

一种快速响应电场敏感多孔水凝胶的合成及其性能研究*

黄铂扬¹ 林松柏^{1,2**} 张 弦¹ 李云龙²

(¹ 华侨大学材料科学与工程学院 泉州 362021) (² 黎明职业大学 泉州 362000)

摘 要 以4-乙酰基丙烯酰乙酸乙酯(AAEA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸(AMPS)为单体,不同分子量的聚乙二醇(PEG)为成孔剂,通过自由基溶液聚合法,合成了新型多孔快速响应电场敏感性水凝胶.结果表明,成孔剂PEG被洗脱后在凝胶内部形成了互相贯穿的孔洞结构,孔径在30~120 μm之间.以PEG6000为成孔剂致孔后的多孔凝胶溶胀速率和消溶胀速率最快,在去离子水中30 s达到溶胀平衡,在0.1 mol/L的NaCl溶液中40 min达到消溶胀平衡;电场作用下凝胶的消溶胀速度大大加快,12 min内即可达到平衡.凝胶中AMPS含量的增多会加快凝胶在电场中的响应速度;而高温下,随着AAEA含量的增加,凝胶内部疏水基团增多并收缩产生大量的疏水微区,限制了凝胶内部水分的持续排出,因此 $n(\text{AAEA}):n(\text{AMPS})=3:1$ 的凝胶4 min内即可排出表面水分达到消溶胀平衡,可保水率却高达75%.同时,增大电解液的pH值、浓度以及提高电解电压,均会加快凝胶的消溶胀行为.

关键词 水凝胶, 聚乙二醇, 快速响应, 电场敏感性

水凝胶是一种主链或支链含有大量亲水性基团并吸附有大量水分的具有三维网状结构的交联聚合物^[1].传统方法合成的凝胶其溶胀相当缓慢,水凝胶达到充分溶胀和消溶胀的时间需要数小时甚至数日,为提高其溶胀速率,向水凝胶中引入多孔结构是一种可行的方法^[2,3].在多孔水凝胶中,决定溶胀时间的尺度标准是孔间距而不是凝胶三维尺寸.当扩散路径缩小到足够短(毛细管道),并且孔间是相互连通的,溶胀液的传送速率将主要取决于毛细作用力,比起其在聚合物网络内的扩散过程要快得多.因此,多孔结构能够极大地提高水凝胶的溶胀/消溶胀速率.电刺激响应性凝胶是指在直流电场作用下可发生形变的一类凝胶,其响应性与溶液中的自由离子在直流电场作用下的定向移动有关^[4].与其它类型的智能凝胶相比,电刺激响应性智能水凝胶的突出优点是电场很容易施加且易于调控,可将其设计为柔性电机化学系统,用于人工肌肉、机械手、传感器、驱动器、药物释放系统以及膜分离系统等领域^[5~15].目前对于快速响应性凝胶在电场中的收缩行为的研究较少.

本文利用实验室自主合成的具有弱电解性的疏水型单体——4-乙酰基丙烯酰乙酸乙酯^[16]与2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸进行共聚,加入不同

分子量的聚乙二醇(PEG)做为成孔剂,通过自由基引发聚合制备了具有快速响应性能的新型电场敏感水凝胶.研究了该多孔水凝胶在电场存在下的NaCl溶液中的消溶胀性能.

1 实验部分

1.1 实验药品

4-乙酰基丙烯酰乙酸乙酯(AAEA),实验室自制^[16];2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸(AMPS),化学纯,山东寿光润德有限公司;聚乙二醇PEG(分子量分别为400,1000,2000,6000),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),化学纯,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,氢氧化钠(NaOH),分析纯,浓盐酸(HCl),化学纯,均为国药集团化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,氯化钠(NaCl),分析纯,无水乙醇,分析纯,均为广东西陇化工厂.

