

亲水/疏水半互穿网络凝胶在直流电场作用下的响应*

张建合

(信阳师范学院化学化工系 信阳 464000)

杨亚江**

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

摘 要 研究了一种亲水/疏水型半互穿网络水凝胶(PAAc/QPVPD gels)对直流电场的刺激应答.该凝胶中的疏水型 *N*-十二烷基聚(4-乙烯吡啶)溴化盐(QPVPD)高分子链与亲水型聚丙烯酸水凝胶(PAAc)网络通过物理缠绕复合.由于疏水力和亲水力的共同作用,在接触电场下,该凝胶在阳极端发生消溶胀,疏水相互作用对消溶胀有一定的影响;在非接触电场下,该凝胶在弱碱性溶液中迅速向阴极方向弯曲,在弱酸性溶液中首先发生消溶胀,然后向阳极方向弯曲.

关键词 水凝胶,消溶胀,电渗析现象,电刺激作用

高分子凝胶是由高分子的三维网络与溶液组成的多元体系,是自然界中普遍存在着的一种物质形态,生物肌体的许多部分就是由凝胶组成的.高分子形成三维网络结构有两种方式,即物理交联和化学交联.前者是分子链通过缠结点、微晶区等物理结合形成三维网络,这些交联点随外界条件而变化,会出现溶胶-凝胶转变.而化学交联是分子靠共价键或配位键结合,产生三维网络结构.亲水/疏水型水凝胶是一类疏水改性的聚电解质水凝胶,在其大分子结构中既带有亲水基团又带有疏水基团,同时具有可离子化基团,对溶液 pH、电场、温度、溶剂等刺激表现出相当的环境敏感性.可用于传感、执行元件、电-机械能的转换等方面^[1-5].其所带有的疏水基团,比一般凝胶更容易与某些生物活性分子相结合,作为控制释放载体材料具有极大的应用前景^[6].

水凝胶对电场的刺激应答研究是倍受关注的课题.Tanaka 等^[7]研究了部分水解的丙烯酰胺凝胶在水/丙酮 = 50/50 (V/V)混合溶液中,其体积随电场电压的变化情况.当电压较低时,仅是与阳极接触的部分收缩;随着电压升高,收缩范围向阴极扩大,最后整个试样收缩.Shiga^[8]、Yao^[9]等分别研究了阴离子型聚乙烯醇/聚丙烯酸钠、聚[(环氧乙烷-环氧丙烷)星型嵌段聚丙烯酰胺]/交联聚丙烯酸互穿网络凝胶,在碱性溶液如 NaOH 或 Na₂CO₃ 中经非接触电极施加直流电场时,试样弯向阴极.

近年来,我们在研究疏水改性聚皂凝胶的基

础上^[6,10-12],合成了亲水/疏水型 PAAc/QPVPD 半互穿网水凝胶.该凝胶网络结构既有物理交联又有化学交联,在它们的主链上含有不同程度的疏水基团($-C_{12}H_{25}$)和亲水基团($-COO^-$,季铵盐).这就从分子结构上提供了凝胶对 pH、离子、直流电场等环境敏感性的位点力.本文主要报道这类亲水/疏水 Semi-IPN 水凝胶在电场下的刺激响应.

1 实验部分

1.1 亲水/疏水半互穿网水凝胶的制备

用分析天平分别称取 *N*-正十二烷基聚(4-乙烯吡啶)溴化盐(简称 QPVPD,平均分子量为 28.9×10^4 g/mol,聚合度为 1375,华中理工大学化学系提供)20、60、140 mg,依次放入编号为 1[#]、2[#]、3[#] 的小烧杯中,再加入一定量的蒸馏水,并在磁力搅拌器上进行搅拌,室温下通氮气 5 min,使 QPVPD 在无氧条件下充分溶解.然后在烧杯中加入一定量的丙烯酸(AAc,上海化学试剂供应站,化学纯,使用前蒸馏)单体 0.5 mL、交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA,上海化学试剂站分装厂,化学纯)8 mg、1 mol/L 过硫酸钾(北京化工厂,化学纯)3 滴、1 mol/L 硫代硫酸钠(上海试验化工厂,分析纯)3 滴,继续通氮气搅拌 1 min 即可.停止通氮气后,适当静止几秒钟,然后用注射器将该混合液注入玻璃容器中(见图 1),密封后于 30℃ 水浴中反应 24 h,得乳白色水凝胶,放入蒸馏水中浸泡 7 天,每天换一次水,然后取出,放在玻璃片上自然

* 2001-03-15 收稿,2001-05-21 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29574160)及河南省教委科研规划项目(项目号 97150017);

** 通讯联系人

干燥 2 天,然后于 50℃真空干燥 8 h,备用.干胶中 QPVPD 的重量百分比分别为 5%、15%、30%.

