

· 研究简报 ·

双网络 POSS/羧甲基纤维素/PNIPAm 杂化水凝胶的制备和性能研究*

刘红霞** 张丽华 谭玉园 韦 春 吕 建 余传柏

(桂林理工大学广西矿冶与环境科学实验中心 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室
材料科学与工程学院 桂林 541004)

摘 要 八氨丙基齐聚倍半硅氧烷(POSS-NH₂)是以立方结构 Si-O-Si 为核、顶角的 8 个氨丙基为壳的有机无机杂化纳米粒子,其粒径大小与大分子链的尺度相当.羧甲基纤维素(CMC)凭借其可再生性、可生物降解性、生物相容性和水溶性成为水凝胶制备的首选材料.本研究利用 POSS-NH₂ 中的 NH₂ 基团和 CMC 中的 COOH 基团之间的氢键作用形成 POSS-CMC 嵌段共聚物,继而由于 POSS 纳米粒子的聚集而交联形成新型的 POSS/CMC 水凝胶.并在此基础上,设计制备了双网络 POSS/CMC/PNIPAm 杂化水凝胶.通过红外光谱、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、流变仪等测试手段分别对所制的 POSS 纳米粒子、POSS/CMC 和 POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶的结构和性能进行了表征.结果表明,所制备的八氨基 POSS 纳米粒子的粒径为 4 nm,并成功制备了双网络 POSS/CMC/PNIPAm 杂化水凝胶,并且其具有优异机械性能、较好的溶胀性能和快速的温度响应性.

关键词 杂化水凝胶,双网络,羧甲基纤维素,聚-N-异丙基丙烯酰胺,POSS

水凝胶是一种能在水中溶胀并保持大量水分而又不溶解的聚合物,近年来,随着科学技术的快速发展,水凝胶凭借其良好的生物相容性、高含水量以及对外界环境响应性,被广泛应用在食品、化妆品以及生物医学领域^[1~8].羧甲基纤维素(CMC)是纤维素的衍生物,其具有可再生性、可生物降解性、生物相容性和水溶性而常常被用来制备水凝胶材料.但是传统的 CMC 水凝胶的制备可采用化学交联和辐射交联的方法^[9,10].近年来,POSS 凭借其纳米尺度和 8 个顶角的功能基团,在两亲性的两嵌段或三嵌段共聚物的合成和水凝胶的制备方面引起了广泛的关注.例如, Hussain 等^[11]和 Zeng 等^[12]利用形成的 POSS-PEG-POSS 三嵌段共聚物构建了互穿网络杂化水凝胶.而 Liu 等^[13]利用 POSS-CMC 两嵌段共聚物的形成,进而制备了物理交联的 POSS/CMC 杂化水凝胶.避免了化学交联和辐射交联的缺点,为 CMC 水凝胶的制备提供了一种新颖的、快捷简便的方法.

聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)水凝胶由于其特殊的温敏性,在酶的固定、生物传感和催化、蛋白质分离提纯、药物的靶向定位及缓控释等领域得到日益广泛的应用^[14~17].但是其凝胶材料硬度大,而脆性大韧性较差,所以制备具有优异机械性能和快速温度响应的 PNIPAm 是目前研究的热点内容.

本研究中,我们在 POSS/CMC 杂化水凝胶形成的基础,通过 PNIPAm 第二网络的形成,制备了具有温敏性的双网络 POSS/CMC/PNIPAm 杂化水凝胶.这种双网络杂化结构的形成改善了单一网络水凝胶的机械强度、吸水性能,其有望在医疗、生物工程、农业、药物缓释等领域得到广泛的应用.

1 实验原料

异丙基丙烯酰胺(NIPAm)、偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)、葡萄糖酸内酯(GDL)、KH550 均为分析纯,购自于阿

* 2013-06-14 收稿,2013-08-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 2126400,21204013)、广西省自然科学基金(基金号 2012GXNSFBA053153,2013GXNSFDA019008)和广西矿冶与环境科学实验中心项目(项目号 KH2012YB001)资助.

