

·研究简报·

阳离子型温敏水凝胶的合成与性质*

王昌华 卢英先 曹维孝**

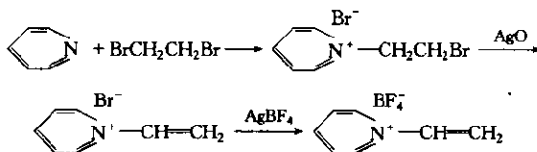
(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 热缩温敏水凝胶, N-异丙基丙烯酰胺, N-乙基基吡啶氟硼酸盐, N-甲基-4-乙基基吡啶硫酸甲酯盐

水凝胶可看作是水溶或亲水高分子的一种亲水网络. 多数水凝胶网络可溶纳高分子本身重量的数倍乃至数百倍的水, 且其容纳的水量随周围环境而变化. 如随温度变化的称温敏水凝胶^[1], 随酸碱度变化的称 pH 敏水凝胶^[2,3], 随盐浓度变化称盐敏水凝胶^[4], 随光强变化的称光敏水凝胶^[5], 此外还有形状记忆水凝胶^[6], 电场响应水凝胶^[7], 红外激光响应水凝胶^[8]等. 在这些水凝胶中, 温敏水凝胶是研究较多的, 国内也有几篇综述文章^[9,10]. 所谓温敏是指在水或水溶液中, 凝胶体积在某一温区有突变. 温敏水凝胶中, 研究较多的是热缩温敏水凝胶, 它主要是 N-异丙基丙烯酰胺(NIPA)的聚合体, 通常加有少量如丙烯酸钠这样的阴离子单体, 以增加凝胶网络的亲水性^[11]. 我们曾报道含碘酸钾阴离子单体的 NIPA 共聚体凝胶, 证明是具有很大容胀比的热缩温敏水凝胶^[12-14].

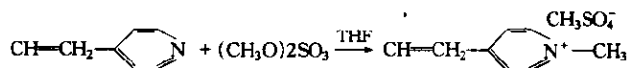
含有阳离子单体的温敏水凝胶研究较少, Beltran 等用甲基丙烯酸(2-二乙胺基)乙酯与 NIPA 共聚制备含阳离子的温敏水凝胶^[15], Granger 等用甲基丙烯酸(三甲胺基)丙酯氯化物也制备了阳离子型温敏水凝胶^[16]. 本文报道含有乙基基吡啶盐的阳离子温敏水凝胶的制备与性质.

N-乙基基吡啶氟硼酸盐(NVP·BF₄)按文献[17]经下式反应制备:



NVP·BF₄ 为无色针状结晶, ¹H-NMR 所示各氢的位置和数目均与结构符合(核磁图略).

N-甲基-4-乙基基吡啶硫酸甲酯盐(NMVP·CH₃SO₄)按文献[18]经下列反应制备:



NMVP·CH₃SO₄ 为无色晶体, ¹H-NMR 所示各氢的位置和数目均与结构符合(核磁图略). NIPA 按文献[12]制备, MBA 为 Fluka 试剂.

* 1997-06-09 收稿, 1997-11-12 修稿; 国家自然科学基金资助项目(59633110); ** 通讯联系人

1 NVP·BF₄ 水凝胶的制备

按表 1 配方,在 15mL 试管中,依次加入水, N-异丙基丙烯酰胺(NIPA), 亚甲基二丙烯酰胺(MBA)及阳离子单体,配成总体浓度为 15%(重量)的水溶液,通氮十分钟后,用胶塞塞好,由于 NVP·BF₄ 及 NMVP·CH₃SO₄ 都难以被自由基引发剂或氧化-还原引发体系引发聚合,故本文中的阳离子凝胶都是在 γ -射线辐照下制备(北京大学技术物理系 Co-60 源 γ -射线辐照装置),剂量为 84rad/s,辐照时间为 4h,单体聚合转化率 90~95%.聚合完成后将凝胶切成 2~3mm 厚的片,室水中浸泡一昼夜以扩散出未聚之单体,真空干燥至恒重,测转化率及溶胀比.