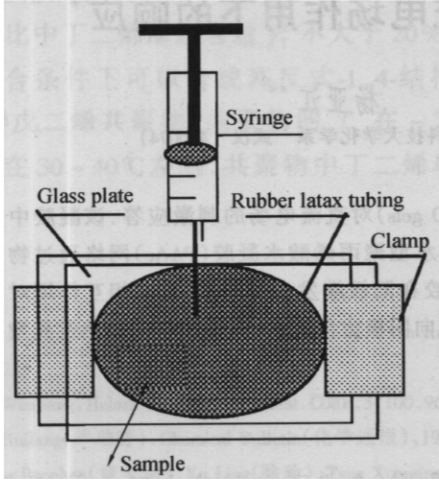


Fig. 1 Schematic illustration of synthesis of hydrogels

1.2 直接接触电场下的消溶胀测定

图 2 为直接接触直流电场下水凝胶消溶胀实验装置示意图.将平衡溶胀后的凝胶(室温 20℃左右),用刀片裁取样品(约 10 mm × 10 mm × 3 mm)并称重,将 $\phi 2$ mm 的铂丝电极从两端插入凝胶内,两电极前端相距约 5 mm,施加电压为 0~30 V,接通电源后,样品不断向阳极收缩,并有水分从样品中析出,用滤纸除去水分,定时称重,直到实验结束后,再次称重,在相同条件下重复 3 次取平均值.消溶胀过程由重量保持率 R_w 来表征,其定义为实验前后样品重量比.

$$R_w = \frac{m_f}{m_i}$$

其中, m_f 为消溶胀后样品的重量; m_i 为消溶胀前样品的重量.

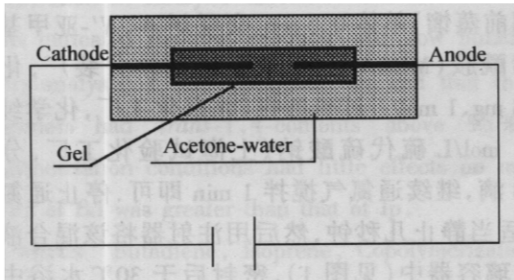


Fig. 2 Schematic illustration of deswelling measurements under the contact DC field

1.3 非直接接触电场下的弯曲角测定

图 3 为非直接接触电场下水凝胶弯曲角实验装置示意图.在一自制底部透明的电泳槽中,两根

平行的 $\phi 2$ mm 的铂丝电极间隔约 30 mm,槽内充以一定量的 NaBr 电解质溶液,施加的电压范围为 0~30 V.在室温(20℃左右)下,用刀片裁取一长条形已预先平衡溶胀的凝胶(约 15 mm × 3 mm × 3 mm),以与电极平行的方位置于槽内.电泳槽底部衬有一预先标好角度刻度的白纸,接通电源后样品的弯曲角度由目测读出,在相同条件下重复 3 次取平均值.由于样品弯曲的程度不同,故弯曲角 θ 由下式定义: $\theta = \alpha + \beta$, 其中, α 和 β 分别为凝胶的左右弯曲角.

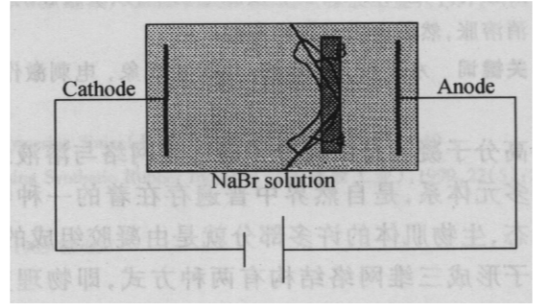


Fig. 3 Schematic illustration of deswelling measurement under the non-contact DC field

2 结果与讨论

两亲聚合物是一类新型的功能聚合物,它可以应用于防水和透湿材料、生物医用材料、传感等方面^[13].一般亲水和亲油性组分的相容性很差,给制备带来一定的困难.本文利用 IPN 技术将具有疏水(亲油)侧基的 QPVPD 链状高聚物包埋于具有亲水性聚丙烯酸网络中,制得了具有亲水、疏水型的 Semi-IPN 水凝胶.物质的性能是由其自身结构特点决定的.由于聚丙烯酸 PAAc 网络与高分子链 QPVPD 交织互穿,必然会相互影响,相互作用,使聚合物网络与高分子链之间具有一定的依赖性.关于 QPVPD 与表面活性剂相互作用的研究已有报道^[11],高分子链上的疏水侧基会聚集形成疏水微区(胶束),造成高分子链呈现紧缩构象,该微区能溶解水不溶的有机小分子,或与其他疏水侧基混溶(如 SDS),这对于药物的包裹与缓释很有意义.

