

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.015

超声对 PMAA/PEG 水凝胶的 pH 敏感性的影响

杨珊,房丹丹,党民团,刘展晴,马咏梅,蔡秀琴

(渭南师范学院化学与材料学院,陕西省煤基低醇转化工程研究中心,陕西渭南 714099)

摘要:研究超声对合成水凝胶的 pH 敏感性的影响。以甲基丙烯酸(MAA)为单体、聚乙二醇(PEG)为致孔剂、N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、过硫酸铵为引发剂,分别在超声和非超声条件下通过自由基溶液聚合制备 PMAA/PEG 水凝胶。采用傅立叶变换红外光谱、同步热分析仪和扫描电子显微镜对凝胶的结构、热稳定性和溶胀态表面形貌进行表征,凝胶的吸水性和 pH 敏感性用其在纯水和不同 pH 缓冲液中的溶胀行为来表征。结果表明,超声并不会影响凝胶的化学组成和热稳定性,但对提高凝胶的水溶胀性和 pH 敏感性有一定的作用,这与超声的致孔作用有关。

关键词:多孔材料;水凝胶;聚甲基丙烯酸/聚乙二醇;超声;pH 敏感性

中图分类号: O648.17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0077-05

Effect of Ultrasound on pH Sensitivity of PMAA/PEG Hydrogels

Yang Shan, Fang Dandan, Dang Mintuan, Liu Zhanqing, Ma Yongmei, Cai Xiuqin

(College of Chemistry and Materials, Weinan Normal University, Shaanxi Province Engineering Research Center of Coal Conversion Alcohol, Weinan 714099, China)

Abstract : The effect of ultrasound on the pH sensitivity of synthetic polymer hydrogels was studied. The poly(methacrylic acid (PMAA)/polyethylene glycol (PEG) composite hydrogel were synthesized by solution polymerization with using methacrylic acid (MAA) as monomer, PEG as pore-forming agent, N, N-methylenebis acrylamide (BIS) as cross-linking agent and ammonium persulfate (APS) as initiator, under ultrasonic and non-ultrasonic conditions, respectively. The chemical composition, thermal stability and swelling surface morphology of the gels were characterized by infrared spectroscopy, synchronous thermal analyzer and scanning electron microscope, while the swelling property in water and the pH sensitivity of the gels were characterized by their swelling behavior in pure water and different pH buffer solutions. The results show that, although ultrasound do not affect the chemical composition and thermal stability of the gels, it has some positive effect on improving the water swelling property and pH sensitivity of the gels, which is related to the pore-forming effect of ultrasound.

Keywords : porous material ; hydrogel ; poly(methacrylic) acid / polyethylene glycol ; ultrasound ; pH sensitivity

pH 敏感性水凝胶是目前研究较多的一类环境敏感性水凝胶,它能够利用凝胶网络中含有的酸性或碱性基团(羧基、磺基和羟基等)对环境 pH 值变化作出溶胀/收缩的体积响应,故而在药物控释、吸附分离、水土保持等诸多领域有着广泛的应用前景^[1-8]。水凝胶的 pH 敏感性与其化学组成、致孔方法、致孔剂的种类和用量有很大关系^[1,6,9-11]。笔者研究超声合成对水凝胶 pH 敏感性的影响,以甲基丙烯酸(MAA)为单体、聚乙二醇(PEG)为致孔剂,通过

超声和非超声条件下自由基溶液聚合制备 PMAA/PEG 水凝胶,对比研究超声和非超声对凝胶的化学组成、热稳定性、孔结构以及水溶胀性和 pH 敏感性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MAA, PEG[HO(CH₂CH₂O)_nH, M=900~1 000]、N, N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)、过硫酸铵(APS)、pH 缓冲剂(pH=4.01, 6.86, 9.18):分析纯,市售;

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2017JM2012),渭南师范学院自然科学类研究项目(18ZRRC12, 17YKF03)

通讯作者: 杨珊,教授,主要研究方向为功能高分子材料 E-mail: yss12041981@163.com

收稿日期: 2019-06-21

引用格式: 杨珊,房丹丹,党民团,等. 超声对 PMAA/PEG 水凝胶的 pH 敏感性的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 77-81, 86.

