

具有多重响应形状记忆和自修复两性离子聚合物的制备研究

王有朋*

(兰州石化职业技术学院石油化学工程学院, 兰州 730060)

摘要:以磺酸甜菜碱(SBMA)和2,3-二羟基甲基丙烯酸丙酯(GMMA)为共聚单体、硼酸为交联剂通过自由基聚合制备了一种两性离子聚合物,该聚合物表现出良好的温度、湿度多重响应形状记忆性能。氯化钠与磺酸甜菜碱之间静电屏蔽作用,降低形状记忆转变温度,使形变行为满足不同环境要求。动态硼酯键和可逆离子静电作用赋予了材料优异的自修复功能。本研究模拟两性离子聚合物作为伤口敷料通过湿度响应形状记忆行为实现对伤口位置紧密贴合的过程,为设计新型功能性伤口敷料提供新方法。

关键词:湿度响应;两性离子聚合物;形状记忆高分子;自修复;伤口敷料

引言

形状记忆聚合物(SMPs)在外部刺激下能从一个或多个临时形状转变为设计好的永久形状,SMPs具有形变量大、制备简单、原材料丰富等优势^[1,2]。SMPs是一种分子开关的交联聚合物,交联网络保持了SMPs网络变形前后的完整性,使材料在刺激下回复至永久形态,而分子开关决定了分子链的运动能力,来固定和释放变形。温度、光照、电场、磁场、溶剂、pH等方式可引发SMPs形状回复,其中水或溶剂响应的SMPs过程具有独特的响应机理,溶剂分子渗入聚合物网络,可作为增塑剂增加链的灵活性,促进形状回复^[3~5],作为重要功能材料,SMPs在生物、药物释放等领域获得了广泛应用^[6,7]。聚合物伤口敷料能够促进伤口愈合、防止感染、吸收过多分泌物^[8~10],理想的伤口敷料应具有较好的附着力,能与伤口处紧密接触,使用后容易去掉且不会对人体脆弱皮肤引起局部创伤,传统的包扎产品如医用敷料和绷带,较高的附着强度引起患者的疼痛^[11]。水凝胶敷料具有吸收和保持人体体液体积、湿润干燥组织、提高自清洁等优点,但机械强度低、易碎,通过化学反应获得附着力等问题不仅存在安全隐患,而且制备难度较高。因此,伤口敷料最大的挑战在于不仅具有良好的附着强度,而且使用后容易分离,不会对伤口产生损伤^[12~14]。

本研究以两性离子单体磺酸甜菜碱(SBMA)和2,3-二羟基甲基丙烯酸丙酯(GMMA)为共聚单体、硼酸为交联剂制备得到可逆交联的双网络两性离子聚合物材料,具有多重响应形状记忆功能。SBMA优异的抗蛋白吸附、抗生物膜生成、抗细菌粘附等使材料在生物技术、医疗等领域有一定应用前景^[15~17],高亲水性的聚磺酸甜菜碱(PSBMA)可吸收创面渗出的体液,使临时形状的敷料快速发生形状回复,实现敷料的紧密贴合,解决伤口敷料在应用中的不足。动态硼酯键和离子静电作用赋予材料室温下的自修复性能。无机盐对PSBMA分子链内与分子链间磺酸基团与季铵盐基团静电作用的屏蔽效应,降低共聚物玻璃化转变温度,实现对形状记忆性能的调控。

1 实验部分

1.1 实验原料

主要原料与试剂均为分析纯,使用前未经处理。甲基丙烯酰乙基磺基甜菜(SBMA),常州一品堂化

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.06.005

收稿:2019-08-24;修回:2020-03-19;

基金项目:甘肃省高等学校科研项目(2017A-161),国家自然科学基金项目(51803115),兰州石化职业技术学院科研项目(KJ2019-02);

作者简介:王有朋(1980-),男,博士,副教授,主要从事刺激响应聚合物研究;

* 通讯联系人,E-mail:wangyoupeng1@163.com.

