

·研究简报·

聚皂凝胶在溶液中的溶胀-消溶胀研究*

杨亚江

(华中理工大学化学系 武汉 430074)

Jan B. F. N. Engberts

(Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry, University of Groningen,
Nijenborgh 4, 9747 AG, Netherlands)

关键词 聚皂凝胶, pH 敏感性, 溶胀与消溶胀

聚皂是一类疏水改性的聚合物电解质,在其大分子结构中既带有亲水基团又带有疏水基团.通过一定程度的交联,可获得聚皂水凝胶.与近年来颇受关注的智能聚合物水凝胶一样,聚皂凝胶也表现出了相当的环境敏感特性.一般来说,聚合物水凝胶的 pH 敏感特性取决于分子链上所含可离子化的酸性或碱性基团,如羧基、氨基(包括季铵盐基)^[1].目前这类聚合物水凝胶在药物传递方面的应用倍受人们的关注,但是,无论是高分子量的药物还是低分子量的药物,或者是其他生物活性分子,它们与凝胶体系的结合与释放,主要取决于凝胶结构中的亲水-疏水平衡^[2].因而疏水改性的聚皂凝胶正是基于这一考虑而提出来的课题.

关于环境敏感的水凝胶研究有较多文献报道,例如聚(*N,N*-二乙基丙烯酰胺)^[3,4]、聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)^[5,6]以及它们的共聚物^[7]、聚甲基丙烯酸^[8]、聚乙烯醇-醋酸乙烯酯共聚物^[9]、聚(*N*-酰基吡咯烷酮)^[10]、淀粉接枝的聚丙烯腈^[11]、多肽^[12]等均显示了在外部环境刺激下(如 pH、温度、光、电场等)发生体积变化的特性.另外,文献中也有这些凝胶的动力学研究报道,一般来说,这些凝胶多属于亲水性凝胶.虽然有些凝胶的分子结构中含有一定的疏水基团,但碳链较短,疏水作用较弱,其亲水-疏水平衡仍偏向亲水.

近年来,我们在研究疏水改性的聚皂共聚物的基础上^[13~15]合成了共聚二烯丙基胺——*N,N'*-甲基十二烷基二烯丙基溴化铵(PDA-C12)、共聚 *N*-甲基二烯丙基胺-*N,N'*-甲基十二烷基二烯丙基溴化铵(PMDA-C12)以及用硬脂酸疏水改性的共聚四亚乙基五胺-环氧氯丙烷(PTE-C18)等三种疏水改性的聚皂凝胶.这三种聚皂凝胶的共同特点是主链上含有长链烃基(分别为 12 个碳和 18 个碳).这些长链烃基在分子构象中表现出较强的疏水相互作用.本文侧重探讨了这三种凝胶在不同 pH 介质以及不同离子强度溶液中的溶胀和消溶胀行为.它们均表现出不同程度的环境敏感性.其中 PMDA-C12 尤为突出. PMDA-C12 与 PDA-C12 的透射电镜照片显示了二者的凝胶网络结构不同,前者为开放式网络结构,后者为封闭式网络结构.

* 1998-05-22 收稿,1998-07-16 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29574160)

1 原料

N-甲基二烯丙基胺、*N*, *N*'-甲基十二烷基二烯丙基溴化铵是根据文献[16]方法合成. 硫酸(95~97wt%, Merck)、*N*, *N*'-亚甲基双丙烯酰胺(Serva)、过硫酸铵(Acros)、以及二甲亚砜(Aldrich)直接使用市售品. 二烯丙基胺(Acros)、四亚乙基五胺(Aldrich)以及环氧氯丙烷(Aldrich)在使用前经减压蒸馏. 盐酸溶液(30%, Boom B. V.)、溴化钠(UCB)、硬脂酸(Merck)、磷酸(Merck)以及硼酸(Merck)直接使用市售品.

2 合成

2.1 PMDA-C12 凝胶的合成 在 50mL 烧瓶中将 4.537g 的 *N*-甲基二烯丙基胺溶于 8.3g 的蒸馏水中, 在室温、搅拌下滴加 2.09g 的硫酸. 在搅拌 1h 后, 加入 1.64g (0.0046mol)的 *N*, *N*-甲基十二烷基二烯丙基溴化铵, 0.123g 的 *N*, *N*-亚甲基双丙烯酰胺以及 0.08g 的过硫酸铵. 用氮气置换溶液后, 随即注入聚合装置. 该装置为两块 100×100×3mm 的玻璃板, 中间以 ϕ 2.5 的硅橡胶管分隔, 外面用夹子固定. 将该装置放在 70~80℃ 的烘箱中. 聚合时间为 2 天. 所得凝胶浸入 500mL 去离子水中约一周, 每天更换水以充分去除未反应的单体. 根据所用的交联剂的量(wt%), 产物又记为 PMDA-C12(c.1.2% 或 c.1.3%).

