

光化学合成快速响应

聚(*N,N*-二甲基丙烯酰胺-*co*-*N*-异丙基丙烯酰胺)水凝胶*

刘晓暄^{1,2**} 王洪波² 陈 兵² 荆燕妮² 吴光国²

(¹广东工业大学材料与能源学院高分子材料与工程系 广州 510006) (²汕头大学理学院化学系 汕头 515063)

摘 要 通过光化学合成方法分别在高温(50℃)和室温(28℃)下实现了 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAA)和 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)的交联共聚,制备了两种不同结构的 P(DMAA-*co*-NIPAm)共聚物水凝胶.对两种温度下制备的 P(DMAA-*co*-NIPAm)共聚物水凝胶的网络结构、溶胀与消溶胀速率和温度敏感性等方面进行了比较研究.结果发现,50℃下制备的 P(DMAA-*co*-NIPAm)共聚物凝胶具有较为疏松的网络结构和相对较快的溶胀速率及温度响应特性.光化学合成方法较传统的热聚合制备方法具有简便、快捷的特点,合成过程仅需 2 min.

关键词 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAA), *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm), 光化学合成, 温敏性水凝胶

凝胶是指溶胀了的高分子聚合物相互联结,形成三维空间网状结构,又在网状结构的空隙中填充了液体介质的分散体系^[1].在医药和生物工程中有广泛的应用.当环境的 pH 值、离子浓度、温度、光照和电磁场或特定化学物质发生变化时,凝胶的体积也随之发生变化,有时还出现相的转变.这种体积的急剧扩张或收缩的变化是可逆的、不连续的,这种现象称为凝胶的敏感性^[2].正是由于高分子水凝胶环境刺激响应这一智能化功能,使其在许多领域得以广泛的研究和应用.其中尤为受到关注的是 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)为主体的高分子智能材料,如刘晓暄等^[3,4]通过光接枝的方法将其接枝到 PE、PP 膜上,制成了具有温度敏感性的功能膜材料.上世纪末,自有学者报道了聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)水凝胶的温度响应性和临界相变以后,这类水凝胶的系列研究迅速展开,如王云普等^[5]通过纳米 SiO₂ 的表面改性方法合成了具有溶胀和消溶胀性能的复合水凝胶.刘晓华等^[6]以碳酸钙作为致孔剂制备了快速响应的 PNIPAm 水凝胶.然而,有关制备具有快速温敏和较高 LCST 的聚(*N,N*-二甲基丙烯酰胺-*co*-*N*-异丙基丙烯酰胺)[P(DMAA-*co*-NIPAm)]共聚物水凝胶的研究尚鲜见报道.本文在 50℃下用紫外光辐照引发交联聚合的方法,制备了不同单体配比的 P(DMAA-*co*-NIPAm)水凝胶,并与室温(28℃)下以同样方法合成的共聚物凝胶在网络结

构、溶胀速率和温度敏感性等方面做了比较研究,发现高温合成的凝胶具有一定的快速响应性.该光化学合成制备水凝胶的方法较传统的热聚合及其它方法(如核辐射聚合)具有快速、简便的特点,光聚合时间仅需 2 min 左右.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA),北京瑞博龙石油科技发展有限公司生产,使用前经减压蒸馏提纯;*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm),上海物竞化科技有限公司,直接使用;*N,N'*-甲基双丙烯酰胺(Bis),化学纯,上海化学试剂站分装厂;光引发剂 1-[4-(2-羟基基乙基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷,商品名为 Irgacure2959, Ciba 公司出品;氯化钠,分析纯,天津市永大化学试剂开发中心出品;蒸馏水,实验室自制.光源采用 BHG-250 型日本产 330 W 紫外光源(Mejiro Precision Inc.),光强程序可调. UV-A 型紫外辐照计,敏感波长范围 365 ~ 420 nm,北京师范大学光电仪器厂; Nicolet AVATAR360 FT-IR 分析仪测定记录红外光谱;扫描电镜采用 SM-6360LA 扫描电子显微镜(日本电子株式会社),加速电压为 10 kV;全自动电光分析天平,精度 0.01 mg,上海天平仪器厂;恒温水浴,上海实验仪器厂 501 型超级恒温水浴.

