

功能材料

## 聚氨酯-聚丙烯酰胺复合荧光水凝胶的合成及其性能

张良良<sup>1</sup>, 郭晓燕<sup>1</sup>, 郑俐<sup>2</sup>, 黄毅萍<sup>1\*</sup>, 许戈文<sup>1</sup>, 鲍俊杰<sup>1</sup>, 程芹<sup>1</sup>

(1. 安徽大学 化学化工学院, 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 安徽 合肥 230601; 2. 合肥燃气集团有限公司, 安徽 合肥 230075)

**摘要:** 以不同相对分子质量聚乙二醇为软段, 引入 *N,N*-二羟乙基苯胺- $\beta$ -三联吡啶 (TPPDA) 荧光分子, 原位聚合制备了 3 种荧光水性聚氨酯 (FWPU1~3); 将丙烯酰胺 (AM) 引入 FWPU 中, 制备了一系列不同 AM 添加量的聚氨酯-聚丙烯酰胺复合荧光水凝胶 (FWPUH1~6)。采用 FTIR、固体紫外吸收和荧光光谱表征了 TPPDA 和复合荧光水凝胶的结构及荧光性能。结果表明, 相比 TPPDA, 复合荧光水凝胶的主要紫外吸收峰发生红移, 最大荧光发射波长蓝移, 荧光发射强度明显增强; 且随着软段 PEG 相对分子质量的增大以及 AM 加入量的增加, 样品的荧光强度增大。FWPU3 和 AM 质量比为 5 : 4 (FWPUH6) 时, 水凝胶荧光强度最大, 与 TPPDA 相比, 荧光强度增加约 9.5 倍, 荧光量子产率也提升了近 56%; FWPUH3 达到最大平衡溶胀比, 为 9.95; FWPUH2 的压缩强度最大 (0.70 MPa); FWPUH2 和 FWPUH5 的软段玻璃化转变温度和硬段玻璃化转变温度分别为 -32.1、-46.0 °C 和 96.5、105.7 °C。

**关键词:** *N,N*-二羟乙基苯胺- $\beta$ -三联吡啶; 荧光; 水性聚氨酯; 水凝胶; 功能材料

中图分类号: O631.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1834-08

## Synthesis and Properties of Polyurethane-Polyacrylamide Composite Fluorescence Hydrogels

ZHANG Liang-liang<sup>1</sup>, GUO Xiao-yan<sup>1</sup>, ZHENG Li<sup>2</sup>, HUANG Yi-ping<sup>1\*</sup>,  
XU Ge-wen<sup>1</sup>, BAO Jun-jie<sup>1</sup>, CHENG Qin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Green Polymer Materials of Anhui Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China; 2. Hefei Gas Group Co., Ltd., Hefei 230075, Anhui, China)

**Abstract:** Three fluorescent waterborne polyurethanes (FWPU1~3) were prepared by *in situ* polymerization with different molecular weight polyethylene glycol as soft segment and *N,N*-dihydroxyethylaniline- $\beta$ -terpyridine (TPPDA) as fluorescent molecule. Subsequently, different addition amounts of acrylamide (AM) were introduced into FWPU main chain to prepare a series of polyurethane-polyacrylamide composite fluorescent hydrogels (FWPUH1~6). The structure and fluorescence properties of TPPDA and the synthesized hydrogels were characterized by FTIR, solid UV absorption and fluorescence spectroscopy. The results showed that the main UV absorption peaks of composite fluorescent hydrogels showed red shifts compared with that of TPPDA, the maximum fluorescence emission wavelengths showed blue shifts, and the fluorescence emission intensity increased obviously. Moreover, with the increase of PEG molecular weight and addition amount of AM, the fluorescence intensity of samples increased. When the mass ratio of FWPU3 to AM was 5 : 4, the synthesized FWPUH6 showed the largest fluorescence intensity, which was an improvement 9.5 times compared with that of TPPDA, and its fluorescence quantum yield also increased by 56%. FWPUH3 reached the maximum equilibrium swelling ratio of 9.95. FWPUH2 exhibited the highest compressive strength (0.70 MPa). The soft segment glass transition temperature and hard segment

收稿日期: 2017-09-17; 定用日期: 2018-01-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170751

作者简介: 张良良 (1992—), 男, 硕士生, E-mail: liangliangzh@126.com。联系人: 黄毅萍 (1966—), 男, 教授, E-mail: yphuang2001@sina.com。

glass transition temperature of FWPUH2 were  $-32.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $96.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , while those of FWPUH5 were  $-46.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $105.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectively.

