



梯度矿化 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶的驱动行为研究

姚游星, 许为中, 刘爱萍
(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 为了制备出同时具有优异力学性能和驱动性能的智能水凝胶材料, 提出了一种简单有效的智能水凝胶制备方法——梯度矿化法, 通过控制矿化反应在 pH 响应型水凝胶聚丙烯酰胺-co-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 P(AAm-co-AMPS) 内部的发生区域, 将矿化产物引入到水凝胶内部并实现梯度分布, 在提升水凝胶力学性能的同时赋予其驱动能力。结果表明: 梯度矿化后的 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶承受的压缩应力由 170 kPa 提升到 400 kPa 以上, 且在压缩应变达到 35% 以上时依然保持结构的完整性; 梯度矿化水凝胶具有原始水凝胶所不具备的驱动能力, 实现了弯曲等驱动效果, 在 80 s 的时间内弯曲角度达到了 77°。梯度矿化法能够有效增强了 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶的力学性能并赋予其驱动能力, 研究结果为制备出性能更加优异的智能水凝胶材料提供了新的思路。

关键词: 水凝胶; 梯度矿化; 各向异性; 力学性能; 驱动行为
中图分类号: TB322 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2022) 03-0188-07

Study on the driving behavior of gradient mineralized P(AAm-co-AMPS) hydrogels

YAO Youxing, XU Weizhong, LIU Aiping
(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To prepare intelligent hydrogel materials with excellent mechanical properties and driving behaviors, gradient mineralization method is proposed as a simple and effective way to prepare intelligent hydrogel materials. By controlling the occurrence region of mineralization reaction in the pH-responsive hydrogel, polyacrylamide-co-2-acrylamide-2-methyl-propylsulfonic acid P(AAm-co-AMPS), the mineralization products were introduced into the hydrogel and gradient distribution was realized, which improved the mechanical properties of the hydrogel and endowed with driving ability. The results reveal that after gradient mineralization, the compressive stress that the P(AAm-co-AMPS) hydrogel can withstand increases from 170 kPa to more than 400 kPa, and the integrity of the structure is still maintained, even when the compressive stress is above 35%. The gradient mineralized hydrogel has the driving ability that the original hydrogel does not have and achieves bending and other driving effects. The bending angle is up to 77° within 80 s. Gradient mineralization can effectively improve the mechanical properties of P(AAm-co-AMPS) hydrogel and endow it with driving ability. The research results provide a new idea for the preparation of intelligent hydrogel materials with better performance.

Key words: hydrogel; gradient mineralization; anisotropy; mechanical properties; driving behavior

0 引言

智能水凝胶由于其具有与生物体相近的模量以及多种响应特性被认为是制作软体机器人及智能驱动器的理想材料之一^[1]。响应型智能水凝胶在受到温度^[2]、光^[3]、电^[4]、pH 值^[5]和离子^[6]等特定的外界刺激时会发生失水或吸水的转变。对于具有各向同性结构的单纯水凝胶而言,这种转变只限于体积的收缩或膨胀。而对于具有各向异性结构的水凝胶而言,不对称的体积相变会引起水凝胶弯曲或恢复等变形,各向异性结构使得水凝胶在软体驱动器和智能机器人领域有广泛的应用^[7]。

目前,大量研究人员提出多种方式构筑具有各向异性结构的水凝胶。如 Zheng 等^[8]通过层层组装的方法制备出双层结构水凝胶,实现了温敏水凝胶驱动器的弯曲变形,Luo 等^[9]利用重力诱导法制备出纳米纤维素梯度分布的水凝胶材料并实现多种驱动变形。此外,磁场诱导^[10]、电场诱导^[11]、机械拉伸诱导^[12]等多种方法也被用于各向异性水凝胶的制备。但是,这些方法只能够有效改善水凝胶在外界刺激下的驱动行为,而对其力学性能没有显著的提升。Xia 等^[13]通过在水凝胶网络中引入纳米颗粒并作为水凝胶的交联结点,有效提升了水凝胶的交联强度和力学性能。Hussain 等^[14]直接在水凝胶前驱液中掺入高硬度的纳米粒子,制成超硬水凝胶。但是这些方法只是均匀改变水凝胶的整体结构,提升宏观力学性能,却无法赋予水凝胶出色的驱动能力。因而,急需探究能够同时提高水凝胶力学性能与驱动性能的制备方法。

