

# 智能性水凝胶\*

姚康德 彭 涛 高 伟

(天津大学材料科学与工程系,天津,300072)

Kim Sung Wan

(Center of Controlled Chemical Delivery, Department of Pharmaceuticg,  
University of Utah, Salt Lake City, UT 84018, USA)

**摘要** “智能”材料具有传感、处理和执行功能,水凝胶作为智能材料其应用前景良好。本文综述了智能水凝胶的近期研究发展,以 Flory 的溶胀理论着重探讨了刺激响应性,并介绍了化学机械现象及凝胶相转变。

**关键词** 智能水凝胶,刺激响应性,溶胀,相转变

## 1 引言

水凝胶或称含水凝胶为亲水性但不溶于水的聚合物,它们在水中可溶胀至一平衡体积仍能保持其形状。水凝胶的性质既取决于聚合物网络的结构,更与水的存在有关,因其仿生特性被广泛用作生物材料,如软接触透镜、药物控释载体等<sup>[1,2]</sup>。

近年来作为智能材料的高分子水凝胶的研究和开发工作活跃<sup>[3]</sup>。水凝胶自身能感知、处理并可作功而响应外界环境细微的变化或刺激,如外界 pH<sup>[4~7]</sup>、离子强度<sup>[8,9]</sup>、温度<sup>[10,11]</sup>等变化以及受光(紫外光<sup>[12]</sup>或可见光<sup>[13]</sup>)、电场<sup>[14]</sup>和特异化学物质刺激<sup>[15,16]</sup>时,高分子水凝胶的体积发生溶胀或收缩,这种体积变化是不连续的,利用这种刺激响应特性可将其作为传感器、执行元件、开关、显示器件和记忆的材料,它将在航空、航天、桥梁、建筑、医疗保健及仿生工程方面得到应用。

## 2 溶胀行为

吸水溶胀是水凝胶的一个重要特性。在溶胀过程中,一方面溶剂力图渗入高聚物内使其

体积膨胀,另一方面由于交联聚合物体积膨胀,导致网络分子链向三度空间伸展,使分子网受到应力产生弹性收缩能而使分子网络收缩。当这两种相反的倾向相互抗衡时,达到了溶胀平衡。高分子凝胶的溶胀特性与溶质、溶剂的性质、温度、压力及凝胶的交联度有关,它们之间的定量关系可用 Flory - Huggins 渗透压  $\Pi$  公式导出:

$$\begin{aligned}\Pi = & -RT/V_c[\psi + \ln(1 - \psi) + \chi\psi^2] \\ & + VRT[1/2(\psi/\phi_0) - (\psi/\phi_0)^{1/3}] \\ & + RT(N_{\text{gel}} - N_{\text{sol}})\end{aligned}\quad (1)$$

此处,  $R$  为气体常数;  $T$  是绝对温度;  $V_c$  为溶剂的摩尔体积;  $\chi$  为聚合物-水相互作用参数;  $\phi_0$  代表网络的体积分数; 而  $\psi$  表示无规线团聚合物链的体积分数;  $N_{\text{gel}}$  和  $N_{\text{sol}}$  分别为凝胶和溶液中离子的总浓度;  $V$  则是  $\psi = \phi_0$  时单位体积组成链的数目。

由式(1)可见,此渗透压由大分子链-水相互作用  $\Pi_1$  (第一项)、大分子网络的橡胶弹性  $\Pi_2$  (第二项)及聚合物水凝胶内、外离子浓度差  $\Pi_3$  (第三项)构成,故可用高分子凝胶网络结构、形态的微观控制来影响其宏观的溶胀或伸缩特性、能量形式的转化。

