

·研究简报·

用动态光散射跟踪钙-海藻酸水溶液凝胶化*

鲁路*** 刘新星 曾钊童真**

(华南理工大学材料科学研究所 广州 510640)

关键词 海藻酸, 凝胶化, 凝胶化点, 临界指数, 动态光散射

海藻酸(alginate)是一种天然多糖,是直链键合的 β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-古洛糖醛酸(G)的无规嵌段共聚物^[1].在海藻酸水溶液中加入钙、铜、锌、铅等二价正离子,能够形成凝胶,其中钙-海藻酸凝胶在细胞输送、组织工程等领域受到人们的关注^[2,3].影响海藻酸凝胶化的因素包括海藻酸的分子量和分子量分布、M/G值和序列分布、溶液浓度、正离子种类与浓度等^[4,5].

凝胶化(gelation)是体系从分子分散的溶液状态转变成包含溶剂的贯穿整个体系的三维网络凝胶的过程.在凝胶化实验观测方面,通常采用试管倾倒法、落球法、力学性能测定等方法^[6],采用这些方法测定时都要对试样施加力,造成试样变形,测定结果依赖于体系的力学特性.由于物理交联点是有寿命和松弛强度的,当施加力的时间超过了交联点的寿命,则分子链整体松弛,观测不到凝胶行为.如果力过大会使交联点破坏,理想的观测凝胶化转变的方法应该对物质的结构变化做出响应而又不对其结构造成破坏.凝胶化过程伴随着大分子线团或网络的尺寸和运动特性变化,光散射技术是最适合观测此变化的方法之一^[7,8],不需要向体系添加其它物质,也不对试样施加力,因此不会干扰或破坏凝胶化体系.本文利用动态光散射跟踪了钙-海藻酸的物理凝胶化转变,并将动态光散射得到的临界指数与流变方法得到的临界指数进行比较.

1 钙-海藻酸溶液凝胶化

海藻酸试样(日本君津化学工业株式会社)自编号为MLGH,配成浓度约为3 wt%的水溶液透析,约每4 h换水一次,直至换水前后水的电导率基本相同.再用去离子水透析两次,然后过滤.滤

液经冷冻干燥、40℃下真空干燥约12 h,得到精制海藻酸试样.透析用透析袋的截止分子量为 14000 ± 2000 ,使用前用沸腾的1 mol/L的 NaHCO_3 水溶液煮5 min.

钙-海藻酸凝胶的制备采用原位释放法^[9]. f 表示 Ca^{2+} 与海藻酸中羧基的摩尔比

$$f = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{COO}^-]} \quad (1)$$

其与凝胶网络的交联密度成比例,是控制凝胶化的因素.具体做法如下,在3 mL海藻酸水溶液中加入0.8 mL一定浓度的乙二胺四乙酸钙(Ca-EDTA)溶液,搅拌均匀;再向溶液加入0.2 mL新配制的葡萄糖酸内酯(GDL)水溶液,最终体系中海藻酸浓度为2 wt%,静置24 h后进行动态粘弹谱测定.Ca-EDTA水溶液和GDL水溶液浓度根据所需的 f 值由工作曲线决定^[9].

Winter和Chambon^[10]在实验中发现,交联体系在凝胶化点附近,体系的储存模量 G' 和损耗模量 G'' 与角频率 ω 有(2)式的关系,

$$G' \propto G'' \propto \omega^n \quad (2)$$

其松弛行为符合

$$G(t) = St^{-n} \quad (3)$$

t 为松弛时间.临界凝胶以凝胶强度 S 和松弛临界指数 n 为特征.凝胶化点的损耗角正切值 $\tan\delta$ 与 ω 无关

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} = \tan\left(\frac{1}{2}n\pi\right) \quad (4)$$

建立了能够方便、准确地决定凝胶化点和松弛临界指数 n 的内插方法.

我们用Rheometrics RFS-II流变仪跟踪了Ca-MLGH试样在海藻酸浓度为 $c_{\text{Alg}} = 2 \text{ wt}\%$ 时凝胶化

* 2006-06-05 收稿,2006-07-13 修稿 国家自然科学基金(基金号 20534020)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: mcztong@scut.edu.cn;

*** 现在暨南大学理工学院

转变动态粘弹谱变化^[11],根据上述方法得到了凝胶化点为 $f = 0.10$, 松弛临界指数 $n = 0.63 \pm 0.09$.

