

文章编号: 1000-5013(2010)06-0649-08

PEG 致孔快速响应 pH/ 温度双重敏感性 PNIPAM/ SA 水凝胶的制备与性能

李兆乾, 林建明, 吴季怀, 黄妙良, 陆遥遥, 冷晴

(华侨大学 材料物理化学研究所, 福建 泉州 362021)

摘要: 以聚乙二醇(PEG)为致孔剂,以海藻酸钠(SA)和N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为原料,制备出具有温度和pH双重敏感性的快速响应水凝胶.研究温度、pH值对凝胶溶胀度,以及PEG用量和分子量对凝胶溶胀速率的影响.结果表明,海藻酸钠的加入能够赋予PNIPAM pH敏感性能,所制备水凝胶的溶胀度随着pH值的改变而改变.在酸性条件下,凝胶溶胀度随SA用量的增加而减小;在碱性条件下,凝胶溶胀度随SA用量的增加而增大.在酸性和碱性条件下,水凝胶溶胀度都随着PEG用量的增多和PEG分子量的增大而增大,且与传统水凝胶相比,溶胀速率有较大幅度的提高.

关键词: 水凝胶; N-异丙基丙烯酰胺; 温度; pH; 聚乙二醇; 海藻酸钠; 快速响应

中图分类号: TB 381

文献标识码: A

智能水凝胶是一类能对外界环境(如温度、pH值、离子强度、光、化学物质等)细微变化而做出响应的水凝胶,它在化学转换器、记忆元件开关、传感器、人造肌肉、化学存储器、分子分离体系、活性酶的固定、组织工程、药物载体等方面具有很好的应用前景^[1-5].目前,人们采取一系列方法制备快速响应PNIPAM水凝胶,如相分离法^[6-7]、引入动态接枝链^[8-9]、冷冻处理^[10]、形成互穿结构^[11-12]等.以碳酸钙、硅胶为致孔剂^[13-14]也可用于制备大孔PNIPAM凝胶.聚乙二醇(PEG)是一种水溶性高分子,具有良好的生物相容性,作为合成大孔材料的制孔剂很容易用水洗出,而不需其他复杂的操作^[15].海藻酸钠(SA)属多糖类物质,是一种电荷密度较高的线形聚电解质^[16].由于海藻酸钠具有低毒性、良好的生物相容性等特点,能作为生物医用材料^[17].本文以聚乙二醇为成孔剂,以具有温度敏感性能的N-异丙基丙烯酰胺和具有pH值敏感性能的海藻酸钠为原料,合成了快速响应温度/pH双重敏感性能水凝胶.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1) 材料. N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM,阿拉丁试剂); N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA,CP级),海藻酸钠(SA,CP级),N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA,生化试剂),盐酸(AR级),PEG 400(CP级),PEG 1000(CP级),PEG 4000(CP级),均购自上海国药集团化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS,AR级,广东省汕头市西陇化工厂).

(2) 仪器. DHG-9146A型电热恒温鼓风干燥箱(上海精密仪器设备有限公司),PL2002型电子天平(北京塞多利斯天平有限公司),IKAMF 10 Basic型粉碎机(德国),Hitachi S-3500N型扫描电子显微镜(日本);Nicolet Nexus 470型傅里叶红外光谱仪(美国);FD-1B-50型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司).

收稿日期: 2010-04-23

通信作者: 林建明(1963-),男,教授,主要从事功能材料与开发的研究. E-mail: jmlin@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省科技重大专项(2007HZ0001-3);福建省科技计划重点项目(2007T0010);福建省发改委小发明小创造专项(2007年度)

1.2 SA/PNIPAM 水凝胶的制备^[18-20]

将 0.94 g 的 NIPAM 单体、0.06 g 的海藻酸钠和 0.02 g 的交联剂 NMBA 溶于 4 mL 去离子水中,加入一定质量的 PEG 于上述溶液中,搅拌均匀;然后,加入 0.02 g 的引发剂 APS 0.02 g 的促进剂 TMEDA,密封烧杯,在室温下反应 48 h;取出凝胶并切成薄片用去离子水浸泡一周,定期换水以洗去 PEG 和未反应的单体,将凝胶置于 40 ℃去离子水中,使其均匀收缩,并于 60 ℃真空干燥至恒重后备用.反应物组成及配比,如表 1 所示.其中:水为 4 mL.

1.3 扫描电镜观察

将达到吸水平衡的水凝胶样品取出,用滤纸擦去水凝胶表面的水后放入液氮中淬冷,再转入冷冻干燥机中干燥除水.切取干燥后的小块样品表面经喷金后,用日立 Hitachi S-3500N 型扫描电镜在 15 kV 加速电压下观察.

1.4 红外光谱测定

将凝胶样品研磨后用 KBr 制片,采用美国 Nicolet Nexus 470 傅里叶红外光谱仪进行测定.

