• 研究论文 •

pH 敏感水凝胶聚甲基丙烯酸超声合成

刘炜涛^a 刘学文^a 朱 沈^a
刘忻沂^a 韩国志^{*,a,b}

(^a 南京工业大学理学院应用化学系 南京 210009)
(^b 东南大学生物电子学国家重点实验室 南京 210096)

摘要 在超声作用下,以甲基丙烯酸为原料, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸钾为引发剂,自由基引发聚合制备了 pH 敏感水凝胶聚甲基丙烯酸,采用红外光谱(FT-IR)和扫描电镜(SEM)对水凝胶分子结构与性能进行表征.在此基础上,重点研究了超声合成对于水凝胶的溶胀性能、消溶胀性能等性质的影响.实验结果表明,超声作用下合成的聚甲基丙烯酸水凝胶溶胀动力学性能以及响应灵敏性均优于常规合成方法.

关键词 超声; pH 敏感; 聚甲基丙烯酸; 水凝胶; 合成

Ultrasonic Synthesis of pH-Sensitive PMAA Hydrogel

Liu, Weitao^a Liu, Xuewen^a Zhu, Shen^a
Liu, Xinyi^a Han, Guozhi^{*,a,b}

(^a Department of Applied Chemistry, College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)
(^b State Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract Using methacrylic acid as starting materials, *N,N'*-methylene bisacrylamide as a crosslinker and potassium persulfate as initiator, pH sensitive poly(methacrylic acid) (PMAA) hydrogel was synthesized by free radical polymerization under ultrasonic radiation. The molecular structure and chemical properties of hydrogel were characterized by IR and SEM. On this basis, impact of ultrasonication on swelling-deswelling of hydrogel was emphatically studied. Experimental results indicated that intelligent hydrogels prepared by ultrasonic synthesis have higher equilibrium swelling ratio and faster response comparing to traditional methods.

Keywords ultrasonic; pH sensitive; poly(methacrylic acid) (PMAA); hydrogel; synthesis

水凝胶是一种在水中能够溶胀并保持大量水分而又不能溶解的交联聚合物.水以键合水、束缚水和自由水等形式存在于高分子网络之中而失去流动性,使水凝胶柔软而能保持一定的形状^[1].根据水凝胶对外界刺激的响应情况可分为传统水凝胶和智能水凝胶两大类.传统水凝胶对环境(如温度或 pH 值等)的变化不敏感,智能水凝胶又常称为环境敏感性水凝胶,是指自身能感知

外界环境(如温度、pH 值、光、电、压力等)微小的变化或刺激,并能产生相应的物理结构或化学性质变化的一类高分子水凝胶^[2,3].这种可与外界交换能量和信息并作出响应的特性,使智能水凝胶在柔性执行元件、微机械、药物释放体系、分离膜、生物材料等方面有着巨大的应用前景^[4,5].

pH 敏感性水凝胶是对环境 pH 值改变能做出响应

* E-mail: han@njut.edu.cn

Received July 26, 2011; revised September 9, 2011; accepted October 9, 2011.

Project was supported by the China Postdoctoral Science Foundation (No. 20100481084) and Jiangsu Province Postdoctoral Science Foundation (No. 1002006C).

中国博士后基金(No. 20100481084)及江苏省博士后基金(No. 1002006C)资助项目.

的一种智能水凝胶,理想的水凝胶材料,应该具有较大的溶胀率以及快速和显著的敏感性能^[6-8]。但是传统方法合成的 pH 敏感水凝胶溶胀性能以及响应灵敏度有所欠缺。本工作在传统自由基聚合基础上,创新性地引入超声作用,利用超声的空化冲击波效应对水凝胶形成过程中微结构的影响,合成了 pH 敏感水凝胶聚甲基丙烯酸。实验结果表明,与传统方法相比,采用超声法合成的 pH 敏感水凝胶具有较高的溶胀率和动力学性能。具有较大的应用前景。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

