

海藻酸钠和聚 *N*-异丙基丙烯酰胺半互穿网络 水凝胶的溶胀动力学研究*

张高奇¹ 查刘生¹ 周美华² 马敬红¹ 梁伯润^{1**}

(¹东华大学材料科学与工程学院纤维材料改性国家重点实验室 上海 200051) (²东华大学环境科学与工程学院 上海 200051)

摘要 以海藻酸钠(SA)和 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为原料,制备出具有温度敏感性的半互穿网络水凝胶(SA/PNIPAM semi-IPN).主要研究了海藻酸钠用量、水介质温度及 pH 值对该凝胶溶胀速率的影响.结果表明,在 PNIPAM 最低临界溶解温度(LCST)以下,该凝胶的溶胀速率随着凝胶网络中 SA 组分的增加而增大,且溶胀速率取决于高分子链的松弛速率;pH 对凝胶溶胀速率的影响与温度有关,温度对溶胀速率的影响与 pH 有关.

关键词 海藻酸钠, *N*-异丙基丙烯酰胺, 半互穿网络水凝胶, 溶胀速率

环境敏感型水凝胶是能够感知外界环境发生变化,并通过自身体积的膨胀或收缩来响应外界刺激的一种水凝胶.聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)凝胶是典型的温敏性水凝胶,它响应环境温度的变化而发生体积变化,最低临界溶解温度(LCST)在 33℃左右,在 LCST 附近,PNIPAM 凝胶会发生溶胀或收缩,因这种特殊的性能,其在药物控制释放、生物物质分离提纯、活性酶包埋等方面有广阔的应用前景^[1-3].因此对凝胶溶胀和消溶胀行为的研究就显得十分有意义.如 Gutowska 等^[4]制备了一种对温度及 pH 敏感的凝胶,通过调节凝胶的溶胀度对温度和 pH 的变化快慢来控制药物的释放.Liu 等^[5]采用琥珀酰亚胺丙烯酸酯(NAS)在 PNIPAM 凝胶上固定了糜蛋白酶,通过调节体系的温度变化来改变凝胶的溶胀状态实现对酶活性的控制.本文以海藻酸钠(SA)和 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为原料,制备一种对温度及 pH 敏感的凝胶,对其在不同条件下的溶胀动力学进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂

N-异丙基丙烯酰胺, (TCI), 用甲苯-环己烷(60/40, V/V)混合溶剂重结晶; *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS), (Fluka), 用甲醇重结晶; 过硫酸铵(APS), 分析纯, 用去离子水重结晶; 海藻酸钠(SA), (上海化学试剂公司), 化学纯; *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TMEDA), (上海化学试剂公

司), 生化试剂; 磷酸二氢钠和磷酸氢二钠, (上海化学试剂公司)分析纯.

1.2 水凝胶的制备

将 9 mmol 单体 NIPAM 和 0.25 mmol 交联剂 BIS 溶于 13 mL 去离子水中, 然后加入不同用量的海藻酸钠于上述溶液中, 混合均匀, 通 N₂ 气 20 min 后, 加入 0.17 mmol 引发剂和 40 μL 促进剂 TEMED, 密封试管, 置于冰水浴中反应 24 h 后, 取出凝胶, 用去离子水浸泡 48 h, 定期换水以除去未反应的单体, 最后将凝胶切成薄片, 在室温晾干, 真空干燥至恒重, 备用. 反应投料比见表 1.

Table 1 Feed composition for the preparation of the semi-IPN hydrogels

Component	Sample code			
	PNIPAM	Semi-IPN04	Semi-IPN08	Semi-IPN13
NIPAM (g)	1.04	1.04	1.04	1.04
SA (wt%)*	0	4	8	13
BIS (g)	0.039	0.039	0.039	0.039
APS (g)	0.039	0.039	0.039	0.039
TEMED (μL)	40	40	40	40
H ₂ O (mL)	13	13	13	13

* The percentage is based on the mass of monomer NIPAM.

1.3 水凝胶的表面形态

将真空干燥后的样品表面喷金, 用日立 S-450 扫描电镜在 10 kV 加速电压下观察.

1.4 水凝胶的相变温度 LCST 测定^[6]

采用调制 DSC 分析法, 首先将凝胶在室温下溶胀至平衡, 称取约 10 mg 的样品放入样品池中, 在 N₂ 保护下从 15℃ 升至 50℃, 升温速率为 3 K/min, 样品的 LCST 定义为吸热峰的初始温度.

