

文章编号: 1000-5013(2010)01-0041-08

高强度 PAM/ PVA 互穿网络水凝胶的合成

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: 以聚丙烯酰胺(PAM)为基体, 聚乙烯醇(PVA)为增强体, 采用两步水溶液聚合法合成具有较高机械强度的 PAM/ PVA 互穿网络水凝胶. 研究 PVA、交联剂用量对 PAM/ PVA 互穿网络水凝胶拉伸强度及伸长率的影响, 探讨水凝胶的应力松弛及析出 PVA 对水凝胶的增韧机理. 实验表明, 制备的互穿网络水凝胶具有较高的机械强度和韧性, 最高拉伸强度为 2.4 MPa, 伸长率为 3 000 %. 最后, 采用傅里叶红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)及 X-射线衍射(XRD), 对 PAM/ PVA 互穿网络水凝胶的结构与形貌进行表征.

关键词: 互穿网络水凝胶; 两步水溶液聚合; 聚丙烯酰胺; 聚乙烯醇; 凝胶强度

中图分类号: TB 332; TQ 316.32⁺5

文献标识码: A

水凝胶最重要的性能^[1-4]包括理化性能与力学性能, 其理化性能主要指溶胀性、渗透性、脱水收缩性、光电性等^[5-7]. 聚丙烯酰胺(PAM)因具有典型的三维网络结构、无毒副作用、性能稳定等特点, 被广泛应用于生物水凝胶的制备^[8-9]. 然而, PAM 系水凝胶的机械强度较低, 使得其在强度要求相对较高的领域, 如人工肌肉、记忆开关元件、机械传动装置及生物传感器等的应用受到很大的限制. 水凝胶机械强度的提高可通过增加交联密度、降低凝胶溶胀度、引入纤维状增强剂, 以及制备互穿网络(IPN)等手段实现^[10-12]. 聚乙烯醇(PVA)具有与其他材料相容性好、机械强度高和可自交联形成三维网络等特点, 将 PAM 与 PVA 有机的结合在一起, 拓宽了水凝胶的应用范围, 明显改善了水凝胶的机械强度, 具有较为广阔的应用范围. 本文采用两步水溶液聚合法合成聚丙烯酰胺/ 聚乙烯醇互穿网络(PAM/ PVA IPN)水凝胶, 研究 PVA 与交联剂用量对水凝胶应力-应变的影响.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1) 材料. 丙烯酰胺(CP 级, 中国医药集团上海化学试剂有限公司); 聚乙烯醇(AR 级, 广东汕头市西陇化工厂); 过硫酸铵(AR 级, 中国医药集团上海化学试剂公司); N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(CP 级, 湖南湘中精细化学品厂).

(2) 仪器. HH-S 型恒温水浴锅(江苏国胜实验仪器厂); DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司); PL 2002 型电子天平(北京塞多利斯天平有限公司); MF 10 Basic 型精细研磨机(德国 IKA 集团); Hitachi S-3500N 型扫描电子显微镜(日本日立公司); NEXUS 470 型傅里叶红外光谱仪(美国尼高力公司); D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国 BRUKER 公司).

1.2 PAM/ PVA IPN 复合材料的合成

称取一定量的丙烯酰胺(AM)单体置入烧杯中, 加入适量蒸馏水充分搅拌溶解, 配成质量分数为 50 % 的丙烯酰胺单体溶液. 称取一定量的 PVA 置入 250 mL 烧杯中, 加入适量蒸馏水, 于 90 ° 充分搅拌溶解配成饱和溶液. 将盛有丙烯酰胺溶液的烧杯置于 80 ° 的恒温水浴锅中保温 2 min, 加入一定量的交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺, 搅拌使其溶解, 并加入一定量引发剂过硫酸铵引发预聚合, 聚合过

收稿日期: 2009-05-17

通信作者: 吴季怀(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事功能材料的研究. E-mail: jhwu@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省科技计划重大专项(2004 HZ01-3, 2007 HZ0001-3); 福建省自然科学基金资助项目(2006J0439)

程中不断搅拌以使聚合均匀。

当丙烯酰胺(AM)预聚体达到一定粘度时,快速引入一定体积的 90 的 PVA 饱和溶液,并加入与相同量的交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,充分搅拌使交联剂完全溶解;然后,引入引发剂过硫酸铵。待反应液达到一定粘度时,迅速将其移至冷却的培养皿中缓慢聚合至完全,最终合成出均匀、无气泡、柔韧性良好的 IPN 半成品。具体制备过程:



采用两步水溶液聚合法制备 PAM/PVA IPN 水凝胶的示意图,如图 1 所示。

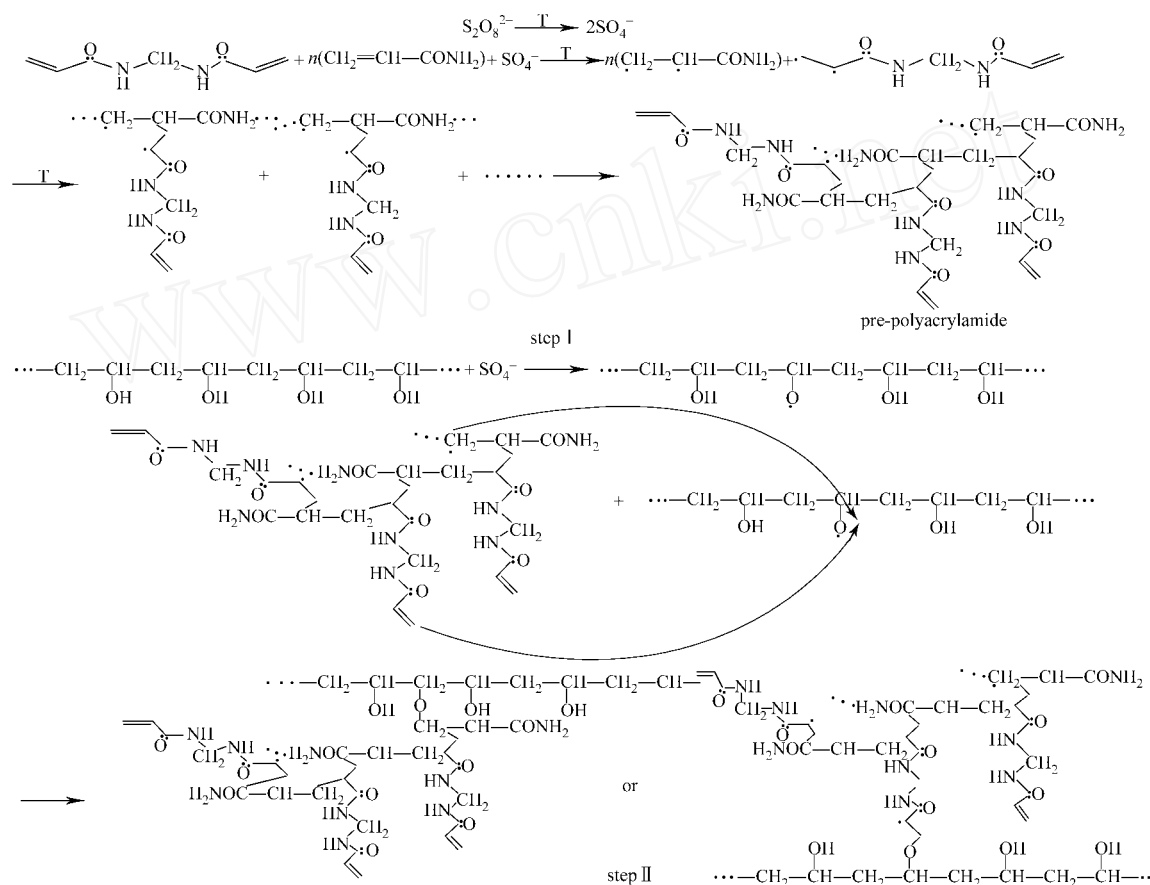


图 1 两步水溶液聚合法制备 PAM/PVA IPN 水凝胶示意图

Fig. 1 The synthesis sketch of PAM/PVA IPN hydrogels by two-step method

1.3 PAM/PVA 共聚物的合成

称取一定量的丙烯酰胺(AM)单体置入 250 mL 烧杯中,加入适量蒸馏水充分搅拌溶解,配成质量分数为 50 %的丙烯酰胺单体溶液。称取一定量的 PVA 与交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,置入上述的丙烯酰胺(AM)单体溶液中,于 90 充分搅拌溶解配成均匀溶液。然后,将烧杯转移至 80 中并加入一定量引发剂过硫酸铵引发预聚合,聚合过程中不断搅拌,以使聚合均匀形成 PAM/PVA 共聚物;最后将产品干燥、粉碎用。

1.4 IPN 水凝胶的制备及强度测试

将半成品制成一定尺寸的条状样品,烘干后使其吸水达到饱和形成水凝胶,以测定其机械强度。水凝胶的力学性能拉伸强度的测定,依据国家标准 GB 1040 - 1992《塑料拉伸性能试验方法》,拉伸性能测试采用自制设备,如图 2 所示。

将 PAM/PVA IPN 凝胶制成一定规格的条形样品,用夹子将凝胶两端夹紧固定,保持拉伸部分原始长度为 20 mm。在拉伸过程中,不断往凝胶样品下端的 1 L 容器中加水,并记录不同时刻加入容器中

水的质量,同时调节旋转台的高度,以保护凝胶断裂时容器不被破坏. 拉伸强度^[13]为

= m/ A.

式中: *m* 为容器及水的质量, *A* 为凝胶断裂面横截面积. 在一定载荷下,凝胶应变随时间的变化逐渐增大. 凝胶应变用断裂伸长率表征^[14],其值的测定按照 GB 1040 - 1992《塑料拉伸性能试验方法》,即

= [(*L* - *L*₀) / *L*₀] × 100 %.

式中: 为凝胶断裂伸长率, *L* 为断裂时凝胶长度, *L*₀ 为凝胶初始长度.

