

# 研究简报

## L-半胱氨酸-聚乙烯醇/羟乙基纤维素三重形状记忆水凝胶的制备及表征

凌杭丽, 沈 勇\*, 潘 虹, 李 凯, 倪 凯, 沈 勇

(上海工程技术大学纺织服装学院, 上海 201620)

**摘要:** 基于超分子作用与动态共价键, 制备一种具有形状记忆功能的水凝胶。聚乙烯醇(PVA)作为水凝胶主体, 通过酯化反应将 L-半胱氨酸(Cys)接枝在 PVA 上形成共聚物 L-半胱氨酸-聚乙烯醇(Cys-PVA)。随后加入羟乙基纤维素(HEC)引入双网络结构提高水凝胶的机械性能, 与 Cys-PVA 制备出 L-半胱氨酸-聚乙烯醇/羟乙基纤维素(Cys-PVA/HEC)复合水凝胶。红外光谱与核磁共振表征结果表明, PVA 与 Cys 反应摩尔比  $n(\text{PVA}) : n(\text{Cys}) = 1 : 1$ , 酯化反应 18 h 时, PVA 的羟基上几乎全接枝上 Cys。扫描电镜(SEM)与比表面积和孔径分布测试观察到 Cys-PVA/HEC 水凝胶有明显的网状多孔结构。形状记忆测试表明, Cys-PVA/HEC 水凝胶具有多响应的三重形状记忆。机械性能测试表明, 加入 HEC 改善了 Cys-PVA/HEC 水凝胶机械性能, 但也影响了其形状记忆性能, 当 HEC 添加量为 0.4 g 时水凝胶性能较好。

**关键词:** 水凝胶; 聚乙烯醇; L-半胱氨酸; 羟乙基纤维素; 形状记忆

水凝胶是一种对环境敏感性的可膨胀聚合物, 通过亲水性聚合物链在水环境中交联形成的三维网络结构<sup>[1,2]</sup>。智能水凝胶指结构中具有可逆的物理交联或共价键的水凝胶, 这种水凝胶在各种刺激作用下, 以一种可控、可逆、重复的方式发生改变, 以执行预定任务<sup>[3]</sup>。形状记忆水凝胶是智能水凝胶的一类, 在外界刺激(温度、pH、紫外、超声、氧化还原或者离子浓度)下能从已变形的临时形状恢复到初始形状<sup>[4]</sup>。因此它们引起了极大的关注, 并在生物医学、智能纺织、航空航天等许多领域显示出良好的应用前景<sup>[5]</sup>。

目前, 各类形状记忆聚合物不断涌现, 很多都是基于超分子作用(氢键<sup>[6]</sup>、金属-配体络合作用<sup>[7]</sup>、主客体相互作用<sup>[8]</sup>、静电相互作用<sup>[9]</sup>等)和可逆共价键(席夫碱键<sup>[10]</sup>、二硫键<sup>[11]</sup>、硼酸酯键<sup>[12]</sup>、酶介导交联<sup>[13]</sup>以及光聚作用<sup>[14]</sup>等)构建形状记忆水凝胶。这些作用力能量普遍比较低, 非常有利于构筑各种智能材料<sup>[15]</sup>。在实际应用过程中, 形状记忆过程需要固定多个形状, 所以多重形状记忆聚合物材料应运而生<sup>[16]</sup>。但是形状记忆聚合物存在机械强度低、对外界环境的刺激响应单一的缺点, 极大地限制了聚合物在实际工程中的应用。提高形状记忆水凝胶的机械性能是目前研究的热点<sup>[17]</sup>。通常的做法是添加无机填料, 如羟基磷灰石、膨润土等去改善水凝胶的力学性能, 但这些填料无法在人体内降解<sup>[18]</sup>。利用生物相容性好、易降解的天然高分子去增强水凝胶的力学性能有更广阔的应用前景和价值。聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性的高分子聚合物, “冷冻-解冻法”的物理交联是制备 PVA 水凝胶最常用的方式之一。PVA 分子链上大量的羟基可充当氢键受体和供体, 在反复冷冻-融化的过程中, 内部因氢键形成微晶, 以此为交联点从而凝胶化<sup>[19]</sup>。这种冷冻-解冻法制备的水凝胶生物性能好, 具有很好的弹性, 有利于水凝胶在生物医药和组织工程方面的应用<sup>[20~22]</sup>。但物理交联法制备的水凝胶力学性能很差, 难以满足实际应用的力学要求。如果加入能形成第二网络的聚合物, 两个网络形成互穿聚合物网络(IPN)水凝

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.007

收稿: 2021-06-09; 修回: 2021-11-03;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51703123), 上海工程技术大学研究生科研创新项目;

作者简介: 凌杭丽(1997-), 女, 上海工程技术大学硕士研究生, 主要从事于有机高分子研究领域;

\* 通讯联系人: 沈勇(1959-), 男, 博士, 教授, 主要从事生态与功能纺织品的开发和纳米材料表面改性等方面研究。

E-mail: shenyong@sues.edu.cn.

胶,可以很好地增强 PVA 水凝胶的力学性能,包括机械性能的强化、对外部刺激做出反应的智能系统以及调节细胞-材料相互作用的能力的强化。纤维素是世界储量丰富的天然可再生高分子,加之纤维素中含有的大量羟基能够与 PVA 分子形成牢固的氢键缔合,因此,纤维素是增强 PVA 水凝胶力学性能的理想材料,具有很好的生物相容性<sup>[23]</sup>。

在本研究中,以 PVA 为基体,对其分子链上的羟基进行修饰,接枝 *L*-半胱氨酸(Cys)。将 Cys 的氨基( $-\text{NH}_2$ )和巯基( $-\text{SH}$ )固定在 PVA 表面上,形成功能性的 Cys-PVA 聚合物。改性后的 PVA 表面存在功能性基团,可以在其他制备中作为中间活性层,扩宽 PVA 的实际应用。水溶性羟乙基纤维素作为填充剂,引入双网络结构以提高水凝胶的机械性能,制备具有热响应、氧化还原响应的形状记忆 Cys-PVA/HEC 复合水凝胶,并且该水凝胶具有较强的机械性能。全程以水为溶剂,采用绿色一锅法制备,不使用任何化学交联剂、有机表面活性剂、单体和引发剂。

## 1 实验

### 1.1 主要实验原材料

聚乙烯醇(PVA,醇解度 98%~99%,AR)、羟乙基纤维素(HEC,AR)、浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,AR)、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ,GR)、乙硫醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ ,RG)由上海 Titan 科技有限公司生产;*L*-半胱氨酸(Cys,BR),30%过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,AR)由国药集团化学试剂有限公司生产;以上化学物质无需进一步纯化,实验全过程使用去离子水。

### 1.2 聚合物的制备

1.2.1 Cys-PVA 聚合物的制备 精确称量 1.76 g 的 PVA 置于 250 mL 的三口烧瓶,加 100 mL 的去离子水,在 80 °C 水浴中溶解 2 h。充分溶解后按摩尔比 1:1 称量 Cys,加入三口烧瓶里溶解,用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  将混合溶液的 pH 值调至 2 或 3,置于 95 °C 的磁力搅拌水浴锅中搅拌反应一定的时间,此过程中通  $\text{N}_2$  保护。反应 6 h 或 18 h 后,冷冻 12 h,室温解冻。将凝胶状的 Cys-PVA 置于去离子水透析 24 h,去除未反应的 Cys。

