

快速响应的温敏性聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)水凝胶

Ⅱ.热力学行为及水的状态研究*

刘晓华 王晓工** 刘德山

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 对使用 CaCO_3 为成孔剂合成的快速响应的温敏性聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPA)水凝胶进行了热力学行为和水状态研究.热力学研究表明,多孔结构的 PNIPA 水凝胶的平衡膨胀比随着反应物中 CaCO_3 含量的增加而增加,随着交联剂浓度的增加而显著减小,但相转变温度均不受影响.在水溶液中加入 NaCl 则使 PNIPA 水凝胶的相转变温度(LCST)线性减小.利用 DSC 分析了水凝胶中水的存在状态,证明了上述多孔 PNIPA 水凝胶中存在三种不同状态的水,研究了不同 CaCO_3 粒子含量和离子强度对三种不同状态水的影响.

关键词 *N*-异丙基丙烯酰胺, 温敏性, 水

水凝胶是由高分子网络及其所包含的水共同组成的一类软湿件材料,生物体中的许多组织就具有水凝胶结构.高分子网络与水之间的相互作用对水凝胶的结构、性能有重要影响.对水凝胶中水的状态的研究表明^[1~4],水凝胶中的水的状态大致可分为两大类:可冻结水(Freezing water)和不可冻结水(Nonfreezing water),其中可冻结水又可以分为可冻结自由水(Freezing free water)和可冻结中间水(Freezing intermediate water).而水凝胶中水的运动性、冻结-熔融行为与本体水有很大差别,可冻结自由水与高分子网络的作用最弱,可在水凝胶中自由扩散;可冻结中间水比可冻结自由水具有更低的熔点温度^[5],且两者在 DSC 图上都表现出明显的吸热或放热峰.因此研究水凝胶中水的状态对深入了解水凝胶的结构与性能之间的关系有重要意义,并有助于揭示生命活动的奥秘.本文研究了以 CaCO_3 为成孔剂制得的快速响应的 PNIPA 水凝胶的热力学行为,并通过 DSC 分析着重讨论了这种多孔敏感性水凝胶中水的存在状态及其分布.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPA),自制,用苯-正己烷(1:1 V/V)混合溶剂重结晶;*N,N*-亚甲基双丙

烯酰胺(BIS),化学纯,用乙醇重结晶;过硫酸铵(APS),分析纯,用去离子水重结晶; CaCO_3 ,北京国利粉体有限公司,平均粒径 1250 目.

1.2 PNIPA 水凝胶的合成

将 0.02 mol 单体 NIPA 和一定量的交联剂 BIS 溶于 15 mL 去离子水中.加入平均粒径为 1250 目的 CaCO_3 粒子,在通 N_2 的条件下机械搅拌 20 min.加入 0.02 g 引发剂 APS,继续通 N_2 10 min.再加入 40 μL 促进剂四甲基乙二胺.继续搅拌,待体系的粘度增大后将反应物移入试管中,密封试管,使反应继续进行完全.将装有水凝胶的试管置于 40℃ 水浴中,待水凝胶均匀收缩后取出,用去离子水漂洗,除去未反应单体.将漂洗后的水凝胶用刀片切成 1~3 mm 的圆片,放入浓度为 0.1 mol/L 的盐酸溶液中,定期更换盐酸溶液,直至 PNIPA 水凝胶中的 CaCO_3 粒子被完全从 PNIPA 水凝胶中反应洗出.再用去离子水漂洗除去多余的酸即得到所需的敏感性 PNIPA 水凝胶.将凝胶置于 40℃ 去离子水中使其均匀收缩,60℃ 真空干燥至恒重后备用.

1.3 测试

1.3.1 水凝胶平衡膨胀比(SR)的测定 将给定重量的凝胶样品放入一定温度的纯水中,待达到吸水平衡后取出称重,水凝胶平衡膨胀比定义为: $SR = (\text{吸水平衡后水凝胶重量} - \text{干凝胶重})$

* 2001-07-12 收稿,2001-09-28 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59925309);** 通讯联系人

量)/干凝胶重量.