1.2 P(DMAA-*co*-NIPAm)共聚物水凝胶的合成方法

将一定量的光引发剂 Irgacure2959 及交联剂 Bis 溶于一定体积的 H₂O/DMAA/NIPAm 的混合溶液中(各反应物的投料比见表 1),于磁力搅拌器中搅拌 30 min,把样品装入 4.5 cm×4.5 cm×0.5 cm 的透明石英反应器里,充氮气 5 min 后密封.分别在 50℃和 28℃下,将样品液置于紫外光源下(光强为 2.5 mW/cm²,灯距为 20 cm)辐照约 2 min.反应完成取出凝胶并切块,用蒸馏水浸泡一周,每隔 10 h 换水一次,以除去未反应的小分子化合物.洗涤后,将凝胶于 60℃下真空干燥,得干凝胶.

Table 1 The chemical composition of the prepared P(DMAA-*co*-NIPAm) hydrogels

No.	DMAA (g)	NIPAm (g)	Bis (g)	Irgacure2959 (g)	H ₂ O (g)
P1.1	1.8	0.2	0.03	0.05	3.0
P1.2	1.8	0.2	0.03	0.05	3.0
P2.1	1.6	0.4	0.03	0.05	3.0
P2.2	1.6	0.4	0.03	0.05	3.0
P3.1	1.0	1.0	0.03	0.05	3.0
P3.2	1.0	1.0	0.03	0.05	3.0
P4.1	0.4	1.6	0.03	0.05	3.0
P4.2	0.4	1.6	0.03	0.05	3.0

Hydroels P1.1、P2.1、P3.1 and P4.1 were synthesized at 28℃ (called P1), and P1.2、P2.2、P3.2、P4.2 were synthesized at 50℃ (called P2)

1.3 水凝胶的溶胀动力学测定

称取约相同质量的各种干凝胶(为了准确比较产物性能,所选两种温度下合成凝胶的重量及转化率大致相同,转化率约 92.6%),分别置于 25℃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,并按下式计算溶胀度(swelling ratio,SR):

$$SR = (W_t - W_d) / W_d \tag{1}$$

式中 W_t 为相应时间下凝胶的质量, W_d 为干凝胶的质量.

1.4 水凝胶的温度敏感性测试

称取一定质量的共聚物干凝胶分别置于 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,并按下式计算相应温度下的保水百分率(water retaining,WR):

$$WR = 100(W_T - W_d) / (W_S - W_d) \tag{2}$$

式中 W_T 为一定温度 T 下达到溶胀平衡凝胶的质

量, W_d 为干凝胶的质量, W_S 为 25℃下,充分溶胀至平衡的凝胶质量.

1.5 共聚物水凝胶的消溶胀动力学

共聚物水凝胶的消溶胀动力学是将在室温下(25℃)的蒸馏水中已充分溶胀的共聚物凝胶,置于 80℃恒温水浴中监测其 WR 随时间的变化规律来描述.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 给出了光化学合成水凝胶的红外光谱.(a)谱线代表 PDMAA 水凝胶,(b)谱线(样品编号 P1.1)和(c)谱线(样品编号 P4.1)代表其共聚物的水凝胶,其共聚单体的投料比(单体质量比 = DMAA/NIPAm)分别为 1.8/0.2 和 0.4/1.6.研究结果表明,图中 3 条谱线均在 1649 cm⁻¹处出现了羰基的伸缩振动峰,而(b)和(c)谱线均在 3200 ~ 3600 cm⁻¹出现一个宽峰,属于 N—H 或 O—H 伸缩振动峰,1548 cm⁻¹处为 N—H 的弯曲振动峰,说明了 PNIPAm 的存在且随着 NIPAm 含量的增加(c 谱线)这两个吸收峰的面积明显增大.1388 cm⁻¹和 1460 cm⁻¹为—CH(CH₃)₂的吸收峰,由于(c)谱线中 NIPAm 的含量较多,故—CH(CH₃)₂的吸收峰也较(b)谱线的明显.另外,1600 cm⁻¹附近没有出现强吸收峰(C=C峰)说明凝胶中不含单体.

