

壳聚糖基三元智能水凝胶的制备及其敏感性

Preparation and Sensitivity Behaviors of
Chitosan-based Intelligent Hydrogels

舒 静¹,冯晓荟¹,郑丽娜²,桑希勤¹,王丹丹³

(1 东北石油大学 化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室,
黑龙江 大庆 163318;2 大连海洋大学 海洋环境工程学院,辽宁 大连 116023;

3 大庆油田有限责任公司第九采油厂,黑龙江 大庆 163853)

SHU Jing¹,FENG Xiao-hui¹,ZHENG Li-na²,SANG Xi-qin¹,WANG Dan-dan³

(1 Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology,College of Chemistry & Chemical Engineering,Northeast Petroleum University,Daqing 163318,Heilongjiang,China;2 College of Marine Environmental Engineering,Dalian Ocean University,Dalian 116023,Liaoning,China;3 Petrochina Daqing Oilfield No. 9 Oil Production Plant,Daqing 163853,Heilongjiang,China)

摘要:以戊二醛为交联剂,硝酸铈铵为引发剂,在壳聚糖(CS)/聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)二元凝胶的基础上,通过引入聚乙烯醇(PVA),制备了具有温度和 pH 双重敏感性的 CS 基三元智能水凝胶。结果表明,PVA 的引入可显著提高 CS 在体系中的用量,增加凝胶的温度敏感级数,增强敏感度。在 PVA 用量为 6.25%(相对于 PVP 的质量分数,下同),0.4%交联剂,5.1%引发剂,80℃下反应 6h 的条件下,可获得最大溶胀率约为 1500%的三元凝胶。CS 基三元凝胶在实验考察的温度范围内具有四级温度敏感性,且在 35℃附近有一显著敏感点;对不同的 pH 值具有较好的敏感性,敏感突变点在 pH=2 附近。

关键词:壳聚糖(CS);聚乙烯基吡咯烷酮(PVP);聚乙烯醇(PVA);智能水凝胶;温度敏感性;pH 敏感性

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.03.013

中图分类号: O636;TQ427 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)03-0067-04

Abstract: Chitosan-based ternary intelligent hydrogels of pH/temperature-sensibility were prepared on the basis of chitosan/polyvinylpyrrolidone(CS/PVP)hydrogels with polyvinyl alcohol(PVA)introducing,using glutaraldehyde as crosslinking agent and ammonium ceric nitrate as initiator. The results indicated that the introduction of PVA increased the concentration of CS in the hydrogels significantly and made the temperature-sensitive grade increase. Especially, the hydrogels indicated obvious temperature-sensitivity at 35℃. Under the optimal conditions, that is, 6.25%PVA(mass fraction, compared to PVP), 5.1% initiator, 0.4% cross-linking agent, 80℃ and 6h, the maximum swelling ratio of hydrogels was about 1500%. Thermo-sensitive and pH-sensitive experiments showed that the hydrogels were of excellent thermo-sensibility and pH-sensibility. The chitosan-based ternary hydrogels were of four grades temperature-sensitivity and good pH-sensitivity with the abrupt change point at 2.0.

Key words: chitosan(CS);polyvinylpyrrolidone(PVP);polyvinyl alcohol(PVA);intelligent hydrogel;thermo-sensitive;pH-sensitive

壳聚糖(CS)基智能水凝胶除具有普通智能水凝胶的一般特性外,更由于 CS 本身的优势,如来源广、可再生、无毒、易降解、环境友好和生物相容等,成为功能高分子材料和生物医学材料领域一个热点课题,显

示出良好的应用前景^[1-3]。开展这方面的研究对扩展天然生物质的应用、提高产品附加值具有重要的经济价值,对实现高分子材料的多效功能化和环境友好化具有重要的实际意义和应用价值。

近来,以 CS 为基质,通过添加其他一些具有生物相容性和环境友好性的组分,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)等形成的多元凝胶体系正引起国内外广大学者的兴趣。Subhash^[4]、Vaghani^[5]及易国斌^[6]制备了具有 pH 敏感性的 CS/PVP 水凝胶,Dergunov^[7]通过 γ 辐射合成了 pH 敏感的 CS/PVP 凝胶,易国斌^[8]和 Khurma^[9]制备了 CS/PVP 温敏性水凝胶;Li^[10]通过冻融法制备了 pH 敏感的 CS/PVA 水凝胶,陈欢欢^[11]通过物理和化学两种交联方式制备了温敏性的 CS/PVA 凝胶。但现有文献所报道的 CS/PVP 或 CS/PVA 体系大多只具有单一敏感性,在很大程度上限制了其应用。多重敏感性水凝胶在溶胀、退溶胀行为等方面受多种外界刺激的控制和影响,在更多的领域具有更广泛的应用和独特的优势,成为智能水凝胶发展的必然方向和趋势。

