

具有物理/化学双重交联结构可调的 mZnO/PAAm 纳米抗菌复合水凝胶的合成及性能*

刘 晟 夏梦阁 张 燕 江晓泽** 孟周琪
武永涛 成艳华 朱美芳**

(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 201620)

摘 要 利用聚甲基丙烯酸(PMAA)对市售具有 300 nm 尺寸的 ZnO 纳米粒子进行表面改性,并进一步利用改性后的 ZnO 纳米粒子(mZnO 纳米粒子)和 N,N' -亚甲基双丙酰胺(BIS)分别作为物理和化学交联点,经过氧化还原体系引发丙烯酰胺(AAm)聚合,制备出具有物理和化学双重交联结构的新型 mZnO/PAAm 抗菌水凝胶. 采用红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)、场发射扫描电镜(SEM)对 mZnO 纳米粒子和 mZnO/PAAm 纳米复合水凝胶进行表征,并通过压缩力学性能、溶胀性能和抗菌性能的测试研究所制备凝胶的性能. 实验证明,通过 PMAA 的羧基与 ZnO 纳米粒子表面羟基的氢键复合, mZnO 纳米粒子表面 PMAA 包覆率达到 3.64 wt%,并在水溶液和凝胶体系中能够良好分散,在凝胶网络中起到物理交联点的作用. 同时,这类 mZnO/PAAm 纳米复合水凝胶的压缩性能和平衡溶胀率可通过调节水凝胶内部物理和/或化学交联点的含量分别实现在 140 ~ 800 kPa 和 55% ~ 170% 的范围内调控,并且具有良好的抑菌效果. 这种新型抗菌凝胶制备为实现水凝胶的结构功能一体化提供了一种简单的方法.

关键词 ZnO 纳米粒子, 表面改性, ZnO/PAAm 纳米复合凝胶, 物理/化学双重交联结构, 抗菌凝胶

高分子水凝胶是介于液体和固体之间的亲水性三维网络或互穿网络,它能显著地溶胀于水但不溶解于水,水受到键合、束缚等作用而失去流动性,因此水凝胶能够保持一定的形状^[1]. 水凝胶是目前与人体器官、组织组成在结构和性能上最为接近的人工合成材料,在人工合成生物医用材料方面有着巨大的发展前景^[2].

近年来,新型水凝胶材料的研究备受关注,如 Okumura 等提出的拓扑凝胶(TP gel)^[3]、Gong 等提出的双网络凝胶(DN gel)^[4]以及 Haraguchi 等提出的 NC 凝胶^[5-7]等,都旨在通过对凝胶网络结构的设计来减少或分散凝胶在受到外力作用时所产生的应力集中,从而提高凝胶的力学性能. 也有许多研究通过改变凝胶分子构成^[8,9]、进行特殊分子或凝胶网络设计^[10,11]或者在凝胶网络中嵌入功能性粒子^[12,13]的方式赋予凝胶材料特殊的性能或者改变其响应速率,拓宽了凝胶材料在新型组织工程支架^[14]、外伤敷料^[15]、生物传感

器^[16,17]或能量转换材料^[18]等领域的应用前景. 因此,如何实现凝胶在保持一定力学性能的前提下兼具生物医用所需的相应功能,即结构功能一体化,是凝胶材料能否被实际应用的关键. Zhu 等提出的 CNC 凝胶^[19,20]为实现凝胶材料的结构功能一体化提供了一种可能,这种凝胶以有机微球为交联点,通过阴阳离子或共价键的作用分别在微球表面接枝上氧化还原引发剂和光引发剂,在凝胶体系中起到了多重物理或化学交联点的作用. 由于所使用聚合物纳米粒子可以包覆磁性粒子或是载药微球,这就有可能在提高凝胶材料优异力学性能的同时,赋予其特定的功能,实现结构和功能的一体化.

通过使用具有抗菌作用的 ZnO 纳米粒子可以制备具有抗菌作用的凝胶材料^[21-23],但是 ZnO 纳米粒子需要通过繁琐的制备和改性过程获得,如果能够对市售工业级 ZnO 纳米粒子加以改性并直接使用在凝胶材料中,必将极大地简化凝胶材

* 2013-01-11 收稿,2013-02-01 修稿;国家自然科学基金杰出青年基金(基金号 50925312)、国家自然科学基金青年科学基金(基金号 21204010)和国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2012AA030309)资助.

