

2.9 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.0 ($-\text{NHCOO}-\text{CH}_2-$), 5.9 ~ 6.3 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 7.1 ($\text{N}-\text{H}$). 根据原料配比及 P(U) 的理想结构式可求出其分子量约为 1500.

水凝胶的合成是按表 1 的比例, 将一定量的 P(U) 及 NIPAAm 加入反应管中, 同时加入过硫酸铵 (APS, 5wt%) 和四甲基乙二胺 (TMED, 2.5wt%), 于 60℃ 的水浴中反应一定时间后, 取出透明有弹性的胶冻物, 在去离子水中浸泡 24 h, 以除去残留在表面的溶剂和杂质, 放入真空烘箱中烘干后备用.

2 干态凝胶的结构及形态

由于阴离子型 P(U) 同时充当了交联剂的作用, 通过改变原料配比, 可以控制水凝胶的网络密度及不同敏感基元的含量. 以 DSC 谱图来研究不同组分的相容性已在互穿聚合物网络体系中得到广泛应用^[7]. 本文以 DuPont 2400 型示差扫描量热分析仪测定各干态凝胶的 DSC 谱图, 结果表明所有测定样品的 DSC 谱图上均只出现一个 T_g 峰, T_g 值见表 1 所示, 可见 T_g 值随 NIPAAm 含量的增加而增加, 显然, 两组分间通过化学反应的“强迫互容”作用, 得到了相容性良好的水凝胶. 同时, 所有干态凝胶均具有良好的透明性.

Table 1 Influence of the composition on the T_g 's of the dried hydrogels

No	P(U)/NIPAAm (Weight ratio)	T_g (°C)
H1	5/0	4.9
H2	4/1	8.2
H3	3/2	-
H4	1/1	30.9
H5	2/3	-
H6	1/4	40.0

采用 Hitachi-S530 扫描电子显微镜观察干凝胶 H1 和 H4 的截面形态, 结果分别见图 1 和图 2, 可见由单独 P(U) 形成的凝胶 H1 外观均匀而致密, 而 H4 中存在大量孔洞, 表明凝胶的网络致密

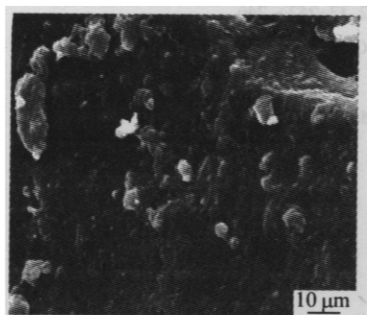


Fig. 1 SEM photograph of H1

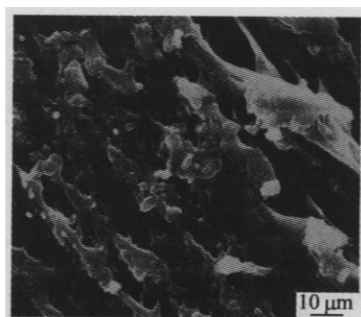


Fig. 2 SEM photograph of H4

程度随着 NIPAAm 的引入而降低, 同时没有观察到明显的微相分离结构, 这进一步说明两组分间相容性良好.

3 水凝胶的 pH 敏感性

将干凝胶称重 (m_0) 后, 分别放入 26℃ 下的纯水、pH = 3 的缓冲溶液和 pH = 11 的缓冲溶液中, 浸泡 12 h 达到吸水平衡后取出, 用滤纸吸干表面水后称重 m , 以 $SR = (m - m_0)/m_0$ 求出平衡溶胀比 (Swelling ratio, 简称为 SR), 结果见表 2 所示. 可见, 在各种介质中, 随着 P(U) 含量的降低, SR 先是逐步递减, 当 P(U)/NIPAAm 重量比为 1/1 时, SR 达到最低值, 继续减少 P(U) 的用量, SR 却呈现增加趋势. 由于水凝胶的 pH 敏感性是由网络中的羧基含量及网络密度共同决定, 在高 P(U) 用量下, SR 主要受羧基含量的影响; 而在低 P(U) 用量下, SR 主要受网络密度影响, 因此出现了一个最低的 SR 值.

Table 2 pH sensitivity of various hydrogels

No	Swelling ratio in different media		
	pH = 3	pH = 7	pH = 11
H1	2.90	9.33	16.11
H2	2.29	9.10	15.50
H3	1.44	8.70	14.50
H4	0.82	7.60	13.00
H5	0.92	8.10	14.11
H6	2.85	9.80	15.00

4 水凝胶的温度敏感性

在不同 pH 环境中, 测定 H4 凝胶的 SR 随温度的变化关系, 结果见图 3 所示, 可见该水凝胶在中性和碱性环境中都具有明显的温度敏感性, 其低临界溶液温度 (LCST) 均出现在大约 27℃, 低于 NIPAAm 均聚物的 LCST (32℃), 进一步升高温度, SR 开始缓慢增加, 显示出阴离子型水凝胶的特性. 而在酸性环境中, 由于水凝胶强烈收缩, 其温度敏感性不明显.

