

辐射合成法合成明胶类水凝胶及其性能研究

杨桂霞, 伍晓利, 俞祥忠, 李宗军, 安友, 李晓燕, 孙国芳

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川绵阳 621900)

摘要:采用辐射法合成了明胶/羧甲基纤维素钠(CMC-Na)/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)水凝胶,利用索氏提取器、紫外-可见分光光度计以及原子光谱仪分别对其溶胀性、pH值敏感性、凝胶含量及其对Cr(VI)的吸附性能进行了测试分析。在剂量率约为83 Gy/min,吸收剂量为15、25、35和45 kGy条件下,明胶/CMC-Na/PVP质量比为4:1:2、4:1:5和2:1:5的明胶/CMC-Na/PVP水溶液经辐照均能交联合成水凝胶。在高纯水中,该类水凝胶溶胀率分布于11~56之间;在pH=1的高氯酸溶液中,所有凝胶的溶胀率较之水溶液中均有所下降,说明这类水凝胶对pH值敏感。不同原料比例生成的水凝胶,其溶胀率并未随吸收剂量的增大而呈现出明显的增加。比例为4:1:5的水凝胶溶胀性能最为优良,其溶胀率最大值为56。合成的明胶/CMC-Na/PVP水凝胶可在1个月内完全腐化分解,说明在PVP中添加明胶和CMC-Na后,引入了天然高分子材料优良的降解性能,加速了凝胶分解,缩短了降解时间。同时,发现该类凝胶具有极强的吸Cr(VI)能力,可达0.539 g/g。

关键词:天然高分子;水凝胶;交联;溶胀率;Cr(VI)

中图分类号: O636.1; O644.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2014)02-0228-06

doi: 10.7538/yzk.2014.48.02.0228

Radiation Synthesis and Characterization of Gelatine Category Hydrogel

YANG Gui-xia, WU Xiao-li, YU Xiang-zhong, LI Zong-jun,

AN You, LI Xiao-yan, SUN Guo-fang

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

Abstract: The hydrogels based on gelatine cross-linked with sodium carboxymethyl cellulose (CMC-Na) and polyvinylpyrrolidone (PVP) were synthesized through ^{60}Co γ -ray irradiation, and the swelling ability, pH-sensitivity, gelatine fraction and the absorbing ability of Cr were measured by the Soxhlet extraction device, Uv-vis spectrophotometer and atomic absorption spectrometer, respectively. The result indicates that it is easy to synthesize hydrogels of gelatine/CMC-Na/PVP with monomer mass proportions of 4:1:2, 4:1:5 and 2:1:5 at the absorbed doses of 15, 25, 35 and 45 kGy at the dose rate of 83 Gy/min, respectively. It shows that the swelling behavior of hydrogels becomes different when either the monomer proportion of raw materials or the absorbed doses vary. The swelling ratio (SR) of hydrogels can be up to

收稿日期:2012-12-10;修回日期:2013-07-24

基金项目:绵阳市应用技术与开发资金资助项目(10J010)

作者简介:杨桂霞(1983—),女,甘肃靖远人,助理研究员,硕士,核物理专业

56 at pH=7, while the minimal value is 7 at pH=1, which indicates that the SR of hydrogel is sensitive to pH. The hydrogel of PVP will not be degraded after many years, but the hydrogels of gelatine/CMC-Na/PVP will be degraded within one month. It indicates that the degradation of hydrogels can be accelerated as the nature polymer can be degraded into the hydrogels. The adsorptive capacity of Cr(VI) is up to 0.539 g/g.

Key words: nature polymer; hydrogel; cross-linking; swelling ratio; Cr(VI)

水凝胶是一种三维网络结构的高分子材料,具有优良的理化性质和生物学性质,在材料科学和生物医学领域应用广泛^[1-2]。

1996年,美国麻省理工学院(MIT)的物理学家 Toyochi Tanaka 因发现智能型水凝胶而获当年探索者杂志新技术发现奖。智能型水凝胶是指对外来刺激具有可逆响应性的凝胶,由于外来刺激的可逆响应性使其在诸多高新技术领域有广泛应用。智能型水凝胶的合成和应用研究涉及学科众多,是当今最具挑战的研究前沿领域之一。水凝胶的 pH 值敏感性最早是由 Tanaka 等^[3]在测定陈化后的丙烯酰胺的溶胀比时发现的。现有的温敏性水凝胶多用合成聚合物合成,存在潜在的生物危害性。为解决该问题,各国研究组利用天然高分子材料来合成 pH 值敏感性水凝胶。天然高分子材料因生物相容性好,来源广泛,并可被细菌降解等特性而成为材料研究的热点^[4-8]。天然高分子材料虽包含的基团众多,但能表现出 pH 值敏感的基团却很少,所以目前天然高分子材料合成 pH 值敏感性水凝胶的报道较少。

