

聚两性电解质及其水凝胶的研究进展

任 静, 哈鸿飞

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

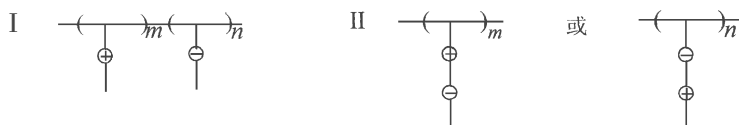
摘要:对近十年国内外在聚两性电解质及其水凝胶的合成、性质及在工业、生物医药方面的应用作了较全面的综述。

关键词:聚两性电解质; 水凝胶; 等电点; 反聚电解质性质; 环境敏感性

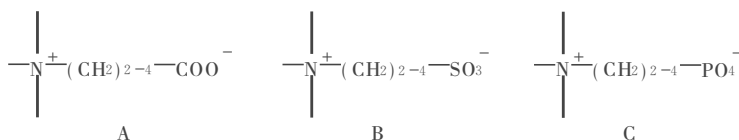
引言

聚两性电解质(polyampholyte)或两性聚电解质(amphoteric polyelectrolyte)是同一分子链上同时含正负电荷基团的一类聚合物,它们可以是电中性的即所含正负电荷基团数目相等,也可以带正或负的净电荷。当带大量净电荷时,聚两性电解质表现出一般的带单一电荷的聚电解质(polyelectrolyte)的性质,正或负基团间的作用力为静电斥力,在稀溶液中其分子呈现伸展或棒状构象;而中性的聚两性电解质的表现则完全不同,大分子链上净电荷为零,即在聚两性电解质的等电点时,基团间静电力表现为相互吸引,分子链趋向于收缩成球状构象,且具有明显的反聚电解质性质^[1]。

聚两性电解质可以分为两大类,基本结构式可表示为:



I型聚两性电解质是由阴、阳离子单体或单体对通过共聚合反应得到的,按其阴阳离子单体的酸碱性,又分为弱酸弱碱型(如乙烯基吡啶-丙烯酸类共聚物)、强酸弱碱型或弱酸强碱型、强酸强碱型(如取代丙烯酰胺-乙烯基或苯乙烯磺酸共聚物),其微观结构可以是无规、交替、接枝、嵌段的。II型聚两性电解质(polybetaine or polyzwitterion)是通过具有聚合反应活性的烯基部分与具有电中性两性离子化特征的甜菜碱侧基部分组成的甜菜碱型两性单体均聚而得到的,根据其中甜菜碱侧基的种类又可分为羧酸型(A)、磺酸型(B)、磷酸型(C)^[2]三种,基本结构如下:



其中,磺酸型甜菜碱聚两性电解质因其化学热稳定性好且含不易受溶液pH值影响的季胺阳离子和磺酸阴离子而倍受关注^[3,4]。

作者简介:任静,1996年获理学硕士学位。现为北京大学技术物理系博士生。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

另外,从结构单元的连接方式上还可分为线性的或交联的聚两性电解质,其中,交联适度的可在水中溶胀的凝胶型聚两性电解质为聚两性电解质水凝胶。

聚两性电解质的合成方法并无特殊之处,基本上是通过自由基溶液聚合^[5~7],还有反相微乳液聚合^[8]、活性阴离子聚合^[9,10]、基团转移聚合^[11]等,可分别得到趋于交替的^[12]、无规的^[13]、接枝的^[14]、嵌段的^[15]聚两性电解质。若在体系中加入交联剂,则可通过溶液聚合^[16,17]和反相微乳液聚合^[18]合成聚两性电解质水凝胶。

另外,通过钴-60 辐射引发聚合可合成线性的^[19]和凝胶型的^[20,21]聚两性电解质。这种用辐射引发的聚合反应不用引发剂,得到的产品纯净并将合成和灭菌消毒合二为一,较易控制聚合程度且合成的凝胶具有较好的机械性能,因此在生物医药应用方面具有很大的潜力。