** 通讯联系人, E-mail: xiaozhejiang@dhu.edu.cn; zmf@dhu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13018

料的制备过程,降低能耗节约成本. 因此,本研究首先对市售的 ZnO 纳米粒子进行表面改性,使其能在水相体系中呈现稳定的胶体分散. 然后以 AAm 为单体、BIS 为化学交联剂,同时以 mZnO 纳米粒子为物理交联点,合成了一系列具有一定抗菌性能的 mZnO/PAAm 纳米复合水凝胶. 通过调节物理和化学交联点含量的变化,进一步研究了 mZnO/PAAm 凝胶的抗压力学性能和溶胀性能以及对于常见口腔厌氧菌的抗菌性能.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

表面含有羟基的氧化锌纳米粒子(ZnO 纳米粒子,粒径 300 nm)购自杭州万景新材料有限公司;甲基丙烯酸(MAA,分析纯)购自百灵威科技上海有限公司;过硫酸钾(KPS,分析纯),异丙醇(IPA,分析纯),丙烯酰胺(AAm,分析纯),*N,N'*-亚甲基双丙酰胺(BIS,分析纯),*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TEMED,分析纯)和氢氧化钠(NaOH,分析纯)皆购自国药集团化学试剂有限公司,所有试剂均直接使用.

1.2 PMAA 改性 ZnO 纳米粒子

按照文献[24]中方法,使用 PMAA 改性 ZnO 纳米粒子. 在 500 mL 四口烧瓶中加入去离子水 175 mL,放入 75 °C 油浴中机械搅拌. 将 10 g MAA,0.1 g KPS 溶于 25 mL 去离子水中,超声分散 10 min 后,移入恒压滴液漏斗并缓慢滴入四口烧瓶中,在氮气保护下反应 2 h 后,用 1 g IPA 淬灭反应,使反应体系降低到室温,用 30% NaOH 溶液调节其 pH 值至 5.0 ~ 5.5. 称取 4 g ZnO 纳米粒子分散于 100 mL 去离子水中,超声分散 30 min,将上述 PMAA 溶液在超声、机械搅拌下缓慢滴入 ZnO 分散液,超声机械搅拌 30 min,将 PMAA 改性 ZnO 纳米粒子乳液离心—超声分散—离心洗涤数次去除未包裹在 ZnO 纳米粒子表面的自由 PMAA 分子链,将样品在烘箱中放置 24 h,得到 ZnO 白色粉末(mZnO 纳米粒子).

1.3 mZnO/PAAm 纳米复合水凝胶的制备

在 30 mL 去离子水中依次加入单体 AAm(3 mol/L)、交联剂 BIS、引发剂 KPS(单体质量的 1 wt%)和 mZnO 纳米粒子,磁力搅拌 30 min,使各组充分溶解、分散均匀. 快速加入 TEMED 20 μ L,搅拌均匀后,将预聚液移入试管中,室温反应过夜,制备所得的凝胶样品在封口的试管中密封

室温保存.

1.4 分析与表征

采用美国 Nicolet 公司 NEXUS-670 红外光谱仪搭载 SMAT iTR 附件测试改性前后的 ZnO 纳米粒子的红外吸收光谱;采用德国耐驰公司 TG209 F1 热重分析仪测试 mZnO 纳米粒子的热失重,测试温度范围为 25 ~ 700 °C,升温速度 10 K/min.

采用日本日立公司 SU8010 场发射扫描电镜观察 mZnO/PAAm 纳米复合水凝胶经冷冻干燥、液氮脆断后的断面形貌;采用美国 Nicolet 公司 NEXUS-670 红外光谱仪,使用 KBr 压片法测试凝胶的红外吸收谱图;采用美国 Instron 5900 万能材料试验机测试凝胶的压缩性能,压缩速度 5 mm/min;用称重法测定凝胶的溶胀率(swelling ratio, SR),用滤纸将水凝胶表面拭干称重,随后放入 37 °C 人造唾液中,隔一段时间将水凝胶取出,用滤纸拭干表面水分称重,溶胀率定义为:

$$SR = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\%$$

式中 W_t 为 t 时刻水凝胶的质量, W_0 则为水凝胶的初始质量;采用涂布平板法,测试凝胶样品对中间普氏菌 PI ATCC 23256、具核梭杆菌 Fn ATCC 25586、伴放线放线杆菌 Aa ATCC Y4、产黑普氏菌 *P. nigrescens* ATCC 25261、粪肠球菌 ATCC 33186 的抗菌效果.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米粒子的表面改性

为了实现凝胶结构功能一体化,通常将含有功能性的无机纳米粒子作为物理或者化学交联点引入到凝胶内部. 但是所用的无机纳米粒子往往需要复杂繁琐的合成和纯化步骤,如果能将商业化的无机纳米粒子用于新型功能性凝胶制备,无疑对纳米复合水凝胶的研究提供一个非常便利的制备方法.

