

温敏性聚乙烯醇/微凝胶复合水凝胶的制备与性质

陈强¹, 朱琳¹, 安会勇²

1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南焦作 454000
2. 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁抚顺 113001

摘要 在聚乙烯胺大分子存在条件下,以特丁基过氧化氢(TBHP)/-NH₂形成氧化还原对,通过接枝聚合方法引发N-异丙基丙烯酰胺聚合,合成了壳核微凝胶粒子,采用溶液共混和冷冻-恢复法制备了聚乙烯醇/微凝胶复合水凝胶膜。通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)考察了微凝胶粒子的形貌和内部结构,并研究了微凝胶粒子以及聚乙烯醇/微凝胶复合水凝胶膜的温度响应性质。结果表明,微凝胶粒子为球形结构,具有壳核结构。微凝胶以及复合水凝胶膜均表现出相似的相转变温度,并且复合水凝胶膜具有快速响应性质。

关键词 温敏性;微凝胶;聚乙烯醇;复合水凝胶

中图分类号 O631

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.05.008

Preparation and Properties Study of Temperature-sensitive Poly(vinyl alcohol)/Microgels Composite Hydrogels

CHEN Qiang¹, ZHU Lin¹, AN Huiyong²

1. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan Province, China
2. School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning Province, China

Abstract Core-shell microgels were synthesized by the grafting polymerization of N-isopropylacrylamide in the presence of the polyvinylamine using TBHP as the initiator. The poly(vinyl alcohol)/microgel composite hydrogels were also prepared by the solution mixing and the frozen-thawing method. The morphology and the inner-structure of the microgels were characterized by SEM and TEM experiments. The temperature-sensitive properties of microgels and composite hydrogels were also investigated. The results show that the microgels are spherical and have a core-shell structure. The microgels and composite hydrogels have a nearly same volume phase transition temperature and the composite hydrogels show a rapid phase transition behavior.

Keywords temperature-sensitive; microgels; poly(vinyl alcohol); composite hydrogels

0 引言

水凝胶指在水中能够溶胀并能保持大量水分但又不能溶解具有三维交联网络结构的聚合物。以高吸水树脂为首,包括各类交换树脂、软接触眼镜等各类凝胶产品应用广泛。近年来对于引起凝胶体积相变因素的研究使凝胶应用领域进一步拓宽,在化学、生物阀门、生物分离、智能材料、药物控制释放等方面极具应用潜力^[1]。根据对外界环境刺激的响应情况,水凝胶可分为传统水凝胶和智能型水凝胶,其中智能型水凝胶又可称为刺激响应性水凝胶或敏感性水凝胶,它是

一类对外界环境刺激能产生敏感响应的水凝胶。典型的环境刺激因素有:温度、pH值、溶剂、离子强度、光、电场、磁场、化学物质等,其中温敏水凝胶和pH敏感水凝胶在环境响应性聚合物水凝胶材料中独树一帜,占据十分重要的位置^[2]。这类凝胶的突出特性是当外部环境发生微小变化时,其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式变化,即所谓的体积相转变。利用这一特性以及其良好的生物相容性,可将智能型水凝胶应用于药物控释系统、固定化酶、化学转换器、记忆元件开关、

收稿日期:2011-07-22;修回日期:2012-01-30

基金项目:河南理工大学博士基金(648415)

作者简介:陈强,讲师,研究方向为功能高分子材料制备、性能与应用,电子邮箱:qiangchenic@163.com

人造肌肉、化工分离、物料萃取、细胞培养以及活性酶包埋等领域^[3]。

聚乙烯醇(PVA)是由聚醋酸乙烯酯水解而成的一种水溶性聚合物,其分子主链为碳链,每一个重复单元上含有1个羟基,由于羟基尺寸小、极性大,容易形成氢键,因此PVA具有良好的水溶性、优异的化学稳定性、成膜性和生物相容性,进而在生物医学和生物化学方面具有广泛的实际应用^[4-6]。聚乙烯醇凝胶的制备多采用化学交联或物理交联的方法。化学交联的聚乙烯醇凝胶,由于交联剂的残留使得这类凝胶在生物上的应用受到限制。冷冻—恢复法是进行物理交联的聚乙烯醇的常用方法之一^[7],形成物理交联的驱动力是聚合物链间的氢键相互作用。

