

·研究简报·

温度敏感聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-*co*-甲基丙烯酰氧乙基二甲基辛基溴化铵)水凝胶的溶胀性能研究*

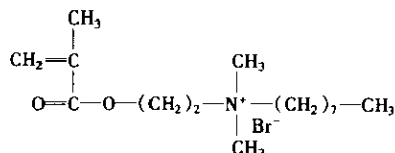
李秀瑜^{1,2} 吴文辉^{1**} 王建全¹ 钱晓琳¹

(¹北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

(²河北师范大学实验中心 石家庄 050016)

关键词 *N*-异丙基丙烯酰胺, 甲基丙烯酰氧乙基二甲基辛基溴化铵, 水凝胶, 溶胀性能

由于改变亲水/疏水单体比值^[1]、与离子单体共聚^[2]、改变凝胶内部结构^[3]等均可不同程度地调整温敏水凝胶的溶胀性能, 本研究选择一种既含疏水烷基又含季铵盐正离子型亲水基团的两亲性单体——甲基丙烯酰氧乙基二甲基辛基溴化铵(ADMOAB), 结构如示意图1所示. 与*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)聚合, 制备了P(NIPAM-*co*-ADMOAB)共聚水凝胶, 以便在引入离子型结构单元的同时, 改变凝胶体系中亲水/疏水单体比值, 避免单纯增加疏水单体引起的水凝胶溶胀性降低问题^[4], 并考察了ADMOAB对水凝胶溶胀性能的影响, 对该类水凝胶迄今鲜见相关文献报道. 该研究对进一步了解水凝胶的构效关系、探索有效控制溶胀性能的途径具有积极意义.



Scheme 1 Structure of ADMOAB

1 主要原料

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM), CP, 日本东京化成, 用苯-正己烷(1:1, 体积比)混合溶剂重结晶; *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA), CP, 北京化学试剂公司; 甲基丙烯酸 2-(*N,N*-二甲氨基)乙酯(DMAEMA), Acros Oranics; 1-溴辛烷, CP, 北京科华特种试剂开发中心; 四甲基乙二胺(TEMED), CP, 北京化学试剂三厂; 过硫酸铵(APS)AR, 北京化学试剂三厂.

2 P(NIPAM-*co*-ADMOAB)水凝胶的制备

2.1 ADMOAB 合成 以丙酮为溶剂, 在氮气保护下将 DMAEMA 与 1-溴辛烷按 1:1.3 摩尔比加入装有搅拌器、温度计和冷却回流装置的三口烧瓶中, 于 30℃ 下反应 5 h, 反应母液经减压蒸馏除去溶剂, 再用无水乙醚洗涤、提纯, 得白色粉末, 收率 72.3%. 经红外光谱、核磁共振仪和元素分析仪分析表征, 证实所得样品为目标产物 ADMOAB.

2.2 共聚水凝胶的制备 将装有 20 mL 去离子水的 50 mL 烧瓶放入 25℃ 恒温器中, 在搅拌下按不同摩尔比加入 NIPAM 与 ADMOAB (NA1, NA2, NA3, NA4 分别对应于 NIPAM:ADM OAB = 100:0, 98:2, 97:3, 96:4, 两者总量 1.0 g), 待完全溶解后通氮气, 加 MBA、APS 及 TEMED (基于总单体质量), 15 min 后将反应液移入玻璃试管中密封, 于 25℃ 继续聚合反应 24 h. 取出胶块切成 2 mm 厚片, 在室温下于去离子水中浸泡 5 天, 每隔 10 h 换水一次, 得平衡溶胀胶片.

3 溶胀性能测定

3.1 溶胀率及收缩动力学的测定 P(NIPAM-*co*-ADMOAB)水凝胶在去离子水中于室温下达到溶胀平衡后, 分别在每个温度保持 24 h, 用称重法测定在 26~60℃ 之间的质量溶胀率 Q , 并以此反映水凝胶的体积溶胀程度^[5].

$$Q = \frac{W_t - W_d}{W_d} \quad (1)$$

达到溶胀平衡的溶胀率称为平衡溶胀率(ESR):