1.5 表征测试

将干燥的 PAM/ PVA IPN 复合材料样品粉碎筛分后,采用 KBr 压片测定其红外光谱(FTIR). 将溶胀饱和的凝胶在液氮气氛下冷冻与冻干,采用扫描电子显微镜(SEM)对其表面形貌进行表征. 采用德国 BRUKER 公司 X 射线衍射仪(XRD)进行分析,铜靶,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描速度为 5 (°) · min⁻¹,扫描范围为 5 ~ 58 (°).

2 结果与讨论

2.1 PVA 用量对水凝胶机械强度的影响

PVA 是一种具有水溶性的高分子聚合物. PVA 124 是粉末状固体,具有抗拉强度和成膜性良好,耐冲击、耐磨,绝缘性较好,已被广泛用于提高水凝胶的机械强度^[15-17]. 在形成凝胶的过程中,PVA 链间羟侧基间形成的氢键缔和可形成缠结结构,其作用类似于交联网络结构中的交联点. PVA 自交联后形成的三维网络结构,对水凝胶机械强度的提高具有决定性作用^[18].

在引发剂的作用下,可使得羟基中的氢原子电离,产生大量使 PVA 自交联的交联点. 通过核磁共振(NMR)实验可以发现,过硫酸盐引发剂(过硫酸铵等)中的过硫酸根自由基很容易激发 PVA 分子中的氢原子^[19-20]. 在合成 PAM/ PVA IPN 复合材料时,PVA 链与已发生预聚合的 PAM 发生部分共聚反应,而其他 PVA 分子则发生自交联形成三维网络,从而合成 PAM/ PVA IPN 复合材料.

考察 PVA 用量对交联前、后水凝胶应力-应变(-)的影响,如图 3 所示. 图 3 中:曲线 1 ~ 4 的 PVA 质量分别为 AM 质量的 8 % , 16 % , 24 % , 32 % ;图 3(b) 的交联剂质量为丙烯酸胺单体质量的 0.03 % .

与图 3(b) 相比,相同条件下,未加入交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺的水凝胶的机械强度,明显低于交联 PAM/ PVA 水凝胶. 未交联凝胶中,PAM 并未形成交联网络,它和自交联的 PVA 不能形成有效的互穿网络,导致其机械强度比交联的 PAM/ PVA IPN 水凝胶明显偏低. 由图 3(b) 可以看出,随着 PVA 用量的增多,交联后水凝胶的断裂拉伸强度逐渐增强.

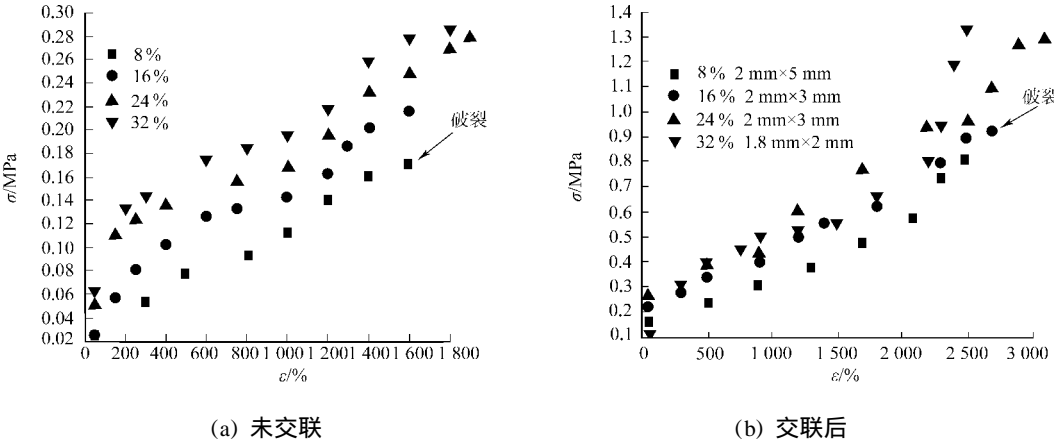


图 3 PVA 用量对 PAM/ PVA IPN 水凝胶的应力-应变的影响

Fig. 3 Influences of PVA contents on stress-strain of PAM/ PVA IPN hydrogel

众所周知,凝胶的机械强度主要取决于 PAM 的交联、PVA 的自交联,以及 PAM 与 PVA 网络的相互缠绕. Tsukeshiba 等^[21] 分别以 PAMPS 和 PAM 作为第 1 组分和第 2 组分的一种双重网络水凝胶,研

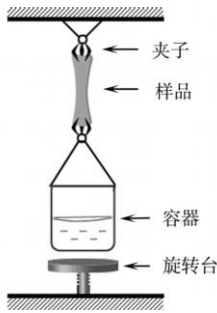


图 2 拉伸强度测试示意图
Fig. 2 Schematic diagram of tensile strength test

究各种组分对复合材料性能的影响. 实验结果表明, 首先形成的网络(PAMPS)的孔洞尺寸比第 2 种聚合物(PAM)的分子链直径大很多, 而且第 2 种组分对其凝胶强度的影响尤其重要^[22]. 同样, 在文中的实验中, 以 PAM 作为第 1 组分, 形成的网络具有大量的孔洞, 并且孔洞的尺寸比第 2 组分 PVA 分子链直径大很多, 所以, PVA 分子可以穿入 PAM 的网络中, 从而形成相互贯穿的网络.

