

pH-敏感的疏水型凝胶在直流电场中的刺激响应*

殷以华** 孟亚斌 杨亚江 徐辉碧

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

摘 要 合成了不同疏水链长的甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺及丙烯酸与 4,4'-二(甲基丙烯酰胺基)偶氮苯交联共聚的聚电解质凝胶.该凝胶在非接触电场中发生消溶胀,但疏水侧链较长的凝胶在发生消溶胀之前经历了一个溶胀过程.凝胶在电场中首先弯向阴极,随着时间的延长或电压的升高弯向阴极;并出现弯曲的方向或弯曲的程度的波动.当撤去电场后,凝胶又能恢复到初始的形态.凝胶的这些性质既与电渗、电扩散及电解有关,亦与凝胶的疏水相互作用有关.

关键词 pH 敏感的疏水型凝胶, 直流电场, 溶胀或消溶胀行为, 弯曲角

交联聚电解质凝胶是一类电刺激敏感的材料.由于电场能使这类材料发生溶胀或收缩及形变,因此在药物控释^[1,2]、执行元件^[3]、透膜渗透控制^[4]和能量转化^[5,7]等方面有着广泛的应用.聚电解质凝胶经疏水改性后,由于网络上既带有亲水基团,又带有疏水基团,因此与一般的凝胶相比,这类凝胶更容易与生物活性分子相复合.考虑到药物分子的结合与释放主要依赖于凝胶网络结构中的亲水/疏水平衡^[8],因此这种两亲性凝胶在药物控释方面的应用更受关注.

聚电解质凝胶在直流电场中的刺激响应机制仍然存在争议.如 Grimshwa^[4]用电扩散理论解释了聚甲基丙烯酸凝胶的溶胀,De Rossi^[9]用电解导致的电极附近的 pH 的降低解释了聚丙烯醇/聚丙烯酸膜的消溶胀.Tanaka^[10]用电泳理论解释了带负电荷的凝胶在接触电场中的收缩行为.Kim^[11]采用“去极化”(Depletion polarization)理论解释了凝胶在直流电场中的弯曲现象.然而,亲水/疏水型凝胶在电场中的刺激应答行为的研究鲜见报道.

基于以前对聚皂凝胶研究^[8],我们合成了既带有 pH 敏感的亲水基,又带有疏水的长链侧基,也含有盲肠菌可降解的偶氮交联基团的共聚凝胶体系.我们曾报道过此类凝胶的溶胀动力学研究^[12].本文在此基础上进一步研究了此类凝胶在非接触直流电场中的刺激应答行为,并讨论了其行为机制.

1 实验部分

1.1 甲基丙烯酸酯和 4,4'-二(甲基丙烯酰胺基)偶氮苯的制备

甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸十二酯和甲基丙烯酸十六醇酯按文献[13]方法制备.4,4'-二(甲基丙烯酰胺基)偶氮苯,按文献方法[14]合成.

1.2 凝胶的制备

制备方法见先期发表的论文^[8].单体丙烯酰胺(AM),丙烯酸(AA),甲基丙烯酸酯(*n*-AMA),溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和引发剂偶氮二异丁氰(AIBN)的用量见表 1.

Table 1 Compositions of gels and conditions of preparation

Gels	AM (mol %)	AA (mol %)	<i>n</i> -AMA (mol %)	DMAAB (mol %)	AIBN (mg)	DMF (g)	Total (g)
K	49.5	40	10(<i>n</i> = 5)	0.5	30	7	10
L	49.5	40	10(<i>n</i> = 8)	0.5	30	7	10
M	54.7	40	5(<i>n</i> = 12)	0.3	30	7	10
N	49.5	40	10(<i>n</i> = 16)	0.5	30	7	10

1.3 凝胶在非接触电场下的消溶胀研究

将蒸馏水中已达溶胀平衡的凝胶切成 10 mm × 10 mm × 3 mm 的立方体小块,并准确称重(*W*₀).在配有两根平行铂丝(φ2.5 mm,间距约 30 mm)电极的电解池中(实验装置见图 1),加入 0.0005 mol/L NaCl 溶液,并将凝胶浸入该溶液中.接通电源,在不同时间间隔内,取出凝胶,用滤纸吸去表面的水分,称重(*W*_{*t*}).实验结束后,将凝胶

* 2001-07-12 收稿,2001-08-30 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29574160);** 通讯联系人