* 2004-12-02 收稿, 2005-03-01 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: wuw@bit.edu.cn

$$ESR = \frac{W_e - W_d}{W_d} \quad (2)$$

式中 W_e 、 W_d 分别为某温度下凝胶的湿重与平衡状态水凝胶湿重, W_d 为干胶质量。

将室温下达到溶胀平衡的水凝胶圆片快速移至 55℃ 去离子水中, 水凝胶收缩失水发生退溶胀。每隔一定时间, 记录水凝胶质量。由下式计算水凝胶中水的保留率 (WR):

$$WR = \frac{W_t - W_d}{W_e - W_d} \times 100\% \quad (3)$$

凝胶的退溶胀速率 (响应速率) 用失水速率表示^[6]:

$$\ln\left(\frac{W_t - W_{de}}{W_0 - W_{de}}\right) = -k_d t \quad (4)$$

式中 W_0 、 W_{de} 分别为室温及退溶胀平衡时凝胶的质量, k_d 为速率常数, t 为退溶胀时间。

3.2 再溶胀动力学的测定 将 P(NIPAM-co-ADMOAB) 干胶浸泡在 30℃ 蒸馏水中, 测定不同溶胀时间对应的胶块质量, 计算溶胀率 Q 。

3.3 电解质浓度对溶胀行为的影响 将 P(NIPAM-co-ADMOAB) 干胶放入不同浓度 (0.1、0.15、0.2 及 0.3 mol/L) 的 NaCl 溶液中, 考察 30℃ 时水凝胶的溶胀率随时间的变化。

4 温度对水凝胶 ESR 的影响

温度对 ESR 的影响如图 1 所示。由于 ESR 在 32~40℃ 之间急剧降低, 推测各种水凝胶的 LCST 位于此范围^[5]。温度低于 LCST 时, ESR 随 ADMOAB 用量增加而增大, 30℃ 时从 28 (NA1) 增加到 126 (NA4); 达到 LCST 时 ESR 急剧下降; 超过 LCST 时 ESR 几乎趋于零。

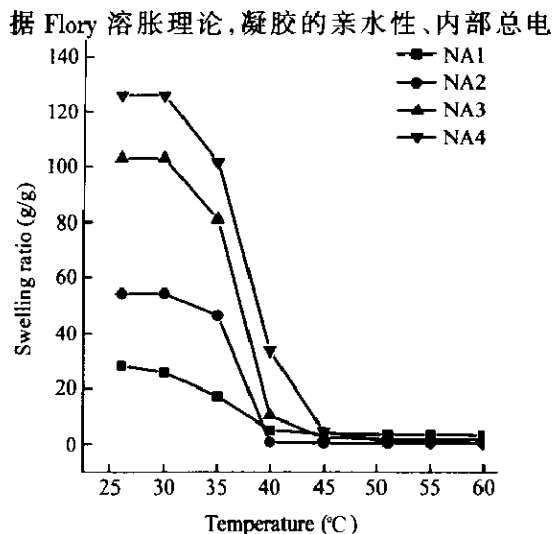


Fig. 1 Temperature dependence of ESR

荷量及交联密度是影响溶胀的主要因素^[7]。当温度低于 LCST 时, 氢键作用超过疏水作用, 凝胶亲水性强, ESR 较大; 温度达到以及超过 LCST 时, 氢键作用减弱, 疏水作用起主导作用, 水凝胶的 ESR 急剧下降。引入 ADMOAB 组分后, 其季铵盐部分在温度低于 LCST 的水中离子化, 凝胶亲水性增加, 静电斥力使网络链扩展, ESR 随之增大; 疏水烷基部分则使体系相分离趋势增加, ADMOAB 对 LCST 的影响视两者综合作用结果而定。可见, ADMOAB 使凝胶在低于 LCST 时 ESR 增加、相转变前后体积的变化幅度增大, 对温度的敏感程度增加^[4]。