自然界中不同生物具有各种各样的精妙结构,天然动物骨骼和贝类壳体都具有由纳米微晶的无机盐组分和微纳米有序的天然大分子阵列有机整合到一起的复合结构,这种结构将刚性和柔性完美结合^[15]。Nicolas 等^[15]证明,对水凝胶材料进行均匀的人工矿化,可有效提升水凝胶的力学性能,且矿化产物与水凝胶有机网络能够很好地融合在一起。而 Kazuki 等^[16]通过对拉伸状态下的水凝胶进行矿化反应,使生成的矿化产物具有一定的取向性,证明了人工矿化的方向和程度具有可控性。

为了在赋予水凝胶各向异性结构的同时,有效改善其力学性能,本文提出了一种简单有效的智能水凝胶制备方法——梯度矿化法。该方法通过梯度渗透矿化溶液的方式控制矿化反应在 pH 响应型水凝胶聚丙烯酰胺-co-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸

(P(AAm-co-AMPS))内部的发生区域,将矿化产物引入水凝胶网络中并实现其在水凝胶内部的梯度分布,制备出有机无机复合的梯度结构水凝胶,以提升复合水凝胶的力学性能,并赋予其驱动能力。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料:丙烯酰胺(AAm)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、无水氯化钙(CaCl_2)、磷酸氢二钾(K_2HPO_4),均购于上海麦克林生化科技股份有限公司;纳米粘土购于洛克伍德有限公司;偶氮二异丁脒盐酸盐(光引发剂 V-50)购于阿拉丁生化科技股份有限公司。

实验仪器:场发射扫描电镜(SEM,S-4800,日本日立有限公司),应力应变测试仪(HY-0230,上海衡翼精密仪器有限公司),X射线衍射仪(D8 Discover,德国布鲁克公司),傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet is20,赛默飞世尔科技公司),紫外可见分光光度计(U-3900,天美科技有限公司),去离子水机(UPT-I-10,上海杲森仪器设备有限公司),精密电子天平(AUW220,上海方瑞仪器厂),恒温磁力搅拌机(JBZ-14B,上海志威电气有限公司),冷冻干燥机(FD-1A-80,上海利润科学仪器有限公司),高速离心机(H-1850,湖南湘仪实验仪器有限公司),索尼摄像机(FDR-AX60,索尼摄像机有限公司)。

1.2 矿化溶液的制备

使用 500 mL 试剂瓶配置摩尔质量分数为 0.5 mol/L 的 CaCl_2 溶液,置于试剂瓶中待用。使用 500 mL 试剂瓶配置摩尔质量分数为 0.5 mol/L 的 K_2HPO_4 溶液,置于试剂瓶中待用。

1.3 梯度矿化 P(AAm-co-AMPS)水凝胶驱动器的制备

1.3.1 P(AAm-co-AMPS) pH 响应型水凝胶的制备

将 18 mL 去离子水、1.774 g AAm、0.360 g AMPS 以及 0.070 g MBAA 均匀搅拌,形成透明水溶液;然后将光引发剂 V-50 加入前述溶液中,搅拌均匀并注入 50 mm×50 mm×1 mm 的模具中,模具由聚四氟乙烯板、透明石英板和聚四氟乙烯垫片组成;再将模具放入冰水浴中,用紫外光(365 nm)照射 3 min,制备的水凝胶用过量水充分纯化。

