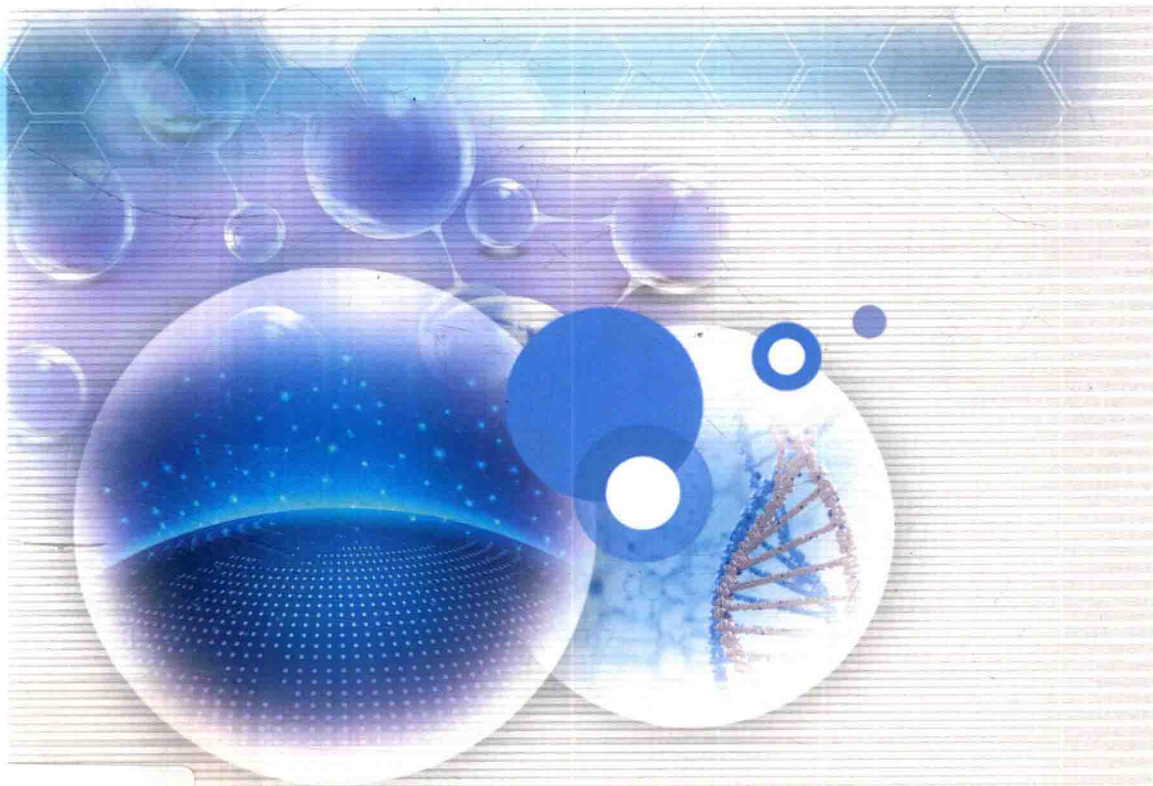


Zhineng Shuiningjiao Cailiao De
Qianduan Juhe Zhibei Ji Yingyong

智能水凝胶材料的前端聚合制备及应用

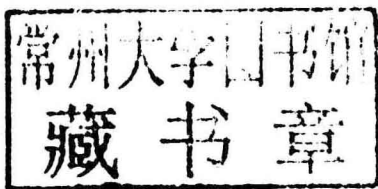
冯巧○著



中国矿业大学出版社

智能水凝胶材料的前端聚合制备及应用

冯 巧 著



中国矿业大学出版社

内 容 提 要

智能水凝胶是一类受外界环境微小的物理和化学刺激,其自身性质就会发生明显改变的高分子材料。本书汇集了多年的研究成果,介绍了智能水凝胶和前端聚合的研究进展,并重点介绍了温度敏感型水凝胶聚(*N*-异丙基丙烯酸酯)和 pH 敏感水凝胶聚丙烯酸的前端聚合工艺及产品在环保和药物缓释方面的应用。

图书在版编目(CIP)数据

智能水凝胶材料的前端聚合制备及应用 / 冯巧著.

