

聚乙烯醇硫酸钾水凝胶电机械化学行为研究*

靖伟伟 刘根起** 程永清 吕 玲

(西北工业大学应用化学系 西安 710072)

摘 要 通过将交联聚乙烯醇硫酸酯化的方法制备了一种新型电刺激响应性聚乙烯醇硫酸钾(PVSK)智能水凝胶,并探讨了溶液离子强度和 pH 对 PVSK 水凝胶的溶胀吸水率、机械性能以及电机械化学行为的影响.结果表明,制备的 PVSK 水凝胶的平衡溶胀比随 NaCl 溶液离子强度的增大而减小,在 pH 2.39 ~ 10.83 范围内基本不受溶液 pH 的影响.经不同离子强度和 pH 的 NaCl 溶液充分溶胀的 PVSK 水凝胶具有良好的机械性能,在非接触的直流电场作用下,该水凝胶向电场负极弯曲,凝胶的弯曲速度和弯曲偏转量随外加电场强度的增加而增大,随 NaCl 溶液离子强度的增大出现临界最大值,但不随溶液 pH(2.08 ~ 10.53)的改变而改变.在循环电场作用下,PVSK 水凝胶的电机械化学行为具有良好的可逆性.

关键词 PVSK 水凝胶, 溶胀, 电机械化学, 弯曲, 离子强度

自 20 世纪 80 年代 Tanaka 等^[1]发现部分水解的聚丙烯酰胺凝胶在接触电场下能发生体积相转变现象后,有关电场刺激的高分子水凝胶的电机械化学行为的研究引起了人们的关注^[2~4].电刺激响应性水凝胶在电场下能发生可逆的体积变化和弯曲变形,将电能等温地转化为机械能,且电场易于施加和调控,因而电场驱动是应用于化学机械的良好方式,基于这一特性可将其设计成柔性电机械化学系统,在以人工肌肉为模型的柔性机械、机器人用执行元件、传动和传感元件等高新技术领域具有广泛的应用前景^[5~9].

然而,由于水凝胶的机械性能欠佳,容易损坏而严重制约了它的实际应用.通过向凝胶体系中引入含水率高、机械性能好的聚乙烯醇以形成交联互穿或半交联互穿网络的方式,虽可以大大提高凝胶的机械强度^[10,11],但由于聚乙烯醇本身对电场没有响应,因而在凝胶机械强度增强的同时,使得凝胶对电场的响应速度和强度受到很大影响.网络中含有可离子化的基团是高分子聚合物材料具有电刺激响应行为的重要条件^[12].将聚乙烯醇硫酸酯化可制得一种水溶性的阴离子聚电解质——聚乙烯醇硫酸钾^[13],但迄今为止鲜见有关聚乙烯醇硫酸钾水凝胶的报道.本文通过将戊二醛交联的聚乙烯醇硫酸酯化的方法制得了机械性能好且对电场具有良好响应性能的 PVSK 强电解

质水凝胶,并考察了其在不同离子强度和 pH 的 NaCl 溶液中的溶胀吸水率、机械性能以及电机械化学行为.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

聚乙烯醇,牌号 1799,聚合度 1700 ± 50 ,醇解度 99%,粘均分子量 7.49×10^4 ,重庆北碚化学试剂厂;吡啶,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;氯磺酸,分析纯,北京市兴津化工厂;戊二醛,分析纯,配成 1% 的水溶液;氢氧化钾、氯化钠、乙醇均为分析纯试剂.SS1791-型可跟踪直流稳压电源,石家庄无线电四厂,0 ~ 30 V;雷磁 pH-3C 型精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;WQF-310 付立叶变换红外光谱仪,北京第二光学仪器厂;电刺激响应测量装置,自制^[14].

1.2 实验方法

1.2.1 聚乙烯醇(PVA)水凝胶的制备 将 PVA 粉末溶于 90℃ 的蒸馏水中制成浓度为 5% 的溶液,用 2 mol/L 盐酸调溶液 pH 至 1.5,待溶液温度降至 50℃,向其中滴加 1% 的戊二醛溶液,搅拌均匀,将溶液倒至培养皿中,50℃ 水浴加热 1 h,得到 PVA 水凝胶.将制得的 PVA 水凝胶取出,在蒸馏水中浸泡 4 h 以除去残余交联剂和可溶解部分,60℃ 烘干备用.

