

温度及 pH 敏感性 *N*-乙烯基吡咯烷酮与丙烯酸 β -羟基丙酯共聚物/聚(丙烯酸)互穿网络水凝胶的合成及其性能研究*

高青雨^{1,2} 张玉娟² 俞贤达¹

(¹ 中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 73000)

(² 河南大学润滑与功能材料实验室 开封 475001)

摘 要 由 *N*-乙烯基吡咯烷酮与丙烯酸 β -羟基丙酯共聚物/聚(丙烯酸)所得的互穿网络水凝胶 P(NVP-*co*- β -HPA)/PAA 具有温度及 pH 双重敏感特性. 在酸性条件下, 由于 P(NVP) 与 PAA 间络合作用, 随温度升高迅速退胀; 在碱性条件下, 凝胶的溶胀率远大于酸性条件下的溶胀率, 且随温度的升高而逐渐增大.

关键词 *N*-乙烯基吡咯烷酮, 丙烯酸 β -羟基丙酯, 刺激响应性, 互穿聚合物网络, 水凝胶

环境响应性水凝胶, 由于对温度、pH 值、溶剂组成、光等方面的敏感行为, 在许多领域有广泛的用途. 其中温度及 pH 敏感水凝胶在药物的控制释放^[1], 生物材料培养、提纯, 蛋白酶的活性控制^[2]等方面具有良好的应用前景. 聚乙烯基吡咯烷酮 P(NVP) 具有较好的生物相容性, 作为血浆增溶剂、药物辅料等得到广泛应用. P(NVP) 能与许多物质, 特别是含羟基、羧基、氨基及其它含活泼氢原子的化合物形成络合物. 质谱研究表明 P(NVP) 水溶液可与多元酸形成不溶性的氢键络合物. 因此, 若将 NVP 引入刺激响应性水凝胶, 其应用前景将十分广阔. Senel 等用辐射聚合法合成了 *N*-异丙基丙烯酰胺和乙烯基吡咯烷酮(NVP) 的共聚水凝胶^[3], 探讨了聚合条件及加入聚乙二醇(PEG) 对水凝胶温敏性的影响. Maitra 等研制成了既具有 pH 响应性又有温敏性的丙烯酸和乙烯基吡咯烷酮共聚纳米水凝胶, 还研究了基于该水凝胶的左旋葡萄糖的控制释放行为^[4].

我们发现丙烯酸 β -羟基丙酯(β -HPA) 和 NVP 的共聚物及其水凝胶有较灵敏的温敏性. 基于互穿网络中的各聚合物网络具有既相对独立又相互影响的特点^[5], 若以 P(NVP-*co*- β -HPA) 共聚水凝胶这一温敏性的聚合物网络为基础, 利用互穿网络技术(IPN) 引入另一具有 pH 敏感性的聚丙烯酸(PAA) 网络, 则可能制得具有温度及 pH 双重敏感的 IPN 凝胶. 在这种网络结构中, P(NVP) 与 PAA 之间强烈的络合相互作用, 有可能影响整个 IPN 水凝胶的温敏行为. 本文主要合成了 P(NVP-

co- β -HPA)/PAA 互穿网络水凝胶并研究了其 pH 及温度敏感性.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酸 β -羟基丙酯(HPA, Polysciences), *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP, Merck), 丙烯酸(AA, 分析纯, 北京化工厂) 三种单体经减压蒸馏提纯. 偶氮二异丁腈(AIBN, 分析纯, 北京化工厂) 经无水乙醇重结晶. *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS, Fluka), 无水甲酸(分析纯, 北京化工厂) 直接使用. 硼砂缓冲溶液(pH = 9.18, $I = 0.1$); pH = 3.6 的缓冲溶液由甲酸和氢氧化钠配制($I = 0.1$). FTIR 光谱仪; PE 公司 2400 II 型 CHNS/O 元素分析仪; Seiko Instruments Inc 热分析仪; 日立公司扫描电镜.

1.2 P(NVP-*co*-HPA)/PAA 互穿网络水凝胶的合成

1.2.1 P(NVP-*co*-HPA) 水凝胶的合成 将 0.25 mL β -HPA, 0.5 mL NVP 溶于 8 mL 甲醇中, 加入单体重量 5% 的 BIS 作交联剂, 以 AIBN 为引发剂, 密封后于 60℃ 水浴中反应 24 h, 得透明水凝胶. 以蒸馏水洗涤, 在热水(60℃)-冷水(25℃) 中反复退胀-溶胀数次, 直至水溶液在高温时澄清为止. 真空烘干后, 元素分析结果显示样品中氮的含量为 6.36%.