**Key words:** *N,N*-dihydroxyethylaniline- $\beta$ -terpyridine; fluorescence; waterborne polyurethane; hydrogel; functional materials

高分子水凝胶具有由水溶性高分子经适度交联形成的三维交联网络结构<sup>[1-2]</sup>。微小的外界环境刺激<sup>[3-4]</sup>会引起其性能的变化,使其在多个领域得以广泛的研究和应用<sup>[5-6]</sup>。聚氨酯水凝胶具备优异机械性能、溶胀性能和生物相容性,被广泛应用于药物缓释系统、创伤敷料载体、生物传感器和人工皮肤等生物医学领域<sup>[7-9]</sup>。大量研究表明,通过对聚氨酯水凝胶的改性可明显提高其溶胀性能、力学性能以及耐热性能<sup>[10-12]</sup>。张宝萍<sup>[10]</sup>等采用丝素蛋白(SF)对聚氨酯预聚体进行交联改性,制备了溶胀与力学性能优异、可调控性好的丝素蛋白-聚氨酯(SF-PU)复合水凝胶。Wang<sup>[12]</sup>等将聚乙烯醇(PVA)和水性聚氨酯(WPU)共混制备了水性聚氨酯水凝胶,PU与PVA的质量比为7:1时,水凝胶的平衡溶胀比达16.33。

荧光材料在生物传感、细胞成像、疾病诊断和实时检测等领域已经得到广泛研究<sup>[13-17]</sup>,将水凝胶赋予荧光性质可进一步拓展其应用范围<sup>[18]</sup>。Jia<sup>[19]</sup>等将卟啉[TPP-(OH)<sub>4</sub>]作为功能性单体引入到聚氨酯中,制备了对重金属离子(Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>)响应的聚氨酯水凝胶传感器;Peng<sup>[20]</sup>等将尼罗红和香豆素分散到聚氨酯水凝胶中,获得了pH响应的荧光水凝胶,并将其应用于细胞造影。

现有报道多是改变荧光材料的种类以获得不同性能的荧光聚氨酯水凝胶,而聚氨酯水凝胶的结构和组成对荧光水凝胶性能的影响鲜见报道<sup>[21]</sup>。本文引入*N,N*-二羟乙基苯胺- $\beta$ -三联吡啶(TPPDA)荧光分子,原位聚合制备了不同相对分子质量聚乙二醇的荧光水性聚氨酯(FWPU);将不同量丙烯酰胺(AM)引入FWPU中,乳液聚合制备了一系列聚氨酯-聚丙烯酰胺复合荧光水凝胶(FWPUH),并探讨了聚氨酯-聚丙烯酰胺复合荧光水凝胶结构和组成对其荧光性能的影响,对水凝胶的溶胀性能及力学性能进行了测试。为该类荧光水凝胶在药物控释和实时监测领域的应用奠定了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 原料、试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,德国Bayer公司;聚乙二醇(PEG,  $M_n=800$  或  $2000$  或  $4000$ , CP)、过硫酸钾(KPS, AR),国药化学试剂有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,瑞士Perstop公司;丙酮,AR,上海申博化工有限公司;二月桂酸二丁基锡(T-12)、辛酸亚锡(T-9),工业级,北京化工三厂;丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯(HEA, AR)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA, 质量分数为99%)、丙烯酰胺(AM, 质量分数为98%),上海阿拉丁试剂有限公司;三乙胺(TEA),AR,上海宁新化工试剂厂;*N,N*-二羟乙基苯胺- $\beta$ -三联吡啶(TPPDA,  $M_n=402$ ),参考文献[22]制备得到。

Nexus-870型傅里叶变换红外光谱仪,美国Nicolet公司;UV-4100双光束紫外-可见分光光度计、F-4500FL荧光光谱仪,日本Hitachi公司;FLSP920全功能稳态-瞬态荧光光谱仪,英国Edinburgh Instruments公司;SANS微机控制电子万能测试机,深圳市新三思公司;DMTAQ800动态热机械分析仪,美国TA公司;FD-1A-50型真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司。

### 1.2 合成

分别合成了不同软段组成的荧光水性聚氨酯(FWPU1~3)和不同丙烯酰胺加入量的聚氨酯-聚丙烯酰胺荧光水凝胶(FWPUH1~6),样品参数分别如表1和表2所示。

#### 1.2.1 荧光水性聚氨酯的合成

按照表1投料,以FWPU2合成过程为例。干燥氮气保护下,在装有聚四氟乙烯搅拌杆、温度计和球形冷凝管的四口烧瓶中加入IPDI 8.88 g、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右真空脱水后的PEG2000 20 g,混合均匀后缓慢升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,恒温搅拌3 h,降温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,加

表1 基于*N,N*-二羟乙基苯胺- $\beta$ -三联吡啶FWPU的原料参数  
Table 1 Parameters of FWPU samples based on *N,N*-dihydroxyethylaniline- $\beta$ -terpyridine

样品	IPDI/g	PEG800/g	PEG2000/g	PEG4000/g	DMPA/g	TPPDA <sup>a</sup> /g	HEA/g
FWPU1	13.32	12	0	0	5.27	0.077	1.27
FWPU2	8.88	0	20	0	3.47	0.081	0.91
FWPU3	5.55	0	0	25	2.17	0.082	0.55

