

快速响应温敏水凝胶研究进展

秦爱香^{1,2}, 吕满庚^{1*}, 刘群峰^{1,2}, 张平^{1,2}

(1 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 温敏水凝胶是一类具有广泛应用前景的高分子材料, 但是由于传统方法合成的水凝胶响应速率较慢因而限制了其应用, 因此近年来围绕提高传统水凝胶的响应速率做了大量研究工作。本文从几个方面综述了近年来快速响应的温敏水凝胶的研究进展, 并对有关现象进行了解释和说明。

关键词: 快速响应; 温敏水凝胶; *N*-异丙基丙烯酰胺

所谓温敏水凝胶^[1], 是指水凝胶的吸水(或溶剂)量在某一温度有突发性变化, 即溶胀比(所吸水或溶胀剂的量与干凝胶质量的比)在某一温度会突然变化, 此温度称为敏感温度。化学交联的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAA)水凝胶由于侧链中既含有亲水性的氨基又含有疏水性的异丙基而成为一种典型的温敏水凝胶。该水凝胶在较低临界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature, LCST)时显示出体积相转变^[2]。当溶胀温度低于 LCST 时, 凝胶吸水溶胀, 表现出亲水性; 而当温度高于 LCST 时, 凝胶收缩, 释放出几乎其吸收的全部水分, 由于网络结构中亲水/疏水平衡的破坏而形成坍塌的、去水化的疏水状态。以 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAA)为单体形成的均聚水凝胶或与其它单体形成的共聚水凝胶均有这样的特性, 它们这种对于温度敏感的特性引起了人们很大的兴趣。这种温敏水凝胶可广泛用于药物控制释放、酶的固定化、化学发动机设计、医疗诊断、化学反应控制、记忆元件开关、传感器和力化学转换器等^[3~6]。

温敏水凝胶的响应速率是评价其性能的最重要参数之一, 一般情况下都要求水凝胶具有快速的响应速率。但是, 由于传统方法合成的 PNIPAA 水凝胶响应速率较慢^[7], 考虑到某些特殊应用, 如人工肌肉、开关阀等, 因此提高 PNIPAA 水凝胶响应速率的研究具有重要意义。近几年来这方面的报道也越来越多^[8~52]。虽然国内已有很多关于温敏 PNIPAA 水凝胶的综述^[1, 5, 53~59], 但关于快速响应的温敏 PNIPAA 水凝胶的详细论述却很少。本文就近几年来国内外在该领域新的研究方法及取得的进展作简要介绍。

1 制备孔结构水凝胶

凝胶溶胀或收缩过程主要是高分子网络吸收或释放溶剂, 这是一个慢的扩散过程, 而且接近临界点时更慢。但对于一个具有相互连接的孔结构的网络来说, 溶剂的吸收或释放通过孔由对流产生, 这一过程比非孔凝胶中的扩散过程快。因此, 合成具有孔结构的水凝胶可以提高其响应速率。

1.1 使用成孔剂

Wu 等^[8]用羟丙基纤维素作为成孔剂在温度高于 LCST 下合成了大孔 PNIPAA 水凝胶, 与传统方法合成的 PNIPAA 水凝胶相比较, 大孔 PNIPAA 水凝胶具有较大的孔体积, 较大的平均孔尺寸, 较快的大分子渗透速度; 在温度低于 LCST 时有更高的溶胀比; 显示更快的去溶胀和再溶胀速率, 并且去溶胀速率特别快。Zhang 等^[9, 10]利用聚乙二醇(PEG)400 作为成孔剂制备了快速响应的温敏性 PNIPAA 水凝胶。Zhuo 等^[11]用不同分子量(2000~6000)的 PEG 作为成孔剂, 合成大孔的温度敏感性 PNIPAA 水凝胶, 极大改善了其溶胀和去溶胀性能, 并且讨论了 PEG 分子量和含量对大孔水凝胶响应动力学的影响。

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目;

