

电场驱动的高分子凝胶

许美萱 刘文广 薛普兴

(天津大学应用化学系,天津,300072)

姚康德

(天津大学材料科学与工程系,天津,300072)

提要 本文较系统地阐述了电场驱动的高分子水凝胶、有机凝胶的响应机理,并扼要介绍了此类凝胶应用的最新进展。

关键词 电场驱动,高分子水凝胶,有机凝胶

1948年,Katchalsky等对合成高分子电解质凝胶进行了系统的实验并提出较详细的基础理论^[1~3]。40年来,有关高分子凝胶的环境响应性(如溶液的组成^[4]、温度^[5~6]、pH值^[7]、离子强度^[8]、光强度^[9,10]、电场^[11]等)的研究十分活跃,80年代初,由于Tanaka等发现了电场刺激的高分子水凝胶的体积相转变现象^[12],促进了电场驱动的高分子凝胶的研究进展。各国学者从实验和理论上进行了许多探索性研究,发表了相应的专著和数目可观的论文。

利用高分子凝胶在外界刺激下产生响应,发生体积变化和变形可设计出柔性的化学机械。由于电能便于控制,电场驱动是应用于化学机械的良好方式。本文将综述近10年来高分子凝胶的电场驱动机理及其在应用方面所取得的进展。

1 电场驱动的水凝胶

1.1 体积相转变理论

1982年,Tanaka^[12]发现部分水解的聚丙烯酰胺凝胶浸于水/丙酮溶液中,在接触电场下,凝胶呈现非连续的体积变化。当撤除电场后,凝胶可恢复至初始状态。实验中发现,以纯水作为溶剂,在电场下,凝胶体积沿轴向连续变化。以上现象可以通过Flory-Huggins^[13]平均场理论得到解释。假定聚合物网络中链段无相互作用,沿轴向电场强度为 E ,在初始长度为

L_0 的凝胶上取一厚为 ΔZ_0 (未施加电场前)的小圆盘,距自由端为 Z ,凝胶一端固定于电极一端(图1)。当施加电场后,圆盘厚度变为 βZ_0 ,直径变为 αD_0 (α, β 分别为径向和轴向变化系数)。Tanaka由Flory-Huggins^[13]公式推导出凝胶整体自由能达到最小时的两个方程:

$$\alpha^2 = \beta^2 + B\beta \quad (1)$$

$$\frac{N_0}{\varphi_0} [\ln(1 - \varphi) + (1 - \tau)\varphi^2/2] -$$

$$\left(f + \frac{1}{2}\right)(\alpha^2\beta) + \frac{1}{\beta} = 0 \quad (2)$$

式中 $B = feEZ/kT$ 为换算电势(f 为离子化链段数, e 为一个电子电荷量, E 为电场强度, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度);
 N_0 ——自由联接链段数;
 φ_0 ——变形前聚合物网络的体积分数;
 φ ——变形后聚合物网络的体积分数;
 τ —— $1 - 2\Delta F/kT$ 为换算温度(ΔF 为两个聚合物链段相接触自由能的减少量)。

由方程(2)知,换算电势 B 决定圆盘的各向异性变形。若 $B > 0$,则轴向收缩大于径向收缩($\alpha > \beta$);相反,若 $B < 0$,则径向收缩大于轴向收缩($\alpha < \beta$)。当 τ, B 取某一特定值,方程(1)(2)有两个解,从而得出两个最小自由能。在这种情况下,较小的自由能代表稳定的状态,非连续的体积相转变便发生在一个最小自由能向另

一个最小自由能的转化之间。由图 1 可见,当 B 固定, τ 变化, 或者 τ 固定, B 变化时, 发生非连续的体积相转变。且 τ 、 B 越小, 相转变愈大。当 τ 、 B 增大到一定值, 体积呈连续性变

