

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺/纳米 SiO₂ 复合水凝胶的合成及溶胀性能*

王云普** 袁 昆 裴小维

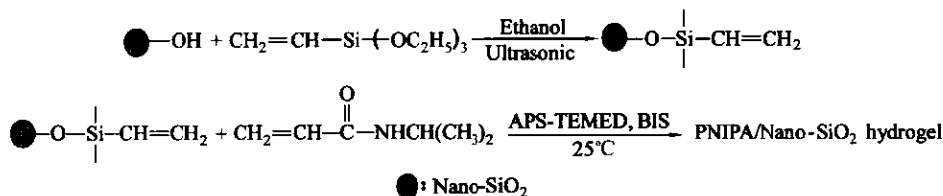
(甘肃省高分子材料重点实验室 西北师范大学高分子研究所 兰州 730070)

摘 要 通过纳米 SiO₂ 的表面功能化, 在其表面引入乙烯基功能基团, 在 H₂O/THF 的混合溶剂中, 超声分散后, 交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺存在时, 于 25℃ 下使其与 *N*-异丙基丙烯酰胺共聚, 制得聚 *N*-异丙基丙烯酰胺/纳米 SiO₂ 复合水凝胶, 并用 FT-IR 和 SEM 对产物进行了表征. 研究了凝胶的溶胀动力学, 消溶胀动力学和温度敏感性. 实验结果表明, 纳米 SiO₂ 的引入, 改善了聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶在低温时的溶胀性能和在高温时对水的释放性能, 并讨论了引起这些性能改变的原因.

关键词 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺, 温敏性水凝胶, 纳米 SiO₂

早在 1967 年, Scarpa 等^[1]就观察到某些线型丙烯酰胺类聚合物的水溶液具有热敏现象, Tanaka^[2]发现该类聚合物水凝胶具有温敏性. 此后对该类聚合物的研究从理论和应用上逐渐深入. 近年来该类温敏性聚合物凝胶已在药物控制释放^[3], 可循环吸收技术^[4], 固定化酶^[5]等领域显示出广阔的应用前景. 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAm) 水凝胶就是一种典型的温敏性聚合物, 其低临界溶解温度为 33℃ (LCST, 约 33℃)^[6], 当温度上升到其 LCST 时, PNIPAm 水凝胶会发生从

高溶胀状态到消溶胀状态的转变. 有关温敏性聚合物/无机物纳米复合凝胶的合成及性能研究已有文献报道^[7-11], 但所用无机物多为蒙脱土或无机盐. 为改善 PNIPAm 凝胶对水的释放性能, 本文通过对纳米 SiO₂ 粒子的表面功能化, 在纳米 SiO₂ 粒子的表面引入乙烯基功能基团, 然后在 H₂O/THF 的混合溶液中使之与 *N*-异丙基丙烯酰胺共聚, 合成了 PNIPAm/纳米 SiO₂ 复合物水凝胶 (合成路线见示意式 1), 并对水凝胶的温敏性等溶胀性能进行了研究.



Scheme 1 Synthetic route of PNIPAm/nano-SiO₂ composite hydrogels

1 实验部分

1.1 实验原料

N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAm), 化学纯, 美国 Eastman Kodak 公司生产. 纳米 SiO₂ (nano-SiO₂), 粒径为 30~40 nm, 浙江舟山纳米材料公司产品. 硅烷偶联剂 A171 (三乙氧基乙烯基硅烷). *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS), 天津市科密欧化学试剂开发中心, 分析纯. 过硫酸铵 (APS), 分析纯, 天津大华精细化工有限公司. 四甲基乙二胺

(TEMED), 中国医药集团上海化学试剂公司. 四氢呋喃 (THF), 分析纯. 无水乙醇, 分析纯.

1.2 纳米 SiO₂ 的表面处理

按照文献的方法^[12], 称取 0.5 g 硅烷偶联剂 A171 溶于 10 mL 的无水乙醇当中, 另称取纳米 SiO₂ 0.6 g 于 10 mL 的无水乙醇中超声分散 15 min, 然后向其中加入 A171 的乙醇溶液, 继续超声处理 1 h, 离心分离, 用乙醇充分洗涤, 以除去未反应的 A171, 将所得固体粉末在室温下干燥 24 h, 并标记为 A171-nano-SiO₂ 备用.

