

在 NaCl 溶液中以海藻酸钠为致孔剂制备快速温度响应型 多孔聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)水凝胶*

张高奇^{1**} 查刘生² 梁伯润²

(¹ 浙江传化股份有限公司技术中心 杭州 311215)

(² 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)

摘 要 用海藻酸钠为致孔剂,在 NaCl 水溶液中制备了多孔聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm)水凝胶,分别用扫描电镜(SEM)和小角 X 光散射(SAXS)对 PNIPAAm 水凝胶的多孔结构进行了表征.结果发现,PNIPAAm 水凝胶网络中的孔洞相互贯通,随着反应介质中 NaCl 浓度的增加,孔洞尺寸逐渐增大,孔洞排列越来越有序.相应地,PNIPAAm 水凝胶的消溶胀速率随着反应介质中 NaCl 浓度的增加而提高.当 NaCl 浓度为 0.6 mol/L 时制备的 PNIPAAm 水凝胶,从室温处于平衡溶胀状态快速转移到 45℃ 水介质中,1 min 后凝胶的水保留率不足 15%,4 min 后消溶胀就达到平衡状态.

关键词 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺),海藻酸钠,温敏性水凝胶,快速响应,多孔结构

温敏性水凝胶响应环境温度变化发生溶胀或消溶胀的过程主要是高分子网络吸收或释放水的过程.由于温敏性水凝胶发生消溶胀时,首先是表面收缩,形成的致密皮层阻碍了水凝胶内部水分子的逸出,因此温敏性水凝胶的消溶胀通常是一个缓慢的过程.如果对于一个具有相互贯通孔洞结构的水凝胶网络来说,水的释放通过其中孔洞通道来实现,当然这个过程比非孔结构水凝胶中水的逸出过程快.聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm)水凝胶是一种典型的温敏性水凝胶,为提高 PNIPAAm 水凝胶的响应速率,不少学者通过多种途径制备多孔结构的 PNIPAAm 水凝胶. Zhang^[1] 等用聚乙烯醇(PVA)作为致孔剂制备了大孔 PNIPAAm 水凝胶. 刘晓华等^[2] 以不同粒径的 CaCO₃ 作为致孔剂,合成了快速响应的温敏性 PNIPAAm 水凝胶,在 10 min 内失水率可达到 90%. Zhuo 等^[3] 采用相分离技术在葡萄糖水溶液中制备了快速响应的温敏性 PNIPAAm 水凝胶,具有较高响应速率,在 5 min 内失水率可达到 95%.

海藻酸钠是一种分子链中电荷密度较高的天然高分子电解质,具有无毒、生物相容性好和生物可降解等特点,在盐水溶液中分子链间的排斥作用会减弱,进而发生分子链卷曲.本文利用海藻酸钠为致孔剂,在 NaCl 溶液中制备具有温敏性的多孔

PNIPAAm 水凝胶,结果发现多孔 PNIPAAm 水凝胶的消溶胀速率比非孔结构 PNIPAAm 水凝胶快得多.用扫描电镜(SEM)和小角 X 光散射(SAXS)等手段证实了 PNIPAAm 水凝胶具有多孔结构.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm), (TCI 公司), 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 产品), 用甲醇重结晶; 过硫酸铵(APS), 分析纯, 用去离子水重结晶; *N*, *N*, *N'*, *N'*-四甲基乙二胺(TEMED), 上海化学试剂公司, 生化试剂; 海藻酸钠(SA), 化学纯, 上海化学试剂公司, 黏均分子量为 1.5×10^3 .

1.2 水凝胶的制备

将 9 mmol 单体 NIPAAm、0.25 mmol 交联剂 BIS 和 0.52 g SA 溶于 13 mL 不同浓度($c = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ mol/L)的 NaCl 水溶液中, 混合均匀. 通 N₂ 气 20 min 后, 加入 0.17 mmol 引发剂 APS 和 40 μL 促进剂 TEMED, 密封反应试管. 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、NaCl 和 SA, 最后将凝胶切成薄片, 在室温晾干, 真空干燥至恒重, 备用.

