

# 敏感性水凝胶及其应用研究进展

余锡胜 孙以实

(清华大学化工系, 北京)

**提 要** 本文论述了各类敏感性水凝胶的发展历史和目前研究状况以及它们的应用研究进展, 同时也对影响敏感性的凝胶结构因素和有关水凝胶敏感性相转变的物理解释作了简单介绍。

**关键词** 敏感性水凝胶、N-烷基丙烯酰胺、N,N'-次甲基双丙烯酰胺和丙烯酸

水凝胶的最简单定义是: 水溶胀的交联体。确切地说, 它是一种具有亲水性、但不能在水中溶解而只能在水中溶胀的化学结构、这种化学结构的核心在于在水中有交联网的存在, 这些交联网把大分子或它们的链段结合在一起, 其交联的方式有共价键交联, 也有离子键交联, 但这些交联必须在水中有足够长的稳

定性<sup>[1]</sup>。

自从40年代以来, 各种水凝胶的物理化学已经得到了广泛的研究。最早对此作出重大贡献的是斯坦福大学的P. J. Flory<sup>[2]</sup>。进入70年代以来, 由于光散射技术引入到凝胶基本性质的测定<sup>[3]</sup>, 使得人们对水凝胶的研究更加深入。

## Absorbance and Kinetics of Photopolymerization

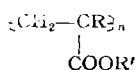
LI Tong

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai)

**Summary** Most of the "abnormal" kinetic behaviour in photopolymerization can be explained by absorbance effect in the system. Absorbance depends on the concentration and extinction coefficient of initiator, the thickness of the system and the wavelength of the incident light. So all the four factors will influence the kinetics of photopolymerization. In low absorbance, the kinetics of photopolymerization is similar to that of thermal polymerization, while in high absorbance, they will be quite different.

**Key words** Photopolymerization, Kinetics of polymerization initiator, Absorbance

目前已有许多种合成聚合物水凝胶,种类最多的是丙烯酸衍生物的均聚物或共聚物



其中,  $R = \text{H}, \text{CH}_3$

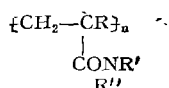
$R' = \text{H}, \text{Na}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH},$

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$

$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ 等,

以及丙烯酰胺衍生物的均聚物或共聚物



其中,  $R = \text{H}, \text{CH}_3$

$R', R'' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7,$

$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$ 等。

这些聚合物根据侧基亲水性的大小在水中或多或少能溶胀或溶解,如果侧基的亲水性不足以把整个大分子溶解在水中,那么就形成氢键交联的水凝胶<sup>[4,5]</sup>,相反就必须通过化学交联才表现出水凝胶的行为。最常用的交联剂是双丙烯酸乙二醇酯的衍生物和N,N'-次甲基双丙烯酰胺的衍生物。

此外还有聚乙烯基吡啶、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇和聚环氧化物等水凝胶。

水凝胶的性质不仅取决于单体,交联剂的性质以及聚合工艺条件,而且还与溶胀条件有关。1978年Tanaka等人<sup>[6]</sup>首次发现了陈化的用N,N'-次甲基双丙烯酰胺交联的聚丙烯酰胺水凝胶的溶胀性能在某一临界温度附近时,随温度的微小变化会发生急剧的突跃性变化,其体积变化可达几十至几百倍。后来人们相继发现不仅温度可以引起这些变化,而且pH值、溶剂组成、盐浓度、光场、电场、力场等也可导致这种变化。人们分别把具有这些性质的水凝胶叫做热敏性、pH敏感性、溶剂组成敏感性、盐敏性、光敏性、电敏性和力敏性水凝胶。除了溶胀体积有这种突跃性变化之外,与此同时,凝胶的其他性质(如相互作用参数、模量、折射率、介电常数,光学各向异性指数等)也会发生突跃性变化,往往这些性质的变

