

八乙基多面体低聚倍半硅氧烷-*N*-异丙基丙烯酰胺共聚物 有机-无机杂化水凝胶的合成与表征^{*}

张晓静^{**} 韩喜妞 方少明 李亚东 张忠厚 闫春绵

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院 河南省表界面科学重点实验室 郑州 450002)

摘 要 以 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 和八乙基笼形低聚倍半硅氧烷 (OVPOSS) 为单体, 通过溶液自由基共聚合成了一系列 P(OVPOSS-co-NIPAM) 有机-无机杂化水凝胶. 采用傅立叶红外光谱 (FTIR)、扫描电镜 (SEM)、X-射线衍射 (XRD)、示差扫描量热仪 (DSC)、热重分析仪 (TGA) 和动态粘弹谱仪 (DMA) 对其结构与性能进行了研究. 结果表明可以通过控制投料比来调节 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶中 POSS 的实际含量; P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的微观形貌为孔洞结构, 随 POSS 含量的增加, 孔径逐渐减小; 所合成的 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶均具有温敏性, 随着 POSS 含量的增加, 其最低临界溶解温度 (LCST) 由 33.0℃ 降低至 30.0℃, 均低于常规水凝胶 (33.7℃); POSS 的引入使 PNIPAM 水凝胶的玻璃化转变温度 (T_g) 由 142℃ 升至 148℃, 并改善了其热稳定性和力学强度.

关键词 多面体低聚倍半硅氧烷, *N*-异丙基丙烯酰胺, 有机-无机, 杂化水凝胶

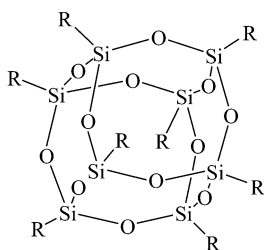
聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 水凝胶是一种典型的温敏性材料, 其最低临界溶解温度 (LCST) 约为 32℃, 接近于人体体温, 近年来在药物控释、组织工程、生物分子的分离萃取及酶的固定化等生物医学领域引起了人们的广泛关注^[1~6]. 然而, PNIPAM 自身机械强度低、易碎和热稳定性差等缺点限制了其进一步的应用. 目前, 通过引入无机组分, 如黏土、无机盐及纳米粒子等制备有机-无机杂化水凝胶以改善其性能的研究屡见报道^[7~14]. Haraguchi 等^[8,9] 以有机改性的纳米黏土代替传统的交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA), 通过原位自由基聚合反应合成了纳米黏土/PNIPAM 杂化水凝胶, 与传统的水凝胶相比, 该杂化水凝胶在结构的均一性、力学性能及响应速率等方面均有较大幅度的改善. Kim 等^[12] 通过沉淀聚合将硫磺软骨素 (ChS) 引入 PNIPAM, 所得水凝胶的溶胀比和去溶胀速率均有所提高, 最快可在 2 min 内失去 90% ~ 94% 的水份, 20 ~ 45℃ 的变温循环测试表明其具有稳定的热响应行为, 体积变化率达 75%. Oupický 等^[13] 在巯基改性的多孔硅纳米粒子表面接枝 PNIPAM, 实现了对荧光黄分子在 LCST 上下的可控吸收和释放.

多面体低聚倍半硅氧烷 (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS) 是一类特殊的倍半硅氧烷, 分子为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, 其结构通常由六面体笼形的 Si—O—Si 无机内核和顶点的 8 个有机取代基 R 组成 (示意式 1), 其中 R 可以是一个或多个有机官能团, 是一种真正意义上的分子纳米杂化化合物^[15~17]. 目前, 利用 POSS 作为纳米构件制备新型有机-无机杂化材料已经成为研究的热点, 引入 POSS 可提高材料的热稳定性, 改善机械性能和其它物理性能^[18~23]. 而且, POSS 分子本身无味、无毒, 具有良好的生物相容性, 被誉为“新一代生物医用材料”^[24].

