

磁性半互穿网络智能水凝胶的合成及性质评价

蒋山泉, 邓小红, 李 强, 凌立新, 孙向卫*

(重庆文理学院水环境修复重点实验室, 重庆 402160)

摘要:以甲基丙烯酸(MAA)、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)、丙烯酰胺(AM)为原料, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 利用 IPN 技术并结合磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 增强剂, 在水溶液中制备了半互穿网络水凝胶(PMAA/PAM-NIPAAm/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 研究了水凝胶的溶胀性、热稳定性和电磁性。实验表明, 水凝胶形成稳定的 IPN 互穿网络结构且该水凝胶具温度、pH 双重敏感性和顺电磁性。所合成的水凝胶在低临界溶解温度 31℃ 以下, 具有明显正向温敏性, 高于此温度, 水凝胶的温度敏感性会逐渐减弱。产品成功克服了 NIPAAm 类水凝胶的温缩性。

关键词: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 半互穿网络; 温敏性; pH 响应

引言

环境敏感型水凝胶, 又称智能性水凝胶, 是一类仿生功能材料, 主要由亲水网络和大量的水组成, 当水凝胶外界环境(如 pH、温度、光强度、溶液离子强度、电场强度等物理或化学因素)发生变化时, 其物理形态或化学结构随之发生明显变化。科学工作者对水凝胶材料作了大量研究, 在药物递送、神经生物电子器件、组织工程、生物胶水、3D 打印、吸附分离等领域成果颇丰^[1~4]。其中, pH 和温度敏感水凝胶尤为突出。

pH 敏感水凝胶的溶胀度根据环境介质 pH 变化而发生相应的变化。pH 敏感水凝胶通常带有大量亲水功能基团, 如羧酸基、胺基、磺酸基等, 当外部环境 pH 值发生变化时, 水凝胶内发生非共价作用, 如吸附、静电、氢键、主客体作用, 进而体积产生相变和溶胀变化。根据环境温度变化, 温度敏感型水凝胶的溶胀率可以发生相应的响应。这种水凝胶也是目前关注较多的一类水凝胶。由于一些温度敏感性水凝胶的凝胶温度与人体体温接近, 因而可以将这一特性常应用于神经生物电子器件。温度敏感水凝胶在温度低于相变温度时, 凝胶处于膨胀状态或透明状态; 当温度高于相变温度时, 水凝胶处于收缩状态或坍塌状态, 凝胶由亲水向疏水转变, 这个相变温度称之为最低临界溶解温度(lower critical solution temperature, LUST)^[5]。PNIPAAm 的最低临界溶解温度约为 33℃。温敏水凝胶的研究以聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)的均聚物、共聚物为主, 在这类凝胶中存在氢键和亲疏水的平衡, 凝胶的溶胀度/透光率在 LCST 附近随着温度的升高而突跃式的减小。但有两个问题需克服: (1) NIPAAm 自聚产物在 LCST 以上呈棉花状, 并且其吸水性, 强度变差, 在外力作用下易破碎, 而互穿网络 and 无机交联剂的使用可以弥补聚合物强度的缺失; (2) NIPAAm 的聚合物在 LCST 附近的温缩性, 在实际应用中意义不大, 需要避免。本研究希望通过加入富含亲水基团单体与 NIPAAm 共聚来解决。

近年来, 为了克服传统水凝胶机械性能的缺陷, 人们相继开发并合成了多种高强度网络水凝胶, 代表性的有拓扑水凝胶、纳米复合水凝胶、双网络水凝胶、大分子微球水凝胶、离子键-共价键杂化交联水凝胶

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.02.006

收稿: 2019-03-21; 修回: 2019-12-01;

基金项目: 重庆高校创新团队建设计划项目(CXTDX201601037), 重庆永川科委科技专项(基于“海绵城市”理念的雨水/污水处理及再利用技术示范 YCSTC, 2016CB7002);

作者简介: 蒋山泉, 副教授, 从事应用化学方面的研究;

* 通讯联系人: 孙向卫, 博士, E-mail: sunxiangwei@126.com.

