

氯化钠相转变 *K*-型卡拉胶/聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 共混凝胶的辐射合成及性质研究*

张艳群 哈鸿飞**

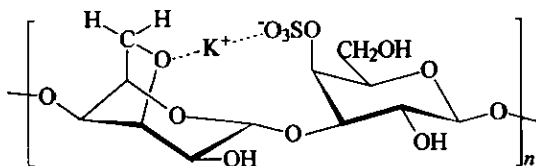
(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘 要 用 γ 辐射技术合成了 *K*-型卡拉胶(KC)与聚 *N*-异丙基丙烯酰胺共混凝胶(Blend gels). 合成产物透明,有弹性和较好的力学强度. 对不同条件下共混凝胶性能的测定结果表明,所形成的共混凝胶有明显的氯化钠相转变性质,也保持了聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)特有的温度敏感性(LCST 为 34℃).

关键词 *K*-型卡拉胶(KC), *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM), 共混水凝胶, 温度敏感, 辐射合成, 氯化钠相转变

环境敏感性水凝胶是当前研究得非常广泛的一类水凝胶. 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是这类水凝胶的一个典型代表^[1,2]. 作为一种非离子型水凝胶, PNIPAM 凝胶不仅具有典型的温度敏感性而且还具有氯化钠相转变性(Sodium chloride-induced phase transition phenomenon). 这类水凝胶在生物医学领域和智能化药物缓释体系的应用日益受到重视. 它的缺点是在溶胀状态下过于柔软,难以定型. 为加强其机械强度,与其它单体组成共混凝胶、互穿网络共聚物(IPN)凝胶等就是一个较理想的途径.

K-型卡拉胶(Kappa-carrageenan)是卡拉胶的一种,是 *D*-半乳糖-4-硫酸盐和 3,6-脱水-*D*-半乳糖的交替共聚物,其结构式如下:



KC 胶可溶于 80℃ 左右的热水中,降至室温后即形成一种物理交联的凝胶. 该交联网络通过氢键、偶极力、离子相互作用而保持相对稳定形态. Makuuchi 等曾将 KC 胶与聚氧乙烯或 *N*-乙烯基吡咯烷酮(*N*-VP)共混在一定剂量 γ 射线辐射下改善了性能^[3,4].

本文用 γ 射线辐射技术将具有物理网络结构和解离集团的 KC 与环境敏感性的 NIPAM 制成共混凝胶,不仅保持了 PNIPAM 凝胶的温度敏感性,而且从其溶胀动力学曲线的反常趋势确定了其氯

化钠相转变的特征.

1 试验部分

1.1 试剂及主要仪器设备

K-型卡拉胶(KC WG-115)(Copenhagen Pectin A/S, Denmark); *N*-异丙基丙烯酰胺(化学纯,日本 Kishita 有限公司); *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(Bis, 化学纯,北京化工厂); 氯化钾(化学纯,北京化工厂); 强度测定仪(自制); Co-60 γ 射线辐射源(北京大学技术物理系); pH^S-3 型酸度计(上海第二分析仪器厂); EDCL 型氯离子电极(上海电光仪器厂).

1.2 实验方法

1.2.1 KC/NIPAM 共混凝胶的制备 准确称取质量百分比浓度为 5% 的 KC、5% 的 NIPAM 和 0.1% 的交联剂(Bis)以及一定摩尔浓度(0.01 ~ 0.05 mol/L)的 KCl 固体,放入带密封圈的样品瓶中,加入二次去离子水,搅拌均匀盖紧瓶盖,在 100℃ 的烘箱中保温溶解 2 h,形成澄清透明略带黄色溶液. 然后移取一定量的样品溶液到内径是 18 mm 的玻璃管中,除去气泡,用封口胶封口,室温下在 Co-60 γ 源辐照合成共混凝胶.

1.2.2 凝胶强度的测定 将辐照交联好的凝胶切成直径 18 mm、高度 12 mm 的圆片,在自制的强度测定仪上测定凝胶强度. 通过在凝胶上加载一定重量的砝码使其被压缩,每个凝胶被压缩的相对量,即凝胶原始高度减去凝胶被压缩后的高度除以凝胶原始高度 $\frac{L_0 - L}{L_0}$ 可反映凝胶强度的大小,每个样品测两组,取三个方向上的平均值作为

最终结果. 自制凝胶强度测定仪示意图见图 1.