如上所述, PVA 分子中大量的氢键自由基促使 PVA 自交联, 在相同单位体积 PAM 网络中, 氢键越多, PVA 网络之间连接越牢固, 凝胶的机械强度就越高. 此外, 应力和应变之间存在滞后现象, 说明凝胶拉伸过程中发生了明显的塑性变形^[23-24].

2.2 交联剂用量对水凝胶机械强度的影响

聚合物水凝胶可以分为两类: 化学交联水凝胶和物理交联水凝胶. 化学交联水凝胶聚合物网络之间通过共价键相互连接, 而物理交联水凝胶网络中不存在化学键的相互作用^[25].

交联剂用量对凝胶应力-应变(σ - ϵ)曲线的影响, 如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 凝胶断裂时的机械强度随着交联剂用量的增加而增大, 且交联剂越多, 凝胶的韧性越好. 凝胶的机械强度很大程度上取决于 PAM 的交联度, 而交联度随交联剂的增多而增大. 这主要是因为随着交联剂用量的增加, 更多的 $-C=C-$ 被引发, 从而产生更多的自由电子和交联点, 各交联点间距离变小. 所以, PAM 网络空间变小^[26-27], 单位体积的 PAM 网络增加, PAM/PVA IPN 水凝胶的机械强度也随之升高.

2.3 应力松弛

在 200 g 载荷作用, 不同 PVA 用量和交联剂添加量的 PAM/PVA IPN 水凝胶, 其应变随时间的变化如图 5 所示. 图 5 中: 图 5(a) 的交联剂用量为单体质量的 0.03%, 图 5(b) 的 PVA 用量为丙烯酰胺质量的 32%.

从图 5(a) 可以看出, 在对凝胶拉伸的前期(约 30 s), 凝胶伸长率变化较快, 为原始长度的 2~3 倍; 约 90 s 后, 凝胶应力松弛达到平衡, 伸长率变化不大. 在相同时间内, 随着 PVA 用量的增多, 互穿网络水凝胶的伸长率也随之增大, PVA 用量为 32% 的水凝胶伸长率最大.

聚合物的韧性决定于分子运动及分子链之间的相互作用, 如物理缠绕、静电力、亲水, 以及疏水作用、化学交联等^[28-31]. PVA 分子链与 PAM 网络之间的相互作用, 主要为物理缠绕和氢键作用. 此外, 在合成 PAM/PVA IPN 水凝胶时, 由于采用 90% 饱和 PVA 溶液, 有部分“雪花”状 PVA 结晶析出, 并且析出的 PVA 与 PAM 基体间依靠大量的氢键作用结合. 当 PVA 用量增大时, 析出的 PVA 也随之增多, 当载荷作用时间足够长而使得凝胶出现裂纹时, 裂纹进一步扩展所需的应力也不断增大, 克服析出 PVA 与 PAM 间的解离功也逐渐升高, 故水凝胶韧性增强.

从图 5(b) 可以看出, 在相同条件下, 交联剂用量越多, 凝胶的伸长率越小. 如上所述, 凝胶的应力松弛主要取决于分子链之间的相互缠绕与氢键作用, 所以 PVA 链与 PAM 网络之间的物理缠绕能够提高聚合物的柔韧性和应力松弛, 而化学交联主要影响凝胶的刚性. 当加入较多的交联剂时, 分子链之间化学交联的成分比较多, 交联点之间分子链变短, $C-C$ 键的旋转受到限制, 分子链的柔韧性降低, 从而导致凝胶的应力松弛降低. 另外, 交联剂较多时, 水凝胶空间网络比较致密, 单位体积内交联网络增大, 相对分子质量较大, 也会降低凝胶的应力松弛.

2.4 红外光谱分析

为了研究 PAM 与 PVA 间的相互作用机理, 比较 PAM/PVA 的共聚物、共混物和 IPN 复合材料的红外谱图(FTIR), 如图 6 所示. 从图 6 可以发现, PVA 中 $3\ 350\text{ cm}^{-1}$ 为 $O-H$ 及其氢键产生的强而宽的吸收峰, 高于 $3\ 350\text{ cm}^{-1}$ 的自由 $O-H$ 吸收峰; $1\ 420\text{ cm}^{-1}$ 由 $O-H$, $C-H$ 及 $-CH_2-$ 弯曲振动引起, $1\ 096\text{ cm}^{-1}$ 为 $C-O$ (多缩和体) 单键伸缩和 $O-H$ 弯曲振动吸收峰^[32], 849 cm^{-1} 是与全同立构序列

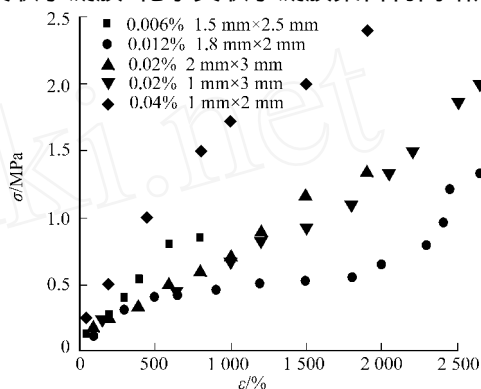


图 4 交联剂用量对 PAM/PVA IPN 水凝胶的应力-应变的影响

Fig. 4 Influences of crosslinker contents on stress-strain of PAM/PVA IPN hydrogel