2.1 凝胶消溶胀与电压及其作用时间的关系

图 4 是样品凝胶在直接接触电场(电流直接通过样品,作用时间为 30 min)下,在不同电压作用下的消溶胀过程.当施加电压后,在样品的阳极端有水分渗出.肉眼可见样品由开始时的半透明凝胶渐变为不透明的胶状固体,并伴有体积的收

缩现象.这一消溶胀的过程随着电场电压的升高而增强.

由图 4 可知,不同型号凝胶的消溶胀趋势明显按 $3^{\circ} > 2^{\circ} > 1^{\circ}$ 排列,显然与它们的疏水程度有关.从组成凝胶的分子结构来考察, 3° 凝胶含有较多的 *N*-正十二烷基聚(4-乙烯吡啶)主链,其中侧链正十二烷基的含量越高,疏水相互作用越强.图 5 显示了 3 种凝胶消溶胀过程大约在 30 min 左右即达平衡.其曲线走向也基本符合图 4 的规律.关于凝胶在直接接触电场下的消溶胀机理,文献中虽有电扩散、电渗透、电泳以及因水的电解产生的区域 pH 梯度分布等观点,但这些理论多是针对一般聚电解质.对于亲水/疏水凝胶来说,这些理论只是部分适用.由于疏水基团产生的消溶胀差别可归因于疏水相互作用.这一作用的实质是那些物理吸附在聚合物上的水分子由于疏水基团的聚集而被“挤”出去.因此,疏水相互作用也是消溶胀过程中不可忽视的驱动力之一.另一方面,Kaneko 等认为一般聚电解质凝胶在消溶胀过程中会形成一个致密的表层,影响水的释放.而亲水/疏水凝胶由于疏水基团的柔顺性,凝胶表面难以形成一个致密的表层,因而对外界的刺激响应更灵敏.这个结果与非互穿网络凝胶的研究结果^[10]基本一致.

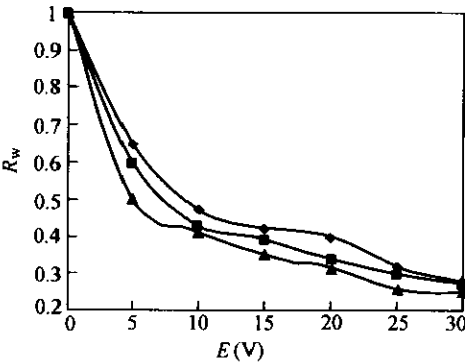


Fig. 4 Retaining weight ratio (R_w) of PAAc/QPVPD semi-IPN hydrogels as a function of voltage (E) under the contact DC field
◆ QPVPD 5%; ■ QPVPD 15%; ▲ QPVPD 30% ($t = 30$ min)

2.2 凝胶的弯曲角与电压及其作用时间的关系

图 6 是样品凝胶在非接触电场(电场通过含电解质的 pH = 9 溶液介质作用在样品上)刺激下电场电压与凝胶最大弯曲角的关系.3 种凝胶均表现出迅速地向阳极方向弯曲的能力.显然,施加

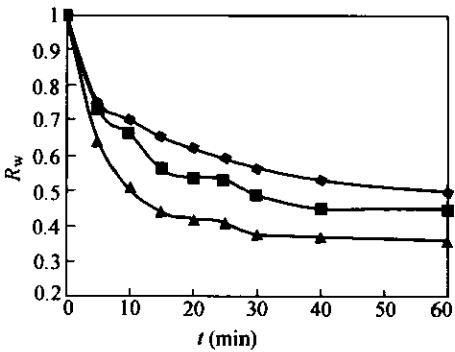


Fig. 5 Retaining weight ratio-time curves of semi-IPN hydrogels under the contact DC field
◆ QPVPD 5%; ■ QPVPD 15%; ▲ QPVPD 30% ($E = 30$ V)

