

多孔半互穿温敏水凝胶的制备及其性能研究

杨毅, 李丽霞*, 吕保和, 陈园园, 张鑫鑫, 李川蔚, 汪能, 周到
(江苏大学环境与安全工程学院, 江苏镇江 212013)

摘要:以 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAm) 为单体, 聚乙二醇 (PEG) 为致孔剂, 聚甲基丙烯酸- β -羟乙酯 (PHEMA) 为第 2 网络物质, 制备了多孔半互穿温敏水凝胶。考察了不同分子质量致孔剂 (PEG1000, PEG1500, PEG2000)、致孔剂质量、交联剂 BIS 质量、PHEMA/NIPAm 质量比对凝胶结构和性能的影响。并用 FT-IR, SEM, DSC, BET 和称重法对凝胶进行性能测试。结果表明, 最佳制备条件为: $m(\text{PHEMA})/m(\text{NIPAm})=0.25$, BIS 质量为单体总质量的 2.67%, PEG 分子质量为 1 000~2 000, PEG 质量为单体总质量的 40%。凝胶孔径为 10~20 μm , 室温 20 $^{\circ}\text{C}$ 下 20 min 凝胶可以吸收 60% 以上水分, 90 min 可以达到溶胀平衡, 50 $^{\circ}\text{C}$ 下 10 min 内失去 90% 以上的水分, 其 *LCST* 在 35.8 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

关键词: *N*-异丙基丙烯酰胺; 聚甲基丙烯酸- β -羟乙酯; 多孔半互穿网络; 温敏性; 孔洞结构

中图分类号: O632

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0104-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.08.024

Synthesis and properties of porous semi-interpenetrating thermosensitive hydrogels

YANG Yi, LI Li-xia*, LV Bao-he, CHEN Yuan-yuan, ZHANG Xin-xin, LI Chuan-wei,
WANG Neng, ZHOU Dao

(School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: By using *N*-isopropylacrylamide (NIPAm) as monomer, polyethylene glycol (PEG) as porogenic agent, poly (methylacrylic acid-beta hydroxy ethyl ester) (PHEMA) as second network substance, the thermosensitive porous semi-interpenetrating network hydrogels are prepared. Effects of different molecular weight porogenic agents (PEG1000, PEG1500, PEG2000), dosage of porogenic agent, crosslinker dosage and mass ratio of PHEMA/NIPAm on hydrogels structure and properties are investigated. The prepared hydrogels are characterized by FT-IR, SEM, DSC, BET and gravimetric method. The optimal preparation conditions are: $m(\text{PHEMA})/m(\text{NIPAm})=0.25$ (weight ratio), crosslinker dosage accounting 2.67% of total monomer, PEG molecular weight in the range of 1 000-2 000, and PEG dosage accounting 40% of total monomer. It is detected that pore sizes of hydrogels are 10-20 microns. At room temperature 20 $^{\circ}\text{C}$, the hydrogels can absorb more than 60% of water in 20 minutes, and can reach swelling equilibrium in 90 minutes. The hydrogels can lose more than 90% of water at 50 $^{\circ}\text{C}$ in 10 minutes. The lower critical solution temperature is about 35.8 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: *N*-isopropylacrylamide; poly (methylacrylic acid-beta hydroxy ethyl ester); porous semi-interpenetrating network; temperature sensitivity; macroporous structure

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAm) 水凝胶是一种温敏型高分子聚合物, 其低临界溶解温度 (lower critical solution temperature, *LCST*) 为 32 $^{\circ}\text{C}$ 左右。当外界温度低于其 *LCST* 值, 凝胶呈溶胀状态; 当外界温度高于其 *LCST* 值时发生收缩^[1]。PNIPAm 温敏水凝胶对外界温度变化的刺激响应功能被广泛应用于载体材料负载酶^[2]、金属^[3]、药物控制释放^[4]、细胞培养和温敏开关膜^[5]等领域, 表现出极大的应用前景。半互穿聚合物网络 (semi-IPN) 水凝胶中 2 种组分间没有化学结合, 各组分具有相对独立性^[6], 所以, 以 PNIPAm 为主体网络, 引入第 2 网络结构形成的半互穿复合凝胶, 既能较好地保留 PNIPAm 的温敏性, 又可以根据实际需要设计制备