前期研究^[12]制备了既有高溶胀率又有温度/pH 双重敏感性的 CS/PVP 二元凝胶;但在该二元体系中,CS 所占的比例仍相对偏少,敏感性也有进一步改善和提高的空间。因此,本研究在前期工作的基础上,通过引入一定量的聚乙烯醇(PVA),制备了 CS/PVP/PVA 三元智能凝胶,显著增加了 CS 在体系中所占的比例,明显改善了凝胶的温敏性,取得了理想的效果。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PVP-K30(广州光华化学试剂有限公司);CS(脱乙酰度 91.7%,浙江金壳生物化学有限公司);PVA-124(广州光华化学试剂有限公司);乙酸(AR,天津市大茂化学试剂厂);异丙醇(AR,天津市大茂化学试剂厂);戊二醛 25%(BR,国药集团化学试剂有限公司);硝酸铈铵(AR,天津市光复精细化工研究所)。电子天平;恒温水浴锅;真空干燥箱;Tensor-27 型红外光谱仪。

1.2 水凝胶的制备

将 PVA 溶解在一定量的水中,在 80℃ 水浴条件下加热一段时间,待其完全溶解后,然后依次加入 PVP,CS 搅拌均匀,加入一定量的乙酸搅拌至透明,再加入适量的引发剂(硝酸铈铵)和交联剂(戊二醛),反应混合物在 80℃ 下反应 6h 得到凝胶粗制品。分别用稀乙酸、异丙醇、蒸馏水洗涤,除去其中未反应的单体和小分子后,40℃ 下真空干燥至恒重得到干凝胶。

1.3 凝胶溶胀率的测定

溶胀率的测定见文献^[12]。

1.4 红外光谱测定

红外光谱分析采用 Tensor-27 型傅里叶变换红外光谱仪进行分析,KBr 压片,扫描范围 500 ~ 4000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

对三元凝胶及其单体结构采用 FTIR 进行分析,结果见图 1。

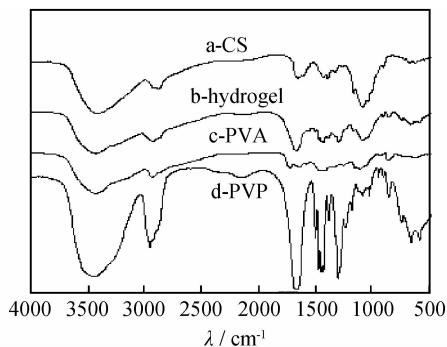


图 1 凝胶及单体的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of monomers and hydrogels

图 1 的曲线 a 显示,在 1648 cm⁻¹ 处出现 CS 的氨基特征吸收峰。在凝胶谱图 1 曲线 b 上,1660 cm⁻¹ 处出现 C=N 的伸缩振动峰,说明在氨基上发生了交联反应生成希夫碱。因为戊二醛和 PVA 在常温下很难发生交联反应,只有在酸性介质中,并高温甲醇淬火的条件下两者才会发生交联反应^[13],而 CS 游离的氨基在温和的条件下即可与活泼的戊二醛交联,因此推断 Schiff's 键是由戊二醛交联 CS 形成的。对比图 1 曲线 c 和 b 发现,PVA 在 1095 cm⁻¹ 处的 -CO- 的特征峰明显向低频方向迁移,说明 PVA 与 CS 或 PVP 之间存在很强的氢键作用,对比图 1 曲线 b 和 d 发现,PVP 在 1655 cm⁻¹ 处的 -C=O- 吸收峰在凝胶中减弱,说明 PVP 与 PVA 或 CS 也存在相互作用,有氢键生成。图 1 曲线 b 表明 CS/PVP/PVA 水凝胶的红外光谱图是聚 CS、PVP 和 PVA 的红外光谱图的迭加,说明在形成凝胶的过程中,除了 CS 分子与 PVP 分子和 PVA 分子之间形成氢键之外无新的化学键生成,三者之间未发生化学反应。

