

·研究简报·

温度及 pH 敏感聚(丙烯酸)-co-(丙烯腈) 水凝胶的合成及性能研究*

卓仁禧 张先正

(武汉大学化学系 国家教委生物医用高分子材料开放实验室 武汉 430072)

关键词 丙烯酸, 丙烯腈, 水凝胶, 溶胀率

关于水凝胶的环境敏感性研究始于八十年代初^[1]. 随后大量研究表明, 环境的某些微小变化(例如, pH、温度、电场和光等)都可能导致水凝胶体积的显著变化. 水凝胶的这种特性已被广泛应用于固定化酶^[2]、物料萃取^[3]和药物的控制释放^[4]等领域. 然而, 在某些场合需要能同时对两种或两种以上的外界刺激产生敏感的水凝胶. 近来, Hoffman 等^[5]利用接枝共聚得到能同时对温度及 pH 发生敏感的水凝胶.

本文通过共聚得到聚(丙烯酸)-co-(丙烯腈)水凝胶, 它同时具有温度及 pH 双重敏感性. 通过对这种新型水凝胶的性能研究, 我们发现, 在 12℃ 下, 它在不同 pH 条件下的溶胀率相差很大; 在较高温度下(62℃), 其在水中的溶胀率随着时间的延长而逐渐增加, 而在弱碱性和酸性条件下的溶胀率变化则不太明显. 这与传统的“热缩型”水凝胶的溶胀性能恰好相反, 属于“热胀型”水凝胶. 这种特性对于水凝胶在药物控制释放领域中的应用具有较大的意义.

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酸(AAc)、丙烯腈(AN)均经减压蒸馏纯化, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(Bis), 过硫酸铵(APS)和亚硫酸氢钠(SBS)均为分析纯.

1.2 聚(丙烯酸)-co-(丙烯腈)水凝胶的合成

取一定量的 AAc 及 AN 置于反应容器中, 加入 Bis 为交联剂. 再加入定量蒸馏水, 密封, 于 60℃ 水浴中溶解 20 min 后, 以针管注入 5wt% APS 和 SBS 溶液各 0.2 ml, 60℃ 水浴中反应 12 h. 产物以蒸馏水浸泡 48 h, 经常换水以除去未反应的单体及杂质. 将产物切成薄片, 浸泡于蒸馏水中待用. 合成条件见表 1.

1.3 温度及 pH 敏感性研究

将 12℃ 下处于溶胀稳定状态的水凝胶置于相同离子强度($I=0.1$), 不同 pH 值(pH = 1.4, 7.0, 7.4)的溶液中, 研究其在 62℃ 下溶胀率与时间的关系. 这里溶胀率(SR)定义为: $SR = (W_s - W_d) / W_d$; W_s 为 62℃ 下某一特定时间水凝胶重量, W_d 为干凝胶

* 1997-02-22 收稿, 1997-03-20 修稿; 国家自然科学基金重大研究项目资助课题

的重量。

Table 1 Feed composition for PAAc-co-AN hydrogels

Component	Sample			
	I	II	III	IV
AAc(mmol)	10.0	7.3	5.0	5.0
AN(mmol)	10.0	10.0	10.0	15.0
Bis(mmol)	0.12	0.10	0.09	0.12
H ₂ O(ml)	5.0	5.0	5.0	5.0
5wt% APS(ml)	0.2	0.2	0.2	0.2
5wt% SBS(ml)	0.2	0.2	0.2	0.2

Note: All reactions were carried out at 60°C for 12 h

2 结果与讨论

2.1 水凝胶在水中的温度敏感性

由图 1 可见,在 62°C 下, I ~ IV 均随着时间的延长而溶胀率增大。其中, II 的热胀性能最明显, I 次之, III 不太明显, 而 IV 则最不明显。我们认为其原因主要是由于共聚物中均含有丙烯酸单元中的羧基(—COOH)。在较低温度时, 高分子链中的羧基之间存在氢键作用, 使整个高分子链之间相互缠绕, 呈收缩状态, 而在较高温度下, 这种氢键被削弱; 同时, 在较高温度下停留的时间愈长, 氢键被破坏的愈多, 导致缠绕的高分子链也逐步解开, 分散到水溶液中, 因而随着时间的延长溶胀率也逐渐增大。图 1 中 I 与 II 的性能差异可能是由于 I 中的氢键相对较多, 相互作用较强, 导致需要较多的能量去破坏, 故其热胀性能滞后于 II。至于 II、I 的热胀性能比 III、IV 的明显, 而 III 又比 IV 明显则是由于 III、IV 中的羧基较少, 因而氢键作用不明显, 即使在较高温度下, 其溶胀率也增大不多。

2.2 水凝胶在弱碱性条件下的温度敏感性

由图 2 可见, 在弱碱性条件下, 在 12°C 时, I ~ IV 的溶胀率均大于在水中相应的数值。同时, I ~ IV 在较高温度下的溶胀率与其在 12°C 时相比, 变化不大。

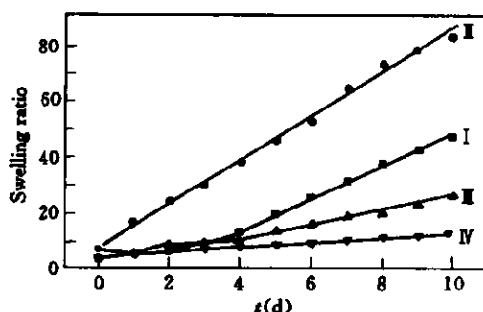


Fig. 1 Temperature dependence of swelling ratio in water with the same ionic strength
62°C, pH=7.0, I=0.1