5 水凝胶的收缩动力学及再溶胀动力学

水凝胶收缩动力学曲线如图 2 所示。各水凝胶在短时间内剧烈失水后达平衡状态, 共聚凝胶几乎彻底脱溶胀, WR 趋于 1%, 均聚凝胶 WR 约为 20%。

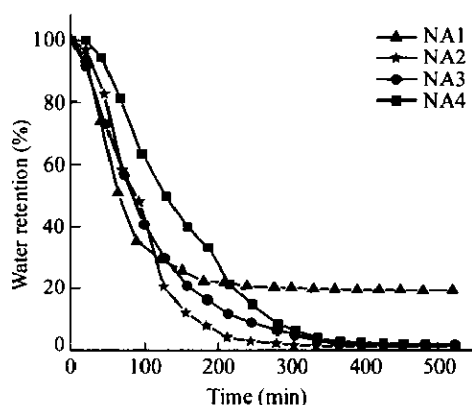


Fig. 2 Deswelling kinetics of hydrogels

为定量表征退溶胀过程, 参照文献^[6], 将方程式 (4) 左侧 $\ln[(W_t - W_{de})/(W_0 - W_{de})]$ 对退溶胀时间 t 作图, 结果见图 3, 进行线性拟合的相关系数大于 0.985, 表明该系列水凝胶的退溶胀过程可用一级动力学方程描述, 由直线斜率得凝胶对应的退溶胀速率常数 k_d (见表 1), k_d 随 ADMOAB 用量增加呈先增加后降低的趋势。表明引入 ADMOAB 组分后, 其季铵盐亲水结构干扰了退溶胀过程中凝胶疏水致密表层的形成, 有利于水的扩散^[2], 达到平衡时几乎完全失水, 最终的 WR 低于均聚凝胶; 而其疏水烷基部分、正离子基团与周围反离子间的偶极吸引作用均使体系的疏水作用增强^[8], 阻碍水从凝胶内部渗出, 结果使 ADMOAB 对 k_d 的影响随其用量而异。

P(NIPAM-co-ADMOAB) 干胶在去离子水中的

再溶胀动力学曲线见图 4,ADMOAB 用量越大,再溶胀速率越快.干胶再溶胀初期满足下列动力学方程^[10]:

$$\frac{W_t - W_d}{W_e - W_d} = kt^n$$

(5)

式中 k 是与凝胶结构相关的系数,指数 n 是溶胀机理特性参数,其他各量物理意义同前.

Table 1 Deswelling rate constants k_d and reswelling diffusion exponents n

Sample code	NA1	NA2	NA3	NA4
$k_d(\text{min}^{-1})$	0.01762	0.01987	0.01182	0.01031
n	0.4672	0.6540	0.7131	0.7412

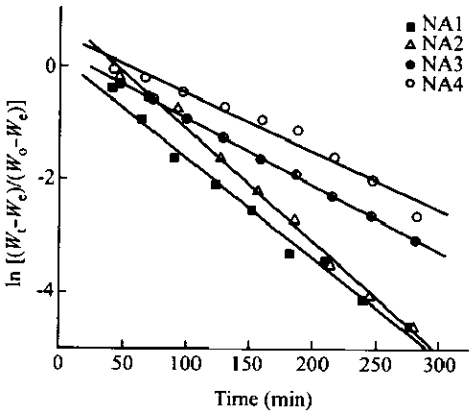


Fig. 3 $\ln[(W_t - W_{de})/(W_0 - W_{de})]$ versus time t plot for the hydrogels

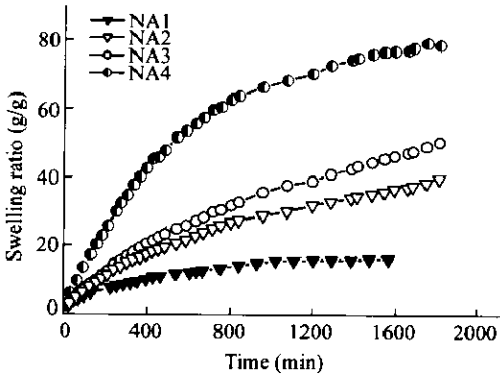


Fig. 4 Reswelling kinetics of the P(NIPAM-co-ADMOAB) hydrogels

对(5)式取对数,经线性回归,由斜率得对应于 NA1、NA2、NA3 及 NA4 的扩散特征指数 n ,结果见表 1. n 随 ADMOAB 用量增加而增大,共聚凝胶的 $n > 0.5$,扩散为非 Fickian 模式,水的扩散速度与大分子链的松弛速度相当,表明 ADMOAB 的两亲性结构使凝胶亲水性增加的同时导致链段间作用力降低^[8],使再溶胀速率明显比均聚物高.

6 电解质浓度对凝胶溶胀性能的影响

凝胶在电解质溶液中的溶胀行为对生物医学领域的应用十分重要.为此,考察了不同浓度的 NaCl 溶液对共聚水凝胶(NA3)溶胀性能的影响,并与均聚水凝胶(NA1)进行比较,结果见图 5.