1.2 多孔P(AAEA-co-AMPS)水凝胶的制备

将分子量分别为400,1000,2000,6000的聚乙二醇(PEG)溶于DMF,分别配成溶液,与一定量的AMPS同时加入到AAEA的DMF溶液中,然后将混合液倒入装有搅拌器的三颈瓶中,在氮气保护下,加入一定量的MBA以及AIBN,在68℃

* 2009-06-30 收稿,2009-09-15 修稿;福建省自然科学基金(基金号 2009J01319)、泉州市优秀人才培养专项(项目号 08A01)和泉州市技术与开发项目(项目号 2007G11)资助;** 通讯联系人, E-mail: sblin@hqu.edu.cn;lsb@lmu.edu.cn

的恒温下反应 3 h 后,得到一系列含有不同成孔剂的 P(AAEA-co-AMPS) 多孔水凝胶。

1.3 水凝胶的成分与结构分析

采用 Bruker ARX 300 MHz 核磁共振测试仪,以氘代 DMSO 为溶剂对凝胶进行核磁共振测试。

采用 Nicolet Magna-IR 750 傅立叶红外分析测试仪,样品与 KBr 粉末研细压制成膜进行红外光谱测试。

将室温下充分溶胀的凝胶冷冻干燥,断面喷金处理后,采用 LEO-1530 扫描电镜观察凝胶表面形貌。

1.4 多孔凝胶溶胀性能的测定

将充分洗脱 PEG 并经过冻干处理的凝胶切成约 1 cm × 1 cm × 1 cm 的小片并准确称重,放入 25℃ 的去离子水浸泡,每隔一定时间取出凝胶,用滤纸擦干凝胶表面的水分,称重。凝胶的溶胀度 (SR) 由以下公式计算:

$$SR = (W_t - W_d) / W_d \quad (1)$$

其中 W_t 为溶胀一定时间后凝胶的质量; W_d 为干凝胶的质量。

1.5 多孔凝胶消溶胀性能的测定

将充分洗脱 PEG 的凝胶放入 0.1 mol/L 氯化钠 (NaCl) 溶液中,每隔一定时间将凝胶片取出,称重。凝胶的保水率 (WR) 可由下式计算:

$$WR(\%) = W_t / W_o \times 100\% \quad (2)$$

其中 W_o 代表凝胶在蒸馏水中溶胀平衡时的质量; W_t 代表凝胶在 NaCl 溶液中,通电一定时间后的质量。

1.6 多孔凝胶电场敏感性的测定

将充分洗脱 PEG 的凝胶放入盛有 0.1 mol/L 氯化钠 (NaCl) 溶液的玻璃槽中,将两根 902-C 型铂电极固定于电解池两端,两极间的距离为 45 mm。将凝胶片固定于电解槽正中,通过铂电极在凝胶片的两侧加上 30 V 电压,并每隔 5 min 更换电解液以避免电解时 pH 值的改变。每隔一定时间将凝胶片取出,称重,凝胶的保水率的计算公式如公式 (2)。

2 结果与讨论

2.1 核磁共振分析

图 1 为 P(AAEA-co-AMPS) 共聚凝胶的核磁共振谱图。其中,AAEA 上的乙基中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的质子共振吸收峰分别出现在 $\delta = 1.24$ 和 4.16 处,乙酰基中 $-\text{CH}_3$ 的质子共振吸收峰出现在 $\delta =$

2.18 处;AMPS 上 $-\text{CH}_3$ 的质子共振吸收峰出现在 $\delta = 1.47$ 处, $-\text{CH}_2-$ 的共振吸收峰在 $\delta = 3.44$ 处。而 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{NH}-$ 上活泼氢的位移出现在 $\delta = 8$ 左右。从图中可以看出,在 $\delta = 5 \sim 7$ 之间没有出现质子共振吸收峰,说明体系中已无烯氢的存在,AAEA 及 AMPS 中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键在单体共聚后断裂,成为单键,单键上的氢受临近基团诱导作用而向高场移动,在核磁谱图中 $\delta = 2.5 \sim 3$ 处出现一组强吸收的峰。

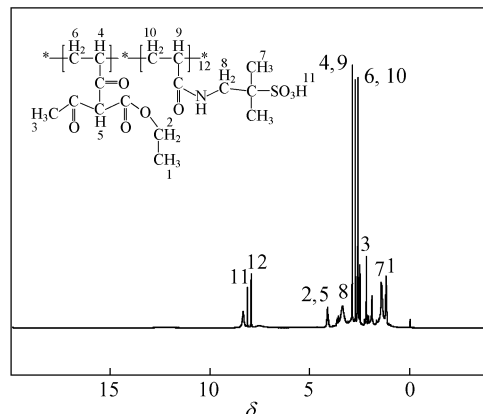


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of P(AAEA-co-AMPS) in DMSO

2.2 红外分析

图 2 为 AAEA 单体、AMPS 单体及 P(AAEA-co-AMPS) 的红外光谱图, AAEA 单体在 1726 cm^{-1} 处的强吸收峰是其化学结构中多个羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 吸收峰叠加而产生的。在共聚物的谱图上,由于单体聚合后,AAEA 上的羰基与 AMPS 中的酰胺基以及水分子间形成了大量的氢键,破坏了原来的共轭作用,减少了羰基的数目,使烯醇式结

