



Mechanical Properties of Hybrid Double Crosslinked Hydrogel Regulated by Sodium Chloride Solution

Shu Mengmeng¹, Zhao Youjiao¹, Long Shijun^{1,2}, Li Xuefeng^{1,2,*}

¹School of Materials and chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, China

²Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan, China

Email address:

li_xf@mail.hbut.edu.cn (Li Xuefeng)

*Corresponding author

To cite this article:

Shu Mengmeng, Zhao Youjiao, Long Shijun, Li Xuefeng. Mechanical Properties of Hybrid Double Crosslinked Hydrogel Regulated by Sodium Chloride Solution. Science Discovery. Vol. 5, No. 7, 2017, pp. 534-537. doi: 10.11648/j.sd.20170507.21

Received: November 15, 2017; **Accepted:** November 22, 2017; **Published:** December 28, 2017

Abstract: Polymer hydrogels are a type of soft and wet materials with three-dimensional network structure, large water content and hydrophilicity. It plays a very important effect in the human tissue engineering because it has some excellent characteristics as human active tissue. In this study, physical/chemical hybrid cross-linked hydrogels were prepared by "one-pot" method, and the mechanical properties of hydrogels were effectively controlled by immersing in different concentration of sodium chloride solution. The tensile strength of the hydrogels can be increased from 0.1 MPa to 1.8 MPa by the controlling the concentration of the sodium chloride solution, and the elongation at break increased from 770.3% to 1320.9%. It was found that the hybrid cross-crosslinked hydrogels has good self-healing properties. Put the cut gels section together, it can be self-healing, and the elongation at break of healing the gels was restored to the original gels of the 30%. Therefore, this high ionic content of the hydrogels have excellent performance in the human cartilage materials, medical materials and electrical properties. The hybrid dual crosslinked hydrogels has excellent overall properties, which are characterized by high-strength hydrogels obtained from polyelectrolytes and "high ionic solutions". So it is of potential value in the application of high performance ionic conductive hydrogels.

Keywords: One-pot Method, Polyacrylic Acid, Hybrid Dual Crosslinked Hydrogels, Mechanical Properties, Self-Healing Properties

氯化钠溶液对杂化双交联水凝胶力学性能的调控

舒萌萌¹, 赵友姣¹, 龙世军^{1,2}, 李学锋^{1,2*}

¹材料与化学工程学院, 湖北工业大学, 武汉, 中国

²绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北工业大学, 武汉, 中国

邮箱

li_xf@mail.hbut.edu.cn (李学锋)

摘要: 聚合物水凝胶是一种含水量大、亲水性好的三维网状结构的软湿材料, 因为具有如同人体活性组织一些优异特性, 所以在人体组织工程中起着非常重要的作用。本研究中, 采用“一锅法”制备得到物理/化学杂化双交联水凝胶, 再通过浸泡不同浓度的氯化钠 (NaCl) 溶液来有效地调控水凝胶的力学性能、自修复性能与自愈合性能。研究结果表明, 随着浸泡的NaCl溶液浓度的增加, 水凝胶的拉伸强度从0.1 MPa提高到1.8 MPa, 断裂伸长率从700.3%增加到1320.9%。同时, 杂化双交联水凝胶也呈现良好的自愈合性, 将被切断后的凝胶断面贴合在一起, 断面可自愈合, 愈合后水凝胶

的拉伸强度和断裂伸长率可分别恢复到凝胶原始拉伸强度的40%和30%。杂化双交联水凝胶的特点是通过聚电解质和“高离子溶液”来获得高强度水凝胶, 有着优异的综合性能, 因而在高性能离子导电水凝胶的应用上具有潜在的价值。