八乙基多面体低聚倍半硅氧烷 (octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane, OVPOSS), 其顶角为八个乙烯基团 ($R = \text{乙烯基}$), 具有潜在的反应性, 可用作聚合反应单体或交联剂引入聚合物体系以改善材料的性能. 如 Xu 等^[25,26] 将 OVPOSS 通过共聚引入聚对乙酰氧基苯乙烯 (PAS) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 所制备的杂化材料的玻璃化转变温度和热失重温度都随 POSS 含量的增加而提高, 并提出杂化材料热稳定性的提高是由于 OVPOSS 和聚合物分子间的偶

^{*} 2009-09-22 收稿, 2009-11-06 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20804041)、河南省教育厅自然科学基金 (基金号 2009A430025)、河南省高校科技创新团队支持计划资助项目 (项目号 2008IRTSTHN004) 和郑州轻工业学院博士科研基金 (基金号 000310) 资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: zhangxj@iccas.ac.cn

极-偶极相互作用所引起的. Zhang 等^[27,28] 将 OVPOSS 通过反应性共混接枝到聚丙烯(PP)分子链,接枝后 PP 的结晶温度和模量都有所提高,OVPOSS 具有异相成核作用,增加了 PP 的结晶速度. Sellinger 等^[29] 以 OVPOSS 和 1-溴代苊通过 Heck 偶联反应制备了可用于有机发光二极管(OLED)的有机-无机杂化材料,该材料具有高的玻璃化转变温度、良好的可溶性、低分散性和高纯度. 迄今,通过自由基共聚将 OVPOSS 引入 PNIPAM 体系的研究鲜见文献报道,研究 OVPOSS 及其含量对 PNIPAM 水凝胶结构及性能的影响是一项新的工作.



Scheme 1 The typical structure of POSS

本文以 NIPAM 和 OVPOSS 为共聚单体,制备了一系列不同 OVPOSS 含量的 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶,并用红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)、示差扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)和动态黏弹谱仪(DMA)等对其结构、温敏性、热稳定性和力学性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

N-异丙基丙烯酰胺按照文献^[30]合成,产率 54%; OVPOSS 按照文献^[26]合成,产率 12%, FTIR: 1111 cm^{-1} 、583 cm^{-1} (Si—O—Si); 1599 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 6.022 ~ 6.1335 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.88 ~ 5.96 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , δ): -81.509 (Si); 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),经乙醇重结晶提纯; 四氢呋喃,分析纯,国药集团化学试剂有限公司. 其余试剂均未作处理,直接使用.

1.2 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的制备

将适量 NIPAM、OVPOSS、AIBN 和四氢呋喃加入试管,搅拌溶解,通氮除氧 30 min,将试管密

闭于 60℃ 反应 30 h,所得固体于去离子水和四氢呋喃中交替浸泡 7 天,去离子水除去残留的 NIPAM 单体和线形 PNIPAM,四氢呋喃除去残留的 OVPOSS 单体和低度交联物,制得投料比 OVPOSS: NIPAM 分别为 5 wt%、8 wt%、12 wt% 和 16 wt% 的 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶. 合成路线如示意图 2 所示. 为了对比,制备了以 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂的常规水凝胶.