1.5 水凝胶溶胀动力学测定

将已知质量的干凝胶浸泡在指定介质中,每隔一定的时间,取出凝胶并用滤纸擦去表面水分,称重并记录不同时刻的凝胶的质量.凝胶的溶胀比(SR)定义为, $SR = W_t / W_d$, W_t 为时间 t 时凝胶中水的质量, W_d 为凝胶的干重.

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

SA/PNIPAM semi-IPN 水凝胶的 DSC 曲线如图 1 所示.就 PNIPAM 凝胶而言,分子链体系中存在亲水/疏水平衡,当外界温度低于 LCST 时,PNIPAM 链中酰胺基与水分子之间存在较强的氢键作用,使高分子链具有良好的亲水性,整个凝胶而呈现溶胀状态.当温度升高(超于 LCST)时,酰胺基团与水分子之间的氢键减弱,高分子链之间疏水作用加强,导致高分子链剧烈收缩并相互缠结.宏观上表现出整个凝胶体积收缩,发生不连续相变,同时伴有吸热现象,这一温度称为 LCST^[6].从图 1 可以看出,所有 Semi-IPN 凝胶和 PNIPAM

凝胶的 LCST 大都在 33℃ 附近,这可能是由于海藻酸钠的加入并没有破坏 PNIPAM 凝胶网络约中的亲水/疏水平衡状态的缘故^[6].

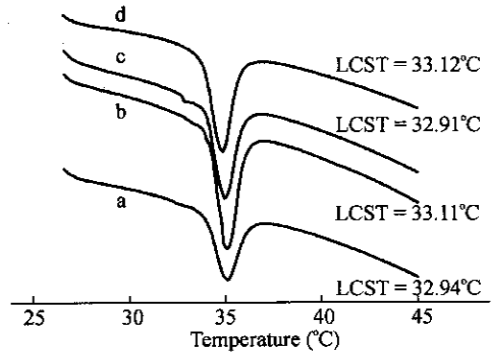


Fig. 1 DSC thermograms of the semi-IPN hydrogels at a heating rate 3 K/min from 15 to 50°C

a) PNIPAM; b) semi-IPN04; c) semi-IPN08; d) semi-IPN13

2.2 凝胶的表面形态

干凝胶的表面形态如图 2 所示.从这些电镜照片可以明显看出,无论是 PNIPAM 凝胶,还是 Semi-IPN 凝胶,其表面光滑致密,没有明显的相分离现象,这可能是由于凝胶网络组分间存在相互作用的结果.

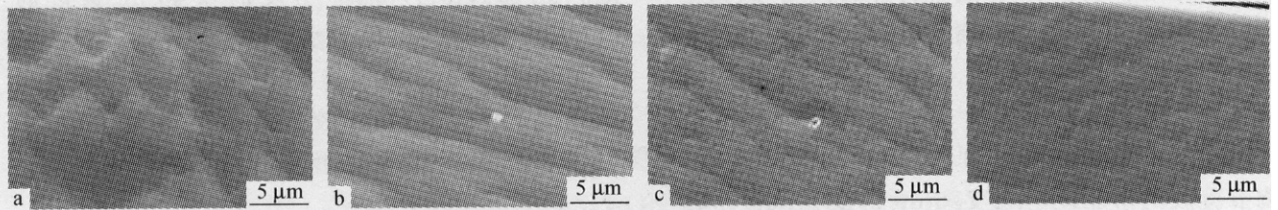


Fig.2 SEM of photographs of the semi-IPN hydrogels at dried state

a) PNIPAM; b) semi-IPN04; c) semi-IPN08; d) semi-IPN13

2.3 溶胀动力学研究

2.3.1 海藻酸钠的用量对水凝胶溶胀速率的影响 图 3 为不同 Semi-IPN 水凝胶在 25℃ (低于 LCST)、pH = 7.4 时的溶胀动力学曲线.从图中可以看出,水凝胶的溶胀速率和溶胀比都随着凝胶中海藻酸钠用量的增加而增大,这是由于海藻酸钠用量的增加,使得凝胶网络亲水性增强的原因造成的.我们知道,凝胶的溶胀是一个复杂的过程,通常包括 3 个连续的过程^[7].首先,水分子进入凝胶内部;然后凝胶中高分子链发生松弛;最后整个高分子链在水中伸展,凝胶网络溶胀.如果第一个过程占主导地位,凝胶的吸水量与吸水时间的平方根成正比关系^[8].如果第二过程占主导地位,其吸水量正比于吸水时间,吸水量与吸水时间平方根之间的关系曲线呈 S 型形状^[9].以图 1

