

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20180508002

温敏性 SA/P(NIPAM-*co*-AM)水凝胶分子运动的固体核磁共振研究

戎晨亮, 侯立峰, 黄海龙, 徐敏

(华东师范大学物理与材料科学学院, 上海市磁共振重点实验室, 上海 200062)

摘要: 将不同比例的 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和丙烯酰胺(AM)引入到聚阴离子海藻酸钠(SA)网络中,采用原位自由基聚合法制备了具有温敏特性的互穿网络 SA/P(NIPAM-*co*-AM)水凝胶。采用固体 NMR 研究了 P(NIPAM-*co*-AM)分子链在不同温度,尤其是临界温度附近不同基团的运动状态变化。当温度低于低临界溶解温度(LCST)时,体系中分子链运动较快;当温度高于 LCST 时,由于疏水作用增强,水凝胶结构收缩,分子链运动减慢。实验还发现,不同的基团在不同频段的运动对于温度的响应并不同步,而是有着一定的顺序。利用低场核磁共振(LF-NMR)原位研究了复合水凝胶的溶胀过程。结果表明,水分子的扩散和大分子链段的松弛同步进行,符合 non-Fickian 模型的溶胀特征。

关键词: 水凝胶; 温敏性; 分子运动; 核磁共振

中图分类号: O631.22

文献标志码: A

Solid-State NMR Study on the Molecular Motion of Thermal Sensitive SA/P(NIPAM-*co*-AM) Hydrogel

RONG Chen-liang, HOU Li-feng, HUANG Hai-long, XU Min

(Shanghai Key Laboratory of Magnetic Resonance, School of Physics and Materials, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The SA/P(NIPAM-*co*-AM) hydrogel was prepared by in situ free radical copolymerization with different content of *N*-isopropyl acrylamide (NIPAM) and acrylamide (AM) in sodium alginate (SA) network. By changing the composition ratio, a series of thermo-sensitive hydrogels with different lower critical solution temperature (LCST) can be prepared. And under the condition of a low AM/NIPAM ratio, the LCST of the gel is linearly correlated with the increase of the ratio. Meanwhile, the presence of carboxyl group and amino group also makes the gel responsive to pH value, which can expand the application of the hydrogels. Solid-state NMR was used to study the molecular dynamics at different temperature, especially near the LCST. When the temperature is lower than the LCST, the mobility of molecular chain is quickly, when temperature is higher than LCST, the molecular mobility decreased due to the collapse of the network. It also can be found that the mobility of different groups in different frequency do not change synchronized, but in certain sequence. The high-frequency motion of the main chain was first affected by temperature (298 K), followed by high-frequency motion of the side chain (301

收稿日期: 2018-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(21544003, 51273067)

作者简介: 戎晨亮(1991-), 男, 江苏常州人, 硕士生, 主要研究方向为核磁共振在材料方面的应用。E-mail: rongcl@hotmail.com

通信联系人: 徐敏, E-mail: xumin@phy.ecnu.edu.cn

K), and finally the low-frequency motion of the side chain (304 K). The low-frequency motion of the main chain is not significantly affected by temperature. The macroscopic changes occurred after the reduction of the mobility of all the groups (305 K). In addition, using the low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) the swelling process of composite gel was studied in situ. It was found that the diffusion of water molecules and the relaxation of macromolecular chains are synchronized, which conform to the swelling model of non-Fickian diffusion.

Key words: hydrogel; thermal sensitive; molecular motion; NMR

智能水凝胶是对外界环境刺激,如温度^[1]、pH^[2]、光^[3]以及特定化学物质^[4]等具有响应性的水凝胶。在外界的刺激下,水凝胶网络内的高分子链会发生较大的构象变化;当刺激消失时,构象又会恢复到初始的状态。

温度敏感的水凝胶通常含有亲水性和疏水性基团。在低温时,亲水性链段与水分子形成牢固的氢键,水凝胶处于高度溶胀的状态;当温度高于相转变温度时,氢键作用被破坏,疏水作用增强,水凝胶的三维网状结构收缩,体积变小,透光率降低。*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)是制备这类温度敏感水凝胶的常用单体^[5-8]。为了增加水凝胶的温度适用范围,通常会引入亲疏水性不同的单体^[9],如丙烯酸^[10]、甲基丙烯酸^[11]、丙烯酰胺^[12]、苯乙烯^[13]等,制备出共聚物水凝胶。为了赋予材料更多的性能,越来越多的研究者在此基础上,增加具有其他响应特性的物质,以进一步拓展水凝胶的应用范畴。海藻酸钠(SA)是一种天然高分子材料,具有良好的生物相容性。张等^[14-15]在聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)温敏性水凝胶中引入 SA,制备出了半互穿网络的水凝胶,使其具备了 pH 和温度双重响应的性质。有关 PNIPAM 溶液的研究已经比较全面^[16-17],但是对于水凝胶体系,尤其是互穿网络水凝胶中有关 PNIPAM 的分子链的运动机理仍然不明确。