第 2 网络结构。在水凝胶中引入贯穿的大孔结构有利于酶、催化剂、还原剂等负载和底物分子的进出, 还可以提高凝胶溶胀/去溶胀速率和外界刺激响应性, 所以, 这种凝胶作为载体材料具有较好应用前景。

笔者以甲基丙烯酸- β -羟乙酯 (HEMA) 和 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAm) 为原料, PEG 为致孔剂制备多孔半互穿网络温敏型水凝胶, 并对其结构和性能进行研究和筛选, 优化制备方法。

1 实验部分

1.1 实验试剂

N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAm, 质量分数

收稿日期: 2017-02-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51508233); 江苏省大学生创新创业训练项目 (201610299060Y)

作者简介: 杨毅 (1992-), 男, 硕士生, 研究方向为环境安全, 1253122401@qq.com; 李丽霞 (1978-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事功能材料在安全环境领域的应用研究, 通讯联系人, qingpipa@ujs.edu.cn。

≥98%)、偶氮二异丁腈(AIBN,质量分数99%)、2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA,质量分数为96%)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS,质量分数≥98%)、聚乙二醇(PEG1000、PEG1500、PEG2000,CP)、二甲基亚砜(DMSO,AR)、无水乙醚(质量分数≥99%,AR),国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 PNIPAm/PHEMA 多孔半互穿温敏水凝胶的合成

将1 g HEMA、0.005 g AIBN 加入到盛有5 mL DMSO 的三口烧瓶中,60℃反应10 h,反应结束后用无水乙醚浸泡数次取沉淀物,即可得聚甲基丙烯酸-β-羟乙酯(PHEMA)^[7]。

将一定量的NIPAm、PEG、BIS、PHEMA 加入到一定量的DMSO 中,超声溶解后加入AIBN 混合后通入N₂,将溶液分装在Φ=1 mm 的毛细管中密封,60℃水浴反应6 h,反应结束后将凝胶取出,用去离子水浸泡2周即可得到产物。投料量如表1所示。

表1 PNIPAm/PHEMA 凝胶投料量

序号	$m(\text{PEG})/$ g	$m(\text{PHEMA})/$ g	$m(\text{NIPAm})/$ g	$m(\text{BIS})/$ g	$m(\text{AIBN})/$ g	$V(\text{DMSO})/$ mL
1	0	0.0375	0.15	0.004	0.005	0.6
2	0.1	0.0375	0.15	0.004	0.005	0.6
3	0.2	0.0375	0.15	0.004	0.005	0.6
4	0.1	0.0375	0.15	0.002	0.005	0.6
5	0.1	0.0375	0.15	0.006	0.005	0.6
6	0.1	0	0.15	0.004	0.005	0.6
7	0.1	0.0188	0.15	0.004	0.005	0.6
8	0.1	0.0375	0.15	0.004	0.005	0.6
9	0.1	0.0562	0.15	0.004	0.005	0.6
10	0.1	0.0375	0.15	0.004	0.005	0.6
(PEG1000)						
11	0.1	0.0375	0.15	0.004	0.005	0.6
(PEG2000)						

1.3 表征和性能测试

1.3.1 表征

利用傅里叶变换红外光谱仪对真空干燥好的PNIPAm 水凝胶和PNIPAm/PHEMA 多孔半互穿水凝胶进行FT-IR 测试;利用美国麦克默瑞提克仪器有限公司生产的Tristar II3020 全自动比表面和孔隙分析仪测定样品比表面积。

