



论 文

基于氢键作用的高性能水凝胶的制备与表征

杨建海^{①②*}, 谢若森^③, 刘通秀^②, 汪颐勋^③

① 西安交通大学理学院化学系, 西安 710049;

② 西安交通大学航天航空学院, 机械结构强度与振动国家重点实验室, 西安 710049;

③ 西安交通大学化学工程与技术学院, 西安 710049

* E-mail: yangjianhai@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2016-05-12; 接受日期: 2016-07-20; 网络出版日期: 2016-09-23

国家自然科学基金(批准号: 51403172)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: xjj2013099)、高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20130201120049)和中国博士后科学基金(编号: 2015T81022)资助项目

摘要 近年来, 智能水凝胶得到了广泛而深入的研究。然而大多数水凝胶的结构脆弱, 易于破损或断裂, 限制了它的实际应用。为解决这一难题, 我们设计了基于氢键作用的高强度水凝胶, 利用自由基溶液聚合的方法, 选择生物相容性好的单体, 制备了聚(丙烯酸钠-甲基丙烯酸羟乙酯)(P(AANa-co-HEMA))水凝胶, 并对其力学性能和溶胀率进行了表征。结果表明, 正是凝胶网络中高分子链之间的氢键作用, 形成了凝胶网络中的可逆的氢键交联点, 因此该水凝胶具有良好的力学性能, 在不同的酸度和盐度环境中具有几十至几百倍的溶胀率。

关键词 高性能, 高吸水率, 水凝胶, 氢键, 生物相容性

1 引言

水凝胶(hydrogel)是由聚合物交联形成的网状结构吸收水分子后而形成的一种特殊的分散体系。近年来, 水凝胶作为一种新型高分子材料, 尤其是生物材料, 在刺激响应性(如温度^[1]、电场^[2,3]、磁场^[4,5]、pH^[6]等)、药物释放功能^[7,8]等方面, 得到了广泛而深入的研究, 并发展了许多应用方向, 比如高吸水性材料^[9]、废水处理^[10]、农业和食品工业^[11]、组织支架材料^[12]、药物载体^[13]、生物传感器^[14,15]等。但是, 作为一种软材料, 水凝胶容易在实际应用过程中发生破损或断裂, 影响其结构的完整性和力学性能, 进而缩短了使用寿命, 且难以自我修复^[16], 因此限制了它的

应用。

目前, 研究人员已经提出了多种高强度水凝胶的设计思路, 如双网络水凝胶^[17]、纳米复合物水凝胶^[18]、滑环式水凝胶^[19]、大分子微凝胶复合水凝胶^[20]、四聚乙二醇(Tetra-PEG)水凝胶^[21]等。在这些解决方案中, 双网络水凝胶最受学术界的关注。

双网络水凝胶通常由少量的交联密度大的聚电解质高分子链和大量的交联密度小的中性高分子链构成, 二者分别起到了刚性骨架和柔性链段的作用^[22], 因而具有优良的力学性能。它的增强机理在于, 当凝胶受力时, 其刚性网络发生断裂, 使得能量得以在凝胶网络中耗散, 从而保护作为主体的柔性网络不被破坏, 维持了凝胶的应力和应变能。但是双网络

引用格式: 杨建海, 谢若森, 刘通秀, 等. 基于氢键作用的高性能水凝胶的制备与表征. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 1057–1063
Yang J H, Xie R S, Liu T X, et al. Preparation and characterization of high-performance hydrogels based on hydrogen bonds (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 1057–1063, doi: 10.1360/N092016-00180

凝胶具有如下缺点: (1) 双网络凝胶通常需要多步反应来制备, 包括溶胀、扩散、两次自由基聚合, 这使得产物的形状、单体配比等因素不可控^[23]; (2) 双网络凝胶的刚性网络被破坏后, 凝胶容易发生不可逆的损伤和疲劳^[24]; (3) 双网络凝胶通常使用生物毒性较大的丙烯酰胺及其衍生物作为单体, 限制了其作为生物材料的应用^[25,26]。