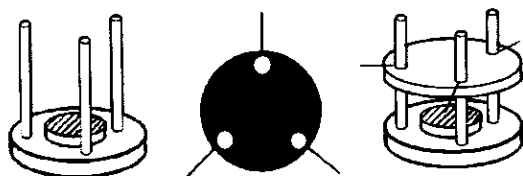


Fig. 1 Sketch of device of measuring gel strength

1.2.3 KC/NIPAM 共混凝胶溶胀行为的测定 将辐照好的凝胶切成直径 18 mm、6 mm 高的圆片, 在 50℃ 抽真空的干燥箱中干燥到恒重 (M_d), 然后将恒重的凝胶放入三级水中溶胀到质量不再变化 (M_e), 测平衡溶胀度 (Equilibrium degree of swelling, EDS) $EDS = M_e/M_d$.

1.2.4 测不同温度下的溶胀曲线 将辐照好的凝胶同上处理, 在不同温度下使其溶胀, 最初 0.5 h 取出一次测其重量 M_t , 待 M_t 变化缓慢以后每一小时或更长时间测其质量, 用 t 对 $(M_t - M_0)/M_0$ 作图得溶胀曲线, 最后质量不变时的 $(M_e - M_0)/M_0$ 为不同温度下的平衡溶胀度 EDS.

1.2.5 溶液中 Cl^- 离子浓度的测定 将辐照好的凝胶干燥处理后, 在不同温度下一定体积的溶液中使其溶胀, 同时用氯离子电极测量溶液中的氯离子浓度.

2 结果与讨论

2.1 KCl 对 KC 水凝胶的凝胶强度及溶胀行为的影响

含有不同 KCl 浓度的 KC 水凝胶的凝胶强度和溶胀行为变化如图 2 所示. 从图 2 中可以看出 KC 水凝胶的凝胶强度随着 KCl 的引入而明显提高, 纯的 KC 凝胶大约可以被压缩 50%, 而含有 0.05 mol/L KCl 的 KC 凝胶则只能被压缩 25% 左右. KCl 浓度越高, 被压缩的量越小, 凝胶强度也越大. 另一方面 KCl 浓度的增加使 KC 凝胶的溶胀性能显著下降, 尤其是当 KCl 浓度超过 0.1 mol/L 时, 下降尤其显著. 这是因为在 KC 凝胶中, K^+ 通过离子间相互作用使 KC 交联, 起到了桥梁作用^[4]. KCl 的引入增加了这种桥梁, 使网络更加紧密, 凝胶强度增加了, 但同时水分子也更难进入了, 从而降低了溶胀性. 对比两条曲线可以看出, 当 KCl 浓度低于 0.1 mol/L 时, KC 凝胶的溶胀性很好而力学性能也有显著提高. 因此适当加入

KCl 对 KC 水凝胶无疑是个提高凝胶强度而又不损害溶胀性能的好方法.

