

离子键交联的聚两性电解质凝胶在不同 pH 和不同电解质 溶液中溶胀行为研究*

赵彦兵¹ 陈万煜¹ 杨亚江^{1**} 杨祥良² 徐辉碧¹

(华中科技大学¹ 化学系² 生命科学与技术学院 武汉 430074)

摘 要 以丙烯酸(AA)和甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAM)形成的离子复合物与丙烯酰胺(AAm)共聚,合成了一种新型的离子键交联的聚两性电解质凝胶(PADA).由于分子之间的氢键作用,PADA凝胶并不是在A/C(负正离子单体摩尔比)为1,而是在A/C为1.55处有最大消溶胀.与共价键交联的聚两性电解质凝胶相比,PADA凝胶的溶胀行为具有更强的pH敏感性.PADA凝胶在不同pH缓冲溶液中的溶胀行为表明,在pH 3~4之间消溶胀程度最大.在偏离该pH区域时凝胶均发生溶胀.但凝胶的溶胀程度在pH<3的酸性溶液中随A/C的增加而降低;而在pH>4的偏碱性溶液中随其增加而增加.在不同价数的离子溶液中,离子浓度对于PADA凝胶的平衡溶胀有着不同的影响.对于一价的NaCl溶液,PADA凝胶有典型的反聚电解质效应.但对于高价的CaCl₂和柠檬酸三钠溶液,只在较低的浓度下,才表现出反聚电解质效应.而在较高盐浓度时,随盐浓度的增加其溶胀比反而降低.这可能与高价离子形成的离子键交联有关.与pH对PADA凝胶溶胀程度的影响相似,在CaCl₂溶液中,PADA凝胶的溶胀程度随A/C的增加而降低;而在柠檬酸三钠溶液中则刚好相反.这种独特的溶胀行为似乎与高价离子电荷的正负性有关.

关键词 离子键交联, 聚两性电解质凝胶, 溶胀行为

共价键交联的聚两性电解质凝胶在不同溶剂^[1,2]、pH^[3~6]、温度^[7~9]、离子强度^[10]、电场^[11,12]等环境下的溶胀行为已经有大量的文献报道.与传统的聚合物水凝胶相比,聚两性电解质凝胶具有某些独特的溶胀行为,如具有等电点、反聚电解质效应等等^[13~18].一般认为聚两性电解质凝胶在等电点时存在着正负电荷之间的静电吸引,构成额外的离子键交联,或称之为物理交联.这种额外的离子键交联结构使得其溶胀行为并不能用经典的Donnan理论解释^[16,17].

非共价键交联的聚电解质凝胶近年来受到人们的广泛关注^[18],与共价键交联的水凝胶相比,主要是由氢键、范德华力、静电力等弱相互作用形成凝胶的三维网络结构.由于不含化学交联剂(通常具有生理毒性),与生物体的相容性更好,因此在药物传递载体、组织工程、生物分离等领域有很大的应用前景.传统离子键交联聚电解质水凝胶的制备方法通常是通过聚电解质水溶液与带相反电荷的聚电解质或高价离子溶液混合,由于正负电荷之间的静电引力作用形成离子键交联的三维网络.但通常大分子水溶液的粘度较高,它们与其他溶液很难形成均匀的混合溶液,导致这种方法形成的离子键交联聚电解质水凝胶的电荷密度较

低,电荷分布不均匀,凝胶强度很低.

本文以负离子型单体丙烯酸对正离子单体甲基丙烯酸二乙氨基乙酯进行质子化,形成离子复合物单体,这种由可电离的负正离子单体通过质子的转移形成的离子复合物单体能够在分子程度上形成混合均匀的溶液,然后通过自由基引发聚合制备离子键交联的聚两性电解质水凝胶.该凝胶具有较高的电荷密度和均匀的电荷分布,因此能较好的维持凝胶三维网络结构的完整性.本文研究了该凝胶在水、pH缓冲溶液以及各种不同价数、浓度的盐溶液下的溶胀行为.表明该凝胶对pH、离子的价数和浓度的微小变化能够产生明显的体积和重量上的响应,即具有环境敏感性.而凝胶的负正离子单体摩尔比(A/C)、溶液pH值、离子强度以及离子价数等因素对凝胶的溶胀行为有很大的影响.这表明通过控制凝胶中负正离子单体的比例,可以按照需要设计出对某种刺激以及某几种刺激敏感的智能凝胶材料.这在离子选择性电极、医药载体、膜分离等领域具有广泛的应用前景.