在室温下自然干燥 2 天,再真空干燥 24 h,并准确称重(W_0).凝胶的消溶胀率被定义为:

$$H(\%) = 100(W_s - W_d)/W_0$$

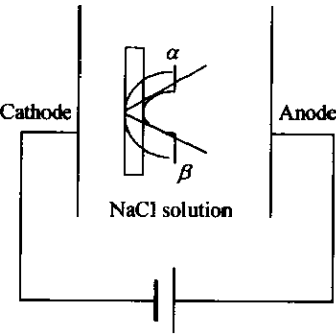


Fig. 1 Schematic illustration of bending measurements under the non-contact DC field

1.4 凝胶在非接触电场下的弯曲角的测量

在电解池的底外部置入一张预先画有角度刻度的白纸,将蒸馏水中已达溶胀平衡的凝胶切成 25 mm × 3 mm × 3 mm 的长立方形,置入氯化钠溶液(浓度同上)中.接通电源,在不同电压或不同时间间隔内,从垂直装置底部的方向上观测凝胶的弯曲角.考虑到凝胶条两端均有弯曲,凝胶的弯曲角被定义为:

$$\theta = \alpha + \beta$$

2 结果与讨论

2.1 凝胶的电致收缩

一般而言,凝胶网络上带有电荷,无论是合成高分子还是天然高分子凝胶都对电场有响应,在直流电场下中均会发生凝胶的电收缩现象.聚电解质的电收缩现象可以由凝胶内部反离子的电渗(Electro-osmosis)及凝胶网络的构向变化来解释^[15].

图 2 是在 20 V 非接触电场下,凝胶的含水率和所施加电压时间之间的关系.从图中可看出,在前 30 min 内凝胶 K 和 L 急剧消溶胀,在此之后的曲线都变得较为平衡.凝胶 M 在发生消溶胀前约 15 min 内则经历一个溶胀过程;凝胶 N 在发生消溶胀前约 20 min 内亦有类似的情况,但发生溶胀的程度明显低于凝胶 M.四种凝胶都由开始时的半透明淡黄色最终变成不透明的黄色硬块.

由于电场的作用,凝胶内的反离子(H^+)在两极间形成一个浓度梯度.在面向阴极的一端,凝胶内的 H^+ 浓度低于溶液中的浓度,所以面向阴极

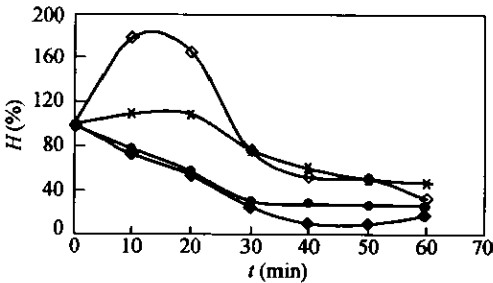


Fig. 2 Retained water ratio for polysoap gels(K, L, M and N) as a function of time in the non-contact fields (20 V)
◆ K; ● L; ◇ M; × N

的一端消溶胀;相反,面向阳极的一端溶胀.凝胶总体的溶胀程度取决于这两个相反过程的竞争.若消溶胀大于溶胀,凝胶总体上表现为消溶胀;反之,则表现为溶胀.除了电渗作用外,影响凝胶电收缩的另一个因素是凝胶网络的构向变化,这有如下两种情况.

对于网络链段处于完全伸展状态的凝胶,网络弹性力会抵消驱动凝胶溶胀一端的渗透压,所以凝胶初始只会表现为消溶胀;随着时间的延长,阳极电解产生的 OH^- 会降低 H^+ 的梯度,从而导致凝胶的消溶胀变缓;凝胶 K 和 L 就是这种情况.

对于网络链段处于卷曲状态的凝胶,除了渗透压会导致凝胶面向阳极的一端溶胀外,电场的作用还会引起羧基离解程度的提高(羧基周围 H^+ 的浓度降低,引起羧基离解平衡的移动),从而导致网络因静电斥力而膨胀,原先因疏水作用而处于卷曲的链段会变得更加伸展,水分子向凝胶内的扩散速率增大,所以总的结果是凝胶发生溶胀;随着时间的延长,增加的网络弹性力会与静电斥力及驱动凝胶溶胀的渗透压达到平衡,所以凝胶又会发生收缩;由于发生收缩的时间迟于前两种凝胶,电解产生的 OH^- 对 H^+ 梯度的影响会降低凝胶的收缩程度.这正好是凝胶 M 的情况.