* 2006-05-22 收稿,2006-07-26 修稿.陕西省自然科学基金(基金号 N5CS0006)、西北工业大学研究生种子创业基金(基金号 Z200587)和西北工业大学英才培养计划基金(基金号 03XD0106)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: liugenqi@nwpu.edu.cn

1.2.2 聚乙烯醇硫酸钾(PVSK)水凝胶的制备

将一定量吡啶置于三颈烧瓶中,冰水浴冷却后,向其中慢慢加入氯磺酸,滴加完毕升温至 90℃,加入所制 PVA 干凝胶($n_{\text{吡啶}}:n_{\text{氯磺酸}}:n_{\text{PVA}}=18:3:1$),酯化反应 3 h 后,将三口瓶置于冰水浴中冷却,取出制得的交联聚乙烯醇酯化膜,用无水乙醇洗涤,然后将其放入 1 mol/L 的 KOH 溶液中浸泡 0.5 h 以充分进行交换反应,再用无水乙醇洗涤.如此重复一次,得到聚乙烯醇硫酸钾(PVSK)水凝胶.将所得 PVSK 水凝胶真空干燥至恒重,备用.

1.3 PVA 凝胶、PVSK 凝胶的红外光谱实验

利用 KBr 压片法,在 WQF-310 傅立叶变换红外光谱仪上分别绘出 PVA 干凝胶、PVSK 干凝胶的红外光谱图.

1.4 PVSK 水凝胶的吸水率测试

将重约 90 ~ 100 mg PVSK 干凝胶,浸泡在离子强度为 0.1、不同 pH 的 NaCl 溶液中(用 HCl 与 NaOH 调 NaCl 溶液至所需 pH),达到溶胀平衡后取出,用滤纸迅速吸去其表面的水分后称其质量.平衡溶胀比 S_w 由下式计算:

$$S_w = [(W_e - W_d)] / W_d$$

其中, W_e 为溶胀平衡时水凝胶的质量; W_d 为干凝胶的质量.

1.5 PVSK 水凝胶的力学性能测试

将经一定的 NaCl 溶液浸泡达溶胀平衡后的 PVSK 水凝胶切成 9 mm × 50 mm × 0.24 mm 的条形,用静态法测定其拉伸应力-应变关系曲线,直线部分斜率即其弹性模量,由其断裂时所承受的最大应力和断裂时的伸长可知其拉伸强度和断裂伸长率.

1.6 PVSK 水凝胶的电机机械化学行为研究

将制备的 PVSK 水凝胶浸泡在一定的 NaCl 溶液中,达溶胀平衡后取出,切成 13 mm × 1 mm × 0.24 mm 的细条,置于自制的电刺激响应测量装置中(电极间距 3.2 cm)^[14].水凝胶的电机机械化学行为,即其在电场中的弯曲运动情况通过测量其可移动端在施加电场前后的位移,即弯曲偏转(Y)来考察,凝胶弯向负极,弯曲偏转取正值;凝胶弯向正极,弯曲偏转取负值.凝胶弯曲时的应变(ϵ)由下式计算^[10]:

$$\epsilon = 6DY/L^2$$

其中, Y 为凝胶的弯曲偏转; D 为凝胶的厚度; L 为凝胶的弯曲前的长度.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

PVA 干凝胶(a)、PVSK 干凝胶(b)的红外光谱图见图 1,在吸收线(a)中 1102 cm⁻¹处出现了新的吸收峰,该峰为 C—O—C 的伸缩振动峰,表明戊二醛已经将聚乙烯醇交联;在吸收曲线(b)中在 1229 cm⁻¹处出现了新的较强吸收峰,该峰为 —OSO₃⁻ 基团的伸缩振动峰,表明 PVSK 水凝胶的高分子网络中存在大量的 —OSO₃⁻ 基团.

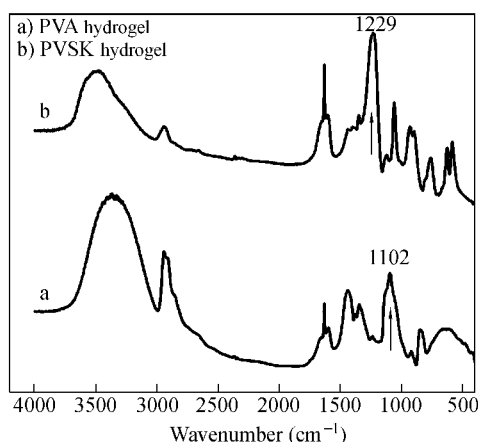


Fig. 1 The IR spectral of PVA hydrogel (a) and PVSK hydrogel (b)