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸二乙氨基乙酯 (DEAM)、丙烯酸 (AA)使用前减压蒸馏;丙烯酰胺 (AAm)和 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)经无水乙醇重结晶后使用;过硫酸铵 (APS)和亚硫酸氢钾 (PBS)分别配制成 8% 的过硫酸铵水溶液和 4% 的亚硫酸氢钾水溶液作为氧化还原引发剂待用.柠檬酸-磷酸氢二钠的 pH 缓冲溶液按通常方法配制^[19];氯化钠、氯化钙和柠檬酸三钠 (TSC)等为分析纯试剂.

1.2 离子键交联和共价键交联的聚两性电解质凝胶的制备

按照表 1 中各组分的用量,在搅拌下将 DEAM 加入到水中.由于 DEAM 不溶于水,溶液呈混浊状.缓慢滴加 AA,由于形成离子复合物,溶液变澄清.随后加入 AAm,溶解后充氮 50 ~ 60 min.在加入 (NH₄)₂SO₄ 和 KHSO₃ 后迅速加入到两块玻璃板和细硅胶管围成的空腔内,并密封,用铁夹将其夹紧以防止泄漏,于室温下静置 24 h,即得离子交联的聚两性电解质凝胶 (标记为 PADA 凝胶).与此类似,在单体溶液中加入 MBA 制得共价键交联的聚两性电解质凝胶 (标记为 ChemGel).将凝胶依次浸入 0.2 mol/L NaCl 水溶液 2 天、pH 8.0 的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液 2 天、蒸馏水 4 天.每天换一次水.室温干燥数天后将凝胶切成小块,然后在 50℃ 真空干燥 48 h.置于真空干燥器中备用.

合成的 4 种离子键交联的聚两性电解质凝胶分别记为 PADA-a, PADA-b, PADA-c, PADA-d, 负正离子单体摩尔比 A/C 分别为 0.96, 1.6, 2.6, 5.7. 共价键交联的 ChemGel 凝胶的 A/C 为 1.6.

Table 1 Compositions of the four kinds of polyampholyte gels

	PADA-a	PADA-b	PADA-c	PADA-d	ChemGel
AA (mmol)	20	24	29	34	24
DEAM (mmol)	20	16	11	6	16
AAm (mmol)	11	11	11	11	11
MBA (mmol)	—	—	—	—	0.4
H ₂ SO ₄ (98%, mL)	1.4	—	—	—	—
H ₂ O (mL)	4	4	4	4	4
8% APS (mL)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
4% PBS (mL)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Anion/Cation (mol)	0.96	1.6	2.6	5.7	1.6

1.3 溶胀比测定

将预先称重的干凝胶 (约 0.01 ~ 0.02 g) 浸入到 100 mL 的各种溶液中,每隔一段时间取出样品,用滤纸轻轻吸去样品表面的水分后称重,再放回到原来溶液中.直到重量不再变化,即为溶胀平衡.溶液温度在 25℃.凝胶的平衡溶胀比按下式计算:

$$SR = W_{\infty} / W_0$$

式中 SR 为平衡溶胀比;W_∞ 为溶胀平衡后凝胶的重量 (g);W₀ 为干凝胶的重量 (g).

