

P(AA-DAC)两性聚电解质水凝胶的合成及性质

薛冬桦¹, 王记华¹, 苏雪峰², 徐 昆², 吴修利¹, 张文德², 王丕新²

(1. 长春工业大学生物工程学院, 长春 130012;

2. 中国科学院长春应用化学研究所高分子工程实验室, 长春 130022)

摘要 以丙烯酸(AA)和丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)为单体, 采用水溶液聚合法制备了P(AA-DAC)聚电解质水凝胶. 采用红外光谱和核磁共振等方法对其结构进行了表征. 研究了不同组成比的聚电解质水凝胶在去离子水、不同pH值溶液以及不同离子强度盐溶液中的溶胀行为. 研究表明, 摩尔比为1:1的聚电解质水凝胶表现出典型的两性聚电解质凝胶的溶胀行为. 离子强度对其溶胀行为有着显著影响, 在溶液离子强度较高时, 凝胶网络的溶胀主要受溶剂向凝胶内部扩散所控制, 满足Fick型扩散规律 $n \leq 0.5$, 随着溶液离子强度的增加, 凝胶网络平衡含水量增加, 扩散系数增大.

关键词 水凝胶; 两性聚电解质; 溶胀; 离子强度

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)01-0212-05

聚合物水凝胶具有三维空间网状结构, 能吸收并保持远大于自身质量的水分. 聚电解质水凝胶可分为传统水凝胶和智能水凝胶. 智能水凝胶由于对环境的敏感性, 使其在药物释放和膜分离^[1-3]过程中得到广泛的应用. 通常阴离子单体丙烯酸及其衍生物是合成高吸水聚电解质水凝胶的主要单体, 但其抗盐能力明显不足. 与阴离子和阳离子聚电解质水凝胶相比, 两性聚电解质水凝胶表现出明显的抗盐能力^[4-7], 并且具有与生物大分子蛋白质核酸结构相似性和良好的生物相容性, 因而在智能材料等领域中已得到广泛的应用^[8]. 两性电解质凝胶是分子链上同时含有酸、碱基团的聚合物凝胶. 研究表明, 这类凝胶具有独特的溶胀行为, 如在等电点处凝胶发生消溶胀, 而在偏离等电点的pH条件下, 凝胶均发生溶胀. 通常认为, 这是由于在等电点时存在正、负电荷的静电吸引, 构成额外的离子键交联, 使其具有较小的溶胀倍率所致. 另外, 两性聚电解质水凝胶还具有反聚电解质效应, 这与凝胶上的正、负离子基团及溶液中正、负离子的静电作用有关. 但目前对于两性聚电解质水凝胶的研究大多局限在凝胶的合成及工艺研究上, 关于两性聚电解质水凝胶的性质及溶胀行为的研究并不充分.

本文通过丙烯酸(AA)和阳离子单体丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)共聚, 交联后制得聚电解质水凝胶 $[n(\text{AA}):n(\text{DAC})=1:1]$. 凝胶样品在溶液中表现出明显的两性聚电解质凝胶的溶胀特点. 合成的两性聚电解质凝胶在高离子强度盐溶液中具有较大的溶胀倍率, 体现出较强的抗盐能力. 同时, 研究了两性聚电解质凝胶针对pH值和离子强度等外界刺激条件的响应行为及其在去离子水中的溶胀行为. 研究表明, 凝胶对pH值和离子强度的变化能产生明显的体积相变, 具有环境敏感性. 因此, 可以按照需要合成出环境敏感性的智能材料, 使其在医药载体和膜分离等领域中具有广泛的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酸(AA)(分析纯, 北京益利精细化学品有限公司); 丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)(日本三洋化工), 质量分数为80%的水溶液; 过硫酸铵(APS)(分析纯, 北京化工厂); *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)(分析纯, 北京化工厂); 氢氧化钠(NaOH)(分析纯, 北京化工厂); 其它试剂均为分析纯.

