

文章编号: 1000-5013(2009)01-0045-08

# 聚丙烯酸盐/淀粉半互穿网络水凝胶的 两步水溶液合成及性能表征

孙 慧, 林建明, 唐群委, 吴季怀

(华侨大学 材料物理化学研究所, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 采用新型两步水溶液聚合法, 合成聚丙烯酸盐/淀粉半互穿网络(PAA/St semi-IPN)水凝胶. 研究淀粉用量、pH 值和离子强度对水凝胶溶胀率和溶胀速率的影响, 并采用 Flory 理论对水凝胶进行拟合. 实验结果表明: 在一价阳离子盐溶液中, 水凝胶的溶胀度与 Flory 理论符合较好; 对于高价阳离子溶液, Flory 理论只能用于定性分析, 而不能用于定量计算. 相对于传统的水凝胶, PAA/St semi-IPN 水凝胶具有较高的机械强度. 最后, 利用红外光谱、扫描电子显微镜和热重分析对 PAA/St semi-IPN 进行表征.

**关键词:** 互穿网络水凝胶; 两步水溶液聚合; 聚丙烯酸盐; 淀粉; 凝胶强度

**中图分类号:** TB 34; TQ 316.33<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

水凝胶是一种能够吸收数倍自重的溶剂, 且具有轻度交联的三维网络结构的高分子材料<sup>[1]</sup>. 环境敏感型水凝胶是一类能够感知外界环境变化, 并通过自身体积的膨胀或收缩来响应外界刺激的水凝胶<sup>[2-9]</sup>. 互穿网络(IPN)聚合物是由两种或两种以上聚合物, 通过网络互穿缠结而形成的一类独特的聚合物共混物或聚合物合金. 由于在 IPN 水凝胶中, 两个组分网络之间没有化学键合, 各聚合物具有相对的独立性, 可以保持各自的一些性能, 同时两种网络的互穿会产生比单一网络更高的机械强度. 这种既相互独立又相互依赖的特性, 决定了 IPN 水凝胶的特殊的溶胀性能<sup>[10-14]</sup>. 淀粉是由  $\alpha$ -D-葡萄糖单元通过  $\alpha$ -1,4-苷键和  $\alpha$ -1,6-苷键连接成的高分子化合物, 在热、酸、碱、氧化剂、生物酶的作用下, 苷键会发生断裂和反应, 形成各种分解产物. 淀粉分子中含有大量的羟基可与含有羧基的单体发生酯化反应, 并在多官能团化合物做交联剂时得到接枝化合物<sup>[15-18]</sup>. 目前, 采用淀粉与丙烯酸单体制备互穿网络水凝胶的研究较少. 本文采用两步水溶液聚合法制备了 PAA/St semi-IPN 水凝胶, 并对其性能进行研究.

## 1 试验部分

### 1.1 原料与仪器

丙烯酸(CP 级), 韩国散装; 聚乙烯醇(AR 级), 广东汕头西陇化工厂; N,N-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA, CP 级), 湖南湘中精细化学品厂; 淀粉(CP 级), 过硫酸铵(AR 级), 氢氧化钾(CP 级), 中国医药集团上海化学试剂有限公司; HH-S 型恒温水浴锅(江苏国胜实验仪器厂); TC-15 型套式恒温器(浙江新华医疗器械厂); DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司); PL2002 型电子天平(北京塞多利斯天平有限公司); MF 10 Basic 型粉碎机(德国); Hitachi S-3500N 型扫描电子显微镜(日本); 尼高力 NEXUS 470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国); TA TGA2050 型热重分析仪(美国).

### 1.2 水凝胶的制备

(1) 淀粉的糊化. 将一定量的淀粉加入到装有搅拌器、冷凝管、温度计的四口烧瓶中, 加入一定量的蒸馏水配成溶液. 通氮气排出空气, 待 80<sup>°</sup> 糊化 30 min 后冷却, 加入 0.03 g 交联剂 NMBA, 搅拌均匀.

收稿日期: 2008-05-07

通信作者: 林建明(1963-), 男, 教授, 主要从事功能材料与开发的研究. E-mail: jmlin@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省科技重大专项(07HZ0001-3); 福建省科技重点项目(0770010); 福建省“小发明、小创造”扶持基金资助项目(2007 年度)

匀,待用。(2) 水凝胶的制备.称取 15 g 丙烯酸,加入 15 mL 水,采用氢氧化钾中和至中和度为 70 % (相对丙烯酸单体摩尔比).待冷却至室温后,加入 0.15 g 过硫酸铵,强力搅拌使溶液聚合,待反应液呈粘稠态时加入预先糊化好的淀粉溶液,再加入 0.045 g 引发剂,搅拌使溶液均匀聚合.将聚丙烯酸盐/淀粉半互穿网络水凝胶半成品置于 80 °C 的电热恒温鼓风干燥箱中干燥 12 h 至恒重,粉碎,备用.

### 1.3 溶胀速率的测定

称取 0.5 g 干燥样品置于烧杯中,加入足够量去离子水,使水凝胶在室温下溶胀,在不同时刻称取凝胶过滤静置 5 min 后称量.水凝胶的溶胀度  $R_s$  为样品溶胀前后的质量差值与干燥样品质量的比值.

