

• 研究论文 •

溶致液晶作模板水凝胶的制备及其表征

卢翠香^{a,b} 杜竹玮^{*a} 李浩然^a

(^a中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室 北京 100190)

(^b中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 以表面活性剂 Brij 58 溶致液晶(LLC)为模板, 采用光聚合的方法合成了结构规整的新型溶致液晶型聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶, 并对其结构、形貌和性能进行了研究. 扫描电镜结果表明活性剂 Brij 58 用量为 10%~40%时, 可形成结构规整、孔径均一的 LLC 型水凝胶, 其孔径为 1~2 μm , 约为普通水凝胶的 1/40. 当 Brij 58 浓度大于 50%时, 体系发生相分离, 此时合成的水凝胶含水量及孔隙率下降. 傅立叶变换红外光谱(FTIR)显示, LLC 型水凝胶中羰基和氨基的红外吸收向低波数方向移动, 表明其中形成了大量的分子间氢键. 同时, LLC 型 PAAm 水凝胶还保持了普通水凝胶的 pH 敏感性, 相同条件下, 其溶胀比大于普通水凝胶.

关键词 聚丙烯酰胺; 溶致液晶; 水凝胶; 溶胀比

Preparation and Characterization of Hydrogels with Lyotropic Liquid Crystallite as Template

Lu, Cuixiang^{a,b} Du, Zhuwei^{*a} Li, Haoran^a

(^a National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(^b Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Polyacrylamide (PAAm) hydrogels were synthesized by acrylamide polymerization in lyotropic liquid crystal (LLC) phase formed by surfactant Brij 58 solution. The morphology, structure and swelling property of the hydrogels were characterized. SEM images showed that photopolymerization of acrylamide monomers in organized assemblies with concentration between 10% and 40% formed highly ordered hydrogels. The pore size of the LLC hydrogels was 1~2 μm , which was about one fortieth of that of the traditional hydrogel. Phase reversal and phase separation occurred when concentration of Brij 58 was higher than 50%. Porosity of the hydrogels decreased with the increase of Brij 58 concentration. Characteristic peaks of FTIR spectra corresponding to carbonyl and amino groups shifted to lower wavenumber, indicating that more inter-molecular hydrogen bonds in LLC PAAm hydrogels. The LLC hydrogel kept the characteristic feature of sensitivity to pH as traditional hydrogel and a higher swelling ratio could be achieved.

Keywords polyacrylamide; lyotropic liquid crystal (LLC); hydrogel; swelling ratio

水凝胶由于具有多孔网络结构, 对外界刺激响应特性^[1]以及良好的生物相容性、溶胀性能等而广泛地应用于药物控制释放^[2]、隐形眼镜^[3]、酶的固定化^[4]以及组

织工程支架材料^[5]等领域. 传统的水凝胶一般都是由亲水性高分子经交联剂轻度交联聚合形成的网络结构, 其网络结构中可以存在具有流动性的水而在水中不发生

* E-mail: zwdu@home.ipe.ac.cn

Received April 23, 2008; revised August 18, 2008; accepted October 28, 2008.

国家自然科学基金(No. 20676138)资助项目.

溶解. 采用这种方式合成的水凝胶形貌不确定, 具有较大的孔径并且其孔径分布范围较宽, 不能有效地对合成的水凝胶形貌进行控制. 近年来, 选择或制备合适的模板以合成具有有序结构的水凝胶材料成为研究的热点, 常见的模板包括溶致液晶^[6]、热致液晶^[7]及胶体晶^[8]等. 其中以溶致液晶为模板, 可以得到具有规整内部结构的溶致液晶型水凝胶, 有效地对水凝胶的形貌、网络结构进行控制^[9]. 通过在不同的溶致液晶相中对亲水性单体进行聚合可以得到具有不同内部结构的水凝胶. 目前以溶致液晶为模板的聚合物水凝胶的合成研究主要集中在对其渗透性能、溶胀性能及其聚合反应动力学的研究上, 例如 Guymon^[10]以溶致液晶为模板合成溶致液晶型水凝胶并对其溶胀性能、双键转化率等进行了表征, 研究了溶致液晶对丙烯酸胺光聚合速率的加速行为, 聚合动力学以及温度对聚丙烯酰胺水凝胶形貌和性质的影响. Gong 等^[11]以溶致液晶为模板对 5-丙烯酰氧基胆酸戊酯(5-acryloyloxy pentyl cholesterate, Ch5A)和丙烯酸进行共聚得到 Poly(Ch5A-co-AA), 通过改变其组成比, 对其介晶状态进行了研究.

