

Preparation and Properties of P(AM-AA)/PVA/PAMPS Double Network Hydrogels

Lanhan Bai¹, Xuemei Zhang^{1,2}, Chihui Tsou^{1,3}, Qianyu Yang¹, Xingyu Zhao¹, Xianyu Li¹, Yi Zhou¹, Yiqing Fu¹, Hualiang Xu¹, Xiaowei Yan¹, Chen Gao^{1,3*}

¹School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong Sichuan

²College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan

³Sichuan Zhirenfa Environmental Protection Technology Co. LTD., Zigong Sichuan

Email: 791351982@qq.com, *19871016gc@163.com

Received: May 9th, 2019; accepted: May 24th, 2019; published: May 31st, 2019

Abstract

Covalent cross-linking semi-interpenetrating network hydrogels (sIPN) were fabricated with potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) as initiator, acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) as monomers, N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA) as crosslinking agent, with poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid) (PAMPS) as interpenetrating polymer chains. Covalent-microcrystalline double network (CMDN) hydrogels were obtained by freeze-thaw method, which could promote the formation of microcrystalline crosslinking of PVA. Then P(AM-AA)/PVA/PAMPS covalent-microcrystalline-ionic double network (CMIDN) hydrogels were obtained by immersing CMDN hydrogels in ferric chloride solutions with different concentrations. The tensile tests showed that 0.2PAMPS-0.4FeCl₃ hydrogel showed the best mechanical properties, with a tensile strength of 3.90 MPa and a breaking elongation of 278.0%. After being immersed in 1 M ascorbic acid solution, 0.2PAMPS-0.4FeCl₃ and 0.5PAMPS-0.4FeCl₃ hydrogels could recover to their original shape within 120 min and 150 min, respectively.

Keywords

Hydrogel, Double Network, Shape Memory, pH Responsive, Swelling Property

P(AM-AA)/PVA/PAMPS双网络水凝胶的制备与性能研究

白兰涵¹, 张雪梅^{1,2}, 邹智挥^{1,3}, 杨倩玉¹, 赵星宇¹, 李先玉¹, 周怡¹, 附怡清¹, 徐华梁¹, 严小卫¹, 高晨^{1,3*}

*通讯作者。

文章引用: 白兰涵, 张雪梅, 邹智挥, 杨倩玉, 赵星宇, 李先玉, 周怡, 附怡清, 徐华梁, 严小卫, 高晨. P(AM-AA)/PVA/PAMPS 双网络水凝胶的制备与性能研究[J]. 材料科学, 2019, 9(5): 537-548.

DOI: 10.12677/ms.2019.95069

¹四川轻化工大学材料科学与工程学院, 四川 自贡

²四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都

³四川智仁发环保科技有限公司, 四川 自贡

Email: 791351982@qq.com, *19871016gc@163.com

收稿日期: 2019年5月9日; 录用日期: 2019年5月24日; 发布日期: 2019年5月31日

摘要

以过硫酸钾($K_2S_2O_8$)为引发剂, 以丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体, 以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)为交联剂, 以聚乙烯醇(PVA)和聚2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(PAMPS)为互穿高分子链, 制备了共价交联半互穿网络水凝胶(sIPN)。随后通过冷冻-恢复室温三次循环, PVA链形成微晶交联网络, 获得共价-微晶双网络水凝胶(CMDN)。再将水凝胶浸泡于氯化铁溶液中, 通过阴阳离子静电吸附形成离子交联网络, 获得P(AM-AA)/PVA/PAMPS共价-微晶-离子双网络(CMIDN)水凝胶。拉伸性能测试表明0.2PAMPS-0.4FeCl₃水凝胶具备最好的力学性能, 拉伸强度为3.90 MPa, 断裂伸长率为278.0%。CMIDN水凝胶具有良好的还原响应形状记忆性能, 在1 M抗坏血酸溶液中, 0.2PAMPS-0.4FeCl₃与0.5PAMPS-0.4FeCl₃水凝胶分别可在120 min和150 min内恢复起始形状。

关键词

水凝胶, 双网络, 形状记忆, pH响应性, 溶胀性能

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水凝胶是一种具有三维网状结构的高分子材料, 因其分子链含有亲水结构, 可使三维网状高分子结合大量的水, 形成具有较高含水量的材料[1] [2]。因水凝胶具备仿生结构、性能可灵活调节, 使水凝胶在药物装载与释放[3] [4] [5], 环境保护[6], 细胞培养[7]及医用敷料[8] [9]等领域有重要的应用价值。

传统水凝胶通常由高分子链间形成化学交联或物理交联得到[10], 由于交联点分布不均匀, 受力后容易出现应力集中, 力学性能较差, 使水凝胶在实际应用中受到很大限制。近十几年来, 研究者们主要通过两条思路来提高水凝胶的力学性能。一是通过交联点的均匀化; 二是有效引入能量耗散单元。并藉此开发出了多种高力学性能水凝胶材料[11] [12] [13] [14] [15]。

其中一种高强度水凝胶——双网络(DN)水凝胶[16]是北海道大学龚剑萍教授提出的。DN水凝胶中存在两个互相贯穿的网络, 其中第一网络为高度交联硬而脆的网络, 为水凝胶提供刚性基础, 而第二网络为低度交联软而韧的网络, 有效耗散能量, 两个网络互相搭配, 使水凝胶力学强度大大提升。但该类双网络水凝胶中两个网络均是通过共价键的方式实现交联, 共价键虽然键能较高, 但具有不可逆性, 一旦共价键被破坏, 无法重新构建。因此, 共价交联水凝胶的力学性能仍然有可提高的空间[17]。有研究发现, 通过引入物理交联作用, 如无机纳米材料复合[18], 微晶交联[19], 氢键交联[20], 疏水缔合[21] [22] [23], 阴阳离子静电吸附[24] [25]等, 可使水凝胶的力学性能得到进一步的提升。同时, 因物理交联作用的可逆