收稿日期: 2007-03-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50673089)和吉林省自然科学基金(批准号: 20050502)资助.

联系人简介: 王丕新, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事水溶性树脂合成方法及结构的研究. E-mail: pxwang@ciac.jl.cn

1.2 P(AA-DAC)凝胶的合成

称取一定量的 AA 置于反应器中, 搅拌下用质量分数为 30% 的 NaOH 水溶液中和, 使 AA 的中和度达到 0.8. 冷却后, 将 DAC(质量分数为 80% 的水溶液)和一定质量的 BIS(质量分数为 0.5%)水溶液加入到上述液体中, 搅拌混合均匀. 通入氮气以除去反应体系中的氧气. 1 h 后将一定质量的 APS(质量分数为 1%)水溶液加入到反应体系中, 于 60 °C 反应 12 h. 待反应完成后, 将产品置于过量的蒸馏水中冲洗, 以除去产品中未反应的单体. 将产品置于 60 °C 的真空烘箱中烘干至恒重, 将样品切成 3 mm × 3 mm × 3 mm 的正方体备用. 为了便于比较, 同时合成了 P-AA 和 P-DAC 凝胶产品. 所制得的样品中 APS 和 BIS 用量均为反应单体总质量的 0.05% 和 0.1%. 产品的投料比见表 1.

Table 1 Composition of polyampholyte hydrogels prepared

Hydrogel	$n(\text{DAC})/\text{mol}$	$n(\text{AA})/\text{mol}$	$n(\text{DAC}):n(\text{AA})$
P(AA)	0	0.30	0:10
P(AA-DAC)-a	0.09	0.21	3:7
P(AA-DAC)-b	0.12	0.18	4:6
P(AA-DAC)-c	0.15	0.15	5:5
P(AA-DAC)-d	0.18	0.12	6:4
P(AA-DAC)-e	0.21	0.09	7:3
P(DAC)	0.30	0	10:0

1.3 共聚物样品结构分析

凝胶样品的红外光谱分析采用粉末 KBr 压片共研磨法在 Nicolet NEXUS 360 (Nicolet, USA) 型 FTIR 光谱仪上完成, 扫描次数为 32, 分辨率为 2 cm^{-1} ; ^{13}C NMR 的测试在 Bruker AVANCE Dpx-600 MHz 核磁共振仪上完成, 以 D_2O 为溶剂, 测定共聚物结构.

1.4 凝胶溶胀倍率的测定

将 P(AA-DAC)凝胶分别置于去离子水、不同 pH 值和不同离子强度的盐溶液中进行溶胀倍率测试. 平衡溶胀倍率(ESR)由下式计算:

$$\text{ESR} = (w_s - w_d)/w_s \quad (1)$$

式中, w_s 为溶胀的凝胶质量, w_d 为干态的凝胶质量. 为了消除离子强度对凝胶的 ESR 的影响, 用 HCl 和 NaOH 在质量分数为 0.6% 的 NaCl 水溶液中配制不同 pH 值溶液.

1.5 离子强度对凝胶扩散行为的影响

将产品置于不同离子强度的盐溶液中, 测定其溶胀动力学曲线, 计算其在不同离子强度溶液中的扩散指数和扩散系数.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱与核磁共振结构表征

图 1 为 P(AA-DAC)-c 凝胶样品的红外光谱图. 图 1 中 1734 cm^{-1} 的吸收峰应归属为 DAC 中酯羰基的特征吸收峰, 1482 cm^{-1} 为 DAC 中 C—N 键的特征吸收峰. 1576 与 1395 cm^{-1} 为 AA 中羧酸盐的特征吸收峰. 两种单体单元的特征吸收峰均在凝胶样品的红外光谱图中出现, 说明凝胶样品为 AA 与