### 1.4 敏感性的测定

称取 0.5 g 干燥样品置于烧杯中,加入足量一定 pH 值或离子强度的溶液,使凝胶在室温下溶胀饱和,过滤后称量.

### 1.5 保水性的测定

称取 30 g 吸水饱和后的水凝胶置于 60 °C 干燥箱中,称量凝胶在不同时刻的质量,对其保水性进行测定.凝胶的保水率(保水性)  $R_w$  为初始水凝胶与脱水后水凝胶质量的比值.

### 1.6 表征

将粉末状 semi-IPN、共混及共聚样品用 KBr 压片后,采用傅里叶变换红外光谱仪进行红外表征测试,测试范围为  $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32 次.将溶胀饱和的凝胶在液氮气氛下冻干,采用扫描电子显微镜(SEM)对其表面形貌进行表征观察;采用热重分析仪对干燥的超细粉末状样品进行热重分析测试,升温速度为  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶形态

将合成的 PAA/St semi-IPN 凝胶,干燥后剪成  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$  大小,其溶胀前和溶胀平衡时的外观形态及 PAA/St 共聚物、semi-IPN 凝胶的机械强度,如图 1,2 所示.从图 1(a),(b)可知,所合成

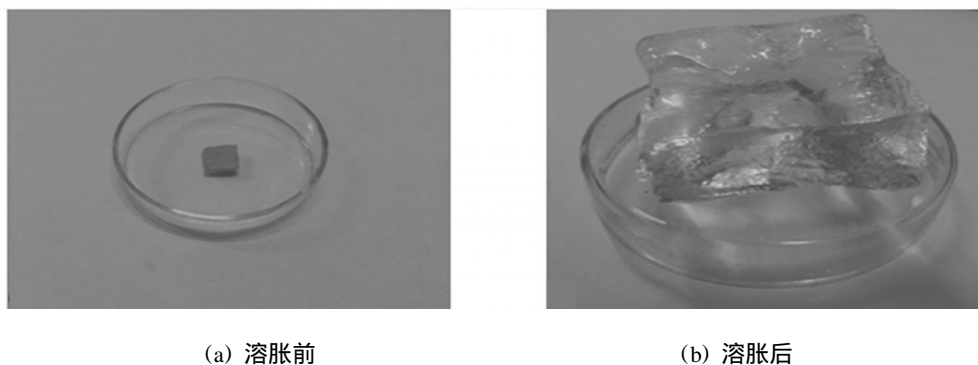


图 1 水凝胶溶胀前后的形貌示意图

Fig. 1 Morphologies of PAA/St semi-IPN before and after swelling

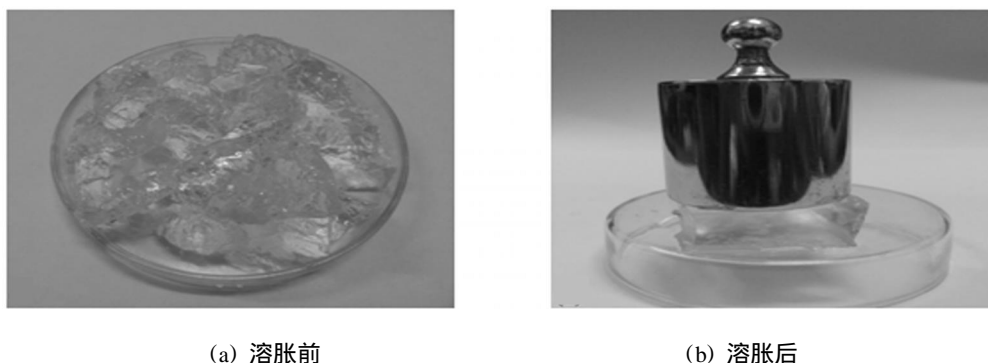


图 2 水凝胶溶胀前后的强度示意图

Fig. 2 Mechanical strength of PAA/St semi-IPN before and after swelling

的凝胶在溶胀前后均保持方形,溶胀前凝胶为橙色的不透明块状,经溶胀饱和后变成透明无色的水凝胶.这是由于强亲水性 PAA/ St semi-IPN 凝胶在溶胀前为干燥状态,聚合物链没有伸展,凝胶网络是由密集粗厚部分构成<sup>[19]</sup>,单位体积聚合物含量大,因而宏观上呈现不透明.当凝胶在水中溶胀平衡时,大量水分子进入凝胶网络,链段分子得以伸展,网络内部形成均一结构,单位体积水含量增大,导致水凝胶呈现透明.实验中还发现,凝胶溶胀度越大则越透明.

从图 2(a),(b)可知,共聚水凝胶由于具有较高的溶胀度<sup>[20-21]</sup>,当其溶胀饱和后容易破碎,机械强度较低;而相同合成条件下的 semi-IPN 水凝胶在 500 g 砝码的作用下仍保持完整性.说明,采用两步水溶液聚合法合成的 PAA/ St semi-IPN 水凝胶具有较高的机械强度.

