

pH 和温度敏感 Poly (DMAEMA - co - AA) 水凝胶的制备及其溶胀吸附性能

杜祥祥, 姚继学

(平顶山学院 化学与环境工程学院, 河南 平顶山 467036)

摘 要:以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)作为温敏性单体, 丙烯酸(AA)作为 pH 敏感单体, 通过自由基聚合一步制备了温度和 pH 双重敏感的聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-共聚-丙烯酸) Poly (DMAEMA - co - AA) 水凝胶. 通过 FT-IR 对其结构进行了表征, 并研究了不同 pH 值和温度下水凝胶的溶胀性能以及对亚甲基蓝阳离子染料的吸附性能. 结果表明, 制备的水凝胶具有 pH 和温度双重敏感性, 在酸性和碱性环境中溶胀率比中性环境高. 水凝胶在中性环境中的最低临界溶解温度(LCST)为 40 ~ 50 °C. 此外, 对亚甲基蓝的吸附量随着 pH 的增加而增大, 随着温度的升高先增大后减小.

关键词:甲基丙烯酸二甲氨基乙酯; 丙烯酸; pH 和温度敏感性; 水凝胶; 吸附

中图分类号: TB381

文献标识码: A

文章编号: 1673 - 1670(2020)05 - 0034 - 05

近年来, 相比于传统水凝胶, 智能水凝胶功能材料由于在外界环境(如 pH 值、温度、光、电场、磁场、离子强度)刺激下诱导发生物理或化学性质变化, 在药物传递、分子响应识别等领域具有潜在的应用价值^[1-2]. 其中温度敏感和 pH 敏感的水凝胶是备受关注的智能水凝胶之一. 人们熟知的聚 N - 异丙基丙烯酰胺 (PNIPAm) 和聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (PDMAEMA) 及其衍生物具有温敏性特征, 受到了国内外学者的广泛关注^[3-4]. 含有羧基基团的丙烯酸类物质能够在较低的 pH 下质子化, 在较高的 pH 下带负电荷, 也常作为 pH 敏感单体. 汤洁莉等人^[5]利用乳液聚合法制备了 PNIPAm 智能水凝胶和具有 pH、温敏性的 PNIPAm/AAC 水凝胶, 研究了 PNIPAm/AAC 与人血清白蛋白 (HSA) 的相互作用, 探讨了温度和 pH 值对其结合率的影响. 刘桂廷等人^[6]采用可逆加成 - 断裂链转移聚合法 (RAFT) 一步反应制备了聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (OEGMA) - 共聚 - 丙烯酸梳形/多孔水凝胶, 这种水凝胶呈现出优异的 pH 和温度双重刺激响应性. 这些凝胶对 pH、温度等具有智能响应特性, 有助于智能响应体系的构建和多功能材料的设计应用. Li 等人^[7]通过 N - 异丙基丙烯酰胺, 丙基丙烯酸, 甲基丙烯酸羟乙酯 - 共聚 - 聚碳酸三甲基酯和甲基丙烯酸聚氧乙烯酯进行自由基聚合反

应合成可注射水凝胶, 这些水凝胶可以在 37 °C 的梗死心脏 pH(6 ~ 7) 下快速固化但在 37 °C 的血液 pH(7.4) 下不能固化, 应用于心脏细胞治疗. 最近, Binaeian 等人^[8]研究采用原位合成技术制备了含 TiO₂ 纳米颗粒的壳聚糖接枝聚丙烯酰胺 (TiO₂ - PAM - CS) 水凝胶, 并用于从水溶液中吸收天狼星黄 K - CF 染料. 吸附过程取决于 pH 值, 在 40 °C 下, pH = 2 下可去除 96.81% 的染料.

