

聚 (*N*-异丙基丙烯酰胺) 聚丙烯酰胺无机/有机 互穿网络水凝胶的制备及表征 *

李 彪 姜永梅 刘 洋 武永涛 任怀银 朱苞蕾 朱美芳 **

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室 上海 201620)

摘 要 通过紫外引发聚合方法制备了无机交联的聚 (*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAAm) 有机交联的聚丙烯酰胺 (PAAm) 互穿网络 (IPN) 水凝胶. 利用 FTIR 和 SEM 分别表征了凝胶的化学结构和内部形态; 测定了凝胶在高温 (50℃) 时的退溶胀性能; 利用 DMA 和 DSC 分别研究了凝胶的储能模量随温度的变化及热相转变行为. 研究表明, 该 IPN 凝胶具有温度敏感性; 与未互穿的无机交联 PNIPAAm 凝胶相比, IPN 凝胶具有多孔的网络结构和超快的响应速率, 如 10 min 内失去 90% 的水; 其储能模量增加了 3~4 倍, 相转变行为变弱, 而最低临界溶解温度 (LCST) 提高了 1.4℃.

关键词 无机/有机交联, 聚 (*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAAm), 聚丙烯酰胺 (PAAm), 互穿网络 (IPN), 快速响应

智能水凝胶是指能对外界的环境刺激 (如温度) 产生有效响应 (如相、形状) 的软物质材料. 聚 (*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAAm) 水凝胶因其高分子侧链上同时含有亲水性的酰胺基和疏水性的异丙基, 在温度变化时会发生亲水/疏水的转变而具有温度敏感性. 此类水凝胶具有最低临界溶解温度 (LCST) 约 32℃^[1], 在该温度附近, 其性质会产生一系列可逆的变化, 如体积、透明度、力学性能、表面能等, 这主要是因在 LCST 附近 PNIPAAm 分子链的构象变化所致^[2,3]. PNIPAAm 水凝胶的这些热可逆行为在医药方面得到了越来越多的研究^[4-10], 但是它们的许多其它潜在应用却因力学强度低和响应时间长而受到限制. 在改善凝胶力学性能方面, 我们曾报道了采用焦磷酸钠改性的黏土作为无机交联剂, 代替传统有机交联剂 (*N*, *N'*-亚甲基双丙烯酰胺) 原位聚合制备 PNIPAAm 纳米复合水凝胶, 该凝胶具有极好的力学性能, 但其响应性较差, 25℃ 下吸水平衡需要数天^[11]. 而提高凝胶响应速度的主要方法有共聚法^[12], 成孔法^[13], 用盐酸或热进行预处理^[14], 以及形成互穿网络结构 (interpenetrating network, IPN)^[15]. 其中互穿网络技术有望在保证 PNIPAAm 凝胶的一定力学性能的前提下提高其响应速度^[7]. 曾有文献报道过 PNIPAAm 和聚丙烯酰胺 (PAAm) 互穿聚合物

网络, 但其均采用同一种有机交联剂交联 PNIPAAm 和 PAAm 网络^[6]. 鉴于此, 我们在无机交联的 PNIPAAm 水凝胶内引入有机交联的第二网络, 形成无机/有机交联的 IPN 水凝胶, 以显著提高无机交联 PNIPAAm 凝胶的响应性能, 然而有关这类无机/有机交联的 IPN 水凝胶的研究尚鲜见报道. 本文首先利用焦磷酸钠改性的黏土作为无机交联剂, 采用紫外辐照引发聚合的方法制备了 PNIPAAm 水凝胶, 然后采用紫外辐照引发法再次聚合, 在 PNIPAAm 水凝胶内引入 *N*, *N'*-亚甲基双丙烯酰胺有机交联的 PAAm 形成第二网络, 制得了 IPN 水凝胶; 将 IPN 水凝胶与未互穿的无机交联 PNIPAAm 水凝胶在高温下的退溶胀性能, 内部形貌, 以及动态力学性能 (储能模量) 随温度的变化和相转变行为等方面进行了比较.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

无机黏土 (锂皂石 Laponite XLS, 质量分数为 92.32% Mg_{5.34} Li_{0.66} Si₈ O₂₀ (OH)₄ Na_{0.66}, 7.68% 的 Na₄ P₂ O₇), Rockwood 公司; *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAAm), 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯; 丙烯酰胺 (AAm), 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯; *N*, *N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAAm), 国药集

* 2008-08-01 收稿, 2008-11-03 修稿; 高等学校科技创新工程重大项目培育资金 (基金号 V200801) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhunf@dhu.edu.cn

团化学试剂有限公司,化学纯; α -酮戊二酸,国药集团化学试剂有限公司,分析纯;去离子水.所有试剂均未作处理,直接使用.

