

交联明胶与聚异丙基丙烯酰胺接枝共聚物的研究

吉 静

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用接枝共聚制备交联明胶与聚异丙基丙烯酰胺 (Gelx-PNIPAM) 接枝共聚物。研究了引发体系、反应时间、反应温度、异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 单体用量、引发剂用量以及加料方式等因素对接枝率 (Y_{PG}) 的影响。结果表明: Y_{PG} 随反应温度、反应时间、单体浓度以及引发剂浓度的增加而达到最大值后, 再降低。将交联的明胶颗粒放入去离子水中溶胀 24 h, 滴加引发剂后, 再滴加 NIPAM 溶液的加料方式有利于提高接枝率。接枝聚合物的两相微观结构比其共混物更均匀。

关键词: 明胶; N-异丙基丙烯酰胺; 接枝共聚; 接枝率
中图分类号: O636

接枝共聚是对原料进行改性的重要手段。将温度敏感的聚合物聚异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 接枝在固体聚合物载体上, 当外界环境 (pH 值、温度、离子强度) 变化时, 可显著的改变其表面性能; 由于接枝的表面层很薄, 这种响应要比水凝胶快。若将智能聚合物接枝于多孔的表面, 可以制成永久性的开关, 从而控制孔道处于开或关的状态^[1-5]。

明胶的侧链基团有很高的化学活性, 通过各种化学反应或其它多种方法, 可以对明胶进行改性。明胶是由氨基酸组成的大分子, 与大分子链中官能团 (如 $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$) 相连的碳原子为 α 碳原子, 这个碳原子易失去一个氢原子形成碳自由基, 并易于与其它单体聚合生成带支链的接枝共聚物。生成的产物不仅具有明胶的 pH 敏感性和 PNIPAM 的温度敏感性, 且这种环境敏感性与接枝率 Y_{PG} 有密切的关系。因此, 本实验采用 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 作为单体, 研究不同的引发剂体系、反应条件对交联明胶与 PNIPAM 接枝共聚物 Y_{PG} 的影响。

1 实验部分

1.1 材料

N-异丙基丙烯酰胺, 化学纯, 百灵威试剂公司; 明胶 (Gel), K-911216, 开平明胶厂; 过硫酸铵 (APS), 分析纯, 北京化学试剂三厂; N,N,N,N-四

甲基乙二胺 (TEMED), 化学纯, 北京化学试剂三厂; 戊二醛溶液 (GLA, 质量分数 25%), 化学纯, 北京华博源科技开发中心。硫酸铈铵, 分析纯, 北京新化化学试剂厂; 硝酸铈铵, 分析纯, 北京新化化学试剂厂; 98% 浓硫酸, 北京蓝天精细化学品北有限公司; 66% ~ 68% 硝酸, 北京顺义李遂化工厂; 乙酸乙酯, 化学纯, 北京精细化学品有限公司。

1.2 交联明胶接枝 PNIPAM 共聚物的制备

将粗单体溶解于体积比为 40/60 的正己烷/苯混合溶液中, 重结晶三次, 除去阻聚剂。将明胶颗粒放入戊二醛水溶液中反应 24 h, 得到交联的明胶颗粒, 干燥至恒质量后, 再将这些明胶颗粒放入索式提取器中用热的蒸馏水提取 24 h, 以除去未交联的明胶并放入 40 的真空干燥箱中干燥 24 h。

将交联的明胶 (Gelx) 颗粒放入溶有 NIPAM 的去离子水溶液中溶胀 24 h, 再滴加引发剂 (方式一); 将交联的明胶颗粒放入去离子水中溶胀 24 h, 同时滴加 5 mL 溶有 NIPAM 单体的水溶液及引发剂 (方式二); 或滴加引发剂后, 再滴加 NIPAM 溶液 (方式三)。在以上三种方式中, 须向体系中通入氮气; 反应后, 用冷水反复冲淋反应产物, 得到 Gelx-g-PNIPAM 的共聚产物。

1.3 接枝共聚物的结构表征

采用索式提取器, 用冷水提纯样品。将部分经提纯制得的接枝共聚产物研细, 用 Bruke FT-IR 红外光谱仪测量其红外光谱。

凝胶试样用 OsO_4 蒸汽处理, 以选择性的对亲水链段的染色, 用透射电镜 TEM 照射试样。

收稿日期: 2004-12-20

第一作者: 女, 1963 年生, 副教授

E-mail: jijing226@sina.com

接枝率的计算: $Y_{PG} = (\text{接枝产物的质量} - \text{交联明胶质量}) / \text{交联明胶质量} \times 100\%$

2 结果与讨论

2.1 Gelx-g-PNIPAM 共聚体系接枝率的影响因素

文中若未作说明,其反应条件为:物料质量比为 $m_{\text{Gelx}}/m_{\text{NIPAM}} = 0.5/0.7$,引发剂体积比为 $V_{\text{APS}}/V_{\text{TEMED}} = 0.8 \text{ mL}/0.8 \text{ mL}$ (APS 和 TEMED 的质量分数都为 5%)。

