

含金刚烷基的 *N*-异丙基丙烯酰胺共聚物水凝胶的 制备和性能研究*

朱东雨^{1,2} 郭建维^{1**} 梁利岩² 罗建新² 李 欢² 吕满庚^{2**}

(¹广东工业大学轻工化工学院 广州 510006) (²中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 合成了含金刚烷基的甲基丙烯酸金刚烷酯(AdMA)疏水单体,并通过与 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)共聚,制备了温敏性的(P(NIPAM-co-AdMA))共聚物水凝胶.用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)表征了凝胶的化学结构,用环境扫描电镜(ESEM)对凝胶断层结构的形貌进行了观察,用DSC测试了凝胶的体积相转变温度(LCST),并研究了共聚水凝胶的溶胀性能.结果表明,共聚物水凝胶的LCST能够高效地通过改变疏水单体的含量来调节,在实验所考察的范围内,LCST随AdMA含量的增加而线性降低;疏水单体的含量对凝胶的孔洞结构和溶胀性能存在一最优值,在最优的单体配比下,水凝胶具有均匀规整的大孔结构和超快的响应速率.如疏水单体含量为3%(AdMA:NIPAM=3%)的共聚物水凝胶具有如渔网般均匀的多孔结构,当发生去溶胀时,在5 min内就可以失去92%的水,不到10 min的时间就可以完全达到去溶胀平衡,水保留率在4%以下.

关键词 *N*-异丙基丙烯酰胺,甲基丙烯酸金刚烷酯,水凝胶,温敏性,快速响应

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是研究最为广泛的一种典型的温敏性水凝胶.它在水溶液中存在一个较低的临界溶解温度或体积相转变温度(LCST)^[1~3],并且可以通过与其他单体共聚来调节它的LCST^[4].在低于LCST时,PNIPAM水凝胶呈吸水溶胀的状态,但当温度高于LCST,凝胶立刻表现为疏水、坍塌的状态,体积也会随之发生剧烈的收缩. PNIPAM及其共聚物的这种温度敏感的特性引起了人们的极大兴趣,它们可被广泛地用于药物的控制释放、酶和细胞的固定化、医疗诊断、化学发动机设计、化学反应控制、记忆温敏开关、传感器和力化学转换器等^[5~8].因此成为目前的研究热点,但传统方法合成的PNIPAM水凝胶一般存在着机械强度较差、温度响应速率较慢^[9]等缺点,从而大大限制了其在更多领域的实际应用.

近年来,针对如何提高水凝胶的响应速率这一问题,许多研究者展开了广泛的研究.其中对用做药物的可控释放,温敏开关的水凝胶引入疏水部分来提高凝胶的响应速率具有更大的优势^[10].这方面的研究已有不少报道,2005年Ma等^[11]采用表面活性剂-自由基聚合法制备了 *N*-异丙基丙烯酰胺与甲基丙烯酸乙酯共聚的微凝胶,结果表

明适量的引入甲基丙烯酸乙酯不仅能降低水凝胶的体积相转变温度,而且能明显提高其温度敏感性.2001年Gan等^[12]利用种子乳液聚合采用甲基丙烯酸丁酯(BM)与NIPAM共聚制备了响应速率可调的PNIPAM/PBM温敏性微凝胶,并发现疏水性BM部分是决定水凝胶去溶胀速率的关键.但据我们所知,迄今为止,还仅有很少量的文献报道用金刚烷对传统的PNIPAM水凝胶进行疏水改性^[13~15],且所报道的含金刚烷基的疏水单体仍为丙烯酰胺类,主要利用了金刚烷基团的结构与环糊精(CDs)进行自组装而形成超分子的水凝胶,并只研究了改性的水凝胶在溶液中的体积相转变行为,而对温敏性水凝胶的力学性能和溶胀性能的影响鲜见报道.