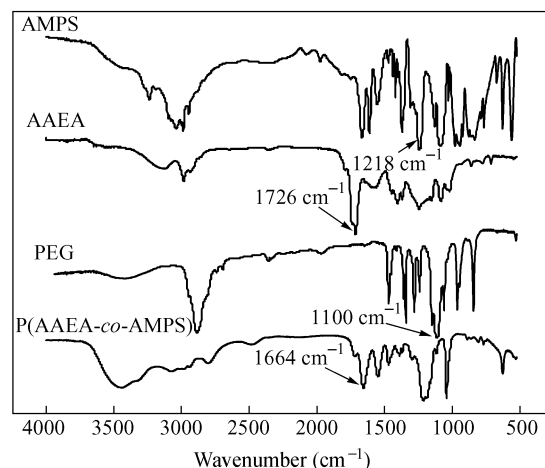


Fig. 2 FTIR spectra of AAEA, AMPS and P(AAEA-co-AMPS) porous hydrogels

构不稳定,从而使得吸收峰明显减弱并向低波数移动至 1664 cm^{-1} ,与酰胺基团的特征峰重合, $1218, 1035\text{ cm}^{-1}$ 分别是 AMPS 上 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动及 $\text{S}-\text{O}$ 弯曲振动的吸收峰.在共聚物图谱中 1600 cm^{-1} 处的 $(\text{C}=\text{C})$ 双键吸收峰已不存在,说明两单体间产生了聚合. 1100 cm^{-1} 处 PEG 的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 醚键振动吸收峰基本消失说明作为成孔剂的 PEG 在共聚凝胶中无残留.因此并联系上图的核磁数据可证明,在本实验条件下合成了多孔 P(AAEA-co-AMPS) 水凝胶.

2.3 扫描电镜分析

图 3(a)、(b)、(c) 分别是加入质量为 4% 的

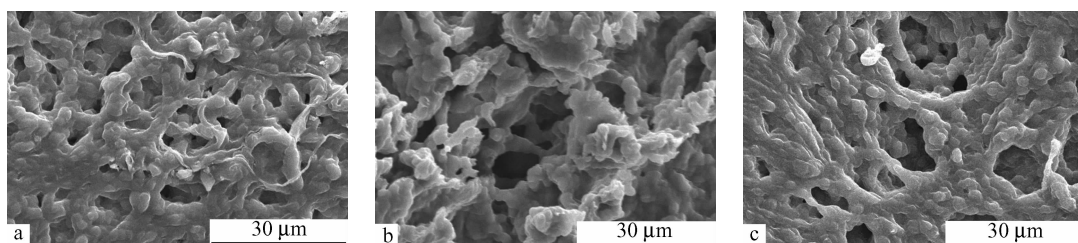


Fig. 3 SEM photographs of porous hydrogel with different molecular weights PEG as porogenic agents
a) PEG400; b) PEG1000; c) PEG6000

2.4 多孔 P(AAEA-co-AMPS) 凝胶的溶胀及消溶胀行为

图 4 是加入了不同分子量成孔剂的多孔 P(AAEA-co-AMPS) 凝胶的溶胀动力学速率. 分子量较大的 PEG, 其被洗脱后留下的孔洞的孔径较大, 增大了凝胶与水的接触面积及内部可保存水的体积. 因此, 凝胶的溶胀速率及平衡溶胀度随着加入的 PEG 分子量的增大而增加, 加入 PEG6000 作为成孔剂的凝胶在 30 s 内即可达到溶胀平衡.

