

# 聚乙烯吡咯烷酮半互穿网络智能凝胶的合成和电场行为研究

陈尔凡<sup>1</sup>, 张英杰<sup>1</sup>, T Vladkova<sup>2</sup>

(1. 沈阳化工学院高分子材料研究所, 辽宁 沈阳 110142;  
2. 索菲亚化工冶金技术大学, 索菲亚, 保加利亚)

**摘要:**利用化学交联法,制备了由聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和丙烯酰胺(Am)、丙烯酸(AA)复合的具有半互穿网络(Semi-IPNs)结构的高分子水凝胶。研究了凝胶在直流电场作用下 NaCl 溶液中的溶胀、弯曲行为及交联剂含量、PVP 含量对水凝胶的溶胀性质、拉伸强度的影响。结果表明凝胶的最大弯曲率随着时间和电场强度的增加而增大,随溶液离子浓度的增加呈现出最大值。增加 PVP 可以提高拉伸强度降低弯曲度,适当增加交联剂,可以加强拉伸强度 108.51%,降低溶胀度 68.29%。

**关键词:** PVP 水凝胶;半互穿网络;电场敏感性;溶胀率

中图分类号: TQ311

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2006)06 - 0037 - 03

## Study on synthesis of PVP semi-IPNs intelligent hydrogels and behaviors in electric field

CHEN Er-fan<sup>1</sup>, ZHANG Ying-jie<sup>1</sup>, T Vladkova<sup>2</sup>

(1. Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;  
2. Sofia University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria)

**Abstract:** The semi-interpenetrating polymer networks of PVP/P(AA-Am) hydrogels were synthesized by radical polymerization, in which P(AA-Am) hydrogels networks were formed inside of cross-linked PVP chains. The bending and swelling behaviors of hydrogels were investigated in the DC electric field. The effects of amount of cross-linker, amount of PVP in PVP/P(AA-Am) hydrogels on swelling ratio were studied. The results showed that the maximum bending degree of hydrogels increased with the increasing of electric field density and the time. With the increasing of ionic strength in NaCl aqueous solution, the max appeared, increasing the PVP content in hydrogels can improve tensile strength and decrease bending degree with adding the cross-linker, tensile strength increased by 108.51%, the swelling ratio decreased by 68.29%.

**Key words:** PVP hydrogels; semi-IPNs; electric field sensitivity; swelling ratio

智能型高分子凝胶可响应温度、电场等的变化而发生结构、能量等的变化。电场响应的水凝胶存在体积相转变现象<sup>[1]</sup>,电场驱动的凝胶在微机械、柔性驱动器<sup>[2-3]</sup>方面有着其他刚性材料所无法比拟的优点。聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)是一种常见的水凝胶,具有优良的生理惰性、生物相容性和综合性能。而丙烯酰胺(Am)-丙烯酸(AA)凝胶<sup>[4]</sup>其强度低,溶胀率过高。采用 PVP 与 AA-Am 合成复合凝胶,可以取长补短。互穿聚合物网络(IPNs)是由 2 种或 2 种以上聚合物网络相互穿透或缠结所构成的化学共混网络合金体系,在网络与链段之间存在物理贯穿,而几乎无化学结合。它可以同时具有一般物理共混、接枝、嵌段聚合物的优异性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

聚乙烯吡咯烷酮(PVP),国药集团化学试剂有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),Lancaster;丙烯酰胺(Am),天津市标准科技有限公司;过硫酸胺(APS),沈阳市新化试剂厂;丙烯酸(AA),减压蒸馏提纯,沈阳市新兴试剂厂;电子显微镜:JEOL JSM-6360LV,日本电子株式会社;红外光谱仪:NEXUS470,美国 Thermo Nicolet 公司。

### 1.2 实验步骤

按表 1 所给组成称取一定质量的 PVP 和 AA、Am 加入三口瓶中。然后分别加入交联剂 BIS、APS

收稿日期:2006 - 03 - 06

基金项目:科技部国际合作项目(10 - 19B);辽宁省教育厅科学基金(202213109)资助项目

作者简介:陈尔凡(1955 - ),男,博士,教授,主要从事高分子及其复合材料的研究,024 - 81505602,cef5556@163.com。

引发剂、适量的蒸馏水,混合均匀后,通入氮气以驱除溶液中的氧气,加热到 60 ~ 70℃,反应 3 h 左右,生成凝胶。其中 AA、Am 无规共聚,与 BIS 形成交联,再与 PVP 形成互穿网络结构。

