

PANI 导电水凝胶的制备及其进展

隋立军*

(长春市第八中学, 长春 130022)

摘要:导电水凝胶结合了水凝胶和导电高分子电性能的独特特性,并且具有特殊三维网络结构。其中聚苯胺(PANI)由于其独特的导电性能得到了广泛应用,因此 PANI 导电水凝胶是导电水凝胶中研究最为广泛的。本文综述了 PANI 导电水凝胶的制备方法及其发展,详述了 PANI 导电水凝胶的四种制备方法:直接填充、原位聚合、化学交联和物理交联。其中,利用直接填充和原位聚合方法制得 PANI 水凝胶是较传统的方法,获得的 PANI 水凝胶是由绝缘的水凝胶组分和导电的 PANI 组分组合在一起,电化学性能不高。化学交联法的应用提高了导电水凝胶的电化学性能,物理交联法应用较少。最后,对导电水凝胶材料的应用以及未来发展方向进行了展望。

关键词:水凝胶;聚苯胺;导电;制备方法

引言

水凝胶(Hydrogel)^[1~7]是一种以水为分散介质的具有三维网络结构并且能在水中吸水溶胀却不溶解的交联聚合物。从水凝胶的化学结构上来分析,水凝胶的高分子网络中含有疏水残基和亲水基团^[8],其中疏水残基遇水膨胀形成三维网络结构,亲水基团则利用化学键作用将水分子留在水凝胶网络中^[9~11]。因此,水凝胶内部含有大量的水,由此导致材料性质柔软,并且与人体组织一些特性相近,具有很好的生物相容性。同时,水凝胶材料由于其独特的机械性能、溶胀性能和刺激响应等性质,被广泛应用于污水处理、传感器等方面。

导电水凝胶(Conductive hydrogel)^[12~15]是水凝胶众多种类中的一种,导电水凝胶结合了导电高分子的导电性能与水凝胶的柔性等特性,具有比表面积大,出色的电子传输与离子传输等能力,是设计和建造柔性超级电容器和电池的理想框架。导电水凝胶本质上是柔性的,以维持大的机械变形,它们可以在三维纳米结构的导电网络中容纳大量的电解质溶液,为所需的电化学反应提供极高的表面积。导电水凝胶独特的性能使其成为柔性传感器^[16~18]、组织工程^[19~21]、柔性超级电容器^[22]等方面的潜在应用材料。导电聚合物又称为导电高分子,是通过化学聚合,以及电化学掺杂,使之聚合形成共价键从而具有导电性的一类高分子材料。由于导电聚合物的主链是刚性的,链与链间的电子体系相互作用比较强,不适合于制备柔性电极材料。因此,将导电聚合物和水凝胶相互掺杂制备导电水凝胶,既解决了导电高分子分子链刚性的问题,也使水凝胶机械性能和溶胀性能得到了改进。目前常用于导电水凝胶的凝胶基质有聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酰胺(PAm)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPmma)和聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)。代表性的导电聚合物有聚苯胺、聚乙炔、聚(亚苯基亚乙烯基)和聚吡咯等。

聚苯胺(PANI)^[23,24]由于具有特殊的共轭链结构,经掺杂后具有可控导电性及电化学性能,同时还具有原料易得、合成工艺简单、化学及环境稳定性好等特点,因而得到了广泛的研究和应用。经过修饰后的 PANI 可制得各种具有特殊功能的材料和设备,例如可作为生物或化学氮气吸附传感器、传统锂电

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.06.003

收稿:2019-08-21;修回:2020-04-26;

* 通讯联系人:隋立军(1979-),男,硕士研究生,主要从事电纺法制备光电磁多功能材料的研究。E-mail:397960152@qq.com, 13086841866@163.com.

池或锂电池的正负级材料、选择性膜材料、防静电、导电纤维、防腐材料,在国防领域 PANI 可作为电磁屏蔽和微波吸收材料等等。因此,PANI 在合成导电水凝胶中应用最多,本文主要介绍了各种 PANI 导电水凝胶的制备技术,有望为今后的导电水凝胶设计提供参考。

1 PANI 导电水凝胶的制备

目前 PANI 导电水凝胶有两种类型,分别为复合型和交联型。制备复合型 PANI 导电水凝胶的方法有直接填充和原位聚合,而制备交联型 PANI 导电水凝胶的方法有化学交联和物理交联。其中复合型水凝胶大都是由两个组分构成的,分别为绝缘的水凝胶组分和导电高分子组分,由于绝缘组分占据了更大的比例,因此材料整体上电化学性能不高,而交联型水凝胶是由特殊的化学键将导电分子链和水凝胶三维网络进行链接,大大提高了材料的电化学性能。