学有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯,上海元吉化工有限公司;硼酸、氢氧化锂、过硫酸铵,国药集团化学试剂有限公司;四甲基乙二胺,成都艾科试剂有限公司;对苯二酚,天津天力化学试剂公司;氯化钠,天津科密欧化学试剂公司。

1.2 实验方法

1.2.1 动态力学分析仪和拉伸测试 动态粘弹谱仪(美国 TA 公司 Q800)拉伸共振模式测量样品室温(25℃)不同频率的储能模量、损耗模量和损耗因子等,频率范围 0.1Hz~100Hz。拉伸实验中拉伸速度 $5\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$,环境温度 25℃。

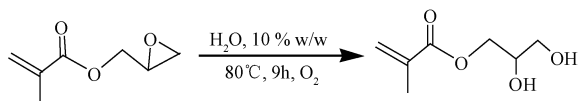
1.2.2 形状记忆测试 将直形条状样品加热至 T_g 温度以上,在外力下折叠成“L”直角型,室温下冷却固定成临时形状。形变后的样条再次被加热到软化温度以上并逐渐回复至初始形状。形状固定率和形状回复率通过记录各个阶段样条角度变化,并通过以下公式计算:

$$R_f(\text{固定率}) = \theta_i / \theta_d \times 100\%; R_r(\text{回复率}) = (\theta_i - \theta_f) / \theta_i \times 100\%$$

其中 θ_d 固定形状的角度, θ_i 为记忆临时形状的角度, θ_f 为最终恢复的角度。

1.2.3 自修复测试 将条状样品中间切开,新鲜断面紧密贴合在一起并施以轻微外力,在室温下自然修复一定时间后,通过拉伸测试对比材料修复前后的修复率。

1.3 单体 2,3-二羟基甲基丙烯酸丙酯(GMMA)的制备



将 14.2g(0.1mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),127.8g 去离子水(10% w/w)和 71.1mg 对苯二酚(0.5%(wt))加入带有冷凝管的圆底烧瓶中。在磁力搅拌下初始乳液在 80℃搅拌 9h 后成为均相水溶液,旋转蒸发混合液中水分,用中性三氧化二铝除去阻聚剂,最后得到淡黄色液体,产率 93%^[18]。¹H-NMR(400MHz,CD₃OD): δ 6.05~6.02(*m*,1H)归属=CH₂,5.64~5.59(*m*,1H)归属=CH₂,4.21~4.02(*m*,2H)归属—OCH₂,3.93~3.86(*m*,1H)归属 HO—CH,3.68~3.48(*m*,2H)归属 HO—CH₂,1.85~1.78(*s*,3H)归属—CH₃,结果与物质结构相符。

1.4 两性离子聚合物的制备

1.12g (4mmol)甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱(SBMA)、0.16g (1mmol)2,3-二羟基甲基丙烯酸丙酯(GMMA)、6.2mg (0.1mmol)硼酸和 4.2mg(0.1mmol)氢氧化锂置于密闭反应瓶中,加入 3.8mL 水搅拌溶解,置于冰浴降温后,加入 12.8mg 过硫酸铵(APS)和 25.6mg 四甲基乙二胺(TEMED)在冰浴搅拌分散 1 小时后常温下聚合。待体系黏度增大后倒入一定尺寸的聚四氟乙烯模板中继续静止反应 24h,缓慢升温挥发组分中水分,得到淡黄色固体样条。

2 结果与讨论

两性离子聚合物的合成、结构、形状记忆和自修复性能如图 1 所示。硼酯的化学交联点为聚合物提供稳定的网络,避免分子链形成过程中的相对滑移,网络的玻璃化转变决定材料应力固定和松弛。当样品加热到 T_g 以上或室温放置在潮湿环境中都会实现形状回复。硼酯键和 PSBMA 离子静电作用两种存在的动态相互作用赋予自修复性能。