化。

这种理论可很好地解释凝胶在 50% 的丙酮-水混合液及纯水中分别发生非连续性和连续性体积变化的现象, 前者 τ 值较小, 而后者 τ

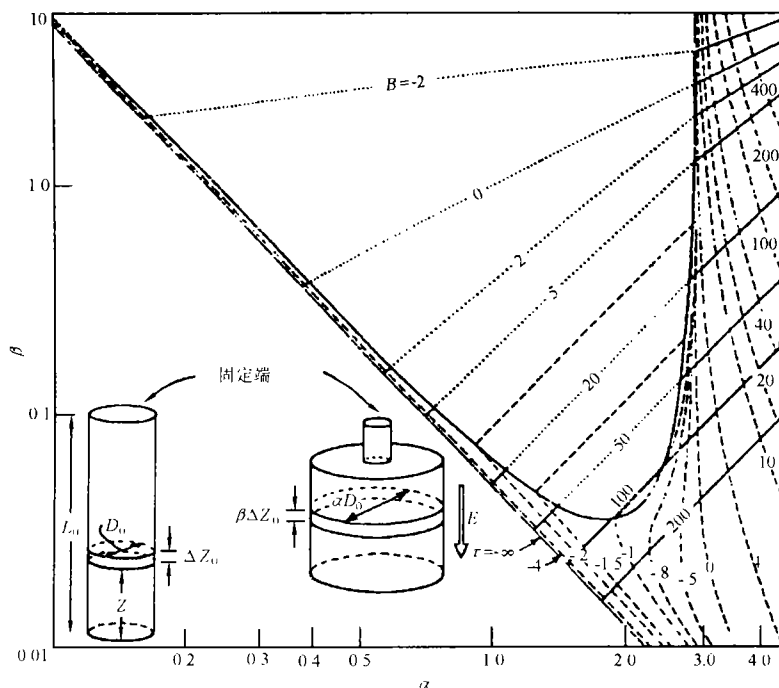


图 1 电场驱动下凝胶小圆盘的体积相变图

实线— B 固定, τ 变化; 断线— τ 固定, B 变化; 抛物线所包围区域为非稳定区, 其中的点划线和破折线在相同自由能下, 把两个稳定态联接起来

值较大。

1.2 非接触电场驱动的弯曲机理

近来, 在非接触电场中聚离子凝胶发生弯曲的现象引起了研究人员的关注。Shiga 等人^[14]研究了丙烯酸-丙烯酰胺共聚物和聚乙烯醇/聚丙烯酸钠共混物在非接触电场中的弯曲行为, 提出用 Flory-Huggins 渗透压理论解释该现象。

$$\pi = -RT/V_c [\varphi + \ln(1 - \varphi) + \chi\varphi] + VRT \left[\frac{1}{2} (\varphi/\varphi_0) - (\varphi/\varphi_0)^{\frac{1}{3}} \right] + RT[N_{\text{gel}} - N_{\text{sol}}] \quad (3)$$

式中 π ——渗透压;
 R ——气体常数;

T ——绝对温度;

V_c ——溶剂的摩尔体积;

χ ——聚合物与水相互作用参数;

φ ——无规线团聚合物链的体积分数;

φ_0 ——网络体积分数;

N_{gel} ——凝胶中离子的总浓度;

N_{sol} ——溶液中离子的总浓度;

V —— $\varphi = \varphi_0$ 时单位体积组成链的数目。

由式(3)可见, 此渗透压由大分子-水相互作用 π_1 (第一项), 大分子网络的橡胶弹性 π_2 (第二项) 及水凝胶内、外离子浓度差 π_3 (第三项) 构成。

Yuk^[15]通过对浸于氯化钠溶液中的交联聚

丙烯酸酰胺弯曲行为的研究认为,聚离子水凝胶在非接触直流电场中的弯曲特性与凝胶内的离子迁移有关。当施加电场后,溶液中的 Na^+ 和 OH^- 离子分别移向相反的电极,由于 OH^- 在 25°C 极稀的水溶液中的扩散系数是 Na^+ 的 5 倍^[16],结果形成离子浓度差,使正极侧的渗透压大于负极侧的渗透压,如图 2 所示。这一现象导致与凝胶内外离子浓度差相关的渗透压 π_3 发生变化,此渗透压是驱动凝胶弯向负极的推动力。