** 通讯联系人,E-mail:aozihx@aliyun.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13205

拉丁;羧甲基纤维素(CMC),实验室自制;实验所用水均为蒸馏水.

2 试样制备与测试

2.1 八氨基 POSS 的制备

在 Feher 等^[18]的方法上加以改进:将 90 mL 无水甲醇、5 mL KH550、7.5 mL HCl 加入到 250 mL 的三口烧瓶中搅拌均匀后升温至 70 ℃ 回流反应 19 h. 然后往反应液中加入等体积的四氢呋喃进行,得白色沉淀产物,并用四氢呋喃多次洗涤以除去其它杂质. 最后用甲醇溶解白色沉淀,即得到 POSS-NH₂ 的甲醇溶液.

2.2 POSS/CMC 水凝胶的制备

按参考文献[13]中所提到的方法进行. 取 0.2 mL 0.1% 的 POSS 甲醇-NaOH 分散液(pH 值约为 11~12)加入到 1.6 mL 浓度为 0.025 g/mL 的羧甲基纤维素(CMC)水溶液中,搅拌均匀. 最后加入 0.2 mL 新配制的葡萄糖酸内酯(GDL)溶液(0.014 g/0.1 mL),摇匀,静置,即制得 POSS/CMC 水凝胶.

2.3 聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)水凝胶的制备

将 0.2 g NIPAm、0.002 g BIS 加入到 2 mL 水中搅拌溶解后,加入 0.005 g 的 V-50 并避光搅拌使其溶解. 然后将溶液除氧、超声除气泡后置于阳光下在冰水浴中反应 10 min,即制得 PNIPAm 水凝胶.

2.4 POSS/CMC/PNIPAm 双网络杂化水凝胶的制备

第一步:将 0.2 g 的 NIPAm、0.004 g 的 BIS 加入到 1.6 mL 的 CMC 溶液(0.025 g/mL)中,搅拌使其完全溶解,然后加入 0.2 mL 0.1% 的 POSS 甲醇-NaOH 分散液(pH 值约为 11~12),混合均匀后再加入 0.2 mL 新配制的葡萄糖酸内酯(0.014 g/0.1 mL)溶液,摇匀,静置. 第二步:在上述体系中加入 0.1 mL 的 V-50(0.1 g/mL)摇匀并除氧后,置于阳光下在冰水浴中反应 10 min,可得到 POSS/CMC/PNIPAm 杂化水凝胶.

2.5 测试与性能表征

POSS 的结构与形貌分析:红外光谱的测试使用美国 NICOLET NEXUS 470 型傅立叶红外光谱仪, KBr 压片法制样. POSS 的形貌表征是通过把 POSS 的甲醇溶液滴在云母片上干燥后在俄罗斯 NT 公司的 MDT-NT 扫描探针显微镜上进行的.

凝胶形貌分析:将所得的 PNIPAm、POSS/

CMC、POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶样品分别切成约 1 mm × 1 mm × 1 mm 大小,冷冻干燥后,用导电胶黏贴在铜柱上面并进行喷金处理,然后采用 S-4800 型(Hatachi, Japan)场发射扫面电镜进行观察.

流变性能的测试:采用美国 TA 公司的 TA1500 型旋转流变仪进行测试,夹具为直径 25 mm 的不锈钢锥板. 测定温度为 (30 ± 0.1) ℃. 首先对试样进行动态应变扫描,以确定线黏弹性响应的应变范围,所用角频率 $\omega = 1$ rad/s,应变 γ 为 0.1% ~ 100%. 然后在线性范围内,选取较大的应变以保证产生足够的力矩,对试样进行恒温动态频率扫描,得到 G' , G'' - ω 谱图, ω 范围为 0.1 ~ 100 rad/s.

溶胀性能测试:用称重法测定水凝胶在 25 ℃ 时的平衡溶胀比(SR),取一定质量(W_0)的干凝胶样品浸泡于相同体积的蒸馏水中,使其溶胀. 每隔一定时间取出水凝胶用滤纸拭干表面的水分后称重,直到水凝胶的质量不再变化,记作 W_t . 则凝胶的溶胀比为: $SR = (W_t - W_0) / W_0$.

