

快速响应的温敏性聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)水凝胶 I. 以 CaCO_3 为成孔剂制备方法、表征及动力学研究*

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 以不同粒径的 CaCO_3 粒子为成孔剂,合成了快速响应的温敏性聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPA)水凝胶.利用扫描电镜观察到水凝胶具有特殊的孔状结构,得到水凝胶的孔径大小为几十微米左右.动力学研究表明,该水凝胶在温敏膨胀或收缩时,具有快速的响应速率,在 10 min 内的失水率可达 90%.比较了干凝胶和 40℃ 下失水后的凝胶两种不同状态下水凝胶的膨胀曲线,发现两者的溶胀动力学曲线明显不同,前者的曲线有拐点.同时发现与失水收缩速率相比,水凝胶具有较慢的吸水膨胀速率.

关键词 *N*-异丙基丙烯酰胺,孔状结构,快速响应,动力学,水凝胶

敏感性水凝胶是一种亲水性高分子交联网络,它能够感知外界环境的微小变化(例如温度、pH、离子强度、光、电场和磁场等),并通过自身体积的膨胀和收缩来响应外界的刺激.敏感性水凝胶的上述特点使其在药物控制释放、物质分离提纯、活性酶包埋等方面有广泛应用前景^[1-3].作为一种典型的温度敏感性水凝胶,近年来,聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPA)水凝胶得到了广泛而深入的研究^[4].

敏感性水凝胶的响应速率是评价其性能的最重要参数之一,一般情况下都要求水凝胶具有快速的响应速率. Tanaka 等的研究工作表明,水凝胶膨胀或收缩达到平衡所需的时间与水凝胶的线形尺寸的平方成正比,即 $\tau \propto R^2/D$, 其中 τ 为水凝胶膨胀和收缩的特征时间, R 为水凝胶的线形尺寸, D 为水凝胶的协同扩散系数^[5]. 对传统水凝胶而言, D 值一般为 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[6]. 因此,普通方法合成的水凝胶都有响应速率慢的缺点.例如,典型的厚度为 2 mm 的 PNIPA 水凝胶当外界温度变化时,通常需要超过一天的时间才能达到吸水或缩水平衡,这大大限制了敏感性水凝胶的应用范围.有关提高水凝胶响应速率的方法已有一些文献报道^[7-11]. Hirasa 等利用辐射聚合技术制备了对温度具有快速响应的聚甲基乙烯基醚水凝胶,该水凝胶的响应速率受辐照时间和辐照强

度的影响很大^[7]. Yoshida 等通过设计单体结构合成了梳型接枝的 PNIPA 水凝胶,该水凝胶具有快速的收缩速率,但膨胀速率仍然较慢^[8]. Hoffman 等以羟丙基纤维素为成孔剂合成了微孔的 PNIPA 水凝胶,此法利用羟丙基纤维素在不同温度下的溶解度差得到了具有较快响应速率的 PNIPA 水凝胶^[9]; Gotoh 等则利用微观相分离技术进行反应得到了多孔的水凝胶^[10],但以上两种合成方法都要求在 PNIPA 的相转变温度以上进行聚合,得到的是乳白色的不透明水凝胶.

在本研究中,我们以 CaCO_3 为成孔剂,通过选用不同粒径的 CaCO_3 粒子,在室温下合成了不同孔径无色透明的温敏性 PNIPA 水凝胶.对合成的孔状结构的 PNIPA 水凝胶进行了扫描电镜观察,并系统研究了水凝胶的动力学行为.

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 800 ~ 2500 目.

1.2 PNIPA 水凝胶的合成

将 0.02 mol 单体 NIPA 和 4×10^{-4} mol 交联剂

* 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

BIS 溶于 15 mL 去离子水中. 加入平均粒径为 800 ~ 2500 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 $^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$ 去离子水中使其均匀收缩, 60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥至恒重后备用.

1.3 测试

1.3.1 扫描电镜(SEM)观察 将达到吸水平衡的水凝胶样品取出, 用滤纸擦去水凝胶表面的水后放入液氮中淬冷, 再转入冷冻干燥机中干燥除水. 切取干燥后的小块样品表面经喷金后, 用日立 S-450 扫描电镜在 20 kV 加速电压下观察.

1.3.2 水凝胶含水百分率的测定 将给定重量的凝胶样品放入一定的温度的纯水中, 一定时间后取出称重, 水凝胶的含水百分率定义为此时水凝胶的吸水重量占水凝胶总重量的百分比.