的电压越大,弯曲程度越大.图 7 是电场作用时间与凝胶弯曲角的关系,可以看出凝胶在电场下的弯曲是十分迅速的.凝胶在电场下的形变机理,一般可以用 Flory 的渗透压理论来解释.即在电场下,凝胶内部的可移动离子(带正电荷的 H^+ 和 Na^+)向阴极移动,使得阴极端正离子浓度较高(存在一个浓度梯度).而渗透压是与离子浓度有关的. Shiga 等对此做了详细的数学推导^[7].凝胶的弯曲显然是一端收缩(消溶胀),而另一端溶胀的结果.可移动离子在电场下的迁移,使得该凝胶的阴极端渗透压增加,而阳极端渗透压降低,导致凝胶向阳极弯曲.对 3° 水凝胶而言,因其 QPVPD 含量较高,单位体积元内有效可移动离子相对较少,与 1° , 2° 凝胶相比,阴极端渗透压偏低,故其对电场的响应较弱.

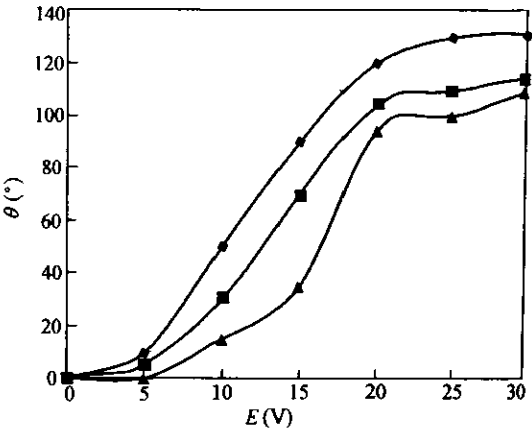


Fig. 6 The dependence of bending angle on voltage under the non-contact DC field
◆ QPVPD 5%; ■ QPVPD 15%; ▲ QPVPD 30% ($t = 20$ min)

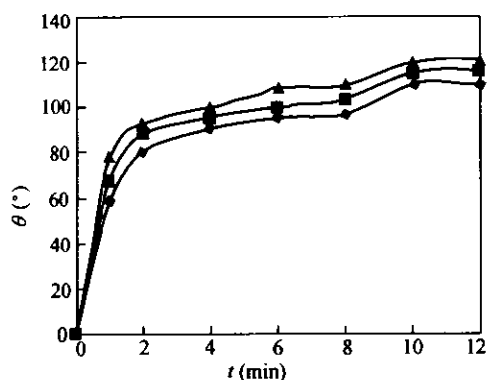


Fig. 7 The bending angle-time curves under the non-contact DC field (20 V)

◆ QPVPD 5%; ■ QPVPD 15%; ▲ QPVPD 30%

2.3 凝胶弯曲角与 pH 的关系

平衡溶胀后的样品胶在 $\text{pH} = 4$ 的弱酸性溶液中,很快收缩,由图 8 可知,1[#] 凝胶随电压的升高略微向阴极弯曲,表现出阴离子型水凝胶的特性^[7-9];而 2[#]、3[#] 凝胶随电压的升高快速向阳极弯曲,表现出阳离子型水凝胶的特性^[11].出现这种现象,是因为 1[#] 凝胶含 QPVPD 量最少,主要是聚丙烯酸网络,网格上的羧基电离后变成羧酸根呈阴离子型,随着电压的升高,阳离子型小分子向阴极移动,引起凝胶内部渗透压不均匀,导致 1[#] 凝胶向阴极弯曲.而 2[#]、3[#] 凝胶在弱酸性溶液中,网格上的羧基—COOH 电离程度相对较小,而网格包埋的疏水改性聚电解质(QPVPD)是阳离子型高分子链,随着电压的升高,阴离子型小分子向阳极移动,使得凝胶的阳极端渗透压增加,而阴极端渗透压降低,导致凝胶向阳极弯曲.

因为该凝胶是半互穿网络水凝胶,网络与高

分子链在特定的条件下会表现出各自的特性,聚丙烯酸 PAAc 高分子网络呈现阴离子型凝胶的特性;而疏水改性聚电解质(QPVPD)高分子链属于阳离子型高分子.因此在弱酸条件下,该凝胶表现出阳离子型水凝胶性能,在弱碱性条件下,表现出阴离子型水凝胶的性能.