温敏性能测试:将水凝胶制成 25 mm × 2 mm 薄圆片形并置于蒸发皿上,在室温(27 ℃)下从 3 个不同角度测量水凝胶的直径,取平均值记作 D_0 . 然后把样品放置于可程序控温的烘箱中,在不同温度 T 时,按上述方法测量样品直径,记作 D_T . 则水凝胶的温敏性能用样品在不同温度下的相对直径(D_T/D_0)来表示.

3 POSS-NH₂ 的结构与形貌

图 1 为我们所制得的 POSS-NH₂ 的红外谱图. 从图中可知,在 3443 cm⁻¹ 处的吸收峰为 N—H 的伸缩振动吸收峰;在 1121 cm⁻¹ 处有尖锐的峰,为 POSS 的笼形 Si—O—Si 结构的伸缩振动特

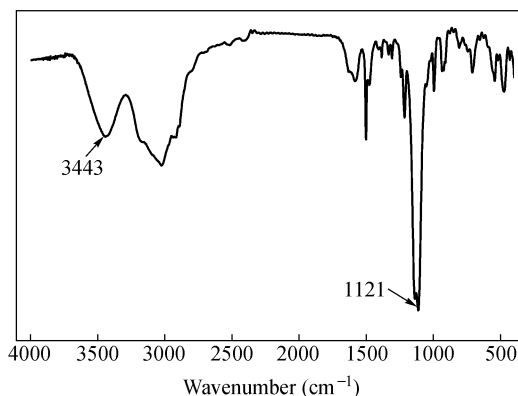


Fig. 1 FTIR spectrum of POSS-NH₂

征峰^[19]. 由此可见,我们制得了具有笼形结构的八氨基齐聚倍半硅氧烷(POSS-NH₂).

为了进一步分析 POSS-NH₂ 的结构与形貌,我们把 POSS-NH₂ 分散在甲醇溶液中,通过原子力显微镜测试了其粒度大小. 图 2(a) 和 2(b) 分

别为所制得的 POSS-NH₂ 的原子力显微镜照片和黑色线条处粒子的高度分析线性图. 从图中可以看出,所制得的 POSS-NH₂ 具有约 4 nm 左右的粒径,与 POSS 分子的大小(3 nm)相差无几,也与大分链的尺度.

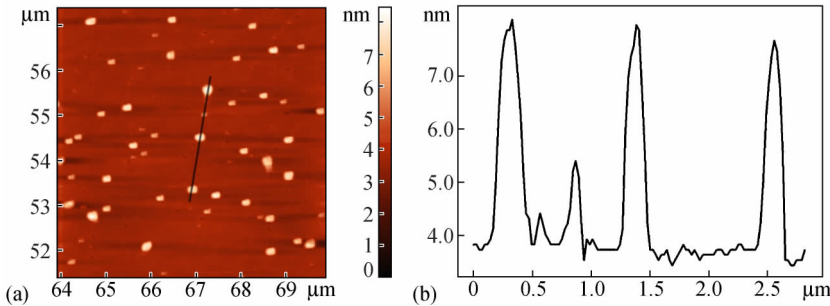


Fig. 2 (a) AFM height image of the synthesized POSS-NH₂ nanoparticles and (b) the height profile along the line in (a)

4 凝胶的结构与形貌

在我们的前期研究中,带有一NH₂ 的 POSS 与带有一COOH 的 CMC 大分子之间可通过氢键作用形成 POSS-CMC 嵌段聚合物,进而由于 POSS 纳米粒子的聚集形成 POSS/CMC 水凝胶^[13]. 因此,我们在 POSS/CMC 水凝胶网络形成的基础上,通过加入 NIPAm 单体、引发剂和交联剂来制备 POSS/CMC/PNIPAm 双网络杂化水凝胶. 图 3 为所制备的 POSS/CMC、PNIPAm、POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶的照片. 从图 3 中可以明显看出 3 种水凝胶的形成,表明我们成功制备了双网络的 POSS/CMC/PNIPAm 杂化水凝胶,但其相对于单一的 POSS/CMC 和 PNIPAm 水凝胶有点不是很透明,究其原因可能是 POSS/CMC 和 PNIPAm 2 种凝胶的对光的折射率不同或者双网络凝胶中可能存在微观相分离. 同时,实验过程中,还发现所制得的 POSS/CMC/PNIPAm 双网络杂化水凝胶比单一的 PNIPAm 和 POSS/CMC 杂化水凝胶有较

好的力学性能.