最近天津大学刘文广教授课题组开发了一系列基于氢键的高强度水凝胶, 制备出一种基于二氨基三嗪(DAT)氢键作用增强的水凝胶^[27], 其具有很好的拉伸和压缩强度。该课题组还将氨基酸的氢键作用引入到聚合物的侧链中制备了水凝胶^[28]。在不存在共价键交联点的情况下, 双氢键的协同作用很大程度上增强了水凝胶的机械强度, 并使得水凝胶具有优良的抗撕裂性、耐酸碱性、热塑性、自修复性和生物相容性。此外, Hu 等人^[29]通过水凝胶网络中共价键和氢键交联点的协同作用, 制备出力学性能优良的水凝胶。

本文从易于制备和生物相容性好的角度出发, 以高分子链间的氢键作用构建高性能水凝胶。选择了甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)和丙烯酸钠(AANa)为单体进行共聚, 以自由基溶液聚合的方法合成了不同固含量、不同单体配比的 P(AANa-co-HEMA)共聚物水凝胶, 并对其力学性能和溶胀率进行了表征。研究表明, HEMA 结构提供的氢键作用, 使得凝胶网络的交联程度增加, 力学性能显著提升。

2 实验方法

2.1 实验用药品和试剂

甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA, 纯度 96%, 含 250 ppm MEHQ 稳定剂, Aladdin), α -酮戊二酸(纯度 98%, Aladdin), N-(2-羟乙基)丙烯酰胺(HEAA, 纯度 98%, TCI), 甲基丙烯酸 -2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO2MA, 纯度 97%, TCI)。丙烯酸钠(AANa)由丙烯酸和氢氧化钠在乙醇中反应制备。上述药品和试剂均未经纯化直接使用。去离子水由优普 UPT-II 型超纯水机制备, 其他试剂均为分析纯。

2.2 聚(丙烯酸钠-co-甲基丙烯酸羟乙酯)P(AANa-co-HEMA)水凝胶的制备

利用自由基聚合的方法来制备 P(AANa-co-

HEMA)水凝胶。将总物质的量恒定的甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)和丙烯酸钠(AANa)溶于一定量的去离子水中, 固含量恒定为 33%, 去离子水的量由水凝胶固含量计算得出。再往体系加入 α -酮戊二酸(单体总量的 0.5 mol%)作为光引发剂。用真空泵将溶解气体抽出后, 把溶液加入透明模具中, 置于紫外灯下照射 12 h, 即可得到水凝胶。改变 HEMA 和 AANa 物质的量的比例, 可得到不同的实验组。我们还分别选用可形成氢键的 N-(2-羟乙基)丙烯酰胺(HEAA)单体以及不可形成氢键的甲基丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO2MA)单体替换 HEMA, 在相同条件下与 AANa 共聚制备水凝胶作为对照组, 以验证氢键在该水凝胶体系中的作用。

2.3 力学性能的测定

参考 GB/T528-2009 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定标准, 将制备好的水凝胶裁成哑铃状试样, 其试验长度为 12.0 mm, 宽度为 2.0 mm, 厚度为 2.0 mm。用 WDW-B05 型拉力试验机对水凝胶样品进行拉伸性能表征, 记录试样的断裂伸长率和抗拉强度。测试温度为 25 °C, 拉伸速率为 100 mm/min, 力传感器为 500 N, 精度为 0.001 N。每组凝胶在相同环境条件下, 从不同位置共取 5 个试样测定, 取各数据平均值。

2.4 溶胀率的测定

取相同质量水凝胶作为试样, 在 50 °C 恒温干燥箱中烘干至恒重后, 放入一定酸度或一定盐度的水溶液中, 待试样溶胀平衡后(48 h)将容器内的水溶液倒出, 并用滤纸小心吸干水凝胶表面的水分, 再次称重。水凝胶的溶胀率为: 溶胀率=(溶胀平衡后试样质量-干燥试样质量)/干燥试样质量×100%, 每组凝胶在相同条件下测定 3 个试样, 取平均值。

