

研究论文

亲水-疏水 PVP-semi-IPN-PCL 水凝胶的 制备与溶胀性能

易国斌¹, 王永亮¹, 康 正¹, 崔亦华¹, 崔英德²

(¹ 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006; ² 仲恺农业技术学院, 广东 广州 510225)

摘要: *N*-乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 在聚己内酯 (PCL) 的乙酸乙酯溶液中进行自由基聚合, 制备了亲水-疏水性聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) / 聚己内酯 (PCL) 半互穿网络水凝胶 (PVP-semi-IPN-PCL)。凝胶中 PCL 的熔融温度 T_m 无明显变化, 而 T_m 吸热峰形状随 PVP 含量变化。凝胶平衡溶胀率 (ESR) 随 PVP 含量的升高而增大, 结合水量的增大尤其显著。由于“笼蔽效应”, 低浓度引发剂时, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发制备的凝胶 ESR 低于过氧化苯甲酰 (BPO) 引发剂。交联剂浓度较低时, 以戊二醛交联形成凝胶的 ESR 较 *N*, *N*-亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA) 交联形成的凝胶大。浓度较高时, 戊二醛交联凝胶 ESR 较 NMBA 低。PVP 含量 (质量) 分别为 20%、40%、60%、80% 时, 凝胶溶胀动力学 Fick 模型中的 n 值分别为 0.854、0.471、0.466、0.253, 说明在合适的 PVP 含量时, 凝胶的溶胀动力学符合 Fick 模型。

关键词: PVP-semi-IPN-PCL 水凝胶; 亲水-疏水; 溶胀性能; Fick 模型; 结合水

中图分类号: TQ 317

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 10-2669-06

Preparation and swelling properties of hydrophylic-hydrophobic PVP-semi-IPN-PCL hydrogels

YI Guobin¹, WANG Yongliang¹, KANG Zheng¹, CUI Yihua¹, CUI Yingde²

(¹ School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; ² Zhongkai Agrotechnical College, Guangzhou 510225, Guangdong, China)

Abstract: Hydrophylic-hydrophobic polyvinylpyrrolidone (PVP) -semi-IPN-polycaprolactone (PCL) hydrogels were prepared through free radical polymerization of *N*-vinyl pyrrolidone (NVP) in ethyl acetate. The melting temperature T_m kept unchanged and that was resulted from the formation of PVP-semi-IPN-PCL. The influences of some factors, such as PVP content, initiator and crosslinking agent on the swelling properties of hydrogels were investigated. It was found that the equilibrium swelling ratio (ESR) of hydrogels increased and the bond water content in hydrogels increased with increasing PVP content. Because of cage effect, the ESR of hydrogel with azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator was lower than that initiated by benzoyl peroxide (BPO) at a low initiator concentration. As compared with NMBA crosslinking agent, hydrogels with glutaric dialdehyde (GDA) as crosslinking agent had a higher ESR at a lower concentration while had a lower ESR at a higher concentration. The swelling kinetics of hydrogels were discussed with the Fick model and n value calculated were 0.854, 0.471, 0.466, 0.253 with PVP content (mass) 20%, 40%, 60%, 80%, respectively. It could be concluded that the swelling properties of hydrogels fit the Fick model well at a proper PVP content.

Key words: PVP-semi-IPN-PCL hydrogel; hydrophylic/hydrophobic; swelling property; Fick model; bonding water

2006-11-20 收到初稿, 2007-02-19 收到修改稿。

联系人及第一作者: 易国斌 (1969—), 男, 教授。

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (07001781); 广东省自然科学基金团队项目 (04205301); 广东省科技计划项目 (0711050400012); 广东省教育厅自然科学基金项目 (02030)。

Received date: 2006-11-20.

Corresponding author: Prof. YI Guobin. E-mail: ygb116@163.com

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (07001781).