1.2 PNIPAAm 凝胶的合成

在 28 mL 水中加入 1.5 g 黏土,搅拌至溶液透明.加入 3.0 g NIPAAm,搅拌使溶解.将占单体含量 2 wt% 的引发剂 α -酮戊二酸的水溶液 2 mL 快速倒入上述溶液中,搅拌均匀.用上述溶液填满模具,1 mm 厚的橡胶模片与载玻片和盖玻片形成的条状空间,用夹子加紧玻片两端,在紫外光源下(光强 250 W,灯距 25 cm)辐射约 45 min,反应完成.合成的凝胶定义为 Non-IPN 凝胶.

1.3 IPN 凝胶的制备

将 1 g AAm 和 0.02 g 有机交联剂 MBAAm 以及 0.02 g α -酮戊二酸溶于 50 mL 水中.将上一步制得的 PNIPAAm 水凝胶于阴暗条件下在该溶液中浸泡 12 h.将吸收了第二网络单体水溶液的 PNIPAAm 凝胶置于模具,2 mm 厚的橡胶模片与载玻片和盖玻片形成的条状空间.充 N_2 30 min 后,用夹子加紧玻片两端,在紫外光源下(光强 250 W,灯距 25 cm)下辐照约 2 h,反应完成.制得的凝胶定义为 IPN 凝胶.

1.4 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

将凝胶浸泡于去离子水中 3 天,经数次溶胀及退溶胀后烘干研碎,用 KBr 压片后利用 Nicolet 8700 (Thermo Electron 公司)测定其红外光谱,以表征凝胶的化学结构.

1.5 扫描电子显微镜 (SEM)

将凝胶样品置于 25℃ 去离子水中 2 天使其达到溶胀平衡,用液氮进行冷冻脆断,样品经真空干燥后进行喷金处理,用 JSM-5600 LV (日本电子株式会社)在 10 kV 加速电压下观察凝胶断面的形貌.

1.6 退溶胀性能测试

将凝胶置于 25℃ 去离子水中 2 天使其达到溶胀平衡,用湿滤纸拭干表面水分,称重;然后迅

速移至 50℃ 去离子水中进行退溶胀实验.每间隔一段时间,将凝胶取出,用湿滤纸吸干表面水分,称重.退溶胀结束后将凝胶放入 80℃ 真空烘箱中 2 天,称重得干凝胶质量.按式 (1) 计算水保持百分率 (water retention, WR):

$$WR = 100 \times (W_t - W_d) / (W_s - W_d) \quad (1)$$

式中 W_t 为 t 时刻凝胶的质量, W_s 为 25℃ 溶胀平衡时凝胶的质量, W_d 为干凝胶的质量.

1.7 动态力学性能分析 (DMA)

储能模量利用 DMA Q800 (TA 公司)进行动态力学温度谱扫描,样品尺寸为 10 mm × 10 mm,扫描范围为 25℃ 到 55℃.采用剪切模式,振动频率为 10 Hz,升温速度为 1 K/min.

1.8 差示扫描量热分析 (DSC)

利用 Modulated DSC 2910 (TA 公司)进行差示扫描量热分析测试.样品质量约 10 mg,在 N_2 保护下,以 1 K/min 的升温速率从 25℃ 升至 45℃.

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的制备

首先用 NIPAAm 为单体,黏土为无机交联剂, α -酮戊二酸为光引发剂,采用紫外引发聚合方法合成了 PNIPAAm 纳米复合水凝胶,即 Non-IPN 凝胶,其网络结构如图 1 (a) 所示.已有文献报道^[7-21]黏土在凝胶中已完全剥离成片层结构(直径 20 ~ 30 nm,厚度 1 ~ 2 nm),且均匀分散在凝胶网络中,并以氢键、离子键或配位键与 PNIPAAm 高分子链作用而起着多官能团交联剂的作用.将 PNIPAAm 凝胶片浸泡在 AAm 的单体水溶液中,随着凝胶的水合过程,AAm 单体、MBAAm 分子随着水分子扩散到凝胶内部,在第二次紫外引发聚合过程中,AAm 实现化学交联.因而通过两步聚合法制得了具有互穿网络结构的水凝胶^[7],即 IPN 凝胶,其网络结构如图 1 (b) 所示.所得的 Non-IPN 和 IPN 凝胶在室温 (25℃) 下的透光率分别为 93.0% 和 86.5%.通过干凝胶重量分

