

P(AMPS-co-BMA)水凝胶的电场敏感性及其电刺激响应机理

林松柏^{1,2}, 袁丛辉¹, 张 弦¹, 黄铂扬¹

(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 以离子型单体 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 及非离子型单体甲基丙烯酸丁酯为原料, 偶氮二异丁腈为引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, 通过自由基聚合合成了一系列聚离子浓度不同的聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸-co-甲基丙烯酸丁酯)电场敏感性水凝胶. 研究了其在去离子水及 NaCl 溶液中的溶胀行为. 结果表明, 该水凝胶在去离子水中的平衡溶胀度在 236.4 ~ 298.5 之间, 其溶胀速率随着 AMPS 用量的增加而增加; 并且随着凝胶内部聚离子浓度的增加, 凝胶在 NaCl 溶液中的消溶胀速率及消溶胀度逐渐减小. 凝胶的电刺激响应性能研究结果表明, 在电场存在下, 凝胶在 NaCl 溶液中的溶胀行为与凝胶内部聚离子浓度和溶液中 NaCl 浓度的相对大小有关, 当凝胶内部聚离子浓度大于溶液中 NaCl 浓度时, 凝胶溶胀, 反之则凝胶消溶胀; 而且, 凝胶在电场作用下的偏转行为同样与凝胶内部聚离子浓度和溶液中 NaCl 浓度的相对大小有关, 当凝胶内部聚离子浓度大于溶液中 NaCl 浓度时, 偏向阴极, 反之则凝胶偏向阳极. 另外, 在电场存在下, 凝胶在 NaCl 溶液中的电偏转速度与环境温度密切相关.

关键词 水凝胶; 电场敏感; 聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸-co-甲基丙烯酸丁酯)

中图分类号 O631.2

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)02-0406-07

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, 这种聚合物是由聚电解质高分子构成的, 在直流电场作用下可发生形变, 其响应性与溶液中自由离子在直流电场作用下的定向移动有关. 首先自由离子定向移动会造成凝胶内外离子浓度不均, 产生渗透压变化引起凝胶变形, 其次自由离子定向移动会造成凝胶内不同部位的 pH 值差异, 从而影响凝胶中聚电解质的电离状态, 使凝胶结构发生变化, 造成凝胶变形^[1]. 1965 年, Hamlen 等^[2]首次报道了凝胶的电致形变现象. 20 世纪 80 年代初, Tanaka 等^[3]报道了部分水解的聚丙烯酰胺水凝胶夹在两电极之间, 在 50% 丙酮水溶液中施加电场后, 水凝胶接触阳极的部分发生收缩的现象. Shiga 等^[4]制备了聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)水凝胶, 并发现这种水凝胶在电场中改变环境 NaOH 的浓度可以引起凝胶弯曲形变. Osada 等^[5]报道了聚 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 [Poly(2-acrylamide-2-methylpropane) sulfonic acid] 在十二烷基吡啶氯盐 (*n*-Dodecylpyridinium chloride) 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. Irie 等^[6]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. Horotsu^[7]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. Liu 等^[8]以 CaCl₂ 为交联剂采用浸渍法制备了海藻酸钙水凝胶并研究了其在 NaCl 溶液中的电场敏感性. 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. 利用智能水凝胶在电场作用下的弯曲形变或体积变化, 即可将电能等温地转化为机械能, 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、药物释放系统及膜分离系统等领域^[9~24].

目前电刺激响应性凝胶的响应机理还存在着较大的争议, 不少学者提出了各自的理论模型^[4, 25~27], 如渗透压理论、电机械理论, 半定量理论及 Multi-effect-complingelectric-stimulus (MECe) 模

收稿日期: 2009-04-23.

基金项目: 泉州市优秀人才专项基金(批准号: 08A01)和福建省自然科学基金(批准号: E0510024)资助.

联系人简介: 林松柏, 男, 博士, 教授, 主要从事功能高分子材料和有机-无机杂化材料研究.

E-mail: sblin@hqu.edu.cn; lsb@lmu.edu.cn

型等. 这些理论模型普遍都认为, 聚阴离子在电场作用下偏向阴极, 聚阳离子凝胶偏向阳极, 并未探讨凝胶内部聚离子浓度对凝胶电偏转方向的影响.

本文采用自由基溶液聚合法, 以离子型单体和非离子型单体为原料, 合成了聚离子浓度可调的聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸-co-甲基丙烯酸丁酯) [P(AMPS-co-BMA)] 水凝胶, 分别测定了该凝胶在 NaCl 溶液中有无电场存在下的溶胀行为, 并研究了该共聚型水凝胶在非接触电场下的偏转性能, 探讨了凝胶内部聚离子浓度与凝胶偏转方向之间的内在关系.