引 言

聚己内酯 (PCL) 是由 ϵ -己内酯聚合得到的线性脂肪族聚酯, 为半结晶聚合物, 玻璃化转变温度 T_g 约 -62°C , 室温呈橡胶态, 熔融温度 T_m 约 57°C ^[1]。PCL 是一种生物相容性很好的可降解材料, 具有良好的热塑性、成型加工性、药物透过性、生物相容性、力学性能等优点, 作为生物医用材料主要用于药物控释载体、可生物降解支架材料、医用缝合线、骨折固定装置、医用敷料等^[2], 用作体内植入材料以及药物控释材料的 PCL 产品已经获得美国 FDA 的批准^[3]。

PCL 存在降解速率慢以及亲水性差等不足, 通过与其他组分共聚, 可改善其某些性能。David 等^[4]采用自由基聚合获得了 PCL/PHEMA 互穿网络水凝胶, 比 p(HEMA) 水凝胶具有更好的力学性能, 具有比 p(HEMA) 和 PCL 更好的抗微生物黏附能力, 以及比 PCL 高的抗结痂能力。PCL 与淀粉共混可提高淀粉的力学性能, 改善 PCL 的亲水性和降解性, Kweon 等^[5]用甲基磺酰氯对淀粉进行改性, 然后使氯代淀粉与 PCL 共混从而得到氯代淀粉/PCL 共混物, 提高了淀粉与 PCL 的掺混性。本文在乙酸乙酯中通过 *N*-乙烯基吡咯烷酮的自由基溶液聚合, 制备了亲水-疏水性聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) /PCL 半互穿网络水凝胶, 改善了 PCL 的亲水性, 在合适的条件下, 其溶胀动力学符合 Fick 模型。

1 实验部分

1.1 仪器与原材料

Nicolet380 型 FTIR 仪, Thermo Electron 公司; SDT2960 型 DSC 仪, 美国 TA Instrument 公司; 876-1 型真空干燥箱, 上海浦东科学仪器厂。

聚己内酯 $M_w = 60000$, 武汉天生成科技有限公司; *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺, 化学纯, 天津市科密欧化学试剂研发中心; NVP 进口分装; 过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈, 广州新港化工有限公司; 乙酸乙酯, 天津富宇精细化工有限公司。

1.2 凝胶制备

将 PCL 用一定量乙酸乙酯溶解后, 加入一定量引发剂, 搅拌使充分溶解, 然后与溶解了一定量交联剂的单体 NVP 混合均匀, 通 N_2 , 然后把混合溶液倒入模具中, 密封后在 80°C 反应 30 min, 脱

模后得到凝胶薄膜, 先后用 95% 乙醇、去离子水洗涤, 50°C 真空干燥 48 h 得到干凝胶。

1.3 凝胶结构与性能测试

1.3.1 红外光谱 采用薄膜法在 Nicolet380 型 FTIR 仪上测定。反应前样品: 将 PCL 膜浸取一定量 NVP、NMBA 等后测定; 反应后样品: 直接测定真空干燥后的干凝胶膜。

1.3.2 玻璃化转变温度 T_g 以对硝基甲苯、苯甲酸作为标准物, 采用两点法校正 DSC 仪的温度, 然后将 DSC 仪升温, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降至室温, 放入干凝胶试样, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温测量 DSC 曲线。

1.3.3 凝胶的低温 DSC 测定 凝胶样品在 -150°C 液氮中冷冻 30 min, 放入经校正的 DSC 仪, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温, 记录 DSC 升温曲线。

1.3.3 溶胀率与平衡溶胀率测定 将凝胶完全浸泡在蒸馏水中, 定时取出, 用滤纸小心拭去表面吸附的水后称量, 计算凝胶的溶胀率 SR

$$\text{SR} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\%$$

式中 W_t 是溶胀 t 时间后凝胶的质量, g; W_0 是干凝胶的质量, g。

凝胶的平衡溶胀率 ESR 为

$$\text{ESR} = \frac{W_e - W_0}{W_0} \times 100\%$$

式中 W_e 为凝胶溶胀达到平衡时的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 凝胶结构分析

2.1.1 红外光谱 NVP 和 PCL 反应前后的红外光谱数据如图 1 所示。

图 1 (a)、(b) 分别为反应前后的红外光谱图, 比较两图可以看出^[6], 反应前 1635.3 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动强峰、 982.0 cm^{-1} 处 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 键面外弯曲振动强峰、 849.0 cm^{-1} 处 $=\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动强峰、 $3000 \text{ cm}^{-1} \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ 处 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动弱峰在反应后均消失了, 1285.4 cm^{-1} 处 NVP 结构中吡咯烷酮环特征峰在反应后移到了 1293.6 cm^{-1} 处, 反应前在 3565 cm^{-1} 处的峰反应后移到 3436.8 cm^{-1} 处, 并且减弱、加宽了, 为 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 表明交联剂 NMBA 参与了反应, 初步证明 NVP 发生了交联聚合。