1.1 直接填充

首先合成 PANI 导电高分子,在合成水凝胶的过程中利用物理或化学方法将其填充到反应体系中,在凝胶化的过程中就会有 PANI 分散于体系,从而得到填充型 PANI 导电水凝胶^[25, 26]。Liu 等^[27]将苯胺(ANI)和植酸(PA)相互混合,加入纤维素(NFC)悬浮液中,将混合液在 4℃ 下冷却,再加入过硫酸铵(APS)水溶液作为氧化剂,在纤维素基质的表面合成了 PANI 导电网络。以 NFC 为模版,用化学共沉淀法合成了 MnFe_2O_4 纳米粒子,并将其负载在纤维素表面得到 NFC/PANI/ MnFe_2O_4 纳米复合材料,随后将得到的纳米复合材料和凝胶基质聚乙烯醇(PVA)相互混合,再加入硼砂(四硼酸钠水合物)引发凝胶化,具体的实验过程如图 1 所示,成功地制备了多功能 PVA 水凝胶。四探针测其电导率,当 PANI 在水凝胶中的负载量达到了 $1.25\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,多功能 PVA 水凝胶的电导率为 $8.15 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,最大饱和磁化强度为 $5.22\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。室温下,将多功能 PVA 水凝胶进行切割,损伤的区域几分钟后即可完全自愈,并且通过流体力学测试证明了多功能 PVA 水凝胶的内网络结构完全恢复。最终得到具有良好自愈性和柔性的 PANI 导电水凝胶,该水凝胶同时具有磁性,这种导电水凝胶有望在电化学显示装置、充电电池和电磁干扰屏蔽等许多实际应用中得到应用。

类似的,Jiang 等^[28]利用 *N*-氨基丁基-*N*-乙基异丁醇和硝酸银首先合成电化学发光物质(ABEI-Ag),再利用植酸作为凝胶剂和掺杂剂,制备了以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂的 PANI (见图 2A),将制得的 PANI 迅速地滴加到玻璃碳电极(GCE)上,利用氧化铝粉末进行抛光处理,得到改性 GCE 的 PANI-PA 导电水凝胶。在 40℃ 的恒温干燥器中将 ABEI-Ag 溶液滴加到改性 GCE 的 PANI-PA 导电水凝胶上反应过夜,得到 ABEI-Ag@PANI-PA 导电水凝胶。将 *HeLa* 细胞滴在 ABEI-Ag@PANI-PA 导电水凝胶改性的 GCE 上黏附 2h,将其作为电化学发光(ECL)检测 H_2O_2 的工作电极(见图 2B)。电化学阻抗测试表明,改性后的 ABEI-Ag@PANI-PA 导电水凝胶具有较小的半圆直径,即具有较好的导电性能。这种新型的水凝胶具有很好的三维多孔结构、纳米颗粒催化性能和很好的生物相容性,可以对细胞释放的 H_2O_2 进行原位检测, H_2O_2 的响应浓度范围为 $1 \sim 40\mu\text{m}$,检测线为 3.3nm,表明 ECL 生物传感器对 H_2O_2 的测定具有良好的灵敏度。这种合成方法以及复合水凝胶结构可以扩展到检测其它细胞释放的分子,可应用于生理病理学的研究。

1.2 原位聚合

原位聚合^[29~31]是先制备出水凝胶作为基底,再将苯胺分散到水凝胶基底中,最后再加入氧化剂溶液进行原位聚合形成导电水凝胶的方法。采用这种方法制备得到的导电水凝胶的结构一般为半互穿网络结构。Wang 等^[32]使用紫外光照射的方法首先制备了用多糖 F127DA 进行封端的聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺)(PNIPAAm)水凝胶,其中紫外光强度为 $70\text{mW}/\text{cm}^2$,随后再将 PNIPAAm 水凝胶和苯胺和过硫酸铵混合在一起得到黑色的水凝胶,再将水凝胶放入至植酸溶液中进行苯胺的聚合反应,得到 PNIPAAm-PANI 导电水凝胶(见图 3a)。这种水凝胶可以制成电阻式应变传感器,具有 0.4s 的响应时间,并且循环

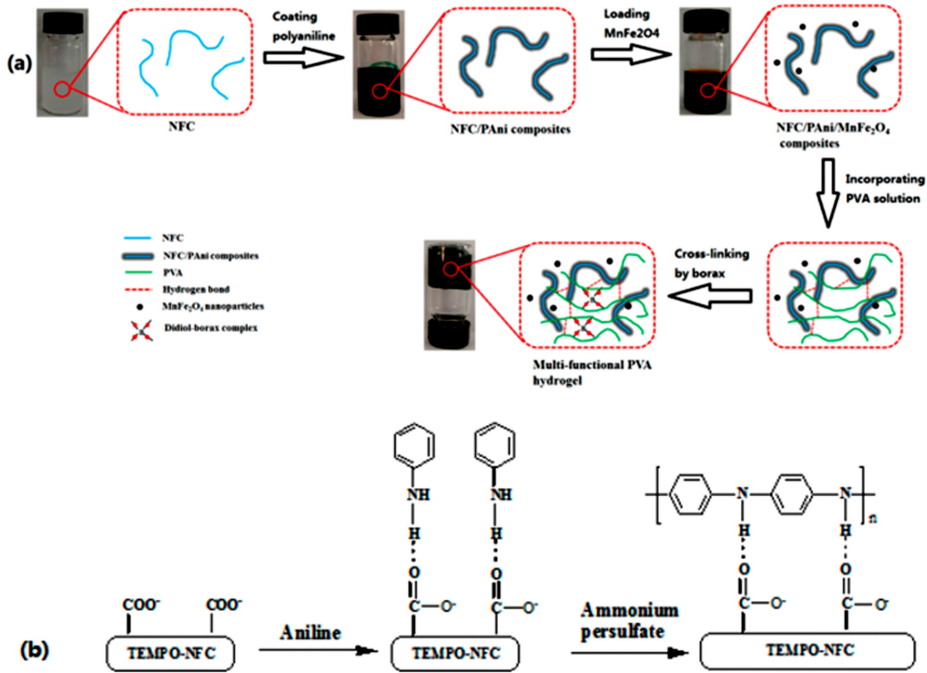


图 1 (a) 通过原位化学聚合和化学共沉淀制备多功能 PVA 水凝胶的过程示意图(照片显示了 NFC/NFC/PANI 复合材料、NFC/PANI/MnFe₂O₄ 纳米复合材料和多功能 PVA 水凝胶), (b) 原位化学聚合在 NFC 表面合成聚苯胺。
 Figure 1 (a) Schematic diagram of the preparation of multifunctional PVA hydrogel by in-situ chemical polymerization and chemical coprecipitation (physical photos of NFC/NFC/PANI composite, NFC/PANI/MnFe₂O₄ nanocomposite and multifunctional PVA hydrogel), (b) PANI polymerized on NCF surface by in-situ chemical polymerization.