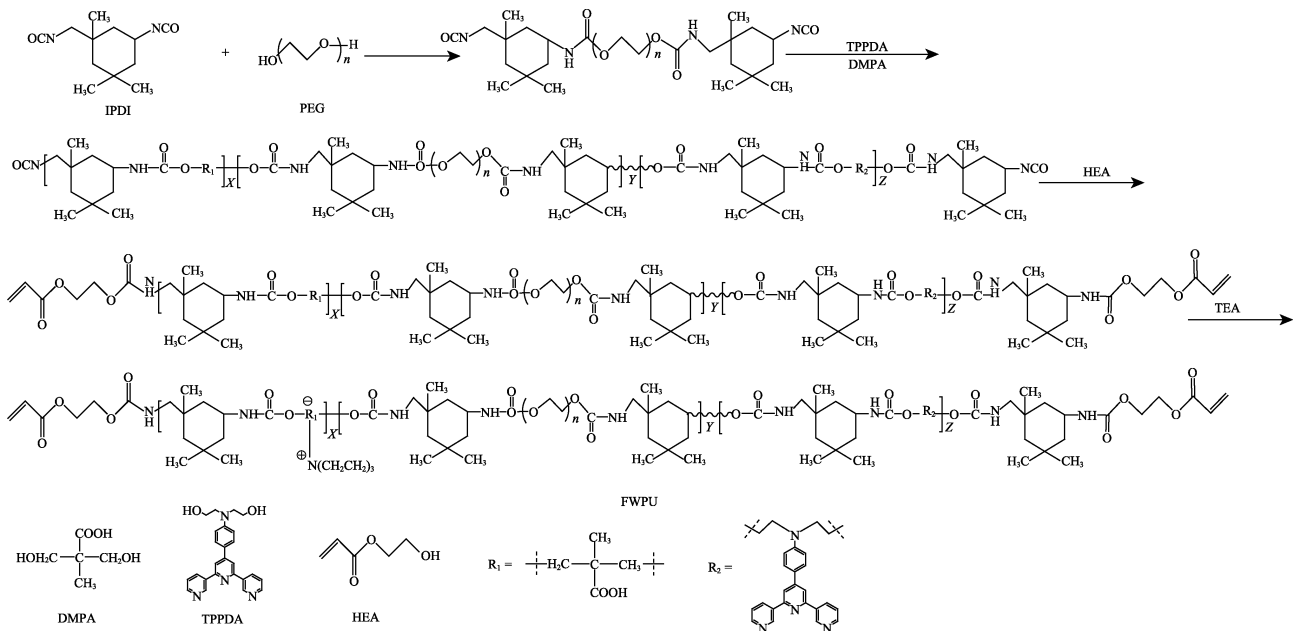
注: a—TPPDA的不同加入量是根据TPPDA占FWPU体系总质量的0.24%计算的。

表 2 FWPUH 样品参数  
Table 2 Parameters of FWPUH samples

	FWPU1/g	FWPU2/g	FWPU3/g	AM/g	MBA/g	KPS/g	H <sub>2</sub> O/g
FWPUH1	10	0	0	4	0.025	0.02	10
FWPUH2	0	10	0	4	0.025	0.02	10
FWPUH3	0	0	10	4	0.025	0.02	10
FWPUH4	10	0	0	8	0.050	0.04	22
FWPUH5	0	10	0	8	0.050	0.04	22
FWPUH6	0	0	10	8	0.050	0.04	22

入 DMPA 3.47 g、TPPDA 0.081 g (溶于 2 mL DMF 中), 加入 5 mL 丙酮, 升温至 70 °C, 恒温搅拌 1 h, 降温至 50 °C 以下, 加入 10 mL 丙酮, 催化剂 T-9、T-12 各 1 滴, 升温至 70 °C, 恒温搅拌 4 h, 反应过程中加入丙酮调节体系黏度, 反应 4 h 后降温至 50 °C, 加入 HEA 0.91 g 进行封端, 60 °C 搅拌 1 h

后降温出料。降温至 40 °C 加入 TEA 3.6 mL 中和及适量水乳化, 减压蒸馏除去丙酮得到阴离子型荧光水性聚氨酯乳液 (FWPU2), 并调节其固含量至 20% (质量分数)。同样方法, 更换软段为不同相对分子质量的 PEG, 制备一系列荧光水性聚氨酯乳液 (FWPU1~3)。反应路线如下式所示。



### 1.2.2 聚氨酯-聚丙烯酰胺荧光水凝胶的合成

取适量上述制备好的荧光水性聚氨酯乳液置于烧杯中, 按表 2 加入计量 AM、MBA、KPS, 搅拌并超声 30 min。将其放入恒温水浴锅 70 °C 下反应 3 h, 得到一系列聚氨酯-聚丙烯酰胺荧光水凝胶 (FWPUH1~6)。将得到的水凝胶在室温下于去离子水中浸泡 7 d, 每隔 12 h 换一次水以除去未反应单体及引发剂。将得到的水凝胶切成直径 3 cm、厚约 3 mm 的小圆片, 放入冷冻干燥机中冻干至恒重后, 将干凝胶放在干燥器中备用。