2.1 动态力学分析和热致形状记忆

动态力学分析测试硼酯作为化学交联点的有效性,图 2a 展示硼酸交联前后储能模量 G' 和损耗模量 G'' 室温下随频率的变化趋势,硼酸未交联样品(蓝色)在整个扫描范围内损耗模量 G'' 值与储能模量 G' 接近,表现出粘弹体的本质特性。硼酸交联样品(红色)在扫描范围内储能模量值远大于损耗模量,体现硼酯交联弹性网络结构特征,PSBMA 链中离子静电作用力比硼酯键弱,它在形成中不储存应力,还伴随能

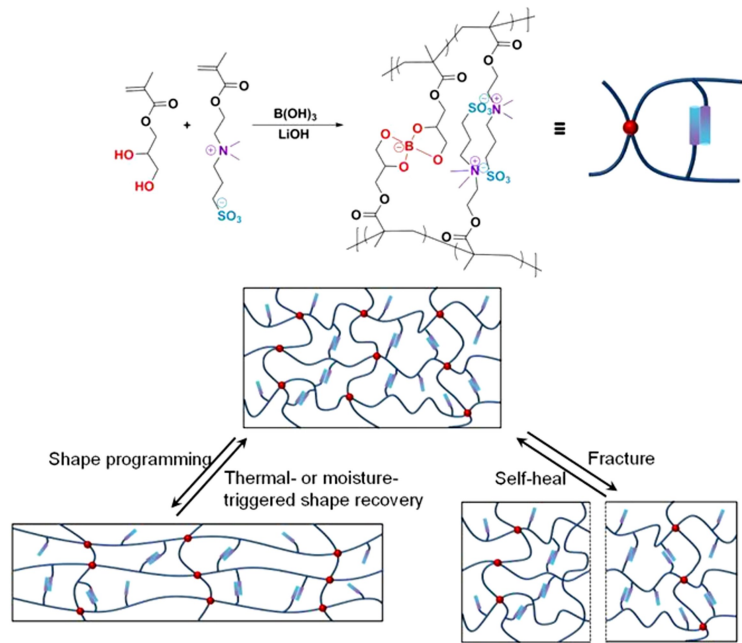


图 1 两性离子形状记忆聚合物分子结构、形状记忆和自修复性能示意图

Figure 1 Schematic illustration of the molecular structure, shape memory and self-healing processes of the zwitterionic shape memory polymer

量耗散,未交联样品在施加外力会出现明显的蠕变现象。图 2b 展示热致形状记忆行为过程,可以看出两性离子聚合物聚合物材料展现出优异的形状记忆性能,形状固定率与形状回复率都很高。

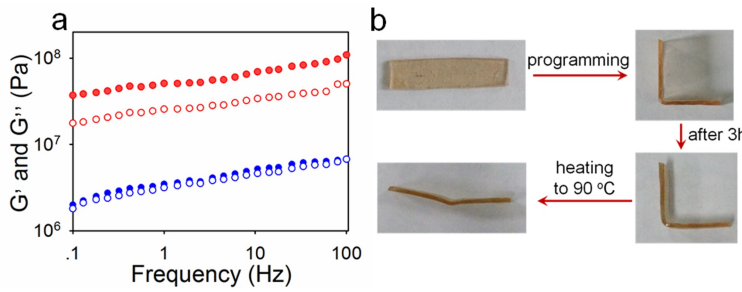


图 2 a) 硼酯交联(红色)和未交联(蓝色)两性离子聚合物的储能模量(G' , 实心标记)和损耗模量(G'' , 空心标记)室温下不同频率变化;b) 热诱导两性离子聚合物形状记忆行为

Figure 2 a) Storage modulus (G' , solid symbols) and loss modulus (G'' , open symbols) of synthesized zwitterionic shape memory polymers with (red symbols) or without (blue symbols) crosslinking of boron esters; b) Thermally activated shape memory behaviors of synthesized zwitterionic shape memory polymer