性, 可实现响应性的结合和断裂, 使水凝胶具备形状记忆性能[26], 在医用材料[27] [28]、传感器[29]等领域体现出重要的应用价值, 拓展了水凝胶的应用领域。

因此本文设计并制备了一种共价-微晶-离子双网络(CMIDN)水凝胶, 共价交联的 PAM 柔性网络通过高分子链的运动有效吸收耗散外力产生的能量, PVA 微晶交联网络为材料提供了刚性基础[30], 离子交联网络通过络合-解离的可逆性使水凝胶具备响应性形状记忆性能。该双网络结构由化学交联网络与物理交联网络互穿而成, 实现化学交联与物理交联的协同作用。使水凝胶同时具备高力学强度和响应性形状记忆性能。通过红外光谱表征了水凝胶的结构, 测试了水凝胶的 pH 响应溶胀-失水性能、力学拉伸性能及形状记忆性能。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

实验所用的主要原料如下: 聚乙烯醇(PVA, 98%, 1799 型), 无水三氯化铁(FeCl_3 , AR), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 丙烯酰胺(AM, 98%), $\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA, 98%), 丙烯酸(AA, 98%), 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, AR), 氢氧化钠(NaOH, AR), 成都市科隆化学品有限公司; 浓盐酸(HCl, 36.0%~38.0%), 重庆川东化工(基团)有限公司; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS, 98%), 抗坏血酸(99%), 阿达玛斯试剂有限公司。

2.2. 实验仪器

实验中所用到的主要仪器如下: 恒温鼓风烘箱(型号 DGX-9143B-1), 上海福玛实验设备有限公司; 磁力搅拌器(型号 85-1), 金坛市医疗仪器厂; 电冰柜(型号 BC/BD-102HT), 青岛海尔特种电冰柜有限公司; 电子天平(型号 CP64C), 奥豪斯仪器(上海)有限公司。

2.3. 实验方法

2.3.1. 实验步骤

典型的 CMIDN 水凝胶制备过程如下:

1) PAMPS 的制备: 将 10 g AMPS 加入 10 mL 去离子水中, 搅拌直至 AMPS 完全溶解, 再加入 0.05 g 过硫酸铵和 0.025 g 亚硫酸氢钠, 搅拌使引发剂溶解, 置于 50℃ 鼓风烘箱中, 聚合 20 h。聚合结束后, 加热使水挥发, 再于 50℃ 真空烘箱中烘干至恒重, 得到 PAMPS 固体, 将固体研磨成粉, 备用。

2) 称取 0.5 g PVA 加入茄形反应瓶中, 加入 24 mL 去离子水, 加热至 95℃, 搅拌, 使聚乙烯醇完全溶解。

3) 称取 0.2 g PAMPS 和 5.33 g AM, 加入 PVA 的水溶液中, 搅拌使固体完全溶解, 加入 0.9 g AA 和 12 mg $\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA), 搅拌使固体完全溶解。

4) 称取 5 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为引发剂溶解在 1 mL 去离子水中, 将引发剂溶液加入到步骤(3)配制好的溶液中, 搅拌均匀。

5) 将溶液转移至厚度为 3 mm 的硅橡胶与玻璃片组成的模具中, 将模具密封, 于 70℃ 鼓风烘箱中保温 24 h。获得半互穿网络(sIPN)水凝胶。

6) 将制备好的 sIPN 水凝胶置于 -18℃ 电冰柜中冷冻至少 2 h, 再置于室温下放置至少 12 h, 循环三次。获得 CMDN 水凝胶 xPAMPS, 其中 x 代表 PAMPS 的投料质量(g)。

7) 用哑铃型刀具将水凝胶压制成哑铃型, 随后将样条分别置于 FeCl_3 溶液中浸泡 24 h, 随后将样条置于去离子水中浸泡 24 h。获得 CMIDN 水凝胶 xPAMPS-y FeCl_3 , 其中 x 与 y 分别代表 PAMPS 的投料质量(g)和 FeCl_3 溶液的浓度(mol/L)。