—徐州:中国矿业大学出版社,2017.7

ISBN 978-7-5646-3634-0

I. ①智… II. ①冯… III. ①水凝胶—智能材料—制备—研究 IV. ①TQ436

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 170795 号

书 名 智能水凝胶材料的前端聚合制备及应用
著 者 冯 巧
责任编辑 周 丽
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司
开 本 787×960 1/16 印张 10 字数 190 千字
版次印次 2017 年 7 月第 1 版 2017 年 7 月第 1 次印刷
定 价 36.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

序 言

智能型水凝胶是一种亲水性高分子交联网络,它能够感知外界环境的微小变化,并通过自身的体积膨胀和收缩来响应外界的化学、物理刺激,在药物控制释放、物质分离提纯、调光材料、固定化酶、组织培养等方面有广泛的应用前景。

前端聚合作为一种制备高分子材料的新工艺,是指通过局部反应在反应介质中移动而将单体转化为聚合产物的过程。前端聚合工艺为新材料的制备和材料性能的改善提供了全新的技术途径,已经引起世界范围的广泛关注。

作者长期从事前端聚合法的研究,通过总结有关前端聚合法的研究成果,提出了用前端聚合法制备智能水凝胶的思路,对系列聚丙烯酸(PAAc)、聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)基智能水凝胶材料的前端聚合制备工艺及产物性能、在医药和环保方面的应用进行了系统的研究,获得了性能优异的智能高分子材料,丰富和拓展了前端聚合在聚合物合成领域的应用。

本书对智能水凝胶及前端聚合做了较为全面的介绍,并重点介绍了温度敏感型水凝胶聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)和 pH 敏感水凝胶聚丙烯酸的前端聚合工艺及产品在环保和药物缓释方面的应用。第 1 章概述了智能水凝胶的定义、制备和应用,重点对温敏型智能水凝胶 PNIPAM 进行了分类介绍。第 2 章叙述了前端聚合的机理、模式和应用等。第 3 章介绍了前端聚合法制备均聚型温度敏感水凝胶 PNIPAM。第 4 章介绍了前端聚合法制备共聚型温敏/pH 敏感水凝胶 P(NIPAM-co-AAc)、温敏型聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-co-*N*-乙基吡咯烷酮)和 pH 敏感聚(丙烯酸-co-*N*-乙基吡咯烷酮)。第 5 章介绍了前端聚合法制备温敏型复合水凝胶聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)/蒙脱土(PNIPAM/MMT)、聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)/碳纳米管(PNIPAM/MWCNTS)和 pH 敏感复合水凝胶 PAA/MMT。第 6 章介绍了前端聚合法制备 PNIPAM/PVP 及其他互穿网络水凝胶。

本书汇总了作者所在课题组多年来的创新研究成果,在研究过程中得到了

河南城建学院各位领导与同事的大力帮助和支持。感谢课题组燕青芝老师及卢国冬、王晔、张亚轩、夏志伟、韩未利、胡珊珊、李杰、齐贝贝等同学对研究工作所做的贡献！

由于作者学识与精力有限，加之时间仓促，书中难免会有疏漏和不尽如人意之处，恳请读者批评指正！

作者

2017年1月

于河南城建学院

目 录

| | |
|---|----|
| 1 智能水凝胶研究进展 | 1 |
| 1.1 智能水凝胶简介 | 1 |
| 1.2 温度敏感型水凝胶简介 | 2 |
| 1.3 智能水凝胶的响应机理 | 3 |
| 1.4 PNIPAM 智能型水凝胶的分类 | 7 |
| 1.5 智能水凝胶的应用 | 11 |
| 1.6 多孔水凝胶的制备 | 14 |
| 本章参考文献 | 18 |
| 2 前端聚合简介 | 27 |
| 2.1 前端聚合的国内外发展状况及特征 | 27 |
| 2.2 前端聚合的机理 | 28 |
| 2.3 前端聚合过程动力学 | 29 |
| 2.4 前端聚合模式 | 30 |
| 2.5 前端聚合产物的性能 | 32 |
| 2.6 前端聚合在材料制备中的应用 | 33 |
| 本章参考文献 | 35 |
| 3 制备及表征 | 38 |
| 3.1 前端聚合制备水凝胶 | 38 |
| 3.2 水凝胶的结构及性能表征 | 39 |
| 本章参考文献 | 44 |
| 4 前端聚合法制备温敏 PNIPAM 均聚水凝胶及其性能研究 | 45 |
| 4.1 前言 | 45 |
| 4.2 聚合波温度及蔓延特征 | 46 |
| 4.3 前端聚合 PNIPAM 水凝胶的微观形貌 | 51 |
| 4.4 前端聚合 PNIPAM 水凝胶的温度敏感性 | 55 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 4.5 | 前端聚合 PNIPAM 水凝胶的响应性能 | 58 |
| 4.6 | PNIPAM 水凝胶的药物释放 | 59 |
| 4.7 | 前端聚合 PNIPAM 水凝胶与传统凝胶的比较 | 61 |
| | 本章参考文献 | 64 |
| 5 | 前端聚合制备共聚型温敏/pH 水凝胶及其性能研究 | 66 |
| 5.1 | 温敏/pH 水凝胶聚(<i>N</i> -异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸) | 66 |
| 5.2 | 前端聚合 P(NIPAM-co-NVP)温敏型水凝胶 | 82 |
| 5.3 | 前端聚合法制备聚(丙烯酸-co- <i>N</i> -乙烯基吡咯烷酮)水凝胶 | 90 |
| | 本章参考文献 | 97 |
| 6 | 前端聚合制备温敏复合水凝胶及性能研究 | 100 |
| 6.1 | 前端聚合制备温敏复合水凝胶 PNIPAM/MMT | 100 |
| 6.2 | 前端聚合制备 PNIPAM/MWCNTS 复合温敏水凝胶 | 114 |
| 6.3 | 前端聚合制备 PAAc/MMT 复合水凝胶 | 121 |
| | 本章参考文献 | 126 |
| 7 | 前端聚合制备温度敏感半互穿网络聚合物及性能研究 | 130 |
| 7.1 | 前端聚合制备 PNIPAM/PVP 半互穿网络水凝胶 | 130 |
| 7.2 | 前端聚合制备 P(AAc-co-AM)互穿网络水凝胶 | 143 |
| | 本章参考文献 | 148 |
| 8 | 结论与展望 | 150 |

