

含甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯水凝胶的 紫外辐射合成及其性质研究*

陈延锋 伊 敏**

(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘 要 紫外光辐照, H_2O_2 为光引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂合成了含甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯的水凝胶. 研究了水溶液中单体、光敏引发剂、交联剂浓度及光照时间对生成的水凝胶的凝胶含量和溶胀性能的影响, 给出了最佳合成条件. 用该聚合法合成的聚甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯水凝胶不仅具有较好的透明性和适当的弹性, 而且在 40℃ 和 pH=3 时有明显的温度及 pH 敏感性. 但离子强度对凝胶溶胀性能没有明显影响.

关键词 紫外光聚合, 甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯, 温敏性, pH 敏感性, 水凝胶

水凝胶具有良好的柔软性、弹性、储液能力和生物相容性, 在生物医学和生物工程中有广泛的用途^[1]. 环境响应性凝胶更具有温度、pH、溶剂组成、电场等多种敏感性, 具有智能化应用特性, 近年来倍受研究者重视^[2,3]. 自 70 年代末 Tanaka^[4] 等发现了凝胶的相体积相转变以来, 对此相转变机理已进行了深入的研究, 但至今尚无准确的理论解释. 一种大家都接受的想法是这类凝胶分子结构中必须同时具有亲水性和憎水性基团且要互相匹配, 用不同条件(如温度)下氢键的形成与破坏作为解释其溶胀或溶解性能突变的原因. 符合这一要求的典型单体是 *N*-异丙基丙烯酰胺, 对它的合成、性质和应用的研究最多, 但具有此类结构特征的单体并不多, 甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯就是其中之一. 陈双基^[5] 等曾用化学法合成了这一凝胶, 初步证明了它们具有温度和 pH 敏感性. 本文用紫外辐照法合成了含甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯水凝胶, 较详细地研究了合成条件和水凝胶的性质. 表明它们具有很好的温度和 pH 敏感性, 并且证明溶液中的离子强度对凝胶溶胀性能无明显影响. 紫外辐照合成法可在常温下进行, 体系简单, 产物性能好, 在生物医用高分子合成改性中是值得提倡的方法之一.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯

(DMAEMA), ACROS 产品, 用前在阻聚剂存在下减压蒸馏. *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(CP), 30% H_2O_2 (AR), 北京化工厂. 其余试剂为 AR 直接使用.

实验中所使用的光化学反应器是参照日本 Riko rotary photochemical reactor(RH400-10W)设计, 由北京大学技术物理系金属加工厂制造的^[6].

1.2 凝胶制备

用紫外辐照, H_2O_2 引发水溶液聚合. 配好的单体、 H_2O_2 、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺水溶液加入内径 18mm 的石英试管中, 通氮气 10min, 封管, 在室温下用 500W 中压汞灯辐照一定时间即可.

1.3 凝胶含量测定

制好的凝胶取出后切成 0.3cm 厚的圆柱状, 于真空烘箱中恒重后, 在索氏提取器中用甲醇回流 18h, 取出, 干燥至恒重. 计算凝胶含量.

$$\text{凝胶含量 \%} = \frac{\text{回流后凝胶干重 } W_1}{\text{回流前凝胶干重 } W_0} \times 100\%$$

其中 W_1 为回流后凝胶干重, W_0 回流前凝胶干重.

1.4 溶胀率测定

合成条件研究时, 溶胀率测定采用如下方法: 取恒重后的凝胶称重, 然后于 50mL 蒸馏水中溶胀, 定时取出, 用滤纸吸干凝胶表面水, 称重, 然后继续溶胀直至达溶胀平衡. 溶胀率为溶胀平衡后

凝胶质量除以干凝胶质量。

$$\text{溶胀率} = \frac{\text{溶胀后凝胶质量 } W_1}{\text{干凝胶质量 } W_0}$$

W_1 为溶胀后凝胶质量, W_0 为溶胀前凝胶质量。

2 结果与讨论

2.1 合成条件选择

图 1 是单体浓度对凝胶含量及溶胀率的影响, 此时始终保持交联剂为单体质量的 0.5%, H_2O_2 浓度 15 mmol/L, 光照反应时间 3h。从图中可见, 单体浓度越大, 凝胶含量越高, 这是因随单体浓度增大, 越容易形成网状结构。水凝胶达溶胀平衡时平衡溶胀率受三个因素共同制约^[7]: 1) 网络链段与溶剂分子的混合自由能; 2) 当网络链段带有电荷时, 为维持电中性, 吸附异性抗衡离子而引起的渗透压; 3) 凝胶溶胀时链段要拉长, 而造成链段具有的收缩趋势。三者平衡时即达溶胀平衡。单体浓度增大, 网络交联度增大, 溶胀率下降。