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的形态观察

利用扫描电镜(SEM)可以直接对 PNIPA 水凝胶的表面形态进行观察. 由于 PNIPA 水凝胶干燥失水后体积变化很大, 用普通真空干燥的方法会使水凝胶的孔洞结构由于水凝胶的收缩而坍塌破坏, 本研究采用液氮淬冷后冷冻干燥的方法, 可以使水凝胶的孔洞结构得到较好的保持. 图 1 是以平均粒径为 1000 目的 CaCO_3 为成孔剂制得的 PNIPA 水凝胶的 SEM. 从图中可以看出, 没有加入 CaCO_3 粒子的 PNIPA 水凝胶表面致密平滑, 在图中(图 1a)所示的放大倍速条件下没有观察到孔洞结构的存在; 而随着 CaCO_3 粒子的加入, 水凝胶表面出现了明显的孔洞结构, 并且随着反应物中 CaCO_3 粒子含量的增加, 水凝胶表面孔的密度逐渐增加, 孔的形态也由不连续的闭孔变为互相贯穿的开孔(图 1b ~ 1d), 孔径的尺寸大小为几十微米. 可以预见, 由于孔洞结构的存在, 为水提供了进出水凝胶的通道, 具有上述多孔结构的 PNIPA 水凝胶将具有快速的膨胀和收缩速率. 另外从图中还可以看出, 当反应物中 CaCO_3 粒子的含量达到 0.6 mol/L 后, 水凝胶的多孔结构已完全形成, 继续增加 CaCO_3 的量已不能增加水凝胶中孔的数量, 但孔径略有增加.

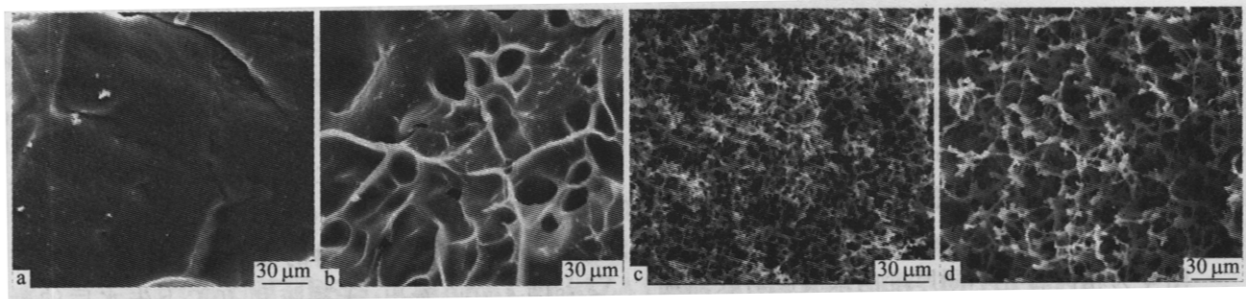


Fig. 1 SEM micrographs of PNIPA hydrogels

The concentration of CaCO_3 in the reactant: (a) 0; (b) 0.2 mol/L; (c) 0.6 mol/L; (d) 1.0 mol/L.

The size of CaCO_3 is 1000 mesh.

利用 CaCO_3 粒径的大小可以很方便地控制水凝胶中孔的大小, 从图 2 可以看出, 以平均粒径分别为 800 目 CaCO_3 为成孔剂制得的水凝胶, 其孔径明显大于以平均粒径为 2500 目 CaCO_3 为成孔剂制得的水凝胶的孔径.

2.2 PNIPA 水凝胶失水/吸水的动力学分析

图 3 为不同含量的 CaCO_3 粒子作为成孔剂合

成的水凝胶在 20 $^\circ\text{C}$ 达到吸水平衡后, 放入 40 $^\circ\text{C}$ 水中得到的含水百分率与时间的关系图. 从图中可以明显看出, 由于 CaCO_3 的加入, 使水凝胶的收缩速率大大加快. 未加 CaCO_3 粒子的 PNIPA 水凝胶经过 60 min 后, 水凝胶中的失水率仍然小于 35%, 而当反应物中加入 0.6 mol/L 的 CaCO_3 粒子后, 所得水凝胶在同样的条件下 10 min 内失水率

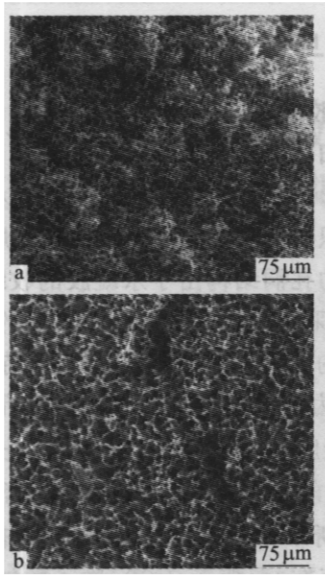


Fig. 2 SEM micrographs of PNIPA hydrogels
The size of CaCO_3 (a) 2500 mesh; (b) 800 mesh

