

# AM/DMDAAC 共聚水凝胶的电场敏感性能

廖列文<sup>1</sup>, 肖林飞<sup>1</sup>, 岳航勃<sup>2</sup>, 龚涛<sup>1</sup>

1. 仲恺农业工程学院绿色化工研究所, 广州 510225

2. 西北工业大学材料科学与技术学院, 西安 710072

**摘要** 为研究阳离子性 DMDAAC 共聚物水凝胶的电场敏感性能, 以丙烯酰胺 (AM) 和二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 为单体, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 过硫酸铵和亚硫酸氢钠为氧化还原引发剂, 采用水溶液聚合法制备了 AM/DMDAAC 共聚物水凝胶, 考查样品水凝胶在外加直流电场刺激下的溶胀动力学和弯曲行为。研究表明, DMDAAC 单体含量、施加电压的时间和施加电压大小以及所在溶液的离子强度对水凝胶的电敏感性能有着显著影响, 有望使其在化学阀、仿生驱动器方面得到应用。在低浓度 NaCl 溶液中向正极弯曲, 随着 NaCl 质量分数的增加, 向正极弯曲角度逐渐减小, 并进一步向负极弯曲。影响凝胶弯曲角度转变的临界 NaCl 质量分数为 0.3%—0.4%, 不同的单体配比, 其临界 NaCl 质量分数也不一样。

**关键词** 水凝胶; 电场敏感性; 丙烯酰胺; 二甲基二烯丙基氯化铵

**中图分类号** O631.2, TB381

**文献标识码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.31.006

## Electric Field Sensitive of Poly(AM-Co-DMDAAC) Hydrogels

LIAO Liewen<sup>1</sup>, XIAO Linfei<sup>1</sup>, YUE Hangbo<sup>2</sup>, GONG Tao<sup>1</sup>

1. Institute of Green Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China

2. School of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

**Abstract** In order to study the electric field sensitive of cation character DMDAAC hydrogels, Acrylamide/Dimethyldiallylammonium chloride (AM/DMDAAC) hydrogels are prepared by free radical copolymerization in aqueous solution in the presence of N,N methylene bis (acrylamide) (MBAAm) as the crosslink agent, ammonium per sulfate and sodium bisulfite as the redox initiator. Deswelling kinetics and bending behaviors of the sample hydrogels under electric stimulus are illustrated. It is found that monomer amount of DMDAAC, the time as well as the size of applied voltage, and the ion intensity of solution have a favorable impact on the electric sensitive properties of the AM/DMDAAC hydrogels. It might have applications in chemical valve and bionic actuator. Hydrogels display a bending toward anode in NaCl solution of low chroma. The bending toward anode is depressing along with NaCl chroma increasing. Hydrogels show a bending toward cathode in NaCl solution of high chroma. The banding angle of hydrogels is affected by the critical chroma of NaCl from 0.3% to 0.4%. Since these hydrogels are made up of different monomer content, the critical chroma of NaCl is also different.

**Keywords** hydrogel; electric field sensitive; acrylamide; dimethyldiallylammonium chloride

## 0 引言

水凝胶是一种具有特殊三维网状结构的高分子聚合物, 能吸附大量水而又不溶于水。环境敏感性水凝胶能感知外界环境变化, 而表现出一定的刺激响应性转变, 也称为智能型

水凝胶 (intelligent hydrogel), 典型的环境刺激包括温度、磁场、电场、离子强度、pH 值等。在各种环境刺激因素中, 电场容易施加并且易于控制而备受关注, 相比于其他类型的智能水凝胶, 具有一定的研究应用优势。智能凝胶尤其是电场敏感

收稿日期: 2011-05-10; 修回日期: 2011-10-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20376087, 20176007); 仲恺农业工程学院研究生创新基金项目 (H1410008)

作者简介: 廖列文, 研究员, 研究方向为功能高分子材料的合成与应用, 电子信箱: liaolw@163.com

性水凝胶 (Electric-Field-Sensitive Hydrogel, EFSH) 在多个领域已经成为研究的热点,尤其是在人造肌肉、化学阀、仿生驱动器、蛋白质分离提纯、活性酶包埋等方面的应用研究,受到了国内外学者的广泛关注<sup>[1-6]</sup>。

合成水凝胶的材料主要是含有乙烯基的各种单体(天然的、阴离子型、阳离子型和非离子型的单体),经过物理或者化学作用引发,进行交联聚合反应形成高分子聚合物水凝胶。目前,关于阴离子型、阳离子型以及非离子型的水凝胶的研究较多,而关于两性聚电解质水凝胶的研究,尤其是电场刺激敏感性研究较少。因此作者选用一种阳离子单体(DMDAAC)和一种阴离子单体(AMPS)进行两性聚电解质水凝胶的合成和性能研究,以期扩大水凝胶的应用范围。

