•研究论文•

大孔 PAMPS/PVA 半互穿网络型水凝胶的制备及其性能研究

袁丛辉"林松柏*,a,b 柯爱茹"刘博"全志龙"

("华侨大学材料科学与工程学院 泉州 362021) (⁶黎明职业大学 泉州 362000)

摘要 以 PEG6000 为成孔剂, 合成了大孔聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)/聚乙烯醇半互穿网络型(s-IPN)水凝胶. 红外分 析表明, PVA 与 PAMPS 之间形成了较强的氢键, 使得 PVA 分子上的 C一O 伸缩振动吸收峰移向了低波数处. X 射线衍 射分析发现, 当 PVA 用量较高时, 由于部分的 PVA 结晶, 使得凝胶的半互穿网络结构不均匀. 电镜分析结果表明, 没 有使用成孔剂的凝胶表面成褶皱形, 不存在任何孔洞结构; 而以 PEG6000 为成孔剂的凝胶表面存在相互贯穿的大孔结 构. 研究了该水凝胶的溶胀性能, 结果表明, 该水凝胶的平衡溶胀度在 116 至 320 之间; 而成孔剂 PEG6000 的加入能较 大幅度提高凝胶的溶胀速率, 凝胶在 240 min 之内就能达到溶胀平衡. 对凝胶抗压缩性能的研究表明, 当 PVA 用量为 9.1% (w)时, 凝胶的抗压缩强度最大, 可达 12.0 MPa; 而成孔剂的加入会在一定程度削弱凝胶的抗压缩强度. 该凝胶具 有较好的电场敏感性, 研究发现, 将吸去离子水达到溶胀平衡的凝胶放入施加有电场的 0.2 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中时, 凝 胶迅速偏向阳极. 而 PVA 和成孔剂 PGE6000 的用量均对凝胶的偏转速度以及最大偏转角存在较大的影响. **关键词** 水凝胶; 半互穿网络; 抗压缩性能; 电场敏感性

Preparation and Property Characterization of Macroporous PAMPS/PVA S-IPN Hydrogels

Yuan, Conghui^a Lin, Songbai^{*,a,b} Ke, Airu^a Liu, Bo^a Quan, Zhilong^a (^a College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021) (^b Liming Vocational University, Quanzhou 362000)

Abstract Semi-interpenetrating polymer network (s-IPN) hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) (PVA), and poly(2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid) (PAMPS) were prepared by radical polymerization using PEG6000 as pore-forming agent during the reaction process. Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy was used to confirm the chemical structure of the s-IPN hydrogels, in which the peak of C—O stretching flows to low wave numbers. This was attributed to the formation of strong hydrogen bond between PVA and PAMPS. The crystallinity properties of s-IPN hydrogels were investigated by X-ray diffraction spectrography (XRD). The results show that the s-IPN structure of the hydrogels becomes inhomogeneous when the dosage of PVA is high because of the crystallization of PVA. SEM macrographs revealed that a macroporous structure was formed with the addition of pore-forming agent PEG6000. The swelling properties of the s-IPN hydrogels were studied, showing that the equilibrium swelling ratio of the s-IPN hydrogels ranges from 116 to 320. The swelling speed of the s-IPN hydrogels increased significantly with the addition of PEG6000, and the hydrogel could reach its equilibrium swelling ratio within 240 min. Stress strength of the s-IPN hydrogels was also studied, showing that when the content of PVA was 9.1% (*w*), the hydrogel reached its maximum stress strength (12.0 MPa). However the stress strength of the hydrogels de-

* E-mail: sblin@hqu.edu.cn; Tel.: 0595-22900075
 Received September 24, 2008; revised February 14, 2009; accepted April 2, 2009.
 福建省自然科学基金(No. E0510024)、福建省青年创新(No. 2006F3081)、泉州市技术研究与开发项(No. 2007G11)资助项目.

creased with increasing the dosage of PEG. This s-IPN hydrogel exhibits significant electrical sensitivity, when a piece of deionized water swollen hydrogel was placed in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution under an applied voltage, the hydrogel bent toward the anode quickly. Further investigation shows that both the bending speed and the maximum bending angle of the s-IPN hydrogels were influenced by the dosage of PVA and PEG. **Keywords** hydrogel; semi-interpenetrating polymer network; stress strength; electrical sensitivity

1965年, Hamlen 等^[1]将聚乙烯醇-聚丙烯酸凝胶放 在施加有电场的 NaCl 溶液中,首次发现了凝胶在电场 中的形变现象,由此揭开了人们对电场敏感性水凝胶的 研究序幕.水凝胶的电敏感性是指凝胶随外加直流电场 的变化而发生的体积转变现象.电场敏感水凝胶一般含 可离子化基团,其溶胀易受电场影响.在此类凝胶中, 聚离子基团的抗衡离子在电场中迁移,凝胶网络内外离 子浓度以及 pH 的变化引起渗透压的变化,导致凝胶体 积或形状改变^[2].