本研究选择使用市售的 ZnO 纳米粒子作为功能性无机纳米粒子,来制备含有 ZnO 纳米粒子且可抗菌的纳米复合水凝胶. 这种粉末状的 ZnO 纳米粒子尺寸约 300 nm,表面含有羟基,且具有抗菌效果. 为了实现其在水中的分散和稳定,首先调节低分子量的均聚 PMAA 溶液的 pH 值至 5.0 ~ 5.5,利用氢键作用对其进行表面改性,这样即可实现 ZnO 纳米粒子在水中的分散,也有效地避免了其团聚沉降(如图 1),且表面自由的羧基

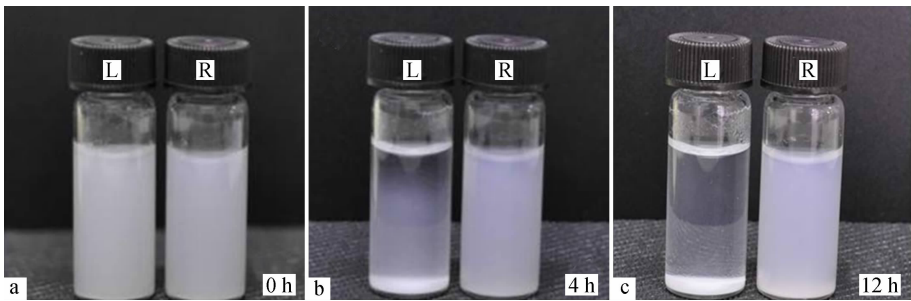


Fig. 1 Graphs of ZnO NPs dispersed emulsion; (a) 0 h, (b) 4 h and (c) 12 h (L: commercial ZnO NPs; R: mZnO NPs)

基团还可进一步功能化.

图 2 分别给出了未改性的 ZnO 纳米粒子 (a)、PMAA 均聚物 (b) 以及 mZnO 纳米粒子 (c) 的红外谱图. 谱图中 3400 cm^{-1} 左右的峰来自于样品中的一OH, 图 2 (b) 和图 2 (c) 中 $2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 峰来自于 PMAA 链段上的 CH_2 和 CH_3 基团, (b) 中 1648 cm^{-1} 和 1456 cm^{-1} 处的吸收峰来自于 PMAA 均聚物上的 $\text{C}=\text{O}$ 基团, 而图 2 (c) 中 mZnO 纳米粒子的这两处吸收峰分别移动到了 1550 cm^{-1} 和 1413 cm^{-1} 处, 说明 PMAA 与 ZnO 纳米粒子通过氢键作用包裹在 ZnO 纳米粒子的表面^[24]. mZnO 的 TGA 曲线 (图 3) 在 $40\sim100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $300\sim400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分别有 2 个失重台阶, 前者是由于样品中含有微量的水分, 后者来自于 PMAA 的分解, 测试表明 mZnO 纳米粒子表面包裹的 PMAA 聚合物占总质量的 3.64 wt%. 这进一步验证了 PMAA 分子链与 ZnO 纳米粒子间存在着相互作用, 否则经过多次的离心—超声分散—离心洗涤过程后, PMAA 分子链会被除去.

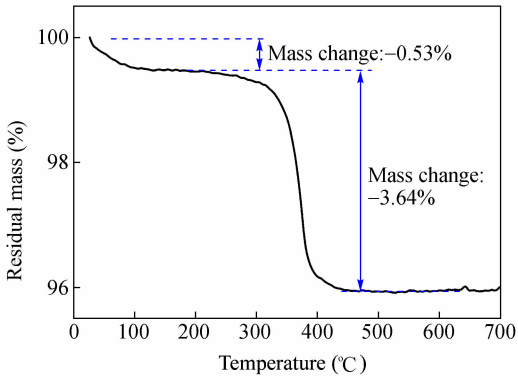


Fig. 3 TGA curve of mZnO NPs

结构功能一体化, 这样可通过氢键作用, 将表面羧基化的 ZnO 纳米粒子作为物理交联点引入到 AAm 作为聚合物基体的凝胶体系中, 制备出具有抗菌性的纳米复合水凝胶. 在服役过程中, 凝胶不仅需要一定的功能性, 还需要与应用基材相匹配的力学和溶胀性能, 而这些功能与其内部的交联结构是密切相关的. 为了研究这种联系, 将 BIS 和表面羧基化的 ZnO 纳米粒子分别作为化学和物理交联点, 同时引入到含有 ZnO 纳米粒子的 AAm 聚合物基的水凝胶中 (如图 4), 探讨两种交联方式对凝胶体系综合性能的影响.