作者简介: 秦爱香(1982-), 女, 中国科学院广州化学研究所高分子化学与物理专业硕士研究生, 研究方向是温敏性水凝胶的合成与研究。

* 通讯联系人。E-mail: mglu@mail.gic.ac.cn

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Chen 等^[12]用在反应过程中能生成气体 CO_2 的成孔剂 NaHCO_3 合成了具有较快的响应速率的超孔 PNIPAA 水凝胶, 由于气体的生成, 产生大量细腻的泡沫从而使得形成的水凝胶中形成大量相互连接的微孔, 超孔水凝胶的响应速率因此而得到显著提高。刘晓华等^[13]以不同粒径的 CaCO_3 为成孔剂, 合成了快速响应的温敏性 PNIPAA 水凝胶, 该水凝胶具有特殊的孔状结构, 孔径大小为几十微米, 在温敏溶胀或收缩时, 具有快速的响应速率, 在 10min 内的失水率可达 90%。Takeshi 等^[14]通过单体和交联剂在硅胶颗粒存在下共聚后进行酸处理以除去硅胶颗粒制备了多孔的 PNIPAA 水凝胶, 与传统的 PNIPAA 水凝胶相比, 该水凝胶的去溶胀速率显著增加, 并且很容易通过调节硅胶颗粒的含量来控制, 而水凝胶的溶胀不受多孔结构的影响。陈兆伟等^[15]以不同粒径的硅胶颗粒制备了多孔的 PNIPAA 水凝胶, 测定了不同温度下达到溶胀平衡时水凝胶的去溶胀机理及收缩凝胶的再溶胀, 结果表明, 相对于无孔凝胶, 多孔凝胶的溶胀性能有较大提高, 孔结构的存在大幅度提高了水凝胶的响应速率, 尤其是溶胀速率。

1.2 采用相分离技术

大孔水凝胶的制备除了可以采用适当的成孔剂来实现之外, 还可以利用温敏水凝胶在溶剂中的相分离技术或两者并用来实现。

Kabra 等^[16]采用相分离技术, 先将单体在 22℃下聚合 9min, 再在 37.9℃(在 LCST 以上)聚合 24h 合成了快速响应的 PNIPAA 水凝胶。Hoffman 等^[8]在相分离技术的基础上采用了一种新的方法制备了 PNIPAA 水凝胶, 他们将单体在 50℃下聚合并在反应接近终止时抽空反应器制备了大孔的 PNIPAA 水凝胶。Gotoh 等^[7]分别以 NIPAA 和 *N,N*-二乙基丙烯酰胺(DEAA)为单体, 在温度高于 LCST 时利用相分离技术, 通过自由基聚合合成了温敏性多孔 PNIPAA 和 PDEAA 水凝胶, 凝胶在 LCST 以下时溶胀, 降低温度, 溶胀程度增加。此外, 凝胶能够对温度的变化作出非常快速的溶胀或收缩响应, 且收缩速率比溶胀速率快得多。溶胀速率与凝胶的内部结构, 即微凝胶尺寸和孔体积密切相关。

Zhang 等^[18]利用混合溶剂(蒸馏水/冰醋酸)中的相分离技术合成了具有快速响应性的温敏性聚(*N*-异丙基丙烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯)水凝胶, 并且测定了其溶胀、去溶胀及再溶胀动力学。Zhang 等^[19, 20]在氧化还原聚合/交联反应中用水/丙酮作混合溶剂合成了快速响应的 PNIPAA 水凝胶, 与传统 PNIPAA 水凝胶相比, 该水凝胶在室温时的溶胀比要大得多, 而且去溶胀速率要快得多。Zhang 等^[20]认为在混合溶剂中进行聚合反应时, 高分子链很大程度地膨胀, 从而导致膨胀的结构以及在室温下凝胶在水中大的溶胀比。从熵角度来说, 在溶胀状态下膨胀的结构可能减少凝胶体系(包括高分子链及其周围的水分子)的总熵值, 这使得凝胶体系在温度升高时倾向于坍塌并且经历相分离。另一方面, 由于膨胀凝胶的大孔基质, 当温度在 LCST 附近变化时, 在收缩/再溶胀过程中水分子能很容易且快速地扩散出来/进去, Zhang 等^[21]在聚合和交联反应中以水/四氢呋喃作混合溶剂合成的 PNIPAA 水凝胶, 与传统方法合成的 PNIPAA 水凝胶相比, 具有非常快的去溶胀和再溶胀动力学, 这是由于该水凝胶具有孔之间相互连接的多孔结构以及非均相结构。

