

多孔聚乙烯醇缩甲醛凝胶力学行为对含水量变化的敏感性*

曾 尤** 王瑞春 周本濂

(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

摘 要 通过成孔剂法制备具有连通孔结构的聚乙烯醇缩甲醛凝胶(PVFM),研究其在吸水膨胀/脱水收缩过程中力学行为对含水量变化的响应性.实验表明多孔 PVFM 具有很快的吸水/脱水速度,吸水 80 s 内就可达到最大的平衡膨胀应力,干燥 4 h 内其膨胀应力可降低 95%;同时还发现多孔 PVFM 在脱水干燥过程中出现明显的体积回弹和膨胀应力回复现象,而且压缩模量在一定范围内随含水量的减少反而降低,分析表明这些与 PVFM 的多孔结构、弹性网络的状态有密切关系.

关键词 凝胶,多孔结构,力学行为,含水量,聚乙烯醇缩甲醛

凝胶具有对环境变化刺激产生可逆膨胀/收缩的智能特性^[1,2],但响应速度(尤其是脱水速度)缓慢、使用条件苛刻(通常需要离子强度、温度、电场等刺激),极大地限制了其进一步的实际应用.近年来采用制备小尺寸凝胶、多孔结构、降低交联密度等方法可以很大程度地提高凝胶的响应速度^[3-5],这种快速响应凝胶在人工肌肉、流体控制等智能器件领域的应用已引起广泛的研究^[6-8].

多孔聚乙烯醇缩甲醛(PVFM)是非离子型聚乙烯醇系凝胶,与离子型凝胶相比,环境的温度、酸、碱、盐等离子对其吸水性能影响较小,在复杂介质中(如土壤等)仍能保持较高的吸水量^[9];此外,其分子链与水较弱的相互作用以及结构的连通孔特征,使得多孔 PVFM 比其他凝胶具有更好的脱水能力和脱水速度,可以作为对环境水分变化敏感的传感器件.

在凝胶驱动控制的智能结构器件中,凝胶的力学行为及响应速度是非常重要的指标.关于溶胀凝胶的力学性能国内外已经进行了非常细致的研究^[10-14],Huang 等研究了聚乙烯基甲基醚凝胶在吸水过程中膨胀压力的变化^[10],Dubrovskii 等研究了聚丙烯酰胺凝胶(PAM)的剪切模量^[11],Takigawa 等研究了 PAM 凝胶和聚乙烯醇凝胶的泊松比^[12],Shenoy、Obukhov 等对凝胶的压缩变形、弹性模量进行了系统的理论推导分析^[13,14].但目前大都侧重于研究密实溶胀凝胶的力学性能,而对于快速响应的多孔凝胶在含水量变化过程中的

动态力学行为很少进行深入研究.

在本研究中,用成孔剂法制备多孔 PVFM 凝胶,研究其在吸水/脱水过程中的力学行为变化,尤其是脱水过程中不同含水量对多孔 PVFM 的体积、弹性模量、膨胀应力等性能的影响.

1 实验部分

1.1 多孔 PVFM 的制备

称取 100 g 的聚乙烯醇(PVA)(1799,沈阳新西化学试剂厂),加入去离子水 800 mL,升温搅拌溶解并冷却至室温;加入 100 g 甲醛溶液 $w(\text{HCHO}) = 0.37$ 作为交联剂、50 g 硫酸溶液 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.35$ 作为催化剂,加入 65 g 成孔剂(变性淀粉,自制)、4 g 表面活性剂;在 $(35 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中搅拌 4~6 min,倒入容器中密封,并在 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 烘箱中发生缩醛化交联反应而形成不溶于水的 PVFM;PVFM 的缩醛度过高则吸水性能下降,缩醛度过小会导致强度太低,实验中调节反应时间以控制缩醛度在 60% 左右;洗去未反应组份,随着成孔剂的溶解析出,制得白色、弹性的多孔 PVFM 凝胶.在烘箱内烘干至恒重、切割成尺寸为 20 mm × 20 mm × 30 mm 的若干试样用于力学测试;同时在光学立体显微镜(Zeiss Stemi 2000C)下观察其孔隙结构.