近年来,辐照法因不需加入有害的引发剂,由射线引发交联反应引起各国研究者的关注^[9-11]。⁶⁰Co γ 射线使材料交联成水凝胶的同时还可对其进行消毒,是一种安全的水凝胶合成方法。

本研究以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为支架,明胶和羧甲基纤维素钠(CMC-Na)为主体,辐照合成水凝胶,旨在利用生物相容性良好的天然高分子和合成高聚物在⁶⁰Co γ 射线作用下合成生物相容性好、短时间内分解的水凝胶。因明胶和 CMC-Na 活性基团众多,极有可能生成具有一定智能的水凝胶,对重金属亦可能存在极强的吸附能力,故本研究对明胶/CMC-Na/PVP 水凝胶的 pH 值敏感性以及其对高毒性、

易于在生物体内富集的金属 Cr(VI)的吸附能力进行测试。

1 实验

1.1 实验试剂

高纯水,自制;明胶,东光永盛制品厂,食品级;CMC-Na,食品级;PVP,杭州南杭化工有限公司;重铬酸钾,分析纯;高氯酸,优级纯。

1.2 水凝胶制备

按明胶/CMC-Na/PVP 质量比为 4:1:2、4:1:5 和 2:1:5 分别配制溶液。水凝胶辐照合成实验在⁶⁰Co γ 辐照装置(中国工程物理研究院核物理与化学研究所) γ 辐射场中进行。吸收剂量率约为 83 Gy/min,由重铬酸银剂量计测定。

1.3 凝胶含量测量

将水凝胶样品准确称量后放入索氏提取器(wi946型)中,用蒸馏水作溶剂抽提 8 h。取出样品,在 55 °C 下烘干至恒重,用电子天平(Mettler Toledo, Switzerland)称量。凝胶含量计算方法如下:

$$\text{凝胶含量} = W_g/W_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, W_0 、 W_g 分别为抽提前、后凝胶的质量。

1.4 水凝胶溶胀率测试

1) 蒸馏水中的溶胀性

在常温下,将一定质量的干凝胶放入蒸馏水中溶胀,隔一定时间取出用滤纸吸干残余游离水后,用电子天平称重,之后再放回蒸馏水中溶胀,再取出称重,直至质量恒定为止。凝胶溶胀率 SR 算式如下:

$$SR = (W_{\text{swollen}} - W_{\text{dry}})/W_{\text{dry}} \quad (2)$$

其中: W_{swollen} 为溶胀后水凝胶的质量; W_{dry} 为溶胀前干凝胶的质量。

对应水凝胶的溶胀速率计算式为:

$$\text{溶胀速率} = (W_{t_2} - W_{t_1})/W_{\text{dry}}(t_2 - t_1) \quad (3)$$

其中, W_{t_1} 、 W_{t_2} 分别为 t_1 和 t_2 时刻的质量。

2) 高氯酸溶液中的溶胀性

将一定质量的干凝胶放入 pH 值为 1 的高氯酸溶液中溶胀,每隔一定时间取出称重,直至恒重,溶胀率计算公式同式(2)。

1.5 水凝胶吸 Cr(VI) 能力测试

预先配置浓度为 1.250、1.876、2.502、3.128 和 3.753 mg/L 的重铬酸钾-高氯酸溶液作为标准溶液,用紫外-可见分光光度计(T6 新世纪)测量不同浓度溶液的吸光度,得到吸光度与浓度的标准曲线如图 1 所示。图中,吸收曲线斜率 $B=3\ 211.086\ \text{L/mol}$ 。