### 1.2.3 聚丙烯酰胺 (PAM) 的合成

聚丙烯酰胺的制备方法参见文献[23]。

## 1.3 测试与表征

红外光谱测试: 测试范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>; 紫

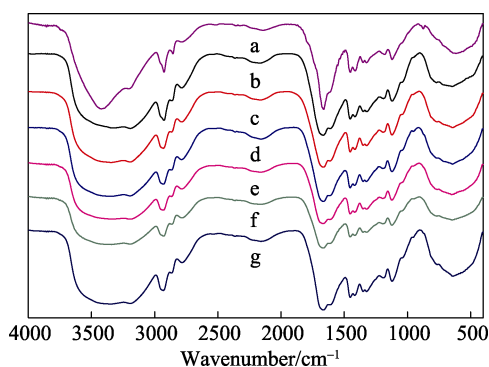
外-可见吸收光谱测试: 以 1.0 cm×1.0 cm 的双面通光石英比色皿为样品池, 测试波长范围 200~800 nm, 测试温度为 20~25 °C, 数据采点步长为 1.0 nm; 固态荧光光谱测试: (1) 干燥状态: 待测样品呈粉末状, 测试温度为 25 °C, 使用直径为 1.0 cm 的圆形样品池, 数据采点步长为 1 nm, 激发狭缝宽度与发射狭缝宽度均为 2.5 nm, 激发电压为 700 V。(2) 溶胀状态: 比色皿作为容器, 数据采点步长和激发电压不变, 激发狭缝宽度为 5.0 nm, 发射狭缝宽度为 10.0 nm。取样测试时, 保证样品中 TPPDA 质量一致, 即取样质量 FWPUH4~6 为 FWPUH1~3 的 1.67 倍; 固态荧光量子产率测试: 测试结果是绝对值。溶胀度的测定 [称重测试: 溶胀比 SR=(m<sub>1</sub>-m<sub>0</sub>)/m<sub>0</sub>, m<sub>0</sub> 为干凝胶质量, m<sub>1</sub> 为溶胀后水凝胶质量]: 测试

温度为 37 °C; 压缩性能测试<sup>[24]</sup>: 压缩速率为 5 mm/min, 每个样测 3 次, 取平均值; 动态热力学分析 (DMA): 测试温度范围为-80~180 °C, 加热速率为 2 °C/min, 频率为 1 Hz, 荧光水凝胶干胶膜尺寸为 20 mm × 5 mm × 2 mm。具体测试方法和测试仪器参照文献[24-26]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 1 是不同相对分子质量 PEG 和不同丙烯酰胺加入量的 FWPUH 和聚丙烯酰胺 (PAM) 的红外光谱图。



a—PAM; b—FWPUH1; c—FWPUH2; d—FWPUH3; e—FWPUH4; f—FWPUH5; g—FWPUH6

图 1 不同产物的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of different products

如图 1 所示, 2931 和 2862  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的对称和反对称伸缩振动吸收峰; 1118  $\text{cm}^{-1}$  处的谱带是  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的不对称伸缩振动吸收峰; 1606  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{N}-\text{H}$  的变形振动吸收峰。这些特征吸收峰表明聚氨酯结构的存在。在 2240~2280  $\text{cm}^{-1}$  处没有出现  $-\text{NCO}$  特征吸收峰, 说明  $-\text{NCO}$  已反应完全; 3100~3600  $\text{cm}^{-1}$  处出现较宽的一  $\text{N}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰, 其中, 3182  $\text{cm}^{-1}$  处为氢键化  $-\text{N}-\text{H}$  伸缩振动峰, 说明聚氨酯和 PAM 以及 PAM 和 PAM 之间可能存在氢键作用。1666  $\text{cm}^{-1}$  处较强的吸收峰为氢键化的聚氨酯和 PAM 的酰胺 I 带吸收峰, 650  $\text{cm}^{-1}$  附近较宽的吸收峰是  $\text{N}-\text{H}$  面外弯曲振动吸收峰, 以上均为典型的丙烯酰胺的特征吸收峰。综上可知, 聚氨酯-聚丙烯酰胺荧光水凝胶被成功合成。因为 TPPDA 加入量很少, 所以在红外光谱中未看出其明显出峰。

### 2.2 紫外-可见吸收光谱分析

图 2 为不同样品的紫外光谱图。图 2 中显示, TPPDA 在 260 和 370 nm 附近出峰; FWPUH 在 225~230 nm, 375~390 nm 出峰, 这是由 TPPDA 发色团和  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  助色团的  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃

迁引起的<sup>[27]</sup>, 且 FWPUH 和 TPPDA 吸收曲线主要出峰位置相近, 而聚氨酯结构不具有共轭双键, 在此位置没有紫外吸收, 进一步证明 TPPDA 已成功引入到聚氨酯链中。其中, 在 225 nm 附近的峰是由于 TPPDA 中端基的  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁引起的; 375 nm 附近较明显的峰对比 TPPDA 呈现出 5~20 nm 的红移。这种现象一方面归因于聚合过程中 TPPDA 中的一  $\text{OH}$  与聚氨酯中的一  $\text{NCO}$  反应, 使聚合物分子间作用力减弱, 致使紫外出峰发生红移; 另一方面, 由于 TPPDA 处在聚氨酯和 PAM 的极性环境下, 基态能量改变产生了能级差, 且分子离域作用增大, 电子跃迁能量减小, 所以, 吸收峰向长波长方向偏移, 即发生红移<sup>[21]</sup>。