中的溶胀比对时间的平方根作图,其结果如图 4 所示,凝胶的溶胀曲线都呈 S 型.这说明凝胶在 25℃、pH = 7.4 的条件下,其溶胀速率由第二步控制,因为水分子通过凝胶表面进入凝胶内部的速度

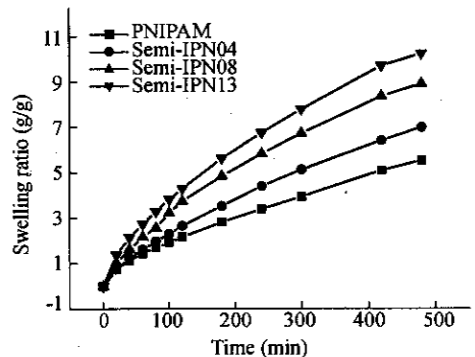


Fig. 3 Effect of the amount of SA in the semi-IPN hydrogels on the swelling kinetics under pH = 7.4 and at 25°C conditions

率较快,而网络中高分子链的松弛速率较慢,最终成为凝胶溶胀速率的控制过程.

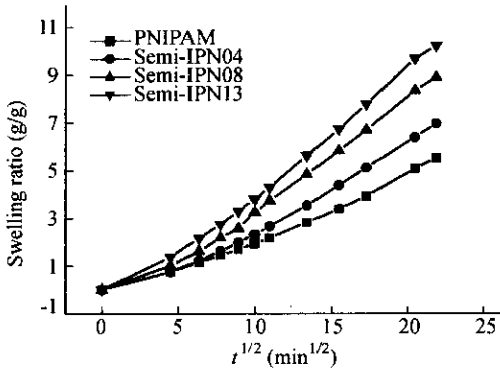


Fig. 4 Swelling ratios of the semi-IPN hydrogels versus $t^{1/2}$

2.3.2 温度对水凝胶溶胀速率的影响 在 pH = 7.4 时,温度对凝胶溶胀速率的影响结果如图 5 所示,从图中可以看出,凝胶在 25℃ (低于 LCST) 的溶胀速率比在 37℃ (高于 LCST) 的溶胀速率要快.这是由于 PNIPAM 凝胶在 37℃ 处于收缩状态,分子链间以疏水作用为主,因此凝胶溶胀时,水分子首先要克服这种作用才能进入凝胶内部,而在 25℃ 时由于分子链和水分子间存在较强的氢键作

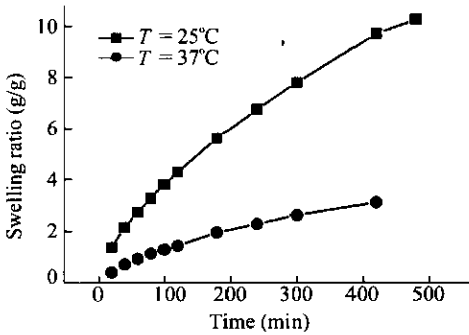


Fig. 5 Effect of temperature on swelling kinetics for the semi-IPN08 hydrogel at pH = 7.4

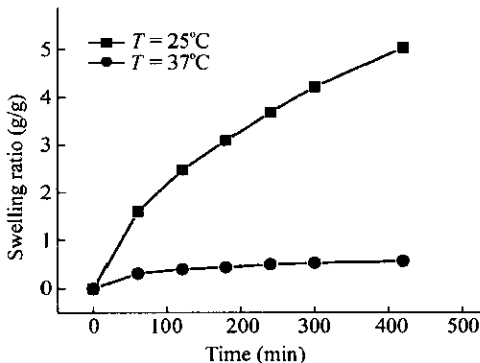


Fig. 7 Effect of temperature on the swelling kinetics for the semi-IPN08 at pH = 1.83

用,造成分子链间的作用降低,所以在这种条件下凝胶溶胀的速率当然要快.这样造成凝胶的溶胀行为就有所差异.如图 6 所示,在 25℃ 时,凝胶的溶胀比与时间的平方根呈 S 形状,说明分子链的松弛速率是凝胶溶胀速率的控制过程;而在 37℃ 时,其溶胀比与时间的平方根成直线关系,这说明水分子的扩散成为凝胶溶胀速率的控制过程.