金刚烷是一种周正对称、高度稳定的笼状烃,具有刚性、大体积的多元环结构^[16].这样的结构对提高凝胶的力学性能应有很大的帮助,但并不确定其对温敏性水凝胶溶胀性能的影响.因此本文通过高分子的分子设计,合成了一种包含金刚烷基的甲基丙烯酸金刚烷酯(AdMA),并通过自由基溶液聚合将其与NIPAM共聚,制得了一种新型的P(NIPAM-co-AdMA)水凝胶,重点考察了金刚烷基的含量对共聚物水凝胶的形貌、LCST和溶

* 2009-07-29 收稿,2009-09-03 修稿;** 通讯联系人,E-mail:doctorgjw@163.com;mglu@gic.ac.cn

胀性能的影响. 结果显示, 共聚物水凝胶的组成对其形貌有强烈的影响作用, 通过调节单体的配比可以高效地调节共聚物水凝胶的 LCST, 并使所制备的水凝胶具有快速的去溶胀性能. 这对进一步了解水凝胶的组成与结构、结构与性能的关系具有积极的理论意义, 并有望为开发既具有较高力学强度又有很好溶胀性能的综合性能好的温敏性水凝胶提供一条新的途径.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1-金刚烷醇, 南京材化化工有限公司, >99%, 直接使用; 甲基丙烯酸酐, 上海嘉辰化工有限公司, >99%, 直接使用; 三乙胺: 分析纯, 天津市永大化学试剂开发中心, 用前经分子筛处理; 吩噻嗪, 化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司, 直接使用; 二氯甲烷, 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司, 用前按溶剂手册的方法进行处理; *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM), 购于东京化成工业株式会社, 用前经正己烷重结晶; *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS), 化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司, 经无水乙醇重结晶; 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心, 无水乙醇重结晶; 1,4-二氧六环, 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司, 常压蒸馏, 再用分子筛处理.

DFY-5L/10 低温恒温水槽, 巩义市予华仪器有限责任公司; RFX-65A 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Analect 公司; DRX-400 型超导核磁共振谱仪, 德国 Bruker 公司; QP-5050A 型气相色谱-质谱连用仪, 日本岛津; 1890 II 型气相色谱仪, 美国惠普公司; Q200 型 DSC, 美国 TA 公司; QUANTA 400 型环境扫描电镜 (ESEM), 美国 FEI 公司; CT-

60E 冷冻干燥机, 丹麦 Heto 公司.

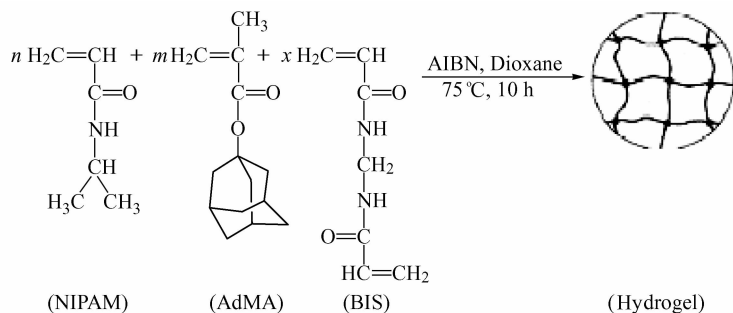
1.2 甲基丙烯酸金刚烷酯 (admantyl methacrylate, 简称 AdMA) 的合成

甲基丙烯酸金刚烷酯通过改进文献[17]的方法来合成. 称取 3.04 g 1-金刚烷醇, 加入到 150 mL 的三颈圆底烧瓶中, 并加入 50 mL 精制过的二氯甲烷, 室温下磁搅拌至完全溶解, 加入 0.0398 g 吩噻嗪, 通入氮气 15 min 后, 将 8.4 mL 三乙胺注入反应瓶中, 然后将整个反应瓶置入低温恒温反应浴, 在 0℃ 下逐滴加入 3.9 mL 甲基丙稀酰氯, 然后在 20℃ 下反应 24 h. 停止反应后, 先将得到的产物混合液过滤, 再用 0.1 mol/L 的稀盐酸洗, 后用 25 wt% 氢氧化钠溶液洗一遍, 再用饱和氯化钠洗至中性, 无水硫酸镁干燥 5 h 以上, 过滤, 真空旋蒸, 得到 4.4 g 淡黄色清亮的油状液体, 粗产品收率 100%, GCMS 显示有 91% 的甲基丙烯酸金刚烷酯, 将粗产品进一步通过柱色谱提纯, 最后得到无色透明的油状液体, GC 显示纯度在 99.5% 以上. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.62 (br, CH_2 , 6H), 1.87 (s, CH_3 , 3H), 2.13 (br, CH_2 , 6H), 2.15 (s, CH, 3H), 5.45 (s, $\text{CH}_2=$, 1H), 5.98 (s, $\text{CH}_2=$, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 18.3 (CH_3), 30.8, 36.2, 41.2, 80.4, 124.2 ($\text{CH}_2=$), 138.0 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 166.5 ($\text{C}=\text{O}$); IR (neat): 2913, 2856, 1714 ($\text{C}=\text{O}$), 1635 ($\text{C}=\text{C}$), 1454, 1332, 1295, 1174, 1056 cm^{-1} .