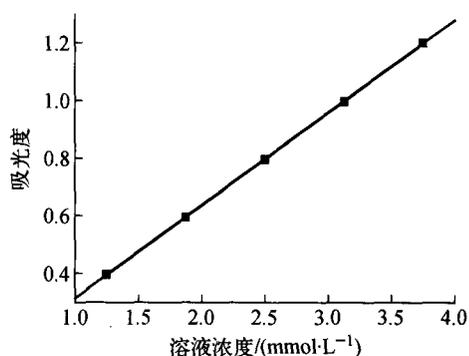


图 1 重铬酸钾-高氯酸溶液的吸光度

Fig. 1 Absorbance of potassium bichromate-perchloric acid solution

将一定质量 M 的干凝胶样品放入 pH 值为 1、浓度为 4 mmol/L 的重铬酸钾-高氯酸溶液中,每隔一定时间用紫外-可见分光光度计测量溶液的吸光度。通过下式计算得到凝胶的吸附能力,即单位质量的干凝胶吸附 Cr(VI) 的能力:

$$m = \frac{(A_0 - A_t)x}{BM} \times 2 \times 51.996 \quad (4)$$

其中: m 为吸附 Cr(VI) 的质量, g; A_0 和 A_t 为最初及 t 时刻溶液的吸光度; M 为干凝胶的质量, g; x 为重铬酸钾-高氯酸溶液体积, L。

对应地,水凝胶的吸附速率计算公式为:

$$\text{吸附速率} = \Delta m / \Delta t \quad (5)$$

其中: Δm 为单位质量的干凝胶吸附 Cr(VI) 能力的变化量; Δt 为变化 Δm 所需的时间。

水凝胶因含有多种活性基团,可能将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), Cr(III) 会对 Cr(VI) 的测定结果产生干扰,导致 Cr(VI) 的测定结果误差较大。为验证紫外-可见分光光度计测得的结果

是否正确,在吸附饱和阶段,即溶液吸光度恒定后,利用原子吸收光谱仪(AA-800 型,美国 PE 公司)对溶液中的铬含量进行测定。

1.6 水凝胶的腐化降解

常温下,将明胶/CMC-Na/PVP 水凝胶暴露于空气中,不作任何防护,观察其腐化分解过程。以同种条件下生成的 PVP 水凝胶作对比如,观察在合成高分子材料中加入天然高分子材料后,生成水凝胶的降解性能的变化。

2 结果与讨论

2.1 辐照合成水凝胶及其凝胶含量

本研究小组曾利用 ^{60}Co γ 射线合成了 PVP 水凝胶。本工作在相同辐照条件下,采用不同的原料配方合成了明胶/CMC-Na/PVP 水凝胶,表明 ^{60}Co γ 射线既能诱发天然聚合物的交联,也能实现合成聚合物的交联。

表 1 列出 3 种配方比例合成的水凝胶的凝胶含量。从表 1 可见,随着吸收剂量的增大,3 种配方合成的水凝胶的凝胶含量均呈现出增高趋势,但增幅并不明显。不同配方的水凝胶,在相同剂量辐照后,凝胶含量均不同。样品的凝胶含量在 85%~90% 之间波动。

表 1 3 种配方比例合成的水凝胶的凝胶含量

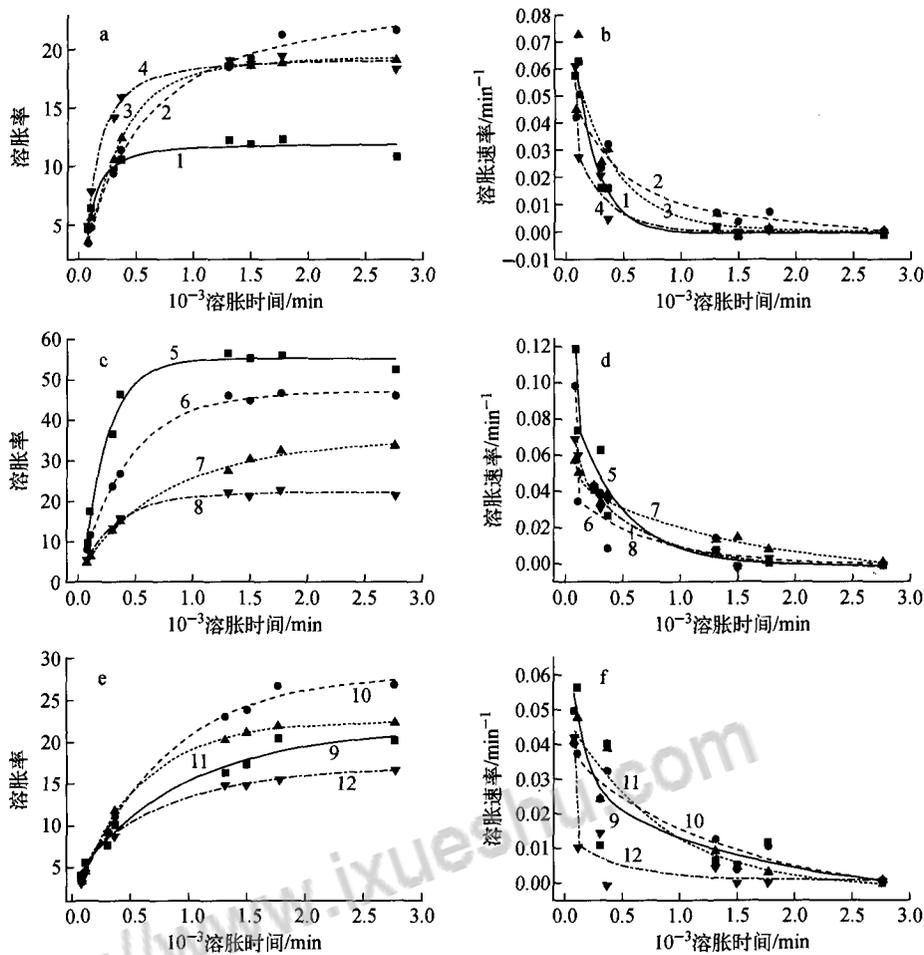
Table 1 Gelatine fraction of hydrogels with different component ratios