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; 甲基丙烯酸丁酯(BMA), 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; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 广东西陇化工厂; 偶氮二异丁腈(AIBN), 化学纯, 上海试剂四赫维化工有限公司; 氯化钠(NaCl), 分析纯, 广东西陇化工厂; 氢氧化钠(NaOH), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 浓盐酸(HCl), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 广东西陇化工厂; 酚酞, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司.

1.2 P(AMPS-co-BMA)水凝胶的制备

取一定量的 AMPS、BMA 及交联剂 MBA(单体总质量的 1%) 加入带有搅拌装置的 250 mL 三颈瓶中, 用一定量的 DMF 溶解. 通氮除氧 30 min, 向三颈瓶中加入一定量的引发剂 AIBN(单体总质量的 2%). 将反应装置密封并置于 65 °C 的恒温水浴中, 反应 4 h, 得半透明凝胶. 产物用蒸馏水浸泡 7 d, 每隔一段时间换一次水, 充分洗去未反应的单体及其它杂质, 烘干, 得 P(AMPS-co-BMA) 水凝胶.

1.3 凝胶溶胀性能的测定

1.3.1 凝胶平衡溶胀度 将干凝胶切成 2 mm × 1 mm × 1 mm 的小片并准确称重, 在 25 °C 的去离子水或 NaCl 溶液中浸泡, 直到凝胶的质量恒定, 即达到溶胀平衡. 平衡溶胀度(ESR)可由 $ESR = (W_e - W_d)/W_d$ 计算, 其中, W_e 为达到溶胀平衡后凝胶的质量, W_d 为干凝胶的质量.

1.3.2 凝胶在去离子水中的溶胀速率 将干凝胶切成 2 mm × 1 mm × 1 mm 的小片并准确称重, 在 25 °C 的去离子水中浸泡, 每隔一定时间取出凝胶, 用滤纸擦干凝胶表面的水分, 称重. 溶胀度(SR)由 $SR = (W_t - W_d)/W_d$ 计算, 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.

1.3.3 凝胶在 NaCl 溶液中的消溶胀速率 将吸去去离子水饱和的凝胶切成 20 mm × 4 mm × 2 mm 的凝胶片, 然后放入 NaCl 溶液中浸泡, 每隔一定时间取出凝胶, 用滤纸擦干凝胶表面的水分, 称重. 凝胶的保水率(WR)由 $WR = (W_t/W_0) \times 100\%$ 计算, 其中 W_0 为在去离子水中达到溶胀平衡的凝胶的质量, W_t 为在 NaCl 溶液中浸泡一定时间后凝胶的质量.

在通电场条件下凝胶在 NaCl 溶液中的消溶胀速率用同样方法测定.

1.4 凝胶内部聚离子浓度的测定

由于 P(AMPS-co-BMA) 水凝胶中聚离子的浓度等于凝胶内部 H^+ 的浓度, 因此本文通过测定凝胶内部 H^+ 的浓度来确定凝胶内聚离子的浓度. 将吸去去离子水饱和的凝胶切成 20 mm × 4 mm × 2 mm 的凝胶条, 然后浸入装有一定量无水乙醇的 10 mL 量筒中, 通过液面的上升计算出凝胶的体积. 将凝胶浸泡在一定体积的 0.02 mol/L NaOH 溶液中 5 h, 待凝胶内 H^+ 被 NaOH 完全中和后, 用配置好的 HCl 溶液(其浓度用 0.02 mol/L NaOH 溶液标定)滴定, 以酚酞为指示剂. 凝胶内聚离子浓度 c_p^- 可由 $c_p^- = (c_{NaOH} \times V_{NaOH} - c_{HCl} \times V_{HCl})/V_p$ 进行计算, 其中, c_{NaOH} 和 V_{NaOH} 分别为 NaOH 溶液的浓度和体积, c_{HCl} 和 V_{HCl} 分别为 HCl 的浓度和体积, V_p 为凝胶的体积.

1.5 凝胶的电场敏感性测定

将吸去去离子水饱和的凝胶切成 20 mm × 4 mm × 2 mm 的凝胶条, 放入底面装有量角器的玻璃槽中, 槽中装满 NaCl 溶液. 凝胶一端固定, 另一端可以自由移动. 在两电极上加一定的电压, 两电极间的距离为 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^[28]. 在不同温度下测量凝胶的电偏转行为, 温度通过超级恒温泵控制.