CMIDN 水凝胶的结构示意图如图 1 所示。

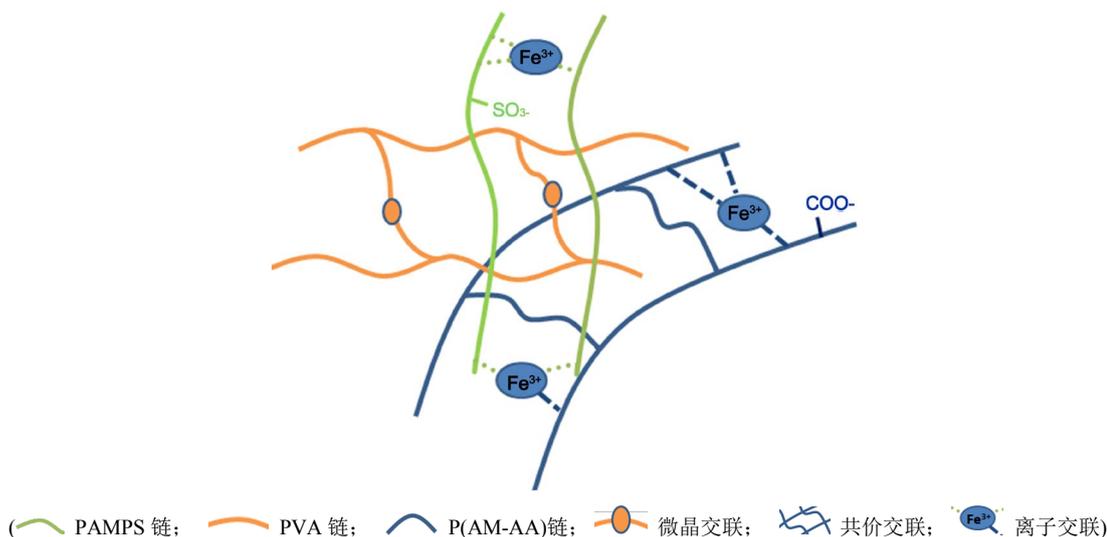


Figure 1. Schematic illustration of the CMIDN hydrogel

图 1. CMIDN 水凝胶结构示意图

2.3.2. 实验配方

水凝胶的制备实验配方如表 1 所示。其中 0.2 PAMPS 水凝胶是以 5 mg $K_2S_2O_8$ 为引发剂,以 5.33 g AM 和 0.9 g AA 为单体,以 12 mg MBAA 为化学交联剂,以 0.5 g PVA 及 0.2 g PAMPS 为互穿高分子链,以 25 mL 去离子水为溶剂制备的。0.5 PAMPS 水凝胶的制备配方中,除 PAMPS 的投料为 0.5 g 以外,其他投料均与 0.2 PAMPS 相同。

Table 1. The preparation formula of sIPN hydrogels

表 1. sIPN 水凝胶制备实验配方

原料	0.2 PAMPS sIPN 水凝胶 ^a /g	0.5 PAMPS sIPN 水凝胶 ^b /g
PVA	0.5	0.5
PAMPS	0.2	0.5
AM	5.33	5.33
AA	0.9	0.9
MBAA	0.012	0.012
$K_2S_2O_8$	0.005	0.005
H ₂ O	25	25

注: 1) ^a70°C 保温时间 24 h; 2) ^b70°C 保温时间 5 h。

2.4. 测试方法

2.4.1. 红外光谱

将已经过三次冷冻 - 恢复室温循环的 CMDN 水凝胶剪碎后于 50°C 鼓风烘箱中烘干,用研钵将干凝胶研磨成粉,使用 Thermo Scientific 公司的 NICOLET6700 型傅立叶红外光谱仪对其进行红外光谱吸收测试,光谱范围为 4000~400 cm^{-1} 。

2.4.2. 溶胀性能测试

1) 取一定质量的块状 CMDN 凝胶, 于 50℃ 鼓风烘箱中烘干, 在电子天平上称样品干重 m_0 , 然后将干凝胶浸没于去离子水中, 室温下浸泡直至溶胀平衡。

2) 浸泡直至凝胶质量不再变化, 达到溶胀平衡, 称量记录干凝胶溶胀后的质量 m_1 。

凝胶的平衡溶胀比 ESR 按式(1)计算。

$$ESR = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (1)$$

2.4.3. pH 响应溶胀性能测试

分别用浓盐酸和氢氧化钠配置 pH = 2 和 pH = 12 的溶液, 将块状 CMDN 水凝胶样品置于 50℃ 鼓风干燥箱中烘干后称干重 m_d , 随后将其浸没于 pH = 12 的碱液中, 浸泡 15 min 后取出样品并吸干表面多余碱液, 称量样品质量 m_{s1} , 用去离子水冲洗其表面残留的碱, 用滤纸吸干样品表面水分后将样品置于 pH = 2 的酸液中浸泡 15 min, 取出并吸干表面粘附的酸液后称量样品质量 m_{s2} , 用去离子水冲洗其表面残留的酸, 用滤纸吸干样品表面水分。重复上述循环操作, pH = 2 和 pH = 12 的溶液在每次浸泡完后均重新更换。为更清楚样品溶胀度变化的规律, 在浸泡过程中每隔 5 min 就取出样品, 用滤纸吸干样品表面并称量。样品的溶胀比 Q 通过式(2)进行计算。

$$Q = \frac{m_s - m_d}{m_d} \quad (2)$$

其中 m_s 和 m_d 分别代表样品溶胀后的质量和样品的干重。

2.4.4. 拉伸性能测试

水凝胶的拉伸性能测试由微机控制电子万能试验机[美特斯工业系统(中国)有限公司, 型号 CMT4104, 电压 220 V, 功率 0.85 kW]进行测试, 拉伸速度为 50 mm/min, 定力衰减率 70%。测试方案: 哑铃型橡胶样条, 500 N 传感器, 电子万能试验机直接记录拉伸过程中的应力与应变, 可导出应力 - 应变曲线及应力 - 应变文本数据。

哑铃型水凝胶样条的应力 σ 通过式(3)运算获得, 其中 F 代表样条所受的拉伸力, d 和 w 分别代表哑铃型样条细颈部分的厚度和宽度。

$$\sigma = \frac{F}{d \times w} \quad (3)$$

哑铃型水凝胶样条的应变 ε 通过式(4)运算获得, 其中 l_0 和 l_1 分别代表样条的原长和拉伸后的长度。

$$\varepsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100\% \quad (4)$$

2.4.5. 形状记忆性能测试

分别将 0.2 PAMPS 及 0.5 PAMPS CMDN 水凝胶用哑铃型裁刀切割为哑铃型。随后用外力将水凝胶样条弯曲为 U 型, 置于 0.4 M $FeCl_3$ 溶液中浸泡 24 h, 样条固定为 U 型的临时形状, 取出样条后再置于去离子水中浸泡 24 h 以除去残留的 Fe^{3+} 离子。随后将 U 型水凝胶样条置于 1 M 抗坏血酸水溶液中浸泡, 分别在一定的时间间隔拍照记录水凝胶样条形状, 直至样条恢复至起始形状。

3. 结果与讨论

3.1. 水凝胶的外观形貌

用哑铃型刀具将 0.2 PAMPS 和 0.5 PAMPS CMDN 水凝胶切割为哑铃型, 其形貌分别如图 2(A)和图 2(B)

所示。将 CMDN 水凝胶浸泡于 0.4 M FeCl_3 溶液 24 h 后，因水凝胶结构中所含的 $-\text{COO}^-$ 及 $-\text{SO}_3^-$ 与 Fe^{3+} 形成离子交联，因此，CMDN 水凝胶呈现出赤红色外观，如图 2(C) 所示。如图 2(D) 所示，CMDN 水凝胶具有良好的抗拉伸性能。