2.2 PVSK 水凝胶的吸水率

实验考察了溶液 pH 对 PVSK 水凝胶的平衡溶胀比的影响.图 2 为在离子强度为 0.1 的 NaCl 溶液中, pH 对 PVSK 水凝胶的平衡溶胀比的影响曲线.由图可见, PVSK 水凝胶的平衡溶胀比在 pH 值 2.39 ~ 10.83 的范围内基本不随溶液 pH 的变化而变化,这与文献报道的强电解质聚 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(PAMPS)水凝胶在 pH 2 ~ 11 的范围内其平衡溶胀比不受溶液 pH 影响^[15]基本一致.此外实验中还发现 PVSK 水凝胶的平衡溶胀比随着 NaCl 溶液浓度的增大而减小,符合一般水凝胶的电解质效应.

2.3 PVSK 水凝胶的力学性能测试

图 3 为溶液离子强度对 PVSK 水凝胶弹性模量的影响曲线,由图可见,随着溶液离子强度的增加 PVSK 水凝胶的机械强度增加,这是由于随着溶液离子强度的增加, PVSK 水凝胶的吸水率下降,体积缩小,从而使得该水凝胶的机械强度增加.

表 1 给出了 PVA 水凝胶、PVSK 水凝胶以及已见报道的明胶水凝胶^[14]、壳聚糖^[16]、半交联互

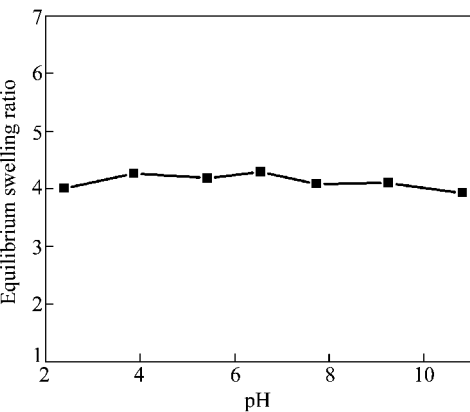


Fig. 2 Effect of pH on the equilibrium swelling ratio of PVSX hydrogel in NaCl solution (ionic strength = 0.1)

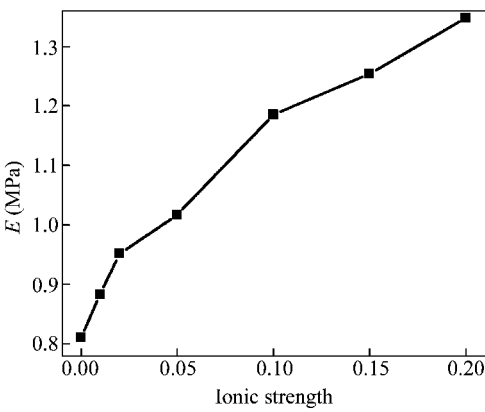


Fig. 3 The Effect of the ionic strength of NaCl solution on the Young's modulus of the PVSX hydrogel

穿的聚异丙基丙烯酸酰胺/聚丙烯酰胺水凝胶^[17]经一定的溶液浸泡达溶胀平衡后测出的弹性模量(E)、拉伸强度(P_t)、断裂伸长率(ϵ_t)。由表中数据可以看出,PVSX 水凝胶的机械强度虽较 PVA

水凝胶降低,但远远大于明胶水凝胶、壳聚糖和半交联互穿的聚异丙基丙烯酸酰胺/聚丙烯酰胺水凝胶等。且其机械性能在 pH 2.30 ~ 10.83 的范围内基本不受溶液酸碱性的影响。

Table 1 The Young's modulus,tensile strength and elongation at break of PVA hydrogel,PVSX hydrogel,gelatin,chitosan and semi-PNIPAm/PAm

Solvent (pH)	PVSX			PVA	Gelatin 0.01 mol/L NaCl	Chitosan deionized water	semi-
	2.30	7.04	10.83	7.04			PNIPAm/PAm
	NaCl (0.1 mol/L)			NaCl (0.1 mol/L)			distilled water
E (MPa)	1.178	1.186	1.179	4.460	0.00429	0.0016	0.101
P_t (MPa)	0.151	0.154	0.155	1.78	0.00511	0.00343	—
ϵ_t (%)	16.9	16.7	17.1	49.6	110	58	—