本文将 SA、PNIPAM、丙烯酰胺(AM)共聚制备出具有不同低临界溶解温度(LCST)的水凝胶,通过采用固体核磁共振(NMR)技术,对凝胶变温前后的链段运动进行研究,从分子运动的角度研究了温敏特性产生的深层次原因;同时采用溶胀测试,探究了 pH 对水凝胶的影响,并利用低场核磁共振技术,原位研究了溶胀过程中分子链的运动。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NIPAM(纯度 98%, Sigma Aldrich 公司),AM(纯度 99%, 国药化学试剂有限公司),SA(化学纯, 国药化学试剂有限公司),*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA, 纯度 99%, Sigma Aldrich 公司),过硫酸铵(APS, 纯度 98.5%, 国药化学试剂有限公司),*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TEMED, 纯度 98%, 国药化学试剂有限公司),去离子水(自制)。

冷冻干燥机(德国 Christ 公司,Alpha 1-2 LD plus 型);紫外-可见分光光度计(上海美析仪器有限公司,UV-1800APC 型);固体核磁共振仪(德国 Bruker 公司,Bruker Avance III 400 WB 型);低场核磁共振仪(上海纽迈电子科技有限公司,NMRC12-010V-T 型)。

1.2 P(NIPAM-co-AM)水凝胶的制备

在冰水浴的条件下,将定量的 NIPAM 和 AM、MBA(MBA 质量分数为 0.5%,相对单体 NIPAM 和 AM 的总质量)以及去离子水(3 mL)依次加入样品瓶中溶解,然后通氮气除氧 10 min,用微升注射器加入 APS(0.01 g)和 TEMED(8 μ L),搅拌均匀后静置反应 12 h,得无色透明的水凝胶。不同投料比条件下得到的水凝胶分别命名为 NA0~NA4,如表 1 所示。

1.3 SA/P(NIPAM-co-AM)水凝胶的制备

称取一定质量的 SA 固体,加入适量的水,油浴加热至 75 $^{\circ}$ C,搅拌 12 h,得到质量分数为 2%的无色透明 SA 水溶液。冷却至室温后,在冰水浴的条件下,依次将 NIPAM、AM、MBA(MBA 质量分数为 0.5%,相对于 NIPAM 和 AM 单体的总质量)加入 $w=2\%$ 的 SA 溶液中溶解,除氧 10 min,加入 APS(0.01 g)和 TEMED(8 μ L),搅拌均匀后静置反应 12 h,制得水凝胶 SNA1~SNA4,如表 1 所示。部分凝胶经冷冻干燥

得到干凝胶样品后封存备用。

1.4 LCST 测定

由于水凝胶中存在亲疏水性不同的链段,当亲水性为主要作用时,分子链在水中表现为充分伸展,整个水凝胶透明度很高;当温度升高时,疏水作用转为主要作用,分子链发生团聚,导致水凝胶的透明度降低。这一转变温度定义为低临界溶解温度(LCST)。各组分不同凝胶的 LCST 是通过 UV-1800APC 型紫外-可见分光光度计进行测定,在不同温度下测定样品的透光率,测试范围为 18~64 ℃,每 2 ℃测定一次,测定波长为 438 nm。

表 1 水凝胶的投料比
Table 1 Feed composition of hydrogels

Polymer	Hydrogel	V(w=2% SA)/mL	m/g	
			NIPAM	AM
P(NIPAM-co-AM)	NA0	—	0.400 6	—
	NA1	—	0.380 6	0.020 6
	NA2	—	0.360 3	0.040 5
	NA3	—	0.340 8	0.060 4
	NA4	—	0.320 5	0.080 2
SA/P(NIPAM-co-AM)	SNA1	3	0.380 8	0.020 8
	SNA2	3	0.360 5	0.040 5
	SNA3	3	0.340 9	0.060 6
	SNA4	3	0.320 2	0.080 7

1.5 pH 对水凝胶溶胀影响的测试

分别配制 pH 为 1~11 的溶液,加入一定质量(m_d)的冷冻干燥后的凝胶样品,溶胀到恒重,用滤纸擦干水凝胶表面多余的溶液,进行称重,质量为 m_{eq} 。水凝胶的溶胀率(R_s)计算公式如式(1)所示。

$$R_s = \frac{m_{eq} - m_d}{m_d} \quad (1)$$

1.6 低场核磁共振(LF-NMR)测试

LF-NMR 实验是在 NMRC12-010V-T 型低场核磁共振仪上进行。称取一定质量的干凝胶置于透明核磁管中,加入 0.5 mL 去离子水进行溶胀,在室温下采用低场核磁的 Carr-Purell-Meiboom-Gill(CPMG)脉冲序列测定凝胶样品溶胀过程中的横向弛豫时间(T_2)分布,磁体强度为 0.5T, ^1H -NMR 的共振频率为 21.56 MHz,90°脉冲宽度为 2.8 μs ,180°脉冲宽度为 6 μs ,用仪器自带的 MultiExp Inv Analysis 软件对 CPMG 指数衰减曲线进行反演,得到 T_2 分布谱图。每隔 2 min 采样一次,直至达到溶胀平衡。