1.3 P(NIPAM-co-AdMA) 水凝胶的制备

将单体 NIPAM, AdMA 和交联剂 BIS, 溶于 1, 4-二氧六环中, 混合均匀后加入引发剂 AIBN, 然后用超声分散 20 min, 再经过抽真空一充氮气 3 次循环后封管, 放入预先加热到 75℃ 的油浴中反应 10 h, 得到无色透明的水凝胶.

水凝胶制备的化学反应式如下:



将得到的水凝胶用蒸馏水浸泡,并让其经过溶胀—去溶胀几次循环和换水,以除去未反应完的原料和线性聚合物直至去溶胀前后的水清澈透明不再变浑浊.然后将洗净的凝胶切成直径约 10 mm、厚约 5 mm 的圆片,再放进约 40℃ 的水中,待其自然收缩,再冷冻干燥至衡重后,于干燥器中存放备用.凝胶代号及投料量见表 1(其中各凝胶代号为 AdMA_{*i*}, *i* 代表 AdMA 与 NIPAM 的质量百分比值).

Table 1 Feed composition for P (NIPAM-co-AdMA) copolymer hydrogels

	NIPAM (g)	AdMA (g)	BIS (g)	AIBN (g)	Dioxane (mL)
AdMA0	0.4000	0.000	0.0120	0.005	3
AdMA1	0.4000	0.0040	0.0121	0.005	3
AdMA3	0.4000	0.0120	0.0124	0.0051	3
AdMA5	0.4000	0.0200	0.0126	0.0052	3
AdMA6	0.4000	0.0240	0.0127	0.0052	3

1.4 结构表征与性能测试

1.4.1 红外光谱 将冷冻干燥后的水凝胶,用 KBr 压片分别测定其红外光谱.

1.4.2 LCST 的测试 对充分溶胀的水凝胶样品进行 DSC 分析,升温范围为 0~40℃,并在 0℃ 停留 2 min,升温速率为 2 K/min,干燥氮气气氛,流率 50 mL/min,以所测 DSC 曲线的峰值为对应水凝胶的 LCST.

1.4.3 水凝胶的断层形貌观察 将冷冻干燥后的水凝胶样品,通过 ESEM 观察凝胶断层结构的表面形貌.

1.4.4 平衡溶胀比的测定 用称重法测定水凝胶在 5~40℃ 之间的平衡溶胀比 (SR).将干燥的水凝胶样品从高温到低温在每个温度下至少保持 24 h 后,用润湿的滤纸拭干水凝胶表面带出的水分,测定此温度下水凝胶达溶胀平衡时的质量.水凝胶的平衡溶胀比定义为

$$SR = [\text{某温度下吸水平衡后水凝胶的质量} (W_T) - \text{干凝胶质量} (W_d)] / \text{干凝胶质量} (W_d)$$

1.4.5 去溶胀 (收缩) 动力学的测定 将在 5℃ 的去离子水中达到溶胀平衡的水凝胶快速转移至 40℃ 的去离子水中,此时水凝胶会收缩失水发生去溶胀.在每个设定的时间点测定水凝胶的质量,直至其质量不再变化.测定时同样要先用湿润的滤纸拭去表面带出的水分.最后将获得的重量数据进行归一化处理,即凝胶的溶胀状态或凝

胶中水的保留率 (WR) 介于 0 和 1 之间,转化通过如下计算获得:

$$WR = (t \text{ 时刻凝胶的重量} - \text{干凝胶的重量}) / (\text{溶胀平衡状态凝胶的重量} - \text{干凝胶的重量})$$

作水 WR-*t* 关系曲线,即得水凝胶在 40℃ 的去溶胀 (收缩) 动力学.