2 结果与讨论

2.1 PADA 和 ChemGel 凝胶的溶胀行为的比较

两种凝胶的差别仅在于 PADA 凝胶中不含化学交联剂,而是通过丙烯酸和甲基丙烯酸二乙氨基乙酯之间的质子转移,产生的静电作用形成离子复合物单体.这种离子复合物单体聚合后形成离子交联的聚两性电解质凝胶 (图 1 为反应式及产物结构).图 2 是离子键交联的 PADA-b 凝胶和共价键交联的 ChemGel 凝胶在不同 pH 缓冲液中的溶胀过程.图 2 表明,两种凝胶的投料比和制备过程相同,仅交联结构不同,但两种凝胶的溶胀行为相似,都在 pH 4 左右具有最低的溶胀比.但两者的溶胀程度相差较大,ChemGel 凝胶的溶胀程度远低于 PADA 凝胶.这可能归因于 PADA 凝胶中不存在共价键交联,而是由长程的静电相互作用构成的交联结构.因此相对于刚性的共价交联结构,PADA 凝胶的弱交联结构对 pH 变化更敏感.其次,聚两性电解质凝胶通常具有等电点 (pI).当溶液的 pH 值小于 pI 时,PADA 凝胶网络中的羧基与溶液中氢离子结合,此时凝胶体系中存在的正离子基团 (季铵基)在正电荷间的静电斥力下使凝胶溶胀.当溶液的 pH 值大于 pI 时,中和季铵基后剩余的负电荷间的静电斥力也使凝胶溶胀.当 pH 值等于 pI 时,正负电荷恰好完全中和,离子基团间的排斥作用变为吸引作用,形成了更多的离子交联点,凝胶在此处溶胀比最小 (即最大消溶胀).由图 2 知,PADA-b 凝胶的等电点 pI 约为 4.

2.2 负正离子单体摩尔比对 PADA 凝胶溶胀行为的影响

聚两性电解质大分子链上所带的正负电荷基团通常会影响到其溶胀行为.如聚 (苯乙烯磺酸钠-二烯丙基二甲基氯化铵)这种强酸强碱型的聚两

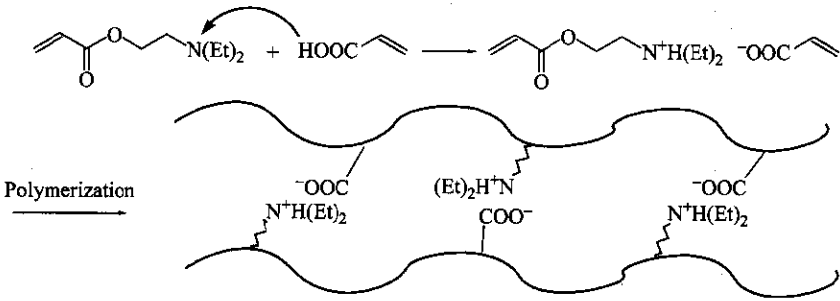


Fig. 1 Scheme of the formation of ionic complex and the structure of PADA gels

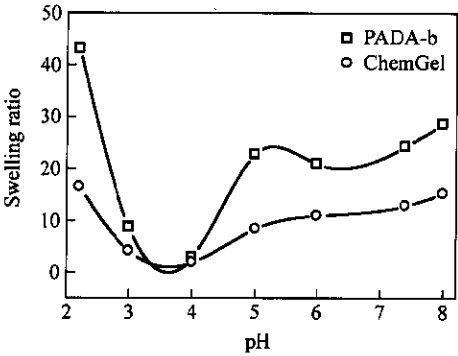


Fig. 2 The effect of pH of buffer solution on the equilibrium swelling ratio for PADA gels
□ PADA-b; ○ ChemGel

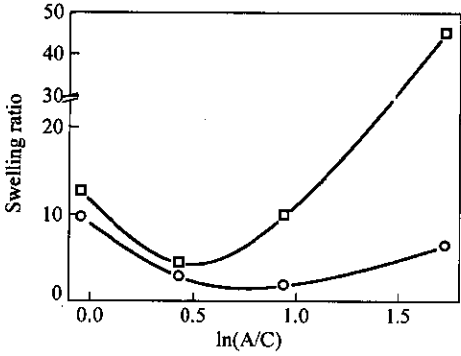


Fig. 3 The difference of the equilibrium swelling ratio as a function of $\ln(A/C)$ for PADA gels in water (□) and in buffer solution of pH 4 (pI, ○)

性电解质凝胶,其离子基团在水中完全电离,不受溶液 pH 和离子强度的影响.因此当 $A/C = 1$ 时,凝胶有最大消溶胀^[20,21].对于 PADA 这类弱酸弱碱型的聚两性电解质凝胶,正负电荷数量不仅取决于 A/C 值,而且也与负正离子基团的 pK_a 和 pK_b 有关^[22].图 3 表明,PADA 凝胶并不是在 $A/C = 1$ (即 $\ln(A/C) = 0$)处有最大消溶胀.同时,由于 pK_a 和 pK_b 在纯水和缓冲溶液中有差异,因此 PADA 凝胶在纯水和在 pH 4(即 pI)的缓冲溶液中发生最大消溶胀的 A/C 值不同.