2 动态光散射跟踪钙-海藻酸凝胶化

在动态光散射中,当散射光电场服从 Gauss 统计规律时,归一化的电场-电场自相关函数 $g^{(1)}(t)$ 和归一化的光强-光强自相关函数 $g^{(2)}(t)$ 之间符合 Siegert 关系式

$$g^{(2)}(t) = 1 + |g^{(1)}(t)|^2 \tag{5}$$

利用动态光散射跟踪凝胶化过程的研究表明,在许多凝胶化体系中,例如乙烯基内酰胺与异丁烯酸烯丙酯的交联共聚反应^[12]、明胶在降温过程中的凝胶化^[13],在凝胶化点附近光强自相关函数与松弛时间存在指数关系

$$g^{(2)}(t) - 1 \propto t^{-\mu} \tag{6}$$

但也有报道显示,在裂褶菌素的凝胶化过程中^[14],虽然松弛模量与时间具有指数关系,而动态光散射的结果却表明光强自相关函数与松弛时间不具有指数关系.

Doi 和 Onuki 探讨了高分子溶液和混合物的动态应力和结构的关系^[15],得到动态结构因子 $S(q, t)$ 和动态松弛模量 $G(t)$ 遵循相同的松弛规律,二者与松弛时间具有相同的指数关系

$$g^{(1)}(q, t) \propto S(q, t) \propto G(t) \propto t^{-\beta} \tag{7}$$

其中散射矢量的绝对值

$$q = \frac{4\pi d}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{8}$$

λ_0 是真空中光的波长, d 为介质的折光指数, θ 为测量角度.

由(3)式和(7)式可知,凝胶化点的临界指数 β 与松弛临界指数 n 相等,因此得到

$$n = \beta = \frac{1}{2}\mu \tag{9}$$

我们的动态光散射实验采用德国 ALV 公司的 ALV-5000/EPP 型光散射仪, He-Ne 激光波长 632.8 nm, 功率为 22 mW. 海藻酸水溶液、Ca-EDTA 水溶液和 GDL 水溶液均经过孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤,注入到事先用丙酮蒸汽淋洗除尘的散射池中,静置 24 h 后进行动态光散射测试. 将散射角固定在 90°, 测定了凝胶化转变中体系的光强自相关函数和松弛时间的关系. 对凝胶化点附近的样品测定了不同散射角度下的光强自相关函数和松弛时间的关系. 测定温度为 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.

图 1 给出了散射角为 90°、 $c_{\text{Alg}} = 2 \text{ wt}\%$ 时不同

f 值的钙-海藻酸试样的光强自相关函数的测定结果. 在低 f 值时,体系只有一种松弛模式;随着 f 值的增大,体系的松弛过程逐渐变慢,松弛时间变长;当 f 值较高时, $g^{(2)}(t) - 1$ 的起始值偏离 1, 在所观察的时间尺度内试样已不能完全松弛,说明体系发生了凝胶化,形成了无限大的三维网络结构. 在适当的 f 值,如图 1 中 $f = 0.09 \sim 0.10$, 光强自相关函数与松弛时间存在指数关系,此时体系处于从溶液到凝胶的转变状态. 这也说明在凝胶化点体系没有特征松弛时间,临界凝胶具有自相似的分形结构. 图 1 中的直线由线性拟合得到,直线的斜率给出临界指数 $\mu = 1.2 \pm 0.1$.

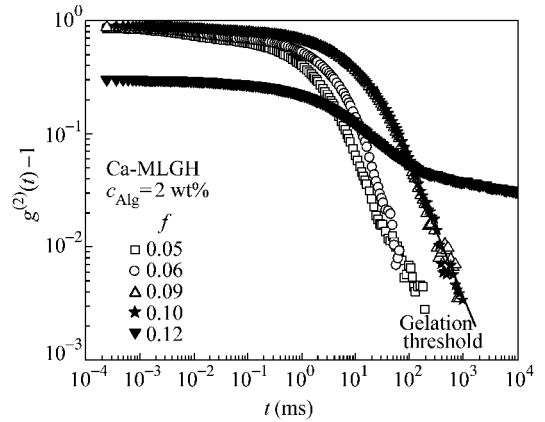


Fig. 1 Time-intensity correlation functions, $g^{(2)}(t) - 1$, for Ca-alginate with indicated f at the scattering angle of 90°