1.3.2 水凝胶中水的状态分析 采用 DSC 分析法,将干凝胶放入纯水或不同浓度的 NaCl 水溶液中,待达到吸水平衡后取出,称取 5~10 mg 的重量,用滤纸擦去表面的水后放入样品池中,密封样品池. N_2 保护下从 -30°C 升至 40°C ,升温速率 2 K/min. 纯水和不同浓度的 NaCl 水溶液也做相应的测量. 可冻结水的含量 (Q_f) 由水凝胶样品在 0°C 左右的焓变测出,不可冻结水的含量 (Q_d) 则由水凝胶中全部水含量 (Q) 与可冻结水的差计算获得. 全部水含量由下面公式 $Q = SR/(SR + 1)$ 求得,其中 SR 为上面所定义的水凝胶的平衡膨胀比;可冻结水的含量 Q_f 由下面公式 $Q_f = (\Delta H/\Delta H_0) \times 100\%$ 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 为相应的纯水或 NaCl 水溶液单位质量的焓变.

1.3.3 相转变温度 (LCST) 的测定 采用调制 DSC 分析法 (M-DSC),将达到吸收平衡的水凝胶从纯水或不同浓度的 NaCl 水溶液中取出,称取 5~10 mg 的重量,用滤纸擦去表面的水后放入样品池中,密封样品池. N_2 保护下从 10°C 升至 50°C ,升温速率 2 K/min. 所得 DSC 可逆焓变与温度关系曲线的峰值温度定义为该样品的 LCST.

2 结果与讨论

2.1 PNIPA 水凝胶的温敏性

图 1 所示为反应物中不同 CaCO_3 含量制备的水凝胶平衡膨胀比 SR 与温度的关系. 从图中可以看出,不同 CaCO_3 含量制备的水凝胶的 SR 均随温度的升高而减小,表现出典型的温敏性. 随着 CaCO_3 含量的增加,PNIPA 水凝胶的 SR 增大. 从扫描电镜中得到证实,随反应物中 CaCO_3 含量增加,水凝胶孔状结构随之增加. 水凝胶的这种孔状结构能够容纳更多的水,故水凝胶的 SR 增大. 当 CaCO_3 含量达到 0.6 mol/L 以后,合成的水凝胶的孔状结构已经接近完善,故继续增加 CaCO_3 的含量水凝胶的 SR 并没有明显的提高. 另外,从图中可以看出,尽管 CaCO_3 的加入使 PNIPA 水凝胶的 SR 发生改变,水凝胶的相转变温度并没有明显的改变,LCST 值仍为 32°C 左右. 由于水凝胶的 LCST 由聚合物链段与水之间的相互作用共同决定,因此可以认为反应物中 CaCO_3 的加入并不影响水凝

胶中聚合物链段与水之间的相互作用.

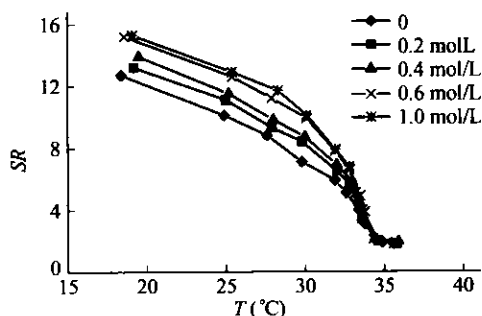


Fig. 1 Effect of CaCO_3 content on the swelling ratio (SR) of PNIPA hydrogels in pure water at different temperatures
Crosslinker concentration: 2 mol%

当交联剂浓度发生改变时,水凝胶的 SR 也随之发生改变. 由图 2 可以看出,随着交联剂含量的增加,水凝胶的 SR 减小,这是因为交联剂含量的增加将使水凝胶的交联密度增大,阻止水凝胶进一步吸水的聚合物网络收缩弹力增加. 由图中还可以看出,交联剂的增加将使 PNIPA 水凝胶的敏感性降低,但与 CaCO_3 的含量对水凝胶相转变温度的影响一样,交联剂含量的变化并不改变水凝胶的 LCST.

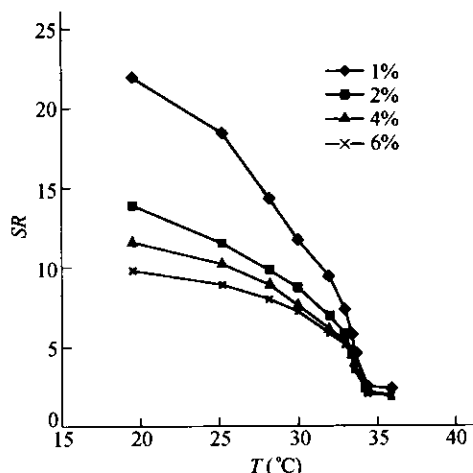


Fig. 2 Effect of BIS concentration on the swelling ratio (SR) of hydrogels in pure water at different temperatures
 CaCO_3 contents: 0.4 mol/L