在合成凝胶的过程中, 恒定单体 AAm 含量为

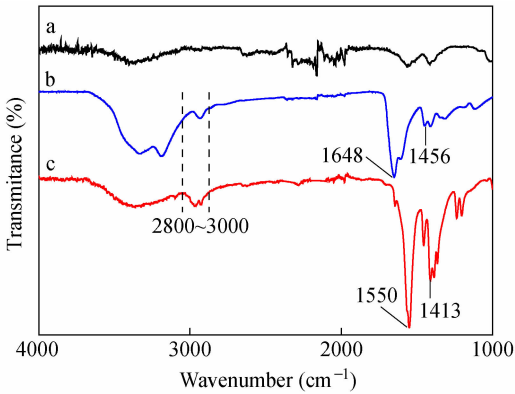


Fig. 2 FTIR spectra of (a) untreated ZnO NPs, (b) PMAA homopolymer and (c) mZnO NPs

2.2 mZnO/PAAm 纳米复合水凝胶的制备

为了制备纳米复合水凝胶, 选择 PAAm 聚合物作为凝胶的主要组成部分, 来研究凝胶体系的

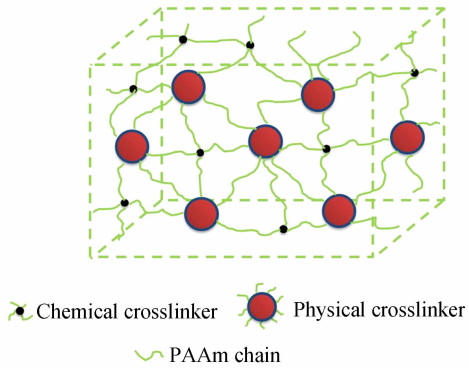


Fig. 4 Model network structures of mZnO/PAAm hydrogels

3 mol/L,引发剂 KPS 63 mg 和 30 g 水,通过固定 BIS 0.03 mol/L 含量,改变 ZnO 含量 0 wt% ~ 1 wt% 或者固定 ZnO 0.3 wt%,改变 BIS 含量从 0 ~ 0.05 mol/L,合成出一系列凝胶样品,其中样品被命名为 BxZy,以 B3Z0.5 为例,表示该凝胶中 BIS 含量为 0.03 mol/L, ZnO 粒子含量占水质量的 0.5 wt% .

从图 5 给出的凝胶的扫描电镜照片可以看出,与不含 mZnO 纳米粒子(5(a))的水凝胶相比,含有 0.3% mZnO 纳米粒子的凝胶(图 5(b))断面中可以观察到无机粒子的存在,但并未发现它们之间的严重团聚,说明 mZnO 纳米粒能够在凝胶中良好地分散.

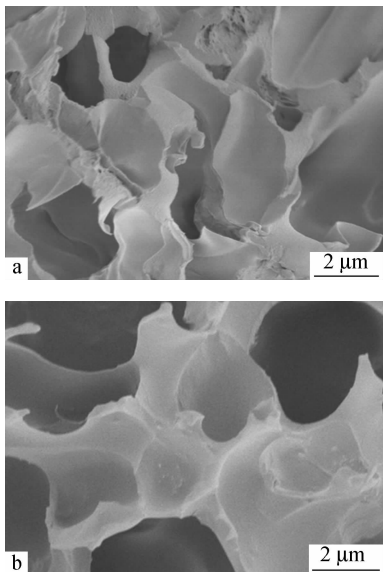


Fig. 5 The SEM micrographs for freeze-dried hydrogels: (a) B3Z0 and (b) B1Z0.3

进一步的红外谱图(图 6)对只有化学交联网络结构的水凝胶(图 6(a))和同时存在化学、物理两种交联结构的水凝胶(图 6(b))进行了对比,2 种凝胶都具有 PAAm 的特征结构. PAAm 分子链中的氨基出峰位置为 1610 cm^{-1} 左右,1452 cm^{-1} 和 1413 cm^{-1} 处的吸收峰分别来自于 CH_2 和 $\text{CH}-\text{CO}$ 剪切振动和弯曲振动,2925 cm^{-1} 附近的吸收峰来自于 PAAm 和 PMAA 上的 CH_2 ,而 2950 cm^{-1} 处的峰来自于 PMAA 上 CH_3 的伸缩振动,3200 ~ 3600 cm^{-1} 的宽峰来自于 $\text{N}-\text{H}$ 和 $-\text{OH}$ 的贡献,图 6(b)在 480 cm^{-1} 左右有一处明显的出峰,这是来自于 ZnO 中 $\text{Zn}-\text{O}$ 的伸缩振动^[25]. 另外,图 6(b)中在 1666 cm^{-1} 出现的宽峰来自于 PMAA 的 $\text{C}=\text{O}$ 键,并且与图 6(a)中 PMAA 的

$\text{C}=\text{O}$ 键(1656 cm^{-1})相比发生了移动,说明 B3Z0.7 凝胶网络中 PMAA 的羰基与 PAAm 分子量中的氨基发生了氢键的相互作用^[26, 27],在凝胶网络结构中起到物理交联点的作用.