2 结果与讨论

2.1 凝胶在去离子水中的溶胀性能

表 1 给出了不同凝胶的合成配方及在去离子水中的平衡溶胀度和凝胶内部聚离子的浓度. 5 种不同配比的凝胶的平衡溶胀度在 236.4 ~ 298.5 之间, 而凝胶内聚离子浓度在 0.006 ~ 0.013 mol/L 之间. BMA 用量的增加使凝胶平衡溶胀度和凝胶内部聚离子浓度同时降低, 但由于凝胶的平衡溶胀度降低幅度不大, 从而凝胶内部聚离子浓度随着 BMA 用量的增加而降低.

Table 1 Sample component, equilibrium swelling ratio (ESR) in deionized water and concentration of polyion of hydrogels

Sample	$m(\text{AMPS})/\text{g}$	$m(\text{BMA})/\text{g}$	ESR(g/g)	Concentration of polyion in hydrogel/(mol · L ⁻¹)
Gel1	8.0	2.0	298.5	0.013
Gel2	7.0	3.0	283.4	0.011
Gel3	6.0	4.0	271.8	0.009
Gel4	5.0	5.0	252.7	0.007
Gel5	4.0	6.0	236.4	0.006

图 1 为不同组成的凝胶在去离子水中的溶胀动力学曲线. 由图 1 可以看出, 随着 AMPS 用量的增加, 凝胶的溶胀速率及平衡溶胀度均增加, 但增加幅度不大. 在 P(AMPS-co-BMA) 凝胶中, PAMPS 分子链上的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 是强电解质基团, 因此 AMPS 用量的增加不仅增加了凝胶的亲水性, 而且增加了凝胶内外的渗透压差^[29], 同时, PBMA 分子链上酯基的空间位阻作用能够增加凝胶内部的间隙, 有利于凝胶吸水膨胀^[24]. 这两个因素共同作用, 使凝胶的溶胀速率及平衡溶胀度均随 AMPS 用量的增加而增加, 但增加幅度不明显.

2.2 凝胶在 NaCl 溶液中的消溶胀性能

不同配比的凝胶在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的消溶胀性能见图 2. 对于聚离子型水凝胶, 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^[30]. 因此, 将在去离子水中达到溶胀平衡的 P(AMPS-co-BMA) 水凝胶放入 NaCl 溶液中后, 由于溶液中离子浓度的升高使凝胶外部溶液中的渗透压大于凝胶内部的渗透压, 导致了凝胶的收缩. 另外从图 2 可以看出, 凝胶的消溶胀速率随着凝胶内部聚离子浓度的升高而降低. 这主要是因为凝胶内部聚离子浓度的升高增加了凝胶内部的渗透压, 从而减小了凝胶内外的渗透压差, 使凝胶的消溶胀速率降低.

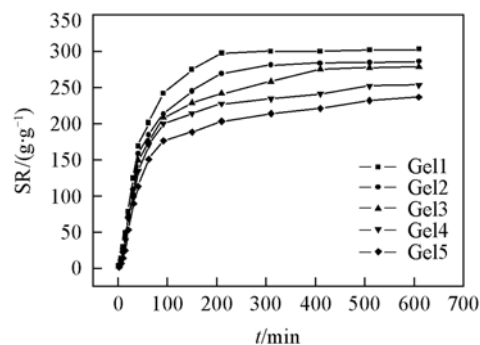


Fig. 1 Swelling kinetics of hydrogels in deionized water

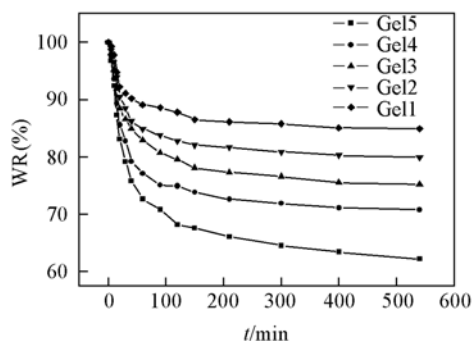


Fig. 2 Deswelling kinetics of hydrogels in 0.01 mol/L NaCl solution

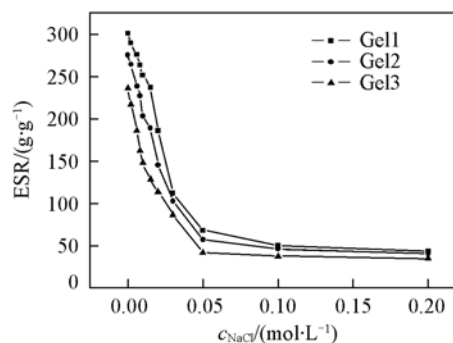


Fig. 3 Influence of concentration of NaCl solution on equilibrium swelling ratio of hydrogels