2.2 凝胶制备条件优化

凝胶制备过程中,原料配比、交联剂及引发剂用量、反应时间和温度等条件对 CS 基三元凝胶的溶胀

性能以及敏感性有很大的影响,实验对这几个方面进行了考察和优化。

2.2.1 原料配比对溶胀率的影响

实验考察了 PVP,CS 和 PVA 三种原料配比对凝胶溶胀性能的影响(溶液 pH=2.0,以下如无特殊说明均与此相同),结果见图 2。可以看出,当 PVP 和 CS 质量比为 2 : 1 时,凝胶具有较高的溶胀率,且当 PVA 用量为 6.25%(相对于 PVP 的质量分数,下同)时,达到最大溶胀率。很明显,与 CS/PVP 二元凝胶体系^[12]相比,PVA 的引入显著增加了 CS 在凝胶中所占的比例,由二元体系的不到 10%提高到 30%以上。这对提高天然生物质 CS 的利用率,具有重要的意义。此外,可以看到三元凝胶的溶胀率较二元凝胶(最大值约 1700%)略有下降。这是由于在三元体系中形成了更为稳定的交联网络,使得水分子对亲水位点的攻击变得相对困难。但另一方面,这种更稳定的网络结构提高了三元体系的热稳定性、力学性能,具有积极的意义。

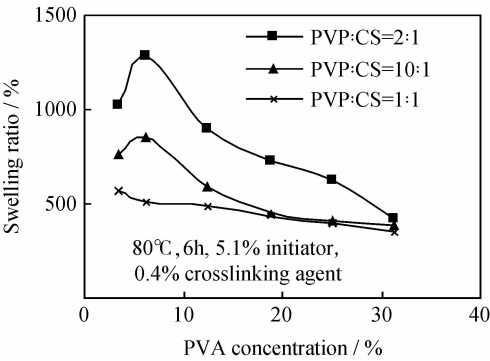


图 2 单体比对凝胶溶胀率的影响

Fig.2 Effects of ratio of monomers on swelling ratio of hydrogels

2.2.2 引发剂用量对溶胀率的影响

考察了引发剂用量对凝胶溶胀率的影响,结果见图 3。可以看出,随引发剂用量的增加,凝胶的溶胀率先快速增加,当引发剂用量达到一定量后,凝胶的溶胀率不再继续增加,而略有下降。这是因为当引发剂用量少时,链引发反应困难,聚合速度低,单体转化率低,导致溶胀率低;随着引发剂量的增加,能够充分引发反应,聚合速度加快,单体转化率提高,溶胀率增加;引发剂用量过多时,聚合反应速度过快,体系反应不均匀,副产物含量增多,可溶解部分含量增加,故溶胀率下降。实验得出引发剂的最佳用量在 5.1%左右。

2.2.3 交联剂用量对溶胀率的影响

实验考察了交联剂用量对凝胶溶胀率的影响,结果见图 4。可以看出,随着交联剂用量的增加,凝胶的溶胀率呈现先增加后减小的趋势,当交联剂用量为

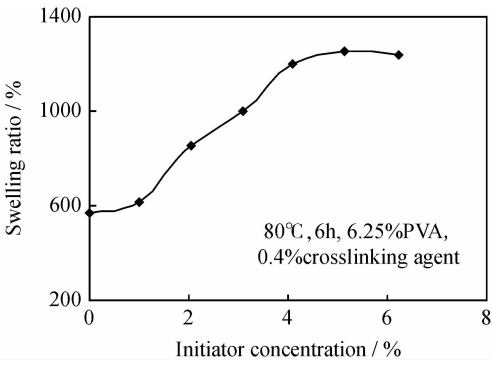


图 3 引发剂用量对凝胶溶胀率的影响

Fig.3 Effects of initiator on swelling ratio of hydrogels

0.4%时,能与单体发生合适的交联,形成有效的三维空间网络结构,溶胀性能最好。当交联剂用量过少,各单体之间不能形成有效的交联,交联点之间的距离较大,三维网络稀疏,强度下降,导致溶解现象产生,不利于凝胶吸液能力。继续增大交联剂浓度,化学交联和物理交联作用同时增加,高分子网络结构过于致密,液体分子不容易进入,高分子网络自身伸展受到限制,从而造成溶胀率降低。