图 4 反映了 PADA 凝胶在不同 pH 的缓冲溶液中 A/C 对其平衡溶胀的影响.在 $pH < 4$ 的缓冲溶液中,平衡溶胀比随 A/C 的增大而降低;而在 $pH = 4$ (即 pI)时,这种趋势已几乎不存在.在 $pH > 4$ 时则刚好相反,PADA 凝胶的平衡溶胀比随 A/C 增大而增加. A/C 对凝胶溶胀行为的影响主要归因于 PADA 凝胶在不同的 pH 溶液中离子基团的离子化程度不同. $pH < 4$ 时主要是正离子单体 DEAM 有更高的离子化程度,由此形成正电荷之间的静电斥力使得 PADA 凝胶溶胀.随着 A/C 的增加,正离子单体减少,使得 PADA 凝胶的溶胀程

度降低.而在 $pH > 4$ 后,负离子单体丙烯酸电离引起的负电荷之间的静电斥力是 PADA 凝胶溶胀的主要因素.因此随着 A/C 的增加,PADA 凝胶的溶胀程度也随之增加.

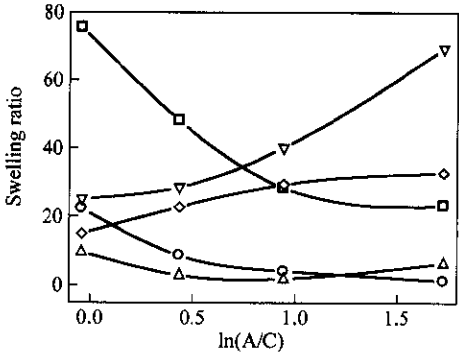


Fig. 4 Swelling ratio of PADA gel as a function of $\ln(A/C)$ in buffer solutions with varied pH values
□ pH 2.2; ○ pH 3; △ pH 4; ◇ pH 5; ▽ pH 8

2.3 3 种不同价数盐溶液的浓度对 PADA-b 凝胶溶胀行为的影响

由于聚两性电解质凝胶中正负电荷基团之间的静电吸引作用,所形成的离子交联结构在盐溶

液中由于盐离子的静电屏蔽作用易被破坏,导致聚两性电解质凝胶具有独特的溶胀特性,即凝胶的平衡溶胀比随盐浓度的增加而增大,即反聚电解质效应.在一价的 NaCl 溶液中, PADA-b 凝胶具有典型的反聚电解质效应.但在高价的 CaCl_2 和柠檬酸三钠溶液中,这种反聚电解质效应只在较低的盐浓度下出现,在平衡溶胀比达到一个最大值后, PADA-b 凝胶的溶胀程度反而随盐浓度的增大而降低(见图 5).这表明高价离子对于 PADA-b 凝胶的溶胀可能具有两方面的作用,静电屏蔽作用和离子交联作用.在较低浓度下,高价离子的静电屏蔽作用是主要的,表现为凝胶中季铵基团和羧基的离子交联结构被破坏,凝胶在分子链/溶剂的混合自由能作用下发生溶胀.这种静电屏蔽作用已为很多文献所证实^[13-15,22].而在较高浓度下,高价离子通过与凝胶中多个带相反电荷的基团的结合,形成新的离子交联结构,导致凝胶溶胀程度降低^[23-25].