本文以系列浓度的非离子表面活性剂 Brij 58 形成的溶致液晶为模板, 采用光引发聚合的方法制备聚丙烯酰胺溶致液晶型水凝胶, 着重研究 Brij 58 溶致液晶模板对聚丙烯酰胺水凝胶多孔结构及分子间相互作用的影响, 并与普通水凝胶作了性能对比分析.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

丙烯酰胺(AAm, 化学纯, 中国医药公司)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(Bis, 化学纯, 北京化工厂)、表面活性剂聚氧乙烯十六烷基醚(Brij 58, HO(CH₂CH₂O)₂₀C₁₆H₃₃, Acros)、光引发剂 Irgacure 2959 (98%, Sigma-Aldrich).

1.2 主要仪器

低压汞灯(20 W, 顺德华达电器有限公司); JSM 6700F 型冷场扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司); 傅立叶变换近红外光谱仪 FTIR 660 plus (JASCO); 真空冷冻干燥机(LGJ-50); X'Pert PRO X 射线衍射仪(Philips); pH-25 型 pH 计(上海精雷磁仪器厂); XP-201 型偏光显微镜(上海长方光学仪器有限公司).

1.3 聚丙烯酰胺水凝胶的制备

将 AAm, Bis 按照 20:1 的物质的量之比加入到 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% 的 Brij 58 溶液中, 分别编号 0~7 号, 使单体总浓度为 27%, 然后按照单体质量的 2% 加入光引发剂 Irgacure 2959, 混合均匀, 超声波震荡以除去其中溶氧, 加热使混合液在烧杯底部铺

开, 液层厚度大约为 0.7 mm, 然后迅速置于紫外灯(2.5 mW/m²)下 15 cm 处照射 30 min, 反应完全后, 室温下老化 24 h, 去离子水浸泡 15 d, 每 24 h 换一次水, 以除去加入的表面活性剂以及未反应单体、引发剂等. 真空冷冻干燥至恒重, 测单体转化率.

1.4 水凝胶结构及形貌的表征

正交偏光显微镜观察拍照表征 Brij 58 溶液的液晶性. 扫描电镜分析: 取一小块冷冻干燥的样品, 经喷金处理后, 用 JSM 6700F 型扫描电子显微镜观察其形貌. 红外光谱分析: 采用溴化钾压片的方法, 用 FTIR-660 plus 型红外光谱仪测量其红外光谱. X 射线衍射分析: 采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪(Philips)测量其 X 射线衍射图谱, Cu K α 为发射源, X 射线衍射的扫描范围为 3°~70°.

1.5 水凝胶的 pH 敏感性分析

将水凝胶切成几块, 分别置于不同 pH 值的水溶液中, 浸泡 3 d, 然后取出, 用滤纸吸去其表面的水后, 分别称取它们的湿重(W_t), 经冷冻干燥后称取其干重(W_0), 最后计算其溶胀比 $SR = W_t/W_0$. 其中采用 pH-25 型 pH 计进行 pH 值的测定.

2 结果与讨论

2.1 水凝胶制备

图 1 为常温下不同浓度表面活性剂 Brij 58 溶液在偏光显微镜下照片, 图 1a~1h 浓度分别为 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 当 Brij 58 浓度小于其临界胶束浓度(CMC) 0.08 mmol·L⁻¹ 时, 在偏光显微镜下不具有液晶性(图 1a). 当 Brij 58 浓度为 10% 时, 超过其 CMC 浓度, 在偏光显微镜下可以观察到明显的液晶织构, Brij 58 浓度为 10% 时, 呈现粒状结构^[12]; 浓度增加至 20% 时, 呈现油丝结构及粒状结构^[12], 浓度为 30%~70% 时呈现 Grand-jean 结构^[13]. 在此基础上采用光引发聚合制备水凝胶, 单体转化率约为 90%, 具体见表 1.

