

乙烯基吡咯烷酮/磺酸甜菜碱 两性单体共聚物水凝胶的溶胀行为*

张 侃, 张黎明

(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 合成了乙烯基吡咯烷酮/磺酸甜菜碱两性单体共聚物水凝胶, 探讨了时间、温度和外加盐浓度对凝胶溶胀行为的影响. 与单一聚乙烯基吡咯烷酮凝胶不同, 引入磺酸甜菜碱单体后得到的新型水凝胶同时具有温度和盐双重敏感特性, 且其吸水性有明显改善.

关键词: 共聚物水凝胶; 溶胀比; 温度敏感; 反聚电解质效应

中图分类号: O631.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 05-0065-03

环境敏感多响应水凝胶作为一类智能高分子材料, 因其仿生特性和潜在的应用价值, 近年倍受关注. 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)凝胶有优异的生理相容性、良好的吸水性和温敏特性, 已广泛应用于生物医药领域^[1]. 但单一 PVP 凝胶通常不具备多响应敏感特性. 为此, 由乙烯基吡咯烷酮(VP)单体和两性离子单体二甲基(3-磺丙基)氨基甲基丙烯酸酯(DMAPS)得到一种新型共聚物水凝胶, 对它在不同时间、温度和外加盐浓度条件下的溶胀行为进行考察.

1 实验部分

1.1 试 剂

VP, Koch Light Lab Ltd; DMAPS, Aldrich Chem Co; 过硫酸钾(KPS), 广州试剂厂, AR; N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS), Merck-Schuchardt, German. 其中 VP 经减压蒸馏、KPS 经重结晶后使用.

1.2 凝胶制备

共聚物凝胶制备: 采用溶液自由基聚合法, 加入 5.033 5 g VP 和 1.894 2 g DMAPS, 配成浓度为 2 mol/L 的水溶液, 加入交联剂 BIS 0.803 3 g, 通 N₂ 10 min 驱 O₂, 最后加入引发剂 KPS 0.067 8 g, 再通 N₂ 5 min, 于 70 °C 下封管聚合 5 h 成胶后切片, 用重蒸水浸泡, 每天换水, 一周后取出, 先在室温下干燥, 在于 40 °C 下干燥至恒质量, 得到无色透明样品, 置于干燥器中备用.

红外光谱分析表明, 样品不仅在 2 950 cm⁻¹、

1 289 cm⁻¹处出现 VP 中的 C-H、C-N 伸缩振动吸收^[1], 还在 1 192 cm⁻¹、1 042 cm⁻¹处显示 DMAPS 中的磺酸根特征吸收^[2]. 通过样品中 S 含量的测定, 计算得产物中 n(VP): n(DMAPS) 为 70.1:29.9.

PVP 凝胶制备: 合成时不加 DMAPS 单体, 其它条件与上述共聚物水凝胶的制备条件相同, 得到琥珀色不透明单一 PVP 凝胶, 其结构由红外光谱证实.

1.3 溶胀比测定

在一定温度下, 将干凝胶(质量为 w_d) 浸泡在溶胀介质(蒸馏水或不同浓度 KCl 溶液)中, 溶胀后称质量(w_i), w_i/w_d 即为溶胀比.

2 结果与讨论

2.1 凝胶溶胀动力学曲线

图 1 给出了单一 PVP 凝胶和 VP/DMAPS 共聚物凝胶的溶胀动力学曲线. 随溶胀时间的增加, 凝胶的溶胀比开始时增加很快, 而后趋于一定值, 当溶胀时间达 2 h 后, 凝胶基本达到溶胀平衡. 特别有趣的是, 在溶胀初始阶段, 两种凝胶均出现溶胀比大于平衡溶胀比的“超越现象”(overshooting). 这与凝胶的溶胀过程同时受溶剂的扩散和聚合物分子链的松弛控制有关. 因两种凝胶均含有具有一定刚性的环状基团, 分子链达到平衡构象缓慢, 其溶胀主要受溶剂扩散控制. 开始时凝胶迅速膨胀, 随着时间的延长, 分子链逐渐回复到平衡构象, 一部分水被驱出交联网络, 溶胀比逐

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29804011); 高等学校骨干教师资助计划资助项目
收稿日期: 2001-01-03; 作者简介: 张侃 (1973-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 张黎明.