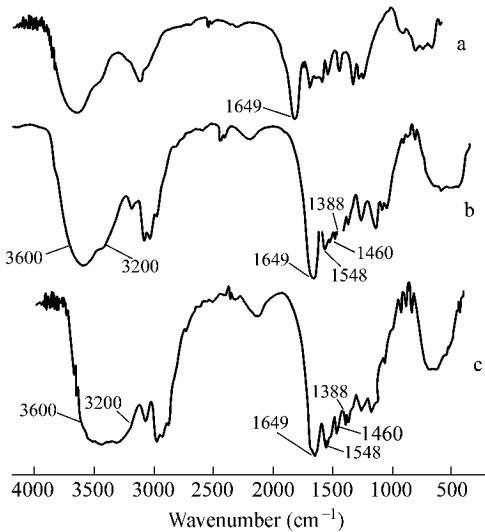


Fig. 1 FTIR spectra of the hydroels prepared by the photochemistry synthesis
a) PDMAA ; b) P(DMAA-*co*-NIPAm) of P1.1 ; c) P(DMAA-*co*-NIPAm) of P4.1

2.2 水凝胶的扫描电镜分析

图 2 为共聚物水凝胶的扫描电镜 (SEM) 照片. 结果表明, 凝胶 (a) 和 (c) 的表面形貌较为致密, 这是因为在室温时, PNIPAm 完全溶于水中, 聚合物体系中各物质分布比较致密均匀, 得到的凝胶拓扑结构较完整, 具有较高的弹性. 相反, 凝胶 (b) 和 (d) 的表面形貌为疏松、不均匀的网络结构, 这是因为 P3.2 和 P4.2 的反应温度在 PNIPAm

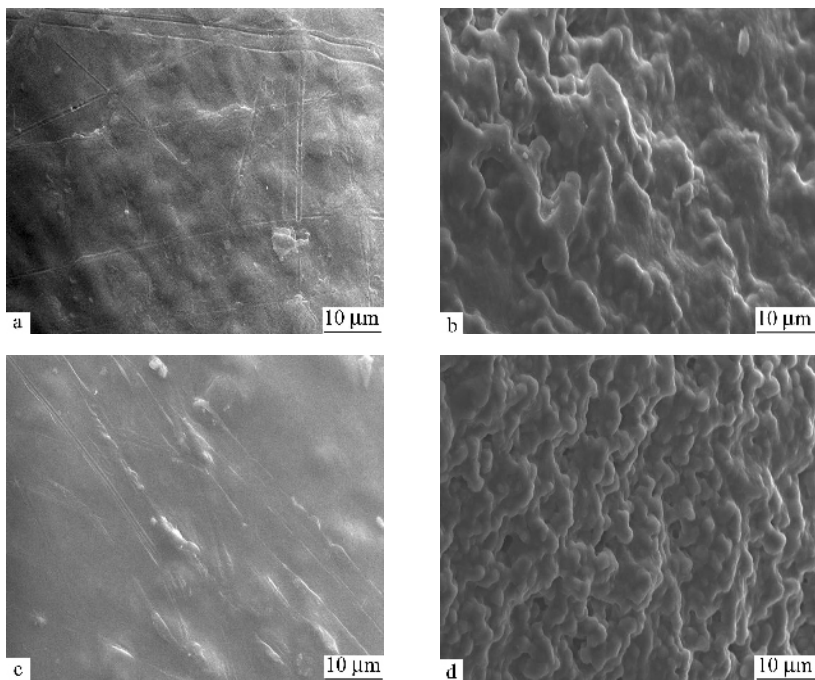


Fig. 2 SEM photographs of the hydrogels prepared by photochemistry synthesis
a) P3.1 ; b) P3.2 ; c) P4.1 ; d) P4.2

2.3 不同温度下合成的 P(DMAA-co-NIPAm) 水凝胶的溶胀动力学行为

图 3 分别是不同温度 and 不同配比水凝胶的溶胀动力学曲线. 其中 P1 类凝胶的透明性明显高于 P2 类. 随 NIPAm 单体含量的增加, P2 凝胶逐渐由半透明凝胶变为不透明的乳白色凝胶, 凝胶混浊是其内部结构不均匀的表现^[9,10]. 由于光聚合过程的链增长反应为快速放热反应, 因而在较短的时间内会产生大量的聚合热. 合成温度高, 再加上聚合热效应, 造成局部或整体升温远超过 PNIPAm 的相转变温度 (33℃), 导致在一种相分离状态下凝胶化, 从而产生不均匀的多相结构, 导致了凝胶透明性的下降. 由于 PNIPAm 的亲水性小于 PDMAA, 所以随着共聚物凝胶中 NIPAm 单体投料比的增加, 水凝胶的平衡溶胀度有所下降; 相同的单体配比中, P1 类水凝胶的平衡溶胀度大于 P2 类水凝胶, 但 P2 类共聚物水凝胶达到溶胀

的 LCST 以上, PNIPAm 链段发生相转变, 致使凝胶体积发生不连续的收缩现象^[7]. 导致相变的因素有可能是升温导致 PNIPAm 与水分子间的氢键破坏^[8] 使共聚物链段上含有的大量侧基—CONH—在其链段内和链段间形成大量氢键, 增强了链段间的相互作用, 使之倾向于成束, PNIPAm 分子疏水聚集, 形成较粗的骨架网络, 且 NIPAm 的含量越多网络结构越疏松.