图3是NaCl溶液浓度对凝胶平衡溶胀度的影响. 当NaCl浓度较低时, 凝胶的平衡溶胀度随NaCl浓度的升高下降幅度较大; 当NaCl浓度大于0.05 mol/L后, 凝胶的平衡溶胀度随着NaCl浓度的升高下降幅度较小. 这是由于溶液中 Na^+ 和 Cl^- 的存在减小了凝胶内外的离子浓度差, 同时减小了凝胶内外的渗透压差, 从而使凝胶的平衡溶胀度降低. 然而当外界离子浓度过高时, 由于Donnan平衡的存在, 溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 向凝胶内部迁移, 反而在一定程度上增加了凝胶内部的渗透压, 从而导致了凝胶在较高浓度NaCl溶液中平衡溶胀度随NaCl浓度的升高下降幅度变小.

2.3 在电场作用下凝胶在NaCl溶液中的溶胀性能

在电场存在下吸去离子水达到平衡的P(AMPS-co-BMA)水凝胶在NaCl溶液中的溶胀性能见图4(A). 由图4可以看出, 在电场存在下凝胶在0.01 mol/L NaCl溶液中的溶胀性能与无电场存在下的溶胀性能明显不同. 无电场存在下, 不同配比的P(AMPS-co-BMA)水凝胶在NaCl溶液中均收缩. 而在电场存在下, 聚离子浓度高于0.01 mol/L的Gel1和Gel2溶胀, 聚离子浓度低于0.01 mol/L的Gel3, Gel4及Gel5收缩. 对于聚离子型水凝胶, 其溶胀度是由以下4种渗透压决定的: (1) 交联网络的橡胶弹性产生的压力; (2) 凝胶分子链段与水相互作用产生的压力; (3) 抗衡离子产生的压力; (4) 混合熵产生的压力^[31]. 其中, (1), (4)渗透压使凝胶收缩, 而(2), (3)渗透压使凝胶溶胀. 当凝胶在去离子水中达到溶胀平衡时, 4种压力也达到了平衡. 将凝胶放入无电场存在下的NaCl溶液中时, 由于外界溶液中离子浓度的升高, 使凝胶内部抗衡离子产生的压力降低, 而其它3种压力基本不受影响, 因此, 凝胶消溶胀. 将凝胶放入电场存在下的NaCl溶液中时, 阴阳离子可能在电场作用下发生迁移, 改变了溶液及凝胶内部离子浓度的分布, 并且凝胶内部聚离子出现定向排列, 降低了凝胶的混合熵, 从而使电场存在下的凝胶在NaCl溶液中的溶胀性能发生改变. 当凝胶内部聚离子浓度高于溶液中NaCl浓度时, 凝胶溶胀; 而当凝胶内部聚离子浓度低于溶液中NaCl浓度时, 凝胶收缩. 从图4(A)还发现, 凝胶在电场中的收缩程度随着BMA用量的增加而增大. 这主要是因为, 一方面BMA用量的增加降低了凝胶的溶胀度, 使凝胶内部聚离子浓度降低; 另一方面PBMA分子为柔性链, BMA用量的增加, 使凝胶网络的柔性增加, 凝胶内部离子更容易移动, 从而增加了凝胶内外的渗透压差. 对比图2与图4可以发现, 在电场条件下, 凝胶重新达到溶胀平衡的速度明显加快, 50 min内即可重新达到溶胀平衡. 这可能是在电场作用下, 体系中各离子的迁移速率加快, 增加了凝胶内外的渗透压差, 从而使凝胶重新达到溶胀平衡的时间明显缩短.