粒子复合的水凝胶体系已有不少报道,如Tanaka等^[8]对黏土复合的水凝胶做了大量研究,研究表明该类纳米复合水凝胶具有高强度的性质。Nuño-Donlucas等^[9]报道了以疏水聚甲基丙烯酸甲酯的纳米粒子/聚丙烯酰胺复合水凝胶,Thévenot等^[10]报道了以疏水聚苯乙烯粒子/聚丙烯酰胺复合水凝胶。这类疏水粒子复合的水凝胶也可以增强凝胶的强度。文献[11-12]报道了以聚(N-异丙基丙烯酰胺)微凝胶粒子/聚(N-异丙基丙烯酰胺)复合水凝胶的性质。实验结果显示,聚(N-异丙基丙烯酰胺)微凝胶的引入对聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶的性质有着明显的影响。Asher等^[13-14]报道了水凝胶网络中有纳米粒子形成胶体晶复合水凝胶。由于胶体晶的存在,水凝胶也呈现颜色,环境条件的变化,水凝胶的颜色也会发生变化,并应用于分析检测。

PVA虽然具有优异的性能,但其本身不具有刺激响应性,不能满足材料多方面应用的需求。本文首先采用接枝聚合法,合成了以聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)为核、聚乙烯胺(PVAm)为壳的温度和pH双敏感壳核微凝胶粒子,进而制备了具有响应性的PVA/微凝胶复合水凝胶膜。本文讨论了壳核微凝胶粒子的聚合机理,用SEM和TEM对粒子的形貌和内部结构进行了表征,并考察了微凝胶粒子的温敏性质。本文还通过差示扫描量热仪(DSC)和变温紫外光谱仪等研究了PVA/微凝胶复合水凝胶的温度响应性质,并用SEM研究了复合凝胶的网络结构。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

特丁基过氧化氢(TBHP,70%水溶液)购于Aldrich;N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm,Acros)使用前经过体积比为5:1的环己烷/甲苯混合溶剂重结晶一次;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,Alfa Aesar);聚乙烯醇(98%—99%醇解度,分子量为88000—97000g/mol,Alfa Aesar);聚乙烯胺采用文献报道的方法制备^[15],分子量为 2.4×10^5 g/mol;其他试剂均是分析纯。

1.2 壳核微凝胶的制备

聚(N-异丙基丙烯酰胺)/聚乙烯胺壳核微凝胶采用接枝

聚合制备,具体过程如下:向100mL的三口烧瓶中依次加入纯化的0.8g NIPAm,2.18g MBA(质量分数0.5%水溶液),10g PVAm溶液(质量分数2%水溶液)。其中反应体系总质量50g,固含量质量分数2%,体系的pH值为7—8。聚合反应在配有回流冷凝管、机械搅拌装置和氮气导管的100mL三口烧瓶中进行。通氮气除氧30min后,加入0.4g TBHP(质量分数0.1%水溶液)作为引发剂,反应在250rad/min、70℃油浴加热的条件下反应5h。反应后停止搅拌、加热和通氮气,自然冷却到室温,得到乳白色的乳液。

1.3 PVA/微凝胶复合凝胶的制备

PVA/微凝胶复合凝胶采用溶液混合与冷冻—恢复的方法制备。聚乙烯醇首先在90℃下溶解5h配成质量分数5%的溶液。按一定比例混合聚乙烯醇和壳核微凝胶(质量分数2%)的溶液,搅拌均匀,形成质量分数3%的混合溶液。脱气泡的混合溶液倒入塑料培养皿中,在-20℃左右的冰箱中冷冻12h,然后在室温下恢复12h,如此循环5次,之后在室温下干燥成膜。PVA/微凝胶复合凝胶膜在真空烘箱中35℃干燥72h。PGM20,40,60,80分别代表PVA与微凝胶的质量比为100/20,100/40,100/60,100/80的复合水凝胶。