关键词: 一锅法, 聚丙烯酸, 水凝胶, 力学性能, 自愈合性

1. 引言

聚合物水凝胶作为软湿材料, 是一种含水量高且具有亲水性的三维网状结构材料[1-2]。由于具有与人体活性组织相当的超高韧性和优异的力学性能, 水凝胶在人体组织工程中起着非常重要的作用[3]。然而, 大多数以一般方法合成的水凝胶通常具有力学性能较差的缺点[4]。因此常通过构建优异的网络结构及提高有效的能量耗散来克服这样的缺点, 这样的水凝胶主要包括双网络水凝胶(DN水凝胶)[5]、滑动环水凝胶[6]、纳米复合水凝胶[7]等。虽然传统的DN水凝胶具有良好的拉伸强度和断裂伸长率, 但化学交联的网络结构不具有自愈合性。为了解决上述问题, 可在结构中引入氢键、离子键、范德华力、离子相互作用力等。Zhou等[8]利用铈离子作为物理交联剂来交联聚丙烯酸, 从而制备出杂化交联双网络水凝胶, 使水凝胶具有一定修复性能。Wu等人[9]利用丙烯酰胺的化学交联及其与壳聚糖之间氢键的组成, 形成物理/化学双网络水凝胶, 再经过浸泡碱性溶液形成壳聚糖的微晶, 使力学性能有很大的提升。先前的研究表明, 通过共聚反应及双交联的手段可以显著地提高水凝胶的力学强度, 但在水凝胶强度升高的同时往往会牺牲部分韧性, 另外多相聚合物的生成将导致水凝胶“不纯”。因此, 通过简单的物理处理来获得既有较高拉伸强度又有较高断裂伸长率的均聚物水凝胶成为极其重要和迫切的工作[10]。

本研究采用了一锅法制备物理/化学杂化双交联聚丙烯酸水凝胶, 同时通过浸泡不同浓度的NaCl溶液来调控水凝胶的力学性能, 在不牺牲韧性的同时提升拉伸强度, 并且实现水凝胶的自愈合性。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

丙烯酸(AAc, 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯, 分子量72.06, 含量≥98.0%); 氯化钠(NaCl, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯, 分子量37.5); 九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯, 分子量404.00); $\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA, 天津市化学试剂研究所, 化学纯, 分子量154.17) 2-酮戊二酸(2-ketoglutaric acid (KA)), 国药集团化学试剂有限公司, 生化试剂, 分子量146.10)。

2.2. 制备过程

取一定量的AAc(4 mol/L)、九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (质量比 $\text{Fe}^{3+}/\text{AAc}=0.04$)、化学交联剂MBAA(质量比 $\text{MBAA}/\text{AAc}=0.00046$)、光引发剂KA(质

量比 $\text{KA}/\text{AAc}=0.002$)于烧杯中, 加入去离子水搅拌配制均匀混合溶液, 全程在室温、避光环境下操作。将搅拌均匀的均匀混合溶液在避光条件下注入玻璃模具(10 cm*10 cm)中, 玻璃模具由一对平行的玻璃板组成, 中间用约2.6 mm的硅胶垫片隔开, 将玻璃模具置于氩气中排除体系中的氧气后, 再将其置于紫外灯光(365 nm)下光照6小时, 得到杂化双交联聚丙烯酸水凝胶。将得到的水凝胶分别浸泡在NaCl溶液中, 进而得到具有较高强度的PAAc- Na^+ 杂化双交联水凝胶。

2.3. 测试与表征

2.3.1. 含水量测试

通过使用真空干燥箱来干燥样品(浸泡各种盐溶液后), 得到干燥前后凝胶重量的差值来计算凝胶的水含量。具体操作是将水凝胶样品充分浸泡在不同盐溶液中18小时, 取出样品后, 使用干燥纸轻轻地吸收凝胶表面上的残留水分, 再通过120℃的高温下除去凝胶中的水分获得干燥样品。水含量C(wt%)定义为凝胶中的水的重量与凝胶的总重量之间的比例百分比。

$$C(\text{wt}\%) = \frac{W_t - W_d}{W_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中 W_t 为干燥前水凝胶的重量, g; W_d 为干燥后水凝胶的重量, g。

2.3.2. 力学性能测试与表征

利用万能拉伸试验机(CMT6103, 深圳新三思公司)对水凝胶试样进行拉伸强度测试, 试样规格为宽10 mm, 长度为40 mm, 测试条件: 室温条件, 拉伸速率为50 mm/min。

