

辐射交联制备改性 CMC 水凝胶的溶胀行为研究*

刘鹏飞 彭 静 吴季兰**

(北京大学化学与分子工程学院应用化学研究所 北京 100871)

摘 要 利用丙烯酰胺(AAm)接枝改性纤维素,然后进行羧甲基化反应得到高取代度的丙烯酰胺-羧甲基纤维素钠(AAm-CMC-Na).对该材料进行 γ 射线辐照制备出新型改性 CMC 水凝胶.研究了这种水凝胶的溶胀动力学、交联动力学以及温度、pH 值和无机盐浓度对水凝胶溶胀行为的影响,并与 CMC-Na 水凝胶进行了比较.结果表明,该水凝胶和 CMC-Na 水凝胶相比,优点在于辐照交联所用的剂量下降,而且所需的 CMC 浓度减少. AAm-CMC-Na 水凝胶的溶胀度随温度升高而增大,在 pH 为 6~8 范围内达到最大值,并随无机盐浓度与吸收剂量增加而下降,表现出较好的温度敏感性和 pH 敏感性,可望作为吸水材料和水保持剂.

关键词 丙烯酰胺,接枝,羧甲基纤维素,辐射,水凝胶,溶胀

纤维素是自然界中产量最大的一种天然高分子,可以再生和再利用.随着世界各国对环境污染问题的日益关注和重视,使得人们把注意力集中到纤维素这一具有生物可降解性,且取之不尽,用之不竭的可再生资源上来.目前纤维素的各种衍生物已被广泛地应用在食品、造纸、医药卫生和石油工业等领域.其中羧甲基纤维素(CMC)是最常用的纤维素衍生物之一.

水凝胶作为新型的生物材料可以应用在伤口敷裹以及药物释放载体和农林育种等诸多领域,而以天然高分子材料制备水凝胶将具有更广泛的应用前途.水凝胶的制备方法很多,其中辐射交联制备水凝胶方法由于具有产物纯净、反应易于控制,温度较低等优点而被广泛地应用^[1-4].我们曾利用辐射交联制备了 CMC-Na 水凝胶^[5],该水凝胶(取代度为 0.64)具有较高的溶胀度 500.但目前市售的 CMC 取代度一般在 0.4~1.0 之间,没有 1.0~1.6 之间的高取代度 CMC.实验表明,高取代度 CMC 水溶液的抗霉性、耐盐性、耐碱性更好^[6],并易于辐射交联^[7].因此为了提高 CMC 的取代度,我们利用丙烯酰胺(AAm)单体接枝改性纤维素,再进行纤维素的羧甲基化反应,制得了 AAm-CMC-Na 材料.该材料的取代度范围为 1.0~1.5 之间,属于高取代度的 CMC,而且该材料可以节省羧甲基化反应中异丙醇的用量,降低成本,改进工艺,减少环境污染.本文采用这种高取代度的 AAm-CMC-Na 材料,通过辐射交联方法制得了新

型改性 CMC 水凝胶,研究了影响水凝胶溶胀行为的因素.

1 实验部分

1.1 原材料和主要设备

接枝丙烯酰胺的羧甲基纤维素钠,自制,接枝率 36.7%,取代度(DS)为 1.4.羧甲基纤维素钠,PL-2 型,苏州益民化工厂,DS 为 0.64.丙烯酰胺、NaOH、HCl、CaCl₂、NaCl,分析纯,市售.⁶⁰Co 辐射源,北京大学化学与分子工程学院应用化学研究所.

1.2 水凝胶的制备

将 12.5% 的 AAm-CMC-Na 水溶液在 N₂ 保护下于 50℃ 恒温一段时间,制成均匀的胶冻,再将 N₂ 饱和的胶冻放入⁶⁰Co 辐射源中在室温下辐照一定剂量.剂量率为 3.15 Gy/s.