凝胶网络中含有可离子化的基团是高分子材料电刺激响应的基础条件<sup>[7]</sup>。二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)是一种正电荷密度高、水溶性好的季铵盐型的阳离子单体,在溶液中易解离呈阳离子性<sup>[8]</sup>。丙烯酰胺(AM)为非离子型单体,含有亲水的酰胺键。AM和DMDAAC的共聚物具有正电荷密度高,水溶性和耐酸碱性好,相对分子质量易于控制,造价低廉等优点,作为有机高分子絮凝剂被广泛应用在水处理、石油开采、造纸、日用化工等领域<sup>[9-11]</sup>。然而,加入交联剂把它们制成吸水但不溶于水的共聚物水凝胶,研究其吸液性能及电场敏感性能,鲜见报道。

本文采用水溶液聚合法合成了AM/DMDAAC共聚物水凝胶,并研究了其在直流电场中的敏感性行为。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

试剂:DMDAAC,60%水溶液,阿拉丁提供;AM,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAAm),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;过硫酸铵(APS),分析纯,广州市新成精细化工有限公司;亚硫酸氢钠(SBS),分析纯,天津市大茂化学试剂;其余未列出试剂为市售,且使用前没有做任何处理。

仪器:JY600型电泳仪,北京君意东方电泳设备有限公司制造;902C型铂电极,上海精密科学仪器有限公司提供;电热恒温水浴锅,江苏宏华仪器厂制造。

### 1.2 AM/DMDAAC共聚水凝胶的制备

以AM和DMDAAC为单体,MBAAm为交联剂,过硫酸铵和亚硫酸氢钠为氧化还原引发剂,在45℃恒温水浴中反应制备AM/DMDAAC共聚水凝胶。聚合过程在密封的内直径5mm、长20cm的塑料管中进行。

称取定量的AM、DMDAAC和MBAAm,加入适量的蒸馏水使其溶解,然后再向其加入定量的APS和SBS,搅拌均匀后用注射器将混合液注入塑料管中并密封,最后置于45℃恒温水浴锅中反应3h得水凝胶。将水凝胶切成圆柱状小段,然后在去离子水中浸泡3d,每天换水3次以除去未反应的单体

及小分子量的线状聚合物。

### 1.3 水凝胶的红外光谱表征

在仲恺农业工程学院绿色化工所使用Spectrum100傅里叶变换红外光谱仪对样品水凝胶做红外光谱测试,扫描范围为450—4000 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为32,分辨率为4 $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.4 水凝胶的电刺激收缩性能

首先使水凝胶在蒸馏水中充分溶胀,然后将溶胀后的水凝胶条切成底面直径10mm、高10mm的圆柱状,并放入测量装置中,将一对铂电极沿着水平方向从两边插入水凝胶。接通电源,每隔2min取出失水后的水凝胶,用滤纸吸去表面水后再次称重。按式(1)计算水凝胶的质量保持率 $R_m$ 。

$$R_m = \frac{m}{m_i} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $m$ 为通电 $t$ 时间后水凝胶的质量,g; $m_i$ 为通电前水凝胶的质量,g。

### 1.5 水凝胶的电刺激弯曲性能

配制质量分数分别为0.1%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%的NaCl溶液,把充分溶胀后的水凝胶切成20mm×2mm×1mm的凝胶条,然后分别放入上述NaCl溶液的底部透明的培养皿中。在培养皿内垂直放置2个平行的铂电极其间隔为10mm,使凝胶条垂直于两电极方向并处于电极的中间位置,将凝胶条的一端固定,在培养皿的底部正下方放一量角装置。给凝胶条施加电压时,从垂直方向读取凝胶条在量角装置上的偏离角度作为其弯曲角度。当凝胶条在电刺激下达到一个最大的弯曲角度时读数并切断电源,同时规定凝胶条向负极弯曲时的弯曲度数为负,向正极弯曲时为正。测量水凝胶弯曲角度的实验装置如图1所示<sup>[12]</sup>。

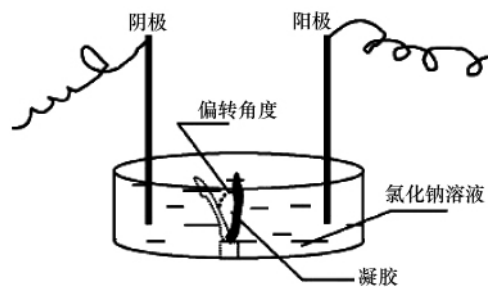


图1 测量水凝胶在非接触电场下弯曲角度的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of bending angle measurement under the noncontact DC field