表 1 水凝胶单体转化率

水凝胶 Brij 58 浓度/%	0	10	20	30	40	50	60	70
转化率/%	87.0	92.5	91.3	90.7	91.5	89.5	88.4	90.0

2.2 水凝胶结构及性能表征

2.2.1 形貌分析

图 2 给出了所合成水凝胶的 SEM 照片. 由图 2a 可见普通水凝胶内部所形成的大孔结构, 其孔径范围约为 20~100 μm , 并且孔径尺寸较为分散. 图 2b~2h 给出

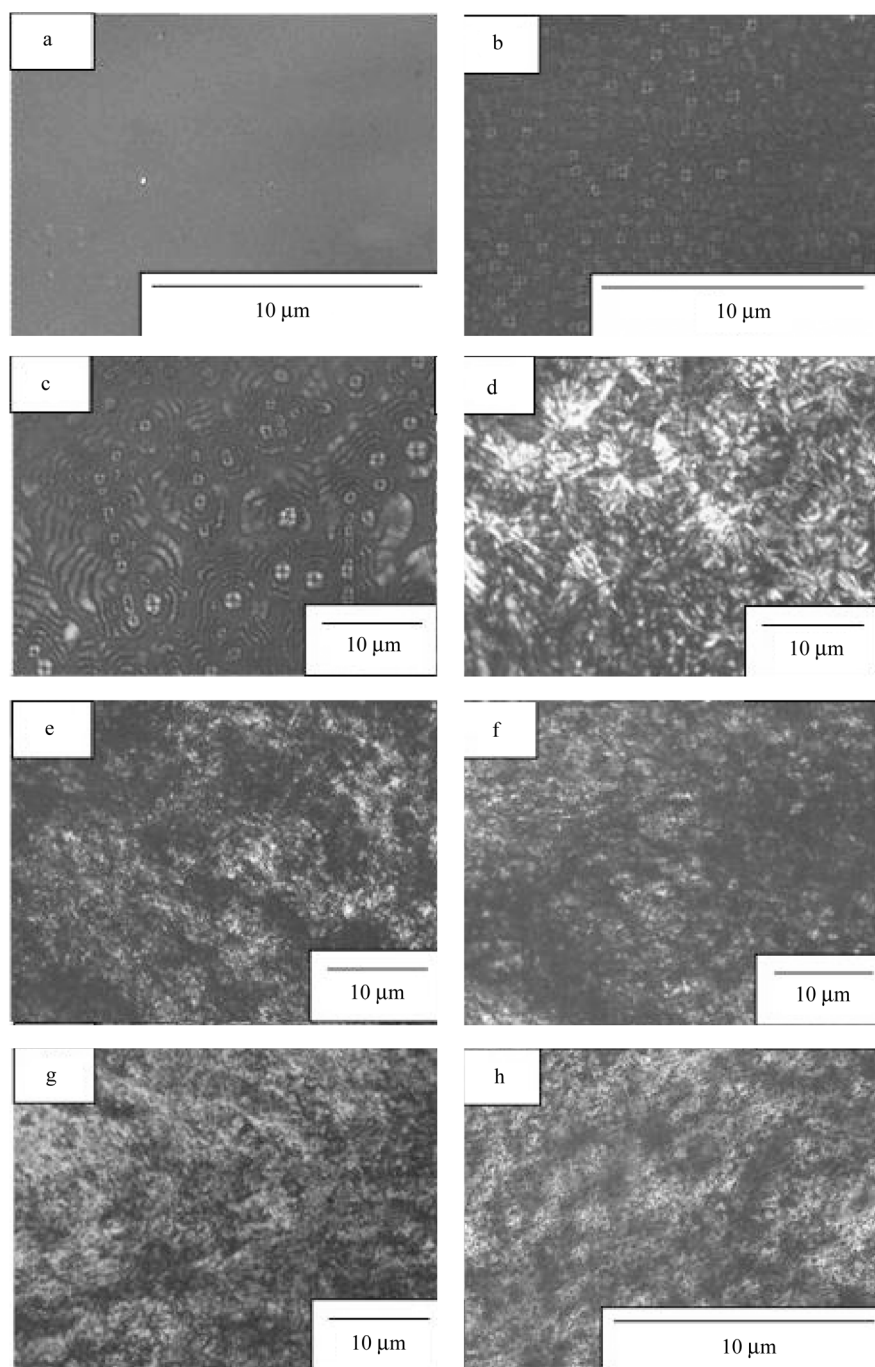


图1 不同浓度 Brij 58 溶液在偏光显微镜下照片

Brij 58 浓度: (a) 5%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%, (f) 50%, (g) 60%, (h) 70%