盐的加入将极大地影响聚电解质水凝胶的 SR ^[6]. 作为一种非离子型的敏感性水凝胶,我们考察了水溶液中 NaCl 浓度对多孔结构的 PNIPA 水凝胶 LCST 的影响. 从图 3 可以看出,随着盐浓度的增加,PNIPA 水凝胶的 LCST 逐渐减小. 根据 Tanaka 的假设^[7],只有当水凝胶中的高分子链段

满足一定的刚性条件时,水凝胶才具有敏感性.高分子链段的刚性程度不同,水凝胶发生不连续相转变的温度也不同.因此可以推测 NaCl 的加入对 PNIPA 水凝胶 LCST 的影响是通过影响其分子链的构象而实现的.随着 NaCl 的加入,水凝胶中的高分子链段逐渐由伸展变为蜷曲,高分子链段的刚性减小,从而使水凝胶的相转变温度降低.

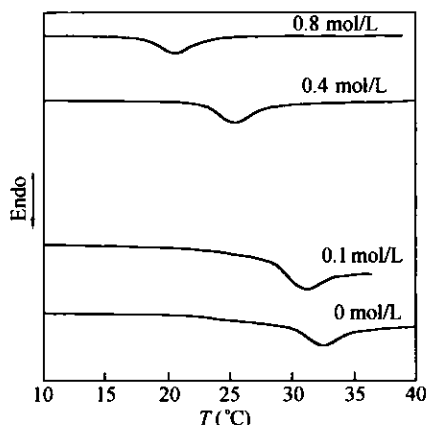


Fig. 3 DSC thermograms of PNIPA hydrogels after immersion in different content of NaCl solution

将 LCST 与 NaCl 的浓度做图得到图 4,由图 4 可以看出,在实验范围内,PNIPA 水凝胶的 LCST 随水溶液中 NaCl 浓度的增加而线性减小.

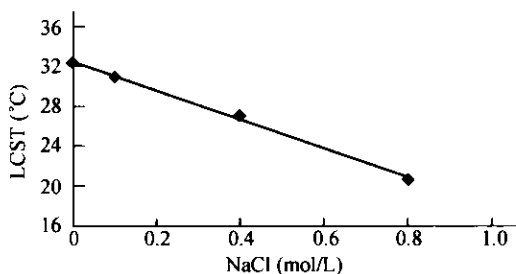


Fig. 4 Effect of NaCl content on the LCST of PNIPA hydrogels

2.2 PNIPA 水凝胶中水的状态分析

利用可冻结水在 DSC 图上表现出的明显的吸热或放热峰可以方便的对 PNIPA 水凝胶中水的状态进行分析.从图 5 可以看出,PNIPA 水凝胶在 2 K/min 升温速率下,在 -7.6°C 和 3°C 左右分别具有两个明显的吸热峰,它们分别对应水凝胶中可冻结中间水和可冻结自由水的吸热峰,而纯水在 2 K/min 升温速率下,只在 3°C 左右具有一个大的吸热峰.同时由吸收峰面积的大小可以明显看出,PNIPA 水凝胶中可冻结中间水的量远小于

可冻结自由水的量,其值大约为可冻结自由水的 3%,这说明可冻结水中绝大部分都是可冻结自由水.另外,随着反应物中 CaCO_3 含量的增加,所得水凝胶具有更多的孔洞结构和更高的吸水膨胀比,可冻结自由水的含量增加,同时其吸热峰也逐渐向高温移动.

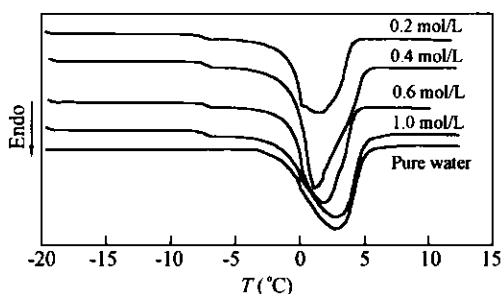


Fig. 5 DSC melting thermographs of freezing water in the PNIPA hydrogels prepared with CaCO_3 of different concentrations and immersed in pure water
The thermograph of pure water is also shown for comparison

图 6 为以不同含量的 CaCO_3 为成孔剂制备的水凝胶中水的含量分布图.从图中可以看出,随着反应物中 CaCO_3 含量的增加,水凝胶在平衡状态下可冻结水的含量逐渐增加,而不可冻结水的含量则逐渐减小,总的含水百分率增加.这是由于增加反应物中 CaCO_3 的含量,PNIPA 水凝胶的孔隙率增加,这些孔之间可以容纳更多的可冻结自由水,因此可冻结水的含量增加.另外,当 CaCO_3 的含量达到 0.6 mol/L 后,所生成水凝胶的孔洞结构已接近完全,继续增加 CaCO_3 的含量,水凝胶总的含水百分率基本不变.