3 结果与讨论

3.1 水凝胶的力学性能

P(AANa-co-HEMA)共聚物水凝胶具有优良的力学性能, 其能承受弯折、拉伸等形变而不发生破损或断裂, 如图 1 所示。

为了表征水凝胶的力学性能, 将不同单体摩尔比的水凝胶试样分别用拉力机进行拉伸试验测试, 测

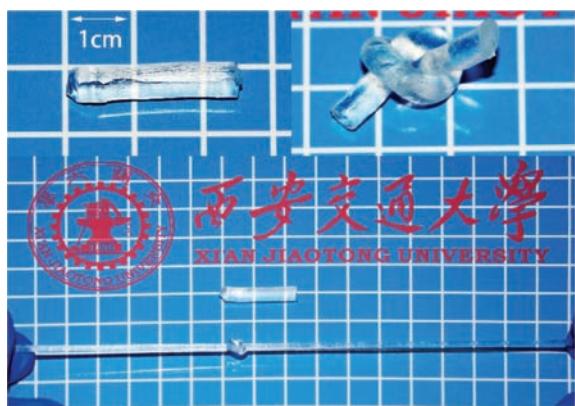


图 1 (网络版彩图)P(AANa-co-HEMA)水凝胶弯折和拉伸效果图(AANa:HEMA=27:3, 固含量 33%)

试结果如图 2 和 3 所示。从图中可知, 未添加 HEMA 的 P(AANa)水凝胶力学性能较差, 断裂伸长率仅为 500%, 而抗拉强度仅有 0.04 MPa。当在体系中添加 HEMA 后, 随着 HEMA 含量的逐渐增加, 水凝胶力学性能也随之增加, 断裂伸长率为 4200%~2300%, 抗拉强度为 0.08~0.18 MPa。究其原因, 这是因为高分子链之间形成了氢键交联点。这种氢键作用分别存在于 HEMA 的羰基 C=O 和其醇羟基-OH 之间, 以及 HEMA 的醇羟基-OH 之间^[30], 如图 4 所示。这种作用提高了水凝胶的交联程度, 从而使得水凝胶的抗拉强度增加。

为验证氢键的形成提高了水凝胶的力学性能, 本文还分别选用可形成氢键的单体 N-(2-羟乙基)丙烯酰胺(HEAA)和不可形成氢键的单体甲基丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO2MA)替换 HEMA, 在相同条件下与 AANa 共聚制备了 P(AANa-co-HEAA)水凝胶和 P(AANa-co-MEO2MA)水凝胶, 并对其试样进行了拉伸性能测试, 测试结果如图 5 所示。

由于 HEAA 和 HEMA 分子结构十分相似, 都含有可以形成氢键的羰基 C=O, 羟基-OH 等基团, 如图 6 所示。所以体系中加入 HEAA 和 HEMA 后, 都可以显著提高水凝胶的力学性能。此外, P(AANa-co-HEAA)水凝胶的力学性能优于 P(AANa-co-HEMA)水凝胶, 这是因为 HEAA 单体结构上还含有一个可形成氢键的酰胺键, 含有 HEAA 结构的高分子链之间的氢键作用更强。而 MEO2MA 分子中无产生氢键的基团(尽管 MEO2MA 中含有羰基 C=O, 但由于没有氨基或羟基的存在, 因此无法形成分子链之间的氢