2.2 红外光谱分析

PAA/ St 混合物、PAA/ St 共聚物及 PAA/ St semi-IPN 复合材料的红外光谱图(FTIR),如图 3 所示.从图 3 可知,在 3 383 cm<sup>-1</sup>处有 1 个强而宽的特征吸收峰,这是由 PAA 和丙烯酸中 - OH 伸缩振动引起,而 2 928 cm<sup>-1</sup>处为 PAA 中 - CH<sub>2</sub>- 的非对称伸缩振动吸收峰,在 1 657 cm<sup>-1</sup>为 C=O 伸缩振动峰,1 558 cm<sup>-1</sup>为 - COO<sup>-</sup> 的反对称伸缩振动峰,1 451 cm<sup>-1</sup>为 - COO<sup>-</sup> 的对称伸缩振动峰,1 409 cm<sup>-1</sup>为 C- O 伸缩振动峰,1 326 cm<sup>-1</sup>为 - CH<sub>2</sub>- 面外摇摆振动吸收峰,1 236 cm<sup>-1</sup>为 O- H 面外变形耦合峰,931 cm<sup>-1</sup>为 O- H 面外变形振动峰,600 ~ 700 cm<sup>-1</sup>为 - COO<sup>-</sup> 面内弯曲振动吸收峰.在图 3 中,1 161,1 013 cm<sup>-1</sup>分别为淀粉中 C- O- H 及 C- O- C 中 C- O 伸缩振动吸收峰,859,761,575 cm<sup>-1</sup>为玉米淀粉中 - CH<sub>2</sub>- 摇摆振动吸收峰.O- H 伸缩振动峰的峰位在 PAA/ 淀粉混合物、PAA/ 淀粉 IPN 及聚丙烯酸盐-co-淀粉依次向长波方向移动;C=O 伸缩振动峰在 IPN 及共聚物中的峰高分别为 1 707 cm<sup>-1</sup>与 1 714 cm<sup>-1</sup>,且在 IPN 中强度较弱;PAA 中 1 236 cm<sup>-1</sup>在 IPN 及共聚物中均减弱;淀粉中 C- O- H 及 C- O- C 的 C- O 伸缩振动吸收峰相对 IPN 及共聚物均有所减弱.

以上变化是由于在 IPN 及共聚物中 - COO<sup>-</sup>,O- H,C- O 间形成大量氢键,削弱了 C=O 伸缩振动频率所致.在共聚物中形成的氢键数量及强度高于 IPN. PAA 中 - CH<sub>2</sub>- 的非对称伸缩振动吸收峰在 PAA/ St semi-IPN 及聚丙烯酸盐-co-淀粉中均移至 2 945 cm<sup>-1</sup>;1 326 cm<sup>-1</sup>处 PAA- CH<sub>2</sub>- 面外摇摆振动峰在 IPN 及共聚物中分别为 1 310,1 250 cm<sup>-1</sup>.这是由于丙烯酸盐与淀粉部分接枝共聚反应所致.以上分析可以看出,PAA/ St semi-IPN 结构既存在物理共混又具有部分接枝共聚,是介于共混与共聚之间的一种存在形式.

2.3 扫描电子显微分析

PAA/ St 共聚物及 PAA/ St semi-IPN 凝胶体系的扫描电子显微图(SEM),如图 4 所示.从图 4(a)可知,丙烯酸盐单体与淀粉共聚均匀,淀粉粉末在聚合前经过糊化处理,聚合过程缓和,因此并无结块与团聚形成.由 PAA/ St semi-IPN 的 FTIR 图谱已知,该体系中存在共聚与互穿两个结构.从图 4(b)可知,PAA/ St semi-IPN 凝胶形貌结构明显分为( ),( )两个区域,区域( )与 PAA/ St 共聚物形貌一致,因此被认为共聚区域;区域( )成明显的带状,为 PAA 与淀粉互穿带.在 PAA/ St semi-IPN 体系中

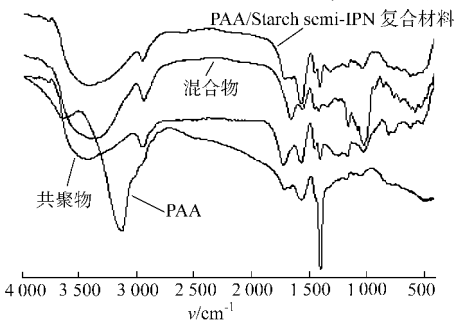
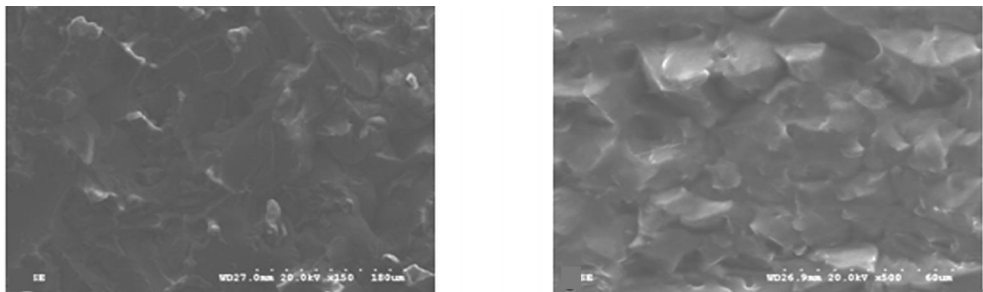
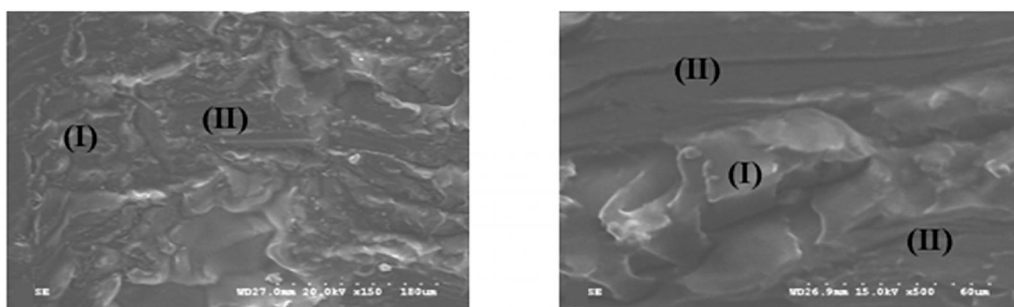


