

基于原位自由基共聚技术的复合水凝胶制备及表征

许一婷, 邓胡军, 宋存峰, 曾福泉, 何凯斌, 罗伟昂, 曾碧榕, 戴李宗

(厦门大学化学化工学院, 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要:以聚乙二醇与马来酸酐的双酯化产物(MAh-PEG-MAh)、丙烯酰胺(AM)为单体, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)或对二乙烯基苯(DVB)为交联剂, 通过原位自由基共聚法合成了一种复合水凝胶。利用 FT-IR、¹H-NMR、SEM、TEM 表征了凝胶结构和形态; 利用 XRD 研究了凝胶的结晶性; 研究了单体用量、分子链段长度、交联剂等因素对凝胶力学性能的影响。研究表明, 柔性链段 MAh-PEG-MAh 以一定尺寸的聚集微区分散于 PAM 连续相, 增强水凝胶的结晶性, 且分散相与连续相之间有良好的作用力, 当 MAh-PEG-MAh 与 AM 的物质的量比为 1:8, 复合水凝胶的压缩强度达到 18.2 MPa 左右, 力学性能最佳。

关键词:水凝胶; 丙烯酰胺; 聚乙二醇; 力学强度; 马来酸酐; 原位共聚

中图分类号: TQ316.342

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2013)03-0128-05

水凝胶是靠大分子链间化学键或物理作用力形成的三维网络结构。聚乙二醇是一种聚醚, 无毒, 具有良好的生物相容性、亲水性和高反应活性^[1]。聚丙烯酰胺亲水性较好, 且易共聚改性^[2,3]。传统水凝胶由于存在大量水以及无序结构, 力学性能较差。20 世纪 80 年代以来, Gong^[4,5] 等人将两种相互独立的聚合物交联网络结合在一起, 得到了双网络水凝胶。其中一种为硬而脆的高交联度聚合物网络, 另一种为软而韧的低交联度聚合物网络; 它们之间可通过松散交联网络的变形和分子链缠结点的滑动使局部应力有效松弛, 从而显著提高了凝胶强度^[6-8]。但是, 双网络水凝胶制备过程繁琐、条件苛刻, 目前还不能较好地实际应用。

针对这些问题, 本文以丙烯酰胺和聚乙二醇马来酸酐双酯为单体, 采用原位自由基聚合方法制备出一种复合水凝胶, 大大简化了其制备过程; 同时研究了凝胶性能的影响因素, 获得了力学性能较好的水凝胶。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

N, N, N', N'-四甲基乙二胺(TEMED): 分析纯, 阿拉丁试剂; 聚乙二醇(PEG) ($M_n = 200$ g/mol, 400 g/mol, 600 g/mol, 800 g/mol, 1000 g/mol, 2000 g/mol,

4000 g/mol)、马来酸酐(MAh)、丙烯酰胺(AM)、过硫酸铵(APS)、偶氮二异丁腈(AIBN)、N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)、二乙烯基苯(DVB)、甲苯、二氯甲烷、无水乙醚及其它试剂: 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 聚乙二醇-马来酸酐双酯(MAh-PEG-MAh)的合成

按物质的量比 1:3 干燥除水后的 PEG(分子量为 200、400、600、800、1000、2000)与 MAh 混合加入到两口瓶中, 抽真空 30 min, 再充入氩气, 用注射器注入甲苯 25 mL, 升温至 60 °C, 反应 36 h 后停止反应。将反应液移至单口瓶中, 旋蒸出溶剂甲苯。用 10 mL 二氯甲烷溶解, 用 100 mL 无水乙醚沉淀, 抽滤, 反复操作 3 次后 60 °C 真空干燥 24 h, 即得到聚乙二醇-马来酸酐双酯(MAh-PEG-MAh)。

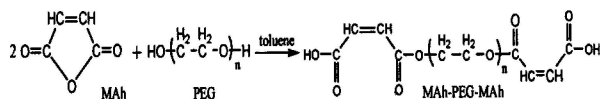


Fig. 1 Synthetic Scheme of MAh-PEG-MAh

1.3 聚乙二醇-马来酸酐双酯/丙烯酰胺水凝胶的制备

称取 0.71 g AM, 相对于 AM 的 3, 5, 7, 8, 10 物质

收稿日期: 2012-06-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50903066, 51273164); 福建省自然科学基金资助项目(2012J01233)