20世纪80年代初, Tanaka 等^[3]研究了高分子水凝胶 在电场刺激下的体积相变现象并尝试用 Flory 和 Huggins 的场理论进行解释, 促进了电场驱动高分子凝 胶的研究和发展. Shiga 等^[4]制备了聚(丙烯酸-co-丙烯酰 胺)水凝胶, 发现它在电场中改变环境 NaOH 的浓度可 以引起弯曲形变, 并用 Flory 渗透压理论进行了解释. Yannas 和 Grodzinsky^[5]将胶原纤维放入电解质溶液中, 研究了外加电场刺激下胶原纤维的形变行为. Osada 等^[6] 报道了聚 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸在十二烷基吡啶氯 盐溶液中受电场诱导弯曲并运动的现象, 其运动速度可 达 25 cm•min⁻¹. Irie^[7]制备了包含三苯甲烷无色母体衍 生物的聚丙烯酰胺电场敏感和光敏感的复合凝胶. Hirotsu^[8]还研究了离子化的柱状凝胶在直流电场和交流电 场的刺激下发生的体积相变. 国内也有研究人员对 PVA/PAAc 水凝胶的电刺激响应性进行过研究^[9,10].

由于电场容易施加和调控,因此,电场敏感性水凝 胶有着广泛的应用前景.可将其设计为柔性电机械化学 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^[11~20].电场敏感性水 凝胶的这些应用领域均要求凝胶应同时具备一定的强 度和较快的响应速度.因此,如何制备力学性能优越且 响应速度快的水凝胶已经成为了电场敏感性水凝胶研 究中的一个急需解决的问题.

我们以 PEG 为成孔剂, 采用自由基溶液聚合法, 合成了聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)/聚乙烯醇(PAMPS/ PVA)半互穿网络型水凝胶.测定了该凝胶的抗压缩性能, 并且研究了凝胶强度以及 PEG 用量对凝胶电场响应性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS), 化学纯, 山东 寿光联盟精细化工有限公司; 聚乙烯醇 124 (PVA), 聚 合度 2400~2500, 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, 国药集团 化学试剂有限公司; 过硫酸钾(K₂S₂O₈), 分析纯, 广东 西陇化工厂; 氯化钠(NaCl), 分析纯, 广东西陇化工厂. 聚乙二醇 6000 (PEG6000), 化学纯, 国药集团化学试剂 有限公司.

1.2 大孔 PAMPS/PVA 半互穿网络型水凝胶的制备

大孔PAMPS/PVA半互穿网络型水凝胶的制备配方 见表 1.

表1 制备 s-IPN 水凝胶的原料用量

Table 1 Feed composition for preparation of s-IPN hydrogels					
Sample code	AMPS/	PVA/	PEG6000/	MBA/	$K_2S_2O_8\!/$
	g	g	g	g	g
Gel1	10.0	0.2	0	0.2	0.1
Gel2	10.0	0.6	0	0.2	0.1
Gel3	10.0	1.0	0	0.2	0.1
Gel4	10.0	1.4	0	0.2	0.1
Gel5	10.0	1.0	0.5	02	0.1
Gel6	10.0	1.0	1.0	0.2	0.1
Gel7	10.0	1.0	1.5	0.2	0.1
Gel8	10.0	1.0	2.0	0.2	0.1

按表 1 配比,将一定量的 PVA 加入装有搅拌器的 250 mL 三颈瓶中,加入一定量的蒸馏水,在 80 ℃下搅拌,使 PVA 完全溶解.称取一定量的 AMPS 和 PEG 加入到 100 mL 的烧杯中,用一定量的蒸馏水将其溶解.将烧杯中的溶液加入到三颈瓶中.通氮排氧 30 min,向三颈瓶中加入一定量的 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺及过硫酸钾.在 60 ℃的恒温水浴中反应 4 h,得到透明凝胶.将产物放在蒸馏水中浸泡 7 d,每隔一段时间换一次水,充分洗去凝胶中的 PEG、未反应的单体及其它杂质,烘干得大孔 PAMPS/PVA 半互穿网络型水凝胶. PAMPS 以及 PVA 的化学结构式如图 1.