2.4 PVSX 水凝胶电机机械化学行为的研究

2.4.1 电场强度对 PVSX 水凝胶电机机械化学行为的影响 实验表明 PVSX 水凝胶在 NaCl 溶液中于非接触直流电场作用下向负极偏转。图 4 为在 pH = 7.04,0.2 mol/L 的 NaCl 溶液中,水凝胶在不同的电场强度作用下其弯曲应变随时间变化的动力学曲线。由图可见一定的电场强度下随作用时间的延长,其应变增大,最后趋于平衡。0.5 V 时,水凝胶几乎不发生弯曲,随电场强度的增大其水凝胶的弯曲偏转的速度加快,应变增大,同时,其平衡应变也随电场强度的增加而增大。

Tanaka 等认为部分水解的聚丙烯酰胺凝胶在接触电场下发生体积相转变是由于电场对阳极处的凝胶吸引和挤压所致^[1],而 Shiga 则解释了非接触电场作用下凝胶的电场响应行为。根据 Shiga 的电响应凝胶弯曲理论^[18],这主要是由于在高分子链上的聚阴离子的对离子以及凝胶周围电解质溶液中的阴阳离子在电场作用下定向移动,而聚阴离子在聚合物网络上保持不动,各离子在凝胶内

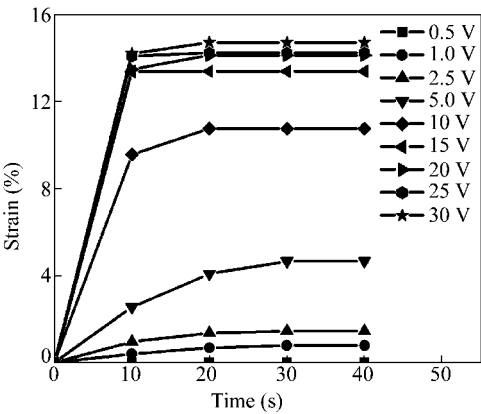


Fig. 4 Bending kinetic curves of PVSX hydrogel under different voltages in 0.2 mol/L NaCl solution (pH = 7.04)

部由于迁移的速率不同而产生离子的浓度梯度,即凝胶面向电场正负极两侧的离子浓度不同,从而在凝胶的两侧产生一个渗透压差,正是这个渗透压差使得凝胶发生弯曲变形。对聚阴离子 PVSX 水凝胶而言,施加电场后其正极侧的渗透压升高而负极侧的渗透压降低,且正极侧的渗透压大于

负极侧的渗透压,因此正极侧的凝胶溶胀,负极侧的凝胶收缩,使凝胶弯向负极. 电场强度的增加提高了凝胶内部固定电荷的反离子向凝胶外的迁移速率,从而使得凝胶面向正负极两侧的渗透压差增大,结果使得凝胶偏转速度加快,弯曲偏转和应变增大.

2.4.2 离子强度对 PVS_K 水凝胶电机机械化学行为的影响 图 5 为在 10 V 电压下,PVS_K 水凝胶在 pH 为 7.04,不同离子强度的 NaCl 溶液中的弯曲动力学曲线. 图 6 为在不同的电压下,离子强度对 PVS_K 水凝胶平衡应变的影响曲线. 由图可知,该水凝胶的弯曲速度和平衡应变并不是随着离子强度的增加而单调递增,而是存在一个阈值离子强度 0.1. 当溶液离子强度小于 0.1 时,凝胶的弯曲速度和平衡应变随离子强度的增加而增加;当溶液离子强度大于 0.1 时,凝胶的弯曲速度和平衡应变又随着离子强度的增加而减小. 这主要是因为随着溶液离子强度的增加,凝胶的吸水率下降,体积缩小,导致凝胶内电荷密度的增加,其弯曲速度和平衡应变增大,然而,当离子强度超过临界值时,随着离子强度的增加,凝胶体积的缩小,使得凝胶的机械强度增大,其弯曲速度和平衡应变减小.

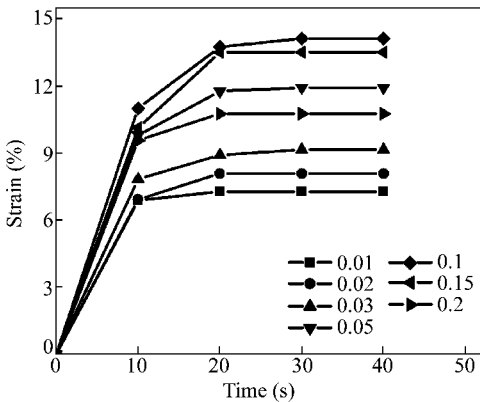


Fig. 5 Bending kinetic curves of PVS_K hydrogel under 10 V voltage in NaCl solution of different ionic strength (pH = 7.04)

2.4.3 pH 对 PVS_K 水凝胶电机机械化学行为的影响 图 7 为在外加电压为 5 V,NaCl 溶液离子强度为 0.1 时,pH 对 PVS_K 水凝胶平衡应变的影响曲线. 由图可见,一定离子强度下,PVS_K 水凝胶在 NaCl 溶液 pH 从 2.08 ~ 10.53 的范围内其平衡应变基本不受溶液 pH 的影响.