表 1 PVP Semi-IPNs 凝胶的组成 g

样品	$m(\text{PVP})$	$m(\text{AA})$	$m(\text{Am})$	$m(\text{BIS})$	$m(\text{APS})$
A	12	36	35.5	0.01 ~ 0.09	0.01
B	12 ~ 6	36	35.5	0.01	0.01

### 1.3 凝胶在非接触电场下的弯曲度的测量

将制备的凝胶在去离子水中充分溶胀,将凝胶切成长 30 mm × 1 mm × 1 mm 左右的细条(纤维),将凝胶纤维浸泡在 NaCl 溶液中,在平行板电极的容器中测量凝胶纤维的弯曲度,两石墨电极之间的距离为 60 mm,凝胶纤维置于电极中间,施加电场电压为 0 ~ 25 V,每 1 min 进行一次测量,计算水凝胶样品的弯曲度 =  $(L_0 - L_t) / L_0 \times 100\%$  [5],式中  $L_0$  代表纤维在施加电场之前的长度, $L_t$  表示在施加直流电场时间  $t$  时纤维两端的直线距离。

### 1.4 凝胶溶胀度的测试

将制得的凝胶样品在蒸馏水中充分溶胀,待其保持恒重后取出,擦去其表面的水分后称重( $M_w$ ),然后放入恒温(30℃)干燥箱干燥至恒重,取出称重( $M_d$ ),计算其溶胀度 =  $(M_w - M_d) / M_d \times 100\%$ 。

### 1.5 凝胶的力学强度

凝胶的拉伸强度的测定:将凝胶样品垂直固定,在凝胶下端固定好托盘,逐步向托盘里添加砝码,观察凝胶状况,在其断裂时记录下所加入的砝码和托盘总重量。拉伸强度 =  $(\text{所加砝码质量} + \text{托盘质量}) / \text{凝胶截面面积}$ 。

### 1.6 凝胶的结构表征

将凝胶样品在真空烘箱中烘干,研碎成粉末,用红外光谱表征结构,扫描电镜表征形态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 时间和电场强度对凝胶弯曲度的影响

图 1 表明了凝胶在水溶液中的弯曲度与施加电场时间的关系,当电解质的浓度(0.1 mol/L)相同时,随着时间的增加,凝胶的弯曲度增大,当达到 100 s 以后,斜率增加趋势减缓。图 2 表明了其在水溶液中的弯曲度与施加电场时间的关系,电场强度增大,凝胶的最大弯曲度增大。这是由于电场强度增加,凝胶网络内部反离子迁移速率以及溶液中自由离子向凝胶内部的迁移速率增大的缘故,迁移离

子在较短的时间内形成了浓度梯度,从而在凝胶两侧形成渗透压差。并且电场强度越大,迁移离子的浓度梯度值越大,形成的渗透压差就越大。

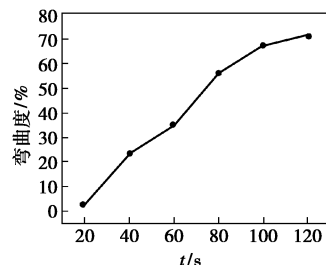


图 1 时间对凝胶弯曲度的影响

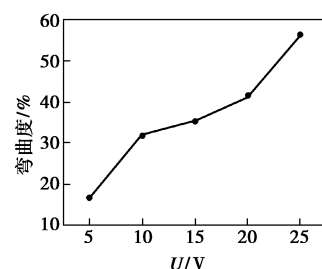


图 2 电场强度对凝胶弯曲度的影响

### 2.2 溶液离子浓度对凝胶电场行为的影响

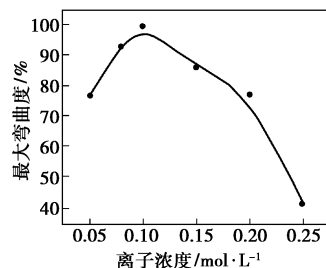
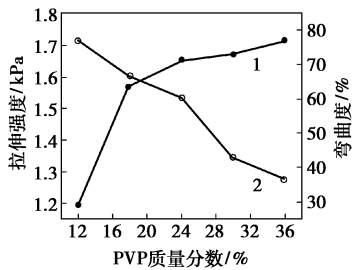


