

辐射法制备壳聚糖/聚丙烯酸水凝胶及其溶胀性能研究

杨黎明^{1,2} 施丽莉¹ 陈捷¹ 王胜¹ 张震德¹ 夏义本²

¹ (上海大学环境与化学工程学院化学工程与工艺系 上海 201800)

² (上海大学材料科学与工程学院电子信息材料系 上海 200072)

摘要 采用电子束对壳聚糖和丙烯酸混合水溶液进行辐照,制得了壳聚糖/聚丙烯酸(CS/PAAc)共聚物水凝胶。研究了pH值、各组分分配比和辐照剂量等因素对产物溶胀率的影响。结果表明,水凝胶具有pH敏感性,在强酸性(pH≈1)和碱性(pH>7)条件下均表现出较好的溶胀性;而在pH 2—5范围内溶胀率较小。同时,随着辐照剂量的增大,产物的溶胀率也随之增大,在酸性条件下表现并不明显,而当pH>6时增大效果较显著。

关键词 壳聚糖,聚丙烯酸,辐照,水凝胶,pH敏感性

中图分类号 O636.1

甲壳素是世界上第二丰富的生物资源,对其进行脱乙酰化处理可得到壳聚糖^[1,2]。作为一种天然多糖衍生物,壳聚糖具有优良的生物亲和性,易生物降解,其分子链上丰富的羟基和氨基,可进行化学修饰而赋予多种功能,应用于医药、食品、农业、纺织、污水处理等领域。

由于含有大量的氨基,壳聚糖可溶解于酸性水溶液,壳聚糖交联后,其水凝胶的溶胀比随pH的上升而下降^[3]。聚丙烯酸水凝胶的溶胀比则与之相反,随pH的上升而上升^[4]。人们对它们的共聚物及其特性产生了浓厚的兴趣,采用不同方法制备了具有特殊pH敏感性的CS/PAAc水凝胶。Ahn等^[5]用壳聚糖作为母体、以紫外辐照的方法制备CS/PAAc聚电解质复合薄膜,调整了聚丙烯酸的溶胀能力。李文俊等^[6]用红外灯烘干制膜的方法得到CS/PAAc配位物半互穿网络膜。

壳聚糖是辐射降解型高分子,辐照后分子量明显降低。因此难以采用辐射法制备单独的壳聚糖水凝胶。文献[7]、[8]报道将壳聚糖与其它聚合物或单体的混合物进行辐照,可得到CS/PVP(聚N-乙基吡咯烷酮)、CS/PVA(聚乙烯醇)、CS/HEMA(甲基丙烯酸羟乙酯)等共聚物水凝胶;考虑到壳聚糖与聚丙烯酸具有不同的酸碱特性,我们曾采用 γ 射线辐照法制备了CS/PAAc水凝胶^[3]。经测定,该水凝胶的溶胀比在pH 1—3之间随pH的增大而减小,而在pH 4—8之间,随pH的增大而增大。这种pH敏感性水凝胶在控制某些反应或药物

控释等方面,具有较大的应用前景。

γ 射线剂量率较低,辐照时间较长,但射线穿透深度较大,用于制备水凝胶薄膜不太经济。而电子束剂量率较高,穿透能力较低,较适合于薄膜的制备。本工作用电子束辐照壳聚糖和丙烯酸混合溶液的方法合成CS/PAAc共聚物水凝胶膜,并研究了pH值、组分分配比和辐照剂量等因素对产物溶胀率的影响。

1 实验材料和方法

1.1 材料

脱乙酰度为85%的壳聚糖(上海春露化学试剂有限公司提供);丙烯酸(化学纯,上海试剂公司提供);其他试剂均为分析纯,使用前未经任何纯化处理。

1.2 壳聚糖/聚丙烯酸共聚物水凝胶的制备

将壳聚糖(CS)溶于丙烯酸(AAc)水溶液中,配制CS/AAc(W/W)比值分别为1/4、1/3.2、1/2.67、1/2.27、1/2的混合物,用电子束辐照(2 MeV, 2 mA),制得壳聚糖/聚丙烯酸共聚物水凝胶。样品在去离子水中浸泡24 h并不断搅拌,其间换水数次,以去除未反应的丙烯酸单体和均聚物。然后用2% (V/V)的HAc溶液处理,去除未交联的壳聚糖,最后再用去离子水洗涤,直至pH约为6—7。将洗净后的样品切成10 mm×5 mm×2 mm大小,烘干备用。