2.2 无机盐对聚合物性能影响

当加入小分子无机盐时,PSBMA 支链中的结合位点逐渐被正负离子占据,聚合物展示“反聚电解质行为”,如图 3a 所示,无机盐的电荷屏蔽作用使两性离子聚合物中的磺酸基团和季铵盐基团的自缔合被破坏,聚合物更容易软化,力学强度进一步降低,储能模量越来越低,聚合物形状记忆性能减弱。在 PSBMA-x 表示中,x 是 NaCl 相对于 1mol 的 SBMA 的掺杂摩尔量,图 3b 动态力学分析说明随着氯化钠含量的增加,损耗因子 $\tan\delta$ 的值明显增加,未加 NaCl 样品的玻璃化转变温度($\tan\delta$ 的峰值决定)为 73℃,随着掺杂量分别为 0.01M、0.1M、1M 时,对应玻璃化转变温度分别为 52℃、41℃和 31℃。室温下(25℃)储能模量和机械强度随着氯化钠含量增加明显降低(见图 3c)。不含氯化钠的样品硬而脆,随着

NaCl 含量的增加,材料变得越来越软且有弹性,无机盐减弱了 PSBMA 链间的离子相互作用,随着盐离子含量增加愈加明显,聚合物网络柔性增加。另一原因是盐离子的存在增加了聚合物网络的吸湿性,水分子会增大网络自由体积,从而减弱了离子相互作用,提高了高分子链的灵活性和网络弹性。图 3d、图 3e 展示了盐含量对形状记忆行为的影响,掺杂 NaCl 后聚合物 T_g 值、橡胶态和玻璃态间的模量差异都在降低,但形状固定率和回复率却没有显著降低,说明 NaCl 对形状记忆性能影响有限,形状固定率和回复率都在 85% 以上(在 $T_d = 90^\circ\text{C}$ 条件下)。因此,无机盐(如 NaCl)可以调控两性离子聚合物的形状记忆性能,以适应不同的环境要求。

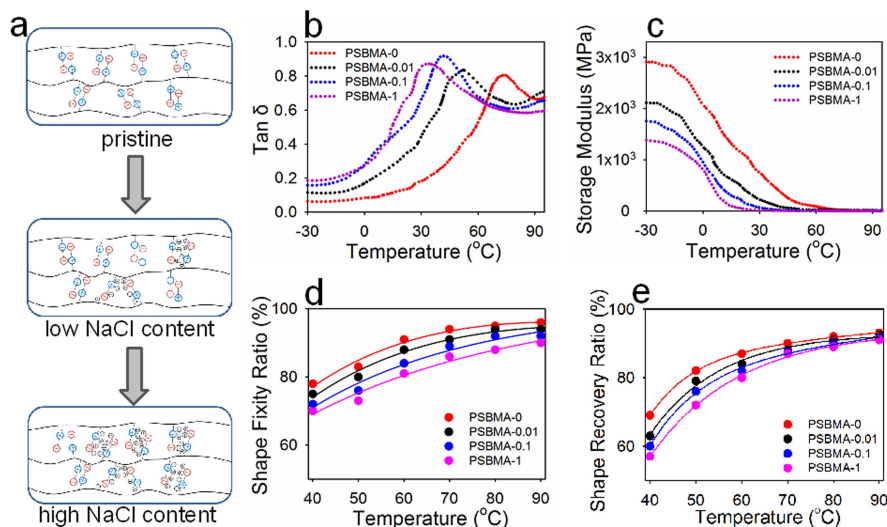


图 3 a) NaCl 对 PSBMA 网络结构影响示意图, b) 不同 NaCl 含量 PSBMA 储能模量, c) 损耗因子随温度变化曲线, d) 不同 NaCl 含量 PSBMA 不同温度下形状固定率, e) 形状回复率

Figure 3 a) A scheme showing the screen effect of NaCl in the PSBMA network, b) Tan Delta and

c) Storage modulus of PSBMA with different NaCl content obtained under temperature scan.

