

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720081150573

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于双亲性分子自组装的智能水凝胶及其
环境响应性研究

Intelligent hydrogels based on self-assembly of amphiphilic
molecules and their environmental
sensitivity investigation

刘新瑜

指导教师姓名: 戴李宗 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2012 年 12 月

论文答辩日期: 2012 年 12 月

2012 年 12 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

高分子智能水凝胶凭借其独特的环境响应性、良好的生物相容性以及广泛的原料来源等优势在生物医学、软机械系统和生物电子器件领域有着诱人的应用前景。通常，通过改变高分子链段组成可获得对温度、pH、电场、离子强度、化学物质等刺激做出回应的各类智能水凝胶；进一步通过微观形态的控制，可从宏观、微米或纳米尺度上实现对凝胶的有效设计。然而，目前该领域研究还存在着一些问题，比如大部分智能水凝胶均由纯亲水性原料合成，凝胶相组分单一，微观结构过于均匀，凝胶环境响应速率较慢。其中纯亲水性智能水凝胶对疏水分子具有较大的排斥作用，从而限制了智能水凝胶在疏水药物包埋等领域的应用。

马来酸十八醇聚乙二醇双亲性齐聚物（O-B-EG）是一种新型的非离子型双亲性分子，具有可聚合的双键，与常见单体容易发生共聚反应；同时，O-B-EG不仅可以作为共聚单体参与聚合反应，还可以作为表面活性剂对单体起到乳化作用。因此，在本文中，我们选择 O-B-EG 作为原料之一与 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸（AMPS）进行聚合反应，成功制备出具有良好环境响应性的宏观凝胶以及具有纳米孔道结构的微米凝胶。并采用核磁和红外等手段分析了聚合物的分子结构；采用扫描电镜表征凝胶的形态；采用差热分析法测试凝胶的温度响应性；采用紫外-可见分光光度计分析凝胶对罗丹明 B 的吸附及释放行为。同时，我们还探讨了水凝胶的温敏性、离子敏感性、pH 敏感性和电刺激响应性能。具体内容及结果如下：

（1）利用溶液交联聚合法合成了 P(O-B-EG-co-AMPS)水凝胶。采用反相悬浮聚合法合成了 P(O-B-EG-co-AMPS)微米凝胶。在反相悬浮反应体系中，由于乳化剂 O-B-EG 直接参与聚合反应，因此反应产品无需进行表面活性剂的去除，简化了实验过程。

（2）对比 P(O-B-EG-co-AMPS)干凝胶以及吸水溶胀后凝胶的形态变化，发现在亲水高分子三维网络中引入疏水链段，利用疏水链段的自组装效应，可形成有效的疏水微区，导致凝胶发生微观相分离，从而在凝胶内部构筑有效的松散结构，有助于提高智能水凝胶的响应速率。

(3) 重点探讨了 P(O-B-EG-co-AMPS) 水凝胶的电刺激响应性能, 发现其在直流电场作用下可迅速做出响应表现为凝胶条弯曲。在系列实验的基础上对凝胶的电刺激响应机理进行了分析。凝胶的电偏转方向受凝胶的溶胀行为所决定, 当凝胶溶胀时, 向阴极偏转; 当凝胶收缩时, 向阳极偏转。另外研究还发现凝胶的电偏转速率还受电场强度、外界电解质浓度以及凝胶内部电荷密度的影响。

(4) P(O-B-EG-co-AMPS) 微米凝胶表面及内部分布有均匀的纳米孔道。这类多级微观结构可较大幅度提高微米凝胶的比表面积。改变 O-B-EG 与 AMPS 的投料比以及 O-B-EG 中 PEG 链段的分子量, 可实现微米凝胶粒径以及纳米孔道密度的控制。

(5) 研究了 P(O-B-EG-co-AMPS) 微米凝胶对罗丹明 B 的吸附作用, 发现微米凝胶对罗丹明 B 的吸附速率及最大吸附容量受凝胶组成以及凝胶形貌的影响。外界温度、溶液 pH、离子强度等因素均能够很好的对罗丹明 B 的释放进行控制。将在室温下平衡吸附罗丹明 B 的带负电的 P(O-B-EG-co-AMPS) 微米凝胶放置于罗丹明 B 溶液中, 发现在电场的刺激作用下, 微米凝胶可继续快速地吸附罗丹明 B。