上海市重点基金(02DJ14030)资助

第一作者:杨黎明,女,1965年4月出生,1986年毕业于上海科技大学,现为上海大学材料学专业在职博士生,副教授

收稿日期:初稿 2005-02-01,修回 2005-03-16

1.3 壳聚糖/聚丙烯酸凝胶溶胀性能测试

采用重量分析法测试样品的溶胀率,其中缓冲溶液的离子强度均控制在 0.4 mol/L (用 NaCl 调整)。把干燥的样品分别称重后浸于 pH 为 $1-10$ 的缓冲溶液中直至完全溶胀。取出样品,用滤纸吸去表面的水滴,称其湿重。水凝胶的溶胀率通过下列公式计算:

$$\text{Swelling ratio (times)} = \frac{W_s - W_d}{W_d}$$

式中, W_s 和 W_d 分别是样品的湿重和干重。

1.4 FT-IR 分析

用傅立叶红外光谱仪 (FT-IR) (Avatar 370, Nicolet) 测试样品的结构变化。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 CS/PAAc 共聚物水凝胶溶胀率的影响

CS/PAAc $1:3.2$ 的水凝胶在不同 pH 条件下的平衡溶胀率如图 1 所示。在 $\text{pH} \approx 1-2$ 时,水凝胶溶胀率随 pH 增大而减小,当 $\text{pH} > 5$ 时,水凝胶的溶胀率随 pH 的增大而增大;而在 $\text{pH} 2-5$ 范围内溶胀率较小,且当 $\text{pH}=4$ 时出现最低值,溶胀率不足 1 倍。其溶胀机理示意如图 2 所示。

在强酸性条件下,聚丙烯酸中的大部分羧基都以 $-\text{COOH}$ 形式存在, $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COO}^-$ 之间的相互作用被酸破坏了,所以此时水凝胶由于壳聚糖上铵根和水作用而迅速溶胀。当 pH 达到 4 左右时 (弱酸性条件), $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COO}^-$ 通过离子作用形成紧密的聚电解质复合物^[9], 因而大大限制了它的溶胀能力, Hu 等^[10]也报道了类似的结果。然而,随着 pH 的继续上升,一方面聚丙烯酸的离子化程度不断增加,其溶胀率随着渗透压和静电斥力的增大而增大。另一方面壳聚糖的氨基 $-\text{NH}_2$ 及聚丙烯酸的羧基 $-\text{COO}^-$ 与水形成的氢键作用也增大, 于是其溶胀率不断增大。

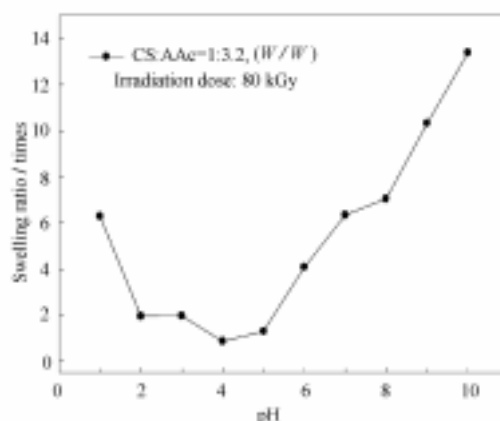


Fig. 1 Effect of pH on swelling ratio of CS / PAAc hydrogel

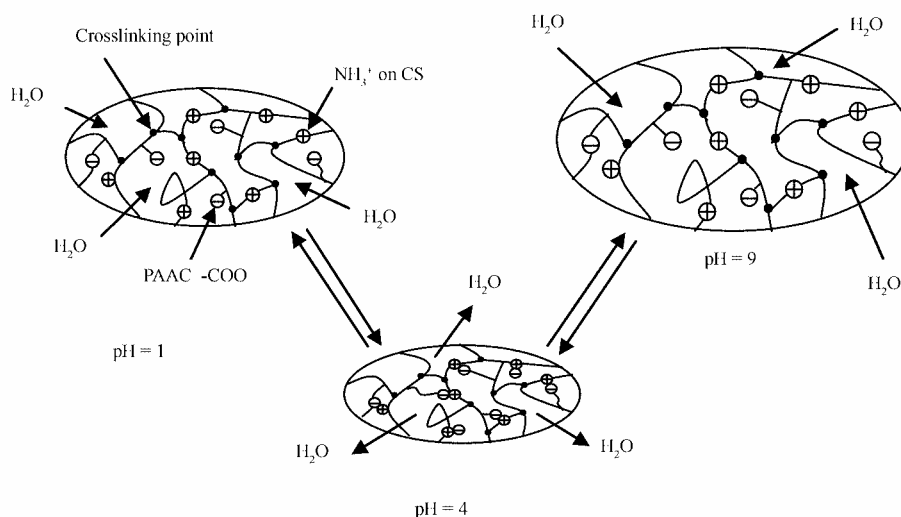


Fig. 2 Schematic diagram of swelling mechanism of CS / AAc film under different pH conditions