1 智能水凝胶研究进展

1.1 智能水凝胶简介

高分子凝胶是由液体与高分子网络所组成的三维网络结构,如图 1-1 所示。由于液体与高分子网络的亲和性,液体被封闭在三维网络内失去流动性,高分子凝胶像固体一样具有一定的形状^[1];但由于凝胶中含有大量液体,不能像固体那样维持其形状,因而,凝胶材料也被称为“湿材料”或者“软材料”。当凝胶中的液体为水时,该高分子凝胶为高分子水凝胶(简称水凝胶)。水凝胶属自然界中普遍存在的物质形态,生物机体的一些部分(如人体的肌肉、血管、眼球等器官)由水凝胶构成,某些生物如海参大部分也由水凝胶组成,它不但能够从周围汲取营养物质,还具有防御攻击的能力。可见,水凝胶涉及诸多科学领域,如高分子科学、生命科学等,对其研究可以揭示许多科学规律。

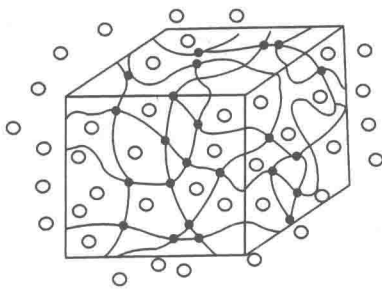


图 1-1 高分子凝胶结构示意图

智能水凝胶是一类受外界环境微小的物理和化学刺激,如温度、pH 值、盐浓度、光、电场、化学物质等,其自身性质就会发生明显改变的高分子水凝胶,也常被称为敏感型水凝胶和刺激响应水凝胶。智能水凝胶的上述特点使其在药物可控释放、分子分离、化学转换器、化学存储器、记忆开关、传感器、酶和细胞的智能固定化、人造肌肉以及调光材料等高新技术领域都有广泛研究与应用前景^[2-6]。

根据智能型水凝胶所响应的刺激信号不同,可将其分为 pH 敏感型水凝胶^[7]、温度敏感型水凝胶、光敏感型水凝胶、电场敏感型水凝胶、溶剂敏感型智能水凝胶和压力敏感型水凝胶等^[8](见图 1-2)。其中研究最多的是温度敏感型水凝胶和 pH 敏感型水凝胶。

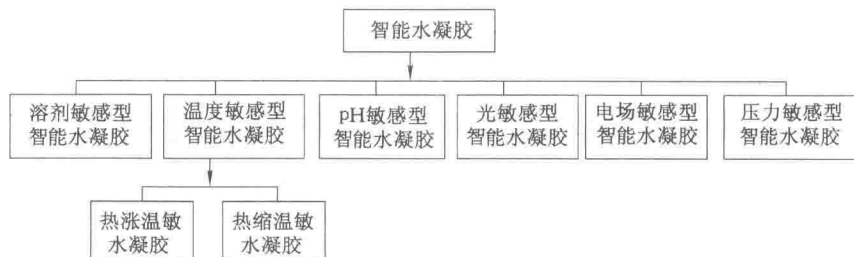


图 1-2 智能水凝胶的分类

1.2 温度敏感型水凝胶简介

温度敏感型水凝胶是近年来智能型凝胶研究中的一个热点产品,它简称温敏水凝胶。所谓温敏型水凝胶,是当周围环境温度发生变化时,凝胶自身的性质随之改变,目前研究较多的是随温度变化而发生体积转变的水凝胶,当环境温度发生微小变化时,水凝胶体积会随之发生数倍或数十倍的变化,当达到并超过某临界区域时,甚至会发生不连续的突跃性变化,这被称为体积相转变(Volume Phase Transition)。一般而言,温敏型水凝胶对温度变化的响应有两种类型:一种是在温度低于体积相变温度时呈收缩状态,当温度升高超过体积相变温度时则处于膨胀状态,这种温敏水凝胶被称为热胀温敏水凝胶;另一种与之相反,在温度高于体积相变温度时呈收缩状态,被称为热缩温敏水凝胶。