NA3 及 NA1 在 NaCl 溶液中的溶胀率均低于各自在去离子水中的溶胀率.当 NaCl 溶液浓度在 0.1 ~ 0.3 mol/L 之间变化时,NA3 的溶胀率对 NaCl 浓度依赖性不明显,并高于 NA1 在去离子水中溶胀同样时间的对应值.

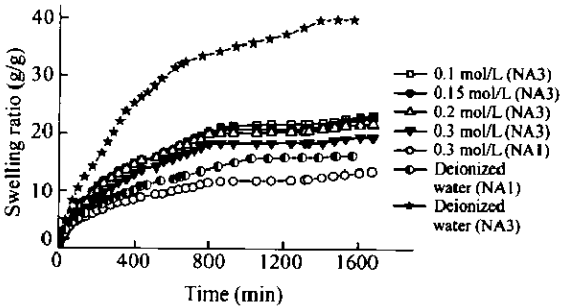


Fig. 5 The swelling ratio for NA3 and control as a function of time

根据凝胶的状态方程,溶胀率 $Q^{3/5}$ 与未溶胀网络中固定电荷强度的平方及外界溶液的离子强度倒数成正比^[9].外部离子强度的增加将导致凝胶内外的渗透压降低、网络内部的静电斥力减小,使溶胀率下降,因此水凝胶的溶胀率在去离子水中较盐溶液中高.尽管如此,含有 ADMOAB 的共聚凝胶 NA3 在各种浓度的 NaCl 溶液中的溶胀率仍比 P(NIPAM)在去离子水中的大.

REFERENCES

1 Shibayama M, Mizutani S Y, Nomura S. *Macromolecules*, 1996, 29: 2019 ~ 2024

2 Hua Y, David W G. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49: 1553 ~ 1563

3 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

4 Candan E, Emine K, Nurseli U. *European Polymer Journal*, 2004, 40: 1145 ~ 1154

5 Jin Manrong(金曼蓉), Zhang Guiying(张桂英), Wu Changfa(吴长发), Liu Peiyi(刘培毅), Hou Wei(侯薇). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1995, (3): 321 ~ 326

6 Zhang G Q, Zha L S, Zhou M H, Ma J H, Liang B R. *Colloid and Polymer Science*, 2005, 283(4): 431 ~ 438

- 7 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953. 573 ~ 589
- 8 Liu Qiang(刘强), Zhang Xi(张熙), Ling Bing(梁兵), Li Qin(李沁). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2004, 20(1): 79 ~ 82
- 9 Alfrey J T, Gutner E F, Lloyd W G. J Polym Sci, 1966, C12: 249 ~ 253

SWELLING BEHAVIOR OF TEMPERATURE-SENSITIVE HYDROGELS BASED ON P(NIPAM-*co*-ADMOAB) POLYMERS

LI Xiuyu^{1, 2}, WU Wenhui¹, WANG Jianquan¹, QIAN Xiaolin¹

(¹ School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² The Center of Laboratory, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

Abstract A series of poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-methacryloyloxyethyl dimethyloctyl ammonium bromide) [P(NIPAM-*co*-ADMOAB)] hydrogels were prepared. The influences of the amount of ADMOAB in copolymeric gels on the swelling behavior were investigated. The deswelling and reswelling kinetics were also studied. Results showed that the equilibrium swelling ratios (ESRs) of copolymeric gels increased with the enhanced ADMOAB content in the composition at temperatures below LCST, and the maximum ESR was 126 compared with a value of 28 for homopolymeric gel P(NIPAM), and the ESR for all copolymeric gels tended to zero independent of the composition when the temperature was above LCST. The rate constants in deswelling process increased at first and then decreased with increasing the ADMOAB amount, and the final water retention for copolymeric gels (about 1%) was much lower than that of P(NIPAM) (20%). The swelling ratios during reswelling process increased with the ADMOAB amount, and the diffusion of water into P(NIPAM-*co*-ADMOAB) gels was found to be a non-Fickian mode. Though decreased in saline solutions, swelling ratios for copolymeric gels were not significantly influenced by ionic strength with NaCl concentration from 0.1 to 0.3 mol/L and higher than those of homopolymeric gels in deionized water with the same swelling time. P(NIPAM-*co*-ADMOAB) hydrogels can be expected as good candidates for controlled drug delivery systems and separation processes.

Key words Temperature-sensitive, NIPAM, ADMOAB, Hydrogel, Swelling behavior