由于聚两性电解质的独特的两性结构及相应的性质特征比带单一电荷的聚电解质更接近天然生物高分子^[1],如蛋白质、核酸等,因此,对合成的聚两性电解质的性质及其与金属离子、表面活性剂、药、染料、蛋白质等小分子和大分子相互作用的研究不仅有助于掌握生物高分子的性质,如蛋白质的折叠^[22],也便于理解一些生物化学过程,如蛋白质变性机理、蛋白质-类脂相互作用、金属离子在生物器官和生命活动中的作用等^[23]。随着对聚两性电解质研究的深入,它们在工业、生物医药、农业等方面的应用已引起人们广泛的注意,近 20 年来已形成重要的研究领域,有大量的理论与实验研究的相关报道。

在理论方面,Edwards 等提出了等电点状态下链收缩符合 Debel-H ükel 结构^[24],Qian 对无规电荷分布的链在 θ 溶剂中的性质进行了研究^[25],而 Higgs 和 Joanny 等在以前并不太多的理论研究基础上较全面的提出了聚两性电解质的溶液理论^[26,27]、络合理论^[28]、吸附理论^[29]。另外,Dobrynin 和 Rubinstein 将两参数的 Flory 理论用于聚两性电解质链行为的研究中^[30],Kantor 和 Kardar 提出了电荷无规分布的聚两性电解质的“项链模型(necklace model)”^[31]。这些理论研究虽然只是在聚两性电解质的稀溶液及低盐浓度时忽略了反离子的影响和作用的前提下得到的,但都较成功的解释了聚两性电解质稀溶液的一般行为特征^[22]。

相对于较少的理论研究报道,在聚两性电解质的合成及性质、影响因素、表征等方面却有较多的报道,本文主要就这些方面作一综述。

1 聚两性电解质的特性研究

1.1 聚两性电解质的等电点及反聚电解质性质

聚两性电解质在其等电点(isoelectric point, iep),大分子的正负电荷基团的数目相等,净电荷为零,大分子链形成由离子接触、氢键、疏水基团间相互作用共同稳定的球状结构,这与蛋白质的二级结构类似。因此,聚两性电解质等电点时的溶液性质的研究在聚两性电解质研究中占主要位置^[23]。

聚两性电解质等电点的测定是利用聚两性电解质在等电点时的特殊性质,通过不同 pH 下的粘度滴定、电泳滴定、电导滴定及浊度滴定来确定。

只含一种电荷的聚电解质,同种电荷间的静电斥力使其在水溶液中的分子链较伸展,有着较大的流体力学体积,故粘度大;在盐溶液中,由于盐离子的存在削弱了分子基团间沿分子主链的排斥作用,使分子链卷曲,流体力学体积减小,粘度明显下降,表现为一般的聚电解质行为。而对于含有大量净电荷的聚两性电解质而言,其静电相互作用也表现为排斥力,其溶液行为与阴离子或阳离子

聚电解质相似^[26]。

而在等电点的聚两性电解质,其在盐溶液中的粘度,不会随外加盐浓度的增加而减小,而是随外加盐浓度即溶液的离子强度的增加而增大,呈现出十分明显的反聚电解质行为(antipolyelectrolyte behavior)^[23]。这是因为这时的聚两性电解质为电中性,分子链内的静电作用力表现为静电引力,在水溶液中,这种静电引力作用使分子链内的阴阳离子基团间易于发生缔合作用,导致其分子链收缩,流体力学尺寸减小,分子构象较为紧密,粘度不大;而在盐溶液中,小分子盐屏蔽破坏了阴阳离子基团间的静电引力,分子构象逐渐变得舒展,从而使粘度增大。

电中性聚两性电解质的获得有两种途径,一是对含正负电荷数目不等的聚两性电解质,可调解其溶液的 pH 值以改变正负电荷基团的比例,达到等电点的 pH 时,这类聚两性电解质的正负电荷数目相等而表现出反聚电解质性质;二是聚两性电解质本身所带正负电荷数目相等,其溶液直接表现出反聚电解质性质,这类聚两性电解质可通过(1)严格控制不同阴阳离子单体(anionic and cationic monomers)的原料配比聚合而得;(2)阴阳离子对单体(amphoteric ion-pair comonomers)聚合而得;(3)甜菜碱型两性单体均聚而得。

1.2 聚两性电解质的溶液性质

共聚物的组成、电荷的分布及密度、分子量、微观结构等是综合分析结构-性质-功能关系的主要参数,所以聚两性电解质流体力学性质取决于共聚物的组成、微观结构、电荷密度以及溶液离子强度、pH 及溶剂性质等,还与聚合物的构象密切相关,而后者又是由高分子链上阴、阳离子的分子内或分子间相互作用决定的。