1.7 高场固体 NMR 测试

高场固体 NMR 实验是在 Bruker Avance III 400 WB 型核磁共振仪上进行的, ^1H -NMR 的共振频率为 400.13 MHz, ^{13}C -NMR 的共振频率为 100.64 MHz。实验所用转子规格为 4 mm, ^1H -NMR 的化学位移定标用金刚烷($\delta=1.46$)完成。 ^1H -NMR 实验中,魔角旋转(MAS)转速为 5 kHz,90°脉冲宽度为 4 μs ,弛豫延迟时间为 2 s,采样时间为 0.06 s,采样 4 次。 ^1H -NMR 的横向弛豫时间(t_2)测试使用 CPMG 脉冲序列,弛豫延迟时间为 5 s,采样时间为 0.06 s,采样次数 4 次。变温测试过程中每变温 3 ℃测样一次,变温范围为 292~310 K。在 ^{13}C NMR 实验中,交叉极化/魔角旋转(CP/MAS)转速为 8 kHz。 ^1H -NMR 90°的脉冲宽度为 4 μs ,等待时间为 2 s,交叉极化时间为 1 ms,累加次数为 8 000 次。

2 结果与讨论

2.1 凝胶的结构表征

NMR 是研究材料结构的重要手段之一,采用固体 NMR 对凝胶样品进行表征与分析。以样品 SNA1

为例,其 $^1\text{H-NMR}$ 谱(如图1所示)归属为化学位移 0.78处(NIPAM,—CH₃), 1.21处(backbone,—CH₂—), 1.64处(backbone,—CH—), 3.53处(NIPAM,—CH—), 6.6处(AM,—NH₂), 7.36处(NIPAM,—NH—), 4.6处(H₂O),可以看出水的信号峰并不是对称的,在4.1处明显存在小的信号峰,根据相关研究SA的特征峰在4.5~5.1之间^[18],我们判断SA的信号峰被水的信号峰覆盖,因此研究了 ^{13}C NMR。

图2是纯SA样品和SNA1水凝胶样品的 ^{13}C NMR谱图。从图2(a)可以看出,在化学位移为65~110处是SA糖环上碳原子信号峰,其中105处是羧酸根和氧原子直接相连的碳的峰,在化学位移180处是羰基碳的信号峰。相比于SA的碳谱,水凝胶SNA1的碳谱除了在相应的化学位移处出现了SA的特征峰,还在化学位移20~60处出现了PNIPAM碳的信号峰,分别对其进行了归属,如图2(b)所示。化学位移25处是PNIPAM链段末端甲基上的碳峰,45处是聚合物主链以及NIPAM末端上的亚甲基的信号峰,而聚合物中的羰基信号峰出现在化学位移180处,与SA中的羧酸根的信号峰重叠。

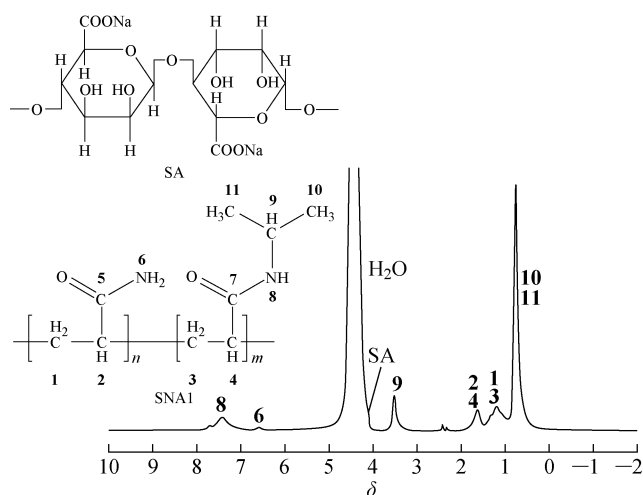


图1 SNA1水凝胶的 $^1\text{H-NMR}$

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of SNA1 hydrogel

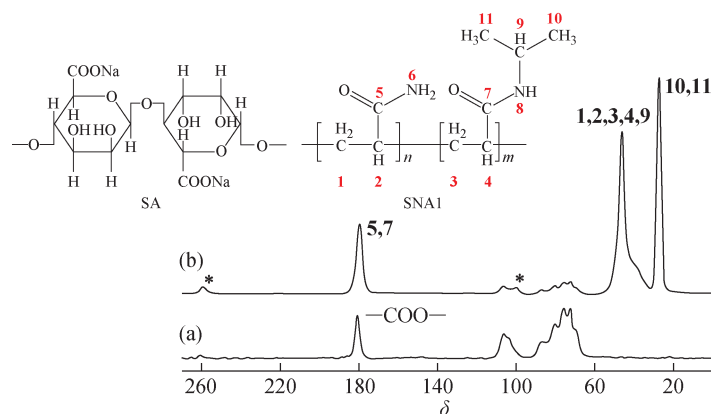


图2 SA(a)和SNA1水凝胶(b)的 ^{13}C NMR谱(标记“*”的峰为旋转边带)

Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of SA (a) and SNA1 hydrogels (b) (Peak of “*” is labeled as the rotating side band)