1.3.2 温敏性测试

利用差示扫描量热仪测试样品DSC。准确称量

擦干表面水分的凝胶(达到溶胀平衡)密封。测试条件:升温速率为5℃/min,温度为20~50℃,N₂ 流速为50 mL/min。

1.3.3 微观形貌测试

室温下达到溶胀平衡的凝胶切片经冷冻干燥后,用场发射扫描电子显微镜拍摄凝胶微观形貌。

1.3.4 溶胀性能研究

凝胶溶胀动力学:称取质量为 W_0 的干凝胶,室温下溶胀,每隔一段时间取出测其质量直至溶胀平衡,计算凝胶吸水率 W_R :

$$W_R(\%) = [(W_t - W_0)/(W_e - W_0)] \times 100 \quad (1)$$

式中: W_0 为干凝胶质量; W_e 为凝胶溶胀平衡时的质量; W_t 为溶胀 t 时间测得的凝胶质量。

凝胶平衡溶胀比:称取质量为 W_0 的干凝胶样品,置于恒温槽中,用去离子水浸泡,不同的温度下等凝胶溶胀平衡后取出,擦干凝胶表面水分称其质量为 W_e 。计算平衡溶胀比(SR,g/g):

$$SR(\text{g/g}) = (W_e - W_0)/W_0 \quad (2)$$

凝胶去溶胀动力学测试:将溶胀平衡的凝胶迅速转移到恒温槽,50℃蒸馏水浸泡,每隔一段时间取出,称取质量记为 W_t ,最后测量至恒重结束,凝胶中水的保留率根据式(1)计算。

2 结果与讨论

2.1 凝胶的合成

以NIPAm 为单体,PHEMA 为第2网络,PEG 为致孔剂,BIS 为交联剂,AIBN 为引发剂,DMSO 为溶剂,采用自由基溶液聚合法制备多孔半互穿温敏水凝胶。其合成路线如图1所示。

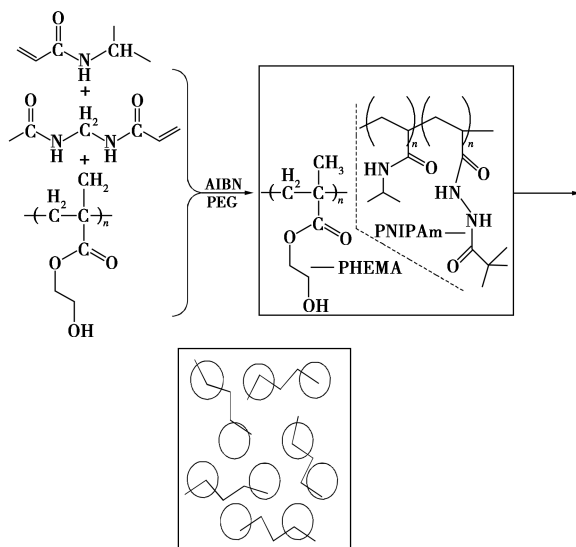
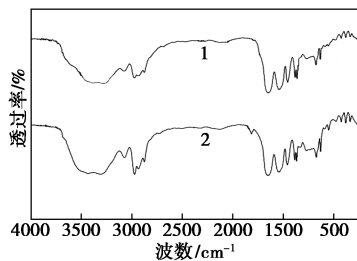


图1 凝胶合成路线

2 号样、6 号样的红外谱图如图 2 所示。PNIPAm 的红外谱图中, 3 550~3 200 cm^{-1} 范围内的宽峰为 PNIPAm 中 N—H 吸收峰; 1 645 cm^{-1} 由酰胺上 C=O 伸缩振动产生, 1 530 cm^{-1} 由酰胺上 N—H 面内弯曲振动及 C—N 伸缩振动的组合吸收产生的, 在 1 385、1 365 cm^{-1} 处为异丙基上的双甲基的对称振动耦合分裂成的双峰, 表明 PNIPAm 成功合成^[8]。比对 PNIPAm/PHEMA 凝胶和 PNIPAm 的红外谱图, PNIPAm/PHEMA 谱图中 3 550~3 200 cm^{-1} 范围内的吸收峰有明显增强, 这是 PHEMA 中 O—H 的振动吸收峰所致; 在 1 750 cm^{-1} 处出现 1 个小峰, 这是 PHEMA 中酯的羰基伸缩振动吸收峰; 在 1 021 cm^{-1} 处出现 1 个峰, 这是 PHEMA 中羟基的 C—O 伸缩振动吸收峰。可见 PHEMA 被成功引入 PNIPAm 中, 复合凝胶制备成功^[9]。