* 2004-04-19 收稿, 2004-06-18 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: wangyp@nwnu.edu.cn

1.3 PNIPAm/纳米 SiO₂ 复合水凝胶的合成

将 200 mg NIPAm 及 3 mg BIS 溶于体积比为 20:1 的 H₂O/THF(2 mL/1 mL) 的混合溶剂中,加入 A171-nano-SiO₂(0, 2, 6, 10 mg),于超声仪中分散处理 10 min,依次加入 3 mg APS,15 μ L TEMED,迅速搅拌使体系均匀,N₂ 保护下于 25℃ 反应 24 h,反应完成后,取出凝胶并切块,用蒸馏水洗涤一周,每隔 10 h 换水一次,以除去未反应的小分子化合物.洗涤后,将凝胶室温下真空干燥,得干凝胶,并分别标记为 H1,H2,H3 和 H4.按照同样的方法制备未经 A171 功能化的纳米 SiO₂(6 mg)与 PNIPAm 的复合物凝胶,并标记为 H5.

1.4 PNIPAm/纳米 SiO₂ 复合凝胶的表征

1.4.1 红外光谱分析 干凝胶样品(H3),纳米 SiO₂ 样品及未加交联剂 BIS 时 A171-nano-SiO₂ 与 NIPAm 共聚产物经丙酮抽提 60 h 后的样品分别以 KBr 压片,用 Nicolet AVATAR 360 FT-IR 分析仪测定记录其红外光谱.

1.4.2 扫描电镜分析 将经液氮猝冷后冷冻干燥的凝胶样品的断面喷金处理,用 Hitachi S-450 扫描电子显微镜观察其形貌.

1.5 PNIPAm/纳米 SiO₂ 复合凝胶的溶胀动力学测定

称取约相同质量的各种干凝胶,分别置于 15℃ 的蒸馏水中,每隔一定时间,取出凝胶,迅速用滤纸吸取表面的水分,称其质量,并按下式计算溶胀比 SR .

$$SR = (W_t - W_d) / W_d \quad (1)$$

式中 W_t 为相应时间下凝胶的质量, W_d 为干凝胶的质量.

1.6 PNIPAm/纳米 SiO₂ 复合凝胶的温度敏感性测试

称取一定质量的各种干凝胶,分别置于 50 mL 的烧杯中,于不同温度下充分溶胀至平衡,取出凝胶,迅速用滤纸吸取表面的水分,称其质量,并按(1)式计算相应温度下的溶胀比 SR .

1.7 PNIPAm/纳米 SiO₂ 复合凝胶的消溶胀动力学

凝胶的消溶胀动力学用 50℃ 的蒸馏水中,已于 15℃ 的蒸馏水中充分溶胀的凝胶的保水百分率(WR)随时间的变化情况来描述. WR 的计算如下:

$$WR = 100(W_T - W_d) / W_d \quad (2)$$

式中 W_T 为 50℃ 下每隔一定时间后,凝胶的质量,

W_d 为干凝胶的质量, W_t 为 15℃ 下,充分溶胀至平衡的凝胶质量.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1(a) 是 PNIPAm/纳米 SiO₂ 复合凝胶(H3) 的红外光谱,其中 3438 cm^{-1} 是 PNIPAm 的 N—H 伸缩振动吸收峰,3073 cm^{-1} 是缔合 N—H 的吸收峰.酰胺 I 带(C=O)和酰胺 II 带(N—H)的特征吸收分别在 1640 cm^{-1} 和 1532 cm^{-1} 处,1372 cm^{-1} 是 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 中 CH_3 的振动吸收,另外,1270 cm^{-1} 处还出现了酰胺 III 带(C—N)的吸收峰.尽管复合物干凝胶中 SiO₂ 的含量很低,但在 1079 cm^{-1} 及 809 cm^{-1} 处仍明显存在 Si—O 的特征吸收峰,这说明凝胶网络是由 PNIPAm 与 SiO₂ 复合而成.另外,图中 1(b),(c) 分别是以丙酮为溶剂经索氏提取器充分抽提后的未交联 PNIPAm/纳米 SiO₂ 复合物样品的红外光谱图和 nano-SiO₂ 的红外光谱图.由于样品 b 未交联,经丙酮充分抽提后已不含 PNIPAm 均聚物,但其红外光谱图中明显同时存在 PNIPAm 和 SiO₂ 的特征吸收峰,可见经 A171 改性后的 nano-SiO₂ 与 PNIPAm 高分子链之间存在化学键联,而并非简单的物理复合,即 A171-nano-SiO₂ 与 NIPAm 在反应条件下发生了共聚.

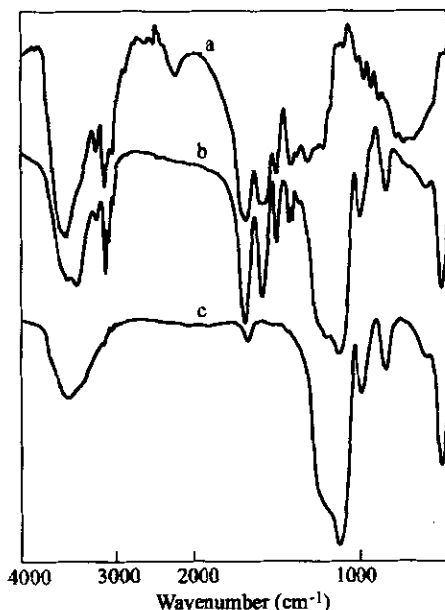


Fig. 1 IR spectra of (a) PNIPAm/nano-SiO₂ hydrogel, (b) uncrosslinked PNIPAm/nano-SiO₂ copolymer extracted by acetone for 60 h and (c) nano-SiO₂

2.2 干凝胶的断面形态

图 2 是经液氮猝冷后冷冻干燥的各种干凝胶的 SEM 照片. 从图中可以明显看出, 在 H1 凝胶网络中, 没有 nano-SiO₂ 粒子存在, 其断面相对较致密. 而 H2, H3 及 H4 凝胶网络中, nano-SiO₂ 粒子的引入, 使其断面形成“海岛”结构, 致密程度下降. 由于 A171-nano-SiO₂ 与 NIPA 的共聚, 这种通过化学反应的强迫互容作用, 使得凝胶的断面形

貌发生了很大的变化. 其中, 凝胶 H2 和 H3 的断面形貌相似, 均具有非连续网孔结构, 而凝胶 H4 由于含有相对较多的 A171-nano-SiO₂ 而呈现出特殊的微观形貌, 在其网孔结构上嵌有粒径约为 0.15 μm 的粒子, 尽管这种粒子的粒径很小, 但还是大于 nano-SiO₂ 的最初粒径, 这可能是由于在反应过程中纳米粒子稍有团聚所致.