1.2.2 Cys-PVA/HEC 水凝胶 取 1.2.1 节制备的 Cys-PVA 置于 200 mL 的烧杯中,在磁力搅拌器上边搅拌边缓慢而匀速地添加一定量的 HEC,超声 30 min 使 HEC 均匀分散在 Cys-PVA 反应液中,置于 95 °C 水浴锅中加热搅拌 2 h,取出混合液待其冷却至室温。混合液冷冻 12 h,在室温下解冻 3 h,冷冻-解冻操作循环 5 次。最终将水凝胶置于冷冻干燥机冷冻干燥 48 h。

### 1.3 化学结构分析

1.3.1 红外光谱分析 采用 Spectrum Two 红外光谱仪(铂金埃尔默仪器(上海)有限公司生产),对制备的 Cys-PVA 复合物进行红外光谱分析,光谱扫描范围  $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2  $^1\text{H}$  核磁共振( $^1\text{H}$ -NMR) 样品采用 Bruker 400M 核磁共振谱仪(瑞士 BRUKER 公司)做一维谱图的  $^1\text{H}$  液体核磁,需要提前对样品进行前处理,在 95 °C 下溶解在  $\text{D}_2\text{O}$  中。

### 1.4 聚合物形貌与孔径分布分析

1.4.1 扫描电镜(SEM) 通过 SIGMA HD 场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司)对冷冻干燥后的样品的形貌进行分析,扫描放大倍数为  $100\times$ 、 $500\times$ 、 $2000\times$ 。

1.4.2 比表面和孔径分布分析(BET) 通过 Autosorb-iQ 比表面及孔径分析仪(美国康塔仪器公司)获得冻干的干燥样品的孔径分布及 BET 表面积( $a_{\text{BET}}$ )。冻干凝胶样品在 BET 分析之前,需要在液氮条件下,90 °C 脱气 10 h。

### 1.5 形状记忆行为

1.5.1 热响应形状记忆 将水凝胶制成笔直的小长条,为了便于观察,用染料将水凝胶染成蓝色,并用相机记录形状的变化。首先将长条水凝胶置于 55 °C 的水中,然后变形为暂时的“U”型形状,并在 25 °C

放置 10 min 以固定暂时的形状。随后将“U”型水凝胶加热到 55 ℃ 时,观察水凝胶形状的变化。

1.5.2 氧化-还原响应形状记忆 按照 1.5.1 节同样的方法准备测试的水凝胶,用相机记录长条水凝胶的形状。将长条的水凝胶放入含有  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液里浸渍 10 min 以上固定暂时的“U”型形状。随后浸渍在含有  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$  的溶液,观察水凝胶的形状变化。

### 1.6 机械性能测试

根据 ISO 527-2 塑料拉伸性能测试方法标准制备哑铃型测试样品,通过 YG(B)026G 织物万能试验机(温州大荣纺织仪器有限公司)测试样品的机械性能,试验速度为 50 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cys-PVA 聚合物的化学结构及表征

2.1.1 Cys 与 PVA 酯化反应过程及机理分析 聚乙烯醇(PVA)分子式为  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$ ,白色片状固体,含有大量的羟基。*L*-半胱氨酸(Cys),含硫  $\alpha$ -氨基酸之一,氨基酸是两性物质,分子至少含有一个氨基( $-\text{NH}_2$ )和一个羧基( $-\text{COOH}$ ),而且两者都接在同一个碳原子上。PVA 分子链上的羟基( $-\text{OH}$ )与 Cys 分子上的羧基( $-\text{COOH}$ )发生酯化反应,PVA 作为亲核试剂对 Cys 羧基中的羰基进行亲核进攻,羧酸发生酰氧键断裂。一般情况下,在酸的催化下,羰基碳才更缺电子而有利于醇对它发生亲核加成,故以浓硫酸作为催化剂。此反应为可逆反应,化学反应式如图 1 所示。

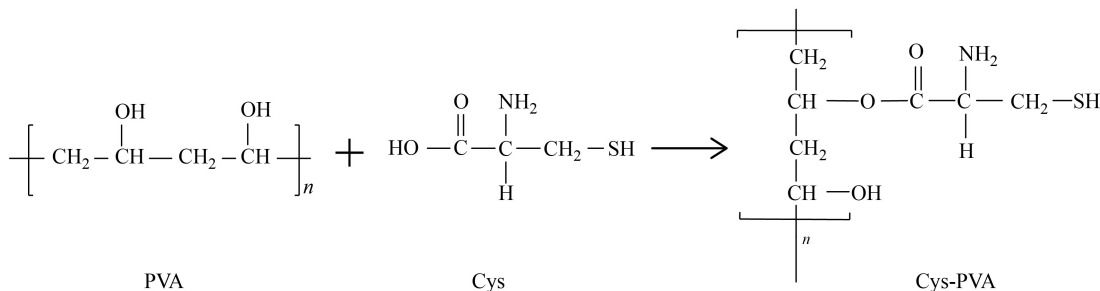


图 1 PVA 与 Cys 之间的酯化反应

Figure 1 Esterification reaction between PVA and Cys

2.1.2 Cys-PVA 聚合物红外光谱分析 图 2 为原料 PVA、Cys 以及反应 18 h 的 Cys-PVA 的红外吸收光谱。观察 PVA 的光谱曲线,在波数  $3281\text{ cm}^{-1}$  出现  $-\text{OH}$  基团的吸收振动峰, $-\text{OH}$  基团的变形振动峰出现在  $1323\text{ cm}^{-1}$ , $-\text{OH}$  的面外弯曲振动峰出现在  $675\text{ cm}^{-1}$ 。观察 Cys-PVA 的红外谱图可以看到  $-\text{OH}$  的吸收峰强度下降,并且  $1103\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  键的伸缩振动,两者皆证明 Cys 成功地接枝在 PVA 上。与 Cys 红外吸收谱图在  $2546\text{ cm}^{-1}$  处  $-\text{SH}$  的特征吸收峰相比较,Cys-PVA 的  $-\text{SH}$  的吸收峰在移至  $2538\text{ cm}^{-1}$  处,并且吸收强度更大,这说明 Cys-PVA 上的巯基还大部分保持,并未形成大量的二硫键。

2.1.3 Cys-PVA 聚合物  $^1\text{H}$ -NMR 图 3 为测试样品的  $^1\text{H}$  核磁共振图谱。观察图 3(a), $\delta=4.6\sim 4.8$  为 PVA 羟基上的氢质子与  $\text{D}_2\text{O}$  发生交换生成的 DOH 的信号, $\delta=3.8\sim 4.1$  的信号是与羟基相连的次甲基的氢峰,碳骨架上的亚甲基氢峰信号出现在  $\delta=1.5\sim 1.8$ 。在图 3(b)中,Cys 上的氨基、巯基以及羧基上的氢质子与  $\text{D}_2\text{O}$  发生交换形成 DOH 信号出现在  $\delta=4.66$ , $\delta=3.83\sim 3.93$  为 Cys 侧基上的亚甲基的氢质子( $-\text{CH}_2-\text{SH}$ )的信号, $\delta=2.86\sim 3.08$  为次甲基的质子的信号。