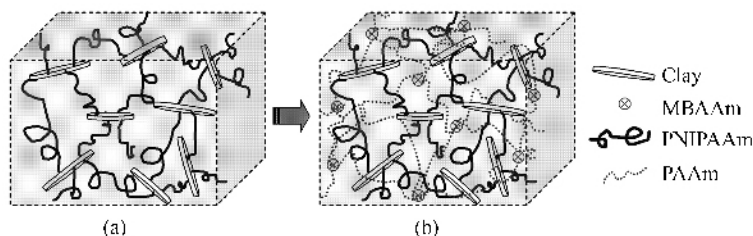


Fig. 1 Scheme of model network structures for (a) Non-IPN hydrogels and (b) IPN hydrogels

析,IPN 凝胶的聚合产率为 96.5%,第二网络 PAAm 占整个 IPN 网络的质量百分比为 22.1%;PNIPAAm 网络中引入 PAAm 后,凝胶中聚合物的含量从 13.0% 增加到 18.3%,因此网络密度增加。

2.2 水凝胶的结构表征

图 2 为紫外引发制备的 PNIPAAm 凝胶, PAAm 凝胶和 IPN 凝胶的红外光谱图。(a),(c)谱线分别代表黏土无机交联的 PNIPAAm 凝胶和 MBAAm 有机交联的 PAAm 凝胶,而 (b)谱线代表以二者为组分的 IPN 凝胶。从图可以看出,IPN 凝胶的吸收带或吸收峰均为 PNIPAAm 和 PAAm 对应吸收带或吸收峰的叠加。 1654 cm^{-1} 处的强吸收来自于 PNIPAAm (1651 cm^{-1}) 和 PAAm (1658 cm^{-1}) 的 C=O 伸缩振动,即酰胺 I 带; 1550 cm^{-1} 处的特征吸收峰来自于 PNIPAAm (1542 cm^{-1}) 和 PAAm (1574 cm^{-1}) 的 NH 面内弯曲振动,即酰胺 II 带; 1454 cm^{-1} 和 1416 cm^{-1} 的吸收峰对应于 PNIPAAm (1454 cm^{-1} 和 1405 cm^{-1}) 和 PAAm (1454 cm^{-1} 和 1416 cm^{-1}) 的 CH_2 和 $\text{CH}-\text{CO}$ 的剪切和伸缩振动; 2935 cm^{-1} 的吸收峰对应于 CH_2 的伸缩振动,而 PNIPAAm 和 PAAm 分别对应于 2938 cm^{-1} 和 2934 cm^{-1} ; 2973 cm^{-1} 的吸收峰则主要来自于 PNIPAAm 的 CH_3 的伸缩振动。另外,在 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 的范围内的宽而强的吸收峰,为 PNIPAAm 和 PAAm 的 NH 和 NH_2 (也包括 OH) 的伸缩振动; $950\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰则对应于 PNIPAAm 和 PAAm 的 C-N 和 C=O 伸缩振动的重叠,其中包括 1005 cm^{-1} 处来自于黏土片的 Si-O 伸缩振动。

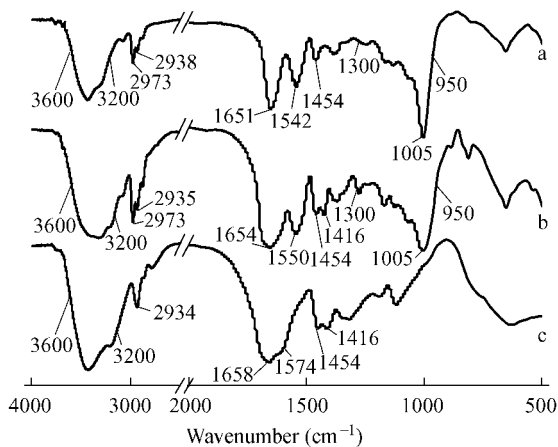


Fig. 2 FTIR spectra of (a) PNIPAAm hydrogels, (b) IPN hydrogels and (c) PAAm hydrogels