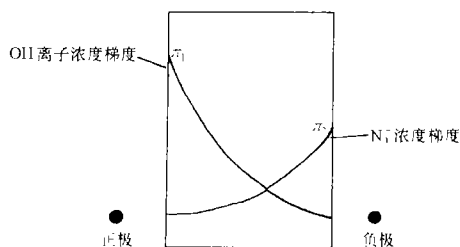


图 2 电场引起的凝胶基体内离子浓度梯度示意图
 π_1 ——正极处渗透压; π_2 ——负极处渗透压

在电解质含量较低的水溶液中,凝胶两极渗透压差 $\Delta\pi$ 可按 Donnan 平衡近似表示为:

对于聚负离子

$$\Delta\pi = 2RTc_p(V_2/V_1)ht(1 - ht) \quad (4)$$

对于聚正离子

$$\Delta\pi = -2RTc_p(V_2/V_1)ht(1 - ht) \quad (5)$$

式中 c_p ——聚离子浓度;

V_1 ——溶液体积;

V_2 ——凝胶的体积;

h ——聚离子的抗衡离子从凝胶到溶液或从溶液到凝胶的传递速率;

t ——施加电场的时间。

当 $\Delta\pi > 0$ 和 $d\pi/dt > 0$ 时,凝胶溶胀弯向负极;当 $\pi < 0$ 和 $d\pi/dt < 0$ 时,凝胶溶胀弯向正极。在弯曲过程中 $\Delta\pi$ 产生的推动力总被因凝胶弯曲产生的应力平衡。则 $\Delta\pi$ 等于最大的

拉伸应力 σ ,即:

$$\Delta\pi = \sigma = 6DEY/L^2 \quad (6)$$

式中 E ——杨氏模量;

Y ——偏移量;

D ——凝胶的厚度;

L ——弯曲前长度。

由式(4)(5)(6)得凝胶在直流电场下的弯曲程度 B 为:

$$B = \frac{YD}{L^2} = \frac{RTc_p V_2 ht(1 - ht)}{3EV_1} \quad (7)$$

可见,弯曲程度与抗衡离子的迁移速度、聚离子的浓度、施加电场的时间、材料的杨氏模量、厚度和长度有关。此公式很好地将凝胶微观行为与宏观尺寸关联在一起。

图 3 是聚丙烯酰胺-聚丙烯酸凝胶在非接

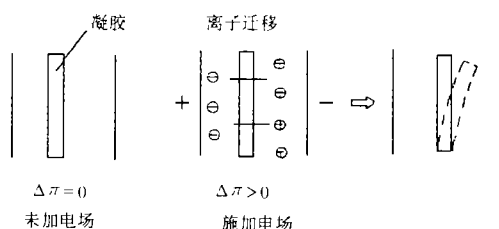


图 3 聚丙烯酰胺在非接触电场下的弯曲图解

触电场驱动下的弯曲图解。当施加电场后,凝胶正极侧渗透压升高,负极侧渗透压降低,在凝胶两侧产生渗透压差 $\Delta\pi$,使两极溶液不平衡,正极侧的凝胶溶胀,负极侧的凝胶收缩,使凝胶弯向负极。按此机理荷正电的凝胶应弯向正极。此为非接触电场驱动的明胶交联聚甲基丙烯酸羟乙酯水凝胶的弯曲特性所证实^[17](图 4)。

明胶的等电点约为 4^[17], $\text{pH} < 4$ 时,羧基电离受到抑制,氨基电离,明胶为聚阳离子,弯向正极; $\text{pH} > 4$ 时,羧基电离使明胶为聚阴离子,因而在电场下弯向负极。