关键词: 智能水凝胶; 微米凝胶; 纳米孔道; 刺激响应性; 控制释放

Abstract

Intelligent macromolecular hydrogels have attractive potential applications in biomedical, soft mechanical and bioelectronic fields, due to their special environmental sensitivities, good biocompatibility, and broad sources of raw materials. Normally, various intelligent hydrogels, which can response different external signals such as temperature, pH, electric field, ionic strength and chemical molecules, have been designed and synthesized by changing the component of the macromolecular networks. On the other hand, controlling the morphology of the intelligent hydrogels from macro, micro to nano scale is also effective in improving their sensitive properties. However, there still exist some shortages in the investigation of intelligent hydrogels. For example, a lot of macromolecular intelligent hydrogels are constructed by pure hydrophilic components. Therefore the hydrogels exhibit homogenous morphologies, and induces a relatively low response speed. Moreover, hydrophobic molecules are difficult to be encapsulated in the hydrogels because they are completely hydrophilic. This barricades their application in delivery of hydrophobic drugs.

Octadecyl, polyethylene glycol butenedioate (O-B-EG) is a type of non-ionic amphiphilic oligomer, which has carbon-carbon double bonds and can be easily copolymerized with other monomers. Importantly, it can act as surfactant and emulsify other monomer in emulsion and inverse emulsion systems. In this research, we chose O-B-EG and 2- acrylamido - 2 - methylpropane sulfonic acid (AMPS) as materials to synthesize P(O-B-EG-co-AMPS) macroscopic hydrogels and micro-scaled hydrogel particles with nanopore structures. Infrared spectroscopy (IR) and ^1H NMR were used to characterize the component and the molecular structure of the copolymer. The morphologies of the macroscopic hydrogels and micro-scaled hydrogel particles were investigated by scanning electron microscopy (SEM). Differential scanning calorimeter (DSC) was used to test the volume phase transition

of the hydrogels. UV - visible spectrophotometer was adopted to trace the absorption and release of rhodamine-B by using micro-scaled hydrogel particles. The temperature, pH, ionic strength and electric field sensitivities of hydrogels have been investigated in details. Main research contents are listed as follows:

(1) P(O-B-EG-co-AMPS) macroscopic hydrogels were synthesized by solution cross-linking polymerization, and P(O-B-EG-co-AMPS) micro-scaled hydrogel particles were prepared by inverse polymerization. Because the emulsifier O-B-EG can directly participate in the copolymerization, there is no need to eliminate the surfactant after the polymerization, which makes the experimental process much simpler.

(2) The morphology of the dry and water swelled P(O-B-EG-co-AMPS) macroscopic hydrogels were comparatively investigated by SEM. It is found that the introducing of hydrophobic chains in the hydrophilic polymeric networks can achieve hydrophobic self-assembly and form hydrophobic domains. This microscopic phase separation constructs loose structures in interior hydrogels, which can improve the response speed of the intelligent hydrogels.

(3) The electric field sensitivity of the P(O-B-EG-co-AMPS) macroscopic hydrogels were investigated in details. The results indicated that the hydrogels bent immediately in response to an applied DC electric field. The sensitive mechanism was analyzed based on detailed experiments. We believe that the bending direction of the hydrogels was decided by the swelling status of the hydrogels. When the hydrogels swelling, they bend to cathode, and when the hydrogels deswelling, they bend to anode. In addition, it is also found that the bending speed of the hydrogel was also influenced by the electric field intensity, exterior ionic strength and the ionic density of the hydrogels.

(4) The surface and the interior of the P(O-B-EG-co-AMPS) micro-scaled hydrogel particles exhibit homogenous nanoporous structure. This complicated morphology endows the hydrogel micro-particles with high specific surface area. By simply changing the ratio of O-B-EG and AMPS, and the molecular weight of PEG in O-B-EG, the particle size and the nanopore density of the hydrogel micro-particles

can be controlled.

(5) We then investigated the absorption of rhodamine-B by using P(O-B-EG-co-AMPS) micro-scaled hydrogel particles. The results revealed that the absorption speed and the absorption capacity depend on the component and the morphology of the hydrogel particles. We also found that the release of the rhodamine-B from P(O-B-EG-co-AMPS) micro-scaled hydrogel particles could be well controlled by the temperature, solution pH and ionic strength. More interesting, when placing the hydrogel particles with equilibratory adsorption of rhodamine-B in rhodamine-B aqueous solution under electric field, the hydrogel particles can continue absorbing rhodamine-B in a fast speed.