图 3 样品的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of sample



(a) PAA/ St 共聚物



(b) PAA/ St semi-IPN 凝胶

图 4 样品的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of sample

存在共聚及互穿(共混)两种结构,且由图 4(b)可知,以互穿为主.

## 2.4 热重分析

PAA/ St semi-IPN 及 PAA/ St 接枝共聚物干样品热重分析(TGA)曲线,如图 5 所示.由图 5 可知,已烘干的试样质量从 37 开始缓慢下降.这是由于 PAA/ St semi-IPN 作为一种强亲水性水凝胶极易吸水,使试样中含有的各种非结合水、结合水和结晶水逐渐失去.semi-IPN 水凝胶干样品在 427 开始出现了快速的分解,说明有机物开始发生分解和氧化反应.相对于 PAA/ St 共聚物,semi-IPN 水凝胶分解温度明显提高.这是因为在 semi-IPN 中存在较强的氢键作用及新型水溶液聚合法引入了某种特有的作用力,使得聚合物链的构象受到限制,其作用相当于提高了聚合物的刚性,从而导致分解温度升高.

当 PAA/ St semi-IPN 水凝胶的温度到达 926 以后,而其共聚物的温度达到 880 以后,聚合物的分解基本完成,试样质量趋于恒定,剩余物质为未分解的有机物及部分有机物的分解产物.综上所述,采用新型两步水溶液聚合法合成的 PAA/ St semi-IPN 水凝胶,其热稳定性比传统的 PAA/ St 接枝共聚物的热稳定性好,提高了约 50 .

## 2.5 溶胀度

淀粉用量对 PAA/ St semi-IPN 水凝胶溶胀度( $R_s$ )的影响,如图 6 所示.由图 6 可看出,当淀粉用量为单体质量的 6 %时,溶胀度最高.当淀粉用量低于 6 %时,凝胶的溶胀度随淀粉用量的增大而升高;当淀粉用量高于 6 %时,溶胀度随淀粉用量的增大而逐渐降低.亲水基团是凝胶吸水溶胀的原动力,亲水基团的多少及亲水性强弱对溶胀度有很大影响.从 Flory 公式<sup>[22]</sup>探讨高吸水性材料的溶胀能力可知,聚合物中功能性基团对水分子亲和力是决定凝胶溶胀度的关键因素.淀粉是一种骨架中含有大量亲水性羟基的天然高分子材料,淀粉的添加会引入大量羟基,在一定程度上提高凝胶的溶胀度.淀粉中羟基的亲水性低于丙烯酸盐中羧酸根的亲水性,过多淀粉反而不利于溶胀度的提高.

## 2.6 溶胀动力学

淀粉用量对半互穿网络水凝胶溶胀动力学的影响,如图 7 所示.由图 7 可以看出,初期阶段的凝胶溶胀速率较快,8 h 后逐渐趋于平缓并最终达到溶胀平衡.最初阶段的吸水是通过毛细管吸附和分散作用实现的,然后,水分子通过氢键与凝胶的亲水基团(-COOH, -COOK 及 -OH)作用.离子型基团 -COOH 与 -COOK 开始离解,阴离子 -COO<sup>-</sup> 固定在高分子链上,阳离子 K<sup>+</sup> 与 H<sup>+</sup> 是可移动的.当

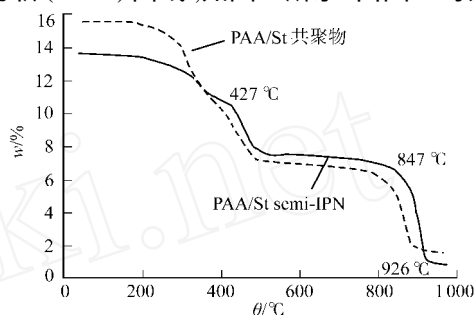


图 5 热重分析图谱

Fig. 5 TGA curves of PAA/ St semi-IPN hydrogel and its copolymer

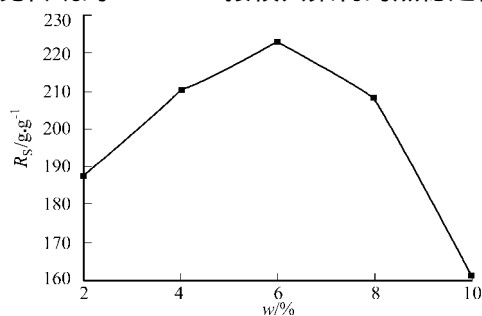


图 6 淀粉用量对水凝胶溶胀度的影响

Fig. 6 Influence of starch amount on swelling ratio of PAA/ St semi-IPN hydrogel

少量阳离子向凝胶网络外部扩散后,随着亲水基团的进一步解离,阴离子数目增多,阴离子间的静电斥力增大使凝胶网络扩张.同时,为了维持体系的电中性,阳离子不能自由地向外部溶剂中扩散,导致可移动阳离子在水凝胶网络内外的浓度差增大,形成一定的浓度梯度,造成网络内外产生渗透压,使水分子进一步渗入.随着溶胀度的增大,网络内外的渗透压趋向平衡;而随着网络扩张,其弹性收缩力也在增加,逐渐抵消了离子的静电斥力,最终达到溶胀平衡.