1.4 样品的表征

1.4.1 微凝胶的表征

微凝胶样品先在硅片(实验前用体积3:1的浓硫酸和双氧水混合溶液80℃洗涤至少2h)上用旋涂仪形成一层薄膜。喷金后采用XL30场发射电子显微镜获得扫描电镜照片。微凝胶的透射电子显微镜照片用JEOL JEM-1011透射电子显微镜在100kV电压的条件下获得。透射电子显微镜观察样品制备方法如下:一滴稀的微凝胶乳液滴在碳支持的铜网上,在室温下干燥后,再在上面滴1滴磷酸溶液(质量分数2%水溶液)染色5min,多余的磷酸溶液用滤纸吸去,样品在室温下干燥24h。微凝胶的平均粒径以及粒径分布是采用Brookhaven 90 Plus Particle Sizing分析仪在658.0nm测得,Zeta-电位是采用Brookhaven Zeta Plus仪器测得。微凝胶乳液的透光率采用配有Shimadzu S-1700温度控制器的Shimadzu UV-2401PC紫外-可见光谱仪进行测试,测试波长在500nm,加热速率为0.5℃/min。

1.4.2 PVA/微凝胶复合凝胶膜的表征

复合水凝胶膜的温度响应性质采用DSC进行表征,DSC的测试是在PE7系列热分析仪上进行。溶胀的水凝胶膜样品以10℃/min的速度在氮气保护下从20℃升温至40℃,第1次扫描用于消除热历史,实验数据从第2次扫描中获得。复合凝胶膜的SEM观察样品制备方法如下:平衡溶胀的水凝胶膜在液氮中骤冷后冷冻干燥即制得用于SEM观察的样品,样品喷金后用XL30 ESEM FEG观察膜的形貌。复合凝胶的去溶胀实验如下:在室温下平衡溶胀的水凝胶膜浸泡入40℃的水中,间隔一定时间取出称量水凝胶膜的质量。称量前除去表面的吸附的水。水凝胶膜的脱水率由下面的公式计算:

$$\text{脱水率} = [(W_e - W_t) / W_t] \times 100\%$$

其中, W_t 是时刻 t 时刻的水凝胶膜的质量, W_e 是平衡溶胀的水凝胶膜的质量。

2 结果与讨论

2.1 壳核微凝胶的合成

通常情况下, 特丁基过氧化氢很少在 100℃ 以下用于自由基聚合的引发剂, 因为它的分解温度比较高 (在 100℃, TBHP 的 $t_{1/2}$ 是 170h)。另外, 特丁基过氧化氢分解形成的自由基 $RO\cdot$ 和 $HO\cdot$, 容易形成过氧自由基 ($ROO\cdot$), 从而没有足够的活性引发聚合。但在本文实验体系中, 特丁基过氧化氢与聚乙烯胺大分子中的伯胺基相互作用而形成氧化还原对, 从而能在较低温度下 (70℃) 形成大分子自由基^[6]。聚乙烯胺大分子自由基引发 N-异丙基丙烯酰胺单体聚合, 形成 N-异丙基丙烯酰胺聚合物为侧链、聚乙烯胺为主链的接枝共聚物。由于聚合温度是 70℃, 高于 N-异丙基丙烯酰胺均聚物的最低临界相转变温度 (LCST), 因此聚 (N-异丙基丙烯酰胺) 侧链处于疏水状态。聚乙烯胺-g-聚 (N-异丙基丙烯酰胺) 接枝共聚物 (PVAm-g-PNIPAm), 在交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的存在下, 自组装形成聚 (N-异丙基丙烯酰胺) 为核、聚乙

烯胺为壳的壳核微凝胶。两亲性的 PVAm-g-PNIPAm 接枝共聚物在聚合过程中同时还起到稳定剂的作用, 稳定形成的粒子。因此, 整个聚合过程不需要表面活性剂和外加稳定剂。本文所用的微凝胶样品 MG1.0 的各项参数: MBA/NIPAm 物质的量比为 1%, 转化率为 99.5%, Zeta-电位为 41.2mV, 粒径为 1137nm, 粒径分布为 0.15。可以看出, 本文所采用的聚合体系是高效的, NIPAm 的单体转化率高达 99.5%, 微凝胶表面呈正电位。微凝胶的粒径约 1.1 μ m, 粒径分布较窄。