通讯联系人: 戴李宗, 主要从事高分子化学与物理研究, E-mail: lzdai@xmu.edu.cn

的量的 MAh-PEG-MAh 加入二次蒸馏水中溶解, 再将交联剂 BIS 或 DVB, 其用量为 $m(\text{BIS 或 DVB}) / [m(\text{MAh-PEG-MAh}) + m(\text{AM})] = 0.5/100$, 引发剂 APS 或 AIBN $[m(\text{APS 或 AIBN}) / (m(\text{MAh-PEG-MAh}) + m(\text{AM})) = 0.5/100]$, 促进剂 TEMED $[m(\text{TEMED}) / (m(\text{MAh-PEG-MAh}) + m(\text{AM})) = 0.2/100]$, 再加入适量的蒸馏水或甲醇使其完全溶解, 保持溶液中的固体含量在 25% 左右, 搅拌均匀。再将此溶液抽真空, 并用氮气鼓泡 15 min, 然后迅速移到 20mm × 10mm × 10mm 规格的硅橡胶模具中, 密封, 60 °C 反应 36 h, 再升温至 70 °C 反应 12 h。停止反应, 得到淡黄色透明水凝胶。将其浸泡在去离子水中 72 h, 每隔 12 h 换一次水, 冲洗, 去除残留物。

对比实验: 用 PEG1K 代替 MAh-PEG-MAh 重复以上步骤, 制成水凝胶(标记: PEG1K-AM gel) 备用。

1.4 测试与表征

1.4.1 $^1\text{H-NMR}$ 测试: 用德国 Bruker 300M 核磁共振谱仪对 MAh-PEG-MAh 进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征, 将样品溶解在氘代氯仿中, 并以四甲基硅烷作为内标物。

1.4.2 红外光谱测试: 用傅立叶转变红外光谱仪(美国 Nicolet Avatar 360) 对样品进行表征, KBr 压片。

1.4.3 XRD 测试: 将样品干燥后研磨成超细粉末, 均匀涂覆在玻璃片上, 通过 X 射线衍射仪(荷兰 Philips X' Pert Pro Super X-ray diffractometer) 观察样品的结晶性, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。

1.4.4 SEM 测试: 将冷冻干燥至恒量后的水凝胶放在液氮中冻裂, 切其小块断面进行喷金。荷兰 Philips XL 30 扫描电子显微镜进行 SEM 观察, 加速电压为 20 kV。

1.4.5 TEM 测试: 0.1% 共聚水溶液在铜网上滴膜, 热引发聚合, 凝胶, 日本 JEM2100 高分辨透射电子显微镜进行微相分离结构观察, 加速电压 200kV。

1.4.6 水凝胶的力学性能测试: 将水凝胶切成高度 5 cm, 直径 5 cm 的圆柱体, 放在电子万能试验机(WDS-5 型, 天水红山试验机厂) 上测试, 加载力的速率为 1 mm/min。凝胶的压缩强度由 F/S 计算 (F —— 试样截面受到的力; S —— 试样的截面积)。

2 结果与讨论

2.1 聚乙二醇-马来酸酐双酯的红外光谱分析

Fig. 2 分别为马来酸酐、聚乙二醇 600、聚乙二醇马来酸酐双酯及复合水凝胶的红外光谱图。在 Fig. 2a 中, 1851 cm^{-1} 和 1772 cm^{-1} 是属于马来酸酐两个共轭羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的反对称与对称振动谱带。但在 Fig. 2c 中