Zhang 等^[22]以水/四氢呋喃作混合溶剂通过共聚反应在温度敏感性 PNIPAA 水凝胶中以共价方式引入一种冠醚衍生物: 4'-烯丙基二苯并-18-冠-6(CE), 与传统 PNIPAA 水凝胶相比, P(NIPAA/CE)水凝胶在温度高于 LCST (50℃)时去溶胀速率显著变快。快速响应性能归因于在混合溶剂中共聚反应过程中形成了非均相结构。Zhuo 等^[23]以水/1, 4-二氧六环作混合溶剂以 NIPAA、丙烯酸(β -环糊精)(A-CD)及交联剂通过自由基聚合合成了具有快速去溶胀速率的新型温度敏感性 P(NIPAA/A-CD)水凝胶。由于混合溶剂是共聚物的不良溶剂导致水凝胶产生非均相的多孔结构。与传统 PNIPAA 水凝胶和在水中制备的 P(NIPAA/A-CD)凝胶相比, 该凝胶在温度低于 LCST 时有更高的溶胀比, 且当温度升高到 LCST 以上时在更短的时间内快速收缩到平衡状态。

Cheng 等^[24]以 NaCl 水溶液, Zhang 等^[25]以蔗糖水溶液, Zhang 等^[26]以葡萄糖水溶液为反应介质分别制备了大孔的温度敏感性 PNIPAA 水凝胶。与在水中制备的传统 PNIPAA 水凝胶相比, 这些凝胶在 LCST 以下的溶胀比更大; 在发生相转变时的响应速率更快。性能的改善分别由于无机盐 NaCl、蔗糖、葡萄糖的存在, 在聚合反应中发生相分离从而形成非均相的多孔结构。

Sayil 等^[27] 研究了大孔 PNIPA 的形成条件: 固定单体的起始浓度 (20% (wt)), 改变交联剂的浓度和反应温度, 结果发现交联剂的浓度过了一个临界浓度 (2% (wt) ~ 5% (wt)) 后, 网络结构从均相变为非均相; 进一步增加交联剂的浓度, 溶胀速率和网络的空隙度均得到提高, 多相 PNIPA 网络由直径为 0.1 ~ 0.5 μm 微球聚集成大的、不定型的非连续簇 (尺寸为几个微米), 当交联剂的浓度为 30% (wt) 时, 结构看起来像花椰菜 (典型的大孔网络)。如固定交联剂的浓度, 提高凝胶的制备温度 (从 9→50 °C), 则既增加了网络的溶胀速度又增加了网络的溶胀能力, 但总的空隙度降低。

2 合成共聚水凝胶

Gutowska^[28] 和 Kaneko^[29] 等合成的聚 (N-异丙基丙烯酰胺 / 丙烯酸) 水凝胶, 以及 Kaneko^[30] 和张先正等^[31] 合成的聚 (N-异丙基丙烯酰胺 / 丙烯酸) 水凝胶, 与传统的 PNIPA 水凝胶相比, 其去溶胀速率要快得多。传统的 PNIPA 水凝胶 (NG) 发生收缩失水时会在水凝胶表面形成一个较厚的疏水致密层, 阻碍内部水分子向外扩散。将亲水单体丙烯酸或丙烯酰胺引入到水凝胶骨架中, 提高了整个凝胶网络的亲水性, 会破坏这种疏水致密层的形成, 因此其去溶胀速率大为加快。Ebara 等^[32] 把 2-羧基异丙基丙烯酰胺 (CIPA) 引入温度敏感性的 PNIPA 水凝胶中制备了 P(NIPA / CIPA) 水凝胶, 与纯粹的 PNIPA 凝胶相比, 当温度轻微地升高到 LCST 以上时, 该凝胶非常快的收缩 (其体积在 60s 内减小了 5/6), 收缩速率随 CIPA 含量的增加而增加。Ebara 等认为该凝胶的敏感去溶胀行为是由于 CIPA 和 NIPA 的化学结构类似而在网络高分子链间维持强烈的疏水链的聚集。这种结构同源性使得随温度的升高, NIPA 和 CIPA 序列的异丙基丙烯酰胺基团链的聚集更容易。含有羧酸基团的官能化的温度敏感 PNIPA 水凝胶由于 CIPA 的存在而对温度的微小变化能够作出快速的、大的体积变化响应。