2.2 壳核微凝胶的 SEM 和 TEM 表征

图 1(a) 是壳核粒子样品 MG1.0 的扫描电子显微镜照片, 从图中可以看出, 微凝胶粒子呈球形; 图 1(b) 是对图 1(a) 的粒子粒径的统计, 从图中可以看出, 样品 MG1.0 微凝胶的粒径在 330nm 左右, 分散性较好。由于进行扫描电子显微镜的微凝胶样品是旋涂干燥后的样品, 因此得到的样品粒径比表 1 中的粒径小很多。图 1(c) 是样品 MG1.0 的透射电子显微镜照片, 从图中可以看出, 微凝胶粒子的尺寸大概是 300nm, 与扫描电子显微镜实验的结果相符合。照片还显示凝胶粒子呈壳核结构, 有着比较致密的核, 同时外面有着一层发状的壳。从透射电子显微镜照片, 证明了接枝聚合形成壳核结构的球形聚合物粒子。

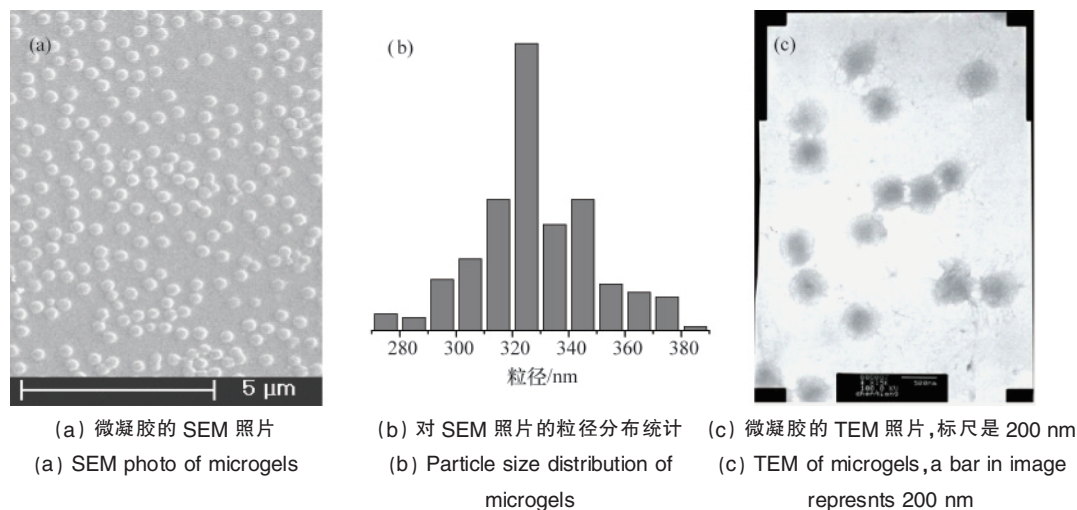


图 1 微凝胶粒子的表征

Fig. 1 Characterization of microgels

2.3 壳核微凝胶的温度响应性

本文制备的微凝胶是以聚 (N-异丙基丙烯酰胺) 为核、聚乙烯胺为壳的壳核型微凝胶, 因此微凝胶粒子具有温度敏感性。图 2 考察了温度对微凝胶乳液体系透光率和粒子粒径的影响。从图中可以看出, 在温度低于聚 (N-异丙基丙烯酰胺) 的最低临界溶解温度时, 微凝胶乳液有着较高的透过率, 并且粒子的粒径也比较大。温度在 32℃—33℃ 之间, 透过率和粒子的粒径都有突然减小。温度在 34℃ 以上透光率和粒径都趋于平稳。由上面的现象可以判断, 微凝胶粒子的相转变温度

是 32℃。

2.4 PVA/微凝胶复合水凝胶的温度响应性质

聚乙烯醇水凝胶膜本身不具有响应性, 由于在聚乙烯醇水凝胶膜体系中引入了壳核微凝胶粒子, 使得制备的聚乙烯醇水凝胶膜有了明显的温度响应性。图 3 给出了溶胀后水凝胶膜在 20℃—40℃ 的 DSC 曲线。从图中可以看出, 在 32℃—33℃ 时有一个吸热峰, 说明水凝胶膜具有温度响应性, 并且它们的相转变温度都在 32℃ 左右。对比图 2 和图 3, 可以看出微凝胶乳液和溶胀膜的相转变温度基本相同, 都在 32℃ 左右,