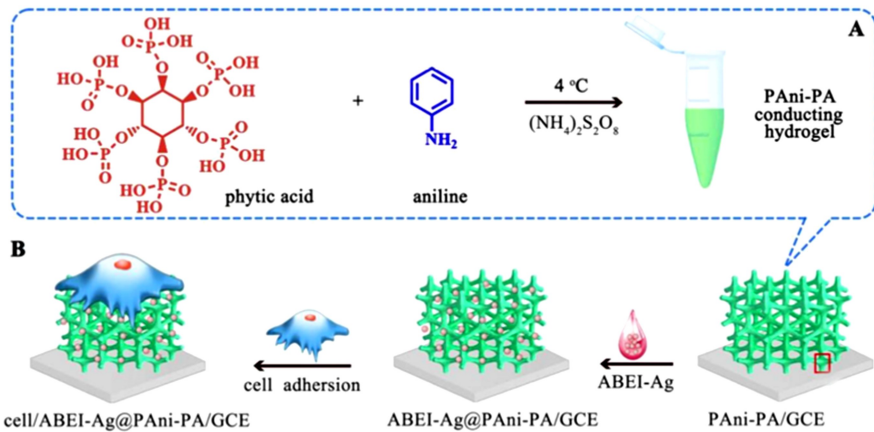


图 2 示意图:(A) ABEI-Ag@PANI-PA 导电水凝胶的制备过程,(B) 细胞分析用 ECL 生物传感器的制备。
 Figure 2 Schematic diagram of preparation of (A) ABEI-Ag@PANI-PA conductive hydrogel and (B) preparation of ECL biosensor for cell analysis.

350 个周期后还很稳定,可以用于检测人类的运动,如关节弯曲和脉搏速率。Xu 等^[33]首先制备了再生纤维素水凝胶,将纤维素水凝胶放于 U 型管的中间,在 U 型管的一侧放入植酸和过硫酸铵的混合溶液,另一侧放入苯胺单体。将 U 型管放入冰水中,在纤维素水凝胶的表面一侧会发生苯胺的原位聚合反应,并且通过氢键作用将聚苯胺纳米粒子固定在亲水纤维素中。利用简单的电路进行二极管发光测试,可以发

现复合水凝胶一侧的二极管发光,而另一侧的二极管没有发光,证明 PANI 是在纤维素的一侧成功地原位聚合而成的(见图 3b)。这个 PANI/纤维素复合水凝胶具有良好的力学性能和生物相容性,可以显著诱导神经元的黏附和引导延伸,显示其巨大的生物医学材料的潜力,为神经修复和能够设计在体内应用的仿生装置提供了重要的信息。Li 等^[34]使用冷冻解冻循环法制备了 PVA 水凝胶,再将间氨基苯硼酸和盐酸以及苯胺单体混合,将混合液滴加到 PVA 水凝胶基质中,然后将氧化剂过硫酸铵加入到含有苯胺单体的 PVA 水凝胶中引发聚合反应,获得导电的 PANI 水凝胶(PPH)。PPH 的电导率可以达到 $1.7\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,拉伸强度为 5.3 MPa ,断裂伸长率为 250% ,在 0.5 A/g 的电流密度下,其比电容保持率达到 90% ,并且具有快速的可逆电荷储存能力和倍率性能,可适用于组装柔性的全固态超级电容器。

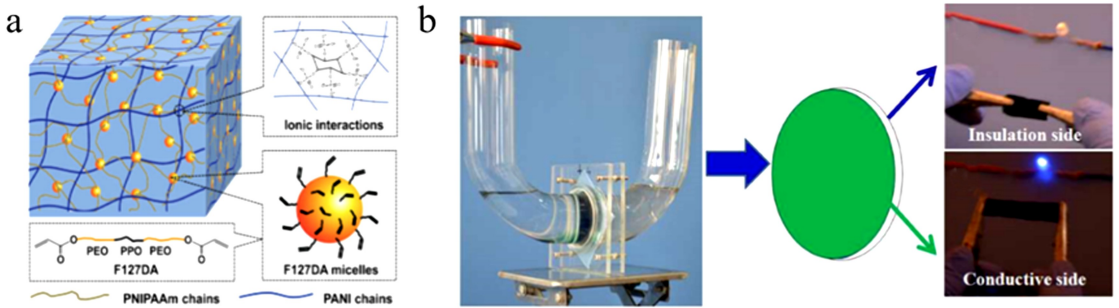


图 3 (a) F-PNIPAAm/PANI 水凝胶网络结构的图解,(b) 聚苯胺/纤维素复合水凝胶的制备装置和导电性能示意图。

Figure 3 Schematic diagram of (a) F-PNIPAAm/PANI hydrogel network structure and (b) preparation device and conductivity of PANI/cellulose composite hydrogel.