当将水凝胶放入一定离子强度的盐水溶液中时,水凝胶中高分子链段的构象将由于离子强度的变化而发生改变,引起聚合物和水的相互作用发生改变,进而使水凝胶中水的含量和分布发生改变.图 7 是反应物中 CaCO_3 含量为 0.4 mol/L 的水凝胶在不同 NaCl 溶液中达到吸收平衡后的 DSC 图,可以看出,随着 NaCl 浓度的不断升高,水凝胶在 2°C 左右的吸热峰明显地向低温移动,其峰面积也不断减小,表明水凝胶中自由水的含量也在不断减小;同时,随着 NaCl 的加入,水凝胶在 -7.6°C 左右的吸热峰也完全消失,表现为可冻结中间水的消失,这说明水凝胶中的这部分可冻结中间水是比较不稳定的,即使少量离子的加入也将破坏这部分可冻结中间水.

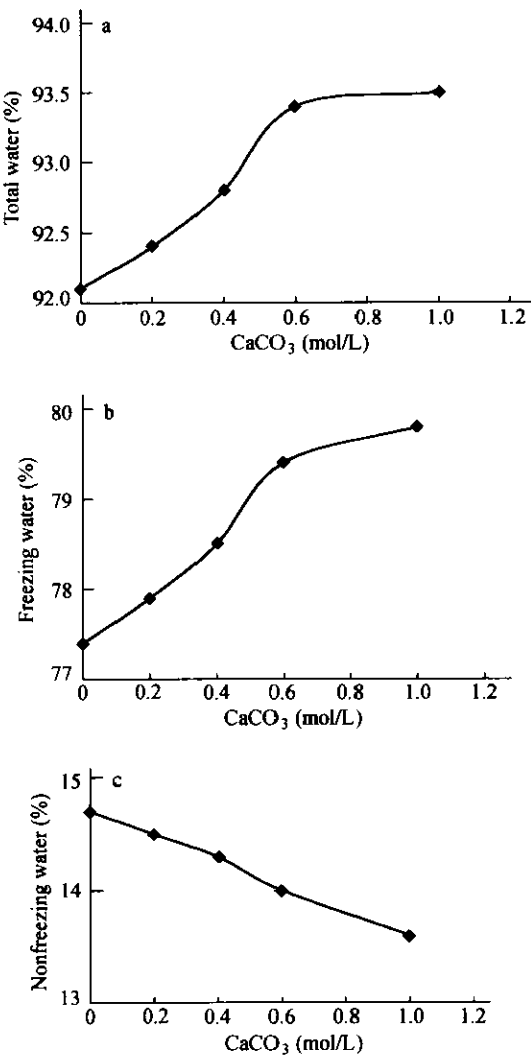


Fig. 6 Equilibrium water content of PNIPA hydrogels at 25°C as a function of CaCO_3 concentration in the polymerization medium