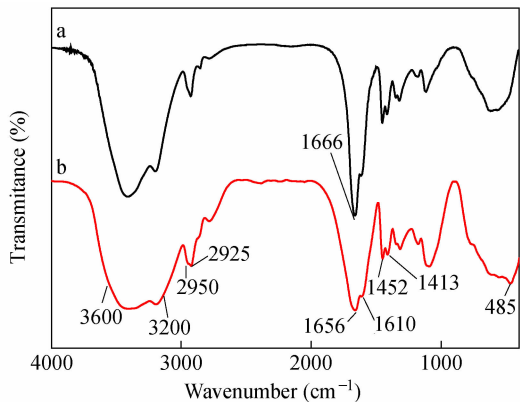


Fig. 6 FTIR spectra of hydrogels: (a) B3Z0 and (b) B3Z0.7

2.3 mZnO/PAAm 纳米复合水凝胶的力学性能

水凝胶的交联结构是决定其力学性能一个非常重要的因素,通常文献报道的仅是一种交联体系对整个性能的影响,如黏土类物理交联的凝胶体系具有优异的力学性能^[5],而化学交联构筑的凝胶具有更稳定地网络结构^[20],很好地解决了凝胶某一方面的不足,但在实际应用上却存在其他可能的缺陷. 这就要求构筑凝胶体系时,不仅考虑其可调的力学性能,还需要维持其良好的结构稳定性. 基于以上的设想,这类含有两种交联体系的凝胶体系被制备出,并用于交联体系的变化对性能影响的探讨.

在凝胶体系形成过程中,化学交联对凝胶的形成有着非常重要的作用,从初步实验中发现仅有 ZnO 纳米粒子、无 BIS 添加的体系中,即仅有物理交联点、无化学交联点存在时,没有凝胶体系的形成. 而当有 BIS 加入聚合体系时,即使含量仅有 0.01 mol/L 时,也可获得凝胶网络结构. 图 7(a)给出了凝胶体系在固定物理交联点 0.3 wt%,化学交联点从 0.01 ~ 0.05 mol/L 改变时的压缩应力-应变曲线. 从图 7(a)中可以看出随着化学交联点从 0.01 mol/L 增加到 0.05 mol/L,凝胶体系的形变从 80% 下降到 35%,同时压缩强度也从约 800 kPa 急剧下降到 160 kPa. 这是由于在物理交联点固定、有机交联点 BIS 含量较低的情况下,凝胶三维网络结构交联点间的 PAAm 分子链较长,PAAm 分子链运动的自由度较大,因此凝胶在较小外力的作用下就能产生很大的形变,随

着 BIS 含量,即凝胶网络中交联密度上升,交联点之间的分子链长度减小,PAAm 的分子链运动受到限制,凝胶在收到外力作用时,易于产生应力集中现象,使凝胶在受压力结构破坏时的形变量降低、抗压强度下降。

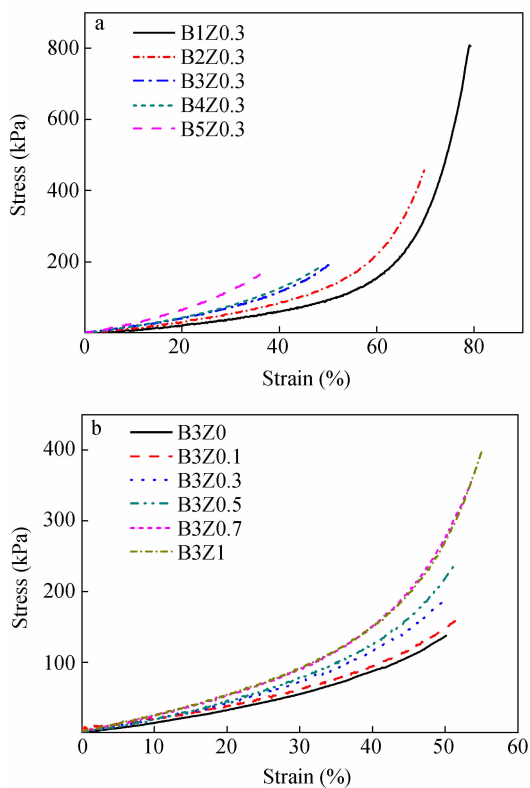


Fig. 7 Compression properties of mZnO/PAAm hydrogels with different contents of (a) BIS and (b) mZnO NPs