这两个峰的消失表明马来酸酐和聚乙二醇酯化反应的发生。另外, 酯化反应发生后, 酸酐的两个共轭羰基被打开成为一个酯羰基, 一个羧酸羰基, 因而在 1731 cm^{-1} 处出现了酯基 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰和 1719 cm^{-1} 处羧酸 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰, 在 1641 cm^{-1} 处归属于羧酸 $\text{C}=\text{O}$ 的特征红外吸收峰, 1282 cm^{-1} 处是属于 $-\text{C}-\text{O}$ 的振动吸收峰。在 Fig. 2d 中, 1650 cm^{-1} 是丙烯酰胺的羰基伸缩振动峰, 1547 cm^{-1} 是 NH 面内弯曲振动峰, 1451 cm^{-1} 、 1416 cm^{-1} 对应于 $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ 的剪切和伸缩振动峰, 2900 cm^{-1} 则是亚甲基的伸缩振动峰, 1062 cm^{-1} 是聚乙二醇中的醚键 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰, $950\text{ cm}^{-1} \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 处对应于丙烯酰胺 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的重叠。

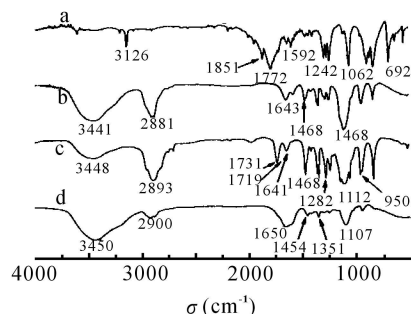


Fig. 2 FT-IR Spectra of Different Compounds

a: MAh; b: PEG600; c: MAh-PEG600-MAh; d: composite hydrogel

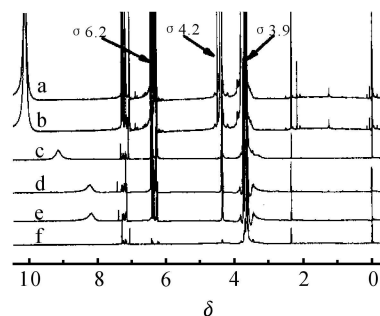


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ Spectra of MAh-PEG-MAh with Different PEG Chain Lengths

a: 200; b: 400; c: 600; d: 800; e: 1000; f: 2000

2.2 聚乙二醇-马来酸酐双酯的核磁共振谱分析

Fig. 3 为不同分子量 PEG 制备的 MAh-PEG-MAh 的 $^1\text{H-NMR}$, ($\delta 3.8 \sim 3.9$) 归属为聚乙二醇分子链上未与酯基相连的亚甲基 H, ($\delta 4.18 \sim 4.2$) 归属为 PEG 分子链上与酯基相连的亚甲基 H, ($\delta 6.28$) 归属为马来酸酐开环后的双键上氢, ($\delta 8.2 \sim 10.2$) 为马来酸酐开环后的端羧基吸收峰, 由于 H 原子的耦合作用, 在 a~f 图中的羧基峰会呈现一定的漂移现象。通

过比较样品与理论完全酯化产物的 $\delta_4.2/\delta_{3.9}$ 峰面积比值可近似计算出该酯化反应的产率为 82%~86%。

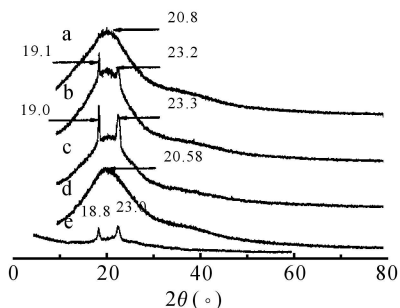


Fig. 4 XRD of Hydrogels Synthesized by Different Cross-Linkers
a: MAh-PEG600-Mah, BIS, APS; b: MAh-PEG600-Mah, DVB, AIBN; c: MAh-PEG1K-Mah, DVB, AIBN; d: MAh-PEG1K-Mah, BIS, APS; e: PEG1K