已经达到 90%。根据 Hoffman 的水凝胶收缩模型^[9],水凝胶的收缩从水凝胶表面开始逐渐向内部进行,水凝胶失水收缩后在水凝胶的表面形成疏水的致密层,阻止了水凝胶内部水的排出,因此水凝胶的收缩速率很慢.引入孔洞结构后,水凝胶中的水可以通过孔洞透过表面致密层排出,因此水凝胶的响应速率明显增加.从图中还可以看出,随着 CaCO_3 含量的增加,水凝胶的收缩速率也增加,但当 CaCO_3 的含量达到 0.6 mol/L 后,进一步增加 CaCO_3 的含量不再使水凝胶的收缩速率继续增加.这是因为随着 CaCO_3 粒子的增加,水凝胶中的孔洞结构逐渐形成,孔的数量逐渐增加;当 CaCO_3 的含量增加到 0.6 mol/L 后,水凝胶的孔洞结构已完全形成,孔的数量不再增加,因此水凝胶的响应速率也不再增加。

图 4 为相同直径不同厚度的水凝胶对收缩速率的影响,可以看出,当水凝胶厚度由 1.5 mm 增加到 3.5 mm 时,水凝胶的收缩速率基本不变,而普通 PNIPA 水凝胶则随着厚度的增加收缩速率迅速下降.这也是由于孔洞结构的存在为水提供进出水凝胶的通道.但当水凝胶厚度增加到 11.2 mm 后,水凝胶的收缩速率有较大的降低,这是由于上述随着水凝胶厚度的增加,水凝胶内部水分子的排出需要经过更长的路径的缘故.此长度已大于水凝胶的孔洞的平均长度。

图 5 为 PNIPA 水凝胶在 40℃ 下达到失水平衡后再放入 20℃ 水浴中时的吸水膨胀曲线.由图

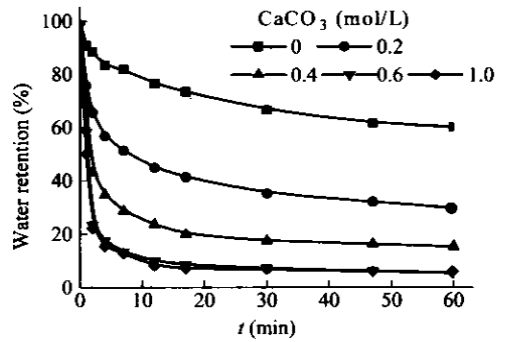


Fig. 3 Deswelling kinetics of macroporous and conventional PNIPA hydrogels at 40℃ from the equilibrium swelling condition at 20℃ in pure water
Gel dimension: 12 mm diameter, 2 mm thickness

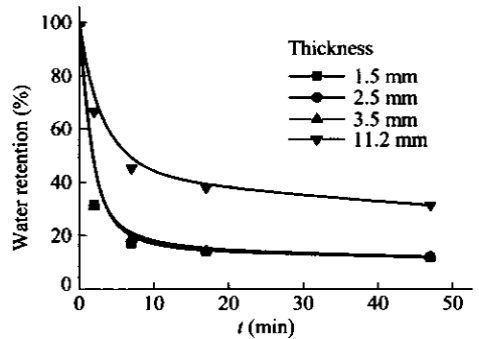


Fig. 4 Effect of thickness on deswelling rate of macroporous PNIPA hydrogels
Gel dimension: 12 mm diameter

中可以看出,具有孔洞结构的 PNIPA 水凝胶的膨胀速率明显大于普通的没有孔洞结构的 PNIPA 水凝胶的膨胀速率.随着 CaCO_3 含量的增加,水凝胶的膨胀速率逐渐增大,这与上面水凝胶收缩速率的规律是一致的.图 6 则为上述水凝胶真空干燥后放入 20℃ 水浴中时的吸水膨胀曲线.比较图 6 和图 5 可以看出,干凝胶和 40℃ 下失水后的凝胶的溶胀动力学曲线明显不同,前者的曲线有拐点,在 15 ~ 30 min 里出现膨胀速率变慢的现象,而后在 30 ~ 60 min 时间里又出现加速吸水现象.这是由于对于干凝胶的溶胀来说,首先必须克服高分子链间的相互作用,使高分子链段的运动变得容易,才能使水分子渗透到水凝胶中去.而这一步主要靠渗透速率控制,因而在 15 到 30 min 里出现水的吸收平台.随着水凝胶中的高分子链段由于水的作用而由蜷曲变得舒展,坍塌的孔状结构也逐渐恢复,这些孔状结构提供了水分子进入水凝胶内部的通道,水凝胶的吸水速率再次加速.对