1.3 粘度的测定

辐照前后的 CMC-Na 水溶液粘度由乌氏粘度计测试,测试温度为(25±0.05)℃.

1.4 凝胶含量的测定

将辐照后的样品放入蒸馏水中,加热回流 24 h.经纱网过滤,再将过滤物干燥称重.按下式计算水凝胶的凝胶含量(g):

$$g(\%) = W/W_0 \times 100 \quad (1)$$

式中, W 为抽提后干凝胶的重量, W₀ 为抽提前样品重量.

* 2001-12-24 收稿,2002-03-05 修稿; ** 通讯联系人

1.5 水凝胶溶胀度的测定

准确称量一定量的干凝胶,置于蒸馏水或无机盐水溶液中,在一定温度下,平衡一定时间.纱网过滤,称重.按下式计算不同条件下水凝胶的溶胀度(Swelling ratio)

$$SR = (W_1 - W_0)/W_0 \tag{2}$$

式中, W_1 为溶胀后水凝胶的重量, W_0 为溶胀前水凝胶的重量.

2 结果与讨论

2.1 CMC-Na 水溶液的辐射降解与交联

CMC-Na 水溶液的辐射降解度和交联度与配制的 CMC-Na 水溶液的浓度有密切关系.浓度 < 20% 以下的 CMC-Na(取代度 0.64)胶冻及溶液,辐照后没有形成水凝胶,而且降解严重,表观粘度下降很多,10% 的胶冻辐照 50 kGy 后变为溶液,而且表观粘度只相当于 2% 左右 CMC 溶液的粘度.我们测试了 0.2% 的 CMC-Na 水溶液在不同剂量辐照后的粘度,结果见表 1.由表 1 可见,CMC-Na 水溶液经 20 kGy 辐照后,粘度接近于水的粘度,说明 CMC-Na 的辐射降解是相当严重的,但是如果 CMC-Na 的浓度达到 20% 以上,就能得到显著交联的水凝胶^[5].而 12.5% 的 AAm-CMC-Na 水溶液即能在辐射降解的同时发生明显交联,在合适的剂量下可制得水凝胶.

Table 1 Viscosity of irradiated 0.2% CMC-Na aqueous solution^{*}

Absorbed dose(kGy)	Viscosity(cp)
0	6.75
3	0.963
5	0.930
7	0.910
20	0.898

^{*} Viscosity of pure water is 0.890 cp.

2.2 溶胀动力学研究

水凝胶在水中的溶胀过程是一个动态平衡的过程.辐射交联的 AAm-CMC-Na 水凝胶的溶胀动力学曲线如图 1 所示(吸收剂量 51.8 kGy).由图 1 可知,水凝胶的溶胀度随溶胀时间增大而迅速增加,在 4 h 以内近似呈直线上升,超过 4 h 后,溶胀度增加缓慢,在 12 h 左右溶胀过程基本达到平衡,平衡溶胀度约为 285.当 AAm-CMC-Na 干凝胶接触水以后,由于分子链上—COO⁻ 基团以及—C(=O)NH₂基团的亲水性,表层及近表层的分子链迅速吸水,使得凝胶溶胀,这个过程十分迅

速,但由于水凝胶内部的交联网络结构会减缓水分子扩散到内部的速度,导致溶胀一定时间后溶胀速度增加缓慢,直至整个凝胶处于最大溶胀状态时就达到溶胀平衡.