目前对智能水凝胶的研究主要集中在合成方法、分子结构设计及溶胀吸附等方面的应用. 但仍存在凝胶的性能单一, 环境敏感性差, 不能满足复杂的外界环境等问题. 为进一步研究敏感水凝胶的刺激响应溶胀吸附行为, 笔者设计以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 作为温敏性单体, 丙烯酸 (AA) 作为 pH 敏感单体, 通过自由基共聚合一步制备了温度和 pH 双重敏感的水凝胶; 并采用 FT-IR 对凝胶结构进行了表征, 测试了水凝胶的温度和 pH 双重响应性能. 同时研究了水凝胶在不同 pH 和温度下对亚甲基蓝阳离子染料的吸附性能.

1 实验

1.1 主要实验试剂及仪器

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA),



AR,阿拉丁试剂有限公司;丙烯酸(AA),AR,阿拉丁试剂有限公司;过硫酸铵(APS),AR,国药集团化学试剂有限公司;N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),97%,阿拉丁试剂有限公司;亚甲基蓝(MB),70%,阿拉丁试剂有限公司.

傅里叶红外光谱仪 Nicolet 5700,美国 Nicolet 公司;紫外可见分光光度计 UV-2550,日本岛津公司;水浴恒温振荡器 THZ-C,常州金南仪器制造有限公司;分析电子天平 BS210S,北京赛多利天平有限公司.

1.2 Poly (DMAEMA-co-AA)水凝胶的制备

称取 6 g 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)和 4 g 丙烯酸(AA)加入到 20 mL 去离子水配成溶液.然后加入 0.1 g 引发剂过硫酸铵(APS)和 0.15 g 交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),超声 10 min 溶解成透明溶液.将此溶液转移至 50 mL 三口烧瓶中,通氮气 30 min 除去溶液中的氧气,并密封烧瓶.在氮气气氛中升温至 70 °C 反应 5 h,即成凝胶.反应结束后取出凝胶,切成小片,浸渍在去离子水中反复洗涤,以除去残留的反应小分子,烘箱 60 °C 干燥待用.

1.3 Poly (DMAEMA-co-AA)水凝胶的结构红外表征

采用溴化钾(KBr)压片的方法进行红外表征,取 1~5 mg 烘干的水凝胶 Poly (DMAEMA-co-AA),红外灯下将聚合物和 KBr 按比例混合压片后在 4 000~500 波数范围内扫描光谱.

1.4 Poly (DMAEMA-co-AA)水凝胶溶胀测试

用电子分析天平准确称取一定量干凝胶,分别浸泡于不同 pH(2,7,12)溶液和不同温度下(25,30,40,50,60,70 °C),在特定的时间间隔内,取出凝胶快速用滤纸吸干水凝胶表面,称重.水凝胶的溶胀率(r_s)如式(1)所示:

$$r_s = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100\% . \quad (1)$$

其中, W_t 是某一时间的水凝胶溶胀后的质量, W_o 是干凝胶的质量.

1.5 Poly (DMAEMA-co-AA)水凝胶吸附亚甲基蓝测试

用电子分析天平准确称取一定量干胶,分别浸泡于 100 mL 不同 pH(2,4,6,8,10)的 200 mg/L 亚甲基蓝(MB)溶液和不同温度(20,30,40,50,60

°C)下 200 mg/L 亚甲基蓝溶液,在恒温振荡器下达到吸附平衡,振荡速率为 120 r/min. 取样测试样品在 664 nm 波长处的吸光度,亚甲基蓝吸附平衡量 Q (mg/g)如式(2)所示:

$$Q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} . \quad (2)$$

其中, C_o 和 C_e 分别为溶液中 MB 的初始浓度和吸附平衡浓度(mg/L), V 为原溶液的体积(L), m 为干凝胶的质量(g).

2 结果与讨论

2.1 Poly (DMAEMA-co-AA)凝胶的结构表征

图 1 为 Poly (DMAEMA-co-AA)水凝胶的红外谱图.由图 1 可知,在波数 3 440 cm^{-1} 处对应于氨基(-NH)和羟基(-OH)基团的强伸缩振动峰.2 940 cm^{-1} 处归属于 C-H 的伸缩振动峰,而在 1 730 cm^{-1} 和 1 140 cm^{-1} 处出现了酯基(-C=O 和 -C-O 伸缩振动)的吸收峰.在 1 380 cm^{-1} 处出现了 C-N 基团的吸收峰.以上特征基团振动峰的分析表明 Poly (DMAEMA-co-AA)水凝胶成功合成.