\* 此系国家自然科学基金委员会“智能材料”集团有关会议的背景材料(1993,5,上海)。



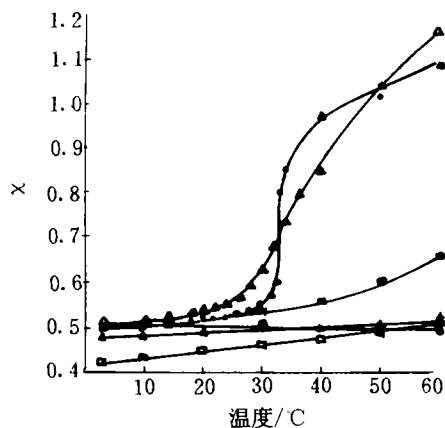


图2 交联聚丙烯酰胺类聚合物 水相互作用参数( $\chi$ )与温度的关系<sup>[18]</sup>

○—PAAm; ▲—PDMAAm; □—PEAAm;  
■—PAAm-Py; △—PDEAAm; ●—PIPAAm

值在0.39~0.48间(10~60℃),曲线随温度呈上升趋势,这表明对同时含有亲水/疏水两种基团(酰胺基/烷基)的凝胶网络,乙醇都可作为良溶剂,因此 $\chi$ 值不会随温度而发生显著变化。凝胶中烷基的亲水性大小为PDEAAm>PIPAAm>PAAm-Py>PDMAAm>PEAAm。含不同烷基的聚合物在乙醇中的 $\chi$ 值也依此顺序增大,而且,烷基的亲水性也与凝胶在水中的 $\chi$ 值的温度依赖性有关,所以这类凝胶的温度敏感性是由于水与网络内含有中性、极性、亲/疏水性侧基大分子链间氢键和亲水作用所产生。

综上所述,温度敏感水凝胶在水中溶胀时,凝胶体系与水相互作用决定其溶胀对温度的依赖性。在低温时,这类聚合物凝胶与水之间的相互作用主要是酰胺基团与水分子间氢键作用,随着温度的升高,导致凝胶聚合物与水相互作用参数突变,而使凝胶溶胀度突变,此临界温度下,凝胶发生相转变,故称之为相转变温度。温度继续上升,凝胶网络中分子间和分子内侧基间亲合作用增强,相互作用参数变化较小。

凝胶溶胀行为不仅和pH值、离子强度、温度有关,而且溶液中的电解质类型也会影响凝胶的溶胀性<sup>[19]</sup>。如聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲

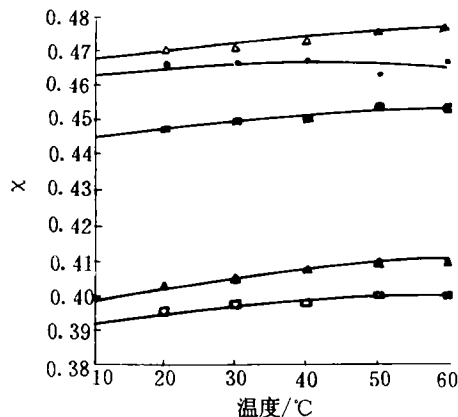


图3 交联聚丙烯酰胺类聚合物-乙醇相互作用参数( $\chi$ )对温度的依赖性<sup>[18]</sup>

▲—PDMAAm; □—PEAAm; ■—PAAm-Py;  
△—PDEAAm; ●—PIPAAm

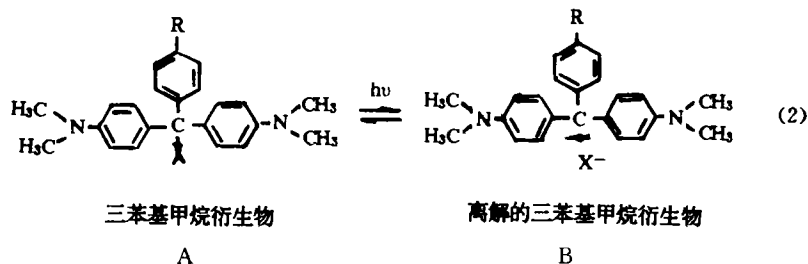
基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯)、MMA/DMA凝胶,在非缓冲液中需几周才达溶胀平衡,若在相同离子强度下,pH缓冲液中仅数小时即可达到溶胀平衡。对于MMA/DMA多元碱凝胶,外界离子经缓冲剂的酸性形式载到溶胀凝胶网络内的固定氨基上,凝胶基材中的氨基因质子由缓冲剂转移至此氨基而电离,而去质子的缓冲剂作为抗衡离子它最终和外界溶液中所存在盐的氯离子交换,故可认为此缓冲剂的酸性形式是溶胀的速率控制质点。