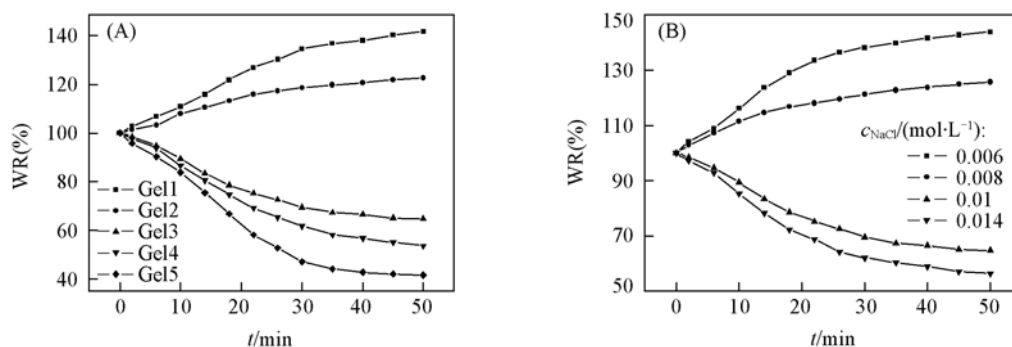


Fig. 4 Swelling properties of hydrogels in 0.01 mol/L NaCl solution(A) and concentration of NaCl solution on the swelling properties of Gel3(B) with an applied voltage of 20 V

为了进一步探讨电场条件下凝胶在NaCl溶液中的溶胀性能, 本文测定了凝胶在不同NaCl浓度溶液中的溶胀性能. 图4(B)给出了电场条件下Gel3溶胀性能与NaCl溶液浓度的关系. 当NaCl浓度大于Gel3内部聚离子浓度时, 凝胶消溶胀; 而当NaCl浓度小于Gel3内部聚离子浓度时, 凝胶溶胀. 综合前面的分析可以认为, 在去离子水中达到溶胀平衡的凝胶放入施加有电场的NaCl溶液后, 当凝胶内部聚离子浓度高于溶液中NaCl浓度时, 凝胶溶胀; 反之则凝胶消溶胀.

Gel3在NaCl溶液中的溶胀性能与电压的关系见图5. 由于Gel3的内部聚离子浓度为0.009 mol/L, 低于溶液中NaCl浓度, 因此凝胶收缩. 另外, 由于电压的升高使体系中离子的迁移速率增加, 造成凝胶内外的离子浓度差增加, 即增加了凝胶内外的渗透压差, 导致凝胶消溶胀速率及消溶胀度均

增加.

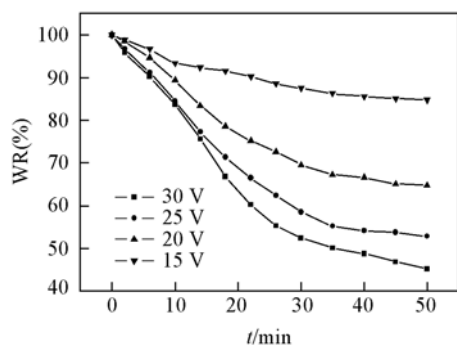


Fig. 5 Deswelling speed of Gel3 hydrogel as a function of applied voltage in 0.01 mol/L NaCl solution

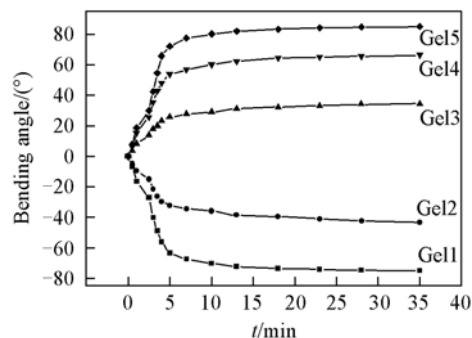


Fig. 6 Influence of gel component on bending behavior of hydrogels in 0.01 mol/L NaCl solution with an applied voltage of 20 V

2.4 凝胶的电场敏感性

当凝胶放入施加电场的 NaCl 溶液中后, 凝胶迅速发生偏转. 从图 6 可以看出, 凝胶的偏转方向并不是单一的. 当凝胶内部聚离子浓度小于 0.01 mol/L 时, 凝胶偏向阳极; 而当外凝胶内部聚离子浓度大于 0.01 mol/L 时, 凝胶偏向阴极. 这与文献[2~8]报道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不同. 这可能是因为, 在电场的作用下, 聚离子浓度小于溶液中 NaCl 浓度的凝胶收缩, 但由于存在离子浓度梯度, 靠近阳极部分凝胶内外离子浓度差大于靠近阴极部分凝胶内外离子浓度差, 使阳极区域凝胶内外的渗透压差大于阴极区域, 并且静电屏蔽作用的增大同样导致凝胶在靠近阳极部分收缩加剧. 因此, 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, 使凝胶偏向阳极; 而聚离子浓度大于溶液中 NaCl 浓度的凝胶则溶胀, 但靠近阳极部分的凝胶溶胀速率大于靠近阴极部分凝胶的溶胀速率, 因此凝胶偏向阴极^[28]. 结合凝胶在电场中的消溶胀性能, 可以认为, 凝胶在电场作用下的偏转方向与凝胶的溶胀行为密切相关. 当凝胶溶胀时, 凝胶偏向阴极; 当凝胶收缩时, 凝胶偏向阳极. 另外从图 7 可以发现, 凝胶内部离子浓度与溶液中 NaCl 浓度相差越大, 则凝胶的偏转速率以及最大偏转角越大. 这是因为凝胶内外离子浓度差越大, 凝胶的溶胀以及消溶胀度越大, 从而使得凝胶越容易偏转, 即凝胶的电场敏感性越强.