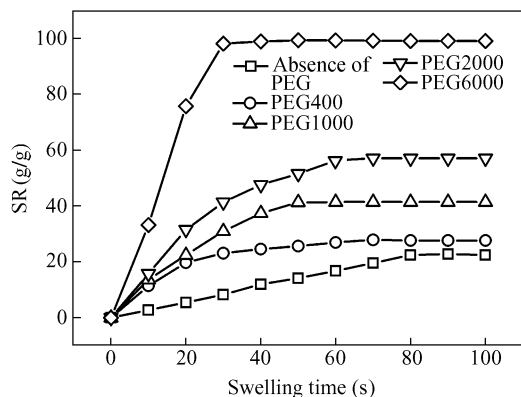


Fig. 4 The swelling kinetics of hydrogels in deionized water

图 5 是充分溶胀后的凝胶在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的消溶胀速率. 由于 AAEA 在合成过程中

PEG400、PEG1000、PEG6000 作为成孔剂, 洗脱去 PEG 后冷冻干燥得到的 P(AAEA-co-AMPS) 凝胶电镜图. 从图中可看出, 在放大倍数为 1.0×10^3 下, 致孔剂 PEG 被洗脱后在凝胶内部形成了互相贯穿的孔洞, 分子量较大的 PEG 致孔洗脱后得到了具有较大孔径的孔洞, 以 PEG400、PEG1000、PEG6000 致孔得到的孔洞直径分别达到 30、60、120 μm 左右. 同时, AAEA 是一种疏水型单体, 它与亲水型单体 AMPS 共聚后, 凝胶内部 PAAEA 部分与 PAMPA 部分的吸水速率不同, 导致凝胶表面产生了凹凸不平的褶皱.

极易形成钠盐, 如图 6 所示, 钠盐在水中离解后使凝胶带有电荷. 对于聚离子型水凝胶来说, 凝胶内外的渗透压差是决定凝胶溶胀与消溶胀的主要因素. 将在去离子水中达到溶胀平衡的 P(AAEA-co-AMPS) 水凝胶放入 0.1 mol/L NaCl 溶液中后, 溶液中离子浓度的升高使得凝胶外部溶液中的渗透压大于凝胶内部的渗透压, 从而导致了凝胶的收缩. 同时, 成孔剂被洗脱后在凝胶内部形成了相互贯穿的孔洞, 为水分子的进出提供了一个通道, 凝胶收缩时排出的水分通过贯穿的孔洞快速析出, 因此水凝胶发生消溶胀. PEG 的分子量越大, 凝胶内

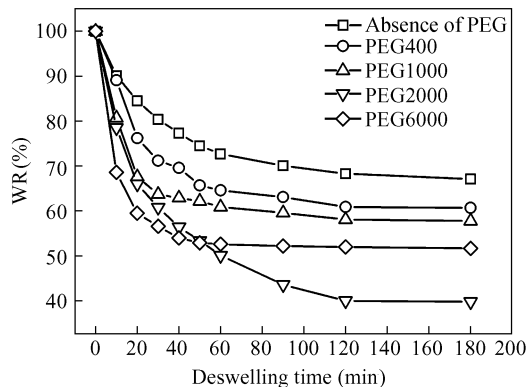


Fig. 5 The deswelling kinetics of hydrogels in 0.1 mol/L NaCl solution

部的孔洞孔径越大,因此水凝胶的消溶胀速率越快,PEG6000 作为成孔剂的凝胶,其在 0.1 mol/L NaCl 溶液中 40 min 内即可达到消溶胀平衡.但是随着 PEG 分子量的增大,其自团聚作用增强;而且分子量较大的 PEG 其分子链段较长,易与凝胶网络产生链缠结^[17],不易洗脱,残留的 PEG 易与水分子结合,导致 PEG6000 多孔凝胶的平衡保水率反而较高,仍有 50% 的保水率,高于以 PEG2000 作为成孔剂而获得的多孔凝胶.

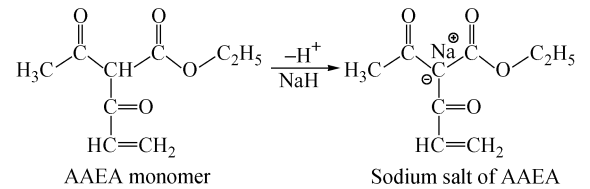


Fig. 6 The structure change from AAEA to its sodium salt

2.5 多孔 P (AAEA-co-AMPS) 凝胶的电场响应性

2.5.1 成孔剂分子量对多孔凝胶电场响应性的影响 图 7 是充分溶胀后凝胶在 30 V 电场作用下在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的电场响应性.从图中可以看出,PEG6000 为致孔剂的多孔凝胶的消溶胀速率最快,12 min 内即可达到消溶胀平衡.由于 AAEA 是一种疏水型单体,内部高分子链易聚集而使凝胶网络收缩,表面形成致密层而阻止水分子的渗出,凝胶内部的孔洞作为水分子进出的通道,使水分易于排出.电场的作用使溶液中形成一定的离子浓度梯度,促进带电粒子在电场中的迁移,其周围的水合层随之迁移并通过贯穿的孔洞快速析出,凝胶发生消溶胀. PEG 的分子量越大,凝胶内部形成的孔洞孔径越大,水凝胶的消