缓冲剂可按两种机制提高溶胀速率:(1)未电离的酸性缓冲剂增加溶液中弱碱基团(如氨基)质子化的总氢离子数而加快了凝胶离子化;(2)未电离的中性缓冲剂促进氢离子在溶胀了的荷电凝胶中的传递。按Donnan排斥原理,假设凝胶试片的溶胀为一维过程,溶胀由该片两面逐渐向凝胶片中心进行时,含质子化氨基的荷电凝胶外层逐步在凝胶片两侧形成,此带正电凝胶建立一Donnan位,阻碍溶液中自由质子的进入,而载于中性或荷负电缓冲剂的质子则可扩散通过此荷电凝胶,并不受Donnan位的干扰。以上缓冲剂对多元碱凝胶的效应的解释亦可扩展到其他多元酸凝胶的作用。

聚合物凝胶的光刺激溶胀体积变化是由于

聚合物链的光刺激构型的变化,即其光敏性部分 A 经光辐照转变成异构体 B,它可由热或光

化学作用而返回基态,如下式:



这类反应为光异构化反应,而其光敏部分即为光敏变色分子,反应常伴随此类发色团物理和化学性质的变化如偶极矩和几何结构的改变,这就导致具有发色团聚合物性能的改变。光异构化反应包括偶氮基团等的反式-顺式异构、无色三苯基甲烷衍生物的离解等。若以含少量无色三苯基甲烷氢氧化物或无色氰化物与无色二(*N,N*-二甲基酰替苯胺)-4-乙烯基苯基甲烷衍生物、丙烯酸胺和 *N,N*-亚甲基-双丙烯酰胺共聚可得光刺激响应聚合物凝胶<sup>[20]</sup>。如图4所示,紫外线  $\lambda > 270\text{nm}$  辐射时,1小时内凝胶

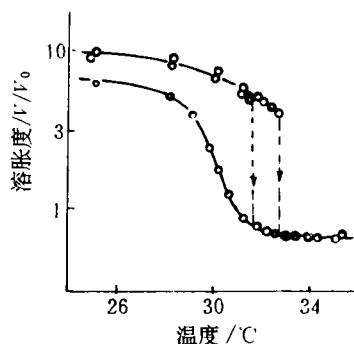


图5 光照对含无色三苯基甲烷氰化物的聚异丙基丙烯酸酰胺凝胶溶胀随温度变化的影响 (●)光照前,(○, ●)分别为光照后升温、降温时溶胀的变化; $V_0$ 、 $V$  分别为温度变化前、后凝胶的体积<sup>[20]</sup>

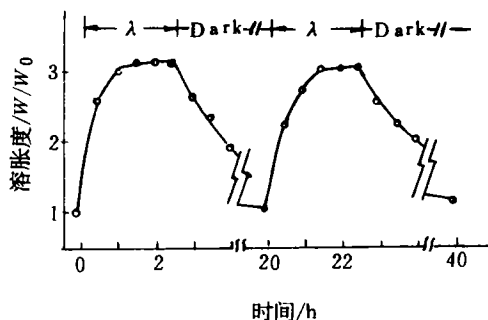


图4 含少量无色三苯基甲烷氢氧化物(3.7mol%)的聚丙烯酰胺凝胶光刺激时的溶胀特性  $W_0$ 为光照前的凝胶重量; $W$ 为光照后的重量; $\lambda = 270\text{nm}$ <sup>[20]</sup>

溶胀增重达3倍,而膨胀了的凝胶则可在黑暗中20小时退溶胀至原来的重量。对含无色三苯基甲烷氰基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺凝胶的平衡溶胀体积变化的温度依赖性,如图5所示,表明在无紫外线辐照时,30.0℃产生连续的体积变化;紫外光辐照时无色氰基产生光离解,凝胶

产生不连续体积转变,温度由25℃逐渐升高,在32.6℃凝胶体积突变减少10倍。在此转变温度以上,凝胶体积变化不显著,当温度由35℃降低,凝胶亦在31.5℃发生不连续溶胀达10倍。如将温度固定于32℃,凝胶在紫外线辐照与去除辐照时可起不连续的溶胀-收缩开关功能。

