

丙烯酸类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的 辐射制备及性能研究

王晓慧 吕晓华 李向辉 华成武 黎振华 逄永周

(河南省科学院同位素研究所有限责任公司 郑州 450015)

摘要 以壳聚糖、丙烯酰胺(AM)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDACC)为原料, N, N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 经 ^{60}Co γ -射线辐照, 制备了丙烯酸类单体-壳聚糖共聚物水凝胶, 并研究了 MBA 的用量对丙烯酸类单体-壳聚糖共聚物水凝胶吸水性能和保水性能的影响。结果表明, 在吸收剂量为 2 kGy 的条件下, MBA 用量较低时, 随着 MBA 用量的提高, 水凝胶的平衡吸水率反而下降; 而 MBA 用量较高时, 水凝胶的平衡吸水率受 MBA 用量的影响较小; 凝胶吸水率随着溶胀时间的延长而增加; 水凝胶在溶胀初期的溶胀动力学可用 non-Fickian 扩散定律来描述; 随着交联剂 MBA 用量的逐渐增加, 水凝胶的初始失水率逐渐增大, 而最大失水率逐渐下降。

关键词 壳聚糖, 水凝胶, 吸水性能, 保水性能, N, N-亚甲基双丙烯酰胺

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2014.rj.32.060301

水凝胶是一类集吸水、保水、缓释等性能于一体并且发展迅速的功能高分子材料, 可应用于农业、医疗卫生、电子、环保、食品、日用化工、石油化工等领域, 而以天然高分子材料制备的水凝胶具有更广泛的应用前途^[1-4]。

壳聚糖(CTS)是自然界中唯一含有氨基的碱性多糖, 分子中含有大量的氨基和羟基等亲水性基团结构, 使其具有优良的吸水性和保水性, 而且这种材料来源广泛、价格低廉、对环境无污染, 是制备水凝胶的理想材料^[5-8]。但壳聚糖水凝胶也存在力学强度差、性能不稳定及水溶性差等缺点, 实际应用范围受到限制。目前通过壳聚糖与不饱和单体的接枝共聚反应进行改性已有很多报道, 如壳聚糖接枝丙烯酸、丙烯酰胺(AM)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDACC)等^[9-16], 但这些研究大多数采用化学引发法。

本文采用辐射引发法, 以 CTS、AM、DMDACC 为原料, N, N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂制备了丙烯酸类单体-壳聚糖共聚物水凝胶。探讨 MBA 的用量对丙烯酸类单体-壳聚糖共聚物水凝胶吸水保水性能的影响, 目前这方面的工作还未见相关报道。

1 材料与方法

1.1 原料和仪器

壳聚糖(CTS, 脱乙酰度大于 95%), 浙江金壳生物化学公司; MBA 和 AM, 天津科密欧化学试剂开发中心; DMDACC, 质量分数为 60%的水溶液, 山东鲁岳化工有限公司; 冰醋酸, 天津化学试剂三厂; 无水乙醇, 天津化学试剂一厂。以上原料均为分析纯。

真空干燥箱, 上海精密仪器仪表有限公司; 索氏抽提器, 郑州市兴华玻璃仪器厂; 恒温水浴锅, 金坛市双捷实验仪器厂。 ^{60}Co 射线放射源, 河南省科学院同位素研究所有限责任公司。

1.2 丙烯酸类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的制备

在前期研究的基础上, 确定了壳聚糖、AM、DMDACC 和醋酸的最佳加料比为 3 g : 5.6 g : 2.4 g : 100 mL。按此配方制备水凝胶, 具体方法: 将 3 g 壳聚糖用体积分数为 2%的 100 mL 醋酸溶液溶解, 置于具塞三角瓶中, 然后依次加入 5.6 g 丙烯酰胺、2.4 g 二甲基二烯丙基氯化铵和不同质量的 N, N-亚

第一作者: 王晓慧, 女, 1982 年出生, 2011 年于北京化工大学获博士学位, 主要从事辐射化工方面的研究, 助理研究员, xiaohui2001971@126.com

收稿日期: 收稿 2014-09-01; 修回 2014-10-22

甲基双丙烯酰胺, 搅拌使其混合均匀。充氮气以排除空气, 密闭封口, 置于 ^{60}Co 辐射场中辐照一定时间, 使样品吸收剂量达到 2 kGy, 制得丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶。辐照好的样品用无水乙醇充分洗涤, 最后将洗净后的样品切成 $10\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 大小, 烘干备用。