图 7(b) 给出了在化学交联剂 BIS 含量不变情况下,凝胶随体系中 ZnO 纳米粒子的含量从 0 wt% 增加到 1 wt% 的压缩应力-应变曲线. 图 7(b) 图显示出在所研究 ZnO 纳米粒子含量变化范围内,水凝胶受压破坏时的形变都在 50% ~ 55% 区间变化,而结构破坏时承受的应力却随着 ZnO 纳米粒子的增加而逐渐增大. 不含 ZnO 纳米粒子的凝胶抗压强度仅有 140 kPa 左右,但随着 ZnO 纳米粒子含量的增加,其抗压强度有着明显地升高,当 ZnO 纳米粒子含量达到 1 wt% 时,凝胶的抗压强度可增加至 400 kPa. 这表明在固定化学交联点前提下,凝胶体系的网络结构已被固定,此时凝胶受到的外部压力后的形变变化不大,但 ZnO 纳米粒子含量从 0 wt% ~ 1 wt% 的改变,即可有效地实现所制备凝胶力学性能从 140 kPa 到 400 kPa 间的调控. 这种形变无变化的原因是来自于聚合物链在凝胶中的受限,而压缩强度的提高主

要受氢键增加后产生更多物理交联点的缘故,这也与文献报道^[19]的类似凝胶体系的结论是相符的.

2.4 37 °C 人造唾液中 mZnO/PAAm 纳米复合水凝胶的溶胀性能

对于凝胶体系的研究,不仅关注其力学性能,也需要研究其在模拟使用环境中的溶胀性能. 图 8 显示了凝胶在模拟口腔环境中的溶胀行为,所使用的人造唾液按照文献^[28]中的方法配置. 从图 8 可得,无论化学交联点或者物理交联点含量如何变化,所有凝胶都在 3 天后达到溶胀平衡,即它们的溶胀变化速率没有大的变化,但有趣的是其平衡溶胀率变化显著. 在固定物理交联点 ZnO 纳米粒子含量时,随着化学交联点 BIS 含量增加,凝胶体系的平衡溶胀率减小,这是因为聚合物链段长度减小和运动能力受限增加,从而使其吸水能力下降(从 170% 下降到 55%). 但当化学交联点含量固定,改变物理交联点含量,则对整个凝胶的平衡溶胀率变化影响不大,基本维持在 84% ~ 93% 溶胀率间变化.

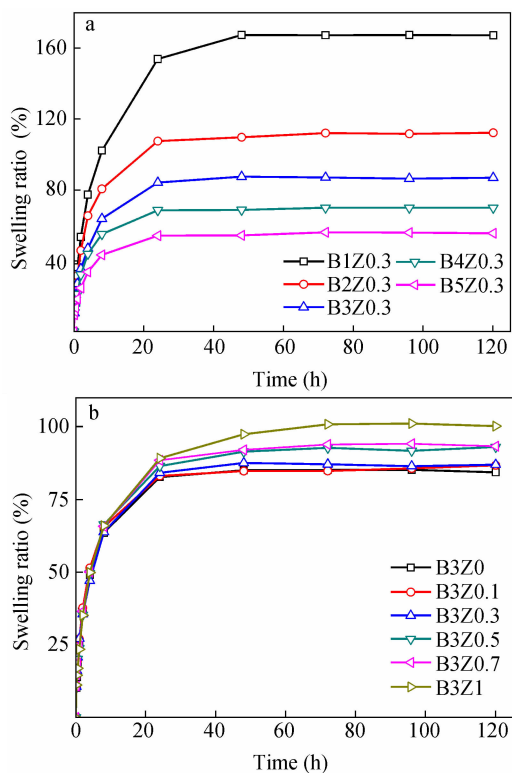


Fig. 8 Swelling behavior of mZnO/PAAm hydrogels with different contents of (a) BIS and (b) mZnO NPs

上述结果显示,这种物理/化学交联点共存于凝胶网络对凝胶材料的综合性能有着明显的影

响。通过物理或者化学交联含量的设计,可以成功地实现对所制备凝胶结构功能的调控,使其符合某些特殊领域所需不同凝胶材料的合成,比如可利用这种方法,制备出不同强度、不同形变和不同溶胀的凝胶材料来应用于人体器官组织内如软骨或韧带等替代物的研究。