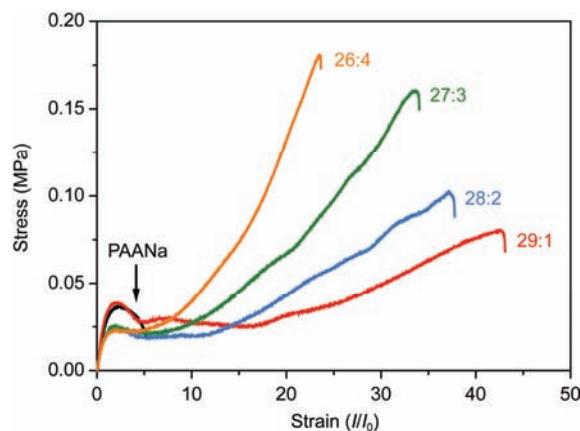


图 2 (网络版彩图)不同单体配比的 P(AANa-co-HEMA)凝胶拉伸应力-应变曲线

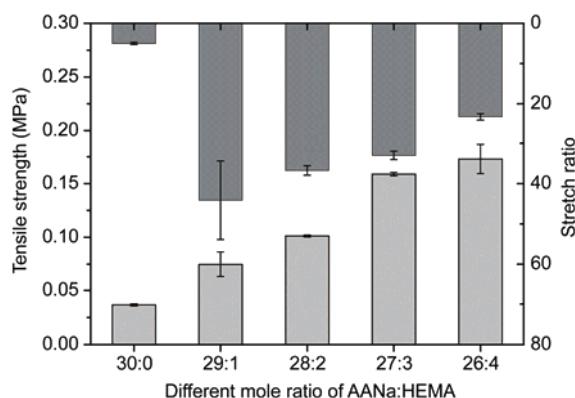


图 3 不同单体配比的 P(AANa-co-HEMA)凝胶拉伸应力-应变柱状图

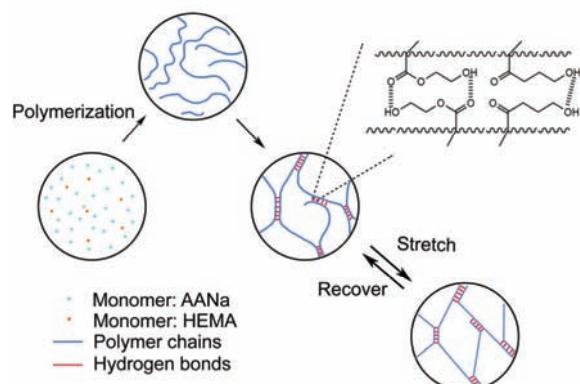


图 4 (网络版彩图)水凝胶网络氢键作用机理图

键), 无法为水凝胶提供基于氢键的交联点, 因此其水凝胶力学性能明显降低。实验结果与预期完全符

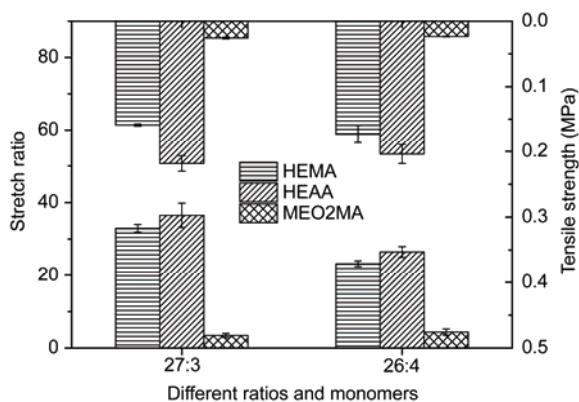


图 5 不同比例、不同单体与 AANa 的共聚水凝胶拉伸应力-应变柱状图

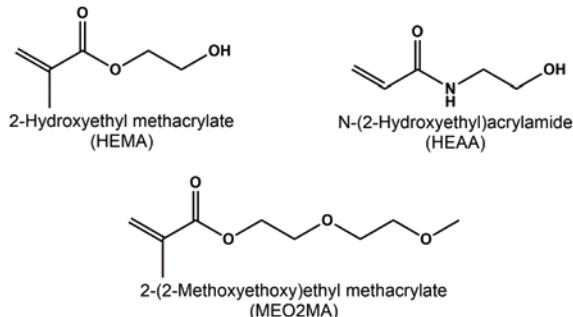


图 6 HEMA, HEAA 和 MEO2MA 单体的分子结构图

合, 证明了基于氢键的交联网络可增强水凝胶力学性能的合理性.

需要指出的是, 虽然使用 HEAA 作为共聚单体的对照组, 力学性能略优于 P(AANa-co-HEMA)水凝胶, 但由于其分子中的丙烯酰胺结构对生物体毒性较大^[31~33], 故本工作中不选用其制备水凝胶, 以降低材料的整体毒性, 增加其实际应用价值. 简言之, 氢键的形成使得材料的力学性能增强.

3.2 凝胶的溶胀性能

P(AANa-co-HEMA)水凝胶的溶胀效果如图 7 所示, 可见其具有很强的吸水性. 这是因为在吸水前, 凝胶网络中的高分子链彼此缠绕、交联, 维持着一定的固含量. 链上的聚丙烯酸钠结构在水中发生电离, 生成聚丙烯酸根阴离子, 使得高分子链显负电性. 当更多的水分子进入网络之后, 由于静电斥力, 高分子链伸展并溶胀.