2.1.2 干凝胶的 DSC 曲线 测定了 PCL 及不同

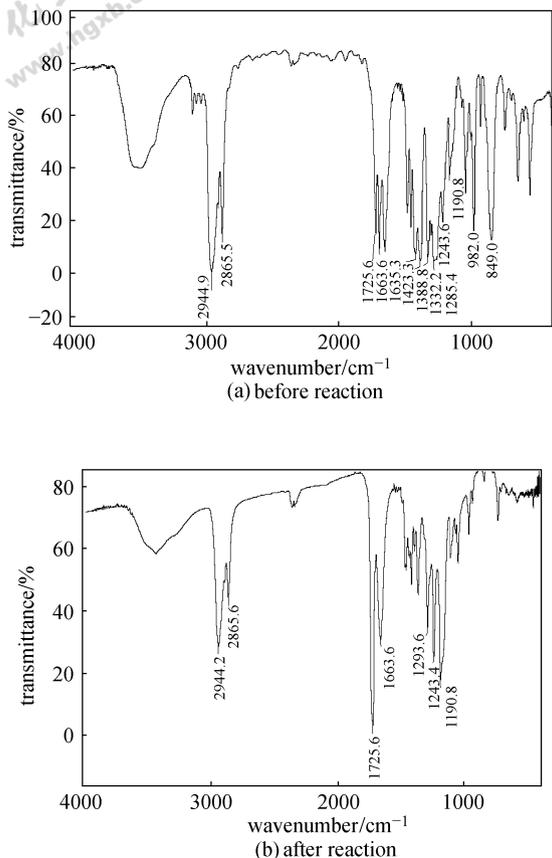


图 1 凝胶反应前后的红外光谱图
Fig. 1 IR spectrum of NVP and PCL

PVP 含量干凝胶的 DSC 曲线, 如图 2 所示。

图 2 中干凝胶的吸热峰为 PCL 的熔融峰 (T_m), 结果表明, PVP 含量 (质量, 下同) 为 0%、20%、40%、60%、80% 时, 凝胶中 PCL 的 T_m

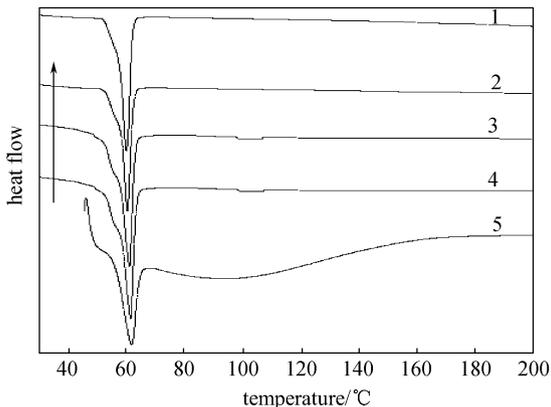


图 2 不同 PVP 含量干凝胶的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of dry hydrogels with different PVP content
PVP content (mass): 1—0%; 2—20%; 3—40%; 4—60%; 5—80%

无明显变化, 均在 60.0°C 左右, 而熔融峰的形状有所变化, 说明 NVP 聚合并与 PCL 形成凝胶后, PCL 的熔融温度 T_m 没有明显的变化, 但由于与 PVP 形成了互穿网络, 使 PCL 的凝聚态发生了变化, 即结晶度改变, 表现为熔融峰形状的变化。同时也说明 PCL 参与了凝胶网络的形成, 但没有参与聚合反应, 佐证了 PVP/PCL 半互穿网络的形成。

2.2 凝胶溶胀性能

2.2.1 PVP 含量对凝胶平衡溶胀率的影响 讨论了 PVP 含量对凝胶平衡溶胀率的影响, 引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN) 和交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA) 的用量分别为 NVP 的 0.07% 和 0.5% (mol, 下同), 80°C 下反应 30 min 得到水凝胶, 常温下蒸馏水中测定水凝胶的平衡溶胀率 ESR 如图 3 所示。