2 结果与讨论

2.1 共聚物水凝胶的形成

选用甲基丙烯酸金刚烷酯作为疏水性单体,采用自由基溶液聚合制备了一系列不同单体配比 (AdMA: NIPAM) 的共聚物水凝胶,实验发现,刚从溶液中反应生成的水凝胶都是无色透明的,但在蒸馏水中浸泡以后,其外观将发生变化,AdMA 的含量为 0%、1%、2% 的水凝胶在室温蒸馏水中仍是无色透明的,而 AdMA 含量在 3% 以上的共聚物水凝胶都在蒸馏水中形成了一层白色的表皮,并且随 AdMA 含量的增加,凝胶收缩变白的程度越大,但将其置于较低温度下一段时间待其充分溶胀后,发现凝胶又都变成无色透明的了,说明疏水单体 AdMA 的加入降低了水凝胶的 LCST.另外,观察冷冻干燥后的水凝胶发现,纯的 PNIPAM 水凝胶为泡沫状的白色固体,而含有 AdMA 的共聚物水凝胶出现了部分白色部分无色透明的固体,这可能是由于 AdMA 的加入使共聚物水凝胶形成了非均相的结构.

2.2 共聚物水凝胶的红外表征

图 1 为不同单体配比的水凝胶的红外光谱图.由图可见,3317、1653 和 1541 cm⁻¹ 处附近分别为凝胶 NIPAM 结构单元中酰胺基的 N—H、C=O、C—N 键的伸缩振动吸收峰;与第一条均聚物水凝胶 AdMA0 的曲线相比,下面几条共聚

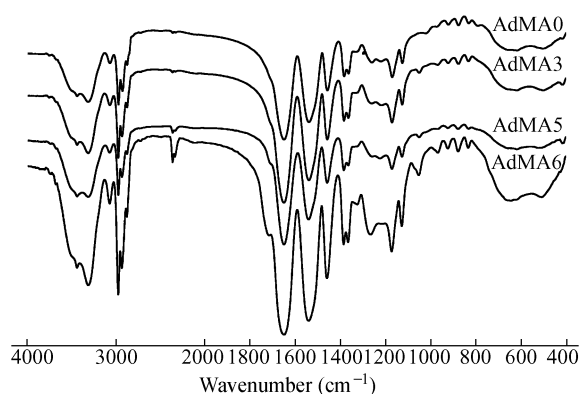


Fig. 1 FTIR spectra of P (NIPAM-co-AdMA) hydrogels with different amount of AdMA

物水凝胶的红外曲线都在 1714 cm^{-1} 附近出现了酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,由此可看出所制备的共聚物水凝胶中都含有 AdMA 疏水结构单元,证明已合成出了不同单体配比的 P(NIPAM-co-AdMA) 共聚水凝胶.

2.3 共聚物水凝胶的 LCST 测试

温敏性水凝胶随外界温度的变化而发生的体积相转变,从本质上说是一种相分离的过程,必定伴随着特定的相变热,因此,采用 DSC 来测试溶胀水凝胶的 LCST. 图 2 为不同单体配比的水凝胶的 DSC 曲线,图 3 为所测得的水凝胶的 LCST 随单体投料中 AdMA 所占 NIPAM 质量百分比变化的关系曲线.