2.2.4 反应温度和时间对溶胀率的影响

反应温度和反应时间的影响见图 5。可以看出,在实验考察的不同温度下,随反应时间的延长,凝胶溶胀率均呈现先增长,后减小的趋势。温度较低(不高于 60℃)时,凝胶溶胀率相对较低;适当升高温度(70~80℃),凝胶的最大溶胀度有明显的提高。综合实验结果,确定合适的反应温度为 80℃,反应时间 6h。

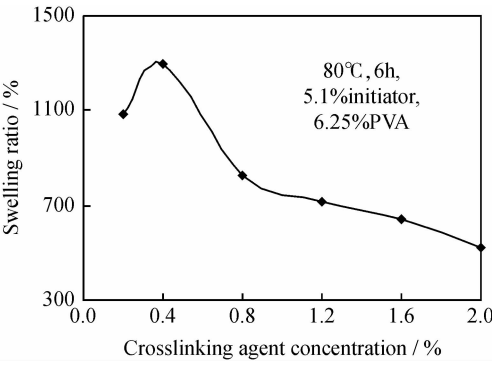


图 4 交联剂用量对凝胶溶胀率的影响

Fig.4 Effect of crosslinking agent on swelling ratio of hydrogels

3 凝胶性能

3.1 温敏性

在 pH=2.0 的溶液中,考察了三元凝胶的温敏性能,结果见图 6。三元凝胶的溶胀率随溶胀介质温度

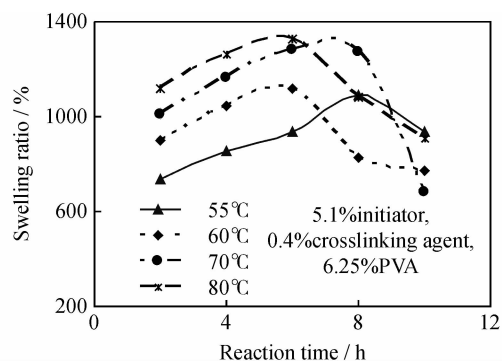


图5 反应时间和反应温度对凝胶溶胀率的影响

Fig. 5 Effects of reaction time and temperature on swelling ratio of hydrogels

的变化表现出明显的温度敏感性,分别在 35, 45, 50°C 和 55°C 出现四级敏感。与二元凝胶仅在 55°C 左右出现一个一级敏感相比,三元体系中敏感级数增加、敏感度也增强。特别地,三元凝胶在接近人体温度的 35°C 附近出现一个显著的敏感点,这对扩展凝胶的应用具有重要的意义。

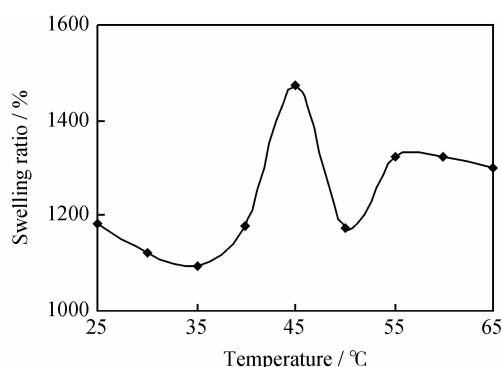


图6 温度对凝胶溶胀率的影响

Fig. 6 Swelling ratio of hydrogels at different temperatures

3.2 pH 敏感性

在室温(25°C左右)下,考察了三元凝胶溶胀率随溶液 pH 值的变化情况,结果见图 7。可以看出,在实验考察范围内,其溶胀率先增大后减小,当 pH=2 时,达到最大值。这是由于具有 pH 敏感性的水凝胶一般都含有可质子化的酸性或碱性基团,这些基团随着介质 pH 值、离子强度的改变,会发生电离,导致聚合物网络内大分子链段间氢键的解离,产生不连续的溶胀体积变化^[14]。在不同 pH 值溶液中,水凝胶的离子化程度不同,所形成基团的亲水性也有所不同。pH<2 时,凝胶易于发生氨基质子化,凝胶网络上产生电荷,破坏网络结构中的部分氢键和静电吸引力,产生电子斥力,分子链充分伸展,致使凝胶溶胀,因而溶胀率增加。在 pH=2 时,氨基质子化达到最佳状态,溶胀率