平衡所需时间却明显少于 P1 类凝胶 (P2 类共聚物凝胶基本上在 5~8 h 内达到溶胀平衡, 而 P1 类凝胶在 25 h 内仍未达到平衡), 具有一定的溶胀快速响应性, 且随 NIPAm 加入量的增加这种快速平衡的现象也变得更加明显. 这是由于 PNIPAm 分子链的收缩, 导致网络结构的不均匀、不完整, 网络更加疏松, 有利于水分子的扩散, 导致凝胶响应速率增大^[11,12]. 其中, P4.2 共聚物凝胶出现了过量溶胀的现象^[13], 其原因在于大分子链发生水化作用的时候, 由于凝胶网络结构的疏松, 水分子很容易与大分子链形成氢键键合, 并迅速扩散, 大分子链向空间舒张, 并相应产生回弹力. 当舒张力与回弹力达到平衡的时候, 水凝胶达到溶胀平衡. 如果水分子进入交联网络的速度太快, 大分子链舒张之后来不及回弹. 然后, 经过一定时间的滞后效应, 再通过这种回弹力将过多吸收的水分子挤出交联网络. 这种过量溶胀现象的

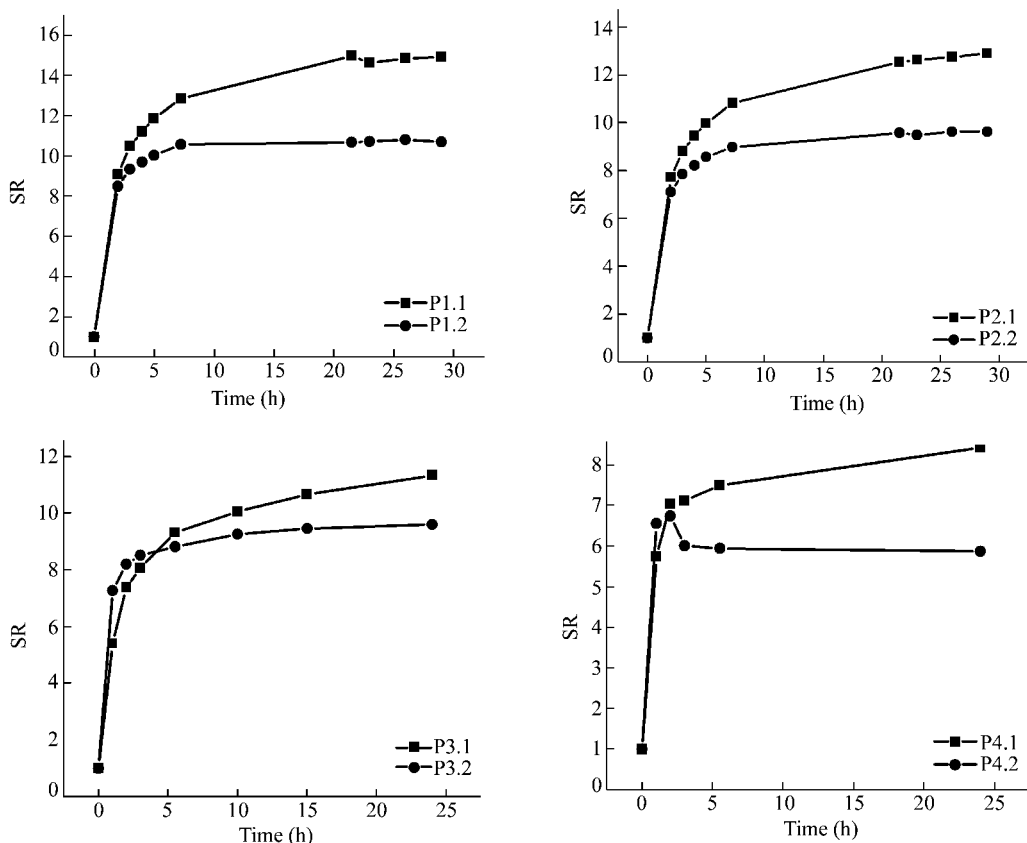


Fig. 3 Swelling kinetics of P(DMAA-*co*-MMA) hydrogels synthesized at different temperatures in pure water