2.2 水凝胶的 LCST

图3(a)和3(b)分别示出了不同组成的P(NIPAM-co-AM)和SA/P(NIPAM-co-AM)水凝胶的透光率随温度变化的情况。从图3(a)中可以看出,随着 $m(\text{AM}) : m(\text{NIPAM})$ 逐渐增加,P(NIPAM-co-AM)水凝胶的相转变温度也在升高。在一些类似的研究工作中已经报道过,通过改变温敏性水凝胶中亲疏水链段的质量比可以调节水凝胶的LCST。增加亲水性单体的质量比,可以升高水凝胶的LCST;增加疏水性单体的质量比,可以降低水凝胶的LCST^[9-13],实验结果符合这一规律。从图3(b)中可以看出,NIPAM和AM在 $\omega=2\%$ 的SA溶液中共聚形成的互穿网络水凝胶,其LCST与相应的NA水凝胶的LCST相比均略有降低,同时水凝胶的透明度有所下降,有研究者认为这是P(NIPAM-co-AM)与SA大分子链的相互缠绕以及在水凝胶中无序分布导致的^[18-20]。

图4示出了P(NIPAM-co-AM)水凝胶和SA/P(NIPAM-co-AM)水凝胶的LCST与 $m(\text{AM}) : m(\text{NIPAM})$ 的关系。拟合数据显示在较低的 $m(\text{AM}) : m(\text{NIPAM})$ 条件下,水凝胶的LCST随着两者质量比的增加呈线性相关。此外,当原来的体系中加入SA之后,复合水凝胶的LCST呈现出不同程度的降低。因此,通过改变组分质量比,可以制得一系列LCST不同的水凝胶,从而拓展其应用。

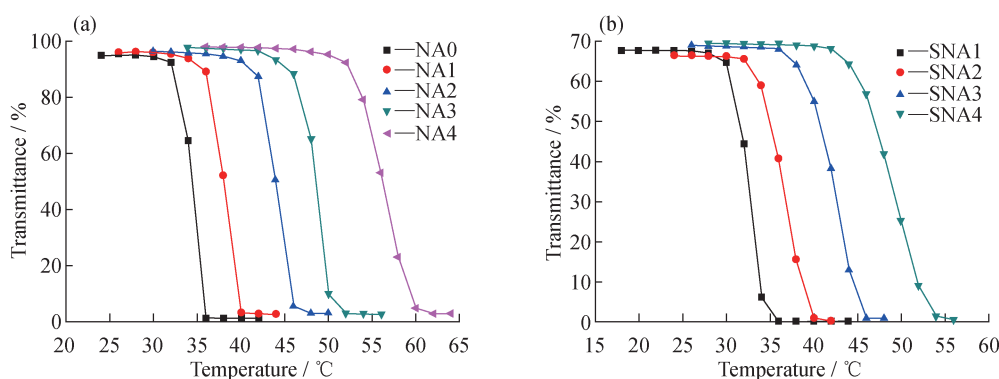


图 3 P(NIPAM-co-AM)水凝胶(a)和 SA/P(NIPAM-co-AM)水凝胶(b)的透光率随温度的变化

Fig. 3 Transmittance-temperature curves of P(NIPAM-co-AM) (a) and SA/P(NIPAM-co-AM) hydrogels (b)

2.3 pH 对溶胀性质的影响

改变溶液的 pH 值并测定水凝胶的相应溶胀率以研究 pH 对水凝胶的影响,结果如图 5 所示。随着溶液的 pH 从 1 增加到 3,水凝胶的溶胀率发生明显的改变;当 pH 大于 3 时,水凝胶的溶胀率变化不明显。在 SA/P(NIPAM-co-AM)水凝胶体系中存在非离子型聚合物 P(NIPAM-co-AM)以及离子型高分子 SA,文献[15,21]认为 PNIPAM 是非离子型聚合物,对 pH 没有响应性,而 AM 中存在氨基,SA 中存在羧基,都对酸碱具有敏感性,因此 SA/P(NIPAM-co-AM)水凝胶在不同 pH 中的溶胀行为主要是由 SA 与 AM 的共同作用导致的。SA 由两部分结构组成,一部分是古洛糖醛酸结构,一部分是甘露糖醛酸结构,前者酸度系数 $pK_a=3.2$,后者 $pK_a=4$,而 AM 中酰胺的 pK_a 值大约在 10~11。本实验结果也表明所有样品在 $pH<3$ 时溶胀率都很低,尤其是 SA 含量最高的 SNA1 样品其溶胀率最低;随着 SA 相对含量的降低,SNA2~SNA4 的溶胀率略有升高;当 $pH>10$ 时,氨基的作用与羧基的作用相互抵消,因而各样品的溶胀率多数略有下降,但整体变化不大。总体而言,羧基对溶胀的作用大于氨基对其的作用。