1.3 水凝胶反应机理

辐射引发壳聚糖接枝的基本机理是: 在 γ -射线的作用下, 壳聚糖分子链上的 H 被夺走, 产生初级自由基, 随后壳聚糖自由基引发的单体进行聚合反应, 从而形成接枝链, 而交联剂 MBA 则起到共聚联结作用, 如此不断循环形成三维网状结构的水凝胶体系。用 CTS 表示壳聚糖, M 表示 AM 或 DMAAC, 水凝胶的主要合成过程见图 1。

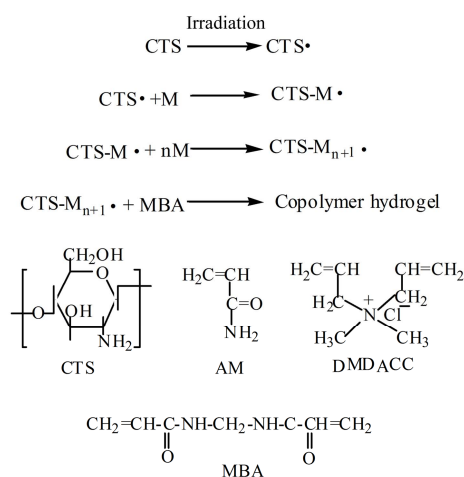


图 1 水凝胶的合成过程
Fig.1 The synthesis process of hydrogel

1.4 产物的分析表征

1.4.1 结构表征

采用溴化钾压片法进行制样, 采用 FTIR-750 型傅里叶红外光谱仪测定接枝共聚物的红外光谱。

1.4.2 吸水性能测定

准确称取一定量的干凝胶颗粒于烧杯中, 加入大量蒸馏水, 间隔一定时间后取出, 快速除去凝胶表面的水称重, 之后继续将凝胶放入蒸馏水中浸泡, 间隔一定时间后再取出称重, 反复多次就可以得到凝胶吸水率与吸水时间之间的关系。凝胶 t 时刻的吸水率 Q_t 按公式(1)计算。

$$Q_t = (M_t - M) / M \quad (1)$$

凝胶达到吸水平衡后, 其平衡吸水率 Q_∞ 计算见公式(2)。

$$Q_\infty = (M_\infty - M) / M \quad (2)$$

其中, M 为干凝胶质量, g; M_t 为 t 时刻凝胶质量, g; M_∞ 为凝胶达到吸水平衡时的重量, g。

1.4.3 保水性能测定

将达到吸水平衡的凝胶, 放入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中, 放置不同时间后取出称重。凝胶 t 时刻的保水率 R_t 按式(3)计算。

$$R_t = m_t / M_\infty \quad (3)$$

凝胶 t 时刻的失水率 S_t 计算如式(4)。

$$S_t = (M_\infty - m_t) / M_\infty \quad (4)$$

其中, m_t 为 t 时刻凝胶的重量, g; 本文中取水凝胶失水 10 min 后的失水率为初始失水率; 水凝胶达到失水平衡时的失水率为最大失水率。

失水率和保水率是从相反的两个方面对凝胶保水性能进行表征, 失水率高则保水率低, 反之亦然。

2 结果与讨论

2.1 MBA 用量对丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶吸水性能的影响

2.1.1 水凝胶的平衡吸水率

交联剂 MBA 用量对水凝胶平衡吸水率的影响如图 2 所示。从图 2 可知, 水凝胶达到溶胀平衡后, 平衡吸水率与 MBA 用量大小有关。MBA 用量较低时, 水凝胶的平衡吸水率随着 MBA 用量的提高而下降; 而 MBA 用量较高时, 水凝胶的平衡吸水率受 MBA 用量的影响不明显, 差别不大。这是因为随着交联剂用量的增加, 凝胶网络结构的交联点增多而趋于紧密, 对水的束缚空间变小, 吸水率降低; 而当交联剂用量过多时, 过于紧密的网络结构会阻止水分子进一步向体内渗透, 影响吸水能力^[17-18]。

2.1.2 水凝胶的溶胀动力学

MBA 用量不同的丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的溶胀动力学曲线如图 3 所示。从图 3 中可知, MBA 用量不同的水凝胶的溶胀动力学曲线趋势基本相同, 水凝胶的初始吸水速率较大, 吸水率随着溶胀时间的延长而迅速增加。