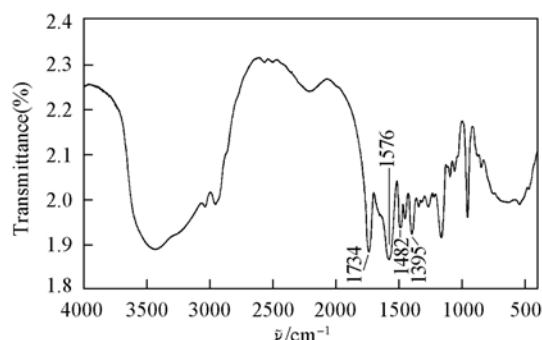


Fig. 1 FTIR spectrum of P(AA-DAC)-c hydrogel

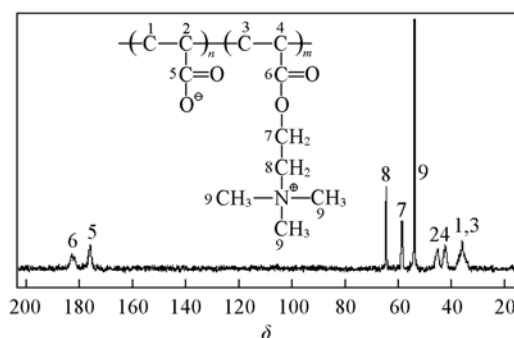


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of P(AA-DAC)-c hydrogel

DAC 的共聚物. 图 2 为 P(AA-DAC)-c 凝胶样品的定量 ^{13}C NMR 谱和各峰归属及积分面积. 图 2 表明, 凝胶样品为 AA 与 DAC 的共聚物. 其中, 峰 5 和峰 6 分别归属为 AA 和 DAC 单元中羰基碳的特征峰, 两特征峰积分面积比为 1.000:0.976, 接近 1:1, 与表 1 中的原料投料比接近, 即 DAC-AA 二元共聚物的组成基本上与原料配比相同.

2.2 在去离子水中的溶胀行为

图 3 为不同单体配比的凝胶样品在去离子水 ($\text{pH} = 5.85$) 中的溶胀行为. 当 AA 和 DAC 单体摩尔比为 5:5 时, P(AA-DAC)-c 凝胶网络内正、负离子数基本相同, 净电荷数为零. P(AA-DAC)-c 凝胶网络中静电引力的吸引使其处于强烈的收缩状态, 因此凝胶的 ESR 达到最低值. 当 AA 和 DAC 单体摩尔比为 7:3 和 6:4 时, 凝胶网络高分子链上 $-\text{COO}^-$ 数目大于 NH_4^+ , $-\text{COO}^-$ 所带的净负电荷产生的排斥作用使凝胶的 ESR 增大. 同理, 当 AA 和 DAC 单体摩尔比为 4:6 和 3:7 时, NH_4^+ 所带的净正电荷产生的排斥作用也使凝胶的 ESR 增大.

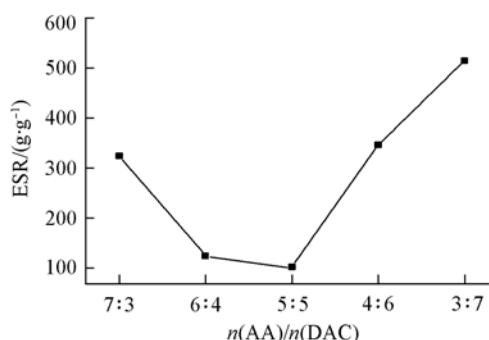


Fig. 3 ESR of polyampholyte hydrogels with various feed molar ratios of AA to DAC in deionized water ($\text{pH} = 5.85$)

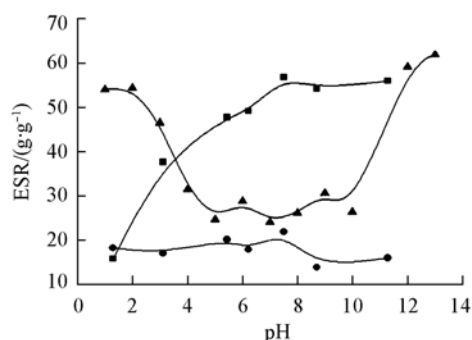


Fig. 4 Effect of pH on the ESR of various hydrogels ($I = 0.1$, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$)
 ■ P-AA; ● P-DAC; ▲ P(AA-DAC).