观察图 3(c) 6h-Cys-PVA 曲线,同样在化学位移  $\delta=4.79$  出现了 DOH 的信号峰,这可能是一  $\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$  以及 PVA 主链上未反应的一  $\text{OH}$  四种质子与重水发生了质子交换。在  $\delta=4.15\sim 4.18$  出现的信号峰为酯基的一  $\text{C}-\text{O}$  单键上碳的氢质子,由此可以证明 PVA 与 Cys 发生了酯化反应。在  $\delta=4.02$  处的信号是受巯基影响的亚氨基  $-\text{CH}_2-\text{SH}$  的质子峰, $\delta=3.00\sim 3.20$  处的信号峰为接枝

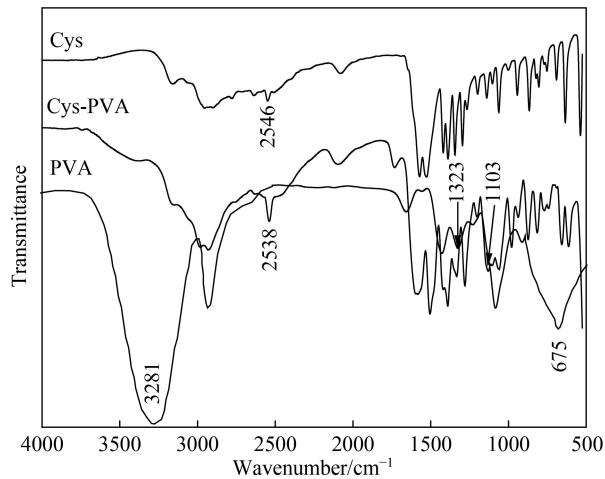


图 2 Cys、PVA 及反应 18 h Cys-PVA 的红外光谱

Figure 2 Infrared spectra of Cys, PVA and Cys-PVA after 18 h of reaction

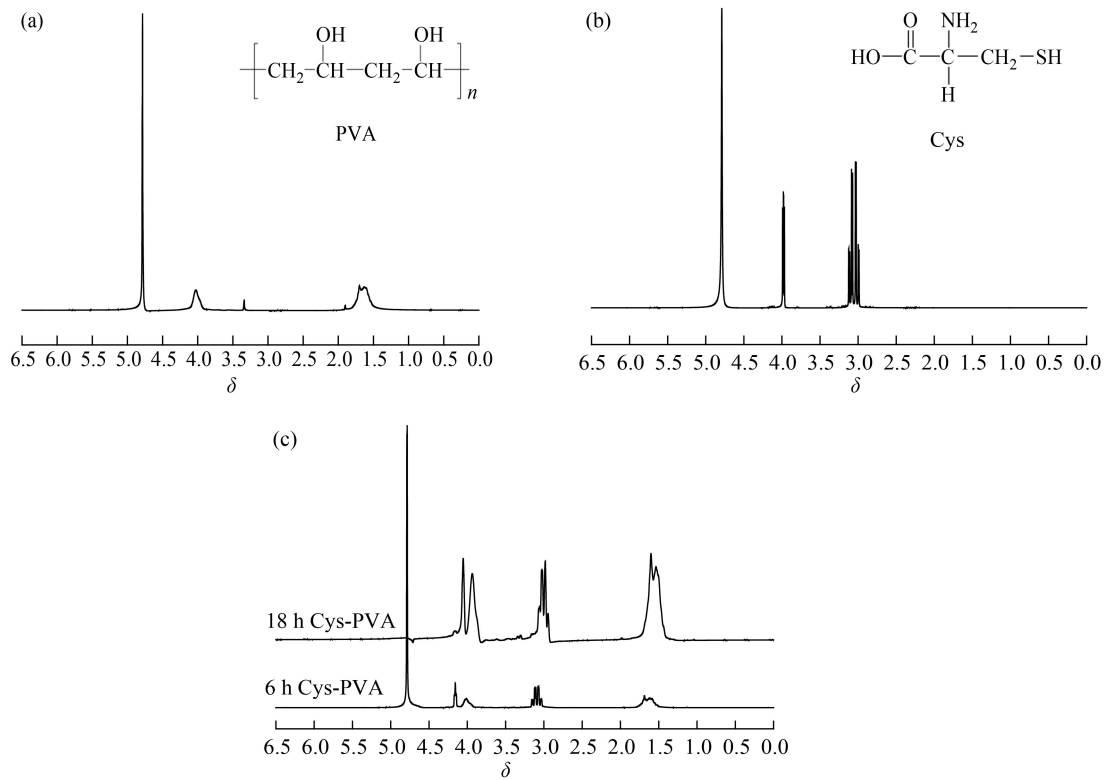


图 3 (a) PVA 的核磁共振<sup>1</sup>H-NMR 谱图,(b) Cys 核磁共振<sup>1</sup>H-NMR 谱图,(c) Cys 与 PVA 反应 6 h 的共聚物和反应 18 h 的 Cys-PVA 共聚物的核磁共振<sup>1</sup>H-NMR 谱图

Figure 3 (a) <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PVA, (b) <sup>1</sup>H-NMR spectrum of Cys, (c) <sup>1</sup>H-NMR spectra of a copolymer of Cys and PVA reacted for 6 h and a Cys-PVA copolymer reacted for 18 h

上的 Cys 的次甲基,  $\delta = 1.14 \sim 1.9$  处的信号峰为 PVA 碳骨架上的亚甲基峰。相比较 18h-Cys-PVA 的<sup>1</sup>H 谱,在  $\delta = 4.78$  处的 DOH 交换的氢质子峰变得很弱,这说明未反应的羟基剩下很少或者全与羧基反应,羧基质子峰也可能不存在,巯基也可能和相邻的巯基发生反应形成了二硫键,此处可能只存在 Cys 的 $-NH_2$  质子峰。再比较  $\delta = 4.20 \sim 4.00$  的酯基单键上碳的氢质子峰的面积,反应 18 h 的面积更大,说明酯化程度更大,PVA 上接枝了更多的 Cys,同时也可说明酯化反应主要还是进行正反应。再结合红外

吸收谱图,Cys 成功接枝在 PVA 分子链上,并且可以确定图 1 中 Cys-PVA 的化学结构式是正确的。

2.2 Cys-PVA 水凝胶及 Cys-PVA/HEC 水凝胶结构机理

2.2.1 Cys-PVA 水凝胶交联机理 PVA 与 Cys 通过酯化反应生成 Cys-PVA,Cys-PVA 的侧链就含有非常活跃反应性的巯基(—SH)。巯基在中性和弱碱性溶液中能被氧化为二硫键,相邻的 Cys-PVA 分子链可以通过巯基氧化成二硫键形成共价键交联。Cys-PVA 分子链间还可以形成氢键,共价键和氢键作用共同构建了 Cys-PVA 水凝胶网络。是图 4(a)为 Cys-PVA 分子链之间的反应式,图 4(b)为 Cys-PVA 分子链的纠缠态。