3 合成梳型接枝水凝胶

梳型接枝水凝胶由于接枝链的一端是自由的, 因此这种类型的水凝胶在受到外界刺激时容易坍塌或扩张, 具有快速响应性。

Yoshida 等^[33] 通过 NIPA 单体和 PNIPA 大分子在交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS) 存在下由自由基共聚合成了对温度变化具有快速的去溶胀响应的梳型接枝水凝胶 (PNIPA 接枝 PNIPA), 这些接枝的梳型侧链可以自由运动, 当升高温度时接枝链的疏水相互作用产生多个疏水核, 大大增强了交联链的聚集, 从而使去溶胀过程大为缩短 (由传统的一个多月缩短为大约 20min) (过程大致如图 1 所示)。

Kaneko^[34] 等用相同的方法合成了具有不同长度的接枝链 (PNIPA2900、PNIPA4000、PNIPA9000) 的温敏性梳型接枝水凝胶 (PNIPA 接枝 PNIPA, 分别记作 GG2900、GG4000、GG9000), 研究了不同长度的接枝链对水凝胶溶胀和去溶胀动力学的影响, 长的接枝链导致高的溶胀比。传统的 PNIPA 水凝胶 (NG) 发生收缩失水时会在水凝胶表面形成一个较厚的疏水致密层, 阻碍内部水分子向外扩散, 因此水凝胶的去溶胀速率较慢; 短接枝链的水凝胶在收缩过程中凝胶表面形成大的气泡, 而梳型接枝水凝胶由于整个凝胶网络的强烈聚集作用减弱了疏水致密层的影响, (尤其 GG9000 中没有疏水致密层的形成, 从而没有产生气泡, 能够将吸收的水分很快的释放出去), 所以水凝胶的去溶胀速率较快。去溶胀过程大致如图 2 所示。

Annaka 等^[35] 用荧光光谱研究了梳型接枝水凝胶 (PNIPA 接枝 PNIPA) 在温度升高到体积转变温度以上时的收缩机制, 与传统的 PNIPA 水凝胶相比较, 梳型

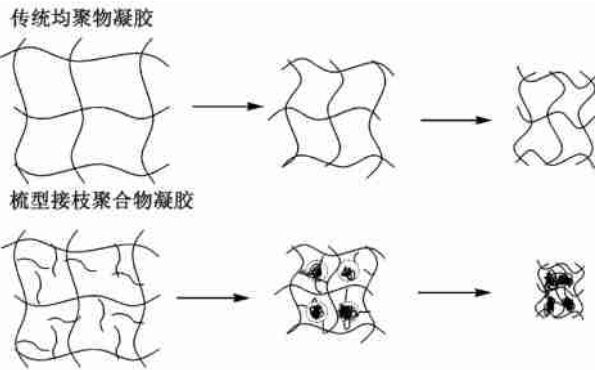


图 1 传统均聚物和梳型接枝 PNIPA 水凝胶去溶胀机理示意图

Figure 1 Schematic illustration of the deswelling mechanism of normal-type PNIPA hydrogel and comb-type grafted PNIPA hydrogel

接枝水凝胶展现了快速收缩, 通过观察探针的最大发射波长的瞬时变化发现微环境由亲水变为疏水比传统的 PNIPA 水凝胶快了不止 10 倍。接枝链的自由移动特征表现在较快的去水化作用以形成紧密的球状结构及随后去水化的接枝链疏水分子间聚集。去水化的接枝链产生疏水核。从而增强了网络的疏水聚集。Annaka 等^[36] 采用反相悬浮聚合方法制备了梳型 PNIPA 凝胶珠, 与传统 PNIPA 凝胶珠相比, 该凝胶珠在 30 °C 时显示更大的体积变化。其去溶胀速率(定义为半收缩所需时间)比传统 PNIPA 凝胶珠快 10 倍。