Table 1 The composition of hydrogels containing NVP·BF₄ *

No	NIPA(g)	NVP·BF ₄ (g)	MBA(g)
1	0.500	0	0
2	0.475	0	0.013
3	0.475	0.010	0.013
4	0.948	0.045	0.025
5	0.950	0.091	0.025

* H₂O: 15mL, the mole percent of MBA is 2%, the mole percent of NVP·BF₄: No3, 2%; No4, 5%; No5, 10%

2 NMVP·CH₃SO₄ 水凝胶的制备

按表 2 配方,用与 1.1 同样的方法制备含有 NMVP·CH₃SO₄ 的水凝胶

Table 2 The composition of hydrogels containing NMVP·CH₃SO₄ *

No	NIPA(g)	NMVP·CH ₃ SO ₄ (g)	MBA(g)
1	0.9	0	0.025
2	0.8	0	0.022
3	0.8	0.017	0.023
4	0.8	0.033	0.024
5	0.8	0.182	0.025

* H₂O: 15mL, the mole percent of MBA is 2% except No 1, the mole percent of NMVP·CH₃SO₄: No2, 1%; No3, 2%; No4, 5%; No5, 10%

3 溶胀比测定

将真空干燥的凝胶(重量为 W_1)在设定温度的无离子水中溶胀至吸水平衡(因不同凝胶而异,约数小时至一昼夜),并称出吸水凝胶的重量(W_2), W_2/W_1 即为溶胀比(SR).

4 阳离子单体含量对凝胶溶胀比及敏感温度的影响

图 1 为不同含量 NVP·BF₄ 凝胶(样品序号同表 1)的溶胀比-温度曲线.从图示曲线可见,随阳离子单体含量增加,溶胀比增加,敏感温度提高.敏感温度可从溶胀比-温度曲线最陡的部位求出,NVP·BF₄ 为 10% 的凝胶的敏感温度约为 47℃,比 NVP·BF₄ 为 2% 的 37℃ 高出约 10℃.另外,从图 1 可见,温度大于 50℃,各凝胶(No1 例外)的 SR 均很小,

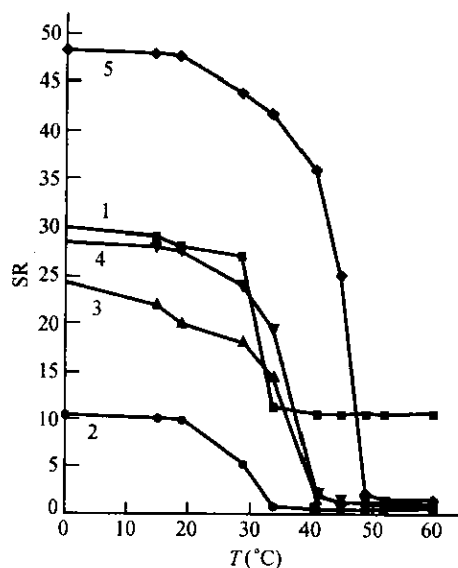


Fig. 1 The Swelling ratio (SR) - Temperature (T) plot of hydrogels containing different contents of NVP.

BF_4F_4

MBA (mol %): 1, 0.0; 2 ~ 5, 2.0

NVP· BF_4 (mol %): 1, 0.0; 2, 0.0; 3, 2.0; 4, 5.0; 5, 10.0

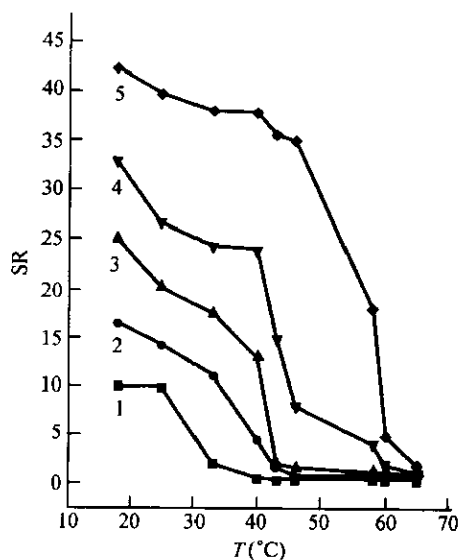


Fig. 2 The SR-T plot of hydrogels containing different contents of NMVP· CH_3SO_4