1.5 水凝胶温度敏感性测试

将凝胶样品分别置于不同温度的缓冲溶液中,待凝胶溶胀平衡后,取出并擦干表面的水分,称其质量并计算溶胀度.溶胀度(R_s)定义:凝胶溶胀平衡前后的质量差与凝胶干态的质量的比值(下同).

1.6 水凝胶 pH 敏感性测试

将凝胶样品放入不同 pH 值的缓冲溶液中,待凝胶溶胀平衡后,取出并擦干表面的水分,称其质量并计算溶胀度.

1.7 水凝胶含水率的测试

将一定质量的凝胶样品放入一定温度的缓冲溶液中,溶胀一定时间后取出,称其质量并计算含水率.水凝胶的含水率定义:水凝胶的吸水质量占水凝胶总质量的百分比.

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的形态结构分析

采用普通真空干燥,由于水凝胶干燥后的体积变化很大,会使得水凝胶的孔洞结构因水分的失去而塌陷破坏.因此,采用液氮淬冷后冷冻干燥的方法,可以使水凝胶的三维网状孔洞结构得到较好的保持.传统与大孔 SA/PNIPAM 水凝胶扫描电镜(SEM)照片,如图 1 所示.

从图 1(a)可以看出,NS0 表面比较致密,没有明显的大孔结构.由图 1(b),(c),(d),(e)可以看出,随着致孔剂 PEG 的加入,水凝胶表面出现了明显的孔洞结构,并且随着反应物中 PEG 4000 用量的增加,水凝胶的孔洞增大,且孔洞之间相互贯穿,连续性增大.由图 1(c),(f),(g)可以看出,随着 PEG 分子量的增大,水凝胶的孔洞也随之增大.由此可以预见,水凝胶孔洞结构的存在,为水提供了快速进出水凝胶的通道,使得具有上述多孔结构的 SA/PNIPAM 水凝胶将具有快速的溶胀和退溶胀速率.

2.2 水凝胶红外光谱分析

SA, PEG, NIPAM 和 Porous SA/PNIPAM 的红外光谱(FTIR)图,如图 2 所示.从图 2 可见,单体 NIPAM 聚合为 SA/PNIPAM 后,其红外光谱有明显变化.对于聚合物 SA/PNIPAM, NIPAM 单体的特征带 C=C 为 $1\,620\text{ cm}^{-1}$, $\text{CH}_2=\text{}$ 为 $1\,409\text{ cm}^{-1}$ ^[21], $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$ 为 $1\,305\text{ cm}^{-1}$, 而特征带 $1\,325\text{ cm}^{-1}$ 消失. $1\,386, 1\,367\text{ cm}^{-1}$ 为异丙基的吸收带; $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 为 C-H 的弯曲振动带; $1\,645, 1\,548\text{ cm}^{-1}$ 分别为 C=O 的伸缩振动和 N-H 的弯曲振动带^[10-17, 22].

与纯单体(NIPAM)相比, C=O 和 N-H 带明显变宽,且向低波数方向移动.显然,这是聚合物链

表 1 SA/PNIPAM 水凝胶反应物的配比

Tab. 1 Feed composition for the preparation of the SA/PNIPAM hydrogels

样品	NIPAM	SA	PEG 4000	PEG 1000	PEG 400
NS ₄₀₀₀ 20	0.94	0.06	0.2	0	0
NS ₄₀₀₀ 50	0.94	0.06	0.5	0	0
NS ₄₀₀₀ 80	0.94	0.06	0.8	0	0
NS ₄₀₀₀ 100	0.94	0.06	1.0	0	0
NS ₄₀₀ 50	0.94	0.06	0	0	0.5
NS ₁₀₀₀ 50	0.94	0.06	0	0.5	0
NS0	1.00	0	0	0	0
NS3	0.97	0.03	0.5	0	0
NS6	0.94	0.06	0.5	0	0
NS10	0.90	0.10	0.5	0	0