等等。其中,使用磁性无机纳米粒子作为多功能交联剂制备的纳米复合水凝胶,由于具有制备方法简单,力学性能优异,响应速度快等优势,受到了研究者的广泛关注^[6,7]。磁性水凝胶是对外加磁场具有响应特性的一类智能水凝胶。正是这种对外加磁场的感知和响应功能,以及特有的灵敏性和渗透性,使得磁性水凝胶已经在药物传送、组织工程、离子吸附、蛋白质分离工程等方面日益发挥重要作用。磁性水凝胶一般是由聚合物基质和磁性组分构成。赋予水凝胶磁性的功能组分多为具有磁性的无机微粒,如 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等金属氧化物^[8,9]。本文将磁性组分使用超声波分散与聚合物基质复合以制备磁性水凝胶。

互穿网络聚合物简称 IPN 或 INPS,由两种或两种以上的高分子材料通过网络相互渗透缠结而成的一类特殊聚合物。两种组分网络之间没有化学键合,各聚合物相对独立性。这种相互既独立又依赖的性质是 IPN 水凝胶的特点^[10]。IPN 是改善水凝胶应用性能尤其是力学性能的一种方法。分步聚合制备 IPN 水凝胶,即先聚合形成第一网络,在第一网络基础上聚合第二单体,形成第二网络,最后形成互穿网络^[11]。只在聚合第二单体时使用交联剂形成的互穿网络称为半互穿网络。

半互穿网络法是合成双重乃至多重敏感性水凝胶理想方法之一,本文采用两步法合成目标产物。第一步自由基聚合 P(MAA),第二步导入 AM、NIPAAm 和磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形成半互穿网络水凝胶,得到具有 pH 值和温度双重敏感性的材料 P(MAA)/P(AM-NIPAAm)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。该文进一步研究了水凝胶的温敏性、pH 响应、溶胀率、电磁性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂:*N*-异丙基丙烯酰胺(AR,NIPAAm); α -甲基丙烯酸(AR,MAA)天津市科密欧化学试剂开发中心);*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(AR,MBA);丙烯酰胺(AR,AM);纳米级 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;氢氧化钠(AR,NaOH); N_2 ;三重蒸馏水;过硫酸钾(AR, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$);无水乙醇(AR, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)。

1.1.2 仪器:恒温水浴锅;冷凝管;电动搅拌机;冷冻干燥机;真空烘箱;超声波振荡器;布氏漏斗及配套吸滤瓶。

1.2 半互穿网络 P(MAA)/P(AM-NIPAAm)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 水凝胶的制备

1.2.1 P(MAA)的制备 加入单体 MAA 20mL、引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.2g,200mL 蒸馏水于 250mL 三口烧瓶中。在 50℃ 的恒温水浴锅中三口烧瓶密闭搅拌,搅拌速率(300r/min),通入 N_2 15min 以脱氧,反应 4h。反应结束取出产品用蒸馏水和无水乙醇轮番洗涤,除去未反应的 MAA 单体和试剂,接着抽滤脱水。产物在 60℃ 下真空烘干,得到交联 P(MAA)样品,粉碎待用。

1.2.2 纳米磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 水溶液配制 将一定量的纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末加入蒸馏水,于 60℃,超声波处理 30min,制得纳米磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分散水溶液。

1.2.3 P(MAA)/P(AM-NIPAAm)/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 合成 在水凝胶模板中加入 0.5g NIPAAm,1g AM,引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.02g,交联剂 MBA 0.02g,再注入 20mL $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 水溶液,取 0.5g P(MAA)粉末加入,混合均匀并静止溶胀 24h;密闭状态下,加热至 50℃,发应 6h,取出产品,用蒸馏水冲洗 24h,抽滤;所得凝胶切为小块,部分冷冻干燥,部分粉碎研磨。水凝胶按 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在反应单体中含量不同,可分为五类:(1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,0%;(2) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,8%;(3) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,16%;(4) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,24%;(5) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,32%。

1.3 结构表征

1.3.1 结构表征 聚合物的结构采用红外光谱仪(产品用无水乙醇反复抽提、洗涤,重蒸水透析一周,研磨粉碎,用美国 NICOLET-15 型红外光谱仪,溴化钾压片)进行表征。