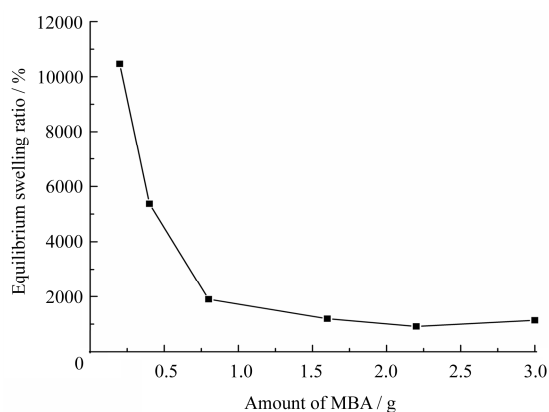


图2 MBA用量对水凝胶平衡吸水率的影响
Fig.2 The effect of MBA amount on equilibrium swelling ratio of hydrogel

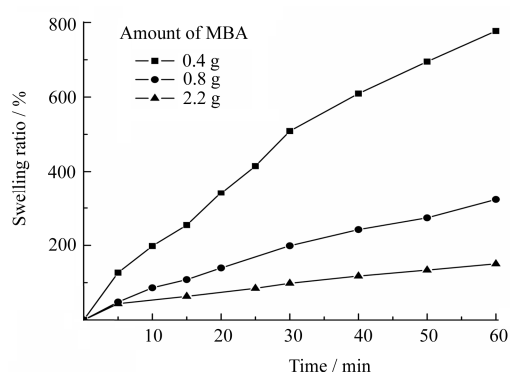


图3 丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的溶胀动力学曲线

Fig.3 The swelling kinetic curves of propenyl monomer-chitosan copolymer hydrogel

进一步对丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的溶胀动力学进行研究。由于凝胶是一个交联的网状结构，在 $Q_t/Q_\infty \leq 0.6$ 时，水凝胶的溶胀动力学可以用 Fick 扩散方程来描述^[19-20]，见公式(5)。

$$F = Q_t/Q_\infty = Kt^n \quad (5)$$

式中， K 为溶胀速率常数； t 为溶胀时间； n 为特性指数。一般来说， $n = 0.45-0.5$ 时为 Fickian 扩散，此时溶剂扩散速率小于水凝胶网络大分子链的松弛速率，水分子扩散起决定作用； $n = 0.5-1$ 时为 non-Fickian 扩散，溶剂扩散速率与大分子链松弛速率相当； $n=1$ 时为松弛扩散，溶剂扩散速率大于大分子链的松弛速率，水凝胶网络大分子链松弛运动占主导地位。

对方程(3)两边取对数可得公式(6)。

$$\ln F = n \ln t + \ln K \quad (6)$$

MBA 含量分别为 0.4 g、0.8 g 和 2.2 g 的丙烯

基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的 $\ln F - \ln t$ 曲线如图 4 所示，通过线性拟合可求得特征指数 n 值和 K 值，拟合结果见表 1。由图 4 可知，水凝胶在溶胀初始阶段表现出典型的线性关系。由表 1 可以看出，3 种凝胶溶胀 60 min 内 Fick 模型的特征指数 n 值均大于 0.5，即水凝胶的溶胀过程均为 non-Fickian 扩散过程，这说明溶胀初期交联剂 MBA 对水分子在丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶中的扩散行为影响很小，水凝胶体系中水分子的扩散速率与水凝胶网络大分子链段的松弛速率相当。

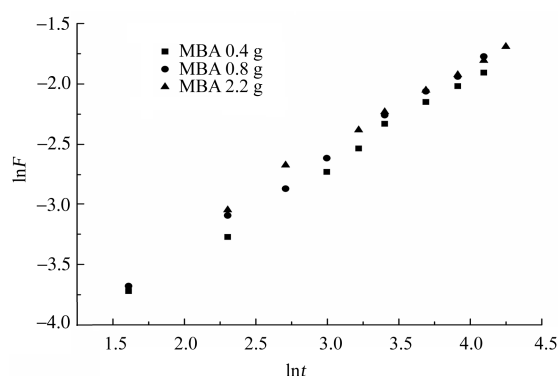


图4 丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的 $\ln F - \ln t$ 关系曲线

Fig.4 $\ln F - \ln t$ relation curve of propenyl monomer-chitosan copolymer hydrogel