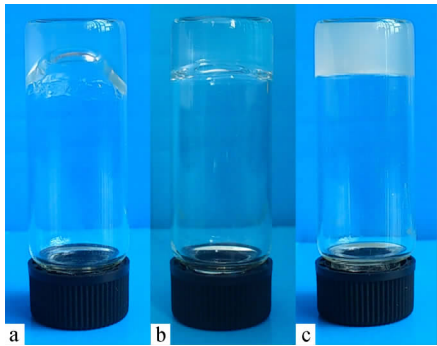


Fig. 3 Photos of POSS/CMC (a), PNIPAm (b) and POSS/CMC/PNIPAm (c) hydrogel

图 4 是 POSS/CMC、PNIPAm、POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶的扫描电子显微镜照片. 从图中我们可以清晰地看到 3 种水凝胶所形成的孔隙结构. POSS/CMC 水凝胶的孔隙结构较大,而化学交联的 PNIPAm 水凝胶的孔隙结构很小. 而 POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶的孔隙结构介于两者之间.

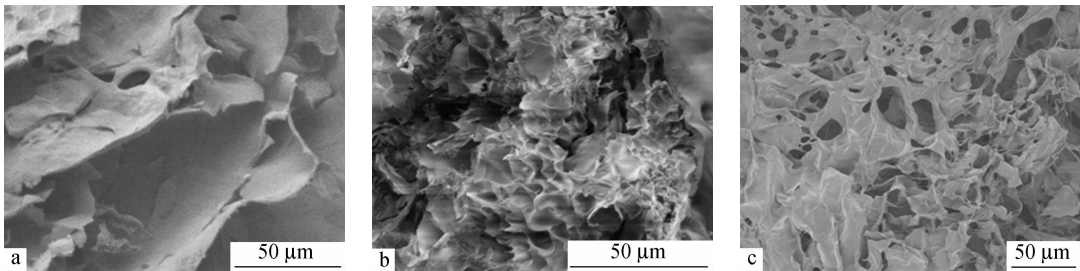


Fig. 4 SEM images of POSS/CMC (a), PNIPAm (b) and POSS/CMC/PNIPAm (c) hydrogels

5 凝胶的性能

5.1 流变性能

图 5 为 POSS/CMC、PNIPAm、POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶的动态频率扫描结果. 从图中可以看出,3 种水凝胶的储能模量和损耗模量都出现了平台区,并且 $G' > G''$,进一步说明了 3 种凝胶已经形成稳定的交联网络结构. 其中 POSS/CMC 水凝胶的储能模量为 300 Pa,说明单纯的物理交联的 POSS/CMC 水凝胶的交联密度还是较低的. 而由化学交联得到的 PNIPAm 水凝胶的模量达到了 7500 Pa,说明其交联密度较高. 而 POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶的模量虽然约为 2800 Pa,介于 POSS/CMC 与 PNIPAm 之间,其交联密度反而比纯的 PNIPAm 凝胶的有所降低. 这主要是由于 POSS/CMC 水凝胶第一网络的存在,可能限制了 NIPAm 的聚合和交联过程,大大降低第二网络 PNIPAm 的交联密度,但相对于单一的物理交联的 POSS/CMC 水凝胶,其交联密度又有所增加.