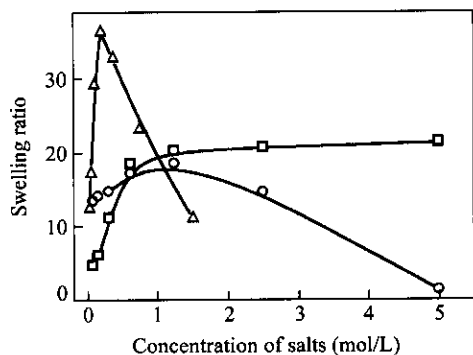


Fig. 5 The equilibrium swelling ratio of PADA-b gels as a function of the concentration of NaCl (□), CaCl_2 (○) and trisodium citrate (TSC) (△) solutions

2.4 PADA 凝胶的 A/C 值对盐溶液中的溶胀行为的影响

图 6 是 PADA 凝胶在 NaCl, CaCl_2 和柠檬酸三钠中的平衡溶胀比与 A/C 的关系.图 6 中的 PADA

凝胶在一价的 NaCl 溶液中的溶胀行为类似其在图 3 的等电点处的 pH 溶胀行为类似,在 $A/C = 1.55$ (PADA-b 凝胶)处消溶胀. NaCl 浓度似乎只影响消溶胀的程度,而并不改变发生消溶胀的 A/C 值.而在 CaCl_2 溶液中, PADA 凝胶的溶胀程度随 A/C 的增大而单调降低;在 TSC 溶液中则刚好相反,溶胀程度随 A/C 的增大而单调增加.

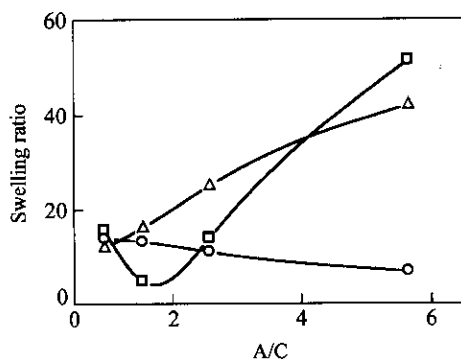


Fig. 6 The effect of A/C on the equilibrium swelling ratio of PADA gel in three types of salt solutions

□ 0.08 mol/L NaCl; ○ 0.08 mol/L CaCl_2 ; △ 0.09 mol/L TSC

由于 PADA-b 凝胶中离子基团主要表现为静电引力,相同电荷之间的静电排斥力很弱,因此凝胶的溶胀程度受到了限制.而随着 A/C 偏离于 PADA-b 凝胶的摩尔比(大于或小于 1.55),过量的离子基团由于带同种电荷而相互排斥,从而引起凝胶溶胀程度的增大.如 2.3 节中所述,高价离子 Ca^{2+} 和柠檬酸根离子能够与凝胶中的离子基团形成新的离子交联结构,因此限制了 PADA 凝胶的溶胀.而 Ca^{2+} 主要与凝胶中的羧酸负离子结合,随着羧酸基团的增加(即 A/C 增加),离子交联密度增加,因此溶胀程度降低.反之,柠檬酸根离子主要与凝胶的季铵正离子结合,随着 A/C 增加,季铵基团的减少使得离子交联密度降低,所以 PADA 凝胶的溶胀程度增加.

REFERENCES

- 1 Tanaka T, Fillmore D, Sun, S T, Nishio I, Swislow G, Shah A. Phys Rev Lett, 1980, 45: 1636 ~ 1639
- 2 Katayama S, Myoga A, Akahori Y. J Phys Chem, 1992, 96: 4698 ~ 4701
- 3 Valencia J, Piérola I F. European Polymer Journal, 2001, 37: 2345 ~ 2352
- 4 Ogawa K, Nakayama A, Kokufuta E. Langmuir, 2003, 19: 3178 ~ 3184
- 5 Baker J P, Blanch H W, Prausnitz J M. Polymer, 1995, 36: 1061 ~ 1069
- 6 Huglin M B, Rego J M. Macromolecules, 1991, 24: 2556 ~ 2563
- 7 Baker J P, Stephens D R, Blanch H W, Prausnitz J M. Macromolecules, 1992, 25: 1955 ~ 1958