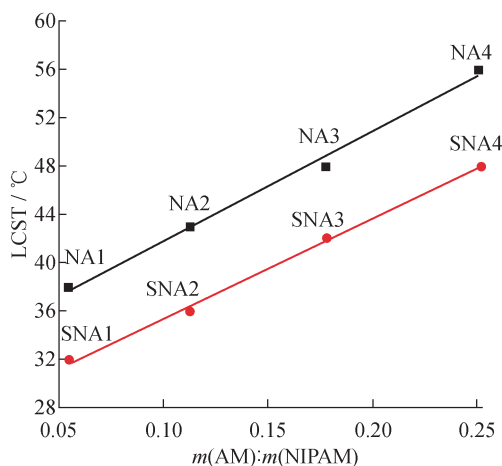

 图 4 P(NIPAM-co-AM)水凝胶和 SA/P(NIPAM-co-AM)水凝胶的 LCST 与 $m(AM):m(NIPAM)$ 之间的关系

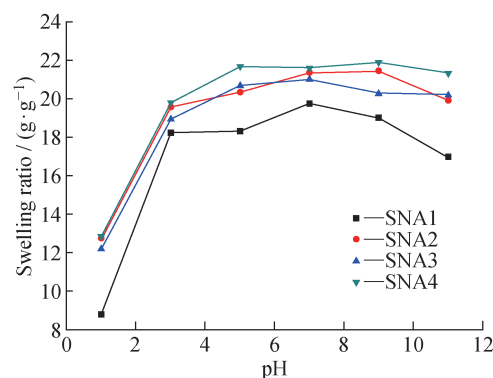
 Fig. 4 Relationship between the LCST and $m(AM):m(NIPAM)$ of P(NIPAM-co-AM) and SA/P(NIPAM-co-AM) hydrogels


图 5 pH 对 SA/P(NIPAM-co-AM)水凝胶溶胀率的影响

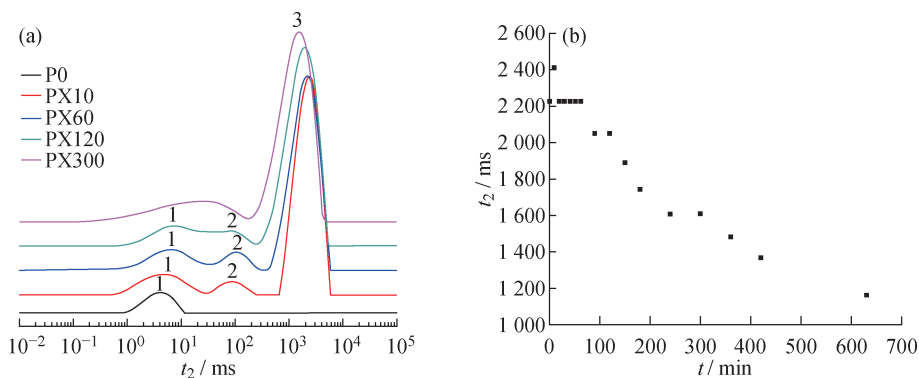
Fig. 5 Swelling ratios of SA/P(NIPAM-co-AM) hydrogels at different pH

2.4 LF-NMR 原位研究水凝胶的溶胀过程

利用低场核磁技术原位研究了 SA/P(NIPAM-co-AM)复合水凝胶的溶胀过程。将干凝胶置于核磁管中进行测试,然后在核磁管中加入 0.5 mL 水,每隔 10 min 扫描一次。在凝胶的 t_2 分布图(图 6(a))中,P0 代表干凝胶,PX 代表加 0.5 mL 水的水凝胶,PX 后的数字分别表示加水后凝胶溶胀的时间(min)。干凝胶

P0 在 t_2 分布图上只显示出一个峰,即 1 号峰;3 号峰确认为水峰,这是通过对比纯水的 t_2 分布图判定的;当干凝胶加水后,在 50~300 ms 的位置出现一个峰(即 2 号峰),我们认为这是水分子进入凝胶体系后形成的结合水,与自由水相比,其 t_2 值小很多。与此同时,高分子链由于溶胀作用使分子链之间的距离增加,空间位阻减小,运动能力增加,因此 t_2 增大,表现为 1 号峰向右移动;随着凝胶在水中溶胀,1 号峰和 2 号峰逐渐融合成一个宽峰,此时标志着达到了溶胀平衡。在凝胶动态溶胀过程中存在两种机理:Fickian 扩散和 non Fickian 扩散,前者的溶胀过程主要是以聚合物链松弛运动为主,而后者还包括明显的水分子扩散过程,根据实验中 t_2 分布的变化,我们认为 SA/P(NIPAM-co-AM)凝胶的溶胀过程符合 non Fickian 模型。

3 号峰为自由水。如图 6(a)所示,随着溶胀的进行,自由水的信号出现向左偏移的情况。将水峰的 t_2 与溶胀时间作图,可得到图 6(b)。从图中可以看出,随着溶胀的进行,水的 t_2 值逐渐减小,这是因为自由水与结合水之间存在一定的交换,在核磁谱图上表现为 t_2 值减小。



PO—Dry gel; PX—Hydrogels added 0.5 mL water, swelling time is 10, 60, 120, 300 min, respectively.

图 6 凝胶的横向弛豫时间分布图(a);水峰的横向弛豫时间与溶胀时间关系图(b)

Fig. 6 t_2 distribution of the gel (a); Relationship between t_2 and the swelling time t for water (b)