图 3 NaCl 溶液浓度对凝胶最大弯曲度的影响

图 3 是离子浓度与凝胶条的最大弯曲度的关系曲线,在离子浓度为 0.1 mol/L 之前,离子浓度增加;最大弯曲度增加;在离子浓度 0.1 mol/L 以后,最大弯曲度降低。Ohimine 等 [6] 认为,离子产生的渗透压差在凝胶的弯曲行为中起关键的作用,溶液电解质浓度的增加将使更多的自由离子运动透过凝胶,使凝胶条的弯曲率增加;但是如果环境溶液的离子强度超过某一临界浓度,将发生反离子对凝胶网络中固定电荷的静电屏蔽现象。按照 Flory 离子网络溶胀理论 [7],对网络内固定电荷产生屏蔽的离子增加能够降低固定电荷之间的静电排斥作用,导致网络发生解溶胀,此时凝胶网络将收缩为更为紧密的结构,使得离子向凝胶网络的扩散难以发生,导致凝胶条的最大弯曲率降低。

### 2.3 PVP 含量对凝胶性质的影响

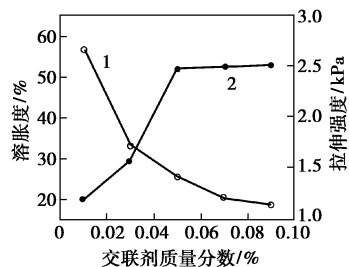


1—拉伸强度;2—最大弯曲度

图4 PVP 含量对凝胶拉伸强度、凝胶最大弯曲度的影响

由图4可以看出,在20V电压下,随着PVP含量的增加,凝胶纤维的弯曲度降低。在NaCl溶液中,PVP分子链不能电离出自由离子,随着凝胶中PVP含量的增加,丙烯酸在凝胶中所含比例减少,自由离子和不可移动的固定离子的含量减少,带电的固定离子之间的斥力减小,使凝胶两端的渗透压差降低,从而凝胶纤维的弯曲度降低。说明PVP减弱了凝胶纤维对电场发生响应的敏感性。而PVP能够增加凝胶的拉伸强度,这是由于PVP本身良好的机械性能,使凝胶的拉伸强度增强。

### 2.4 交联剂含量对凝胶溶胀性质的影响



1—溶胀度;2—拉伸强度

图5 交联剂含量对凝胶溶胀度、凝胶拉伸强度的影响

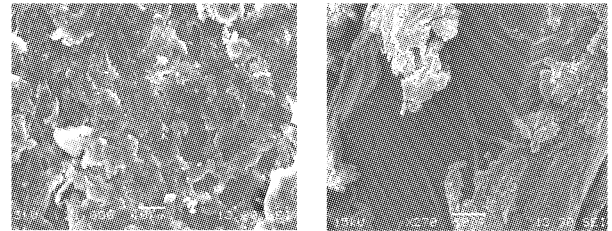
从图5可以看出,随着交联剂的增加,拉伸强度逐渐加强,而溶胀度不断降低,当交联剂质量分数接近丙烯酸和丙烯酰胺的0.1%后,二者变化趋势减缓。交联剂的加入可以增加凝胶的化学交联点,化学交联点是承受力的载体,其越多拉伸强度越大。交联剂形成凝胶的空间网状结构,其中的一些高分子链可能相互缠结,或者同一高分子链发生内交联致使分子链卷曲,这样也增强了凝胶的拉伸强度。交联剂的增加,网状结构也随之增加,随着凝胶的空间网状结构的增加,凝胶吸水之后的分子链就不能自由伸展,被限制在网状结构内部,导致溶胀度