2 电场驱动的有机凝胶

水凝胶在外加电场下,常因水的电解产生

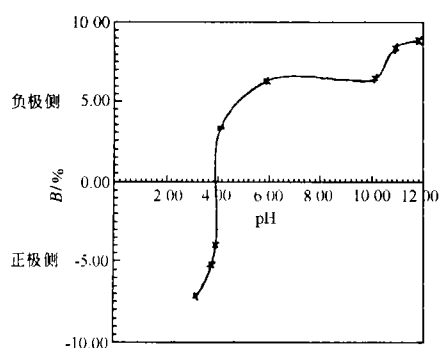
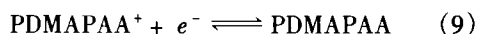
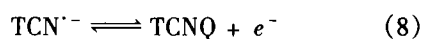


图 4 电场驱动下的明胶在不同 pH 值下的弯曲程度

氢气和氧气,降低了化学机械的效率,难以制成封闭设备,并且气体的放出缩短了凝胶的使用期限。

目前,一些研究人员正研制一种浸于非挥发性有机溶剂的高分子凝胶——有机凝胶。Osada^[18]等研究了电荷转移络合物(CT)有机凝胶的电场响应性。聚{N-[3-(二甲氨基)丙基]丙烯酸胺}(PDMA-PAA)作为电子给体浸于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,电子受体7,7,8,8-四氰基醌基二甲烷(TCNQ)掺杂于交联聚合物网络中。实验中发现凝胶发生显著的膨胀和颜色变化,当施加电场后,凝胶从负极处收缩,并在大范围内扩展,在正极处释出DMF,没有气体放出。

通过分光光度法分析电极处发生的电化学反应,得出如下反应式:



根据 Flory 理论,电解质凝胶的膨胀与离子化程度有关,设 q 是膨胀率, i 是离子化程度,可推出:

$$q^{2/3} = ni + n\left(\frac{1}{2} - x\right)V_u/(qV_1) \quad (10)$$

式中 n ——两交联点处单体单元数;

V_u ——单体单元的摩尔体积;

V_1 ——溶剂的摩尔体积;

x ——聚合物与溶剂相互作用参数。

因 TCNQ-PDMPAA 络合物在 DMF 中完全离子

化,故 i 与 TCNQ 的掺杂率相同,当 q 很大时,方程(10)变为:

$$q^{2/3} = (SL/V_0)^{2/3} = ni \quad (11)$$

此处 V_0 ——凝胶干态时的体积;

S ——凝胶的横截面积;

L ——凝胶的长度。

假定聚离子因电极反应浓度降低, M_0, M 分别为 0 与 t 时刻凝胶中的离子摩尔数,由此得:

$$(SL/V_0)^{2/3} = nM/M_p = n(M_0 - \int Idt/F)/M_p \quad (12)$$

式中 I ——电流强度;

F ——法拉第常数;

M_p ——凝胶中单体单元的摩尔数。

解方程(12)得:

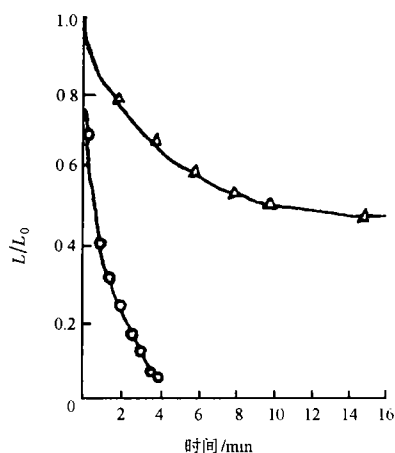


图 5 凝胶尺寸变化与时间的关系

$\triangle$ —poly(AMPS-co-HEMA)水凝胶;