1.2 测试

1.2.1 吸水过程中膨胀应力的测试 将装有干燥试样的特定容器放置在微机控制的力学试验

* 2004-02-17 收稿,2004-05-10 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59931020);** 通讯联系人

机上;调整压力传感器至刚好与试样表面接触,向容器中注入水,由微机自动记录试样在吸水过程中膨胀压力随时间的变化。

1.2.2 脱水过程动力学测试 取吸水溶胀平衡的试样(尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 30\text{ mm}$),称量质量 m_0 并测定体积 V_0 ,在常温下进行风干脱水,每隔一定时间测量其质量 m_t 与体积 V_t ,通过质量比($m_t/m_0 \times 100\%$)和体积比($V_t/V_0 \times 100\%$)来评价试样的脱水程度。

1.2.3 不同含水量试样的静态力学性能测试

取不同含水量的试样,分别放在力学试验机上进行单轴压缩试验,试验速度为 0.2 mm/min 。为方便比较,试样的含水量用($m_t/m_0 \times 100\%$)表示,

其与真实绝对含水量的关系为 $\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{poly}}} = \frac{m_t}{m_0} Q - 1$,其中 Q 为平衡吸水倍率,对于特定凝胶体系其为常数(本实验中 Q 为 9.4),则初始吸水饱和试样的含水量为 100%。由于含水量很高的试样在压缩过程中,会有部分水分被挤压出来,为避免水分损失对试样含水量的影响,实验中选择具有较低含水量(小于 60%)的试样进行测试。

1.2.4 脱水过程中退膨胀应力的测试 将吸水溶胀平衡的试样放在试验机上,预先调整传感器压头在试样上施加一定的压力;保持传感器位置不变,风干试样并记录脱水干燥过程中传感器力值(退膨胀压力)随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 多孔 PVFM 的结构特征

干燥的多孔 PVFM 为白色的刚性固体,密度 ρ 为 0.17 g/cm^3 ,根据以下的计算公式:孔隙率 = $\left(1 - \frac{\rho}{\rho_d}\right) \times 100\%$,其中 ρ_d 为密实 PVFM 的密度(1.16 g/cm^3),推算其体积孔隙率为 85%;图 1 为其光学显微镜照片,可以观察到其具有相互贯穿的连通孔结构,孔径在 $10 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 之间;吸水后能形成柔软的弹性凝胶体。

2.2 多孔 PVFM 在吸水过程中的膨胀应力

凝胶的吸水膨胀是聚合物与水相互扩散的过程^[15],从图 2 中可以看到多孔 PVFM 具有非常快的吸水速度,在吸水 80 s 内就可以达到最大平衡膨胀应力;这是由于其贯穿的连通孔结构可以在凝胶内部形成水分扩散的通道,同时极大地增加了聚合物亲水基团与水的接触面积,因此表现为