化都具有可逆性。近年来,水凝胶的这种受溶胀条件微小变化的影响而引起的体系性质发生剧烈变化的性质受到了极大的重视,它们不仅为凝胶萃取分离开拓了新的前景<sup>[7]</sup>,而且还可以广泛地用于生物医学工程和机械工业等方面。

尽管已经在很多种聚合物-溶剂体系中观察到了相应水凝胶的敏感性相转变,但是有关这种相转变的物理机理和结构本质现在仍不清楚。本文将论述各类敏感性水凝胶的发展历史和目前研究状况以及它们的应用研究进展,同时也对影响敏感性的凝胶结构因素和有关水凝胶敏感性相转变的物理解释作简单介绍。

## 一、敏感性水凝胶研究的进展

### 1. 溶剂组成敏感性水凝胶

最先发现水凝胶的溶剂组成敏感性的是Tanaka等人。如图1<sup>[6]</sup>,从图可见:聚合后陈化30天得到的凝胶有明显的敏感性,而陈化只有3天的凝胶的溶胀体积变化是连续的。他们认为<sup>[8,9]</sup>随着凝胶的陈化,交联网上的酰胺基会逐渐水解成离子化的羧基,敏感性与交联网上这种离子性基团有关。Stejskel等<sup>[10]</sup>用加低分子电解质到不同陈化时间的聚丙烯酰胺水凝胶溶胀体中的方法,发现陈化时间越长的凝胶收缩得越厉害,证实了交联网上有静电作用存在。Ilavsky<sup>[11]</sup>则通过直接在交联网上共聚进可离子化的甲基丙烯酸钠的方法证实了上述看法的可靠性。除了含有可离子化基团的聚丙烯酰胺水凝胶有溶剂组成敏感性以外,带有可离子化基团的聚(N,N'-二乙基丙烯酰胺)水凝胶和聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶也会发生这种溶剂组成敏感性相转变,有时还会发生二次相转变<sup>[12]</sup>。如图2。以上这些例子都说明了带负电荷的羧基对溶剂组成敏感性的作用。Ilavsky等人的实验对正电荷的作用也作了肯定的回答<sup>[13]</sup>。即使是交联网上不带电荷的非离子性凝胶也能发生溶剂组成敏感性相转变。如图3<sup>[14]</sup>。

### 2. 热敏性水凝胶

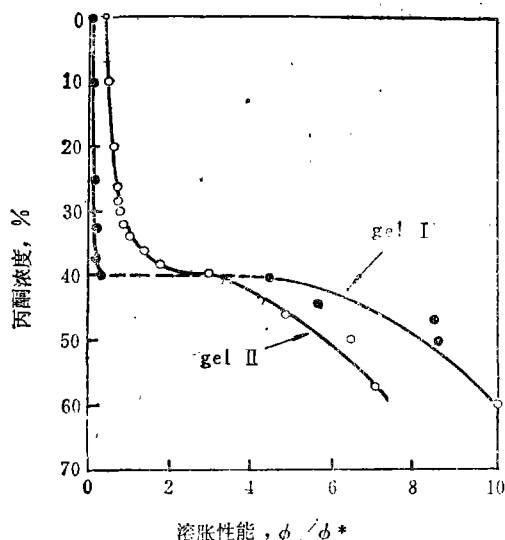


图 1 23℃时聚丙烯酰胺凝胶在丙酮-水混合介质中溶胀性能与丙酮浓度的关系

图中 gel I: 聚合后陈化30天的凝胶; gel II: 聚合后陈化3天的凝胶。 $\phi^*$ 、 $\phi$ 分别是凝胶溶胀前后凝胶中聚合物的体积分数。