1.3 水凝胶的红外分析

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测试.

1.4 X射线衍射分析

采用德国 D8 Advanced X 射线衍射仪进行测试, 样 品为粉末状, 室温下测试, 扫描范围 5°~45°, 扫描速度 4 (°)•min⁻¹.

1.5 凝胶表面形貌分析

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

1.6 凝胶溶胀速率的测定

将干凝胶切成约 2 mm×2 mm×1 mm 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:

$$SR = (W_t - W_d)/W_d \tag{1}$$

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.

1.7 凝胶抗压缩强度的测定

由于吸水后的凝胶的抗压缩力学性能与橡胶接近, 因此用橡胶的压阻实验来表征凝胶的抗压缩强度.将干 凝胶放入去离子水中,控制吸水时间以得到溶胀度相同 的水凝胶,然后将凝胶放入密闭容器中,在 30 ℃的环 境下放置 4 h,使凝胶溶胀均匀,凝胶的溶胀度由 Eq. 1 计算.将凝胶切成 10 mm×10 mm×10 mm 的正方体, 在 CMT-6104型万能力学测试仪上进行凝胶的橡胶压阻 性能测试,压缩速度为 1 mm•min⁻¹,直至凝胶破裂.凝 胶的抗压缩强度(stress strength)由以下公式(Eq. 2)计算:

SS = F/S

(2)

其中F为试样截面受到的力,S为试样的截面积.

1.8 凝胶的电场敏感性测定

将吸去离子水饱和的凝胶切成长 20 mm×4 mm×2 mm 的凝胶片,然后放入底面装有量角器的玻璃槽中,

槽中装满 0.2 mol•L⁻¹ NaCl 溶液. 凝胶一端固定, 另一端可以自由移动. 在两电极上加上一定的电压, 两极间的距离为 45 mm. 每隔一定时间测量凝胶偏转的角度, 凝胶偏向阳极时, 角度取正值; 凝胶偏向阴极时, 角度取负值^[21].

2 结果与讨论

2.1 红外图谱分析

图2是PAMPS/PVA半互穿网络型水凝胶以及PVA 的红外图谱.从图中可以看出,s-IPN 水凝胶包含了 AMPS在1218 cm⁻¹ (S=O对称伸缩振动)处的特征吸收 峰和PVA在1420 cm⁻¹ (CH₂弯曲振动)处的特征吸收峰, 而在1600 cm⁻¹附近不存在C=C对称伸缩振动吸收峰. 比较 PVA 以及 s-IPN 的红外图谱可以发现, PVA 上的 C 一O 伸缩振动峰从 1098 cm⁻¹移到了较低波数 1040 cm⁻¹处.这主要是因为PVA与PAMPS之间形成了较强 的氢键.通过以上分析可知,已经成功制备了 PAMPS/ PVA 半互穿网络型水凝胶.



图 2 PVA 以及 PAMPS/PVA s-IPN 水凝胶的红外图谱 Figure 2 FT-IR spectra of PVA and PAMPS/PVA s-IPN hydrogels

2.2 X射线衍射分析

PVA极易结晶,其XRD图谱在2θ=20°左右存在一 个强的吸收峰,而聚 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (PAMPS)是不结晶交联网状型聚合物.由图3可知,PVA 用量为0.6g的Gel2不存在任何结晶峰;而PVA用量为 1.0g的Gel3以及PVA用量为1.4g的Gel4在2θ=20° 处有比较弥散的吸收峰;另外从图3中可以看出,随着 样品中 PVA用量的增加,吸收峰变强.上述结果表明, 当PVA用量较少时,PVA是均匀穿插于PAMPS网络中 的,没有结晶,样品能形成较好的s-IPN结构;但随着



图 3 PVA 以及 s-IPN 水凝胶的 X 射线衍射图谱 Figure 3 X-ray diffraction spectrogram of PVA and s-IPN hydrogels with different content of PVA

PVA 用量的增加, 部分的 PVA 没有均匀地穿插于聚合物网络中, 从而有结晶的产生. 并且 PVA 用量越高, 结晶度越高.