α -甲基丙烯酸(AR, 上海凌峰化学试剂有限公司), N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(BIS)(AR, 天津市化学试剂研究所), 过硫酸钾(AR, 上海凌峰化学试剂有限公司)。以上试剂使用前经纯化处理。

恒温水浴锅(R201, 上海申胜生物有限公司), 电热鼓风干燥箱(DHG-9055A, 上海一恒科技有限公司), 电子天平(FA/JA, 上海越平科学仪器有限公司), 实验室 pH 计(PHS-25, 上海今迈仪器仪表有限公司), 超声反应器(KH3200B, 昆山禾创超声仪器有限公司), 扫描电镜(S-3000N, 日本日立公司), 红外光谱仪(AVATAR 370, 美国 Thermo Nicolet 公司), 冷冻干燥仪(LPHA 1-2, 德国 Christ 公司)。

1.2 聚甲基丙烯酸水凝胶的超声合成

向反应器中依次加入 8 mL 蒸馏水、2.7 mL 无水乙醇、4 mL 甲基丙烯酸、一定量交联剂 BIS, 混合均匀。通入氮气, 加入 0.04 g 过硫酸钾, 超声作用(超声频率 40 Hz, 功率 150 W)下合成, 反应控制在 50 °C, 待凝胶形成后取出。产物为无色透明状凝胶。

同时做对照实验, 在非超声作用下, 自由基引发聚合制备 pH 敏感水凝胶。

1.3 聚甲基丙烯酸水凝胶的纯化

新制得的聚甲基丙烯酸水凝胶, 其中含有未反应的甲基丙烯酸、乙醇、过硫酸钾等杂质, 必须首先纯化, 才能准确研究凝胶的 pH 敏感性。将新制备的凝胶先用水洗, 除去表面未反应单体等杂质后, 把凝胶切成 1 cm² 左右的小块, 置于蒸馏水浸泡, 每天更换蒸馏水, 3 天后置于 40 °C 烘箱中烘干。

1.4 聚甲基丙烯酸水凝胶溶胀度的测定

准确称取一定的甲基丙烯酸水凝胶, 放入一定 pH 值的水溶液中, 观察溶液的 pH 值变化, 直到 pH 值恒定。取出, 用滤纸轻轻吸干水凝胶表面的水分, 快速称重。

然后将凝胶放回原溶液中, 间隔一定时间后, 再重复以上步骤称重, 直至重量恒定为止, 此时的凝胶质量即为恒定 pH 值下的凝胶溶胀质量。凝胶溶胀平衡后测其溶胀度(SR)。用下式表示:

$$SR = (m_d - m_s) / m_s$$

其中, m_s 为干凝胶的质量, m_d 为平衡时水凝胶的质量。

2 结果与讨论

2.1 聚甲基丙烯酸红外光谱分析

图 1 是水凝胶的红外谱图。从图中可以看出, 在 1675~1640 cm⁻¹ 的 C=C 特征吸收峰没有出现, 表明单体已经聚合完全。3455 cm⁻¹ 处有宽的吸收峰, 为羧基的 OH 的伸缩振动; 1715 cm⁻¹ 处的吸收峰为羧基的 C=O 伸缩振动; 1390 cm⁻¹ 处的吸收峰为羧基的 C—O 伸缩振动; 966 cm⁻¹ 处的吸收峰为羧基上的—OH 面内振动。

图 1 聚甲基丙烯酸红外图谱

Figure 1 IR spectrum of PMAA

2.2 聚甲基丙烯酸水凝胶形貌表征

图 2 为纯化后再经冷冻干燥的 pH 敏感水凝胶的扫描电镜图, 图 2a 和图 2b 分别为超声作用和非超声作用下, 交联剂为 1% 的聚甲基丙烯酸水凝胶。从图中可以看出, 超声作用下形成的凝胶, 冷冻干燥后, 可以明显观测到微米尺寸的连续孔洞, 结构疏松。而非超声作用下形成的水凝胶, 冷冻干燥后, 显示一定的层状坍塌结构, 观察不到多孔疏松结构。说明超声作用下, 超声波的空化作用, 水凝胶更容易形成致密连续的孔洞微结构。