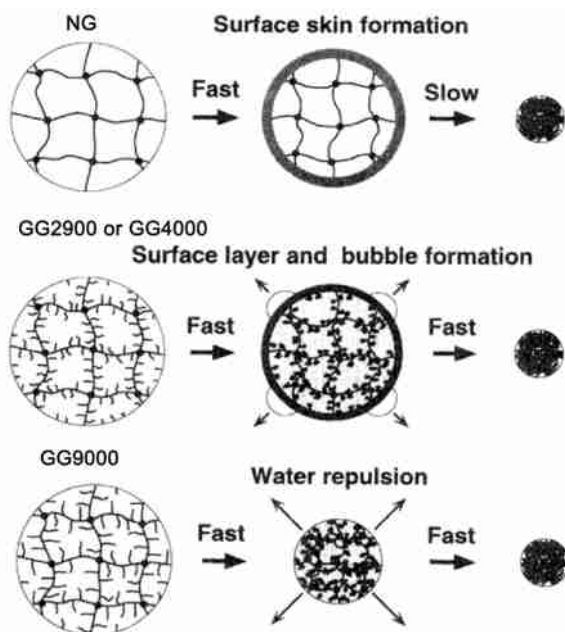


图 2 具有不同长度的接枝链的梳型接枝 PNIPA 水凝胶在相转变温度以上的去溶胀机理示意图

Figure 2 Schematic illustration of deswelling mechanism of comb-type grafted PNIPA gels having different lengths of grafted chains above their phase transition temperature

Kaneko 等^[29] 合成了聚环氧乙烷(PEO)接枝的温敏性 PNIPA 水凝胶(PNIPA 接枝 PEO), 由于接枝的 PEO 链可以自由运动, 在温度高于凝胶的相转变温度时水凝胶的去溶胀时间在 10min 以内, 而传统的 PNIPA 水凝胶的去溶胀时间需一个月。这种去溶胀速率的差异主要是由于接枝的 PNIPA 在表皮层通过亲水的 PEO 形成了水的释放通道。Virtanen 等^[37] 合成了不同含量的 PEO 接枝的 PNIPA 水凝胶(PNIPA 接枝 PEO), 该接枝共聚物在水溶液中低于和高于 LCST 时的热行为依赖于 PEO 接枝的含量和聚合物的浓度。在 LCST 以上时, 由少量的 PEO 接枝稳定的接枝共聚物的聚集尺寸依赖两种因素, 决定接枝共聚物的收缩和坍塌的因素包括疏水相互作用, 高分子链内和链间相互作用以及 PEO 在收缩主链上的溶剂化作用。

Ju 等^[38] 比较了梳型接枝水凝胶(PNIPA 接枝海藻酸盐)和 PNIPA /海藻酸盐 semi-IPN 水凝胶的 pH 温度响应行为, 实验证明: 由于存在可自由移动的接枝链, 梳型接枝水凝胶在大约 10min 内达到溶胀和去溶胀平衡, 而 semi-IPN 水凝胶的溶胀和去溶胀速度较慢。

作者采用可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)的方法合成了梳型接枝的 PNIPA 水凝胶, 首先制备末端具有双硫酯的 PNIPA, 然后这种活性大分子进一步与 NIPA 以及 BIS 共聚, 获得的水凝胶显示了快速的去溶胀动力学^[39]。作者也对在聚合物链上引入亲水基团丙烯酸羟乙酯(HEA)的梳形接枝水凝胶进行了研究, 通过控制 NIPA 和 HEA 摩尔比, 能控制聚合物的 LCST。在亲水链上引入梳形接枝, 由于梳形接枝链的一端是自由的, 因此具有梳形接枝链的水凝胶在受到外界刺激时容易坍塌或扩张, 有较快的响应速度。这样就不仅能够增加水凝胶的溶胀比和提高对温度的响应性, 而且由于亲水基团 HEA 的引入, 使得水凝胶中形成了一个水通道, 加快了水凝胶达到溶胀平衡的时间。

4 制备亚微米尺寸凝胶颗粒

Tanaka 等^[41]的研究工作表明,水凝胶膨胀或收缩达到平衡所需的时间与水凝胶的线形尺寸的平方成正比,即 $\tau \propto R^2/D$, 其中 τ 为水凝胶膨胀或收缩的特征时间, R 为水凝胶的线形尺寸, D 为水凝胶的协同扩散系数。据此得出:小的凝胶颗粒响应外界刺激比大凝胶快。因此为了提高水凝胶的响应速度。研究者竞相合成出微凝胶或纳米尺寸的水凝胶。关于微凝胶与纳米凝胶目前尚无明确的、严格的定义,他们之间也无明显的界限。Pelton^[41]将颗粒直径在 50nm ~ 5 μ m 的溶胀粒子称为微凝胶;文献报道的纳米凝胶尺寸一般也在几十纳米到几百纳米。1986 年 Pelton 等^[42]首次报道了温敏性 PNIPAA 水性微凝胶的制备与表征,PNIPAA 温敏性微凝胶的制备通常采用无皂乳液聚合,即不使用乳化剂,利用聚合物在 LCST 以上发生相分离而从溶剂中沉淀出来,所以又称为沉淀聚合法。如果利用 NIPAA 与不同单体共聚则可以获得不同性质的微凝胶^[43],关于这方面的研究有少量报道。例如 Lyon 等^[44]通过种子乳液聚合法利用甲基丙烯酸丁酯(BM)与 NIPAA 共聚制得了响应速度可调的 PNIPAA/PBM 微凝胶。