为了研究氢键作用的强弱对水凝胶溶胀性能的影响, 制备了不同单体配比的 P(AANa-co-HEMA)



图 7 (网络版彩图)P(AANa-co-HEMA)水凝胶在 pH9 下的溶胀效果展示图(AANa:HEMA=27:3, 固含量 33%)

水凝胶进行溶胀率测试. 图 8 为固含量 33% 时, 不同单体配比的 P(AANa-co-HEMA)水凝胶在去离子水中的溶胀率比较. 由数据可知, 随着 HEMA 结构在高分子链中的比例增加, 凝胶的溶胀性能降低. 这是由于 HEMA 含量增加导致高分子链之间的氢键交联点增多, 使得凝胶网络的膨胀被限制, 溶胀率随之降低.

由于溶胀的主体在于丙烯酸钠结构, 因而外界条件的盐度和酸度对其必然有影响. 选用单体配比 AANa:HEMA=27:3 的 P(AANa-co-HEMA)水凝胶考察了盐度和酸度对其溶胀率的影响. 图 9 和 10 分别展示了 P(AANa-co-HEMA)水凝胶在不同盐度、酸度条件下的溶胀数据.

由图 9 可知, P(AANa-co-HEMA)水凝胶在 0.1 mol/L 的 Na⁺离子溶液中溶胀率最大, 为 120.5 倍. 此外, 随着溶液中 Na⁺离子浓度的增加, 水凝胶的溶胀率逐渐降低, 这是由于渗透压导致的. 外界溶液的渗

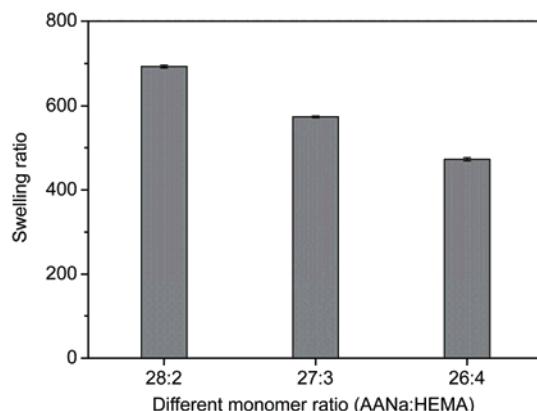


图 8 不同单体比例的 P(AANa-co-HEMA)水凝胶在去离子水中的溶胀率(固含量 33%)

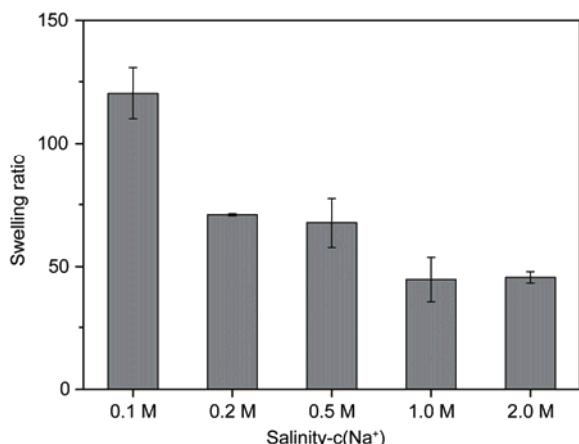


图 9 P(AANa-co-HEMA)水凝胶在不同盐度溶液中的溶胀率(AANa:HEMA=27:3, 固含量 33%)

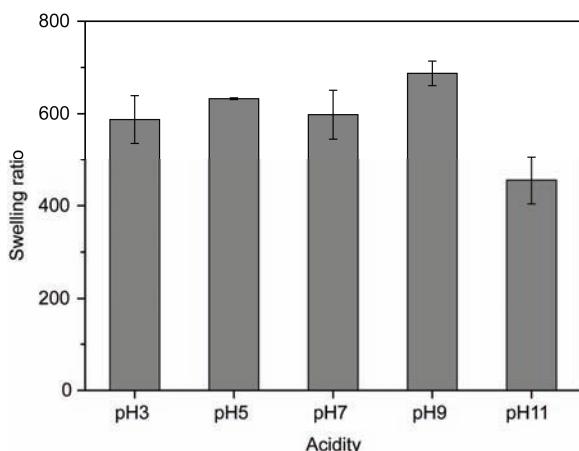


图 10 P(AANa-co-HEMA)水凝胶在不同酸度的溶液中的溶胀率(AANa:HEMA=27:3, 固含量 33%)