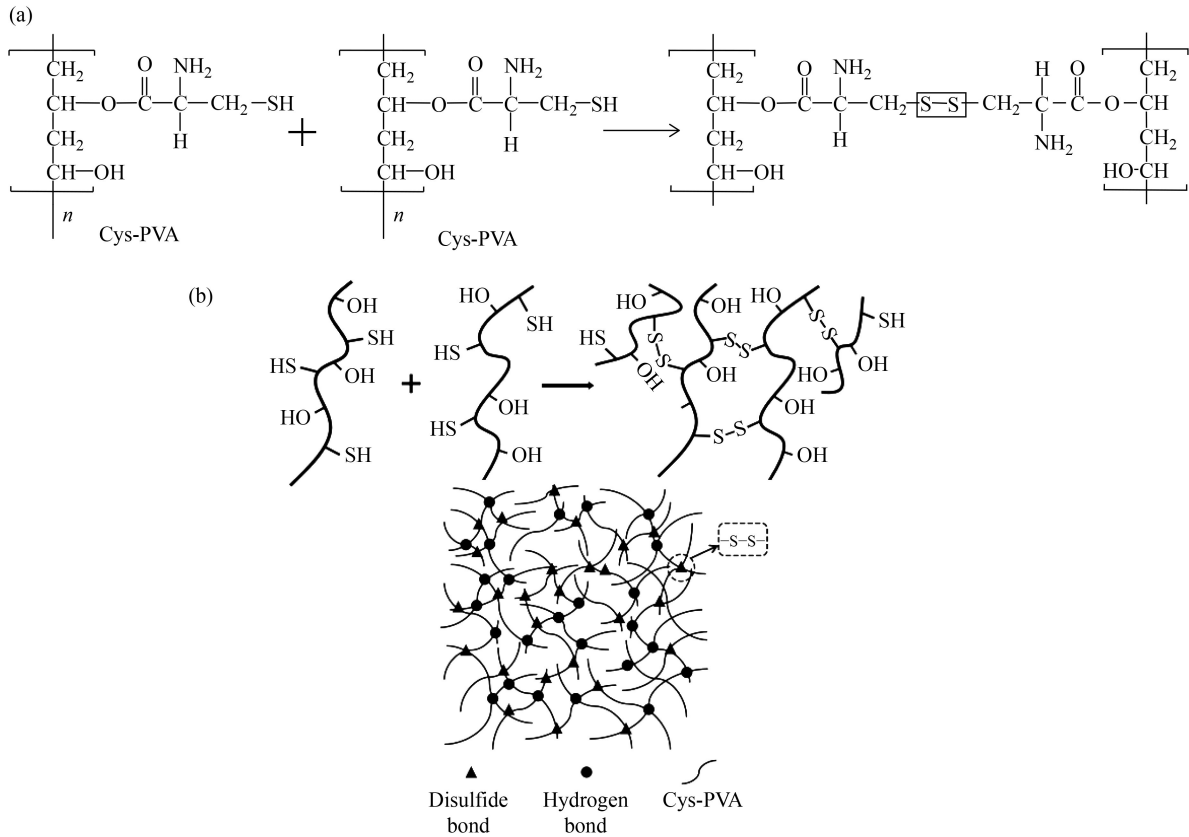


图 4 (a) Cys-PVA 分子链之间的反应式,(b) Cys-PVA 分子链的纠缠态  
Figure 4 (a) Reaction formula between Cys-PVA molecular chains, (b) entangled state of Cys-PVA molecular chains

2.2.2 Cys-PVA/HEC 水凝胶交联机理 HEC 是一种非离子型可溶性纤维素醚类衍生物,由碱性纤维素和环氧乙烷经醚化反应制备<sup>[24]</sup>。HEC 的 2、3、6 位碳都含有羟基,高分子自聚和及分子间强的氢键作用使其内部形成紧密的网状结构<sup>[25]</sup>。如图 5(c)所示,在 Cys-PVA/HEC 水凝胶体系中,HEC 的羟基和 Cys-PVA 的氨基或羰基、HEC 分子链间、Cys-PVA 分子链间都可以形成氢键。Cys-PVA/HEC 水凝胶的网络是两种高分子网络通过相互贯穿形成的互穿结构。Cys-PVA/HEC 水凝胶交联示意图、互穿聚合物三维网络以及凝胶化模型如图 5 所示。

在 Cys-PVA/HEC 水凝胶体系中,以共价交联及物理交联形成的聚 Cys-PVA 水凝胶作为基本骨架,添加 HEC 第二网络实现基体性能增强,实现双网络互穿结构。Cys-PVA/HEC 通过水分子作用结合,聚合网络结构相互独立但相互交叉。当水凝胶负载时,具有高刚度(即脆性)的 HEC 网络结构充当牺牲网络,而作为基本骨架的 Cys-PVA 网络具有一定的韧性,能够承受较大的变形,从而两网络协同作用赋予 Cys-PVA/HEC 水凝胶优异的韧性和强度。具体来说,HEC 刚性网络会分解成更小的分子链,这些短链进一步充当延展松散交联的 Cys-PVA 网络的物理交联剂,从而允许应力从受负载部位分散到周围