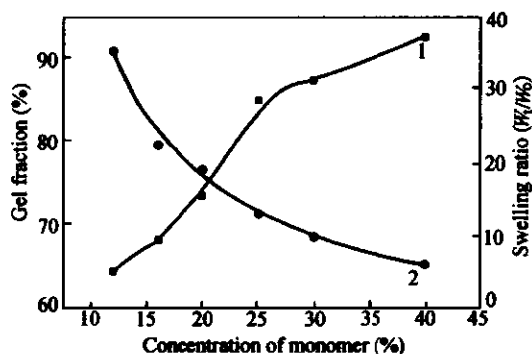


Fig. 1 Effect of monomer concentration on gel fraction and swelling ratio

1) Gel fraction; 2) Swelling ratio

H_2O_2 对凝胶含量及溶胀率的影响见图 2, 此时保持单体浓度 25%, 交联剂为单体质量的 0.5%, 光照时间 3h。如图所示, 当 H_2O_2 浓度达 25 mmol/L 时, 凝胶含量已达 90% 以上, 并且变化趋缓, 因此此时大部分单体已成为交联网络一部分, 再增加 H_2O_2 对凝胶含量影响已较小。对于溶胀率来说, 发现存在一个峰值, 这是因为 H_2O_2 浓度太低时, 不能有效地形成三维空间网络, 而造成容纳溶剂分子能力较低, H_2O_2 浓度达某一值时, 已形成适当网络, 超过该值只会使链段进一步交联, 溶胀时弹性收缩能变大, 溶胀率下降, H_2O_2 浓度为 15 mmol/L 时, 溶胀率最大。

过氧化物与含氨基功能单体能形成氧化还原

体系引发自由基聚合反应, 冯新德^[8]、李福绵^[9-11]、丘坤元^[12]等的研究表明, 异丙苯过氧化氢 (CHP), 过氧化月桂酸 (LPO) 等氢过氧化物或过氧化物与 N, N -二甲基苯胺 (DMA) 或 DMAEMA 等含氨基化合物能起氧化还原反应引发自由基聚合。但是反应的活化能一般为 30~60 kJ/mol, 温度 40~70℃^[13]。对于本文中的反应体系而言, 由于 H_2O_2 的浓度很低, 反应又是在 25℃ 下进行, 所以 H_2O_2 在紫外辐照下分解产生羟基自由基引发反应应该是主要的^[14]。

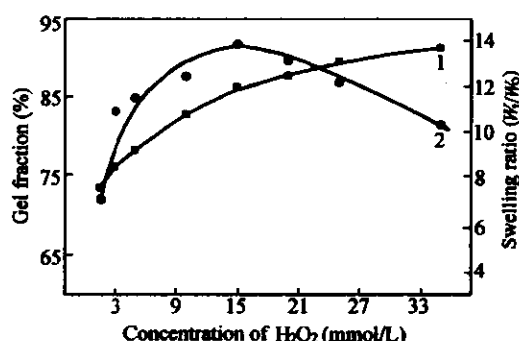


Fig. 2 Effect of H_2O_2 concentration on gel fraction and swelling ratio

1) Gel fraction; 2) Swelling ratio

交联剂的影响见图 3, 合成时保持单体浓度 25%, H_2O_2 15 mmol/L, 时间 3h, 很易理解, 交联剂越多时, 交联度会越大, 溶胀率越小, 当交联剂达 0.8% 以上时, 变化趋缓。而且实验过程中还发现交联剂大于 1.0% 时制得的凝胶很脆, 弹性差。