Yang Shan, Fang Dandan, Dang Mintuan, et al. Effect of ultrasound on pH sensitivity of PMAA/PEG hydrogels[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 77-81, 86.

实验用水:超纯水,电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 仪器与设备

集热式恒温磁力搅拌器:90-2型,郑州长城科工贸有限公司;

超声波清洗器:KH-100E型,昆山禾创超声仪器有限公司;

超纯水机:GZY-P60-V型,湖南科尔顿水务有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor II型,德国布鲁克公司;

离子溅射仪:EDT-200型,北京意力博通科技发展有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Sigma500型,德国蔡司公司;

差示扫描量热(DSC) & 热重(TG)分析仪:STA449F5型,德国耐驰公司;

冷冻干燥机:Alpha 1-2LD plus型,德国克里斯特公司;

移液枪:大龙实验仪器有限公司;

尼龙网袋:孔径 0.125 mm ,自制。

1.3 凝胶的制备

按照表1的投料用量,分别向 10 mL 离心管中加入单体 MAA,致孔剂 PEG、交联剂 BIS、引发剂 APS,用超纯水做溶剂,密封,在室温下混合均匀后,在超声清洗器中合成 (60°C , 40 kHz),超声合成 $4 \sim 5 \text{ h}$,得到半透明状的水凝胶 PMAA/PEG (凝胶编号为 PEG 与 MAA 投料的质量百分比)。非超声合成的 PMAA/PEG 水凝胶在相同的投料比下 60°C 水浴中合成相同时间。将合成的水凝胶从离心管中取出并切成约 1 cm 厚的圆片,在超纯水中溶胀除杂,纯化后充分溶胀的水凝胶经冷冻干燥 (-50°C , 8 Pa) 后得到白色、脆性、多孔状疏松固体。

表1 PMAA/PEG 水凝胶合成的投料用量

凝胶编号	MAA/mL	PEG/g	BIS/g	APS/g	H ₂ O/mL
P0.2	1.50	0.003 0	0.007 6	0.007 6	5.00
P0.4	1.50	0.006 1	0.007 6	0.007 6	5.00
P0.6	1.50	0.009 1	0.007 6	0.007 6	5.00
P0.8	1.50	0.012 2	0.007 6	0.007 6	5.00
P1.0	1.50	0.015 2	0.007 6	0.007 6	5.00

1.4 凝胶的结构及性能表征

(1) 结构表征。

取少量冻干凝胶测试 FTIR 光谱,测定条件:衰减全反射(ATR)模式,波数 $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$,扫描 16 次。

(2) 热稳定性。

用 DSC & TG 同步热分析仪测定凝胶的受热行为,测定条件为样品量 $5 \sim 10 \text{ mg}$, Al_2O_3 坩埚,参比为空坩埚, N_2 气氛(流速 30 mL/min),升温速率为 10°C/min ,温度范围 $20 \sim 600^\circ\text{C}$ 。

(3) 表面形貌。

取冻干样品,用导电胶粘在铝制样品台上,喷金 100 s ,用 SEM 观察其表面形貌,工作电压 5 kV ,图片信号为 SE2。

(4) 溶胀性能。

称取 0.2 g 左右的干凝胶装入尼龙网袋中置于盛有待溶胀液体的烧杯中,测试超声和非超声条件下合成的水凝胶冻干后在纯水和 $\text{pH}=4.01, 6.86, 9.18$ 的缓冲溶液中的吸水溶胀行为,溶胀比(SR)和平衡溶胀比(ESR)的测试及计算方法同文献[10, 12]报道。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图1为 PEG 和 PMAA/PEG-P1.0 水凝胶的 FTIR 谱图。