2.2 组分配比对凝胶溶胀率的影响

本文研究了改变壳聚糖和丙烯酸的配比对未

凝胶溶胀率在不同影响的试验是在不同 pH 缓冲溶液中的影响如图 3 所示。无论是在酸性还是碱性条件下, CS/PAAc 水凝胶的溶胀率都随着壳聚糖用量

的增加而呈现抛物线状, 即当壳聚糖的含量较少和较多时溶胀率较大, 而在中间范围溶胀率较低; 在

pH 4 时, 样品溶胀性变化并不明显, 近乎于一条水平直线。

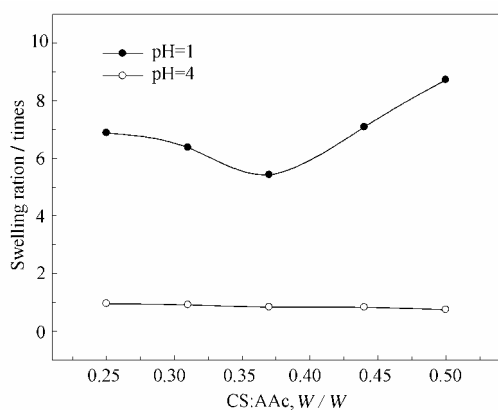


Fig. 3 Effect of CS:AAc ratio on swelling ratio of the samples prepared with different pH conditions and irradiated to 80 kGy

2.3 辐照剂量对凝胶溶胀率的影响

在 CS/PAAc 共聚物水凝胶的制备过程中, 辐照剂量也会影响其结构和溶胀性能。如图 4 所示, 在 pH 1、6、8、10 缓冲溶液中, 凝胶的溶胀率均随着辐照剂量的增大而增大, 其中碱性条件下的增大较为明显。在 pH 4 情况下, 由于样品本身的溶胀性比较小, 所以辐照剂量对其影响甚微。

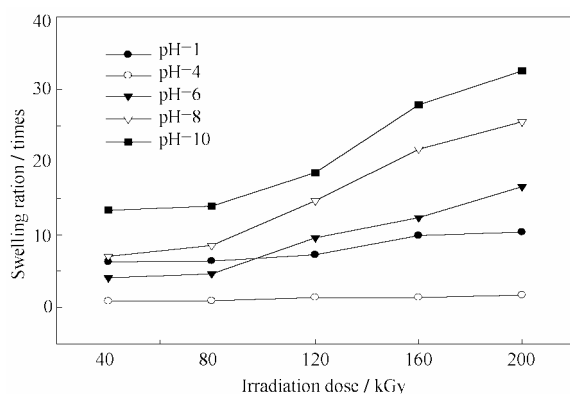


Fig. 4 Effect of irradiation dose on swelling ratio of the sample in the comparison of different pH conditions (CS:AAc=1:3.2, W/W)

2.4 红外分析 (FT-IR)

图 5 是 CS/PAAc 共聚物水凝胶在 pH=1 和 pH=3 缓冲溶液中浸泡后的红外光谱图。当它在 pH 为 1 的溶液中溶胀后, 可以看到在 1522cm^{-1} 处出现壳聚糖的 $-\text{NH}_3^+$ 铵基吸收峰, 1707cm^{-1} 处的峰是聚丙烯酸的 $-\text{COOH}$ 羧基峰。pH 达到 3 时, $-\text{NH}_3^+$ 铵基吸收峰移至 1544cm^{-1} 。 $-\text{COOH}$ 羧基峰基本不变。

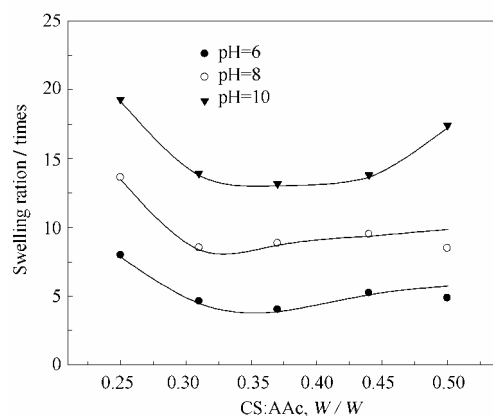


Fig. 5 FTIR spectra of CS/PAAc copolymer after treatment with different buffer at pH=1 and pH=3, respectively

图 6 是 CS/PAAc 共聚物水凝胶在 pH 分别为 6、8、10 缓冲溶液中浸泡后的红外光谱图。当它在 pH 为 6 的溶液中溶胀后, 可以看到在 1580cm^{-1} 处出现壳聚糖的 $-\text{NH}_2$ 氨基的特征吸收峰, pH 值升到 8 时 1561cm^{-1} 和 1409cm^{-1} 处出现 $-\text{COO}^-$ 的对称和不对称伸缩振动峰。当 pH 值升到 10 时, $-\text{COO}^-$ 的对称伸缩振动峰移至 1550cm^{-1} 。