2.3 凝胶表面形貌

图 4a, 4b 分别是不加 PEG6000 的 Gel4 以及 PEG 用量为 1.5 g 的 Gel7 的电镜图. 从图中可以看出, Gel4 表面比较致密,只有冷冻干燥后形成的褶皱,没有大孔结构.而 Gel7 表面有明显的大孔结构,并且这些孔洞成互穿型.由此可以认为,成孔剂 PEG 的加入能够使得凝胶形成大孔结构.



图 4 s-IPN 水凝胶的电镜图

Figure 4 SEM photographs of s-IPN hydrogels with or without PEG

2.4 凝胶的溶胀行为

PVA用量对凝胶溶胀性能的影响如图 5 所示.由图可知,凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀度均随着 PVA 用量的增加而下降,并且这种下降并不是均匀的,PVA 用量大于 0.6 g的凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀度明显小于 PVA 用量小于 0.6 g的凝胶.由于 PVA 分子链段上的 OH 的亲水性明显小于 PAMPS 分子链段上的 SO₃H,并且 PVA 分子链段上无可电解的基团.因此,随着 PVA 用量的增加,凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀度均减小.另外,当凝胶中 PVA 用量过高时,凝胶中的 PVA 由于不能均匀地穿插于聚合物网络中而形成结晶(这从 XRD 图中已经得到了证实).结晶部分的 PVA 的溶胀速率以及溶胀度将明显降低,而且微晶部分的 PVA 能起到物理交联点的作用,进一步阻碍了凝胶的溶胀.因此,当 PVA 用量大于 0.6 g 时,凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀度均有较大幅度的下降.



图 5 不同 PVA 用量 s-IPN 水凝胶的溶胀动力学曲线 Figure 5 The swelling kinetics of s-IPN hydrogels with different content of PVA

图 6 表示的是成孔剂 PEG6000 用量对凝胶溶胀性 能的影响. 从图中可以看出, 当PEG6000 用量小于2.0 g 时,凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀度均随着 PEG6000 用量的增加而升高;而 PEG6000 用量为2.0 g的 Gel8 的 平衡溶胀度反而出现了一定程度的下降. 由电镜图可以 看出, PEG6000 的加入使得凝胶形成了大孔结构,这种 结构能够增大凝胶与水的接触面积以及凝胶内部可保 存水的体积. 因此,凝胶的溶胀速率以及平衡溶胀度均 随着 PEG6000 用量的增加而升高. 当 PEG6000 用量过 多时,可能是由于聚合体系黏度的上升使得凝胶成胶性 能下降,导致了凝胶平衡溶胀度的下降. 比较图 6 和图 5 可以发现,不加成孔剂的凝胶可在 240 min 之内达到 溶胀平衡. 可以认为,成孔剂 PEG6000 的加入,较大





幅度地提升了凝胶的溶胀速率.

2.5 抗压缩性能

由于凝胶的抗压缩性能不仅受凝胶组成的影响,还 与凝胶的溶胀度有着密切的关系.因此,在讨论凝胶抗 压缩性能与凝胶组成的关系时,统一将凝胶溶胀到 100 倍.

PVA 用量对凝胶抗压缩性能的影响如图7所示.从 图中可看出, PVA 用量较低的 Gell 和 Gel2 抗压缩强度 相近,但Gel2的压缩应变却明显大于Gel1.PVA用量较 高的 Gel3 和 Gel4 抗压缩强度明显大于 Gel1 和 Gel2, 而 压缩应变与 Gel2 相比则有较大幅度的下降. 由于 PVA 分子是线型的,因此少量 PVA 的加入会增加凝胶网络 的松弛运动,降低凝胶的刚性,提高凝胶的韧性,所以 凝胶压缩应变在 PVA 含量较低时有明显的增加^[22]. 当 PVA 用量达到 1.0 g 时,凝胶中的 PVA 会形成少量的结 晶,这些晶体的体积较小,在凝胶中能起到物理交联点 的作用,从而进一步提高了凝胶的抗压缩强度,然而压 缩应变却降低了. 当 PVA 用量达到 1.4 g 时, 凝胶内部 出现了较大的结晶,由于结晶部分的 PVA 的溶胀度以 及溶胀速率均小于周围的凝胶,因此,结晶部分的 PVA 在凝胶的溶胀过程中成为应力集中点,而使得凝胶内部 出现裂纹. 最终导致了凝胶的抗压缩强度以及压缩应变 均有一定程度的下降.