1.3.2 热重分析 用美国 TA 公司 Q500 热重分析仪。测量温度 30~700℃,升温速率 10℃/min, N_2 流量 30mL/min。

1.4 磁学性能

美国 Quantum Design 公司 MPMS (SQUID) XL-7 测试水凝胶磁学性能。

1.5 性能测试

溶胀性能:对烘干的水凝胶分别测试其在 pH=2、5、7、9、11 的缓冲液中的吸水溶胀性。准确称取一定质量干凝胶 m_0 , 并将其置于 2000mL 烧杯中, 加入 1000mL 待溶胀液体, 间隔一定时间取出凝胶, 用滤纸吸去凝胶表面水分, 称取溶胀后水凝胶的质量 m_t , 计算不同时刻水凝胶的溶胀比 $[SR=(m_t-m_0)/m_0]$, 绘制溶胀速率曲线^[12]。

2 结果与讨论

2.1 红外图谱分析

分析图 1 发现, 水凝胶样品在 1620cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰消失, 在 $1694、1549\text{cm}^{-1}$ 处附近出现了 $\text{C}=\text{O}、\text{N}-\text{H}$ 的吸收峰; 1390cm^{-1} 处的吸收峰为羧基的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动; 966cm^{-1} 处的吸收峰为羧基上的一OH 面内振动, 1384cm^{-1} 处有异丙基的特征吸收峰出现, 3415cm^{-1} 处有一个较强的 OH 伸缩振动峰。以上结果说明, 单体 AM、MBA、MAA、NIPAAm 发生了聚合反应, 互穿网络业已形成。

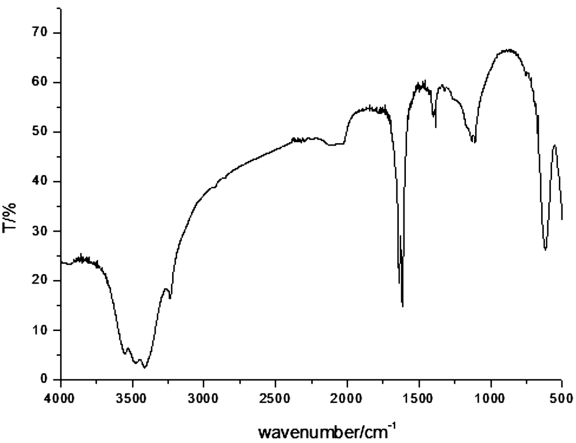


图 1 水凝胶红外谱图
Figure 1 IR spectrum of hydrogel

2.2 热失重分析

实验分别由 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 16% 样品进行测定, 结果见图 2。由图 2 可知, TG 曲线有两个向下突跃, 第一个突跃是水凝胶失水所致。样品的分解温度在 300°C 左右, 分解温度失重达 80% 时的温度为 388°C , 最大分解速度时温度为 452°C , 分解残渣率约为 20%。由图 2 可见聚合物结构较为完整, 残余物大多为不易热解的 Fe_2O_3 。DSC 曲线在 105°C 有一个弱吸收峰, 是样品失水, $400\sim 510^\circ\text{C}$ 之间出现几个突跃, 说明样品在热分解。HeatFlow 曲线在 $80\sim 610^\circ\text{C}$ 之间一直在上升, 表明样品吸收热量发生物理、化学变化; 在 610°C 有一个向下陡降, 表明化学分解结束。

2.3 凝胶表面形貌分析

从图 3 中可以看出, 冷冻干燥作用下形成的凝胶 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 8%), 面层褶皱, 结构疏松、致密。在 SEM 电镜下, 可以明显观测到微米尺寸的连续孔洞, 说明经过冷冻干燥的空化作用半互穿网络水凝胶更易形成连续、坚固的孔洞微结构。孔洞微结构增加比表面积, 宜于凝胶吸水膨胀。

2.4 半互穿网络凝胶溶胀性

图 4 是冷冻干燥的水凝胶在蒸馏水中的溶胀动力学曲线 (20°C), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量分别为 8%、16%、24%。由图 4 表明, 1h 以内水凝胶的溶胀速度较快, 超过 4h 溶胀速度减慢并趋于平衡, 4h 以后, 三种组分的水凝胶溶胀度在 7~12 之间。