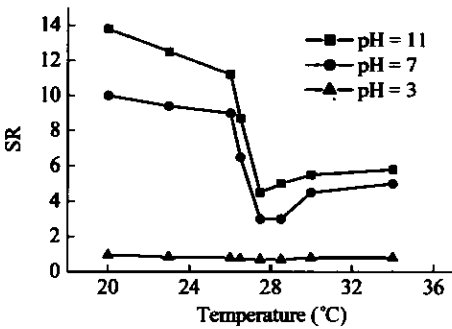


Fig. 3 Influence of temperature on the swelling ratio of hydrogel H4 under various pH

5 水凝胶中水的状态分析

采用 DSC 分析法^[8], 将达到吸水平衡后的凝胶取出, 用滤纸擦去表面的水后放入样品池中, 密封样品池, N₂ 保护下以升温速率 2 K/min 从 -30℃ 升至 40℃. 可冻结水的含量 (Q_f) 由水凝胶样品在 0℃ 左右的焓变测出, 即由公式 $Q_f = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100\%$ 求得, 其中 ΔH 为水凝胶由 DSC 测出的吸热峰的面积算出的单位质量的焓变, 而 ΔH_0 为纯水的单位质量的焓变, 为 320 J/g. 水凝胶中全部水含量 $Q = [SR / (SR + 1)] \times 100\%$, 不可冻结水的含量 (Q_u) 则由 Q 与 Q_f 的差求出.

在吸水饱和状态下, 分别测定 H2、H4 和 H6 的 DSC 谱图, 结果表明所有谱图只出现一个对称的吸热峰(在温度 T 处), 即水凝胶中可冻结自由水的吸热峰, 说明此类水凝胶的可冻结水都是可冻结自由水. 根据 DSC 结果可计算各样品的不同

水含量, 结果总结如表 3 所示. 可见, 可冻结自由水的含量大大高于不可冻结水含量, 并且受凝胶组成影响较小.

Table 3 Freezable and nonfreezable water in various hydrogels					
No	T (°C)	ΔH (J/g)	Q (%)	Q_f (%)	Q_u (%)
H2	1.79	265.2	90.1	82.9	7.2
H4	2.29	258.8	88.4	80.9	7.5
H6	1.86	249.9	90.7	78.1	12.6

Table 4 Influence of the composition on photopermeation status and strength of the swelled hydrogels

No	SR	Photopermeation status	Gel strength($\Delta V\%$)
H1	0.81	Transparent	3.7
H2	0.81	Transparent	4.9
H3	0.80	Transparent	17.5
H4	0.77	Translucent	23.7
H5	0.79	Translucent	49.1
H6	0.80	Translucent	Broken

6 水凝胶的强度

参考文献[9]的方法, 在直径 15 mm、高度 10 mm 的柱状凝胶上加载 250 g 砝码, 以凝胶体积的收缩率($\Delta V\%$)来反映凝胶强度大小. 由于凝胶强度随其吸水量的增加而降低, 测定凝胶强度时, 应将水凝胶的吸水率 SR 控制在基本相同. 测定不同组成对水凝胶透明性及强度的影响, 结果于表 4 所示. 可见, 随着 P(U)/NIPAAm 比例的降低, 水凝胶由透明状逐步过渡到半透明状, 并且体积收缩率逐渐增大, 直至凝胶破裂, 表明聚氨酯的引入可改善水凝胶的强度.

REFERENCES

1 Hennink W E, van Nostrum C F. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2002, 54: 13 ~ 36
2 Hoffmas A S. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2002, 54: 3 ~ 12
3 Petrin P, Tanzi M C. *J Material Science: Material in Medicine*, 1999, 10: 635 ~ 639
4 Lai Y C. *J Applied Polymer Science*, 1996, 60: 1193 ~ 1199
5 Byung K K, Sang H P. *J Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37: 2703 ~ 2709
6 Liu X H, Tang L M, Dai Y, Wang X G, Liu D S. *Polymer for Advanced Technologies*, 2002, 13: 242 ~ 246
7 Klempner D, Sperling L H, Utracki L A. *Interpenetrating Polymer Networks*. Washington D C: Am Chem Soc, 1994. 168 ~ 169
8 Chandy M C, Rajasekharan Pillai V N. *Polymer International*, 1995, 37: 39 ~ 45
9 Zhang Y Q (张艳群), Ha H F (哈鸿飞). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2001, (4): 485 ~ 488

NOVEL pH AND TEMPERATURE-SENSITIVE HYDROGELS

TANG Liming, DAI Yu

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract New pH and temperature-sensitive hydrogels have been synthesized through copolymerization of anionic acrylate polyurethane prepolymer (P(U)) and *N*-isopropyl acrylamide (NIPAAm) under various feed ratios. Single glass transition temperature was noticed from the DSC curves of the dried hydrogels, indicating of good miscibility between the two components. The pH sensitivity was much affected by the composition of the hydrogels and a lowest swelling degree was shown in hydrogel H4 with P(U)/NIPAAm feed ratio of 1/1. Hydrogel H4 also possessed lower critical solution temperature (LCST) of about 27°C at both pH = 11 and pH = 7 solutions. In the equilibrium hydrogel, most of the absorbed water was freezable water with its content little affected by the hydrogel composition. Furthermore, the gel strength was improved with incorporating more P(U) chains into the hydrogel.

Key words Hydrogel, pH and temperature sensitivity, Polyurethane, *N*-Isopropyl acrylamide