

温度及 pH 敏感聚(丙烯酸)/聚(N-异丙基丙烯酰胺) 互穿聚合物网络水凝胶的合成及性能研究*

卓仁禧 张先正

(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘 要 合成聚(丙烯酸)/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿聚合物网络(PAAc/PNIPA IPN)水凝胶,具有温度及 pH 双重敏感特性.这种水凝胶在弱碱性条件下的溶胀率远大于酸性条件下的溶胀率.在酸性条件下,随着温度上升,凝胶的溶胀率也随之逐渐上升;而在弱碱性条件下,温度低于聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPA)的较低临界溶解温度(LCST)时,溶胀率也随着温度的上升而上升,当温度达到 LCST 时,凝胶的溶胀率突然急剧下降,并随着温度的逐渐上升而下降.

关键词 丙烯酸, N-异丙基丙烯酰胺, 互穿聚合物网络, 水凝胶

1984 年, Tanaka 等^[1]报道聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPA)水凝胶具有温度敏感特性,引起人们极大的兴趣.随后,关于水凝胶的报道越来越多.迄今为止,研究最多的为温度或 pH 敏感水凝胶.金曼蓉等^[2]研制成功 5 种聚 N-烷基丙烯酰胺类温度敏感水凝胶,陆大年等^[3]较系统地探讨了丙烯酸水凝胶的 pH 敏感特性, Hoffman 等^[4]通过接枝共聚得到同时具有温度和 pH 双重敏感特性的水凝胶.水凝胶的这种环境敏感特性已被广泛应用于许多领域.作者^[5]曾报道将水凝胶的温度敏感特性引用于固定化酶; Bae 等^[6]利用水凝胶的温度敏感特性进行药物的控制释放.

由于互穿聚合物网络中各聚合物网络具有相对的独立性,因此我们以 pH 敏感的聚合物网络为基础,利用 IPN 技术引入另一具有温度敏感的聚合物网络,制得具有温度及 pH 双重敏感的 IPN 型水凝胶.同时,由于各聚合物网络之间的交织互穿必然会产生相互影响,相互作用,使各聚合物网络之间又具有一定的依赖性.这种既相互独立又相互依赖的特性将最终决定 IPN 水凝胶的溶胀性能.通过对这种新型水凝胶的性能研究,我们发现:它在弱碱性条件下的溶胀率远大于酸性条件下溶胀率.在酸性条件($\text{pH} = 1.4$, $I = 0.1$)下,随着温度的提高,凝胶的溶胀率也随之上升,这与传统温度敏感水凝胶^[7]的“热缩型”溶胀性能恰好相反,属于“热胀型”水凝胶.这种特性对于水凝胶的应用,尤其是在药物的控制释放领域中的应用具有较重要的意义.而在弱碱性条件($\text{pH} = 7.4$, $I = 0.1$)下,当温度在 PNIPA 水凝胶的较低临界溶解温度(LCST, 32°C)以下时,其溶胀率随温度的上升而上升,当温度达到 LCST 时,其溶胀率突然急剧下降,并随着温度的上升而下降.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-异丙基丙烯酰胺(NIPA)按文献[5]合成. 丙烯酸(AAc)经减压蒸馏除去阻聚剂. N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(Bis), 过硫酸铵(APS)及亚硫酸氢钠(SBS)均为分析纯.

日立 X-650 型扫描电镜, Nicolet 170SX FT IR 红外光谱仪(KBr 压片).

1.2 PNIPA/PAAc IPN 的合成

1.2.1 PAAc 水凝胶的合成 将 0.4g AAc 溶于蒸馏水中形成 5wt% 溶液, 加入单体重量 1.5% 的 Bis 作交联剂, 以 APS 及 SBS 水溶液为引发剂, 密封后于 30℃ 水浴中反应 24h, 得透明水凝胶, 以蒸馏水洗涤, 真空干燥, 称重, 转化率为 95%.

1.2.2 IPN 水凝胶的合成 取 0.2g 上述 PAAc 干凝胶, 浸入 5wt% 的 NIPA 水溶液中 (PAAc 与 NIPA 的重量比为 1:1), 加入 Bis 为交联剂 (用量为单体 NIPA 的 1.5wt%), 浸泡 36h, 滴加引发剂 APS 及 SBS 溶液, 密封后于 16℃ 水浴中反应 24h, 产物以水洗涤, 切成薄片, 真空干燥, 称重得 0.372g IPN 干凝胶.