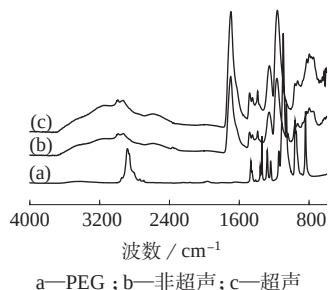


图1 PEG 和 PMAA/PEG 水凝胶的 FTIR 谱图

对 PEG 的 FTIR 曲线的各峰归属^[10,13-14]为: $3400, 2879, 1465, 1096, 960, 842 \text{ cm}^{-1}$ 依次为大分子链末端—OH 的伸缩振动、—CH₂—的 C—H 对称伸缩、—CH₂—的 C—H 弯曲振动、C—O—C 伸缩振动、C—O 面内变形振动、—CH₂O—的 C—H 面内变形。对 PMAA/PEG 凝胶 FTIR 曲线的各峰归属^[10,15]为: 3400 cm^{-1} 处包峰为羧基上一 OH 及交联剂 BIS 中氨基 N—H 的伸缩振动峰的叠加, 2952 cm^{-1} 为—CH₃ 的 C—H 非对称伸缩振动峰, 2930 cm^{-1} 为—CH₂—的 C—H 非对称伸缩振动峰, 1698 cm^{-1} 处强峰为羧基上 C=O 的伸缩振动, 1477 cm^{-1} 为—CH₂—的弯曲振动峰, 1388 cm^{-1} 为—CH₃ 的弯曲振动峰, 1251 cm^{-1} 处中强峰和 1168 cm^{-1} 处强峰分别为羧基 C—O 的不对称和对称伸缩振动。图1中曲线 b 和 c 的出峰位置和峰的

相对强度是相同的,这表明超声与否并不改变凝胶的化学组成。而凝胶的 FTIR 曲线与 PEG 的曲线截然不同,由文献^[10]可知, PMAA/PEG 凝胶的合成中 PEG 仅为致孔剂,并未改变 PMAA 的化学组成。

2.2 热稳定性分析

图 2 为 PMAA/PEG-P1.0 水凝胶的 DSC 和 TG 曲线。由图 2 可见,无论超声与否,凝胶的 TG 曲线形状基本相同,都有 3 段失重,其中第一段失重极少(非超声 4.5%,超声 3.5%), DSC 曲线没有明显的吸放热变化;第 2,3 段失重明显,且对应的 DSC 曲线上有明显的吸热峰。结合 TG 和 DSC 曲线的变化可知,凝胶的第一段失重源于凝胶中少量的吸附水,第 2,3 段失重表明凝胶的分解是步进行的,两种凝胶的初始分解温度(T_d)皆为 227℃,分解后残炭率分别为 13.5% 和 18.6%。PEG 致孔的 PAA 凝胶的 $T_d=171\sim 175\text{℃}$ ^[10],而本研究中合成凝胶的单体 MAA 在 $\alpha\text{-C}$ 上有一 CH_3 取代基,这导致聚合后的大分子链内旋转受阻,故而 T_d 比 PAA 凝胶显著升高。由此可见,超声与否并不影响凝胶的热稳定性;凝胶在分解之前处于高弹态。