1.2.2 IPN 水凝胶的合成 将 P(NVP-*co*-HPA) 干凝胶浸入含有 0.3 mL AA, 8 mL 甲醇, 0.05 g BIS 和 AIBN 引发剂的水溶液中, 浸泡 48 h. 密封后于

60℃水浴中反应 24 h,得透明水凝胶,以蒸馏水洗涤,真空烘干.分析氮含量为 4.38%.

1.3 凝胶网络的红外光谱图、表面形态和热分析

将 IPN 水凝胶分别置于 pH = 9.18 和 pH = 3.66 的缓冲溶液中,浸泡 48 h,取出烘干,研磨后用 KBr 压片,测其红外谱图.烘干、喷金处理后利用扫描电镜(SEM)观察其表面形貌,用热分析仪做 DSC 测试(升温速度 10 K/min).

1.4 网络的温度及 pH 敏感性

在相同离子强度($I = 0.1$)及不同 pH 值(pH = 3.66 和 9.18)的条件下研究其温度敏感性.将凝胶放入不同的缓冲溶液中,在不同温度的恒温水浴中保持 4 h,拭干表面的水,称重.其溶胀率可由以下公式求得:

$$SR = \frac{M_w - M_d}{M_d}$$

其中 M_w 是一定温度下达到溶胀平衡的凝胶重量; M_d 是烘干后的干凝胶重量.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 红外分析 图 1 为 IPN 在酸性和碱性介质中浸泡、烘干后的红外光谱.谱图(1)中 2700 ~ 2500 cm^{-1} 处的宽峰是羧酸二分子缔合体的伸缩振动,1733 cm^{-1} 的峰为酯羰基伸缩振动,1635.6 cm^{-1} 是酰胺羰基伸缩振动谱带;(2)是碱性介质处理样品的谱图,其中 1731.2 cm^{-1} 处为酯羰基伸缩振动峰,1171.9 cm^{-1} 和 1056.6 cm^{-1} 两处为 C—O—C 不对称、对称伸缩振动峰,1663.4 cm^{-1} 为 NVP 的酰胺羰基伸缩振动峰,1570 cm^{-1} 和

1409.7 cm^{-1} 分别是羧酸盐的 C—O 不对称、对称伸缩振动.可以看到,在酸性条件下,除羧基的缔合外,PAA 与 PNVP 间的络合使 NVP 的酰胺羰基伸缩振动峰向低波数移动了 27.8 个波数.在碱性条件下羧基变成羧酸盐,无法形成氢键,仍在 1663.4 cm^{-1} 处.

2.1.2 热分析 图 2 为 IPN 在酸性和碱性介质中浸泡、烘干后样品的 DSC 图.可以看到,酸性介质中处理的样品(a)在 50 ~ 150℃ 的温度范围内只有一个宽峰.而从碱性介质中的样品的 DSC 图中(b)可以清楚看到,PAA 网络的玻璃化温度为 89.8℃,粘流温度为 228.9℃.在 50℃ 到 90℃ 间有一折点,是 P(NVP-co-HPA)网络的玻璃化温度.在酸性条件下,PAA 网络中的羧基与 P(NVP-co-HPA)网络中的 PNVP 由于形成氢键而成为复合物网络,浑然成为一个整体,使它们无法表现出各自的结构性质.在碱性条件下,羧基变成羧酸根离子,无法以氢键络合,保持原来的互穿网络结构,表现出各个网络的结构性质.

