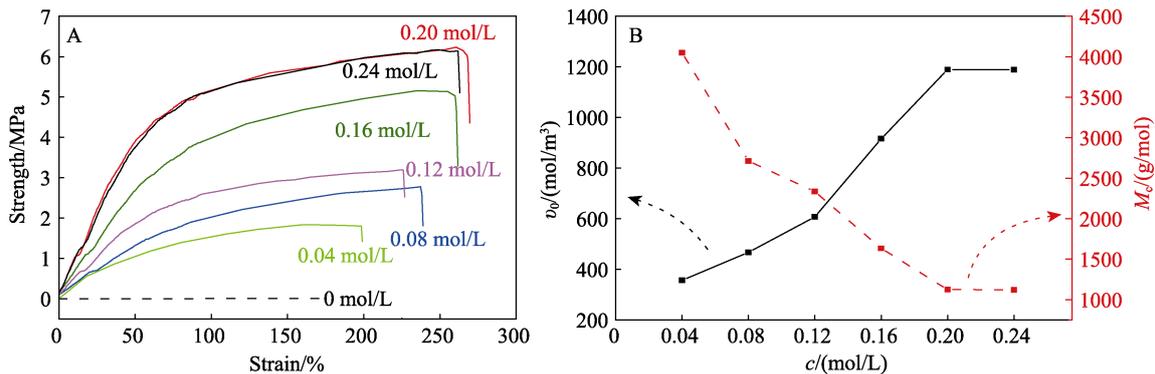


图 4 Fe<sup>3+</sup>离子浓度对水凝胶拉伸强度 (A) 以及  $\nu_0$  和  $M_c$  (B) 的影响

Fig. 4 Effect of Fe<sup>3+</sup> concentration on the tensile strength (A) as well as  $\nu_0$  and  $M_c$  (B) of hydrogels

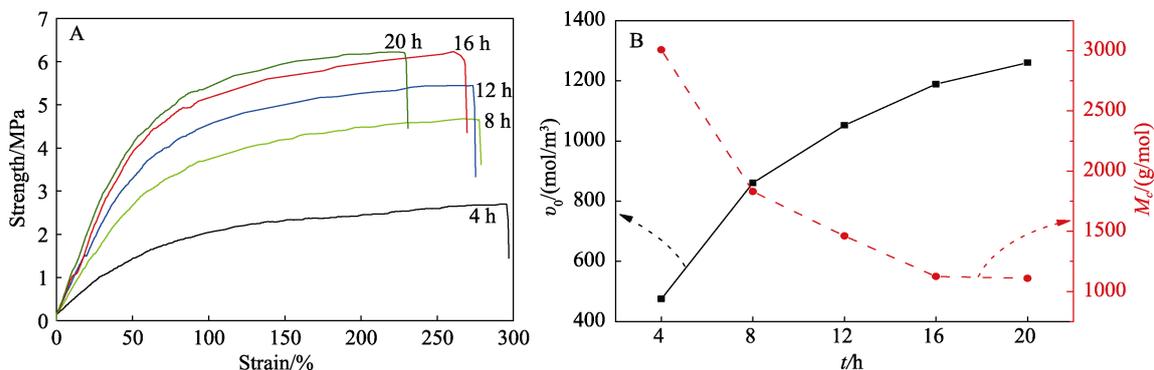


图 5 浸泡时间对水凝胶拉伸强度 (A) 以及  $\nu_0$  和  $M_c$  (B) 的影响

Fig. 5 Effect of soaking time on the tensile strength (A) as well as  $\nu_0$  and  $M_c$  (B) of hydrogels

$\nu_0$  以及  $M_c$  可反映水凝胶的结构参数<sup>[14-15]</sup>,如果  $\nu_0$  增加, $M_c$  降低,则断裂应力上升,断裂伸长率下降,宏观上表现为水凝胶机械强度增加<sup>[14]</sup>。由于 DN 水凝胶中—COO<sup>-</sup>的物质的量是一定的,随着 Fe<sup>3+</sup>浓度的增加或浸泡时间的延长,—COO<sup>-</sup>与 Fe<sup>3+</sup>形成

的交联网络趋于完善,因此  $\nu_0$  增加, $M_c$  降低,拉伸强度增加;继续增加 Fe<sup>3+</sup>的浓度或延长浸泡时间,能够与 Fe<sup>3+</sup>交联的—COO<sup>-</sup>达到饱和。当 Fe<sup>3+</sup>与—COO<sup>-</sup>的物质的量比为 8 : 1 时,拉伸强度达到最大值。而 Fe<sup>3+</sup>的浓度过高时,Fe<sup>3+</sup>与—COO<sup>-</sup>的交联速