2.3 水凝胶的内部形貌

图 3 为 Non-IPN 凝胶和 IPN 凝胶在 25°C 去离子水中达到溶胀平衡后的 SEM 图片,反映了二者内部断面的形貌。从图 3 可以清晰看出,PNIPAAm 凝胶在互穿前后都呈现出孔洞结构。然而,通过比较发现,Non-IPN 凝胶的多孔性以及孔洞尺寸的规整度明显低于 IPN 凝胶,前者的孔洞较大且尺寸极不规整,而后的孔洞较小,尺寸规整,显示出极具多孔的网络结构。IPN 凝胶这种独特的网络结构赋予了优异的退溶胀性能。

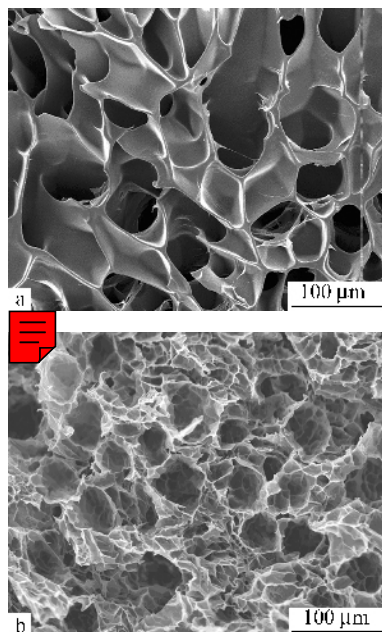


Fig. 3 Scanning electron micrographs of (a) Non-IPN hydrogels and (b) IPN hydrogels

2.4 退溶胀性能

图 4 为 Non-IPN 凝胶和 IPN 凝胶在高温 (60°C) 下退溶胀曲线。经比较发现,PNIPAAm 凝胶中引入第二网络 PAAm 后凝胶的退溶胀性能发生了很大的变化。在 50°C ($> \text{LCST}$) 下,Non-IPN 凝胶体积收缩慢,由透明慢慢变得半透明,同时形态亦由平整逐渐变得弯曲,而 IPN 凝胶体积迅速收缩且变成几乎不透明,但仍然保持平整形态,且无弯曲形态出现;由图 4 可知,Non-IPN 凝胶一直处于逐渐失水状态,其过程缓慢,在 4 h 内仅约失去凝胶重量的 40%,而 IPN 凝胶仅 10 min 内基本达到退溶胀平衡,其失水率达到 90%,与 Non-IPN 凝胶相比,IPN 凝胶具有超快的温度响应性。这主要是由于,引入 PAAm 后,在高温下,PNIPAAm 分子链由亲水性向疏水性转变,高分子链团聚。同时,如图 3 所示,IPN 形成了双相连续的结构,两个原本

相对独立的网络产生协同作用,亲水性 PAAm 在 高分子网络中形成了输水通道,有利于水分子 迅速排出,加快凝胶的退溶胀速度,提高了凝胶整体 响应性^[7].这种具有快速响应性的互穿网络水凝胶 可作为一种医用智能型材料,应用在需要快速 响应的领域,如控制药物释放系统等.

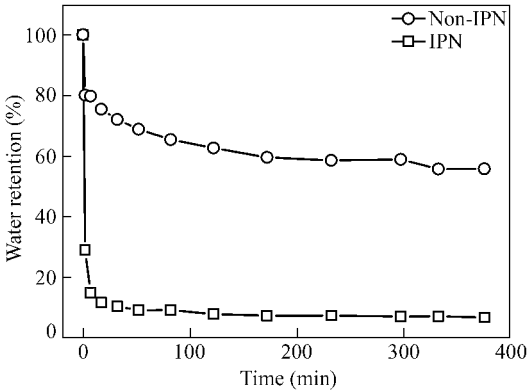


Fig. 4 Curves of deswelling behavior for Non-IPN hydrogels and IPN hydrogels at 50°C

2.5 动态力学性能

动态力学分析 (DMA) 可非常灵敏的反映材料 结构变化,是研究聚合物力学弛豫行为的有效方 法.分析储能模量随温度变化的关系可以判断材 料热力学性能特征.图 5 为 Non-IPN 和 IPN 凝胶 的储能模量随温度变化的曲线.由图 5 可以看出, 随着温度的升高,Non-IPN 和 IPN 凝胶的储能模量 均逐渐升高,而 IPN 凝胶在温度高于 LCST 后有急 剧的增加,这主要因为,温度高于 LCST 后,凝胶 体内的水分子逐渐排除,其体积逐渐收缩,高分子 在凝胶体内的密度逐渐增加,因此两类凝胶的储 能模量均随温度的上升而增加,根据退溶胀行为 分析,IPN 凝胶体积收缩很快,故 IPN 凝胶在温度 高于 LCST 后有急剧增加.另外,IPN 凝胶的储能 模量均高于 Non-IPN 凝胶,如在 25°C 和 50°C 下, Non-IPN 的储能模量分别为 0.6 kPa 和 1.2 kPa 而 IPN 分别为 2.5 kPa 和 5.8 kPa,约为前者的 4~5 倍,这主要是因为 PAAm 网络的引入一定程度的 增加了聚合物在凝胶中所占的比例.