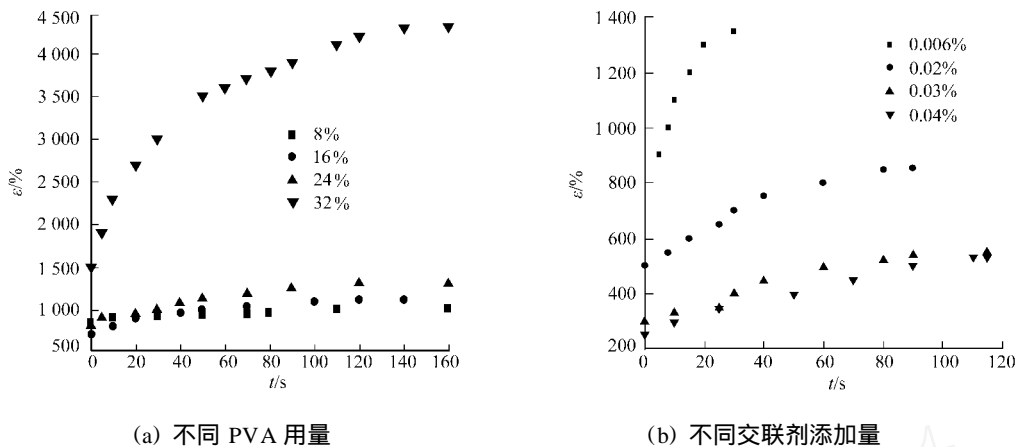


图 5 PAM/ PVA IPN 水凝胶的应力松弛曲线

Fig. 5 Strain relaxation of PAM/ PVA IPN hydrogel

有关的特征峰,1 137 cm^{-1} 处有同结晶有关的 C - C - C 键的伸缩振动吸收峰^[33].

在互穿及共聚物中,O - H 的伸缩振动吸收峰由于氢键的作用均移向低频区;1 420 cm^{-1} 峰位在 IPN 及共聚物中衍生出 1 451,1 415 cm^{-1} 两个弱峰;1 096 cm^{-1} 处峰位向低频移动(1 122 cm^{-1}),且强度减弱.这是由于在制备 IPN 及共聚物时,PVA 中 - OH 产生自由基与 AM 单体发生接枝共聚引起.

此外,反映 PVA 全同立构序列的特征峰在 IPN 及共聚物中消失,说明 PVA 在 IPN 中成无序态,即与 PAM 网络相互纠缠且发生部分共聚.在 IPN 及共聚物 1 179 cm^{-1} 处出现 C - O - C 的伸缩振动吸收峰,说明 PVA 在引发剂作用下发生自交联^[23-34].

2.5 扫描电子显微镜分析

PVA 具有机械强度高、成膜性及相容性好等优点,PVA 系水凝胶的化学性质稳定、材料韧性大、结构均匀.PAM/ PVA 的共聚物、IPN 复合材料的扫描电子显微镜图(SEM),如图 7 所示.

从图 7(a)可看出,PAM/ PVA 共聚物断面光滑均匀,无团聚与相分离,说明丙烯酸酰胺单体与 PVA 在引发剂作用下聚合均匀.从图 7(b)可看出,在 PAM/ PVA IPN 体系中,光滑区域为 PAM/ PVA 共聚和 PAM/ PVA 互穿区;在凝胶表面有一定程度的相分离,PVA 呈“雪花”状(图 7c).

在合成 PAM/ PVA IPN 水凝胶时,首先将 PVA 放在 90 的水浴中加热溶解,形成均匀的 PVA

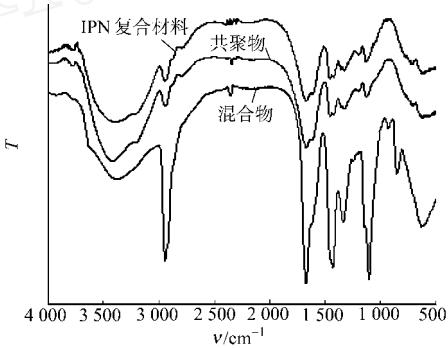
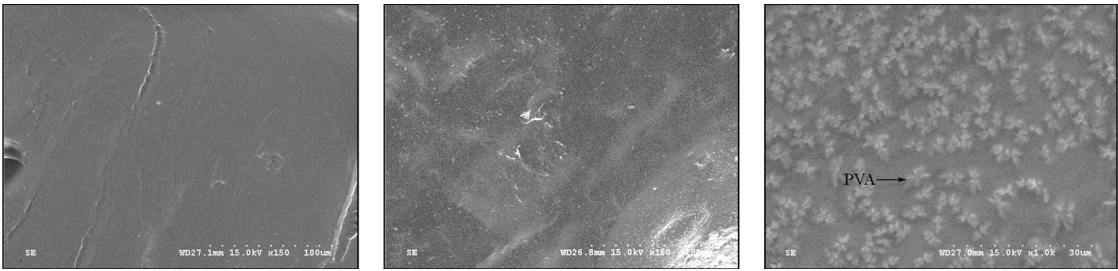