Effect of NaCl content on d) Shape Fixity ratio and e) Shape recovery ratio of PSBMA

2.3 不同湿度下形状记忆行为

PSBMA 链的亲水性使两性离子聚合物材料能从空气中吸收水分引起形状回复,将样品 PSBMA-0 伸长固定为临时形状,放置在空气或恒湿烘箱中研究在不同湿度条件下的回复行为,结果如图 4a 所示。样品可吸收水蒸气引起形状回复,在不同的湿度环境下形状回复行为存在显著差异,放置在空气中(30% 相对湿度)没有明显回复,在相对潮湿环境中(90% 相对湿度),样品相对于初始长度明显收缩。图 4b、图 4c 说明形状记忆行为对环境的湿度有明显的依赖性,在 30% 相对湿度下,样品吸收了相当于自身重量 2% 的水蒸汽,大部分应力都保持,在 70% 相对湿度和 90% 相对湿度环境下,样品能吸收 12% 和 15% 的水蒸汽,24h 后材料能逐渐回复到初始状态。从机理上分析被吸收的水分子相当于增塑剂,会降低材料的 T_g ,高含水量导致更低相转变温度,引起聚合物网络柔性增加,释放固定应力。

2.4 自修复性能

SMPs 在使用中不可避免遭受裂纹、刮擦等机械损伤,材料机械强度、形状记忆功能、使用安全性和稳定性会受到影响。本征型自修复材料受损时能自发地对损伤位置通过一定相互作用进行修复,材料的机械性能得到修复,提高材料使用安全性,延长使用寿命^[19]。两性离子聚合物动态硼酯键和离子静电作用能赋予材料自修复性能,自修复过程如图 5a 所示。不同盐含量两性离子聚合物自修复性能如图 5b-e 所示,几种样品在较长自修复时间下展示出较高自修复效率,充足修复时间(48h)的断裂强度在 0.9 ~ 1.3 MPa,断裂伸长率随盐含量增加而增大,修复效率则逐渐降低。相对于初始样品拥有较高的粘弹性,

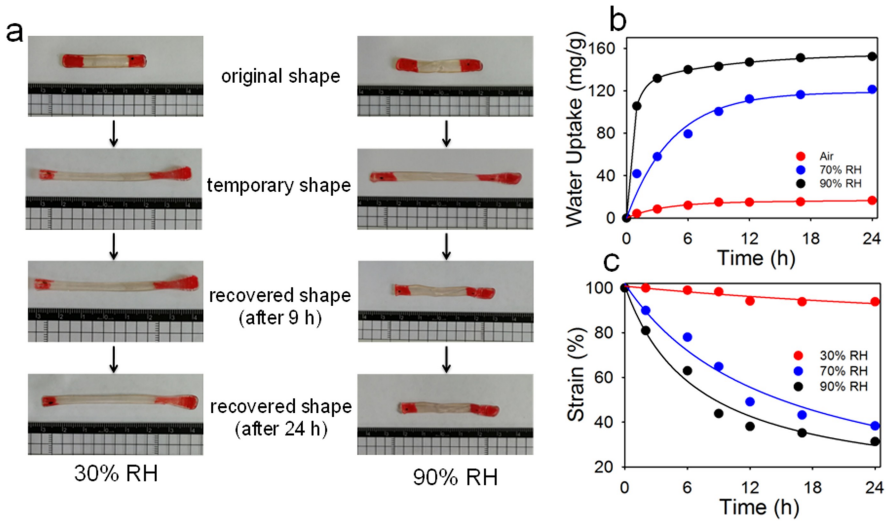


图 4 a) PSBMA-0 在空气(30% RH)和恒湿烘箱(90% RH)不同湿度诱导的形状记忆图片；
b) PSBMA-0 在不同湿度环境中吸湿曲线；c) 固定成临时形状的 PSBMA-0 不同湿度诱导的形状回复曲线
Figure 4 a) Pictures showing the shape memory process of PSBMA-0 activated by absorbing moisture in air (30% RH) or in environmental chamber (90% RH); b) Water absorption behaviors of PSBMA-0 under different environmental humidity; c) Moisture-induced contraction of PSBMA-0 with elongated temporary shapes under different environmental humidity