1967年,Scarpa等^[9]首次观察到了线性的PNIPAM水溶液具有相转变的现象:随着水溶液的温度升高,PNIPAM的溶解性下降,到某一温度时发生相分离而沉淀;但温度降低至该温度以下时,它又能够可逆性地恢复到原来低温下的状态。这一相变温度我们称为最低临界溶解温度(Low Critical Solution Temperature, LCST)。在NIPAM聚合过程中加入交联剂或聚合物经处理发生化学交联后,可以得到PNIPAM水凝胶。1978年,Tanaka等^[10]发现了PNIPAM水凝胶也具有热敏性:在室温下溶胀,而在33℃左右发生非常明显的体积相转变而收缩;当温度降低时,它也同样可逆性地恢复到原来低温下的状态。

此后,PNIPAM 水凝胶材料的智能型和记忆效应引起了人们极大的兴趣^[11-14]。同样有趣的是,PNIPAM 水凝胶的相变温度在人体生理温度(37 °C)附近,相变温度比环境温度略高且易于控制。因此,人们开始尝试将其用作生物医学材料。近 30 多年来的研究已表明智能型聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶在生物医学、大分子分离、酶的固定等诸多领域有着广阔的应用前景。

1.3 智能水凝胶的响应机理

1.3.1 PNIPAM 水凝胶的温度敏感相变

有关温敏相转变的物理机理和本质到目前为止还没有被彻底弄清楚,目前被人们普遍接受的观点是:PNIPAM 水凝胶的温敏相转变是由交联网络的亲水—疏水平衡受外界温度变化而引起的。在 PNIPAM 分子链中存在亲水—疏水平衡,—NHCO—为亲水基团,而—CH(CH₃)₂ 为疏水基团(见图 1-3),分别对应凝胶的亲水、疏水区域^[15]。当外界温度较低(低于其 LCST)时,凝胶网络中高分子链上的亲水基团通过氢键与水分子结合,导致水凝胶吸水溶胀;温度上升时,分子的振动能增加,破坏氢键的束缚,使氢键作用减弱,高分子链中疏水基团间的相互作用得以加强;温度上升至其 LCST 以上时,高分子链间的疏水作用占主导,于是高分子网络发生解体,高分子链通过疏水作用相互聚集(见图 1-3),此时水凝胶发生相转变,其溶胀率骤然下降。收缩的凝胶会随着温度的降低而再次溶胀,恢复原状。

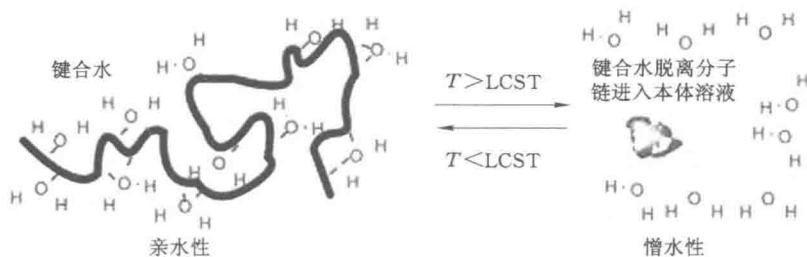


图 1-3 PNIPAM 的热响应示意图^[16]

Ilavský 等^[17]对 Flory 的平均场理论修正后,从热力学角度对水凝胶的敏感行为进行了解释,提出了可半定量预测相转变前后凝胶中聚合物体积分数 φ_2

变化方程: $\int_{\varphi_2}^{\varphi_2'} (\bar{\chi} - \chi_c) d\varphi_2 = 0$, 认为水凝胶产生敏感性相转变的必要条件是

Flory-Huggins 相互作用参数 χ 与 φ_2 之间存在范德华环状曲线关系。

通过测定聚合物链的持续长度 b 和有效半径 a 之比(代表聚合物链刚性的度量)与敏感性之间的关系, Tanaka 等^[18] 提出了半经验参数 S 作为有无敏感性的判据: $S = (b/a)^4 (2f + 1)^4$, 式中 f 代表单位有效链上可离子化基团的数目; 认为 $S > 290$ 时, 水凝胶发生敏感相转变; $S < 290$ 无敏感相转变。虽然这个半经验的判据中涉及交联网的结构因素, 但并不能说明为什么相同的聚合物, 在不同的溶胀条件下敏感性表现不同。

吴奇等^[19] 在研究微凝胶与表面活性剂的相互作用之后, 提出了与上述疏水作用不同的新的溶胀/收缩机理, 认为观察到的大块凝胶的非连续体积变化是由于内部不均匀收缩, 造成应力同剪切模量之间的相互作用而引起的。当然, 这个结论的正确性也有待进一步证实。当前有许多研究者们正在积极地从事水凝胶敏感机理的研究, 将来一定会提出更为完善的理论。