表1 丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的溶胀动力学参数

Table 1 Parameters of kinetics of propenyl monomer-chitosan copolymer hydrogel

MBA 用量/ g Amount of MBA	n	K	Type of kinetics
0.4	0.635	0.011	non-Fickian
0.8	0.739	0.008	non-Fickian
2.2	0.731	0.009	non-Fickian

2.2 MBA 用量对丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶保水性能的影响

MBA 用量不同时，丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶保水性能与时间的关系如图 5 所示。从图 5 中可知，保水率随时间的增加而下降。在起始阶段（60 min 内），保水率随时间延长呈线性下降趋势，之后保水率变化趋缓。

MBA 用量对丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶初始失水率和最大失水率的影响见图 6。由图 6 可见，随着交联剂 MBA 用量的增加，水凝胶的初

始失水率有增大的趋势,而最大失水率则随着交联剂 MBA 用的增加而下降。

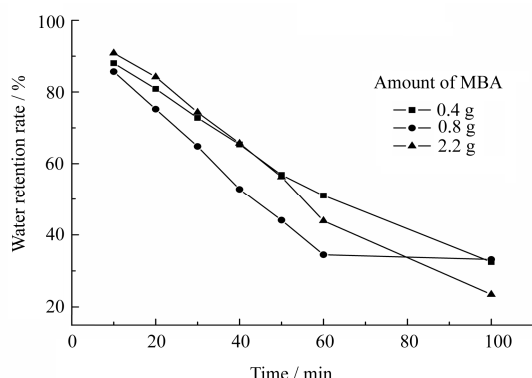


图5 丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的保水曲线
Fig.5 The water retention curves of propenyl monomer-chitosan copolymer hydrogel with different MBA amount

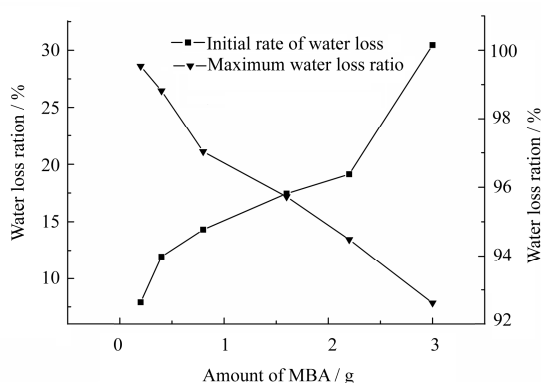


图6 MBA 用量对丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶初始失水率和最大失水率的影响
Fig.6 The effect of MBA amount on water loss rate of propenyl monomer-chitosan copolymer hydrogel

2.3 丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的结构表征

壳聚糖和丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的红外光谱图见图7。从图7可以看出,壳聚糖红外谱图中在 3440 cm^{-1} 、 2920 cm^{-1} 和 1603 cm^{-1} 出现特征吸收峰,而丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶红外谱图中,除了出现壳聚糖的特征吸收峰外,在 1660 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰(酰胺 I 谱带), 1600 cm^{-1} 出现 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩振动吸收峰(酰胺 II 谱带),说明壳聚糖-DMDAAC-AM 水凝胶分子中引入了酰胺基团;在 1440 cm^{-1} 为与 $\text{N}+$ 相连的双甲基 $(\text{CH}_3)_2$ 的弯曲振动吸收峰, 1006 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰,可证明水凝胶分子中引入了季胺基。

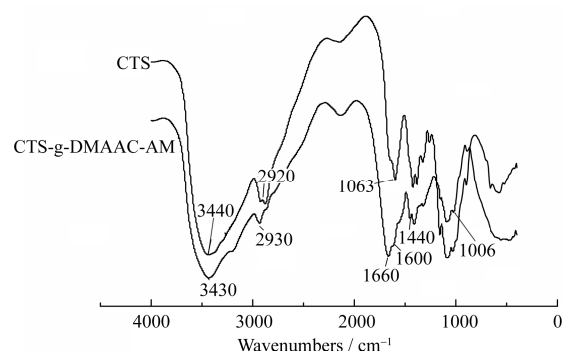


图7 壳聚糖和丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的红外光谱图
Fig.7 The FTIR spectra of chitosan and propenyl monomer-chitosan copolymer hydrogel