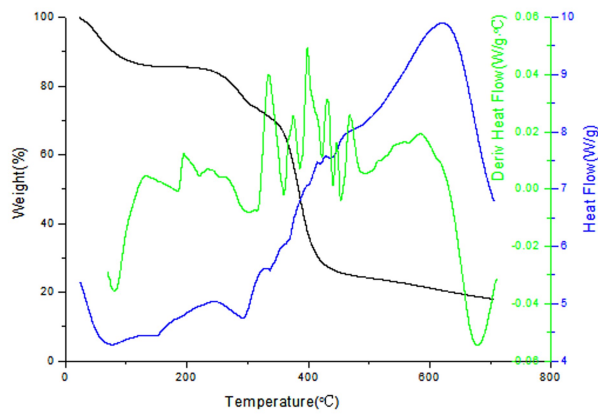


图 2 水凝胶热失重
Figure 2 TG of hydrogel

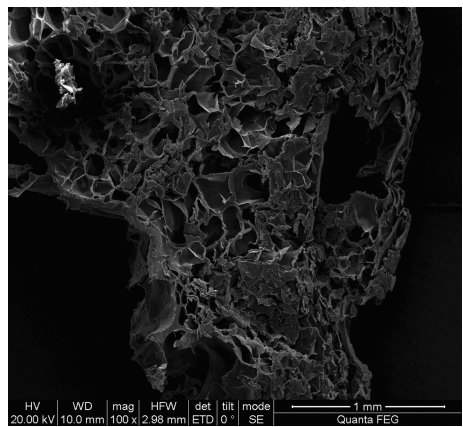


图 3 水凝胶电镜扫描图
Figure 3 SEM photographs of hydrogels

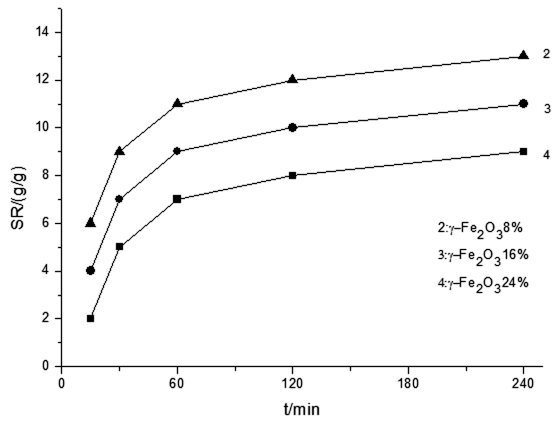


图 4 水凝胶溶胀曲线
Figure 4 Swelling kinetics of the hydrogels

在室温下,IPN 水凝胶网络中的亲水性基团水解作用为主流,IPN 水凝胶网络因水合作用,分子链呈扩张趋势,体积随之膨胀。水凝胶富含羧基,氨基使其具有向水介质扩张趋势,但高分子内氢键和分子

内交联存在使得这种扩张受到一定抑制。从上图可知 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量越高溶胀速率越慢,无机交联剂的存在对快速溶胀有一定阻碍作用。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的存在对凝胶具有交联作用,它是造成凝胶溶胀速率变慢的原因。

2.5 互穿网络凝胶温度敏感性

图5表明,低于 31°C ,水凝胶的平衡溶胀度均随着温度的上升而快速上升,显示出正向温度敏感特性;此后, $31^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 水凝胶的平衡溶胀度曲线略有下降,大致形成一个平台, 35°C 以后,水凝胶的平衡溶胀度随着温度的上升而缓慢上升。总体而言, 31°C 以上表现为溶胀的温度不敏感性,但消除了 NIPAAm 水凝胶特有的温缩现象。并且 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量越高溶胀度越高,温缩现象越不明显。

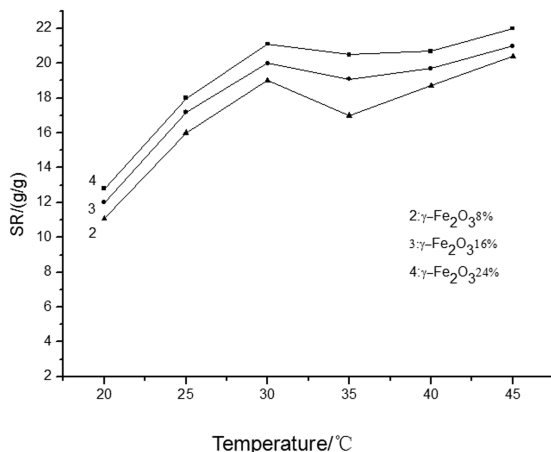


图5 温度对水凝胶溶胀的影响

Figure 5 Influence of temperature on swelling kinetics of the hydrogels

在 IPN 水凝胶中,两个组分网络之间相互纠缠却没有化学键合,各聚合物组分之间相互影响同时具有相对的独立性,保持各自的一些特殊性能。两种网络的互穿结果导致更高的机械强度和特有的溶胀性能。这种既相互独立又相互依赖的特性伴随 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 加入愈发明显。