1.3.2 PNIPAM 水凝胶的溶胀能力

PNIPAM 对温度的响应表现为低温吸水溶胀和高温脱水收缩, 低温溶胀能力的大小影响着相转变温度时体积变化的程度, 因此有必要了解水凝胶的溶胀行为。

水凝胶的溶胀过程实际上是两种相反趋势的平衡过程^[20]: 溶剂试图渗透到高分子网络内部, 使凝胶体积溶胀, 导致三维分子网络伸展; 交联点之间分子链的伸展降低了它的构象熵值, 于是分子网络产生弹性收缩力, 力图使高分子网络收缩。当两种相反的倾向互相抵消时, 凝胶达到溶胀平衡。

Tanaka^[21] 把诱导水凝胶发生相转变的分子间相互作用分为 4 类: 范德华力、氢键、离子间作用力、疏水作用。这 4 种力的合力就是作用在凝胶上的总压力, 也被称为凝胶的渗透压, 它决定着凝胶是吸收液体还是排斥液体。渗透压 Π 可以根据 Flory-Huggins 公式进行计算^[22]:

$$\begin{aligned} \Pi = & -\frac{RT}{V_C} [\varphi + \ln(1 - \varphi) + \chi\varphi^2] \quad \rightarrow \Pi_1 \\ & + VRT \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right) - \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^{(1/3)} \right] \quad \rightarrow \Pi_2 \\ & + RT(N_{\text{gel}} - N_{\text{sol}}) \quad \rightarrow \Pi_3 \end{aligned} \quad (1-1)$$

式中, R 为理想气体常数; T 是绝对温度; φ 表示无规链团聚合物链的体积分数;

φ_0 代表网络体积分数; V_c 为溶剂的摩尔体积; χ 为聚合物-水相互作用参数; V 是 $\varphi = \varphi_0$ 时单位体积组成链的数目; N_{gel} 和 N_{sol} 分别为凝胶和溶液中离子的总浓度。

由式(1-1)可见, 此渗透压由大分子链和水的相互作用 Π_1 、大分子网络的橡胶弹性 Π_2 以及聚合物水凝胶内、外离子浓度差 Π_3 共同决定, 所以可用通过凝胶网络结构、形态的微观控制来调控其宏观的溶胀和伸缩特性。

凝胶吸水后形成有弹性的水凝胶, 因此它的吸水机理与常规的液体扩散理论有所不同。Flory^[22] 从热力学角度出发, 用弹性凝胶理论推出了水凝胶溶胀能力的数学表达式:

$$Q^{5/3} = \frac{\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{i}{V_u} \cdot S^{1/2}\right)^2 + \frac{1-\chi}{V_1}}{V_e/V_0} \quad (1-2)$$

式中, Q 为吸水倍数; S 为外部溶剂的离子强度; χ 为 Flory-Huggins 相互作用参数; V_1 为高分子的比容积, $(1/2 - \chi)/V_1$ 表示对水的亲和力; V_e 为交联单体单元的体积, V_0 为单体单元的总体积, V_e/V_0 表示交联密度; V_u 为单体单元的摩尔体积; i 为电荷密度, i/V_u 为固定在水凝胶上的电荷密度。

Flory 公式定量指出了水凝胶的吸水倍数与交联度、对水的亲和力、外界离子强度、固定在凝胶上的电荷密度之间的关系。式(1-2)中的 $\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{i}{V_u} \cdot S^{1/2}\right)^2$

表示渗透压, $\frac{1-\chi}{V_1}$ 表示与水的亲和力。虽然计算结果对于非离子型的水凝胶有较大误差, 但对确定吸水率的影响因素具有重要指导意义, 为水凝胶发展和分子设计提供了理论依据。

1.3.3 PNIPAM 水凝胶溶胀动力学

水凝胶的溶胀速率是我们关心的一个重要指标, 也是在选择不同性能智能水凝胶时的重要参考。水凝胶的溶胀是一个复杂的过程, 一般包括三个连续的过程: ① 溶剂分子向高分子网络的扩散; ② 由溶剂化引起的高分子链的松弛; ③ 高分子网络向溶剂的扩散。

当第一步过程决定反应速率时, 凝胶吸收的溶剂量较少, 高分子链几乎不松弛, 凝胶的溶胀由溶剂分子向网络的扩散控制(菲克扩散); 若第二步过程决定反应速率, 即高分子链松弛产生影响, 溶胀行为偏离菲克(Fick)扩散(非菲克扩散或非菲克不规则扩散); 第三步过程决定反应速率时, 凝胶的溶胀行为可用网

络的协同扩散解释。

在前述的第一步时,溶剂向高分子网络扩散(I型扩散)。对于薄片状的水凝胶膜,如果直径与厚度的比值大于10:1,其溶胀动力学可采用菲克溶胀动力学模型处理,也就是说,凝胶对溶剂的吸收行为可通过解Fick扩散方程得到:

$$\frac{d}{dt^{1/2}} \left(\frac{M_t}{M_\infty} \right) = \left(\frac{16D_s}{\pi L^2} \right)^{1/2} \quad (M_t/M_\infty < 0.8) \quad (1-3)$$