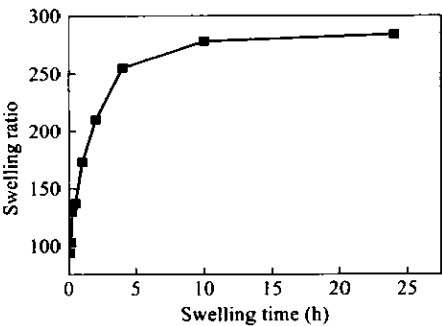


Fig.1 The swelling kinetic curve of AAm-CMC-Na hydrogel (51.8 kGy, 40℃)

2.3 交联动力学研究

利用辐射交联制备 AAm-CMC-Na 水凝胶,影响其凝胶含量的主要因素是吸收剂量.图 2 是吸收剂量与凝胶含量,溶胀度的关系(溶胀温度 40℃).由图 2 可知,剂量增加,凝胶含量增大,溶胀度由 425 下降至 285.二者都在剂量为 50 kGy 以后,随剂量增加而变化缓慢.水凝胶的最大凝胶含量约为 33%.因为凝胶含量越大,交联密度也越大,体系溶胀时需要克服交联网络内部的弹性自由能也越大,从而使溶胀度下降.

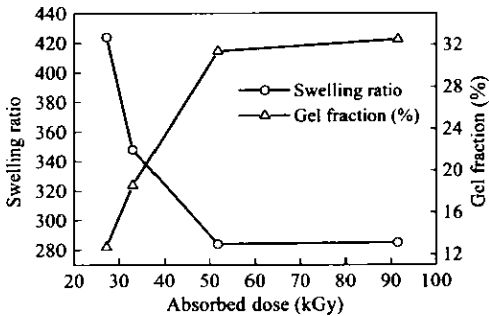


Fig.2 The effect of absorbed dose on swelling ratio and gel fraction of AAm-CMC-Na hydrogel

Charlesby 等^[8]推导出了交联与吸收剂量等因素的定量关系:

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{2}{q_0 u_{2,0}} R \tag{3}$$

式中, s 为溶胶分数, $s = 1 - g$; p_0 , q_0 分别为单位剂量(1 kGy)的裂解度与交联度. $u_{2,0}$ 为重均分子

量; R 为剂量. 因此, 将 $s + s^{1/2}$ 对 $1/R$ 作图, 结果如图 3 所示. 由图中曲线可以计算出 $p_0/q_0 = 1.32$ (相关系数 $R = 0.968$), 与辐射交联制备 CMC-Na 水凝胶 (N_2 条件下) 的 p_0/q_0 值 (1.32) 相近^[5], 说明接枝有 AAm 的 CMC-Na 水凝胶的辐射交联过程与 CMC-Na 水凝胶的类似, 裂解反应大于交联反应, 在辐射过程中占优势. 但是前者的凝胶剂量 R_g 为 18.7 kGy, 比后者 ($R_g = 20.6$ kGy) 低, 而且前者在 12.5% 浓度下就可以辐射交联制备水凝胶, 后者只有在 20% 以上才能被辐射交联得到水凝胶, 说明 AAm-CMC-Na 比 CMC-Na 更易于交联.

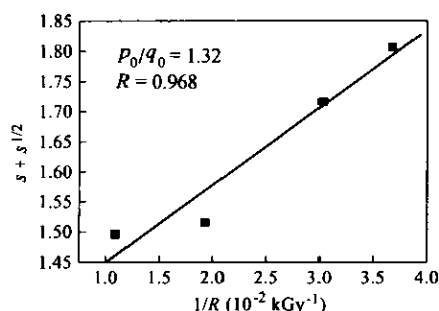


Fig. 3 Relationship between $s + s^{1/2}$ and $1/R$

2.4 温度对溶胀度的影响

图 4 为溶胀温度与溶胀度的关系. 由图可知, 在温度为 3 ~ 30℃ 之间, 溶胀度增加较小, 而超过 30℃ 以后, 溶胀度急剧增大, 表现出对温度的敏感性. 这可能是由于 30℃ 以下, 水凝胶无规线团中的分子链尚未完全舒展, 随着温度增大, 高分子链的热运动增加, 相互之间的静电排斥力增大, 故吸水能力增大, 但由于分子链没有完全打开所以溶胀度增加缓慢; 而在 30℃ 以上时, 高分子链基本上舒展开, 这时温度升高对其分子链运动的影响能力就会变大, 故吸水能力增加较快.