1.3 化学交联

化学交联是将苯胺单体分散于水凝胶体系中,然后在聚合的过程中加入多官能团的交联剂分子,使聚苯胺分子链和水凝胶网络相连形成三维网络结构。Zou 等^[35]将石墨烯(GO)悬浮液与对苯二胺混合进行水热反应得到功能化的石墨烯水凝胶(PGH)(见图 4a-b),再将苯胺单体和植酸放入 PGH 中浸泡过夜,加入过硫酸铵,反应在冰水浴中进行,得到双交联网络 PGH/PANI 水凝胶(DN-PGH/PANI,见图 4c)。植酸(PA)可以通过质子化与 PANI 分子反应,其中 PGH 有单独的网络结构,在 PGH 网络中 PANI 链间形成大量交联(见图 4d),苯胺单体在聚合的过程中可以与其邻位的苯环进行邻位反应,通过分支效应形成网络结构,苯胺链通过共价键紧密的和石墨烯片相链接,此外 PGH 和 PANI 之间的强物理相互作用如氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用进一步加强了 PANI 与石墨烯之间的交联。DN-PGH/PANI 水凝胶具有高硬度和机械强度,可承受 15 g 的重量(见图 4e)。氮吸附-解吸等温线和孔径分布曲线表明 DN-PGH/PANI 水凝胶中存在多孔结构,比表面积达到 $18.2\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这种多孔结构可用于优化离子的扩散,改善活性物质与电解质的接触,进一步提高其电化学性能。利用 DN-PGH/PANI 水凝胶组装的超级电容器在 $50\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下仍表现出优异的比电容、良好的循环稳定性和显著的速率性能。这种双交联网络设计策略为制备其它结构/刚性超级电容器提供了有效的途径。

Pan 等^[36]借助植酸小分子作为掺杂剂,硫酸铵作为氧化剂制备 PANI 导电水凝胶。其中苯胺单体和植酸分子通过共价键相链接,利用植酸起到交联点的作用直接合成水凝胶,每个植酸分子中的质子可以与多个聚苯胺链相互作用(见图 5)。在 $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 电解液中测得 PANI 水凝胶的阻抗曲线,在低频下得到几乎垂直的形状说明 PANI 水凝胶电极具有很好的电容行为,并且电阻转移非常小,表明在三维连续的纳米框架内具有很好的离子运输。此外,PANI 水凝胶电极表现良好的循环稳定性,这是超级电容器运行的一个关键要求。三维 PANI 水凝胶电极在 5000 次循环中电容的保持率高达 91% ,在 10000 次循环中电容的保持率高达 83% 。水凝胶中含有丰富的纳米和微米孔洞,有利于电子和电荷传输,是高性能化学和生物传感器的重要特征。

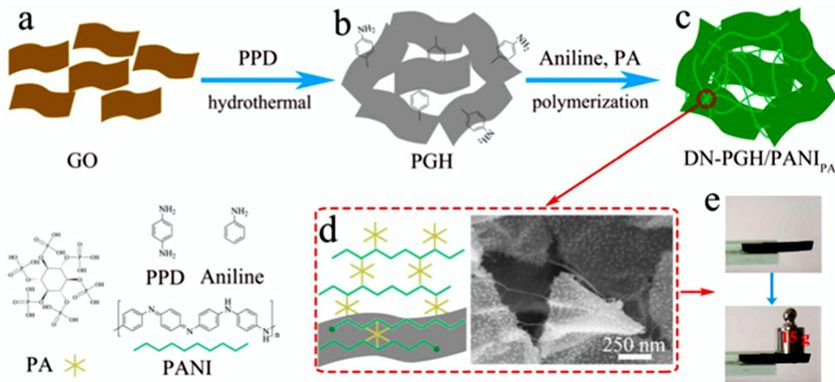


图 4 (a) DN-PGH/PANIPA 硬性水凝胶的制备示意图, (b) PGH/GO 和 PPD 水热法制备水凝胶, (c) DN-PGH/PANIPA 水凝胶苯胺在 PGH 网络中聚合合成, (d) 分子结构(左)和扫描电镜 DN-PGH/PANIPA 水凝胶图片(右), (e) DN-PGH/PANIPA 水凝胶在承受重量为 15g 下。

Figure 4 Schematic diagram of (a) the preparation of DN-PGH/PANIPA rigid hydrogel, (b) PGH/GO and PPD hydrothermally prepared hydrogel, (c) DN-PGH/PANIPA hydrogel aniline polymerization in PGH network, (d) molecular structure (left) and scanning electron microscope image (right) of DN-PGH/PANIPA hydrogel, (e) hydrogel in the bear weight of 15g.

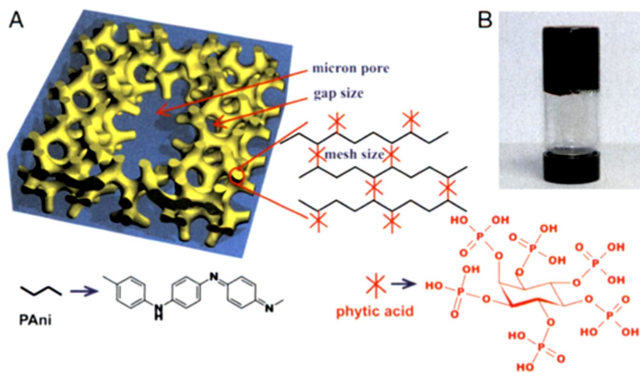


图 5 植酸凝胶化掺杂聚苯胺水凝胶的化学结构和形态表征
(A) 植酸作为掺杂剂和交联剂的凝胶化聚苯胺水凝胶的三维层次结构示意图; (B) 玻璃瓶内聚苯胺水凝胶的照片。
Figure 5 Chemical structure and morphology of polyaniline hydrogel doped with phytic acid gel:
(A) a three-dimensional hierarchical diagram of gelation polyaniline hydrogel as a dopant and crosslinking agent,
(B) photographs of polyaniline hydrogels in glass bottles.