式中, M_t 和 M_∞ 分别是时间 t 和无限长时间后凝胶吸收溶剂的量; L 为膜厚; D_s 为溶剂分子在聚合物中的扩散系数。

由于Fick(菲克)表达式的前提是 D_s 保持常数,由此可知,在溶胀的初期和后期,扩散系数并不保持常数。这是由于溶剂在溶胀的凝胶中进一步扩散时,其扩散系数与初期的扩散系数明显不同。因此,菲克定律不能对溶胀全过程进行数学表达。

在第二步时,高分子的松弛速度与溶剂的渗透速度相比非常小时,以松弛部分为界限,凝胶内部可分为表面层的溶胀区和内部未溶胀的玻璃态芯两层。两者间的分界层叫溶胀前沿,随溶剂的吸收,向凝胶内部深入(II型迁移)。

凝胶的溶胀过程通常也可以采用下式描述:

$$M_t/M_\infty = kt^n \quad (M_t/M_\infty < 0.6) \quad (1-4)$$

式中, k 是水凝胶的特性常数,与水凝胶的膜结构有关; t 是溶胀时间; n 是描述水凝胶扩散机理的扩散指数,它反映了溶剂的扩散速率与聚合物链松弛的关系,决定水凝胶膜溶胀过程的类型。对于菲克扩散(也叫I型扩散)过程, $n=0.5$;对于非菲克类型扩散过程, $0.5 < n < 1$;对于II型扩散, $n=1$ 。

由菲克扩散方程可知,对传统水凝胶而言,膨胀及收缩需要的时间 t 与凝胶的特征长度 L 的平方成正比: $t \propto \frac{L^2}{D}$,式中的扩散系数 D 可用网络的弹性率 k 与网孔和溶剂的黏性系数 f_r 之比得到: $D = k/f_r$ 。扩散系数 D 值一般为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[23],因此,普通方法合成的水凝胶都有响应速率慢的缺点。例如,典型的厚度为2 mm的PNIPAM水凝胶当外界温度变化时,通常需要超过一天的时间才能达到吸水或缩水平衡,这大大限制了敏感性水凝胶的应用范围。

智能型水凝胶的响应速率是评价其性能的重要参数之一,许多情况下都要求水凝胶具有快速的响应速率。在提高水凝胶响应速率的方法中,生成多孔结构是提高智能型水凝胶的有效方法之一。多孔凝胶的孔壁厚被视为特征长度,从式(1-3)可以看出,凝胶的膜厚 L 越小,膨胀、收缩越快。同时,凝胶的吸水速率受到其内部网络结构的重要影响,无孔的水凝胶溶剂只能由外而内地缓慢扩散;而多孔的网络结构不仅增大了凝胶的比表面积,而且由于微孔毛细管道的

毛细作用,改变了溶剂的渗透方式,在很大程度上提高了凝胶的吸水速率。因此,开发多孔水凝胶是非常有必要的。

1.4 PNIPAM 智能型水凝胶的分类

PNIPAM 水凝胶按照形状可分为宏观水凝胶和微观水凝胶^[24],还可以按照聚合产物结构分为以下几类:

1.4.1 PNIPAM 均聚智能水凝胶

PNIPAM 宏观智能水凝胶常采用化学引发的溶液聚合法在低于 LCST 下来合成,也可采用辐射、电子束引发单体聚合和交联^[25-27],通过控制辐射强度和时间的改变交联程度。

Nogaok^[28]等在不使用交联剂的情况下采用辐射引发在水溶液中交联合成了 PNIPAM 水凝胶; Hoffman^[29]等曾在高于 LCST 的温度下,将 NIPAM 单体进行辐射交联合成了大孔温敏水凝胶。辐射引发单体聚合的方法操作简单,交联度通过改变单体浓度及辐射条件来控制,无任何化学添加,不污染产品,可以一步完成产品的制备及消毒;与传统方法相比,辐射聚合法合成的凝胶更均匀,更有利于性质的研究,生产也更方便。但辐射聚合法在工业上尚未广泛应用,多半在实验室进行研究。

凝胶聚集体的扩散方程式表明,水凝胶溶胀或收缩达到平衡所需的时间与水凝胶的线性尺寸的平方呈正比^[23],据此得出,小的凝胶颗粒响应外界刺激比大凝胶快。因此,人们用微凝胶来加快刺激响应性^[12,30,31]。无皂乳液聚合和反相悬浮聚合是制备微凝胶的主要方法;纳米凝胶的制备,多采用辐射聚合法^[32]。王国伟^[33]的工作表明,采用反相悬浮聚合制得微凝胶的粒径虽大($D=11\ \mu\text{m}$)但均一,无皂乳液聚合制得的粒径更小($D=0.12\sim 4.5\ \mu\text{m}$)。微凝胶在药物褪黑激素释放、大分子蛋白质的浓缩分离等方面的快速响应性与凝胶的尺寸关系十分密切。