3 结论

以壳聚糖、AM、DMDACC 为原料, MBA 为交联剂,采用辐射引发的方法制备了丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶。保持吸收剂量和壳聚糖两种单体质量都不变的情况下,探讨了交联剂 MBA 用量对丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶吸水保水性能的影响,得出如下结论:(1) MBA 用量较低时,丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶的平衡吸水率随着 MBA 用量的提高而下降;而 MBA 用量较高时,水凝胶的平衡吸水率受 MBA 用量的影响较小。(2) 水凝胶的吸水率随着溶胀时间的延长而增加;在溶胀初期交联剂 MBA 用量不同的丙烯基类单体-壳聚糖共聚物水凝胶,其溶胀动力学都可用 non-Fickian 扩散定律来描述。(3) 随时间的增加,水凝胶的保水率下降;随着交联剂 MBA 用量的增加,水凝胶的初始失水率增大而最大失水率下降。

参考文献

- 1 Nadia Rasool, Tariq Yasin, Zareen Akter. Synthesis and characterization of novel PH-ionic strength and temperature-sensitive hydrogel for insulin delivery [J]. Polymer, 2001, 51(8): 1687-1693.
- 2 刘鹏飞, 彭静, 吴季兰. 辐射交联制备改性 CMC 水凝胶的溶胀行为研究 [J]. 高分子学报, 2002, 12(6): 756-759.
LIU Pengfei, PENG Jing, WU Jilan. Swelling behavior of modified cmc hydrogel prepared by radiation crosslinking [J]. Acta Polymerica Sinica, 2002, 12(6): 756-759.
- 3 EL-HAG A A, SHAWKY H A, HEGAZY E A. Synthesis and characterization of PVP/AA copolymer hydrogel and

- its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution [J]. *European Polymer Journal*, 2003, **39**(12): 2337-2344.
- 4 金淑萍, 柳明珠, 陈世兰, 等. 智能高分子及水凝胶的响应性及其应用 [J]. *物理化学学报*, 2007, **23**(3): 438-446.
JIN Shuping, LIU Mingzhu, CHEN Shilan, *et al.* Responsive properties and applications of the intelligent polymers and hydrogels [J]. *Acta Physi-co-Chimica Sinica*, 2007, **23**(3): 438-446.
- 5 杨旭东, 吴国杰, 林玩金. 壳聚糖水凝胶的制备及性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2005, **33**(12): 48-50.
YANG Xudong, WU Guojie, LIN Wanjin. Preparation and properties of chitosan hydrogels [J]. *New Chemical Materials*, 2005, **33**(12):48-50.
- 6 LIU J H, WANG Q, WANG A Q. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, **70**(2): 166-173.
- 7 易国斌, 崔英德, 杨少华, 等. NVP 接枝壳聚糖水凝胶的合成与溶胀性能 [J]. *化工学报*, 2005, **56**(9): 1783-1789.
YI Guobin, CUI Yingde, YANG Shaohua, *et al.* Synthesis and swelling behavior of NVP grafted chitosan hydrogel [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2005, **56**(9): 1783-1789.
- 8 Nge T T, Yamaguchi M, Hori N, *et al.* Synthesis and characterization of chitosan / poly(acrylic acid) polyelectrolyte complex [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **5**(83): 1025- 1035.
- 9 金海琴, 张玉红, 董勤政. 壳聚糖接枝丙烯酸/丙烯酰胺水凝胶的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, **25**(11): 129-132.
JIN Haiqin, ZHANG Yuhong, DONG Qinzheng. Synthesis and properties of chitosan grafted with acrylic acid/acrylamide [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, **25**(11): 129-132.
- 10 田澍, 黄丹, 葛存旺, 等. 壳聚糖-丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵三元接枝共聚物的合成及应用 [J]. *化工环保*, 2007, **27**(1): 79-83.
TIAN Shu, HUANG Dan, GE Cunwang, *et al.* Synthesis and application of chitosan-acrylamide-dimethyldiallyl-ammonium chloride graft copolymer[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2007, **27**(1):79-83.
- 11 张立彦, 李作为, 黎梅兰, 等. 丙烯酸接枝壳聚糖水凝胶的制备及其 pH 敏感性 [J]. *化工进展*, 2008, **27**(4): 585-590.
ZHANG Liyan, LI Zuowei, LI Meilan, *et al.* Preparation of N-carboxyethyl chitosan hydrogel and its pH-sensitivity [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008, **27**(4): 585-590.
- 12 Zhang J P, Wang Q, Wang A Q. Synthesis and characterization of chitosan -g -poly (acrylic acid) / attapulgit superabsorbent composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, **68**: 367-374.
- 13 蔡红, 张政朴, 孙平川, 等. 壳聚糖与 N-异丙基丙烯酰胺接枝共聚凝胶的辐射合成及性能研究 [J]. *高分子学报*, 2005(5): 709-712.
CAI Hong, ZHANG Zhengpu, SUN Pingchuan, *et al.* Preparation of hydrogels based on poly-n-isopropylacrylamide grafted chitosan via γ -radiation and their properties [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2005(5): 709-712.
- 14 李晟, 谢建军, 何新建, 等. 壳聚糖接枝丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂的制备 [J]. *精细化工中间体*, 2010, **40**(2): 54-58.
LI Sheng, XIE Jianjun, HE Xinjian, *et al.* Preparation of chitosan-g-AA-AM Superabsorbent [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2010, **40**(2): 54-58.
- 15 Shin M S, Kim S I. Characterization of hydrogels based on chitosan and copolymer of poly(dimethylsiloxane) and poly(vinyl-alcohol) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002(14): 2591-2597.
- 16 舒静, 李小静, 赵大飙. 壳聚糖智能水凝胶研究进展 [J]. *中国塑料*, 2010, **24**(9): 6-10.
SHU Jing, LI Xiaojing, ZHAO Dabiao. Research progress in chitosan based intelligent hydrogels [J]. *China Plastics*, 2010, **24**(9):6-10.
- 17 张艳霞, 杨燕, 周林, 等. 交联剂种类及用量对淀粉类吸水树脂吸水性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2013, **41**(5): 34-37.
ZHANG Yanxia, YANG Yan, ZHOU Lin, *et al.* Influence of crosslinker type and amount on absorbent properties of starchy water-absorbing resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, **41**(5):34-37.
- 18 余鹏, 梁媛媛, 胡星琪. 交联剂对吸水树脂性能的影响 [J]. *化工新型材料*, 2005, **33**(5): 47-48.
YU Peng, LIANG Yuanyuan, HU Xingqi. The effect of