Keywords: Intelligent hydrogels; Micro-scaled hydrogels; Nanopore; Stimuli-response; Controlled release

目 录

摘 要	I
Abstract.....	III
第一章 前言	1
1.1 宏观智能水凝胶.....	1
1.1.1 温度敏感性水凝胶.....	1
1.1.2 pH敏感性水凝胶.....	2
1.1.3 电场敏感性水凝胶.....	3
1.1.4 光敏感性水凝胶.....	4
1.1.5 化学敏感性水凝胶.....	4
1.1.6 磁敏感性水凝胶.....	4
1.1.7 压力敏感性水凝胶.....	5
1.1.8 多重敏感性水凝胶.....	5
1.2 智能水凝胶响应机理.....	6
1.2.1 水凝胶体积相转变的理论.....	6
1.2.2 智能水凝胶的动力学研究.....	7
1.2.3 水凝胶敏感性机理.....	8
1.3 宏观智能水凝胶的合成方法.....	8
1.4 智能水凝胶的研究新进展.....	10
1.4.1 快速响应性水凝胶.....	10
1.4.2 物理交联水凝胶.....	12
1.4.3 具有规则构造的水凝胶.....	13
1.4.4 互穿聚合物网络(IPN)水凝胶	13
1.4.5 纳米凝胶.....	14
1.5 本课题的研究意义及内容.....	15
参考文献	16
第二章 P(O-B-EG-co-AMPS)微相分离智能水凝胶	23
2.1 引言	23
2.2 实验部分	23
2.2.1 实验主要试剂.....	23

2.2.2 实验仪器及设备.....	24
2.2.3 实验步骤.....	24
2.2.4 性能测试.....	26
2.3 结果与讨论	27
2.3.1 核磁分析.....	27
2.3.2 红外光谱 (FTIR) 分析.....	28
2.3.3 差热分析(DSC).....	29
2.3.4 扫描电镜 (SEM) 分析	30
2.3.5 P(O-B-EG-co-AMPS) 水凝胶的电偏转动力学研究.....	32
2.3.6 凝胶在不同浓度的NaCl溶液中的电偏转行为	36
2.3.7 不同配比的凝胶的电偏转行为.....	38
2.3.8 凝胶在不同电压下的电偏转行为.....	39
2.10 本章小结	40
参考文献	41
第三章 P(O-B-EG-co-AMPS)多孔微米凝胶	42
3.1 引言	42
3.2 实验方法	43
3.2.1 实验原料.....	43
3.2.2 实验仪器.....	43
3.2.3 合成方法.....	43
3.2.4 扫描电镜(SEM)分析.....	44
3.2.5 罗丹明B溶液的配制及紫外吸收光谱测试.....	45
3.2.6 紫外-可见分光光度计测试罗丹明B的吸附.....	45
3.2.7 紫外-可见分光光度计测试不同离子强度下罗丹明B的释放.....	45
3.2.8 紫外-可见分光光度计测试不同温度下罗丹明B的释放.....	45
3.2.9 紫外-可见分光光度计测试不同pH下罗丹明B的释放.....	46
3.2.10 紫外-可见分光光度计测试不同电场强度下罗丹明B的释放.....	46
3.3 结果与讨论	46
3.3.1 微米凝胶形貌控制.....	46
3.3.2 微米凝胶的吸附性能.....	49
3.3.3 微米凝胶的罗丹明B可控释放性能.....	55
3.4 本章小结	62
参考文献	62
第四章 结论	63
作者在读期间科研成果简介	65
致谢.....	66

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
1 Introduction	1
1.1 Macroscopic intelligent hydrogels	1
1.1.1 Temperature sensitive hydrogels	1
1.1.2 pH sensitive hydrogels	2
1.1.3 Electric field sensitive hydrogels	3
1.1.4 Photosensitive hydrogels	4
1.1.5 Chemically sensitive hydrogels	4
1.1.6 Magnetically sensitive hydrogels	4
1.1.7 Pressure sensitive hydrogels	5
1.1.8 Multiple sensitive hydrogels	5
1.2 Mechanism of intelligent hydrogels^[29]	6
1.2.1 Mechanism of volume phase transition	6
1.2.2 Dynamics of intelligent hydrogels	7
1.2.3 Mechanism of sensitive hydrogels	8
1.3 Synthesis of macroscopic intelligent hydrogels	8
1.4 Development of intelligent hydrogels^[48]	10
1.4.1 Fast responsive hydrogels	10
1.4.2 Physical crosslinked hydrogels	12
1.4.3 Hydrogels with regular structures	13
1.4.4 Interpenetrating network hydrogels	13
1.4.5 Nano hydrogels	14
1.5 Implications and contents of this research	15
References	16
Chapter 2 P(O-B-EG-co-AMPS) microphase separation hydrogels .23	
2.1 Introduction.....	23
2.2 Experimental section	23
2.2.1 Chemicals.....	23