1.3 PNIPA, PAAc/PNIPA IPN 和 PAAc 水凝胶的红外光谱

将干燥 PNIPA, PAAc/PNIPA IPN 和 PAAc 水凝胶磨碎后, 用 KBr 压片, 分别测定其红外光谱图.

1.4 表面形态观察

将 IPN 干凝胶表面喷金处理后利用扫描电镜(SEM)观察其表面形态.

1.5 温度及 pH 敏感性研究

在相同离子强度($I=0.1$)及不同 pH 值(pH=1.4 和 7.4)的条件下研究其温度敏感性. 每个温度的溶胀率均为达到溶胀平衡后的溶胀率. 本文提供的数据均为三次测试的平均值.

这里溶胀率(SR)定义为: $SR = (W_s - W_d) / W_d$; W_s 为特定温度下的水凝胶的重量, W_d 为干凝胶的重量.

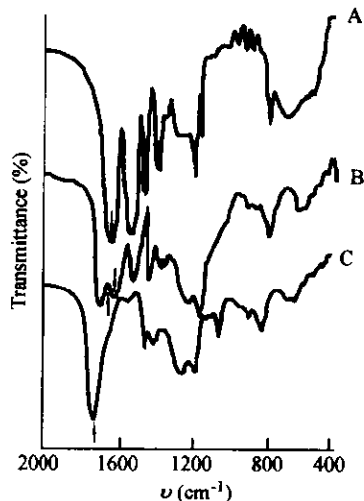


Fig.1 IR spectra of PNIPA (A), PAAc/PNIPA IPN (B) and PAAc (C) hydrogels

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 表明 PNIPA, PAAc/PNIPA IPN 和 PAAc 水凝胶的红外光谱图. IPN 水凝胶的红外光谱图恰好与 PNIPA 和 PAAc 水凝胶的红外光谱图之和相吻合. 由此说明在 IPN 水凝胶的反应过程中没有形成复杂的化学键, 或 AAc 与 NIPA 没有发生共聚; 同时, 也说明 PAAc 与 PNIPA 形成 IPN 结构.

2.2 表面形态

由图 2 可见, 其表面形态为非连续性, 说明 PNIPA 与 PAAc 形成互穿聚合物网络结构.

2.3 酸性条件下的温度敏感性

由图 3 可见, 随着温度的逐渐上升, IPN 水凝胶的

溶胀率(SR)也逐渐上升.这是因为在酸性条件($\text{pH}=1.4$)下,温度较低时,PAAc 网络的高分子链中羧基($-\text{COOH}$)之间存在氢键作用,使整个网络中的 PAAc 高分子链相互缠绕,呈收缩状态,而随着温度的上升,这种氢键作用被削弱,缠绕的 PAAc 高分子链逐渐解开后分散到水溶液中,进而导致整个网络的溶胀率也随之上升;另一方面,PNIPA 网络中的高分子链会因温度上升而疏水作用增强,产生收缩,促使整个水凝胶的溶胀率下降,这两种作用相互抵消,最终 IPN 水凝胶表现为随着温度的上升而溶胀率也逐渐上升,形成“热胀型”温度敏感特性.

2.4 弱碱性条件下的温度敏感性

图 4 表明,水凝胶在弱碱性条件下的 SR 远大于酸性条件下的 SR,这主要是由于弱碱性条件下,PAAc 网络中的高分子链中存在大量羧酸根($-\text{COO}^-$).它们之间的静电斥力导致高分子链的扩散,从而大大提高了凝胶的 SR.

从图 4 可以发现:当温度在 PNIPA 的 LCST(32°C)以下时,随着温度上升,凝胶的 SR 也随之上升,其原因与酸性条件下所讨论的原因一致.而当温度上升至 LCST 时,凝

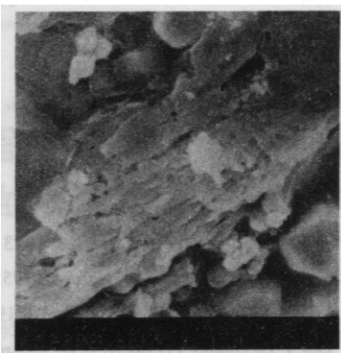


Fig. 2 Scanning electronmicrograph of IPN hydrogel (Magnification $\times 1500$)