- crosslinking agent on the properties of superabsorbent resin [J]. *New Chemical Materials*, 2005, **33**(5): 47-48.
- 19 Franson N M, Peppas N A. Influence of copolymer composition on non-Fickian water transport through glassy copolymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, **28**: 1299-1310.
- 20 周益名, 付时雨, 杨韶平, 等. 纤维素基水凝胶的溶胀动力学研究 [J]. *中国造纸学报*, 2012, **27**(2): 40-44.
- ZHOU Yiming, FU Shiyu, YANG Shaoping, *et al.* Study on the Swelling Kinetics of pH-sensitive Cellulose-based Hydrogels [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2012, **27**(2): 40-44.

Preparation of propenyl monomer-chitosan copolymer hydrogel by irradiation method and the study on its properties

WANG Xiaohui LYU Xiaohua LI Xianghui HUA Chengwu LI Zhenhua TI Yongzhou
(Isotope Institute Co. Ltd., Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450015, China)

ABSTRACT Using γ -ray irradiation method, propenyl monomer-chitosan copolymer hydrogel was synthesized with chitosan, acrylamide (AM), diallyl dimethyl ammonium chloride (DMDAAC), and N, N-methylene-bis-acrylamide as crosslinking agent. The influence of crosslinker MBA amount on water absorption and retention properties of propenyl monomer-chitosan copolymer hydrogel was studied. The results showed when the amount of MBA was lower with the absorbed dose of 2 kGy, equilibrium water absorption decreased with the increasing MBAs; when the amount of MBA was higher, equilibrium water absorption was less affected by MBA; the swelling ratio of hydrogel increased with time; non-Fickian diffusion law could be used to describe swelling kinetics of hydrogel at initial stage; with the increase of the MBA amount, initial water loss rate of the hydrogel increased, however, the maximum loss rate decreased.

KEYWORDS Chitosan, Hydrogel, Water absorption, Water retention, N, N-methylene-bis-acrylamide

CLC TL13