下降。

### 2.5 凝胶的红外表征

在 $3445\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 $\text{CONH}_2$ 的N—H伸缩振动峰,在 $2361\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一CH的伸缩振动峰,在 $1688\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 $\text{CONH}_2$ 中—C=O的伸缩振动吸收峰,在 $1424$ 、 $1288\text{ cm}^{-1}$ 出现了羧酸盐中—C=O的伸缩振动峰。对比PVP和AA—Am各自的光谱,凝胶形成的峰是两者各自峰的叠加。合成的凝胶没有出现新的官能团,说明两种聚合物通过互穿聚合物网络(semi-IPNS)方法很好地结合到了一起。

### 2.6 PVP Semi-IPNs 水凝胶的形态



(a)放大1000倍

(b)放大270倍

图6 凝胶的扫描电镜照片

凝胶的表面形貌具有一定规则的结构(见图6),有利于溶剂进出凝胶。这种层状结构使凝胶的表面及内部形成褶皱,使凝胶有了较大的表面积,有利于溶剂和凝胶的充分接触。图6(a)是凝胶表面的鱼鳞状结构,便于溶液的通过,图6(b)是整齐的褶皱,规则结构是凝胶敏感特征,目前这种结构在凝胶中的比例很少,形成原因不明确。PVP凝胶的表面呈现鱼鳞状和褶皱的结构,使凝胶在电场作用下的弯曲和溶胀,有着良好的敏感性,并且每种凝胶均存在着褶皱和多片层结构。

## 3 结语

凝胶的最大弯曲率随着时间和电场强度的增加而增大,随溶液离子浓度的增加呈现出最大值100%。增加PVP可以提高拉伸强度降低弯曲度,适当增加交联剂,可以加强拉伸强度108.51%,降低溶胀度68.29%。

### 参考文献

- [1] Tanaka T, Nishio I, Sun S T, et al. Collapse of gels in an electric field [J]. Science, 1982, 218: 467 - 469.
- [2] 姚康德, 彭涛, 高伟, 等. 智能性水凝胶[J]. 高分子通报, 1995, (2): 103 - 111.

(下转第41页)

量流量(MFR) = 0.9 g/10 min;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),特性黏数0.66~0.67。以上均产自北京燕山石化公司。

### 1.2 试样制备

原料 PET 和 HDPE 经真空干燥后,按实验配比混合,在 Haake System-40 塑化仪的单螺杆挤出机( $D = 19.1$  mm,  $L/D = 25/1$ ,  $i = 3$ )上熔融挤出,口模直径 1.59 mm,料筒三段/口模温度 170 - 250 - 275/270℃,螺杆转速 25 r/min。制备原位复合(ISC)试样时,调节牵引速度将挤出熔体通过冷水连续拉伸为直径 0.60 mm(5次测量平均值)的单丝,按口模/单丝横切面积之比量度的拉伸比为 6.7。制备普通共混(NB)试样时,不进行拉伸,挤出的直径约 1.6 mm 圆条在空气中冷却。单丝或圆条经切粒、真空干燥后,用 PS40E5ASE(日本精工)注塑机成型为标准样条,制备 ISC、NB 样条的料筒/喷嘴温度分别为 170 - 190 - 210/205℃和 190 - 250 - 275/275℃,其他注塑工艺基本相同。

### 1.3 测试与表征

经毛细管流变仪(Groettfert Rheograph 2002)于 270℃测定,剪切速率为 100 ~ 1 000 s<sup>-1</sup>,PET 对 PP 的熔体黏度比( $R_v$ )约为 0.1 ~ 0.3,以出模膨胀比( $B$ )表示的熔体弹性比约为 0.6 ~ 0.8。用 AG-10TA(日本岛津)万能材料试验机按 GB/T1040-92 测定 NB 和 ISC 注塑试样的拉伸强度及模量。用 JSE-5900LV 扫描电镜(SEM)观察以下试样的形态:经二甲苯回流抽提的 NB 圆条(滤纸包覆)和 ISC 单丝(铜网包覆);NB、ISC 注塑样条的冷冻脆断面,断面经真空喷金。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分散相形态