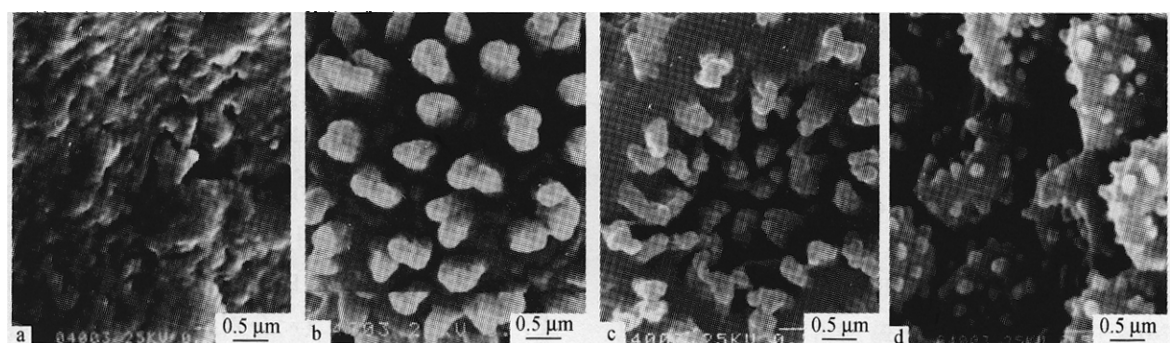


Fig. 2 SEM photographs of PNIPAm/nano-SiO₂ hydrogels
a) H1; b) H2; c) H3; d) H4

2.3 PNIPAm/纳米 SiO₂ 复合凝胶的溶胀动力学

凝胶的溶胀过程为扩散过程, 可以用菲克 (Fick) 扩散方程^[13]来描述, 因其溶胀的速率与凝胶的尺寸有关, 本文在研究凝胶的溶胀动力学时, 所选用的 5 种凝胶的质量大约相等. 凝胶溶胀时, 首先是溶剂分子向凝胶网络扩散, 接着是溶剂化作用引起高分子链段松弛, 使高分子链向空间伸展, 即协同扩散. 同时, 高分子网络受到应力产生弹性收缩能而使网络收缩, 当这两种相反的倾向相互抗衡时, 溶胀达到了平衡. 图 3 是 5 种凝胶的溶胀动力学曲线, 从图中可知, 随着凝胶中 nano-SiO₂ 含量的增加, 溶胀速率变慢, 这可能是由于越多的刚性 nano-SiO₂ 粒子的存在, 越不利于高分子链段的协同扩散, 高分子链向空间的伸展速率也就越慢. 含有 3% 未改性 nano-SiO₂ 的凝胶 H5, 其溶胀速率却大于相同 A171-nano-SiO₂ 质量含量的凝胶 H3 的溶胀速率, 这是因为未经 A171 改性的 nano-SiO₂ 与 PNIPAm 高分子网络之间不存在化学键联, 故凝胶网络溶胀时, 受刚性 nano-SiO₂ 粒子的影响较小, 协同扩散容易进行. 另外, 动力学曲线还表明, 凝胶溶胀至平衡时, 平衡溶胀比却随 nano-SiO₂ 含量的增加而增大, 一方面, 这可能是由于越多的 nano-SiO₂ 粒子的存在, 使得凝

胶网络内形成了越多的毛细管通道, 从而使平衡溶胀比依次增加. 另一方面, 可能是部分 nano-SiO₂ 粒子占据了凝胶内交联的网络孔洞, 抵制了一部分水凝胶溶胀过程中受到的应力, 使网络较纯 PNIPAm 凝胶网络更为松弛, 而且在 1% ~ 5% 的范围内, nano-SiO₂ 含量越高, 这种作用也越强, 从而使溶胀平衡时, 凝胶中结合水的含量相对依次增加.