5 采用硅烷交联剂

Zhang^[45]等在聚合/交联反应中用 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)与 NIPAA 或 *N,N*-二乙基丙烯酰胺(DEA)共聚制备了温敏水凝胶,凝胶的形成是由 MPTMS 在酸条件下的相互作用引起的。该凝胶对外界温度的变化能够快速地去溶胀和再溶胀响应,这可能是因为得到的凝胶网络结构是非均相的,在去溶胀过程中,当温度升高到 LCST 以上时被吸收的水分子很容易被释放到外界水溶液中;在再溶胀过程中,聚合物链能够通过水化作用立即向周围的水溶液介质膨胀,从而得到快速的再溶胀速率。Zhang 等^[46]在酸条件下以乙烯基三乙氧基硅烷(ETEOS)作为交联剂合成了一种新型的 PNIPAA 水凝胶,引入硅氧烷的凝胶对外界温度变化响应速率非常快。响应速率的改善应该归因于在聚合/交联过程中产生的聚合物网络的大孔结构,大孔结构可以提供相互连接的水分子释放通道,并在收缩过程中阻止较厚的疏水致密层形成;另一方面,在再溶胀过程中,水分子也可以通过水通道扩散到聚合物网络中。

6 经过冷处理或冷聚合/交联

Zhang 等^[47]将溶胀的、未处理的 PNIPAA 水凝胶在低温下冷处理 24h 得到了快速响应的温敏性 PNIPAA 水凝胶,经过冷处理的水凝胶比未处理的水凝胶显示出更快的去溶胀速率,这可能由于在冷冻过程中大分子排列规整性增加。Zhang 等^[48]将聚合/交联反应温度降低到凝固点以下制备了一种新型的 PNIPAA 水凝胶,该水凝胶在室温时溶胀比显著增大,对外界温度的变化显示了快速的去溶胀和再溶胀速率,这些性能归因于大孔网络结构和聚合物链的规整排列。

Wei 等^[49]通过两步聚合方法成功地合成了快速响应的、疏水修饰(二丙基丙烯酰胺, DPA)的、温敏性水凝胶 P(NIPAA/DPA),结果表明该水凝胶的溶胀和去溶胀速率比传统方法制备的水凝胶显著增加。例如,前者干凝胶吸收 70%和 90%的水(溶胀平衡时的吸水量为 100%)所需时间分别为 30min 和 240min,而后的干凝胶吸收相同量的水所需时间分别为 1600min 和 2500min。在去溶胀过程中,水凝胶在 1min 内失去 95%的水,而传统方法制备的水凝胶失去 50%的水则需要大约 5h。Wei 等^[50]以 BIS 作为交联剂通过两步聚合法得到了快速溶胀和去溶胀的温敏性冷冻凝胶 P(NIPAA/AA),与传统方法制备的水凝胶相比较,该凝胶的溶胀和去溶胀速率非常快。例如,该干凝胶在 25℃时吸收 70%的水只需要 18min,而传统方法制备的干凝胶得到相同量的水需要 300min;在 50℃时去溶胀,水凝胶在 1min 内失去 60%的水,在 100min 内失去 90%的水,而传统方法制备的水凝胶在 100min 内仅失去 50%的水。由传统方法制备的水凝胶经过冷处理(CT)得到第三类水凝胶,CT 干凝胶的溶胀比与传统聚合方法合成的干凝胶相同,但去溶胀速率却高的多。例如,在去溶胀过程中,CT 水凝胶在几分钟内就可失去 90%的水。冷冻凝胶与传统凝胶相比,聚合物网络有更多的孔、更高的溶胀比以及更低的机械强度。

7 其它方法

Cai 等^[51]报道了具有微结构的快速响应的大凝胶(BHMs)的制备。制备过程首先是形成 P(NIPA/AA) 微凝胶颗粒,然后使微凝胶颗粒同 NIPA 单体交联。由于离子性的微凝胶颗粒同大凝胶的共同作用, BHMs 具有很高的溶胀率和较快的溶胀速度。此类凝胶实际上可看成是一种微凝胶颗粒同一种大凝胶形成的互穿网络结构(形成过程示意如图 3)。但目前对于凝胶颗粒之间以及凝胶颗粒同大凝胶之间的相互作用机理尚不清楚,由于此类凝胶具有快的响应速度因而具有很好的应用前景,值得进一步研究开发。