$\circ$ —TCNQ-PDMPAA 有机凝胶;电流 $I = 0.3\text{mA}$

$$\nu = dL/dt = -k(ni)^{3/2}E \quad (13)$$

此为 TCNQ-PDMPAA 在电场作用下,收缩率(ν)的定量关系式。由于(13)式可知,收缩率与电场强度(E)及凝胶的离子化程度有关,同时依赖于交联程度。

由此,电场驱动 CT 的收缩行为可通过电动力学及荷电分子的电泳来解释,电极处反应速度很快。由图 5 可见,有机凝胶在 4min 内收

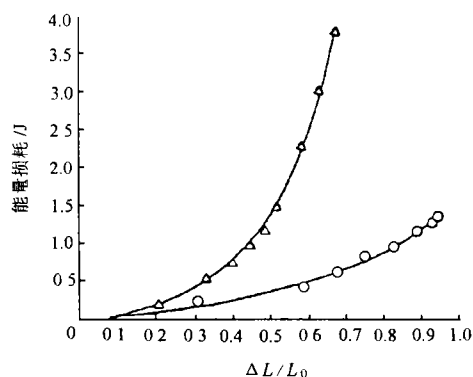


图6 能量损耗与尺寸变化关系

○—TCNQ-PDMPAA 有机凝胶

△—poly(AMPS-co-HEMA)水凝胶; 电流 $I = 0.3\text{mA}$

缩90%,而水凝胶在相同时间内仅收缩30%,远低于有机凝胶的收缩率。并且水凝胶因水解消耗电能也较高,这在图6得到很好地反映。因而有机凝胶可更有效地将电能转化为机械能。

为了解决水凝胶电分解问题,田中洋充^[19]等考察了聚(3-丁基噻吩)(P3BT)凝胶的电场响应性。将凝胶浸于0.02mol/L Bu_4NClO_4 的四氢呋喃电解液中,凝胶一端与电极接触,施加10V电场后,数秒内体积收缩至始态的70%,颜色由桔黄色变成蓝色,没有气体产生,并且在1.5V的低电压下,凝胶可发生收缩。当施加-10V电压后,凝胶开始膨胀,约5min后恢复至初始状态,颜色也由蓝色变成桔黄色(图7)。

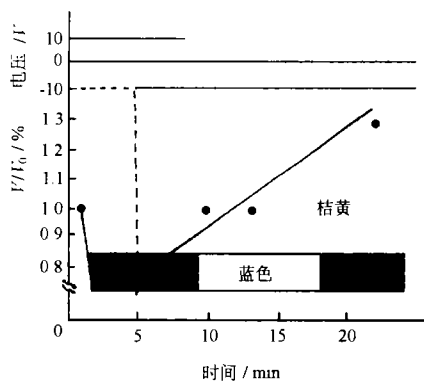


图7 P3BT凝胶在电场下体积收缩率与时间的关系

如果除去电场,蓝色的收缩状态至少要保持几个小时,数日后恢复至桔黄色膨胀状态。

通过测定-10V、10V的凝胶红外光谱及氧化还原电流,得知由于 ClO_4^- 的掺杂作用使高分子链收缩,聚噻吩链上的正电荷与掺杂剂上的负电荷在库仑力作用下形成高分子链与掺杂

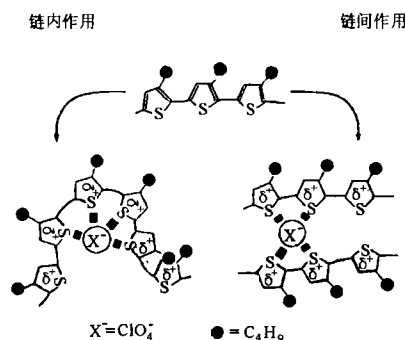


图8 电场驱动下P3BT凝胶变形机理

剂的络合物(图8)。当施加外部电场,由于氧化还原反应及离子对的流入引起体积和颜色的变化。

Hoffman^[20]认为电场使聚噻吩环间键发生扭转,引起有效共轭长度的变化导致上述现象的发生。

总之,这种由电场引起的氧化还原反应而造成分子空间结构的变化最终直接影响到体积的改变不同于pH变化及离子浓度梯度引起的体积变化,是一种新的电场驱动方式。

3 电场驱动高分子凝胶的应用

电场驱动的高分子凝胶作为化学机械系统具有广阔的应用前景,它可用于以人工肌肉为模型的柔性机械、机器人用执行元件、假肢、药物释放体系、工业用化学阀、传动和传感元件等。

3.1 药物释放

电场驱动的药物释放体系是智能型药物释放,根据电场的开关,自动地控制药物释放的通断。载胰岛素的PDMPAA^[21]凝胶对胰岛素的释放受电场开-关的控制,具有通断特性,这种