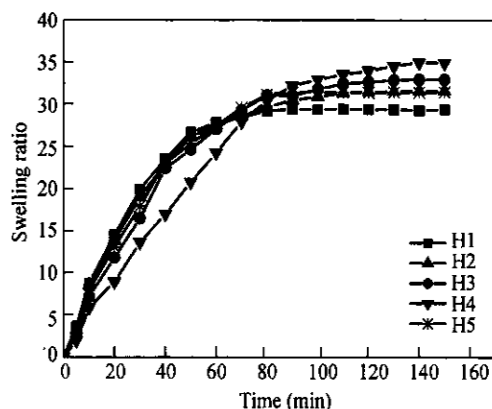


Fig. 3 Swelling kinetics of PNIPAm/nano-SiO₂ hydrogels at 15°C in pure water

2.4 PNIPAm/纳米 SiO₂ 复合凝胶的温度敏感性

聚合物水凝胶温敏性相转变是由高分子链的

亲水性/疏水性平衡受到外界温度变化而引起的,是大分子链构象变化的表现,在低温时,PNIPAm 聚合物与水之间的相互作用主要是酰胺基团与水分子间氢键的作用,大分子链周围的水分子将形成一种有氢键连接的,有序化程度较高的溶剂化壳层,聚合物分子链溶于水;随着温度的上升,分子内及大分子间疏水作用相互加强,因脱水合作用而使大分子开始收缩,当温度到达 LCST 时,凝胶发生剧烈脱水合作用,大分子链疏水部分的溶剂化层破坏,水分子从溶剂化层的排出表现为相变,产生了温敏性. 图 4 是 PNIPAm/纳米 SiO_2 复合凝胶的温敏曲线,图中显示,5 种水凝胶均表现出良好的温度敏感特性. nano- SiO_2 引入并没有显著影响水凝胶的 LCST,但可以提高凝胶在低温时的溶胀比,这一点与 Zhou 等^[9]的研究具有相似的结论. 凝胶 H3 和 H5 分别含有相同质量的 A171-nano- SiO_2 和未经改性 nano- SiO_2 ,但在低温时,H3 的溶胀比大于 H5 的溶胀比,这可能是由于在凝胶 H5 中,未与 PNIPAm 高分子网络化学键联的 nano- SiO_2 在其洗涤和溶胀过程中已部分从凝胶网络中析出,而凝胶 H3 中的 A171-nano- SiO_2 与 PNIPAm 网络之间存在化学键联, nano- SiO_2 可以稳定的存在于凝胶网络中,这样与 H5 相比,H3 中有较多的毛细管通道,平衡溶胀比较大而在高温介质中,高分子链内或链间产生强烈的疏水作用而处于收缩状态,此时,凝胶的溶胀比已与 nano- SiO_2 粒子的存在关系不大.

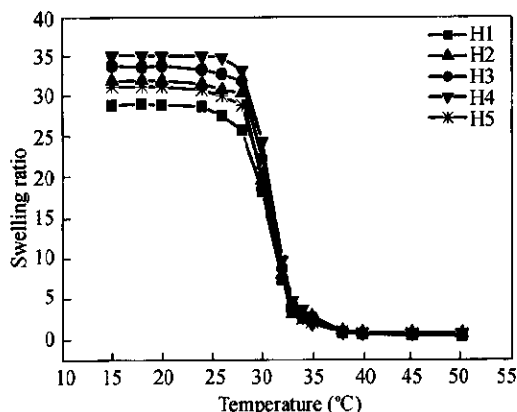


Fig. 4 Temperature dependence of equilibrium swelling ratio (SR) of PNIPAm/nano- SiO_2 hydrogels at the temperature range from 15°C to 50°C

2.5 PNIPAm/纳米 SiO_2 复合凝胶的消溶胀动力学

凝胶的消溶胀过程与溶胀过程一样,也是一种扩散过程. 图 5 是经低温(15°C)下充分溶胀的水凝胶在高温(50°C)蒸馏水溶胀介质中的保水率 WR 随时间的变化曲线,该图也从侧面显示了凝胶在高温下对水的释放性能,水凝胶 H1 在 10 min 内释放了 43% 以上的水分,在对水的整个释放过程中, H2 和 H3 的释放速率也都小于纯 PNIPAm 凝胶 H1, 而 H4 在 10 min 内仅释放约 16% 的水分,而且 H4 的整个释放过程中,释放速率基本恒定,60 min 内,释放量达到 60% 左右. 可见,当凝胶中, nano- SiO_2 的含量在 5% 时,凝胶对水的释放性能已得到了很好的改善. 这一点,在药物控制释放的研究中非常重要,如果用作药物控制释放的载体,则有望达到理想的用药效果. 凝胶 H5

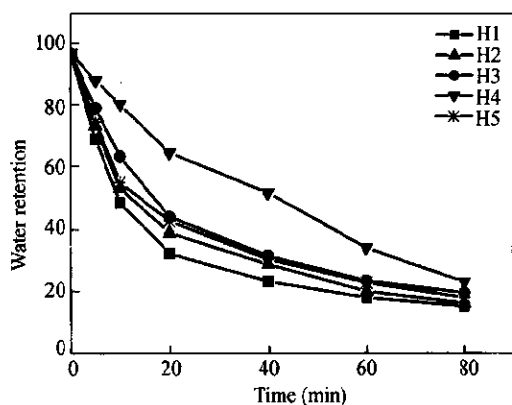


Fig. 5 Deswelling kinetics of PNIPAm/nano- SiO_2 hydrogels at 50°C from the equilibrium swelling condition at 15°C in pure water