图 8 表示的是成孔剂 PEG6000 用量对凝胶强度的 影响.随着 PEG6000 用量的增加,凝胶的抗压缩强度逐 渐下降;而凝胶的压缩应变则是先升高再下降.这主要 是因为成孔剂的加入使得凝胶内部形成了大孔结构,这 种结构减少了凝胶单位体积内的分子链段,从而削弱了 凝胶的抗压缩强度.另外,凝胶内部一定孔洞的存在, 能增加凝胶内部可压缩的空间,从而使得凝胶的压缩应



图 7 不同 PVA 用量 s-IPN 水凝胶的抗压缩性能 Figure 7 Influence of content of PVA on stress strength of s-IPN hydrogels



图 8 PEG 用量对 s-IPN 水凝胶抗压缩性能的影响 Figure 8 The stress strength of s-IPN hydrogels with different dosage of PEG

变增加;但过多孔洞的存在,凝胶强度太小,较小压力 下凝胶就会遭到破坏,反而会导致凝胶压缩应变的下 降.

2.6 凝胶的电场敏感性

当将吸去离子水达到平衡的 s-IPN 水凝胶放入施加 有电场的 0.2 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中后,凝胶迅速偏向阳 极.这跟一些报道认为的聚阴离子凝胶在电场作用下偏 向阴极而聚阳离子凝胶偏向阳极是不同的^[2-8].这可能 是因为,本实验使用的 NaCl 溶液浓度较高,高于凝胶 内部聚离子的浓度.在电场的作用下,凝胶收缩,但是 由于离子浓度梯度的存在,靠近阳极部分的凝胶收缩速 率大于靠近阴极部分凝胶的收缩速率,从而使得凝胶偏 向阳极^[21].图 9 表示的是 PVA 用量对凝胶电场敏感性 的影响.从图中可以看出,随着 PVA 用量的增加,凝胶 的偏转速度以及最大偏转角均减小.这主要是因为 PVA 不仅能提高凝胶的强度,而且能降低凝胶的导电



图 9 PVA 用量对 s-IPN 水凝胶电偏转性能的影响(电压 U= 30 V)

Figure 9 Influence of content of PVA on bending behavior of hydrogels with an applied voltage of 30 V

能力,从而使得凝胶的电场敏感性下降.

提高敏感性水凝胶响应速率的一个重要方法是在 凝胶内部以及表面形成孔洞结构. 以 PEG6000 作为成 孔剂,能够在凝胶内部以及表面形成相互贯穿的大孔结 构,从而较大幅度地提高凝胶的响应速率^[23].对于电场 敏感性水凝胶, 其响应速度的快慢, 可用凝胶在电场作 用下,偏转达到最大角度所需要的时间来衡量.成孔剂 PEG6000的用量对凝胶电场敏感性的影响如图 10 所示. 由图可知,凝胶的偏转速度以及最大偏转角均随着 PEG6000 用量的增加而升高. 对比图 10 和图 9 可以发 现, 未加入成孔剂的凝胶需要 6.0 min 才能达到最大偏 转角,而加入了成孔剂的凝胶的电偏转速度明显增加, 3.0 min 之内即可达到最大偏转角. 这主要是因为, 一方 面、PEG6000 能使得凝胶内部出现大孔结构,导致凝胶 表面及内部疏松, 增加了凝胶的吸水和失水速率, 提高 了凝胶内部可移动离子的迁移速率,从而提高了凝胶的 电场响应速度, PEG6000 用量越多, 凝胶内部及表面孔 洞越多,凝胶的响应速率也就越大;另一方面,形成的 孔洞结构降低了凝胶的强度,导致了凝胶偏转速度增 加,同样提高了凝胶的电场响应速度.

图 11 表示的是电压对 Gel8 电场敏感性的影响.随着施加电压的升高,凝胶的偏转速率以及最大偏转角度均增加.由于凝胶的偏转是在电场的驱动下进行的,因此较高的电压能使得体系离子迁移速率以及离子浓度梯度增加,最终导致凝胶的偏转速率以及最大偏转角度增加.