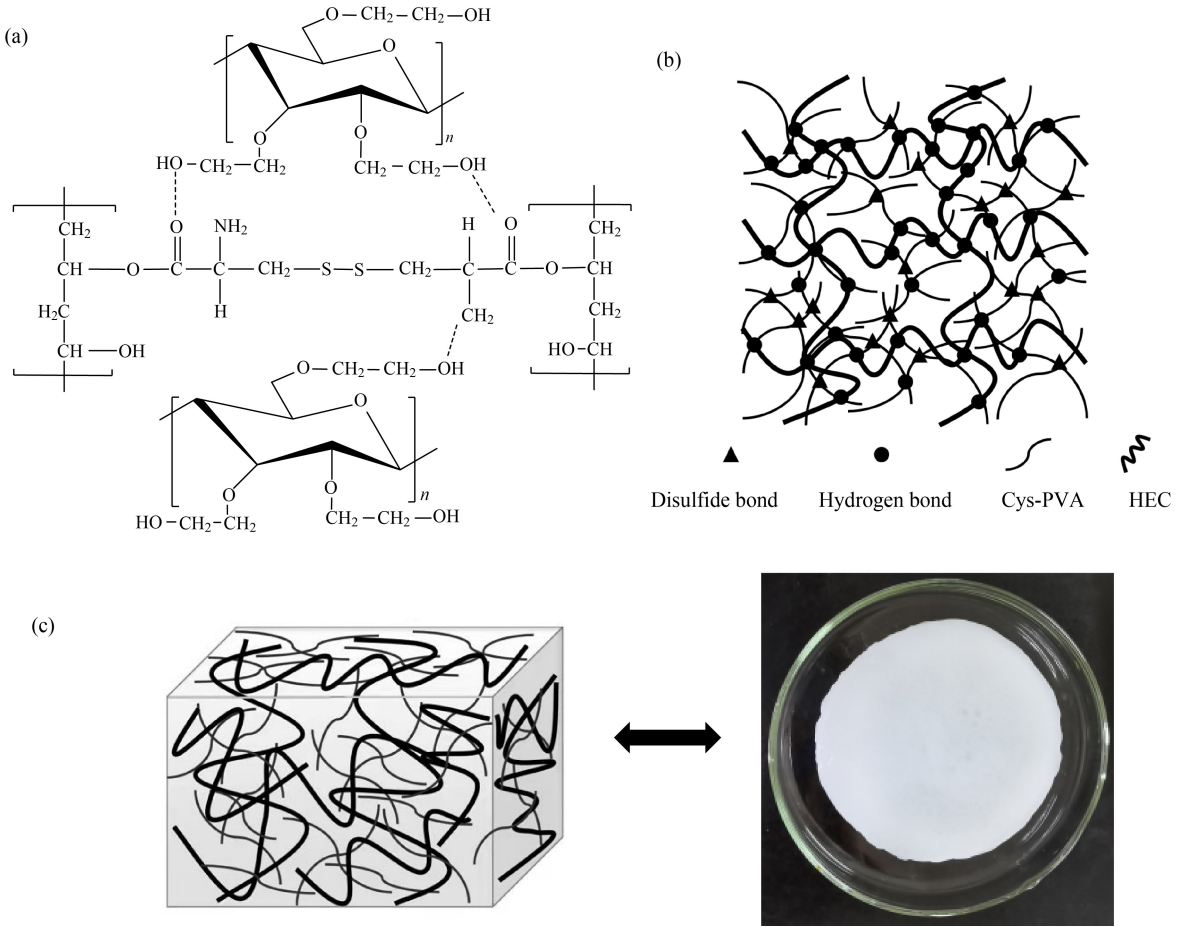


图 5 (a) Cys-PVA/HEC 水凝胶交联机理示意图;(b) 通过超分子作用与可逆共价键作用形成的 Cys-PVA/HEC 互穿聚合物三维网络;(c) Cys-PVA/HEC 系统的凝胶化模型及其实水凝胶

Figure 5 (a) Cys-PVA/HEC hydrogel cross-linking mechanism schematic diagram; (b) Cys-PVA/HEC interpenetrating polymer three-dimensional network formed by supramolecular interaction and reversible covalent bonding; (c) Gelation model of Cys-PVA/HEC system and its actual hydrogel

区域,通过能量耗散保护 Cys-PVA 形成的网络免受破坏。

2.3 Cys-PVA/HEC 水凝胶的形貌与孔径分布

2.3.1 扫描电镜测试 图 6 为冻干样品的表面形貌和内部微观结构的扫描电镜图,可以观察到水凝胶有明显的网状结构,表面粗糙,有大量的孔洞,但孔径大小各不相同,样品呈现多孔形态和海绵状横截面结构。纯 PVA(图 6c)与 Cys-PVA(图 6f)相比较,纯 PVA 水凝胶的孔洞比较大,而 Cys-PVA 的孔洞结构比较致密,再与 Cys-PVA/HEC 的 SEM 图(图 6i)相比,可以更明显地观察到多孔结构变得致密,孔径也变得更小。这是由于化学交联、大分子之间的相互作用,导致多孔结构更紧密。扫描电镜图也证实了,加入 HEC 后,内部的化学交联和作用力明显增多。

2.3.2 比表面积和孔径分布测试 根据 IUPAC 的分类,所有样品的 N<sub>2</sub> 吸附/解吸等温线都属于 III 类吸附等温线(图 7a)。此等温线属于无孔或者大孔固体材料,不存在拐点,没有可识别的单分子层形成。材料 N<sub>2</sub> 吸附部位的相互作用较薄弱,吸附的 N<sub>2</sub> 分子在表面引力强的部位周围聚集,故在饱和和压力点  $P/P_0=1$  处的吸附量有限。此外,基于 N<sub>2</sub> 吸附的水凝胶 PVA、Cys-PVA 和 Cys-PVA/HEC 的 BET 表面积分别为 5.222、4.170 和 1.807 m<sup>2</sup>/g,接枝 Cys 后形成的水凝胶的比表面积下降(图 7b)。这和水凝胶的交联密度有关,交联程度增加,导致孔径尺寸变小, $a_{BET}$  和氮吸附量( $V_a$ )减少。也和水凝胶的吸水能

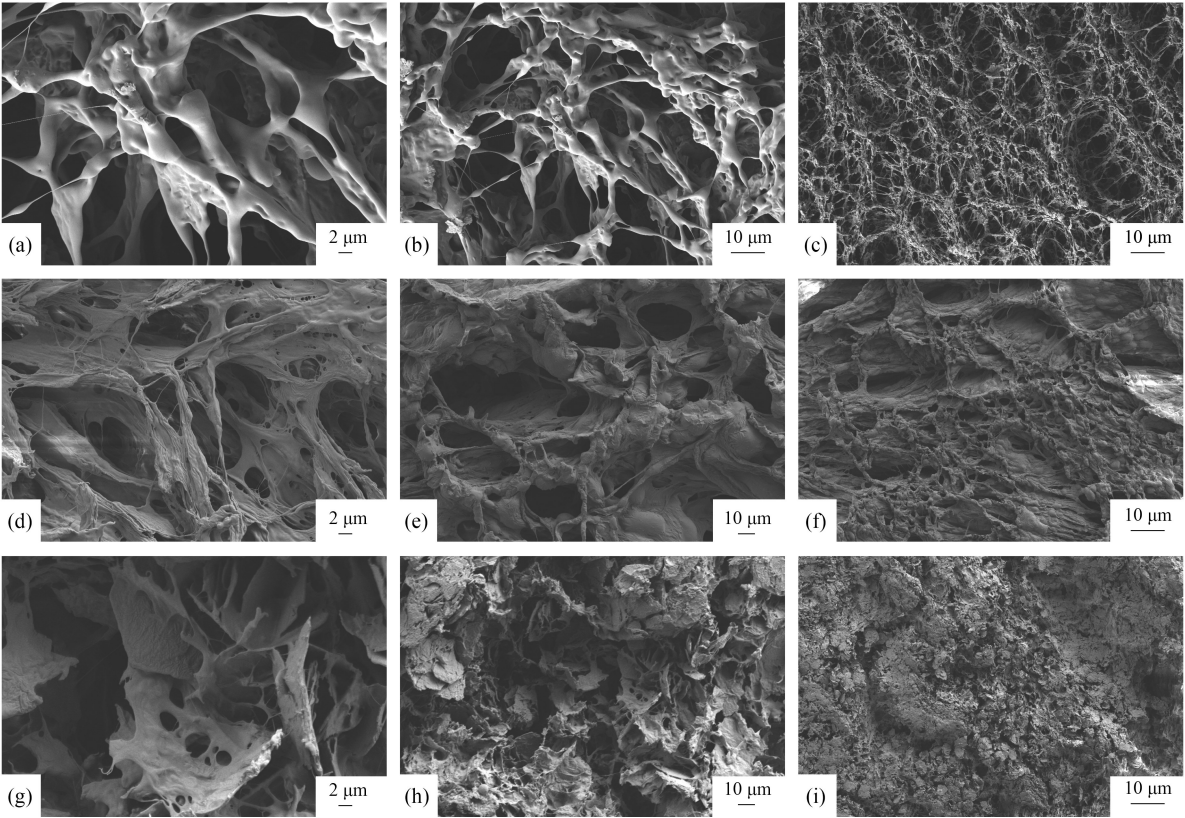


图 6 (a-c) 冻干 PVA 水凝胶, (d-f) 冻干 Cys-PVA 水凝胶, (g-i) 冻干 Cys-PVA/HEC 水凝胶扫描电镜图  
Figure 6 (a-c) SEM images of freeze-dried PVA hydrogel, (d-f) freeze-dried Cys-PVA hydrogel and (g-i) freeze-dried Cys-PVA/HEC hydrogel