1.3.2 梯度矿化 P(AAm-co-AMPS)水凝胶的制备

梯度矿化 P(AAm-co-AMPS)水凝胶的制备流程如图 1 所示。将准备好的 P(AAm-co-AMPS)水

凝胶至于玻璃板上,水凝胶表面覆盖一张滤纸。然后将固定浓度的 CaCl_2 溶液滴到滤纸上,使滤纸刚好完全润湿,溶液将自上而下渗入水凝胶的内部,形成钙离子的梯度分布。30 min 后,将滤纸从水凝胶表面剥离,用大量去离子水冲洗,再覆上一张新的滤纸,滴加 K_2HPO_4 溶液,渗透反应 30 min 左右。在

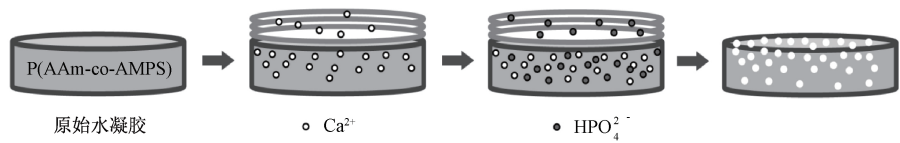


图1 梯度矿化 P(AAm-co-AMPS)水凝胶的制备流程

1.4 分析方法

1.4.1 驱动行为研究方法

为了研究复合水凝胶的弯曲行为,将水凝胶裁剪为 $40\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ (长度 \times 宽度 \times 厚度)大小。将水凝胶的一端用夹子固定,另一端自由悬浮在空气中。随后将水凝胶置于酸性溶液与碱性溶液中,记录弯曲时间和弯曲角度(水凝胶弯曲后所形成弧面切线与原始状态所形成弧面切线的夹角)。

1.4.2 可见光透过率表征及 XRD 表征

水凝胶样品固定于透明玻璃片上,利用可见光分光光度计在波长 $200\sim 1000\text{ nm}$ 范围内采集吸收光谱,扫描速度为 1200 nm/min 。水凝胶样品在 XRD 测试前用液氮冷冻,然后在 $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 的冷冻干燥机中冷冻干燥处理,再利用 X 射线衍射仪进行测试,扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $5\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$ 。

1.4.3 形貌及元素梯度分布表征

测量前,样品用液氮冷冻,然后在 $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 的冷冻干燥机中冷冻干燥。通过场发射扫描电镜观察水凝胶横截面的微观结构,加速电压为 3 kV ,并在 10 kV 电压下进行了 EDS 元素分析,研究样品横截面

K_2HPO_4 溶液自上而下渗透的过程中,磷酸氢根离子会与凝胶内部已有的钙离子发生反应,生成矿化产物。由于矿化溶液自上而下渗透,上部的钙离子会先反应掉大部分的磷酸氢根离子,所生成的矿化产物呈现自上而下的梯度分布。反应完成后剥离滤纸,获得梯度矿化 P(AAm-co-AMPS)水凝胶。

的钙元素分布情况。

1.4.4 力学性能表征

水凝胶于室温条件下在力学试验机上进行抗压性能测试。将直径为 10 mm 、高度为 10 mm 的圆柱形试样置于压缩夹具之间,压缩速率为 30 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 梯度矿化 P(AAm-co-AMPS)水凝胶的微观结构

为了确定梯度矿化所生成的产物,将梯度矿化后的 P(AAm-co-AMPS)水凝胶进行冷冻干燥并捣碎成粉末,分别进行 XRD 测试以及傅里叶红外光谱测试。由梯度矿化 P(AAm-co-AMPS)水凝胶的 XRD 图谱(见图 2(a))可以看出,样品显示出明显的衍射峰,在 26.4° 、 29.9° 、 32.2° 、 49.0° 、 52.8° 处出现的特征峰分别对应于磷钙石(CaHPO_4)的(002)、(120)、 (-121) 、 (-321) 、 (-322) 晶面,与标准卡片数据相符合,证明在梯度矿化过程中生成的物质主要为磷钙石。而矿化前后的傅里叶红外光谱图没有明显变化(见图 2(b)),说明矿化过程不会在水凝胶内部引入新的有机官能团。