聚两性电解质的溶液性质主要受大分子链上净电荷及溶液离子强度的影响,在等电点与非等电点时表现出明显的不同。

图 1 所示为水溶性的 1,2,5-三甲基-4-乙基乙炔哌啶醇-4-甲基丙烯酸(TMVEP-MAA)的流体力学性质与 pH 的关系^[17]。在 TMVEP-MAA 的等电点(pH_{iep} = 9.17)处聚两性电解质的净电荷为零,静电吸引力使分子链收缩成球状结构, $[\eta]$ 值最小,分子内盐键形成使沉降系数 S_0 变大。还可以看到明显的反聚电解质性质,即随着溶液离子强度的增加,溶液的粘度也随之增大,而在远离等电点时,则表现出聚电解质的性质即随着溶液离子强度的增加,小分子盐离子对正负电荷的屏蔽随之增加,正负电荷间的静电斥力作用减弱,分子链趋于收缩,溶液的粘度下降^[32]。

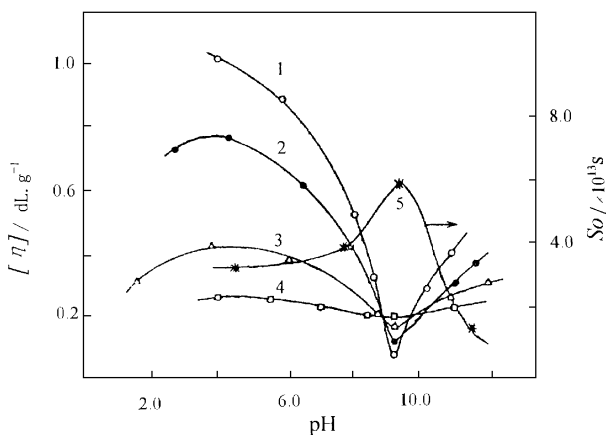


图 1 TMVEP-MAA(54:46)在不同离子强度[mol/L: 0.005(1);0.01(2);0.1(3);0.3(4);0.1(5)]的 $[\eta]$ 和 S_0 变化

聚两性电解质共聚物的组成及微观结构对其溶液性质也有较大的影响^[22]。

当聚两性电解质共聚物组成接近 1:1 等摩尔比时,近于中性的分子链内的相互静电引力使链趋于收缩,其纯水溶液有最小的粘度,而其浓盐溶液有最大的粘度,即表现出反聚电解质性质。随着共聚物组成偏离等摩尔比,正负电荷间的不平衡导致分子链内的静电斥力增大,使得大分子的流体

动力学体积增大,体系粘度上升。

等电点时,聚两性电解质的分子构象趋于收缩成紧密球状,减小了溶液的粘度并导致大多数聚两性电解质在等电点时的不溶。一般而言,嵌段共聚物由于嵌段间的接触机会较大而易形成内盐键,使其比相同共聚组成的无规共聚物有更宽的相分离区^[33]。

另外,时间、温度和疏水基团及其与亲水基团间的平衡对聚两性电解质的溶液性质均有一定程度的影响。

2 聚两性电解质凝胶

由液体和高分子网络组成的聚合物的凝胶可以在环境条件(如温度、pH、溶液组成、盐浓度等)改变时发生连续的或不连续的体积变化,Tanaka 将这种变化称为体积相变(volume phase transition)^[34],并认为这是聚合物内分子间相互作用斥力与引力之间竞争的结果,也即大分子间的离子作用、疏水作用、范德华力、氢键对凝胶的体积相变及溶胀行为有直接影响,离子作用通常强于其它几种作用力,它对凝胶的溶胀行为影响最大^[35]。因此,对带可电离基团的聚电解质水凝胶的合成、性质及离子基团的数量、种类对凝胶的溶胀行为的影响有较多的研究,而对聚两性电解质凝胶的研究相对要少很多,这是因为聚两性电解质的阴阳离子基团间的静电相互作用,使其合成要比带单一电荷的聚电解质的合成复杂一些。但由于聚两性电解质凝胶有较好的亲水性、生物相溶性及在水溶胀状态下的优良的机械性能等特点及在生物医药等领域的潜在应用前景,已逐渐引起人们的关注。