具有非常快的吸水膨胀速度。

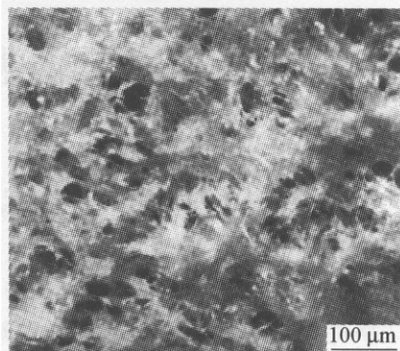


Fig. 1 Optical micrograph of macroporous PVFM

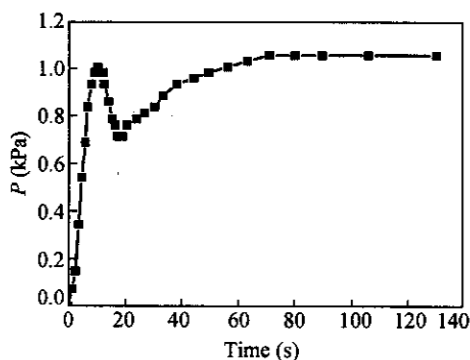


Fig. 2 Swelling pressure exerted by macroporous PVFM against time in water

图中膨胀压力在吸水初期出现急剧的增加,这是由于密度仅为 0.17 g/cm^3 的试样在加水过程中产生的瞬间浮力所引起的,随着吸水时间增加瞬间浮力影响逐渐减小,膨胀应力缓慢增加并达到平衡状态;而在密实 PVFM(密度为 1.16 g/cm^3 ,制备方法与 1.1 相同,但不加成孔剂)的吸水膨胀应力测试过程中,没有明显的力值突变,但需要长达几天的时间才能达到应力平衡。从图 2 中可以看到,多孔 PVFM 的吸水平衡膨胀应力仅仅为 1.06 kPa ,一方面膨胀应力的大小与渗透压有关,吸水过程中的渗透压 π 由混合自由能 π_{mix} 、网络弹性能 π_{elas} 和内外离子浓度差 π_{ion} 3 部分构成,即 $\pi = \pi_{\text{mix}} + \pi_{\text{elas}} + \pi_{\text{ion}}$ ^[15],由于 PVFM 为非离子型凝胶, $\pi_{\text{ion}} = 0$,与离子型凝胶相比,其表现为较低的膨胀应力;另一方面,测试过程中试样在横向上是近似自由膨胀的,实际测得的仅是其轴向膨胀应力,平衡膨胀应力不仅与试样的吸水能力有关,而且与材料的模量、横向变形有密切关系^[16,17],其与理论上的渗透压 π 有较大的偏差;多孔 PVFM 吸水后模量急剧降低、横向发生较大体积膨胀,有相

当一部分能量用于横向膨胀变形做功,因此其在轴向上具有较低的膨胀应力,而生物界中木材的吸水膨胀应力可高达 $1 \sim 3 \text{ MPa}$ ^[18],这与其结构的各向异性有密切关系。

2.3 多孔 PVFM 的脱水动力学过程

图 3 为多孔 PVFM 在脱水过程中质量与体积随干燥时间的变化曲线,可以看到其具有较快的脱水速度,在干燥 250 min 内质量变化率高达 75%,这是由于多孔 PVFM 内部存在连通孔结构,在脱水过程中能形成由内向外的水分释放通道,不会像密实凝胶那样出现内外明显的干燥速度梯度而产生硬壳^[4],因此具有较快的脱水速度。

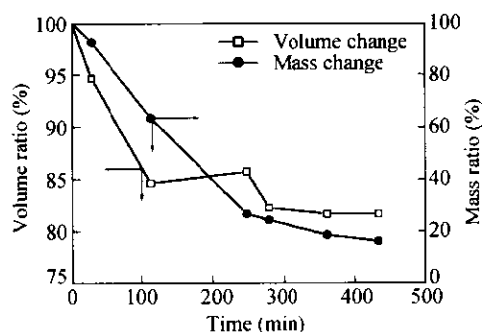


Fig. 3 Deswelling kinetics of macroporous PVFM hydrogels during the drying process

比较图 3 中的质量变化和体积变化曲线,可以看到两者有明显不同的变化规律.在许多文献中通常用质量比或者体积比来描述密实凝胶的吸水/脱水动力学过程,因为两者存在如下的线性关系: $\frac{m_t}{m_0} = C_1 + C_2 \frac{V_t}{V_0}$, 其中 C_1 、 C_2 为常数;从溶胀密实 PVFM 凝胶(尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$)的脱水曲线(图 4)中,可以看到其质量比和体积比有相同的变化规律.但对于多孔 PVFM 凝胶而言,图 3 中其体积比并非随质量比降低而单调地下降,而是在一定范围内出现体积回弹现象.这种回弹现象与聚合物弹性网络在不同含水量时的状态有关,当多孔凝胶充分吸水膨胀时,聚合物弹性网络处于完全伸展的状态,网络的弹性回复具有使试样体积收缩的趋势;随着脱水的进行体积不断收缩,伸展网络的弹性回复力逐渐减少到 0;当进一步脱水时,由于大量孔结构的存在,水的表面张力作用已经不可忽略,在水的表面张力作用下,体积继续收缩,而此时网络的弹性回复力开始逐渐反向增加;当收缩到一定程度时,弹性回复力大于水的表面张力作用,孔隙中的水膜破裂,孔隙被