2.6 热相转变行为

对于温度敏感性水凝胶,当温度达到相转变 温度时,聚合物与水发生相分离而使其体积产生 突变,此过程伴随着相应的热效应.因此,可以通 过差示扫描量热分析 (DSC),表征温敏性的 Non- IPN 凝胶和 IPN 凝胶的相转变行为,借此考察第

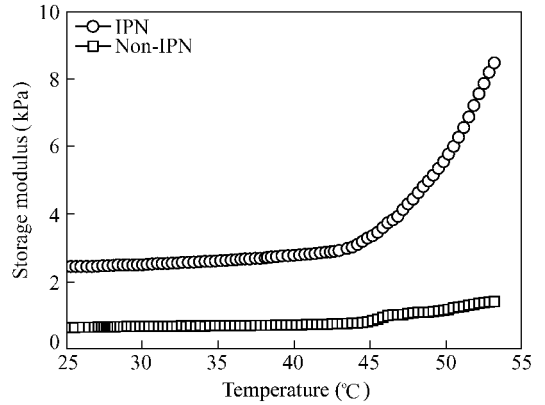


Fig. 5 Dependence of storage modulus on temperature for Non-IPN hydrogels and IPN hydrogels

二网络聚合物 PAAm 对 PNIPAAm 凝胶相变热效 应的影响,如图 6 所示.由图可看出,PNIPAAm 凝 胶的相转变引起的热效应因 PAAm 的引入而显著 减弱,但其 LCST 却从 32.0°C 升到了 33.4°C,朝高 温方向移动.在 PNIPAAm 凝胶网络中,由于同时 存在亲疏水性基团导致其存在亲水/疏水平衡,在 温度低于 LCST 时,PNIPAAm 凝胶的亲水部分与 水分子相互作用,而在高于 LCST 时,其疏水性起 主导作用,使 PNIPAAm 凝胶发生相分离.如前分 析,PNIPAAm 第一网络中引入了 PAAm 第二网络 后,聚合物在网络的含量从 13.0% 增加到了 18.3%,PNIPAAm 分子链在网络空间中同时受到 来自 PNIPAAm 和 PAAm 双网络以及二者相互 作用,如氢键的共同限制,在进行构象转变时其自 由空间大大缩小,因此相转变将会受到相当程度 的约束.然而 PAAm 是亲水性物质,其引入增加了 凝胶的亲水性,欲使凝胶发生亲水/疏水转变,必 须升高温度,因此 LCST 增加.

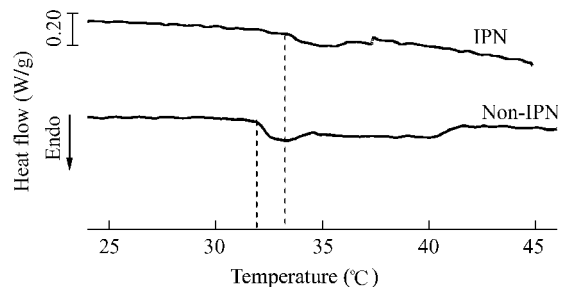


Fig. 6 DSC curves of Non-IPN hydrogels and IPN hydrogels

3 结论

利用紫外引发聚合方法制备了 PNIPAAm/

PAAm 无机/有机互穿网络水凝胶. 红外谱图分析和扫描电镜分别表征了凝胶的化学结构和内部形态. 退溶胀行为分析表明该 IPN 凝胶具有温度敏感性. 与未互穿的无机交联 PNIPAAm 凝胶相比, 该 IPN 凝胶具有更优异的性能, 由于 PAAm 的引入凝胶形成了水释放通道, IPN 凝胶具有超快的退溶胀速率, 如 10 min 内失去 90% 的水; 动态力

学性能研究发现 IPN 凝胶具有高的储能模量, 这是因 PAAm 使凝胶网络密度增加引起的; 然而正是因为网络密度的增加致使 PNIPAAm 分子链的进行构象转变的空间缩小, IPN 凝胶的相转变行为变弱; 但是凝胶亲水性的增加使其 LCST 从 32.0℃ 上升到了 33.4℃.