Baker 等^[36,37]认为平衡的两性水凝胶即含阴阳离子基团数目相等的两性水凝胶,对溶液的离子强度变化不敏感而含过量的阴或阳离子基团的凝胶的溶胀比随离子强度增加而下降,可用 Donnan 平衡来解释,并在 Flory 凝胶理论及 Debel-H Ükel 理论上提出了半定量模型来解释两性水凝胶在等电点的反聚电解质行为。

阴阳离子基团含量对溶胀比的影响程度不同,过量阳离子基团的溶胀比较大。对这种不对称的溶胀行为,Baker 认为是不同的单体结构使交联密度及反离子的活性不同引起的,而 Myoga 则提出了三种机理:(1)共聚反应速度不同产生的不同交联密度所致;(2)疏水部分之间(如苯乙烯)的相互作用影响了大分子链的伸展;(3)反离子对带电基团的反应活性不同^[38]。

Kudaibergenov 对辐射引发的哌啶醇及乙烯基醚类两性水凝胶在 pH、离子强度、温度、溶剂组成、直流电场影响下的溶胀行为进行了系统地研究^[19,20,39],结果表明凝胶中过量的阴或阳离子基团使凝胶溶胀,而在等电点时凝胶处于收缩状态,且随着温度上升疏水作用增强而收缩加剧,同时表现出反聚电解质性质。他还认为是分子内或分子间聚电解质络合物的形成与破坏导致了凝胶的收缩和溶胀。

Tanaka 等则研究了反离子和离子解离对两性水凝胶平衡溶胀的影响^[40],并提出两性水凝胶中存在不同溶胀度的多相(multi-phase)结构^[41],并认为是凝胶中大分子链为适应外界环境变化而通过链段间的静电作用力、氢键调整至不同的稳定构象所致。

Katayama 对聚丙烯酰胺类两性水凝胶在不同离子密度下的体积相变及热收缩行为进行研究后认为,两性水凝胶的溶胀机理并不完全相同于由 Donnan 平衡决定的聚电解质的溶胀机理,因为在两性水凝胶中存在阴阳离子基团间的离子键合,使凝胶的有效离子密度降低,剩余的离子才能影响凝胶的溶胀^[42]。

对温敏性 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)类聚两性电解质凝胶的研究已有较多的报道^[43],而

NIPAAm 与甜菜碱单体或阴阳离子单体共聚所得的两性水凝胶也有类似的温敏性及 pH 敏感性^[44]。

聚电解质凝胶在电场中可以溶胀、收缩、弯曲^[45]。同样,将聚两性电解质凝胶放于直流电场中,当电场方向垂直于长而薄的凝胶样品的长轴时,净电荷为正或负的凝胶表面和内部的流动离子重新分布,但内部的离子迁移受扩散控制而需要的时间较长,这种内外迁移的不对称使凝胶向阳极或阴极弯曲并收缩^[39];当电场方向平行于凝胶的长轴时,凝胶靠近电场两极的部分由于极化引起的离子流动开始以瓶颈形状收缩^[46]。而这种形变的幅度随着接近等电点时净电荷的减少而减小,且在电场方向改变时,在一定的离子强度范围内,凝胶会出现周期性的收缩和溶胀即振荡^[20]。

3 聚两性电解质与其它分子的作用及挤出现象

有一类聚两性电解质可以与一种小分子(金属离子、表面活性剂、药、染料)或大分子(蛋白质)相互作用形成络合物,而在处于聚两性电解质的等电点时,聚两性电解质的大分子链由于带相反电荷基团间的静电引力作用很强而趋于形成紧密的球状结构,挤出溶剂或小分子,而本身由于表面亲水基团的保护仍分散于溶液中。Bekturov 小组最早注意到这种现象并称之为挤出效应(forcing out effect)^[23],聚两性电解质发生线团-球状(coil-globule)构象的转变,如聚两性电解质与过渡金属离子的络合与解络合过程,示于图 2。