渐下降至达到溶胀平衡^[3]. 相比之下, 共聚物凝胶“超越现象”不及单一 PVP 凝胶明显, 这与亲水性 DMAPS 单体中 C-O 键内旋转能力较好且其两性基团分子内缔合降低侧基空间位阻作用有关. 从图 1 看出, 引入磺酸甜菜碱单体后得到的新型共聚物水凝胶的吸水性, 较之单一 PVP 凝胶有明显改善.

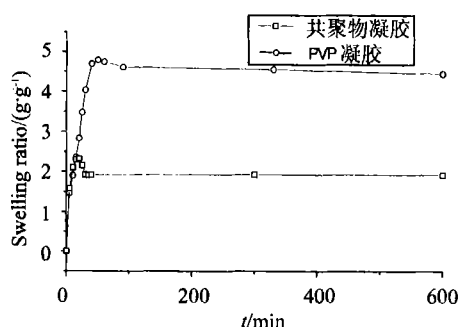


图 1 PVP 凝胶和 VP/DMAPS 共聚物凝胶的溶胀动力学曲线($\theta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig.1 Swelling kinetic curves of PVP gel and VP/DMAPS copolymer gel at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.2 温度对平衡溶胀比的影响

固定溶胀时间 12 h, 考察温度对凝胶溶胀行为的影响, 结果见图 2. 当溶胀温度升至约 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 两种凝胶的溶胀比均发生突降, 在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时降至最低^[4], 呈现所谓热敏收缩特性. 这与凝胶中 PVP 结构单元存在较低临界溶解温度(LCST)有关, 在 LCST 温度以下, 聚合物链与水形成氢键, 随温度升高, 氢键作用被破坏, 凝胶中的结合水变为自由水从凝胶网络中跑出, 因而溶胀比突降. 温度继续升高, 聚合物链与水的相互作用增强, 超过了水分子之间的相互作用, 因而溶胀比略增. 从图中看出, DMAPS 的引入使溶胀比的突变更加明显. 这是因为甜菜碱单体中的两性基团增强了聚合物链与水的氢键作用, 也使聚合物链之间的自缔合作用越强^[3]. 因此, 在热敏温度附近共聚物凝胶溶胀比的变化更为显著.

2.3 盐浓度对平衡溶胀比的影响

图 3 给出了 KCl 浓度对凝胶平衡溶胀比的影响. 从图中看出, 单一 PVP 水凝胶对外加盐不敏感, 随盐浓度的增加, 溶胀比几乎不变. 这与 Murrat 等^[5]的结果一致. 引入 DMAPS 链节后, 共聚物凝胶溶胀行为呈现明显的反聚电解质效应, 即其溶胀比随盐浓度的增加而增加^[6]. 这一发现对于拓宽聚乙烯基吡咯烷酮类凝胶在生物医药工程方

面的应用有重要意义, 因为其应用多在生理盐水环境中实现. 这种盐敏特性主要来源于共聚物凝胶分子链中磺酸甜菜碱两性基团的特殊作用. 因为 DMAPS 中的磺酸阴离子和季铵阳离子位于同一侧基, 可发生分子内和分子间的缔合, 外加盐屏蔽和破坏了这种缔合, 使高分子-溶剂的相互作用增强, 分子构象变得舒展, 因而溶胀比增加^[7].

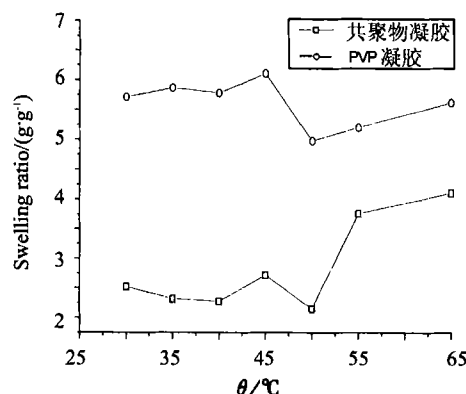


图 2 温度对 PVP 凝胶和 VP/DMAPS 共聚物凝胶平衡溶胀比的影响

Fig.2 Effect of temperature on the equilibrium swelling ratio of PVP gel and VP/DMAPS copolymer gel