1.4.2 PNIPAM 共聚智能水凝胶

单一的温度响应性限制了 PNIPAM 在一些特殊领域,如生物传感器、微机械等方面的应用。通过将 PNIPAM 与其他单体共聚,不仅可以改变凝胶的相转变温度和机械性能,还可以制备成具有其他特殊功能,比如 pH、光、压力等敏感性材料,拓展 PNIPAM 的应用范围^[23,34-37]。

一般而言,NIPAM 与其他单体的共聚物,如果疏水部分越多,LCST 往往

越低;而亲水部分越多,则 LCST 常常越高。因此,选择一些特殊性质和结构的共聚单体,并采用一定的设计技巧,通过不同的聚合方式,可以得到以 NIPAM 为基础的不同 LCST 的智能型水凝胶。

由于温度和 pH 值是自然界和生理环境最常见的两种信号,因此制备温度和 pH 双敏感水凝胶备受关注^[34,37]。Hoffman^[38]将酸性单体丙烯酸(AAc)引入到具有温敏性的 PNIPAM 水凝胶中,辐射制备了兼具 pH 值和温敏性的 P(NIPAM-co-AAc)水凝胶,在胃液(pH=1.4)中,共聚凝胶只有少量药物释放,但在肠液(pH=7.4)中药物很快释放,因此药物的副作用减少,实现了定向释放的目的。Peppas 等^[39]用甲基丙烯酸(MAA)与 NIPAM 合成了无规共聚水凝胶,结果表明,当温度或 pH 值发生微小变化时,共聚产物发生明显的体积相变,在几小时内可以达到溶胀平衡。

除了制备无规共聚产物外,日本学者 Okano^[40]利用分子设计的概念制备了快速响应的接枝共聚智能水凝胶。他们将线性 PNIPAM 或者亲水性的聚环氧乙烷(PEO)接枝到水凝胶的侧链上,构建为梳型结构,这些接枝链可以自由运动;当升高温度时,由于接枝链 PNIPAM 的疏水作用,产生多个疏水核,大大增强了交联链的聚集,从而使退胀过程大为缩短;亲水性接枝链 PEO 破坏了水凝胶收缩过程中表面致密层的形成,使水分子能够快速进出水凝胶。实验结果表明,同样尺寸的水凝胶,普通结构的水凝胶达到完全去溶胀,整个过程需要一个月的时间,而具有这种梳型接枝结构所需的时间只要大约 20 分钟。

对智能水凝胶的孔形貌控制研究较少,只有 Silva^[41]曾通过改变交联剂用量和模具方向来改变孔形貌:当交联剂 MBA 含量变化时,P(NIPAM-co-AAc)水凝胶的孔从圆形变为长隧道形,吸水率随着孔形态变化而变化,平行于流速方向的孔对亚甲基蓝的扩散速率和渗透性能高于垂直方向的孔。

1.4.3 互穿网络智能水凝胶

互穿网络结构(IPN)水凝胶是由两种或两种以上聚合物通过网络缠结而形成的一类独特的聚合物合金或聚合物混合物。当 IPN 中的聚合物均为交联结构时称为全 IPN;有一种为线性非交联结构时称为半 IPN(semi-IPN)。IPN 所特有的强迫作用能促使两种具有不同功能或性能差异很大的聚合物形成稳定的结合,从而实现组分之间功能或性能的互补;同时 IPN 特殊的界面互穿、细胞状结构、双相连续等结构特征,又使得它们在功能或性能上产生特殊的协同作用。

针对 PNIPAM 水凝胶强度低的缺陷,Okano^[42,43]等合成了聚环氧乙烷-二甲基硅氧烷-环氧乙烷与 PNIPAM 的 IPN 水凝胶,其优点是压缩强度得到显著

提高,并能控制 IPN 的溶胀率,但不影响产物的 LCST。

Wang 等^[44,45]合成了壳聚糖(CS)与 PNIPAM 的 semi-IPN 和全 IPN 水凝胶,并对其性能进行了研究。发现两种互穿水凝胶不但具有与 CS 水凝胶相似的性能,而且还都具有温度敏感性,同时克服了均相 PNIPAM 水凝胶的体积不稳定性,故在分离科学及新型凝胶机器的设计和制备方面有着重要的意义。Lee 等人^[46]对 CS/PNIPAM semi-IPN 和 IPN 水凝胶的药物释放性能进行了研究,发现这类凝胶可以减缓药物的释放及药物在凝胶上的扩散速度。胡等^[47]利用互穿网络技术制备了多种具有形状记忆效应的水凝胶:在凝胶化过程中预先设置各种图案,致使合成的水凝胶在发生响应时能呈现出多种不同的形状;当外界刺激去除后,凝胶又能恢复至原状,表现出记忆行为。