1—PNIPAm; 2—PNIPAm/PHEMA

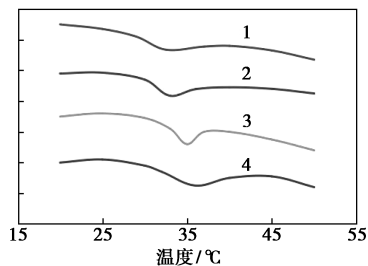
图 2 凝胶红外谱图

2.2 温敏性分析

虽然 PHEMA 和 PNIPAm 相互独立, 但 PHEMA 的存在会对 PNIPAm 的相转变产生影响, 所以这里考察了 PHEMA/NIPAm 质量比对凝胶温敏性的影响。对于 PNIPAm 凝胶, 随着温度由低到高, 凝胶中氢键被破坏, 凝胶由亲水变疏水, 在一定温度范围内发生相转变, 对应的 DSC 图上会出现 1 个吸热峰, 吸热峰窄表示凝胶在较窄的温度范围内完成了相转变, 温度敏感性较好, 反之则温度敏感性较差^[9], 所以, 可以用 DSC 法研究凝胶的温敏性^[11]。

不同 PHEMA/NIPAm 质量比的 PNIPAm/PHEMA 凝胶的 DSC 曲线如图 3 所示。对于 PNIPAm/PHEMA 凝胶, 当 PHEMA/NIPAm 质量比从 0 增加到 0.375 时, 凝胶 LCST 从 33.6℃ 增加到 35.8℃, 可见 PHEMA 加入使得复合凝胶 LCST 增加, 这是因为亲水性 PHEMA 的加入使得 PNIPAm 的收缩需要更多的能量。另外对比 PHEMA0、PHEMA0.125、PHEMA0.25 吸热峰的形状可知, 随着 PHEMA 量的增加, 吸热峰先变窄变深, 然后又变宽变浅, 这是 PHEMA 与 PHEMA 形成的半互穿孔

洞结构作用的结果, 与文献[10]中的有关报道一致。另外, 在 PNIPAm/PHEMA 质量比为 0.25 的情况下, 接着对 BIS 质量、不同分子质量的凝胶进行了 DSC 测试, 发现对凝胶 LCST 影响不大。



1—PHEMA0; 2—PHEMA0.125; 3—PHEMA0.25;
4—PHEMA0.375

图 3 不同 PHEMA 量的凝胶 DSC 曲线

2.3 孔洞结构分析

致孔剂的种类及质量、交联剂质量等因素对致孔效果都会产生影响^[12]。这里考察了不同分子质量 PEG、PEG 质量、BIS 质量、NIPAm/PHEMA 质量比等对凝胶孔结构的影响, 结果如图 4 所示。

对于 PEG1500, 其他条件不变(表 1 中样 1[#]、2[#]和 3[#]), 对比 3 种条件下凝胶的 SEM 图可知, 当 PEG 质量为 0, 凝胶有明显孔洞但不贯穿; 当 PEG 质量为 0.1 g, 凝胶有明显贯穿的孔洞结构; PEG 质量为 0.2 g, 凝胶不能形成完整的孔洞结构, 出现明显塌陷。

对于 BIS 质量, 其他条件不变(表 1 中样 2[#]、4[#]和 5[#]), 对比 3 种条件下凝胶的 SEM 图可知, 随着 BIS 质量的增加, 凝胶结构越来越紧密, 孔洞尺寸变小。当 BIS 质量为 0.002 g 时, 由于结构相对疏松, 孔洞壁比较薄, 凝胶强度不大; 而当 BIS 质量为 0.006 g 时, 结构相对紧密, 孔洞尺寸相对较小, 孔洞数量相对较少, 所以选取用量 0.004 g 最为适宜。

对于致孔剂 PEG 的种类, 其他条件不变(表 1 中样 2[#]、10[#]和 11[#]), 对比 3 种条件下凝胶 SEM 图可知, 随着 PEG 分子质量的增加, 孔洞尺寸越来越大, 3 种条件下均有明显贯穿孔洞结构, PEG1000 致孔多在 10 μm 及以下, 孔洞之间壁面较厚, PEG1500 致孔多在 10~20 μm , 孔洞壁面相对前者变薄, PEG2000 致孔孔径比较分散, 这是因为致孔剂分子质量较大, 几个小孔和 1 个大孔相连, 使得孔与孔之间壁面变小变薄, 孔洞结构有些不完整, 所形成凝胶宏观强度比前两者稍弱。