出现这种现象的直接原因是 AM 和 NIPAAm 的共聚。外界温度在 LCST 以下时,凝胶网络中分子链上的亲水基团与水分子结合形成氢键,凝胶吸水体积溶胀。伴随温度的上升,这种水合作用导致的高分子链段空间扩展得以强化,表现为正向温敏性;但当温度提高至 LCST 时,水合离子电离加剧使得氢键纷纷断裂,高分子链间的疏水作用开始显现。高分子网络逐渐解体,高分子链由于疏水作用导致聚集。当高分子链上功能基团亲水作用小于疏水作用,凝胶同时有逐渐收缩趋势。

温度在 31°C 以下,第一种趋势为主,水凝胶表现为亲水溶胀;当温度上升到 31°C 后,第二种趋势逐渐加强,膨胀和收缩达到一定平衡,亲水作用和疏水作用共同作用的结果是温敏性丧失。

2.6 互穿网络凝胶 pH 敏感性

水凝胶中的 PMAA 网络富含羧基、氨基和疏水离子。凝胶内羧基、氨基的电离平衡、分子链上疏水离子的排斥作用以及凝胶内外平衡均与 pH 值有关。在 pH 较低时,羧基-氨基之间形成强的氢键缔合作用使得分子链处于疏水收缩的状态;而当 pH 升高,分子链间的氢键结构逐步解离使得分子链亲水舒展,表现出溶胀度的迅速升高。

pH 敏感性测试在酸碱缓冲溶液中进行($\text{pH}=2 \sim 11$)。由图6可知,凝胶具有 pH 响应性。凝胶在 pH 为 2、5、7、9、11 时的 SR 分别为 7、9、14、17、22;当介质 pH 较小时,凝胶网络中 $-\text{COOH}$ 几乎不电离,分子内和分子间氢键的存在导致凝胶呈收缩态,故溶胀度很小;当介质 pH 增大,凝胶亲水基团电离加强, $-\text{COOH}$ 逐步解离为 $-\text{COO}^-$,凝胶内部氢键缔合消解,凝胶链段向空间伸展。介质 pH 越大,电离程度越高,凝胶链间的排斥作用越强,凝胶网络由于亲水舒展从而溶胀度增大。此外,从上图可知, γ -

Fe₂O₃ 含量低的水凝胶 pH 敏感性较大。

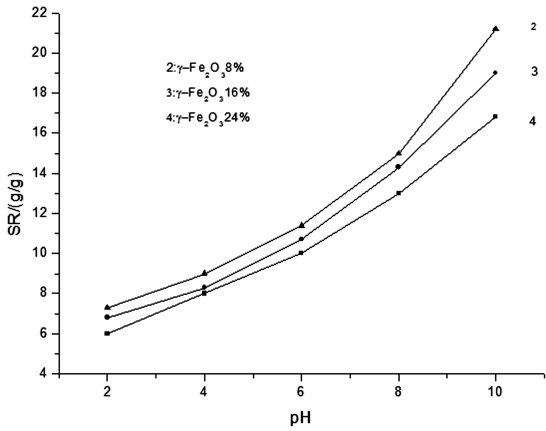


图 6 pH 对水凝胶溶胀的影响

Figure 6 Influence of pH on swelling kinetics of the hydrogels

2.7 磁学性能分析

使用美国 Quantum Design 公司 MPMS (SQUID) XL-7 超导量子干涉仪测量三种含量的水凝胶的磁化性能($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量分别为 8%、16%、32%)。

由图 7 可知,最大表观磁化强度为 0.35emu/g(5:32% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)。图 7 的磁化曲线也表明无磁滞现象,剩磁和矫顽力均为零。由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有超顺磁性,所以加入磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的水凝胶也表现为顺磁性。