网络内外的渗透压差是凝胶溶胀的动力来源,而网络中持有的大量水合离子是提高溶胀能力、加快溶胀速度的一个重要因素,凝胶网络是溶胀能力强大的结构因素<sup>[23]</sup>.凝胶的溶胀是一个较复杂的过程,通常包括 3 个连续的过程<sup>[24]</sup>.首先,水分子进入凝胶内部;然后凝胶中高分子链发生松弛;最后整个高分子链在水中伸展,凝胶网络溶胀.如果第 1 个过程占主导地位,凝胶的吸水量与吸水时间的平方根成正比例关系<sup>[25]</sup>;如果第 2 个过程占主导地位,其吸水量正比例于吸水时间,吸水量与吸水时间平方根之间的关系成 S 型形状<sup>[26]</sup>.

以图 7 中的溶胀度对时间的平方根作图,如图 8 所示.从图 8 可知,不同淀粉用量的水凝胶溶胀曲线均呈 S 型.这说明凝胶溶胀速率由第 2 步控制.因为水分子通过凝胶表面进入凝胶内部的速率较快,而网络中高分子链的松弛速率较慢,最终成为凝胶溶胀速率的控制过程.

## 2.7 pH 敏感性

PAA/St semi-IPN 水凝胶的 pH 敏感性,如图 9 所示.由图 9 可知,溶胀度随 pH 值增大逐渐升高.当 pH = 5 时,溶胀度达到最大;当 pH > 5,随 pH 值的升高,凝胶溶胀度逐渐下降.这主要是因为羧酸的 pH 值在 5 左右,而在较低的 pH 值下,亲水能力较强的 -COO<sup>-</sup> 质子化为亲水能力相对较弱的 -COOH.此外,-COOH 间的强氢键作用使得聚合物链相互缠绕,凝胶网络空间减小,容纳水的能力下降,从而导致溶胀度降低.在较高的 pH 值(pH > 5)下,-COOH 被中和为 -COO<sup>-</sup> 基团,而 -COO<sup>-</sup> 间的静电排斥力使得凝胶网络不稳定,溶胀度降低.随 -COOH 离解度的升高,凝胶内外渗透压减小,凝胶逐渐收缩.

Tanaka 等采用 Donnan 平衡理论,对弱电解质凝胶的溶胀行为和离子组成的关系进行了定量的解释.认为,凝胶内外自由离子浓度差引起的渗透压,网络中大分子链上可离子化基团的离解产生的渗透压,以及网络弹性(收缩力)产生的渗透压对凝胶的溶胀起重要作用.

PAA 大分子链上的羧基电离常数  $pK_a$  是 4.28.当环境溶液的 pH 值小于  $pK_a$  时,高的  $H^+$  离子强度抑制了聚羧基的离解,完全中性的凝胶网络呈紧密的形态结构;而当溶液 pH 值大于  $pK_a$  值时,凝胶内部的羧基离子化,吸收阳离子进入凝胶取代  $H^+$  离子,增加了凝胶内部自由离子的浓度,导致凝胶内部自由离子的渗透压增加,凝胶网络的溶胀度也相应增加.更为重要的是,由于聚羧基的离解,在凝胶网络上的固定电荷之间产生的静电斥力随 pH 值的升高而增加,凝胶网络为保持整体电中性而膨胀,导致水凝胶溶胀度的进一步增加.

## 2.8 离子强度敏感性

由 Flory 理论<sup>[22]</sup>可知,外界溶液离子强度是决定凝胶溶胀度的关键因素,离子强度越大,网络内外

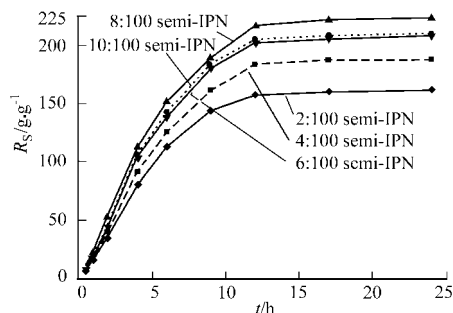


图 7 淀粉用量对半互穿网络水凝胶溶胀动力学的影响

Fig. 7 Influence of starch amount on swelling kinetics of PAA/St semi-IPN hydrogel