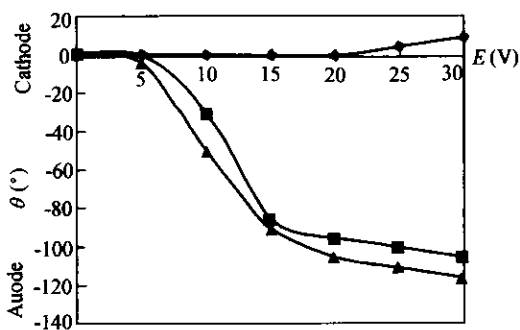


Fig. 8 The dependence of bending angle (θ) on voltage in weak acid solution ($\text{pH} = 4$)

◆ QPVPD 5%; ■ QPVPD 15%; ▲ QPVPD 30% ($t = 30 \text{ min}$)

综上所述,在直流电场作用下考察了本文合成的亲水/疏水半互穿网络水凝胶的响应行为,所有样品凝胶均表现出了相当大的电场敏感特性.在直接接触的直流电场下,凝胶在靠近阳极一端发生消溶胀.消溶胀程度及速度随凝胶内部 QPVPD 含量的增加而增加.这说明疏水相互作用对消溶胀过程起着不可忽视的作用.在非直接接触电场下,凝胶在弱碱性溶液中迅速向阴极方向弯曲,表现出阴离子型凝胶的特性;在弱酸性溶液中,凝胶向阳极方向弯曲,表现出阳离子型凝胶的特性.随着疏水基团含量的增加,疏水相互作用加强,消溶胀程度加大,在弱碱溶液中弯曲角变小,在弱酸溶液中弯曲角变大.

REFERENCES

- 1 Tanaka T, Fillmore D, Sun S. *Physical Review Letter*, 1980, 45(20): 1636 ~ 1639
- 2 Ricka J, Tanaka T. *Macromolecules*, 1984, 17(12): 2916 ~ 2921
- 3 Hoffman A S, Afrassiabi A, Dong L C. *J Contr Rel*, 1986, 6(4): 213 ~ 222
- 4 Matsuda A, Sato J, Yasunaga H. *Macromolecules*, 1994, 27: 2695 ~ 2698
- 5 Zhuo R X (卓仁禧), Zhang X Z (张先正). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1998, (1): 39 ~ 42
- 6 Yang Y J (杨亚江), Jan B F N Engberts. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1999, (3): 362 ~ 367
- 7 Tanaka T, Nishio I, Sun S T. *Science*, 1982, 218: 467
- 8 Shiga T, Hirose Y, Okada A. *J Appl Poly Sci*, 1992, 44: 249 ~ 253
- 9 Yao K D, Sun S. *Polymer Bulletin*, 1992, 28: 677 ~ 681
- 10 Yang Y J (杨亚江), Zhao Y B (赵彦兵), Jan B F N Engberts. *Acta Physico-Chemic Sinica* (物理化学学报), 1999, 15(5): 408 ~ 412
- 11 Yang L J (杨历江), Yang Y J (杨亚江). *Journal of Molecular Science* (分子科学学报), 1999, 15(1): 49 ~ 53
- 12 Zhang J H (张建合), Yang Y J (杨亚江). *Journal of Xinyang Teachers College* (信阳师范大学学报), 1999, 12(4): 440 ~ 443
- 13 Jia D M (贾德民), Qiu Q H (邱清华). *China Synthetic Rubber Industry* (合成橡胶工业), 1997, 20(6): 327 ~ 330

STIMULI-RESPONSE OF HYDROPHILIC-HYDROPHOBIC SEMI-IPN HYDROGELS UNDER DC ELECTRIC FIELD

ZHANG Jianhe

(*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Teachers College, Xinyang 464000*)

YANG Yajiang

(*Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

Abstract The stimuli-response of hydrophilic-hydrophobic semi-IPN hydrogels consisted of polyacrylic acid (PAAc)/poly(*N*-dodecyl-4-vinyl pyridinium bromide) (QPVPD) under DC electric field was investigated. The QPVPD chains were entangled with the PAAc polymer network and were fixed in the semi-IPN hydrogels. Under the contact electric fields, the deswelling of the gel was observed in the anode side of the gel, which was attributed to the hydrophobic interaction. Under the non-contact electric field, the gel bars bend toward the cathode side in a weak alkaline solution ($\text{pH} = 9$), but toward anode side in a weak acidic solution ($\text{pH} = 4$). These properties of the gel are related to both the change of hydrophilic interaction and hydrophobic interaction.

Key words Hydrogel, Deswelling, Electroosmosis, Electro-stimulate effect