Figure 1 Polarization microscopic image of solutions of Brij 58 with different concentration

The concentrations of the solutions are (a) 5%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%, (f) 50%, (g) 60%, (h) 70%

了 Brij 58 浓度为 10%~70% 时合成的水凝胶的扫描电镜图。由图 2b~2e 中可见当 Brij 58 浓度为 10%, 20%, 30%, 40% 时, 水凝胶内部结构规整, 与普通水凝胶相比, 内部形成了均一的小孔结构, 其孔径远远小于普通水凝胶, 约为 1~2 μm 。这是由于室温下, 表面活性剂 Brij 58 的临界胶束浓度(CMC)为 0.08 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (对应 Brij 58 浓度为 8.99%), 当溶液浓度大于此浓度时, Brij 58 在溶液中开始形成胶束, 其排列具有一定的规整性。

AAm 以此为模板进行聚合, 在除去表面活性剂后, 原来表面活性剂位置成为微孔, 从而形成具有均一小孔结构的溶致液晶型水凝胶。而由图 2f~2h 中可见当表面活性剂浓度继续增大时, 水凝胶没有形成规整的结构。产生这种现象的原因在于当表面活性剂浓度较低时, 溶液中水相为连续相, 表面活性剂在水中形成排列相对规整的胶束状态, 而当表面活性剂浓度继续增大时, 体系中发生相反转, 在聚合过程中容易发生相分离, 水凝胶