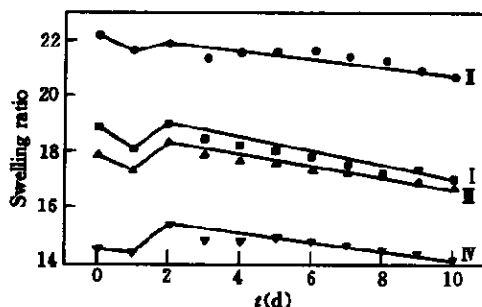


Fig. 2 Temperature dependence of swelling ratio in weak alkaline solution with the same ionic strength
62°C, pH=7.4, I=0.1

总的趋势是,在较高温度时,随着时间的延长,其相应的溶胀率稍稍下降.这主要是由于弱碱性条件下,高聚合物中丙烯酸共聚单元的羧基($-\text{COOH}$)转化为羧酸根($-\text{COO}^-$),它们之间的静电斥力导致高分子链的扩散,因而在 12°C 时其溶胀率大于在水中的溶胀率.但将其放置在 62°C 时,其相应的溶胀率也变化不大.只是由于较高温度环境会影响水凝胶内部的束缚水分子^[6],它们会在较高温度环境下从水凝胶内部渗出,使整个水凝胶的溶胀率稍稍下降.因此,总的趋势表现为,在较高温度下,随着时间的延长而相应的溶胀率稍稍下降.

2.3 水凝胶在酸性条件下的温度敏感性

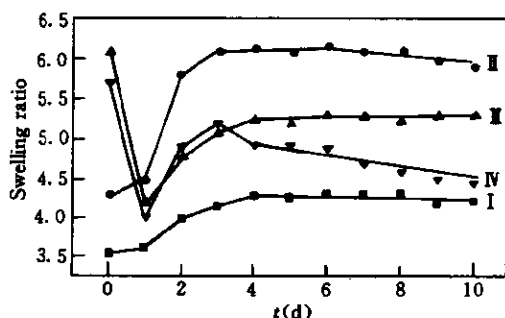


Fig. 3 Temperature dependence of swelling ratio in acidic solution with the same ionic strength
 62°C , $\text{pH}=1.4$, $I=0.1$

由图 3 可见,酸性条件下, I ~ IV 的溶胀率均很小.同时,在 12°C 下, III、IV 的溶胀率比 I、II 的大.这都是由于此时的 pH 值($\text{pH}=1.4$)比丙烯酸的 pK_a (约 4.25)小,丙烯酸单元主要是以羧基($-\text{COOH}$)存在.相互之间的氢键作用较强,整个水凝胶处于强烈的收缩状态,因此其溶胀率均很小.当水凝胶放置于 62°C 环境中, I ~ IV 随着时间的延长表现出不尽相同的变化. I、II 均随着时间的延长而溶胀率上升,不久即达到一个比较稳定的状态,其原因与以上讨论的一致.

其易达到较稳定的状态是由于其氢键作

用较强,不易被破坏.当少量不太稳定的氢键被破坏后,便不再发生变化.而 III、IV 刚放置高温环境时,其溶胀率均明显下降,随后上升至比较稳定的状态,其中 IV 在后几天有比较明显的下降趋势.这主要是由于 III、IV 中的疏水作用较强,形成的疏水层较致密,水凝胶内部包裹较多的束缚水分子,因而 12°C 时, III、IV 的溶胀率大于 I、II;当放置于 62°C 环境中,这些束缚水分子便有部分渗出,使其溶胀率下降,然后以与前相同的原因上升.至于 IV 在后几天有逐渐下降的趋势也与其疏水作用相对最强、束缚水分子多有关.

REFERENCES

- 1 Hirokawa Y, Tanaka T. *J Chem Phys*, 1984, 81:6379~6380
- 2 Liu F, Tao G L, Zhuo R X. *Polym J*, 1993, 25(6):561~567
- 3 Jin Manrong(金曼蓉), Wu Changfa(吴长发), Zhang Guiying(张桂英), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1995, 3:321~325
- 4 Bae Y H, Okano T, Hsu R, et al. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1987, 8:481~485
- 5 Chen G H, Hoffman A S. *Nature*, 1995, 373(5):49~52
- 6 Nagura M, Hamano T, Ishikawa H. *Polym*, 1989, 30:762~765

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TEMPERATURE AND pH-SENSITIVE POLY(ACRYLIC ACID)-co-(ACRYLONITRILE) HYDROGELS

ZHUO Renxi, ZHANG Xianzheng

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Laboratory of Biomedical Polymer
Materials of the State Education Commission of China, Wuhan 430072*)

Abstract A lot of polymeric hydrogels undergo volume changes in response to external stimuli such as pH, temperature, electric field and light. These intelligent hydrogels have been used for the preparation of a wide variety of devices, for instance, immobilized enzyme, recyclable absorbents and controlled drug release. However, most of the hydrogels studied previously are responsive to only one kind of stimulus. But for some situations, responsiveness to several stimuli, such as temperature and pH, may be required. We wish to report here the synthesis of a new intelligent hydrogel which can response to temperature and pH at the same time. Poly(acrylic acid)-co-(acrylonitrile) Hydrogels were synthesized. The Temperature and pH sensitivities of these hydrogels were studied. The swelling ratio(SR) of hydrogels at various pH values is different. In water medium, SR of hydrogels at elevated temperature (62℃) is increased with the prolongation of time. However, this phenomenon is not so obvious in weak alkaline and acidic solutions.

Key words Acrylic acid, Acrylonitrile, Hydrogel, Swelling ratio