MBA (mol %): 2.0

NMVP· CH_3SO_4 (mol %): 1, 0.0; 2, 1.0; 3, 2.0; 4, 5.0; 5, 10.0

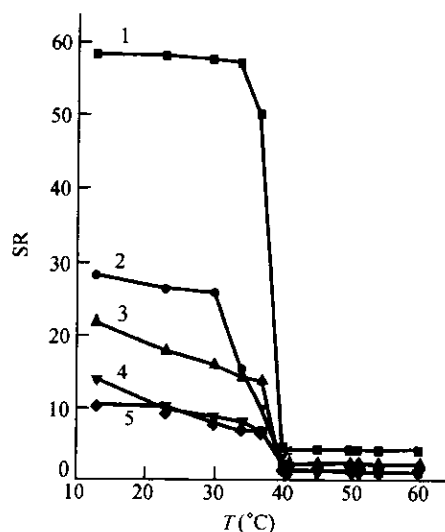


Fig. 3 The SR-T plot of hydrogels containing different contents of MBA

NVP· BF_4 (mol %): 2

MBA (mol %): 1, 0.0; 2, 1.0; 3, 2.0; 4, 5.0; 5, 10.0

即凝胶所吸收的水绝大部分都释放了出来。No1 为不加交联剂的样品, 由于只靠辐射交联, 交联程度较小, 致使凝胶收缩后仍保留有多量的水。

图 2 为不同含量 NMVP· CH_3SO_4 凝胶的溶胀比-温度曲线(样品序号与表 2 同)从图 2 可见, 随 NMVP· CH_3SO_4 增加, 溶胀比增大, 敏感温度提高, 其变化规律与 NVP· BF_4 为阳离子单体时的变化类似。

作为一种亲水网络, 水凝胶在不同温度能容纳的最大水量与其交联程度密切相关。图 3 为不同交联剂 MBA 含量的凝胶(NVP· BF_4 为阳离子单体)的溶胀比-温度关系。从图中可以看出, 凝胶的溶胀比随交联剂量增加而迅速减小, 敏感温度改变不大。敏感温度改变不大是因为凝胶的收缩主要决定于构成凝胶的高分子侧链疏水基团(NIPA 的异丙基)的疏水相互作用, 尽管 MBA 含量增加, 使凝胶的网格变小, 但其

疏水作用的性质不变,从而对凝胶的敏感温度影响不大。

REFERENCES

- 1 Katayma S, Hirokawa Y, Tanaka T. *Macromolecules*, 1984, 17:2641~2643
- 2 Nakamae K. *Makromol Chem*, 1992, 193:983~990
- 3 Dong L C, Hoffmann A S. *J Control Rel*, 1991, 15:141~145
- 4 Richa J, Tanaka T. *Macromolecules*, 1985, 18:983~85
- 5 Susuk A, Tanaka T. *Nature*, 1990, 346:345~347
- 6 Osada Y, Matsuda A. *Nature*, 1995, 376:219~222
- 7 Okuzaki H, Osada Y. *Macromolecules*, 1994, 28:4554~4557
- 8 Li Y, Hu Z, Zhang X, et al. *Mater Sci Eng*, 1995, C2(4):221~227
- 9 Wang Changhua(王昌华), Cao Weixiao(曹维孝). *Chemistry(化学通报)*, 1996(1):33~35
- 10 Luo Xuangan, Wang Tan. *Chemistry(化学通报)*, 1996(4):10~13
- 11 Hirotsu Y, Amiya T, Hirokawa Y, et al. *Macromolecules*, 1987, 20:1342~1344.
- 12 Wang Changhua, Cao Weixiao. *Chemical Journal of Chinese University*, 1996, 17:332~334
- 13 Cao Weixiao, Chen Siwen, Wang Changhua. *Chemical Journal of Chinese University*, 1996, 17:1630~1633
- 14 Wang Changhua, Cao Weixiao. *Polymer International*, 1996, 41:449~451
- 15 Beltran S, Hooper H, Blanch W. *J Chem Phys*, 1990, 92:2061~2064
- 16 Hua Y, Grainger D W. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49:1553~1563
- 17 Duling I N, Price C C. *J Amer Chem Soc*, 1967, 84:578~583
- 18 Salamone J C, Snider B, Fitch W L. *J Polym Sci, Part B*, 1971, 9:13~17

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THERMOSENSITIVE CATIONIC HYDROGELS

WANG Changhua, LU Yingxian, CAO Weixiao

(*The College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The thermosensitive hydrogels were prepared from the copolymerization of N-Isopropylacrylamide and N-vinyl pyridium tetrafluoro-borate (NVP. BF_4) or N-methyl-4-vinyl pyridium methylsulfate (NMVP. CH_3SO_4) as cationic comonomers in the presence of methylene bisacrylamide(MBA) as crosslinking agent by means of γ -ray irradiation of Co-60. The influences of the content of cationic monomer and crosslinking agent on the properties of hydrogel especially the swelling ratio(SR) and sensitive temperature have been investigated. The results show that the SR of the hydrogels will increase with the increasing the content of cationic monomer or decreasing the content of crosslinking agent. The sensitive temperature of the hydrogel will also increase with increasing the content of the cationic monomer but the content of the crossing agent seems to have no influence on it.

Key words Thermosensitive hydrogel, N-Isopropyl-acrylamide, N-Vinyl pyridium tetrafluoro-borate, N-Methyl-4-vinyl pyridium methylsulfate