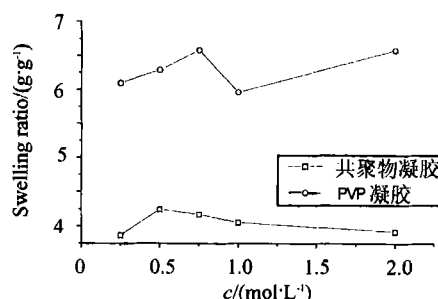


图 3 KCl 浓度对 PVP 凝胶和 VP/DMAPS 共聚物凝胶平衡溶胀比的影响($\theta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig.3 Effect of KCl concentration on the equilibrium swelling ratio of PVP gel and VP/DMAPS copolymer gel at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

3 结 论

在 PVP 凝胶中引入 DMAPS 磺酸甜菜碱两性单体, 可赋予凝胶独特的反聚电解质效应和增强的吸水性, 进而可望得到一种兼具温敏和盐敏双重响应特性的智能水凝胶优质材料.

参考文献:

- [1] 严瑞暄. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 627-648; 595.
- [2] BERLINOVA I V, DIMITROV I V, KALINOVA R G, et al. Synthesis and aqueous solution behaviors of copolymers containing sulfobetaine moieties in side chains[J]. Polymer, 2000, 41: 831.
- [3] LEE W F. Poly(2-hydroxyethylmethacrylate-co-sulfobetaine)s hydrogels[J]. Polymer Gels and Networks, 1998, 6: 493.
- [4] BADIGER M V, RAJAMOCHANAN P R. Proton mass-NMR: A new tool to study thermo-reversible transition in hydrogel[J]. Macromolecules, 1991, 24: 106.
- [5] MURAT S. The effect of external stimuli on the equilibrium swelling properties of poly(N-vinyl 2-pyrrolidone) polyelectrolyte hydrogel[J]. Polymer, 1999, 40: 913.
- [6] SALAMONE J C, VOLKSEN W, ISRAD S C, et al. Preparation of inner salt polymers from vinylimidazolium sulfobetaines[J]. Polymer, 1977, 18: 1058.
- [7] 张黎明. 具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物[J]. 高分子通报, 1998(4): 80.

Swelling Behavior of Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone-co-sulfobetaine) Hydrogel

ZHANG Kan, ZHANG Li-ming

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone-co-sulfobetaine) hydrogel and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel were prepared by free radical polymerization in the presence of N, N'-methylene-bisacrylamide. The influence of external stimuli such as temperature, ionic strength and time on the equilibrium swelling behavior of the gels were investigated. Unlike individual PVP gel, the copolymer gel was characteristic of higher swelling ratio, both thermo- and salt-responsive behavior.

Keywords: copolymeric hydrogel; swelling ratio; thermosensitivity; antipolyelectrolyte behavior

·简讯·

《应用电化学》评介

电化学是从研究电能与化学能的相互转换开始形成的一门重要的边缘学科, 它的应用范围很广, 涉及到民用、工农医、国防以及尖端科学技术。它与化学的其它学科、固体物理、电子学、生物学等学科有密切的联系, 形成了许多分支学科, 这些学科涉及能源、生命以及环境等重大问题的研究, 推动着国民经济和尖端科学技术的发展。实践证明, 不仅在化学各学科中需要用到电化学的理论知识 and 研究方法, 而且电化学也应用到物理、金属、生物、医学、地理等多个学科中去; 从事电池、电解、电子、电工、化工、冶金、原子能、医药、卫生、材料保护、环境保护等与电化学有关的科技人员都需要应用电化学的知识。然而, 国内外像《应用电化学》一类的书籍还不多见。

该书作者中山大学教授杨绮琴等长期在高校从事电化学的教学及科研工作, 熟知该学科在国内外的发展动态, 理论上和实践上都有较高的造诣。《应用电化学》一书是作者查阅了大量国内外文献资料、结合长期的教学和科研实践编著而成。该书由中山大学出版社出版, 全书 45.8 万字 (定价: 29.80 元), 内容包括: 电化学基本理论和方法、电化学工程简介、无机物电解制备、有机电合成和电话性聚合物、电池、金属腐蚀与防护、电化学表面处理和加工、电冶金和功能材料、电化学在环境保护、生物、医学中的应用等。该书最大的特点是理论与实践结合, 它既有电化学的基本理论知识, 又有实际应用, 并以应用为主。对每一实际应用领域, 既介绍相关的理论, 也介绍其国内外的最新发展情况。书中还附有习题和答案, 并附有参考文献, 以方便读者学习、使用。

该书可作为高等院校电化学专业的教材或教学参考书, 或供相关专业的学生选读, 也可供从事与电化学有关工作的科技人员参考。

(徐镜昌)