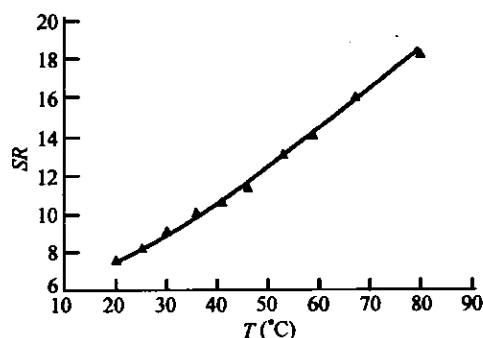


Fig. 3 Temperature dependence of swelling ratio (SR) in acidic solution with the same ionic strength ($\text{pH}=1.4$, $I=0.1$)

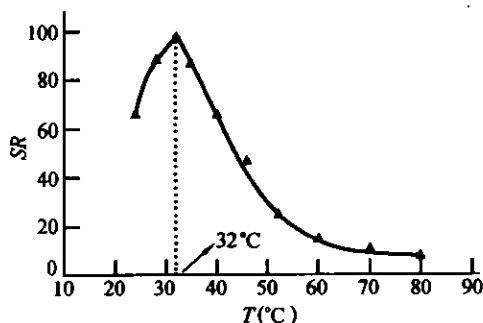


Fig. 4 Temperature dependence of swelling ratio (SR) in weak alkaline solution with the same ionic strength ($\text{pH}=7.4$, $I=0.1$)

胶的 SR 突然下降,这主要是由于在弱碱性条件下,由于 PAAc 高分子链的充分伸展,导致交织在一起的 PNIPA 高分子链也过分伸展而与水分子充分接触,接近于自由高分子链的状态,当温度上升至 PNIPA 的 LCST 时,PNIPA 高分子链产生典型的相分离现象,即伸展的高分子链突然收缩,而此时的 PAAc 高分子链由于链间距离较大,相互作用力较弱,不足以抵制 PNIPA 高分子链的收缩,因而凝胶表现为溶胀率急剧下降.当温度继续上升时,由于 PAAc 高分子链的链间距离减少,其链中羧酸根($-\text{COO}^-$)之间的静电斥力增大,最后与 PNIPA 高分子链的收缩作用趋向平衡,凝胶的溶胀率也趋向平衡.

REFERENCES

- 1 Hirokawa Y, Tanaka T. *J Chem Phys*, 1984, 81:6379~6380
- 2 Jin Manrong (金曼蓉), Wu Changfa(吴长发), Zhang Guiying(张桂英), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1995, 3:321~325
- 3 Lu Danian(陆大年), Chen Shian(陈士安), Bao Jindan(鲍景旦), et al. *Journal of East China University of Science and Technology*, 1994, 20(6):818~823
- 4 Chen G H, Hoffman A S. *Nature*, 1995, 373(5):49~52
- 5 Liu F, Tao G L, Zhuo R X. *Polym J*, 1993, 25(6):561~567
- 6 Bae Y H, Okano T, Hsu R, et al. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1987, 8:481~485
- 7 Wu X S, Hoffman A S, Yager P. *J Polym Sci, Part A, Polymer Chemistry*, 1992, 30:2121~2129

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TEMPERATURE AND pH SENSITIVE POLY(ACRYLIC ACID)/POLY- (N-ISOPROPYLACRYLAMIDE)IPN HYDROGEL

ZHUO Renxi, ZHANG Xianzheng

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

Abstract The aqueous solution of Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPA) exhibits a lower critical solution temperature(LCST, 32°C). Its hydrogel undergoes phase separation as the temperature is raised above LCST. This temperature-sensitive hydrogel has been widely used in many fields, for instance, controlled drug release, enzyme immobilization and release of solutes. However, response to pH of hydrogel may be required at the same time for some applications. Here, a new intelligent hydrogel which can respond to temperature and/or pH changes is described. The new hydrogel was prepared by using interpenetrating polymer networks(IPN) technique. Poly(acrylic acid)/Poly(N-isopropylacrylamide) (PAAc/PNIPA) IPN hydrogel was synthesized. The temperature and pH sensitivity of this hydrogel was studied. The Swelling Ratio(SR) of this hydrogel in weak alkaline solution is much greater than that in acidic solution. Experimental results revealed that its SR rises as the temperature is raised in acidic solution. On the other hand, in weak alkaline solution, when the temperature is below the LCST of PNIPA (32°C), the SR of the hydrogel also rises as the temperature is raised. However, when the temperature reaches the LCST or higher, its SR slumps suddenly and drops quickly. This IPN hydrogel may be useful in the field of controlled drug delivery.

Key words Acrylic acid, N-isopropylacrylamide, IPN, Hydrogel