2.1.1 反应时间的影响 恒定其它条件,改变反应时间分别进行合成,测得接枝率 Y_{PG} 见表 1。

表 1 反应时间对接枝率的影响

Table 1 Influence of reaction time on Y_{PG}

反应时间/h	$Y_{PG}/\%$	反应时间/h	$Y_{PG}/\%$
0.5	9.2	2.0	12.1
1.0	13.2	3.0	10.2
1.5	35.0		

从表 1 可以看出,随反应时间的增加,接枝率增大,反应时间为 1.5 h,有最大值,继续增加反应时间,接枝率反而减小。这是因为在聚合体系中,接枝共聚与单体的均聚是相互竞争的反应,反应初期,单体浓度较大,均聚倾向较大,随着单体的减小,均聚反应的能力减小,所以一般在聚合开始阶段, Y_{PG} 随反应时间的增加而增大,到一定时间趋于一个定值,继续延长聚合时间并不能使 Y_{PG} 增大,反而会引发明胶的降解,使接枝率降低。由此,可以认为此聚合反应需 1.5 h 为宜。

2.1.2 反应温度的影响 在其它条件都相同的情况下,研究聚合反应温度对接枝率的影响,所得数据如表 2。

表 2 反应温度对接枝率的影响

Table 2 Influence of reaction temperature on Y_{PG}

反应温度/	$Y_{PG}/\%$	反应温度/	$Y_{PG}/\%$
25	0.3	45	6.7
30	6.2	60	4.9
37	20.5	70	1.8

由表 2 可以看出,温度的适当升高,有利于得到高的接枝率。但在过高的温度下, Y_{PG} 有降低的倾向。这主要是因为引发剂浓度不变时,温度的升高会导致均聚反应能力增大,从而使接枝率下降。另

外,温度的升高,不利于 Gelx 对引发剂的吸附,也不利于接枝共聚。

2.1.3 加料方式对 Y_{PG} 的影响 不同的加料方式也会影响聚合反应。采用 Gelx-g-PNIPAM 制备中的三种加料方式,得到如表 3 所示的结果。

表 3 加料方式对接枝率的影响

Table 3 Influence of ways of monomer-added on Y_{PG}

加料方式	$Y_{PG}/\%$
方式 1	20.5
方式 2	14.5
方式 3	35.8

在 APS-TEMED 体系中,引发剂 APS-TEMED 在 37 时可以迅速引发出反应活性点,即有更多交联明胶链上产生接枝点,随着 NIPAM 的滴加,更易接枝共聚,因此加料方式 3 更有利于提高接枝率。

2.1.4 原料对比对 Y_{PG} 的影响 改变原料的配比可使反应物浓度发生变化,从而改变接枝率。本实验改变单体 NIPAM 用量,研究原料对比对 Y_{PG} 的影响见表 4。

表 4 单体浓度对接枝率的影响

Table 4 Influence of monomer concentration on Y_{PG}

$m_{\text{NIPAM}}/\text{g}$	$Y_{PG}/\%$	$m_{\text{NIPAM}}/\text{g}$	$Y_{PG}/\%$
0.3	0.6	0.7	53.2
0.5	9.7	0.9	24.9

注:交联明胶 Gelx 的质量为 0.5 g。

表 4 中的数据证明,随着 NIPAM 用量的增大,接枝率也随之增大,在 NIPAM 为 0.7 g 时,达到最大值,然后随着单体用量的增大,接枝率减小。由此可知,适当地增加单体浓度有利于提高接枝率。这是因为接枝共聚反应与均聚反应是相互竞争的两个反应,当单体浓度过高时,有利于均聚反应的发生,因而使接枝率减小。

2.1.5 引发剂用量对 Y_{PG} 的影响 引发剂的用量对接枝共聚反应的接枝率有重要的影响。由表 5 可

表 5 引发剂对接枝率的影响

Table 5 Influence of initiator concentration on Y_{PG}

引发剂用量/mL	$Y_{PG}/\%$	引发剂用量/mL	$Y_{PG}/\%$
0.4	24.7	1.6	22.2
0.8	53.2	2.0	3.2
1.2	22.4		

注:引发体系 APS-TEMED,其质量比 1:1。

以看出,引发剂用量过多或过少均不利于接枝共聚反应的进行,这是因为引发剂在反应体系中的浓度小时,没有能力引发出足够的反应活性点,因而不利于接枝共聚反应的进行;而引发剂的浓度过大,会导致均聚反应的能力增大,从而使体系中均聚成分增多,最终导致接枝侧链的减少,使接枝率下降。