1.3 差示扫描量热法测试 PNIPAAm 水凝胶的相转变温度

将 10 mg 处于平衡溶胀态的 PNIPAAm 水凝胶密封于样品池中,用 TA 公司产 MDSC-2910 型示差扫描量热仪,在氮气气氛下以 3 K/min 的升温速度从 25℃ 升到 45℃,测定水凝胶的示差扫描量热(DSC)曲线.根据文献[4,5]方法,将 DSC 曲线上吸热峰的 onset 温度确定为水凝胶的相转变温度(PTT).

1.4 扫描电镜观察 PNIPAAm 凝胶的内部结构

达到吸水平衡的水凝胶样品用轻度润湿过的滤纸拭干其表面水分,放入液氮中淬冷后脆断,再转入真空冷冻干燥机中干燥除水.将干燥后的凝胶断面喷金后,用 JEOL 公司产 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)在 10 kV 加速电压下观察凝胶的内部结构.

1.5 小角 X 射线散射仪分析 PNIPAAm 凝胶的形态结构

用 Bruker 公司产 D₈ Discover GADDS 型 X 射线衍射仪配置的小角 X 射线散射附件测试经液氮淬冷和冷冻干燥后的 PNIPAAm 凝胶的小角 X 射线散射(SAXS)曲线. Cr 靶 X 射线源,功率 3 kW,X 射线波长 $\lambda = 0.22897$ nm,散射角(2θ)测量范围为 $0.2^\circ \sim 1^\circ$.

1.6 PNIPAAm 水凝胶的水保留率及消溶胀动力学测定

PNIPAAm 水凝胶响应温度变化的快慢通过水凝胶的消溶胀动力学来表征.将在室温下溶胀至平衡的水凝胶快速转移到 45℃ 的去离子水中,水凝胶会收缩失水发生消溶胀,每隔一定时间取出水凝胶,用滤纸拭干水凝胶表面带出的水分后称其重量,则水凝胶中水的保留率(WR)可通过下式计算:

$$WR = (M_t - M_d) / (M_e - M_d)$$

式中 M_e 为凝胶溶胀平衡后的重量, M_d 为完全脱水的凝胶的重量, M_t 为 t 时凝胶的重量.每个消溶胀实验重复 3 次,WR 取 3 次结果的平均值,实验相对误差均小于 1.0%.做 WR 与时间的关系曲线,即得 PNIPAAm 水凝胶在 45℃ 水中的消溶胀动力学曲线.

2 结果与讨论

2.1 PNIPAAm 水凝胶的 DSC 分析

温度敏感性水凝胶随环境温度的变化而发生

的体积变化,从本质上来说是一种相转变过程,必定伴随着特定的相变热.图 1 为 PNIPAAm 水凝胶的 DSC 曲线,它们在发生相转变的过程中均表现为吸热,这是由于相转变过程中水与 PNIPAAm 分子链中酰胺基团之间形成的氢键断裂所吸收的热量要比分子链之间异丙基基团产生疏水相互作用所放出的热量大得多.从图中比较它们的吸热焓可以看出,随着反应体系中 NaCl 浓度的增加,PNIPAAm 水凝胶在发生相转变时,吸收的热量逐渐增大(NaCl 浓度分别为 0、0.2、0.4、0.6 mol/L 时,PNIPAAm 水凝胶发生相转变时的吸热焓分别为 1.17、2.74、3.09、5.02 J/g),这表明 PNIPAAm 水凝胶发生相转变时在相同时间内(因升温速率相同)失去水的量随着反应体系中 NaCl 浓度的增加而增大,即 PNIPAAm 水凝胶的失水速率随着反应体系中 NaCl 浓度的增加而增加.另外,PNIPAAm 水凝胶的相转变温度(PTT)没有随着 NaCl 浓度的变化而改变,几乎都在 33℃ 左右.这是由于 PNIPAAm 水凝胶的 PTT 主要由 PNIPAAm 分子链的亲疏水性所决定,水凝胶中引入多孔结构并没有改变其分子链的亲疏水性,因此 NaCl 浓度对水凝胶的 PTT 没有什么影响.同时从图中也可明显看出,随着反应介质中 NaCl 浓度的增加,PNIPAAm 水凝胶的吸热峰的形状变窄,也说明凝胶发生相转变时的失水速率变快^[6,7].