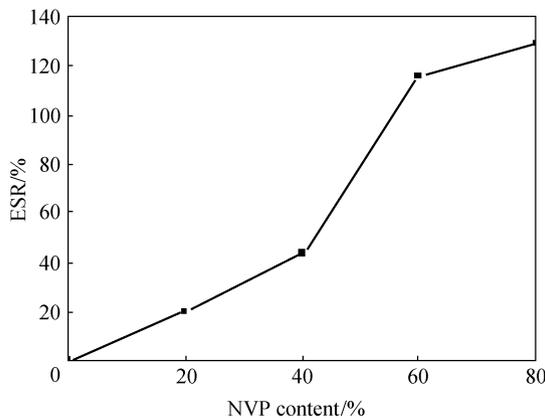


图 3 PVP 含量对凝胶平衡溶胀率的影响
Fig. 3 Effect of PVP content on ESR of hydrogels

从图 3 可以看出, 随着 PVP 含量的增加, 水凝胶的 ESR 明显增大, ESR 随 PVP 含量的变化曲线呈“S”形变化, 即随着 PVP 含量的增加, 凝胶 ESR 增加的趋势由慢变快, 然后趋于平缓。这是由于 PVP 含量的增加有利于提高凝胶的亲水性, PVP 含量较低时, PVP 链不足以与 PCL 链形成完整的互穿网络, 凝胶组成以 PCL 为主, PVP 链在凝胶中呈分散状态, 对提高凝胶的 ESR 效果不明显。随着 PVP 含量增加, 凝胶中 PVP 链趋向形成稳定的 PVP 网络, 使凝胶 ESR 明显增大。凝胶中形成完整的 PVP 网络以后, PVP 含量增加对于整个凝胶 ESR 的影响不再显著。

2.2.2 PVP 含量对凝胶中不同状态水含量的影响 进一步考察了 PVP 含量对凝胶中不同状态水含

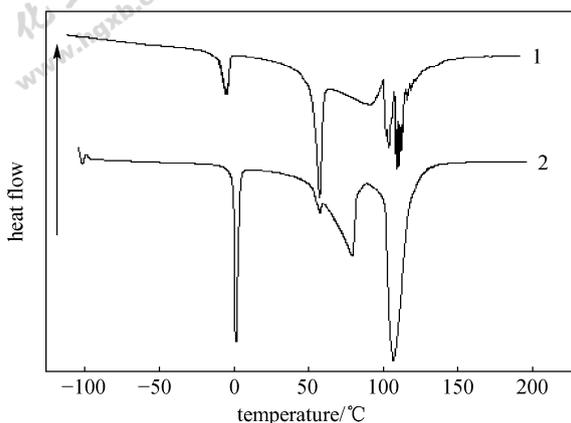


图 4 PVP 含量对凝胶中水的状态的影响

Fig. 4 Effect of PVP content on water states and water content
PVP content: 1—40%; 2—80%

量的影响, 测定了 PVP 含量分别为 40%、80% 凝胶的低温 DSC 曲线, 如图 4。

图 4 中曲线 1、曲线 2 均出现 0 °C 左右、60 °C 左右和 110 °C 左右 3 组峰, 但强度明显不同。60 °C 左右的峰为 PCL 的相变峰, 0 °C 左右为凝胶中水的相变引起的吸热峰, 110 °C 左右的峰为失水吸热峰, 比较 110 °C 左右峰的强弱, PVP 含量 80% 的凝胶含水量明显高于 PVP 含量 40% 的凝胶。另一方面, 曲线 2 在 80 °C 左右观察到一个较宽的中等强度峰, 而曲线 1 在 85 °C 左右观察到一个弱峰, 这是由结合水吸热转化为游离水而引起的, 两曲线上都没有明显的高于 120 °C 的失水峰, 说明凝胶中的结合水与 NVP 单元之间的相互作用较弱^[7]。从图中曲线 1 上 85 °C 左右与曲线 2 上 80 °C 左右峰的强弱对比来看, PVP 含量为 40% 时凝胶中以游离水为主, PVP 含量为 80% 时凝胶中的结合水含量较大, 通过积分峰面积可估算出 PVP 含量为 40% 的凝胶中游离水、结合水含量分别为 85.6%、14.4%, PVP 含量为 80% 时凝胶中的游离水、结合水含量分别为 61.3%、38.7%。

2.2.3 引发剂对 ESR 的影响 考察了偶氮二异丁腈 (AIBN)、过氧化苯甲酰 (BPO) 分别作为引发剂对反应的影响, 主要反应条件为 NVP 的质量分数 80%, 交联剂 NMBA 用量为 NVP 的 0.5%, 在 80 °C 下反应 30 min, 结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 两种引发剂用量变化对凝胶 ESR 的影响的总体趋势是一致的, 即随着引发剂用量的增加, 达到 NVP 的 0.07% 前, 凝胶的 ESR