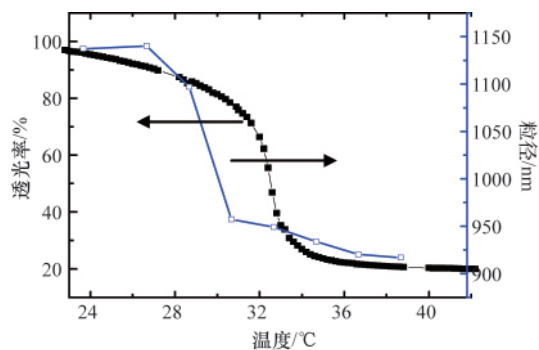


图2 微凝胶的透光率和粒径随温度变化曲线

Fig. 2 Transmittance and microgel size as a functions of temperature for microgels

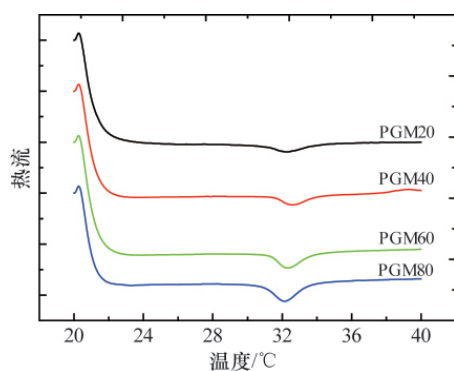


图3 PVA/微凝胶复合水凝胶的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of PVA/microgels composite hydrogels

说明 PVA 大分子形成的物理交联网络未对微凝胶的相转变温度产生明显的影响。

PVA/微凝胶复合凝胶膜有着快速的温度响应性。把在室温下达到平衡溶胀后的水凝胶膜浸入到 40°C 左右的热水中, 复合膜在浸入的瞬间就变得发白。图 4 给出了溶胀后的 PVA/微凝胶复合水凝胶膜从热水(40°C)中取出后在室温(20°C)中变化的照片。从图 4 可以看出, 水凝胶膜在 15s 的时间内就恢复到浸入热水前的状态, 说明所制备的水凝胶膜有着快速的响应性质。图 5 给出了 PGM80 溶胀后的膜在加热过程和冷却过程的透光率随温度的变化曲线。从图中可以看出, 水凝胶膜在冷却过程中有个明显的滞后过程。这个现象和图 4 中从发白到恢复到放入热水中的状态需要大概 15s 的时间相一致。

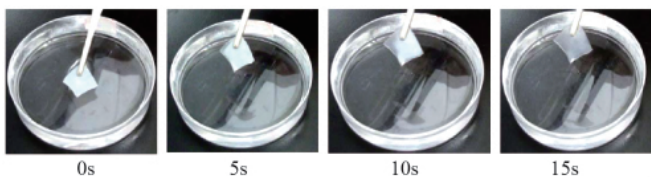


图4 溶胀的复合水凝胶从 40°C 热水中取出置于室温后膜颜色变化情况

Fig. 4 Swollen hydrogel color changes as it is taken out from water of 40°C to room temperature

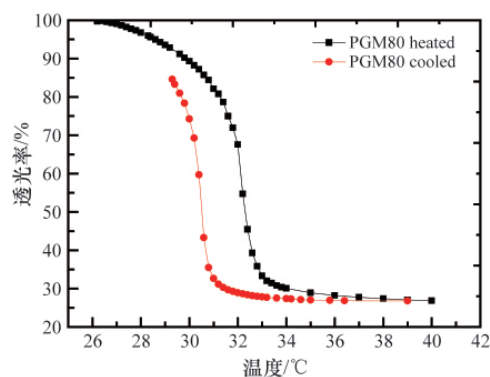


图5 PVA/微凝胶复合水凝胶膜透光率随温度变化曲线

Fig. 5 The transmittance vs. temperature of PVA/microgels composite hydrogels

图 6 是 PVA/微凝胶复合水凝胶的脱水率随时间的变化曲线, 从图中可以看出, 复合凝胶在 40°C 都有不同程度的脱水, 并随着微凝胶含量的增加而复合凝胶的脱水程度增大。但总体而言, 复合凝胶的脱水率都较低, 说明复合凝胶在相转变温度上下, 凝胶的溶胀比并未发生较大变化。从图 4 中也可以看出, 复合凝胶的尺寸在相转变温度前后也未有明显变化。