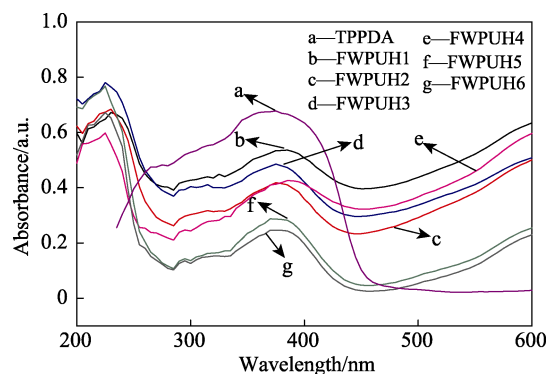


图 2 TPPDA 和 FWPUH 的紫外光谱图

Fig. 2 UV-vis absorption spectra of TPPDA and FWPUH samples

### 2.3 荧光光谱分析

图 3 为 TPPDA 和 FWPUH 的固态荧光光谱图。从图 3 可以看出, 在固态时, 相同 TPPDA 质量下, 聚氨酯-聚丙烯酰胺荧光水凝胶的荧光强度明显强于 TPPDA。这是由于 TPPDA 以单体形式存在时, 容易聚集导致荧光猝灭 (ACQ); 而通过  $-\text{OH}$  和  $-\text{NCO}$  的反应, 将 TPPDA 接入聚氨酯链中, 使其以分子的形式均匀分散在聚合物链中, 阻碍了 TPPDA 形成基态络合物, 降低了分子间的猝灭, 表现为荧光增强; 且高分子链段之间的相互作用、聚氨酯硬段间的氢键作用, 以及氨基甲酸酯键与 TPPDA 之间的氢键作用, 限制了 TPPDA 分子的振动和异构化, 减少了热衰变过程的能量消耗<sup>[28-29]</sup>。由上述可知, 将 TPPDA 分子接入聚氨酯结构中, 能够明显提高 TPPDA 的荧光发射强度。图中 TPPDA 的最大发射波长 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) 为 482 nm, 而 FWPUH 的  $\lambda_{\text{max}}$  依次为 440、477、473、438、474、466 nm, 且都较 TPPDA 向低波长发生不同程度的移动, 这说明聚氨酯使 TPPDA 的 LUMO 轨道与 HOMO 轨道之间的能级差增大, 所以, FWPUH 的  $\lambda_{\text{max}}$  发生蓝移。

图 3 中对比 b、c 和 d 曲线可以发现, FWPUH

最大荧光发射强度随着 PEG 相对分子质量的增加而增大。FWPUH3 的荧光强度最大, 相比 TPPDA, 荧光强度增加约 4.8 倍, FWPUH1~3 的  $\lambda_{max}$  较 TPPDA 依次蓝移 42、5、9 nm。在聚氨酯水凝胶合成过程中, TPPDA 的双羟基与异氰酸酯反应, 嵌在硬段中, 反应中保持—NCO 与—OH 物质的量比不变, 随着 PEG 相对分子质量的增加, 最终合成的聚氨酯相对分子质量也呈现递增趋势。在固态荧光中, 聚合物相对分子质量较小时, 荧光易发生聚集导致局部猝灭, 而当聚合物相对分子质量增大时, 荧光能在体系中更好地分散, 表现为荧光增强。另外, 曲线 e~g 相比 a~c 最大荧光发射强度增强。这是因为 e~g 中 AM 的加入量增加, AM 单体质量浓度增大, 聚合物聚合程度增大、黏度变大, 相对分子质量增加, 从而使荧光增强。其中, FWPUH6 荧光强度最大, 相比 TPPDA 荧光强度增加约 9.5 倍。

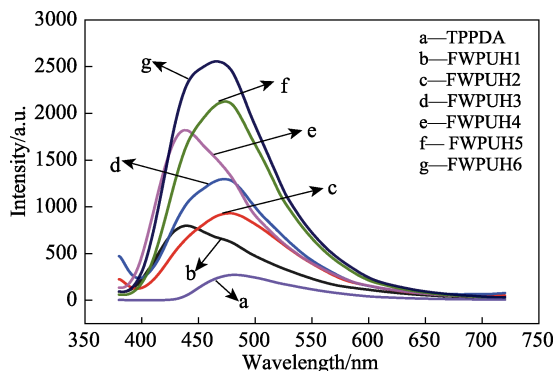


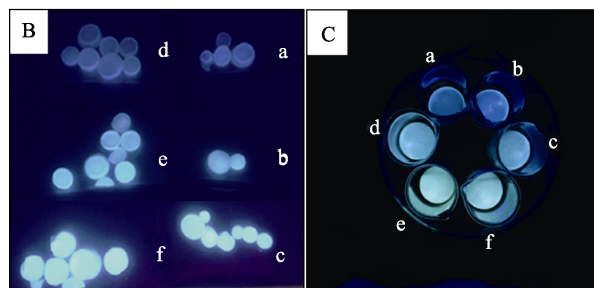
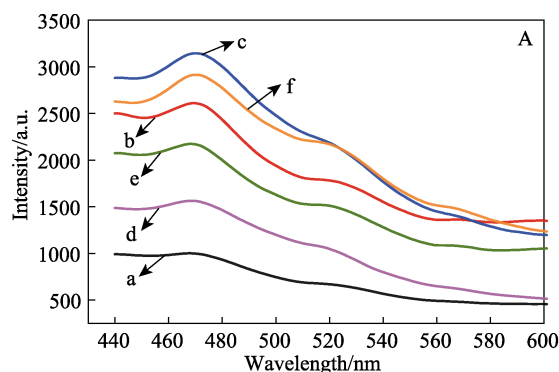
图 3 TPPDA 和 FWPUH 的荧光光谱图  
Fig. 3 Fluorescence spectra of TPPDA and FWPUH samples