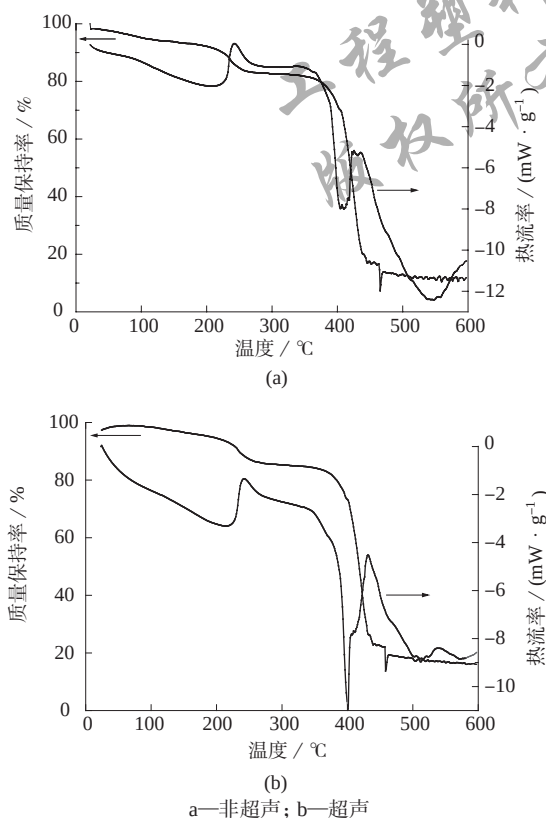


图 2 水凝胶的 DSC&TG 图

2.3 溶胀性能

(1) 吸水溶胀性。

图 3 是非超声和超声条件下合成的 5 种不同投料比的 PMAA/PEG 水凝胶在纯水中的溶胀动力学曲线。表 2 为其对水的平衡溶胀比数据。由图 3、表 2 可见,凝胶快速溶胀发生在前 3.2 h,溶胀平衡约 40 h;比较可知,同样的 PEG 投料量时,超声条件合成凝胶的 ESR 略大于非超声条件的 ESR,但差异不是很大;无论超声与否,水凝胶的 ESR 都随着 PEG 投料量的增加有所增大。由表 2 可知,超声作用所引起的凝胶吸水 ESR 增加量约为加入 0.4% 的 PEG 所引起的增加量。

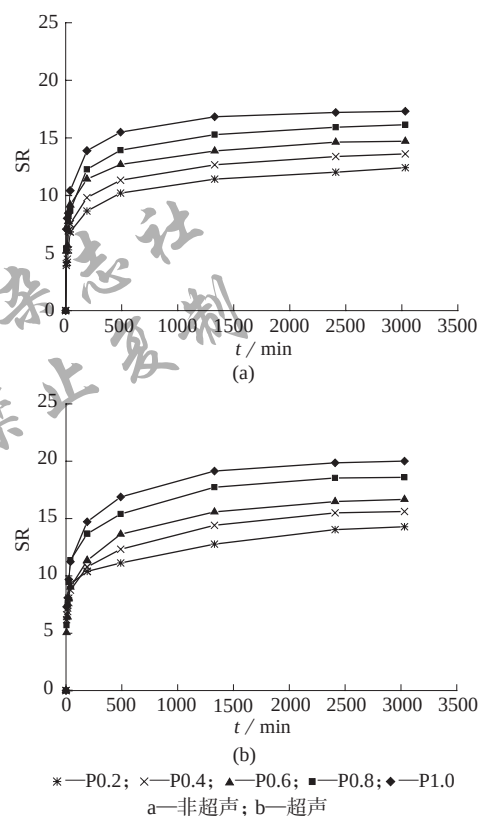


图 3 不同单体配比下 PMAA/PEG 凝胶的溶胀动力学曲线

表 2 不同投料比 PMAA/PEG 水凝胶对水的平衡溶胀比

处理方式	凝胶编号				
	P0.2	P0.4	P0.6	P0.8	P1.0
非超声	12	14	15	16	17
超声	14	16	17	19	20

PMAA/PEG 凝胶的快速溶胀、溶胀平衡时间以及 ESR 的变化规律皆与 PAA/PEG 凝胶的研究结果一致^[10]。然而,与未加 PEG 的 PAA 凝胶的 $\text{ESR}=29$ ^[10] 相比,超声下 P1.0 的 PMAA/PEG 凝胶的 ESR 仅为 20,明显比 PAA 凝胶的吸水性要低得多,这是由 MAA 上的疏水基团 —CH_3 所引起的。由此可见,凝胶的吸水溶胀性能与其化学组成有很大关系,疏水基团的存在会大大降低其吸水能力。