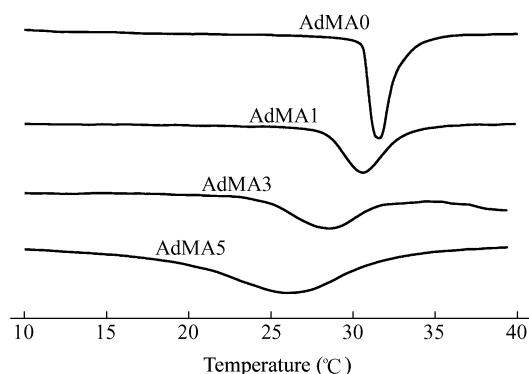


Fig. 2 DSC curves of P(NIPAM-co-AdMA) hydrogels with different amount of AdMA

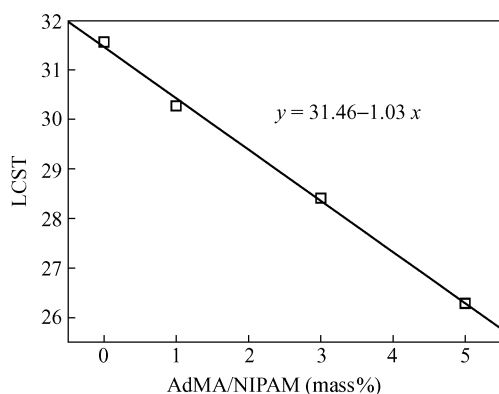


Fig. 3 Dependence of the LCSTs on the AdMA content in copolymer hydrogels

由图 2 可以看出,共聚物水凝胶随单体中 AdMA 含量的增加,其 DSC 曲线的峰值逐渐向低温方向偏移;再由图 3 可以更清晰地看出,水凝胶的 LCST 随着共聚物水凝胶中 AdMA 含量的增加而线性降低,这归因于 AdMA 单体的疏水性质. 因为水凝胶的体积相转变由水凝胶网络结构中亲

水及疏水基团的相互作用所决定,是大分子构象变化的表现^[18]. 共聚单体 AdMA 的使用由于在凝胶网络骨架中引入了强疏水的金刚烷基团,从而使整个凝胶网络的亲水/疏水基团数目比有所降低,其与水分子形成的氢键数目有所减少,只需较少的能量就能破坏这些氢键,因此,水凝胶发生相转变的温度逐渐向低温方向偏移,其 LCST 与共聚物水凝胶中 AdMA 与 NIPAM 投料质量百分比的关系可由直线方程 $y = 31.46 - 1.03x$ 来描述,因此,这对制备具有特定 LCST 的温敏性水凝胶将具有很好的指导作用. 另外,从图 2 可以看出,随着疏水单体 AdMA 含量的增加,DSC 曲线上发生相转变的峰形逐渐变宽,也就是水凝胶的 LCST 温度的范围变宽了,这可能要归因于共聚物水凝胶的非均相结构^[19],因为两种单体的聚合速度不同,在开始聚合与交联的过程中,部分形成了各自的均聚物,由于 AdMA 的均聚物对温度没有响应性,而 NIPAM 的均聚物与 AdMA 和 NIPAM 的共聚物应该呈现不同的相转变行为,因此温度改变时,共聚物水凝胶的体积相转变温度范围将变宽.

2.4 共聚物水凝胶的内部形貌

图 4 为几种不同单体配比的水凝胶断层结构的 SEM 图,从中可以看到,不含有 AdMA 的 PNIPAM 均聚物水凝胶 AdMA0 为疏松的海绵状结构,表面的孔洞较小,而随着 AdMA 的加入,水凝胶的孔洞增多增大了,水凝胶 AdMA3 显示了如渔网般均匀的大孔结构,共聚物水凝胶 AdMA4.5 也有较多的大孔,但孔的形态有所不同,与 B 相比,孔壁增厚,且由互相贯通的开孔变为不太连续的闭孔结构;而水凝胶 AdMA6 的表面已变得很致密,除了一些条形的渠道结构外,很难观察到孔结构的存在. 因为孔结构的存在,为水提供了进出水凝胶的通道,可以预见,具有上述多孔结构的共聚物水凝胶将具有更大的吸水能力和快速的去溶胀动力学. 说明适当添加疏水单体 AdMA 可以改善共聚物水凝胶的溶胀性能,但当疏水单体的含量超过一定值时又会对凝胶的溶胀性能产生负面的影响.