图 4A 为溶胀平衡状态下 FWPUH 的固态荧光光谱图; 图 4B 为干燥状态下 FWPUH 的荧光照片, 图 4C 为溶胀比为 3 (准确称量干凝胶并置于去离子水中, 每隔一段时间称量一次, 直至溶胀比为 3, 取出待用) 时 FWPUH 的荧光照片。从图 4A 中可以看出, 溶胀状态下 FWPUH 的  $\lambda_{max}$  均在 468 nm 附近, 且荧光强度大小顺序为  $c > b > a$ ,  $f > e > d$ , 对比图 4B 和 4C 能更加直观地观察到其荧光的变化。溶胀后的 FWPUH 仍表现出良好的荧光性能。

2.4 荧光量子产率分析

荧光量子产率是荧光材料的重要参数, 是荧光物质发出的光子数与被激发光吸收的光子数之比。荧光量子产率计算公式参考文献[25]。图 5 为固态 TPPDA 和 FWPUH 的荧光量子产率图。由图 5 可以看出, 固态时 TPPDA 荧光量子产率为 11.26%, 聚合物 FWPUH2~6 荧光量子产率均有一定程度的增加。其中, FWPUH6 的荧光量子产率增加幅度最大, 相比 TPPDA 增加了近 56%, 相对应的荧光强度也

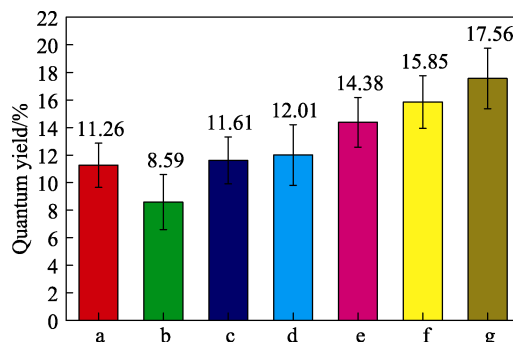
最强 (图 3), FWPUH1 的荧光量子产率略有降低。可能原因是: 在聚氨酯反应过程中相对分子质量局部分布不均造成荧光聚集, 导致荧光猝灭, 从而使荧光量子产率下降。荧光单体接入聚氨酯链中, 其固态荧光量子产率整体上呈增大趋势, 说明将 TPPDA 引入聚氨酯中有利于 TPPDA 单体荧光性能的提升。



a—FWPUH1; b—FWPUH2; c—FWPUH3; d—FWPUH4; e—FWPUH5; f—FWPUH6

图 4 (A) 溶胀平衡时 FWPUH 荧光光谱图; (B) 干燥状态荧光照片; (C) 溶胀状态荧光照片

Fig. 4 (A) Fluorescence spectra of FWPUH samples at swelling equilibrium, (B) fluorescence photos of FWPUH samples at dry state, and (C) fluorescence photos of FWPUH samples at swelling state



a—TPPDA; b—FWPUH1; c—FWPUH2; d—FWPUH3; e—FWPUH4; f—FWPUH5; g—FWPUH6

图 5 TPPDA 和 FWPUH 的荧光量子产率

Fig. 5 Quantum yield of TPPDA and FWPUH samples

2.5 水凝胶溶胀比分析

FWPUH 不仅具有良好的荧光性能, 同时也表

现出优异的溶胀性能。图 6 为 FWPUH 在 37 °C 恒温下的溶胀性能曲线。由图 6 可知, FWPUH1~6 的平衡溶胀比分别达到了 8.85、9.11、9.95、6.82、7.35 和 7.63, 可以看出, FWPUH 的平衡溶胀比随着 PEG 相对分子质量的增加而增大。其中, FWPUH3 平衡溶胀比最大, 为 9.95。

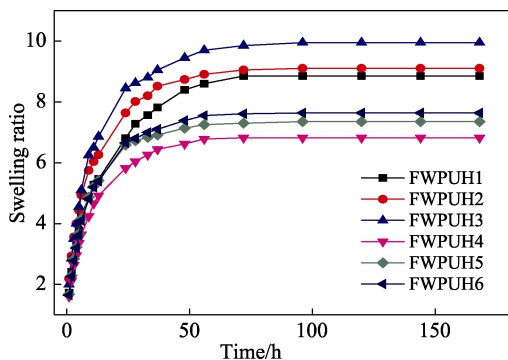


图 6 不同 FWPUH 溶胀比随时间的变化

Fig. 6 Time dependence of equilibrium swelling ratio of FWPUH samples

水性聚氨酯软段由 PEG 组成, 聚合物链上有大量的亲水链段—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—, 且又含有亲水性离子基团—COO<sup>-</sup>, 羰基、氨基甲酸酯基等极性基团表现出较强亲水性。PEG 相对分子质量越大, 亲水链段—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—含量越多, 制得水凝胶的亲水性越强。对比 FWPUH1~3 和 FWPUH4~6, FWPU 和 AM 的质量比分别为 5 : 2 和 5 : 4, FWPUH4~6 溶胀比下降。虽然含有离子基团的水性聚氨酯吸水性更好, 然而离子基团的浓度过大将发生缩合, 或是基团带有相同电荷, 产生静电排斥作用, 影响吸水能力; 丙烯酰胺分子中含有大量的—CONH<sub>2</sub> 基团, 尽管吸水能力较小, 但在溶液中呈电中性, 不会引发静电排斥, 故将其与含有离子基团的水性聚氨酯以适当比例混合, 可使其在体系中均匀分布, 水性聚氨酯和丙烯酰胺的吸水能力可在最大程度上发挥出来。FWPU 和 AM 的质量比为 5 : 2 时, FWPU 与 PAM 空间上分布均匀, 吸水能力最强; 当 FWPU 和 AM 的质量比为 5 : 4 时, PAM 过量使得空间上分布不均, 从而导致吸水能力大幅度减弱。