此外,有些凝胶的溶胀行为会因特定物质如糖类的刺激而产生突变。如利用多价羟基与硼酸基的可逆键合作为葡萄糖敏感的传感部分,由聚(*N*-乙烯基吡咯烷酮)-共-3-丙烯酸胺基苯基硼酸-共-二甲胺基丙基丙烯酸胺)、poly(*NVP*-co-PBA-co-DMAPAA(参见式3)和聚乙烯醇(PVA)的硼酸与顺式二醇键合形成具有收缩结构的高分子配合物(见式4),它可响应于葡萄糖浓度,藉其与PVA交换反应而解离,溶胀度增大,故用此配合物可作为糖响应



的聚电解质凝胶、聚乙烯醇/聚丙烯酸钠<sup>[25]</sup>、聚[(环氧乙烷-共-环氧丙烷)-星型嵌段聚丙烯酰胺]/交联聚丙烯酸互穿网络凝胶<sup>[8]</sup>，在碱性溶液如 NaOH 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中，经非接触电极施加直流电场时，试样弯向负极(如图7)。其机制仍可以用 Flory 的渗透压方程(1)解释<sup>[25]</sup>。施加电场时凝胶试样在电解质溶液中的弯曲变形和抗衡离子的迁移有关，这时与凝胶内外离子浓度差相关的渗透压在直流电场中也发生变化。当对荷负电的凝胶试样施加直流电场时，此聚离子的抗衡离子移向负极，而聚离子未迁移，周围溶液中的自由离子亦向其反电极迁移而进入凝胶，这就使正极侧的渗透压  $\Pi_+$  增大而大于负极侧渗透压  $\Pi_-$ ，故在凝胶中产生压差  $\Delta\Pi = \Pi_+ - \Pi_-$ ，凝胶因  $\Delta\Pi$  而弯曲。若  $\Delta\Pi > 0$  和  $d\Pi/dt > 0$  时，凝胶溶胀且弯向负极；如  $\Delta\Pi < 0$  且  $d\Pi/dt < 0$  时，凝胶溶胀并弯向正极。我们对聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)-星型嵌段聚丙烯酰胺/交联聚丙烯酸互穿网络凝胶在直流电场下的可逆弯曲行为作了一定研究<sup>[8]</sup>(如图8)，发现凝胶在直流电场下弯曲行为与电场强度、电解质类型及浓度有关。

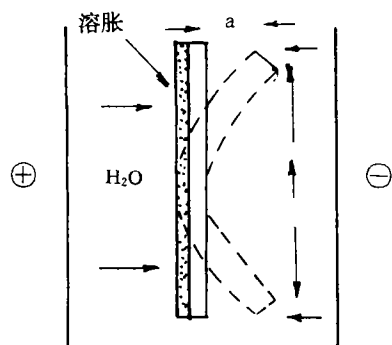


图7 弯曲示意图

对于聚电解质凝胶的收缩可由动电现象予以解释，如聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸-共-甲基丙烯酸-2-羟基乙酯)阴离子凝胶，施加电压时，凝胶中的抗衡离子与水一起向负极迁移，在负极得电子而析出氢气，此时水合的水分子脱水，向凝胶外释出：

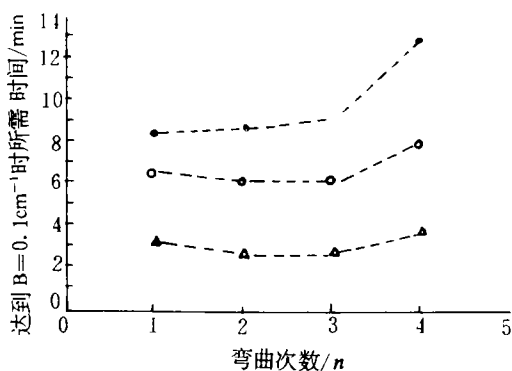


图8 聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)-接枝聚丙烯酰胺/交联聚丙烯酸互穿网络凝胶的电场响应性

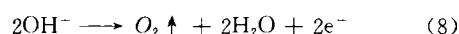
$B = 8a/(l^2 + 4a^2)$ ，其中  $l$  为凝胶的长度； $a$  是固定点到最大弯曲处的距离(参见图13)<sup>[8]</sup>