2.2.2 Instruments.....	24
2.2.3 Experiment procedure.....	24
2.2.4 Property testing.....	26
2.3 Results and discussion	27
2.3.1 ¹ H MNR analysis.....	27
2.3.2 FTIR analysis.....	28
2.3.3 DSC analysis.....	29
2.3.4 SEM analysis.....	30
2.3.5 Dynamics of P(O-B-EG-co-AMPS) hydrogels under electric fields.....	32
2.3.6 Influences of NaCl concentration on bending behavior.....	36
2.3.7 Effects of hydrogel component on bending behavior.....	38
2.3.8 Bending behavior of hydrogels under voltage.....	39
2.10 Brief summary.....	40
References.....	41
Chapter 3 P(O-B-EG-co-AMPS) porous micro-scaled hydrogels	42
3.1 Introduction.....	42
3.2 Experimental section	43
3.2.1 Materials.....	43
3.2.2 Instruments.....	43
3.2.3 Synthetic methods.....	43
3.2.4 SEM analysis.....	44
3.2.5 Rhodamine-B solution and its UV-vis spectra testing.....	45
3.2.6 Absorption of rhodamine-B.....	45
3.2.7 Effects of ionic strength on release of rhodamine-B.....	45
3.2.8 Influences of temperature on release of rhodamine-B.....	45
3.2.9 Release of rhodamine-B under different pH.....	46
3.2.10 Effects of electric field on the re-absorption of rhodamine-B.....	46
3.3 Results and discussion	46
3.3.1 Morphology control of micro-scaled hydrogels.....	46
3.3.2 Absorption properties of micro-scaled hydrogels.....	49
3.3.3 Controllable release of rhodamine-B.....	55
3.4 Brief summary.....	62
References.....	62
4 Conclusions.....	63
Achievements.....	65
Acknowledgement.....	66

第一章 前言

水凝胶是一类具有大量亲水或可电离基团的高分子网络,可在水中显著溶胀却不溶解于水^[1,2]。水凝胶可以分为(1)普通惰性水凝胶(也称之为高吸水性树脂),这类水凝胶的突出性能在于具有超强吸水保水能力,主要可用于卫生用品及无土栽培等领域;(2)智能水凝胶,所谓智能型水凝胶是指可以感受外界环境(如温度、pH、离子强度、光和特异化学物质等)的细微变化而做出响应的一类水凝胶。智能水凝胶可将外界刺激转化为自身物理或者化学性能的变化,做出相应形态、结构或者性能的调整以适应环境变化。更重要的是这类刺激响应性通常是可逆的,因此智能水凝胶材料在生物器件、光学材料、酶和细胞的智能固定化以及药物可控释放等高新技术领域均有广泛应用。智能型水凝胶的设计和应用研究涉及学科众多,具有显著的多学科交叉特点,是当今最具挑战的高新技术研究前沿领域之一。智能水凝胶也可称之为刺激响应性水凝胶,根据凝胶受到刺激信号的不同,可以分为温度敏感性水凝胶、pH敏感性水凝胶、电场敏感性水凝胶、光敏感性水凝胶、化学物质敏感性水凝胶和磁场敏感性水凝胶等^[3]。根据形态不同,又可分为宏观智能凝胶、微凝胶(微米尺寸凝胶粒子)以及纳米凝胶(纳米尺寸凝胶粒子)。

1.1 宏观智能水凝胶

1.1.1 温度敏感性水凝胶

温度敏感性水凝胶可在温度变化的刺激下发生连续或者不连续的体积变化^[4]。这类水凝胶通常具有一定比例的疏水和亲水基团,温度的改变可改变凝胶大分子交联网络本身及其与外界水环境氢键作用力的变化,进一步使得大分子疏水链段疏水聚集,从而发生形态及结构调整,表现为体积变化。高分子凝胶对温度的响应性可分为三种:升温时凝胶收缩的称为低温溶解型;升温时凝胶溶胀的称为高温溶解型;具有两种相图的凝胶,即升温溶胀,再继续升温收缩的,叫做再回归型。