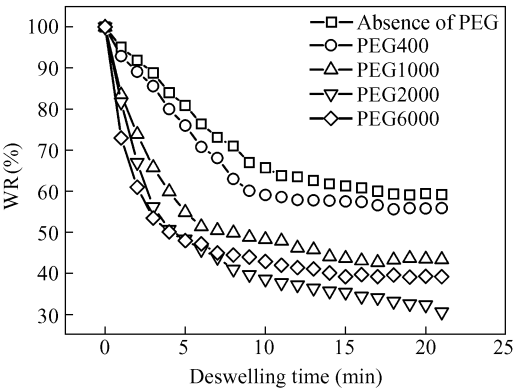


Fig. 7 Influence of molecular weight of PEG on deswelling ratio of hydrogels in 0.1 mol/L NaCl solution with an applied voltage of 30 V

溶胀速率越快,电场敏感性越强.

电场的作用使凝胶达到消溶胀平衡的时间大大缩短.如表 1 所示,未加电场下以 PEG400 致孔的多孔凝胶在 0.1 mol/LNaCl 溶液中收缩至 60% 质量,需要 180 min,而电场作用下只需要10 min.这是由于,P(AAEA-co-AMPS) 多孔凝胶是一种聚离子型水凝胶,在电场作用下,体系中 Na⁺ 离子以及 H⁺ 离子向负极迁移而 Cl⁻ 离子和 OH⁻ 根向正极迁移,在凝胶内部形成了浓度梯度,增加了凝胶内外的渗透压差,虽然凝胶内部的聚离子出现定向排列而降低了凝胶的混合熵所产生的压力,但总体上仍然增大了凝胶消溶胀的驱动力.同时,成孔剂的加入又为水分子的进出提供了便利的通道,因此,电场作用下多孔凝胶消溶胀速率大大加快.

Table 1 The deswelling time of hydrogel with different molecules PEG as porogenic agents under or without electric field (deswelling degree 60%)

The molecular weight of PEG	Deswelling time of 60% hydrogel	Deswelling time of 60% hydrogel
	weight under electric field (min)	weight without electric field (min)
PEG400	10	180
PEG1000	5	80
PEG2000	3.5	35
PEG6000	3	18

2.5.2 单体比对多孔凝胶电场响应性的影响 图 8 表示的是 30 V 电场作用下,以 4% 的 PEG2000 做为成孔剂,不同单体配比的多孔水凝胶在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的电场响应性.从图中可以看出,AMPS 含量较高的凝胶,在电场中的

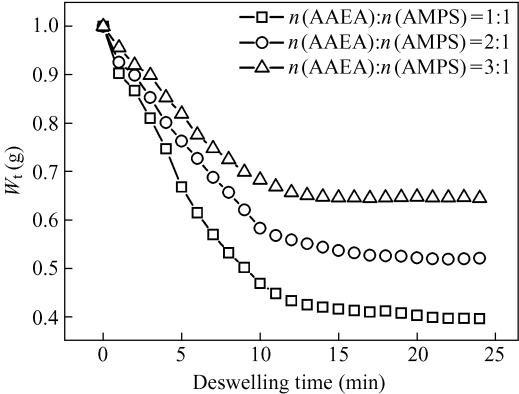


Fig. 8 Influence of gel component on deswelling ratio of hydrogels in 0.1 mol/L NaCl solution with an applied voltage of 30 V (25℃)

收缩速率较快, 电场响应性能较好. 这是由于 PAMPS 是一种强聚电解质, 在水中可电离出 SO_3^- 离子, 溶液中可迁移离子数目增加, 迁移速度加快, 凝胶内部的自由水随离子迁出凝胶, 使凝胶的收缩速度加快, 当 $n(\text{AAEA}):n(\text{AMPS}) = 1:1$ 时, 多孔凝胶的响应速率最快, 13 min 内即可达到消溶胀平衡; 而随着 AAEA 含量上升, 虽然 AAEA 分子中含有 3 个 $\text{C}=\text{O}$ 基, 其强烈的电负性使 AAEA 的 Na 盐在水中容易电离产生带电粒子, 但 AMPS 相对含量的下降, 使整个体系中可电解基团总数减少, 因此凝胶的收缩速率下降. 同时, 当电场作用使水凝胶内外的离子浓度梯度达到平衡后, 由于 AAEA 含量的增加, 易电离出 AAEA 负离子, 使凝胶内外的离子浓度差减小, 凝胶内外的渗透压减小, 并且 AAEA 庞大的侧链增大了凝胶网络内部的间隙, 有助于容纳更多的水分. 因此凝胶在消溶胀平衡时的保水率反而较高, $n(\text{AAEA}):n(\text{AMPS}) = 3:1$ 的凝胶的达到消溶胀平衡时的质量仍保持在 65%.