2.5 变温 ^1H -NMR 结果

图 7 所示是水凝胶 SNA1 在温度 292~310 K 的变温 ^1H -NMR 谱。由变温紫外实验已知水凝胶 SNA1 具有温敏性,宏观上表现为温度低于 LCST 时呈透明状,具有高透光率,而温度高于 LCST 时则出现浑浊,透光率降低。从图 7 可以看出,从 307 K 开始,谱峰强度明显下降,同时峰宽明显增加,这是温敏性在核磁上的表现,与变温紫外实验的结果基本一致。通过进一步分析变温固体的 ^1H -NMR 谱图,能更好地从微观的角度反映不同基团在 LCST 前后的变化趋势。对已归属的信号峰的强度与温度作图,得到甲基与其他基团信号强度与温度的关系(图 8)。图 8(a)是化学位移 0.78 处甲基的信号峰,甲基上的质子信号强度在 304 K 之前随温度升高仅有缓慢变化,但是温度高于 304 K 时信号强度明显降低,说明甲基在温度低于 304 K 时运动较快,但是当温度高于 304 K 时,甲基信号峰变宽,强度下降。这是因为温度升高,疏水相互作用增加,链段收缩剧烈,由于受到空间的束缚,甲基链段运动减慢。类似的现象也出现在其他基团,如图 8(b)所示,NIPAM 中的一 CH —上的质子信号强度也在 304 K 发生明显变化,因为— CH —键直接连— CH_3 ,两者受到空间束缚的影响比较明显,因此在凝胶发生相转变时,它们的运动会明显减慢,从而表现为质子信号强度急剧降低。碳骨架上的— CH —和— CH_2 —质子信号强度同样在 304 K 以后降低,但是相对于侧链— CH —和— CH_3 的信号强度变化,它们的变化剧烈程度有所减弱,主要是因为碳骨架本身是长链,且处于互穿网络中,运动在一定程度上受限,凝胶相转变之后,聚合物分子链虽然会发生收缩,但是其对于碳骨架的影响明显不及对侧链上相对自由的

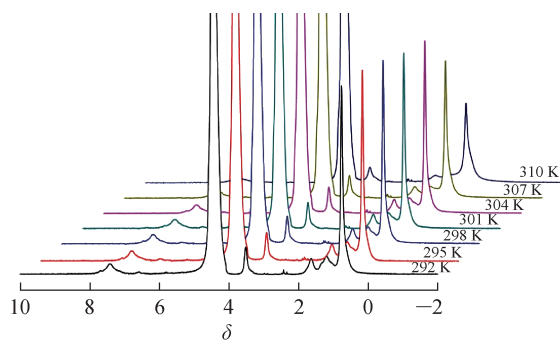


图 7 水凝胶 SNA1 的变温 ^1H -NMR 谱

Fig. 7 ^1H -NMR spectrum of SNA1 hydrogel at indicated temperatures

基团的影响,所以碳骨架上的信号强度变化相对较为平缓。 $-\text{NH}-$ 处于碳骨架和异丙基之间,从空间位置来说,它应该在 304 K 之后也出现质子信号强度明显减小的过程,但是图 8(b)中并没出现这样的转折点,说明 $-\text{NH}-$ 还受到其他的相互作用力的影响。NIPAM 中含有亲水链段和疏水链段,亲水链段容易与水分子形成氢键,当温度升高时,水分子运动加快,氢键作用减弱,因此 $-\text{NH}-$ 受到氢键作用减弱变得更活泼,但同时也受到相转变的影响,运动受阻,所以它的信号强度没有出现明显的转折点。

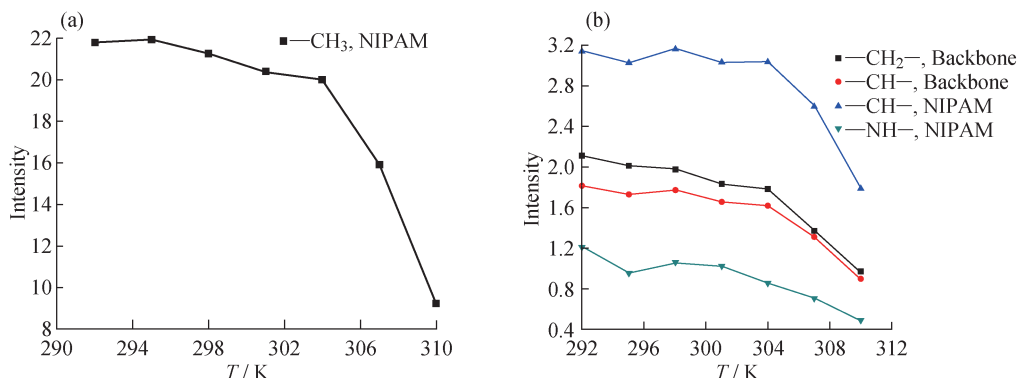


图 8 甲基(a)及其他基团(b)的信号强度与温度的关系

Fig. 8 Relationship between intensity of methyl (a) and other groups (b) and temperatures