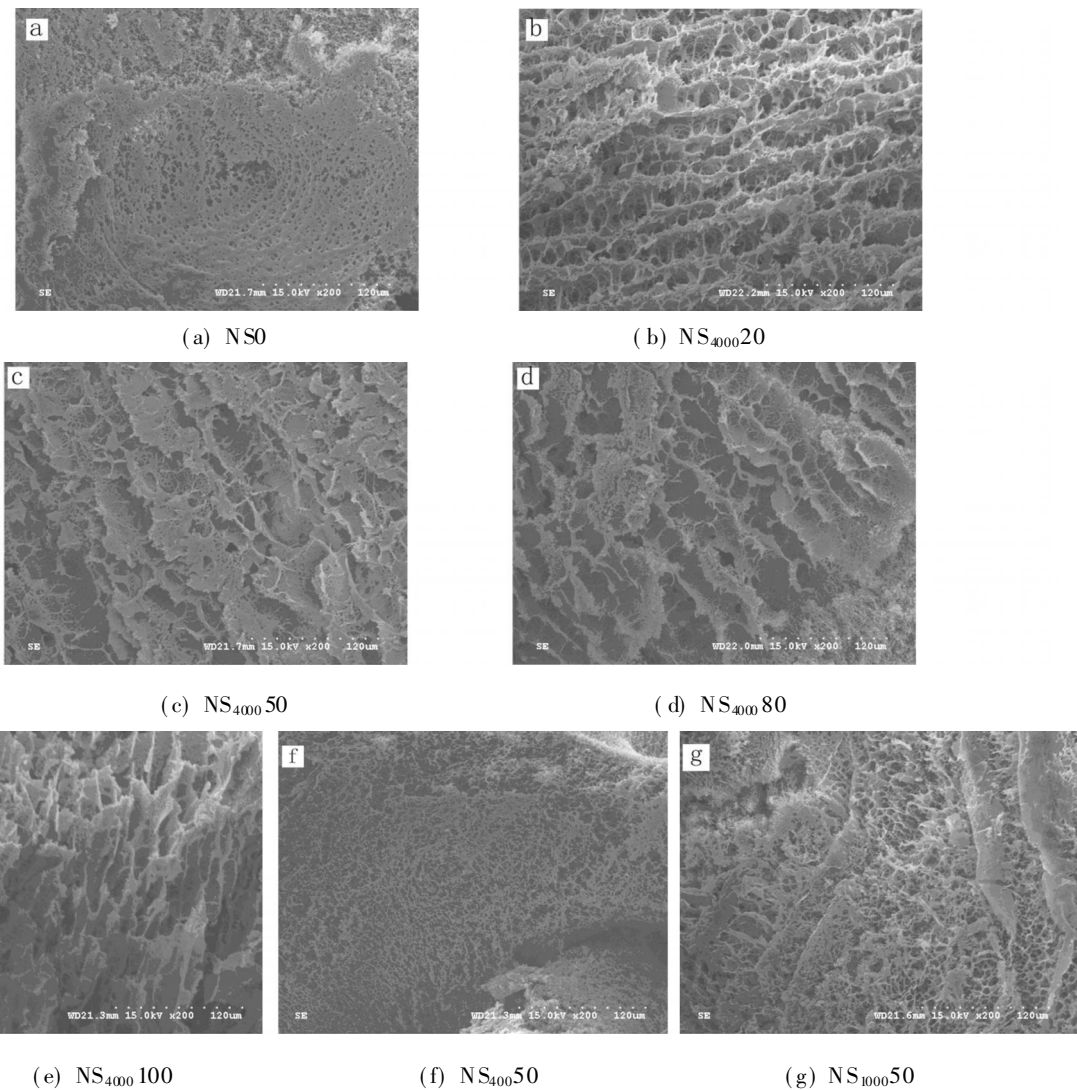


图 1 SA/PNIPAM 水凝胶扫描电镜

Fig.1 SEM micrographs of SA/ PNIPAM hydrogels

中形成了分子内氢键($C=O \cdots H-N$)的缘故. 比较 PNIPAM, SA/PNIPAM 和 SA 的红外光谱图, 发现在 SA/ PNIPAM 图谱中并没有发现在 $1\,457\,cm^{-1}$ 和 $1\,648\,cm^{-1}$ 处海藻酸钠的特征吸收峰. 其图谱与 PNIPAM 图谱基本一致, 可能是由于所制备凝胶样品中 SA 含量太低, 没有出现红外吸收.

对比 PEG 和 SA/ PNIPAM 的红外光谱图可发现, SA/ PNIPAM 在 $1\,037\,cm^{-1}$ 处未观察到典型的 $C-O-C$ 吸收. 说明 PEG 分子在聚合交联过程中仅充当成孔剂, 没有参与反应, 并在反应后被除去.

2.3 水凝胶的温度敏感性

PNIPAM 链上有亲水的酰胺基团($-CONH-$)和疏水的异丙基($-CH(CH_3)_2$), 在 PNIPAM 凝胶网络内存在一个亲水/ 疏水平衡. 温敏性凝胶的溶胀和收缩相转变示意图, 如图 3 所示. 在相转变温度以下, PNIPAM 分子链溶于水时, 由于氢键和范德华力的作用, 大分子链周围将形成一种由氢键连接的, 有序化程度较高的溶剂化层. 升温破坏了部分氢键, 使大分子链疏水部分的溶剂化层排出, 而疏水部分互相聚集, 宏观上表现为相变, 即凝胶的温敏性能^[24].