2.2 PDA-C12 凝胶的合成 二烯丙基胺的投料量 5g, 水 6.4g, 硫酸 2.58g, *N*, *N*-甲基十二烷基二烯丙基溴化铵 2.06g, *N*, *N*-亚甲基双丙烯酰胺为 0.19g, 过硫酸铵为 0.08g. 合成过程同上. 根据所用的交联剂的量(wt%), 产物又记为 PDA-C12(c.1.2% 或 c.1.3%).

2.3 PET-C18 凝胶的合成 在 100mL 烧瓶中, 将 11.4g 四亚乙基五胺溶于 15mL 的二甲亚砜(DMSO), 在室温下缓慢滴加 6.1g 环氧氯丙烷并预聚 1h, 随后升温至 95℃ 聚合 4h. 聚合物在丙酮中沉淀, 洗涤, 干燥. 将所得聚合物 4g 和 1g 的硬脂酸溶于 20mL DMSO 中. 在氮气氛下于 120℃ 反应 12h. 产物在丙酮中沉淀, 洗涤, 干燥. 将此疏水改性产物 6.22g 溶于 18.6g 水中, 在搅拌下加入 1.18g 的环氧氯丙烷和 4mL 的 10% KOH 溶液. 混合溶液置于同上的聚合装置中约 2 天. 后处理过程同上. 三种凝胶的结构式见 Scheme 1.

3 溶胀与消溶胀的测定

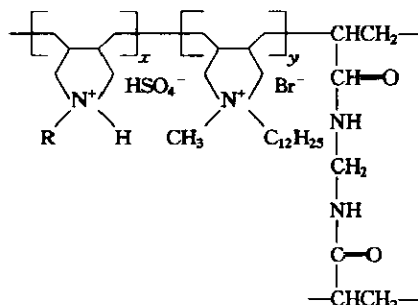
取出已达平衡溶胀的凝胶, 用刀片裁取样品(约 10×10×5mm)若干块并逐一称重. 此样品在室温下干燥 1 天, 然后在减压下干燥 8h 得干凝胶重. 另按文献方法配制不同 pH 值的仿生理缓冲溶液^[17](柠檬酸-磷酸-硼酸)和不同浓度的 NaBr 溶液. 将干凝胶样品浸入 50mL 的不同 pH 值的仿生理缓冲溶液和不同浓度的 NaBr 溶液中 2 天, 并每天用新鲜溶液更换. 取出后用滤纸小心擦干表面的水分并称重. 溶胀率(Swelling ratio)按下式计算:

$$\text{溶胀率} = (W_s - W_d) / W_d \times 100\%$$

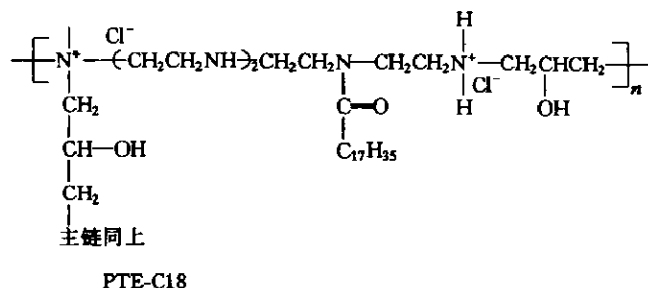
式中 W_s 为平衡溶胀时的重量, W_d 为干凝胶的重量.

4 透射电镜测定

平衡溶胀的样品在液氮中冷冻后在冻干机中干燥并破碎得电镜样品. 仪器为 JEOL 6320F 透射电镜. 加速电压为 2kV, 探头电流为 1×10^{-10} A, 扫描模式为 P2.



式中 $R = \text{CH}_3$ 时, 为 PMDA-C12; $R = \text{H}$ 时, 为 PDA-C12.