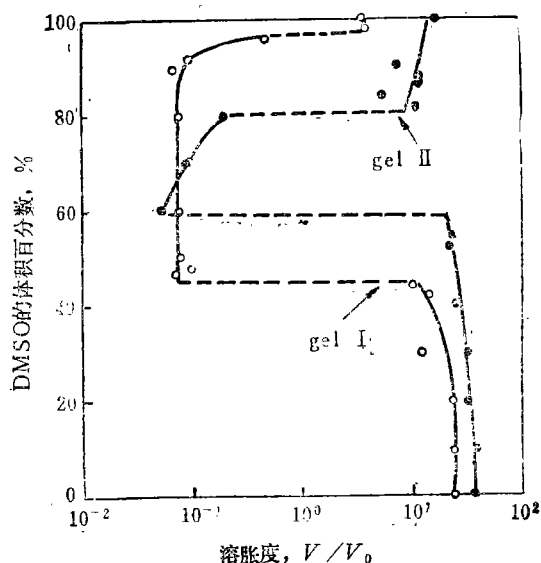


图 2 N,N-二乙基丙烯酰胺-丙烯酸钠共聚物凝胶在DMSO-H<sub>2</sub>O中的溶胀

图中 gel I: 丙烯酸钠0.64g; gel II: 丙烯酸钠1.28g

首次观察到水凝胶的热敏性的也是Tanaka等人,如图4<sup>[6]</sup>。从图可见:高温溶胀程度大,低温溶胀程度小,在25℃附近发生可逆性相转变。当初人们也认为交联网上离子化电荷的静电相互作用是凝胶发生热敏性相转变的

根本原因<sup>[8,9,15,16]</sup>但1984年Hirokawa等在非离子性水凝胶中也发现了这种相转变<sup>[14,17]</sup>。图5是他们的实验结果。从图可见,聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶在较低的温度下溶胀,在较高的温度下消溶胀(崩溃),在大约33℃时发生不连续的溶胀体积变化。这与图4中的离子性聚丙烯酰胺水凝胶的溶胀行为相反。Hofman<sup>[18,19]</sup>和 Freltas<sup>[20]</sup>等也证实了非离

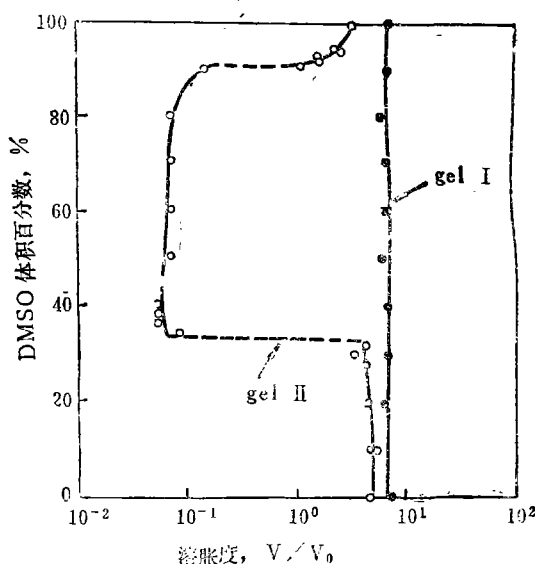


图 3 聚丙烯酰胺水凝胶(gel I)和聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶(gel II)在DMSO-H<sub>2</sub>O中的溶胀行为