1.4 物理交联

物理交联使聚苯胺分子链和水凝胶网络通过物理结合形成三维网络结构。例如, Wang 等^[37]采用光诱导自由基聚合的方法制备了具有双协同网络的可拉伸水凝胶用于可穿戴电阻式应变传感器, 双协同网络由软性聚丙烯酸(PAA)网络和刚性导电聚苯胺(PANI)网络组成。首先, 以丙烯酸(AA)为单体, α -酮戊二酸为光引发剂, F127DA 为交联剂, 采用光诱导自由基共聚合法制备了 PAA 水凝胶。F127DA 中的双键形成化学交联点, 而聚合物链的物理缠结和羧基之间的氢键作为物理交联点; 其次, 以 APS 为氧化剂, 植酸为掺杂剂和交联剂, 采用原位氧化聚合工艺将 PAN 网络引入 PAA 水凝胶中。通过与 PANI 链的相互作用, 植酸部分脱质子, 通过氢键和离子相互作用与多条 PANI 链相互作用, 形成了三维的 PANI 导电网络。PAA 组分和 PANI 组分通过物理纠缠、氢键和离子相互作用进一步交联, 得到目标 PAA/

PANI 水凝胶(见图 6)。由于 PANI 组分的引入, PAA/PANI 水凝胶具有可控的导电性。基于 PAA/PANI 水凝胶的拉伸性和导电性,进一步组装了由 PAA/PANI 水凝胶组装,传感范围宽为(0~1130%)的应变传感器,有望用于制备监测人体运动引起的微小应变和大应变的可穿戴设备。总之,通过这种分子工程——柔性双交联结构的双协同网络,制备了高拉伸性和导电性的 PAA/PANI 水凝胶。PAA/PANI 水凝胶独特的结构和性能使其成为高性能应变传感器和耐磨器件的候选材料。Tang 等^[38]首先用高温回流法制备了具有三维网络结构的聚丙烯酸酯水凝胶,此过程中采用丙烯酸单体和丙烯酸钾的混合溶液为原料,再将苯胺单体分散在聚丙烯酸酯水凝胶网络中,苯胺聚合形成分子链。聚丙烯酸酯网络和 PANI 分子链通过物理作用结合,整个系统具有互穿网络结构,最终得到粉末状聚(丙烯酸酯-苯胺)导电聚合物。在聚苯胺的合成过程中是以过硫酸钾为引发剂,引发剂的用量将影响聚苯胺的电导率,当硫酸钾与苯胺的质量比为 1 : 0 时具有最好的电导率,其电导率可以达到 $2.33\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

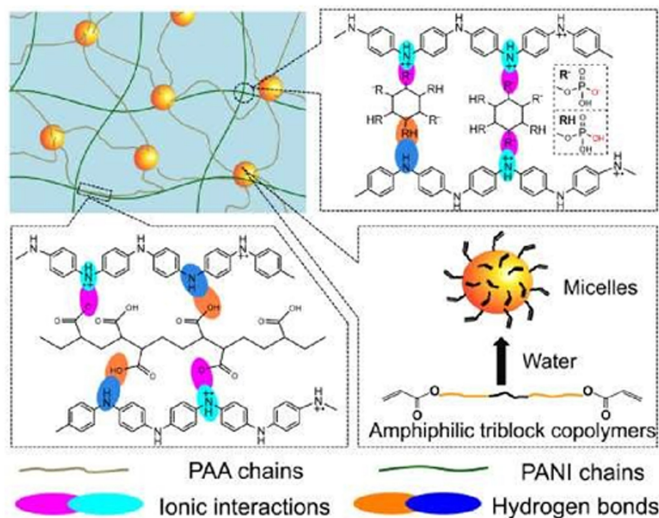


图 6 PAA/PANI 水凝胶双协同网络结构的说明示意图。

Figure 6 Schematic diagram of the structure of PAA/PANI hydrogel double synergy network.

Shi 等^[39]建立了一个生物-设备双层 Janus 水凝胶,这种特殊的 Janus 水凝胶可以同时使用在微电子和生物技术之间。以细菌纤维素(BC)和导电聚合物(CP)为原料,首先使用碱水处理的方法制备 BC 水凝胶,再利用电化学方法以苯胺, HCl 和 KCl 为原料在 BC 水凝胶表面制备了电活性水凝胶。这种复合材料的结构具有双网结构,其中一层是电活性水凝胶,另一层是 BC 水凝胶,图 7 中的扫描电镜照片更好地证明了这种结构。导电性使复合材料具有电压和电流响应能力,BC 水凝胶层具有良好的生物相容性、生物降解性、生物粘附和传质特性。这样一个系统可能允许选择性的生物学功能,如分子识别和特定催化作用,也可以用于探索生命的详细遗传和分子机制。利用循环伏安法和电化学阻抗谱(EIS)研究了复合水凝胶的电活性。BC-PAni 和 BC-PPy 对电压变化做出响应。这为电化学信号的分析或检测提供了一种机制。这种双网络 BC-CP 水凝胶是一种结合了电活性和生物相容性的双相 Janus 水凝胶,可以提供生物-设备接口,用于生产个性化和再生医学的植入式设备。这种特殊的 Janus 结构也可以用于制备其它性能的多功能水凝胶。