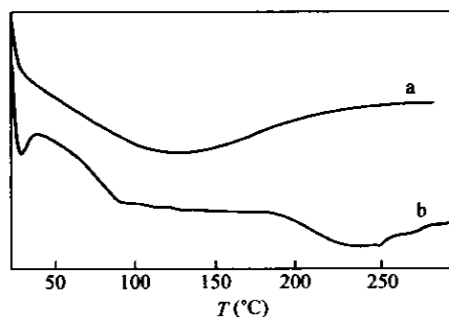


Fig. 2 DSC thermograms of IPN hydrogel treated with different buffer solution

a) pH = 3.66; b) pH = 9.18

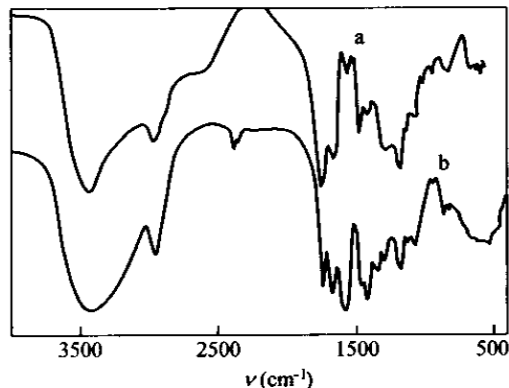


Fig. 1 FTIR spectra of IPN hydrogel treated with different buffer solution

a) pH = 3.66; b) pH = 9.18

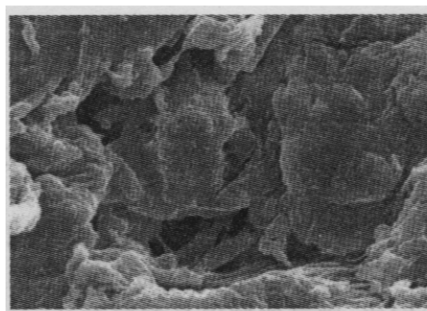


Fig. 3 Scanning electronmicrograph of IPN hydrogel treated with buffer solution ($\times 1500$)

pH = 9.18

2.1.3 表面形态 从图 3 可以看到,经 pH 为 9.18 缓冲溶液处理后的 IPN 水凝胶因为没有形成

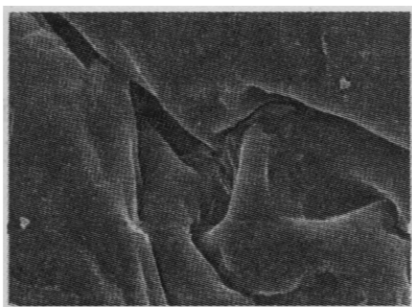


Fig. 4 Scanning electronmicrograph of IPN hydrogel treated with buffer solution ($\times 1500$)
pH = 3.66

氢键,保持原来的互穿网络结构,表面疏松多孔,而且不连续.经 pH 为 3.66 的缓冲溶液处理后的 IPN 水凝胶,如图 4 所示,两网络贴合形成复合物,致密,表面有许多平滑的皱褶.

2.2 IPN 网络在不同 pH 值介质中的温敏性

为了与 IPN 网络水凝胶对比,首先测定了共聚物 P(NVP-co-HPA)在中性去离子水中的溶胀率(SR)随温度的变化情况.由图 5 可以看到 P(NVP-co-HPA)表现出温度敏感性,其溶胀率随温度升高呈下降趋势,且在 $34 \sim 70^\circ\text{C}$ 之间变化较快.与之相比,IPN 水凝胶的相变温度略有降低且相变范围也变窄,这可能是由于 IPN 中吡咯烷酮基团与 PAA 的羧基间的络合作用所致.当温度升高到接近 P(NVP-co-HPA)的相变点时,网络有大幅度的收缩,当两网络间距离接近到 PNVP 与 PAA 间能产生络合作用时,网络开始收缩,所以其温敏行为比 P(NVP-co-HPA)更敏锐.当温度继续升高时,网络由于以稳定的络合形式存在而处于平衡状态.图 6 为 IPN 网络在 pH 为 3.66 缓冲溶液中的温敏行为.可以看到,网络的溶胀率随温度的升高而急剧下降.与 IPN 网络在中性介质中的温敏性相比(图 5),在酸性介质中相变点提前且变化更加灵敏,最大溶胀度减小.这是由于在酸性条件下,温度较低时,羧基间的氢键作用,使整个 PAA 网络呈收缩状态,拉近了网络间的距离.当 P(NVP-co-HPA)随温度的升高稍有收缩时,就与 PAA 网络接触,而且在 PNVP 与 PAA 间产生较强的络合作用,促使网络间隙的水被挤出.虽然 PAA 网络随温度的升高会因羧基间的氢键受到破坏而溶胀,但是 PNVP 与 PAA 间的络合作用较强,不会随温度的升高而消失,因此表现出与卓仁禧等所报道的 PAA/PNIPAM 互穿网络的温敏行为相反的热缩型温敏特性^[5].