度太快, 反而使交联结构不均匀<sup>[8]</sup>, 导致拉伸强度略有降低。

### 2.4 羧基单体含量对水凝胶拉伸性能的影响

水凝胶的网络性质不仅取决于金属离子种类和浓度, 还与羧基单体的种类、共聚活性以及配位能力有关<sup>[11]</sup>。因此, 固定浸泡时间 16 h 和  $Fe^{3+}$  离子浓度 0.20 mol/L, 固定 AM 浓度和聚合条件考察了共聚单体种类及羧基单体含量对水凝胶拉伸强度的影响, 结果如图 6 所示。可以看出, 当原料中  $-COO^-$  含量相同时, 含 AAc 和 IA 的 DN 水凝胶拉伸强度远高于含 MA 的 DN 水凝胶。这是因为, 与 AM 共聚时 MA 活性较低, 而 AAc 和 IA 与 AM 的竞聚率接近<sup>[11]</sup>, 因此, 水凝胶中羧基的实际含量最低。此外, 对于 AAc 和 IA 体系, 随着  $-COO^-$  含量增多, 拉伸强度先增加后降低, 当  $-COO^-$  含量为 25% (以 AM 的物质的量为基准, 下同) 时, 拉伸强度达到最大值。这是由于羧基含量较少时交联点较少, 水凝胶的网络架构不稳定, 在外力作用下, 受力不均匀, 容易断裂, 随着羧基含量的增加, 网络结构趋于完善<sup>[9]</sup>。当共聚单体中  $-COO^-$  含量达到 25% 时,

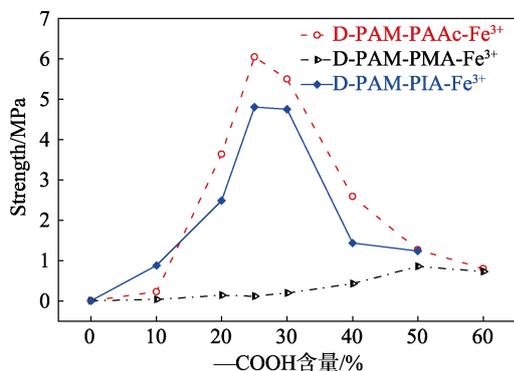
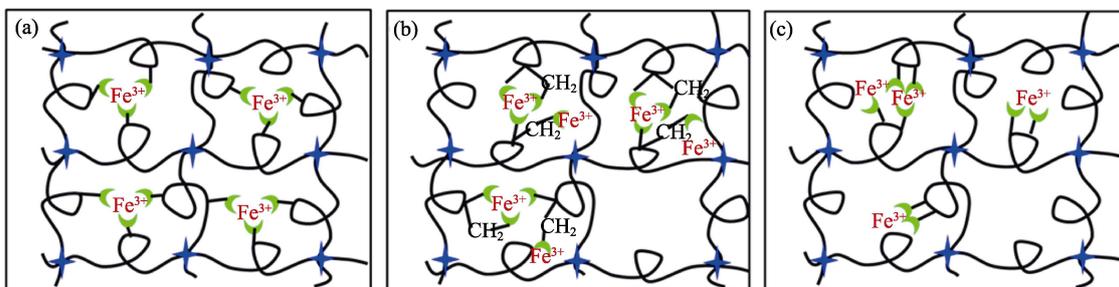