2.3.3. 自愈合性能测试与表征

通过对比原始样品和自愈合样品的拉伸应力-应变曲线图来表征的水凝胶的自愈合行为。将杂化双交联PAAc水凝胶长方形样条切成两段, 然后在室温条件且没有任何外部环境和刺激的情况下, 将两个刚切割的凝胶表面放置在一起, 同时将两个相同尺寸的样条密封在恒温恒湿箱中以避免水分的损失。一段时间后, 将凝胶样条完全浸泡在NaCl溶液中来获得愈合好的凝胶样品。最后, 在室温条件下测试愈合凝胶样品的力学性能来研究杂化双交联PAAc水凝胶的自愈合性能。

3. 结果与讨论

3.1. 离子增强杂化双交联PAAc水凝胶的聚合机理

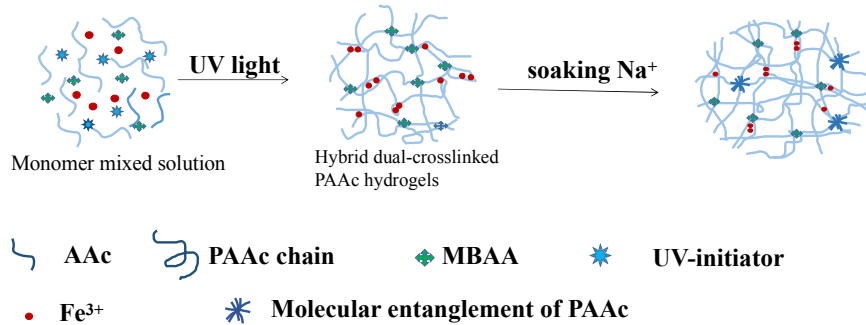


图1 离子增强杂化双交联水凝胶的聚合机理。

如图1所示，通过使用化学交联与物理交联的简单方法来制备物理/化学杂化双交联PAAc水凝胶，将AAc单体，光引发剂KA，物理交联剂 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和化学交联剂MBAA加入到反应器中，在室温下混合均匀后，再通过光引发，将AAc单体聚合成聚丙烯酸，然后通过化学交联PAAc形成共价交联点以及 Fe^{3+} 与 $-\text{COO}-$ 通过配位作用形成物理交联点，得到物理/化学杂化双交联PAAc水凝胶。

3.2. 杂化双交联水凝胶的力学性能

图5为展示的是PAAc- Na^+ 杂化双交联高强度水凝胶具有显著的力学性能和韧性，通过不同方式的拉伸，更形象的展示水凝胶有着较好的拉伸强度与韧性。图4a-b显示的是水凝胶样条（宽度3 mm，厚度2.0 mm，浸泡NaCl溶液18小时）的不同类型的拉伸。可以看出，凝胶可以轻易地直接拉伸到原来的5倍（图2a），图2b显示的是凝胶在打结后还可以拉伸至原始长度的4-5倍，当两个凝胶样条相互交叉拉伸时，它们都可以拉伸至其原始长度5倍而不断裂（图2c），这些都很明显的表明出了极其好机械强度与韧性，这也许是因为物理交联网络可以很好地延伸并且有助于双交联凝胶的拉伸，也表明在浸泡NaCl溶液后，水凝胶的拉伸强度得到提升的同时水凝胶的断裂伸长率也有所增加。所以通过调节NaCl溶液的浓度，使杂化双交联聚丙烯酸水凝胶分子链缠结更充分，达到通过简单的物理环境的改变来调控水凝胶的力学性能。

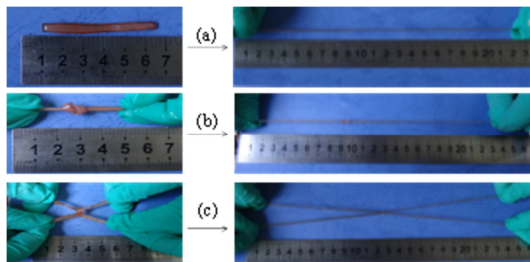


图2 厚度为2.0mm，宽度为3.0 mm的杂化双交联水凝胶样品分别进行直接拉伸 (a)，结拉伸 (b)，交叉拉伸 (c) 示意图。

图3为浸泡在不同浓度的NaCl溶液中的杂化双交联PAAc水凝胶的拉伸曲线。可以看出，随着NaCl溶液浓度

的增加，水凝胶的拉伸强度与断裂伸长率都随之升高。当NaCl溶液浓度为6 mol/L时，拉伸强度与断裂伸长率分别为1.8 MPa、1320.9%，继续增加浓度达到7 mol/L时，NaCl溶液达到过饱和状态，凝胶的力学性能降低，所以NaCl浓度为6 mol/L时为最佳浸泡浓度。