Scheme 1

从三种聚皂凝胶的分子结构来看, 它们均为阳离子型聚电解质. 在它们的主链上含有不同程度的疏水基团, 以及以氨基、季铵基为代表的碱性亲水基团. 这就从分子结构上提供了凝胶对 pH、离子、直流电场(另文探讨)等环境敏感性的驱动力. 图 1 为三种凝胶在不同 pH 值的缓冲溶液中的溶胀行为. 总体来看, 三种聚皂凝胶在酸性缓冲溶液中均表现了较高的溶胀率. 这主要是因为它们均含有较强的碱性亲水基团. 当 pH 值超过 8 以后, 除 PTE-C18 外, 另两种凝胶的溶胀率明显下降. 其中尤以 PMDA-C12(c. 1.3%) 更为突出. PTE-C18 由于主链上可离子化基团相对 PMDA-C12 和 PDA-C12(后者在每个链节上均有带电荷基团)较少, 故对 pH 的敏感性较差. 但由于该凝胶带有较长碳链的疏水基团, 应对温度变化有较强的敏感性(对此另文探讨). 凝胶对 pH 变化的敏感性, 可从静电效应来考察. 对于含碱性基团的聚合物来说, 当介质溶液为酸性时, 平衡离子与溶液中质子作用, 聚合物主链因静电斥力易形成伸展的构象. 因此凝胶迅速溶胀. 反之, 当介质溶液为碱性时, 聚合物主链构象处于紧缩状态, 导致溶胀率下降. 图 2 关于溶胀随时间的变化曲线也证明了这一点. PDA-C12 凝胶在不同 pH 缓冲溶液中的溶胀率虽有差别, 但达到基本平衡溶胀的时间大约在 2h 内完成. 从实验现象看, 凝胶在酸性缓冲溶液中表现出较高的溶胀率, 在 pH 12 的缓冲液中溶胀率较低. 而且随时间延长略有下降, 这可能是在强碱性条件下, 凝胶主链的紧缩构象进一步加强.

环境敏感凝胶于一般聚合物凝胶不同之处, 在于当外界条件改变时应有明显的响应. 就溶胀率研究来说, 同一样品在酸性介质中溶胀后, 当转入碱性介质中后应立即体现出消溶胀的特性. 图 3 为三种凝胶的溶胀-消溶胀敏感性研究. 当已在 pH 值为 7 的缓冲溶液中平衡溶液的凝胶样品被置于 pH 值为 12 的缓冲溶液中, PMDA-C12 与 PDA-C12 立即发生消溶胀. 其中 PMDA-C12(c. 1.3%) 在 2h 后基本达到消溶胀的谷底. 其溶胀率从开始时的 94% 降到 10%. 从现象上看, 凝胶由开始时的半透明溶胀态转变为不透明的固态, 并伴

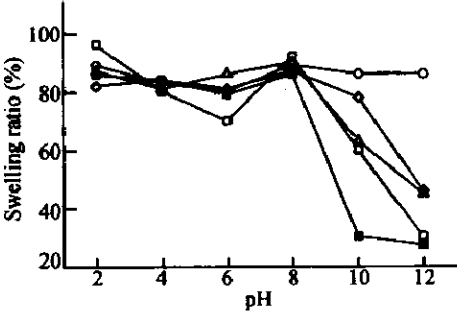


Fig. 1 The swelling ratio of polysoap hydrogels in different pH buffers
○ PTE-C18;◇ PMDA-C12(c. 1.2%);△ PDA-C12(c. 1.3%);□ PDA-C12(c. 1.2%);■ PMDA-C12(c. 1.3%)

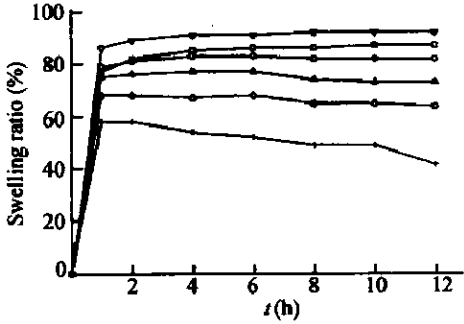


Fig. 2 The swelling kinetic curves for PDA-C12(c. 1.3%) in different pH buffers
+ pH 12;◇ pH 10;▽ pH 8;△ pH 6;○ pH 4;
□ pH 2