(2) pH 响应性。

选取 5 种凝胶中吸水溶胀比最大的 PEG 投料 P1.0 的 PMAA/PEG 凝胶进行 pH 敏感性测试,图 4 为在非超声和超声条件下合成的该凝胶在 pH=4.01,6.86,9.18 这 3 种 pH 缓冲溶液中的溶胀动力学曲线。由图 4 可知,凝胶在 pH 缓冲液中的快速溶胀也发生在前 3.2 h,溶胀平衡约 40 h;无论超声与否,水凝胶的 ESR 都随着 pH 的增大而增大;相同 PEG 投料量时,超声条件合成凝胶的 ESR 大于非超声条件的 ESR,即:在 pH=4.01,6.86,9.18 的缓冲溶液中,非超声的 ESR 依次为 12,35,70,而超声的 ESR 依次为 21,42,80。由此可见,超声对提高凝胶的 pH 敏感性有一定的作用。

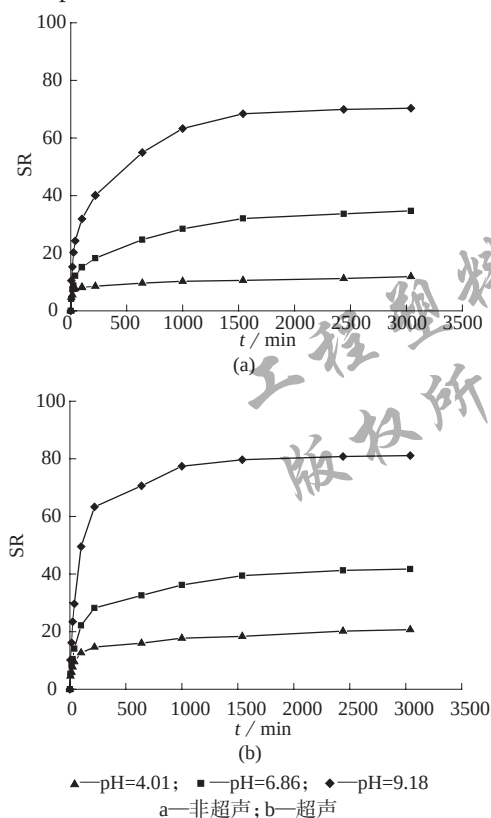
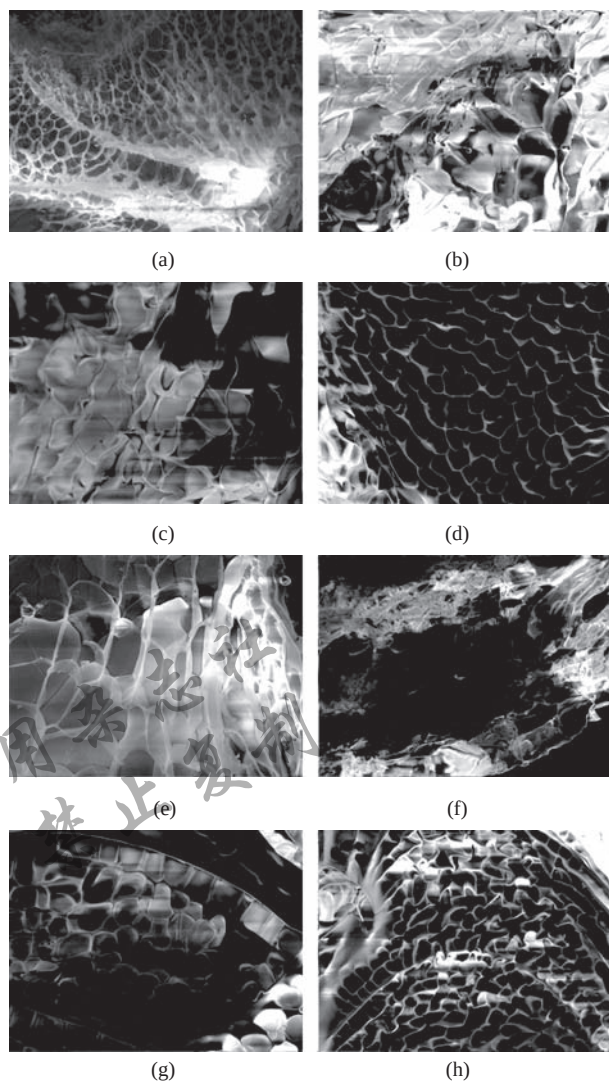


