

·研究简报·

壳聚糖·聚丙烯酸配合物半互穿聚合物网络膜及其 对 pH 和离子的刺激响应*

李文俊 王汉夫 卢玉华 汪志亮 钟伟

(复旦大学高分子科学系聚合物分子工程开放实验室 上海 200433)

关键词 高分子间配合物, 互穿聚合物网络(IPN), 水凝胶, 壳聚糖, 刺激响应

敏感性水凝胶是一种亲水性的但不溶解于水的高分子交联网络, 它具有感知环境的细微变化(如 pH、离子强度、温度、光场、电场等的影响), 并可通过体积的溶胀和收缩来响应这些来自外界的刺激, 同时水凝胶吸水以后还具有生物材料“软而湿”的形态, 这些特点是设计各种仿生材料, 化学机械体系(Chemomechanical system), 药物释放体系(DDS)以及化学阀门等的基础, 因而现今有关水凝胶的研究倍受关注^[1]. 水凝胶可以由交联的均聚物或共聚物构成, 也可以由共混物构成, 在后者中包括一类特殊的共混物, 即高分子间配合物^[2], 它是由两种高分子通过次级价键力(如静电相互作用、氢键以及范德华力等等)发生缔合而构成. 通过在配合物体系中引入交联, 可以使两种高分子在发生缔合的同时分别形成交联网络^[3], 构成全互穿聚合物网络(full-IPN), 也可以使一种高分子填充在另一种高分子的交联网络中, 构成半互穿聚合物网络(semi-IPN). IPN 内的次级价键可以随环境变化可逆的生成或破坏, 从而导致 IPN 的溶胀体积发生不连续的变化.

本文以天然高分子甲壳素(Chitin)的脱乙酰基产物壳聚糖(Chitosan, CS)以及聚丙烯酸(PAA)为原料, 制成了一种新型的以壳聚糖和聚丙烯酸之间所形成的聚电解质配合物为基础的 semi-IPN 水凝胶膜, Semi-IPN 中交联组分为 CS. 它不仅对 pH 的变化非常敏感, 对离子也显示出特殊的刺激响应性.

1 材料

CS, 自制, 脱乙酰度 86% (制备及脱乙酰度测定方法参见文献[4]), 分子量为 3×10^5 (粘度法, 30℃, 0.1mol/l NaAc + 0.2mol/l HAc). PAA, 经减压蒸馏的 AA 单体以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发剂经 60℃ 水溶液聚合而得, 分子量为 2.3×10^5 (粘度法, 30℃, 二氧六环溶剂).

2 CS·PAA semi-IPN 配合物膜

称取 1g CS, 用 25ml 36% 的醋酸溶解, 边搅拌边向其中加入一定量的 PAA 水溶液 (6wt%), 使得 CS 和 PAA 的单元摩尔数之比为 1:1. 此时溶液中出现絮状凝胶, 表明 PAA

* 1995-08-23 收稿; 1996-03-12 修稿; 国家自然科学基金资助项目

已和 CS 生成了配合物,继续滴加醋酸以降低 pH 值,直到凝胶溶解.然后加入一定量的戊二醛^[5]水溶液(2×10^{-5} mol/ml),使得戊二醛与壳聚糖中脱乙酰单元的摩尔数之比(即 $[GA]:[CS-NH_2]$)为 0.01:1,经过滤静置脱泡后浇在玻璃板上,用红外灯烘干,制成均一透明的膜(约 30℃).若在凝胶溶解后不加交联剂而直接过滤浇膜,则得到 CS·PAA 配合物膜.

3 红外光谱测定

按上述方法制备 CS·PAA semi-IPN 膜(厚度小于 10 μm),分别用去离子水、0.1 mol/L HCl、0.1 mol/L NaOH 处理后,在 Magna 550 傅利叶红外光谱仪上扫描得到红外光谱,与 CS 膜、交联 CS 膜($[GA]:[CS-NH_2] = 0.01$)、PAA 膜以及 CS·PAA 膜比较.

4 溶胀实验

将膜置于真空烘箱内抽至恒重,然后分别浸于布列顿-罗宾逊系列 pH 缓冲溶液或盐溶液中,在恒温箱中(30℃)平衡 24h 后取出,用吸水纸迅速擦干膜表面的液体并称重.溶胀度按照下式计算 $SW(\text{wt}\%) = (W - W_0)/W_0 \times 100\%$,其中, W_0 为干膜重, W 为溶胀后膜重.膜刺激响应的测定是将膜试条上端固定,下端坠一砝码(1.5g),置入 100ml 针筒中,交替注入等离子强度的 $CaCl_2$ 和 KCl 盐溶液,测定试条随时间发生的长度变化.