图 7 分别表示凝胶在不同 NaCl 浓度溶液中的电刺激响应性能. 由图 7 可以看出, 凝胶由偏向阴极向偏向阳极转变时, 存在一个临界 NaCl 浓度. 而这个浓度与凝胶内部聚离子浓度的大小有关. Gel1 的临界转变浓度在 0.012 ~ 0.016 mol/L 之间; Gel3 的临界转变浓度在 0.008 ~ 0.0012 mol/L 之间; Gel5 的临界转变浓度在 0.005 ~ 0.008 mol/L 之间. 结合前面的分析可以认为, 凝胶在电场下的偏转方向是由凝胶内部聚离子浓度与凝胶外部溶液中 NaCl 浓度的相对大小决定的. 当凝胶内部聚离子浓度大于溶液中 NaCl 浓度时, 凝胶偏向阴极; 当凝胶内部聚离子浓度小于溶液中 NaCl 浓度时, 凝胶偏向阳极.

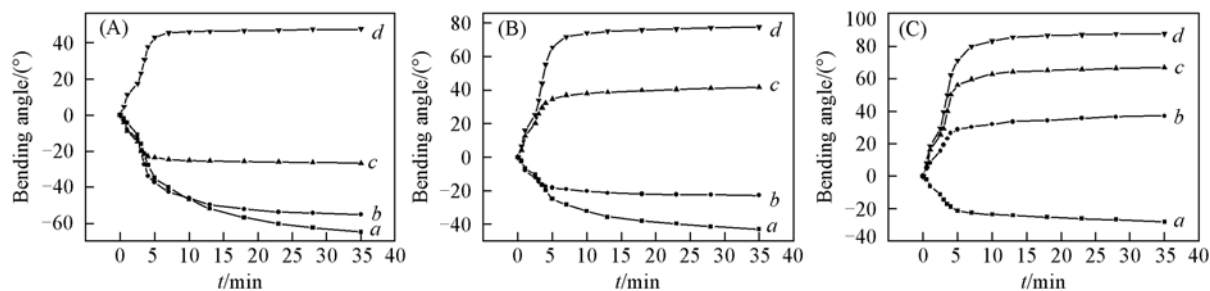


Fig. 7 Bending behavior of Gel1 (A), Gel3 (B), Gel5 (C) hydrogels with different concentrations of NaCl solution with an applied voltage of 20 V

$c_{\text{NaCl}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0.005; b. 0.008; c. 0.012; d. 0.016.

本文还测定了 Gel3 在不同温度下的电偏转行为. 图 8(A) 和 (B) 分别表示 Gel3 在 0.012 和 0.005 mol/L NaCl 溶液中温度对凝胶电偏转行为的影响. 由于 Gel3 凝胶内部聚离子浓度为 0.009 mol/L, 因

此电场作用下 Gel3 在 0.012 mol/L NaCl 溶液中偏向阳极而在 0.005 mol/L NaCl 溶液中偏向阴极(与图 7 的结果一致)。另外,由图 9 可见, Gel3 在 0.012 mol/L NaCl 溶液中的偏转速度随着温度的升高而增加;而 Gel3 在 0.005 mol/L NaCl 溶液中的偏转速度则随着温度的升高而降低。说明该凝胶的电场敏感性不仅受凝胶内外离子浓度差的影响,而且还受温度的影响。P(AMPS-co-BMA)的交联网络由亲水链段 PAMPS 和疏水链段 PBMA 构成,温度升高, PAMPS 链段上的亲水基团与水之间形成的氢键遭到破坏,使网络中疏水链段 PBMA 疏水聚集,这种疏水聚集促使水凝胶排挤出内部的水分子而导致凝胶收缩。当凝胶在处于电场条件的 0.012 mol/L NaCl 溶液中时,由于外部溶液中离子浓度大于凝胶内部聚离子浓度,凝胶同样收缩。这两种因素的协同作用使凝胶的电偏转速度随着温度的升高而增加。而当凝胶处于通电状态下的 0.005 mol/L NaCl 溶液中时,由于外部溶液中离子浓度小于凝胶内部聚离子浓度,凝胶溶胀,与温度升高对凝胶的影响正好相反。因此,温度升高反而阻止了凝胶的溶胀,最终导致