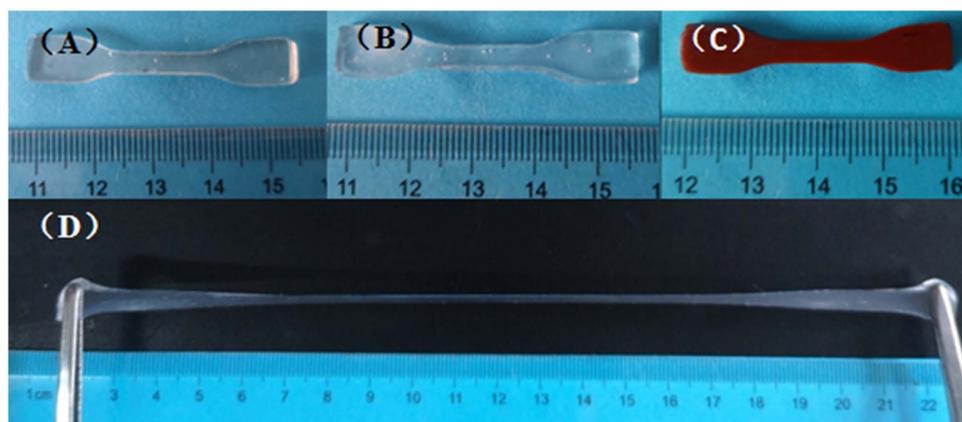


Figure 2. The appearance of hydrogels: (A) 0.2PAMPS; (B) 0.5PAMPS; (C) 0.5PAMPS-0.4 FeCl_3 ; (D) 0.5PAMPS tensile
图 2. 水凝胶的外观形貌: (A) 0.2PAMPS; (B) 0.5PAMPS; (C) 0.5PAMPS-0.4 FeCl_3 ; (D) 0.5PAMPS 拉伸

3.2. 水凝胶的红外光谱

如图 3 所示，在 0.2 PAMPS CMDN 水凝胶红外光谱图中， 3424 cm^{-1} 为氢键缔合的羟基吸收峰； 2929 cm^{-1} 为亚甲基的 C-H 键不对称伸缩振动吸收峰； 2852 cm^{-1} 为亚甲基上 C-H 键的对称伸缩振动吸收峰； 1748 cm^{-1} 为羧基中 C=O 的伸缩振动吸收峰； 1636 cm^{-1} 为酰胺键的伸缩振动吸收峰； 1461 cm^{-1} 为亚甲基上 C-H 键的弯曲振动吸收峰； 1170 cm^{-1} 及 1116 cm^{-1} 为磺酸基结构不同振动形式的吸收峰。以上证据表明，所制备的水凝胶中含有 PVA、AM、AA 以及 AMPS 的结构单元。

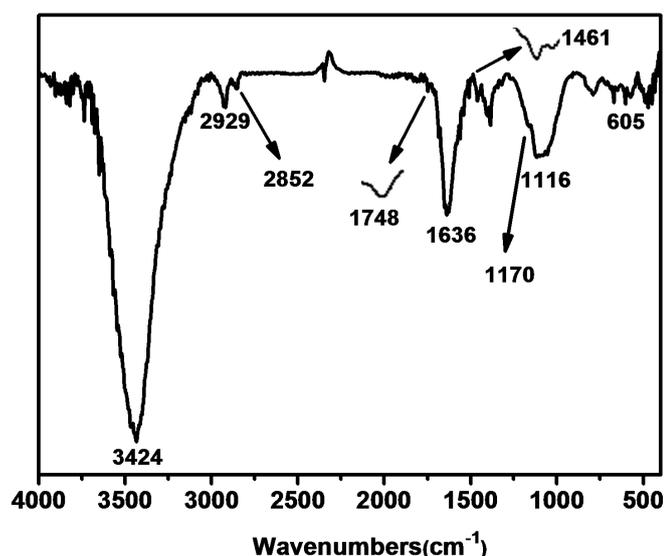


Figure 3. Infrared spectrum of 0.2 PAMPS hydrogel
图 3. 0.2 PAMPS 水凝胶的红外光谱

0.5 PAMPS CMDN 水凝胶的红外光谱如图 4 所示，主要特征基团的吸收峰位置与 0.2 PAMPS 水凝胶

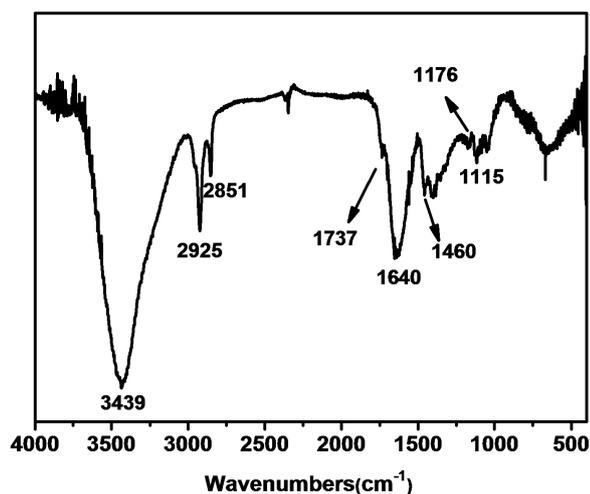


Figure 4. Infrared spectrum of 0.5 PAMPS hydrogel

图 4. 0.5 PAMPS 水凝胶的红外光谱

吸收峰位置相近，红外光谱同样证明了羟基、酰胺基团、羧基以及磺酸基团的存在。

3.3. 水凝胶的溶胀性能

将不同 PAMPS 含量的 CMDN 水凝胶置于 50℃ 鼓风烘箱中烘干至恒重，获得干重 m_0 ，浸没于去离子水中溶胀达到溶胀平衡，溶胀后质量为 m_1 。采用式(1)计算水凝胶的平衡溶胀比，结果如表 2 所示。与 0.2 PAMPS 水凝胶相比，0.5 PAMPS 水凝胶的平衡溶胀比有明显增大，这是因为 PAMPS 大分子链中含有磺酸基团，当 PAMPS 大分子链数目增多时，水凝胶亲水性得以提高，从而获得更强的吸水性能和更大的平衡溶胀比。除此以外，因 0.5 PAMPS CMDN 水凝胶在 70℃ 下的保温时间为 5 h，单体转化率较低，所形成的水凝胶中 P(AM-AA) 高分子间的链缠结较少，共价交联网络较为疏松，使水凝胶具备更大的平衡溶胀比。