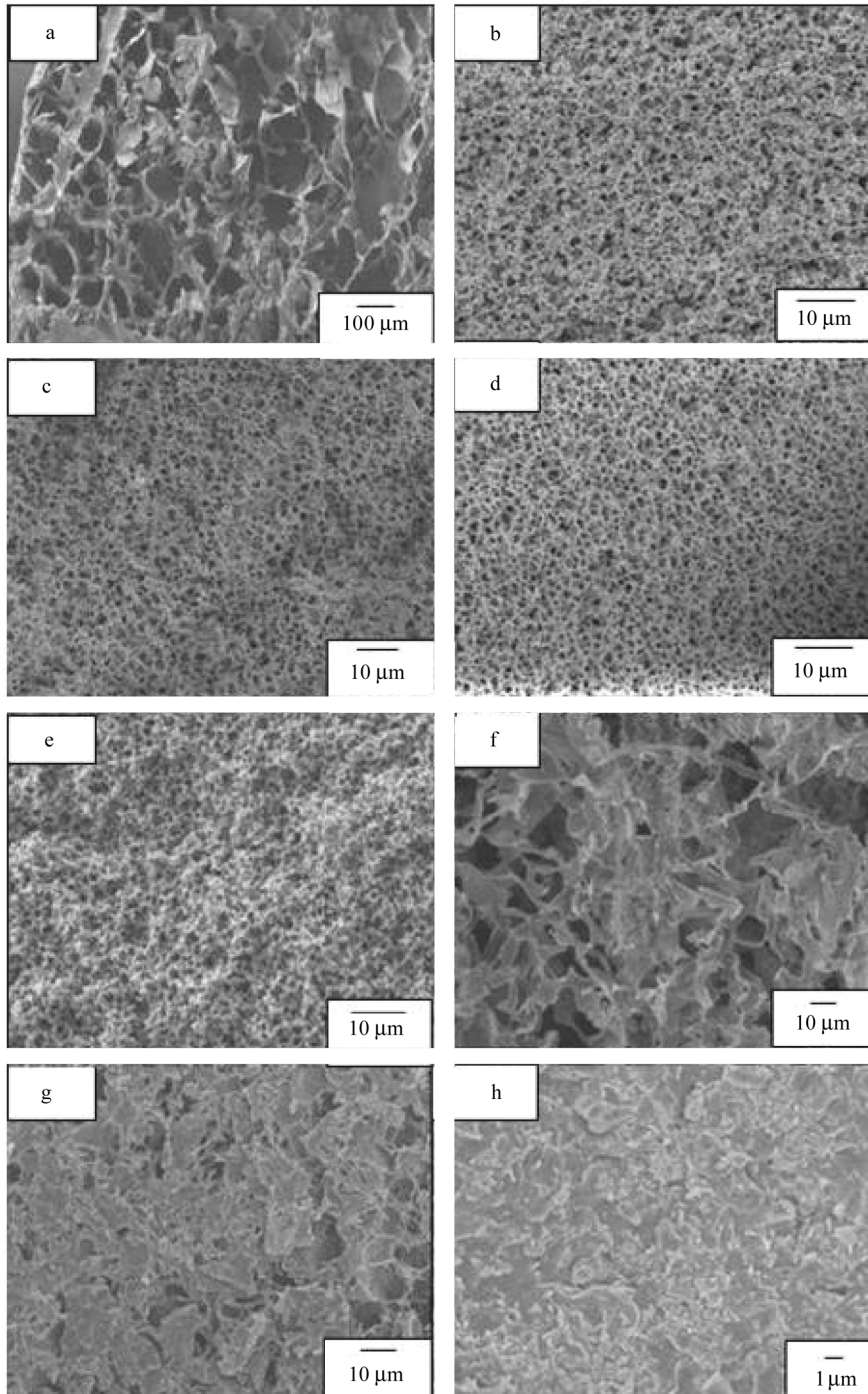


图2 PAAm水凝胶的SEM照片

普通水凝胶(a)和水凝胶 Brij 58 浓度分别为(b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%, (f) 50%, (g) 60%, (h) 70%

Figure 2 SEM morphology of the PAAm hydrogels

Traditional hydrogel (a), hydrogels with concentration of Brij 58 of (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%, (f) 50%, (g) 60%, (h) 70%

中游离态水分子减少, 不仅不能形成规整结构溶致液晶型的水凝胶, 其内部孔隙率也明显下降. 综上所述, 当表面活性剂 Brij 58 用量为 10%~40%可以形成具有规整结构的溶致液晶型水凝胶.

图3为表面活性剂在溶致液晶型水凝胶形成过程中的模板效应示意图, 在含有双亲分子、单体、引发剂等组分的水溶液中, 为使体系自由能最小化, 双亲分子相

互缔合. 即非极性部分通过疏水力相互结合, 极性部分通过静电引力相互作用, 不同浓度下形成球形结构, 圆柱形结构和层状结构. 单体聚合后, 去除表面活性剂, 液晶相结构保留在凝胶中. 与普通致孔剂相比, 表面活性剂改变了水凝胶自身的无规大孔结构, 形成结构较为规整, 孔径较均一的小孔结构.

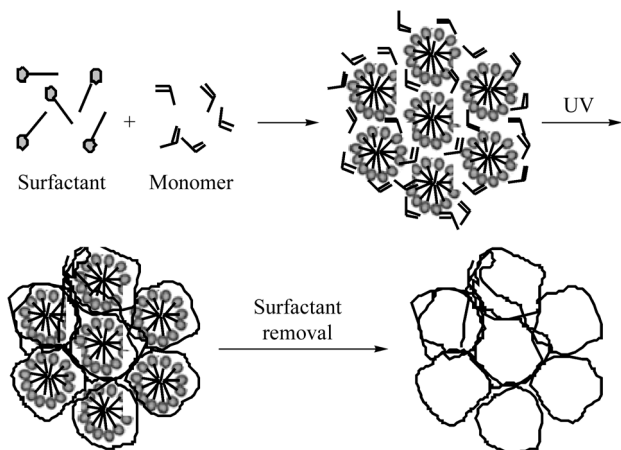


图3 表面活性剂在溶致液晶型水凝胶形成过程中模板作用示意图

Figure 3 Diagram representing the templating effect of a hydrophilic monomer in a LLC phase