在强酸性条件 (pH = 1.83) 下,温度对凝胶溶胀速率的影响结果见图 7,凝胶在 25℃ 时的溶胀速率比在 37℃ 时的溶胀速率要快,但它们溶胀速率都是由水分子进入凝胶的扩散过程所控制,这从图 8 中溶胀比与 $t^{1/2}$ 成直线关系可说明这一点.这是由于海藻酸钠中羧酸根离子在酸性条件下被质子化,分子链中 -COOH 和 -NH- 之间形成氢键,造成凝胶网络比较紧密,所以水分子的扩散就成为凝胶溶胀的决定过程.在 37℃ 时,凝胶处在收缩状态,同样分子链间也存在氢键作用,当然水分子的扩散也成为凝胶溶胀的决定过程.

2.3.3 pH 对水凝胶溶胀速率的影响 分别在 LCST 以下 (25℃) 和 LCST 以上 (37℃),研究 pH 对水凝胶溶胀速率的影响,其结果见图 9 和图 10.

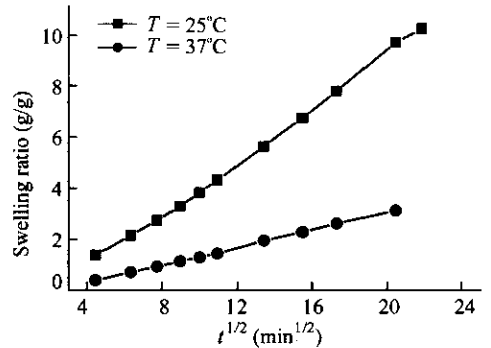


Fig. 6 Swelling ratios versus $t^{1/2}$ for the semi-IPN08 hydrogel at pH = 7.4

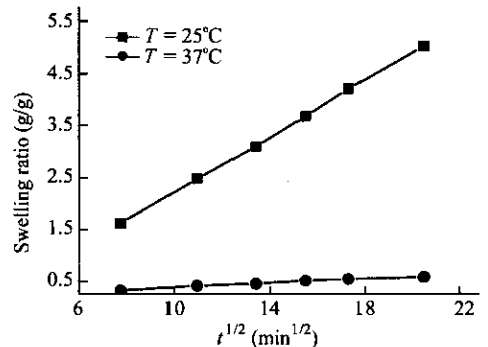


Fig. 8 Swelling ratios versus $t^{1/2}$ for the semi-IPN hydrogel at pH = 7.4

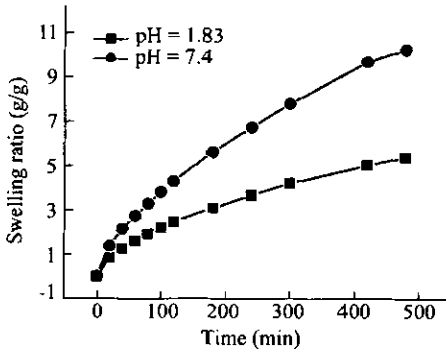


Fig. 9 Effect of pH on the swelling kinetic for the semi-IPN08 at 25 °C

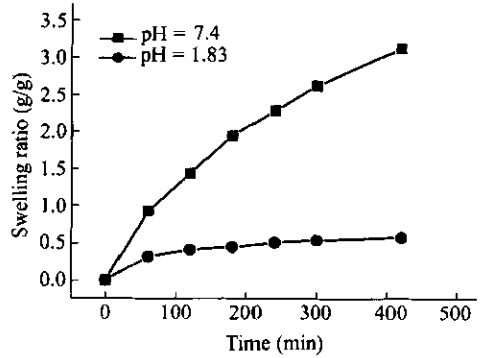


Fig. 10 Effect of pH on the swelling kinetic for the semi-IPN08 at 37 °C

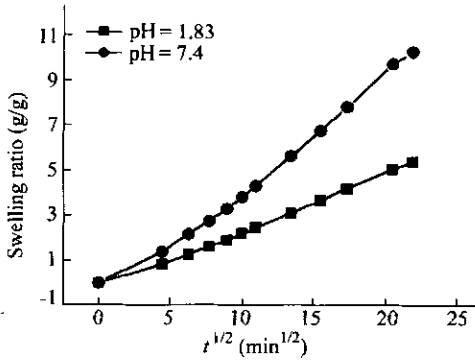


Fig. 11 Swelling ratios versus $t^{1/2}$ for the semi-IPN08 at 25 °C

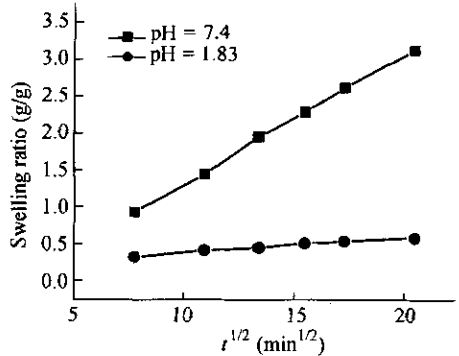


Fig. 12 Swelling ratios versus $t^{1/2}$ for the semi-IPN08 at 37 °C

从图中可见,水凝胶在弱碱性条件下的溶胀速率较在酸性条件下快,但它们表现出的溶胀行为有所差异如图 11 和图 12 所示.从图 11 中可见,当温度低于 LCST、pH = 1.83 时,溶胀比与 $t^{1/2}$ 成直线关系,说明溶胀以扩散控制为主;在 pH = 7.4 时,溶胀度与 $t^{1/2}$ 呈 S 型形状,说明高分子链

的松弛成为溶胀的控制过程.从图 12 中可以看出,无论在碱性还是在酸性条件下,其溶胀比与 $t^{1/2}$ 均成直线关系.这是由于温度高于 LCST 时,凝胶网络已强烈收缩,使整个凝胶呈疏水性,所以水分子进入凝胶的扩散过程就成为溶胀的控制过程.

REFERENCES

- 1 Park T G. *Biomaterials*, 1999, 20: 517 ~ 521
- 2 Sassi A P, Shaw A J, Han S M. *Polymer*, 1996, 37(11): 2151 ~ 2164
- 3 Liu F, Zhou R X. *Polymer J.*, 1993, 25: 561 ~ 563
- 4 Gutowska A, Bark J S, Kwon I C, Bae Y H, Cha Y, Kim S W. *J Controlled Release*, 1977, 48: 141 ~ 148
- 5 Liu F, Zhou R X. *Biotechnol Appl Biochem*, 1993, 18: 57 ~ 65