吸收剂量/kGy	不同配方比例合成水凝胶的凝胶含量/%		
	4:1:2	4:1:5	2:1:5
15	85	86	87
25	86	88	87
35	88	88	90
45	88	90	90

2.2 水凝胶在蒸馏水中的溶胀性能

图 2 示出 3 种配方比例合成水凝胶的吸水溶胀率及溶胀速率曲线。

从图 2a、b 可见,配方比例为 4:1:2、吸收剂量为 25 kGy 的样品,其吸水溶胀率最高,达 22。但最大吸水溶胀速率为 $0.073\ \text{min}^{-1}$, 出现于吸收剂量为 35 kGy 的样品,且出现在吸水过程中的第 187 min。4 个样品均在 1 000 min 左右达到吸水饱和。



图上数字代表样品编号

明胶/CMC-Na/PVP 质量比: a, b—4:1:2; c, d—4:1:5; e, f—2:1:5

吸收剂量: 样品 1, 5, 9—15 kGy; 样品 2, 6, 10—25 kGy; 样品 3, 7, 11—35 kGy; 样品 4, 8, 12—45 kGy

图 2 不同配方水凝胶溶胀率及其溶胀速率随时间的变化

Fig. 2 Swelling ratio and rate of hydrogels with different monomer proportions vs time

从图 2c, d 可见, 吸收剂量为 15 kGy 样品的吸水溶胀率最高, 达 53, 同时最大溶胀速率出现在其吸水的最初阶段, 为 0.119 min^{-1} 。4 个样品均在 1 250 min 左右达到吸水饱和。对于该配方的水凝胶, 吸水溶胀率随吸收剂量的增大而减小。这是因为吸收剂量越高, 水凝胶的交联度增大, 空间三维结构越紧密, 可溶胀空间减小, 导致水溶液的吸水溶胀率下降。

从图 2e, f 可见, 吸收剂量为 25 kGy 样品的吸水溶胀率最高, 达 28, 同时最大吸水溶胀速率出现在其吸水过程的第 187 min, 为 0.057 min^{-1} 。4 个样品均在 2 000 min 左右吸水饱和。

从图 2 还可看出, 3 种配方比例合成水凝胶的吸水速率皆在 500 min 后急速下降, 可见它们

不能长时间保持高的溶胀速率, 因此不适合作为快速吸水剂。经相同吸收剂量辐照后, 配方比例为 4:1:5 样品的吸水溶胀率均较其他两种配方样品的高。这说明原料是影响吸水溶胀率的一个重要因素。同时, 在相同配方、不同吸收剂量下合成的水凝胶吸水溶胀能力各异, 这说明吸收剂量也是影响吸水溶胀率至关重要的因素。

2.3 水凝胶在 HClO_4 水溶液中的溶胀性能

近年来, 发现一些水凝胶可在电、磁、温度、压力、pH 值等因素的影响下发生形态或性质变化, 这类水凝胶称为智能型水凝胶, 有极大的应用前景^[12-15]。对本研究中合成的水凝胶样品进行 pH 值智能性测试结果发现: 对于 3 种配方比例合成的样品, 其在 $\text{pH}=1$ 的高氯酸溶液

中的溶胀率均较 pH=7 时有所下降,原溶胀率为 56 的降至 15,原溶胀率为 10 的降至 7,表明该类凝胶对 pH 值敏感。所有凝胶的溶胀率分布于 7~15 之间,表明该类水凝胶的敏感性和原料性能紧密相关。