Lord 等^[52]采用活性自由基大分子引发剂与交联剂发生共聚和端连接反应可以获得多臂星型聚合物,我们拓展了这种方法,在末端具有双硫酯的 PNIPA 和 BIS 共聚体系中引入长链的交联剂聚乙二醇二丙烯酸酯,制备了由多臂微凝胶连接而成一种新颖的水凝胶结构,由于同时具有自由移动的接枝链以及微凝胶结构,这种水凝胶显示了快速的溶胀和去溶胀动力学。

PNIPA 系列快速响应的温敏水凝胶是近几年来发展起来的一个较新的研究领域,它在生物医学和生物工程等领域具有广阔的应用前景,已经引起越来越多的研究人员的注意。我们期待在不久的将来,快速响应的温敏水凝胶能以更优异的性能在化工、医学、生物、材料等各个领域发挥它的重要作用。

参考文献:

- [1] 王昌华, 曹维教. 化学通报, 1996, 1: 33~35.
- [2] Hirokawa Y, Tanaka T. J Chem Phys, 1984, 81: 6379~6380.
- [3] Liu F, Tao G L, Zhuo R X. Polym J, 1993, 25: 561~569.
- [4] Bao Y H, Okano T R. Macromol Chem Rapid Commun, 1987, 8: 481~485.
- [5] 罗宣干, 王坦. 化学通报, 1996, 4: 10~15.
- [6] Yoshida R, Okano T, Sakai K, et al. Ind Eng Chem Res, 1992, 31: 2339~2345.
- [7] 刘晓华, 王晓工, 刘德山. 化学通报, 1999, 10: 1~6.
- [8] Wu X S, Hoffman A S, Paul Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30: 2121~2129.
- [9] Zhang X Z, Zhuo R X. Eur Polym J, 2000, 36: 2301~2303.
- [10] Zhang X Z, Yang Y Y, Chung T S, et al. Langmuir, 2001, 17: 6094~6099.
- [11] Zhuo R X, Li W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41: 152~159.
- [12] Chen J, Park H, Park K. J Biomed Mater Res, 1999, 44: 53~62.
- [13] 刘晓华, 王晓工, 刘德山. 高分子学报, 2002, 3: 354~357.
- [14] Takeshi S, Kazuaki W, Mitsuru A. Macromolecules, 2002, 35: 10~12.
- [15] 陈兆伟, 陈明清, 刘晓亚, 等. 功能高分子学报, 2004, 17: 46~50.
- [16] Kabra B C, Gehrke S H. Polym Commun, 1991, 32: 322~323.
- [17] Gotoh T, Nakatani Y, Sakohara S. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 895~906.
- [18] Zhang X Z, Zhuo R X. Mater Lett, 2002, 52: 5~9.
- [19] Zhang X Z, Zhuo R X. Europ Polym J, 2000, 36: 643~645.
- [20] Zhang X Z, Zhuo R X, Yang Y Y. Biomaterials, 2002, 23: 1313~1318.
- [21] Zhang X Z, Yang Y Y, Chung T S. Langmuir, 2002, 18: 2538~2542.
- [22] Zhang X Z, Zhang J T, Zhuo R X, et al. Polymer, 2002, 43: 4823~4827.
- [23] Zhang J T, Huang S W, Zhuo R X. Macromol Chem Phys, 2004, 205: 107~113.
- [24] Cheng S X, Zhang J T, Zhuo R X. J Biomed Mater Res, 2003, 67A: 96~103.
- [25] Zhang J T, Cheng S X, Huang S W, et al. Macromol Rapid Commun, 2003, 24: 447~451.
- [26] Zhang J T, Cheng S X, Zhuo R X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41: 2390~2392.
- [27] Sayil C, Okay O. Polymer, 2001, 42: 7639~7652.
- [28] Gutowska A, Bao Y H, Kim S W. J Control Rel, 1992, 22: 95~104.