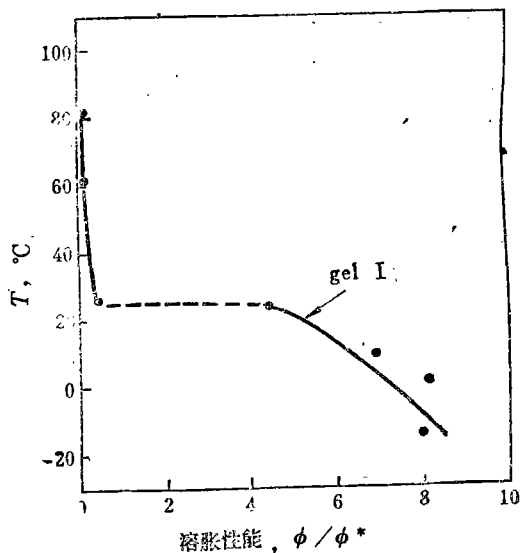


图 4 聚丙烯酰胺水凝胶在丙酮(42%)-水中的溶胀性能与温度的依赖性

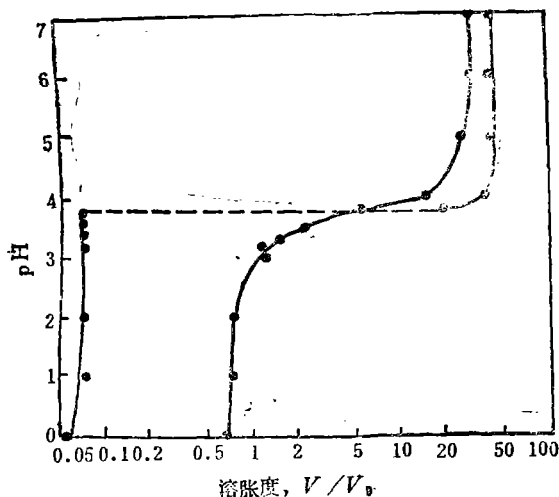


图5 聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶在水中的溶胀度随溶胀温度的变化关系

子性的聚(N,N-二乙基丙烯酰胺)水凝胶和聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶的热敏性相转变。最近我们也观察到非离子性的聚(N-正丙基丙烯酰胺)水凝胶、聚哌啶基丙烯酰胺水凝胶和聚(N-乙基丙烯酰胺)水凝胶也有热敏性相转变。所有这些事实都说明交联网的离子化并不是产生敏感性相转变的决定因素,水凝胶的敏感性相转变的决定因素,水凝胶的敏感性相转变具有一定的普遍性。

### 3. 其他敏感性水凝胶

在前面提到的热敏性和溶剂组成敏感性中都只涉及在纯水或有机溶剂的水溶液中水凝胶的敏感性行为,如果在不同浓度的酸、碱、盐中,水凝胶有没有敏感性呢?图6是离子化的聚丙烯酰胺凝胶在不同pH值的水溶液中的溶胀行为<sup>[8,9]</sup>。这种pH敏感性水凝胶也在许多其他场合下被发现<sup>[21]</sup>。溶解在水溶液中盐的浓度不同也可导致水凝胶的盐敏性<sup>[22,23]</sup>(图7),从图可见:交联网上离子化程度越高,盐敏性越明显,不带电荷的聚丙烯酰胺凝胶其溶胀性能不受CuCl<sub>2</sub>的影响。盐的种类不同影响不一样,NiCl<sub>2</sub>对离子化的聚丙烯酰胺水凝胶就没有盐敏性,不同价数的盐影响也不一样,需要用来诱导盐敏性的二价金属盐浓度要比一价金属盐浓度小得多<sup>[9]</sup>。