图 9 是以 4% 的 PEG2000 做为成孔剂, 不同单体配比的多孔水凝胶在 30 V 电场作用下, 于 60℃ 0.1 mol/L NaCl 溶液中的电场响应性. 从图中可以看出, 随着电解液温度的升高, P(AAEA-co-AMPS) 凝胶的收缩速率下降, 而且失去的水分较少. 这是因为, AAEA 具有较强的疏水性, 高温下 AAEA 与水分子间形成的氢键断裂, 疏水基团聚集继而凝胶网络收缩, 将表面的水分快速挤出, 故凝胶很快便达到消溶胀平衡; 然而, 凝胶内部及表面收缩后形成了大量的疏水微区, 阻碍了水分随孔洞的排出. 因此, AAEA 的含量增大, 凝胶在电场下的消溶胀速率降低, 消溶胀平衡时保

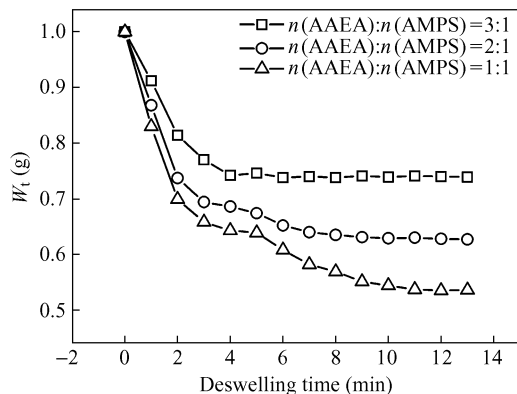


Fig. 9 Influence of gel component on deswelling ratio of hydrogels in 0.1 mol/L NaCl solution with an applied voltage of 30 V (60℃)

水率较高, 凝胶的电场响应性能较弱.

2.5.3 电解液的 pH 值对多孔凝胶电场响应性的影响 图 10 是以 4% 的 PEG2000 做为成孔剂, 不同单体配比的多孔水凝胶在 30 V 电场作用下, 于 pH 不同的 NaOH 或 HCl 溶液中 (离子强度均为 0.1 mol/L) 的电场响应性. 图中显示, 电场作用下, 凝胶在 pH = 12 的 NaOH 中的消溶胀速率明显大于 pH = 2 的 HCl 溶液, 平衡含水量也较低, 凝胶的消溶胀速率随 pH 值的增加而增大. 这是由于 AAEA 结构中 3 个羰基强烈的电负性使其在溶液中易于形成 AAEA 负离子, pH 较低时 H^+ 的存在抑制了 AAEA 的解离, 而 pH 较高时则促进解离. AAEA 的解离使溶液中含有更多的带电粒子, 在电场作用下水分子随带电粒子迁移的速度加快, 凝胶的消溶胀速率增大, 电场敏感性增强.

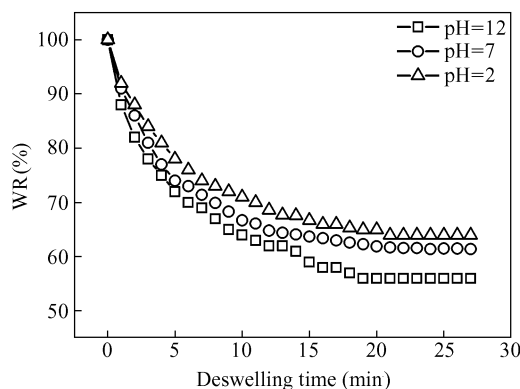


Fig. 10 Influence of pH on deswelling ratio of hydrogels in electrolyte solution (ionic strength = 0.1 mol/L) with an applied voltage of 30 V

