

# 聚丙烯酸类 pH 敏感水凝胶的研究

高建峰 高保娇

(华北工学院 太原 030051)

**摘 要** 通过共聚制得聚丙烯酸-co-丙烯腈水凝胶和聚丙烯酸-co-甲基丙烯酸水凝胶,研究了它们在恒温下不同 pH 时的溶胀率,以及在恒定 pH 时,交联剂、单体浓度对它们溶胀率的影响。

**关键词** 丙烯酸 水凝胶 pH 敏感度 水凝胶 溶胀率

## Studies On pH-Sensitive Hydrogels of Polyacrylic Acid

Gao Jianfeng, Gao Baojiao

(Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051)

**Abstract** Poly(acrylic acid)-co-(acrylonitrile) hydrogels and poly(acrylic acid)-co-(methyl methacrylic acid) hydrogels were prepared through the co-polymerization. And swelling ratio of them were studied under various pH conditions at given temperature. The effects of the amount of the cross-linking agent and monomer concentration on swelling ratio were also investigated.

**Key words** Poly acrylic acid copolymer hydrogels, pH sensitivity, Swelling ratio

水凝胶指水溶性聚合经过轻度交联形成的空间网络聚合物,它随外部环境的不同而引起体积的变化。关于水凝胶的环境敏感性研究始于上世纪 80 年代初<sup>[1,2]</sup>。此后大量的研究结果表明:环境的某些微小扰动(例如温度、pH、溶剂组成、离子强度、电场和光等)都有可能引起水凝胶体积的明显变化。水凝胶的这种特性已被应用于凝胶萃取、药物控释、免疫分析以及各种酶催化开发等方面<sup>[3~5]</sup>。对 pH 和温度变化敏感的聚合物水凝胶广泛应用于生物医学和药学领域,如 pH 敏感型水凝胶药物控制释放体系已用于各种口服胶囊、酶固定化、自动调控胰岛素释放等众多医药领域。同时在生物传感器、生物材料培养、提纯,蛋白酶的活性控制和超吸水性树脂等方面也具有有良好的应用前景<sup>[6,7]</sup>。

1984 年, Tanaka 等报道聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)水凝胶具有温度敏感特性,引起人们极大的兴趣。迄今为止,研究最多的为温度或 pH 敏感水凝胶。金曼蓉等研制成功 5 种聚 *N*-烷基丙烯酰胺类温度敏感水凝胶,陆大年等较系统地探讨了丙烯酸水凝胶的 pH 敏感特性, Hoffman 等通过接枝共聚得到同时具有温度和 pH 双重敏感特性的水凝胶。卓仁禧等曾报道将水凝胶的温度敏感特性引用于固定化酶; Bae 等利用水凝胶的温度敏感特性进行药物的控制释放<sup>[8]</sup>。Senel 等用辐射聚合法合成了 *N*-异丙基丙烯酰胺和乙烯基吡咯烷酮(NVP)的共聚水凝胶,探讨了聚合条件及加入聚乙二醇(PEG)对水凝胶温敏性的影响, Maitra 等研制成了既具有 pH 响应性又有温敏

高建峰 男, 33 岁, 博士生, 讲师, 从事基础化学及应用研究。E-mail: jianfenggao@163.com

2002-04-08 收稿, 2002-07-17 修回

性的丙烯酸和乙烯基吡咯烷酮共聚纳米水凝胶, 还研究了基于该水凝胶的左旋葡萄糖的控制释放行为。高青雨等合成了 P(NVP-CO- $\beta$ -HPA)/PAA 互穿网络(IPN)水凝胶并研究了其 pH 及温度敏感性<sup>[9]</sup>。张建合等以 pH 敏感的聚合物网络为基础, 利用 IPN 技术引入另一具有疏水侧基的聚合物, 形成既有疏水基又有亲水基的蛇笼水凝胶<sup>[10]</sup>。陈双基等用化学法合成了甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯水凝胶。陈延锋用紫外辐照法合成了含甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯水凝胶, 较详细地研究了合成条件和水凝胶的性质<sup>[11]</sup>。但直接用丙烯酸和甲基丙烯酸或丙烯腈制备对 pH 和温度变化敏感的水凝胶的研究较少。本文合成了两种水凝胶, 通过改变聚合物浓度及交联剂浓度的方法, 研究了水凝胶在不同温度及 pH 下的溶胀率。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