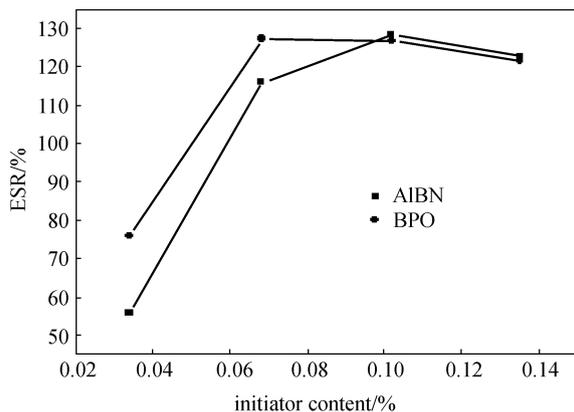


图 5 引发剂对凝胶平衡溶胀率的影响

Fig. 5 Influences of initiator on ESR of hydrogels

明显增大, 随后趋于平缓, 继而呈降低趋势。引发剂用量较高时, 凝胶 ESR 随引发剂种类的变化不明显, 而引发剂用量较低时, AIBN 引发得到的凝胶 ESR 低于 BPO 引发得到的凝胶的 ESR。这是因为, 在较低的浓度下, AIBN 存在“笼蔽效应”, 引发剂分子分解产生的初级自由基处于单体和溶剂“笼子”的包围之中, 来不及扩散出笼子就可能重新结合在一起, 降低了引发效率, 使聚合反应受到影响, 从而降低了水凝胶的 ESR。当引发剂含量较高时, 受“笼蔽效应”的影响较小, 所以引发剂对凝胶的 ESR 无明显影响^[8]。

2.2.4 交联剂对溶胀率的影响 考察了 N,N-亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA)、戊二醛交联剂对反应的影响, 主要反应条件: NVP 的质量分数 80%, 引发剂选用 BPO, 用量为 NVP 质量的 0.07%, 80 °C 下反应 30 min, 结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, N,N-亚甲基双丙烯酰胺

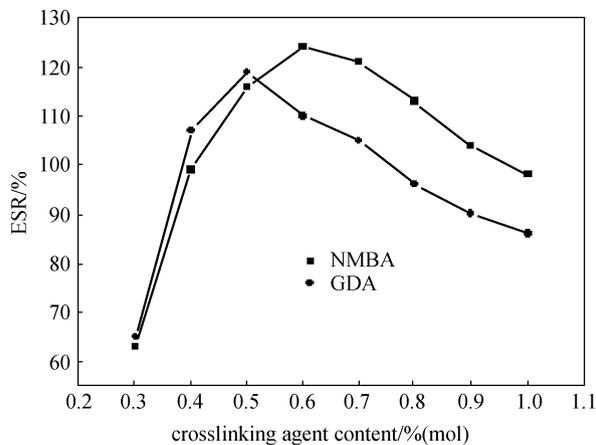


图 6 交联剂对凝胶平衡溶胀率的影响

Fig. 6 Effect of crosslinking agent on ESR of hydrogels

(NMBA) 和戊二醛作为交联剂时, 凝胶 ESR 有类似的变化趋势, 即先增大后降低。交联剂用量较低 (低于 NVP 的 0.4%) 时, 戊二醛作交联凝胶 ESR 高于 NMBA 交联凝胶, 交联剂用量高于 NVP 的 0.4% 时, 戊二醛交联凝胶 ESR 低于 NMBA 交联凝胶。戊二醛交联剂用量为 NVP 的 0.4% 即达到凝胶 ESR 的最大值, 而 NMBA 作交联剂时凝胶 ESR 达到最大值的交联剂用量为 NVP 的 0.5% 左右。这是因为, 参与交联反应过程中, 戊二醛发生双键移动而使两端的醛基转化为羟基, 羟基与亚甲基使与之相连的乙烯基反应活性增加, 从而使戊二醛的反应活性高于 NMBA, 同时, 羟基也有助于提高凝胶的亲水性。所以, 在相同用量交联剂的情况下, 戊二醛的交联密度高于 NMBA, 浓度较低时, 交联密度的增大有利于凝胶网络的形成, 从而使凝胶 ESR 增大, 也使得戊二醛交联凝胶的最大 ESR 出现较早; 浓度较高时, 交联密度增大使凝胶网络更紧密, 因溶胀而引起收缩应力作用显著, 结果使凝胶 ESR 反而降低。