图 6 羧基含量对水凝胶拉伸强度的影响

Fig. 6 Effect of dosage of carboxyl group on the tensile strength of hydrogels

拉伸强度最高。继续增加羧基量, 交联点密度过大, 反而使水凝胶在外力作用下变脆<sup>[9]</sup>, 以至于拉伸强度降低。

以羧基与 AM 物质的量比为 1 : 4 的 D-PAM-PAAc- $Fe^{3+}$ 、D-PAM-PMA- $Fe^{3+}$  和 D-PAM-PIA- $Fe^{3+}$  水凝胶为例, 先采用透析的方法除去没有反应的单体, 然后冷冻干燥得到干态水凝胶。以酚酞为指示剂, 用 0.2 mol/L 标准 NaOH 溶液滴定的方法测定了水凝胶中的羧基含量<sup>[16]</sup>, 可得 AAc、IA 以及 MA 与 AM 共聚时, 水凝胶中羧基与 AM 物质的量比分别为 24.3%、22.8% 以及 14.7%, 计算结果与理论分析一致<sup>[11]</sup>。AAc 和 IA 所得 DN 水凝胶由于水凝胶中羧基含量多, 和金属离子形成离子键的数量较多, 因此水凝胶力学性能优于 MA。其次, 羧酸单体化学结构不同导致羧基在聚合物链上的分布也不同, 进而影响水凝胶的交联密度。羧基单体与  $Fe^{3+}$  配位示意图如图 7 所示。由图 7 可知, 当 AM 与羧基单体以物质的量比 4 : 1 共聚时, 由于 AAc 活性与 AM 接近, 所以 D-PAM-PAAc- $Fe^{3+}$  中的羧基是无规排列的, 而且相邻羧基之间距离较远, 羧基和  $Fe^{3+}$  之间形成三齿螯合的数量最多; 而 D-PAM-PIA- $Fe^{3+}$  以及 D-PAM-PMA- $Fe^{3+}$  中同一聚合物链上两个相邻的羧基易于和  $Fe^{3+}$  形成稳定性较高的七元环结构<sup>[18]</sup>, 进而与另一条聚合物链上的羧基形成三齿螯合, 而该聚合物链上未配位的羧基由于空间位阻效应, 更倾向于和  $Fe^{3+}$  形成强度较低的单齿或双齿配位<sup>[12]</sup>。由公式 (1) 计算可知, D-PAM-PAAc- $Fe^{3+}$ 、D-PAM-PIA- $Fe^{3+}$  以及 D-PAM-PMA- $Fe^{3+}$  3 种双网络水凝胶对应的有效交联密度  $v_0$ <sup>[14]</sup> 分别为 1189.04、1175.66 以及 101.67 mol/m<sup>3</sup>。综上, 当羧基投料量以及  $Fe^{3+}$  浓度一定时, D-PAM-PAAc- $Fe^{3+}$  羧基含量最高, 交联密度最高, 因此, 强度最高; 而 D-PAM-PMA- $Fe^{3+}$  羧基含量最低, 交联密度最小, 强度最低。



a—D-PAM-PAAc- $Fe^{3+}$ ; b—D-PAM-PIA- $Fe^{3+}$ ; c—D-PAM-PMA- $Fe^{3+}$

图 7 不同羧基单体与  $Fe^{3+}$  配位示意图

Fig. 7 Coordination forms of carboxyl group with  $Fe^{3+}$

### 2.5 水凝胶的塑形性及自愈合特性

以 D-PAM-PAAc- $Fe^{3+}$  水凝胶为例, 考察了水凝

胶的塑形性, 实验结果如图 8a~c 所示。可以看出, 含  $Fe^{3+}$  双网络水凝胶具有很好的塑形性, 能够承受

拉伸、打结、扭转等一系列的变形。考虑到离子键的动态特点,研究了水凝胶的自愈合特性,结果如图 8d~g 所示。将制备好的 DN 水凝胶用手术刀切成两部分(图 8d),对接用保鲜膜裹住防止水分流失。放置 16 h 后可以看到虽然凝胶样条被宏观破坏,但是界面之间的接触将使水凝胶自发愈合(图 8e)。这表明凝胶体系中游离的  $\text{Fe}^{3+}$  可以运动和迁移,从而重新交联聚合物侧链上的羧基,使凝胶具有自愈合行为<sup>[9]</sup>。从图 8e 可以看出,愈合后的水凝胶可以承受水凝胶自身的重量;从图 8f 可以看出,愈合后的水凝胶还可以承受 200 g 的砝码;进一步测试可知,愈合后的水凝胶最大可承受 1.055 kg 的载荷(图 8g)(对应的拉力为 10.35 N,强度为 0.13 MPa)。

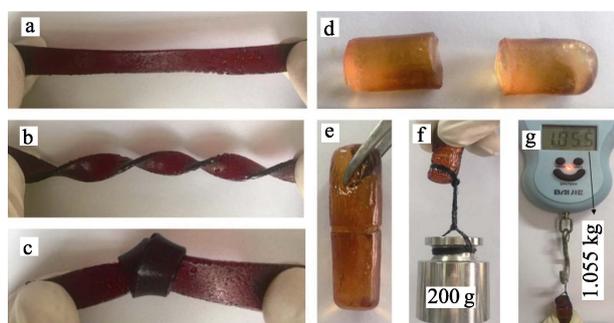


图 8 水凝胶的变形及自愈合特性

Fig. 8 Deformation and self-healing properties of hydrogel

### 3 结论

(1) 以丙烯酰胺和羧基单体为原料,结合化学交联与物理交联制备了系列双网络水凝胶。通过调节羧基单体和离子种类与浓度制备了拉伸强度超过 6.0 MPa 的 D-PAM-PAAC- $\text{Fe}^{3+}$  水凝胶,该水凝胶具有很好的塑形性,能够承受拉伸、打结、扭转等一系列的变形,而且具有自愈合性质。