最后, 考察了 NIPAm/PHEMA 质量比对孔结构的影响, 其他条件不变(表 1 中样 7[#]、8[#]和 9[#]), 对比

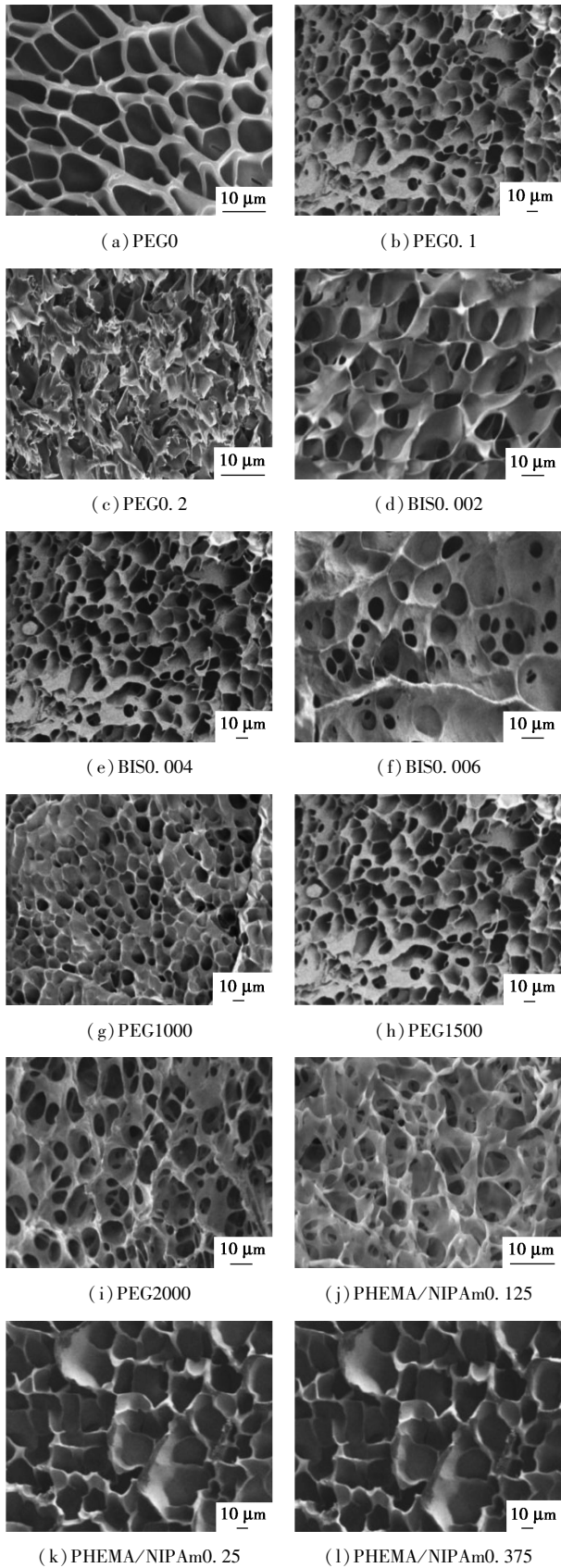


图 4 凝胶 SEM 图

3 种条件下凝胶 SEM 图可知,随着 PHEMA 质量分数的增加,孔洞壁不断加厚,这是由于 PHEMA 有黏

性,在互穿网络里会缠绕,质量比为 0.375 时孔洞壁较厚,质量比为 0.125 时孔洞壁较薄^[7-9,14-15]。

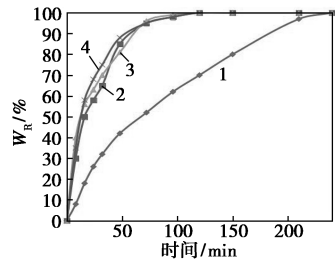
综上可知,当 PEG 质量为 0.1 g (PEG1000、PEG1500 和 PEG2000), BIS 质量为 0.004 g, $m(\text{PHEMA})/m(\text{PNIPAm}) = 0.25$, 制得的凝胶孔结构较好,即表 1 中 10[#]、2[#]和 11[#]复合凝胶。3 种条件制备凝胶的比表面积分别为 20.1、21.5、21.9 m²/g。