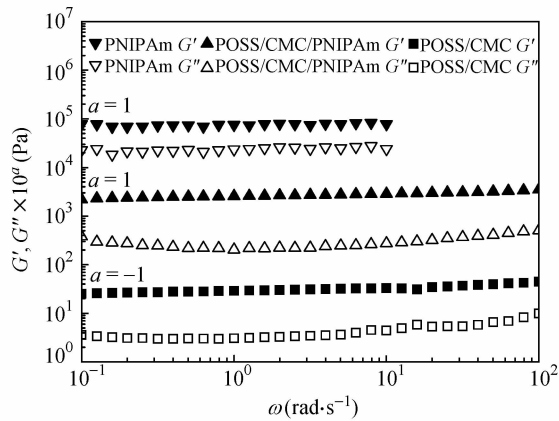


Fig. 5 Angular frequency dependence of storage modulus G' (solid symbol) and loss modulus G'' (open symbol) for POSS/CMC (a), PNIPAm (b) and POSS/CMC/PNIPAm (c) hydrogels

5.2 力学性能

POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶具有相当好的力学性能. 在施加相同的外力时, POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶被压缩而发生变形,而 PNIPAm 水凝胶则完全破碎,而当外力撤去后, POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶仍然能恢复其原来形貌(见图 6(a), 6(b) 和 6(c)). 究其原因可能是 POSS/CMC 网络与 PNIPAm 网络之间的相互作用的结果,一方面 POSS/CMC 网络的存在降低了 PNIPAm 网络的交联密度, CMC 大分子长链的收缩和伸展来抵消或消耗外界施加的作用力,使

POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶具有一定的弹性. 同时化学交联的 PNIPAm 网络的存在增加了单一的物理交联的 POSS/CMC 水凝胶的强度. 所以物理交联的 POSS/CMC 和化学交联的 PNIPAm 两种网络的使 POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶的网络结构更加完善,表现出良好的力学性能.

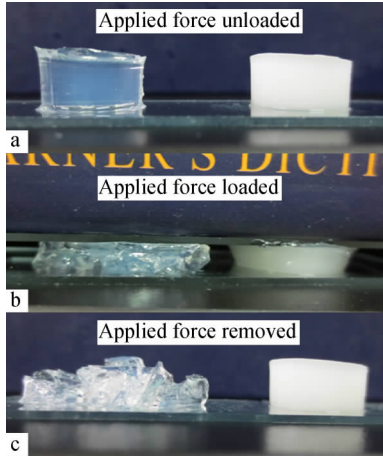


Fig. 6 Photos of PNIPAm (left) and POSS/CMC/PNIPAm (right) hydrogels under different conditions: (a) applied force unloaded, (b) applied force loaded and (c) applied force removed

5.3 溶胀性能

表 1 为 POSS/CMC、PNIPAm、POSS/CMC/PNIPAm 3 种水凝胶溶胀平衡后的溶胀比测试结果. 从表中可以看出,POSS/CMC 水凝胶的溶胀性能最好,溶胀比高达 37. 而 POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶的溶胀性能比单一的 PNIPAm 水凝胶的要好一些,其溶胀比为 20. 究其原因可能是 CMC 的吸水溶胀性能主要取决于其大分子链上的羧基与水分子的相互作用,而使分子链呈扩展构象^[20]. POSS/CMC 水凝胶结构其交联密度低, CMC 分子链可与水分子相互作用,而使 POSS/CMC 水凝胶表现出优异的吸水溶胀性能. 而交联密度大的 PNIPAm 凝胶则具有最小的溶胀比. 在 POSS/CMC/PNIPAm 双网络杂化水凝胶中由于亲水性大分子 CMC 的引入而使其溶胀性能得到提高,但由于第二网络 PNIPAm 的存在又使其的溶胀性能低于单一的 POSS/CMC 水凝胶.

Table 1 Swelling ratio of three hydrogel samples

Sample	Swelling ratio
POSS/CMC	37
PNIPAm	13
POSS/CMC/PNIPAm	20

5.4 温敏性能

图 7 为 POSS/CMC、PNIPAm、POSS/CMC/PNIPAm 3 种水凝胶的相对直径与温度之间的关系.从图 7 中可以看出,随着温度的升高,POSS/CMC/PNIPAm 双网络杂化水凝胶比单一的 PNIPAm 水凝胶,在凝胶尺寸上的变化更加明显.说明了 POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶比 PNIPAm 水凝胶具有较快和较大的温度敏感性能.可能的原因,虽然亲水性大分子 CMC 的引入由于其亲水作用会影响水从凝胶中的挤出,降低水凝胶对温度的敏感性^[20].但是在 POSS/CMC/PNIPAm 双网络杂化水凝胶中,由于温度的升高 PNIPAm 分子链发生收缩的过程中,有可能还使 POSS 纳米粒子进一步发生聚集,从而导致 CMC 大分子链有聚拢的趋势(如图 8 所示),迫使水进一步从凝胶中挤出,影响凝胶体积的变化成度.因此,此时 CMC 的