凝胶 N 由于含有最长的疏水侧链,而且其含量亦较凝胶 M 高,疏水效应(链的卷曲态)处于主导地位,凝胶内部 H^+ 浓度的降低导致的静电斥力的增大对疏水力的破坏不大,所以初始的溶胀不如凝胶 M 明显.

2.2 凝胶的电致弯曲

凝胶在电场下的弯曲主要是由于反离子(这里的反离子是 H^+)的迁移所致.在电场的作用下,溶液中的各种离子向电荷相反的电极移动.

凝胶网络上的阴离子基团由于被固定在网络上不能移动所以发生迁移的只能是 H^+ 。由于反离子的迁移,凝胶和溶液的界面会产生反离子的浓度差造成凝胶内部的渗透压。在面向阴阳两极的两界面上,凝胶内部与外部溶液中的反离子浓度差方向正好相反,两界面一边溶胀一边消溶胀,从而导致凝胶弯曲(见图 3)。

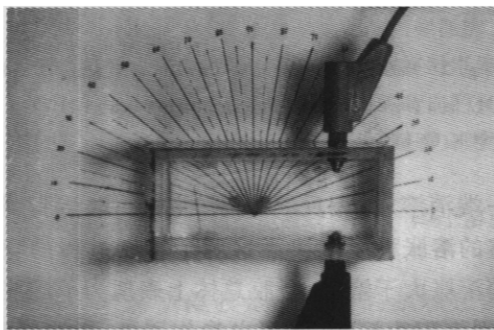


Fig. 3 The bending motion of polyelectrolyte gel under the non-contact DC field

2.2.1 电致弯曲的方向 图 4 显示了 4 种凝胶样品在 15 V 电压下的弯曲角随时间的变化。从图中可看出,四种凝胶在电场下开始都向阴极弯曲(纵坐标轴的正方向代表向阴极弯曲),然后又弯向阳极。凝胶 L 在电场下的弯曲角变化较小;凝胶 K 的弯曲角变化幅度最大;凝胶 M 和 N 在测定内在电极之间来回弯曲。凝胶在弯曲时又伴有大量失水,使凝胶由半透明变成完全不透明的固体。

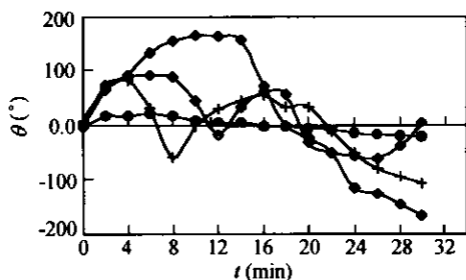


Fig. 4 The bending angle-time curves in the non-contact DC fields (15 V)

◆ K; ● L; ◇ M; + N

凝胶在电场下首先弯向阴极是由于反离子(这里的反离子是 H^+)向阴极迁移导致的。凝胶面向阴极一侧,凝胶内的正离子浓度低于溶液中的正离子浓度,导致渗透压 $\Delta\Pi < 0$,所以凝胶面向阴极一侧发生消溶收缩;而面向阳极一侧,凝胶内正离子浓度高于溶液中的正离子浓度, $\Delta\Pi > 0$,凝胶面向阳极一面溶胀。这两方面共同作用的结

果导致凝胶向阴极弯曲。

凝胶在电场的作用下经过一段时间后,阴极电解产生的 OH^- 离子和阳极电解产生的 H^+ 离子向各自相反方向的电扩散会使原来因离子迁移而形成的阴阳极之间的 H^+ 离子浓度梯度发生逆转。阳极端溶液中正离子浓度增加,渗透压差 $\Delta\Pi < 0$,凝胶面向阳极的一面开始消溶胀;而阴极端溶液中因 H^+ 离子被 OH^- 离子中和导致正离子浓度降低, $\Delta\Pi > 0$,凝胶面向阴极一面开始发生溶胀。总的结果使凝胶又会向阳极弯曲。可以认为,凝胶发生反向弯曲是由于反离子的浓度梯度在阴阳两极之间发生方向改变的结果。