丙烯腈(AN)、丙烯酸(AAc)、甲基丙烯酸(MAC)均减压蒸馏精制, 过硫酸铵(APS)、亚硫酸氢钠(SBS)和 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(Bis)均为分析纯。

### 1.2 水凝胶的合成

取一定量的 AAc 及 AN(或 MAc)置于三口瓶中, 加入 Bis 和一定量蒸馏水, 在 60°C 下密封搅拌溶解 70min, 用针管注入 5(wt)%APS 和 SBS 溶液各 0.2mL, 60°C 下反应 12h, 产物用蒸馏水浸泡 48h, 期间经常换水以除去未反应的单体和杂质。单体用量见表 1 和表 2。

表 1 PAAC-co-AN 的单体用量  
Tab.1 Monomer concentration of PAAC-co-AN

成 分	用 量	
	I	II
AAc/mmol	10.0	10.0
AN/mmol	10.0	10.0
Bis/mmol	0.12	0.10
H <sub>2</sub> O/mL	5.00	5.00

表 2 PAAC-co-MAC 的单体用量  
Tab.2 Monomer concentration of PAAC-co-Mac

成 分	用 量		
	I	II	III
AAc/mmol	10.0	5.00	10.0
AN/mmol	10.0	10.0	5.0
Bis/mmol	0.12	0.10	0.10
H <sub>2</sub> O/mL	5.00	5.00	5.00

### 1.3 溶胀率的测定

凝胶的溶胀能力可用聚合物的溶胀率 SR 来表示, 其意义是:

$$SR=1+(W_d/W_s-1) \cdot r/r_s$$

式中:  $W_d$ 、 $W_s$  分别为干聚合物及溶胀凝胶的质量;  $r$ 、 $r_s$  分别为溶剂(水)及溶胀凝胶的密度。

由于溶胀率通常高达数十倍, 则  $r \approx r_s$ , 故  $SR \cong W_d/W_s$ 。

### 1.4 温度及 pH 敏感性

配制不同的 pH(pH=1.12、2.04、2.99、4.01、4.58、4.99、5.41、6.01、6.19、7.02、8.01 和

9.04)缓冲溶液。分别测定两种凝胶在恒 pH 条件下不同温度的溶胀率、恒温下,不同 pH 的溶胀率以及不同单体浓度的聚(丙烯酸)-co-(甲基丙烯酸)凝胶在不同温度下的溶胀率。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 两种水凝胶在恒温条件下的 pH 敏感性的分析

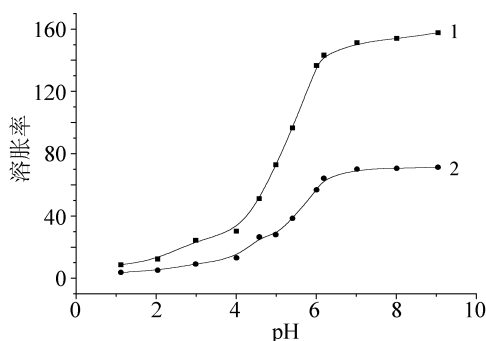


图 1 恒温条件下的 pH 敏感度

Fig.1 The swelling ratio(SR)- pH plot of hydrogels at constant temperature

1 PAAc-MAc=1:1; 2 PAAc-AN

由图 1 可以看出,样品的溶胀率随介质 pH 的变化大致可分为三个区域:  $\text{pH} < 4$ ;  $\text{pH} 4 \sim 7$  和  $\text{pH} > 7$ 。

(1) 在  $\text{pH} < 4$  时,凝胶由于强氢键作用,处于强烈的收缩状态。随着胶外 pH 的增大,介质的酸浓度或者说是离子强度减小,  $K_d$ (凝胶 Donnan 分配系数,  $K_d = C_{\text{内}}/C_{\text{外}}$ ,  $C_{\text{内}}$ 、 $C_{\text{外}}$  分别表示胶体内外某离子的浓度,本文表示内外的氢离子浓度)增大,即凝胶内外氢离子浓度差变大。所以,即使胶外的 pH 达到 4,胶内的 pH 仍然远比丙烯酸的  $\text{p}K_a$ (约 4.25)小,网络的离解度很低,静电排斥作用对凝胶的溶胀的贡献很小,只是因  $\text{p}K_a$  增大,胶外渗透压随之增加,使得凝胶 pH 有所溶胀。