空气填充,从而出现体积回弹现象.最后当骨架上的吸附水开始脱去时,分子链缠结凝聚,体积再次收缩并形成干硬固体.可见多孔凝胶在脱水过程中的体积回弹是网络的弹性回复力和水表面张力共同作用的结果。

这种回弹现象仅仅在多孔凝胶的脱水干燥过程中容易被观察到,而对于传统密实凝胶而言,由于其密实的网络结构、聚合物与水强烈的相互作用以及干燥过程中硬壳的形成,很难观察到体积回弹现象(见图 4).因此,在描述多孔凝胶的吸水、脱水动力学过程时,其质量变化与体积变化是两个完全不同的评价指标,前者反映的是聚合物与水的相互作用的强弱,而后者与聚合物弹性网络所处的状态有关。

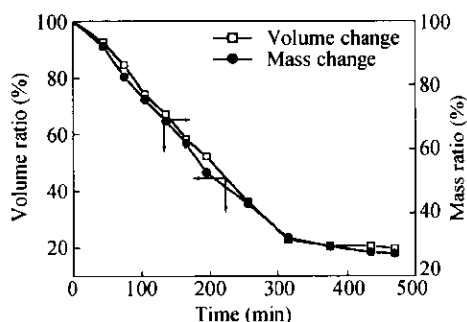


Fig. 4 Deswelling kinetics of conventional PVFM hydrogels during the drying process

2.4 含水量对多孔 PVFM 力学性能的影响

对于溶胀密实凝胶而言,其力学性能随含水量的减少而单调地增加,模量 G 与含水量(水的体积分数 ϕ_1)具有如下关系: $G = G'(1 - \phi_1)^{1/3}$, 其中 G' 为干凝胶的模量,即溶胀凝胶的含水量越低,其模量越高^[19].实验中测试了不同含水量对多孔 PVFM 凝胶力学行为和模量的影响(见图 5 和图 6),可以看到多孔凝胶的力学性能并不像密实凝胶那样随含水量减少而单调增加,而是在某一个区域出现模量的下降,这与多孔凝胶在不同含水量时的承载形式有关。

当多孔凝胶处于溶胀平衡状态时(含水量为 100%),在单轴压缩测试过程中,一部分水分会被挤压出来,若除去外力后其仍具有重新吸水并恢复到初始平衡状态的趋势,可看作是应力约束状态下的热力学平衡过程^[19],压缩应力不仅用于使聚合物网络产生变形,而且用于挤出水并引起混合自由能的改变,因此在图 6 中表现为具有较高的弹性模量 (15.5 kPa);当多孔凝胶的含水量为

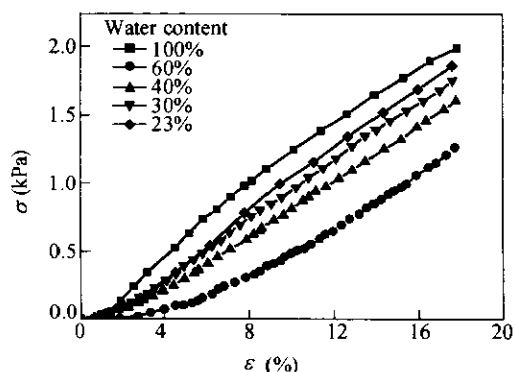


Fig. 5 Compressive stress-strain curves of macroporous PVFM with different water contents