2 发展现状

导电聚合物水凝胶具有水凝胶的力学性能和导电聚合物的电子输运性能,在储能、生物电子学等领域有着广泛的应用^[40~46]。

Chen 等^[47]开发了一种新型的多功能导电高分子水凝胶,它具有良好的拉伸性、注射性和快速自愈

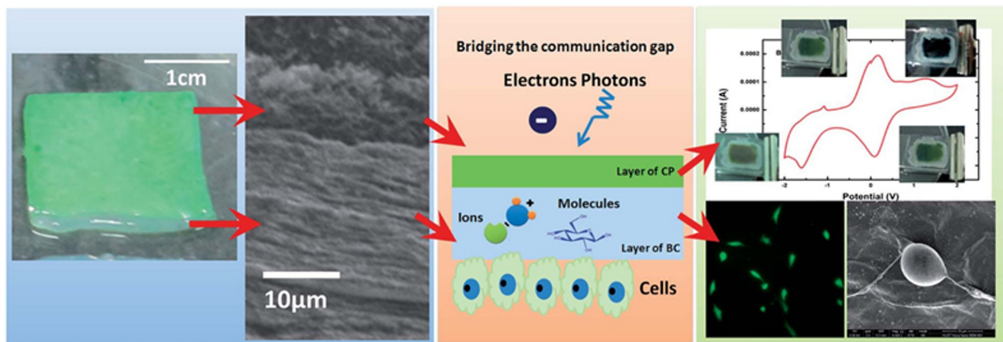


图 7 生物-设备接口示意图。

Figure 7 Schematic diagram of a biology-device interface.

性,通过将多个 2-脲基-4[11-1]-嘧啶酮(UPy)基团作为交联点并入脆性聚苯胺/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(PANI/PSS)网络。形成的 PANI/PSS 互穿网络水凝胶的电导率可以达到 $13\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$,并且具有良好的线性响应(量规因数=3.4),从而可以精确和可靠地检测各种人体运动。利用非共价交联的可逆性,水凝胶可以方便地被塑造成不同的形状,并且在损伤后 30 秒内表现出完全的自我修复。超分子化学与导电聚合物的结合使导电水凝胶具备多功能性,为先进功能材料的设计提供了新的见解,开拓了其在 3D 打印、可穿戴设备和柔性电子器件中的应用。

Wei 等^[48] 通过将石墨烯氧化物/聚苯胺(GO/PANI)与热响应性聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)水凝胶(PNIPAAm)掺入铂碳电极(GCE),设计了一种具有良好导电性和可延展性的近红外(NIR)光响应印迹生物传感器。在该设计中,聚苯胺(PANI)纳米纤维与改性氧化石墨烯(GO)为物理交联,与 PNIPAAm 中的酰胺基团提供的氢键有相互作用。它具有增强印迹水凝胶网络强度的作用。因此,GO/PANI 纳米复合物的印迹水凝胶生物传感器具有优异的机械性能和近红外响应特性。作为近红外辐射触发器件,该传感器不仅具有在无洗脱液的情况下对牛血清白蛋白(BSA)进行红外清洗的功能,而且还具有在 808nm 近红外光照下可逆构象变化的蛋白质释放和摄取功能。同时,用循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)对响应过程进行了电子监测,并用扫描电镜(SEM)进行了验证。此外,所制备的 GO/PANI 纳米复合印迹生物传感器具有高导电性、高拉伸性、长期稳定性和宽线性范围等优点,在制备远程近红外光驱动提取蛋白质智能器件方面具有广阔的应用前景。

Wu 等^[49] 提出了一种利用石墨烯水凝胶(FGH)在氧化石墨烯和对苯二胺混合物中的一步水处理来填充碳布(CC)中的空隙的新策略,将制备的 FGH/功能化 CC 作为载体,在木质素磺酸盐(Lig)存在下原位聚合苯胺,负载木质素磺酸盐/聚苯胺(Lig/PANI)水凝胶,制备出完整的织物(Lig/PANI/FGH/FCC)。由 Lig/PANI/FGH/FCC 电极和 1M 的 H_2SO_4 电解液组装而成的对称超级电容器,在 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时具有 $1223\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面积电容和 $169.9\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的能量密度。这种在宏观大孔结构中锚定多层多孔导电网络的设计,为大孔材料基电极在高性能储能器件中实现高质量负载和低界面电阻开辟了一条新的途径。

导电聚合物水凝胶(CPHs)利用了导电聚合物的力学性能和连续的 3D 纳米结构,使之成为一种优良的功能材料。这种双组分结构具备了软的、全有机的、导电的微/纳米结构,具有广泛的应用前景。然而,由于 CPHs 必须结合生物相容性、自愈性和力学性能的微调等特点,其作为生物医学功能材料的应用受到限制。为了克服这一问题,Chakraborty 等^[50] 选择了一种受保护的二肽作为超分子凝胶剂,由于其固有的生物相容性和优良的凝胶化能力,与原位聚合的导电聚合物聚苯胺(PANI)结合。因此,形成了一种双组分全有机导电水凝胶。光谱证据揭示了聚苯胺本征掺杂形成的绿宝石盐形态。复合水凝胶具有很高的机械刚性,其存储模量(G')值接近于 2MPa ,并且可通过改变肽浓度来调节刚性。水凝胶表现出