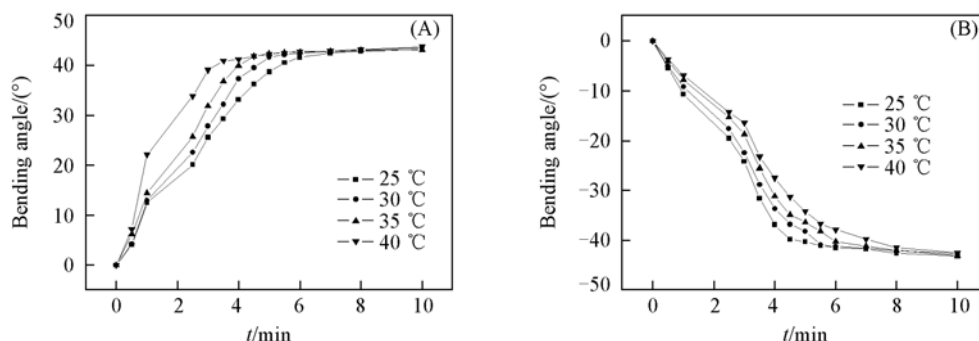


Fig. 8 Bending behavior of Gel3 under different temperatures in NaCl solution with an applied voltage of 20 V

(A) $c_{NaCl} = 0.012 \text{ mol/L}$; (B) $c_{NaCl} = 0.005 \text{ mol/L}$.

凝胶在通电状态下的 0.005 mol/L NaCl 溶液中的电偏转速度随着温度的升高而降低。可以认为,温度对凝胶电场敏感性的影响是通过凝胶内部疏水链段的聚集而实现的;当凝胶内部聚离子浓度低于外部溶液中的离子浓度时,凝胶的电偏转速度随着温度的升高而增加,反之,凝胶的电偏转速度则随着温度的升高而降低。

电压对 Gel3 偏转性能的影响如图 9 所示。随着施加电压的升高,凝胶的偏转速率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。

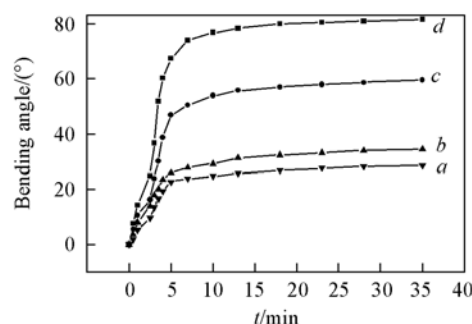


Fig. 9 Effect of applied voltage on the bending behavior of Gel3 in 0.01 mol/L NaCl solution

Voltage/V: a. 15; b. 20; c. 25; d. 30.

参 考 文 献

- [1] Sen M., Güven O.. Radiation Physics and Chemistry[J], 1999, **55**: 113—120
- [2] Hamlen R. P., Kent C. E., Shafer S. N.. Nature[J], 1965, **206**: 1149—1150
- [3] Tanaka T., Nishio I., Sund S., *et al.*. Science[J], 1982, **218**: 467—469
- [4] Shiga T., Kurauchi T.. J. Appl. Polym. Sci. [J], 1990, **39**: 2305—2320
- [5] Osada Y., Okuzaki H., Hori H.. Nature[J], 1992, **355**: 242—244
- [6] Irie M., Kunwathakun D.. Macromolecules[J], 1986, **19**: 2476—2477
- [7] Hirotsu S.. Jpn. J. Appl. Phys. [J], 1985, **24**: 396—398
- [8] LIU Gen-Qi(刘根起), ZHAO Xiao-Peng(赵晓鹏), JING Wei-Wei(靖伟伟), *et al.*. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)[J], 2006, **20**(5): 479—484
- [9] Lira L. M., de Torresi S. I. C.. Electrochem. Commun. [J], 2005, **7**: 717—723
- [10] Supranee K., Siridech B.. European Polymer Journal[J], 2006, **42**: 1609—1616
- [11] Hudson S. M., Gil E. S.. Prog. Polym. Sci. [J], 2004, **29**: 1173—1222