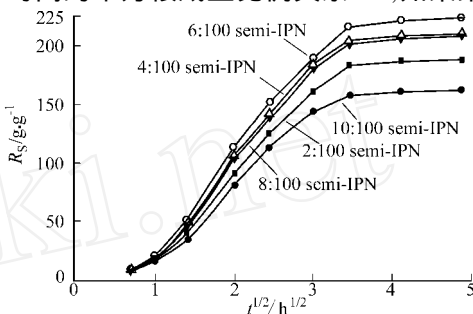


图 8 半互穿网络水凝胶的溶胀度与  $t^{1/2}$  的关系

Fig. 8 Relations of swelling ratio and  $t^{1/2}$  of PAA/St semi-IPN hydrogel

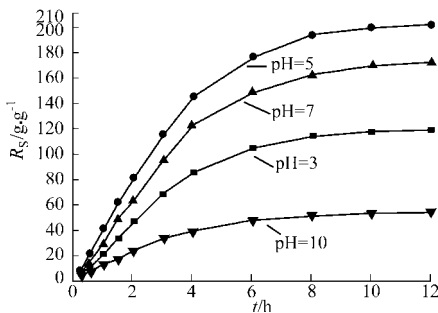


图 9 pH 值对半互穿网络水凝胶溶胀度的影响

Fig. 9 Influence of pH on swelling ratio of PAA/St semi-IPN hydrogel

渗透压越小,凝胶溶胀度越低;反之,溶胀度越高. NaCl 浓度对 PAA/ St semi-IPN 水凝胶溶胀度的影响,如图 10 所示. 由图 10 可知,水凝胶浓度越大,离子强度越大,凝胶溶胀度越低.

由 Flory 理论可以看出,水凝胶的溶胀度( $Q^{\frac{5}{3}}$ )由凝胶对水的亲和力( $(0.5 - X_1)/V_1$ )、固定在聚合物上的电荷密度  $i/V_u$ 、交联密度  $V_e/V_0$ ,以及外部溶液的离子强度  $I$  决定. 其溶胀度随外界溶液离子强度与交联密度的减小和对水亲和力的增大而增大. 由图 11(a)可以看出, PAA/ St semi-IPN 水凝胶在 NaCl 溶液中的实验溶胀度与理论溶胀度符合较好,尤其在高离子强度范围内,其  $I_{\text{eff}} > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 这是由于当凝胶在 NaCl 溶液溶胀时,  $\text{Na}^+$  离子与凝胶网络不发生化学作用,凝胶网络的交联密度、电荷密度及亲和力不发生改变.

PAA/ St semi-IPN 水凝胶在 NaCl 溶液中的理论溶胀度( $Q_t$ )与实验溶胀度( $Q_e$ ),如图 11(a)所示;而以在溶液中的理论溶胀度(即水凝胶在 NaCl 溶液中的溶胀度)为基准,与相应有效离子强度的  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  的溶胀度拟合,如图 11(b), (c)所示. 相对于 PAA/ St semi-IPN 水凝胶在 NaCl 溶液中的溶胀曲线,在相应有效离子强度的  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  溶液中的实际与理论溶

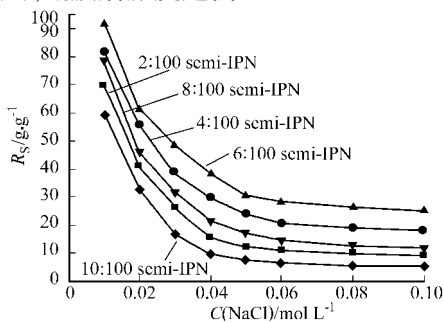


图 10 NaCl 浓度对半互穿网络水凝胶溶胀度的影响

Fig. 10 Influence of NaCl concentrations on swelling ratio of PAA/ St semi-IPN hydrogel

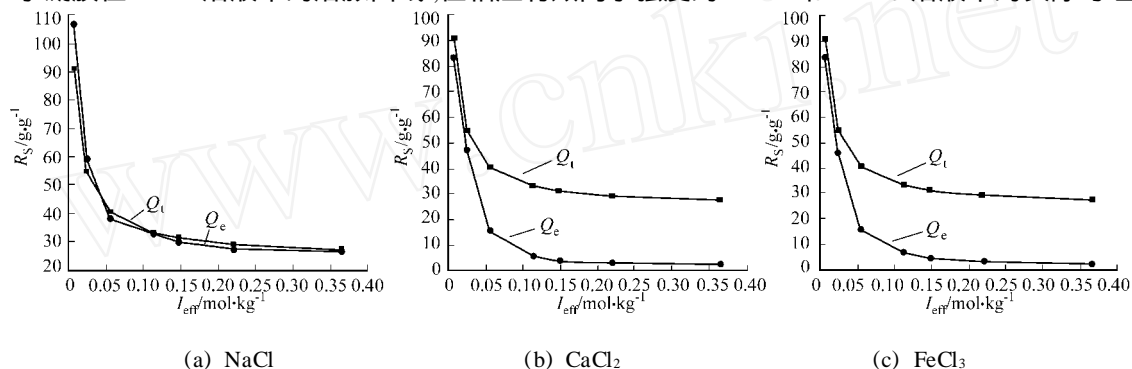


图 11 水凝胶在不同离子溶液中的溶胀度

Fig. 11 Theoretical and experimental swelling ratios of PAA/ St semi-IPN hydrogel in solutions