2.3 溶胀动力学

凝胶直径与厚度的比大于 10 : 1, 溶胀过程以自由扩散为主时, 其溶胀动力学可用简化的 Fick 溶胀动力学模型描述^[9]

$$M_t/M_\infty = Kt^n$$

式中 M_t 为凝胶溶胀到某一时刻的质量, g; M_∞ 为凝胶溶胀平衡时的质量, g; K 为常数, 与水凝胶膜的结构有关; t 为溶胀时间, h; n 为特征指数, 决定水凝胶膜溶胀过程的类型: 对于 Fick 溶胀过程, $n=0.45\sim 0.5$ 。

令 $F = M_t/M_\infty$, 对 $M_t/M_\infty = Kt^n$ 取对数, 可得

$$\ln F = n \ln t + B$$

将 $\ln F$ 对 $\ln t$ 作曲线, 求得特征指数 n , 进而可判断水凝胶的溶胀过程是否属于 Fick 溶胀类型, 从而可分析影响凝胶溶胀性能的因素。

测定不同 PVP 含量凝胶不同时间的溶胀率, 计算出相应的 $\ln F$ 、 $\ln t$ 值, 进而得到 $\ln F$ - $\ln t$ 关系图以及拟合的直线如图 7 所示。

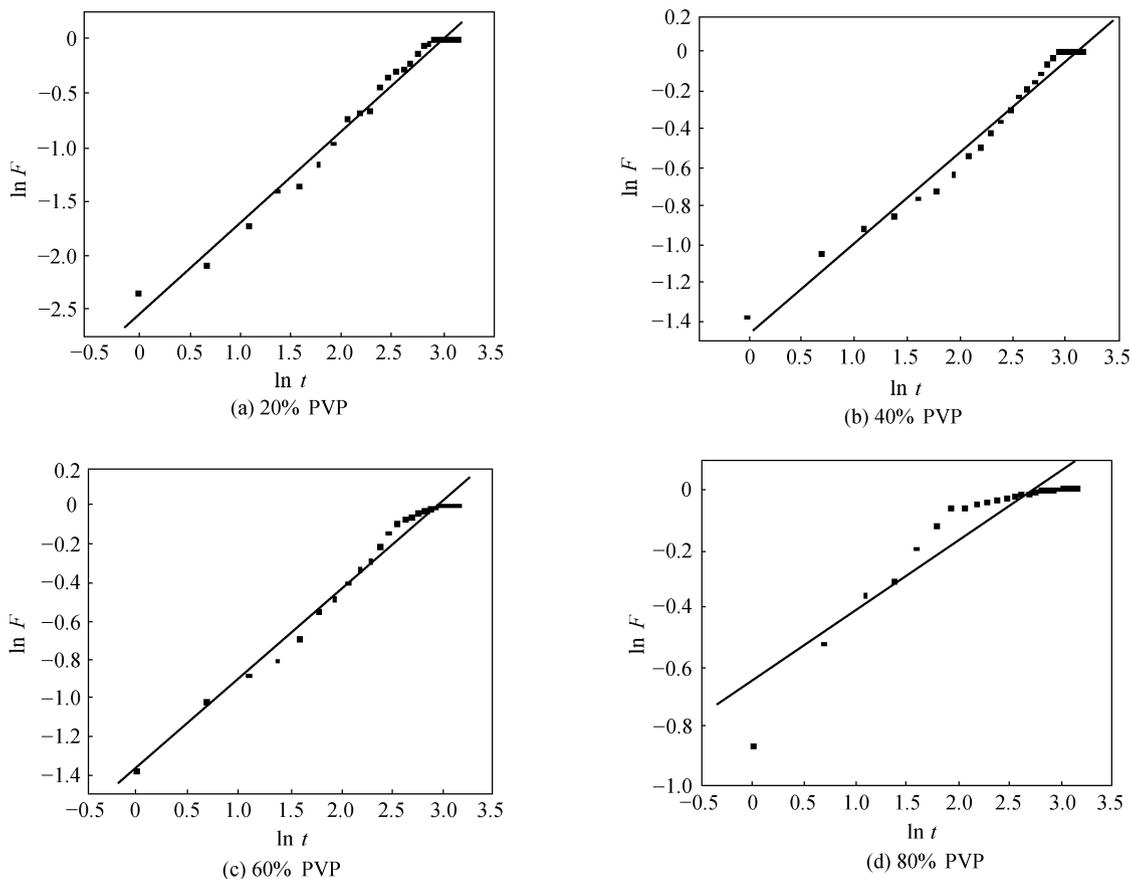


图 7 不同 PVP 含量凝胶的溶胀动力学曲线

Fig. 7 $\ln F$ - $\ln t$ curves of hydrogels with different PVP content

从图 7 可以看出, PVP 含量分别为 20%、40%、60%、80% 时, 凝胶特征指数 n 值分别为 0.854、0.471、0.466、0.253, 根据 Fick 溶胀动力学理论可以得出, PVP 含量为 20%、80% 时凝胶的溶胀过程明显偏离 Fick 模型, 而 PVP 含量为 40%、60% 时凝胶的溶胀过程属于典型的 Fick 溶胀。可能的原因是: Fick 溶胀模型的前提是溶胀过程主要由自由扩散控制, PVP 含量太低, 凝胶疏水性占主导地位, 水分子难以进入凝胶网络; PVP 含量太高, 凝胶的亲水性太强, 导致凝胶中结合水占比例太高, 凝胶的吸水过程由凝胶网络的亲水吸附与自由扩散共同控制。这两种情况都使水分子在凝胶中的自由扩散受到较大的影响, 从而导致凝胶溶胀偏离 Fick 模型。

3 结 论

制备了亲水-疏水聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) / 聚己内酯半互穿网络水凝胶, 凝胶的熔融温度 T_m 随 PVP 含量无明显变化, 而平衡溶胀率 (ESR) 随 PVP 含量的升高而增大, 特别是结合水量随 PVP 含量升高明显增多, 说明可以通过 NVP 聚合, 进而与 PCL 形成互穿网络, 达到改善其溶胀性能的目的, 引发剂与交联剂对凝胶溶胀性能都有明显的影响。

根据 Fick 溶胀动力学模型, PVP 含量分别为 20%、40%、60%、80% 时, n 值分别为 0.854、0.471、0.466、0.253, 说明在适宜的 PVP 含量时, 凝胶的溶胀过程符合 Fick 模型。

符 号 说 明

K ——常数, 与水凝胶膜的结构有关

M_t ——凝胶溶胀到某一时刻的质量, g

M_∞ ——凝胶溶胀平衡时的质量, g

n ——特征指数

T_g ——玻璃化转变温度, $^{\circ}\text{C}$

t ——溶胀时间

References