这是由于 PVS_K 水凝胶高分子网络中存在的 -OSO₃K 基团在溶液 pH 值较大范围内是完全解

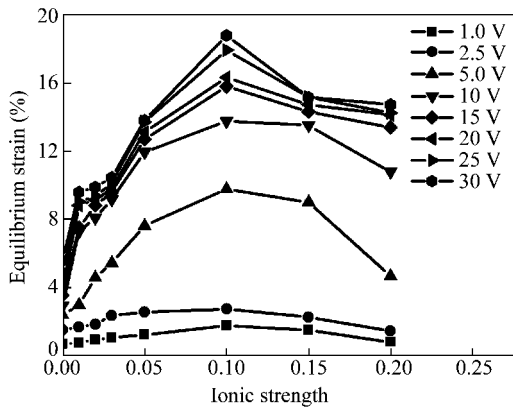


Fig. 6 Effect of ionic strength of NaCl solution (pH = 7.04) on the equilibrium strain of PVS_K hydrogel under different voltages

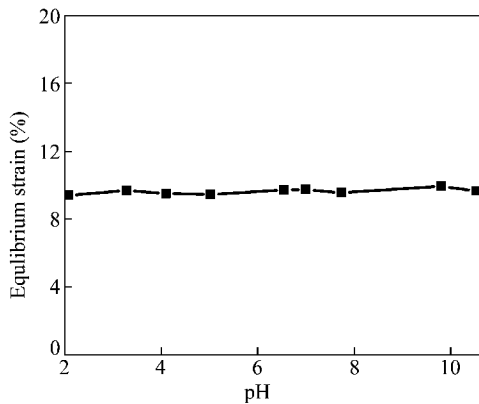


Fig. 7 Effect of pH of NaCl solution (ionic strength = 0.1) on the equilibrium strain of PVS_K hydrogel at 5 V voltage

离的,溶液 pH 的改变不影响其凝胶内的电荷密度,使得其电刺激响应行为在 pH 较大的范围内不受溶液 pH 的影响,相对于传统的聚弱电解质水凝胶其解离度易受环境影响,其在电场下的刺激响应行为难以定量考察等缺点而言,该电场驱动水凝胶在微机械、机器人用执行元件等高新领域有着更广泛的应用价值.

2.4.4 凝胶运动的可逆性研究 PVS_K 水凝胶在直流电场作用下向负极弯曲,撤掉电场后凝胶又会反向弯曲至恢复原状,但其反向弯曲的恢复速度较慢. 而在循环电场作用下,改变电场方向后凝胶立即反向弯曲,未见滞后现象. 图 8 为在离子强度分别为 0.1、0.05,pH 为 7.04 的 NaCl 溶液中,5 ~ 5 V 的循环电场作用下(电场每 40 s 反向)的运动情况,由图可见其电刺激响应行为具有良好的可逆性和重现性.

综上所述,通过硫酸酯化的方法,在交联聚乙烯醇高分子网络中引入可解离的 -OSO₃K 基团,

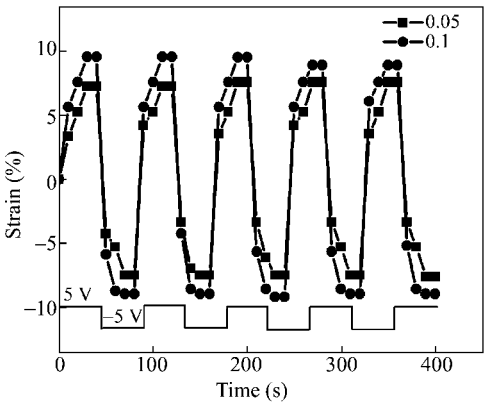


Fig. 8 Response of bending of the PVSK hydrogel under a cyclically varying electric field from 5 V to -5 V every 40 s (ionic strength = 0.1, 0.05, pH = 7.04)