5 关于 CS·PAA semi-IPN 配合物膜结构

戊二醛是壳聚糖的特征交联剂,研究表明在酸性条件下戊二醛的醛基与壳聚糖的氨基之间可以生成 $-C=N-$ 键^[6].在本实验中,由于交联剂的加入量较少,从红外光谱不能明显地辨别出壳聚糖与交联壳聚糖,CS·PAA 膜与 CS·PAA semi-IPN 膜的区别.因此,本文仅对交联样品的 IR 谱进行比较.

从交联 CS 谱图(图 1c)上不仅可以清楚地辨别出 1589cm^{-1} 处的氨基特征峰^[6],还可以分别在 1651cm^{-1} 和 1329cm^{-1} 处看到酰胺的第 I 和第 III 谱带^[7].PAA 谱图(图 1a)上在 1709cm^{-1} 处的强峰是羧基的伸缩振动峰;CS·PAA semi-IPN(图 1b)在该处的峰消失,而在 1552cm^{-1} 和 1404cm^{-1} 附近出现了两个新的强峰,它们分别对应着 COO^- 基团的不对称伸缩振动和对称伸缩振动^[8],同时在 1630cm^{-1} 处出现了 NH_3^+ 的特征峰,这表明浇膜液虽然是处在中强酸性,但 PAA 上的羧基还是在氨基的诱导下在成膜过程中发生了解离,与质子化的氨基形成了一 $\text{COO}^- \cdots \text{NH}_3^+$ 形式的静电相互作用.

这说明作为高分子弱碱的 CS 与高分子弱酸 PAA 之间主要形成了聚电解质型配合物,虽然 1329cm^{-1} 处的酰胺谱带向低波数移

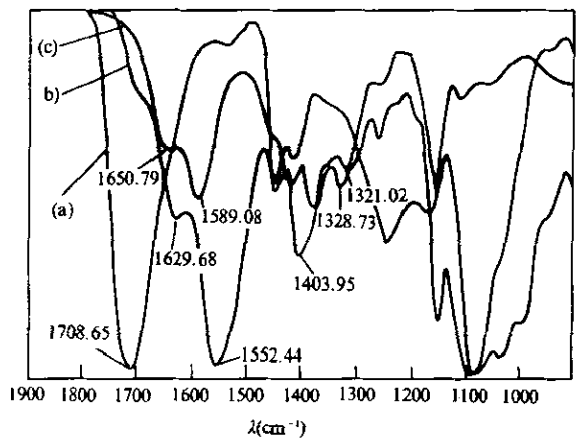


Fig. 1 IR spectra of PAA(a), CS·PAA semi-IPN (b), cross-linked CS(c)

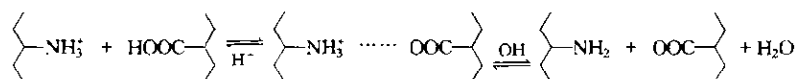
动了 8cm^{-1} , 表明乙酰胺基团可能与羧基发生了氢键作用, 但它与静电力相比仍是非常弱的. 此外我们还制备了水溶性 CS, 测定了不同组成的 CS 与 PAA 混合溶液的粘度与透光率的关系, 发现当二者链单元在等摩尔比附近时粘度最低, 透光率最小^[9], 这是两种大分子形成配合物的又一典型特征^[10].

未交联的 CS·PAA 膜会在强酸条件 ($\text{pH} \leq 1$) 下发生溶解, 而 semi-IPN 膜在强酸溶液中只溶胀不溶解, 说明 semi-IPN 中的交联网络起到了抑制其崩溃的作用; 同时还发现, 在本实验所采取的制膜条件下, 戊二醛不能交联聚丙烯酸, 因此发生交联的只可能是 CS, 也就是说最后生成的网络是 semi-IPN.

6 CS·PAA semi-IPN 膜对 pH 的刺激响应

从图 2 的溶胀度-pH 值曲线可以看出, semi-IPN 膜在强酸条件 ($\text{pH} < 2$) 下强烈溶胀, 随着 pH 值的上升, 溶胀度迅速下降, 在一个很宽的 pH 值区域 ($3 < \text{pH} < 8$) 内, 溶胀度都小于 100%; 当 $\text{pH} > 8$ 时, 溶胀度又重新开始上升, 在 $\text{pH} \approx 11$ 附近, 溶胀度达到最大值, 继续增加 pH 值, 由于渗透压的关系, 溶胀度又开始下降. 未交联的 CS·PAA 合金膜在强酸性溶液中溶解.