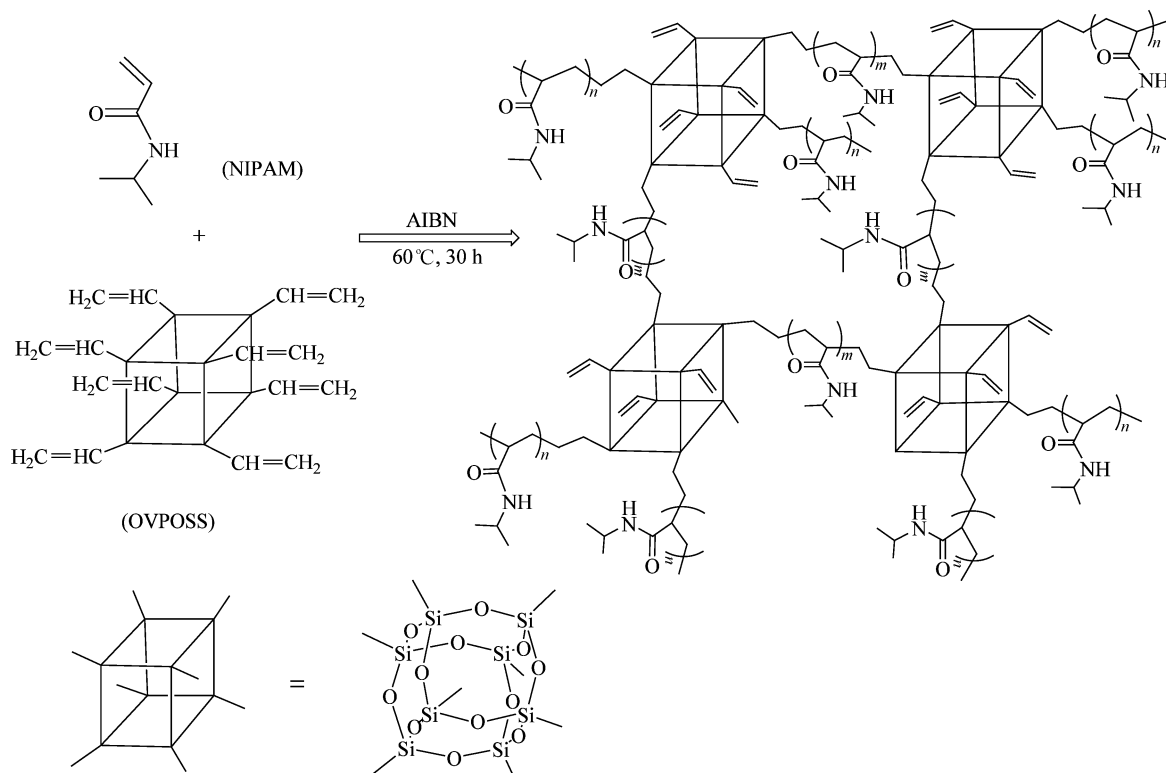
1.3 测试与表征

使用 Bruker Tensor 27 型傅立叶变换红外光谱仪,在透射模式下进行样品测试,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次;使用德国 Bruker 公司 D8 型测试仪,测试条件放射源为 $\text{CuK}\alpha$,管电压 40 V,管电流 100 mA,扫描速率 4 ($^\circ$)/min,扫描范围 3 $^\circ$ ~ 45 $^\circ$;使用日本电子 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜对薄膜断面进行形貌观察,断口表面喷金,加速电压 10 kV;采用德国 Bruker 公司 Q100 型差示扫描量热仪测试饱和水凝胶的相转变温度和干凝胶的玻璃化转变温度,在 N_2 保护下,以 1 K/min 速率升温到 40℃ 测试饱和水凝胶的相转变温度,在 N_2 保护下,10 K/min 的速率由 20℃ 升高至 250℃ 测试干凝胶的玻璃化转变温度;采用德国 Netzsch 公司 STA409PC 热重分析仪,氮气气氛下,升温速率 20 K/min,温度范围从 25℃ 到 620℃;动态力学性能测试采用 TA 公司 Q800 型动态热机械分析仪,平衡温度 25℃ 恒温 2 min,斜坡力 0.5 N/min,静态力最大值 18 N.

2 结果与讨论

2.1 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的化学结构

图 1 为 OVPOSS、常规 PNIPAM 水凝胶及 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的红外光谱图,图中(a)曲线 3294 cm^{-1} 处为 PNIPAM 仲酰胺的 N—H 特征吸收峰,2972 cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动吸收峰,1660 cm^{-1} 处是酰胺羰基的伸缩振动吸收峰. 以上 PNIPAM 的各特征吸收峰在 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的红外谱图中均有体现,并且在 1111 cm^{-1} 处和 583 cm^{-1} 处出现了两个新的吸收峰,分别对应于笼形 OVPOSS 中 Si—O—Si 键和 Si—C 的伸缩振动吸收峰,而且随 OVPOSS 投料比的增加,峰的强度逐渐增加,说明通过自由基共聚成功将 OVPOSS 引入 PNIPAM



Scheme 2 Synthetic route of the P(OVPOSS-co-NIPAM) hybrid hydrogel

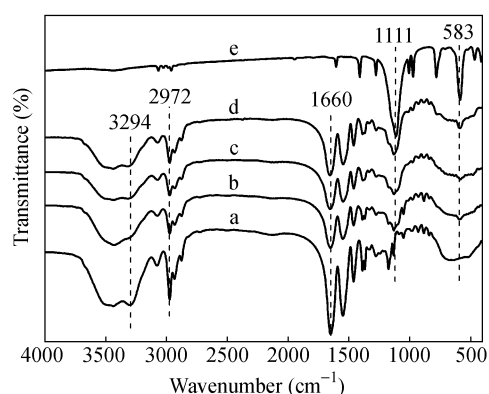


Fig. 1 FTIR spectra of OVPOSS, PNIPAM and P(OVPOSS-co-NIPAM) hybrid hydrogels

a) 0-P(OVPOSS-co-NIPAM); b) 8-P(OVPOSS-co-NIPAM); c) 12-P(OVPOSS-co-NIPAM); d) 16-P(OVPOSS-co-NIPAM); e) OVPOSS

体系中,并且 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶中 OVPOSS 的实际含量与反应前的投料比成正比。