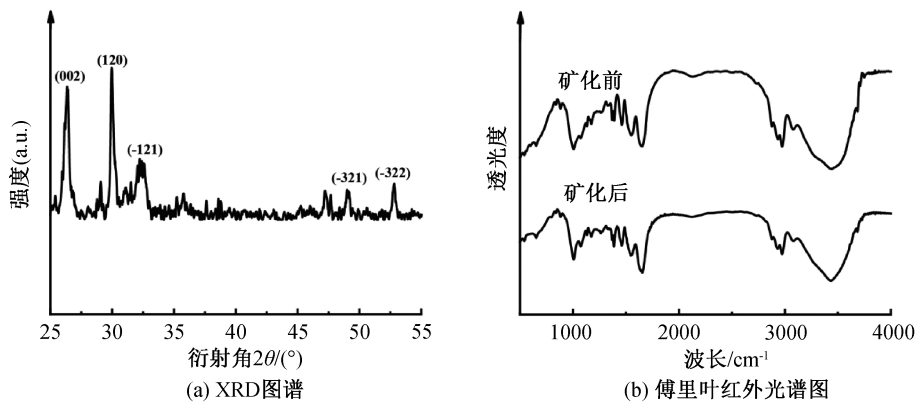


图2 梯度矿化 P(AAm-co-AMPS)水凝胶的 XRD 图谱和傅里叶红外光谱

矿化前后的 P(AAm-co-AMPS)水凝胶的光学照片如图 3(a)和图 3(b)所示,可以看到,矿化后 P(AAm-

co-AMPS)水凝胶表面由原来的透明状变为半透明状,这是表面内部生成大量的磷钙石矿化产物,显现出与

人体骨骼相近的白色。通过测试矿化前后水凝胶的可见光透过率,结果显示,矿化后水凝胶的可见光透过率

明显降低(见图 3(c)),表明水凝胶在经过梯度矿化后内部生成了大量的不透光的磷钙石矿化产物。

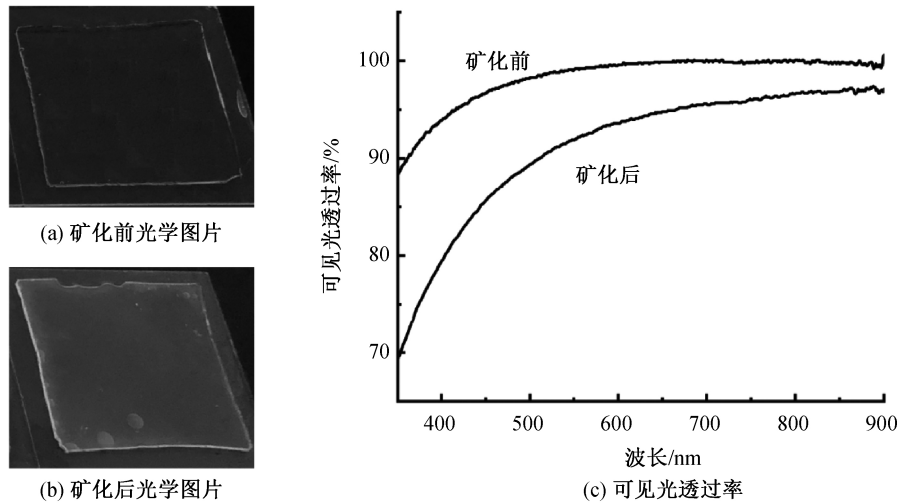


图 3 P(AAm-co-AMPS)水凝胶矿化前后的光学照片及可见光透过率曲线

此外,梯度矿化也影响了 P(AAm-co-AMPS)水凝胶的微观形貌和成分分布,如图 4 所示。从图 4 可以看到,未经梯度矿化处理的 P(AAm-co-AMPS)水凝胶内部不存在任何钙元素,而经过梯度矿化后 P(AAm-co-AMPS)水凝胶内部的钙元素呈现上多下少的梯度分布,越靠近顶部,钙元素的分布越密集;越靠近底部,钙元素分布越稀疏。此外,对比图 4(c)和图 4(f)可以看到,梯度矿化 P(AAm-co-