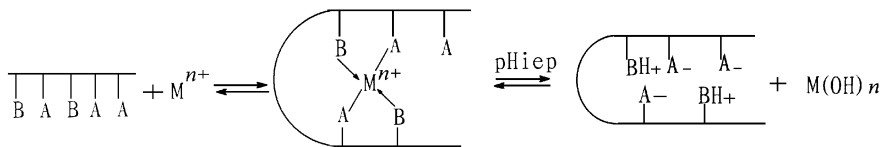


图 2 聚两性电解质在等电点时构象变化

从图 2 还可看到聚两性电解质含有两种潜在的配位络合基团即其酸(A)碱(B)基团均参与了络合,且络合能力和程度受大分子的构象、溶液的离子强度及 pH 的影响。如果聚两性电解质的等电点位于碱性区域,则过渡金属离子会以氢氧化物的形式沉淀,而聚两性电解质仍处在溶液中可回收利用几次。在聚两性电解质与聚电解质的相互作用中也有类似的过程^[22,47](示于图 3),而且解络合的聚电解质使溶液的粘度上升。

在蛋白质的分离和纯化的研究中,合成的聚电解质可以与带相反电荷的蛋白质相互作用形成可溶或不溶的络合物,不溶的络合物可从溶液体系中沉淀出来,但由于聚电解质与蛋白质的异性电荷间的强烈作用,使得两者的再分离较困难。

而聚两性电解质,特别是嵌段型的聚两性电解质,因其分子链上占主导地位的阴、阳离子嵌段可以选择性地与带相反电荷的蛋白质络合沉淀而出,在两者的等电点之间的某个 pH 下将沉淀再溶解后,调节至聚两性电解质的 iep 处使聚两性电解质沉淀,从而使蛋白质得以分离提纯并可回收再利用聚两性电解质^[15,48,49]。

对蛋白质混合体系的分离,聚两性电

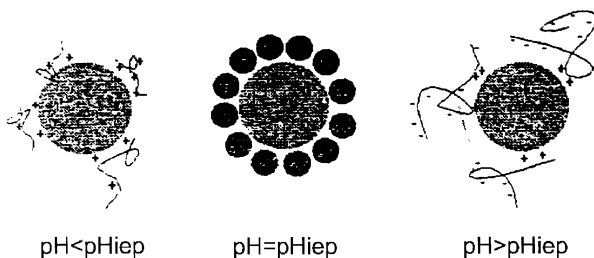


图 3 聚两性电解质与聚电解质络合物的形成与破坏过程

解质也显示出其优越性来。如血液中大多数蛋白质所带净电荷为负,可选择加入某种净电荷为正的聚两性电解质,先从血液中将这部分蛋白质分离沉淀移出,其余净电荷为正的蛋白质则留在血液中;然后根据聚两性电解质和这些蛋白质的等电点依次使络合物沉淀经过溶解、再沉淀等过程,使这部分蛋白质得到分离。

另外,对聚两性电解质在分散颗粒上的吸附特性的研究,有助于理解在水处理等过程中絮凝作用的一些动力学性质和机理。此过程可形象地表示在图4中。

图4中所示在聚两性电解质等电点两侧吸附效率的降低,是因为聚两性电解质带正电荷部分吸附于粒子表面,其悬挂着的带正电或负电的线圈的伸展构象阻止了絮凝物的形成^[50]。实验研究结果也表明不同吸附体系在聚两性电解质的等电点处均有最大的吸附^[51]。

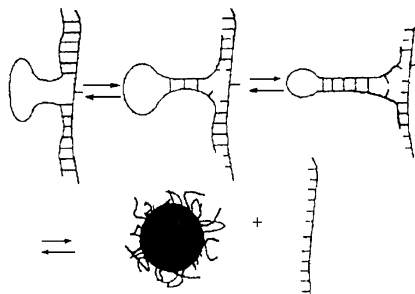


图4 聚两性电解质在颗粒上的吸附

而天然的聚两性电解质-蛋白质在固体表面的吸附是生物膜的形成、药物移植材料上的凝血因子及抗生素或抗基因物质在高聚物微球上的吸附等所必需的前提,因此,Shirahama、Serra 等对牛血清清蛋白(BSA)^[52]、免疫球蛋白(IgG)^[53]在聚苯乙烯胶粒(PSL)上的吸附进行了研究,结果也表明在蛋白质的iep,它们都有最大吸附。