1984年, Tanaka等人报道了聚*N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)水凝胶具有温

敏性特征^[5]，在低温下溶胀，在高温下收缩，其特点是存在一个温度转变区域——低临界相变温度(LCST)，当水凝胶在低于这一温度时凝胶溶胀，超过该温度则体积迅速收缩。此后，关于温敏水凝胶的报道日渐增多，但主要集中在聚N-异丙基丙烯酰胺类水凝胶。聚N-异丙基丙烯酰胺温度敏感的机理在于其大分子链上存在一定比例的亲水和疏水基团。当温度高于其LCST值时，凝胶网络与水的氢键作用减弱，疏水聚集力增强，导致高分子网络由亲水向疏水转变，从而使得凝胶网络坍塌，表现为体积收缩^[6]。聚丙烯酰胺水凝胶以及甲基丙烯酸、丙烯酸经共价交联聚合后形成的水凝胶均具有热胀温度敏感性。Takashi等^[7]合成了聚(N,N-二甲基丙烯酰胺-co-丙烯酰胺-co-甲基丙烯酸丁酯)与聚丙烯酸的互穿网络水凝胶。研究发现这类水凝胶具有很好的温度敏感性，温度的变化可引起凝胶体积的显著变化，低温溶胀，高温收缩。

1.1.2 pH 敏感性水凝胶

聚弱电解质凝胶，由于其高分子网络中含有弱电解基团（如羧基、氨基等），其电离行为受外界pH的影响较为明显，另外，这些基团的解离还会破坏凝胶内相应的氢键，使凝胶网络的交联点减少，造成凝胶网络结构发生变化，引起凝胶溶胀^[8]。这类智能水凝胶为pH敏感性水凝胶。Tanaka^[9]在测定陈化后丙烯酰胺的溶胀比时最先发现了水凝胶的pH敏感性。Katchalsky^[10]于1949年由聚甲基丙烯酸制得pH敏感性水凝胶。pH敏感性水凝胶根据敏感性基团的不同可分为阴离子、阳离子和两性离子三种类型。

聚丙烯酸类水凝胶为典型的阴离子型pH敏感性水凝胶，其高分子网络中含有一COOH，在pH较低的环境中，羧基处于质子化状态，凝胶中氢键交联点增多，静电排斥力降低，使得凝胶处于收缩状态。当环境呈碱性时，羧基去质子化，网络交联点降低，静电排斥力增加，凝胶溶胀、体积增加^[11]；然而，进一步升高环境pH值，凝胶体积反而会出现一定比例的下降。这主要是因为当pH足够高时，电离已经趋于完全，而且凝胶内、外离子浓度基本相等，凝胶外的渗透压趋于零，凝胶收缩^[12]。陆大年^[13]等研究了聚丙烯酸凝胶的pH敏感性。实验结果发现，凝胶在pH<4时基本上处于收缩状态；当4<pH<9时，凝胶的溶胀比快速增大，而且随着网络形变的提高，弹性作用也逐渐明显，从而使溶胀比最终趋向于一个稳定值；当pH>9时，凝胶又逐渐收缩。

目前研究较多的阳离子型pH敏感性水凝胶，其高分子网络中普遍含有氨基（伯胺、仲胺、叔胺或者酰胺等）。如甲基丙烯酸N,N二甲/乙氨基乙酯、乙烯基吡啶和丙烯酰胺等，在较低pH值的环境中，氨基可质子化，凝胶网络静电排斥力增强，水凝胶溶胀度越大，其溶胀机理与阴离子型相似。Siegel等^[14]进行了阳离子型pH敏感性聚胺共聚物水凝胶释放咖啡因的实验，研究表明当pH值降低时，聚合物中的氨基离子化，导致凝胶膨胀释放出咖啡因。

当凝胶高分子网络中同时含有可电离的阴离子及阳离子基团时，凝胶称之为两性pH敏感性水凝胶。其pH敏感性来源于高分子网络上的两种基团离子化，酸性基团在高pH值时离子化，碱性基团在低pH值时离子化，故两性水凝胶在高低pH值处均有较大的溶胀比，而在中间pH值处其溶胀比较小。与前面两种不同，它在所有pH值范围均存在溶胀，同时对离子强度的变化更敏感。Shi等^[15]采用辐照法制备了壳聚糖/丙烯酸共聚水凝胶，其在低pH值和高pH值处都有较好的溶胀性能，而在中间pH值溶胀比较低。此外Pei等^[16]还用辐照法制备了聚N-异丙基丙烯酰胺，发现这一典型的温度敏感性水凝胶同时还具有pH值敏感性，其在低pH值和高pH值处的溶胀比要高于中间pH值处。