对于为什么共聚物水凝胶中 AdMA 含量的少量变化可以对水凝胶的形貌产生如此大的影响,原因可以解释为多孔共聚物网络的形成是在自由基交联共聚的过程中相分离发生的结果^[20]. 当在传统 PNIPAM 水凝胶体系中添加少量的 AdMA 时,因所形成的聚合物链中含有刚性、大体

积的金刚烷基团,加速了相分离的发生^[21],从而使所制备的共聚物水凝胶形成均匀的多孔结构;但当 AdMA 含量进一步增加时,聚合物链的刚性也在进一步增强,有可能在聚合反应的过程中破

坏了形成的孔结构,从而凝胶表面又变得更平滑致密.对于水凝胶组成与结构的关系,以及单体配比对凝胶形貌影响的具体机理,尚在进一步的研究中.

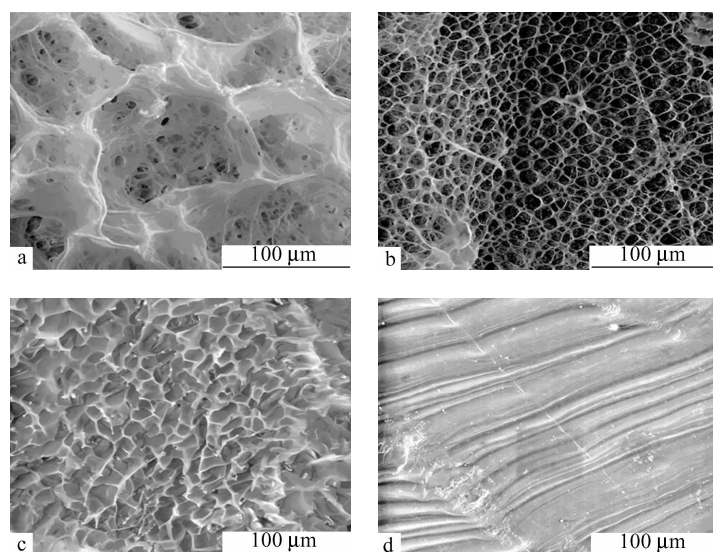


Fig. 4 SEM photos of P(NIPAM-co-AdMA) hydrogels with different amount of AdMA in dry state
a) AdMA0; b) AdMA3; c) AdMA4.5; d) AdMA6

2.5 水凝胶的平衡溶胀比

平衡溶胀比 SR 是评价水凝胶性能的最重要参数之一.图 5 是不同 AdMA 含量的共聚物水凝胶的 SR 随温度变化的曲线.从图中可以看出,随着 AdMA 含量的增加,共聚物水凝胶的 SR 开始突变的温度点依次低移,也说明了,水凝胶的 LCST 依次降低,在相转变温度以上,水凝胶的 SR 都是差不多的,但在温度低于各自的 LCST 时,不同单体配比的水凝胶就有着不同的 SR,由图上曲线的趋势可以看出,在一定的 AdMA 含量的范围内(0% ~ 3%),水凝胶的 SR-*T* 曲线随 AdMA 含量的增加而变得更加陡峭,说明水凝胶的 SR 随温度的降低增加的更快,但当 AdMA 含量超过一定值时,比如 5%,水凝胶的 SR-*T* 曲线就明显变得比没加 AdMA 的均聚物水凝胶更平缓,说明水凝胶的温度敏感性反而降低了.这些性能的不同是与水凝胶的孔结构有关的,因为多孔结构的水凝胶可以储存更多的水^[22].这样的结果恰与 SEM 观察到的水凝胶的孔洞结构随 AdMA 含量的增加先增多再减少的微观结构相吻合.

2.6 水凝胶的去溶胀动力学

从图 6 中可以看出,经过 AdMA 疏水改性后的共聚物水凝胶都显示了比传统水凝胶快的多的去溶胀速率,水凝胶 AdMA3 在 5 min 内就失去

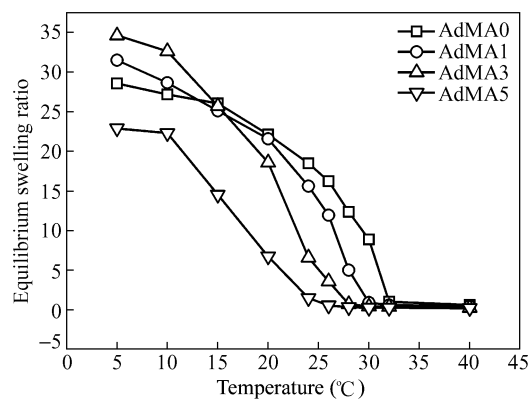


Fig. 5 Temperature dependence of equilibrium swelling ratios of the P(NIPAM-co-AdMA) hydrogels