Table 2. The equilibrium swelling ratio of 0.2 PAMPS and 0.5 PAMPS CMDN hydrogels

表 2. 0.2 PAMPS 和 0.5 PAMPS CMDN 水凝胶的平衡溶胀比

样品	m_0/g	m_1/g	ESR
0.2 PAMPS	0.1831	7.4979	39.9
0.5 PAMPS	0.0971	35.5685	365.3

3.4. 水凝胶的 pH 响应溶胀性能

CMDN 水凝胶的 pH 响应溶胀测试结果如图 5 所示。结果表明，无论是 0.2 PAMPS 水凝胶还是 0.5 PAMPS CMDN 水凝胶均表现出在 pH = 12 的环境中溶胀比增大，在 pH = 2 的环境中溶胀比减小的现象。这是因为在 pH = 12 的环境中，水凝胶结构中的羧酸与磺酸基团电离程度增大，与水的亲和力增强，从而体现更高的溶胀比，而在 pH = 2 的环境中，羧酸与磺酸电离程度降低，主要以羧酸分子和磺酸分子的形式存在，与水的亲和力减弱，溶胀比降低。因此，当水凝胶依次置于 pH = 12 和 pH = 2 的环境中时，表现出 pH 响应性的溶胀 - 失水性能。其中 0.5PAMPS 水凝胶具在 pH = 12 的环境中表现出更高的溶胀速率，这是因为 0.5PAMPS CMDN 水凝胶结构中存在更多的磺酸基团，在 pH = 12 的环境中电离出更多的磺酸根阴离子，使水凝胶具备更强的亲水性，表现出更快的溶胀速率。除此以外，0.5PAMPS CMDN 水

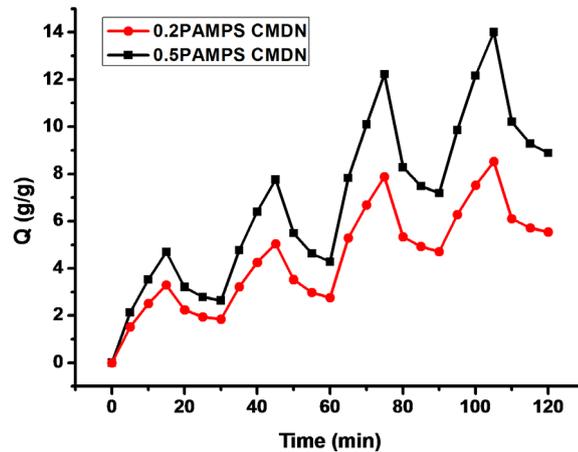


Figure 5. The pH responsive swelling-shrinking properties of CMDN hydrogels
图 5. CMDN 水凝胶的 pH 响应溶胀-失水性能

凝胶单体转化率较低, P(AM-AA)高分子间的链缠结较少, 共价交联网络较为疏松, 使 0.5PAMPS CMDN 水凝胶的溶胀比无论在 $\text{pH} = 2$ 还是 $\text{pH} = 12$ 的环境中总是大于 0.2PAMPS CMDN 水凝胶。

3.5. 水凝胶的拉伸性能

采用微机控制电子万能试验机对 CMIDN 水凝胶进行拉伸性能测试, 浸泡不同 Fe^{3+} 浓度的 0.2PAMPS 和 0.5PAMPS CMIDN 水凝胶的应力-应变曲线分别如图 6 和图 7 所示。从应力-应变曲线可以看出, Fe^{3+} 浓度对水凝胶的力学性能有一定的影响, 其中对 0.2PAMPS CMIDN 水凝胶的影响较小, 而对 0.5PAMPS CMIDN 水凝胶的影响较大。不同 Fe^{3+} 浓度下浸泡的水凝胶应力-应变数据如表 3 所示。由表中数据可知, 0.2PAMPS CMIDN 水凝胶在浸泡 0.4 M FeCl_3 水溶液后具备最佳的综合力学性能, 断裂应力为 3.90 MPa, 断裂伸长率为 278.0%; 而 0.5PAMPS CMIDN 水凝胶在浸泡 0.1 M FeCl_3 水溶液后具备最佳的综合力学性能, 断裂应力为 2.39 MPa, 断裂伸长率为 238.1%。这是因为 0.5PAMPS CMIDN 水凝胶结构中含有更多的磺酸根阴离子, 水凝胶内部的渗透压更高, 有利于水凝胶外部溶液中的 Fe^{3+} 进入水凝胶内部形成离子交联, 因此, 在较低的 Fe^{3+} 浓度下即可获得最佳的力学性能。我们也发现, 当 0.5PAMPS CMIDN 水凝胶