此外,如果施加一个电场穿过凝胶时,也

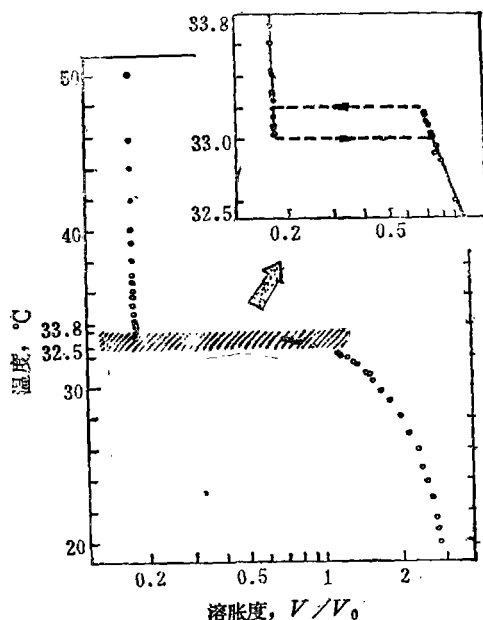


图6 聚丙烯酰胺水凝胶在水中(○)和丙酮(50%)-水中(●)溶胀度随溶液pH的变化关系

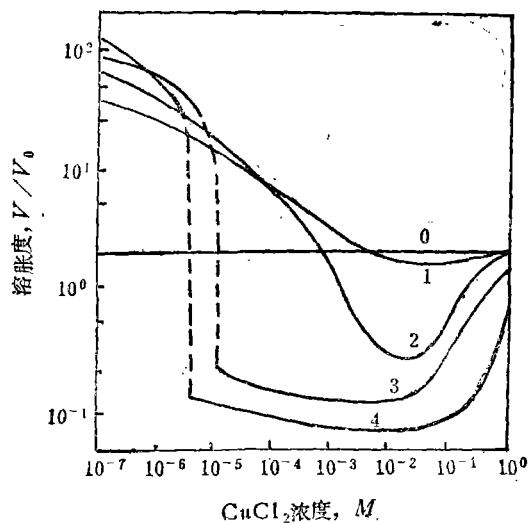


图7 丙烯酸-丙烯酸共聚水凝胶在不同浓度的CuCl<sub>2</sub>水溶液中的溶胀曲线  
丙烯酸含量分别为: 0; 1:5.0%; 2:15.0%; 3:20.0%; 4:30.0%

会产生电敏性。Tanaka等<sup>[21]</sup>把离子化的聚丙烯酰胺凝胶溶胀在50%的丙酮水溶液中,然后在凝胶两表面施加直流电场。当电势低于1.25 V时,凝胶形变不大,当高达2.15 V时整个凝胶就会崩溃,凝胶体积变化可高达近百倍。这个现象也是可逆的,当电场除去后,凝

胶又恢复到原来的溶胀状态。与电场作用类似,光场也可导致水凝胶的光敏性相转变<sup>[25]</sup>。

## 二、影响水凝胶敏感性的结构因素及机理

### 1. 影响水凝胶敏感性的结构因素

#### (i) 交联网的离子化程度

有关交联网的离子化程度对水凝胶的敏感性的影响,前面已经作了一些介绍,一般来说,对于有一些水凝胶只有当离子化程度达到某一最低值时才会表现敏感性行为<sup>[13,15]</sup>。而且离子化程度越大,相转变程度也越大,但可能也有一个上限值,因为虽然离子化程度最大的聚丙烯酸(钠)或甲基丙烯酸(钠)水凝胶有pH敏感性<sup>[26]</sup>,但我们发现当丙烯酸钠达30%以上的聚(N, N-二乙基丙烯酰胺)共聚水凝胶的热敏性消失。

#### (ii) 凝胶交联密度的大小

许多作者<sup>[18,27]</sup>的研究结果都表明:交联剂浓度增加,敏感性程度减少;当交联剂浓度增加到某一值后,水凝胶就不再表现敏感性行为。

#### (iii) 聚合总单体浓度

一些研究者还研究了不同总单体浓度下聚合所得的聚(丙烯酰胺-丙烯酸钠-交联剂)水凝胶在丙酮-水混合溶液中的溶胀行为<sup>[28-30]</sup>,发现相转变程度和相转变时的临界丙酮浓度皆随着增加总单体浓度而减少。但是他们却并没有仔细研究这些交联网的交联密度是否相同以及交联网中共聚的丙烯酸钠含量是否也一样。