## 2 结果与讨论

### 2.1 AM/DMDAAC共聚水凝胶的红外光谱分析

图2为AM/DMDAAC共聚水凝胶的红外光谱图,AM分子中酰胺基团的伸缩振动吸收峰出现在1665 $\text{cm}^{-1}$ 处,但是不饱和双键的特征吸收峰(1640 $\text{cm}^{-1}$ )已经不存在,说明两种单体已经聚合形成聚合物网络。

## 2.2 接触电场下水凝胶的收缩行为

### 2.2.1 水凝胶的消溶胀动力学

当施加接触电压后,溶胀后的水凝胶在电极周围有水分渗出并伴有体积收缩现象。在 16V 接触电压刺激下,不同组分 AM/DMDAAC 共聚水凝胶的质量保持率随时间变化情况如图 3 所示。

由图 3 可知,在接触电压保持 16V 不变的情况下,随着通电时间的延长, $R_m$  值逐渐减小;随着共聚物中 DMDAAC 含量的增加,水凝胶的  $R_m$  值也依次减小,表现为水凝胶渗出的水分增多,体积收缩现象愈明显。对于 A90D10 水凝胶,随着通电时间的延长, $R_m$  值变化并不明显,产生这种现象的原因可能是,AM/DMDAAC 共聚水凝胶网络中含有非离子型单体 AM,它含有亲水性的酰胺键,对于 A90D10 水凝胶含有大量的 AM,对水的吸附性比较强,随着电压升高失水量变化不大;随着 DMDAAC 含量的增加,形成聚正离子数增加,A50D50 水凝胶含有大量的反离子( $Cl^-$ ),在电场作用下随电流向阳极方向迁移,反离子周围的水分子由于水合作用随着反离子一起移动,在阳极附近反离子发生化学反应丧失水合能力,凝胶收缩释放出水<sup>[1]</sup>。因此,DMDAAC 含量越多,凝胶在接触电场作用下失水就越明显,对电场就越敏感。

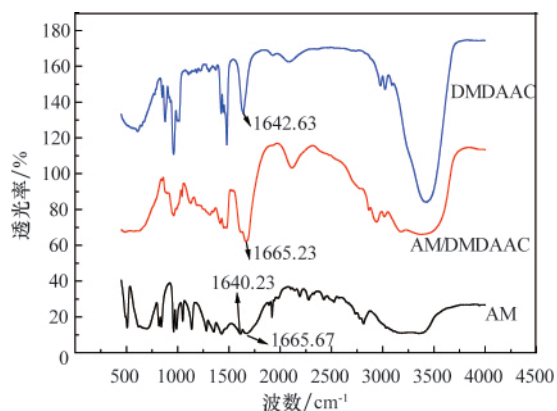


图 2 AM/ DMDAAC 共聚水凝胶的红外光谱图  
Fig. 2 FTIR spectrum of AM/ DMDAAC hydrogel

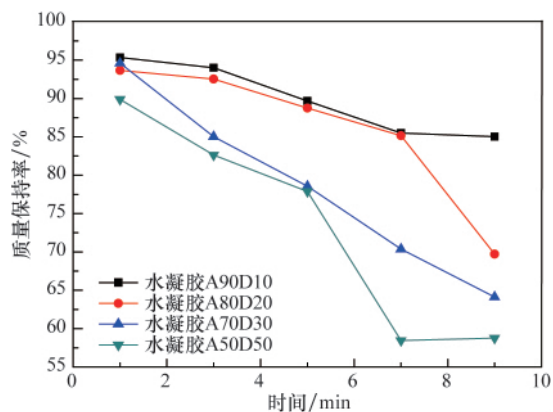


图 3 AM/DMDAAC 共聚物水凝胶的消溶胀动力学曲线  
Fig. 3 Contractile behavior of AM/ DMDAAC hydrogels under electrical stimulus of 16V

### 2.2.2 电压对水凝胶收缩行为的影响

图 4 为在通电时间保持 3min 的情况下,不同接触电压对水凝胶的质量保持率变化的影响。

由图 4 可知,随着电压的增大, $R_m$  值逐渐减小;随着水凝胶中 DMDAAC 含量的增加,水凝胶体积收缩的程度增大。关于 DMDAAC 单体含量多少对水凝胶消溶胀程度影响的原因,前面消溶胀动力学已经做了说明,这里主要考查电压大小对水凝胶体积收缩程度的影响。在电场作用下,凝胶自由离子在溶液中的迁移速率和离子半径、所带电荷以及电场强度有关,随着电压的增大,带电离子的迁移速率增大。随着不同电性的离子在凝胶网络中的移动,由于静电吸引作用,水凝胶网络中聚离子基团上的部分电荷会被屏蔽。带电聚离子数量的减少会降低凝胶对水的“牵制”作用,从而有利于水分从凝胶网络中渗出<sup>[2]</sup>。