力密切相关,吸水量会影响冻干过程中的空化程度。因为交联最少的材料具有最高的吸水能力,所以纯 PVA 水凝胶具有最高的孔隙率, $a_{\text{BET}}$  和氮吸附量( $V_{\text{a}}$ )最大。

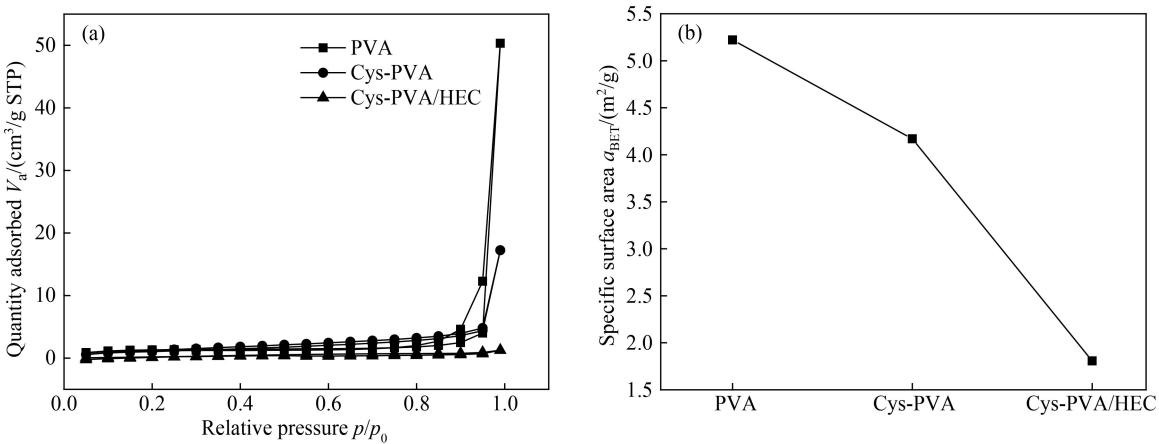


图 7 冻干 PVA、Cys-PVA 与 Cys-PVA/HEC 水凝胶的(a)  $\text{N}_2$  吸附/解吸等温线和(b) 比表面积曲线  
Figure 7 (a)  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms and (b) the specific surface area of freeze-dried PVA, Cys-PVA and Cys-PVA/HEC hydrogels

2.4 Cys-PVA/HEC 水凝胶形状记忆行为

固定 PVA 与 L-Cys 反应的时间为 18 h,制备 Cys-PVA,HEC 的添加量固定为 0.4 g,考察 Cys-PVA/HEC 水凝胶热刺激、氧化还原刺激的形状记忆行为。

Cys-PVA/HEC 水溶液经冷冻-解冻循环,由于内部的氢键作用形成微晶,并以微晶为交联点从而形成交联网络凝胶化。Cys-PVA/HEC 结晶区域可以在加热/冷却过程中充当临时形状锁定/切换。已赋型的 Cys-PVA/HEC 置于 55 ℃ 的水中,在施加外力的作用下使内部一部分的氢键被破坏,形成新的氢键,冷却冻结应力,固定临时的形状。当再加热到 55 ℃ 时,热导致氢键发生断裂,微晶相材料的应力释放,水凝胶自动从临时形状恢复到原来赋型状态(图 8)。

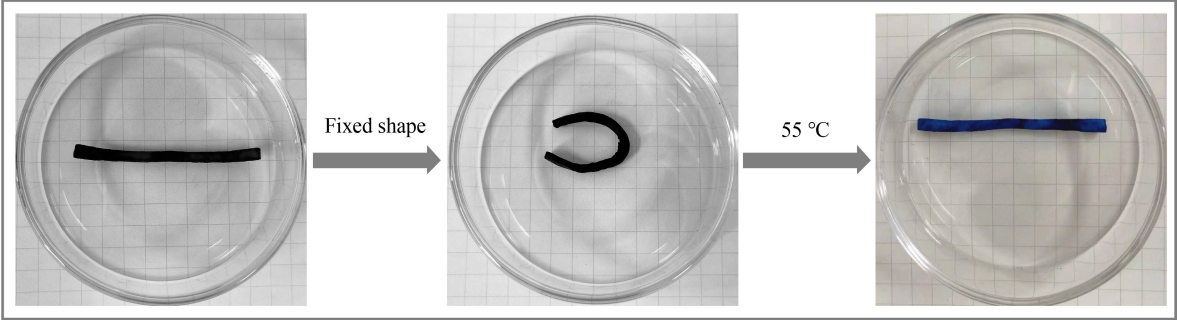


图 8 由热刺激诱导水凝胶形状记忆行为  
Figure 8 The shape memory behavior of hydrogel induced by thermal stimulation

图 9 为 Cys-PVA/HEC 水凝胶通过氧化还原诱导的形状记忆行为。水凝胶浸渍在  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中,巯基通过氧化作用形成二硫键,固定“U”型形状。随后再浸渍在  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$  溶液中,氧化形成的二硫键还原巯基,二硫键断裂恢复初始形状。每种硫醇可能不会选择其原始的“伴侣”,而是选择一种新的,新的二硫键将聚合物网络锁定为新形状。形状印记可能并不完美,可能会出现一些向初始形状的松弛,更好的形状压印会导致其更紧密地保留新形状。实验过程中,Cys-PVA/HEC 水凝胶的形状记忆性能能实现多次变形-恢复,图 10 是以热、氧化还原为顺序刺激诱导水凝胶三重程序化形状记忆行为。

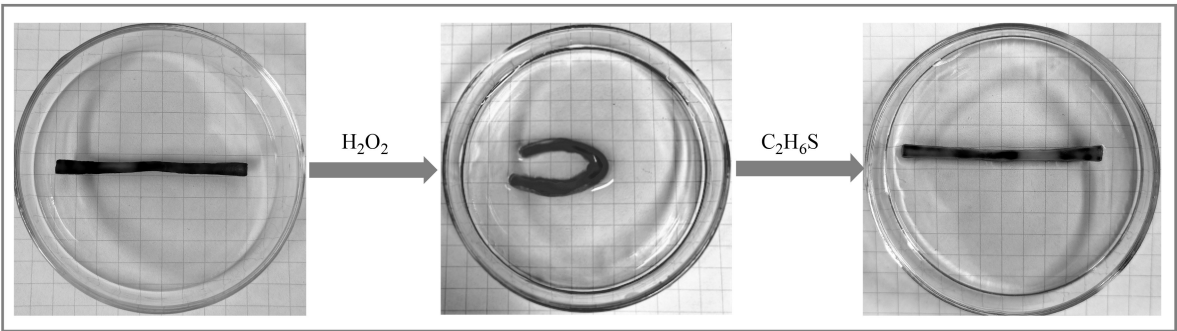


图 9 由氧化还原刺激诱导水凝胶形状记忆行为  
Figure 9 The shape memory behavior of hydrogel induced by redox stimulation