REFERENCES

- Hirokawa Y, Tanaka T. *J Chem Phys*, 1984, 81: 6379 ~ 6380
- Haraguchi K, Li H J. *Angew Chem Int Ed* 2005, 44: 2 ~ 6
- Haraguchi K, Takehisa T. *Adv Mater* 2002, 14: 1120 ~ 1122
- Liu Y Y, Shao Y H, Lu J. *Biomaterials* 2006, 27: 4016 ~ 4024
- Gang H C, Jun G A, Hua Z B, John V S, John B C, Ponderb D M. *J Control Release* 2004, 94: 303 ~ 311
- Lu X Q, Zhai M L, Li J Q, Ha H F. *Radiat Phys Chem* 2000, 57: 477 ~ 480
- Zhang X Z, Wu D Q, Chu C C. *Biomaterials* 2004, 25: 3793 ~ 3805
- Zhang J T, Huang S W, Cheng S X, Zhuo R X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2004, 42: 1249 ~ 1254
- Guilherme M R, Silva R, Giroto E M, Rubira E C, Muniz E C. *Polymer* 2003, 44: 4213 ~ 4219
- Zhang X Z, Zhuo R X, Cui J Z, Zhang J T. *Int J Pharm* 2002, 235: 43 ~ 50
- Liu Y, Zhu M F, Liu X L, Zhang W, Sun B, Chen Y M, Adler H J P. *Polymer* 2006, 47: 1 ~ 5
- Zhang W, Liu Y, Zhu M F, Zhang Y, Liu X L, Yu H, Jiang Y M, Chen Y M, Kuckling D, Adler H J P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2006, 44: 6640 ~ 6645
- Ma Y, Liu Y, Jiang Y M, Yu H, Zhu M F. *E-Polymers* 2007, no. 146
- Liu X L, Liu Y, Zhang W, Jiang Y M, Gu C J, Zhu M F, Adler H J P. *Chinese J React Polym* 2006, 15: 50 ~ 56
- Azuya S, Takeshi S, Yuko T. *J Control Release* 2001, 75 (1): 183 ~ 189
- Muniz E C, Geuskens G. *Macromolecules* 2001, 34: 4480 ~ 4484
- Haraguchi K, Li H J, Matsuda K, Takehisa T, Elliott E. *Macromolecules* 2005, 38: 3482 ~ 3490
- Zhang Qingsong (张青松), Zha Liusheng (查刘生), Ma Jinghong (马敬红), Liang Borun (梁伯润). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (7): 638 ~ 643
- Loizou E, Butler P, Porcar L, Kesselman E, Talmon Y, Dundigalla A, Schmidt G. *Macromolecules* 2005, 38: 2047 ~ 2049
- Miyazaki S, Karino T, Endo H. *Macromolecules* 2006, 39: 8112 ~ 8120
- Miyazaki S, Karino T, Endo H. *Macromolecules* 2007, 40: 4287 ~ 4295

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF INORGANIC/ORGANIC CROSSLINKING POLY (*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE)/POLY (ACRYLAMIDE) INTERPENETRATING NETWORK HYDROGELS

LI Biao , JIANG Yongmei , LIU Yang , WU Yongtao , REN Huaiyin , ZHU Baolei , ZHU Meifang

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials , Dong Hua University , Shanghai 201620)

Abstract Interpenetrating network (IPN) hydrogels composing of poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) using inorganic clay (Laponite XLS) as physically cross-linking agent and polyacrylamide (PAAm) chemically cross-linked by *N,N'*-methylenebis (acrylamide) (MBAAm), were prepared by ultraviolet irradiation polymerization. The structure of resultant IPN hydrogels was successfully characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM); the water retention at 50°C was measured gravimetrically; dependence of storage modulus on temperature and phase transition behavior were investigated by dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. The results show that this kind of IPN hydrogels are temperature-sensitive, and, compared with inorganically crosslinking PNIPAAm hydrogels, these IPN hydrogels exhibit enhanced storage modulus and ultrafast response rate, such as losing water of 90% within 10 min because of the porous structure which provides the water-releasing channel; by incorporation of PAAm network, the phase transition of PNIPAAm hydrogels is weakened, but the lower critical solution temperature (LCST) is increased.

Keywords Inorganic/organic crosslinking, Poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), Poly (acrylamide) (PAAm), Interpenetrating network (IPN), Fast response