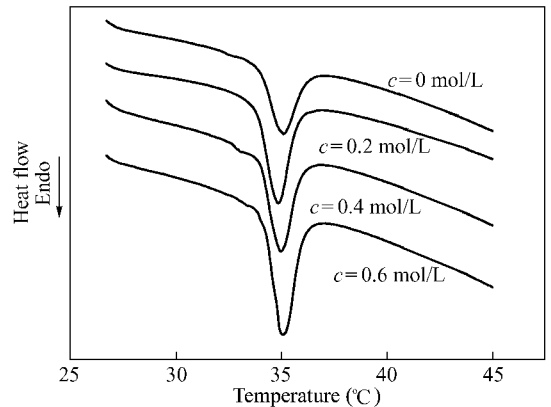


Fig. 1 DSC curves of PNIPAAm hydrogels synthesized in NaCl aqueous solutions with various concentrations

2.2 PNIPAAm 水凝胶的内部结构

图 2 为在不同浓度 NaCl 溶液中制备的 PNIPAAm 水凝胶经液氮淬冷脆断并经冷冻干燥后,其断面的 SEM 照片.从图中可以看出,传统的 PNIPAAm 水凝胶也具有多孔结构,但孔洞尺寸很小.在 NaCl 溶液中制备的 PNIPAAm 水凝胶具有明

显的孔洞结构,且孔洞大小随着 NaCl 溶液浓度的

增加而增大,这就为水分子进出凝胶提供了通道.

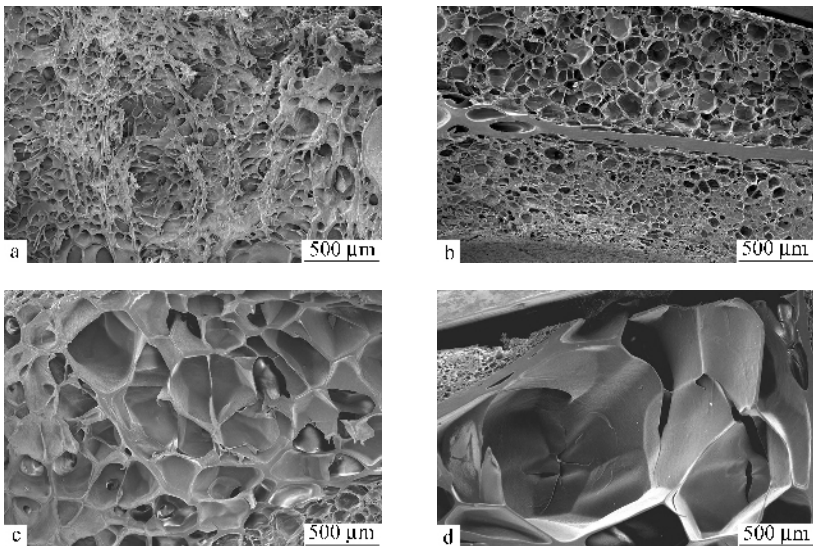


Fig. 2 SEM images of the PNIPAAm hydrogels synthesized in the aqueous solutions with various NaCl concentrations