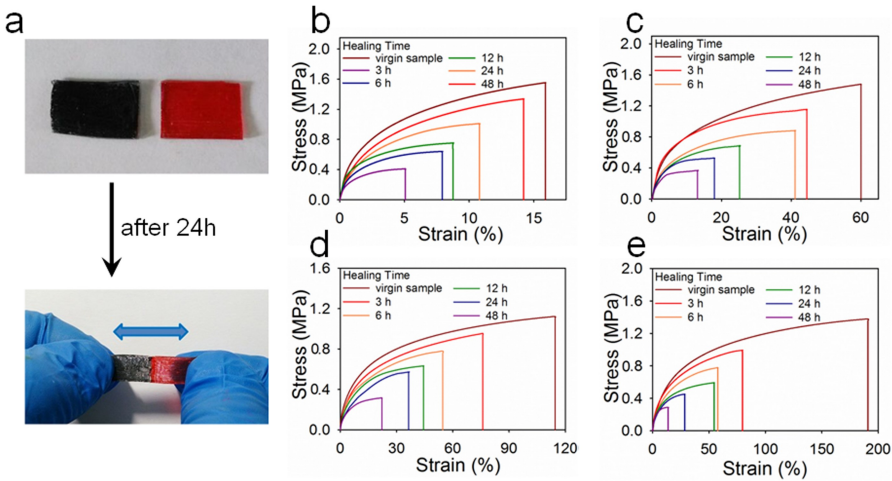


图 5 a) PSBMA-0 自修复过程图片. b-e) 不同 NaCl 含量的 PSBMA 室温不同时间自修复应力-应变曲线：
(a)0M, (b)0.01M, (c)0.1M, (d)1M
Figure 5 a) Pictures showing the self-healing process of PSBMA-0. b-e) Stress-strain curves of P(SBMA-GMMA) film with different NaCl:(b)0M, (c)0.01M, (d)0.1M, (e)1M at various healing times recorded at room temperature
修复样品应力-应变曲线重现性低, 样品逐渐断裂, 结果在相同外力下连接面逐渐分离并出现较低拉伸应力。

2.5 模拟伤口敷料的应用

本研究模拟两性离子聚合物作为伤口敷料应用过程如图 6 所示, 样品首先加工为圆环形初始形状, 按热致形状记忆扩大圆环呈现临时形状, 保证材料以合适尺度容易放置在伤口处位置, 随后在温度或湿度刺激下形状回复贴合并密封伤口(图 6d: 热蒸汽引起), 剩余未回复应力提供足够包扎外力。在实际应

用中,这种具有形状记忆的伤口敷料可由人体分泌液引发,再生组织与敷料紧密贴合,两性离子聚合物优异的抗粘附性使这种形状记忆敷料对伤口保持新鲜的环境,有效促进伤口愈合,防止感染。

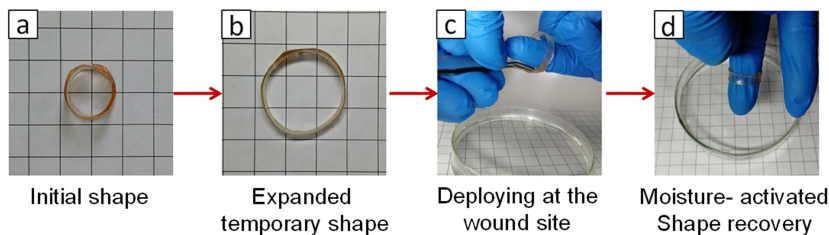


图 6 两性离子形状记忆聚合物 PSBMA-0 作为伤口敷料演示图:

(a)初始形状,(b)扩大后临时形状,(c)放置伤口位置并放入热蒸汽,(d)快速回复贴合伤口

Figure 6 A set of images demonstrating the deployment of zwitterionic shape memory wound dressing:

a) PSBMA-0 with an originally circular shape is programmed into a (b) temporary shape with a larger size, then c) it was deployed on the wound site of human body, d) the dressing quickly contracted and closely fitted through absorbing hot moisture