2.5 HEC 用量对水凝胶机械性能及形状记忆性能的影响

固定 PVA 与 Cys 反应的时间为 18 h,制备 Cys-PVA,其他试验条件一样,改变 HEC 的用量,考察 HEC 的用量对水凝胶的机械性能及形状记忆响应时间的影响,试验结果如图 11 与图 12 所示。

根据图 11(a)可知,逐渐增加 HEC 的用量,水凝胶的断裂强力先升高后减小,而后又逐渐趋于平衡,且当 HEC 用量为 0.4 g 时,其断裂强力达到最大值,是纯 PVA 水凝胶的两倍多,当增加 HEC 的用量至 0.5 g 时,其力学性能较 0.4 g 水凝胶呈现断崖式下滑,但相较于纯 PVA 水凝胶还是略有增加,不过增幅

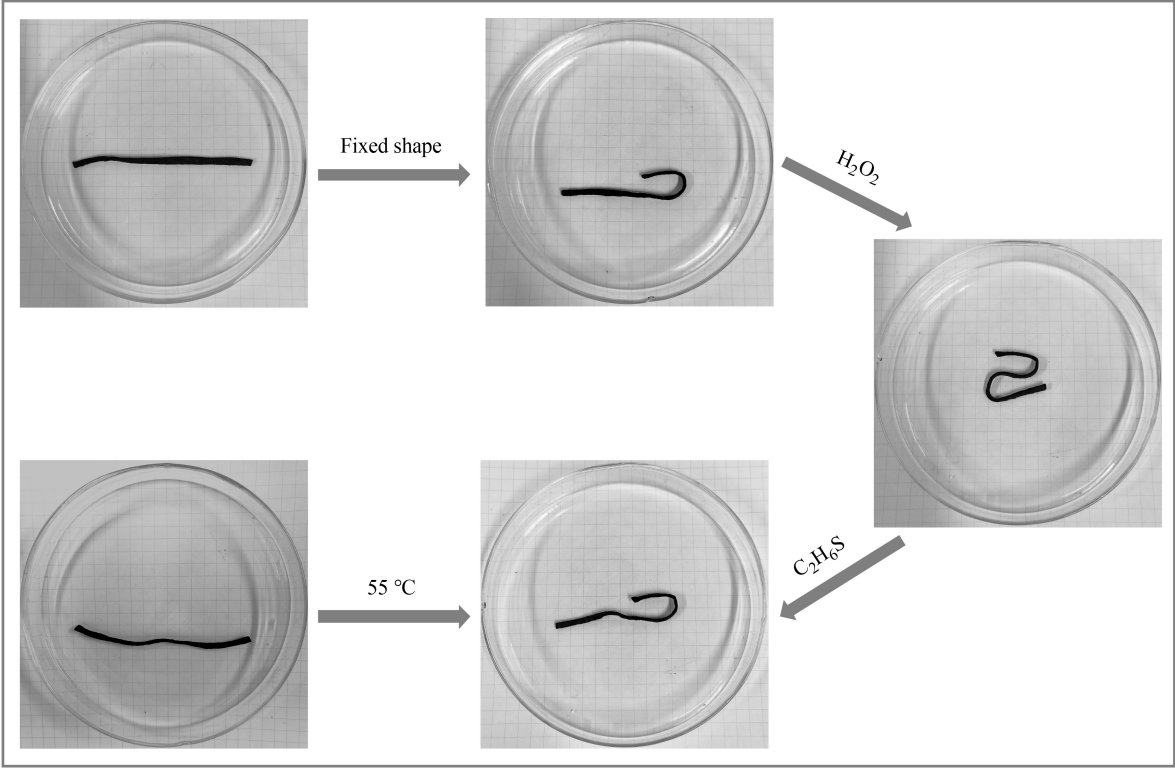


图 10 由热、氧化还原为顺序刺激诱导水凝胶三重程序化形状记忆行为

Figure 10 The triple-programmed shape memory behavior of hydrogel induced by sequential stimuli from heat and redox

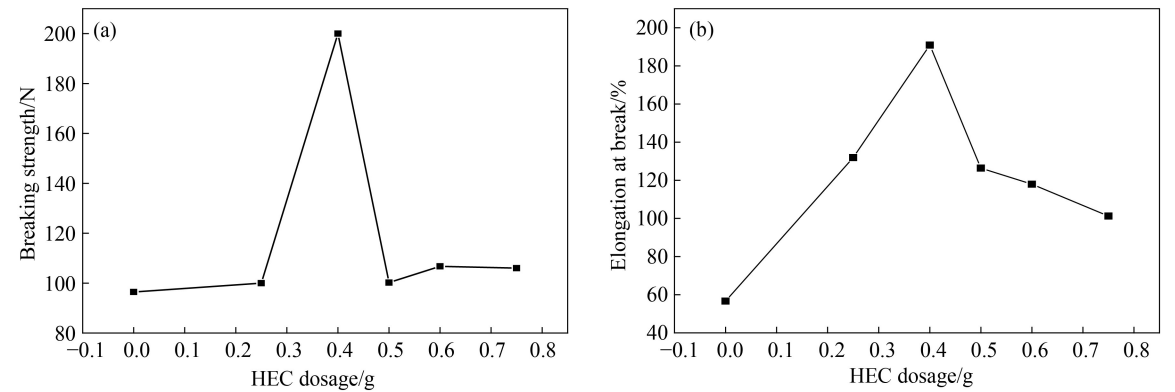


图 11 HEC 对水凝胶断裂强力的影响(a)与断裂伸长率的影响(b)

Figure 11 The effect of HEC on the breaking strength of hydrogel (a) and the effect of breaking elongation (b)

不大,再逐渐增加 HEC 的用量时其断裂强力又略有提高,而后趋于平衡。观察图 11(b),水凝胶的断裂伸长率随着 HEC 的增加有所提高,在 HEC 用量为 0.4 g 达到最高,为纯 PVA 水凝胶的 3 倍。再逐渐增加 HEC 用量,其断裂伸长率又逐渐降低而后趋于平衡,但还是比纯 PVA 水凝胶高。根据图 12 可知,加入 HEC 参与制备的水凝胶对形状记忆性能响应时间明显有影响。添加的 HEC 用量为 0.25 g 和 0.4 g 时影响不大,但当 HEC 用量至 0.5 g 及以上时,水凝胶的形状记忆响应时间迅速增多。

Cys-PVA 和 HEC 混合后,经过冷冻-解冻循环所制备的 Cys-PVA/HEC 复合水凝胶,HEC 均匀分散在 Cys-PVA 之间。当 HEC 的用量到达 0.4 g 以后,由于 HEC 分子开始相互接触,且其分子链长,会

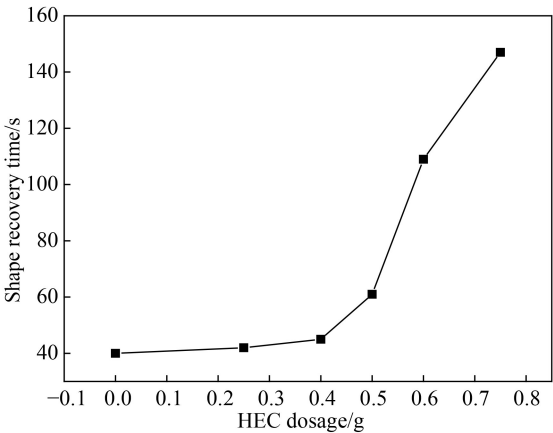


图 12 HEC 的用量对水凝胶形状记忆性能的影响

Figure 12 The effect of the amount of HEC on the shape memory properties of hydrogels