2.2.2 结构分析

红外光谱分析表明,两种水凝胶的红外吸收曲线具有基本相同的形状,但是在一些细节上,二者存在着区别.如图4a所示,普通水凝胶羰基在 1121 cm^{-1} 处的吸收峰在加入表面活性剂后均向低波数方向移动, Brij 58 含量分别为10%~70%的水凝胶分别移至1114, 1120, 1114, 1115, 1113, 1117, 1112 cm^{-1} ,图4a中普通水凝胶 968 cm^{-1} 处的吸收峰在 LLC 型水凝胶中也均向低波数方向移动, Brij 58 含量分别为10%~70%的溶致液晶型水凝胶分别移至945, 950, 949, 947, 963, 952, 963 cm^{-1} 且吸收强度除含有70% Brij 58 的溶致液晶型水凝胶外均明显变弱,这是由于在 LLC 型水凝胶中,游离羰基与氨基之间发生氢键缔合^[4],导致羰基红外吸收向低波数方向移动,且羰基的吸收峰变宽变弱;当表面活性剂浓度升高至70%时,氨基和游离羰基之间的缔合变弱,吸收峰强度增加.在图4b中普通水凝胶 3307 cm^{-1} 处为H—N键的伸缩振动吸收,可以看到在 LLC 型水凝胶中均向低波数方向发生了移动,在 Brij 58 浓度为10%~70%的水溶液中聚合的溶致液晶型水凝胶分别移至3185, 3204, 3201, 3200, 3199, 3207, 3204 cm^{-1} ,并且峰相对强度变小.这进一步证实了游离羰基和氨基之间发生了缔合,从而使 LLC 型水凝胶与普通水凝胶相比具有较少的游离态羰基及氨基,形成更多的分子间氢键.

X 射线衍射图(图5)表明普通水凝胶和溶致液晶型水凝胶在 $2\theta=20^\circ$ 左右均呈现明显的非晶弥散峰.小角范围内均没有出现任何衍射峰,说明水凝胶中不存在长程有序结构.与普通水凝胶相比,可以看到当 Brij 58 浓度为10%~40%时, $2\theta=15^\circ$ 左右的衍射峰更加明显,与 $2\theta=20^\circ$ 的弥散峰发生部分重叠.结合偏光结构照片及电镜照片可以确定在该浓度范围内形成溶致液晶型水

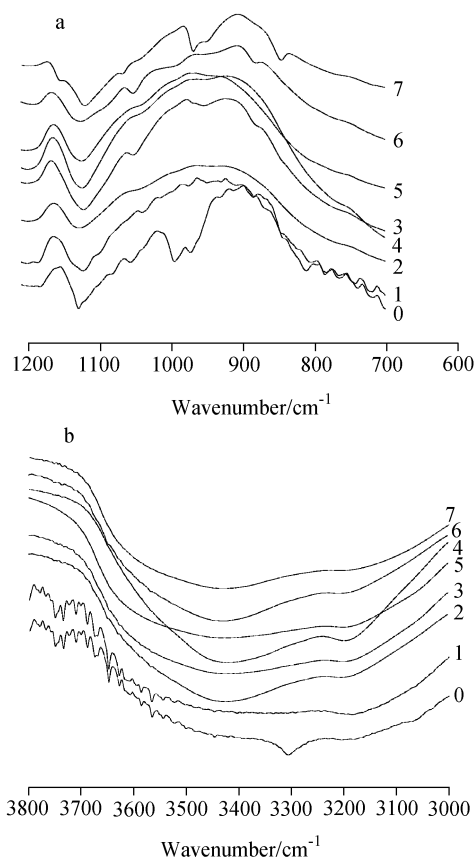


图4 水凝胶的红外光谱部分谱图

0 为普通水凝胶, 1~7 为在浓度分别为10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%的 Brij 58 水溶液中聚合的水凝胶, (a)波数范围为 $1200\sim 700\text{ cm}^{-1}$, (b)波数范围为 $3800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$

Figure 4 Part of the FTIR spectra of hydrogels

Traditional hydrogel (No. 0) and hydrogels polymerized in 10% (No. 1), 20% (No. 2), 30% (No. 3), 40% (No. 4), 50% (No. 5), 60% (No. 6), and 70% (No. 7) Brij 58 in water. Wave numbers are (a) $1200\sim 700\text{ cm}^{-1}$ and (b) $3800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$

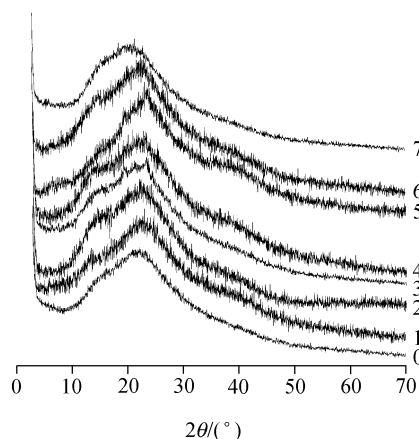


图5 水凝胶的 X 射线衍射图谱

0 为普通水凝胶, 1~7 为在浓度分别为10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%的 Brij 58 水溶液中聚合的水凝胶