92% 的水,不到 10 min 的时间就可以完全达到去溶胀平衡,水保留率在 4% 以下.水凝胶 AdMA1 在 5 min 内失去大约 80% 的水,水凝胶 AdMA5 在 5 min 内失去 87% 的水,而纯的 PNIPAM 水凝胶 AdMA0 在 20 min 内仅失去 66% 左右的水.

可见,少量(1%,3%)疏水单体 AdMA 的引入使得水凝胶的去溶胀速率显著增加,且在一定范围内水凝胶的去溶胀速率随 AdMA 含量的增加而增大,当 AdMA 的含量为 3% 时去溶胀速率达到最大值.但当进一步增加 AdMA 的投料比,去溶胀速率不再继续增加,甚至有下降的趋势,这

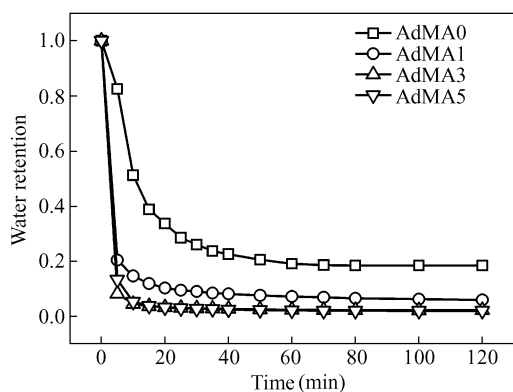


Fig. 6 Curves of deswelling behavior for P(NIPAM-co-AdMA) hydrogels at 40°C

种性能的不同一方面要归因于水凝胶的孔结构^[22];另一方面,在水凝胶的网络结构中存在着亲水/疏水的平衡,当引入适量的疏水性单体 AdMA 后,能够阻碍 PNIPAM 链段中酰胺基之间氢键的形成,使微凝胶在溶胀态时处于比较伸展的构型,温度升高时,异丙基之间的疏水缔合变

得容易,导致较快的体积收缩;但随着疏水单体投料比的进一步增加,当凝胶收缩时共聚物水凝胶中疏水的金刚烷基的存在使异丙基之间的疏水缔合作用进一步增强,很快在凝胶表面形成一层更厚、更致密的表皮层,从而严重地阻碍了凝胶内部水的排除,导致了凝胶的去溶胀速率反而下降。

3 结论

利用甲基丙烯酸金刚烷酯对温敏性水凝胶进行疏水改性,制备了一种新型的 P(NIPAM-co-AdMA) 共聚物水凝胶。实验结果表明,随 AdMA 含量的增加,共聚物水凝胶的 LCST 线性降低,凝胶的表面孔洞有先增多再减少的趋势;控制适当的 AdMA 含量可以使所制备的共聚物水凝胶具有更大的平衡溶胀比和更快的去溶胀速率。因此,可以利用这些性质,通过调整 AdMA 在温敏性水凝胶中的比例来设计得到 LCST 和溶胀性能均可调的性能更加优异的新型水凝胶。