达到最大值。此后,随着 pH 继续增加,一NH₂ 质子化趋势减弱,凝胶网络高分子链间疏水作用增加,阻碍了水分子进入孔道的速度和数目,结构收缩,溶胀率变小。与之对应的二元凝胶则在 pH=4 附近呈现敏感,且在敏感点附近,随 pH 值的变化,溶胀率的变化相对平缓,即敏感度相对较弱。此外,从敏感点出现的位置看,三元凝胶的敏感点向酸性条件偏移。这种差异可使两种凝胶应用于不同的场合。

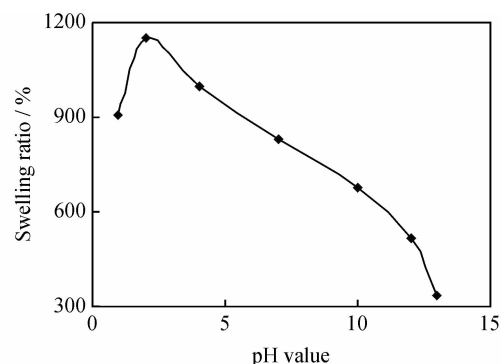


图7 pH 值对凝胶溶胀率的影响

Fig. 7 Swelling ratio of hydrogels at different pH solutions

4 结论

(1)在 PVP : CS = 2 : 1 (质量比), PVA 用量 6.25%, 0.4% 交联剂, 5.1% 引发剂, 80°C, 6h 的条件下,可获得最大溶胀率约 1500% 左右的三元凝胶。

(2)温度敏感性实验表明,CS 基三元凝胶分别在 35, 45, 50°C 和 55°C 出现四级敏感性,且在 35°C 附近显著敏感,45°C 附近达到最大溶胀率(1500% 左右)。

(3)pH 敏感性实验表明,当 pH=2 时,凝胶溶胀率最大。pH 敏感性较二元凝胶向酸性方向偏移。

参考文献

- [1] ZHOU Y S, MA G P, SHI S Q, et al. Photopolymerized water-soluble chitosan-based hydrogel as potential use in tissue engineering[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(3): 408-413.
- [2] BHATTARAI N, GUNN J, ZHANG M Q. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2010, 62(1): 83-99.
- [3] ZHENG Y A, HUANG D J, WANG A Q. Chitosan-g- poly(acrylic acid) hydrogel with crosslinked polymeric networks for Ni²⁺ recovery[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 687(2): 193-200.
- [4] SUBHASH S V, MADHABHAI M P. Hydrogels based on interpenetrating network of chitosan and polyvinyl pyrrolidone for pH-sensitive delivery of repaglinide [J]. Current Drug Discovery Technologies, 2011, 8(2): 126-135.

(下转第 76 页)