制得的 PVSK 水凝胶作为一种聚阴离子强电解质水凝胶,其平衡溶胀比在 pH 2.39 ~ 10.83 范围内基本不受溶液 pH 的影响,且该水凝胶具有良好的机械强度和电机化学行为,其电机化学行为受外加电场、溶液离子强度的影响,在 pH 2.08 ~ 10.53 范围内基本不受溶液 pH 的影响,其弯曲应变可通过外加电场和溶液离子强度来人为进行调控.随着电场强度的增加,PVSK 水凝胶的弯曲速度、最大弯曲偏转和应变增大.存在阈值离子强度(0.1),使该水凝胶的弯曲速度、最大弯曲偏转和应变出现临界最大值;在循环电场作用下,PVSK 水凝胶的电机化学行为具有良好的可逆性.

REFERENCES

1 Tanaka T, Nishio I, Sun S T, Ueno-Nishio S. *Science*, 1982, 218 467 ~ 469

2 Kim S J, Lee K J, Kim S I, Lee Y M, Chung T D. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89 2301 ~ 2305

3 Kim S J, Kim H I, Shin S R, Kim S I. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92 915 ~ 919

4 Liu G Q, Zhao X P. *J Macromolecular Sci*, 2006, A43 (2) 345 ~ 354

5 Osada Y, Okuzaki H, Hori H. *Nature*, 1992, 355 242 ~ 244

6 Shiga T. *Adv Polym Sci*, 1997, 134 133 ~ 163

7 Murdan S. *Journal of Controlled Release*, 2003, 92 1 ~ 17

8 James V L. *Poptronics*, 2002, 3 (3) 29 ~ 33

9 Shi B C, Kim S S, Ko J K, Jegal J, Lee B M. *Eur Polym J*, 2003, 39 579 ~ 584

10 Shiga T, Hirose Y, Kurauchi T. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44 249 ~ 253

11 Kim S J, Yoon S G, Lee Y M, Kim H C, Kim S I. *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, 19 531 ~ 536

12 Osada Y, Kishi R, Hasebe M. *J Polym Sci, Part C*, 1987, 25 481 ~ 485

13 Hu Fang (胡芳), Tian Zhenran (田振然), Xie Laisu (谢来苏), Qian Liying (钱丽颖), Huang Yinggang (黄应刚), He Beihai (何北海). *Paper Science & Technology (造纸科学与技术)*, 2002, 2 (21) 21 ~ 26

14 Liu Genqi (刘根起), Zhao Xiaopeng (赵晓鹏), Tang Tao (唐韬). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (3) 398 ~ 402

15 Kim S J, Lee C K, Kim S I. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92 1731 ~ 1736

16 Yin Y I, Yao K D, Cheng G X, Ma J B. *Polym Int*, 1999, 48 429 ~ 432

17 Muniz E C, Geuskens G. *Journal of Material Science: Material in Medicine*, 2001, 12 879 ~ 881

18 Shiga T, Kurauchi T. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39 (11&12) 2305 ~ 2320

STUDIES ON THE ELECTROMECHANOCHEMICAL BEHAVIOR OF POLYVINYL
SULFATE POTASSIUM HYDROGELS

JING Weiwei, LIU Genqi, CHENG Yongqing, LÜ Ling

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi 'an 710072)

Abstract A novel electroresponse intelligent hydrogel of crosslinked polyvinyl sulfate potassium (PVSK) was prepared by the sulfating reaction of crosslinked polyvinylalcohol, and the effect of the ionic strength and pH on the swelling ratio at equilibrium, mechanical properties and electromechanochemical behavior of the PVSK hydrogel were studied. The experimental results indicated that the swelling ratios at equilibrium of PVSK hydrogels decreased with increasing the ionic strength of NaCl solutions and were almost invariable in the pH range of 2.39 ~ 10.83. The PVSK hydrogels swollen in NaCl solutions of different pH and ionic strength presented excellent mechanical properties. The PVSK hydrogel bended toward the cathode under non-contact D. C. electric field in NaCl aqueous solutions, the bending speed and bending strain of the PVSK hydrogel increased with increasing the applied voltage and were almost invariable in the pH range of 2.08 ~ 10.53. The electroresponsive behavior of the PVSK hydrogel was also affected by the electrolyte concentration of the external NaCl solution, and there was a critical ionic strength of 0.1 at which its bending speed and equilibrium strain reached their maximum values. Under a cyclically varying electric field the hydrogel exhibited a good reversible electromechanochemical behavior.

Key words PVSK hydrogel, Swelling, Electromechanochemical, Bending, Ionic strength