Figure 5 X-ray diffraction spectra of the hydrogels

Traditional hydrogel (No. 0) and hydrogels polymerized in 10% (No. 1), 20% (No. 2), 30% (No. 3), 40% (No. 4), 50% (No. 5), 60% (No. 6), and 70% (No. 7) Brij 58 in water

凝胶,其内部含有胆甾型有序结构.根据谢乐(Scherrer)方程 $r_s=0.89\lambda/(\beta\cos 0.5\theta_\beta)$ (r_s 为非晶态短程有序区间长度, λ 为入射光波长, β , θ_β 为弥散峰的半高宽和峰位),当入射波长 λ 一定, θ_β 相当时,半高宽越宽,其有序区间长度越短,即峰形越宽,有序区间越窄.因此与普通水凝胶相比, LLC 型水凝胶的有序区间长度更长,其内部结构更加规整.根据非晶衍射的准布拉格方程 $2d\sin \theta=1.23\lambda$ 得,其相邻分子间的平均间距约为 5.454 Å.

2.2.3 溶胀性能表征

图 6 为合成水凝胶的溶胀比对 pH 变化的关系图.两种水凝胶溶胀性能曲线具有相同的趋势.从图中可以看出溶致液晶型水凝胶保留了对 pH 值变化敏感的性质,在偏酸性条件下的溶胀比相对其碱性条件下的溶胀比小得多(小 2 倍),并且随着 pH 值变化,溶胀比基本保持不变.这是由于在酸性及中性环境下水凝胶中酰胺基团水解后的羧基基团的电离度很小,因此造成胶体内外离子差很小,从而使得胶体内外渗透压也很小,造成了相对较小的溶胀比^[15].随着 pH 值的增加,其溶胀比有了显著的增长,在图中表现为一个锐峰,在这个阶段 pH 值的微小变化都会引起溶胀比的显著变化.这是由于在中强碱条件下,羧基基团的电离度增大,造成胶体内外离子浓度差增大,从而胶体内外渗透压也随之增大,使周围环境中的水更容易进入胶体内部,造成随着 pH 的微小变化引起溶胀比显著增加的现象.而在 pH 值超过某一范围后,凝胶溶胀比又迅速下降. Baek 等^[16]曾对这种溶胀度变化做过详细的理论分析.在强碱条件

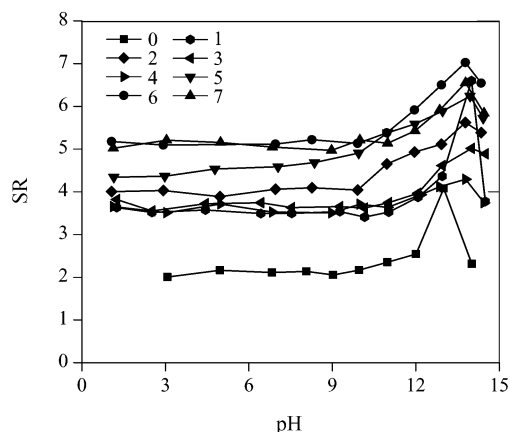


图 6 pH 值与水凝胶溶胀比的关系

0 为普通水凝胶, 1~7 为在浓度分别为 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% 的 Brij 58 水溶液中聚合的水凝胶

Figure 6 Relationship of pH and swelling ratio (SR) of hydrogels

Traditional hydrogel (No. 0) and hydrogels polymerized in 10% (No. 1), 20% (No. 2), 30% (No. 3), 40% (No. 4), 50% (No. 5), 60% (No. 6), and 70% (No. 7) Brij 58 in water

下,水凝胶的溶胀比变化不遵循 Flory 对离子型水凝胶溶胀过程原理解释.强碱的低分子盐效应使聚丙烯酰胺发生对抗离子凝聚,宏观表现为溶胀比的显著下降.此外,由图中可以看到相同条件下溶致液晶型水凝胶的溶胀比明显大于普通水凝胶.其原因在于吸水溶胀使水凝胶内部氢键破坏,结合红外光谱图,以 Brij 58 为模板制备的水凝胶内部含有更多的氢键,链间作用力更为明显,因此与普通水凝胶相比,以 Brij 58 为模板制备的水凝胶具有更大的溶胀比.