3 结论

本研究合成一种新颖的刺激响应聚合物,通过磺酸甜菜碱(SBMA)和 2,3-二羟基甲基丙烯酸丙酯(GMMA)共聚,磺酸交联的两性离子聚合物,具有优异的形状记忆和自修复性能。温度和湿度可引发形状记忆行为,盐离子的“反聚电解质行为”使两性离子聚合物的形状记忆性能容易调控。PSBMA 链的离子静电作用和动态硼酯键赋予材料自修复性能。基于 PSBMA 的亲水性和抗污染性能,本文演示了两性离子聚合物作为伤口敷料的应用过程,为设计新一代伤口敷料提供思想。

参考文献:

- [1] Lu W, Le X X, Zhang J W, et al. *Che Soc Rev*, 2017, 45:1284~1294.
- [2] Lowenberg C, Balk M, Wischke C, et al. *Chem Res*, 2017, 50: 723~732.
- [3] Qi X D, Yao X L, Deng S, et al. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2240~2249.
- [4] Wu T F, Frydrych M, O'Kelly K, et al. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 2663~2671.
- [5] Chen C M, Yang S. *Adv Mater*, 2014, 26: 1283~1288.
- [6] Wang Y J, Leng U S, Hsu H S. *ACS Biomater Sci Eng*, 2018, 4:1397~1406.
- [7] Wong Y S, Salvekar A V, Zhuang K D, et al. *Biomaterials*, 2016, 102: 98~106.
- [8] Zhao X, Wu H, Guo B, et al. *Biomaterials*, 2017, 122: 34~47.
- [9] Kamoun E A, Chen X, Eldin M S M, et al. *Arabian J Chem*, 2015, 8: 1~14.
- [10] Chen T, Chen Y, Rehman H U, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 33523~33531.
- [11] Costache M C, Qu H B, Ducheyne P, et al. *Biomaterials*, 2010, 31: 6336~6343.
- [12] Balakrishnan B, Mohanty M, Umashankar P R, et al. *Biomaterials*, 2005, 26: 6335~6342.
- [13] Kumar P T S, Lakshmanan V K, Anilkumar T V. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 2618~2629.
- [14] Murakami K, Aoki H, Nakamura S, et al. *Biomaterials*, 2010, 31: 83~90.
- [15] Ladd J, Zhang Z, Chen S, et al. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1357~1361.
- [16] Du J Z, Tang Y Q, Lewis A L, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:17982~17983.
- [17] Jiang S Y, Cao Z Q. *Adv Mater*, 2010, 22: 920~932.
- [18] Ratcliffe L P D, Ryan A J, Armes S P. *Macromolecules*, 2013, 46: 769~777.
- [19] Yang Y, Urban M W. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7446~7467.

Research on Multi-Responsive Shape Memory and Self-Healing Zwitterionic Polymer

WANG You-peng^{*}

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou Petrochemical College of Vocational Technology,
Lanzhou 730060, China)

Abstract: Sulfobetaine methacrylate (SBMA) is copolymerized with 2,3-dihydroxypropyl methacrylate (GMMA) in the presence of boric acid as crosslinking agent. The prepared material exhibits multi-stimuli responsive shape memory behaviors; it can rapidly recover to its initial shape upon heating, absorbing and moisture in humid environments. The shape memory effect can be well adjusted via incorporation of sodium chloride to induce the dissociation of electrostatic interactions between PSBMA chains, leading to reduced transition temperature and faster shape recovery rate. The dynamic nature of boron ester bonds and electrostatic interaction endows the material with effective and rapid self-healing ability. We also demonstrate the deployment process of the dressing that a sample with an initially circular shape can perfectly fit and tightly bound to the wound site after moisture-induced shape recovery. The proposed zwitterionic polymer can possibly extend the application scope of shape memory polymers and pave a new way for the design of wound dressings.

Key words: Moisture-responsive; Zwitterionic polymers; Shape memory polymers; Self-healing; Wound dressing