- [12] Galaev I. Y., Mattiasson B. . Trends Biotechnol. [J], 1999, **17**: 335—340
- [13] Jeong B., Gutowska A. . Trends Biotechnol. [J], 2002, **20**: 305—311
- [14] Ying L., Kang E. T., Neoh K. G., *et al.* . Membr. J. Sci. [J], 2004, **243**: 253—262
- [15] Wallmersperger T., Kroplin B., Gulch R. W. . Mater. [J], 2004, **36**: 411—420
- [16] Shahinpoor M. . Smart Mater. Struct. [J], 1994, **3**: 367—372
- [17] Fragala A., Enos J., LaConti A., *et al.* . Electrochim. Acta [J], 1972, **17**: 1507—1522
- [18] Shoenfeld N. A., Grodzinsky A. . J. Biopolymers [J], 1980, **19**: 241—262
- [19] De Rossi D., Chiarelli P., Buzzigoli G., *et al.* . Trans. Am. Soc. Artif. Inter. Organs [J], 1986, **17**: 157—162
- [20] Kwon I. C., Bae Y. H., Kim S. W. . Nature [J], 1991, **354**: 291—293
- [21] Nanavati C., Fernandez J. M. . Science [J], 1993, **259**: 963—965
- [22] Eisenberg S. R., Grodzinsky A. J. . J. Membrane Sci. [J], 1984, **19**: 173—194
- [23] Osada Y., Hasebe M. . Chem. Lett. [J], 1985: 1285—1287
- [24] SHANG Jing(尚婧), CHEN Xin(陈新), SHAO Zheng-Zhong(邵正中). Progress in Chemistry(化学进展) [J], 2007, **19**(9): 1393—1399
- [25] Eisenberg S. R., Grodzinsky A. J. . ASME Journal of Biochemical Engineering [J], 1987, **109**: 79—89
- [26] Doi M., Matsumoto M., Hirose Y. . Macromolecules [J], 1992, **25**: 5504—5511
- [27] Li H., Chen J., Lam K. Y. . Biosensors and Bioelectronics [J], 2007, **22**: 1622—1641
- [28] Lin S. B., Yuan C. H., Ke A. R., *et al.* . Sensors & Actuator: B Chemical [J], 2008, **134**: 281—286
- [29] ZHUO Ren-Xi(卓仁喜), ZHANG Xian-Zheng(张先正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) [J], 1998, **41**(1): 39—43
- [30] JIN Xia-Chao(金霞朝), HUANG Yong-Min(黄永民), ZHOU Yuan(周圆), *et al.* . Acta Polymerica Sinica(高分子学报) [J], 2007, **50**(8): 737—741
- [31] Flory P. J. . Principles of Polymer Chemistry [M], New York: Cornell University Press, 1953

Electric-sensitive Properties and Mechanism of P(AMPS-co-BMA) Hydrogels

LIN Song-Bai^{1,2*}, YUAN Cong-Hui¹, ZHANG Xian¹, HUANG Bo-Yang¹

(1. College of Material Science & Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China;

2. Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China)

Abstract Electric-sensitive hydrogels [P(AMPS-co-BMA)] were prepared by free-radical polymerization with 2-acrylamido-2-methyl propyl sulfonic acid (AMPS) as ionic monomer and (BMA) as non-ionic monomer, using *N,N'*-methylene bisacrylamide as crosslinking agent, azobisisobutyronitrile as initiator and *N,N*-dimethyl formamide as solvent, respectively. The swelling properties of hydrogels in deionized water and in NaCl solution were studied in detail. The results show that the swelling rate of the hydrogels increases with the increasing content of AMPS, and the equilibrium swelling ratio of the hydrogels ranges from 236.4 to 298.5. In addition both the deswelling speed and the deswelling extent of the hydrogels decrease with the increasing concentration of polyion in inside of the hydrogels. Moreover, the electrical sensitivity of the hydrogels was studied. The swelling properties of the hydrogels in NaCl solution with an applied voltage were related to the ionic concentration difference between interior hydrogels and exterior NaCl solution. When the concentration of polyion in interior hydrogels is higher than the concentration of NaCl in solution, the hydrogels swells; contrarily, the hydrogels deswells. The bending direction of the hydrogels was also related to the ionic concentration difference between interior hydrogels and exterior NaCl solution. When the concentration of polyion in interior hydrogels is higher than the concentration of NaCl in solution, the hydrogels bend toward cathode; contrarily, the hydrogels bend toward anode. Further investigation shows that the bending speed of the hydrogels also depends on the temperature significantly.

Keywords Hydrogel; Electrical sensitivity; Poly(2-acrylamido-2-methyl propyl sulfonic acid-co-butylacrylate)
(Ed.: W, Z)