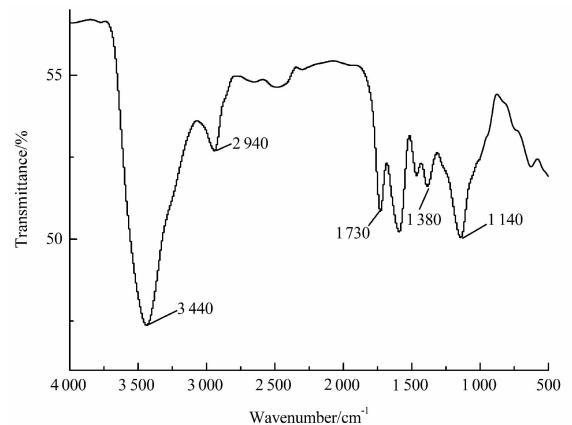


图 1 Poly (DMAEMA-co-AA)水凝胶的红外谱图

2.2 不同 pH 下的 Poly (DMAEMA-co-AA)凝胶的溶胀性能

图 2 为 Poly (DMAEMA-co-AA)水凝胶分别在不同 pH 值下的溶胀变化曲线.在不同 pH 的诱导下,呈现出不同的溶胀效果,具有 pH 敏感性.由图 2 可知,在不同 pH 值下,水凝胶溶胀的起初前 5 h,溶胀速率较快,之后溶胀缓慢进行,直至达到最大值,水凝胶质量不再发生变化.相比于中性条件,在酸性和碱性条件下,水凝胶溶胀较快且平衡溶胀率较高,溶胀速度和平衡溶胀率依次为:

pH = 2 > pH = 12 > pH = 7. 在酸性 pH = 2 条件下, 水凝胶中 PDMAEMA 链段的叔胺基团和 PAA 链段中羧基基团质子化, 使得其链段伸展而变得疏松, 处于膨胀状态, 吸水能力增强, 平衡溶胀率达 1 311%, 高于先前报道的聚甲基丙烯酸 N,N - 二甲基氨基乙酯 (PDMAEMA) 水凝胶^[9], 聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (OEGMA) - 共聚 - 丙烯酸梳形/多孔水凝胶^[6], 海藻酸钠 - 聚(丙烯酸 - 共 - 丙烯酰胺)水凝胶^[10] 的溶胀率. 而在强碱性 pH = 12 条件下, 叔胺基团和羧基基团自身和相互之间产生的库仑斥力起到了主要影响因素^[11], 从而导致了较高的溶胀率, 其平衡溶胀率达 1 020%.

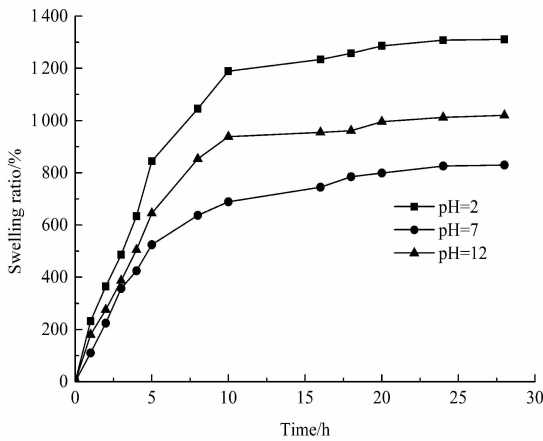


图 2 不同 pH 下 Poly (DMAEMA - co - AA) 水凝胶溶胀曲线

采用 Firestone 和 Siegel 提出的理论研究溶胀动力学机理^[12], 引入参数 n 来表征溶胀扩散. 如式 (3) 所示.