出现也说明了 P4.2 水凝胶的快速响应性。

2.4 不同温度下合成的 P(DMAA-*co*-NIPAm) 水凝胶的温度敏感性能

图 4 和图 5 是两种温度下合成的不同单体配比的 P(DMAA-*co*-NIPAm) 水凝胶的温度依赖性曲线。由该曲线可以看出,聚合物水凝胶的保水率随温度的升高而降低,表现为水凝胶的热缩性。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,共聚物凝胶与水之间的相互作用主要是酰胺基团与水,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,因去水合作用而使大分子开始收缩。当温度到达 LCST 时,凝胶发生剧烈的去水合作用,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。根据以往的研究结果^[14,15],当温敏性单体与亲水性单体共聚时,LCST 会有所升高,温度敏感性有所下降。在 DMAA/NIPAm 共聚时,随着 DMAA 含量的增加,其共聚物的温敏性较 PNIPAm 有所下降。由图

中也可看出,共聚物凝胶中随 NIPAm 含量的增加,共聚物凝胶的脱水平衡温度有降低趋势,温敏性越来越明显。如当共聚物配比为 DMAA/NIPAm = 0.4/1.6 时(即 P4.2),共聚物凝胶表现出了明显的温度响应性。相同配比的 P4.1 和 P4.2 相比, P4.2 的温度响应性较为明显。这可能是由于 P4.2 的 NIPAm 含量高且不均相结构(使部分 PDMAA 与 PNIPAm 发生了相分离,减少了 PDMAA 对 PNIPAm 网络性质的影响)导致了合成的水凝胶更加接近 PNIPAm 的性质。而其他配比的共聚物凝胶由于 PDMAA 含量的增加,LCST 均提高,温度响应性趋缓。当 NIPAm 的含量较少时, P2 网络中由于存在 PNIPAm 的收缩,起到了致孔的作用,形成的不均匀网络使其最终失水率明显高于 P1(图 4)。但随着 NIPAm 含量的提高,PNIPAm 逐渐成为凝胶网络的主体,由于 P2 中 PNIPAm 的疏水收缩使凝胶在不同温度下的平衡保水率较 P1 下降,导致 P3.2 和 P4.2 的最终失水率分别小于 P3.1 和 P4.1(图 5)。

2.5 P(DMAA-*co*-NIPAm) 水凝胶 80℃ 下的消溶胀动力学

水凝胶在 80℃ 下的消溶胀动力学曲线由图 6

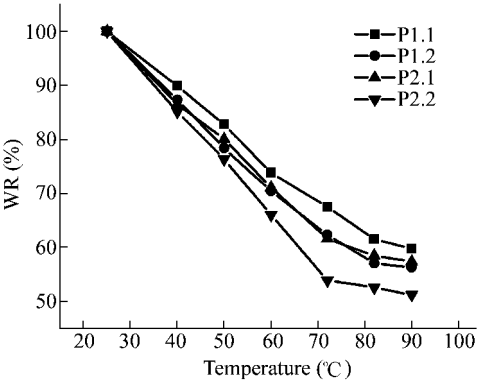


Fig. 4 WR of hydrogels dependence on the temperature with the temperature range from 25°C to 90°C

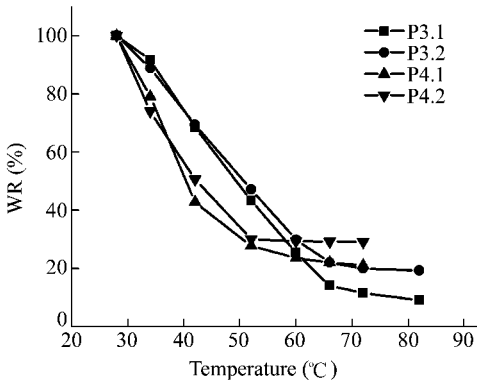


Fig. 5 WR of hydrogels dependence on the temperature with the temperature range from 25°C to 82°C