2.5.4 溶液中离子浓度对多孔凝胶电场响应性的影响 图 11 是以 4% 的 PEG2000 为成孔剂的多孔凝胶在 30 V 电场作用下, 放置于不同浓度的 NaCl 溶液中电解的消溶胀速率图. 可以看出, 随着电解液浓度增加, 电场作用下外界溶液中可迁移的离子数目增多, 离子的迁移速度加快, 同时体系中的浓度梯度增大, 凝胶内外渗透压差增高. 二者的作用下, 随离子迁出凝胶的水分增多. 所以, 在电场作用下, 放置于 0.3 mol/L 的 NaCl 溶液中的多孔凝胶的消溶胀速率最快, 平衡保水率最低, 凝胶在电场中的收缩响应性最佳.

2.5.5 电压对多孔凝胶电场响应性的影响 图 12 是不同电压作用下多孔凝胶的电场响应性. 随着电压的增加, 带电粒子在从凝胶内部迁移到溶

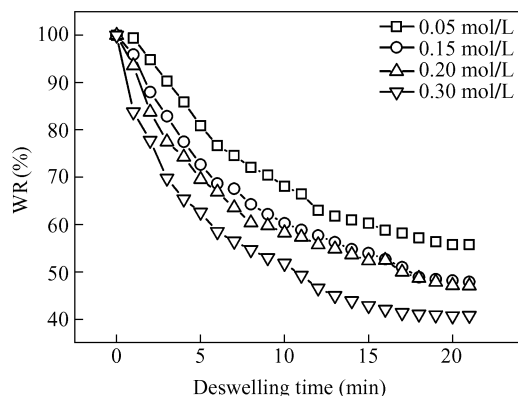


Fig. 11 Influence of different concentration NaCl solutions on deswelling ratio with an applied voltage of 30 V

液中的速度加快,凝胶内外的渗透压增大,凝胶的收缩速率增加.因此,较强电压作用下的多孔凝胶的电场响应性较快,平衡保水率也较低.

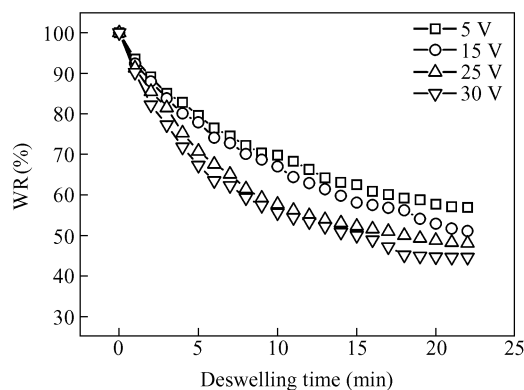


Fig. 12 Influence of different applied voltages on deswelling ratio in 0.1 mol/L NaCl solution

3 结论

(1) 通过 $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR 基团分析以及 SEM 对凝胶的断面孔洞分析表明,制备了新型多孔 P(AAEA-co-AMPS)凝胶,多孔凝胶的孔径随加入的成孔剂分子量不同而有所区别,介于 $30 \sim 120 \mu\text{m}$.

(2) 不同分子量成孔剂被洗脱后得到的多孔凝胶其响应速率不同,以 PEG6000 为成孔剂致孔后的多孔凝胶溶胀速率和消溶胀速率最快,在去离子水中 30 s 即可达到溶胀平衡,在 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中 40 min 即可达到消溶胀平衡;施加电场情况下 12 min 内即可达到平衡.

(3) 在电场作用下,多孔 P(AAEA-co-AMPS)凝胶内 AMPS 成分的增加使凝胶的收缩速度加快, $n(\text{AAEA}):n(\text{AMPS}) = 1:1$ 的凝胶 13 min 内即可达到消溶胀平衡;高温下,AAEA 含量增加使凝胶疏水,限制了凝胶内部水分的持续排出. $n(\text{AAEA}):n(\text{AMPS}) = 3:1$ 的凝胶 4 min 内便排出表面水分达到消溶胀平衡,保水率却高达 75%.

(4) 电解液的 pH 值及浓度还有施加的电场强度均对多孔 P(AAEA-co-AMPS)凝胶的消溶胀行为产生影响.增大电解液的 pH、浓度及提高电解电压,均会促进共聚凝胶的消溶胀行为.

(5) 多孔凝胶的溶胀行为测试及其在电场存在下的电场响应性表明,由 AAEA 与 AMPS 共聚,PEG 为致孔剂制备的多孔 P(AAEA-co-AMPS)凝胶是具有快速响应性的新型电场敏感凝胶.

