

· 研究简报 ·

温敏凝胶体积相转变温度的压敏性*

钟 兴 王宇新 王世昌 **

(天津大学化学工程研究所, 天津, 300072)

金曼蓉

(天津第二医学院药理学系, 天津, 300203)

关键词 N-烷基丙烯酰胺凝胶、体积相转变、温度敏感性、压力敏感性

环境敏感性凝胶(交联聚合物)在生化分离、固定化酶、化学传感器等领域有广泛的潜在用途,其研究十分活跃.继pH敏^[1],溶剂组成敏^[2],电场敏^[3]、温敏^[4]及光敏^[5]等凝胶的发现之后,最近Lee等人^[6]又发现了聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPA)凝胶的压力敏感性.因为PNIPA凝胶是具温敏性的,所以寻找凝胶压敏性与温敏性间的联系将很有意义.为此我们研究了压力对聚N-正丙基丙烯酰胺(PNPPA)、聚N,N-二乙基丙烯酰胺(PNDEA)及PNIPA三种温敏凝胶溶胀性的影响,发现了PNPPA和PNDEA凝胶的压敏性,并发现这三种温敏性凝胶的压敏性均是其相转变温度随压力改变的结果.本文还测定了以上三种凝胶在体积相转变过程中的热效应和体积效应,通过热力学分析,证实了凝胶温敏性与压敏性的内在联系,提出了压力与温敏胶体积相转变温度的关联式,对温敏凝胶的压敏特性进行了讨论.

我们采用反相悬浮聚合法制得珠状凝胶颗粒(粒径约为1mm),详细步骤同文献[7].凝胶的单体浓度均为8%,交联度均为2.4%.NIPA、NNPA及NDEA单体均由天津第二医学院药理学系合成并提供.

凝胶观测池主体为不锈钢圆筒,上、下压盖开有石英玻璃窗.观测池的整体浸入恒温水浴中,温控精度为 $\pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$.池内压力通过与之相连的活塞式压力计(JS-6型)来改变,控制精度为 $0.3 \times 10^5\text{ Pa}$.凝胶体积或溶胀度(定义为凝胶溶胀后体积与干凝胶体积之比)系采用带标尺的显微镜透过石英玻璃窗读出凝胶粒径,经计算得到.

凝胶发生体积相转变过程中的热效应 ΔH 和体积效应 ΔV 分别由差示扫描量热仪和稀释膨胀仪测定.

在不同压力下,测定了三种温敏凝胶的平衡溶胀度随温度的变化.三种凝胶的溶胀曲线具有相似的形状. PNDEA凝胶的溶胀曲线示于图1,与常压下的溶胀曲线比较压力增大造成溶胀曲线的最显著变化是体积相转变温度(溶胀曲线水平段对应温度)略有升高.三种凝胶体积相转变温度的增量 ΔT_c 随压力的变化示于图2(常压下相转变温度分别为 $T_{c, \text{PNIPA}} = 35.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{c, \text{PNPPA}} = 24.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{c, \text{PNDEA}} = 29.7\text{ }^{\circ}\text{C}$).

* 1993年3月1日收到; ** 通讯联系人

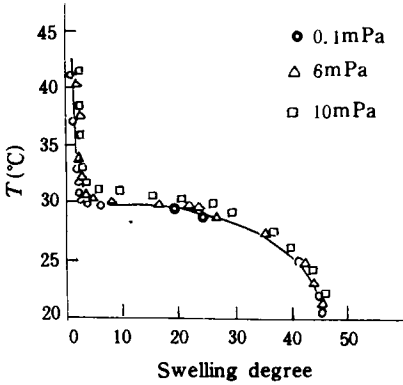


Fig. 1 The effect of pressure on the swelling characteristics of PNDEA gel

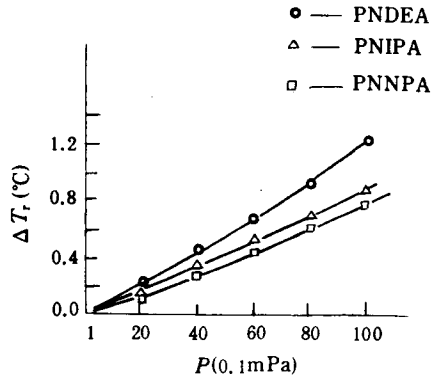


Fig. 2 The relationship between pressure and ΔT_r of gels

从图 1 还可以看到, 随压力的增加, 溶胀曲线略向右移, 即溶胀度略有增加. PNNPA 及 PNIPA 凝胶的溶胀曲线随压力亦有相同的变化.