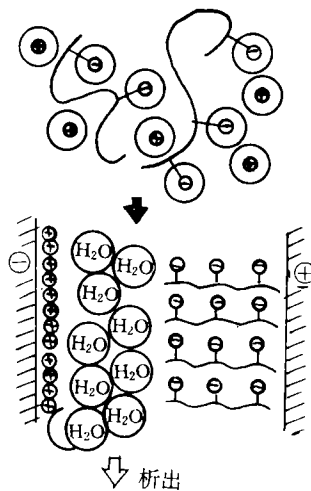
在正极产生：

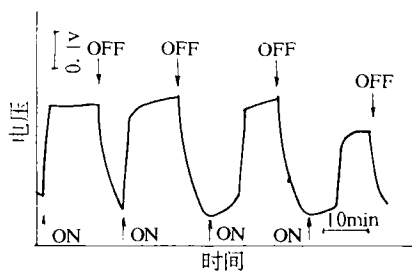


反应所得  $\text{H}^+$  与水一起向负极迁移，此时正极侧凝胶中的水作为  $\text{H}^+$  的供给源，式(7)反应生成的  $\text{OH}^-$  在正极附近氧化生成氧气，如式(8)：



大分子链上的负电荷与正极相互作用，电荷中和而脱水，此时水与  $\text{H}^+$  一起向负极迁移而析出，这种现象的总效应使得凝胶由正极向负极位移而产生收缩(图9)。

图9 化学机械凝胶的收缩机理<sup>[24]</sup>

图10 机电凝胶的机械能-电能转化<sup>[24]</sup>

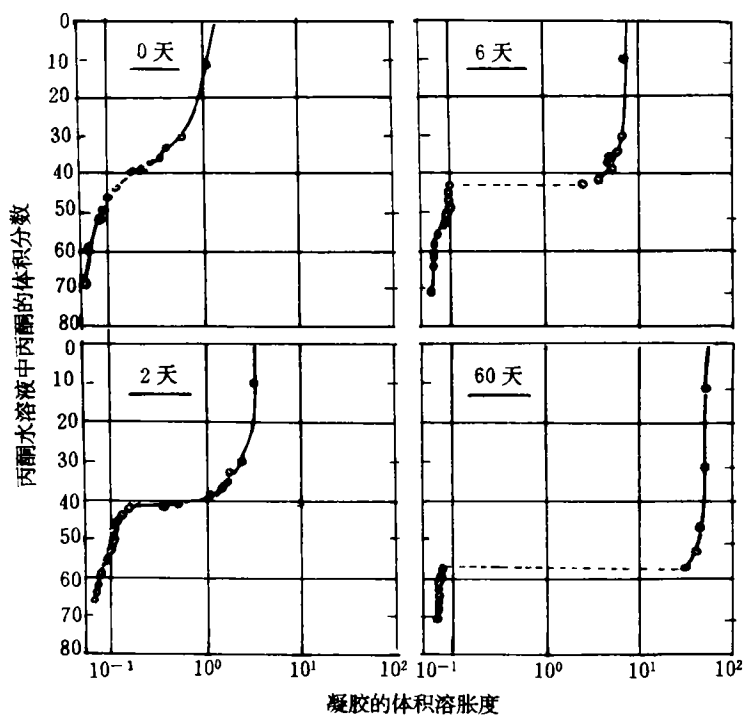
由上可见,当在一定条件下向聚电解质凝胶施加电场时,随凝胶的溶胀、收缩产生电能和机械能的相互变化。如图10所示为聚甲基丙烯酸甲酯(PMAA)凝胶反复承载300g时的电位变化,加载时迅速产生电位且可反复响应,这是由于化学机械凝胶承载时,一部分处于无序状态大分子链排列,使羧酸解离所产生的电荷偏离而产生电位差,这种机械电能变换系统与人工触觉等的感觉器相关。

电场刺激的化学机械系统不仅和以人工肌肉为模型的柔性机械、机器人用柔性执行元件有关,而且与生物电子和生物装置以及生物传

感器有关。

#### 4 凝胶的相转变现象<sup>[26]</sup>

以上已用 Floy - Huggins 方程讨论了智能性水凝胶对溶液 pH 值、温度、电场作用、光以及特定物质的响应性,下面我们探讨这类凝胶的相转变情况。图11所示为水解聚丙烯酰胺凝胶的体积随水-丙酮混合溶剂中的丙酮的体积分数的变化。可见良溶剂水中加入丙酮时随其浓度增大凝胶收缩,而丙酮浓度达某一数值时则呈不连续溶胀,这就是凝胶的相转变,由连续变化到不连续变化的点称临界点。田中丰一把聚合物凝胶多种相态转化归于高分子链段间电性吸引或排斥作用以及氢键作用的结果<sup>[26]</sup>。在每一特征相态,凝胶都具有相应的溶胀度。在两相态转化时,伴随有溶胀的突变。凝胶所具有的相态数依赖于其正负电荷离子基团组成,最多可达7种,少则只有一种。多相态的存在说明聚合物凝胶能随外界环境变化而具有不同的稳定构象。由 Flory 理论可知,影响相态存在形式的