- 6 Zhang X Z, Yang Y, Chung T S. *Langmuir*, 2002, 18: 2538 ~ 2542
- 7 Ensco D J, Hopfraberg H B, Stannett V T. *Polymer*, 1977, 18: 793 ~ 800
- 8 Zhang X Z, Zhou R X. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 223: 311 ~ 314
- 9 Zhang X Z, Zhou R X, Yang Y. *Biomaterials*, 2002, 23: 1313 ~ 1318

STUDY ON THE SWELLING KINETIC OF SODIUM ALGinate AND POLY(*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE) SEMI-INTERPENETRATING (SEMI-IPN) HYDROGEL

ZHANG Gaoqi¹, ZHA Liusheng¹, ZHOU Meihua², MA Jinghong¹, LIANG Borun¹

(¹ College of Material Science and Engineering, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Dong Hua University, Shanghai 200051) (² College of Environment Science and Engineering, Dong Hua University, Shanghai 200051)

Abstract The sodium alginate(SA)/poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) semi-interpenetrating (semi-IPN) hydrogel was prepared by incorporating SA into cross-linked PNIPAM to form a semi-IPN polymeric network. The properties of the semi-IPN hydrogel were characterized by DSC and SEM. The influences of the amount of SA in the semi-IPN hydrogel, pH and temperature on the swelling rates of these hydrogels have been thoroughly investigated. It is showed that at a temperature below the lower critical solution temperature (LCST) and pH = 7.4 the swelling rate increases with increasing SA content in the semi-IPN hydrogel and relies on the relaxation rate of macromolecular chains in the hydrogel network. In addition, the effect of pH value on the swelling rate depends on temperature, while the effect of temperature on the swelling rate is also associated with pH value.

Key words Sodium alginate, *N*-isopropylacrylamide, Semi-interpenetrating hydrogel network, Swelling rate