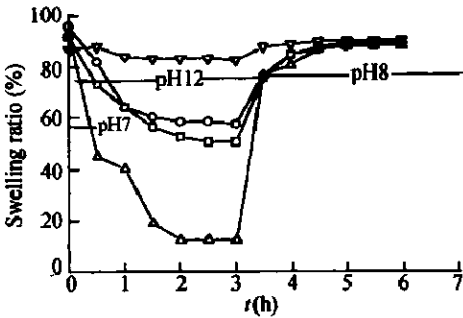


Fig. 3 The sensitivity of (de) swelling for polysoap gels in pH 12 and pH 8 buffers
△ PMDA-C12(c. 1.3%);□ PDA-C12(c. 1.3%);
○ PDA-C12(c. 1.2%);▽ PTE-C18

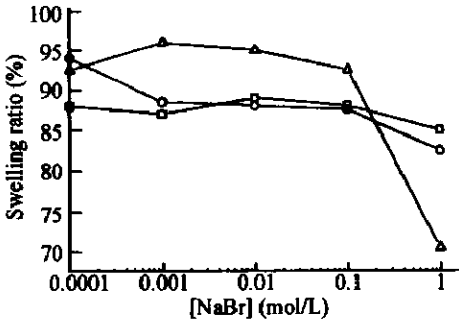


Fig. 4 The swelling ratio of polysoap gels as a function of ionic strength in NaBr solution
○ PMDA-C12 (c. 1.3%); □ PTE-C18; △ PDA-C12 (c. 1.3%)

随有强烈的体积收缩.在消溶胀过程达到平衡时(约 3h),迅速取出凝胶样品并置于 pH 置为 8 的缓冲溶液中.此时凝胶又开始恢复溶胀过程且十分迅速,也几乎是在 2h 左右基本达到开始时的溶胀率.这一溶胀-消溶胀过程典型地体现了凝胶对外界条件变化时具有敏感响应.同样,PTE-C18 没有这种敏感响应.PMDA-C12 与 PDA-C12 的敏感响应机理,从静电效应的观点看,可归因于带电荷基团之间的静电斥力.从疏水效应的观点来看,当凝胶处于碱性溶液中时,其分子构象为紧缩形态,疏水基团在疏水相互作用下,易发生分子间(内)的聚集.这种疏水相互作用的本质是将那些物理吸附的水因疏水基团的聚集而排斥出去.至于 PDA-C12(c. 1.3%)表现出的突出敏感性,根据 Flory-Huggins 高分子凝胶理论,凝胶的溶胀特性是与其交联度有关.但交联度不能太高,否则凝胶网络因应力产生较强的弹性收缩,阻止网络向三维空间伸展.

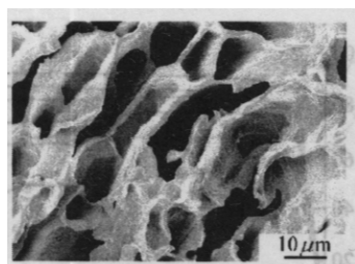


Fig. 5 SEM micrograph of PDA-C12 gel

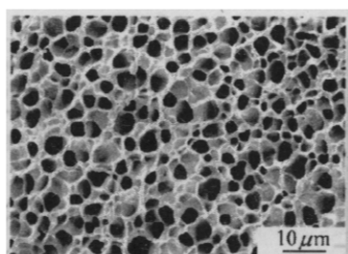


Fig. 6 SEM micrograph of PMDA-C12 gel

图 4 是三种凝胶的溶胀率在不同离子强度溶液中均有一定的响应. 但 PDA-C12 在离子强度大于 0.1 mol/L 时, 其响应更为明显. 对于这类在主链上带有电荷的离子型凝胶来说, 介质溶液中的离子种类、强度势必影响凝胶的溶胀特性. 一般来说, 这种响应取决于离子与聚合物的缔合状态, 以及凝胶组成与溶剂(水)的亲水性^[18]. 由于凝胶网络中存在可迁移的平衡离子, 为满足电中性的条件, 它们难以自由扩散到外部溶液中, 因而凝胶就象一个平衡离子不能通过的半透膜. 在其两侧产生渗透压. 根据 Donnan 的渗透压平衡理论, 溶液中可迁移离子浓度的增加将导致渗透压降低^[19], 引起凝胶体积收缩. 另一方面, 从凝胶结构看, PDA-C12 的亲水性相对 PMDA-C12 稍强, 这也是 PDA-C12 对离子强度的响应比较明显的原因.