2.3 复合水凝胶的结晶性能

在 Fig. 4e 的 XRD 谱中, 聚乙二醇在 18.8° 、 23.0° 出现两个结晶衍射峰, 而 MAh-PEG-MAh 与丙烯酰胺经原位自由基聚合所形成的复合水凝胶的衍射峰强度明显发生了变化, 在 20° 附近出现非晶衍射峰, 其中以 DVB 为交联剂, AIBN 为引发剂的凝胶样品仍然在 18.8° 、 23.0° 出现 PEG 的结晶峰。这是由于以油溶性 DVB 为交联剂, AIBN 为引发剂时, 在醇水混合溶液中形成非均相聚合体系, 引发剂与交联剂从油相缓慢扩散进入水相引发聚合, 反应速度慢, 凝胶化过程中有足够时间使得 PEG 分子链规整排列而结晶, 表现出较强的结晶性。而以水溶性 BIS 交联剂形成的水凝胶中, 整个共聚反应体系为均相, 聚合反应速度快, 凝胶化过程中 PEG 分子链受到破坏, 来不及形成规整排列, 结晶性降低。

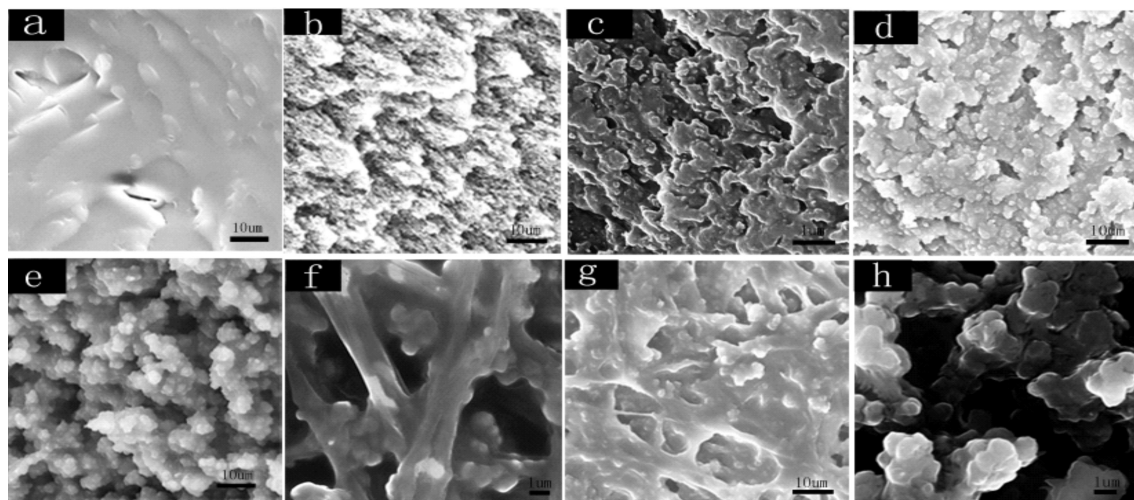


Fig. 5 SEM Micrographs of Composite Hydrogels with Different PEG Molecular Weight

a: 0; b: 200; c: 400; d: 600; e: 800; f: 1K; g: 1K; h: 2K

2.4 复合水凝胶的断面形貌与内部结构

Fig. 5a 是纯丙烯酰胺水凝胶的断面扫描电镜图, 聚合物均一致密分散, 表面较为平坦光滑。MAh-PEG-MAh 的加入, 凝胶出现微相分离结构, 如在 Fig. 5b 中, 由于端基马来酸酐与丙烯酰胺共聚, 共聚物能够分散在丙烯酰胺均聚物所形成的连续相中, 凝胶表面已经变为粗糙不平, 出现一定的相分离结构。在 Fig. 5(c, d, e, f, g) 中, 由于 PEG400、600、800、1K 的分子链越来越长, 共聚物区形成的分散相就越为明显, 分散相的尺寸大约在 $0.5\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ 左右。Fig. 5h 中, 由于 PEG2000 的分子链较长, 共聚物微区里较多的柔性链段相互聚集, 分散相结构之间还存在少量孔洞。

对比实验水凝胶的内部结构见 Fig. 6a、Fig. 6b, 由于 PEG 不能与 AM 共聚, 只能以较大的粒子分散在

PAM 相中, 如 Fig. 6a; 而双酯产物与 AM 的共聚分散作用, 可以看到共聚物以较小均一的形态分散于 PAM 的连续相中, 如 Fig. 6b。这种高度分散的结构, 增强了水凝胶的结晶性, 从而有利于凝胶性能的提高。