存在反而使 POSS/CMC/PNIPAm 水凝胶对温度有更明显的敏感性能.

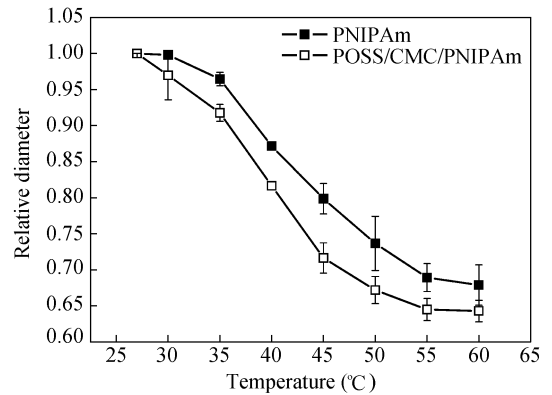


Fig. 7 Relationship of retative diameter of POSS/CMC (a), PNIPAm (b) and POSS/CMC/PNIPAm (c) hydrogels with temperature

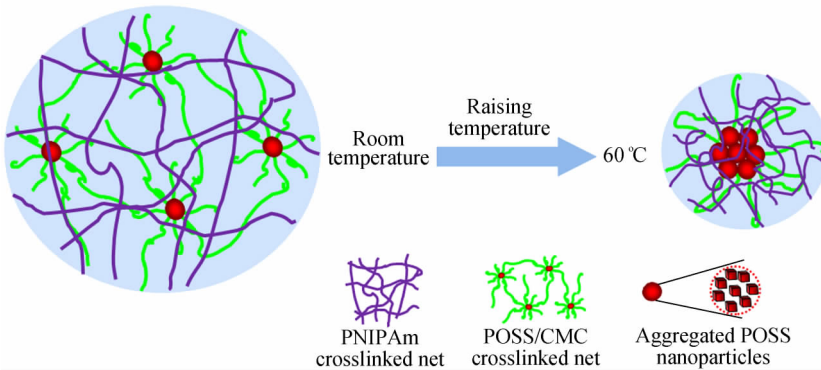


Fig. 8 The illustration of shrinkage of POSS/CMC/PNIPAm hydrogel during increasing temperature

6 结论

本文通过一种简单快捷的方法制备了新颖的 POSS/CMC/PNIPAm 双网络杂化水凝胶.即在物理交联的 POSS/CMC 第一网络形成的基础上,加入 NIPAm 单体引发聚合交联后得到第二网络,成

功制备了 POSS/CMC/PNIPAm 双网络杂化水凝胶.此水凝胶具有良好的机械性能,比单一的 POSS/CMC 水凝胶有较好的强度,又比单一的 PNIPAm 水凝胶有较好的韧性.同时其溶胀性能和温度敏感性能都比单一的 PNIPAm 要好.