2.3 在不同 pH 值溶液中的溶胀行为

图 4 为 P-AA, P-DAC 和 P(AA-DAC)-c 3 种凝胶样品的 ESR 与 pH 的关系曲线. 由图 4 可看出, P-AA 与 P-DAC 表现出典型的聚阴离子和聚阳离子电解质凝胶的溶胀行为, 而 P(AA-DAC) 表现出两性聚电解质凝胶的溶胀行为.

AA 为弱电解质, 在 pH 小于 8 时, 随溶液 pH 的增大, 网络中羧基 ($-\text{COOH}$) 的离解度迅速增大, $-\text{COO}^-$ 的静电排斥作用使凝胶的溶胀倍率急剧增大. 当 pH 超过 8 时, 凝胶网络中 $-\text{COOH}$ 几乎全部解离, 凝胶的 ESR 基本保持不变. DAC 为强电解质, 季铵基为强电离基团, P-DAC 凝胶网络高分子链上基团的电离不受 pH 值变化影响, 因此, P-DAC 凝胶的 ESR 与溶液的 pH 值几乎无关. 图 4 中 P-DAC 凝胶 ESR 较低是由于交联密度较大造成的.

P(AA-DAC)-c 共聚物凝胶存在明显的等电点范围, 在等电点附近, 凝胶网络中正、负电荷的静电吸引使其发生收缩. 此外, 等电点时凝胶网络的渗透压也较小, 这两者共同决定了在等电点凝胶处具有最小的 ESR. 在低的 pH 条件下, AA 中羧基将被质子化, 使网络中正电荷数大于负电荷数, 正电荷的静电排斥将使凝胶 ESR 增加. 同样在高的 pH 条件下, 凝胶网络中存在大量的羧酸负离子, 其产生的静电斥力也使其比等电点有较大的溶胀倍率.

2.4 离子强度对 P(AA-DAC) 凝胶扩散行为的影响

干态凝胶在溶剂中的体积相变现象由于在药物释放中的潜在应用一直是凝胶性质研究的重点. 凝胶的溶胀过程是由 3 个现象串联的过程: (1) 溶剂分子向高分子网络的扩散; (2) 由溶剂化引起的高分子链的松弛; (3) 高分子网络向溶剂的扩散. 通过凝胶的溶胀动力学研究可以进一步了解凝胶与溶剂间的相互作用、凝胶溶胀的微观过程以及溶胀特点.

图 5 为将 P(AA-DAC)-c 聚电解质凝胶分别置于浓度为 0.05, 0.15, 0.50 和 1.00 mol/L 的 NaCl 溶液中溶胀时凝胶溶胀倍率 M_t 随时间变化的溶胀动力学曲线. 由图 5 可以看出, 凝胶在不同浓度的 NaCl 溶液中的溶胀现象基本相同. 开始阶段随着时间的增加溶胀倍率急剧增大, 溶胀后期溶胀倍率基

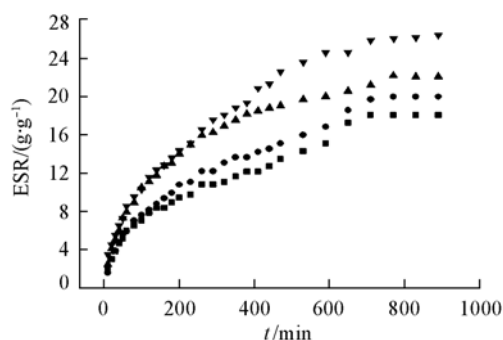


Fig. 5 Swelling kinetics of P(AA-DAC)-c hydrogel in NaCl solution

■ 0.05 mol/L; ● 0.15 mol/L;
▲ 0.50 mol/L; ▼ 1.00 mol/L.