总的来说,关于交联网的结构与敏感性之间的关系现在人们还知之不多,尤其是什么样的结构才具有敏感性的问题现在还不能回答。

### 2. 水凝胶敏感性机理的探讨

虽然人们现在对水凝胶敏感性机理还不十分清楚<sup>[20]</sup>,但仍有许多研究者通过各种热力学理论对水凝胶的各种敏感性行为进行了各种有益的解释<sup>[31-35]</sup>。其中与实验现象符合较好的是Ilavsky等人修改的由Flory<sup>[22]</sup>提出来的平均场理论<sup>[35]</sup>。

$$\int_{\phi_2'}^{\phi_2''} (\bar{x} - x_c) d\phi_2 = 0$$

式中: $\phi_2$ 是凝胶中聚合物的体积分数; $\bar{x}$ 是自由溶胀条件下与 $\phi_2$ 有关的相互作用参数; $x_c$ 是敏感性发生时的相互作用参数。由这一方程可半定量地预测敏感性相转变前后凝胶中聚合物体积分数的变化( $\phi_2'' - \phi_2'$ ),这一理论认为水凝胶产生敏感性相转变的必要条件是 $\bar{x} \sim \phi_2$ 曲线呈范德华环状。但是这一理论并不能预测发生敏感性相转变时的温度、pH值、盐浓度、介质组成浓度等,同时这一理论公式中 $\bar{x} \sim \phi_2$ 关系需通过实验测定,对为什么 $\bar{x} \sim \phi_2$ 曲线呈范德华环的确切本质没有说明。

Tanaka等人<sup>[8,14]</sup>则通过测定聚合物链的持续长度 $b$ 和有效半径 $a$ 之比(即代表聚合物链刚性的度量)与敏感性之间的关系,提出了下面的半经验参数 $S$ 作为有无敏感性的判据: $S = (b/a)^4(2f+1)^4$ ,式中 $f$ 代表单位有效链上可离子化基团的数目。他们认为 $S > 290$ 时水凝胶会发生敏感性相转变, $S < 290$ 没有敏感性相转变。这一半经验的判据中虽然涉及了交联网的结构因素,但并不能说明为什么相同的聚合物溶胀条件不同其敏感性表现不同,即使是认为 $b$ 和 $a$ 有变化,那么它们为什么会发生变化,变化的方向如何呢?总之这一理论的半经验判据也未能很好地解释敏感机理。当前有许多研究者们正在积极地从事水凝胶敏感机理的研究,可以肯定不久会有人提出更为完善的理论。这一问题的解决无疑会为把敏感性水凝胶的研究开拓到分子设计的领域打下坚实的基础。

## 三、敏感性水凝胶的应用研究进展

虽然敏感性水凝胶的发现至今才十年光阴,但它们却正以极其迅速的步伐迈入化学、生物、机械、医学及许多其他工业部门。

### 1. 化学工业方面

分离过程是化学工业的一个关键过程,过去这个过程一直由蒸馏、结晶等方法所控制,

尽管膜分离和超滤等技术也广泛地使用到了这个领域,但存在的突出问题是它们都设备复杂,成本高,尤其表现在有机物质或生物物质的稀溶液分离方面。如用敏感性水凝胶来分离则具有如下优点:

1°. 它们容易再生;

2°. 耗能少,不必高温高压,不会使蛋白质中毒,有利于生物物质的分离和稀溶液分离。

用这种敏感性凝胶来分离物质的方式可以用敏感性凝胶为例以下两图来表示(图8和图9)。

由图可见,当用热敏性水凝胶来分离物质时,只须在水凝胶发生敏感性相转变温度(LCST)附近反复升温或降温使水凝胶反复选择性吸收和释放就可以达到分离目的。用敏感性凝胶来分离物质时的效率用凝胶萃取效率 $\eta$ 表示:

$$\eta = \frac{\text{实际测得的残留液中待分离物质的浓度变化值}}{\text{从凝胶体积变化预测的残留液中待分离物质的浓度的理论变化值}} \times 100\%$$