REFERENCES

- Wang J, Gan D, Lyon L A, El-Sayed M A. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(45): 11284 ~ 11289
- Reese C E, Mikhonin A V, Kamenjicki M, Tikhonov A, Asher S A. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(5): 1493 ~ 1496
- Mendez S, Curro J G, McCoy J D, Lopez G P. *Macromolecules*, 2005, 38(1): 174 ~ 181
- Stoica F, Miller A F, Alexander C, Saiani A. *Macromol Symp*, 2007, 251: 33 ~ 40
- Dufresnea M H, Garrec D L, Santa V, Leroux J C, Range M. *Int J Pharm*, 2004, 277(1-2): 81 ~ 90
- Jiang X, Xiong D, An Y, Zheng P, Zhang W, Shi L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(13): 2812 ~ 2819
- Zhang Y J, Guan Y, Zhou S Q. *Biomacromolecules*, 2006, 7(11): 3196 ~ 3201
- David G, Simionescu B C, Albertsson A C. *Biomacromolecules*, 2008, 9(6): 1678 ~ 1683
- Zhang J, Chu L Y, Li Y K, Lee Y M. *Polymer*, 2007, 48(6): 1718 ~ 1728
- Zhang X Z, Zhuo R X. *Materials Letters*, 2002, 52(1-2): 5 ~ 9
- Ma X M, Huang X B, Zhu L, Zhao X, Tang X Z. *Polym Int*, 2005, 54(1): 83 ~ 89
- Gan D J, Lyon L A. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(21): 7511 ~ 7517
- Ritter H, Sadowski O, Tepper E. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(27): 3171 ~ 3173
- Wintgens V, Amiel C. *Langmuir*, 2005, 21(24): 11455 ~ 11461
- Kretschmann O, Choi S W, Miyauchi M, Tomatsu I, Harada A, Ritter H. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(26): 4361 ~ 4365
- Liu Sa(刘卅), Guo Jianwei(郭建维). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2008, 24(7): 6 ~ 10
- Vanessa P McCaffrey, Elizabeth J Harbron, Malcolm D E Forbes. *J Phys Chem, B*, 2005, 109(21): 10686 ~ 10694
- Cho E C, Lee J Y, Cho K. *Macromolecules*, 2003, 36(26): 9929 ~ 9934
- Ma Xiaomei(马晓梅), Tang Xiaozhen(唐小真). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (7): 897 ~ 902
- Okay O. *Prog Polym Sci*, 2000, 25(6): 711 ~ 779
- Okay O. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34(1): 307 ~ 317
- Zhang J T, Cheng S X, Huang S W, Zhuo R X. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24(7): 447 ~ 451

PREPARATION AND PROPERTIES OF TEMPERATURE-SENSITIVE *N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE COPOLYMER HYDROGELS CONTAINING ADAMANTYL GROUPS

ZHU Dongyu^{1,2}, GUO Jianwei¹, LIANG Liyan², LUO Jianxin², LI Huan², LÜ Mangeng²

(¹ Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090)

(² Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650)

Abstract To study the effect of adamantyl groups on the properties of temperature-sensitive hydrogels, hydrophobic monomer adamantyl methacrylate (AdMA) was synthesized and copolymerized with *N*-isopropylacrylamide (NIPAM). A series of temperature-sensitive P (NIPAM-co-AdMA) hydrogels with different content of AdMA were prepared. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to confirm the chemical structure of the resultant hydrogels. The peak of C=O around 1714 cm⁻¹ in FTIR spectra demonstrated that the AdMA units were successfully incorporated into the hydrogel network. The inner morphology of copolymer hydrogels was observed using an environmental scanning electron microscope (ESEM). It is found that the morphology strongly depends on AdMA content. In a proper range (AdMA:NIPAM ≤ 3%), with the increase of AdMA content, the copolymer hydrogels can form perfect porous structure, but when the AdMA content increases further, the porosity decreases, even the hydrogel surface becomes compact. The volume phase transition temperature (LCST) was characterized by differential scanning calorimetry (DSC). The results indicate that the LCSTs of the copolymer hydrogels decrease linearly with the increase of AdMA component, so it can be designed easily to obtain hydrogels with needed LCST. The equilibrium swelling ratios (SR) and the deswelling kinetics of the hydrogels were also measured gravimetrically. It is noteworthy that the swelling properties of the copolymer hydrogels can be optimized by the proportion of AdMA, with optimum AdMA content, the SR of the copolymer hydrogel can exhibit fast change with temperature, and the deswelling rate increase significantly. The hydrogel with 3% AdMA (AdMA:NIPAM = 3%) can lose 92% of water within 5 min and reach deswelling equilibrium within 10 min with a water retention below 4%.

Keywords *N*-isopropylacrylamide, Adamantyl methacrylate, Hydrogel, Temperature-sensitive, Fast response