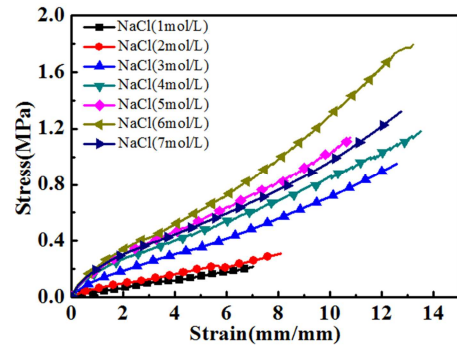


图3 浸泡不同浓度NaCl溶液的杂化双交联水凝胶的应力应变曲线图。

3.3. 杂化双交联水凝胶的含水量

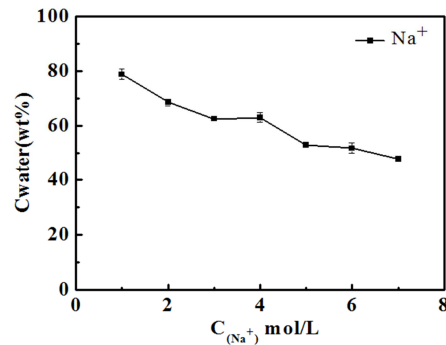


图4 浸泡不同浓度NaCl溶液的杂化双交联水凝胶的含水量曲线图。

图4为浸泡在不同浓度NaCl溶液的杂化双交联聚丙烯酸水凝胶的含水量测试曲线图。在不同浓度的NaCl溶液中浸泡18小时后，杂化双交联PAAc水凝胶表现出体积和含水量的变化。由于PAAc水凝胶体积的变化，导致PAAc水凝胶的力学性能不同。如图所示，PAAc水凝胶的含水量随着浸

泡NaCl溶液浓度的增加而减小, 这是因为随着NaCl溶液浓度的增加, PAAc中的交联密度变大, 导致水凝胶中的空隙率减小, 因而含水量也减小。同时测定出在浸泡盐溶液之前杂化交联聚丙烯酸水凝胶的含水量为73.05%, 可以发现PAAc-Na⁺杂化双交联水凝胶在浸泡浓度为1 mol/L时表现出溶胀, 含水量达到83.35%, 这是因为在浸泡1 mol/L的NaCl溶液时, 水凝胶内部的离子浓度较高, 在渗透压的作用下, 凝胶持续吸水直到其内部和外部环境溶液达到平衡。另外, 随着NaCl溶液浓度的增加, PAAc分子链间形成了更多的缠结点, 分子链的聚集更为紧密, 孔隙率更低。并且由于外部环境溶液浓度增加, 高于凝胶的内部环境浓度, 因此凝胶呈现收缩状态, 表现为其体积与含水量的降低。