3 结论

利用互穿网络技术,以PEG6000为成孔剂,制备了



图 10 成孔剂 PEG 用量对 s-IPN 水凝胶电场敏感性的影响(电 压 U=30 V)

Figure 10 Effect of the dosage of PEG on electrical sensitivity of s-IPN hydrogels with an applied voltage of 30 V



图 11 电压对 Gel8 s-IPN 水凝胶电场敏感性的影响 Figure 11 The bending behavior of Gel8 as a function of applied voltage

大孔 PAMPS/PVA 半互穿网络型水凝胶. 红外分析表明, s-IPN 水凝胶中 PVA 上的 C—O 伸缩振动吸收峰从 1098 cm⁻¹ 移向了 1040 cm⁻¹ 处,这主要是由于 PVA 与 PAMPS 之间形成了较强的氢键. XRD 分析表明当 PVA 用量较低时, PVA 能均匀地穿插于凝胶网络中,形成完 整的 s-IPN 结构,当 PVA 用量过高时,部分 PVA 出现 结晶. SEM 分析发现,成孔剂 PEG6000 能使凝胶形成互 穿型的大孔结构. 该 s-IPN 水凝胶具有良好的机械性能, 在溶胀度为 100 的条件下,最大抗压缩强度可达 12.0 MPa. 当凝胶放入施加有电场的 0.2 mol/L NaCl 溶液中 时,凝胶迅速向阳极偏转. 并且凝胶的偏转速度以及最 大偏转角均随着 PEG 用量的增加而增加,即凝胶内部 孔洞越多,凝胶的响应速度越快.

References

1 Hamlen, R. P.; Kent, C. E.; ShaferS, N. Nature 1965, 206,

1149.

- 2 Sen, M.; Güven, O. Radiat. Phys. Chem. 1999, 55, 113.
- 3 Tanaka, T.; Nishio, I.; Sund, S. T.; Ueno-Nishio, S. Science 1982, 218, 467.
- 4 Shiga, T.; Kurauchi, T. J. Appl. Polym. Sci. 1990, 39, 2305.
- 5 Yannas, I. V.; Grodzinsky, A. J. J. Mechanochem. Cell Motility 1973, (2), 113.
- 6 Osada, Y.; Okuzaki, H.; Hori, H. Nature 1992, 355, 242.
- 7 Irie, M. Macromolecules 1986, 19, 2476.
- 8 Hirotsu, S. Jpn. J. Appl. Phys. 1985, 24, 396.
- 9 Fei, J.-Q.; Zhang, Z.-P.; Zhong, L.-L. J. Funct. Polym. 2001, 14(2), 185 (in Chinese).
 (费建齐,张子鹏,仲蕾兰,功能高分子学报, 2001, 14(2), 185.)
- Bai, Y.-P.; Chen, Y.; Yang, R.-J. Polym. Mater. Sci. Eng. 2002, 18(2), 74 (in Chinese). (白渝平,陈莹,杨荣杰,高分子材料科学与工程, 2002, 18(2), 74.)
- 11 Lira, L. M.; Torresi, S. I. C. *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 717.
- 12 Wallmersperger, T.; Kroplin, B.; Gulch, R. W. Mech. Mater. 2004, 36, 411.
- 13 Shahinpoor, M. Smart Mater. Struct. 1994, 3, 367.

- 14 Fragala, A.; Enos, J.; LaConti, A.; Boyack, J. *Electrochim. Acta* 1972, 17, 1507.
- Shoenfeld, N. A.; Grodzinsky, A. J. *Biopolymers* 1980, 19, 241.
- 16 DeRossi, D.; Chiarelli, P.; Buzzigoli, G.; Domenici, C.; Lazzeri, L. Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs 1986, 17, 157.
- 17 Kwon, I. C.; Bae, Y. H.; Kim, S. W. Nature 1991, 354, 291.
- 18 Nanavati, C.; Fernandez, J. M. Science 1993, 259, 963.
- 19 Eisenberg, S. R.; Grodzinsky, A. J. J. Membr. Sci. 1984, 19, 173.
- 20 Osada, Y.; Hasebe, M. Chem. Lett. 1985, 1285.
- 21 Lin, S. B.; Yuan, C. H.; Ke, A. R.; Quan, Z. L. Sens. Actuators, B: Chem. 2008, 134, 281.
- 22 Cai, Y.; Yang, R.-J. Polym. Mater. Sci. Eng. 2007, 24(4), 102 (in Chinese).
 (蔡勇,杨荣杰,高分子材料科学与工程, 2007, 24(4), 102.)
- Zhang, J.-T.; Huang, S.-W.; Wang, L.-L.; Zhuo, R.-X. Chem. Res. Chin. Univ. 2007, 25, 2370 (in Chinese).
 (张建涛,黄世文,汪璐玲,卓仁禧,高等学校化学学报, 2007, 25, 2370.)

(A0809245 Zhao, C.; Dong, H.)