图 1 显示 NB 挤出试样(经二甲苯完全抽提)中 PET 分散相的形态,PET 质量分数为 5% ~ 25%。可见 PET 分散相呈粒子状,其尺寸从小于 1 μm 至大于 10 μm 不等;随  $w(\text{PET})$  增加 PET 粒子的平均粒径增

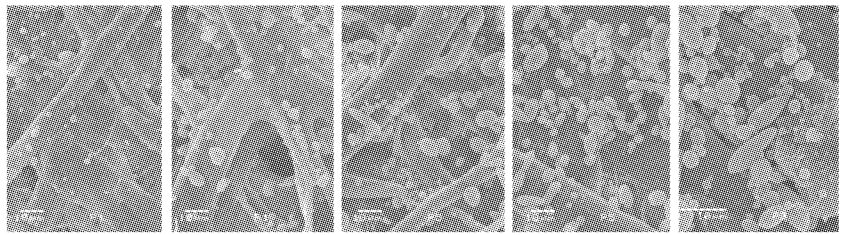


图 1 HDPE/PET 普通共混挤出物的 SEM 照片

大,粒子的分散性增大。

聚合物熔体共混时,分散相液滴经受着破裂和聚结 2 种作用。液滴的破裂是由基体传递到液滴上的黏性拖曳力超过两相界面张力而产生形变的结果,它受控于 2 个参数<sup>[13]</sup>,分散相/基体黏度比( $R_v = \eta_d/\eta_m$ )和 Weber 数( $N_w = r\eta_m\dot{\gamma}/\sigma = \tau/\sigma$ ,其中  $r$  为液滴半径, $\dot{\gamma}$  为剪切速率, $\tau$  为剪切应力, $\sigma$  为界面张力)。当  $R_v$  在适宜范围和  $N_w$  高于某临界值时,液滴能形变和破裂,反之则不能。液滴的聚结源于黏弹液滴固有的法向力,是液滴碰撞所致,液滴的碰撞与聚结与分散相体积或质量分数 [ $\varphi$  或  $w(\text{PET})$ ] 有关,随  $\varphi$  或  $w(\text{PET})$  的增加而增大<sup>[14]</sup>。共混熔体中分散相液滴的尺寸和数量取决于液滴破裂和聚结 2 种作用的综合结果,并因而导致液滴尺寸有分散性(图 1)。理论和实验研究已证明<sup>[15]</sup>,液滴尺寸及其分散性随  $\varphi$  或  $w(\text{PET})$  的增加而增大。对 3 对不相溶聚合物、互为分散相的 10 多组共混物密炼熔体中数均、体均粒径和粒径分散性与  $\varphi$  关系的研究表明,数均、体均粒径和粒径分散性均随  $\varphi$  而增大,图 1 的结果也证明了这一点,这将作为下面分析讨论的重要依据。

图 2 显示 NB 挤出试样(经二甲苯完全抽提)、注塑试样横向脆断面中 PET 分散相的形态, $w(\text{PET})$  为 25%。可见 PET 始终呈粒子状,粒子可产生一定程度的变形,较大粒子发生较大程度的变形,但终不能发展成纤维。图 3 显示 ISC 挤出试样(经二甲苯完全抽提)、注塑试样横向脆断面中 PET 分散相的形态, $w(\text{PET})$  为 25%。可见 PET 大量形成了纤维,纤维的直径或宽度(横向尺寸, $S_t$ )从小于 1 μm 至数

(上接第 39 页)

[3] Yoshihito O, Simon B R M. 智能凝胶[J]. 中国科学基金,1994,(1): 41 - 44.

[4] Shiga T, Kurauchi T. Deformation of polyelectrolyte gels under the influence of electric field[J]. Appl Polym Sci, 1990, 39: 2305 - 20.

[5] 费建奇, 张子鹏, 仲蕾兰, 等. PVA/PAA 水凝胶纤维的电刺激响应性能[J]. 功能高分子学报, 2001, 14: 185 - 189.

[6] Ohmine, I, Tanaka T. Synthetic hydrogels[J]. J Chem Phys, 1982, 77: 5725 - 5729.

[7] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry[M]. 15th ed. Ithaca: Cornell University Press, 1992: 586. ■