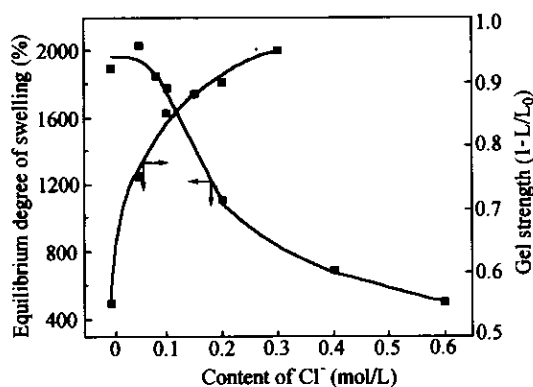


Fig. 2 Effect of Cl^- on KC/NIPAM gel

2.2 共混凝胶氯化钠相转变性

实验中, 我们发现该共混凝胶是一种氯化钠相转变型的凝胶. 图 3 和 4 分别是共混凝胶在 25、30、33 和 35、40、45℃ 的溶胀动力学曲线. 对于大多数凝胶来说, 在溶胀过程中凝胶质量会随溶胀时间的增加而增大, 直至平衡, 因此溶胀曲线在最后以一个平台结束. 但该共混凝胶只有在溶胀温度低于 35℃ 时, 溶胀过程才如上所述, 如图 3. 在溶胀温度超过 35℃ 时溶胀曲线则以峰曲线形式出现, 即当凝胶溶胀到一段时间后共混凝胶会迅速收缩, 最后趋于平衡. 这种反常的溶胀现象可以通过 Park 和 Hoffman 等^[5] 提出的氯离子引发 PNIPAM 发生相转变的结果, 即特定浓度的 Cl^- 离子会引发 PNIPAM 的相转变得到解释. 这种氯化钠引发的相转变实质上是 Cl^- 离子浓度变化引发的, 本工作考虑到 KC 分子间是以 K^+ 离子为键桥, 因此使用的是 KCl 而不是 NaCl, 得到同样的相转变现象. 因此亦可称为氯化钠相转变体系.

实验中在凝胶开始溶胀时, 溶液中无 Cl^- , 当溶胀一段时间后, 由于水分子的进入和温度的影响使共混凝胶中的少数 KC 物理网络被破坏, 从而导致少量 KCl 中的 Cl^- 扩散到水溶液中, 当溶液中的 Cl^- 浓度超过一定值时, 共混凝胶会立即发生相转变, 使凝胶中的水分迅速减少, 表现为凝胶收缩, 如图 4 所示.

2.3 不同温度下体系氯化钾浓度的测定及对 Cl^- 极限浓度的影响

通过测定共混凝胶溶胀过程中从体系中释放出来的 Cl^- 浓度, 进一步验证 Cl^- 对共混凝胶溶胀的影响. 图 5 是共混凝胶分别于 35、40、45℃ 溶胀

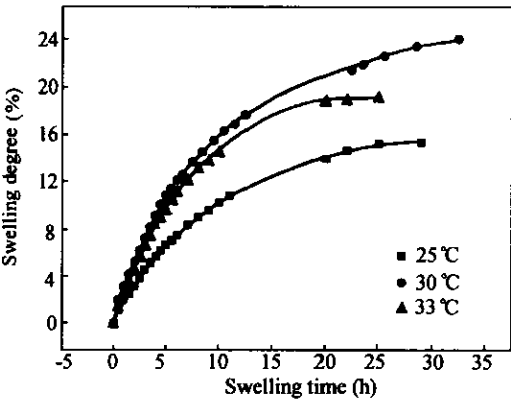


Fig. 3 Swelling curve of KC/NIPAM gel (1)

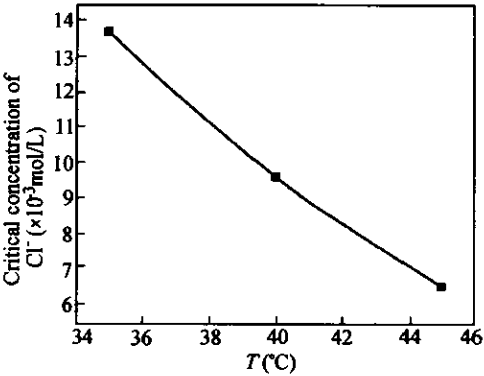


Fig. 6 Critical concentration of Cl^- of different temperatures

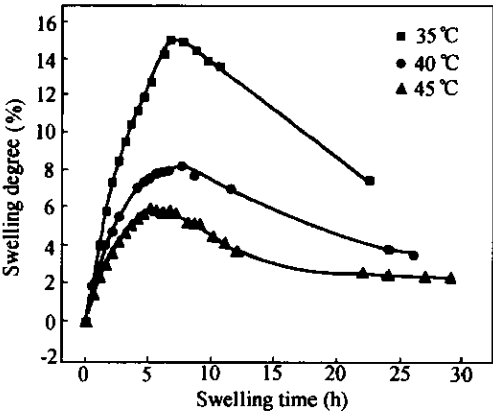


Fig. 4 Swelling curve of KC/NIPAM gel (2)