胀值并不符合,且实际溶胀度在有效离子强度高于  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时明显低于其理论值,但趋势一致,都随着离子强度的增大溶胀度逐渐降低. 在离子强度高于  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  后,溶胀度趋于平衡. 这说明,采用 Flory 理论探讨一价盐对水凝胶溶胀度影响时,由于一价阳离子与凝胶网络无化学反应发生,不改变凝胶网络性能,因而可用于一价盐溶液对凝胶耐盐性的定量计算. 对于二价阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ )和三价阳离子( $\text{Fe}^{3+}$ )盐溶液,由于多价阳离子可与羧基( $-\text{COOH}$ )和羧酸盐( $-\text{COO}^-$ )基团发生络合反应,使凝胶活性基团减少,降低了 PAA/ St semi-IPN 水凝胶网络的电荷密度以及对水的亲和力,提高了水凝胶的交联密度<sup>[27-32]</sup>. 因此,Flory 理论并不能对水凝胶在高价阳离子盐溶液中的耐盐性做定量计算,而只能用于定性分析. 这种现象对离子型水凝胶尤为突出. 在 NaCl,  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  溶液中,  $C$  值大小顺序:  $C_{\text{CaCl}_2} < C_{\text{FeCl}_3} < C_{\text{NaCl}}$ . 这是由于  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 8,而  $\text{Fe}^{3+}$  为 6,  $\text{Ca}^{2+}$  相对于  $\text{Fe}^{3+}$  更能提高水凝胶的交联密度.

## 2.9 保水性

不同 PAA/ St semi-IPN 水凝胶样品在 60 °C 下的保水性,如图 12 所示. 从图 12 可知,凝胶中水分在初始阶段散失较快,此后逐渐减慢. 对于 2:100 半互穿网络水凝胶,在 10 h 后仍有 35 % 的保水率. 这可能是凝胶吸收的水分被固定在高分子链上,形成了结合水、束缚水和自

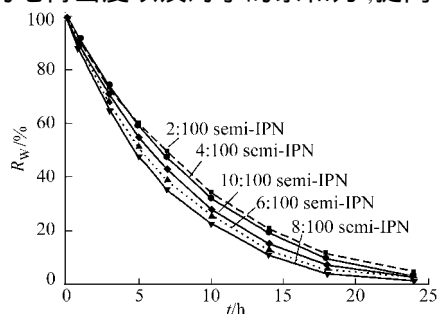


图 12 PAA/ St semi-IPN 水凝胶的保水率  
Fig. 12 Water retention of PAA/ St semi-IPN

由水.自由水所受约束力最弱.因此,初期主要以失去自由水为主,结合水与聚合物以氢键连接,破坏这些氢键需要吸收较多的能量;后期主要失去结合水.当结合水吸收一定能量后会逐渐转化为束缚水,随着吸收能力的增多,最终转化为自由水并排出.因而,凝胶中 3 种不同形态水的散失过程一般为:结合水 $\xrightarrow{\text{能量}}$ 束缚水 $\xrightarrow{\text{能量}}$ 自由水.由于水分受空间网络结构(半互穿网络)和亲水性基团( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COO}^-$ )的协同作用,水分子的运动受到限制,水分的蒸发速度下降,所以保水能力比较强.

### 3 结束语

采用新型两步水溶液聚合法合成了 PAA/ St semi-IPN 水凝胶,研究不同淀粉含量对水凝胶溶胀度和溶胀速率的影响.结果表明,水凝胶的溶胀以高分子链在水溶液中的松弛为主.相对于传统的接枝共聚物,采用该法合成的 PAA/ St semi-IPN 水凝胶具有较高的凝胶强度和热稳定性.红外光谱分析表明,所合成的 semi-IPN 兼具共混与共聚结构,是介于两者之间的一种特殊的结构形态.

#### 参考文献:

- [1] 张传娟,林建明,吴季怀,等.海藻酸钠改性膨润土/聚(丙烯酸钠-丙烯酰胺)高吸水性复合材料的合成及性能[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2007,29(4):385-389.
- [2] ASOH T,KANEKO T,MATSUSA K I M,et al. Rapid deswelling of semi-IPNs with nanosized tracts in response to pH and temperature[J]. Journal of Controlled Release,2006,110(2):387-394.
- [3] ZHANG Y X,WU F P,L I M Z,et al. pH switching on/off semi-IPN hydrogel based on cross-linked poly(acrylamide-co-acrylic acid) and linear polyallylamine[J]. Polymer,2005,46(18):7695-7700.
- [4] DURME K V,MELE B V,LOOS W,et al. Introduction of silica into thermo-responsive poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogels:A novel approach to improve response rates[J]. Polymer,2005,46(23):9851-9862.
- [5] XIAO X,CHU L,CHEN W,et al. Monodispersed thermoresponsive hydrogel microspheres with a volume phase transition driven by hydrogen bonding[J]. Polymer,2005,46(9):3199-3209.
- [6] KAEWPIROM S,BOONSANG S. Electrical response characterisation of poly(ethylene glycol) macromer (PEGM)/chitosan hydrogels in NaCl solution[J]. European Polymer Journal,2006,42(7):1609-1616.
- [7] DILEK S,MURAT T. Investigation of complex formation between (sodium alginate/ acrylamide) semi-interpenetrating polymer networks and lead,cadmium,nickel ions[J]. Colloids and Surfaces:A,2005,268(1/3):12-18.
- [8] KIM S J,SEOUNG Y G,LEE S M,et al. Characteristics of electrical responsive alginate/poly(diallyldimethylammonium chloride) IPN hydrogel in HCl solutions [J]. Sensor Actuat :B,2003,96(1/2):1-5.
- [9] YANG S, AIZENBERG J. Microlens arrays with integrated pores[J]. Materials Today,2005,8(12):40-46.
- [10] 张留成,刘玉龙. 互穿网络聚合物[M]. 北京: 轻工业出版社,1990.
- [11] ZHAO Y,KANG J,TAN T W. Salt-,pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly(aspartic acid) and poly(acrylic acid) [J]. Polymer,2006,47:7702-7710.
- [12] TANG Q W,LIN J M,WU J H,et al. Two-steps synthesis of a poly (acrylate-aniline) conducting hydrogel with an interpenetrated networks structure [J]. Carbohydrate Polymers,2007,47(3):332-336.
- [13] 张高奇,查刘生,周美华,等. 海藻酸钠和聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络水凝胶的溶胀动力学研究[J]. 高分子学报,2005(1):35-39.
- [14] 卓仁禧,张先正. 温度及 pH 敏感聚(丙烯酸)/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿聚合物网络水凝胶的合成及性能研究[J]. 高分子学报,1998(1):39-42.
- [15] HERMAN J,REMON J P,VILDER J D. Modified starches as hydrophilic matrices for controlled oral delivery ( ): Production and characterisation of thermally modified starches[J]. International Journal of Pharmaceutics,1989,56(1):51-63.
- [16] RAVENELLE F,MARCHESSAULT R H,L ÉGARÉ A,et al. Mechanical properties and structure of swollen crosslinked high amylose starch tablets[J]. Carbohydrate Polymers,2002,47(3):259-266.
- [17] XIAO C M,YANG M L. Controlled preparation of physical cross-linked starch-g-PVA hydrogel[J]. Carbohydrate Polymers,2006,64(1):37-40.
- [18] YOSHIMURA T,YOSHIMURA R,SEKI C,et al. Synthesis and characterization of biodegradable hydrogels