4 聚两性电解质的应用

4.1 生物医药

利用聚两性电解质的挤出效应,聚两性电解质可在一定条件下与蛋白质络合并可在另一条件下将其释放,使蛋白质得以分离而聚两性电解质自身聚集沉淀,回收再利用;聚两性电解质还可做成微胶囊用作药物的载体,将药物送至生物体器官的某处并控制药物的慢释放^[54],解决了其它药物输送体系的低负载量、失活及突然释放的问题^[55]。

聚两性电解质水凝胶可制成无毒的、生物相容的、能吸收生物体液的生物材料,或植入体内替代软组织器官^[21]。

环境敏感性的聚两性电解质水凝胶在环境如温度、pH值、电场等改变时可发生可逆的收缩和溶胀,可做成人工智能材料用于药物的可控释放、感应器、人工肌肉等^[20,56]。

4.2 农业

聚两性电解质水凝胶的高吸水性及抗盐性,可制成颗粒撒入土壤或薄膜覆盖于土壤表面而用于干旱地区土壤的吸水保湿及抗风化^[21]。

4.3 工业

聚两性电解质独特的反聚电解质性质赋予了两性聚合物独特的功能:在油田开采中是理想的高温、高盐油藏聚合物驱油剂、增粘剂^[57];造纸工业中是新型的优良的纸张增强剂^[58];电中性的聚两性电解质是有效的高分子减阻剂,可用于油田工业及市政工程(如消防、排放污水)^[59];阴阳离子基团数目相等的聚两性电解质,因其有一般高分子水处理剂所不具备的反聚电解质性质,很可能成为有广阔应用前景的一类水处理剂,现已有这方面的专利报道。

另外,利用聚两性电解质与其它分子的相互作用及挤出效应,可用聚两性电解质从工业废水中

分离和浓集重金属及稀有金属^[60]。

嵌段聚两性电解质还可制成各种可逆的渗透膜或再生树脂,在温度或溶液 pH 控制下用于脱盐^[22]。

参考文献:

- [1] Mazure J, Alfrey T · J Am Chem Soc, 1952, 74: 438.
- [2] Muroga Y, Amano M · Polym J, 1995, 27: 65.
- [3] Cardoso J, Manero O · J Polym Sci Phys Ed, 1991, 29: 639.
- [4] Lee F, Tsai C-C · Polymer, 1995, 36: 357.
- [5] McCormick C L, Salazar L C · Macromolecules, 1992, 25: 1896.
- [6] McCormick C L, Salazar L C · Polymer, 1992, 33: 4384.
- [7] Salamone J C, Rice W C · Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nded, Wiley-Interscience, New York, 1988, vol. 11: p514.
- [8] Corpart J M, Candau F · Colloid Polym Sci, 1993, 271: 1055.
- [9] Kamachi M, Kurihara M, Stille J K · Macromolecules, 1972, 5: 161.
- [10] Giebeler E, Stadler R · Macromol Chem Phys, 1997, 198: 3816.
- [11] Patrickios C S, Sharma L R · Langmuir, 1999, 15: 1613.
- [12] McCormick C L, Johnson C B · Macromolecules, 1988, 21: 686.
- [13] Skouri M, Munch J P, Candau S J, et al · Macromolecules, 1994, 27: 69.
- [14] Zhang Liming, Tan Yanbang · 中山大学学报, 1998, 37(2): 35.
- [15] Patrickios C S, Jang C T, et al · Polymer Preprints, 1993, 34: 954.
- [16] Yoshida R, Ichijo H, et al · Macromol Rapid Commun, 1995, 16: 305.
- [17] Bekturov E S, Kudaibergenov S E · J Macromol Sci Phys, 1986, B25: 133.
- [18] Neyret S, Vincent B · Polymer, 1997, 38: 6129.
- [19] Kudaibergenov S E, et al · Macromol Chem Phys, 1994, 195: 3033.
- [20] kudaibergenov S E · Langmuir, 1999, 15(12): 4230~4235.
- [21] Kudaibergenov S E · Proceeding of the Korea-Russia Joint Conference on Advanced Sciences and Technologies, June, 1998, Korea.
- [22] Kudaibergenov S E · Adv Polym Sci, 1999, 144: 116~197.
- [23] Bekturov E A, Kudaibergenov S E · J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys, 1990, C30: 233.
- [24] Edwards S F, King P R, Pincus P · Ferroelectrics, 1980, 30: 3.
- [25] Qian C, Kholodenko A L · J Chem Phys, 1988, 89: 5273.
- [26] Higgs P G, Joanny J-F · J Chem Phys, 1991, 94(2): 1543.
- [27] Everaers R, Johner A, Joanny J-F · Macromolecules, 1997, 30: 8478.
- [28] Wittmer J, Johner A, Joanny J-F · J Phys II, 1995, 5: 635.
- [29] Dobrynin A V, Rubinstein M, Joanny J-F · Macromolecules, 1997, 30: 4332.
- [30] Dobrynin A V, Rubinstein M · J Phys II France, 1995, 5: 677.
- [31] Kantor Y, Li H, Kardar M · Phys Rev Lett, 1992, 96: 61.
- [32] Guo-zhen Zheng, Meshitsuka G, Ishizu A · J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1995, 33: 867.
- [33] Patrickios C S, Hertler W R, Hatton T A · Fluid Phase Equilibria, 1995, 108: 243.
- [34] Tanaka T · Phys Rev Lett, 1980, 45: 1636.
- [35] Ilmain F, Tanaka T · Nature, 1991, 349: 400.
- [36] Baker J P, Stephens D R, et al · Polymer, 1995, 36: 1061.
- [37] Baker J P, Stephens D R · Macromolecules, 1992, 25: 1955.
- [38] Myoga A, Katayama S · Polym Prepr Japan, 1987, 36: 2852.