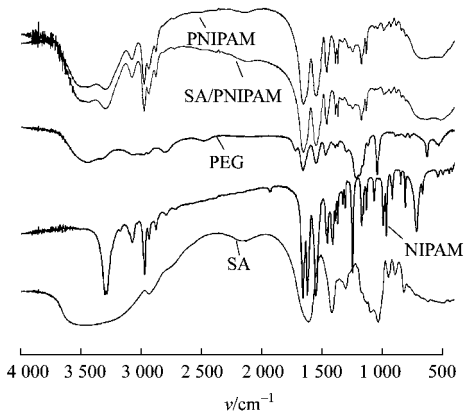


图 2 SA/ PNIPAM 水凝胶红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of SA/ PNIPAM hydrogels

在相转变温度以下, PNIPAM 分子链溶于水时, 由于氢键和范德华力的作用, 大分子链周围将形成一种由氢键连接的, 有序化程度较高的溶剂化层. 升温破坏了部分氢键, 使大分子链疏水部分的溶剂化层排出, 而疏水部分互相聚集, 宏观上表现为相变, 即凝胶的温敏性能^[24].

不论在酸性还是在碱性条件下, 凝胶溶胀度都随着温度的升高而降低. SA 在凝胶中被固定在 PNIPAM 三维网络中, 部分与 PNIPAM 接枝, 加入的 SA 量不足以破坏 PNIPAM 凝胶网络中亲水/疏水平衡. 当吸水溶胀时, 海藻酸钠也随着 PNIPAM 网络的溶胀而与水结合; 当温度升高时, PNIPAM 网络与水的氢键结合能力减弱, 疏水作用加强, 网络收缩, 溶胀度降低.

不同温度下, 成孔剂 PEG 用量和分子量, 以及 SA 用量对凝胶 SA/PNIPAM 的溶胀度的影响, 分别如图 4 所示. 从图 4 可以得到以下 4 点结论.

(1) 在强酸性条件下, PNIPAM 的溶胀度始终大于 SA/PNIPAM 的溶胀度; 而在碱性条件下, PNIPAM 的溶胀度始终小于 SA/PNIPAM 的溶胀度. 这是因为海藻酸钠的加入, 使凝胶具有 pH 敏感性. 因此, 在酸性条件下, $-COO^-$ 与 H^+ 结合成 $-COOH$, $-COOH$ 与相邻的 $-COOH$ 及 PNIPAM

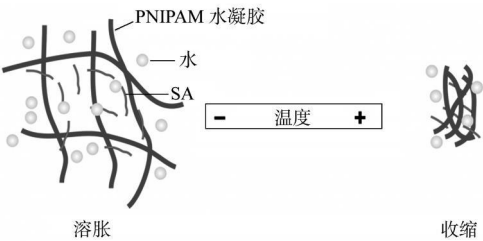


图 3 凝胶溶胀和收缩相转变示意图
Fig. 3 Illustration of the phase transition between the swollen and collapsed states

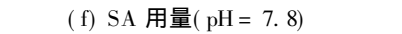
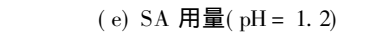
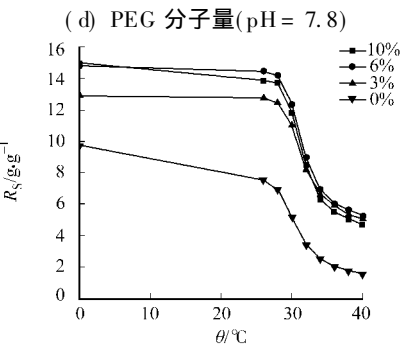
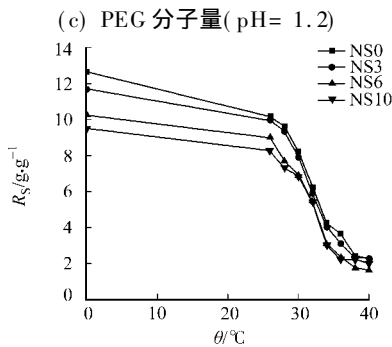
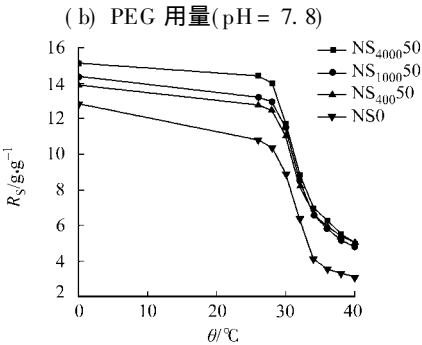
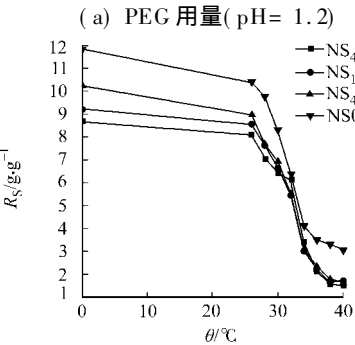
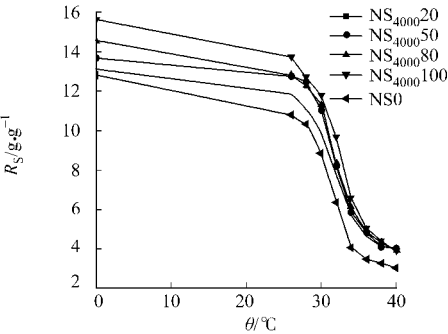
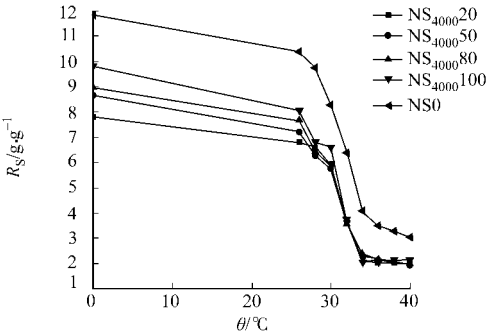