$\times 100\%$

Freltas等<sup>[20]</sup>用热敏性水凝胶分离出稀水溶液中的卵白朊和葡聚糖等物质,其效率 $\eta$ 可达96%以上。Hoffman等人则用含有甲基丙烯酸亲合配基的热敏性凝胶成功地分离了带有正电荷的甲基兰稀水溶液<sup>[18,36]</sup>,他们也成功地通过在热敏性水凝胶交联网上引入抗体来选择性地除去溶液中的抗原配体<sup>[37]</sup>。用pH敏感性水凝胶来分离物质时,需要加酸或加碱来使水凝胶溶胀或崩溃,因此被分离的物质不能与酸或碱反应<sup>[21]</sup>。

敏感性水凝胶除了可以用来分离物质以外,还可以用来控制化学反应速度。其原理是先制成具有催化活性的温度敏感性水凝胶,利用热反馈机理控制温度从而达到控制反应速度的目的<sup>[38]</sup>。

## 2. 生物医学工程等方面

在生物医学工程方面敏感性水凝胶除了用来分离保持生物活性的物质以外,也可用于药物的控制释放和活性酶的包埋,其原理是膨胀时把药物或酶包埋起来,崩溃时又释放出来,具体方法可参阅有关文献<sup>[18,19]</sup>,此外它们还可以用于医疗和诊断<sup>[39]</sup>。

在机械工业方面,可用它们来制作记忆元件开关、传感器、力化学转换器等<sup>[9,25]</sup>。

以上这些例子只不过是水凝胶敏感性质的应用研究中的几朵浪花。可以预计,在不久的将来,它们将会在国民经济的许多部门发挥重要的作用。

## 参 考 文 献

- [1] Silberberg A. in "Hydrogels for Medical and Related Applications" (Edited by J. D. Andrade) ACS Symposium Series No. 31, 1976, Washington, P 193.
- [2] Flory P. J. "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [3] Tanaka T., Hocker L. O. and Benedex G. B., J. Chem. Phys., 1973, 59, 5151.