相互之间纠结缠绕,进而形成物理交联网络。在拉伸初期,HEC 限制了 Cys-PVA 分子链的运动,拉伸模量提高。当拉伸继续进行时,PVA 分子被拉伸,HEC 的分子链会承担大部分的外力作用,超过其承受上限时物理交联点破坏,消散能量,表现为拉伸强力的增加。HEC 在水凝胶体系中均匀分散,拉伸过程不会因 HEC 聚集而产生应力集中发生提前破坏。且 HEC 分子间氢键形成物理交联点,多重氢键叠加,分子间作用力增多,使复合水凝胶力学性能得到很大提高。因此,断裂伸长率也得到了提高。这是添加 HEC 的优点,同时也成为延缓形状记忆水凝胶恢复形状的一大枷锁。由于 HEC 分子链的加入,水凝胶分子间内部作用力增加,当响应外界刺激的水凝胶想要恢复到原始形状时,会受到分子间内部作用力的拉扯,想要恢复原状的分子链段的作用力有一部分会与水凝胶内部作用力相抵消,导致形状恢复时间加长。

3 总结

(1)红外光谱分析和  $H^1$  核磁共振证明酯化反应达 18 h 时,PVA 分子链上接枝了大量的 Cys。通过 SEM、BET 观察到水凝胶有明显的网状多孔结构,但由于交联相互作用增多,导致多孔结构更紧密,比表面积下降;

(2)Cys-PVA/HEC 水凝胶对于热、氧化还原刺激有形状记忆响应,可以形成具有三重形状记忆性能;

(3)物理共混引入 HEC,引入 Cys-PVA 凝胶体系,可以改善水凝胶的力学性能,但及其形状记忆性能与 HEC 的用量有着密不可分的关系,会延缓水凝胶的形状恢复时间,造成形状恢复滞后。

参考文献:

[1] Zhang X, Cai J Q, Liu W Q, Liu W F, Qiu X Q. Polymer, 2020, 188: 1~8.

[2] 刘壮, 谢锐, 巨晓洁, 汪伟, 褚良银. 化工进展, 2016, 35(6): 1812~1819.

[3] 田甜. 基于四臂聚乙二醇形状记忆水凝胶的研究. 成都:西南交通大学, 2019.

[4] Bai Y, Chen X. Compos Part A-Appls, 2017, 103: 9~16.

[5] Le X X, Lu W, Zheng J, Zhang J W, Chen T. Chem Sci, 2016, 7(11): 6715~6720.

[6] Lu X, Li Y, Feng W, Guan S, Guo P. Colloid Surface A, 2019, 561: 325~331.

[7] Shaheen A, Maswal M, Dar A A. Colloid Surface A, 2021, 627: 1~13.

[8] Liu X, Zhao L, Liu F F, Astruc D, Gu H B. Coordin Chem Rev, 2020, 419: 1~37.

[9] Jing H C, Feng J Y, Shi J P, He L, Ao Y H. Carbohydr Polym, 2020, 256(18): 1~10.

[10] Wei D, Liu Q, Liu Z, Liu J, Tang K. Int J Biol Macromol, 2019, 135(2): 561~568.

- [11] Chen M, Ren X, Dong L, Li X, Cheng H. *Int J Biol Macromol*, 2021, 182: 1259~1267.
- [12] He L R, Szopinski D, Wu Y, Luinstra G A, Theato P. *ACS Macro Lett*, 2015, 4(7): 673~678.
- [13] Silva D, Natalello A, Sanii B, Vasita R, Saracino G, Zuckermann R N, Doglia S M, Gelain F. *Nanoscale*, 2012, 5(2): 704~718.
- [14] Cao X, Liu H, Yang X, Tian J, Luo B, Liu M. *Compos Sci Technol*, 2020, 191(2): 1~13.
- [15] Gyarmati B, Szilágyi B R, Szilágyi A. *Eur Polym J*, 2017, 93: 642~669.
- [16] 李天奇. 自修复形状记忆聚合物材料及柔性器件. 长春: 吉林大学, 2020.
- [17] 徐红. 氢键自交联聚丙烯酸酯型形状记忆聚合物的制备. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [18] 吴强, 陈宇飞, 韩晶, 赵言松, 傅深渊. 功能高分子学报, 2013, 26(3): 289~293.
- [19] 饶思奇. 壳聚糖/聚乙烯醇水凝胶的制备及其性能研究. 武汉: 湖北大学, 2014.
- [20] Tan H, Wu B, Li C P, Mu C D, Li H L, Lin W. *Carbohydr Polym*, 2015, 129: 17~24.
- [21] 唐敬玉, 包露涵, 李雪, 陈琳, 洪枫. 中国组织工程研究, 2017, 21(34): 5474~5480.
- [22] Altomare L, Cochis A, Carletta A, Rimondini L, Farè S. *J Mater Sci-Mater*, 2016, 27(5): 1~13.
- [23] 任联振, 任鹏刚, 张晓亮. 高校化学工程学报, 2015, 29(4): 1003~1009.
- [24] Chahal S, Hussain F S J, Kumar A, Rasad M S B A, Yusoff M M. *Chem Eng Sci*, 2016, 144: 17~29.
- [25] O'Sullivan A C. *Cellulose*, 1997, 4(3): 173~207.

## Preparation and Characterization of Cys-PVA/HEC Triple Shape Memory Hydrogel

LING Hang-li, SHEN Yong\*, PAN Hong, LI Kai, NI Kai, SHEN Nan

(School of Textiles and Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Based on supramolecular action and dynamic covalent bonds, a hydrogel with shape memory function was prepared. Poly(vinyl alcohol) (PVA) was used as the main body of the hydrogel, and *L*-cysteine (Cys) was grafted onto PVA through an esterification reaction to form a copolymer of *L*-cysteine-polyvinyl alcohol (Cys-PVA). Subsequently, hydroxyethyl cellulose (HEC) was added to introduce a double network structure to improve the mechanical properties of the hydrogel, and to prepare *L*-cysteine-polyvinyl alcohol/hydroxyethyl cellulose (Cys-PVA/HEC) by combining with Cys-PVA. The results of infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance showed that the reaction molar ratio of PVA to Cys was  $n(\text{PVA}) : n(\text{Cys}) = 1 : 1$ . When the esterification reaction was 18 h, almost all the hydroxyl groups of PVA were grafted with Cys. Scanning electron microscopy (SEM) and BET surface area observed that Cys-PVA/HEC hydrogel has obvious network porous structure. The shape memory test shows that Cys-PVA/HEC hydrogel has multi-response triple shape memory. The mechanical performance test showed that the addition of HEC improved the mechanical performance of Cys-PVA/HEC hydrogel, but also affected its shape memory performance. The hydrogel performance was better when the amount of HEC added was 0.4 g.

**Key words:** Hydrogel; Poly(vinyl alcohol); *L*-cysteine; Cellulose; Shape memory