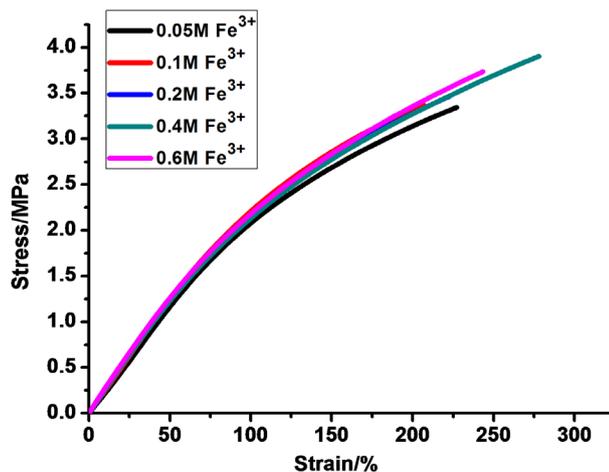


Figure 6. The influence of Fe^{3+} content on tensile mechanical properties of 0.2 PAMPS CMIDN hydrogel
图 6. Fe^{3+} 浓度对 0.2PAMPS CMIDN 水凝胶拉伸性能的影响

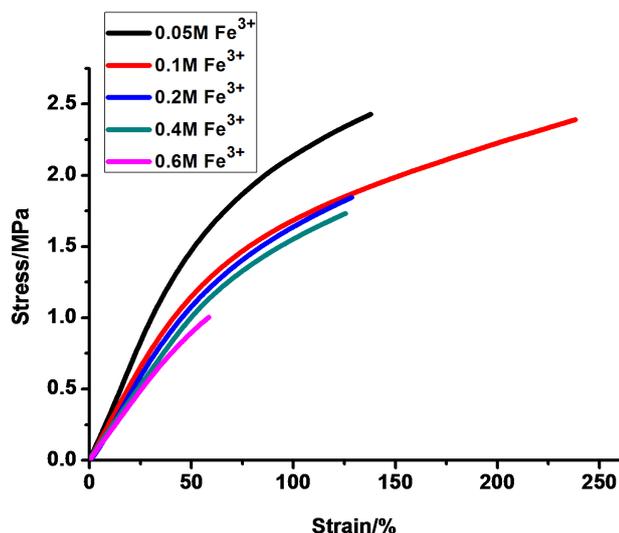


Figure 7. The influence of Fe^{3+} content on tensile mechanical properties of 0.5PAMPS CMIDN hydrogel
图 7. Fe^{3+} 浓度对 0.5PAMPS CMIDN 水凝胶拉伸性能的影响

Table 3. The tensile mechanical properties of CMIDN hydrogels
表 3. CMIDN 水凝胶的拉伸性能

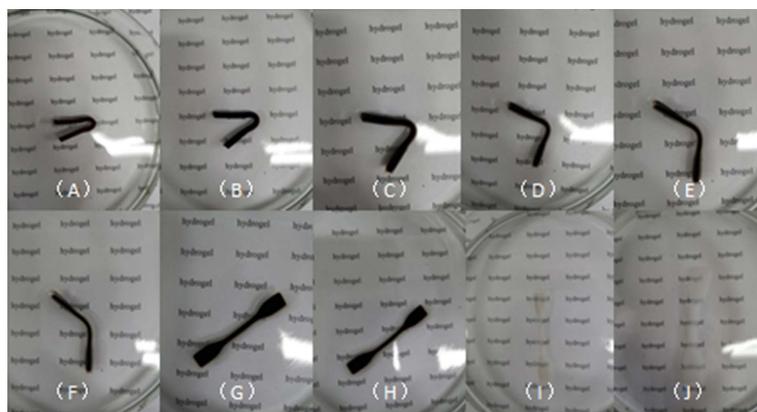
Fe^{3+} 浓度/(mol/L)	0.2PAMPS CMIDN 水凝胶		0.5PAMPS CMIDN 水凝胶	
	Stress/MPa	Strain/%	Stress/MPa	Strain/%
0.05	3.35	227.2	2.43	137.9
0.1	3.38	206.7	2.39	238.1
0.2	3.47	223.1	1.84	128.7
0.4	3.90	278.0	1.73	125.4
0.6	3.73	243.4	1.01	58.6

浸泡于更高浓度的 FeCl_3 水溶液后力学性能反而明显不及在 0.1 M FeCl_3 溶液浸泡后的样品，这是因为当水凝胶中存在过多的离子交联点时，高分子链的可运动性明显削弱，导致水凝胶受外力拉伸时断裂伸长率和强度降低，韧性不足，倾向于脆性断裂。

3.6. 水凝胶的形状记忆性能

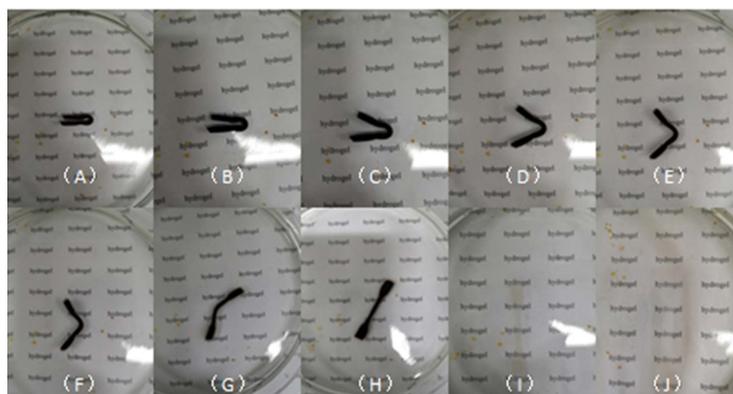
由于水凝胶高分子链上含有许多阴离子，如 AA 结构单元上的 $-\text{COO}^-$ 以及 AMPS 结构单元上的 $-\text{SO}_3^-$ ，阴离子可以与多价金属阳离子产生静电吸附作用，使水凝胶高分子链间产生牢固的离子交联，力学机械性能有明显提升，可将水凝胶固定为一个临时形状。离子交联点可以在还原剂的存在下实现解缔合，水凝胶的力学机械性能再度降低，从而使水凝胶逐渐恢复到初始形状，具备响应性形状记忆性能。用外力使样条保持为 U 型的临时形状后浸泡于 0.4 M FeCl_3 水溶液中，当阴离子结合足够多的 Fe^{3+} 后水凝胶固定为 U 型的临时形状。