REFERENCES

- Shang Jing(尚静), Chen Xin(陈新), Shao Zhengzhong(邵正中). Progress in Chemistry(化学进展), 2007, 19(9): 1393 ~ 1399
- Lu Guodong(卢国冬), Yan Qingzhi(燕青芝), Su Xintai(宿新泰), Liu Zhongqing(刘中清), Ge Changchun(葛昌纯). Progress in Chemistry(化学进展), 2007, 19(4): 485 ~ 493
- Ke Airu(柯爱茹), Yuan Conghui(袁丛辉), Lin Songbai(林松柏). Polymer Bulletin(高分子通报), 2008, 12: 38 ~ 43
- Tohru S. Adv Polym Sci, 1997, 134: 131 ~ 163
- Lin S B, Yuan C H, Ke A R, Quan Z L. Sensors & Actuators, B: Chemical, 2008, 134: 281 ~ 286
- Lira L M, de Torresi S I C. Electrochem Commun, 2005, 7: 717 ~ 723
- Wallmersperger T, Kroplin B, Gulch R W. Mech Mater, 2004, 36: 411 ~ 420
- Shahinpoor M. Mater Struct, 1994, 3: 367 ~ 372
- Fragala A, Enos J, LaConti A, Boyack J. Electrochim Acta, 1972, 17: 1507 ~ 1522
- Shoenfeld N A, Grodzinsky A J. Biopolymers, 1980, 19: 241 ~ 262
- De Rossi D, Chiarelli P, Buzzigoli G, Domenici C, Lazzeri L. Trans Am Soc Artif Inter Organs, 1986, 17: 157 ~ 162
- Kwon I C, Bae Y H, Kim S W. Nature, 1991, 354: 291 ~ 293
- Nanavati C, Fernandez J M. Science, 1993, 259: 963 ~ 965

- 14 Eisenberg S R, Grodzinsky A J. *Membrane Sci*, 1984, 19: 173 ~ 194
- 15 Osada Y, Hasebe M. *Chem Lett*, 1985, 1285 ~ 1287
- 16 Yuan C H, Lin S B, Liu B, Ke A R, Quan Z L. *Sensors & Actuators, B: Chemical*, 2009, 140: 155 ~ 161
- 17 Tang Qunwei (唐群委), Sun Hui (孙慧), Ao Haiyong (敖海勇), Lin Jianming (林建明), Wu Jihuai (吴季怀). *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2008, 1(39): 86 ~ 90

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FAST RESPONSIVE AND ELECTRICAL SENSITIVE POROUS HYDROGEL

HUANG Boyang¹, LIN Songbai^{1,2}, ZHANG Xian¹, LI Yunlong²

(¹ College of Material Science and Engineering, HuaQiao University, Quanzhou 362021)

(² Liming Vocational University, Quanzhou 362000)

Abstract A series of novel fast responsive and electrically sensitive poly(4-acetyl acryloyl ethyl acetate-co-2-acrylamide-2-methyl-1-propanesulfonic acid) porous hydrogels were synthesized by radical polymerization using different molecular weights PEG as porogenic agents. The SEM macrographs revealed that macroporous structure was formed within the hydrogel as porogenic agents PEG was eluted, and the apertures were between 30 μm and 120 μm . The hydrogel containing PEG6000 as porogenic agent exhibited the highest swelling and deswelling ratio, reached its swelling equilibrium within 30 s, got its equilibrium deswelling state within 40 min in NaCl solution and even faster about 12 min under an electric field. The responsive property of hydrogel accelerated as the content of AMPS increased, when the $n(\text{AAEA}) : n(\text{AMPS}) = 1 : 1$, the hydrogel had a highest deswelling ratio between others. But the hydrophobic group will shrink and form many hydrophobic micro-area under high temperature as the AAEA content increased. This prevented the water discharged continually out of hydrogel, so when $n(\text{AAEA}) : n(\text{AMPS}) = 3 : 1$, the hydrogel reached its equilibrium deswelling state within 4 min but its water ratio was high up to 75 percent. The high pH will accelerate the dissociation of AAEA, provide more electrified particle, quicken the water discharge and have a short time to reach equilibrium. Also, add the concentration of electrolyte and heighten the electrolysis voltage will shorten the equilibrium deswelling time.

Keywords Hydrogel, Polyethylene glycol, Fast response, Electrical sensitivity