图 6 PAM/ PVA 的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of PAM/ PVA



(a) 共聚物 (b) IPN 复合材料(150 倍) (c) IPN 复合材料(1 000 倍)

图 7 PAM/ PVA 的扫描电子显微镜图

Fig. 7 SEM morphologies of PAM/ PVA

饱和溶液.当温度降低至 80 时,制备 PAM/ PVA IPN 复合材料,此时,部分 PVA 必然会随着溶解度的降低而析出、结晶.由于在第 3 步中所合成出的 PAM 为预聚合态,加入第 2 组分后,在交联剂、引发剂的作用下仍继续聚合,PVA 饱和溶液中的部分溶剂参与了预聚合 PAM 的再次聚合反应,也会导致部分 PVA 析出.析出部分均匀分散在 PAM/ PVA 互穿体系中.虽然有部分 PVA 析出,但从图 7(b)可以看出,绝大多数 PVA 参与了 PAM/ PVA 复合材料的互穿与聚合.

析出的 PVA 并非以结块形式存在 PVA 中含有大量的极性基团($-OH$),故其具有一定的亲水性.此外,PAM 中的酰胺基团($-CONH_2$)与析出的 PVA 存在较强的氢键作用,因而,PAM/PVA IPN 复合材料吸水饱和后,所形成的凝胶质地松软、有韧性.

PAM/PVA IPN 水凝胶具有较高的凝胶强度与韧性除与上述有关外,所析出的“雪花”状 PVA 在一定程度上还起到增韧的作用.现对其增韧机理进行探讨.

如图 7(c)所示,析出的“雪花”状 PVA 在二维方向随机扩展.当 PAM/PVA IPN 水凝胶被拉伸出现裂纹时,裂纹垂直方向扩展遇到 PVA 时,裂纹受阻.欲使裂纹进一步扩展,需提高外加应力.随着外加应力的增加,由于凝胶基体与“雪花”状 PVA 界面解离,且 PVA 的强度高于基体的强度,开始时固定“雪花”状 PVA 的氢键遭到破坏,导致其析出的 PVA 从凝胶基体中分离.当分离量达到某一临界值时,凝胶发生断裂.因此,裂纹扩展必须克服由于析出的 PVA 的加入而产生的解离功.

实际上,在凝胶断裂过程中,析出的 PVA 从凝胶基体中分离、破坏氢键作用并非在同一裂纹平面.主裂纹沿“雪花”状 PVA 断裂的不同发生裂纹转向,导致其扩展路径增加而使裂纹表面积增加,进而使其扩展阻力大大增加,从而提高了 PAM/PVA IPN 水凝胶的韧性.因此,PAM/PVA IPN 水凝胶的韧性来自于“雪花”状 PVA 的解离和裂纹转向两个方面,可通过改变 PVA 用量,提高基体凝胶强度和析出 PVA 的量来改变凝胶的拉伸强度.需要指出的是,析出 PVA 对水凝胶的增韧机理,与短纤维对陶瓷基复合材料的增韧机理类似^[35-37].

2.6 X射线衍射分析

PAM/PAM IPN 复合材料的 XRD 图谱,如图 8 所示.从图 8 可看出,PVA 在 2θ 为 11.5° , 19.5° , 40.7° 处出现较强的衍射峰,其晶胞参数为 $a=0.78\text{ nm}$, $b=0.25\text{ nm}$, $c=0.51\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $\alpha=\beta=\gamma=97.1^\circ$,属于单斜晶系^[37].其中: 2θ 为 19.5° 由 PVA 晶体结构中(101)和(200)晶面引起的^[38-39].PVA 是一种含有大量羟基的聚合物,其侧基羟基的体积较小,可进入结晶点中而不造成应力集中,因而具有高度结晶性.

从图 8 还可以看出,在 PAM/PVA IPN 及 PAM/PVA 共聚物中,PVA 由晶体变为无定形结构.这主要是因为制备样品时需在 90°C 加热溶解 PVA,导致部分 PVA 晶体结构遭到破坏.此外,在引发剂过硫酸铵的作用下,PVA 侧基上的羟基与丙烯酰胺单体发生部分接枝共聚,在氢键的协同作用下形成自交联网络,破坏了 PVA 的线性规整结构,使其结晶性和结晶度下降.这与 FTIR 光谱分析中反映 PVA 全同立构序列特征峰 849 cm^{-1} 的消失一致.