欧姆导电性、压力敏感性以及重要的自愈合特性。聚合物非金属水凝胶由于其自愈性,当其两个宏观分离的块体重新连接时,可以恢复其固有的导电性。在复合水凝胶上生长的心肌细胞具有较高的细胞存活率。水凝胶的这些综合特性使其可以用于动态范围压力传感和作为电生心肌细胞的导电界面。复合水凝胶支持心肌细胞组织形成自发收缩系统。因此,复合水凝胶具有很大的应用潜力。

3 展望

本文综述了四种制备聚苯胺导电水凝胶的方法和发展现状,四种方法分别为直接填充、原位聚合、化学交联和物理交联。四种制备方法可以制备两种类型的导电水凝胶,即传统的复合型水凝胶以及新型的交联型水凝胶,由于制备方法的不同,交联型水凝胶在电化学性能上较复合型水凝胶有所提高。然而,最关键的是制备具有理想性能的水凝胶柔性材料,如将石墨烯和水凝胶相互结合可以提高储能和功率密度等问题,将导电水凝胶和磁性物质相互结合制备出电磁双功能材料,或者利用将具有自愈性能的PVA材料和水凝胶相互结合,制备出兼具导电性能和自愈性能的材料。导电水凝胶在超级电容器和固态电池领域有很好的发展前景,具有生物相容性的水凝胶材料也可以用在分子检测和仿生装置中,利用特殊的Janus结构将多种性能同时集成在同一个材料中,可以赋予导电水凝胶其它的功能性。随着未来在电子产品小型化和性能最大化的创新技术发展方向,人们越来越需要扩大现有材料体系的范围,为实现柔性微型超级电容器和微型电池提供轻质和薄的水凝胶材料。相信发展具有光学透明性、生物相容性、磁性和自愈性等多种功能的微型电子器件将是柔性储能器件所面临的主要挑战。

参考文献:

- [1] Shi Z Q, Gao H C, Feng H C, Ding B B, Cao X D, Kuga S, Wang Y J, Zhang L N, Cai J. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(21): 5380~5384.
- [2] Hur J, Im K, Kim S W, Kim S W, Kin J, Chung D Y, Kim T H, Jo K H, Hahn J H, Bao Z A, Hwang S, Park N. *ACS Nano*, 2014, 8(10):10066~10076.
- [3] Wu S H, Duan B, Qin X H, Butcher J T. *Acta Biomater*, 2017, 60:144~153.
- [4] Wang M, Li X, Hua W K, Shen L D, Yu X F, Wang X F. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2016, 8(36):23995~24007.
- [5] Wang M, Li X, Zhang T H, Deng L, Li P Y, Wang X F, Hsiao B S. *Colloids Surf A*, 2018, 558:228~241.
- [6] Wang M, Li X, Hua W K, Deng L, Li P Y, Zang T H, Wang X. F. *Chem Eng J*, 2018, 348:95~108.
- [7] 袁柳. 海藻酸钠基水凝胶的制备、性能研究及在组织修复中的应用. 上海:东华大学博士论文,2018.
- [8] 李湾湾. 高强度聚苯胺导电水凝胶的设计及其在柔性超级电容器中的应用. 合肥:中国科学技术大学博士论文,2018.
- [9] 焦彩珍, 丁玲, 陈鑫, 张继. *高分子通报*, 2019, 02:63~74.
- [10] 朱博文, 马立, 杨权, 曹辉煌, 华晓青, 陈韦男. *高分子通报*, 2018, 11:1~7.
- [11] 蒋山泉, 李强, 孙向卫, 凌立新. *高分子通报*, 2018, 05:73~78.
- [12] Li W W, Lu H, Zhang N, Ma M M. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2017, 9(23):20142~20149.
- [13] Gao F X, Li W W, Wang X Q, Fang X D, Ma M M. *Nano Energy*, 2016, 22:19~26.
- [14] Zhang W, Feng P, Chen J, Sun Z M, Zhao B X. *Prog Polym Sci*, 2019, 88:220~240.
- [15] 岳笑笑. 导电聚合物水凝胶及导电膜的制备及其电化学性质研究. 南京:南京大学硕士论文,2014.
- [16] Chortos A, Liu J, Bao Z N, *Nat Mater*, 2016, 15(9): 937~950.
- [17] Amjadi M, Kyung K U, Park I, Sitti M, *Adv Funct Mater*, 2016, 26(11):1678~1698.
- [18] Liao M H, Wan P B, Wen J R, Gong M, Wu X X, Wang Y G, Shi R, Zhang L Q, *Adv Funct Mater*, 2017, 27(48):1703852.
- [19] Zhao X, Li P, Guo B L, Ma P X, *Acta Biomater*, 2015, 26:236~248.
- [20] Guo B, Ma P X, *Biomacromolecules*, 2018, 19(6):1764~1782.
- [21] Dong R, Zhao X, Guo B, Ma P X, *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(27):17138~17150.
- [22] Huang Y, Zhong M, Huang Y, Zhu M, Pei Z, Wang Z, Xue Q, Xie X, Zhi C, *Nat Commun*, 2015, 6:10310.
- [23] Guo Y A, Li L, Zhao C, Song L Y, Wang B H. *Sens Actuators B*, 2018, 270:80~88.
- [24] Cui W Q, He J, Wang H, Hu J S, Liu L, Liang Y H. *Appl Catal B*, 2018, 232:232~245.
- [25] Yang J, Wang X, Li B, Ma L, Shi L, Xiong Y J, Xu H X. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(17):1606497.