(2) 在  $\text{pH} 4 \sim 7$  时,由于介质的 pH 是通过加入一定量的氢氧化钠来调节的,因此随着钠离子与胶内氢离子发生离子交换,网络的离解速度迅速增加,静电排斥作用明显加强,凝胶的溶胀率急剧增大。但是,随网络的变形加大,弹性作用也逐渐明显,因而溶胀率趋于一定值。

(3) 当  $\text{pH} > 7$  时,介质离子强度稍有增加,此时胶外仍维持一定的渗透压,因此,溶胀率仍然有所加大,但增加幅度不太明显,当  $\text{pH} > 9$  时,实际介质离子强度已经很大,所以,尽管此时离解度已趋于 1,但终因离子氛半径大大减小,而使静电排斥作用下降,而且,虽然随着  $K_d$  接近于 1,胶外渗透压也趋于零,凝胶逐渐趋于稳定。

### 2.2 在不同 pH 缓冲溶液中温度的影响

由图 2 和图 3 可知,在去离子水中,两种凝胶都随着温度的升高而溶胀率增大,其中 PAAc-co-MAc 的热胀性能较好。一般认为其原因主要是由于共聚物中均含有羧基。在较低温度下,高分子链中羧基之间存在的氢键使整个高分子链之间相互缠绕,呈收缩状态;而在高温下,这种氢键被削弱、破坏,产生静电斥力,使得溶胀率增大。至于 PAAc-co-MAc 溶胀率较好的缘故,主要因为共聚物中含有甲基,相互之间产生静电斥力,扩大了高分子链之间的间距,从而

引起体积变化。

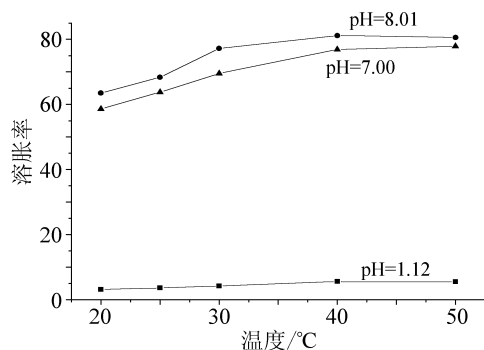


图 2 不同 pH 下 PAAc-co-AN 的溶胀率-温度曲线

Fig.2 the swelling ratio(SR)-Temperature(T)plot of PAAc-co-AN hydrogels at different pH

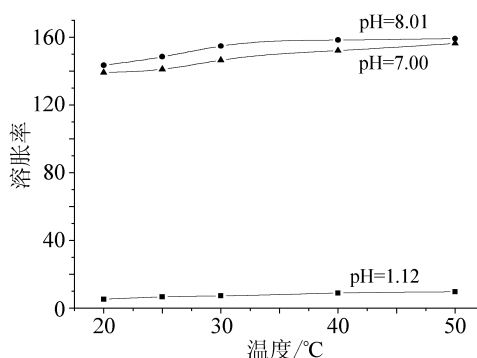


图 3 不同 pH 下 PAAc-co-MAC 的溶胀率-温度曲线

Fig.3 The swelling ratio(SR)-Temperature(T) plot of PAAc-co-MAC hydrogels at different pH

### 2.3 单体配料比对 PAAc-co-MAC 水凝胶温度敏感性的影响

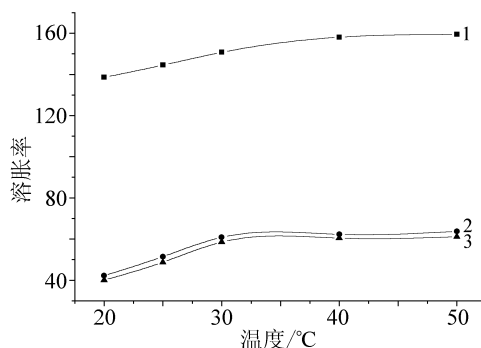


图 4 不同单体配比的 PAAc-co-MAC 水凝胶的溶胀率-温度曲线

Fig.4 SR-T plot of PAAc-co-MAC hydrogels containing different contents of AAc:MAC