- [39] Kudaibergenov S E·Ber Bunsen-Ges·Phys Chem, 1996, 100;1079.
- [40] English A E,Tanaka T,et al·J Chem Phys, 1996, 104;8713.
- [41] Annaka M,Tanaka T·Nature, 1992, 365;430.
- [42] Katayama S,Myoga A,Akahori Y·J Phys Chem, 1992, 96;4698.
- [43] 翟茂林,哈鸿飞·高分子通报, 1999, 2;37.
- [44] Wada N,Yagi Y,et al·J Polym Sci Polym Chem Ed, 1993, 31;2647.
- [45] Shiga T,Kurauchi T·J Appl Polym Sci, 1990, 39;2305.
- [46] Hirotsu S·Adv Polym Sci, 1993, 110;1.
- [47] Koetz J,Hahn M,et al·Makromol Chem, 1993, 194;397.
- [48] Nath S·J Chem Techn Biotechn, 1995, 62;295.
- [49] Patrickios C S,Hertler W R,Hatton T A·Biotechnology and Bioengineering, 1994, 44;1031.
- [50] Tusupbaev N K,Musabekov K B,Kudaibergenov S E·Macromol Chem Phys, 1998, 199;401.
- [51] Walter H,Harrats C·Langmuir, 1999, 15;1260.
- [52] Shirahama H,Shikuma T,Suzawa T·Colloid & Polym Sci, 1989, 267;587.
- [53] Serra J,Puig J,et al·Colloid & Polym Sci, 1992, 270;574.
- [54] Moakino K,Miyauchi E,et al·Polymer Preprints, 1992, 33;476.
- [55] Nagamatsu S,Nabeshima Y·Polymer Preprints, 1992, 33;478.
- [56] 龚剑萍·智能型凝胶·见:海外高分子科学的新进展·何天白,胡汉杰编·北京:化学工业出版社,1997,174.
- [57] 张黎明·油田化学, 1997, 14(2):166.
- [58] 沈一丁,韩卿·高分子材料科学与工程, 1995, 11(5):134.
- [59] Mumick P S,Welch P M,McCormick C L·Macromolecules, 1994, 27;323.
- [60] Snowden M J·Analyst, 1993, 118;1367.

Research Advance of the Polyampholytes and Polyampholytes Hydrogels

REN Jing, HA Hong-fei

(*Technical Physics Department, Beijing University, Beijing 100871, China*)

Abstract: We review the recent research advances of polyampholytes and polyampholytes hydrogels in synthesis, properties and application in industry and biomedical field.

Key words: Polyampholytes; Hydrogels; Isoelectric point; Antipolyelectrolyte property; Environment sensitivity