图11 水解聚丙烯酰胺凝胶在丙酮水溶液中的体积相转变<sup>[26]</sup>

各种因素,即橡胶弹性、抗衡离子的渗透压、离子间相互作用以及范德华力、亲/疏水作用、氢键的作用,这些影响因素随凝胶的外界环境而变化以使凝胶中高分子构象的自由能最低。

水解聚丙烯酰胺的相转变(参见图11)是由于丙酮的加入使水与酰胺间氢键解离,削弱了网络和水间亲和力,此时丙烯酰胺单元间范德华力占主导地位,使凝胶收缩。若丙酮浓度固定,改变温度亦产生相转变,凝胶低温收缩、高温溶胀。

前面讨论过聚电解质凝胶溶胀与 pH 值的关系(参见图1),对于具有阳离子和阴离子基团的两性凝胶在水中的溶胀研究表明,它接近中性时收缩,而在 pH 值高的碱性、pH 值低的酸中溶胀(图12-a)。因中性时,两种离子解离,由正负间静电吸引使凝胶收缩;而在碱性或酸性下仅一种离子解离,使凝胶溶胀,呈现与离子斥力有关的相转变(图12-b)。与氢键相关的凝胶相转变可用于互穿聚合物网络(IPN)凝胶的分子设计,如丙烯酰胺和甲基丙烯酸酯共聚物和丙烯酸合成的 IPN 凝胶,大分子链间存在氢键,低温因氢键呈收缩状态,温度升高时氢键破坏急剧变成溶胀状态(图12-b)。值得注意的是以上聚合物的单一网络凝胶不产生相转变,一

定要在 IPN 中协同相互作用凝胶才在水中相转变。

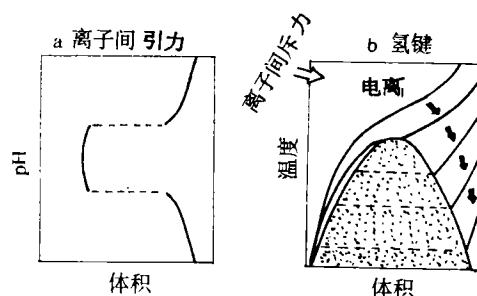


图12 大分子相互作用与凝胶的相转变<sup>[26]</sup>

光响应性水凝胶在一定条件下受到光(紫外线或可见光)刺激也会发生相转变。其机理有两种,一是利用紫外线的离子化,如以热响应性异丙基丙烯酰胺(PIPAAm)和光敏性分子合成凝胶,它可藉紫外线而电离,引起凝胶溶胀,在 32℃ 凝胶体积相转变,紫外线遮蔽时凝胶可逆地不连续收缩回复(参见图4)。另一种机理为光吸收时局部高分子温度上升,如用 IPAAm 和叶绿酸的网路组成凝胶,它可响应可见光产生相转变(如图13),此时因光照引起高分子温度上升,呈现凝胶体积收缩的相转变,而未光照时凝胶体积在 32℃ 时随温度连续变化。

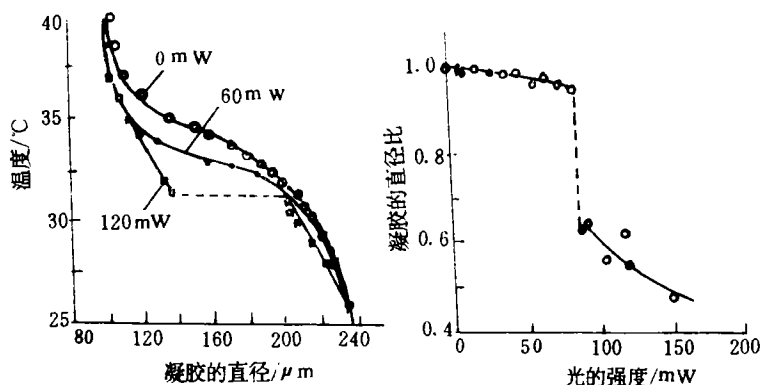


图13 叶绿酸-聚异丙基丙烯酰胺(IPAAm)复合凝胶可见光响应相转变<sup>[20]</sup>

## 5 结束语

智能性高分子凝胶的发展基础为 P. J.