在固体 NMR 实验中,通过测试凝胶的纵向弛豫时间(t_1)和横向弛豫时间(t_2)可以研究高分子链段在不同频段的运动情况。 t_1 代表短程的高频运动,运动能力越强,弛豫时间越短; t_2 代表长程的低频运动,运动能力越强,弛豫时间越长。图 9 所示为各个基团在不同温度下的弛豫时间。由图 9(a)可知,在低温情况下, $-\text{CH}_3$ 的 t_1 值最小,因为甲基在侧链末端,相对其他基团运动最为自由。温度低于 298 K 时, $-\text{CH}_3$ 的 t_1 值随温度升高缓慢减小,说明升高温度甲基分子的热运动能量增加,运动加快。当温度继续上升,由于疏水作用增强导致凝胶网状结构收缩,甲基运动受阻, t_1 值迅速增大。同样在侧链的基团,如 NIPAM 中的 $-\text{CH}-$ 和 $-\text{NH}-$,它们的 t_1 值在温度低于 298 K 时也都是减小的,说明在 298 K 之前侧链整体受到升温的影响,整个链段热运动加剧,相比之下,主链上 $-\text{CH}-$ 质子的突变温度却在 301 K。说明主链和侧链受温度影响程度具有明显差异。此外,在相转变点之后,相较于 $-\text{CH}_3$ 的 t_1 变化趋势,主链上质子的 t_1 以及靠近主链链段上的质子的 t_1 值变化趋势明显要更大一些,而且它们的 t_1 值均大于 $-\text{CH}_3$ 的 t_1 值,说明它们在相转变点之后,高频运动受限更为严重。由于 t_1 值主要是衡量分子链段在高频区的运动情况,所以可以看出在水凝胶 SNA1 中,聚合物主链在高频区受温度的影响比侧链受到的影响更大。图 9(b)是各基团 t_2 值受温度影响的曲线图。可以看出,低温下不同基团之间的低频运动性差别显著。主链上的 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-$ 以及侧链上的 $-\text{NH}-$ 三者的 t_2 值相对较小,说明它们的低频长程运动性较差,而侧链上的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}-$ 的 t_2 值明显高于主链的相应值,说明二者具有较高的运动性。此外,主链基团的 t_2 值随温度升高

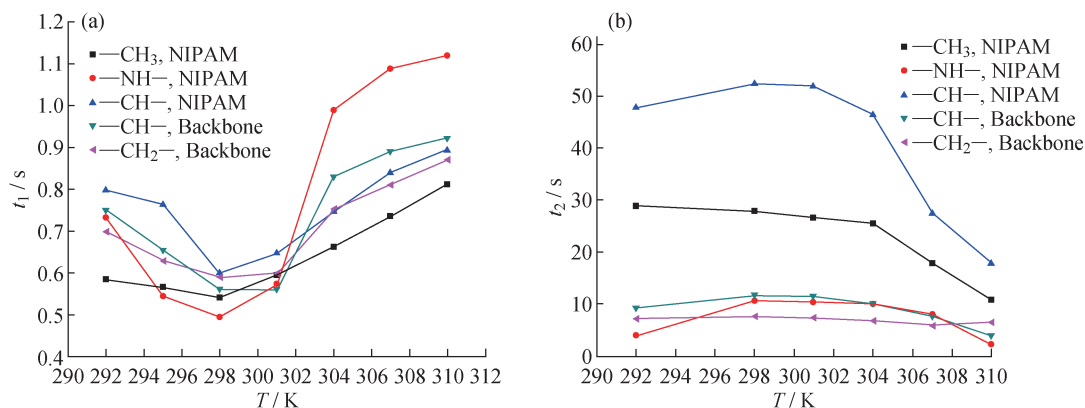


图 9 水凝胶 SNA1 中各基团的纵向弛豫时间(a)和横向弛豫时间(b)与温度的关系

Fig. 9 Spin-lattice relaxation times (a) and spin-spin relaxation time (b) of SNA1 at different temperatures

变化趋势并不明显,主要是因为作为主链,长程运动本身就受到限制,虽然升温可以使链段能量增加,理论上会加速运动,但是由于空间位阻较大,由有限升温所获得的能量不足。而且当温度到达 LCST 时,凝胶收缩,阻力进一步增大,运动能力又有降低的趋势。两种因素共同作用的结果使得主链 t_2 的整体变化趋势较小。可以观察到距离主链较远的 $-\text{CH}_3$ 和异丙基上的 $-\text{CH}-$,在 304 K 存在一个突变温度,高于该温度时基团的 t_2 明显下降。原因是温度高于 304 K 时,疏水作用成为主要作用,基团发生聚集,造成凝胶网络结构收缩,空间位阻增大,因而运动显著降低,表现为 t_2 明显下降。

综合以上讨论可以认为,温敏性水凝胶材料中不同的基团,以及不同频段的运动,对于温度的响应并不是同步的,而是有着一定的顺序。主链的高频运动最早感受到温度的影响(298 K),随后依次是侧链的高频运动(301 K 时)和侧链的低频运动(304 K 时),而主链的低频运动受到温度的影响并不显著。宏观变化(透光率降低)发生在所有基团的运动性都降低之后(305 K)。

3 结 论

(1) 采用原位自由基聚合方法制备了 SA、NIPAM、AM 互穿网络复合水凝胶,研究了不同原料比例对于凝胶的 LCST 的影响。当 $m(\text{AM}) : m(\text{NIPAM})$ 的值在 0~0.25 时,投入的原料的质量比与凝胶的 LCST 呈现较好的线性相关度,加入 SA 之后,复合凝胶的 LCST 会相应降低。产生这一现象的原因是 NIPAM 凝胶具有典型的温敏性,在某一温度前后,由于亲疏水链段与水分子的相互作用发生改变,从而表现出对温度的敏感。在此基础上,通过加入亲水性单体 AM 与 NIPAM 共聚,改变了亲疏水链段的比例,从而改变链段与水分子相互作用的大小,达到提高 LCST 的目的。当加入电解质 SA 时,会降低凝胶的 LCST。同时由于羧基和氨基的存在也使得凝胶对特定的 pH 值具有响应性。