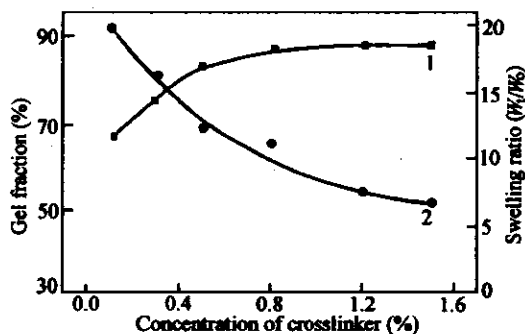


Fig. 3 Effect of concentration of crosslinker on gel fraction and swelling ratio

1) Gel fraction; 2) Swelling ratio

图 4 是不同光照时间制得凝胶的凝胶含量及溶胀率, 此时保持单体 25%, H_2O_2 15 mmol/L, 交联剂占单体质量的 0.5%。随时间增大凝胶含量

逐渐增大,3h 时已达 90%.而溶胀率在小于 2h 时较小,2h 后虽凝胶含量逐渐增加,但凝胶溶胀率基本相同.

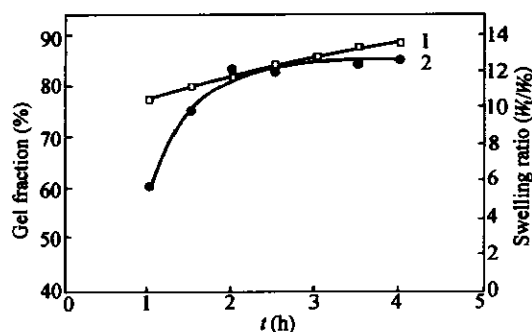


Fig. 4 Effect of reaction time on gel fraction and swelling ratio

1) Gel fraction; 2) Swelling ratio

综合以上结果,考虑到凝胶含量,溶胀率及感官上凝胶强度等因素,作 pH 值,离子强度及温敏实验时选的最佳合成条件为 25% 单体浓度,0.15% 交联剂,20mmol/L H_2O_2 及反应时间为 3h.

2.2 性质研究

研究温敏性质时,凝胶在不同温度下于蒸馏水中达溶胀平衡时,测溶胀率.

凝胶的温敏性曲线见图 5,在 40℃ 左右时存在一突跃点.温度升高时,侧链相互间疏水作用增加,使凝胶收缩.

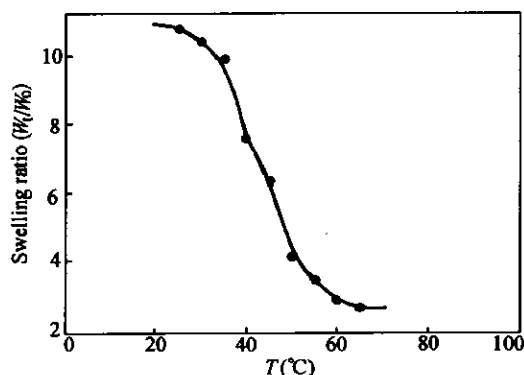


Fig. 5 Temperature dependence of swelling ratio

pH = 7, I = 0

用 NaCl 配制 0 ~ 0.8mol/L 的水溶液各 50mL,加入凝胶、溶胀,测溶胀率.

图6是离子强度对溶胀率的影响,从图中可

见,在中性水溶液中,离子强度对于用这种方法合成的凝胶溶胀性质影响较小,当离子强度由 0 逐渐增大到 0.8mol/L 时,因其引起凝胶内外渗透压下降,从而溶胀率略有下降.

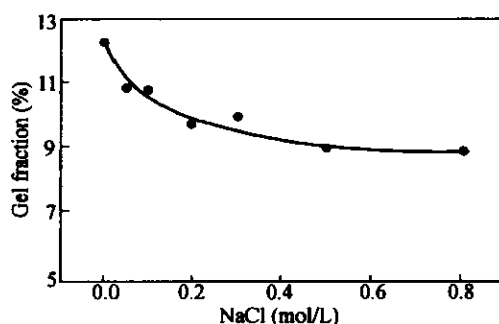


Fig. 6 Effect of ionic strength on swelling ratio

pH = 7, T = 25℃

用柠檬酸和磷酸氢二钠配制 pH 1~8 的缓冲液各 500mL,保持缓冲剂浓度 0.010mol/L,加入计算量氯化钠维持离子强度分别为 0.10mol/L, 0.25mol/L 和 0.50mol/L.把干凝胶加入不同 pH 值的液体中溶胀至平衡,计算溶胀率.