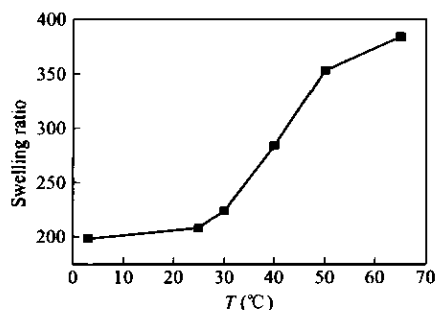


Fig. 4 Effect of swelling temperature on swelling ratio of AAm-CMC-Na hydrogel (51.8 kGy)

2.5 pH 值的影响

由于水凝胶在使用过程中所处的环境并不都是纯水, 而是有一定的酸碱度和无机盐浓度的水溶液. 在这种情况下, 研究不同酸度和不同盐度下水凝胶的溶胀行为是十分重要的. 图 5 是 pH 值与 AAm-CMC-Na 水凝胶溶胀度的关系. 我们的结果与陆大年等对丙烯酸型水凝胶研究得到的典型 pH 溶胀曲线类似^[9]. 由图 5 可知, 水凝胶在 pH = 6 ~ 8 左右有最大溶胀度, 在 pH < 6 时, AAm-CMC-Na 水凝胶作为高分子电解质离解出的 $-COO^-$ 会与 H^+ 结合成 $-COOH$ 基团, 使得分子链上的基团离解度下降, 相互之间的静电排斥力减小, 而导致吸水能力小于纯水体系; 而在 pH = 6 ~ 8 之间, 水凝胶中的 $-COONa$ 离解度最大, 分子链伸展性最好, 故溶胀度最高; 当 pH > 8 以后, 加入碱液中的 Na^+ 不仅会使 $-COONa$ 不易解离, 也会使凝胶网络与自由体积中的离子强度增大, 使凝胶主链上的残余电荷逐渐被离子所屏蔽, 因此该凝胶在 pH = 6 ~ 8 之间使用效果最好.

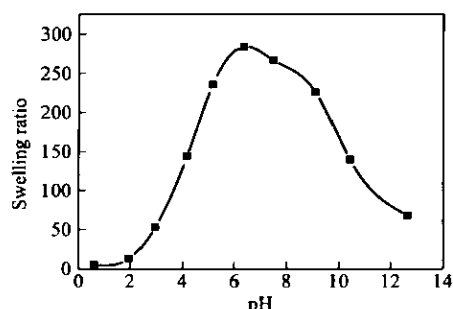


Fig. 5 Relationship between pH value and swelling ratio of AAm-CMC-Na hydrogel

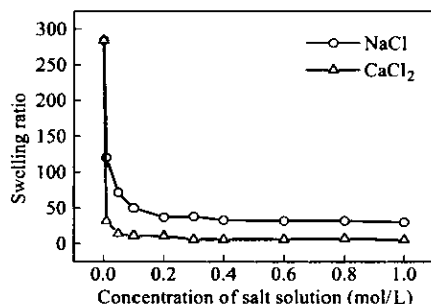


Fig. 6 Relationship between salt concentration and swelling ratio of AAm-CMC-Na hydrogel (51.8 kGy, 40℃)

2.6 无机盐浓度的影响

配制不同浓度的 NaCl 和 $CaCl_2$ 水溶液, 测试

某个剂量下水凝胶的溶胀度与无机盐浓度的关系,结果如图 6 所示.由图 6 可知,这两种无机盐严重地影响 AAm-CMC-Na 水凝胶的吸水能力,而且 CaCl_2 水溶液对水凝胶溶胀度影响大于 NaCl 水溶液的影响.这是因为 AAm-CMC-Na 水凝胶是高分子电解质,分子链上带有许多可电离的基团,其中含有一 COO^- 和 Na^+ ,当溶胀体系中加入 NaCl 水溶液后,由于 Na^+ 浓度增大,导致 AAm-CMC-Na

水凝胶电离平衡向逆向进行,即电离度下降,而电离度下降会使得解缠结的线团含量减少,粘度增加,溶胀度下降,而 CaCl_2 水溶液中含有 Ca^{2+} ,其电荷密度大于 Na^+ ,其中和水凝胶所带电荷的能力更大,所以对溶胀度的影响更显著.