利用 FTIR 可进一步确定 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶中 OVPOSS 的实际含量^[25,26]。制备一系列不同质量分数(Y_{OVPOSS})的 OVPOSS 与 PNIPAM 的混合物,由红外光谱分别求出在 583 cm^{-1} 和 3294 cm^{-1} 两峰的峰面积比值 A_{583}/A_{3294} ,以 Y_{OVPOSS} 和 A_{583}/A_{3294} 分别为纵、横坐

标作图,外推可求得标准直线 $Y_{\text{OVPOSS}} = 70.44071 (A_{583}/A_{3294}) + 1.84303$,通过此标准工作直线可计算出 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶中实际参与反应的 OVPOSS 质量分数,具体数据见表 1。由表 1 可以看出,随着共聚反应 OVPOSS 投料比的增加,生成的 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶中实际 OVPOSS 的含量也随之增加,说明可以通过控制聚合反应的投料比来调节 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶中 OVPOSS 的含量。

2.2 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的微观结构

图 2 为 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶冷冻干燥后的扫描电镜图。从图中可以看到所制备的 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶具有典型的水凝胶的孔洞结构,孔径大小在几十 μm 左右,而且随着 OVPOSS 含量的增加,杂化水凝胶的孔径逐渐减小,孔洞结构越来越致密。这是因为多官能度的 OVPOSS 在聚合物体系中起交联剂的作用,随着 OVPOSS 含量的增加,体系中的交联点密度增大,从而使生成的水凝胶的孔洞减小,结构更加致密。水凝胶的这种多孔结构为水分子的进出提供了路径,允许水溶性物质如养分以及其他一些药物等通过,也为水凝胶高温下的收缩提供了内部空间。

Table 1 Effect of OVPOSS feed ratio on the property of P(OVPOSS-co-NIPAM) hybrid hydrogels

No.	Name	OVPOSS (wt%)		LCST ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{dec}^b ($^{\circ}\text{C}$)	Char yield (%)
		Feed ratio	Product ratio				
1	0-P(OVPOSS-co-NIPAM) ^a	0	0	33.7	142.0	366.7	0
2	5-P(OVPOSS-co-NIPAM)	5	2.3	33.0	142.5	385.0	6.7
3	8-P(OVPOSS-co-NIPAM)	8	4.2	32.6	142.9	385.3	7.6
4	12-P(OVPOSS-co-NIPAM)	12	9.8	30.0	145.0	383.4	10.6
5	16-P(OVPOSS-co-NIPAM)	16	12.0	—	148.0	391.3	16.3

^a0-P(OVPOSS-co-NIPAM) represents PNIPAM hydrogel with MBA as crosslinking agent; ^bData were taken to be the temperature at 10 % weight loss.

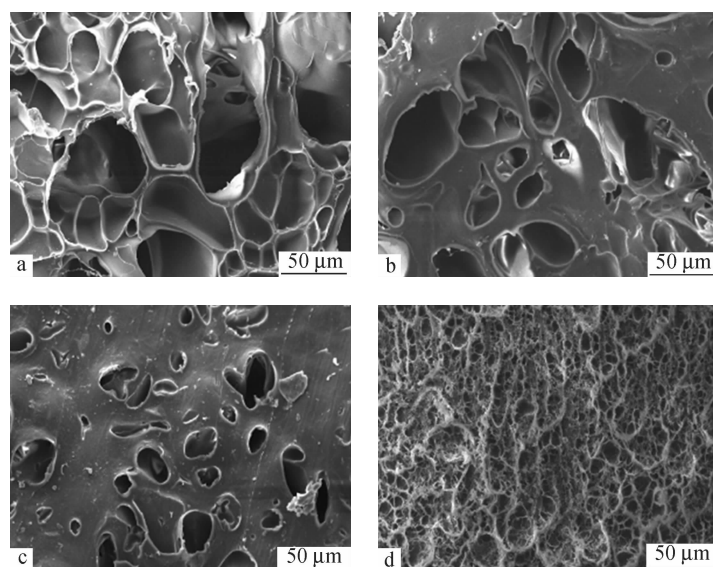


Fig. 2 SEM images of P(OVPOSS-co-NIPAM) hybrid hydrogels

a) 5-P(OVPOSS-co-NIPAM); b) 8-P(OVPOSS-co-NIPAM); c) 12-P(OVPOSS-co-NIPAM); d) 16-P(OVPOSS-co-NIPAM)