将 U 型水凝胶样条浸泡在 1 M 抗坏血酸溶液中，当 Fe^{3+} 被抗坏血酸还原为 Fe^{2+} 后，水凝胶中的离子交联作用明显减弱[30]，样条逐渐恢复至初始形状。0.2PAMPS 和 0.5PAMPS CMIDN 水凝胶样条的形状记忆过程分别如图 8 和图 9 所示。实验结果表明，因 Fe^{3+} 被抗坏血酸还原，在一定时间内，水凝胶的外



(A) 0 min, (B) 15 min, (C) 30 min, (D) 45 min, (E) 60 min, (F) 75 min, (G) 120 min, (H) 150 min, (I) 315 min, (J) 1440 min

Figure 8. The shape memory process of 0.2PAMPS-0.4 FeCl₃ CMIDN hydrogel in 1 M ascorbic acid solution
图 8. 0.2PAMPS-0.4 FeCl₃ CMIDN 水凝胶在 1 M 抗坏血酸溶液中的形状记忆过程



(A) 0 min, (B) 15 min, (C) 30 min, (D) 45 min, (E) 60 min, (F) 75 min, (G) 120 min, (H) 150 min, (I) 315 min, (J) 1440 min

Figure 9. The shape memory process of 0.5PAMPS-0.4 FeCl₃ CMIDN hydrogel in 1 M ascorbic acid solution
图 9. 0.5PAMPS-0.4 FeCl₃ CMIDN 水凝胶在 1 M 抗坏血酸溶液中的形状记忆过程

观形貌由棕红色转变为白色甚至透明。其中, 0.2PAMPS CMIDN 水凝胶在浸泡 1 M 抗坏血酸溶液 120 min 后可完全恢复初始形状, 而 0.5PAMPS CMIDN 水凝胶需要 150 min 才能完全恢复初始形状。这是因为 0.5PAMPS CMIDN 水凝胶中含有更多的 -SO_3^- , 与 Fe^{3+} 形成的离子交联网络密度更高, 从而需要更长的还原反应时间, 表现出更缓慢的形状记忆过程。

4. 结论

本文采用自由基聚合法制备了以 PVA 和 PAMPS 为互穿高分子链的 sIPN 水凝胶, 经冷冻-恢复室温工艺制备了 CMDN 水凝胶。研究了不同 PAMPS 含量水凝胶的溶胀性能及 pH 响应溶胀性能。将 CMDN 水凝胶浸没于一定浓度的 FeCl_3 溶液中, 获得高强度且具备形状记忆性能的 CMIDN 水凝胶, 研究了不同结构水凝胶的拉伸性能及形状记忆性能。对 CMDN 及 CMIDN 水凝胶的表征获得如下结果:

1) CMDN 水凝胶具备良好的水溶胀性能, 0.2PAMPS 和 0.5PAMPS CMIDN 水凝胶的平衡溶胀比分别为 39.9 和 365.3。

2) CMDN 水凝胶具备明显的 pH 响应溶胀性能。当水凝胶处于 $\text{pH} = 12$ 的水体系中时, 表现出快速的吸水溶胀过程, 当水凝胶处于 $\text{pH} = 2$ 的水体系中时, 表现出快速的失水收缩过程。

3) CMIDN 水凝胶的拉伸性能测试表明, CMIDN 水凝胶具备较高的力学强度(>1 MPa), 其中 0.2PAMPS-0.4FeCl₃ 水凝胶具备最佳的综合力学性能: 断裂强度为 3.90 MPa, 断裂伸长率为 278.0%。

4) CMIDN 水凝胶具备良好的还原响应性形状记忆性能, 当 CMIDN 水凝胶浸没于 1 M 抗坏血酸水溶液中, 可实现在 150 min 内完全恢复初始形状。其中 0.2PAMPS-0.4FeCl₃ CMIDN 水凝胶可在 120 min 内完全恢复初始形状, 具备更快速的形状记忆性能。

基金项目

感谢以下项目对本研究的资助: 四川轻化工大学大学生创新创业训练计划项目(省级项目 S201910622021); 四川省科技计划项目(2019JDRC0029); 五粮液集团-宜宾五粮液股份有限公司横向项目(HX2018293); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2016CL10, 2018CL07)。