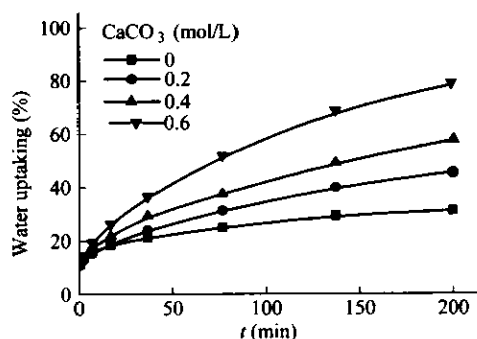


Fig. 5 Reswelling kinetics of macroporous and conventional PNIPA hydrogels at 20°C in pure water after equilibrium at 40°C

Swollen gel dimension: 12 mm diameter, 2 mm thickness

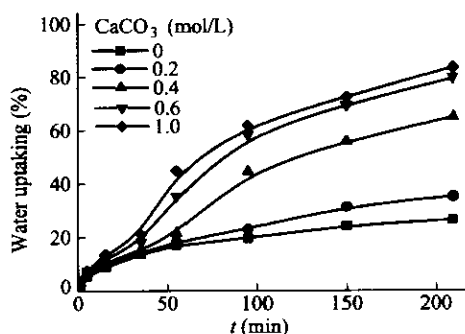


Fig. 6 Reswelling kinetics of macroporous and conventional PNIPA dried gels at 20°C in pure water

Swollen gel dimension: 12 mm diameter, 2 mm thickness

于 40°C 下失水的水凝胶而言, 由于水凝胶的空隙和高分子链段之间尚存在一部分水, 高分子链段的运动还是比较容易的, 因而就不必经过水分子与高分子链的作用使高分子链段变得舒展这一步, 也就没有拐点的出现. 同时, 将干凝胶的膨胀速率和水凝胶的收缩速率相比, 可以明显的看出水凝胶收缩速率明显的快于干凝胶的膨胀速率,

其原因一方面有可能如上面的分析, 干凝胶中的高分子链段在水分子的渗透作用下变得舒展需要相当的时间, 另一方面则有可能是由于水凝胶在相转变温度以上时高分子链间的疏水相互作用远大于水凝胶在相转变温度以下时高分子链与水分子的相互作用.

REFERENCES

- 1 Dagani R. C&EN, 1997, 75(23): 26 ~ 37
- 2 Shibayama M, Tanaka T. Adv Polym Sci, 1993, 109: 1 ~ 62
- 3 Kokufuta E, Matsukawa S. Macromolecules, 1995, 28: 3474 ~ 3475
- 4 Schild H G. Prog Polym Sci, 1992, 17: 163 ~ 249
- 5 Tanaka T, Fillmore D J. J Chem Phys, 1979, 70: 1214 ~ 1218
- 6 Hirose H, Shibayama M. Macromolecules, 1998, 31: 5336 ~ 5342
- 7 Suzuki M, Hirasa O. Adv Polym Sci, 1993, 100: 241
- 8 Yoshida R, Katsumi U, Kaneko Y, Sakai K, Kikuchi A, Sakurai Y, Okano T. Nature, 1995, 374: 240 ~ 242
- 9 Wu X S, Hoffman A S, Yager P. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1992, 30: 2121 ~ 2129
- 10 Gotoh T, Nakatani Y, Sakohara S. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 895 ~ 906
- 11 Beebe D J, Moore J S, Bauer J M, Yu Q, Liu R H, Devadoss C, Jo B H. Nature, 2000, 404: 588 ~ 590

FAST RESPONSIVE THERMOSENSITIVE POLY(*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE) HYDROGELS I. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND KINETIC BEHAVIOR

LIU Xiaohua, WANG Xiaogong, LIU Deshan

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

Abstract Fast responsive thermosensitive PNIPA hydrogels were synthesized by using different meshes of CaCO_3 particles as pore-foaming agent. From the observation by a scanning electron microscope, it was found that these gels consisted of a porous structure. The gels possess pores in the size range 10 ~ 100 μm . Such porous hydrogels swelled or shrank much faster in response to the change of temperature than conventional hydrogels. More than 90% of water could be expelled from the porous hydrogels within 10 min when the temperature of the hydrogels was raised to 40°C. The reswelling curve of the xerogel was compared with the reswelling curve of the hydrogel shrunk to equilibrium state at 40°C, which showed a significant difference and an inflexion was found in the former. In comparing with the shrinking-rate, the swelling-rate of the porous hydrogels is relatively slower.

Key words *N*-isopropylacrylamide, Porous structure, Fast responsive, Dynamic behavior, Hydrogel