图 4 不同 pH 下 PMAA/PEG-1.0% 凝胶的溶胀动力学曲线

尽管超声条件下合成 PMAA/PEG 凝胶的 pH 敏感性比文献^[1,16]报道的 PMAA 凝胶的 pH 敏感性要好,但却远差于未加 PEG 的 PAA 凝胶的 pH 敏感性^[10],由此可见,超声和致孔剂的致孔作用远不及凝胶化学组成的影响大, pH 敏感的单体单元上—CH₃的引入会大大降低凝胶的 pH 敏感性。

(3) 溶胀态形貌。

图 5 为非超声和超声条件下合成的 PEG 投料 1.0% 的 PMAA/PEG 凝胶在纯水和不同 pH 缓冲



a—非超声, H₂O; b—非超声, pH=4.01; c—非超声, pH=6.86; d—非超声, pH=9.18; e—超声, H₂O; f—超声, pH=4.01; g—超声, pH=6.86; h—超声, pH=9.18 (全部放大 1000 倍)

图 5 PMAA/PEG-P1.0 水凝胶在不同 pH 下的溶胀态 SEM 照片中溶胀平衡后冻干样品的 SEM 照片。

比较图 5a 和图 5e 可见,非超声合成的凝胶中密布约 8~12 μm 的大孔,超声合成的凝胶孔径明显比非超声要大,约 30~40 μm;然而,比较 3 种 pH 下溶胀的 SEM 图可见,随着 pH 的增大孔径未增大反而减小,且相同 pH 下超声的凝胶比非超声的孔径也略小,这似乎与 pH 溶胀结果不符。事实上,在 pH=4.01 时,即 pH 小于 MAA 的酸度系数 (pK_a) (5.5)^[17]时,羧基 (—COOH) 未电离,大分子链间形成氢键导致孔收缩,在 1000 倍下看到的只有大于 10 μm 的大孔和超大孔;随着 pH 的增大,—COOH 电离化程度逐渐增加,大分子链间氢键逐渐减少,—COO⁻基团间的斥力导致 10 μm

左右、甚至更小的大孔清晰可见。超声条件下合成的 PMAA/PEG-P1.0 水凝胶在 pH=9.18 的缓冲液中溶胀平衡后冻干样品在不同放大倍数下的典型的 SEM 照片见图 6。

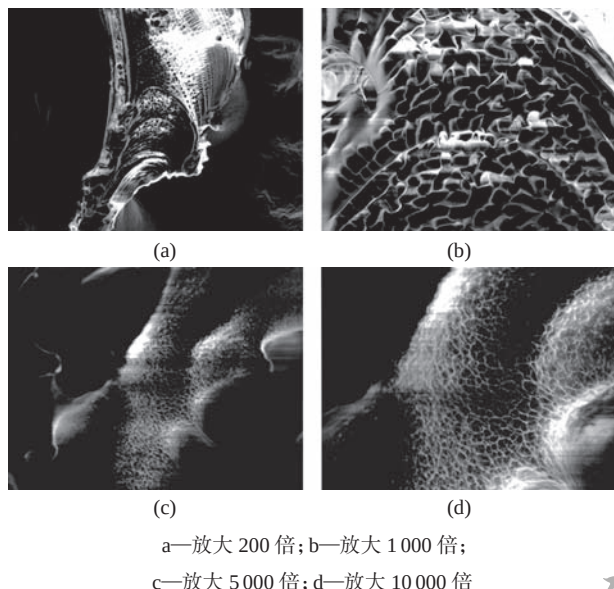


图 6 PMAA/PEG-P1.0 水凝胶不同放大倍数下的典型的溶胀态 SEM 图 (超声, pH=9.18)

由图 6 可见,超声制得凝胶存在多级孔,在约 15~60 μm 的超大孔的孔壁上还有 5~10 μm 的大孔,而该孔的孔壁上还存在约 0.5 μm 的大孔。多级孔在非超声的凝胶表面也存在,这是凝胶吸水溶胀的原因。相对而言,超声条件下凝胶的超大孔更大,且大孔更丰富,这导致更多的—COOH 暴露在外,故而其 pH 敏感性更好一些。