- based on starch and succinic anhydride[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(2): 345-349.
- [19] GOTOH T, NAKATANI Y, SAKOHARA S. Novel synthesis of thermosensitive porous hydrogels[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 895-906.
- [20] WU Ji-huai, LIN Jian-ming, ZHOU Meng. Synthesis and properties of starch-graft-acrylamide/ clay superabsorbent composite[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21(15): 1032-1034.
- [21] WU Ji-huai, WEI Yue-lin, LIN Jian-ming, et al. Study on starch-graft-acrylamide/ mineral powder superabsorbent composite[J]. Polymer, 2003, 44(21): 6513-6520.
- [22] FLORY P J. Principles of polymer chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953.
- [23] 吴季怀, 林建明, 魏月琳, 等. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [24] ENSCORE D J, HOPFRABERG H B, STANNETT V T. Effect of particle size on the mechanism controlling n-hexane sorption in glassy polystyrene microspheres[J]. Polymer, 1977, 18: 793-800.
- [25] ZHANG X Z, ZHUO R X. Synthesis of temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with improved surface property[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 223: 311-314.
- [26] ZHANG X Z, ZHUO R X, YANG Y. Using mixed solvent to synthesize temperature sensitive poly(N-isopropylacrylamide) gel with rapid dynamics properties[J]. Biomaterials, 2002, 23: 1313-1318.
- [27] LIN Y H, LIANG H F, CHUNG C K, et al. Physically crosslinked alginate/ N,O-carboxymethyl chitosan hydrogels with calcium for oral delivery of protein drugs[J]. Biomaterials, 2005, 26(14): 2105-2113.
- [28] HEIKO Z, FELIX W, CLAUDIA B. Physical and biological properties of barium cross-linked alginate membranes[J]. Biomaterials, 2006, 28(7): 1327-1345.
- [29] SINGH B, CHAUHAN G S, BHATT S S, et al. Metal ion sorption and swelling studies of psyllium and acrylic acid based hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(1): 50-56.
- [30] GHANSHYAM S, CHAUHAN B S, SANDEEP C, et al. Sorption of some metal ions on cellulosic-based hydrogels[J]. Desalination, 2005, 181(1-3): 217-224.
- [31] LIN, BAIR B. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 42(3): 237-247.
- [32] YAN W L, BAIR B. Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads[J]. Water Research, 2005, 39(4): 688-698.

## Synthesis, Properties and Characterization of PAA/ St Semi-IPN Hydrogel Using Two-Steps Aqueous Polymerization

SUN Hui, LIN Jian-ming, TANG Qun-wei, WU Ji-huai

(Institute of Material Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** Polyacrylate/ starch semi-interpenetrating network (PAA/ St semi-IPN) hydrogel was synthesized using a novel two-steps aqueous polymerization method. The influences of starch content, pH value, and ionic strength on swelling ratio and swelling rate of PAA/ St semi-IPN hydrogels were investigated. The fitting curves of Flory theory to swelling ratio of hydrogels revealed that the swelling ratios in univalent solution were coincident with the Flory theory. While for multivalent salt solutions, Flory theory could only be used as qualitative analysis. Compared with conventional hydrogels, the PAA/ St semi-IPN hydrogels synthesized using two-steps aqueous polymerization method had excellent mechanical strength. The structures and morphologies of PAA/ St semi-IPN hydrogels were detailedly characterized by Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetry analysis (TGA).

**Keywords:** interpenetrating network hydrogel; two-steps aqueous polymerization; polyacrylate; starch; hydrogel strength

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)