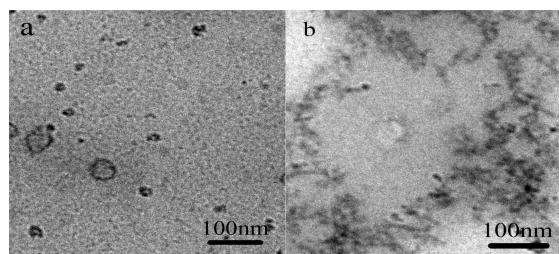


Fig. 6 TEM Micrographs of Hydrogels

a: PEG1K-AM gel; b: MAh-PEG1K-MAh/AM composite hydrogel

2.5 复合水凝胶的力学性能

在 Fig. 7a 中, 纯聚丙烯酰胺水凝胶的压缩强度约 140kPa, 表现出较大的脆性, PEG1K 与 AM 共混聚合而成的凝胶压缩强度也仅为 200kPa。而通过 MAh-PEG-MAh 引入到 AM 中原位共聚形成复合水凝胶后, 凝胶强度明显提高。在 Fig. 7b 中, 其中 MAh-PEG1000-MAh 复合水凝胶的增幅最大。从 Fig. 7b、

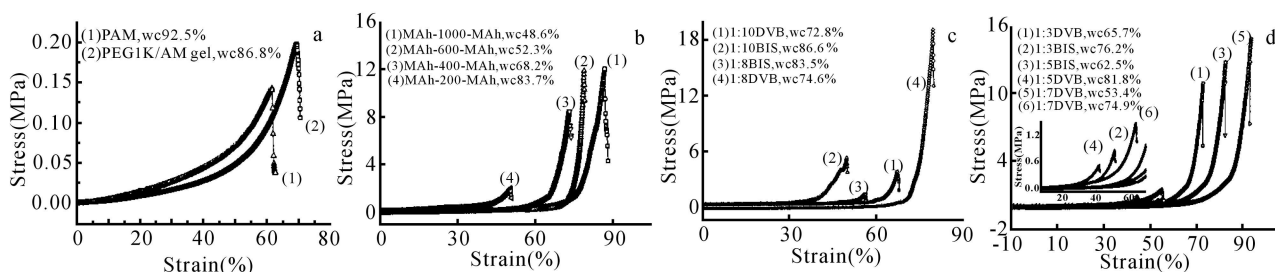


Fig. 7 The Effect of Different Factors on the Stress-Strain Curve of Hydrogels

(A): contract experiments; (B): the PEG chain length of MAh-PEG-MAh; (C): cross-linkers and the ratios, and (1) and (3) use PEG800, (2) and (4) use PEG1k; (D) monomer ratios, use PEG1k, the we is water content

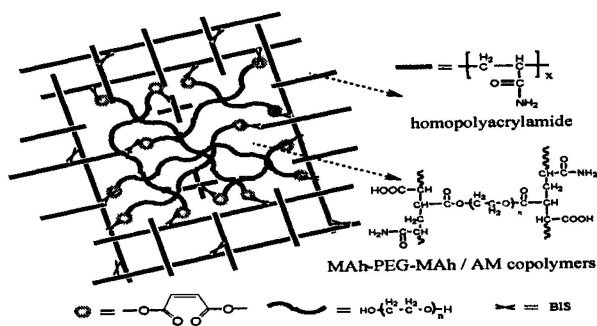


Fig. 8 Structural Model in MAh-PEG-MAh/AM Composite Hydrogel

复合凝胶强度的提高可以从复合水凝胶的结构模拟图 (Fig. 8) 解释。丙烯酰胺的均聚物形成大面积的连续相, 而 MAh-PEG-MAh 与 AM 的共聚物则形成分散相。MAh-PEG-MAh 与 AM 的共聚物形成分散相微区与 PAM 连续相间以化学键连接。当凝胶受到外力作用时, 由于体系的不均匀性, 松散交联的分散相微区能够通过其粘弹性, 或 PEG 高分子链的巨大变形来有效地吸收裂缝附近的弹性能量或 PEG 形成的软分散相可通过化学键作用使得能量转移, 进而阻止宏观水平上裂缝的扩大, 从而使得力学强度提高, 两相间形成化学键更有利于能量的传递。仅用 PEG1K 与 AM 共混聚合形成的 PEG1K-AM 凝胶由于分散相与连续相间不存在化学键, 无法使得凝胶的强度明显改善。当以 DVB 为交联剂时, 从 XRD 分析已知凝胶内部 PEG 可堆积在一起形成 PEG 晶区, 而 BIS 为交联