2.2.2 反向弯曲的速率 从图 4 中可知,凝胶发生反向弯曲的速度随疏水基团长度的增加而增大,其顺序为 $K < L < M < N$ 。凝胶 M 并没有因为单体组分的量与其它三种凝胶不同而发生顺序变化,显然其疏水基团长度起了主要作用。凝胶反向弯曲速率的这种情况是因为随着疏水基团长度的增加,凝胶网络上羧基的密度和在溶液中的解离程度下降,导致溶解中反离子(H^+)浓度梯度降低,电解引起这一梯度方向改变所需的时间减少之故。凝胶发生反向弯曲的速率随疏水基团长度的增大而加快,使得阴阳两极在前 30 min 内新形成的反离子(H^+)和原有的浓度梯度多次达到平衡,并产生浓度梯度逆转,从而导致凝胶在电场中多次改变方向。

2.2.3 弯曲角 凝胶在非接触电场作用下的弯曲程度即弯曲角依赖于聚电解质的电荷密度或电流强度。电流强度越大,反离子存在的梯度越大,凝胶弯曲的程度亦就越大,达到动力学平衡的时间亦越长。聚电解质网络上离子化基团的密度及其在溶液中的解离程度均影响电流强度,因此影响凝胶的弯曲角。另外网络的柔顺性亦可能与弯曲角有关。疏水基团长度的增加一方面会降低溶液的电流强度,使凝胶的弯曲角减小;另一方面又会增加凝胶的柔顺性,导致凝胶的弯曲角增大。凝胶的弯曲角使者两种相反因素平衡的结果。

从图 4 中可看出,除凝胶 L 外,其它三种凝胶的最大弯曲角随疏水基侧链的增长而减小。这虽然与上述疏水基侧链的长度对凝胶反向弯曲速率的影响情况正好相反;但同样都是因为疏水基侧链的增长导致的溶解中反离子(H^+)浓度梯度及凝胶网络上的电荷密度随之降低之故。至于凝胶 L 的弯曲角最低,这可能与疏水性较凝胶 K 大,

柔顺性较凝胶 M 和 N 都小有关。

图 5 是凝胶的弯曲角随电压的变化关系,从图中可看出,凝胶 K 在低电压下(小于 10 V),凝胶在 10 min 内都弯向阴极;10 V 以后凝胶基本上弯向阳极,并且弯曲角随电压的增大而增大,在 25 V 达到最大,随后又有所减小.凝胶 L,从 20 V 开始随电场的增大多次改变弯曲方向.其它两种凝胶,15 V 之前凝胶均弯向阴极,15 V 以后(包括 15 V)凝胶虽均弯向阳极,但弯曲角的大小随电场的增大而波动.凝胶弯曲角的方向或大小随电压增大而改变同样可由反离子的浓度梯度在阴阳两极之间发生方向或程度改变来解释.在低电压下(15 V 之前),由于电流密度较小,电解不明显(当实际分解电压小于理论分解电压时,电解几乎不发生),反离子的浓度梯度在阴阳两极之间短时间内不会发生方向改变,所以凝胶均弯向阴极;相反,在较高电压下,由于电流密度增大,电解变得明显,反离子的浓度梯度在短时间内就可发生方向改变,所以凝胶开始弯向阳极。

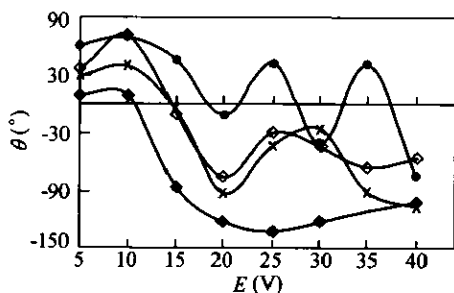


Fig. 5 The dependence of bending angle on voltage in the non-contact fields

◆ K; ● L; ◇ M; × N

凝胶 K 因网络上的侧链较短,网络电荷密度较高,使得反离子的浓度梯度相对较高;发生电解

所需电压较低,一个不大的分解电压就可以使凝胶发生弯曲方向的改变.当凝胶弯向阳极后,电压的不断增大导致电解不断加剧,这不仅使反离子浓度的梯度方向保持不变而且亦使梯度不断增大,所以凝胶在阳极的弯曲角随电压的升高而增大.随着时间的延长,由于离子的浓差扩散(导致 H^+ 和 OH^- 中和)会导致这浓度梯度有所降低,因此随着电压的进一步升高,弯曲角又有所降低。