1 AAc:MAC=1:1; 2 AAc:MAC=2:1; 3 AAc:MAC=1:2

由图 4 可以看出, 尽管单体浓度不一, 但其溶胀性能仍呈热胀性。对于 AAc:MAC=1:1 或 2:1 的凝胶, 单体浓度中 AA 单元居主体地位, 而丙烯酸聚合物本身呈热胀性; 对于 AAc:MAC=1:2 来说, 其原因是由于聚合物中 MAC 单元在温水中溶解于水形成氢键, 扩大了链间距, 从而引起凝胶的体积变化。由图还可以看出, AAc:MAC=1:1 的凝胶溶胀率比其它两种比例的大, 而其它两种凝胶的溶胀率比较接近, 原因是由于 1:1 比例的凝胶中的氢键作用较弱, 加上 MAC 中的甲基之间的斥力作用, 所以, 溶胀率较大。而对于其它两种比例的凝胶由于羧基较多, 氢键作用较强, 氢键力远远大于甲基之间相互的斥力, 使得凝胶的溶胀率较低。

### 2.4 交联剂对凝胶性能的影响

本实验通过改变交联剂的用量以了解交联剂对凝胶性能的影响。从实验结果来看, 交联剂用量越大, 凝胶化时间越短, 并且, 这种凝胶的颜色将呈由无色透明-浅蓝色透明-乳白色变化。交联剂少, 聚合物较软, 且聚合物网眼较大, 伸缩弹力小, 故溶胀性能好。但交联少, 凝胶机械强度差。交联剂过多, 则凝胶表面粗糙, 易脆易破, 且网眼较小, 伸缩弹力较大, 溶胀性能

较差。

### 3 结论

(1) 以丙烯酸为基础成功制备了 PAAc-co-MAc, PAAc-co-AN 两种凝胶, 具有显著的 pH 敏感特性, 呈热胀态。

(2) PAc-co-MAc 的溶胀性能优于 PAAc-co-AN, 而且 pH 敏感性也较优。PAAc-co-MAc 和 PAAc-co-AN 的 pH 敏感性相点为 pH5~6, 且 PAAc-co-MAc 的 pH 敏感性溶胀率可达数百倍以上。

(3) 丙烯酸类水凝胶的 pH 敏感性受到凝胶内聚丙烯酸的离解平衡影响。网链上离子的静电排斥作用以及胶内外渗透压的影响中静电斥力作用处于明显的优势地位。

(4) 交联剂浓度均会影响聚合反应的速度与聚合物的性能。交联剂的含量、单体浓度会直接影响凝胶的结构, 从而影响凝胶的性能。所以, 可以通过调节交联剂的含量来改变凝胶的溶胀性能。

### 参考文献

- [1] S Hirotsu, Y Hirokawa, T Tanaka. J. Chem. Phys., 1987, 87(2): 1392~1395.
- [2] A S Hoffman. J. Controlled Release, 1989, 6(1): 297~305.
- [3] L Valuev, O N Iefirova et al. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 1994, 9(1): 55~65.
- [4] 王昌华, 卢英先, 曹维孝. 高分子学报, 1998, (2): 236~239.
- [5] 张剑波. 环境科学, 1999, 20(6): 87~90.
- [6] S W Kim, Y H Bae, T Okano. Pharm. Res., 1992, 9(3): 283.
- [7] G H Chen, A S Hoffman. Nature, 1995, 373: 49.
- [8] 卓仁禧, 张先正. 高分子学报, 1998, (1): 39~42.
- [9] 张建合, 杨亚江. 信阳师范学院学报, 1999, 12(4): 440~443.
- [10] 高青雨, 张玉娟, 俞贤达. 高分子学报, 2001, (3): 329~332.
- [11] 陈延锋, 伊敏. 高分子学报, 2001, (2): 215~218.