石艳丽^[48]以羧甲基纤维素钠(CMC)和 NIPAM 为原料,制备了具有温度和 pH 敏感性的 CMC/PNIPAM semi-IPN 水凝胶,并研究了水凝胶在不同温度和 pH 值条件下的溶胀行为。卓仁禧等^[49]制得了 PAA/PNIPAM 全 IPN 水凝胶,该水凝胶不仅具有温度及 pH 双重敏感特性,更为重要的是,与传统温度敏感水凝胶的“热缩型”溶胀性能恰好相反,这种 IPN 水凝胶属于“热胀型”水凝胶:在酸性条件(pH=1.4)下,凝胶的溶胀率随着温度的升高而上升。这种特性对水凝胶的应用,特别是在药物的控制释放领域的应用上具有重要的意义。

除了以上提到的常规聚合外,耿奎士等^[50]以安息香甲醚作紫外光引发剂,以乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)作交联剂,将 NIPAM 与聚醚氨基甲酸酯脲的混合溶液进行辐射聚合制得了 semi-IPN 水凝胶,在低温(低于 LCST)范围内,热敏性和溶胀程度是减小的。

1.4.4 复合智能水凝胶

聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)水凝胶韧性差、易碎,是其自身难以克服的弊端^[51,52]。无机材料的引入,特别是无机纳米材料的引入能很好地改进水凝胶材料的韧性和强度,同时又可以发挥无机纳米材料自身的作用^[53-56]。

将高分子和层状硅酸盐黏土复合,可以得到三种结构的聚合物——层状硅酸盐复合材料(见图 1-4),即微米级复合物、穿插型复合物和剥离型复合物,纳米结构凝胶(NC)一般指穿插型和剥离型结构。纳米复合水凝胶比传统水凝胶及微米级复合凝胶强度高、韧性强、热稳定性好,而且易回收,属于环境友好材料,因而备受重视。

1997 年, Messersmith 等^[57]最先利用单体插层聚合法合成了 PNIPAM-蒙脱土纳米复合水凝胶,随后不同体系的纳米复合水凝胶相继被开发。

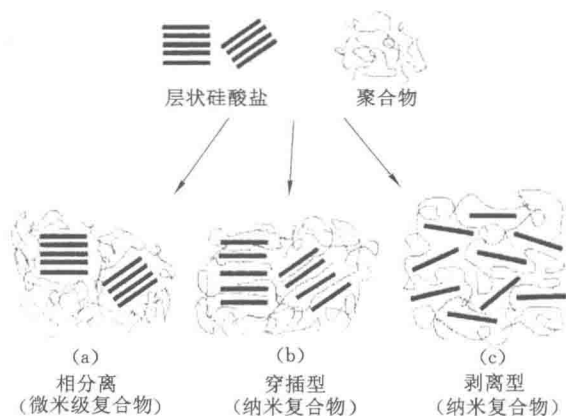


图 1-4 三种类型的层状黏土/高分子复合材料

Shibayama等^[52]采用小角中子散射和动态光散射法研究了PNIPAM-黏土的结构和动力学性质,发现并且解释了复合凝胶的高强度和高形变性能。Lee等^[58]先用双(2-羟乙基)季铵盐处理钠基蒙脱土,然后添加化学交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺和乳化剂十二烷基硫酸钠,合成了PNIPAM/MMT纳米复合水凝胶。发现MMT用量越高,水凝胶溶胀比越小,但剪切模量增加。虽然多数复合产物与传统水凝胶相比,具有较高的溶胀率和较快的消溶胀速率,但是,在复合物中很难实现层状无机物的良好分散,大部分只是以无机物为交联核或载体的常规复合物或含有少量纳米结构的复合物,因而,产物的力学性能并没有得到大幅度的提高^[11]。

2002年起日本的Haraguchi等^[59]用特殊结构的黏土锂皂石(Laponite, $[Mg_{5.34}Li_{0.66}Si_8O_{20}(OH)_4]Na_{0.66}$)代替传统化学交联剂,在脱氧条件用两步反应法合成了PNIPAM-Laponite纳米复合(NC)水凝胶。新型凝胶几乎克服了传统有机凝胶的所有缺点,在光学、机械及溶胀/去溶胀性能等各方面均表现出优异的性能,但随着Laponite含量增加,PNIPAM-Laponite凝胶的不均匀性增加,温度敏感性下降;而且无机原料种类十分有限,仅限于可溶性锂皂石^[60]。

国内学者也在复合水凝胶制备方面进行了大量的研究。朱美凤^[61]用焦磷酸四钠对Laponite进行改性,突破Laponite用量的限制,制备得到高强度的PNIPAM-Laponite XLS和聚丙烯酰胺(PAM)-Laponite XLS纳米复合水凝胶。汪辉亮的课题组^[62]创新性地用辐射过氧化的大分子微球作为引发剂和交联剂,得到了高强度的大分子微球复合(MMC)水凝胶。凝胶含水70%时,其抗压强度超过70 MPa,达到甚至超过了人体软骨的水平,但微球的制备工艺复杂