通过 XRD (图 3) 可以研究 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的微观结构及 OVPOSS 在水凝胶中的分散性. 由 OVPOSS 的 XRD 衍射图可以看出, OVPOSS 粉末为典型的晶体结构, 9.9° (0.9 nm) 处尖而强的衍射峰对应于 100 峰位. 在 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶中, 当 OVPOSS 含量较低时, 5-P(OVPOSS-co-NIPAM) 和 8-P(OVPOSS-co-NIPAM) 的 XRD 衍射曲线均表现为宽的漫散射峰, 说明所合成的杂化水凝胶的结构为无定形态, 当 OVPOSS 含量较低时, 其笼形结构在杂化水凝胶中分散均匀, 没有产生聚集. 而在 12-P(OVPOSS-co-NIPAM) 和 16-P(OVPOSS-co-NIPAM) 的 XRD 谱图中, 除原来的漫散射峰外, 在 9.9° 处均出现了新的衍射峰, 而且随着 OVPOSS 含量的增加, 该衍射峰的强度增加, 说明了当 OVPOSS 含量较高时, 由于 OVPOSS 之间存在较强的相互作用, 在杂化水凝胶中产生了聚集^[31,32].

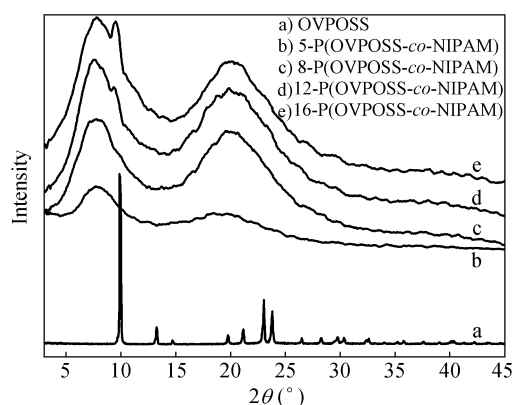


Fig. 3 X-ray diffraction spectra for OVPOSS and P(OVPOSS-co-NIPAM) hybrid hydrogels

2.3 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的相转变行为

利用 DSC 研究了 P(OVPOSS-co-NIPAM) 饱和含水凝胶的相转变行为, 如图 4 所示. 对于常规水凝胶, 在 33.7°C 附近出现了明显的吸热峰, 对

应于其体积相转变. 所合成的 P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶在 30 ~ 33℃ 均出现了吸热峰 (16-P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 除外), 但吸热峰的面积都小于常规水凝胶, 16-P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶已观察不到明显的吸热峰, 说明 P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶受热仍可表现出体积相转变行为, 但温敏性较常规水凝胶有所降低. 此外, 随 OVPOSS 投料比的增加, P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶的 LCST 也逐渐降低, 由 33.0℃ 降至 30.0℃ (表 1). 这是因为在 P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶中, 引入的憎水性的 OVPOSS 分子削弱了 PNIPAM 之间的亲水性, OVPOSS 含量越高, 疏水组分就越多, 相转变更易在较低的温度下进行, Zhuo 等报道的含硅氧烷的 PNIPAM 杂化水凝胶也发现了类似的结果^[33]. 另外, 相转变吸热峰面积的大小取决于水凝胶中水分子的含量^[34], 因此还可以看出 P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶的含水量也是随着 OVPOSS 含量的增加逐渐降低的.