$$r_s = kt^n \quad (3)$$

其中 r_s 为溶胀率, k 为指前因子, t 为时间, 单位为秒, n 为动力学指数. 对于 Fickian 扩散过程, $n = 0.5$, 而非 Fickian 扩散过程, n 介于 0.5 和 1 之间. 为计算 n 值, 对式 (3) 进行数学处理, 把 $\log r_s$ 对 $\log t$ 曲线进行线性拟合, 如图 3 所示. 由图 3 可知, 线性拟合较好, 所得 n 值列于表 1. 由表 1 可以看出, 在不同 pH 下, 其 n 值均大于 0.5, 这表明水凝胶溶胀过程属于非 Fickian 扩散过程. 此外, pH 值对 n 值略有影响, 在酸性和碱性复杂的微环境下, n 值略微增大, 这可能是由于 pH 影响水凝胶链段基团的电离, 导致水分子扩散速度受限所致 (如酸性条件下, 叔胺基团和羧基基团发生质子化, 离子电离速度低于溶剂水分子扩散速率), 这成为速率限

制的主要因素, 由此更倾向于非 Fickian 扩散过程.

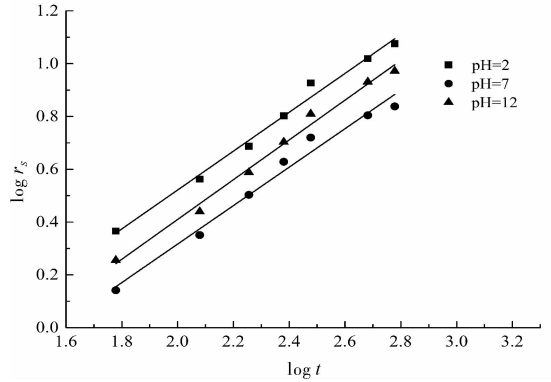


图 3 不同 pH 线性拟合 $\log r_s$ 与 $\log t$ 的关系

表 1 不同 pH 值下的 n 值

pH	n
2	0.736 33
7	0.728 72
12	0.753 47

2.3 不同温度下 Poly (DMAEMA - co - AA) 凝胶的溶胀性能

图 4 为 Poly (DMAEMA - co - AA) 水凝胶在 pH = 7 下随温度变化的溶胀曲线. 由图 4 可知, Poly (DMAEMA - co - AA) 水凝胶具有明显的温度敏感性, 其平衡溶胀率随温度的升高而减小; 而 40 °C 左右其平衡溶胀率开始发生急剧下降, 这主要是由 PDMAEMA 链段对温度的敏感性而引起. 当 PDMAEMA 链段所处温度达到最低临界溶解温度 (LCST) 后, 其链段发生收缩坍塌, 吸收在水凝胶中的水分子受到挤压而渗出, 从而导致达到浊点温度后其溶胀率快速下降^[13]. 这也表明 Poly (DMAEMA - co - AA) 水凝胶的 LCST 为 40 ~ 50 °C.