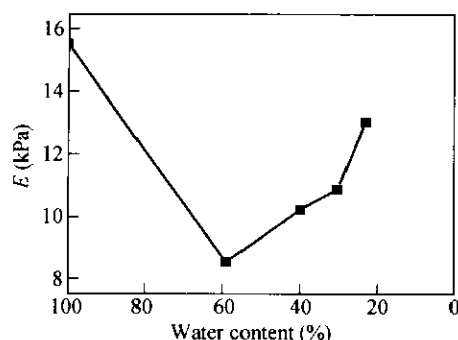


Fig. 6 Effect of water content on the compressive modulus of macroporous PVFM

90% ~ 70%时,压缩过程中涉及了水分在材料内部的流动、孔的压缩与再填充,甚至会有部分水分被挤压出来,导致试样的含水量发生不断的变化,其压缩过程中的力学行为是非常复杂的^[20];当含水量降低到 60% 时,一些大孔中的水已被排出,在压缩过程中不会有水分被挤压出来(体系混合自由能近似不变),压力主要用来使试样产生变形,而不用克服混合自由能的变化;此时高分子骨架仍然处于润湿状态,弹性模量很低,压缩过程中试样仅仅是依靠润湿的大孔骨架来承受外界载荷的作用,因此其表现为很低的弹性模量(仅为 8.5 kPa)。当含水量进一步降低时,大孔骨架的水分开始逐渐脱去,分子链聚集、弹性模量逐渐增加;当含水量小于 20% 时,在试样表面可以观察到出现局部的硬壳,模量急剧增加。可见,多孔凝胶这种弹性模量随含水量的起伏变化是与多孔结构的存在,以及试样在不同含水量时呈现出不同的承载形式有关。

2.5 脱水过程中退膨胀应力的变化

图 7 是预先压缩的多孔 PVFM 在连续脱水过程中退膨胀应力的变化,由于试样的质量随干燥时间的延长而单调减少(如图 3 所示),横坐标(脱水时间)可以近似反映含水量的变化。从图 7 中可以看到,在干燥脱水初期多孔 PVFM 的退膨胀应力随干燥时间增加(含水量的减少)出现急剧的降低,4 h 内退膨胀应力可从 1.13 kPa 降低到 0.05 kPa,变化率高达 95%。一方面由于脱水过程是体系混合自由能变化的过程,多孔 PVFM 的快速脱水使得体系混合自由能的变化显著;另一方面脱水过程中膨胀网络的快速弹性收缩亦会加速退膨胀应力的快速降低,从而表现出其脱水力学行为对含水量变化具有快速的响应性。

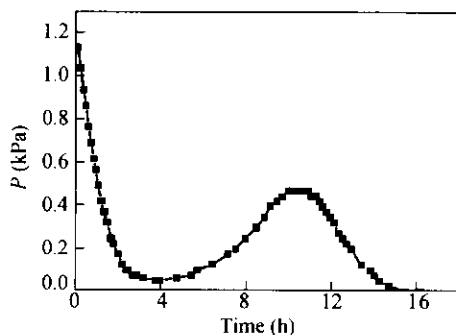


Fig. 7 Deswelling pressure of macroporous PVFM against time during continuous drying process

从图 7 中亦明显地看到,在干燥 4 h 后退膨胀应力出现明显的回复现象,这是多孔 PVFM 在干燥过程中体积回弹现象的力学表现。当含水量进一步减少时,网络骨架分子链凝聚、体积干缩,应力再次出现下降,在后半段可以观察到试样表面出现局部的不均匀硬壳,而密实凝胶由于缓慢的脱水速度导致其退膨胀应力降低较慢,而且在干燥过程中没有退膨胀应力回复现象。

综上所述,多孔聚乙烯醇缩甲醛凝胶由于连通孔结构的存在,具有相当快的吸水、脱水速度,并导致其力学行为对含水量变化具有充分的敏感性,可在智能结构中作为对湿度敏感的传感、驱动器件。此外多孔凝胶与密实凝胶相比表现出许多不同的特性,如体积回弹、模量降低、膨胀应力回复等,这些都与其多孔结构有密切关系。