a) 0 mol/L; b) 0.2 mol/L; c) 0.4 mol/L; d) 0.6 mol/L

2.3 PNIPAAm 水凝胶的 SAXS 分析

图 3 为经液氮淬冷和冷冻干燥后的 PNIPAAm 水凝胶的小角 X 射线散射(SAXS)曲线,从图中可以看出,所有 PNIPAAm 水凝胶的散射曲线都有散射峰,说明凝胶中存在长周期有序的非均相多孔结构.通过 Bragg 公式可以计算出凝胶中孔洞的相对长周期(d)分别为($c = 0$ mol/L, $d_0 = 16.4$ nm; $c = 0.2$ mol/L, $d_{0.2} = 17.24$ nm; $c = 0.4$ mol/L, $d_{0.4} = 17.29$ nm; $c = 0.6$ mol/L, $d_{0.6} = 17.26$ nm).虽然这些长周期 d 的大小随着聚合反应溶液中 NaCl 浓度的增加变化不大,但散射峰的强度随着 NaCl 浓度的增加而增强,说明凝胶中孔洞的形状是随着反应介质中 NaCl 浓度的增大而趋于规整,且在凝胶网络中的分布更加均匀.

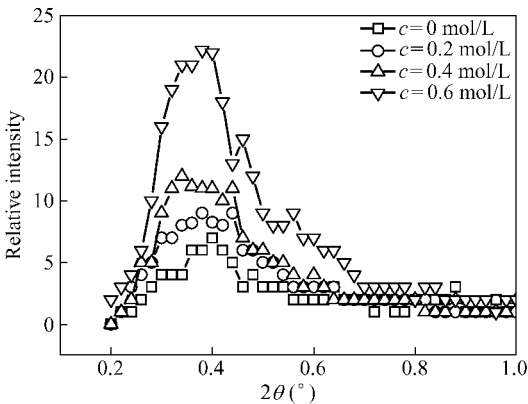


Fig. 3 SAXS curves for the PNIPAAm hydrogels prepared in NaCl solutions with various concentrations

2.4 NaCl 浓度对 PNIPAAm 水凝胶消溶胀动力学的影响

在保持 SA 用量不变的情况下,改变水介质中的 NaCl 浓度,制备了一系列 PNIPAAm 水凝胶,图 4 为它们的消溶胀动力学测试结果.从图中可以看出,在 NaCl 水溶液中制备的多孔 PNIPAAm 水凝胶的消溶胀速率明显快于传统 PNIPAAm 水凝胶的消溶胀速率,且消溶胀速率随着 NaCl 浓度的增加而增大.当 NaCl 浓度为 0.6 mol/L 时制备的水凝胶在 1 min 后的水保留率不足 15%,在 4 min 后消溶胀就达到平衡状态;而传统的 PNIPAAm 水凝胶 2 h 内的水保留率超过 85%.关于多孔 PNIPAAm 水凝胶形成的机理,我们认为可能是聚电解质海藻酸钠在 NaCl 存在下,由于小分子电解质的屏蔽作用使海藻酸钠的分子链发生蜷曲,分子尺寸减小,当单体和交联剂在蜷曲的海藻酸钠分子链周围聚合形成聚合物网络后,除去海藻酸钠后即可形成多孔非均相结构的水凝胶.

为了进一步证实以上分析,在未加海藻酸钠的情况下,同样改变水介质中的 NaCl 浓度,制备了一系列 PNIPAAm 水凝胶,图 5 为它们的消溶胀动力学测试结果.从图中可见,PNIPAAm 水凝胶的消溶胀速率并不随着反应介质中 NaCl 浓度的增加而增大,它们的消溶胀速率几乎是相同的.由此可以说明,在具有多孔结构的 PNIPAAm 水凝胶的制备过程中,海藻酸钠在 NaCl 电解质的存在下起到了致孔剂的作用.