溶液中反离子浓度梯度发生方向或程度的改变是两个相反过程竞争的结果.即 H^+ 和 OH^- 在溶液中互为反方向的电迁移过程和它们分别在阴阳两极的电解过程的竞争决定了反离子的浓度梯度的方向或程度.对同一种凝胶,电压的提高虽然均会加速这两个过程,但加速的程度并不相同.对于不同的凝胶,由于它们的在溶液中的反离子浓度不同,因此即使在同一电压下这两个过程快慢分别亦有区别.当凝胶弯向阳极时,如果增加电压,前一过程的速率大于后一过程,则会导致的反离子的浓度梯度发生方向的改变,否则,只会有反离子浓度梯度的程度降低或升高;当凝胶弯向阴极时,如果增加电压,后一过程的速率大于前一过程,才会有反离子的浓度梯度发生方向的改变,否则,亦只会有反离子浓度梯度的程度降低或升高.凝胶 L 从 20 V 开始随电场大小改变反复改变弯曲方向可能就是因为它在弯向阴极时,电压的增大使后一过程的速率大于前一过程,因而又弯向阳极;当弯向阳极后,电压的增大又使前一过程的速率大于后一过程,凝胶再次弯向阴极.如此往复,导致弯曲角的方向随电场的增大而发生波动.至凝胶 M 和 N,在它们弯向阳极后,电压的增大并没有引起前一过程的速率大于后一过程,只是导致反离子浓度梯度的程度降低或升高,因此弯曲角在同一方向随电压增大发生大小的波动。

REFERENCES

- 1 Kwon I C, Bae Y H, Kim S W. *J Controlled Release*, 1990, 17: 149 ~ 157
- 2 Kwon I C, Bae Y H, Kim S W. *Nature*, 1990, 354: 291 ~ 293
- 3 Grodzinsky A J, Shoenfeld N A. *Polymer*, 1977, 18: 434 ~ 443
- 4 Grimshaw P E, Nussbaum J H, Grodzinsky A J, Yarmush M L. *J Chem Phys*, 1990, 93: 4462 ~ 4472
- 5 Osada Y, Okuzaki H, Hori H. *Nature*, 1992, 355: 242 ~ 244
- 6 Gong J P, Kawakami I, Sergeyev V G, Osada Y. *Macromolecules*, 1991, 24: 5246 ~ 5250
- 7 Osada Y, Ohnishi S. *Macromolecules*, 1991, 24: 3020 ~ 3022
- 8 Yang Y, Engberts J B F N. *Colloids and Surface A: Physicochem and Engin Asp*, 2000, 169: 85 ~ 94
- 9 Rossi D E De, Chiarelli P, Buzzigoli G, Komenici C, Laezza L. *Trans Am Soc Artif Intern Organs*, 1985, 32: 157 ~ 164
- 10 Tanaka T, Nishio I, Sun S T, Ueno-Nishio S. *Science*, 1982, 218: 467 ~ 469
- 11 Kwon I C, Bae Y H, Kim S W. *J Polym Sci Part B*, 1994, 32: 1085 ~ 1092
- 12 Yin Yihua(殷以华), Yang Yajiang(杨亚江), Xu Huibi(徐辉碧). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (2): 635 ~ 640
- 13 Eizo Omori. *Functional Acrylic Resin(功能性丙烯酸树脂)*. Translated by Zhang Yuchuan(张育川), Zhu Chuanqi(朱传策), Yu Shangxian(余尚先), Zhou Mingyi(周明义). Beijing: Chemical Industry Press, 1993. 179 ~ 181
- 14 Prádný M, Kopeček J. *Makromol Chem*, 1990, 191: 1887 ~ 1897
- 15 Shiga T, Kurauchi T. *J Appl Poly Sci*, 1990, 39: 2305 ~ 2320

STIMULI RESPONDSE OF pH-SENSITIVE HYDROPHOBIC HYDROGELS UNDER DC ELECTRIC FIELDS

YIN Yihua, MENG Yabin, YANG Yajiang, XU Huibi

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

Abstract Polyelectrolyte hydrogels based on *n*-alkyl methacrylate esters (*n*-AMA), acrylic acid and acrylamide cross-linked with 4,4'-di(methacryloylmino)azobenzene were prepared. The deswelling of gels was observed under non-contact electric fields, while the gels with the longer hydrophobic side-chains proceeded as welling before deswelling. The gels first bend toward the cathode under non-contact electric fields, and the direction or degree of bending waves with the passage of time or when higher voltages are applied. The gels can turn back to the original swollen shape when the electric field is removed. These properties of the gels are related to electro-osmosis, electrodiffusion, electrolysis, and hydrophobic interactions.

Key words pH-Sensitive hydrophobic gels, DC electric field, Deswelling/swelling behavior, Bending angle