由式(1)拟合直线斜率计算聚合物的扩散指数 n (见图 6 和表 2).

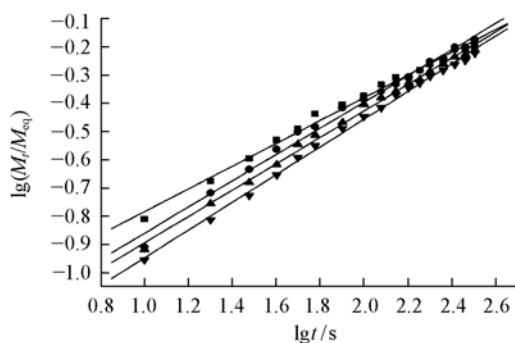


Fig. 6 Linear fitting line of $\lg(M_t/M_{eq})$ vs. $\lg t$ in NaCl solution with different concentrations

$c(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: ■ 1.00; ● 0.50; ▲ 0.15;
▼ 0.05.

同时用扩散方程(Fick 第二定律)可以更好地理解凝胶在溶剂中的溶胀行为. 在凝胶溶胀的初期, 其对溶剂的吸收量与时间的 $1/2$ 次方成正比, 如式(2)所示. 通过 M_t/M_{eq} 对 $t^{1/2}$ 作图, 由式(2)拟合直线斜率计算聚合物水凝胶的扩散系数 D ^[11] (见图 7 和表 2).

$$M_t/M_{eq} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \times \left(\frac{D \times t}{L^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

式中, t 为凝胶溶胀时间, L 为凝胶样品边长, M_t 为 t 时刻溶胀凝胶的质量, M_{eq} 为凝胶溶胀平衡的质量, D 为凝胶的扩散系数.

Table 2 Diffusion coefficient(D), diffusion exponent(n) for P(AA-DAC)-c hydrogels in NaCl solution with various concentrations*

$c(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	n	R_1	$10^7 D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	R_2
0.05	0.4732	0.9960	1.713	0.9926
0.15	0.4646	0.9957	1.802	0.9959
0.50	0.4674	0.9977	1.954	0.9970
1.00	0.4610	0.9985	2.123	0.9974

* R_1 and R_2 are the correlation coefficients of the linear fitting for n and D , respectively.

从表 2 可以看出, 对于所有拟合数据, 相关系数 R 均大于 0.99, 这说明凝胶的溶胀过程同上述扩散方程相符性较好. 表 2 数据表明, 在较高离子强度溶液中, n 均小于 0.5, 溶剂的扩散符合 Fick 型扩散规律. 从表 2 还看出, 扩散系数随着离子强度的增大而增大. 这是由于离子强度的不断增大, P(AA-DAC)-c 凝胶的高分子链上的电荷被溶液中的反离子完全屏蔽, 减弱了凝胶网络上阴、阳离子的相互吸引, 使凝胶中高分子链变得舒展, 扩散系数有一定程度的增大.

本随时间增加不再变化. 在聚电解质凝胶溶胀过程中, 当 $M_t/M_{eq} \leq 0.6$ 时, 凝胶在溶液中的溶胀行为可用下式描述^[9]:

$$M_t/M_{eq} = kt^n \quad (2)$$

式中, k 是描述水凝胶的特性常数; n 是描述水凝胶溶胀机理的扩散指数, 它反映了溶剂的扩散速率与聚合物链松弛的关系. M_t 表示 t 时刻溶胀凝胶的质量, M_{eq} 表示凝胶溶胀平衡的质量. 通常, 溶剂在凝胶中的扩散分为^[10]: (1) Fick 型扩散, 即溶剂的扩散满足 Fick 型扩散规律, 是扩散控制过程, $n \leq 0.5$; (2) 非 Fick 型扩散, 溶剂扩散速率与大分子链松弛速率相当, $n = 0.5 \sim 1.0$.