已有研究表明^[8], 温敏凝胶因温度上升而发生坍塌与相同聚合物(未交联)溶液在升温时产生的相分离具有相同的机理, 凝胶的体积相转变温度 T_r 与聚合物溶液的低临界溶解温度(LCST)对应, 有时二者十分接近. 如 PNIPA 凝胶的体积相转变温度与 PNIPA 溶液的 LCST 均在 35 °C 左右(如图 3 所示). 据此, 我们在 Prigogine^[9]提出的压力与聚合物溶液临界溶解温度的关系的基础上, 得到压力与凝胶体积相转变温度的关系式:

$$\frac{dT_r}{dp} = \frac{T_r (\partial^2 v / \partial X^2)_{T,P}}{(\partial^2 h / \partial X^2)_{T,P}} \quad (1)$$

式中 T_r 为凝胶体积相转变温度, X 为凝胶网络的摩尔分数, v 和 h 分别为摩尔体积和摩尔焓. 按 Scott^[10] 的理论, $(\partial^2 v / \partial x^2)_{T,P} / (\partial^2 h / \partial x^2)_{T,P}$ 可简化为 $\Delta V / \Delta H$, 上式变为:

$$\frac{dT_r}{dp} \approx \frac{T_r \Delta V}{\Delta H} \quad (2)$$

式中 ΔV 和 ΔH 即前述的体积效应和热效应. 设 ΔV 和 ΔH 为常数, 积分上式可得:

$$\Delta T_r = CT_r^0 \left[\exp\left(\frac{\Delta V}{\Delta H} (p-1)\right) - 1 \right] \quad (3)$$

其中 C 为用来修正压力对 ΔV 和 ΔH 的影响的参数, T_r^0 为常压下的体积相转变温度. 由上式及 ΔV 、 ΔH 实验值计算得到的 ΔT_r 与实测的 ΔT_r 值(图 2)的比较示于图 4.

在不同温度下, PNDEA 与 PNNPA 凝胶溶胀度的压力依赖性示于图 5 和图 6. 我们注意到在绝压 0.1 — 10 MPa 的范围内, 只是在常压相转变温度附近(靠上)的一个较窄区域内, 三种凝胶才呈明显的压敏性, 其中 PNIPA 凝胶呈压敏性的条件与 Lee 等^[6] 的最初发现结果相同. Lee 及 Marchetti 等^[11] 将凝胶溶胀度的压力依赖性归结为凝胶相

与溶剂相自由体积改变的结果. 然而实验(图 1、2)及理论(式 3)均表明: 三种凝胶之所以表现出明显的压敏性, 首先是因为它们具有温敏性; 另外还因其相转变温度随压力的增加而有所升高, 于是, 当温度不变时, 如果常压下处于收缩态的凝胶因为压力的增加而使其所处温度低于相转变温度的话, 凝胶将发生大幅度的溶胀.

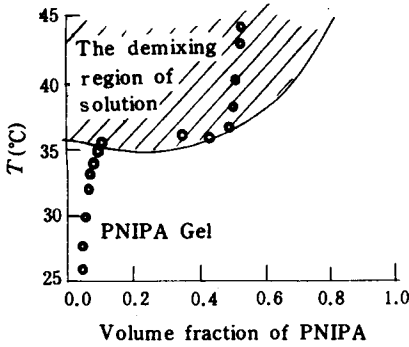


Fig. 3 The relationship between temperature and the volume fraction of PNIPA gel or PNIPA solution