3.4. 杂化双交联水凝胶的自愈合性能

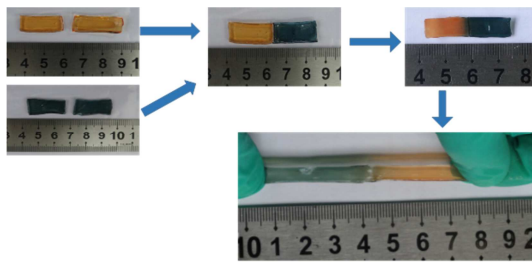


图5 杂化双交联水凝胶自愈合前后的对比示意图。

图5为物理/化学杂化双交联PAAc水凝胶自愈合前后的对比示意图。通过使用拉伸试验来检验凝胶的自愈合性能, 首先将水凝胶样条切成两部分, 一部分用甲基蓝染为蓝色以便于观察, 然后使得两个断表面在没有任何外部刺激的情况下在较低温度的恒温器中接触48小时, 最后将修复的样品浸泡在6 mol/L的NaCl溶液中18小时, 得到良好愈合的样品。虽然水凝胶样条产生了明显的宏观破坏, 但是界面之间的接触使得水凝胶可以在没有任何外部刺激的环境下自愈合, 这表明凝胶体系中游离的Fe³⁺可以发生运动和迁移, 从而使PAAc重新进行交联, 赋予凝胶良好的自愈合性能。聚合物材料的这种自愈合行为遵循“流动相”模型, 这可以表明分子在界面之间的扩散使材料表现出自愈合的现象[11]。从图5中还可以看出, 当凝胶样条被切成两段时, 聚丙烯酸分子链被宏观破坏, 一旦将凝胶固定在一起进行修复时, 界面处的聚丙烯酸分子链再次与铁离子络合形成新的交联点, 但是共价交联网络不能被修复。通过初始样条和自愈合样条的对比, 可以看出自愈合后水凝胶的拉伸强度可以恢复到样条初始拉伸强度的0.4倍, 断裂伸长率约为初始样条的30%。然而, PAAc-Na⁺杂化双交联聚丙烯酸水凝胶可以在室温下自愈合, 并且由于Fe³⁺的扩散和迁移在界面处可以形成新的离子络合物。

4. 结论

本研究通过调节所浸泡的NaCl溶液的浓度来实现对物理/化学杂化双交联PAAc水凝胶力学性能的调控, 可以在断裂伸长率增加的同时实现拉伸强度的提高, 很好地提升水凝胶的力学性能。另外物理/化学杂化双交联水凝胶

具有较好的自愈合性能, 在不施加温度、任何化学物质等外界刺激的情况下, 凝胶样条断面可自愈合, 且愈合后的凝胶具有较好的力学性能。

致谢

感谢国家自然科学基金委(51605065)和湖北省轻工绿色材料重点实验室开放基金(201611A04)的支持。

参考文献

- [1] R. D. Deegan, O. Bakajin and T. F. Dupont, “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops,” *J. Nature*. 389, 827-829, 1997.
- [2] A. Döring, W. Birnbaum and D. Kuckling, “Responsive hydrogels—structurally and dimensionally optimized smart frameworks for applications in catalysis micro-system technology and material science,” *J. Chemical Society Reviews*. 42, 7391-7420, 2013.
- [3] B. V. Slaughter, S. S. Khurshid and O. Z. Fisher, “Hydrogels in regenerative medicine,” *J. Advanced materials*. 21, 3307-3329, 2009.
- [4] N. A. Peppas, Y. Huang and M. Torres-Lugo, “Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology,” *J. Annual Review of Biomedical Engineering*. 2, 9-29, 2000.
- [5] J. Wang, J. Wei and S. Su, “Ion-linked double-network hydrogel with high toughness and stiffness,” *J. Journal of Materials Science*. 50, 5458-5465, 2015.
- [6] T. L. Sun, T. Kurokawa and S. Kuroda, “Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity,” *J. Nature Materials*. 12, 932-937, 2013.
- [7] 许凤兰, 李玉宝, 王学江. 纳米羟基磷灰石/聚乙烯醇复合水凝胶的制备和性能研究[J]. *功能材料*, 2004,35:509-512.
- [8] H. Zhou, G. Xu and J. Li, “Preparation and self-healing behaviors of poly (acrylic acid)/cerium ions double network hydrogels,” *J. Macromolecular Research*. 23, 1098-1102, 2015.
- [9] Y. Yang, X. Wang and F. Yang, “A Universal Soaking Strategy to Convert Composite Hydrogels into Extremely Tough and Rapidly Recoverable Double-Network Hydrogels,” *J. Advanced Materials*. 28, 7178-7184, 2016.
- [10] Y. Hu, Z. Du and X. Deng, “Dual physically cross-linked hydrogels with high stretchability, toughness, and good self-recoverability,” *J. Macromolecules*. 49, 5660-5668, 2006.
- [11] Q. Chen, L. Zhu and C. Zhao, “A Robust, One-Pot Synthesis of Highly Mechanical and Recoverable Double Network Hydrogels Using Thermoreversible Sol-Gel Polysaccharide,” *J. Advanced Materials*. 25, 4171-4176, 2013.