REFERENCES

- 1 Bajpai A K, Shukla S K, Bhanu S, Kankane S. Prog Polym Sci, 2008, 33 (11): 1088 ~ 1118
- 2 Angelopoulou A, Efthimiadou E K, Kordas G. Mater Lett, 2012, 74: 50 ~ 53
- 3 Ikeda M, Yoshii T, Matsui T, Tanida T, Komatsu H, Hamachi I. J Am Chem Soc, 2011, 133 (6): 1670 ~ 1673
- 4 Ji C D, Shi J. Mater Lett, 2012, 72: 110 ~ 112
- 5 Zhou L, He B Z, Zhang F A. ACS Appl Mater Inter, 2012, 4 (1): 192 ~ 199
- 6 White C J, McBride M K, Pate K M, Tieppo A, Byrne M E. Biomaterials, 2011, 32 (24): 5698 ~ 5705
- 7 Kim J, Peng C C, Chauhan A. J Control Release, 2010, 148 (1): 110 ~ 116
- 8 Liao B, Christoforou N, Leong K W, Bursac N. Biomaterials, 2011, 32 (35): 9180 ~ 9187
- 9 Chang C Y, Zhang L N. Carbohydr Polym, 2011, 84 (1): 40 ~ 53
- 10 Pasqui D, Atrei A, Giani G, Cagna M D, Barbucci R. Mater Lett, 2011, 65: 392 ~ 395

- 11 Hussain H, Tan B H, Seah G L, Liu Y, He C B, Davis T P. *Langmuir*, 2010, 26(14):11763 ~ 11773
- 12 Zeng K, Wang L, Zheng S X. *J Phys Chem B*, 2009, 113(35):11831 ~ 11840
- 13 Liu H X, Huang S J, Li X J, Zhang L H, Tan Y Y, Wei C, Lv J. *Mater Lett*, 2013, 90:142 ~ 144
- 14 Zhang Jing(张静), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (3):307 ~ 312
- 15 Zhou L, Zhang F A. *Mater Sci Eng C*, 2011, 31:1429 ~ 1435
- 16 Song Qiusheng(宋秋生), Zhu Xiaofei(朱小飞), Yang Yang(杨洋). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (4):440 ~ 445
- 17 Li Cong(李聪), Zhang Zhe(张喆), He Chaoliang(贺超良), Zhuang Xiuli(庄秀丽), Chen Li(陈莉), Cai Qing(蔡青), Xue Yan(薛妍), Zhang Bin(张宾), Wang Shizhen(王世振), Meng Weiyang(孟维艳), Chen Xuesi(陈学思). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (7):778 ~ 783
- 18 Feher F J, Wyndham K D. *Chem Commun*, 1998, (3):323 ~ 324
- 19 Xue Yuhua(薛裕华). Preparation, Characterization and Properties of Polymer/POSS Nano-hybrid Materials(POSS 基聚合物纳米材料的制备表征及性能). Doctoral Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文), 2010
- 20 Yu Yueqin(于跃芹), Li Yanshun(李延顺), Zhu Chunjing(朱纯静), Liu Lingxiu(刘玲秀). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2011, 27(2):13 ~ 14

FABRICATION AND PROPERTIES OF DOUBLE NETWORK POSS/CMC/PNIPAM HYBRID HYDROGEL

Hong-xia Liu, Li-hua Zhang, Yu-yuan Tan, Chun Wei, Jian Lv, Chuan-bai Yu

(Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment; Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals, Ministry of Education; College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract A novel polyhedral oligomeric silsequioxane/carboxymethyl cellulose (POSS/CMC) hybrid hydrogel was first fabricated by the aggregation of POSS-NH₂ nanoparticles and the formation of POSS-CMC hybrid block copolymers, which was driven by the hydrogen bonding interactions between the amino groups of POSS-NH₂ and the carboxyl groups of CMC. Novel double network POSS/CMC/PNIPAm hybrid hydrogel was further designed and fabricated by the synthesis of the second network of poly-*N*-isopropylacrylamide. The structure and morphology of the obtained POSS nanoparticles and POSS/CMC/PNIPAm hybrid hydrogel were respectively characterized by Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), atom force microscopy (AFM), scanning electronic microscopy (SEM), rheometry and so on. Meanwhile, the mechanical and swelling properties of double network POSS/CMC/PNIPAm hybrid hydrogel were also studied. The results presented that the obtained POSS-NH₂ nanoparticles had a diameter of 4 nm. Double network POSS/CMC/PNIPAm hybrid hydrogel had been successfully fabricated, and it had good mechanical properties, swelling ratio and more rapid temperature response than PNIPAm hydrogel.

Keywords Hybrid hydrogel, Double network, CMC, Poly-*N*-isopropylacrylamide, POSS