剂时 PEG 无法堆积形成一定尺寸的分散相, 力学强度提高的能力有限。由此可见形成高强度水凝胶关键在于强的骨架连续相及一定尺寸的软分散相, 且连续相与分散相之间具有良好相互作用力。

3 结论

利用原位自由基聚合方法合成了一种复合水凝胶, 并用 FT-IR、¹H-NMR、SEM、TEM 分别表征了其结构和形态; 用 XRD 研究了凝胶结晶性能; 且测定了水凝胶的压缩强度。研究表明, 当 n(MAh-PEG1K-MAh): n(AM) = 1: 8, 以 AIBN 为引发剂、DVB 为交联剂时, 所制备水凝胶的压缩强度可达到 18.2 MPa 左右, 力学性能最好。可用于组织工程、组织替代材料等生物医学材料, 因而具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] Matthias B, Robert L, Rudolf Z, *et al.* Overcoming the PEG-addition: Well-defined alternatives to PEG from structure property relationships to better defined therapeutics[J]. *Polym. Chem.*, 2011, 2(9): 1900-1918.
- [2] Caulfield M J, Qiao G G, Solomon D H. Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides[J]. *Chem. Rev.* 2002, 102(9): 3067-3083.
- [3] Nandi N, Bhattacharyya K, Bagchi B. Dielectric relaxation and solvation dynamics of water in complex chemical and biological Systems [J]. *Chem. Rev.* 2000, 100(6): 2013-2045.
- [4] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, *et al.* Double network hy-

- drogels with extremely high mechanical strength[J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(14): 1155-1158.
- [5] Hooper H H, Baker J P, Blanch H W, *et al.* Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels [J]. *Macromolecules*, 1990, 23(4): 1096-1104.
- [6] Yang H N, Takayuki K, Yoshinori K, *et al.* Structural characteristics of double network gels with extremely high mechanical strength[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(14): 5370-5374.
- [7] Hiroyuki T, Mei H, Yang H N, *et al.* Effect of polymer entanglement on the toughening of double-network of hydrogels[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(34): 16304-16309.
- [8] Na Y H, Tanaka Y, Kawauchi Y, *et al.* Necking phenomenon of double network gels [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(14): 4641-4645.

Preparation and Characterization of Composite Hydrogel Based on In-Situ Radical Copolymerization Technology

Yiting Xu, Hujun Deng, Cunfeng Song, Fuquan Zeng, Kaibin He, Wei'ang Luo, Birong Zeng, Lizong Dai
(College of Chemistry & Chemical Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: A kind of composite hydrogel was synthesized by in-situ radical copolymerization using esterified products of polyethylene glycol and maleic anhydride (MAH-PEG-MAH), and acrylamide (AM) as monomers, N, N-methylenebis(acrylamide) (BIS) or 1,4-divinyl benzene (DVB) as cross-linker. The structure of resultant hydrogel was characterized by FT-IR, ¹H-NMR, SEM, TEM and XRD. The influences of the amount of monomers, molecular chain length and cross-linking agent etc on the mechanical strength of composite were studied. Studies show that in the hydrogel prepared from heterogeneous polymerization system using DVB as crosslinker and AIBN as initiator, the flexible segment of MAH-PEG-MAH aggregates as micro-areas with certain size and disperses uniformly in the continuous phase of PAM, the crystallinity of hydrogel increases. Good interaction force between the dispersed phase and continuous phase enables the external forces to be consumed by viscous dissipation or large deformation. When the molar ratio of MAH-PEG-MAH to AM is 1:8, the compressive strength of the prepared hydrogel reaches its maximum value about 18.2 MPa.

Keywords: hydrogel; acrylamide; polyethylene glycol; mechanical strength; maleic anhydride; in situ copolymerization