semi-IPN 之所以在酸碱条件下都发生溶胀是由于酸碱可以破坏其中的静电作用. 例如红外光谱表明将 semi-IPN 用 0.1mol/L 的盐酸处理后, 在 1716cm^{-1} 处呈现了羧基的强峰, 说明在酸性条件下羧基的解离受到抑制; 同时在 1628cm^{-1} 处和 1520cm^{-1} 处呈现出 NH_3^+ 的特征峰^[7], 表明 CS 上的氨基发生了质子化; 当用 0.1mol/L NaOH 对 semi-IPN 处理以后, 从谱图上可以辨别出 $-\text{COO}^-$ 的两个特征峰. semi-IPN 在酸碱中总的变化可以表示如下:



7 CS·PAA Semi-IPN 膜对离子的敏感性

我们考察了 semi-IPN 膜在各种盐溶液中的 SW (表 1). 发现在相同金属离子价态和离子强度条件下, SW 基本处在同一水平. 在一定离子强度条件 ($I = 1.5\text{mol/L}$) 下, SW 在一价、二价和三价盐溶液中的 SW 呈跳跃式增加.

Table 1 The degree of swelling of Semi-IPN membrane in salt solutions^a (30°C)

Salt	Concentrations (mol/L)	SW (wt %)	Salt	Concentrations (mol/L)	SW (wt %)
LiCl	0.5	58.7	CaCl ₂	1.5	122.7
NaCl	0.5	54.4	SrCl ₂	0.5	268.3 ^b
KCl	0.5	76.8	BaCl ₂	0.5	287.6 ^b
KBr	0.5	75.2	CuCl ₂	0.5	254.9 ^b
KI	0.5	85.3	AlCl ₃	0.25	318.7 ^b
KCl	1.5	76.7 ^b	FeCl ₃	0.5	133.6
MgCl ₂	0.5	248.6 ^b	AlCl ₃	0.5	151.1
CaCl ₂	0.5	250.7 ^b			

a. Thickness of membrane: $30\mu\text{m}$; b. Equal ionic strength

采用等离子强度的 CaCl_2 和 KCl 溶液交替刺激膜试条 ($63 \times 13.5 \times 0.04 \text{ mm}^3$) 得到可逆的溶胀-收缩曲线, 如图 3. $\text{CS} \cdot \text{PAA}$ semi-IPN 配合物的这种特殊离子响应性相反于一般的离子交换膜(树脂)^[11]和单链聚电解质凝胶^[12], 至今报道较少. semi-IPN 在各种价态盐溶液中溶胀度的不同可能来自不同价态离子对 $-\text{COO}^- \cdots \text{NH}_3^+$ 静电作用破坏能力的差异. 膜中 CS 链虽对多价重金属离子有很强的螯合能力, 但不螯合碱金属和碱土金属离子(如 K^+ 、 Ca^{2+} 等)^[13], 因此 semi-IPN 对 K^+ 、 Ca^{2+} 等离子的刺激响应差异应首先归于不同价态离子对 PAA 键合能力的不同, 离子价态越高, 键合能力就越强^[14], 对配合物间作用的破坏能力也就越大, 于是在本文所设定的离子强度条件下, 由于配合物解离程度以及渗透压等综合因素的作用, 造成 SW 呈跳跃式增加. 同时, PAA 还具有离子交换能力^[15], 当用一价盐离子(主要是碱金属离子)交换了先用二价盐离子(主要是碱土金属离子)溶胀了的膜中的二价离子后, semi-IPN 内配合物解离度以及渗透压发生变化, 从而导致溶胀体积的变化, 引起膜试条的伸长和收缩.

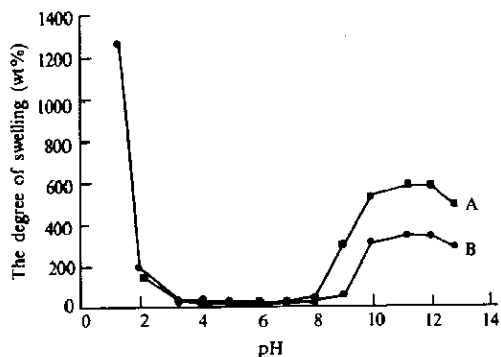


Fig. 2 The degree of swelling as a function of pH for $\text{CS} \cdot \text{PAA}$ membrane (A) and $\text{CS} \cdot \text{PAA}$ semi-IPN membrane (B) $T = 30^\circ\text{C}$ Thickness of membrane: $50 \mu\text{m}$