AMPS)水凝胶在上部生成了大量的矿化产物,这些产物几乎完全堵塞了顶部的水凝胶孔道。而越往下,所生成的矿化产物越少,水凝胶网络受到的影响越小,呈现出梯度多孔结构。因此,梯度矿化能够赋予 P(AAm-co-AMPS)水凝胶梯度结构,即矿化产物堵塞水凝胶孔道造成的结构梯度以及矿化产物在水凝胶内部梯度分布所引起的成分梯度,这些梯度结构对于赋予梯度矿化水凝胶驱动能力是十分有利的。

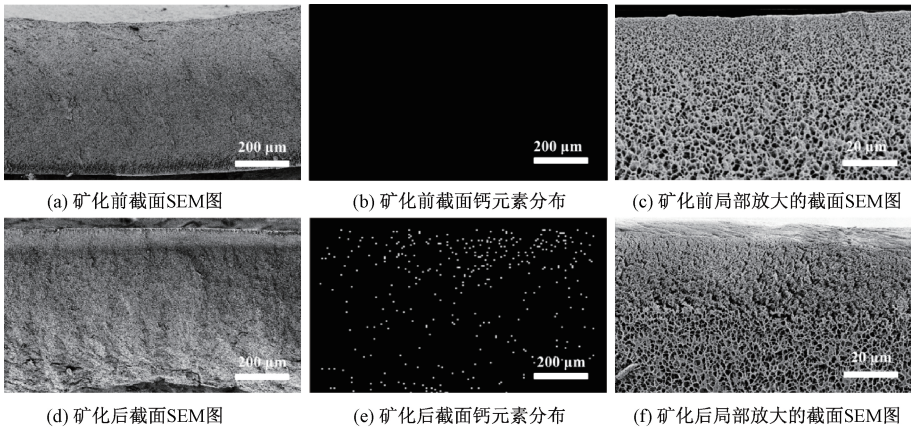


图 4 P(AAm-co-AMPS)水凝胶矿化前后的 SEM 图像和 EDS 钙元素分布

2.2 梯度矿化 P(AAm-co-AMPS)水凝胶的力学性能

矿化过程中产生的磷钙石矿化产物作为无机骨架引入到 P(AAm-co-AMPS)水凝胶内部,构成有机/无机复合的水凝胶,可以有效提升整体的力学性能^[15]。为此,本文对梯度矿化前后 P(AAm-co-AMPS)水凝胶进行了压缩测试,测试照片及结果如图 5 所示。从图 5(a)的光学照片可以发现,在样品

压缩至初始厚度的 70% 时,未进行梯度矿化的 P(AAm-co-AMPS)水凝胶已经明显碎裂,而同等条件下梯度矿化 P(AAm-co-AMPS)水凝胶依旧保持着结构的完整性(见图 5(b))。从压缩测试过程中应力-应变曲线可以发现(见图 5(c)),未经矿化处理的 P(AAm-co-AMPS)水凝胶在压缩应力达到 170 kPa 左右,应变超过 30% 时,应力-应变曲线出现了较大的突变,表明水凝胶开始出现裂痕。而梯度矿

化的 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶在压缩应力达到 400 kPa, 应变超过 35% 时, 整体结构依然保持完整, 应力-应变曲线保持稳定上升状态。由此可知,