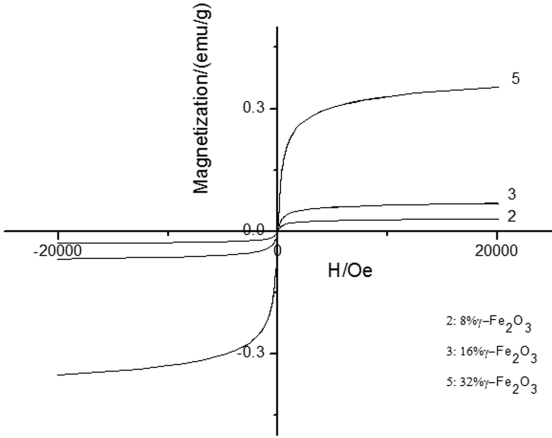


图 7 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量对水凝胶磁学性能影响

Figure 7 Influence of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ content on magnetic properties of hydrogel

3 结论

利用两步法互穿网络 IPN 技术,制备了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 增强的 NIPAAm-AM-MAA 三元半互穿网络型水凝胶。结构表征表明水凝胶形成完善的 IPN 结构,互穿网络结构稳定,孔洞致密;水凝胶热分解温度 390℃,分解的残渣为 Fe₂O₃ 固体。

性能评价表明,该水凝胶具有良好的 pH、温度响应性和顺磁性;在一定温度范围内,水凝胶具备正向温敏性,即低于 31℃ 为明显正向温敏性,高于此温度温敏性趋弱;由于半互穿网络和磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的结

合,该水凝胶克服了 NIPAAm 类水凝胶“温缩”特性即随着溶液温度的增大,水凝胶的溶胀度呈现出先增大后减小的趋势。

参考文献:

[1] Liu M J, Ishida Y, Ebina Y, et al. Nature, 2015, 517: 68~72.
[2] Xiao X C, Chu L Y, Chen W M, et al. Adv Funct Mater 2003,13: 847~852.
[3] Jiang M Y, Ju X J, Fang L, et al. ACS Appl. Mater. Inter, 2014, 6: 19405~19415.
[4] Juodkazis S, Mukai, Wakaki R, et al. Nature, 2000, 408: 178~181.
[5] 杨猛,等. 化工科技, 2015,23(1): 66~71.
[6] 相梅,贺昌城,汪辉亮. 物理化学学报, 2011, 27(5): 1267~1272.
[7] 李明会,王平华,刘春华,唐龙祥,张燕,丁佩,李亚平. 高分子材料科学与工程, 2015,31(1):180~190.
[8] 李旺,刘兵发,杜国平,刘宇,李颖毅,万军花. 材料导报, 2009, 23(14): 174~179.
[9] 姜立萍,房虎,杨海龙,柴凤英. 化工新型材料, 2016, 44(9): 104~107.
[10] 何春清,戴益群,张少平,等. 武汉大学学报:理学版, 2000, 46(1): 63~66.
[11] 张敏,李碧婵,陈良璧. 化工进展, 2015, 34(4): 1043~1048.
[12] 蒋山泉,李 强,孙向卫,凌立新. 高分子通报, 2018, 5: 73~78.

Synthesis and Characterization of both Temperature and pH
Sensitivity Magnetic Semi-IPN Hydrogel

JIANG Shan-quan, DENG Xiao-hong, LI Qiang, LING Li-xin, SUN Xiang-wei *

(Chongqing key Laboratory of Environment & Materials Remediation, Chongqing University of
Art and Sciences, Chongqing 402160, China)

Abstract:In this paper, MAA,NIPAAm,AM as monomer, γ -Fe₂O₃ as enhancers and MBA as crosslinking agent, semi-interpenetrating(semi-IPN) hydrogels PMAA/PAM-NIPAAm/ γ -Fe₂O₃ was prepared, by solution polymerization on 50℃. The swelling behavior, thermal properties and, magnetic properties were investigated. The test results showed that the hydrogels formed a stable IPN interpenetrating network structure and exhibited temperature sensitivity, pH sensitivity and paramagnetism. Below 31℃ the swelling ratios of the semi-IPN hydrogels increased with increasing of temperature, but above 31℃, the temperature sensitivity of the semi-IPN hydrogels slight decreased with increasing of temperature. However, the thermal shrinkage of NIPAAm hydrogels is successfully overcome.

Key words: γ -Fe₂O₃; Semi-IPN; Temperature sensitivity; pH sensitivity