3 结论

以溶致液晶为模板合成的溶致液晶型聚丙烯酰胺水凝胶,具有均一的小孔结构,内部结构更加规整、有序,保持了传统水凝胶的对 pH 值变化快速响应的性质.

References

- Liu, S.-X.; Fang, Y.; Liu, M.-Z.; Wang, M.-Z.; Wang, Z.-R. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1575 (in Chinese). (刘守信, 房喻, 柳明珠, 王明珍, 王转绒, 化学学报, **2006**, *64*, 1575.)
- (a) Hansoo, P.; Johnna, S. T.; Theresa, A. H.; Yasuhiko, T.; Antonios, G. M. *Biomaterials* **2005**, *26*, 7095.
(b) Byeongmoon, J.; You, H. B.; Sung, W. K. *J. Controlled Release* **2000**, *63*, 155.
(c) Yong, Q.; Kinam, P. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2001**, *53*, 321.
(d) Esther, E. B.; Alfonso, B.; Neeraj, K.; Hannah, H.; Abraham, J. D. *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*, 720.
- (a) Ture, K. L.; John, C. H.; Edmund, C. R.; Gregory, A. H. *US 5039459*, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 287248p].
(b) Nicolson, P. C.; Vogt, J. *Biomaterials* **2001**, *22*, 3273.
(c) Compañ, V.; Andrio, A.; López-Alemayn, A.; Riande, E.; Refojo, M. F. *Biomaterials* **2007**, *23*, 2767.
- (a) Liu, F.; Zhou, R.-X. *Polymer* **1993**, *25*, 561.
(b) Zuzana, G.; Michal, R.; Martin, R.; Matej, Š.; Barbora, S. *Biotechnol. Lett.* **2008**, *30*, 763.
- Mann, B. K.; Gobin, A. S.; Tsai, A. T.; Schmedlen, R. H.; West, J. L. *Biomaterials* **2001**, *22*, 3045.
- (a) Demetrius, T. M.; Kalena, D. S.; Guymon, C. A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6549.
(b) Christopher, L. L.; Guymon, C. A. *Polymer* **2002**, *43*, 3707.
- Fauze, A. A.; Márcia, R. M.; Paulo, R. G. F.; Adley, F. R.; Edvani, C. M. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 2134.
- Rong, J.-H.; Hu, Y.-H.; Ma, J.; Yang, Z.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 234 (in Chinese). (容建华, 胡永红, 马劲, 杨振忠, 化学学报, **2005**, *63*, 234.)
- (a) Lester, L. C.; Smith, M. S.; Colson, D. C.; Guymon, C.

- A. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 6.
- (b) Lester, L. C.; Guymon, C. A. *Polymer* **2002**, *43*, 3707.
- (c) Vaia, R. D.; Tomlin, D. W.; Schulte, M. D.; Bunning, T. *J. Polymer* **2001**, *42*, 1055.
- 10 (a) Lester, C. L.; Smith, S. M.; Colson, C. D.; Guymon, C. A. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3376.
- (b) Lester, C. L.; Smith, S. M.; Guymon, C. A. *Macromolecules* **2001**, *25*, 8587.
- (c) DePierro, M. A.; Carpenter, K. G.; Guymon, C. A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5609.
- 11 Kaneko, T.; Nagasawa, H.; Gong, J. P.; Osada, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 187.
- 12 Xue, Q.; Kimura, T.; Fukuda, T.; Shimada, S.; Matsuda, H. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 137.
- 13 Liu, L.-M.; Zhang, B.-Y.; He, X.-Z.; Cheng, C.-S. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 781.
- 14 Department of Chemical of Wuhan University, *Instrument Analysis*, High Education Press, Beijing, **2001**, p. 160 (in Chinese).
(武汉大学化学系, 仪器分析, 高等教育出版社, 北京, **2001**, p. 160.)
- 15 Yue, B.; Wu, C.-X. *Synth. Technol. Appl.* **2006**, *21*, 8 (in Chinese).
(岳斌, 吴承训, 合成技术及应用, **2006**, *21*, 8.)
- 16 Baek, S.; Srinivasa, A. R. *Int. J. Nonlinear Mech.* **2004**, *39*, 201.

(A0804223 Zhao, C.; Dong, H.)