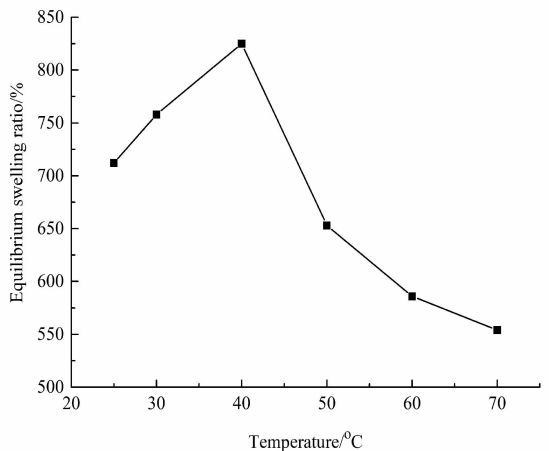


图 4 不同温度下 Poly (DMAEMA - co - AA) 水凝胶平衡溶胀曲线

2.4 不同 pH 下的 Poly (DMAEMA-co-AA) 凝胶对亚甲基蓝的吸附性能

图5为 Poly (DMAEMA-co-AA) 水凝胶在不同 pH 下对亚甲基蓝吸附量的影响. 在吸附亚甲基蓝阳离子染料的过程中, 溶液的 pH 对吸附的影响比较明显. 由图可见, 亚甲基蓝的吸附量随着 pH 的增大而增大. 在强酸性条件下, 如 pH 为 2 时亚甲基蓝的吸附量较低, 这是由于氢离子与带正电的亚甲基蓝阳离子基团竞争活性位点, 亚甲基蓝并不能有效地吸附在水凝胶网络中. 当 pH 达到 4 时, 吸附量上升较快, 在 pH 为 4~8 范围内吸附量趋于一个稳态, 之后在强碱性条件下, 吸附量又增大. 这主要是水凝胶表面负电荷对阳离子型亚甲基蓝的静电引力明显增大, 使得亚甲基蓝的吸附量上升.

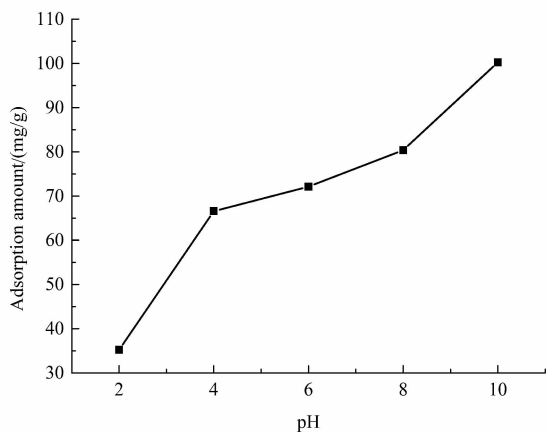


图5 不同 pH 对亚甲基蓝吸附量的影响

2.5 不同温度下的 Poly (DMAEMA-co-AA) 凝胶对亚甲基蓝的吸附性能

图6为 Poly (DMAEMA-co-AA) 水凝胶在不同温度下对亚甲基蓝吸附量的影响. 由于水凝胶 PDMAEMA 链段呈现出的温敏性, 温度因素对亚甲基蓝的吸附有着重要影响. 当所处温度未达到最低临界溶解温度(LCST), 随着温度的升高, 水凝胶溶胀性提高, 亚甲基蓝的吸附量也随之提高. 当所处温度达到 LCST 后, 其链段发生收缩坍塌, 凝胶体积收缩, 吸收在水凝胶中的水分子和亚甲基蓝受到挤压而渗出, 从而导致亚甲基蓝的吸附量快速下降.

3 结论

1) 采用自由基聚合制备了温度和 pH 双重敏感的 Poly (DMAEMA-co-AA) 水凝胶.

2) 制备的水凝胶具有 pH 敏感性, 在酸性和碱性环境中溶胀率比中性环境高, 这主要是离子化相互作用的结果. 采用 Firestone 和 Siegel 理论研究溶胀动力学机理, 拟合计算 n 值表明溶胀扩散属于非 Fickian 扩散过程.

3) 合成的水凝胶具有温度敏感性, 其中性环境中的 LCST 为 40~50 °C.

4) 水凝胶对亚甲基蓝的吸附呈现出 pH 和温度敏感性.

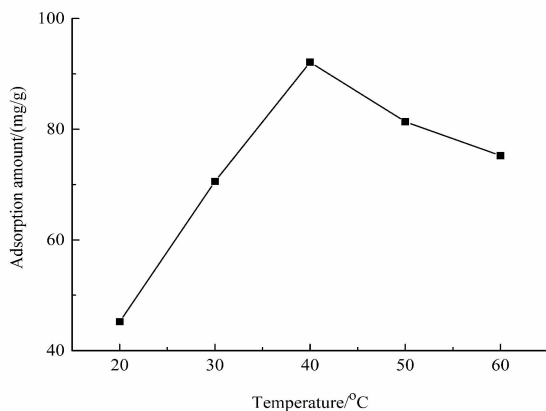


图6 不同温度对亚甲基蓝吸附量的影响

参考文献:

- [1] 潘玉妹, 徐坚, 陈强, 等. 智能水凝胶在生物载药领域的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(S1): 202-208.
- [2] DONG S Y, LUO Y, YAN X Z, et al. A dual-responsive supramolecular polymer gel formed by crown ether based molecular recognition [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2011, 50(8): 1905-1909.
- [3] 吕菊波, 纪秀翠, 张亚会, 等. 聚(N-异丙基丙烯酰胺)的制备及应用进展[J]. 化学通报, 2018, 81(3): 195-202.
- [4] ZHOU J H, WANG L, MA J Z, et al. Temperature- and pH-responsive star amphiphilic block copolymer prepared by a combining strategy of ring-opening polymerization and reversible addition-fragmentation transfer polymerization [J]. European Polymer Journal, 2010, 46(6): 1288-1298.
- [5] 汤洁莉, 马晶. 温度和 pH 敏感聚(N-异丙基丙烯酰胺)/丙烯酸水凝胶的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2017, 48(9): 157-161, 166.
- [6] 刘桂廷, 杨云云, 叶磊, 等. RAFT 一步法制备温度和 pH

- 双重响应的多孔智能水凝胶及其性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(12): 13-16.
- [7] LI Z Q, FAN Z B, XU Y Y, et al. pH-sensitive and thermosensitive hydrogels as stem-cell carriers for cardiac therapy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(17): 10752-10760.
- [8] BINAELIAN E, ZADVARZI S B, YUAN D Q. Anionic dye uptake via composite using chitosan-polyacrylamide hydrogel as matrix containing TiO₂ nanoparticles; comprehensive adsorption studies[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 162: 150-162.
- [9] 李志军, 董中朝, 叶伟. 温度敏感性聚甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯(PDM AEMA)水凝胶的合成及性能研究[J]. 材料导报, 2009, 23(10): 32-34, 38.
- [10] TALLY M, ATASSI Y. Synthesis and characterization of pH-sensitive superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) obtained via an anionic surfactant micelle templating under microwave irradiation [J]. Polymer Bulletin, 2016, 73: 3183-3208.
- [11] XU S M, WU R L, HUANG X J, et al. Effect of the anionic-group/cationic-group ratio on the swelling behavior and controlled release of agrochemicals of the amphoteric, superabsorbent polymer poly(acrylic acid-co-diallyldimethylammonium chloride) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 986-991.
- [12] FIRESTONE B A, SIEGEL R A. Kinetics and mechanisms of water sorption in hydrophobic, ionizable copolymer gels [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 43(5): 901-914.
- [13] ARSLAN H, PFAFF A, LU Y, et al. Stimuli-responsive spherical brushes based on D-galactopyranose and 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate [J]. Macromolecular Bioscience, 2014, 14(1): 81-91.

(责任编辑:王彦江)

Preparation of pH and Temperature-sensitive Poly (DMAEMA-co-AA) Hydrogels and Their Swelling and Absorption Properties

DU Xiangxiang, YAO Jixue

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Pingdingshan University, Pingdingshan, Henan 467036, China)

Abstract: The pH and temperature-sensitive Poly (DMAEMA-co-AA) hydrogels were synthesized in one-pot by free radical polymerization. Both two types of pH-sensitive monomer (acrylic acid) and temperature-sensitive monomer (dimethylaminoethyl methacrylate) were designed. The structure of as-prepared hydrogel was characterized by FT-IR. The swelling property and adsorption of methylene blue cationic dye of hydrogels were investigated under different pH and temperature conditions. The results showed that the prepared hydrogels were sensitive to pH value and temperature. The swelling ratios in acid and alkaline solution were higher than that in neutral solution. The lower critical solution temperature (LCST) of hydrogels was about 40~50 °C under neutral solution. In addition, the adsorption amount of methylene blue increased with the increase of pH, increased with the increase of temperature and then decreased.

Key words: dimethylaminoethyl methacrylate, acrylic acid, pH and temperature sensitivity, hydrogels, adsorption