Flory 的凝胶溶胀理论。利用分子间作用力场、离子电场及光化学等使凝胶的体积及溶胀产生响应。从体系的选择上看,国外大都采用合成聚

合物,由均聚物、接枝或嵌段共聚物、共混物、互穿聚合物网络(IPN)、高分子微球(PMS)等作为 pH 值、温度、电场、光及葡萄糖浓度响应体系。笔者在这方面工作的特点是采用具有凝胶相转变的天然高分子如壳聚糖等作基材开拓智能性凝胶,就结构-形态-性能探讨其相关性,且探索它们的应用前景。确信1992年日本的第一届国际智能材料会议的影响及1994年在美国、1996年在法国的即将来临的第二届、第三届国际智能材料会议必将把我国有关智能材料的研究工作推向世界前沿。

## 6 参考文献

- Kudela V. Hydrogels. in: Polymers. Biomedical and Medical Applications. Ed. by Kroschwitz J I. New York John Wiley & Sons;1989,228~252
- Graham N B. Chemistry & Industry, 1990, 15(8): 482~486
- Kost J, (ed). Pulsed and Self-regulated Drug Delivery (CRC, Boca Raton, 1990)
- Siegel R A, Firestone B A. Macromol. , 1988, 21(11): 3254~3259
- Nishi N, Kotaka T. Polym. J, 1989, 21(5): 393~402
- Yao K D, Peng T, Goosen F M A, Min J J, He Y Y. J. Appl. Polym. Sci, 1993, 48: 343~354
- Yao K D, Sun Sh. Polym. Intern. , 1993, 32(1): 19~22
- Yao K D, Sun Sh. Polym. Bull. , 1992, 28: 677~681
- Ohmine I, Tanaka T. J. Chem. Phys. , 1982, 77: 5725~5729
- Yoshida R, et al. J. Biomater. Sci. Polym. Edn. , 1991, 3: 155~162
- Okano T, et al. J. Control. Release, 1990, 11: 255~265
- Ishihara K, et al. J. Polym. Sci. Polym. Chem. , 1984, 22: 881~884
- Suzuki A, Tanaka T. Nature, 1990, 346: 345~347
- Kwon I C, et al. Makromol. Chem. , Macromol. Symp, 1990, 33: 265~277
- Kim S W, et al. J. Control. Release, 1990, 11: 193~201
- Kokufata E, et al. Nature, 1991, 351: 302~304
- Taanaka T. Phys. Rev. Lett, 1978, 40: 820~823
- Bae Y H, et al. J. Polym. Sci, Part B, 1990, 28: 923~936
- Chou L Y, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1992, 45(8): 1411~1423
- Irie M. Pure & Appl. Chem. , 1992, 62(8): 1499~1502
- 原田英典. 工业材料, 1992, 40(10): 108~111
- Katchalsky A, et al. Nature, 1950, 165: 514~516
- Katchalsky A, et al. Nature, 1966, 210: 568~571
- 长田義仁, 岸良一. 化学工业增刊, 1987, 184~190
- Shiga T, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1992, 44(2): 249~253
- 田中丰一. 日本ゴム协会志, 1991, 64(4): 219~231

## Intelligent Hydrogels

Yao Kangde, Peng Tao, Gao Wei

(Department of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072)

Kim Sung Wan

(Center of Controlled Chemical Delivery, University of Utah, UT 84018, USA)

**Summary** “Intelligent” materials have the ability to perform sensing, processing and actuating functions. Hydrogels as intelligent materials have promising potential for application. This paper has reviewed recent progress in research activities on intelligent hydrogels. The discussion focuses on stimulative responsibilities via Flory swelling theory. Chemomechanical phenomenon and gel phase transition are introduced as well.

**Key words** Intelligent hydrogel, Stimulative responsibility, Swelling, Phase transition