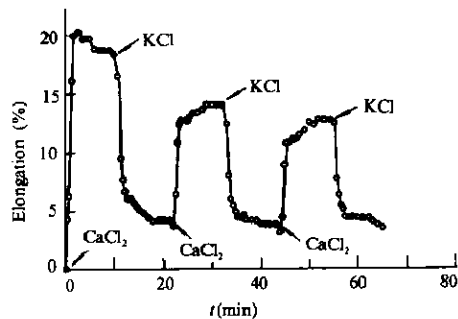


Fig. 3 Chemomechanical elongation and contraction of semi-IPN induced on addition of CaCl_2 solution (0.5 mol/L) and KCl solution (1.5 mol/L) alternately

若将膜先用三价 AlCl_3 溶胀, 由于 Al^{3+} 与 PAA 的键合常数更大, 以至 K^+ 离子不能将其交换下来, 因此溶胀后不能回复. 同样, 先用 Cu^{2+} 离子溶胀 semi-IPN 时, 由于 Cu^{2+} 不仅可与 PAA 螯合, 也可与 CS 螯合, KCl 同样不能使之回复. $\text{CS} \cdot \text{PAA}$ semi-IPN 膜对 pH 和离子的敏感性及受环境刺激发生可逆溶胀和收缩的功能为其在 DDS、分离等方面的应用提供了可能.

REFERENCES

- 1 Usada Y, Gong J. Prog Polym Sci, 1993, 18(2): 187~226
- 2 Tsuchida E, Abek. Advances in Polymer Sci, 1982, 45: 1~130
- 3 Nishi S, Kotaka T. Polym J, 1989, 21(5): 393~402
- 4 Li Wenjun(李文俊), Pan Wensen(潘文森), Tang Ying(唐颖). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 1992, 13(3): 415~417
- 5 Yu Y, Li W, Yu T. Polym Commun, 1990, 31(8): 319~321

- 6 Yao K, Peng T, Goosen M F A, et al. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48: 343~354
- 7 Pearson F G, Marchessault R H, liang C Y. *J Polym Sci*, 1960, 43: 101~116
- 8 Ding Xinteng(丁新腾), Zhou Anhuan(周安寰), Chen Guobin(陈国斌), et al. *The Systematic Identification of Organic Compounds(有机化合物系统鉴定法)*, Shanghai: Fudan University Press, 1987, 212~214
- 9 Wang H, Li W, Lu Y, et al. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 2221~2224
- 10 Ikawa T, Abe K, Honda K, et al. *J Polym Sci*, 1975, 13(7): 1504~1505
- 11 Li Wenjun(李文俊), Zhong Wei(钟伟), Zheng Wenyue(郑文跃), et al. *Chin sci Bull(科学通报)*, 1991, (15): 1191~1193
- 12 Katchasky A, Zwick M. *J Polym Sci*, 1955, 16: 221~234
- 13 Muzzarelli R A A. *Chitin*, Oxford: Pergamon Press, 1977
- 14 Yan Ruiyi(严瑞宜), Chen Zhenxing(陈振兴), Song Zongwer(宋宗文), et al. *Water-soluble Polymers(水溶性高分子)*, Beijing: Chemical Industry Press, 1988, 150~151
- 15 Eisan Omori(大森英三). *Acrylic Esters and Its Polymers I(丙烯酸酯及其聚合物 I)*, Beijing: Chemical Industry Press, 1985, 85~86

CHITOSAN·POLYACRYLIC ACID COMPLEX-FORMING SEMI-INTERPENETRATING POLYMER NETWORK MEMBRANE AND ITS STIMULATING RESPONSE FOR pH AND IONS

LI Wenjun, WANG Hanfu, LU Yuhua, WANG Zhiliang, ZHONG Wei

(Department of Macromolecular Science,

Laboratory of Molecular Engineering of Polymer, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract A novel semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) membrane composed of crosslinked chitosan (cr-CS) and polyacrylic acid (PAA) was prepared. The IR spectra confirmed that CS and PAA can form polyelectrolyte complex (PEC) through electrostatic interaction between NH_3^+ group from CS and COO^- group from PAA. The semi-IPN membrane exhibited a typical pH-sensitivity, and its degree of swelling in different salt solutions with equal metal ionic valence and ionic strength were on the same level. Under certain ionic strength ($I = 1.5 \text{ mol/L}$), the degree of swelling increased with increasing metal ionic valence. Furthermore, the elongation of the semi-IPN membrane could vary reversibly by addition of CaCl_2 solution and KCl solution alternately.

Key words Interpolymer complex, Interpenetrating polymer network, Hydrogel, Chitosan, Stimulating response