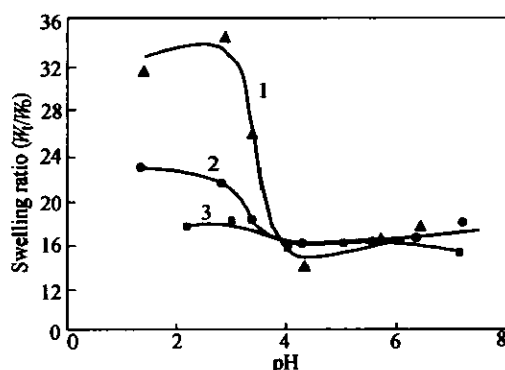


Fig. 7 Influence of pH on swelling ratio under different ionic strength

1) 0.1mol/L; 2) 0.25mol/L; 3) 0.5mol/L

图7是 pH 敏感性曲线,离子强度的影响在低 pH 区 (pH < 4) 表现得比较明显.低离子强度时凝胶表现很好的 pH 敏感性,随离子强度增大 pH 影响消失. pH < 3 左右时,由于凝胶侧链的质子化,相应的溶液中的阴离子要进入凝胶以维持其电中性,从而造成渗透压加大,溶胀率增大.离子强度大时,因 NaCl 的盐效应使溶胀率普遍下降,突跃不明显.

REFERENCES

- 1 Gehrke H Stevin. *Advances in Polymer Science*, 1993, 110: 80~144
- 2 Shibayama M, Tanaka T. *Advances in Polymer Science*, 1993, 109: 1~62
- 3 He Qing, Sheng Jing. *Journal of Functional Polymers*, 1997, 10(3): 118~127
- 4 Tanaka T. *Phys Rev Lett*, 1978, 40: 820
- 5 Chen Shuangji, Du Fusheng, Wu Zhiqiang, Huang Lan, Li Zichen, Li Fumian. *Polymer Preprints*, 1997, 38: 534~535
- 6 Guo Kai(郭楷), Li Jun(李军), Yi Min(伊敏). *Journal of Radiation Research and Radiation Processing(辐射研究与辐射工艺学报)*, 1999, 17(2): 74~79
- 7 Siegel R, Firestone B. *Macromolecules*, 1998, 121: 3254~3256
- 8 Feng Xinde(冯新德). *Feng Xinde Wenji(冯新德文集)*. Beijing(北京): Peking University Publishing House(北京大学出版社), 1999. 182~223
- 9 Li Fumian(李福绵), Gu Zhongwei(顾忠伟), Ye Weiping(叶卫平), Feng Xinde(冯新德). *Polymer Communications(高分子通讯)*, 1983, 2: 122~126
- 10 Du Fusheng(杜福胜), Zhang Peng(张鹏), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1992, (3): 381~384
- 11 Gao Qingyu(高青雨), Yang Gengxu(杨更须), Cui Yuanchen(崔元臣), Zhang Fulian(张福莲), Zhang Juxian(张举贤), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (6): 749~752
- 12 Qiu Kunyuan, Fu Jie. *Chinese Journal of Polymer Science*, 1989, 7(3): 258
- 13 Li Wangjin(李旺金), Huang Lan(黄兰), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1993, (1): 109~114
- 14 Hitoshi Kubota, Akira Fukuda. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65: 1313~1318

UV-SYNTHESIS AND PROPERTIES OF RESPONSIVE HYDROGELS CONTAINING *N,N*-DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE

CHEN Yanfeng, YI Min

(*Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Responsive hydrogels based on *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate were synthesized in aqueous medium by photopolymerization. H_2O_2 was used as the photosensitive initiator and *N,N*-methylene-bis-acrylamide was used as a crosslinker. Effects of the monomer concentration, the initiator concentration, the crosslinker concentration and the radiation time on gel fractions and swelling ratios were investigated. The optimum condition of synthesis was given. The resulting hydrogels were transparent and possessed good elasticity. It was found that the gels displayed both thermosensitive and pH-sensitive behaviors. The equilibrium swelling ratios of the hydrogels changed abruptly at 40°C in water. Swelling ratios would decline abruptly at pH 3. Ionic strength has only a small influence on swelling and the swelling ratio decreased gradually when the ionic strength increased.

Key words Photopolymerization, *N,N*-Dimethylaminoethyl methacrylate, Thermal sensitivity pH Sensitivity, Responsive hydrogels