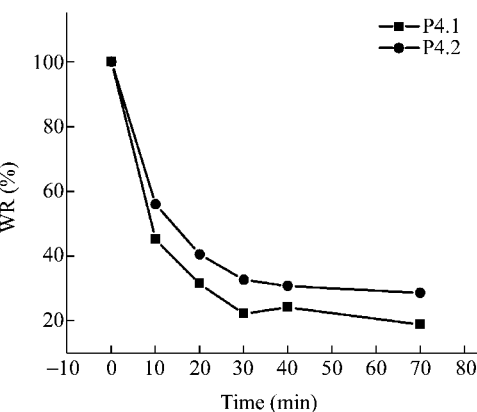
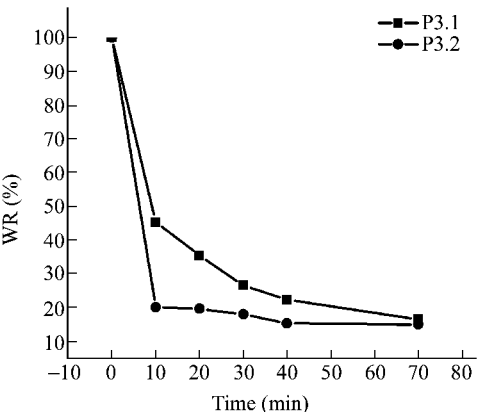
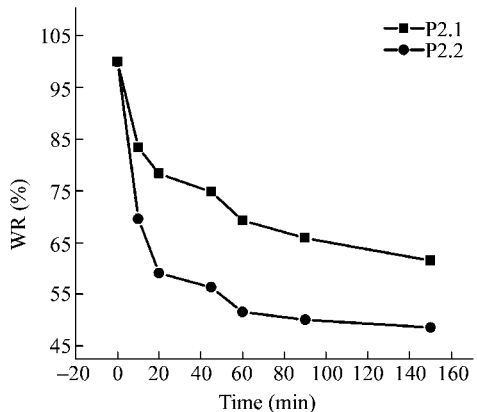
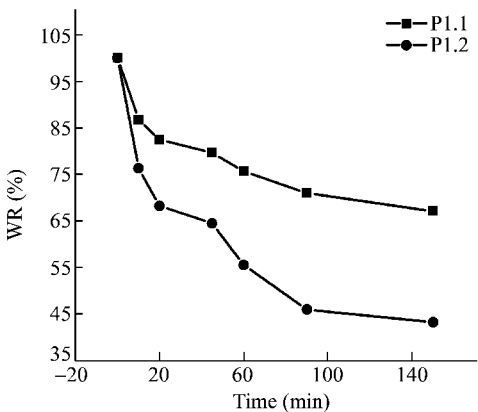


Fig. 6 De-swelling kinetics of the P (DMAA-co-NIPAm) hydrogels at 80°C

给出. 该共聚物凝胶在 80°C 下剧烈收缩, 在最初的几分钟内收缩最快, 随 NIPAm 含量的增加, 凝胶失水率有升高的趋势. 比较 P1 凝胶与 P2 凝胶可以看出, 在一定的单体配比范围内, 高温下反应制得的 P2 凝胶的消溶胀速率(相同时间内的失水率)明显高于 P1, 当单体配比 DMAA/NIPAm = 1 : 1 时, 10 min 内凝胶 P3.2 基本达到消溶胀平衡, 其失水率达到 80% 以上, 与低温下合成的聚合物凝

胶 P1 相比具有较为明显的温度快速响应性. 这可能由于这种非均相水凝胶的高分子网络孔径较传统的水凝胶网络的孔径大, 且单体配比为 1 : 1 时形成的凝胶网络较为疏松且 PNIPAm 聚集成束的侧链分布相对较为均匀, 更加有利于内部水分子扩散出来^[16]. 当单体配比为 DMAA/NIPAm = 0.4 : 1.6 时, 出现了与前面 3 种情况不同的结果, 低温下制得的凝胶 P4.1 的失水率明显高于 P4.2, 这是

因为当 NIPAm 的含量增加到一定的程度,在凝胶网络中 PNIPAm 开始起主要作用,形成的凝胶网络疏松但极不均匀,而低温下合成的共聚物凝胶为均相,交联密度较高,消溶胀时网络收缩的更彻底.