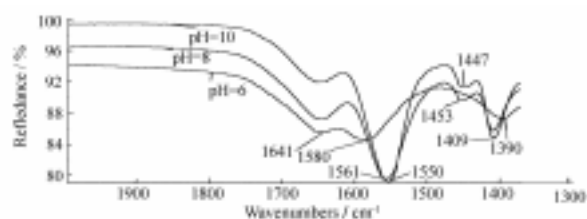


Fig. 6 FTIR spectra of CS/PAAc copolymer after treatment with different buffer at pH=6, pH=8 and pH=10, respectively

3 结论

(1) 采用电子束辐照壳聚糖和丙烯酸混合水溶液, 制得了壳聚糖/聚丙烯酸 (CS/PAAc) 共聚物水凝胶。

(2) CS/PAAc 共聚物水凝胶既有壳聚糖的特性, 又有聚丙烯酸的特性。其在 $\text{pH} \approx 1-2$ 时, 溶胀比随 pH 增大而减小; $\text{pH} > 5$ 时, 溶胀率随 pH 增大而增大; 而在 $\text{pH} 2-5$ 范围内溶胀率较小。

(3) 辐照剂量及壳聚糖/丙烯酸配比对壳聚糖/聚丙烯酸 (CS/PAAc) 共聚物水凝胶的溶胀比均有一定的影响。

参考文献

- 董学畅, 杨燕兵. 云南民族学院学报(自然科学版), 2002, **11**(1): 566-571
DONG Xuechang, YANG Yanbin. Journal of Yunnan University for Nationalities (Natural Sciences Edition), 2002, **11**(1): 566-571
- 周友亚. 河北师范大学学报(自然科学版), 2002, **26**(2): 175-178
ZOU Youya. Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition), 2002, **26**(2): 175-178
- SHI L L, YANG L M, CHEN J, *et al.* J Biomater Sci Polym Edn, 2004, **15**(4): 465-474
- CHEN J, YANG L M, CHEN L Q, *et al.* Radiation Physics and Chemistry, 2004, **69**(2): 149-154
- Ahn J S, CHOI H K, CHUN M K, *et al.* Biomaterials, 2002, **23**(6): 1411-1416
- 李文俊, 王汉夫, 卢玉华, 等. 高分子学报, 1997, (1): 109-113
LI Wenjun, WANG Hanfu, LU Yuhua, *et al.* Acta Poly Sin, 1997, (1): 109-113
- 翟茂林, 伊敏, 哈鸿飞. 高分子材料辐射加工技术及进展. 北京: 化学工业出版社, 2004. 181-184
ZHAI Maolin, YI Min, HA Hongfei. Radiation processing technology of polymeric materials and its advancement. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 181-184
- 胡健, 赵国骏, 姜涌明, 等. 扬州大学学报(自然科学版), 1999, **2**(2): 51-54
HU Jian, ZHAU Guojun, JIANG Yongming, *et al.* Journal of Yangzhou University (Natural Science Edition), 1999, **2**(2): 51-54
- 吴少晖, 隋晓丽, 张曦, 等. 武汉大学学报(自然科学版), 2000, **46**(4): 445-448
WU Shaohui, SUI Xiaoli, ZHANG Xi, *et al.* J Wuhan Univ. (Nat Sci Ed.), 2000, **46**(4): 445-448
- HU Y, JIANG X Q, DING Y, *et al.* Biomaterials, 2002, **23**(15): 3193-3201

Preparation of CS/PAAc copolymer hydrogel with irradiation method and characterization of its swelling properties

YANG Liming^{1,2} SHI Lili¹ CHEN Jie¹ WANG Sheng¹ ZHANG Zhende¹ XIA Yiben²

¹ (Department of Chemical Engineering and Technology, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University (Jiading Campus), Jiading, Shanghai 201800)

² (Department of Electronic Information Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University (Yanchang Campus), Yangchang Road, Shanghai 200072)

ABSTRACT Chitosan/poly(acrylic acid) (CS/PAAc) copolymer hydrogel was prepared by E-beam irradiation of mixed aqueous solution of chitosan and acrylic acid. The effect of pH, composition and irradiation dose on the equilibrated swelling ratio of the hydrogels was determined. Experimental results show that the hydrogels swelled well in both lower pH ($\text{pH} \approx 1$) and higher pH ($\text{pH} > 6$), however, they shrunk in the range of $\text{pH} 2-5$.

KEYWORDS Chitosan, Poly(acrylic acid), Irradiation, Hydrogels, pH-sensitivity

CLC O636.1