将动态光散射求得的临界指数 μ 与由动态模量求得的临界松弛指数 n 比较可知,该试样凝胶化的临界指数符合 Doi 和 Onuki 的预测(式 9),即 $\mu = 2n$. 动态粘弹谱的松弛模量和动态光散射的光强自相关函数共同表征了体系的松弛行为^[16,17]. 动态光散射也被称为微观流变,临界指数 μ 与粘弹性松弛指数 n 具有相同的物理根源. Shibayama 和 Norisuye 指出临界指数 μ 与松弛指数 n 之间的定量关系还不确定^[18]. Richter 等对 *N*-乙烯基己内酰胺/2-羟乙基异丁酸酯/烯丙基异丁酸酯的自由基交联共聚的研究结果表明式(9)所示的关系不成立 ($n = 0.75$, $\mu = 0.62$, $\beta = 0.31$)^[12]. Boyko 等的研究表明^[19] 在 *N*-乙烯基己内酰胺/3,3-(乙烷-1,1-吩)双(1-乙烯基-2-吡咯烷酮)的自由基交联体系中,临界凝胶的支化程度越大,临界指数 μ 越大.

3 临界指数的散射角度依赖性

在凝胶化点,钙-海藻酸体系的光强自相关函数与松弛时间存在指数关系,在不同的散射角度

下得到了试样在凝胶化点附近的光强自相关函数,结果如图 2 所示,表明临界指数 μ 具有散射角度依赖性.凝胶化点的临界指数 μ 与散射矢量的变化如图 3 所示.随着散射矢量 q 的增大,临界指数 μ 逐渐增大. Ren 等用动态光散射跟踪了明

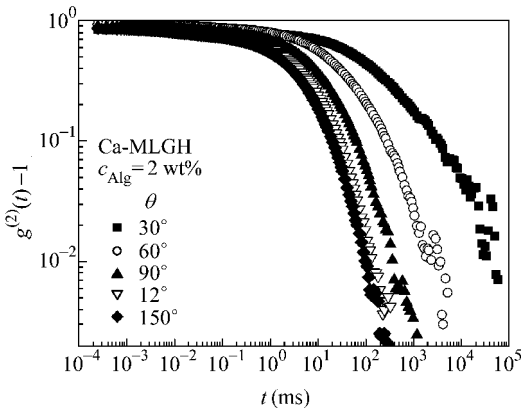


Fig. 2 Time-intensity correlation functions, $g^{(2)}(t) - 1$ Ca-alginate at the gel point ($f = 0.1$) measured at indicated scattering angle θ

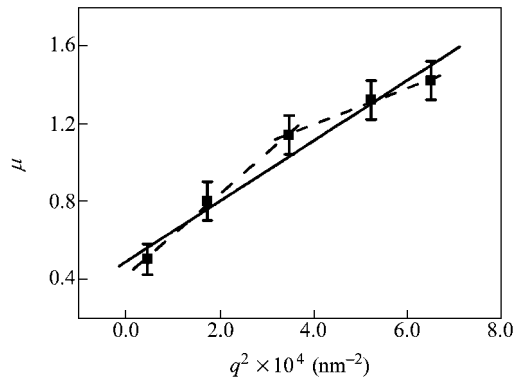


Fig. 3 q^2 dependence of the critical exponent μ

胶在降温过程的凝胶化^[20],得到类似的结果.

如图 3 所示,临界指数 μ 与散射矢量 q^2 的关系可以用直线来拟合,

$$\mu = l^2 q^2 \tag{10}$$

比例常数 l 具有长度单位,经拟合直线的斜率求得 $l \approx 39$ nm.也可采用分段拟合,如图 3 中虚线所示,得 $l = 30$ 和 46 nm,说明 l 值在一定的范围变化.