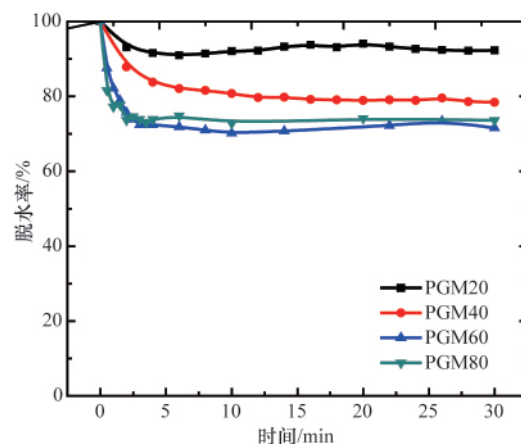
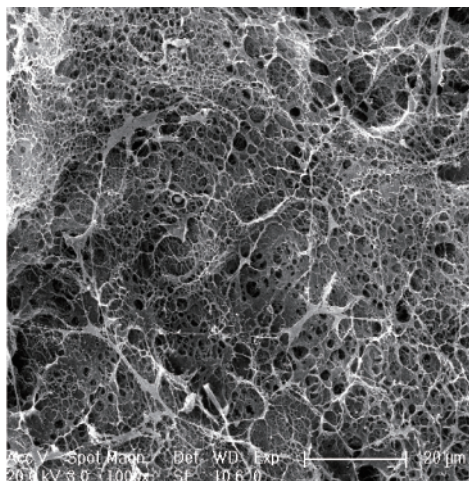


图6 PVA/微凝胶复合水凝胶脱水率随时间变化曲线

Fig. 6 Water retention vs. time of PVA/microgels composite hydrogels

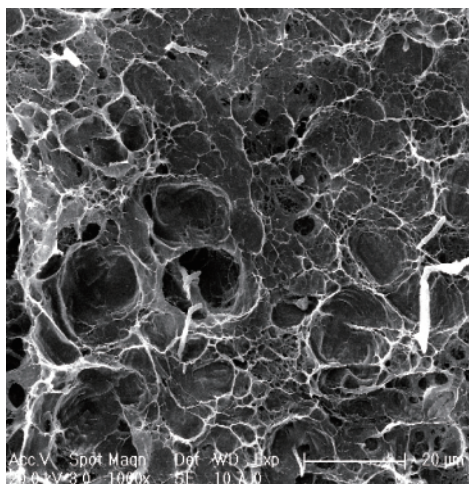
2.5 复合凝胶的 SEM

图 7 是聚乙烯醇以及微凝胶粒子复合的聚乙烯醇水凝胶膜的扫描电镜照片。从图 7(a)中可以看出, 纯聚乙烯醇凝胶呈现网状, 孔径比较均匀, 并且除了表面的孔径外, 内部也有孔洞。图 7(b)是样品 PGM20 的电镜图片, 可以看出, 凝胶表面有比较大的孔洞, 但比较深的凝胶内部没有孔洞。造成这种现象的原因可能是微凝胶粒子的尺寸较大。本实验中所用的微凝胶在干态的时候大约 330nm, 但溶胀以后的粒径能达到 4800nm 左右, 说明微凝胶粒子溶胀的程度比较大, 这样就可能使得制得的水凝胶的网络结构堵塞。