图 4 大孔 SA/PNIPAM 凝胶的温度敏感性

Fig. 4 Effect of the amount of SA on swelling ratio of porous SA/PNIPAM hydrogels

大分子链上的 $-CONH-$ 形成氢键, 使 PNIPAM 网络收缩; 而碱性条件下, $-COOH$ 解离成 $-COO^-$, 分子链舒展, 再加上 $-COO^-$ 之间的相互排斥作用, 使 PNIPAM 网络吸水溶胀. 纯 PNIPAM 没有这种作用的存在, pH 值的改变对其影响不大.

(2) 低温下凝胶的溶胀度都随着 PEG 4000 用量的增加而增大, 成孔剂的增加会使孔的数目增多, 孔径变大. 这样就相当于增大了凝胶与水分子接触的表面积, 从而可以与更多的水分子结合, 保存更多的水分子, 因而凝胶溶胀度随 PEG 4000 用量的增多而增大.

(3) 低温下凝胶的溶胀度都随着 PEG 分子量的增大而增大. 致孔剂 PEG 分子量增大, 会导致所制备的凝胶的孔洞较大, 而随着孔洞的增大, 相对而言, 凝胶的比表面积增大, 从而能结合更多的水分子, 表现为凝胶溶胀度的增大.

(4) 无论在酸性还是在碱性条件下, 凝胶的溶胀度均随着介质温度的升高而下降, 表现出明显的温度敏感性. 但是在 $\text{pH} = 1.2$ 时, SA/PNIPAM 水凝胶的溶胀度随 SA 用量的增加而减小, 而在 $\text{pH} = 7.8$ 时, 其结果恰好相反, SA/PNIPAM 水凝胶的溶胀度随 SA 用量的增加而增大. 这是由于在强酸性条件下, 羧基离子 ($-\text{COO}^-$) 被封闭成羧基 ($-\text{COOH}$), 使聚合物网络链段间的作用 (氢键作用) 大于聚合物链段与水分子间的作用, 加之凝胶样品中羧基含量不同, 最终产生图 4(c) 的结果. 在碱性条件下, 羧基全部离解成羧酸离子, 使得聚合物网络链段与水分子间的作用大于聚合物网络链段间的作用, 从而利于网络链段的伸展. 由于凝胶中 SA 含量的不同, 羧酸根离子数不同, 所以凝胶的溶胀度就会有所差异, 即出现图 4(f) 的结果.

2.4 水凝胶的 pH 敏感性

海藻酸钠是一种聚电解质, 分子链中含有大量的羧基 ($-\text{COOH}$), 其离解程度与环境的 pH 值有关. SA/PNIPAM 水凝胶的溶胀示意图, 如图 5 所示.

由图 5 可知, 在强酸条件下, 海藻酸钠分子中离解出的 $-\text{COO}^-$ 会与 H^+ 结合成 $-\text{COOH}$ 基团, $-\text{COOH}$ 基团与 PNIPAM 网络中的 $-\text{CONH}-$, 以及相邻的 $-\text{COOH}$ 形成氢键, 使凝胶网络收缩. 在碱性条件下, 海藻酸钠分子中的 $-\text{COOH}$ 会解离生成 $-\text{COO}^-$, $-\text{COO}^-$ 之间的静电排斥作用, 以及与相邻基团的作用力减弱, 最终导致凝胶分子链充分伸展, 溶胀度增大.

不同 pH 值下, 成孔剂 PEG 用量和分子量, 以及 SA 用量对凝胶 SA/PNIPAM 的溶胀度的影响, 分别如图 6 所示. 从图 6 可以得到以下 3 点结论.

(1) 所制备的凝胶都随着溶液 pH 值的改变而改变, 具有 pH 敏感特征. 当凝胶在强酸下条件下, 其溶胀度小于在碱性条件下的溶胀度, 与上述对 pH 敏感性凝胶的表述一致. 在中性溶液附近, 凝胶有较大的溶胀度, 当 pH 大于 7 以后, 凝胶网络中离子强度增大, 使水凝胶主链上的残余电荷逐渐被反离子所屏蔽, 溶胀度下降. PNIPAM (NSO) 分子上没有在酸性和碱性条件下可解离的基团, 具有明显的抗酸碱性, pH 值变化对 PNIPAM 的影响不大.