- [26] Khorshidi S, Karkhaneh A. *Mater. Sci Eng C*, 2017, 74:238~245.
- [27] Liu K, Pan X F, Chen L H, Huang L L, Ni Y H, Liu J, Cao S L, Wang H P. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(5):6395~6403.
- [28] Jiang X Y, Wang H J, Yuan R, Chai Y Q. *Anal Chem*, 2018, 90(14):8462~8469.
- [29] Zhu F B, Lin J, Wu Z L, Qu S X, Yin J, Qian J, Zheng Q. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2018, 10(16):13685~13692.
- [30] Wu Y B, Chen Y X, Yan J H, Quinn D, Dong P, Sawyer S W, Soman P. *Acta Biomater*, 2016, 33:122~130.
- [31] Martinez M V, Abel S B, Ricero R, Miras M C, Rivarola C R, Barbero C A. *Polymer*, 2015, 78:94~103.
- [32] Wang Z W, Zhou H W, Chen W X, Li Q Z, Yan B, Jin X L, Ma A J, Liu H B, Zhao W F. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2018, 10(16):14045~14054.
- [33] Xu D F, Fan L, Gao L F, Xiong Y, Wang Y F, Ye Q F, Yu A X, Dai H L, Yin Y X, Cai J, Zhang L N. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2016, 8(27):17090~17097.
- [34] Li W W, Gao F X, Wang X Q, Zhang N, Ma M M. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(32):9196~9201.
- [35] Zou Y B, Liu R, Zhong W B, Yang W T. *J Mater Chem A*, 2018, 6(18):8568~8578.
- [36] Pan L J, Yu G H, Zhai D Y, Lee H R, Zhao W T, Liu N, Wang H L, Tee B C K, Shi Y, Cui Y, Bao Z N. *PNAS*, 2012, 109(24):9287~9292.
- [37] Wang Z W, Zhou H W, Lai J L, Yan B, Liu H B, Jin X J, Ma A J, Zhang G, Zhao W F, Chen W X. *J Mater Chem C*, 2018, 6(34):9200~9207.
- [38] Tang Q W, Lin J M, Wu J H, Zhang C J, Hao S C. *Carbohydr Polym*, 2007, 67(3):332~336.
- [39] Shi Z J, Li Y, Chen X L, Han H W, Yang G. *Nanoscale*, 2014, 6:970~977.
- [40] Simotwo S K, Kalra V. *Electrochim Acta*, 2018, 268:131~138.
- [41] Chen X Y, Gao S, Mi H Y, Ji C C, Li Z W, Sun L Y, Zhang X G. *Appl Surf Sci*, 2019, 486:490~498.
- [42] Al-S H, Sundaram K S, Kaya E N, Durmus M, Basova T V, Hassan A. *Biosens Bioelectron*, 2019, 139:111323.
- [43] Xu W J, Chen Y Z, Kang J X, Li B J. *Polym Bull*, 76(8):4103~4116.
- [44] Sanchez L R J, Lopez S N, Fierro J L G, Gutierrez M C, Ferrer L, Mota M J D, Luna B G, Monte F. *Carbon*, 2019, 146:813~826.
- [45] Lu J R, Zhang X, Gao H Y, Cui W Q. *Nanomaterials*, 9(3):427.
- [46] Hu C X, Zhang Y L, Wang X D, Xing L, Shi L Y, Ran R. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2018, 10(50):44000~44010.
- [47] Chen J S, Peng Q Y, Thundat T, Zeng H B. *Chem Mater*, 2019, 31(12):4553~4563.
- [48] Wei Y B, Zeng Q, Wang M, Huang J Z, Guo X R, Wang L S. *Biosens Bioelectron*, 2019, 131:156~162.
- [49] Wu D, Zhong W B. *J Mater Chem A*, 2019, 7(10):5819~5830.
- [50] Chakraborty P, Guterman T, Adadi N, Yadid M, Brosh T, Adler-A L, Dvir T, Gazit E. *ACS Nano*, 13(1):163~175.

Preparation and Development of PANI Conductive Hydrogels

SUI Li-jun*

(Changchun No. 8 Middle School, Changchun 130022, China)

Abstract: Conductive hydrogels combine the characteristics of hydrogel and the unique electrical properties of conductive polymer, and have the special three-dimensional network structure. The polyaniline (PANI) has been widely used because of its unique conductive properties, therefore, PANI conductive hydrogel is one of the most widely studied conductive hydrogels. The preparation methods and development of PANI conductive hydrogels are reviewed in this paper. Four preparation methods of PANI conductive hydrogel are described in detail: direct filling, in-situ polymerization, chemical crosslinking and physical crosslinking. The traditional methods of preparing PANI conductive hydrogels are direct filling and in situ polymerization, but the obtained PANI conductive hydrogels are composed of insulating hydrogel component and conducting PANI component, and their electrochemical performance are not high. The application of chemical crosslinking method improves the electrochemical properties of PANI conductive hydrogels, while physical crosslinking method is seldom used. Finally, the applications and future directions of conductive hydrogel materials are prospected.

Key words: Hydrogel; Polyaniline; Conductivity; Preparation method