透压越高, 凝胶网络中的水分子相应的减少。值得注意的是, 该水凝胶在生理盐水的盐度条件下, 仍有约 100 倍的溶胀率。

用稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调节去离子水的 pH, 以测试 P(AANa-co-HEMA)水凝胶在不同酸度的溶液中的溶胀率。由图 10 可知, P(AANa-co-HEMA)水凝胶在 pH9 的溶液中溶胀率最大, 为 687.4 倍。随着溶液酸度的增加, 水凝胶的溶胀率逐渐降低。这是由于水凝胶的溶胀是因为丙烯酸钠结构发生电离, 使得高分子链带负电性相互排斥所致, 因而当外界溶液酸度上升时, 丙烯酸电离程度降低, 凝胶网络收缩, 使得溶胀率降低。需要指出的是, 当外界溶液的碱性较强时(如图 9 中 pH11 的实验组), 水凝胶的溶胀率急剧降低。这是因为凝胶网络吸收了过多的水分, 三维结构部分被破坏所致。

4 结论

(1) 利用自由基溶液聚合的方法, 合成了不同固含量、不同单体配比的 P(AANa-co-HEMA)水凝胶。

(2) 拉伸测试表明, 凝胶网络中的氢键作用显著提高了水凝胶的力学性能。P(AANa-co-HEMA)水凝胶断裂伸长率为 4200%~2300%, 抗拉强度为 0.08~0.18 MPa。

(3) 溶胀率测试表明, 由于高分子链上的负电基团和自身氢键作用共同作用, P(AANa-co-HEMA)水凝胶具有很强的吸水性。其溶胀性能受到外界溶液的酸度和盐度, 以及自身的单体配比的影响。

参考文献

- Lin Z, Cao S, Chen X, et al. Thermoresponsive hydrogels from phosphorylated ABA triblock copolymers: A potential scaffold for bone tissue engineering. *Biomacromolecules*, 2013, 14: 2206–2214
- Kotanen C N, Wilson A N, Dong C, et al. The effect of the physicochemical properties of bioactive electroconductive hydrogels on the growth and proliferation of attachment dependent cells. *Biomaterials*, 2013, 34: 6318–6327
- Shi Z, Phillips G O, Yang G. Nanocellulose electroconductive composites. *Nanoscale*, 2013, 5: 3194–3201
- Li Y, Huang G, Zhang X, et al. Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 660–672
- Ilg P. Stimuli-responsive hydrogels cross-linked by magnetic nanoparticles. *Soft Matter*, 2013, 9: 3465–3468
- Sun L N, Peng H, Stich M I, et al. pH sensor based on upconverting luminescent lanthanide nanorods. *Chem Commun*, 2009, 33: 5000–5002
- Kang X, Cheng Z, Yang D, et al. Design and synthesis of multifunctional drug carriers based on luminescent rattle-type mesoporous silica microspheres with a thermosensitive hydrogel as a controlled switch. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 1470–1481
- Kuang M, Wang D, Bao H, et al. Fabrication of multicolor-encoded microspheres by tagging semiconductor nanocrystals to hydrogel