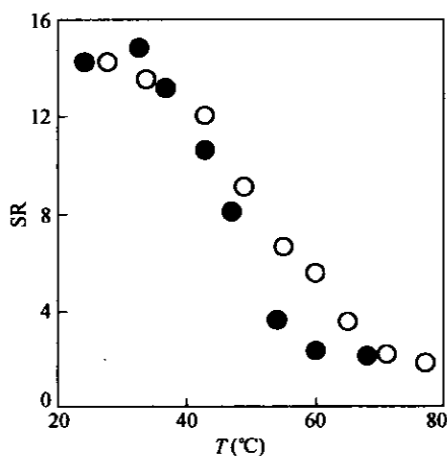


Fig. 5 Temperature dependence of swelling ratio in distilled water
○ P(NVP-co-HPA); ● IPN hydrogel

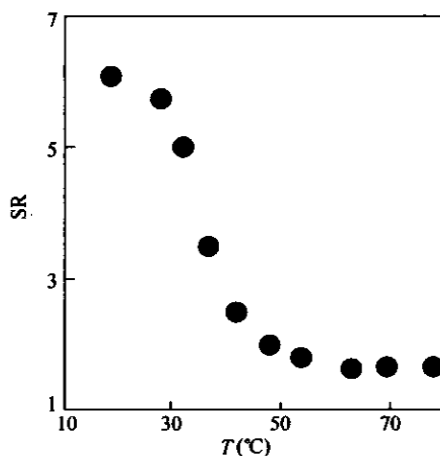


Fig. 6 Temperature dependence of swelling ratio in buffer solution
pH = 3.66, $I = 0.1$

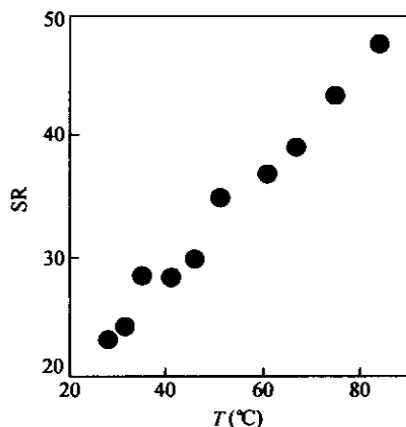


Fig. 7 Temperature dependence of swelling ratio in buffer solution
pH = 9.18, $I = 0.1$

如图 7 所示,在 pH 为 9.18 的缓冲溶液中,由于几乎所有的羧基电离成离子,PAA 链自身无法形成氢键,也不能与 PNVP 络合,因而 IPN 水凝胶的溶胀率随温度升高而大大提高.羧酸根离子的存在使网络在低温时就有较大的溶胀率,其中的

水大部分为自由水.虽然温度的升高会使 P(NVP-co-HPA)网络中的疏水缔合作用增强,但水凝胶外的水向网络内的渗透压也随温度升高而迅速增大,且后者作用占主导地位.因而,整个互穿网络表现出热胀型温敏行为.

REFERENCES

- 1 Hoffman A S, Chen G H, Kaang S Y, Ding Z L, Randori K, Kabra B. Adv biomater biomid engng drug delivery syst. In: Proceeding of the 5th Iketani Conf Biomed Polym. Tokyo: Springer, 1996. 62 ~ 66
- 2 Liu F, Tao G L, Zhuo R X. Polym J, 1993, 25(6): 561 ~ 567
- 3 Senel S, Iski-yuruksoy B. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64: 1775 ~ 1784
- 4 Maitra A N, Chash P K. Proc Int Symp Controlled Release Bioact Mater, 1998, 25: 234 ~ 235
- 5 Zhuo Renxi(卓仁禧), Zhang Xianzheng(张先正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (1): 39 ~ 42

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMO- AND pH-SENSITIVE POLY(*N*-VINNYLPYRROLIDONE-co- β -HYDROPROPYL ACRYLATE)/POLY(ACRYLIC ACID) IPN HYDROGEL

GAO Qingyu^{1,2}, ZHANG Yujuan², YU Xianda¹

(¹ Institute of Lanzhou Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(² Laboratory of Lubrication and Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract A new IPN hydrogel poly(*N*-vinyl pyrrolidone-co- β -hydropropyl acrylate)/poly(acrylic acid) was synthesized, and its temperature and pH sensitive behavior was studied. In acidic medium the swelling ratio (SR) of this hydrogel slumps suddenly and drops quickly with temperature rising due to the hydrogen bond formation between PNVP and PAA. In alkaline medium, the SR of the IPN hydrogel rises as the temperature is raised.

Key words *N*-Vinyl pyrrolidone, Temperature and pH sensitivity, IPN hydrogel