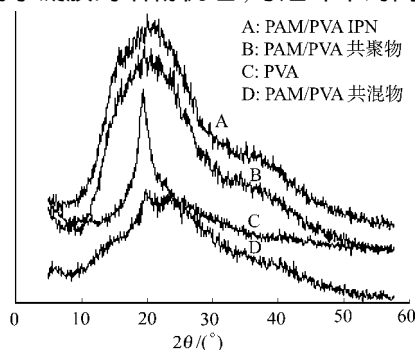


图 8 PAM/PAM IPN 水凝胶的 X 射线衍射图

Fig. 8 XRD patterns of PAM/PVA IPN hydrogel

3 结束语

采用两步水溶液聚合法合成 PAM/PVA IPN 水凝胶,研究 PVA 及交联剂用量对凝胶强度和拉伸率的影响.实验结果表明,PAM/PVA IPN 水凝胶最高拉伸强度为 2.4 MPa ,伸长率为 $3\ 000\%$.FTIR 与 XRD 的分析表明,PAM/PVA IPN 复合材料具有共聚和共混两种结构,且 PVA 晶型发生转变;SEM 形貌分析表明,有部分“雪花”状 PVA 析出,对 PAM/PVA IPN 水凝胶起到一定的增韧作用.

参考文献:

- [1] SAHINER N. Hydrogel nanonetworks with functional core-shell structure[J]. European Polymer Journal, 2007, 43 (5): 1709-1717.
- [2] MEI F, PILASZKIEWICZ A, SWIESZKOWSKI W, et al. Morphology assessment of chemically modified cryostructured poly(vinyl alcohol) hydrogel[J]. European Polymer Journal, 2007, 43 (5): 2035-2040.
- [3] SAHINER N, ALB A M, GRAVES R, et al. Core-shell nanohydrogel structures as tunable delivery systems[J]. Polymer, 2007, 48 (3): 704-711.

- [4] LIN Y W, CHEN Q, LUO H B. Preparation and characterization of N-(2-carboxybenzyl) chitosan as a potential pH-sensitive hydrogel for drug delivery[J]. Carbohydrate Research, 2007, 342(1): 87-95.
- [5] ZHAO Ying, JUAN Kang, TAN Tian-wei. Salt-, pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly (aspartic acid) and poly (acrylic acid) [J]. Polymer, 2006, 47(22): 7702-7710.
- [6] HORKAY F, HAN M H, HAN I S, et al. Separation of the effects of pH and polymer concentration on the swelling pressure and elastic modulus of a pH-responsive hydrogel[J]. Polymer, 2006, 47(21): 7335-7338.
- [7] TANG Qun-wei, LIN Jian-ming, WU Ji-huai, et al. Two-steps synthesis of a poly (acrylate-aniline) conducting hydrogel with an interpenetrated networks structure[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(3): 332-336.
- [8] HRON P, SLECHTOV, SMETANA K, et al. Silicone rubber-hydrogel composites as polymeric biomaterials (): Composites containing powdery polyacrylamide hydrogel[J]. Biomaterials, 1997, 18(15): 1069-1073.
- [9] LABARRE D, LAURENT A, LAUTIER A, et al. Complement activation by substituted polyacrylamide hydrogels for embolisation and implantation[J]. Biomaterials, 2002, 23(11): 2319-2327.
- [10] LIN Zhi-hui, WU Wen-hui, WANG Jian-quan, et al. Studies on swelling behaviors, mechanical properties, network parameters and thermodynamic interaction of water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/ novolac epoxy vinyl ester resin copolymeric hydrogels[J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(9): 789-797.
- [11] XIANG Y Q, PENG Z Q, CHEN D J. A new polymer/ clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(9): 2125-2132.
- [12] LOPES C M A, FELISBERTI M I. Mechanical behaviour and biocompatibility of poly (1-vinyl-2-pyrrolidinone)-gelatin IPN hydrogels[J]. Biomaterials, 2003, 24(7): 1279-1284.
- [13] CHAKRABORTI P C, MITRA M K. Microstructure and tensile properties of high strength duplex ferrite-martensite (DFM) steels[J]. Materials Science and Engineering (A), 2007, 466(1/2): 123-133.
- [14] ALCOCK B, CABRERA N O, BARKOULA N M, et al. The effect of temperature and strain rate on the mechanical properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(10): 2061-2070.
- [15] RODRIGUES I R, FORTE M M C, AZAMBUJA D S, et al. Synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (HPN) based on polyvinyl alcohol/ chitosan[J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(8): 708-715.
- [16] TANG Yu-feng, DU Yu-min, HU Xian-wen, et al. Rheological characterisation of a novel thermosensitive chitosan/ poly (vinyl alcohol) blend hydrogel[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(4): 491-499.
- [17] XIAO Cong-ming, YANG Mei-ling. Controlled preparation of physical cross-linked starch-g-PVA hydrogel[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(1): 37-40.
- [18] KJONIKSEN A L, NYSTROM B. Effects of polymer concentration and cross-linking density on rheology of chemically cross-linked poly (vinyl alcohol) near the gelation threshold[J]. Macromolecules, 1996, 29(15): 5215-5222.
- [19] KIM N, SUDOL E D, DIMONIE V L, et al. Comparison of conventional and miniemulsion copolymerizations of acrylic monomers using poly (vinyl alcohol) as the sole stabilizer[J]. Macromolecules, 2004, 37(7): 2427-2433.
- [20] KIM N, SUDOL E D, DIMONIE V L, et al. Poly (vinyl alcohol) stabilization of acrylic emulsion polymers using the miniemulsion approach[J]. Macromolecules, 2003, 36(15): 5573-5579.
- [21] TSUKESHIBA H, HUANG M, NAY H, et al. Effect of polymer entanglement on the toughening of double network hydrogels[J]. Journal of Physical Chemistry (B), 2005, 109(34): 16304-16309.
- [22] NAY H, KUROKAWA T, KATSUYAMA Y, et al. Structure characteristics of double network gels with extremely high mechanical strength[J]. Macromolecules, 2004, 37(14): 5370-5374.
- [23] MCDERMOTT M K, CHEN T H, WILLIAMS C M, et al. Mechanical properties of biomimetic tissue adhesive based on the microbial transglutaminase-catalyzed crosslinking of gelatin[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4): 1270-1279.
- [24] ZHAO San-ping, ZHANG Li-ming, MA Dong, et al. Fabrication of novel supramolecular hydrogels with high mechanical strength and adjustable thermosensitivity[J]. Journal of Physical Chemistry (B), 2006, 110(33): 16503-16507.
- [25] HARAGUCHI K, FARNWORTH R, OHBAYASHI A, et al. Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly (N,N-dimethylacrylamide) and clay[J]. Macromolecules, 2003, 36(15): 5732-5741.