参考文献

- [1] 王秀飞. 坦克离合器用 C/C-SiC 复合材料的制备及其性能研究 [D]. 长沙: 中南大学粉末冶金研究院, 2007. 20—25.
- [2] LLOYD F, DIPINO M A. Advances in wet friction materials 75 years of progress[J]. SAE Paper, 1980, 800977: 3088—3096.
- [3] 林荣会, 孙平, 方亮. 重型汽车用湿式无石棉纸基摩擦材料研究 [J]. 非金属矿, 2003, 26(5): 54—55.
- LIN Rong-hui, SUN Ping, FANG Liang. Study on wet non-asbestos paper-based friction material for heavy vehicle[J]. Non-metallic Mines, 2003, 26(5): 54—55.
- [4] 蔡丹, 魏宸官, 宋文悦. 湿式摩擦离合器片翘曲变形研究[J]. 北京理工大学学报, 2000, 20(4): 449—451.
- CAI Dan, WEI Chen-guan, SONG Wen-yue. Friction discs distortion phenomena in wet clutch [J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2000, 20(4): 449—451.
- [5] 叶世学. 铁铜基湿式烧结摩擦材料[J]. 粉末冶金技术, 1995, 11(4): 282—284.
- YE Shi-xue. Investigation of iron-copper based wet type sintered friction materials[J]. Powder Metallurgy Technology, 1995, 11(4): 282—284.
- [6] KRENKEL W, HEIDENREICH B, RENZ R. C/C-SiC Composites for advanced friction systems[J]. Advanced Engineering Materials, 2002, 4(8): 427—436.
- [7] 李专. C/C-SiC 摩擦材料的制备、结构和性能 [D]. 长沙: 中南大学粉末冶金研究院, 2010. 95—103.
- [8] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview [J]. Composites Science and Technology, 2004, 64: 155—170.
- [9] 范尚武, 张立同, 成来飞. 三维针刺 C/SiC 刹车材料的热物理性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3): 56—62.
- FAN Shang-wu, ZHANG Li-tong, CHENG Lai-fei. Thermal physical properties of 3D needled C/SiC brake materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 56—62.
- [10] 田广来, 徐永东, 范尚武, 等. 高性能碳/碳化硅刹车材料及其优化设计[J]. 复合材料学报, 2008, 25(2): 101—108.
- TIAN Guang-lai, XU Yong-dong, FAN Shang-wu, et al. High performance C/SiC brake materials and optimizing design [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(2): 101—108.
- 基金项目: 国家自然科学基金(51072231, 51205417); 中国博士后科学基金(20110491278); 中央高校青年教师助推基金(2011QNZT43)
- 收稿日期: 2012-09-20; 修订日期: 2012-12-01
- 作者简介: 李专(1982—), 男, 在站博士后, 中南大学材料科学与工程博士后流动站, 主要研究高性能陶瓷基摩擦材料, 联系地址: 中南大学粉末冶金国家重点实验室(410083), E-mail: li_zhuan@yahoo.com.cn
- *****
- (上接第 70 页)
- [5] VAGHANI S S, PATEL M M. pH-sensitive hydrogels based on semi-interpenetrating network (semi-IPN) of chitosan and polyvinyl pyrrolidone for clarithromycin release [J]. Drug Dev Ind Pharm, 2011, 37(10): 1160—1169.
- [6] 易国斌, 康正, 杨少华, 等. PVP/CHI 交联共混水凝胶的 pH 敏感性研究[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(10): 1175—1178.
- YI G B, KANG Z, YANG S H, et al. Study on pH sensitivity of PVP/CHI blend hydrogels[J]. Journal of Chemical Research and Application, 2006, 18(10): 1175—1178.
- [7] DERGUNOV S A, MUN G A. γ -irradiated chitosan- polyvinyl pyrrolidone hydrogels as pH-sensitive protein delivery system[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78(1): 65—68.
- [8] 易国斌, 康正, 崔亦华, 等. 温度敏感性 PVP/CHI 共混水凝胶的制备与溶胀性能[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(5): 24—26
- YI G B, KANG Z, CUI Y H, et al. Preparation and swelling performance of thermosensitive PVP/CHI blend hydrogel [J]. Chemistry & Bioengineering, 2006, 23(5): 24—26.
- [9] KHURMA J R, ROHINDRA D R, NAND A V. Swelling and thermal characteristics of genipin crosslinked chitosan and poly(vinyl pyrrolidone) hydrogels[J]. Polymer Bulletin, 2005, 54(3): 195—204.
- [10] LI Y, DU Y M, TANG Y F, et al. A novel pH-sensitive and freeze-thawed carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) blended hydrogel for protein delivery [J]. Polymer International, 2009, 58(10): 1120—1125.
- [11] 陈欢欢, 管佳, 林莹, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇温敏水凝胶的制备及性质研究[J]. 清华大学学报, 2006, 46(6): 843—846
- CHEN H H, ZAN J, LIN Y, et al. Preparation and physical properties of chitosan-poly(vinyl alcohol) thermosensitive hydrogel[J]. Journal of Tsinghua University(Science and Technology), 2006, 46(6): 843—846.
- [12] 舒静, 李小静, 赵大颀, 等. 温度/pH 敏感性壳聚糖-聚乙烯吡咯烷酮水凝胶的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(8): 155—158.
- SHU J, LI X J, ZHAO D B, et al. Preparation of thermo-sensitive/ph-sensitive chitosan/polyvinylpyrrolidone hydrogels [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(8): 155—158.
- [13] DAI W S, BARBARI T A. Hydrogel membranes with mesh size asymmetry based on the gradient crosslinking of poly(vinylalcohol)[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 156(1): 67—69.
- [14] KHURMA J R, NAND A V. Temperature and pH sensitive hydrogels composed of chitosan and poly(ethylene glycol)[J]. Polymer Bulletin, 2008, 59(6): 805—812.
- 基金项目: 黑龙江省博士后落户基金资助(LBH-Q09193)
- 收稿日期: 2012-01-06; 修订日期: 2012-07-05
- 作者简介: 舒静(1973—), 女, 副教授, 博士, 主要从事环境友好高分子材料的制备及应用研究, 联系地址: 东北石油大学 化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室(163318), E-mail: shuj73@163.com