2.2 Gelx-g-PNIPAM 结构的表征

2.2.1 Gelx-g-PNIPAM 的红外光谱图

图 1 是纯化后的 Gelx-g-PNIPAM 红外光谱图。1642 cm⁻¹ 为明胶上酰胺的羰基峰,3422 cm⁻¹ 为仲酰胺的强吸收带,由于 N 原子有异丙基,因此 N-H 的吸收带十分尖且强度高。1367 cm⁻¹ 为异丙基的特征峰,1339 cm⁻¹ 为 C=N-H (Schiff 碱) 的特征峰。

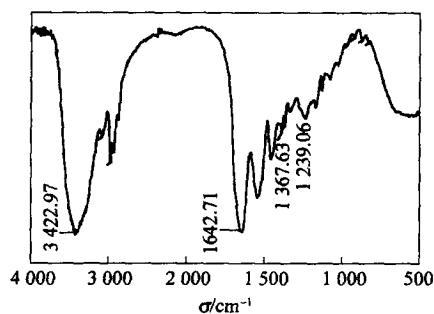


图 1 Gelx-g-PNIPAM 的红外光谱

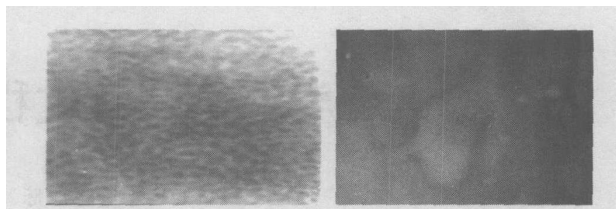
Fig. 1 IR spectra of Gelx-g-PNIPAM

2.2.2 Gelx-g-PNIPAM 的 TEM 图

Gelx-g-PNIPAM (图 2a) 与 Gel 与 PNIPAM 共混 (图 2b) 的 TEM 图表明,含有接枝链的 PNIPAM 的水凝胶,其两相分散更均匀。

3 结论

1) 接枝率随反应温度、反应时间、单体浓度以及引发剂浓度的增加达到最大值后,再降低。



(a) Gelx-g-PNIPAM

(b) Gel-b-PNIPAM

图 2 凝胶的微观相结构图(放大 10 000 倍)

Fig. 2 Microstructure of gel (10 000 times)

2) 确定较利于提高接枝率的适宜的反应条件是:物料比为 $m_{\text{Gelx}}/m_{\text{PNIPAM}} = 0.5/0.7$,引发体系为 0.5% APS 0.8 mL-0.5% TEMED 0.8 mL,反应温度 $T = 37^\circ\text{C}$,反应时间 $t = 1.5\text{ h}$;将交联的明胶颗粒放入去离子水中溶胀 24 h,滴加引发剂后,再滴加 PNIPAM 溶液的加料方式有利于提高接枝率。

3) Gelx-g-PNIPAM 制备的水凝胶具有比 Gel-b-PNIPAM 更均匀的微观结构。

参 考 文 献

- [1] Hoffman A S. Synthesis and characterization of a soluble temperature-sensitive polymer-conjugated enzyme [J]. Appl Biochem Biotechnol, 1987, 14:107 - 112
- [2] Chowd. Something like it hot [J]. Chemistry & Industry, 1996(7):530 - 534
- [3] 吉静,黄明智. 生物温敏性水凝胶的研究[J]. 北京化工大学学报,2001,28(2):43 - 45
- [4] Park T G, Hoffman S A. Synthesis and characterization of pH and/or temperature-sensitive hydrogels [J]. J Appl Polymer Sci, 1992, 46: 659 - 671
- [5] Davidson Raymond G W, Peppas A. Solute and penetrates diffusion on swellable polymers: relaxation-controlled transport in P(HEMA-co-MMA) copolymers [J]. J of Controlled Release, 1986(3):243 - 258

Preparation of Gelx-graft-PNIPAM copolymer

J I Jing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Copolymers of Gelx-graft-PNIPAM was synthesized by radical copolymerization. The influence of the reaction factors such as temperature, reaction time, order of the monomer added, concentration of the initiator and ratio of the monomer to the percentage of grafting (Y_{PG}) of the copolymers were studied. The result indicates that Y_{PG} shows an mono-curve with the increase in the reaction factors mentioned above. The grafted samples were characterized by IR and TEM. The results show that the grafted polymer has a more uniform microstructure than that a blend polymer.

Key words: gelatin; N-isopropylacrylamid; graft copolymerization; percentage of grafting

(责任编辑 朱晓群)