与 H3 相比,其对水的释放性能曲线要更远离较理想的凝胶 H4 的释放曲线,对这一结果可以这样理解,由于 PNIPAm 高分子网络上 nano- SiO_2 粒子的存在,阻碍了高溶胀状态的水凝胶网络中高分子链段高温下在相对短时间内的急剧收缩,从而使凝胶对水的释放速率趋于恒定. 未与 PNIPAm 网络键联的 nano- SiO_2 粒子也可阻碍 PNIPAm 高分子网络在高温下的急剧收缩,但可能由于它易从网络中析出,从而使得对水的释放性能的改善作用减小.

REFERENCES

- 1 Scarpa J S, Mueller D D, Klotz I M. *J Am Chem Soc*, 1967, 89: 6024 ~ 6030
- 2 Tanaka T. *Phys Rev Lett*, 1978, 40(12): 820 ~ 823
- 3 Bae Y H, Okano T, Hsu R, Kim Sw. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1987, 8: 481 ~ 485
- 4 Kawaguchi H, Fujimoto K, Mizuhara Y. *Colloid Polym Sci*, 1992, 270(1): 53 ~ 57
- 5 Liu F, Tao G L, Zhuo R X. *Polym J*, 1993, 25(6): 561 ~ 567
- 6 Hirokawa Y, Sato E, Hirotsu S, Tanaka T. *Polym Mater Sci Eng*, 1985, 52: 520 ~ 522
- 7 Messersmith P B, Znidarsich F. *Mater Res Soc*, 1997, 457: 507 ~ 512
- 8 Liang L, Liu J, Xia Y G. *Langmuir*, 2000, 25: 9895 ~ 9899
- 9 Zhou Shuhua (周树华), Yang Jianguo (杨建国), Wu Chengpei (吴承佩). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (3): 326 ~ 329
- 10 Xia X H, Yih J, D'souza N A, Hu Z B. *Polymer*, 2003, 44: 3389 ~ 3393
- 11 Liu Xiaohua (刘晓华), Wang Xiaogong (王晓工), Liu Deshan (刘德山). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2002, (3): 354 ~ 357
- 12 Huang Yuqiang, Jiang Shengling, Wu Libo, Hua Youqing. *Polymer Testing*, 2004, 23(1): 9 ~ 15
- 13 Kabra B G. *Polymer*, 1992, 33(3): 990 ~ 995

SYNTHESIS AND SWELLING PROPERTIES OF POLY(*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE)/NANO-SiO₂ COMPOSITE HYDROGELS

WANG Yunpu, YUAN Kun, PEI Xiaowei

(Gansu Key Laboratory of Polymer Materials, Polymer Institute, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract The nano-composite hydrogels were prepared by the radical graft copolymerization of *N*-isopropylacrylamide onto the surface of nano-SiO₂ particles treated with vinyltrimethoxysilane in a mixture solvent of H₂O/THF at 25 °C, and *N,N'*-methylene bisacrylamide (BIS) was used as the crosslinking agent. The products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. These composite hydrogels exhibit higher swelling ratio than the usual poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels at low temperature (15 °C) and more excellent water release behavior at high temperature (50 °C). The swelling ratio of hydrogel H1, which has no nano-SiO₂ component, is about 29 at 15 °C, by contrast, the swelling ratio of hydrogel H4 which contents 5% nano-SiO₂ component is about 35 at the same temperature. At the same time, the water release behavior of hydrogel H4 shows an almost linear form, which is very essential to the controlled drug delivery systems. The reasons causing the property improvement of the hydrogels were discussed.

Key words Poly(*N*-isopropylacrylamide), Temperature sensitive hydrogel, Nano-SiO₂