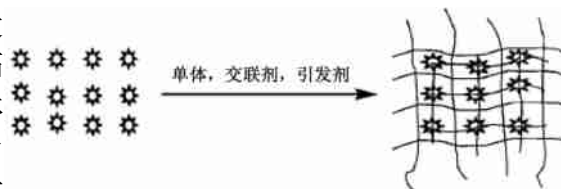


图 3 具有微结构的大凝胶的形成过程示意图

Figure 3 Schematic illustration of the formation of BHMs

- [29] Kaneko Y, Nakamura S, Sakai K, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 6099 ~ 6105.
- [30] Kaneko Y, Yoshida R, Sakai K, et al. *J Membr Sci*, 1995, 101: 13 ~ 22.
- [31] 张先正, 卓仁禧. *高等学校化学学报*, 2000, 21: 1309 ~ 1311.
- [32] Ebara M, Aoyagi T, Sakai K, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 335 ~ 342.
- [33] Yoshida R, Uchida U, Kaneko Y, et al. *Nature*, 1995, 374: 240 ~ 242.
- [34] Kaneko Y, Sakai K, Kikuchi A, et al. *Macromolecules*, 1995, 28: 7717 ~ 7723.
- [35] Annaka M, Tanaka C, Nakahira T, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 8173 ~ 8179.
- [36] Annaka M, Matsuura T, Kasai M, et al. *Biomacromol*, 2003, 4: 395 ~ 403.
- [37] Virtanen J, Baron C, Tenhu H. *Macromolecules*, 2000, 33: 336 ~ 341.
- [38] Ju H K, Kim S Y, Lee Y M. *Polymer*, 2001, 42: 6851 ~ 6857.
- [39] Liu Q F, Zhang P, Lv M G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 2615 ~ 2624.
- [40] Tanaka T, Fillmore D J. *J Chem Phys*, 1979, 70: 1214 ~ 1218.
- [41] Pelton R. *Advan Colloid Interf Sci*, 2000, 85: 1 ~ 33.
- [42] Pelton R H, Chibante P. *Colloids Surf*, 1986, 20: 247 ~ 256.
- [43] Crowther H M, Vincent B. *Colloid Polym Sci*, 1998, 276: 46 ~ 51.
- [44] Gan D, Lyon L A. *J Am Soc*, 2001, 123: 7511 ~ 7517.
- [45] Zhang X Z, Zhuo R X. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277: 1079 ~ 1082.
- [46] Zhang X Z, Zhuo R X. *Langmuir*, 2001, 17: 12 ~ 16.
- [47] Zhang X Z, Zhuo R X. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 229 ~ 231.
- [48] Zhang X Z, Zhuo R X. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 2602 ~ 2605.
- [49] Wei X, Hamley I W, Huglin M B. *Polymer*, 2002, 43: 5181 ~ 5186.
- [50] Wei X, Champ S, Huglin M B, et al. *Eur Polym J*, 2004, 40: 703 ~ 712.
- [51] Cai W S, Gupta R B. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83: 169 ~ 178.
- [52] Lord H T, Quinn J F, Angus S D, et al. *J Mater Chem*, 2003, 13: 2819 ~ 2824.
- [53] 翟茂林, 哈鸿飞. *高分子通报*, 1999, 2: 37 ~ 44.
- [54] 张侃, 张黎明. *广州化学*, 2001, 26: 46 ~ 54.
- [55] 董晓臣, 贺继东, 王存国等. *高分子通报*, 2003, 4: 53 ~ 56.

Advances in Fast Response Thermosensitive Hydrogels

QIN Ai-xiang^{1,2}, LÜ Man-geng^{1*}, LIU Qun-feng^{1,2}, ZHANG Ping^{1,2}

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Science, Guangzhou 501650, China;*

2. *Graduate School of Chinese Academy of the Sciences, Beijing 100039, China*)

Abstract: Thermosensitive hydrogels are a kind of functional polymer materials with widely potential applications, which is limited due to the slow response rate for conventional hydrogels. Recently many researches have been focused on improving the response rate of hydrogels. This paper reviewed the development of fast response thermosensitive hydrogels in recent years in several aspects: preparation of porous and copolymer hydrogels, synthesis of comb-type grafted hydrogels and submicron hydrogel particles, using silane cross-linking agents, cold-treatment or cold polymerization/crosslinking reaction, and other techniques. Some phenomena of these hydrogels were discussed as well.

Key words: Rapid response; Thermosensitive hydrogel; *N*-isopropylacrylamide