1.1.3 电场敏感性水凝胶

电场敏感性水凝胶由聚电解质高分子构成，在直流电场中可发生形态变化，电场中自由离子的定向移动是凝胶电场敏感性的主要原因。自由离子定向移动首先可在凝胶内外形成一定离子浓度梯度，从而改变凝胶内外渗透压差；另外还可在凝胶内外、两电极之间形成pH值梯度，使得凝胶各部分电离程度不一、凝胶结构发生变化，造成凝胶变形。Shiga等^[17]采用反复冻融法合成聚丙烯酸(PAA)(电敏材料)与聚乙烯醇(PVA)(增韧材料)共混凝胶，研究了该凝胶细条在直流电场中的偏转行为（凝胶细条与电场方向垂直），结果发现凝胶条向负极弯曲，且凝胶条的弯曲度与电场强度、凝胶中PAA含量以及凝胶细条的厚度有关。他们认为这是在电场作用下，由于凝胶内外离子浓度分布不同引起渗透压的改变而导致的凝胶溶胀形变。1985年，Hirotsu^[18]观察到相转变点时，在直流电场和交流电场刺激下，离子型水凝胶小球的体积随时间的延长而反复地收缩和溶胀。他指出凝胶的这种复杂行为和离子的迁移有关。

1.1.4 光敏感性水凝胶

此种凝胶主要通过在高分子网络中引入具有光敏感性的官能团的方法合成。凝胶的光响应机理主要包括：(1) 特殊光敏分子连接于热敏高分子网络中，光能转变成热能后，凝胶各部分之间产生温差，达到热敏凝胶的相转变温度而实现响应性。Suzuki 和 Tanaka^[19] 合成了聚异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 与叶绿酸 (Chlorophyllin) 共聚的凝胶，其中叶绿酸为吸光分子。研究显示，在 PNIPAM 凝胶的相转变温度 (31.5℃) 附近时，光强的连续变化会造成凝胶的体积突变。(2) 光敏分子遇光分解产生的离子化作用来实现响应性。Mamada 等^[20] 将紫外光敏感分子 1,1-二(4-二甲胺基苯基)-1-(4-乙基苯基)丙烯腈引入到 PNIPAM 中，无紫外光照条件下，凝胶体积随着温度升高连续收缩；紫外光照条件下，凝胶网络发生离子反应，形成大量离子，进一步影响凝胶的溶胀，造成不连续的体积相变。(3) 水凝胶材料中引入了发色基团，光照条件下，发色团的理化性质(如偶极矩和几何结构)发生变化，因而导致具有发色团的聚合物链的构型的变化，从而导致聚合物性能也发生改变。

1.1.5 化学敏感性水凝胶

通过在凝胶高分子网络中引入一些特殊敏感性基团，可赋予凝胶特定的化学物质敏感性。如在凝胶中引入硼酸基团，可使其能在葡萄糖的刺激下而发生体积突变，通过凝胶的溶胀与收缩来控制药物的释放。另外，在凝胶高分子网络中引入特定的酶，也可以形成具有化学敏感性的水凝胶，最具有代表性的葡萄糖敏感型智能系统是利用了 pH 值敏感型高分子和葡萄糖氧化酶 (glucose oxidase) 的复合系统。在 pH 值敏感型高分子组成的水凝胶内包埋葡萄糖氧化酶后，葡萄糖浓度升高时，葡萄糖受葡萄糖氧化酶作用而变为葡萄糖酸 (gluconic acid)，凝胶内的 pH 降低，凝胶溶胀，释放出内部所贮存的胰岛素 (insulin)。有研究人员^[21] 以 D-葡萄糖为模板分子，将聚乙二醇 600 双甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸共聚，可制备化学敏感性水凝胶，在 pH=4.5 时发生体积相转变，在收缩状态时能够识别葡萄糖分子。盐敏感水凝胶随外界环境盐浓度变化，溶胀率发生突跃。

1.1.6 磁敏感性水凝胶

磁敏感性水凝胶是一类有机/无机杂化材料，在磁场作用下可发生形变。借助

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库