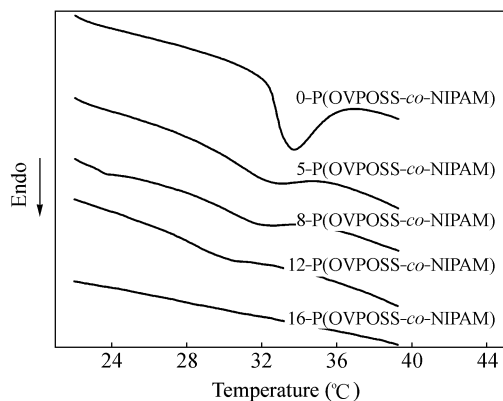


Fig. 4 DSC curves of P(OVPOSS-*co*-NIPAM) hybrid hydrogels

2.4 P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶的热性能

图 5 为 P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 干凝胶的玻璃化转变温度曲线. 从图中可以看出, 所合成的 P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶在 100 ~ 200℃ 范围内均呈现出明显的玻璃化转变, 玻璃化转变温度 (T_g) 在 142 ~ 148℃ 之间 (如表 1 所示), 均高于常规 PNIPAM 水凝胶的 $T_g = 142℃$, 而且随着 OVPOSS 含量的增加, T_g 也逐渐升高, 这是因为引入 OVPOSS 后, 生成了交联网络结构, 限制了 PNIPAM 大分子链的链段运动; 另一方面, 由于聚合物基体中的 OVPOSS 笼形结构的纳米增强作

用, 也使 P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶的玻璃化转变在更高的温度下进行^[26].

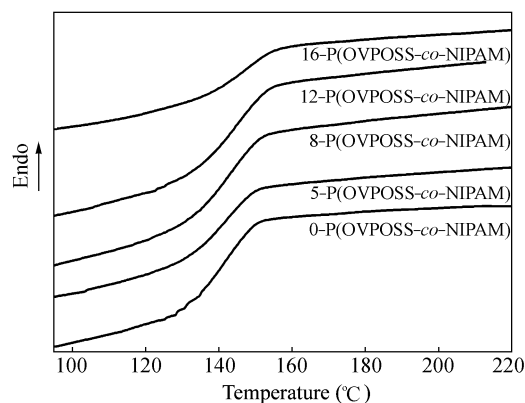


Fig. 5 T_g of P(OVPOSS-*co*-NIPAM) hybrid hydrogels

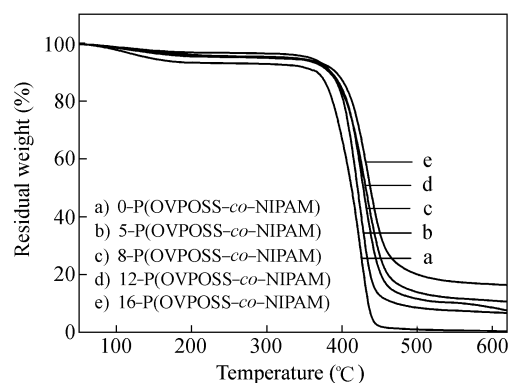


Fig. 6 TG curves of PNIPAM and P(OVPOSS-*co*-NIPAM) hybrid hydrogels

图 6 为常规 PNIPAM 水凝胶和 P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶的热重分析曲线. 由图中可以看出, P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶的降解曲线与常规水凝胶相似, 只有一个明显的失重台阶, 说明 OVPOSS 的引入并没有改变 PNIPAM 基体的热降解机理. 由表 1 可知, P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶热失重 10% 的温度 (T_{dec}) 高于常规 PNIPAM 水凝胶, 而且总体上随着 OVPOSS 含量的增加而升高. 这是由于具有优异耐热性的 OVPOSS 无机笼形结构所形成的绝缘效应, 阻碍了热量在聚合物基体内的进一步传递^[21], 从而使 P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶的热分解温度升高, 提高了 PNIPAM 的热稳定性. 对于常规 PNIPAM 水凝胶, 在 600℃ 以上已完全降解, 没有任何剩余残留量产生. 但在相同的温度范围内, 由于耐高温的 OVPOSS 无机笼形结构的存在, P(OVPOSS-*co*-NIPAM) 杂化水凝胶在

600℃以上仍有残余量产生,而且热残余量随 OVPOSS 含量增加而上升.