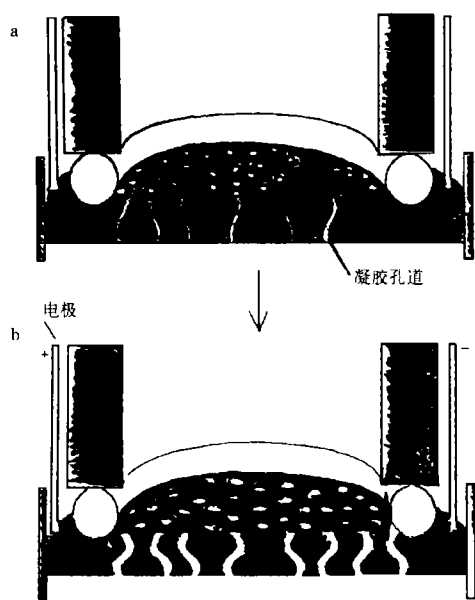


图 9 电场驱动的化学膜阀

凝胶可作为一种不带活动部件的可植入的胰岛素泵的基础。

3.2 化学膜阀

利用凝胶在电场驱动下的膨胀和收缩控制液体流动可用于工业生产中的分离过程。Osada^[22]等研制的化学膜阀如图 9 所示。在正常情况下,凝胶呈膨胀状态,液体透不过去(9-a),当施加电场后,凝胶孔道开张(9-b),液体流过。通过控制孔道大小,可使这种化学膜阀具有选择渗透性。

3.3 有机导电材料的制备

Osada^[23]发现掺杂电子受体的 PDMAA 在外电场下具有各向异性的导电率,平行于电场方向导电率的数量级比垂直于电场方向的导电率的数量级大。因而,在电场作用下制备电荷转移络合物有机凝胶为制得有机导电材料提供一种新的方法。

4 结束语

电场驱动的高分子凝胶作为柔性的化学机

械具有诱人的前景,Osada 称其为湿件(wet-ware)^[24]。但这方面的理论尚不成熟,对于高分子凝胶电场响应性,绝大多数研究者主要从电泳、电渗、pH 分布梯度、离子浓度梯度等角度加以阐明,对于凝胶网络的大分子链段在电场下的运行行为、结晶、取向认识不足。Bulatshy^[25]等认为电场驱动的凝胶中,运动链段与固定凝胶之间存在着固体摩擦,降低了平均移动速率和流动性。目前这种假说尚未被实验所证实,但由此启发科技工作者们对于电场驱动的高分子凝胶应从电动力学、高分子线团统计学、凝聚态理论、电化学、热力学等多角度进行研究,推动基础理论的深入发展。

5 参考文献

- 1 Katchalsky A, Kuhn W. *Nature*, 1950, 165: 514
- 2 Katchalsky A. *J Polymer Sci*, 1951, 7: 393
- 3 Katchalsky A. *Progr Biophys Chem*, 1954, 4: 1
- 4 柴山充弘. 表面, 1994, 32: 147
- 5 Yoshida K. *J Biomater Sci Polym Edn*, 1991, 3: 155
- 6 Okano T. *J Control Release*, 1990, 11: 255
- 7 Nashi N, Kotaka T. *Polym J*, 1989, 21: 393
- 8 Yao K D, Shun Sh. *Polym Bull*, 1992, 28: 677
- 9 Ishikara K, et al. *J Polym Sci Polym Chem*, 1984, 22: 881
- 10 铃木淳史. 机能材料, 1993, 13: 5
- 11 Shiga T, Hiruse Y, et al. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44: 249
- 12 Tanaka T. *Science*, 1982, 218: 467
- 13 Dusek T, Patterson D. *J Polym Sci Part A*, 1968, 6: 1209
- 14 Shiga T, Kurauchi T. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39: 2305
- 15 Yuk S H, Lee H B. *J Polym Sci Part B*, 1993, 31: 487
- 16 Koryta J, Dvorak J. *Electrochemistry*, Methuen, London, 1970
- 17 Yao K D, Liu L R. *J Appl Polym Sci* (in press)
- 18 Osada Y, Gong J P. *Prog Polym Sci*, 1993, 18: 187
- 19 田中洋充, 志贺亨. 高分子论文集, 1993, 50: 963
- 20 Hoffman A S. *J Control Rel*, 1987, 6: 297
- 21 Sawakata K, et al. *J Control Rel*, 1990, 14: 2531
- 22 Osada Y, Simon B Ross - Murphy, *Science American*, 1993, 260: 42
- 23 Osada Y, et al. *Macromolecules*, 1991, 24: 3020
- 24 Osada Y, Isaka T. 日本 ME 学会杂志, 1994, 8: 9
- 25 Bulatsky S, Deutch J. *Science*, 1993, 260: 1782