2.4 水凝胶吸附 Cr(VI) 的能力

本研究对水凝胶吸附 Cr(VI) 的能力进行

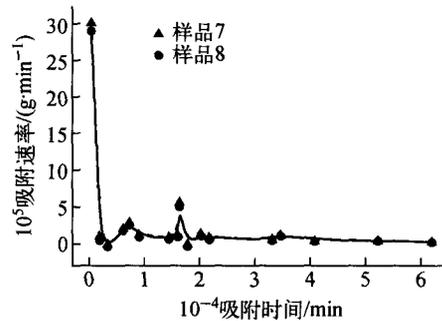
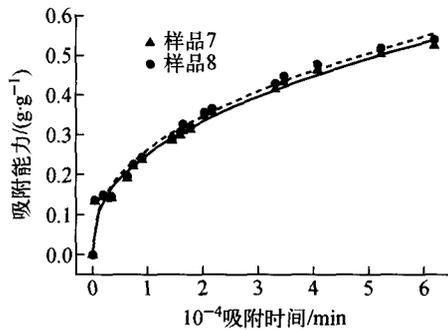


图3 水凝胶吸附 Cr(VI) 曲线及其速率曲线

Fig. 3 Cr(VI) absorption curve and its rate curve of hydrogels

由于水凝胶含有多种活性基团,可能将 Cr(VI) 部分还原成 Cr(III),通过紫外-可见分光光度计测出的溶液中 Cr(VI) 的吸光度不能真实反映溶液中 Cr(VI) 的质量,进而使用式(4)计算出的 Cr(VI) 的质量偏低。为验证 Cr(VI) 是否发生还原反应,在水凝胶吸附结束后,即溶液吸光度不再变化时,利用原子吸收光谱仪测量了溶液的铬含量,测试发现样品 7、8 吸附后溶液中铬含量分别为 6.297 和 6.019 mg/L,与式(4)计算得到的结果 7.004 和 6.752 mg/L 基本吻合。因原子吸收光谱只能测定总铬的含量,不能区分金属价态,所以最终的结果不能确定 Cr(VI) 是否被还原为 Cr(III),只能表示水凝胶对总铬的吸附能力,但可推测,不论铬的价态为 +3 或 +6,该类水凝胶可能对其均有极强的吸附性能。

本研究对合成 PVP 水凝胶吸附 Cr(VI) 能力的测试发现:该凝胶对 Cr(VI) 的吸附能力为 0.006 g/g,远低于明胶/CMC-Na/PVP 水凝胶吸附 Cr(VI) 的能力。可见,在明胶/CMC-Na/PVP 水凝胶中明胶和 CMC-Na 在吸附 Cr(VI) 中起主要作用。

2.5 水凝胶腐化降解

常温下,将明胶/CMC-Na/PVP 水凝胶暴露于空气中,不作任何防护,该凝胶可在 1 月内

了测试,发现该类水凝胶对 Cr(VI) 有极强的吸附能力。图 3 为吸附 Cr(VI) 曲线及其速率曲线。从图 3 可见,样品对 Cr(VI) 的吸附能力分别为 0.539、0.523 g/g,且在吸附最初阶段样品表现出极高的吸附速率。由于 Cr(VI) 是以 $(Cr_2O_7)^{2-}$ 的形式被吸附,则对应的样品吸附铬酸根能力分别为 1.119、1.086 g/g。

被细菌完全分解。而在相同情况下合成的 PVP 水凝胶从合成之日起,一直未有降解现象出现。这说明添加天然高分子材料形成明胶/CMC-Na/PVP 水凝胶后,引入了天然高分子材料优良的降解性能,加速了凝胶分解,满足环境保护的要求,可作为一种安全可降解的材料使用。

3 结论

将具有良好生物相容性的明胶、PVP 和 CMC-Na 以一定比例混合,使用 ^{60}Co γ 射线辐照交联,合成了可短时间降解、环境友好、pH 值敏感型的水凝胶。该类水凝胶在蒸馏水中的最大溶胀率达 56,预计该类水凝胶可作为吸水剂使用,也可应用在安全要求高的医药美容行业。该类水凝胶对铬有极强的吸附能力,吸附 Cr(VI) 的能力可达 0.539 g/g,是现有报道中最强的吸附 Cr(VI) 材料^[7,16-19],推测该材料在吸附、富集重金属方面有广阔的应用前景。凝胶配方比例以及吸收剂量决定了该类凝胶的溶胀能力,通过改变这两个参数,可调节水凝胶的吸附性能。