## 2.6 水凝胶压缩性能分析

表 3 是 FWPUH 的压缩性能。其中, FWPUH2 的压缩强度达到最大 (0.70 MPa), 且 FWPUH1~3 较对应的 FWPUH4~6 压缩强度有所增大。FWPUH1~3 的压缩模量和断裂应变的变化是由于不同相对分子质量 PEG 的柔韧性不同所致, PEG 相对

分子质量越大, 交联点之间的距离越大, 制备的水凝胶韧性越好, 表现为压缩模量减小, 断裂应变增大。FWPUH4~6 规律与 FWPUH1~3 一致, 但由于 AM 加入量增加一倍, 且 MBA 含量增加使交联密度增加, 伴随压缩模量的增加及断裂应变的降低, 所以 FWPUH4~6 整体较 FWPUH1~3 的压缩模量增大和断裂应变降低, 且此时发生交联脆化, 压缩强度降低<sup>[30]</sup>。压缩强度降低的另一个可能原因是, PAM 过量, 与 FWPU 空间分布不均, 引起压缩强度下降。从表 3 中还可以看出, FWPUH2 和 FWPUH5 压缩强度比同组其他样品高, 这是由于当 PEG800 和 PEG4000 作为软段反应时, 相对分子质量变化引起的反应活性变化会影响反应速率, 过大或者过小的反应速率都可能使反应不均匀, 致使水凝胶中有序排列的 PEG 链段减少, 破坏了部分结晶区, 降低了水凝胶的物理交联密度, 因此, 较低应力下结晶区就遭到破坏, 表现为压缩强度降低。

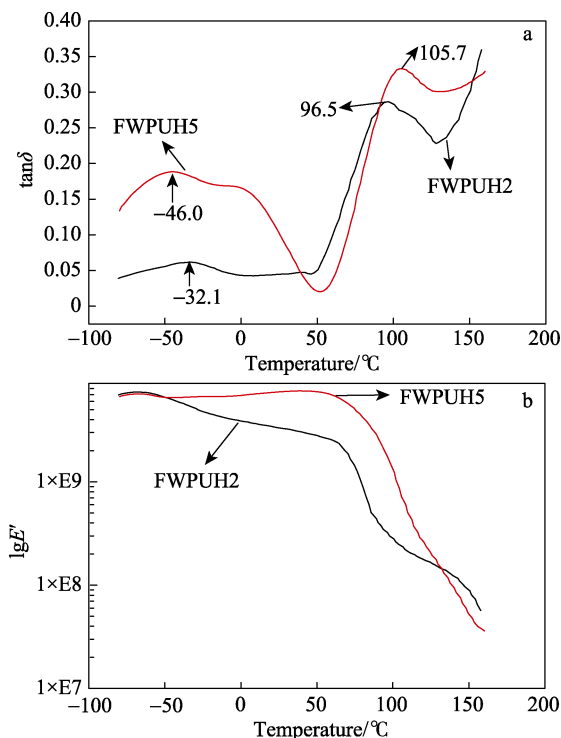
表 3 FWPUH 的压缩性能

Table 3 Compression properties of FWPUH samples

样品	压缩模量 /( $\times 10^{-3}$ MPa)	破坏点压 缩强度/MPa	破坏点断 裂应变/%
FWPUH1	0.59	0.46	86.53
FWPUH2	0.41	0.70	96.76
FWPUH3	0.36	0.54	98.36
FWPUH4	2.60	0.42	69.34
FWPUH5	1.76	0.64	75.60
FWPUH6	0.61	0.52	82.68

## 2.7 水凝胶动态热力学分析 (DMA)

图 7a 和 b 分别为水凝胶的损耗因子 ( $\tan\delta$ ) 和对应的储能模量 ( $E'$ ) 的热分析图。从图 7a 可以看出, FWPUH2 和 FWPUH5 分别在低温区 (-32.1 和 -46.0 °C) 和高温区 (96.5 和 105.7 °C) 表现出松弛转变, 即玻璃化转变, 分别对应聚氨酯软段玻璃化转变温度、聚氨酯和聚丙烯酰胺综合的硬段玻璃化转变温度。常规聚氨酯材料在 40~70 °C 间表现出硬段玻璃化转变温度<sup>[31]</sup>, PAM 玻璃化转变温度在 165 °C 左右<sup>[32]</sup>, 而图 7a 中, FWPUH2 和 FWPUH5 均在 40~170 °C 间显示单个  $\tan\delta$  峰, 这说明聚氨酯和聚丙烯酰胺硬段之间具有良好的相容性<sup>[31]</sup>, 而软段发生了相分离。这可能是由于聚氨酯和 PAM 硬段相互作用抑制了相分离。而从图 7b 可以看出, 与 FWPUH2 相比, FWPUH5 中 AM 加入量增多, 储能模量增加, 可能是由于 PAM 与聚氨酯的氢键化作用导致。