3 结论

以 PEG 为致孔剂制备 PMAA/PEG 水凝胶,研究超声合成对该水凝胶 pH 敏感性的影响。结果表明,超声并不会影响凝胶的化学组成和热稳定性,但对提高凝胶的水溶胀性和 pH 敏感性有一定的作用,这与超声的致孔作用有关。然而,超声的致孔效果并不如预期的显著,超声对水凝胶 pH 敏感性的影响远不及致孔剂的影响大,更不及凝胶的化学组成的影响大。

参考文献

- [1] 刘炜涛,刘学文,朱沈,等. pH 敏感水凝胶聚甲基丙烯酸酯的超声合成[J]. 化学学报,2012,70(3):272-276.
Liu Weitao, Liu Xuewen, Zhu Shen, et al. Ultrasonic synthesis of pH-sensitive PMAA hydrogel[J]. Acta Chemica Sinica, 2012, 70(3):272-276.
- [2] 林泽敏. 纳米复合水凝胶的独特拉伸现象及其功能响应性的研究[D]. 广州:华南理工大学,2011.
- [3] Nesrin S, Djamel A. Synthesis, characterization and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 50(5):1916-1918.
- [4] Ma Jing, Liu Xinxing, Yang Zhiwen, et al. A pH-sensitive hydrogel with hydrophobic association for controlled release of poorly water-soluble drugs[J]. Journal of Macromolecular Science: Part A—Chemistry, 2009, 46(8):816-820.
- [5] Lin Yan, Fang Guigan, Deng Yongjun, et al. Preparation and characteristics of a pH-sensitive glucose-based hydrogel[J]. Paper and Biomaterials (English Edition), 2018, 3(3):39-46.
- [6] 刘展晴. Na^+ 的引入对 P(Am-co-SMA) 水凝胶溶胀性及 pH 敏感性的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(3):48-51, 55.
Liu Zhanqing. Impact of Na^+ introduction on swelling and pH-sensitivity properties of P(Am-co-SMA) hydrogels[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(3):48-51, 55.
- [7] 吴称意,李聪,张旭,等. 超声辅助合成多孔 pH 敏感性海藻酸钠水凝胶及其控释行为[J]. 材料导报,2018,32(7):1187-1191, 1196.
Wu Chenyi, Li Cong, Zhang Xu, et al. Ultrasound-assisted synthesis of pH-sensitive macroporous sodium alginate-based hydrogels and sustain[J]. Materials Review, 2018, 32(7):1187-1191, 1196.
- [8] 任杰,顾金芬,张小燕,等. PVA/P(AA-AM) 水凝胶的制备及药物控制释放性能研究[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(1):56-62.
Ren Jie, Gu Jinfen, Zhang Xiaoyan, et al. Synthesis of PVA/P(AA-AM) hydrogels and its drug release behaviors[J]. Chemical Research and Application, 2015, 27(1):56-62.
- [9] 杨珊,尹艳丽. pH 敏感 P(MAA-co-AM) 水凝胶的制备及溶胀行为[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1):212-215.
Yang Shan, Yin Yanli. Preparation and swelling behavior of pH sensitive P(MAA-co-AM) hydrogel[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(1):212-215.
- [10] 杨珊,冯韵,宫铭,等. PEG 对聚丙烯酸水凝胶 pH 敏感性的影响[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):14-19.
Yang Shan, Feng Yun, Gong Ming, et al. Effect of polyethylene glycol on pH sensitivity of polyacrylic acid hydrogels[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):14-19.
- [11] 柯爱茹,林松柏,欧阳娜,等. 超大多孔水凝胶的制备及吸附性能研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(10):61-65.
Ke Airu, Lin Songbai, Ouyang Na, et al. Preparation of superporous hydrogels and study on adsorptive capability[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(10):61-65.
- [12] 杨珊,曹彬龙,蔡秀琴,等. 小麦秸秆基吸水性树脂的合成与性能研究[J]. 化工科技, 2018, 26(4):40-44.