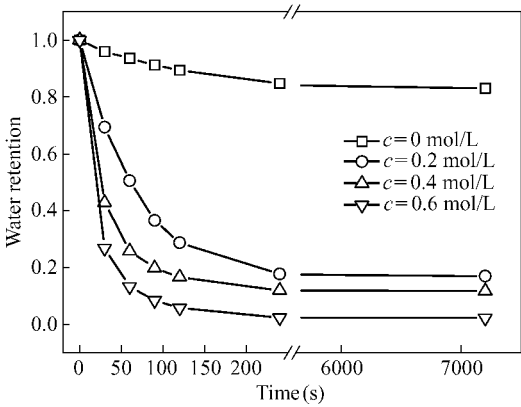


Fig. 4 Deswelling kinetic curves of the PNIPAAm hydrogels prepared in the aqueous solutions with various NaCl concentrations (c) and in the presence of constant SA amount used

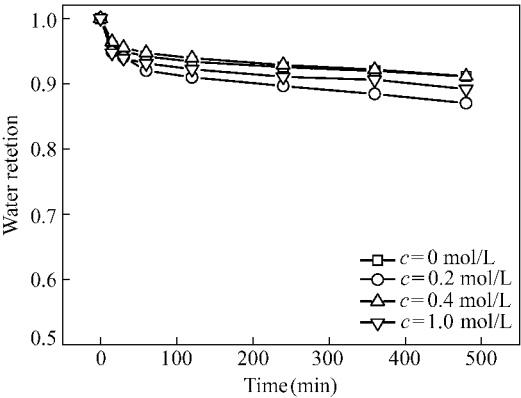


Fig. 5 Deswelling kinetic curves of the PNIPAAm hydrogels prepared in the aqueous solutions with various NaCl concentrations and in the absence of SA

3 结论

利用海藻酸钠作为致孔剂,在 NaCl 溶液中制备了具有多孔结构的温敏性 PNIPAAm 水凝胶,消

溶胀动力学实验表明,与传统 PNIPAAm 水凝胶相比,该结构的 PNIPAAm 水凝胶具有快速的消溶胀速率,在 1 min 后凝胶的水保留率不足 15%,在 4 min 后凝胶的消溶胀就达到了平衡状态.

REFERENCES

1 Zhang J T, Cheng S X, Zhuo R X. Colloid Polym Sci, 2003, 281: 582 ~ 589
2 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
3 Zhang J T, Cheng S X, Zhuo R X. J Polym Sci A: Polym Chem, 2003, 41: 2390 ~ 2392
4 Kaneko Y, Nakamura S, Kikuchi A, Okano T. Macromolecules, 1995, 28: 7717 ~ 7723
5 Zhang X Z, Yang Y Y, Chung T S. J Colloid Inter Sci, 2002, 246: 105 ~ 111
6 Zhang X Z, Zhuo R X. Langmuir, 2001, 17: 12 ~ 15
7 Zhang X Z, Yang Y Y, Chung T S. Langmuir, 2002, 18: 2538 ~ 2542

PREPARATION OF FAST TEMPERATURE RESPONSIVE POROUS
POLY(*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE) HYDROGELS USING SODIUM
ALGINATE AS PORE-MAKING AGENT IN SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS

ZHANG Gaoqi¹, ZHA Liusheng², LIANG Borun²

(¹ Zhejiang Transfar Co., Ltd, Technology Center, Hangzhou 311215)

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

Abstract Porous poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) hydrogels were prepared using sodium alginate (SA) as pore-making agent in aqueous NaCl solutions. The porous structure of the PNIPAAm hydrogels was confirmed by SEM and SAXS, and the results showed that the pores in the hydrogels were interconnected and their pore sizes were increased with the NaCl concentrations used in the polymerization media. Accordingly, the deswelling rates of the porous hydrogels were enhanced with the NaCl concentrations. The water retention ratio of the porous PNIPAAm hydrogel prepared in 0.6 mol/L NaCl aqueous solution was less than 15% within 1 min when the equilibrium-swollen hydrogels at room temperature was transferred into the aqueous medium at 45℃, and the deswelling equilibrium was achieved within 4 min. The porous structure of the PNIPAAm hydrogels may be caused by the microparticles formed by coil-to-globule transition of sodium alginate chains in the NaCl solution.

Keywords Poly(*N*-isopropylamide), Sodium alginate, Temperature-sensitive hydrogel, Fast response, Porous structure