(2) 在所有的 pH 值范围内, 随着 PEG 用量的增加和 PEG 分子量的增大凝胶溶胀度增大. 这是因为做为成孔剂, PEG 用量的增加会使孔的数目增多, 孔径变大, 相当于增大了凝胶与水分子接触的表面积, 从而可以与更多的水分子结合, 保存更多的水分子, 因而 SR 随 PEG 4000 用量的增多而增大. PEG 分子量的增大也可以使孔径变大, 从而使其溶胀度增大.

(3) 在溶液为酸性时, 凝胶的溶胀度随 SA 用量的增加而减小; 当溶液为碱性时, 凝胶的溶胀度随

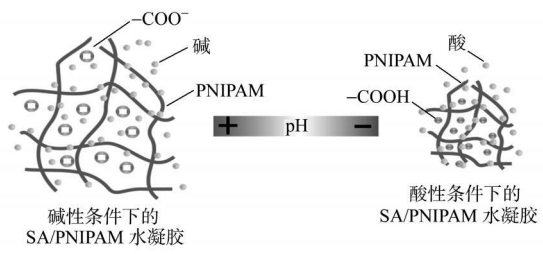
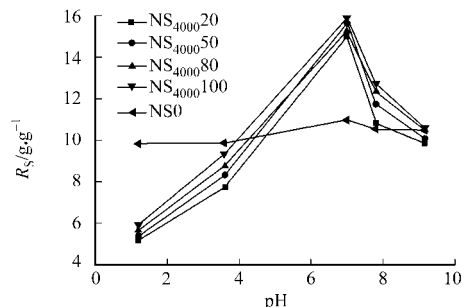
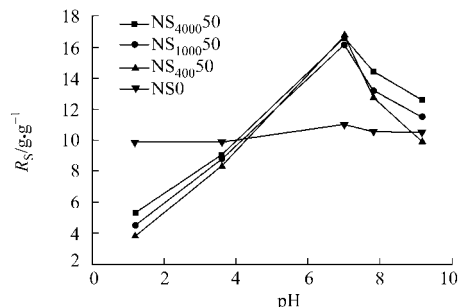


图 5 SA/PNIPAM 水凝胶的溶胀示意图

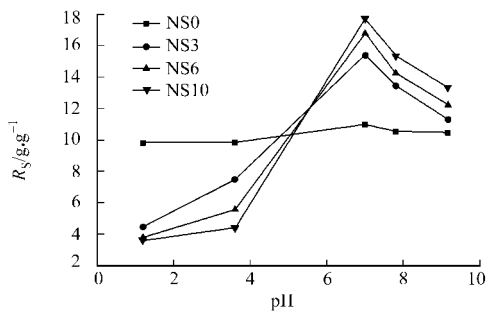
Fig. 5 Illustration of the swollen condition in the acid and alkaline



(a) PEG 用量



(b) PEG 分子量



(c) SA 用量

图 6 大孔 SA/PNIPAM 凝胶的 pH 敏感性

Fig. 6 Effect of the amount of SA on swelling ratio of porous SA/PNIPAM hydrogels

SA 用量的增加而增大. 这是因为 SA 用量的不同, 导致凝胶中 $-COO^-$ 和 $-COOH$ 的数量不同, 会对 pH 值变化敏感. 图 6(c) 的结果与上述对 pH 敏感性凝胶的表述一致.

2.5 水凝胶的溶胀动力学

在 26 ℃, pH= 7. 8 时, 不同成孔剂 PEG 分子量和用量对凝胶溶胀动力学的影响, 如图 7 所示. 从图 7 中可以看出, 水凝胶的溶胀速率和溶胀比都随着 PEG 用量的增多和分子量的增大而增大, 且与传统

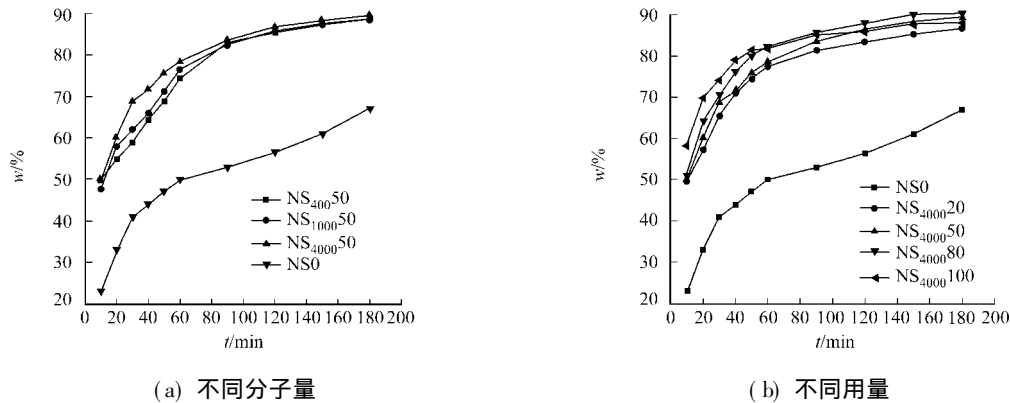


图 7 PEG 对凝胶溶胀动力学的影响

Fig. 7 Effect of PEG on gel swelling kinetics

水凝胶相比, 溶胀速率有了较大幅度的提高. 这是由于 PEG 的加入, 除去所留下的多孔结构而导致的.