(2) 利用低场核磁共振技术对凝胶溶胀过程进行了原位研究,从 t_2 的分布变化说明水分子扩散进入到凝胶体系,其运动受到束缚,而凝胶的大分子链段同时会发生溶胀松弛运动,分子链段运动加剧,最终二者的 t_2 值达到一致,形成水合分子链。

(3) 利用固体 NMR 研究了凝胶中各基团运动在不同温度下的变化,发现不同基团、不同频段的运动具有不同的转变温度,宏观的 LCST 发生在所有基团运动变化完成之后。

参考文献:

- [1] SOLMAZ S, SOODABEH D, REZA R, *et al.* Synthesis and in vitro evaluation of thermosensitive hydrogel scaffolds based on (PNIPAAm-PCL-PEG-PCL-PNIPAAm)/Gelatin and (PCL-PEG-PCL)/Gelatin for use in cartilage tissue engineering [J]. *Journal of Biomaterials Science*, 2018, 29(10): 1185-1206.
- [2] PARK T G. Temperature modulated protein release from pH/temperature-sensitive hydrogels [J]. *Biomaterials*, 1999, 20(6): 517-521.
- [3] LIM D, LEE E, KIM H, *et al.* Multi stimuli-responsive hydrogel microfibers containing magnetite nanoparticles prepared using microcapillary devices [J]. *Soft Matter*, 2015, 11(8): 1606-1613.
- [4] MIYATA T, ASAMI N, URAGAMI T. A reversibly antigen-responsive hydrogel [J]. *Nature*, 1999, 399(24): 766-768.
- [5] KUCKLING D, HARMON M E, FRANK C W. Photo-cross-linkable PNIPAAm copolymers: Synthesis and characterization of constrained temperature responsive hydrogel layers [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(16): 6377-6383.
- [6] LIU Y Y, FAN X D. Synthesis and characterization of pH and temperature-sensitive hydrogel of *N*-isopropylacrylamide/cyclodextrin based copolymer [J]. *Polymer*, 2002, 43(8): 4997-5003.
- [7] 于跃芹,李延顺,祝纯静,等. PNIPAAm/CMC 半互穿网络水凝胶的合成及性质研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(2): 13-15.
- [8] 陈韩婷,樊晔,方云. 全亲水无规共聚物 P(NIPAM-co-AA) 的 pH 和温度双重刺激响应性水相自组装 [J]. *物理化学学报*, 2014, 30(7): 1290-1296.
- [9] 邓字巍,易昌凤,徐祖顺. 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)类材料的应用 [J]. *功能高分子学报*, 2004, 17(2): 317-324.
- [10] 卓仁禧,张先正. 温度及 pH 敏感聚(丙烯酸)/聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)互穿聚合物网络水凝胶的合成及性能研究 [J].

- 高分子学报, 1998, 1: 39-42.
- [11] MARCELO G, AREIAS L R P, VICIOSA M T, *et al.* PNIPAm-based microgels with a UCST response [J]. Polymer, 2017, 116: 261-267.
- [12] CAYKARA T, KIPER S, DEMIREL G. Thermosensitive poly (Nisopropylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Synthesis, swelling and interaction with ionic surfactants[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(2): 348-355.
- [13] FRANK H, ZIENER U, LANDFESTER K. Synthesis of different mesoporous SiO₂ structures by using PNIPAM-co-PS particles as templates [J]. Macromolecular Symposia, 2014, 337(1): 18-24.
- [14] 张高奇, 查刘生, 周美华, 等. 海藻酸钠和聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络水凝胶的溶胀动力学研究 [J]. 高分子学报, 2005, 1: 35-39.
- [15] 张高奇, 梁伯润, 周美华, 等. 海藻酸钠和聚(N-异丙基丙烯酰胺)半互穿网络水凝胶的制备及性能研究 [J]. 功能高分子学报, 2004, 17(1): 41-45.
- [16] ANDERSSON M, MAUNU S L. Volume phase transition and structure of poly (N-isopropylacrylamide) microgels studied with ¹H-NMR spectroscopy in D₂O[J]. Colloid Polymer Science, 2006, 285(3): 293-303.
- [17] ZENG F, TONG Z. NMR investigation of phase separation in poly (N-isopropyl acrylamide)/water solutions [J]. Polymer, 1997, 38 (22): 5539-5544.
- [18] 郭肖青, 朱平, 张怡, 等. 海藻纤维吸附性能的测试与研究 [J]. 印染助剂, 2007, 24(11): 10-13.
- [19] 张念一, 黄秀晶, 陈莉, 等. 化学/离子交联水凝胶的透光度溶胀行为和力学性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(4): 64-69.
- [20] 梁伯润, 查刘生, 张高奇. SA 分子量及用量对 SA/PNIPAAm semi-IPN 水凝胶溶胀性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(9): 97-104.
- [21] 李海燕, 曹建. N-异丙基丙烯酰胺 pH 敏感型水凝胶的制备及对甲基紫吸附性能研究 [J]. 化学工程师, 2015, 29(3): 61-64.