2.5 mZnO/PAAm 纳米复合水凝胶的抗菌性能

由于 ZnO 纳米粒子的存在,这类纳米复合水凝胶有望被用来作为抗菌材料,可应用于牙根管填充物或者牙髓病和根尖周病的治疗等生物领域。为了验证其抗菌性,本研究从模拟口腔环境出发,选取了五种常见口腔厌氧细菌为参照,采用涂布平板法,考察凝胶材料的抑菌圈大小,从而对复合凝胶材料的抗菌性进行研究,实验结果证实 mZnO/PAAm 构成的纳米复合水凝胶对厌氧菌菌种的生长具有抑制作用,其抑菌圈结果如下:具核梭杆菌(Fn ATCC 25586, 2.5 mm)、中间普氏菌(PI ATCC 23256, 2 mm)、粪肠球菌(ATCC 33186, 2.5 mm)、产黑普氏菌(P. nigrescens ATCC 25261, 2 mm)和伴放线放线杆菌(Aa ATCC Y4, 2 mm)。

3 结论

通过对市售 ZnO 纳米粒子的表面 PMAA 接

枝改性,很好地实现了 ZnO 纳米粒子在水溶液中的分散和稳定,然后利用其与 AAm 的氢键作用作为物理交联点,结合 BIS 在 AAm 中的氧化还原聚合形成的化学交联点,制备出结构功能可控的 AAm 基纳米复合水凝胶。这类凝胶的抗压力学性能可通过物理或者化学交联点含量的调控,实现其抗压强度在 140 ~ 800 kPa 之间变化和应变在 0% ~ 80% 可控。溶胀测试结果进一步显示改变物理交联点即 ZnO 纳米粒子含量的变化对这类凝胶的溶胀变化影响很小,但是化学交联点即 BIS 含量的变化,对凝胶体系溶胀有明显的影响,可实现平衡溶胀率在 55% ~ 170% 间变化,且 ZnO 纳米粒子的存在,这类凝胶显示出很好的抗菌效果。这种通过化学或者物理交联点含量的调节以及功能性纳米粒子的引入,成功地实现了结构功能可调的纳米复合水凝胶的构筑和制备,尤其特别强调的是制备出凝胶的综合性能如溶胀性能、形变和抗压力学性能可有效地利用物理或者化学交联含量的调节就可实现控制,这不仅仅为新型纳米复合水凝胶材料结构功能一体化提出了一种便利的制备方法,也必将拓宽这类凝胶材料在生物医药领域的潜在和实际的应用。

REFERENCES

- 1 Li Zhijun(李志军), Wang Zhenwu(王振武), Song Hongli(宋宏立). J Chem Ind Eng(化学工业与工程技术), 2006, (1): 69 ~ 61
- 2 Lee K Y, Mooney D J. Chem Rev, 2001, 101(7): 1869 ~ 1879
- 3 Okumura Y, Ito K. Adv Mater, 2001, 13(7): 485 ~ 487
- 4 Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, Osada Y. Adv Mater, 2003, 15(14): 1155 ~ 1158
- 5 Haraguchi K, Takehisa T. Adv Mater, 2002, 14(16): 1120 ~ 1124
- 6 Haraguchi K, Takehisa T, Fan S. Macromolecules, 2002, 35(27): 10162 ~ 10171
- 7 Haraguchi K, Li H J, Matsuda K, Takehisa T, Elliott E. Macromolecules, 2005, 38(8): 3482 ~ 3490
- 8 Zhuo Renxi(卓仁禧), Zhang Xianzheng(张先正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (4): 117 ~ 120
- 9 Zhang Xianzheng(张先正), Zhuo Renxi(卓仁禧). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 2000, (8): 1309 ~ 1311
- 10 Zustiak S P, Leach J B. Biomacromolecules, 2010, 11(5): 1348 ~ 1357
- 11 Li Biao(李彪), Jiang Yongmei(姜永梅), Liu Yang(刘洋), Wu Yongtao(武永涛), Ren Huaiyin(任怀银), Zhu Baolei(朱苞蕾), Zhu Meifang(朱美芳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (5): 419 ~ 424
- 12 Sudheesh Kumar P T, Lakshmanan V K, Anilkumar T V, Ramya C, Reshmi P, Unnikrishnan A G, Nair S V, Jayakumar R. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(5): 2618 ~ 2629
- 13 Darvishi Z, Kabiri K, Zohuriaan-Mehr M J, Morsali A. J Appl Polym Sci, 2011, 120(6): 3453 ~ 3459
- 14 Lu Lu(鲁路), Liu Xinxing(刘新星), Tong Zhen(童真). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (12): 1351 ~ 1358
- 15 Takegami Y, Yokoyama Y, Norisugi O, Nagatsuma M, Takata K, Rehman M U, Matsunaga K, Yokoi H, Fujiki S, Makino T, Shimizu T. J Biomed Mater Res B, 2011, 98 B(1): 110 ~ 113
- 16 Heo Y J, Shibata H, Okitsu T, Kawanishi T, Takeuchi S. Proc Natl Acad Sci U S A, 2011, 108(33): 13399 ~ 13403
- 17 Qin S Y, Liu X J, Zhuo R X, Zhang X Z. Macromol Chem Phys, 2012, 213(19): 2044 ~ 2051