- spheres. *Adv Mater*, 2005, 17: 267–270
- 9 Kabiri K, Faraji-Dana S, Zohuriaan-Mehr M J. Novel sulfobetaine-sulfonic acid-contained superswelling hydrogels. *Polym Adv Technol*, 2005, 16: 659–666
- 10 Edlund U, Ryberg Y Z, Albertsson A C. Barrier films from renewable forestry waste. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 2532–2538
- 11 Peng X W, Zhong L X, Ren J L, et al. Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-rich hemicelluloses-based hydrogel. *J Agric Food Chem*, 2012, 60: 3909–3916
- 12 Söntjens S H M, Nettles D L, Carnahan M A, et al. Biodendrimer-based hydrogel scaffolds for cartilage tissue repair. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 310–316
- 13 Huebsch N, Kearney C J, Zhao X, et al. Ultrasound-triggered disruption and self-healing of reversibly cross-linked hydrogels for drug delivery and enhanced chemotherapy. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 9762–9767
- 14 Sun J Y, Keplinger C, Whitesides G M, et al. Ionic skin. *Adv Mater*, 2014, 26: 7608–7614
- 15 Massad-Ivanir N, Shtenberg G, Zeidman T, et al. Construction and characterization of porous SiO₂/hydrogel hybrids as optical biosensors for rapid detection of bacteria. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 2269–2277
- 16 董坤, 魏钊, 杨志懋等. 自愈合凝胶: 结构, 性能及展望. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 741–756
- 17 Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv Mater*, 2003, 15: 1155–1158
- 18 Haraguchi K, Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: A unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de-swelling properties. *Adv Mater*, 2002, 14: 1120–1124
- 19 Okumura Y, Ito K. The polyrotaxane gel: A topological gel by figure-of-eight cross-links. *Adv Mater*, 2001, 13: 485–487
- 20 Huang T, Xu H G, Jiao K X, et al. A novel hydrogel with high mechanical strength: A macromolecular microsphere composite hydrogel. *Adv Mater*, 2007, 19: 1622–1626
- 21 Sakai T, Matsunaga T, Yamamoto Y, et al. Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers. *Macromolecules*, 2008, 41: 5379–5384
- 22 Gong J P. Why are double network hydrogels so tough? *Soft Matter*, 2010, 6: 2583–2590
- 23 Chen Q, Zhu L, Zhao C, et al. A robust, one-pot synthesis of highly mechanical and recoverable double network hydrogels using thermoreversible sol-gel polysaccharide. *Adv Mater*, 2013, 25: 4171–4176
- 24 Webber R E, Creton C, Brown H R, et al. Large strain hysteresis and Mullins effect of tough double-network hydrogels. *Macromolecules*, 2007, 40: 2919–2927
- 25 Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W R K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*, 2012, 489: 133–136
- 26 Chen Q, Zhu L, Chen H, et al. A novel design strategy for fully physically linked double network hydrogels with tough, fatigue resistant, and self-healing properties. *Adv Funct Mater*, 2015: 1598–1607
- 27 Tang L, Liu W, Liu G. High-strength hydrogels with integrated functions of H-bonding and thermoresponsive surface-mediated reverse transfection and cell detachment. *Adv Mater*, 2010, 22: 2652–2656
- 28 Dai X, Zhang Y, Gao L, et al. A mechanically strong, highly stable, thermoplastic, and self-healable supramolecular polymer hydrogel. *Adv Mater*, 2015, 27: 3566–3571
- 29 Hu X, Vatankhah-Varnoosfaderani M, Zhou J, et al. Weak hydrogen bonding enables hard, strong, tough, and elastic hydrogels. *Adv Mater*, 2015: 6899–6905
- 30 Phadke A, Zhang C, Arman B, et al. Rapid self-healing hydrogels. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 4383–4388
- 31 Tanii H, Miki N, Hayashi M, et al. Cytotoxicity of acrylamide and related compounds to mouse neuroblastoma and rat schwannoma cells. *Arch Toxicol*, 61: 298–305
- 32 Sharma R P, Obersteiner E J. Acrylamide cytotoxicity in chick ganglia cultures. *Toxicol Appl Pharm*, 1977, 42: 149–156
- 33 Borenfreund E, Babich H. *In vitro* cytotoxicity of heavy metals, acrylamide, and organotin salts to neural cells and fibroblasts. *Cell Biol Toxicol*, 1987, 3: 63–73

Preparation and characterization of high-performance hydrogels based on hydrogen bonds

YANG JianHai^{1,2}, XIE RuoSen³, LIU TongXiu² & WANG YiXun³

¹ Department of Chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

² State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, School of Aerospace, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

³ School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Recently, smart hydrogels have been widely and deeply studied. However, due to brittle structures of hydrogels, easy to crack or break, applications of hydrogels are limited. In order to deal with this puzzle, we designed high-performance hydrogels based on hydrogen bonds, using free-radical solution polymerization method and biocompatible monomers, to synthesize P(AANa-co-HEMA) hydrogel. Its mechanical strength and swelling ratio were then characterized. The results indicate that, owing to hydrogen bonds among polymer chains in the hydrogel network, reversible crosslinking points were built. Therefore, P(AANa-co-HEMA) hydrogel has good mechanical strength, with elongation ratio at break up to 4200% and tensile strength up to 0.18 MPa. It also has a very high swelling ratio, which can be tens to hundreds of times, according to different acidity and salinity of the environment.

high-performance, high swelling ratio, hydrogel, hydrogen bonds, biocompatibility

doi: 10.1360/N092016-00180