2.3 聚甲基丙烯酸水凝胶的 pH 敏感性

通过测量不同 pH 值条件下, 水凝胶的平衡溶胀度来分析水凝胶的 pH 敏感性能。图 3 为不同 pH 值下, 超声合成和非超声合成的聚甲基丙烯酸水凝胶相应平衡溶胀度随 pH 变化的曲线, 实验结果显示, 超声与非超

图2 (a)超声合成和(b)传统合成的甲基丙烯酸水凝胶的 SEM 照片

Figure 2 SEM images of (a) ultrasonic synthesized and (b) traditional synthesized PMAA

声样品的平衡溶胀度均随 pH 的增大而增大。在酸性溶液中, COOH 根较为稳定, 羧基之间形成的氢键而使网状水凝胶成收缩状态, 分子链相距较近, 所以溶胀率较小。而中性至碱性溶液中, COOH 离解成 COO^- , 静电排斥使水凝胶内部的网络膨胀, 使其溶胀率逐渐增大。

当交联剂 BIS 用量为 1% 时, 在酸性条件 $\text{pH}=1$ 时, 传统方法合成的水凝胶的平衡溶胀率 $\text{SR}=11\%$, 超声条件下合成的水凝胶 $\text{SR}=13\%$ 。当在碱性条件 $\text{pH}=8$ 时, 传统方法合成水凝胶的 $\text{SR}=25\%$, 而超声合成水凝胶的 $\text{SR}=45\%$ 。超声作用大大提高了水凝胶的敏感性和溶胀度。原因在于超声作用下, 水凝胶致密连续的孔洞结构, 更有利于水分的进出和提高水凝胶在溶胀过程中对水的容纳量。

当交联剂用量 BIS 为 3% 时, 随着 pH 的增加, 传统方法合成的水凝胶 SR 从 5% 左右增加到 10% 左右, 超声合成的水凝胶 SR 从 6% 左右增加到 20% 左右。超声样品的平衡溶胀度略高于非超声样品。原因在于交联剂用量增大时, 高分子链自由度降低, 距离较近, 网络结构伸缩性能降低, 超声作用对水凝胶微结构影响较小。

2.4 聚甲基丙烯酸水凝胶的溶胀及消胀性能

图 4 为不同交联剂含量水凝胶在不同 pH 条件下的溶胀动力学曲线。实验结果显示, 超声作用对于聚甲基丙烯酸达到平衡溶胀状态所需的时间没有明显影响。

图3 不同交联剂含量聚甲基丙烯酸的 pH 敏感性[(a) 1% BIS; (b) 3% BIS]

Figure 3 pH-sensitivity of PMAA with different contents of crosslinker [(a) 1% BIS; (b) 3% BIS]

BIS 为 1%, $\text{pH}=4$ 时, 超声与非超声样品达到溶胀平衡态均需 3~4 d。BIS 为 1%, $\text{pH}=8$ 时, 超声与非超声样品达到溶胀平衡态均需 4~5 d。BIS 为 3%, $\text{pH}=4$ 时, 超声与非超声样品达到溶胀平衡态均需 2~3 d。BIS 为 3%, $\text{pH}=8$ 时, 超声与非超声样品达到溶胀平衡态均需 2~3 d。在溶胀开始的前 24 h 内, BIS 为 1% 时, $\text{pH}=4$ 的超声与非超声样品溶胀度分别上升至 13% 和 8%, $\text{pH}=8$ 的超声与非超声样品溶胀度分别上升至 22% 和 13.5%; BIS 为 3% 时, $\text{pH}=4$ 的超声与非超声样品溶胀度分别上升至 6% 和 4.5%, $\text{pH}=8$ 的超声与非超声样品溶胀度分别上升至 17% 和 7.5%。由此表明, 在溶胀的前期, 不同的交联剂含量, 超声样品的溶胀速度均大于非超声样品。其原因可能主要是超声作用使凝胶的网孔变大, 网络结构膨胀, 溶胀速度提高。