(2) 离子键数量显著影响水凝胶的强度。单网络水凝胶网络结构不均一,因此强度较低;而  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  与  $-\text{COO}^-$  双齿螯合,网络结构均一性提高,网络尺寸减小,强度有所提高;  $\text{Fe}^{3+}$  与  $-\text{COO}^-$  主要以三齿螯合为主,水凝胶网络更均匀和致密,因此浸泡  $\text{Fe}^{3+}$  之后有效交联密度  $\nu_0$  增大,而交联点之间的相对分子质量  $M_c$  减小,使单网络水凝胶拉伸强度提高了近 2000 倍,初始热分解温度提高了 19 °C。

(3)  $\text{Fe}^{3+}$  与羧基形成离子键存在依时性,随着离子浓度以及浸泡时间的延长,拉伸强度先增加,当羧基与  $\text{Fe}^{3+}$  配位达到饱和时强度趋于恒定。

(4) AAc 和 IA 所得 DN 水凝胶由于水凝胶中羧基含量多,和金属离子形成离子键的数量较多,其有效交联密度  $\nu_0$  较大,因此水凝胶力学性能优于

MA。对于 AAc 和 IA 体系,当  $-\text{COO}^-$  含量为 25%,并且  $n(\text{Fe}^{3+}) : n(-\text{COO}^-) = 8 : 1$  时,水凝胶拉伸强度达到最大值,当  $n(\text{Fe}^{3+}) : n(-\text{COO}^-) < 8 : 1$  时水凝胶交联网络结构不完善,高于 8 : 1 时交联过于致密。

### 参考文献:

- [1] Vlierberghe S, Dubruel P, Schacht E. Biopolymer-based hydrogels as scaffolds for tissue engineering applications: A review[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12 (5): 1387-1408.
- [2] Lin C, Metters A. Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modeling[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006, 58(12/13): 1379-1408.
- [3] Xie Biaoming (谢标明), Zhu Hekang (朱和康), Yang Yue (杨越), *et al.* Synthesis of poly(acrylic acid)/graphene oxide composite hydrogels and their adsorption properties for methylene blue dye[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(1): 108-117.
- [4] Liu Shuilian (刘水莲), Zhou Yang (周洋), Chen Fuhua (陈福花), *et al.* Rheological properties, drug release behavior and cytocompatibility of novel hydrogels prepared from carboxymethyl chitosan[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2015, 73(1): 47-52.
- [5] Gong J, Katsuyama Y, Kurokawa T, *et al.* Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14): 1155-1158.
- [6] Na Y H, Tanaka Y, Kawauchi Y, *et al.* Necking phenomenon of double-network gels[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 4641-4645.
- [7] Sun J, Zhao X, Illeperuma W, *et al.* Highly stretchable and tough hydrogels[J]. *Nature*, 2012, 489(7414): 133-136.
- [8] Yang C, Wang M, Haider H, *et al.* Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 10418-10422.
- [9] Wei Z, He J, Liang T, *et al.* Autonomous self-healing of poly(acrylic acid) hydrogels induced by the migration of ferric ions[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(17): 4601-4605.
- [10] Al-Musa S, Fara D, Badwan A. Evaluation of parameters involved in preparation and release of drug loaded in crosslinked matrices of alginate[J]. *Journal of Controlled Release*, 1999, 57(3): 223-232.
- [11] Pan Zuren (潘祖仁). *Polymer Chemistry (3rd)[M]*. Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 2003: 93-97.
- [12] Li Laiming (李来明), Zeng Guangfu (曾广赋), Zhuang Wende (庄文德), *et al.* Infrared spectra of some rare earth propionates[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 1988, 46(1): 9-13.
- [13] Liu Guangdong (刘光冬), Li Yuliang (李玉良). Effect of some factors of polymer-supported neodymium complexes on the catalytic activity in the polymerization of butadiene[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1990, 1(2): 136-141.
- [14] Tobolsky A, Carlson D, Indictor N. Rubber elasticity and chain configuration[J]. *Journal of Polymer Science*, 1961, 54(159): 175-192.
- [15] Gao Tingting (高婷婷), Li Zhiying (李志英), Gao Ge (高歌), *et al.* Mechanical strength and swelling behavior of fatty alcohol polyoxyethylene acrylate hydrophobic associated hydrogels[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2016, 37(9): 1744-1749.
- [16] Chattopadhyay S, Singhal R, Kulkarni P. Optimisation of conditions of synthesis of oxidised starch from corn and amaranth for use in film-forming applications[J]. *Carbohydrate Polymers*. 1997, 34(4): 203-212.
- [17] Yang Y, Wang X, Yang F, *et al.* A universal soaking strategy to convert composite hydrogels into extremely tough and rapidly recoverable double-network hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(33): 7178-7184.
- [18] Hong Ying (洪盈). *Organic Chemistry (2rd)[M]*. Beijing: People's Medical Publishing House Press (北京: 人民卫生出版社), 1990: 86-87.