2.5 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶动态力学性能

图 7 为 P(OVPOSS-co-NIPAM) 饱和水凝胶在压缩模式下测得的 DMA 曲线. 由图中可知, 样品在压缩过程中, 压缩曲线在静态力达到 2 N 后呈线性状态, 符合胡克定律, 表明压缩过程是完全

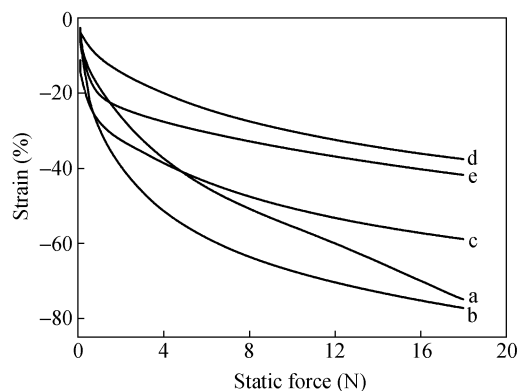


Fig. 7 DMA curves of P(OVPOSS-co-NIPAM) hybrid hydrogels

a) 0-P(OVPOSS-co-NIPAM); b) 5-P(OVPOSS-co-NIPAM); c) 8-P(OVPOSS-co-NIPAM); d) 12-P(OVPOSS-co-NIPAM); e) 16-P(OVPOSS-co-NIPAM)

弹性形变过程. 随着 OVPOSS 含量的增加, P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶在相同应力下的应变大体上呈逐渐减小的趋势, 与常规水凝胶相比, 杂化水凝胶的应变较小 (5-P(OVPOSS-co-NIPAM) 除外), 而且直至达到仪器最大静态力值 18 N, 样品均未破裂, 说明由于 OVPOSS 无机笼形刚性骨架的作用, 使 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的机械强度增强.

3 结论

采用溶液自由基聚合法合成了 P(OVPOSS-co-NIPAM) 有机-无机杂化水凝胶, 结果表明可以通过投料比来控制杂化水凝胶中 OVPOSS 的实际含量; P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的微观形貌为孔洞结构, 孔径随 OVPOSS 含量的增加逐渐减小; OVPOSS 含量的增加会引起其在共聚体系中的聚集; 所合成的 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶均具有温敏性, LCST 低于常规 PNIPAM 水凝胶; 随 OVPOSS 含量的增加, P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的 LCST 逐渐降低, T_g 逐渐升高; OVPOSS 无机笼形结构的引入改善了 P(OVPOSS-co-NIPAM) 杂化水凝胶的热稳定性和机械性能.

REFERENCES

- Chaw C S, Chooi K W, Liu X M, Tan C W, Wang L, Yang Y Y. *Biomaterials*, 2004, 25: 4297 ~ 4308
- Liu Y Y, Shao Y H, Lu J. *Biomaterials*, 2006, 27: 4016 ~ 4024
- Natalya R. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 962 ~ 990
- Todd R H, Daniel S K. *Polymer*, 2008, 49: 1993 ~ 2007
- Ozturk N, Girotti A, Kose G T, Rodríguez-Cabello J C, Hasirci V. *Biomaterials*, 2009, 30: 5417 ~ 5426
- Valessa B, Jean L V. *Curr Opin Biotechnol*, 2003, 14: 51 ~ 57
- Liang L, Liu J, Gong X Y. *Langmuir*, 2000, 16: 9895 ~ 9899
- Haraguchi K, Takehisa T. *Adv Mater*, 2002, 14: 1120 ~ 1124
- Kazutoshi H, Toru T, Simon F. *Macromolecules*, 2002, 35: 10162 ~ 10171
- Suneel B, Margaret B, David A S. *Macromolecules*, 2005, 38: 9216 ~ 9220
- Li Biao (李彪), Jiang Yongmei (姜永梅), Liu Yang (刘洋), Zhu Meifang (朱美芳). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (5): 419 ~ 423
- Varghese J M, Ismail Y A, Lee C K, Shin K M, Shin M K, Kim S I, So I, Kim S J. *Sens Actuators B: Chemical*, 2008, 135: 336 ~ 341
- Ye Z Y, Kennedy K K, Stephanie L B, David O. *Chem Mater*, 2008, 20: 3354 ~ 3359
- Xie L, Chen M, Wu L M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 4919 ~ 4926
- Baney R H, Itoh M, Sakakibara A, Suzuki T. *Chem Rev*, 1995, 95: 1409 ~ 1430
- Phillips S H, Haddad T S, Tomczak S J. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2004, 8: 21 ~ 29
- Mark J E. *Acc Chem Res*, 2004, 37: 946 ~ 953
- Zheng L, Farris R J, Coughlin E B. *Macromolecules*, 2001, 34: 8034 ~ 8039
- Choi J, Harcup J, Yee A F, Zhu Q, Laine R M. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11420 ~ 11430
- Xu H Y, Kuo S W, Lee J S, Chang F C. *Macromolecules*, 2002, 35: 8788 ~ 8793