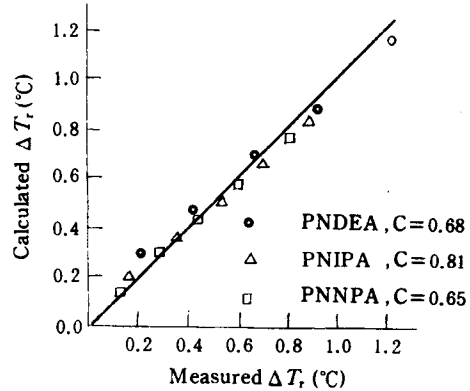


Fig. 4 The comparison between calculated ΔT_r and measured ΔT_r

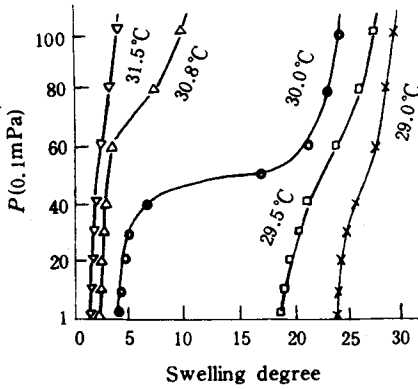


Fig. 5 The pressure sensitivity of PNDEA gel at various temperatures

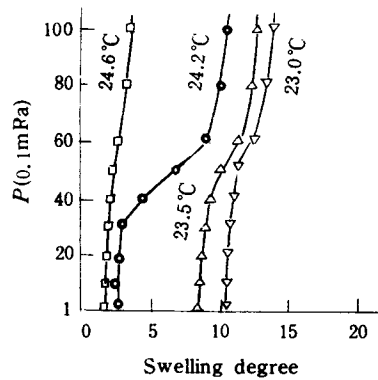


Fig. 6 The pressure sensitivity of PNNPA gel at various temperatures

Marchetti 等的理论^[11] 似乎更适用于解释各种温度条件下凝胶溶胀度随压力改变而发生的小幅度变化(如图 5、6 中两侧的曲线). 因为压力增大使溶剂和凝胶自由体积的减少不会很大, 所以为弥补因自由体积减少所致体系熵减小而发生的凝胶溶胀应不需很大. 但关于这一点尚缺乏进一步的理论和实验证明. 压敏凝胶的理论和应用研究我们正在进行当中.

致谢 本文得到中科院植物研究所施定基研究员的多方指导. 此项研究得到天津市 21 世纪青年自然科学基金的部分资助.

参 考 文 献

- [1] Tanaka, T., *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, *40*, 820
- [2] Tanaka, T., *Sci. American*, **1981**, *244*, 110
- [3] Tanaka, T., Nishio, I., Sun, S. T., Shizue, U. N., *Science*, **1982**, *218*, 467
- [4] Hoffman, A. S., Afrassiabi, A., Dong, L. C., *J. Contr. Rel.*, **1986**, *4*, 213
- [5] Tanaka, T., and Suzuki, A., *Nature*, **1990**, *346*, 345
- [6] Lee, K. K., Marchetti, M., McHugh, M. A., Cussler, E. L., *Chem. Eng. Sci.*, **1990**, *45*, 766
- [7] 何其维, 孙以实, 佟水心, 周啸, 离子交换与吸附, **1990**, *6*, 418
- [8] Saito, S., *J. Chem. Eng. Japan*, **1989**, *22*, 215
- [9] Prigogine, I., Defay, R., *Chemical Thermodynamics*, London, Green & Co. Ltd., **1954**
- [10] Myers, D. B., Smith, R. A., Katz, J., Scott, R., *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*, 3341
- [11] Marchetti, M., Prager, S., and Cussler, E. L., *Macromolecules*, **1990**, *23*, 3445

PRESSURE SENSITIVITY OF VOLUME PHASE TRANSITION TEMPERATURE OF TEMPERATURE-SENSITIVE GELS

ZHONG Xing, WANG Yuxin, WANG Shichang, JIN Manrong

(Chemical Engineering Research Center, Tianjin University, Tianjin, 300072)

ABSTRACT

The effect of pressure on the swelling of three different temperature-sensitive gels was studied. The gels used were poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPA), poly(N-n-propylacrylamide) (PNNPA) and poly(N,N-diethylacrylamide) (PNDEA). It was found that both PNNPA gel and PNDEA gel are pressure sensitive, as PNIPA gel is, in a special region of temperature, and that this phenomenon is caused by the variation of their volume phase transition temperature with pressure.

Key words N-alkylacrylamide gels, Volume phase transition, Temperature sensitivity, Pressure sensitivity