- [1] Yu Yaoting (俞耀庭), Zhang Xingdong (张兴栋), *Bio-medical Materials*. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 55-56
- [2] Lauren F, Paul D D, Molly S S. Fiber templating of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) for neural tissue engineering. *Biomaterials*, 2003, **24**: 4265-4272
- [3] Rohner D, Hutmacher D W, See P, *et al.* Individually CAD-CAM technique designed, bioresorbable 3-dimensional polycaprolactone framework for experimental reconstruction of craniofacial defects in the pig. *Mund Kiefer Gesichtschir*, 2002, **6** (3): 162-167
- [4] David S J, David W J M, Colin P M, *et al.* Physicochemical characterization and biological evaluation of hydrogel-poly (ϵ -caprolactone) interpenetrating polymer networks as novel urinary. *Biomaterial*, 2005, **26**: 1761-1770
- [5] Kweon D K, Kawasaki N, Nakayama A, *et al.* Preparation and characterization of starch/polycaprolactone blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **92**: 1716-1723
- [6] Zhu Chengshen (朱诚身). *Structure Analysis of Polymer*. Beijing: Science Press, 2004: 31
- [7] Yi Guobin (易国斌), Yang Shaohua (杨少华), Kang Zheng (康正), *et al.* Preparation and water absorption of polyvinyl pyrrolidone/chitosan blend hydrogel. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (11): 2761-2765
- [8] Pan Zuren (潘祖仁). *Polymer Chemistry*. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 29
- [9] He Tianbai (何天白), Hu Hanjie (胡汉杰). *Functional Polymer and New Technology*. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 112