致谢 感谢北京大学魏金山教授提供 AAm-CMC-Na 样品.

REFERENCES

- 1 Zhai Maolin(翟茂林),Ha Hongfei(哈鸿飞),Yoshii F(吉井文男),Makkuchi K(幕内惠三). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报),2000,(6): 663 ~ 667
- 2 Zhang Yanqun(张艳群),Ha Hongfei(哈鸿飞). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报),2001,(4):485 ~ 488
- 3 Yoshii F,Zhansan Y,Isobe K,Shinozaki K,Makuuchi K. *Radiat Phys Chem*,1999,55(2):133 ~ 138
- 4 Bin fei,Wach R A,Mitomo H,Yoshii F. *J App Polym Sci*,2000,78:278 ~ 283
- 5 Liu Pengfei,Zhai Maolin,Li Jiuqiang,Peng Jing,Wu Jilan. *Radiat Phys Chem*,2002,63:525 ~ 528
- 6 Wirick M G. *J Polym Sci Part A*,1968,6:1965 ~ 1974
- 7 Wach R A,Mitomo H,Yoshii F,Kume T. *J App Polym Sci*,2001,81(12): 3030 ~ 3037
- 8 Charlesby A. *Atomic Radiation and Polymers*. New York: Pergamon Press,1960
- 9 Lu Danian(陆大年),Chen Shi'an(陈士安),Bao Jingdan(鲍景旦),Cao Jin(曹瑾),Hu Ying(胡英). *Journal of East China University of Science and Technology* (华东理工大学学报).1994,20(6):818

SWELLING BEHAVIOR OF MODIFIED CMC HYDROGEL PREPARED BY RADIATION CROSSLINKING

LIU Pengfei, PENG Jing, WU Jilan

(*Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Carboxymethyl cellulose (CMC) is one of the most useful cellulose derivatives. However, it is difficult to obtain CMC with higher degree of substitution (DS), and CMC with lower DS often exhibits a poor solubility in water. In order to improve the degree of substitution of carboxymethyl cellulose, acrylic amide (AAm) was grafted onto cellulose, and the sodium carboxymethyl cellulose with AAm groups (AAm-CMC-Na) was synthesized. In the present work, a novel modified CMC hydrogel based on AAm-CMC-Na aqueous solution was obtained by using gamma irradiation under appropriate conditions. The swelling behavior, crosslinking kinetics of AAm-CMC-Na hydrogels and the effects of temperature, pH value and inorganic salt concentration on the swelling ratio of hydrogel were studied in detail. Experimental results showed that, when the concentration of AAm-CMC-Na aqueous solutions is above 12.5%, hydrogels could be prepared by gamma irradiation. However, comparing with radiation prepared CMC-Na hydrogels, the novel AAm-CMC-Na hydrogel could be produced at lower dose and lower concentration. Degradation is the predominant reaction in gamma irradiation for these two hydrogels. The swelling ratio of AAm-CMC-Na hydrogel in water was improved with the increase of temperature and had a maximum value in the range of $\text{pH} = 6 \sim 8$, moreover, the swelling ratio decreased with the increasing of inorganic salt concentration and absorbed dose. The effect of CaCl_2 solution on swelling behavior of AAm-CMC-Na hydrogel was more remarkable than that of NaCl solution. The irradiation prepared AAm-CMC-Na hydrogels showed good sensibility to temperature and pH value, which implied this novel hydrogel is expected to be a water absorption material and water preserver.

Key words Acrylic amide, CMC, Irradiation, Hydrogel, Swelling behavior