2.4 溶胀特性分析

对表 1 中 1[#] (PNIPAm)、2[#] (PEG1500)、10[#] (PEG1000)和 11[#] (PEG2000)凝胶的溶胀性能进行了测试。

2.4.1 溶胀动力学测试

1[#]、2[#]、10[#]和 11[#]凝胶溶胀动力学曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出,3 种水凝胶 (PEG1000、PEG1500、PEG2000)20 min 可以吸收 60% 以上的水分,90 min 达到溶胀平衡,这 3 种凝胶的溶胀速率与其他文献相比较^[14]。加入致孔剂的凝胶溶胀速率均比没有致孔剂的 PNIPAm (1[#]样)快。

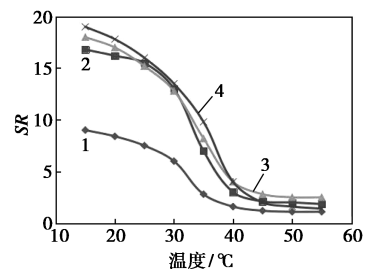


1—PNIPAm;2—PEG1000;3—PEG1500;4—PEG2000

图 5 不同 PEG 凝胶溶胀性能

2.4.2 平衡溶胀比测试

平衡溶胀比 (SR) 是水凝胶的 1 个重要性能参数^[1]。4 种凝胶在不同温度下的 SR 如图 6 所示。由图 6 可以看出,在 15℃ 时,1[#] (PNIPAm)、2[#] (PEG1500)、10[#] (PEG1000)和 11[#] (PEG2000)复合凝胶的 SR 分别为 16.8、18、19 和 9,用致孔剂的 2[#]、10[#]和 11[#]凝胶的 SR 明显比没有致孔剂的 1[#]的 SR 要高,对于不同分子质量 PEG 的 3 种凝胶,PEG 的



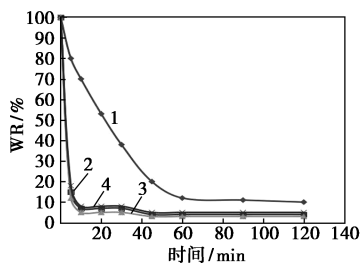
1—PNIPAm;2—PEG1000;3—PEG1500;4—PEG2000

图 6 不同 PEG 凝胶平衡溶胀比

分子质量越大, SR 越高, 但差别不大, 而且随着温度的升高, 3 种凝胶 SR 趋于一致。2[#]、10[#] 和 11[#] 凝胶的 SR 相对于其他文献中制备的凝胶溶胀性能较好^[14-16]。4 种凝胶均在 30~40℃ 发生了相转变, 与前面 DSC 结果一致。

2.4.3 去溶胀动力学测试

当环境温度高于 $LCST$ 时, 水凝胶受热收缩, 凝胶内部水分子迅速扩散出来。50℃ 下, 样 1[#] (PNIPAm)、2[#] (PEG1500)、10[#] (PEG1000) 和 11[#] (PEG2000) 凝胶去溶胀动力学如图 7 所示。由图 7 可以看出, 3 种凝胶在 10 min 内可失去 90% 以上水分, 多孔和半互穿网络结构使 3 种水凝胶都能快速响应外界温度刺激失水, 从 20 min 左右开始趋于平衡状态, 45 min 后基本达到失水平衡状态, 此时 3 种凝胶失水率均可达到 95%, 对比得出 3 种凝胶去溶胀性能相差不大。对比 1[#] 样 (未加入 PEG) 与其他 3 种加入 PEG 的凝胶去溶胀曲线, PNIPAm 的 WR 下降速率远低于其他 3 种凝胶, 60 min 才达到去溶胀平衡。这是由于其他 3 种凝胶具备多孔半互穿结构, 凝胶内部水分子能够尽快扩散出来。