综上所述,本文分别在 50℃ 和 28℃ 下用光化学方法快速合成 P(DMAA-*co*-NIPAm) 水凝胶,较传统热聚合方法(聚合时间需几小时),具有简便快捷的特点;50℃ 下制备的 P(DMAA-*co*-NIPAm)

水凝胶具有较为疏松的网络结构和相对较快的溶胀速率及温度响应性,并且随着 NIPAm 单体含量的增加,这种响应性质更加明显.在相同投料比的条件下,50℃ 下制备的 P(DMAA-*co*-NIPAm) 水凝胶,与 28℃ 制备的水凝胶相比,具有较快的消溶胀速率(特别是当单体配比 DMAA / NIPAm = 1:1 时,10 min 内凝胶(P3.2)达到消溶胀平衡,其失水率达到 80% 以上).

REFERENCES

1 Zheng Junmin(郑俊民). Pharmaceutical Botany(药用高分子材料学). Beijing(北京): The Medicine Science and Technology Press of China(中国医药科技出版社),2000. 60 ~ 63

2 Tao Yong(陶勇),Wu Chengxun(吴承训). Petrochemical Technology(石油化工),2005,34(6) 541 ~ 547

3 Wu Guangguo(吴光国),Li Yuanpei(李源培),Liu Xiaoxuan(刘晓暄). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(9) 1022 ~ 1028

4 Wu G G,Li Y P,Han M,Liu X X. J Membr Sci,2006,283 13 ~ 20

5 Wang Yunpu(王云普),Yuan Kun(袁昆),Pei Xiaowei(裴小维). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(4) 584 ~ 588

6 Liu Xiahua(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

7 Hirokawu Y,Tanaka T. J Chem Phys,1984,81(12) 6380 ~ 6397

8 Hirotsu S. J Phys Soc Japan,1987,56(1) 233 ~ 242

9 Kayaman N,Kazan D,Eraslan A,Okay O,Baysal B M. J Appl Polym Sci,1998,67(5) 805 ~ 814

10 Nayak S,Debord S B,Lyon L A. Langmuir,2003,19 7374 ~ 7379

11 Yoshida R,Uchida K,Kaneko Y,Sakai K,Kikuchi A,Sakurai Y,Okano T. Nature,1995,374 240 ~ 242

12 Zhang Xianzheng(张先正),Zhuo Renxi(卓仁禧). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报),2000,21(8) 1309 ~ 1311

13 Li Xinming(黎新明),Guo Peng(郭鹏),Liang Shiqiang(梁世强),Cui Yingde(崔英德). Journal of Xinyang Normal University(信阳师范大学学报,自然科学版),2006,19(2) 226 ~ 229

14 Takei Y G,Aiki T S. Bioconjugate Chem,1993,4(5) 341 ~ 345

15 Yu H,Grainger D W. J Appl Polym Sci,1993,49(9) 1553 ~ 1563

16 Wu X S,Hoffman A S,Yager P. J Polym Sci Part A Polym Chem,1992,30 2121 ~ 2129

PHOTOCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(*N,N*-DIMETHYLACRYLAMIDE-*co-N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE) HYDROGELS WITH FAST RESPONSIBILITY

LIU Xiaoxuan^{1,2}, WANG Hongbo², CHEN Bing², JING Yanni², WU Guangguo²

(¹ Department of Polymeric Materials and Engineering, College of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(² Department of Chemistry, College of Science, Shantou University, Shantou 515063)

Abstract Poly(*N,N*-dimethylacrylamide-*co-N*-isopropylacrylamide) [P(DMAA-*co*-NIPAm)] hydrogels have been prepared by photopolymerization technique in the solvent of H₂O at different temperatures (50°C and 28°C) respectively, and *N,N'*-methylene bisacrylamide (Bis) was used as the cross-linking agent. The Comparing performances of the hydrogels (P2) synthesized at 50°C with that (P1) at 28°C by the photo-induced polymerization have been investigated including the network structure, swelling and shrinking behavior, temperature-sensitive behavior and so on. The results show that the hydrogels (P2) synthesized at 50°C exhibit a structure different from that of hydrogels (P1) and exhibit fast responsive properties and more excellent water release behavior (shrinking behavior) at high temperature. The reasons causing the property improvement of the hydrogels were discussed. The products were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Swelling dynamics, water release behavior and temperature-sensitive performances of the hydrogels were discussed. The synthetic procedure of the photo-induced copolymerization was quickly finished within two minutes.

Key words *N,N*-dimethylacrylamide (DMAA), *N*-isopropylacrylamide (NIPAm), Photochemical synthesis, Hydrogels with temperature sensitivity