参考文献

- [1] 王现功. 高强度多重交联网络水凝胶的制备与性能[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2018.
- [2] Madl, C.M., Heilshorn, S.C. and Blau, H.M. (2018) Bioengineering Strategies to Accelerate Stem Cell Therapeutics. *Nature*, **557**, 335-342. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0089-z>
- [3] 李征征, 徐子扬, 高留意, 等. 温敏性乙二醇壳聚糖水凝胶的制备及药物缓释性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(12): 2299-2305.
- [4] 董晓明, 袁宝明, 陈炳鹏, 等. 载万古霉素 PLGA-PEG-PLGA 温度敏感水凝胶的体外抗菌性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(5): 866-871.
- [5] 吴称意, 李聪, 张旭, 等. 超声辅助合成多孔 pH 敏感性海藻酸钠水凝胶及其控释行为[J]. 材料导报, 2018, 32(7): 1187-1196.
- [6] 魏方方, 谢小珍, 杨莉莉, 等. 海藻酸铜复合凝胶球对铅和汞溶液的吸附性能研究[J]. 辽宁化工, 2018, 47(5): 400-403.
- [7] 蒋瑶珮, 杨涛, 费国霞, 等. 医用聚乙烯醇/海藻酸钠 / 氧化石墨烯水凝胶的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(7): 150-155.
- [8] 陈会男. 抗菌医用水凝胶敷料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2017.
- [9] 韦依. 医用水凝胶材料的开发[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [10] Ceylan, S., Gokturk, D. and Bolgen, N. (2016) Effect of Crosslinking Methods on the Structure and Biocompatibility of Polyvinyl Alcohol/Gelatin Cryogels. *Bio-Medical Materials and Engineering*, **27**, 327-340. <https://doi.org/10.3233/BME-161589>
- [11] Zhang, L., Zhao, J., Zhu, J., He, C. and Wang, H. (2012) Anisotropic Tough Poly (vinyl alcohol) Hydrogels. *Soft Matter*, **8**, 10439-10447. <https://doi.org/10.1039/c2sm26102b>
- [12] Li, H., Hao, D., Fan, J., Song, S., Guo, X., Song, W., Liu, M. and Jiang, L. (2016) A Robust Double-Network Hydrogel with under Sea Water Superoleophobicity Fabricated via One-Pot, One-Step Reaction. *Journal of Materials Chemistry B*, **4**, 4662-4666. <https://doi.org/10.1039/C6TB00818F>
- [13] Bodugoz-senturk, H., Macias, C.E., Kung, J.H. and Muratoglu, O.K. (2009) Poly (vinyl alcohol)—Acrylamide Hydrogels as Load-Bearing Cartilage Substitute. *Biomaterials*, **30**, 589-596. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.10.010>
- [14] Yasuda, K., Kitamura, N., Gong, J.P., et al. (2009) A Novel Double-Network Hydrogel Induces Spontaneous Articular Cartilage Regeneration *in Vivo* in a Large Osteochondral Defect. *Macromolecular Bioscience*, **9**, 307-316. <https://doi.org/10.1002/mabi.200800223>
- [15] Lin, P., Ma, S., Wang, X. and Zhou, F. (2015) Molecularly Engineered Dual-Crosslinked Hydrogel with Ultrahigh Mechanical Strength, Toughness, and Good Self-Recovery. *Advanced Materials*, **27**, 2054-2059. <https://doi.org/10.1002/adma.201405022>
- [16] Gong, J.P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T. and Osada, Y. (2003) Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength. *Advanced Materials*, **15**, 1155-1158. <https://doi.org/10.1002/adma.200304907>
- [17] 时富宽, 钟鸣, 张丽琴, 等. 利用聚乙烯醇结晶辅助制备多重交联的高强度聚丙烯酰胺水凝胶[J]. 高分子学报, 2017, 48(3): 491-497.

- [18] Haraguchi, K., Takehisa, T. and Fan S., (2002) Effects of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(*N*-isopropylacrylamide) and Clay. *Macromolecules*, **35**, 10162-10171. <https://doi.org/10.1021/ma021301r>
- [19] 胡欠欠, 关爽. 高强度物理-化学混杂双网络水凝胶的制备及性质[J]. 吉林大学学报(理学版), 2016, 54(5): 1146-1151.
- [20] 程若昱, 崔文国. 基于氢键力学增强型维生素 D₃ 脂质体复合水凝胶的构建及骨修复研究[J]. 高分子学报, 2018, 49(10): 1315-1327.
- [21] 高婷婷, 李志英, 高歌, 等. 直链型与支链型疏水缔合水凝胶的机械性能与溶胀行为[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(9): 1744-1749.
- [22] 洪浩群, 李雪松, 张海燕. 聚丙烯酸水凝胶自修复性能及溶胀行为的研究[J]. 功能材料, 2016, 47(9): 09012-09016.
- [23] Zheng, W.-J., Gao, Y., Fan, X.-X., Cui, X.-F., Zou, W., Zheng, D., Yan, J. and Li, B. (2018) Physically Linked PVA/P (AAm-co-SMA) Hydrogels: Tough, Fast Recovery, Antifatigue, and Self-Healing Soft Materials. *Macromolecular Materials and Engineering*, **303**, Article ID: 1800104. <https://doi.org/10.1002/mame.201800104>
- [24] 王昆. 天然高分子基离子交联水凝胶的制备与表征[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [25] Zhang, B.-Y., Gao, Z.-J., Gao, G.-H., Zhao, W., Li, J. and Ren, X. (2018) Highly Mechanical and Fatigue-Resistant Double Network Hydrogels by Dual Physically Hydrophobic Association and Ionic Crosslinking. *Materials and Engineering*, **303**, Article ID: 1800072. <https://doi.org/10.1002/mame.201800072>
- [26] Fan, Y.J., Zhou, W.F., Yasin, A., Lia, H. and Yang, H. (2015) Dual-Responsive Shape Memory Hydrogels with Novel Thermoplasticity Based on a Hydrophobically Modified Polyampholyte. *Soft Matter*, **11**, 4218-4225. <https://doi.org/10.1039/C5SM00168D>
- [27] Alavijeh, R.Z., Shokrollahi, P. and Barzin, J. (2017) A Thermally and Water Activated Shape Memory Gelatin Physical Hydrogel, with a Gel Point above the Physiological Temperature, for Biomedical Applications. *Journal of Materials Chemistry B*, **5**, 2302-2314. <https://doi.org/10.1039/C7TB00014F>
- [28] Wang, C., Yue, H.-B., Feng, Q., et al. (2018) Injectable Nanoreinforced Shape-Memory Hydrogel System for Regenerating Spinal Cord Tissue from Traumatic Injury. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **10**, 29299-29307. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08929>
- [29] He, J., Xiao, P., Shi, J.-W., et al. (2018) High Performance Humidity Fluctuation Sensor for Wearable Devices via a Bioinspired Atomic-Precise Tunable Graphene-Polymer Heterogeneous Sensing Junction. *Chemistry of Materials*, **30**, 4343-4354. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01587>
- [30] Peng, K., Yu, H.-S., Yang, H.-Y., et al. (2017) A Mechanically Robust Hydrogel with Thermally Induced Plasticity and a Shape Memory Effect. *Soft Matter*, **13**, 2135-2140. <https://doi.org/10.1039/C7SM00045F>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org