1—PNIPAm; 2—PEG1000; 3—PEG1500; 4—PEG2000

图 7 不同 PEG 凝胶去溶胀性能

3 结论

以 N -异丙基丙烯酰胺为温敏单体, 聚乙二醇为致孔剂, 聚甲基丙烯酸- β -羟乙酯为第 2 网络物质, 通过自由基溶液聚合法制备了多孔半互穿温敏水凝胶, 通过 FT-IR 和 SEM 测试结果表明, 凝胶制备成功。研究发现 PHEMA 的质量分数对多孔半互穿温敏水凝胶的温敏性有影响, 随着 PHEMA 质量分数的增加, 凝胶 $LCST$ 缓慢升高, 相转变温度范围先变窄后变宽, NIPAm/PHEMA 质量比为 0.25 时温敏性最好, 相转变温度为 35.8℃。不同分子质量的 PEG 和 BIS 质量对凝胶温敏性影响不大。考察了不同分子质量 PEG、PEG 质量、BIS 质量、NIPAm/PHEMA 质量比对凝胶孔结构的影响, 得出最佳制备条件:

PEG (PEG1000、PEG1500 和 PEG2000) 的质量为 0.1 g, BIS 的质量为 0.004 g, $m(\text{PHEMA})/m(\text{PNIPAm}) = 0.25$, 该条件下制备的凝胶孔径为 10~20 μm , 其比表面积分别为 20.128 9、21.533 3、21.897 7 m^2/g , 室温下 90 min 可以达到溶胀平衡, 20 min 可以吸收 60% 以上的水分, 50℃ 下 10 min 内可以失去 90% 以上的水分。

参考文献

- [1] Nurettin Sahiner, Godbey W T, Gary L, *et al.* John. Microgel, nanogel and hydrogel-hydrogel semi-IPN composites for biomedical application: Synthesis and characterization [J]. *Colloid Polym Sci*, 2016, 284: 1121-1129.
- [2] Agnieszka H D, Jolanta Bryjak, Andrzej W T, *et al.* Immobilization of glucoamylase and trypsin on crosslinked thermo-sensitive carriers [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, 41(3): 197-204.
- [3] Nurettin Sahiner. Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 18: 1329-1356.
- [4] Guo B L, Gao Q Y. Preparation and properties of a pH/temperature-responsive carboxymethyl chitosan/poly (N -isopropylacrylamide) semi-IPN hydrogel for oral delivery of drugs [J]. *Carbohydr Res*, 2007, 3429(16): 2416-2422.
- [5] Sema Ekici. Intelligent poly (N -isopropylacrylamide)-carboxymethyl cellulose full interpenetrating polymeric networks for protein adsorption studies [J]. *J Mater Sci*, 2011, 46: 2843-2850.
- [6] 陈强, 朱琳, 苏秀颖, 等. 聚丙烯酰胺/甲基纤维素半互穿网络的制备及溶胀动力学研究 [J]. *科技导报*, 2011, 29(29): 38-43.
- [7] 丁齐, 邢晓东, 李丽霞. 多孔半互穿温敏水凝胶点击反应固定化酶 [J]. *化工进展*, 2014, 33(4): 971-975.
- [8] 李朝霞, 吕满庚, 张云飞, 等. 聚 (N -异丙基丙烯酰胺)/聚丙烯酰胺互穿网络水凝胶的合成和性能 [J]. *高分子材料与工程*, 2014, 30(10): 1-5.
- [9] 李丽霞. 新型交联高分子载体材料的设计、制备及在催化反应中的应用 [D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [10] 丁齐. 快速响应温敏水凝胶及其固定化酶应用研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- [11] Dinarvand R, D' Emanuele A. The use of thermoresponsive hydrogels for on-off release of molecules [J]. *J Control Rel*, 1995, 36(1): 221-227.
- [12] 赵骞. 多孔智能水凝胶的合成与性能 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [13] 李兆乾. 聚 N -异丙基丙烯酰胺类智能水凝胶的合成与性能研究 [D]. 泉州: 华侨大学, 2010.
- [14] 冷晴, 林建明, 吴季怀, 等. 聚丙烯酰胺/丙烯酸钾互穿网络多孔水凝胶的制备和性能 [J]. *材料导报*, 2011, 25(10): 28-31. ■