凝胶的溶胀是一个复杂的过程, 通常包括 3 个连续的过程. 首先, 水分子进入凝胶内部; 其次, 凝胶中高分子链发生松弛; 最后, 整个高分子链在水中伸展, 凝胶网络溶胀. 如果第 1 个过程占主导地位, 凝胶的吸水量与吸水时间的平方根成正比关系. 如果第 2 个过程占主导地位, 其吸水量正比于吸水时间, 吸水量与吸水时间平方根之间的关系呈 S 型形状. 由图 6 (b) 中的溶胀比对时间的平方根作图, 以及由图 7 (b) 中的溶胀比对时间的平方根作图, 分别得到 PEG 对溶胀度和 $t^{1/2}$ 关系的影响, 如图 8 所示.

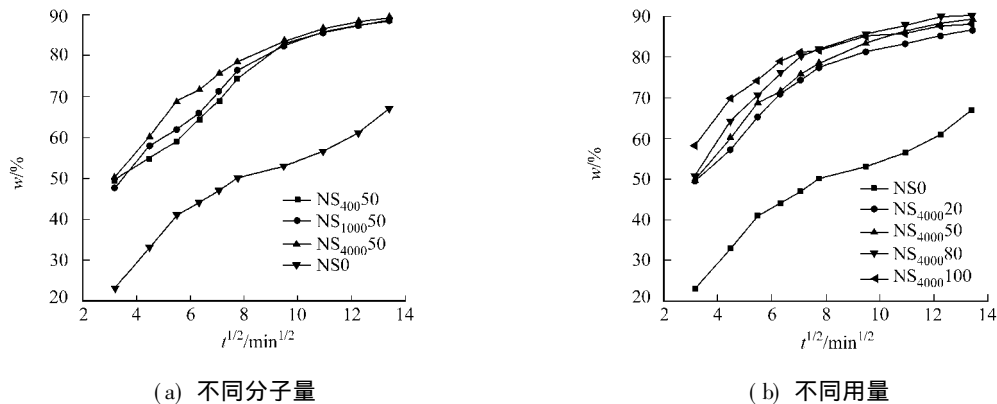


图 8 PEG 对溶胀度和 $t^{1/2}$ 关系的影响

Fig. 8 Effect of PEG on gel swelling ratio and $t^{1/2}$

由图 8 可以看出, 凝胶的溶胀曲线呈 S 型, 说明其溶胀速率是由第 2 步控制的. 这是由于 PEG 致孔导致凝胶结构呈多孔结构, 而较大的空间可以让水分子自由进入, 吸水溶胀时, 高分子链能够快速舒展开, 成为凝胶溶胀速率的控制过程.

3 结束语

以海藻酸钠和 N-异丙基丙烯酰胺为原料, 以 PEG 为致孔剂, 合成了快速响应的 SA/PNIPAM 水凝胶. 研究表明, 在酸性($\text{pH} = 1.2$)和弱碱性($\text{pH} = 7.8$)条件下, 凝胶溶胀度均随着温度的升高而下降, 表现出较好的温度敏感性能. 在 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 所制备的水凝胶均具有良好的 pH 敏感性能, PEG 用量和分子量对凝胶溶胀速率都有较大的影响.

参考文献:

- [1] GALAEV I Y, MATTIASSON B. Thermoreactive water-soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1993, 15(5): 354-366.
- [2] LIU Feng, TAO Guo-liang, ZHUO Ren-xi. Synthesis of thermal phase separating reactive polymers and their applications in immobilized enzymes[J]. *Polymer Journal*, 1993, 25(6): 561-567.
- [3] OKANO T, KIKUCHI A, SAKURAI Y. Temperature-responsive poly(N-isopropylacrylamide) as a modulator for alteration of hydrophilic/hydrophobic surface properties to control activation/inactivation of platelets[J]. *Journal of Controlled Release*, 1995, 36(1/2): 125-133.
- [4] TAE G K B. Temperature modulated protein release from pH/temperature-sensitive hydrogels[J]. *Biomaterials*, 1999, 20(6): 517-521.
- [5] CICEK H, TUNCEL A. Immobilization of α -chymotrypsin in thermally reversible isopropylacrylamide-hydroxyethylmethacrylate copolymer gel[J]. *Journal of Polymer Science (A): Polymer Chemistry*, 1998, 36(4): 543-552.
- [6] WU Xue-shen, HOFFMAN A S, YAGER P. Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels[J]. *Journal of Polymer Science (A): Polymer Chemistry*, 1992, 30(10): 2121-2129.
- [7] CHENG Si-xue, ZHANG Jian-tao, ZHUO Ren-xi. Macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels with fast response rates and improved protein release properties[J]. *Journal of Biomedical Materials research*, 2003, 67A(1): 96-103.
- [8] YOSHIDA R, UCHIDA K, KANEKO Y, et al. Comb-type grafted hydrogels with rapid deswelling response to temperature changes[J]. *Nature*, 1995, 374(6519): 240-242.
- [9] KANEKO Y, NAKAMURA S, SAKAI K, et al. Rapid deswelling response of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels by the formation of water release channels using poly(ethylene oxide) graft chains[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(18): 6099-6105.
- [10] ZHANG Xian-zheng, ZHUO Ren-xi. A Novel method to prepare a fast responsive, thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1999, 20(4): 229-231.
- [11] ZHANG Jian-tao, HUANG Shi-wen, ZHUO Ren-xi, et al. Synthesis and characteristics of poly(N-isopropylacrylamide)/poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymer network as drug delivery system[J]. *Journal of Polymer Science (A)*, 2004, 42: 1249-1254.
- [12] ZHANG Jian-tao, CHENG Si-xue, ZHUO Ren-xi. Poly(vinyl alcohol)/poly(N-isopropylacrylamide) semi-interpenetrating polymer network hydrogels with rapid response to temperature changes[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2003, 281(6): 580-583.
- [13] 刘晓华, 王晓工, 刘德山. 快速响应的温敏性聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶(I): 以 CaCO_3 为成孔剂制备方法、表征及动力学研究[J]. *高分子学报*, 2002(3): 354-357.
- [14] SERIZAWA T, WAKITA K, AKASHI M. Rapid deswelling of porous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by incorporation of silica particles[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(1): 10-12.
- [15] 张建涛, 黄世文, 汪璐玲, 等. 快速响应大孔聚(N-异丙基丙烯酰胺- α -丙烯酸)水凝胶的合成及表征[J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(12): 2370-2374.
- [16] 张虎成, 郑洪和, 张庆芝. 海藻酸钠在 KCl 水溶液中的粘度行为[J]. *物理化学学报*, 1998, 14(9): 789-794.

- [17] 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.
- [18] 孙慧, 林建明, 唐群委, 吴季怀. 聚丙烯酸盐/淀粉半互穿网络水凝胶的两步水溶液合成及性能表征[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2009, 30(1): 45-52.
- [19] 谢奕明, 吴季怀. 新型超吸水性复合材料水凝胶电解质的制备[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2007, 28(2): 155-158.
- [20] BURBA M, CARTER S M, KEVIN J, et al. Salt effects on poly(N-isopropylacrylamide) phase transition thermodynamics from NMR spectroscopy christopher[J]. Journal of Physical Chemistry (B), 2008, 112(34): 10399-10404.
- [21] JU H K, KIM S Y, KIM S J, et al. pH/ temperature-responsive semi-IPM hydrogels composed of alginate and poly(N-isopropylacrylamide) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(5): 1128-1139.
- [22] ERBIL C, KAZANCOIGLU E, UYANIK N, et al. Synthesis, characterization and thermoreversible behaviours of poly(dimethyl siloxane)/ poly(N- isopropyl acrylamide) semi- interpenetrating networks[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(6): 1145-1154.
- [23] LIU Wen-guang , ZHANG Bing-qi, LU W W. A rapid temperature-responsive sol-gel reversible poly(N-isopropylacrylamide)-g-methylcellulose copolymer hydrogel[J]. Biomaterials, 2004, 25(15): 3005-3012.
- [24] DESHMUKH S, MOONEY D A, MCDERMOTT D, et al. Molecular modeling of thermo-responsive hydrogels: Observation of lower critical solution temperature[J]. Soft Matter, 2009(5): 1514-1521.

Preparation and Properties of Fast Responsive pH/ Temperature-Sensitive Poly(N-Isopropylacrylamide)/ Sodium Alginate Hydrogels by Using PEG as Pore-Forming Agent

LI Zhao-qian, LIN Jian-ming, WU Ji-huai,
HUANG Miao-liang, LU Yao-yao, LENG Qing

(Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Fast responsive pH-sensitive and thermo-sensitive poly(N-isopropylacrylamide)/ sodium alginate (PNIPAM/ SA) hydrogels were synthesized by using poly(ethylene glycol) (PEG) as pore-forming agent, sodium alginate and N-isopropylacrylamide(NIPAM) as raw materials. The effect of temperature on gel swelling ratio was investigated in acidic (pH= 1.2) and alkaline (pH= 7.8) conditions, the results showed that the gels swelling ratio increased when the temperature rised. At 26 °C, the effect of pH values on gels swelling ratio and the amount and molecular weight of PEG on gel swelling kinetics were also studied, the results showed that the as-prepared hydrogels have excellent pH-sensitivity, the amount and molecular weight of PEG have a greater impact on gel swelling rate.

Keywords: hydrogel; N-isopropylacrylamide; temperature; pH; poly(ethylene glycol); sodium alginate; fast response

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 陈国华)