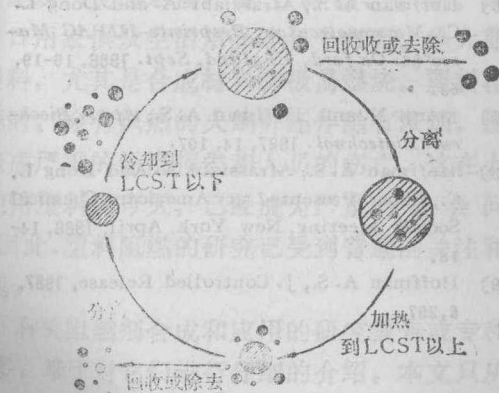


图8 用热敏性水凝胶来分离水溶液中分子尺寸不同的物质的方法示意图

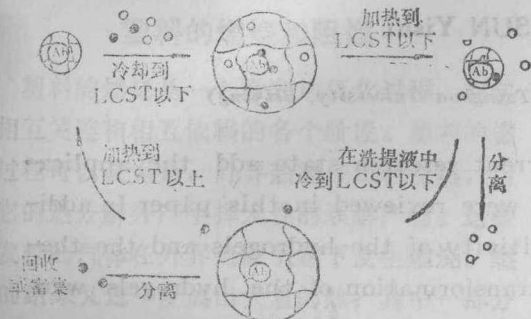


图9 用具有亲合配基(Ab)的热敏性水凝胶来分离溶液中分子性质不同的物质的方法示意图

- [4] Heskins M. and Guillet J. E., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1968, A2(8), 1441.
- [5] Haas H. C. and Schuler N. W., *J. Polym. Sci. Part B(Polym. Lett.)*, 1964, 2, 1095.
- [6] Tanaka T., *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 40, 820.
- [7] Trank S. T. and Cussler E. L., *Chem. Eng. Sci.* 1987, 42(2), 381.
- [8] Tanaka T., Fillmore D. J., Sun S. T., Nishino I., Swilo G. and Shah A., *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 1636.
- [9] Tanaka T., *Scientific American*, 1981, 244, 110.
- [10] Stejskal J., Gordon M. and Torkinton J. A., *Polym. Bull.*, 1980, 3, 621.
- [11] Ilavsky M., *Macromolecules*, 1982, 15, 782.
- [12] Katayama S., Hirokawa Y. and Tanaka T., *Macromolecules*, 1984, 17, 2641.
- [13] Ilavsky M., Hrouz J. and Bouchal K., *Polym. Bull.*, 1985, 14, 301.
- [14] Hirokawa Y. and Tanaka T., *J. Chem. Phys.*, 1984, 81, (12)Pt II, 6379.
- [15] Ilavsky M., Hrouz J. and Ulbrick K., *Polym. Bull.*, 1982, 7, 107.
- [16] Ilavsky M., Hrouz J. and Havlicek I., *Polymer*, 1985, 26, 1514.
- [17] Hirokawa Y. and Tanaka T., AIP Conf. Proc. 107(Phys. Chem. Porous Media), 1984, 203.
- [18] Hoffman A. S., Afrassiabi A. and Dong L. C., *J. Controlled Release*, 1986, 4, 213.
- [19] Dong L. C. and Hoffman A. S., *J. Controlled Release*, 1986, 4, 223.
- [20] Freltas R. F. S. and Cussler E. L., *Chem. Eng. Sci.*, 1987, 42, 97.
- [21] Cussler E. L., Stokar M. R. and Varberg J. E., *AIChE J.*, 1984, 30(4)578.
- [22] Obmine I. and Tanaka T., *J. Chem. Phys.* 1982, 77, 5725.
- [23] Ricka J. and Tanaka T., *Macromolecules*. 1985, 18, 83.
- [24] Tanaka T., Nishio I., Sun S.-T. and Nishio S. U., *Science*, 1982, 218(29), 467.
- [25] Irie M. and Kungwachakun D., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1985, 5, 829.
- [26] Ilavsky M., Mikes J. and Dusek K., *Polym. Bull.* 1980, 3, 481.
- [27] Ilavsky M., and Hrouz J., *Polym. Bull.*, 1982, 8, 387.
- [28] Yoshio N., Hirohito N. and Matsuhiko M., *J. Chem. Eng. Japan*, 1985, 19(4), 274.
- [29] Ilavsky M. and Hrouz J., *Polym. Bull.*, 1983, 9, 159.
- [30] Ilavsky M. and Dusek K., *Macromolecules*, 1986, 19, 2139.
- [31] Patterson D., *Polym. Eng. and Sci.*, 1982, 22, 64.
- [32] Ricka J. and Tanaka T., *Macromolecules*, 1984, 17, 2916.
- [33] Hochberg A., Tanaka T. and Nicoli D., *Phys. Rev. Lett.* 1979, 43(3), 217.
- [34] Ilavsky M. and Dusek K., *Polym. Bull.*, 1979, 1, 801.
- [35] Ilavsky M., *Polymer*, 1981, 22, 1687.
- [36] Hoffman A. S., Afrassiabi A. and Dong L. C., *Macromolecular Preprints-IUPAC Macro'86. Oxford, England, Sept. 1986*, 16-19, 63.
- [37] Monti N. and Hoffman A. S., *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1987, 14, 107.
- [38] Hoffman A. S., Afrassiabi A. And Dong L. C., Paper Presented at American Chemical Society Meeting, New York, April, 1986, 14-18.
- [39] Hoffman A. S., *J. Controlled Release*, 1987, 6, 297.

## Advances in Sensitive Hydrogels and Their Applications

YU Xisheng and SUN Yishi

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing)

**Summary** The forgoing history, the current research state add the applications of various kinds of sensitive hydrogels were reviewed in this paper. In addition, the structure factors affecting the sensitivity of the hydrogels and the theoretical explanation of the sensitive phase transformation of the hydrogels were also described.

**Key words** Sensitive hydrogels, N-Alkylacrylamides, N, N'-Methylenebisacrylamide and Acrylic acid