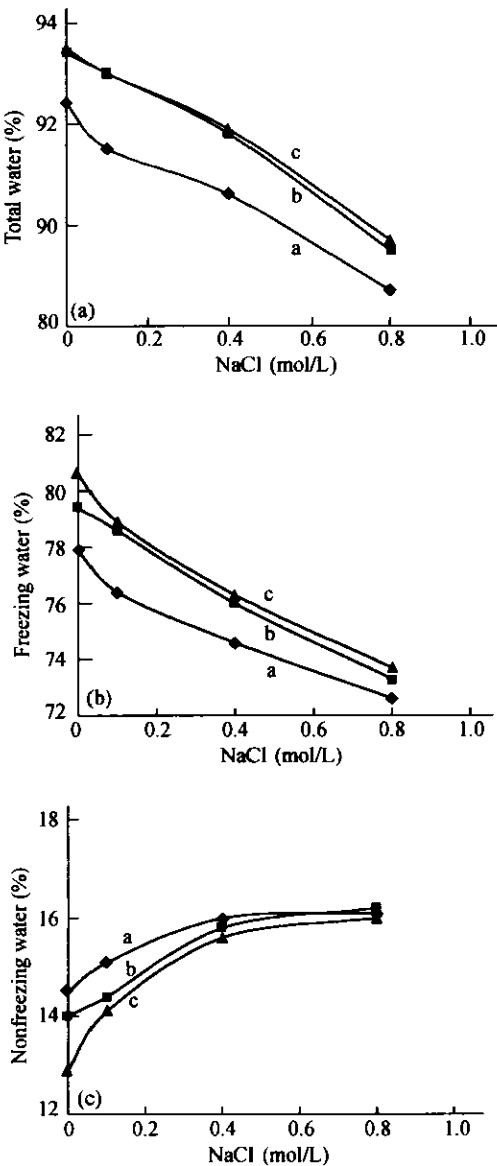


Fig. 8 Equilibrium water content of PNIPA hydrogels immersed in different concentrations of NaCl solution at 25°C CaCO_3 concentration: (a) 0.2 mol/L; (b) 0.6 mol/L; (c) 1.0 mol/L

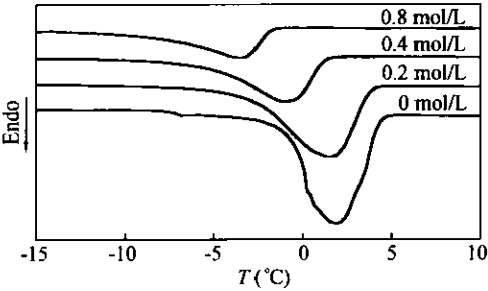


Fig. 7 DSC melting thermographs of freezing water in the PNIPA hydrogels after immersed in different concentrations of NaCl solution

从图 8 可以看出,随着反应物中 CaCO_3 含量的增加,水凝胶中平衡水的含量也随之增加,这与

前面讨论的膨胀比和 CaCO_3 含量规律是一致的。同时,从图中可以看出,水凝胶中总的含水百分率随着水溶液 NaCl 离子强度的增加而减小,可冻结水的含水百分率也随 NaCl 浓度的增加而减小,而不可冻水的含水百分率则随 NaCl 浓度的增加而略有增加。一般认为,NaCl 浓度的增加使水凝胶中高分子链变得蜷曲,高分子链间的疏水相互作用将增强,从而使高分子链和水的作用减弱,故水凝胶总的含水百分率将减小。

REFERENCES

- 1 Guan Y L, Shao L, Yao K D. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 2325 ~ 2335
- 2 Liu Y, Hugin M B. *Polymer International*, 1995, 37: 63 ~ 67
- 3 Chandy M C, Pillai V N R. *Polymer International*, 1995, 37: 39 ~ 45
- 4 Osada Y, Ross-Murphy S B. *Scientific American*, 1993, 5: 42
- 5 Lee H B, Jhon M S, Andrade J D. *J Colloid Interface Sci*, 1975, 51: 255
- 6 Lee W F, Yuan W Y. *J Appl Polym Sci*, 2000, 79: 1675 ~ 1684
- 7 Tanaka T, Fillmore D, Sun S T. *Phys Rev Lett*, 1980, 45: 1636 ~ 1639

**FAST RESPONSIVE THERMOSENSITIVE
POLY(*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE) HYDROGELS
II . THERMODYNAMIC BEHAVIOR AND WATER STATE
IN THE HYDROGELS**

LIU Xiaohua, WANG Xiaogong, LIU Deshan

(*Department of Chemical Engineering and School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Thermodynamic behavior and water state in the hydrogels were investigated for the fast responsive thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels which were prepared by adding CaCO_3 as a pore-foaming agent during the polymerization. The results indicated that the swelling ratio increased as the content of CaCO_3 in the reactants increased. The effect of crosslinking agent on the swelling ratio showed that the more the crosslinking agent content, the lower the swelling ratio. The gel phase transition temperature was not influenced by the content of CaCO_3 and crosslinking agent, but it decreased linearly as the NaCl content in water solution increased. DSC was used to study the state of water in the porous hydrogels swollen in deionized water and different content of NaCl solution. Results showed that three states of water exist in all these porous hydrogels. The effect of the content of CaCO_3 and ionic strength on the three states of water was also investigated.

Key words *N*-isopropylacrylamide, Thermosensitive, Water