- 8 English A E, Mafé S, Manzanares J A, Yu X, Grosberg A Yu, Tanaka T. *J Chem Phys*, 1996, 104: 8713 ~ 8720
- 9 Peiffer D G, Lundberg R D. *Polymer*, 1985, 26: 1058 ~ 1066
- 10 Okazaki Y, Ishizuki K, Kawauchi S, Satoh M, Komiyama J. *Macromolecules*, 1996, 29: 8391 ~ 8397
- 11 English A E, Tanaka T, Edelman E R. *Macromolecules*, 1998, 31: 1989 ~ 1995
- 12 Takeoka Y, Berker A N, Du R, Enoki T, Grosberg A, Kardar M, Oya T, Tanaka K, Wang G, Yu X, Tanaka T. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 4863 ~ 4865
- 13 Bossard F, Sfika V, Tsitsilianis C. *Macromolecules*, 2004, 37: 3899 ~ 3904
- 14 Hossain K S, Miyana K, Maeda H, Nemoto N. *Biomacromolecules*, 2001, 2: 442 ~ 449
- 15 Janes K A, Fresneau M P, Marazuela A, Fabra M J. *J Controlled Release*, 2001, 73: 255 ~ 267
- 16 Demosthenous E, Hadjiyannakou S C, Vamvakaki M, Patrickios C S. *Macromolecules*, 2002, 35: 2252 ~ 2260
- 17 Ogawa Y, Ogawa K, Wang B, Kokufuta E. *Langmuir*, 2001, 17: 2670 ~ 2674
- 18 Berger J, Reist M, Mayer J M, Felt O, Peppas N A, Gurny R. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2004, 57: 19 ~ 34
- 19 Vázquez B, Gurruchaga M, Goñi I, Narvarte E, Román J S. *Polymer*, 1995, 36: 3327 ~ 3333
- 20 Baker J P, Blanch H W, Prausnitz J M. *Polymer*, 1995, 36: 1061 ~ 1069
- 21 Baker J P, Stephens D R, Blanch H W, Prausnitz J M. *Macromolecules*, 1992, 25: 1955 ~ 1958
- 22 Ogawa Y, Ogawa K, Kokufuta E. *Langmuir*, 2004, 20: 2546 ~ 2552
- 23 Ben Jar P Y, Wu Y S. *Polymer*, 1997, 38: 2557 ~ 2560
- 24 Samat B M, Elena Y K, Alexei R K, Sarkyt E K. *Macromol Theory Simul*, 2001, 10: 780 ~ 788
- 25 Andrianov A K, Payne K B, Visscher H R, Langer A R. *J Appl Polym Sci*, 1994, 53: 1573 ~ 1578

STUDY OF SWELLING BEHAVIOR FOR IONICALLY CROSSLINKED POLYAMPHOLYTE HYDROGELS IN SOLUTIONS WITH VARIOUS pH AND ELECTROLYTES

ZHAO Yanbing¹, CHEN Wanyu¹, YANG Yajiang¹, YANG Xiangliang², XU Huibi¹

(¹ Chemistry Department, ² School of Life Science and Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract A series of polyampholyte hydrogels were prepared by free radical aqueous copolymerization of ionic complex of acrylic acid and (*N*, *N*-diethylamino) ethyl methacrylate and acrylamide (PADA gels). Owing to the hydrogen bonding interaction among acrylic acid molecules, PADA hydrogels in water had the maximum deswelling when the molar ratio of anionic and cationic monomers (A/C) was 1.55, but not 1.0 as ordinary. By comparison with covalently crosslinked polyampholyte hydrogels, PADA gels were more pH sensitive in swelling behavior. The swelling experiments indicated that PADA gels deswelled in buffer solutions of pH 3 ~ 4, but swelled when the pH deviated from this pH range. Furthermore, the swelling degree of PADA gels decreased with an increase of A/C in buffer solutions of pH value below 3 and increased in the buffer solutions of pH value higher than 4. The ion strength greatly influenced the equilibrium swelling ratio of PADA gels in the solutions of salts with varied valences. PADA gels exhibited typical antipolyelectrolyte effect in univalent NaCl solutions. In multivalent CaCl₂ and trisodium citrate (TSC) solutions, however, PADA gels also exhibited antipolyelectrolyte effect only in lower concentrations of salt. In salt solutions with higher concentration, the swelling ratios of PADA gels decreased with the increment of concentration. This might be attributed to the ionic crosslinkage formed by multivalent ions. Similar to the influence of pH on the swelling degree of PADA gels, the swelling ratios of PADA gels decreased in CaCl₂ solutions with the increment of A/C, whereas, increased in TSC solutions with the increment of A/C. The unique behavior seems to be related to the charge characteristics of multivalent ions.

Key words Ionic crosslinkage, Polyampholyte gel, Swelling behavior