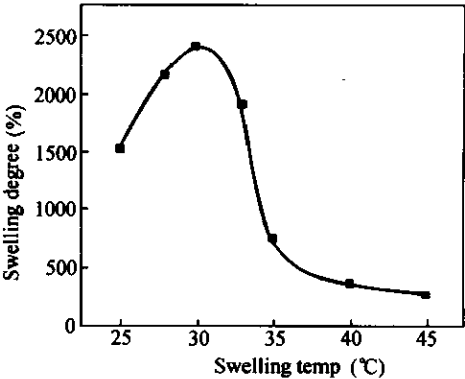


Fig. 7 Thermo-responsibility curve of KC/NIPAM gel

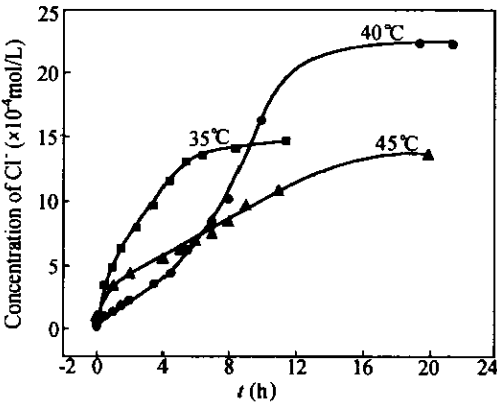


Fig. 5 Release of Cl^- from gels

时 Cl^- 的释放曲线.图中表明在溶胀过程中,氯化钾不断从凝胶中释放出来,溶液中的氯离子浓度逐渐增大,最后逐渐趋于平衡.比较图 4 和图 5 可以得出不同温度下共凝胶的临界 Cl^- 浓度.而且从图 6 中的临界浓度和溶胀温度的关系中可以看出,极限浓度随溶胀温度的上升而下降.这充分

解释了为什么共凝胶在 35、40、45℃时发生了相转变而在 25、30、33℃没有此现象.因为当温度低于 PNIPAM 的 LCST 时,所需要的发生相转变的 Cl^- 浓度要高的多,体系释放出来的 Cl^- 浓度达不到所需要的值,从而难以发生相转变.而当温度高于 PNIPAM 的 LCST 时,则只需少量的 Cl^- 即可使凝胶发生相转变.

2.4 共凝胶的温度敏感性

PNIPAM 是典型的温度敏感性的水凝胶,其 LCST 在 32 ~ 33℃左右.为了提高 PNIPAM 的机械强度,我们在其中加入了 KC 和 KCl 以形成共凝胶.由图 3 和图 4 的共凝胶的溶胀曲线可以得到图 7 的温度敏感曲线.从图中可以看出,共凝胶的 LCST 大约是 34℃.图中的 25℃和 28℃的 EDS 低于 30℃的 EDS,这可能是由于 30℃时,一部分 KC 分子的物理交联被打破,使水分子更容易进入凝胶,而随后的 EDS 的下降则是由于 NIPAM 对于温度的特殊敏感性引起的.

REFERENCES

- 1 Gutowska A, Bae You Han, Jacobs H, Jan Feijen, Kim Sung Wan. *Macromolecules*, 1994, 27: 4178 ~ 4175
- 2 Okano T, Bae Y H, Jacobs H, Kim S W. *Journal of Controlled Release*, 1990, 11: 255 ~ 265
- 3 T-Aranilla C, Yoshii F, Dela Rosa A M, Makuuchi K. *Radiat Phys Chem*, 1999, 55: 127 ~ 131
- 4 Zhai Maolin, Ha Hongfei, Yoshii F. *Radiat Phys Chem*. 2000, 57: 459 ~ 464
- 5 Park T G, Hoffman A S. *Macromolecules*, 1993, 26: 5045 ~ 5048

RADIATION SYNTHESIS AND PROPERTIES OF KAPPA-CARRAGEENAN-POLY(*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE) HYDROGEL BLENDS

ZHANG Yanqun, HA Hongfei

(*Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract A hydrogel blend composed of kappa-carrageenan (KC) and poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) was prepared by γ -irradiation. The blend gel prepared by this method was transparent, elastic and exhibited better mechanical strength. The measurement of gel properties showed that the hydrogel blend had the sodium chloride-induced phase transition behavior. The release kinetics curves of Cl^- in swelling system and the relationship between the Cl^- induced phase transition concentration and swelling temperature proved the conclusion. Meanwhile, the typical thermosensitive feature of PNIPAM was also preserved.

Key words Radiation synthesis, Kappa-carrageenan (KC), Poly(*N*-isopropylacrylamide), Blend gel, Sodium chloride-induced phase transition