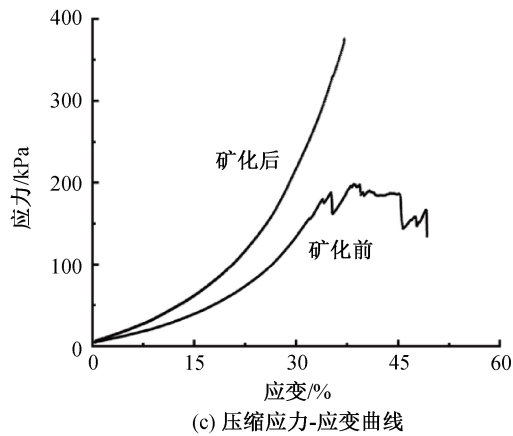
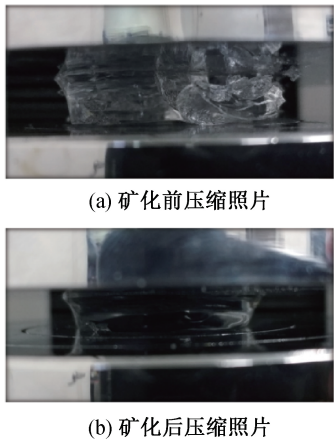


图 5 P(AAm-co-AMPS)水凝胶矿化前后的抗压能力照片及压缩过程中的应力-应变曲线

2.3 梯度矿化 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶的 pH 响应行为

为了使 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶具有更丰富的驱动效果, 在水凝胶前驱液中加入适量的紫色石蕊试液, 得到的 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶能够通过颜色变化反映周围环境的酸碱性。为了表征加入紫色石蕊试液后 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶在进行梯度矿化后的变色能力, 进行了变色能力测试, 实验结果如图 6 所示, 加入适量紫色石蕊试液后得到的 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶呈现淡紫色。当在水凝胶所处液体环境中加入碱性溶液后, 水凝胶呈现出蓝色, 而在水凝胶所处液体环境中加入酸性溶液后, 水凝胶呈现出红色。可见, 加入紫色石蕊试液后的 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶能够在碱性、中性和酸性溶液中呈现三种不同的颜色, 证明其对溶液的 pH 具有响应性。

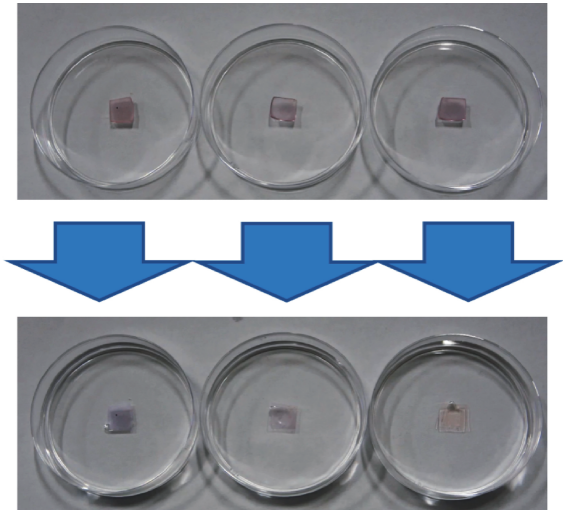


图 6 P(AAm-co-AMPS)水凝胶在碱性、中性和酸性溶液中变色能力测试的光学照片

梯度矿化确实能够有效提升 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶的抗压能力, 使其能够承受更大的外力, 并保持自身的完整性。

为了研究梯度矿化对 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶驱动能力的影响, 将水凝胶分别置于酸性和碱性溶液中, 观察其驱动角度和驱动速度, 结果如图 7 所示。由于本研究在水凝胶的一侧进行了梯度矿化反应生成了矿化层, 矿化层堵塞了水凝胶一侧的大部分孔道, 导致梯度矿化水凝胶两侧在发生相变时, 其失水速率不同, 凝胶层的失水速率大于矿化层的失水速率, 因此水凝胶会向凝胶层一侧弯曲。从图 7 (a) 和图 7 (b) 可以看到, 未经过梯度矿化的 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶在酸性溶液和碱性溶液中几乎没有弯曲变形, 只会显示出不同的颜色。而梯度矿化后 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶在酸性溶液和碱性溶液中既能显示出不同颜色, 又能表现出明显的弯曲变形 (见图 7(c) 和图 7(d)), 表明梯度矿化赋予了 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶 pH 响应能力和驱动变形能力。图 8 (a) 和 (b) 为梯度矿化前后 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶驱动角度随时间变化的曲线以及最大驱动角度和驱动速度的对比图, 可以得出梯度矿化后 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶在酸性溶液的驱动速度、最大驱动速度 (1.2 (°)/s) 以及最大驱动角度 (77°) 都略大于其在碱性溶液中的数据 (1.1 (°)/s 和 63°)。而未经过矿化的 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶在酸性和碱性溶液中的驱动变形可以忽略不计。由此可见, 梯度矿化是赋予 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶驱动能力的有效方法。