参考文献:

- [1] NUTTELMANA C R, RICE M A, RYDHOLM

- A E, et al. Macromolecular monomers for the synthesis of hydrogel niches and their application in cell encapsulation and tissue engineering[J]. *Progress Polymer Science*, 2008, 33: 167-179.
- [2] LEE K Y, YUK S H. Polymeric protein delivery systems[J]. *Progress Polymer Science*, 2007, 32: 669-697.
- [3] TANAKA T, FILLMORE D, SUN S, et al. Phase transition in ionic gels[J]. *Phys Rev Lett*, 1980, 45(20): 1 636-1 639.
- [4] CATALDO F, URSINI O, LILLA E, et al. Radiation-induced crosslinking of collagen gelatin into a stable hydrogel[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, 275 (1): 25-131.
- [5] YUSOF N, HAFIZA A H A, ZOHDI R M, et al. Development of honey hydrogel dressing for enhanced wound healing[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76: 1 767-1 770.
- [6] AKKAYA R, ULUSOY U. Adsorptive features of chitosan entrapped in polyacrylamide hydrogel for Pb^{2+} , UO_2^{2+} , and Th^{4+} [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151: 380-388.
- [7] BEKIARI V, SOTIROPOULOU M, BOKIAS G, et al. Use of poly(N, N-dimethylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogel to extract cationic dyes and metals from water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 312: 214-218.
- [8] KESENCI K, SAY R, DENIZLI A. Removal of heavy metal ions from water by using poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38: 1 443-1 448.
- [9] KARADAĞ E, ÜZÜM Ö B, SARAYDIN D, et al. Swelling characterization of gamma-radiation induced crosslinked acrylamide/maleic acid hydrogels in urea solutions[J]. *Materials and Design*, 2006, 27: 576-584.
- [10] LIU Pengfei, PENG Jing, LI Jiuqiang, et al. Radiation crosslinking of CMC-Na at low dose and its application as substitute for hydrogel[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, 72: 635-638.
- [11] ZAKURDAEVA O A, NESTEROV S V, SHMAKOVA N A, et al. Radiation-chemical synthesis of poly(vinyl alcohol) hydrogel containing dicyclohexano-18-crown-6 [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, 265: 356-361.
- [12] DOUGLAS T A, TAMBURRO D, FREDOLINI C, et al. The use of hydrogel microparticles to sequester and concentrate bacterial antigens in a urine test for Lyme disease [J]. *Biomaterials*, 2011, 32: 1 157-1 166.
- [13] AKKAŞ P, SARL M, ŞEN M, et al. The effect of external stimuli on the bovine serum albumin adsorption capacity of poly(acrylamide/maleic acid) hydrogels prepared by gamma rays[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, 55: 717-721.
- [14] FRANCIS S, VARSHNEY L. Studies on radiation synthesis of PVA/EDTA hydrogels[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, 74: 310-316.
- [15] GUILHERME M R, da SILVA R, RUBIRA A F, et al. Thermo-sensitive hydrogels membranes from PAAm networks and entangled PNIPAAm: Effect of temperature, cross-linking and PNIPAAm contents on the water uptake and permeability[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2004, 61: 233-243.
- [16] FILON F L, D'AGOSTIN F, CROSER A M, et al. *In vitro* absorption of metal powders through intact and damaged human skin[J]. *Toxicology in Vitro*, 2009, 23: 574-579.
- [17] DEGIORGI F C, PIZARRO R A, SMOLKO E E, et al. Hydrogels for immobilization of bacteria used in the treatment of metal-contaminated wastes [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63: 109-113.
- [18] TARASEVICH Y I, KLIMOVA G M. Complex-forming adsorbents based on kaolinite, aluminum oxide and polyphosphates for the extraction and concentration of heavy metal ions from water solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 19: 95-101.
- [19] KOLODYŃSKA D, HUBICKA H, HUBICKI Z. Studies of application of monodisperse anion exchangers in sorption of heavy metal complexes with IDS[J]. *Desalination*, 2009, 39: 216-228.



知网查重限时 **7折** 最高可优惠 **120元**

本科定稿，硕博定稿，查重结果与学校一致

立即检测

免费论文查重: <http://www.paperyy.com>

3亿免费文献下载: <http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重: http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载: <http://ppt.ixueshu.com>