REFERENCES

- 1 Rudzinski W, Dave A, Vaishnav U, Kumbar S, Kulkarni A, Aminabhavi T. *Des Monom Polym*, 2002, 5 (1): 39 ~ 65
- 2 Dagani R. *Chem Eng News*, 1997, 6: 26 ~ 37
- 3 Kato N, Hasegawa H, Takahashi F. *Bull Chem Soc Jpn*, 2000, 73: 1089 ~ 1095
- 4 Kaneko Y, Nakamura S, Sakai K, Aoyagi T, Kikuchi A, Sakurai Y, Okano T. *Macromolecules*, 1998, 31: 6099 ~ 6105
- 5 Liu Xiaohua (刘晓华), Wang Xiaogong (王晓工), Liu Deshan (刘德山). *Acta Polym Sin (高分子学报)*, 2002, (3): 354 ~ 357
- 6 Beebe D, Moore J, Bauer J, Yu Q, Liu R, Devadoss C, Jo B. *Nature*, 2000, 404: 588 ~ 590
- 7 Terray A, Oakey J, Marr D. *Science*, 2002, 296: 1841 ~ 1843
- 8 Yu Q, Bauer J, Moore J. *Appl Phys Lett*, 2001, 78 (17): 2589 ~ 2591
- 9 Zou Xinxi (邹新禧). *Superabsorbent (超强吸水剂)*. 2nd ed(第二版). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2002. 314 ~ 326
- 10 Huang X, Unno H, Akehata T, Hirasa O. *J Chem Eng Jpn*, 1988, 21 (6): 251 ~ 255
- 11 Dubrovskii S. *Polym Gels Netw*, 1996, 4: 467 ~ 480
- 12 Takigawa T, Morino Y, Urayama K, Masuda T. *Polym Gels Netw*, 1996, 4: 1 ~ 5
- 13 Shenoy S. *Polym Gels Netw*, 1998, 6: 455 ~ 470
- 14 Obukhov S P, Rubinstein M, Colby R H. *Macromolecules*, 1994, 27: 3191 ~ 3198
- 15 Tanaka T, Fillmore D. *J Chem Phys*, 1979, 70: 1214 ~ 1218
- 16 Schosseler F, Ilmain F, Candau S. *Macromolecules*, 1991, 24: 225 ~ 234
- 17 Urayama K, Takigawa T, Masuda T. *Macromolecules*, 1993, 26: 3092 ~ 3096
- 18 Cheng Junqing (成俊卿). *Wood Science(木材学)*. Beijing(北京): China Forestry Publishing House(中国林业出版社), 1985. 452 ~ 463
- 19 Treloar L. *The Physics of Rubber Elasticity(3rd ed)*. Oxford: Clarendon Press, 1975. 178 ~ 180
- 20 Boer R. *Theory of Porous Media: Highlights in Historical Development and Current State*. Berlin: Springer-Verlag, 2002. 1 ~ 3

MECHANICAL SENSITIVITY OF MACROPOROUS POLY(VINYL FORMAL) HYDROGELS TO WATER CONTENT

ZENG You, WANG Ruichun, ZHOU Benlian

(Shenyang National Laboratory for Material Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract Smart hydrogels have been applied widely as sensors and actuators in many fields, such as artificial muscles, drug control release, fluid control and so on. However, their further applications have been hindered by the slow respond rate and the critical surrounding medium. A macroporous nonionic poly(vinyl formal) hydrogel (PVFM) sensitive to water content, was synthesized by adding pore-forming agent. It showed a satisfied swelling/deswelling rate with the change in water content due to the presence of interconnecting pores. The swelling pressure of this hydrogel in water may reach its maximum within 80 s, and the deswelling pressure of the swollen hydrogel may decrease to 5% of its initial value within 4 h in the process of air-drying. Comparing with the conventional dense hydrogel, the macroporous PVFM showed many different behaviors, the volume did not decrease with the loss of water, but a phenomenon of volume recovery occurred during the air-drying process. On the other hand, the compressive modulus of the macroporous hydrogel did not increase monotonously with the decrease of water content as that of conventional hydrogels did, but decreased about 47% at the initial stage of drying process. This abnormal behavior is mainly related to the load-bearing modes of macroporous gels is with different water contents. The rapid response of macroporous gels is attributed to the weaker interaction between polymer and water, the higher porosity and the elasticity recovery of network. Since the macroporous PVFM hydrogels show the rapid swelling/deswelling rate and the satisfied sensitivity of mechanical properties to water content, they have the large potentialities to be used as sensors and actuators in flow control, humidity control and so on.

Key words Macroporous hydrogels, Water content, Mechanical behavior, Poly(vinyl formal)