3 结 论

本文通过梯度矿化法对 P(AAm-co-AMPS) 水凝胶进行处理, 既增强了 P(AAm-co-AMPS) 水凝

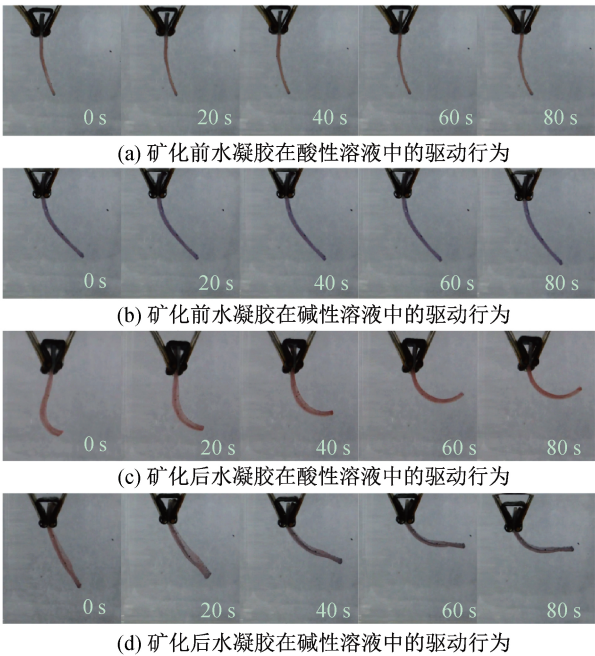


图 7 梯度矿化前后 P(AAm-co-AMPS)水凝胶在酸性和碱性溶液中驱动能力测试的光学照片

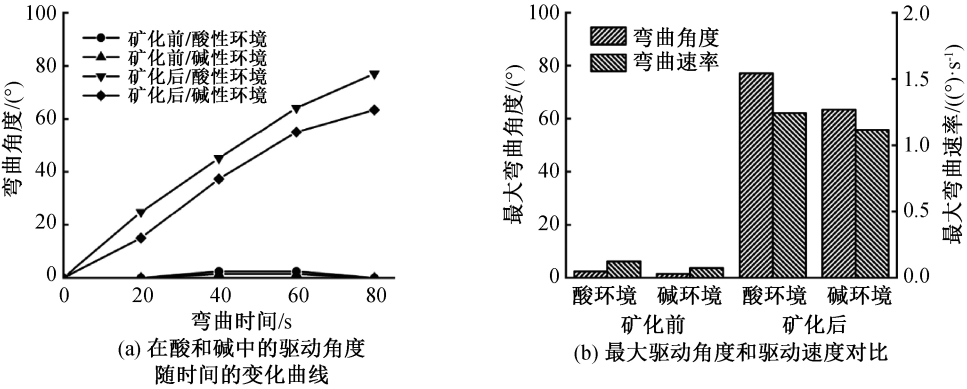


图 8 梯度矿化前后 P(AAm-co-AMPS)水凝胶在酸性和碱性溶液中的驱动角度随时间的变化曲线以及最大驱动角度和驱动速度的对比

胶的力学性能,也赋予了水凝胶各向异性结构,使其具有良好的驱动能力,主要结论如下:

a)通过梯度矿化法在 P(AAm-co-AMPS)水凝胶内部引入磷钙石(CaHPO_4)矿化产物,形成有机/无机复合水凝胶;无机矿物的存在提高了水凝胶的力学性能,梯度矿化后水凝胶能够承受原始水凝胶两倍以上压缩应力(由 170 kPa 提升到 400 kPa 以上),同时还保持着水凝胶的柔性。

b)梯度矿化赋予 P(AAm-co-AMPS)水凝胶在酸性和碱性溶液中的驱动变形能力,在酸性溶液中的最大驱动角度为 77° ,最大驱动速度为 $1.2\text{ }(^{\circ})/\text{s}$ 。

梯度矿化法是构筑水凝胶各向异性结构的有效方法,既形成了孔道的结构梯度,又形成了成分梯度,这为制备出具有优异力学性能和驱动性能的水凝胶驱动器提供了可能性。

参考文献:

[1] 曹玉君, 尚建忠, 梁科山, 等. 软体机器人研究现状综述[J]. 机械工程学报, 2012, 48(3): 25-33.

[2] 康永. 交联三维网络结构 PNIPAM 的制备及其性能研究[J]. 橡塑技术与装备, 2021, 47(2): 32-39.

[3] 王平, 杨巧凤, 赵传壮. 光响应性微凝胶的分子设计和智能材料构筑[J]. 化学进展, 2017, 29(7): 750-756.

[4] Yang C, Liu Z, Chen C, et al. Reduced graphene oxide-containing smart hydrogels with excellent electroresponse and mechanical properties for soft actuators [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 9(37): 15758-15767.

[5] Wu B Y, Le X X, Jian Y K, et al. pH and thermo dual-responsive fluorescent hydrogel actuator [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2019, 40(4): 1800648.

[6] 范治平, 程萍, 张德蒙. 天然高分子基刺激响应性智能水凝胶研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(21): 21012-21025.

[7] 彭涛, 吴泳儿, 薛慧琳. 智能水凝胶的研究进展及应用[J]. 轻纺工业与技术, 2019, 48(Z1): 33-36.

[8] Zheng J, Xiao P, Le X X, et al. Mimosa inspired bilayer hydrogel actuator functioning in multi-environments[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(6): 1320-1327.

[9] Luo R C, Wu J Z, Ngoc-Duy Dinh, et al. Gradient porous elastic hydrogels with shape-memory property and anisotropic responses for programmable locomotion [J]. Advance Functional Materials, 2015, 25(47):7272-7279.

[10] Kim Y S, Liu M J, Ishida Y, et al. Thermoresponsive actuation enabled by permittivity switching in an electrostatically anisotropic hydrogel [J]. Nature Materials, 2015, 14(10):1002-1007.

[11] Asoh T, Matsusaki M, Kaneko T, et al. Fabrication of temperature-responsive bending hydrogels with a nanostructured gradient[J]. Advance Materials, 2008, 20(11): 2080-2083.

[12] Shikinaka K, Koizumi Y, Kaneda K, et al. Strain-induced reversible isotropic-anisoyropic structural transition of imogolite hydrogels[J]. Polymer, 2013, 54(10): 2489-2492.

[13] Xia L W, Xie R, Ju X J, et al. Nano-structured smart hydrogels with rapid response and high elasticity[J]. Nature Communications, 2013, 4: 2226.

[14] Hussain H, Yang C H, Zheng W J, et al. Exceptionally tough and notch-insensitive magnetic hydrogels[J]. Soft Matter, 2015, 11(42): 8253-8261.

[15] Nicolas R, Monika M, Mirjana Z, et al. Enzymatic mineralization generates ultrastiff and tough hydrogels with tunable mechanics[J]. Nature, 2017, 543(7642): 407-413.

[16] Kazuki F, Takayuki N, Ryuji K, et al. Anisotropic growth of hydroxyapatite in stretched double network hydrogel[J]. ACS Nano 2017, 11(12):12103-12110.

(责任编辑:唐志荣)