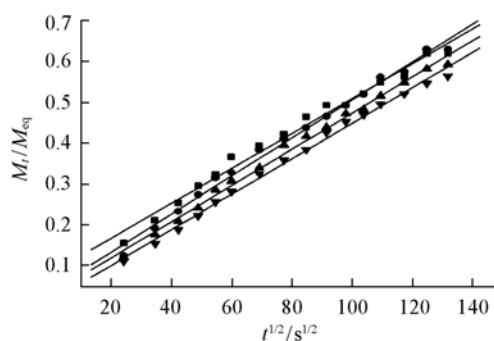


Fig. 7 Linear fitting line of M_t/M_{eq} vs. $t^{1/2}$ in NaCl solution with different concentrations

$c(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: ■ 1.00; ● 0.50; ▲ 0.15;
▼ 0.05.

参 考 文 献

- [1] Park S. E. , Nho Y. C. , Lim Y. M. , *et al.* . J. Appl. Polym. Sci. [J] , 2004 , **91**(1) : 636—643
- [2] Zhang X. Z. , Wu D. Q. , Chu C. C. . Biomaterials[J] , 2004 , **25**(17) : 3793—3805
- [3] Jeong B. , Gutowska A. . Trends in Biotechnology[J] , 2002 , **20**(7) : 305—311
- [4] Okazaki Y. , Ishizuki K. , Satoh M. , *et al.* . Macromolecules[J] , 1996 , **29**(26) : 8391—8397
- [5] Baker J. P. , Blanck H. W. , Prausnitz J. M. . Polymer[J] , 1995 , **36**(5) : 1061—1069
- [6] Baker J. P. , Stephens D. R. , Blanch H. W. , *et al.* . Macromolecules[J] , 1992 , **25**(7) : 1955—1958
- [7] Cai W. S. , Gupta R. B. . J. Appl. Polym. Sci. [J] , 2003 , **88**(8) : 2032—2037
- [8] Sarkyt E. K. , Alexander G. D. , Gulmira T. Z. , *et al.* . Macromol. Symp. [J] , 2004 , **207**(1) : 153—156
- [9] Kabra B. G. , Gehrke S. H. , Hwang G. S. T. , *et al.* . J. Appl. Polym. Sci. [J] , 1991 , **42**(9) : 2409—2413
- [10] Alfrey T. , Gurnee E. F. , Lloyd W. G. . J. Polym. Sci. , Part C: Polymer Symposia. [J] , 1966 , **12**(1) : 249—261
- [11] Bajpai S. K. , Johnson S. . React. Funct. Polym. [J] , 2005 , **62**(3) : 271—283

Preparation and Swelling Behaviour of Polyampholyte Hydrogels Composed of Acryloyloxyethyl-trimethyl Ammonium Chloride and Acrylic Acid

XUE Dong-Hua¹ , WANG Ji-Hua¹ , SU Xue-Feng² , XU Kun² , WU Xiu-Li¹ ,
ZHANG Wen-De² , WANG Pi-Xin^{2*}

(1. College of Biological Engineering, Changchun Univerestry of Technicology, Changchun 130012, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract A series of poly(acryloyloxyethyl trimethyl ammonium choride-co-acrylic acid) hydrogels were synthesized by solution polymerization and the structure of hydrogel was characterized by FTIR and NMR. Meanwhile, the swelling behavior of hydrogels in distilled water with vairous pH values and the salt solutions with different concentrations were investigated. The results show that the hydrogel with equal molar negative charges and positive charges presented an antipolyelectrolyte effect. Ionic strength drastically affected the swelling behavior of hydrogels. At the same time, the swelling kinetic parameters of swelling process of hydrogels were also calculated in salt solutions with different concentrations and the results illuminated that the first 60% swelling process of hydrogels was governed by Fickian diffusion mechanism ($n \leq 0.5$) in the salt solution with a high ionic strength. With the increase of ionic strength, the swelling ratio of the hydrogels and diffusion coefficients increased.

Keywords Hydrogels; Amphiphile; Swelling; Ionic strength

(Ed. : S, I)