(a) 纯 PVA 凝胶

(a) Puried PVA hydrogel



(b) 复合凝胶 PGM20

(b) PGM20 composite hydrogel

图 7 凝胶 SEM 照片, 标尺均为 20μm

Fig. 7 SEM images of hydrogels: a bar in images represents 20μm

3 结论

本文通过接枝聚合,在聚乙烯胺大分子存在下,以 TBHP 为引发剂引发 N-异丙基丙烯酰胺聚合,制备了温敏性的壳核微凝胶。SEM 和 TEM 实验表明,所制备的微凝胶呈球形形态,并且内部具有壳核结构。该方法能有效便捷的制备壳核结构微凝胶,单体转化率高,粒径分布窄,无需表面活性剂和稳定剂。通过溶液共混和冷冻-恢复法把所制备的微凝胶粒子嵌入聚乙烯醇的三维网络中,制得 PVA/微凝胶复合水凝胶,研究了该凝胶的温度响应性质。研究表明,复合水凝胶具有与微凝胶相似的相转变温度,并具有快速响应的性质。

参考文献 (References)

- [1] 王萃萃, 杨伟平, 许戈文. 水凝胶的应用与研究进展 [J]. 聚氨酯, 2010 (7): 60-63.

- Wang Cuicui, Yang Weiping, Xu Gewen. *Polyurethane*, 2010(7): 60-63.
- [2] 毕曼, 郝红, 李涛, 等. 智能水凝胶最新研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(2): 188-192.
- Bi Man, Hao Hong, Li Tao, et al. *Ion Exchange and Adsorption*, 2008, 24(2): 188-192.
- [3] 计文希. 温敏聚合物及其水凝胶的研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2010, 8(18): 58-62.
- Ji Wenxi. *Fine and Specialty Chemicals*, 2010, 8(18): 58-62.
- [4] Muhlebach A, Muller B, Pharisa C, et al. New water-soluble photo crosslinkable polymers based on modified poly (vinyl alcohol)[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1997, 35(16): 3603-3611.
- [5] Yeom C K, Lee K H. Peraporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde [J]. *J Membr Sci*, 1996, 109(2): 257-265.
- [6] Kim K J, Lee S B, Han N W. Effects of the degree of crosslinking on properties of poly (vinyl alcohol) membranes [J]. *Polym J*, 1993, 25(12): 1295-1302.
- [7] Willcox P J, Howie D W, Schmidt-Rohr K, et al. Microstructure of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze/thaw cycling [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1999, 37(24): 3433-3454.
- [8] Tanaka Y, Gong J P, Osada Y. Novel hydrogels with excellent mechanical performance [J]. *Prog Polym Sci*, 2005, 30(1): 1-9.
- [9] Nuño-Donlucas S M, Sánchez-Díaz J C, Rabelero M, et al. Microstructured polyacrylamide hydrogels made with hydrophobic nanoparticles [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 270(1): 94-98.
- [10] Thévenot C, Khoukh A, Reynaud S, et al. Kinetic aspects, rheological properties and mechanolectrical effects of hydrogels composed of polyacrylamide and polystyrene nanoparticles [J]. *Soft Matt*, 2007, 3(4): 437-447.
- [11] Soddemann M, Richtering W. Hydrogels filled with thermosensitive microgel particles[J]. *Prog Colloid Polym Sci*, 2004, 129: 88-94.
- [12] Zhang X Z, Chu C C. Fabrication and characterization of microgel-impregnated, thermosensitive PNIPAAm hydrogels [J]. *Polymer*, 2005, 46(23): 9664-9673.
- [13] Ward M M M, Asher S A. Poly (vinyl alcohol) rehydratable photonic crystal sensor materials [J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(8): 1-8.
- [14] Asher S A, Kimble K W, Walker J P. Enabling thermoreversible physically cross-linked polymerized colloidal array photonic crystals [J]. *Chem Mater*, 2008, 20(24): 7501-7509.
- [15] Chen Q, Liu X G, Yang Q B, et al. Low cationic proportion ampholytic polymer: Synthesis, solution properties and interaction with anionic surfactant [J]. *Polym Bull*, 2008, 60(4): 545-554.
- [16] Li P, Zhu J M, Sunintaboon P, et al. New route to amphiphilic core-shell polymer nanospheres: Graft copolymerization of methyl methacrylate from water-soluble polymer chains containing amino groups [J]. *Langmuir*, 2002, 18(22): 8641-8646.

(责任编辑 岳臣, 张军)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿:www.kjdb.org。