图 5 为聚甲基丙烯酸水凝胶的消溶胀动力学曲线。由于 $\text{pH}=1$ 时, 羧基基团的亲水性降低, 呈非解离状态 COOH, 此时羧基之间将形成氢键而使网状的聚丙烯酸水凝胶呈收缩状态。将在 $\text{pH}=7$ 时达到完全溶胀平衡

图4 聚甲基丙烯酸的溶胀动力学曲线

Figure 4 Swelling kinetics of PMAA

(a) 1% BIS, pH=4; (b) 1% BIS, pH=8; (c) 3% BIS, pH=4; (d) 3% BIS, pH=8

图5 pH=1 时, 聚甲基丙烯酸的消溶胀曲线[(a) 1% BIS; (b) 3% BIS]

Figure 5 Deswelling kinetics of PMAA [(a) 1% BIS; (b) 3% BIS]

的样品浸入 $pH=1$ 的溶液几分钟内, 水凝胶快速收缩. 由图 4a 可见, BIS 为 1% 时, 超声样品与非超声样品达到消溶胀平衡状态的时间均为 1 h 左右. 由图 4b 可见, BIS 为 3% 时, 超声样品与非超声样品达到消溶胀平衡状态的时间均为 40 min 左右.

BIS 为 1% 时, 最终超声样品的保水率为 5%, 非超声样品的保水率为 23%; BIS 为 3% 时, 最终超声样品的

保水率为 29%, 非超声样品的保水率为 52%. 由此表明, 超声作用对于水凝胶的消胀性能也有很大的促进. 超声作用形成的致密连续的孔洞有利水分的进出.

3 结论

采用超声法合成了 pH 敏感水凝胶聚甲基丙烯酸,

对其溶胀与消溶胀性能进行了全面的表征, 实验结果显示, 碱性条件下, 平衡溶胀率可达 45%, 显著超过普通水浴法制备的水凝胶平衡溶胀度. 此外, 超声作用对于水凝胶消胀性能也有很好的改进. 具有较大的应用前景.

References

- 1 Li, Z.-J.; Wang, Z.-W.; Song, H.-L. *J. Chem. Ind. Eng.* **2006**, 27, 6 (in Chinese).
(李志军, 王振武, 宋宏立, 化学工业与工程技术, **2006**, 27, 6.)
- 2 Hoffman, A. S. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1990**, 3, 220.
- 3 Zhai, M.-L.; Ha, H.-F. *Polym. Bull.* **1999**, (2), 37.
- 4 Wu, S.; Jorgensen, D. J.; Skaja, A. D.; Williams, J. P. *Prog. Org. Coat.* **1999**, 36, 21.
- 5 Eder, L. M.; Angel, L. C.; Jose Manuel, C. B.; Karl, F. A. *React. Funct. Polym.* **2007**, 67, 67.
- 6 Liu, S.-X.; Fang, Y.; Liu, M.-Z.; Wang, M.-Z.; Wang, Z.-R. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 1575 (in Chinese).
(刘守信, 房喻, 柳明珠, 王明珍, 王转绒, 化学学报, **2006**, 64, 1575.)
- 7 Liu, S.-X.; Zhang, Z.-Y.; Fang, Y.; Wang, H.-X.; Chen, F.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 1910 (in Chinese).
(刘守信, 张朝阳, 房喻, 王焕霞, 陈奋强, 化学学报, **2009**, 67, 1910.)
- 8 Jiang, Y.; Liu, S.-X.; Fang, Y.; Wang, Y.-J.; Chen, F.-Q.; Zhang, Z.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 2437 (in Chinese).
(姜宇, 刘守信, 房喻, 王忆娟, 陈奋强, 张朝阳, 化学学报, **2007**, 65, 2437.)

(A1107261 Zhao, C.)