- 18 Tungkavet T, Seetapan N, Pattavarakorn D, Sirivat A. *Polym Int*, 2012, 61(5): 825 ~ 833
- 19 Wu Y T, Zhou Z, Fan Q Q, Chen L, Zhu M F. *J Mater Chem*, 2009, 19(39): 7340 ~ 7346
- 20 Wu Y T, Xia M G, Fan Q Q, Zhu M F. *Chem Commun*, 2010, 46(41): 7790 ~ 7792
- 21 Liu Y, Yang J, Zhang P, Liu C, Wang W, Liu W. *J Mater Chem*, 2012, 22(2): 512 ~ 519
- 22 Kumar P T S, Lakshmanan V K, Raj M, Biswas R, Hiroshi T, Nair S V, Jayakumar R. *Pharm Res*, 2012, 4: 1 ~ 15
- 23 Liu Y, Kim H I. *Carbohydr Polym*, 2012, 89(1): 111 ~ 116
- 24 Tang E, Cheng G, Ma X, Pang X, Zhao Q. *Appl Surf Sci*, 2006, 252(14): 5227 ~ 5232
- 25 Wu Zhifu(武志富), Li Sujuan(李素娟). *Chinese J Spectr Lab(光谱实验室)*, 2012, (4): 2172 ~ 2175
- 26 Moharram M, Balloomal L, El-Gendy H. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59(6): 987 ~ 990
- 27 Li B, Jiang Y, Liu Y, Wu Y, Yu H, Zhu M. *J Polym Sci Polym Phys*, 2009, 47(1): 96 ~ 106
- 28 Sideridou I D, Karabela M M, Vouvoudi E C. *Dent mater*, 2011, 27: 598 ~ 607

PREPARATION AND PROPERTIES OF ANTIBACTERIAL mZnO/PAAm NANOCOPOSITE HYDROGELS WITH CONTROLLABLE PHYSICAL/CHEMICAL DOUBLE CROSS-LINKED STRUCTURE

Sheng Liu, Meng-ge Xia, Yan Zhang, Xiao-ze Jiang, Zhou-qi Meng, Yong-tao Wu,
Yan-hua Cheng, Mei-fang Zhu

(College of Materials Science and Engineering, State Key Lab for Modification of Chemical Fibers & Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Surface modification of commercial ZnO nanoparticles (ZnO NPs, 300 nm in diameter) was carried out by using polymethylacrylic acid (PMAA) chains. And by using the modified-ZnO NPs (mZnO NPs) and *N*, *N'*-methylene-bis-propanamide (BIS) as physical and chemical cross-linkers, respectively, novel antibacterial mZnO/PAAm nanocomposite hydrogels with physical/chemical double cross-linked structure were prepared *via* redox initiated polymerization. FTIR, TGA and SEM were used to study the surface modification of ZnO NPs and the prepared mZnO/PAAm nanocomposite hydrogels. Mechanical properties, swelling behavior and antibacterial test of these hydrogels were also investigated. Results show that mZnO NPs dispersed uniformly in both aqueous solution and hydrogels' network through hydrogen bond interactions between —OH groups on the surface of mZnO NPs and —COOH groups on covered PMAA chains (the cover ratio was 3.64 wt%) and served as a physical cross-linker. It was also revealed that in correspondence with the content of physical and/or chemical cross-linkers, the mechanical properties and swelling behavior (swelling ratio) of these hydrogels could be controlled within 140 ~ 800 kPa and 55% ~ 170%, respectively. Further the antibacterial test illustrated such ZnO NPs implanted hydrogels inhibit the growth of several kinds of oral anaerobes. These hydrogels may provided a simple approach to achieve the integration of structure and function.

Keywords ZnO nanoparticles, Surface modification, mZnO/PAAm nanocoposite hydrogel, Physical/chemical double crosslinking structure, Antibacterial hydrogels