- [26] GUNDOGAN N, MEL EKASLAN D, OKAY O. Rubber elasticity of poly (N-isopropylacrylamide) gels at various charge densities[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (14) :5616-5622.
- [27] WU Ji-huai, WEI Yue-ling, LIN Jian-ming, et al. Study on starch-graft-acrylamide/ mineral powder superabsorbent composite[J]. *Polymer*, 2003, 44 (21) :6513-6520.
- [28] JIA Xin-qiao, BURDICK J A, KOBLER J, et al. Synthesis and characterization of in situ cross-linkable hyaluronic acid-based hydrogels with potential application for vocal fold regeneration[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (9) :3239-3248.
- [29] FERRY J D. Viscoelastic properties of polymers[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 1980.
- [30] BIRD R B, ARMSTRONG R C, HASAGER O. Dynamics of polymeric liquids[M]. New York: Wiley, 1977:129-204, 275-303.
- [31] LEE K Y, BOUHADIR K H, MOONEY D J. Evaluation of chain stiffness of partially oxidized polyguluronate[J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3 (6) :1129-1134.
- [32] 许鑫华, 任光雷, 刘 强, 等. 聚乙烯醇静电纺丝法固定葡萄糖氧化酶[J]. *天津大学学报*, 2006, 39 (7) :857-860.
- [33] 王 运, 文利柏, 郑新生, 等. 交联魔芋-聚乙烯醇共混体系的性能研究[J]. *塑料*, 2006, 35 (4) :28-33.
- [34] PARTHASARATHY T A, KERANS R J, CHELLAPILLA S, et al. Analysis of ceramics toughened by non-conventional fiber reinforcement[J]. *Materials Science and Engineering (A)*, 2007, 443 (1/2) :120-131.
- [35] PUJARI V K, JAWED I. The alumina fibre/tetragonal zirconia polycrystal composite system[J]. *Composites*, 1986, 17 (2) :137-140.
- [36] SIAVOUCHE N N, MUNEO H. Toughening by partial or full bridging of cracks in ceramics and fiber reinforced composites[J]. *Mechanics of Materials*, 1987, 6 (3) :245-269.
- [37] TSUJI H, MORAMATSU H. Blends of aliphatic polyesters () : Morphology, swelling behavior, and surface and bulk properties of blends from hydrophobic poly (L-lactide) and hydrophilic poly (vinyl alcohol) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81 (9) :2151-2160.
- [38] NAM S Y, CHUN H J. Prevaporation separation of water-isopropanol mixture using carboxymethylated poly (vinyl alcohol) composite membranes[J]. *Journal of applied polymer science*, 1999, 72 :241.
- [39] KITTUR A A, KARIDURAGANARAR M Y. Prevaporation separation of water-isopropanol mixture using ZSM-5 zeolite incorporated poly (vinyl alcohol) membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90 (9) :2441.

Two-Step Synthesis of a High Mechanical Strength Polyacrylamide/ Poly (Vinyl Alcohol) Interpenetrating Network Hydrogel

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

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

Abstract : Polyacrylamide/ poly (vinyl alcohol) interpenetrating network (PAM/ PVA IPN) hydrogel was synthesized using a novel two-step aqueous polymerization method. The influences of PVA contents and crosslinker dosage on stress-strain of PAM/ PVA IPN hydrogels were investigated. The tensile measurements showed that the PAM/ PVA IPN hydrogel held high mechanical strength and good toughness with a highest tensile strength and elongation of 2.4 MPa and 3 000 % , respectively. The strain relaxation of the hydrogels was investigated and the toughening mechanism of separated PVA was detailedly discussed. The structures and morphologies of PAM/ PVA IPN hydrogels were characterized and analyzed by FTIR, SEM and XRD.

Keywords : interpenetrating network hydrogel; two-step aqueous polymerization; polyacrylamide; poly (vinyl alcohol); hydrogel strength

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)