- 21 Choi J, Kim S G, Laine R M. *Macromolecules*, 2004, 37: 99 ~ 109
- 22 Kopesky E T, Haddad T S, Cohen R E, McKinley G H. *Macromolecules*, 2004, 37: 8992 ~ 9004
- 23 Liu H, Zheng S. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1960 ~ 1964
- 24 Ruben Y K, Henryk J S, Peter E B, Alexander M S. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 879 ~ 884
- 25 Xu H Y, Yang B H, Wang J F, Guang S Y, Li C. *Macromolecules*, 2005, 38: 10455 ~ 10460
- 26 Xu H Y, Yang B H, Wang J F, Guang S Y, Li C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 5308 ~ 5317
- 27 Zhou Z, Cui L, Zhang Y, Yin N. *Eur Polym J*, 2008, 44: 3057 ~ 3066
- 28 Zhou Z Y, Zhang Y, Zeng Z, Zhang Y X. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110: 3745 ~ 3751
- 29 Lo M Y, Zhen C, Lauters M, Jabbour G E, Sellinger A. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 5808 ~ 5809
- 30 Liu F, Tao G L, Zhuo R X. *Polym J*, 1993, 25: 561 ~ 567
- 31 Gregory S C, Alan J L, Coughlin E B. *Macromolecules*, 2004, 37: 1276 ~ 1282
- 32 Zheng L, Waddon A J, Farris R J, Coughlin E B. *Macromolecules*, 2002, 35: 2375 ~ 2379
- 33 Zhang X Z, Zhuo R X. *Langmuir*, 2001, 17: 12 ~ 16
- 34 Mu J F, Zheng S X. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 307: 377 ~ 385

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC- INORGANIC HYBRID HYDROGELS BASED ON OCTAVINYL POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE AND *N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE COPOLYMER

ZHANG Xiaojing, HAN Xiniu, FANG Shaoming, LI Yadong, ZHANG Zhonghou, YAN Chunmian

(College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,
Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou 450002)

Abstract A novel series of organic-inorganic hybrid hydrogels based on (*N*-isopropylacrylamide) (NIPAM) and octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (OVPOSS) (P(OVPOSS-*co*-NIPAM)) were synthesized by solution free radical polymerization. The products were characterized by FTIR, SEM, XRD, DSC, TGA and DMA methods. The results showed that OVPOSS could be introduced into PNIPAM matrix successfully by free radical polymerization. The actual POSS content in the hybrid hydrogel could be controlled by changing the feed ratio and increased from 2.3 wt% to 12.0 wt% with increasing the feed ratio from 5.0 wt% to 16.0 wt%. Typical hole structures of hydrogels were also observed in P(OVPOSS-*co*-NIPAM) hybrid hydrogels and the size of the holes decreased with increasing POSS content. Aggregation phenomenon of OVPOSS was observed in 12-P(OVPOSS-*co*-NIPAM) and 16-P(OVPOSS-*co*-NIPAM) hybrid hydrogels. All the synthesized hybrid hydrogels showed thermosensitive property. The lower critical solution temperatures (LCST) of P(OVPOSS-*co*-NIPAM) hybrid hydrogels were lower than those of the conventional PNIPAM hydrogel and decreased gradually from 33.0°C to 30.0°C with the increase of POSS content. The introduction of the OVPOSS increased the glass transition temperature (T_g) of PNIPAM from 142.0°C to 148.0°C. The thermal stability of PNIPAM was improved and the thermal decomposition temperatures (T_{dec}) of PNIPAM increased from 385.0°C to 391.3°C, which are higher than that of the conventional hydrogel. The mechanical property of PNIPAM was also improved and the strain of P(OVPOSS-*co*-NIPAM) hybrid hydrogels under the same stress decreased with increasing POSS content.

Keywords Polyhedral oligomeric silsesquioxane, *N*-isopropylacrylamide, Organic-inorganic, Hybrid hydrogel