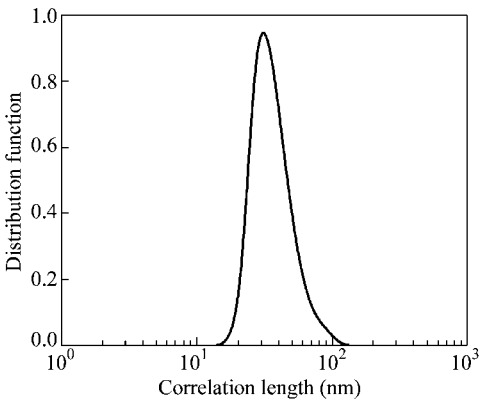


Fig. 4 Correlation length distribution of Ca-alginate critical gel

图 4 是由光强自相关函数得到的临界凝胶的相关长度分布.如图所示,临界凝胶的相关长度约为 30 ~ 50 nm,与 l 一致.在凝胶化点,形成了贯穿整个体系的无限大的分子网络,链段的运动被限制在一定尺度的空间内,这个尺寸与大分子网络的网格尺寸相仿.我们推测 l 与体系的相关长度类似,可以成为是表征临界凝胶的特征物理量.

REFERENCES

1 Ji Minghou(纪明侯). Chemistry of Seaweed(海藻化学). Beijing(北京) Science Press(科学出版社),1997. 231 ~ 251
2 Eiselt P, Yeh J, Latvala R K, Shea L, Mooney D J. Biomaterials, 2000, 21 :1921 ~ 1927
3 Kong H J, Smith M K, Mooney D J. Biomaterials, 2003, 24 :4023 ~ 4029
4 Stokke B T, Draget K I, Smidsrød O, Yuguchi Y, Urakawa H, Kajiwara K. Macromolecules, 2000, 33 :1853 ~ 1863
5 Liu Xinxing(刘新星), Qian Liying(钱丽颖), Shu Tan(舒坦), Lu Lu(鲁路), Tong Zhen(童真). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4) :484 ~ 488
6 Nijenhuis K T. Advances in Polymer Science, 1997, 130 :1 ~ 235
7 Zuo Ju(左渠), Niu Aizhen(牛爱珍), An Yingli(安英丽), He Binglin(何炳林), Ran Shaofeng(冉少峰), Liang Dehai(梁德海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (4) :419 ~ 423
8 Ngai T, Wu C, Chen Y. Macromolecules, 2004, 37 :987 ~ 993
9 Liu X, Qian L, Shu T, Tong Z. Polymer, 2003, 44 :407 ~ 412
10 Winter H H, Chambon F. Journal of Rheology, 1986, 30 :367 ~ 382
11 Lu L, Liu X, Dai L, Tong Z. Biomacromolecules, 2005, 6 :2150 ~ 2156
12 Richter S, Boyko V, Schröter K. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25 :542 ~ 546

- 13 Okamoto M, Norisuye T, Shibayama M. *Macromolecules*, 2001, 34 : 8496 ~ 8502
- 14 Fuchs T, Richtering W, Burchard W, Kaijiwara K, Kitamura S. *Polymer Gels and Networks*, 1998, 5 : 541 ~ 559
- 15 Doi M, Onuki A. *Journal de Physique II*, 1992, 2 : 1631 ~ 1656
- 16 Candau S, Bastide J, Delsanti M. *Adv Polym Sci*, 1982, 44 : 27 ~ 71
- 17 Tanaka T, Hocker L O, Benedek G B. *J Chem Phys*, 1973, 59 : 5151 ~ 5159
- 18 Shibayama M, Norisuye T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2002, 75 : 641 ~ 659
- 19 Boyko V, Richter S. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205 : 724 ~ 730
- 20 Ren S Z, Sorensen C M. *Phys Rev Lett*, 1993, 70 : 1727 ~ 1730

DYNAMIC LIGHT SCATTERING STUDIES OF SOL-GEL TRANSITION IN AQUEOUS ALGINATE SOLUTION INDUCED BY CALCIUM CATIONS

LU Lu, LIU Xinxing, ZENG Fang, TONG Zhen

(*Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

Abstract The sol-gel transition of aqueous alginate solutions induced by calcium cations has been studied by using dynamic light scattering. A critical relaxation was observed near the gel point, which was characterized by the power law of the time-intensity correlation function $g^{(2)}(t) - 1 \propto t^{-\mu}$. The comparison of this critical exponent μ with the critical exponent n for mechanical relaxation obtained with dynamic rheology measurements shows $\mu = 2n$ for the Ca-alginate sol-gel transition. The critical exponent μ was found to be proportional to q^2 , q is the scattering vector, and the proportional coefficient almost equaled to the correlation length of the critical gel.

Key words Alginate, Gelation, Gel point, Critical exponent, Dynamic light scattering