图 5 和图 6 分别为 PDA-C12 和 PMDA-C12 的扫描电镜(SEM)照片. 从结果来看, 两种凝胶明显地形成了两种不同的微孔结构. 在同一放大倍数下($10 \mu\text{m}$), PDA-C12 的凝胶网络结构是封闭式的小微孔, 而 PMDA-C12 则形成了开放式的大微孔. 产生这一差别的主要原因, 看来只能归结于二者的分子结构, 除了后者在氮原子上多一个甲基外, 可能还与该单体在共聚物链结构中所占份数有关. 无论如何, 这种实际上的微观差别也可反过来说明 PMDA-C12 在 pH 缓冲溶液中的高度敏感性. Kaneko 等在研究一种梳状接枝的聚异丙基丙烯酰胺凝胶时指出, 未经梳状接枝的凝胶在消溶胀时形成一层致密的表层, 导致消溶胀的响应变慢^[20]. 与此类似, 开放式的大微孔结构显然难以形成致密的表层, 因而其溶胀与消溶胀的响应较快.

REFERENCES

- 1 Peppas N A. *J Colloid & Interface Sci*, 1997, 2: 531~537
- 2 Vazquez B, Gurruchaga M, Goni I, San Roman J. *Biomater*, 1997, 18: 521~526
- 3 Ilavsky M, Hrouz J, Havliek I. *Polymer*, 1985, 26: 1514~1518
- 4 Freitas R F S, Cussler E. *Separation Sci Techn*, 1987, 22: 911~919
- 5 Mukae K, Bae Y H, Okano T, Kim S W. *Polym J*, 1990, 22: 206~217
- 6 Freitas R F S, Cussler E. *Chem Eng Sci*, 1987, 42: 97~103
- 7 Katayama S, Hirokawa Y, Tanaka T. *Macromol*, 1984, 17: 2641~2643
- 8 Siberberg A, Eliassaf J, Katchalsky A. *J Polym Sci*, 1957, 23: 259~261
- 9 Nord F F, Bien M, Timasheff S N. *J Am Chem Soc*, 1951, 73: 289~292
- 10 Abe T, Egawa H, Ito H, Nitta A. *J Appl Polym Sci*, 1990, 40: 1223~1235
- 11 Castel D, Ricard A, Audebert R. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39: 11~29
- 12 Fissi A, Houben J L, Rosato N, Lopes S, Pieroni O, Ciardelli F. *Makromolekul Chem Rapid Commun*, 1982, 3: 29~35

- 13 Yang Y J, Engberts J B F N. *J Org Chem*, 1991, 56: 4300~4304
- 14 Yang L J, Yang Y J. *Chinese J Polym Sci*, 1998, 16: 164~169
- 15 Chen Shunqing(陈顺清), Yang Yajiang(杨亚江). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 1998, 14: 380~384
- 16 Wang G J, Engberts J B F N. *J Org Chem*, 1994, 59: 4076~4081
- 17 Hariharan D, Peppas N A. *Polymer*, 1996, 37: 149~161
- 18 Kudo S, Konno M, Saito S. *Polymer*, 1993, 34: 2370~2373
- 19 Ricka J, Tanaka T. *Macromol*, 1984, 17: 2916~2921
- 20 Kaneko Y, Sakai K, Kikuchi A. *Macromol Symp*, 1996, 109: 41~53

SWELLING BEHAVIOUR OF POLYSOAP HYDROGELS

YANG Yajiang

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

Jan B. F. N. Engberts

(*Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry,
University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, Netherlands*)

Abstract Novel types of polysoap hydrogels based on hydrophobically modified polyelectrolytes crosslinked with *N,N*-methylenebisacrylamide were prepared by free radical polymerization at 70~80°C in aqueous solution with ammonium persulfate as initiator. The swelling behaviour of the polysoap hydrogels was studied by immersion of the gels in buffered solution at various pHs and ionic strength. It was found that the structure of the polysoap backbone influenced the pH-dependent swelling and deswelling. The swelling process is reversible after repeating cycles of swelling and deswelling by the change of pH in appropriate buffered solutions. SEM photographs of polysoap gels indicated that the network structures were characterized with regard to an open, large porous and a close, small porous structures in the polysoap hydrogels.

Key words pH-Sensitive polysoap hydrogels, Swelling and deswelling behaviour, Ionic strength