图 7 FWPUH 的 (a)  $\tan\delta$  和 (b) 储存模量 ( $E'$ )Fig. 7 Dynamic thermodynamics analysis of FWPUH (a)  $\tan\delta$  and (b) storage modulus ( $E'$ )

### 3 结论

(1) 通过原位聚合法将 TPPDA 荧光分子引入到水性聚氨酯中, 再调节软段 PEG 相对分子质量和自由基聚合时 AM 的加入量, 成功制备了一系列聚氨酯-聚丙烯酰胺荧光水凝胶 (FWPUH1~6)。

(2) 红外光谱表征了 TPPDA 和 FWPUH 的结构。相比单体, FWPUH 的紫外主要吸收峰发生 5~20 nm 的红移, 最大发射波长均发生蓝移, 荧光增强, 且随着软段 PEG 相对分子质量的增大和 AM 加入量的增加, 荧光呈逐渐增强趋势。当软段为 PEG4000, FWPU 和 AM 质量比为 5 : 4 (FWPUH6) 时, 荧光强度达到最大, 相比 TPPDA 增加约 9.5 倍, 荧光量子产率也达到最大, 较 TPPDA 增加近 56%。

(3) FWPUH 作为功能型聚氨酯-聚丙烯酰胺荧光水凝胶, 除了具有良好的荧光性能外, 还具有良好溶胀性能。其中, FWPUH3 达到最大平衡溶胀比, 为 9.95, 水凝胶在溶胀状态下仍然表现出良好的荧光性能。本文结果为聚氨酯-聚丙烯酰胺荧光水凝胶在生物传感器及医学领域方面的应用提供了理论基础。

#### 参考文献:

[1] Costa A M S, Mano J F. Extremely strong and tough hydrogels as prospective candidates for tissue repair—a review[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 72: 344-364.  
[2] Peng J, Zhang Y, Yang X, *et al.* High-resolution separation

performance of poly (caprolactone) diol for challenging isomers of xylenes, phenols and anilines by capillary gas chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1466: 148-154.  
[3] Kim B, Lee H S, Kim J, *et al.* Microfluidic fabrication of photo-responsive hydrogel capsules[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(18): 1865-1867.  
[4] Yang T, Ji R, Deng X X, *et al.* Glucose-responsive hydrogels based on dynamic covalent chemistry and inclusion complexation[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(15): 2671-2678.  
[5] Kumacheva E. Hydrogels: the catalytic curtsey[J]. *Nature materials*, 2012, 11(8): 665-666.  
[6] Huang T, Xu H G, Jiao K X, *et al.* A novel hydrogel with high mechanical strength: a macromolecular microsphere composite hydrogel[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(12): 1622-1626.  
[7] Huang Yiping (黄毅萍), Xu Gewen (许戈文). *Waterborne polyurethane and its application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2015: 2-14.  
[8] Rao L, Zhou H, Li T, *et al.* Polyethylene glycol-containing polyurethane hydrogel coatings for improving the biocompatibility of neural electrodes[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(6): 2233-2242.  
[9] Divakaran A V, Torris A T, Lele A K, *et al.* Porous poly (ethylene glycol)-polyurethane hydrogels as potential biomaterials[J]. *Polymer International*, 2015, 64(3): 397-404.  
[10] Zhang Baoping (张宝萍), Xu Gewen (许戈文), Huang Yiping (黄毅萍). Preparation and properties of silk fibroin-polyurethane composite hydrogel[J]. *Journal of Polymer Science (高分子学报)*, 2012, (9): 965-971.  
[11] Jiang G, Tuo X, Wang D, *et al.* Syntheses and self-assembly of novel polyurethane-itaconic acid copolymer hydrogels[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2010, 70(3): 175-181.  
[12] Wang C, Zheng Y, Qiao K, *et al.* An environmentally friendly preparation and characterization of waterborne polyurethane hydrogels by polyvinyl alcohol physical cross-linking to improve water absorption[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(90): 73882-73891.  
[13] Kim H N, Guo Z, Zhu W, *et al.* Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(1): 79-93.  
[14] Zhou Y, Yoon J. Recent progress in fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of amino acids[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(1): 52-67.  
[15] Rouhani S, Haghgoo S. A novel fluorescence nanosensor based on 1, 8-naphthalimide-thiophene doped silica nanoparticles, and its application to the determination of methamphetamine[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 209: 957-965.  
[16] Ercole F, Davis T P, Evans R A. Photo-responsive systems and biomaterials: photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond[J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1(1): 37-54.  
[17] Li C, Bolisetty S, Mezzenga R. Hybrid nanocomposites of gold single-crystal platelets and amyloid fibrils with tunable fluorescence, conductivity, and sensing properties[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(27): 3694-3700.  
[18] Han X, Tao C, Xie Z, *et al.* Synthesis and characterization of fluorescent waterborne polyurethane based on 4"-p-N,N-bis (2-hydroxyethyl) benzyl-3,3":6",2"-terpyridine[J]. *Polymer(Korea)*, 2017, 41(3): 378-384.  
[19] Jia H, Li Z, Wang X, *et al.* Facile functionalization of a tetrahedron-like PEG macromonomer-based fluorescent hydrogel with high strength and its heavy metal ion detection[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(3): 1158-1163.  
[20] Peng H, Stolwijk J A, Sun L N, *et al.* A nanogel for ratiometric fluorescent sensing of intracellular pH values[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(25): 4342-4345.