Polymer Gels Driven by Electric Field

Xu Meixuan, Liu Wenguang, Xue Puxing

(Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin, 300072)

Yao Kangde

(Department of Material Science and Engineering, Tianjin University)

Summary This article systematically evaluated the response mechanisms of polymer hydrogels, organogels driven by electric field, the recent advances in their applications were also presented briefly.

Key words Electric field driving, Hydrogel, Organogel

(上接第 86 页)

均相催化剂载体化大致可归纳为以下几种方式:(1)催化剂分子直接负载于载体上,在 MAO 或在 MAO 或其他试剂活化下,催化烯烃聚合;(3)载体与有机金属化合物及助催化剂同时作用,直接用于催化烯烃聚合;(4)反应法负载,在载体化的同时合成预定结构的催化剂分子^[40]。

最近,有人从另外的角度使均相金属茂/MAO 体系多相化。Hoechst 公司合成了如图 2 所示一系列环外带游离乙烯基的金属茂,金茂基上的乙烯基聚合成为金属茂聚合物,在 MAO 助催化下进行乙烯聚合活性在 10^7 数量级以上^[44]。

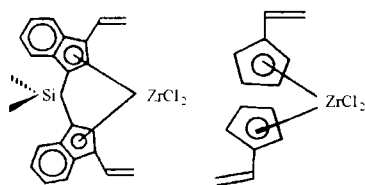


图 2 聚合物金属茂的前体

Rieger 等人通过将 1,5-己二醇、1,9-癸二醇或水凝胶与 MAO 作用使玻璃态的 MAO 成为

孔隙率高、比表面积大的聚铝氧烷固体物质 (Polymeric Alurminoxane), 作为金属茂的载体使用, 兼具助催化剂的作用^[31]。

总之, 聚烯烃均相催化剂, 不管采用何种体系进行烯烃聚合, 其活性中心单分散性这一本质特征并没有改变, 主要区别在于 MAO 中存在 Al-CH₃ 键能使金属卤素键烷基化, 同时其强的路易斯酸性能使催化剂分子阳离子化形成活性中心, 其抗衡离子则能稳定活性中心; 而双组份的阳离子催化体系中所用路易斯酸不能使催化剂分子烷基化, 故催化剂分子中一般至少存在一个金属烷基(氢)键或者用路易斯酸与烷基铝一起作为助催化剂^[4], 能用 MAO 活化的催化剂分子一般均可以通过格氏试剂烷基化后采用阳离子化体系催化烯烃聚合。之所以采用不同体系聚合在于探索用廉价易得安全的路易斯酸取代昂贵、危险、合成反应重现性差的 MAO。

采用不同的体系进行聚合时, 还有可能对聚合物立体结构加以调控, 如 $Zr[\eta^5: \eta^1 - C_{13}H_8SiMe_2NCMe_3]Cl_2$ 以 MAO 为助催化剂聚合丙烯得 *i*-PP 而将主催化剂分子烷基化后采用离子对形式 $[Zr(\eta^5: \eta^1 - C_{13}H_8SiMe_2NCMe_3)Me]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ 催化丙烯聚合时则得到间规聚丙烯^[45], 其中 C₁₃H₈ 为茚基。