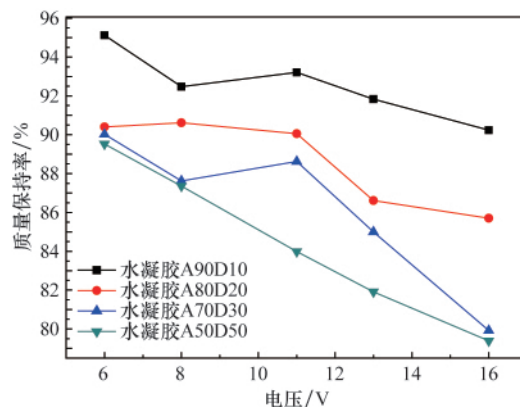


图 4 不同接触电压对水凝胶质量保持率的影响  
Fig. 4 Contractile behavior of AM/ DMDAAC hydrogels with the different electrical stimulus

## 2.3 非接触电场下水凝胶的弯曲行为

### 2.3.1 水凝胶在不同质量分数 NaCl 溶液中的弯曲角度

水凝胶所处溶液中的电解质浓度不同,在电场中可以移动的自由离子数就不同,因此由离子运动所形成的水凝胶内外的渗透压也会不同。由于渗透压是引起水凝胶发生形变的主要驱动力之一,所以溶液的离子强度对水凝胶的电场响应行为有较大的影响<sup>[3]</sup>。保持电压为 10V,电极间距为 10mm,水凝胶在外加非接触电压下的弯曲角度变化如图 5 所示。

由图 5 可以看出,在质量分数较小的 NaCl 溶液中,凝胶是向正极弯曲,随着 NaCl 质量分数的增加,凝胶向正极弯曲角度逐渐减小,进而弯向负极,并且在 NaCl 质量分数 0.4% 附近,弯曲角度逼近于 0。随着 DMDAAC 含量的增加,各种水凝胶在正极的弯曲角度逐渐减小,向负极弯曲的角度依次增加。这种弯曲现象鲜见报道。其原因可能是由于 DMDAAC 的存在,凝胶主链的正电荷密度比较高,在电场作用下,凝胶中的自由离子( $Cl^-$ )向正极侧迁移,溶液中低浓度的  $Na^+$  和  $Cl^-$  也向其对电极迁移,迅速在溶液中形成离子浓度梯度,致使凝胶向负极侧的渗透压高于正极侧的渗透压,负极一端溶胀正极一端收缩,凝胶向正极弯曲;随着 NaCl 质量分数的增加,溶

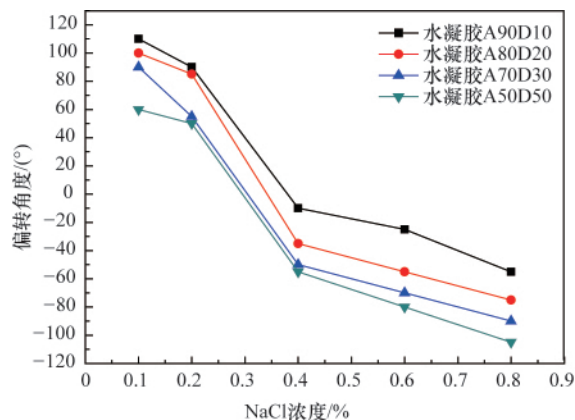


图5 水凝胶在不同质量分数 NaCl 溶液中的弯曲角度  
Fig. 5 Equilibrium bending angle of the hydrogels as a function of the NaCl concentration

液大量的自由离子进入凝胶内部,对凝胶聚正离子产生屏蔽效应,致使凝胶向负极侧的渗透压逐渐降低,向正极侧的渗透压逐渐升高,凝胶向正极的弯曲逐渐减小进而向负极弯曲。在低浓度 NaCl 溶液中,随着凝胶 DMDAAC 含量的增加,凝胶内自由离子(Cl<sup>-</sup>)增多,在电场作用下向正极侧迁移的自由离子数目增多,使凝胶向正极侧的渗透压升高,所以凝胶向正极的弯曲逐渐减小;随着溶液 NaCl 浓度的增加,溶液中大量的 Cl<sup>-</sup>进入凝胶内部,使凝胶向正极的渗透压升高,向负极的渗透压降低,所以凝胶向负极弯曲的角度依次增加。影响凝胶弯曲角度转变的临界 NaCl 质量分数在 0.3%到 0.4%之间,具体的转变浓度因不同的单体配比含量而有所变化。具体的转变临界点还需要进一步详细论证。

### 2.3.2 水凝胶在不同电场下的最大弯曲角度

图 6 为 AM/DMDAAC 共聚水凝胶在 NaCl 质量分数为 0.8%、电极间距  $d$  为 10mm 条件下,于不同电场强度作用中的最大弯曲角度(向负极弯曲)。把两个电极之间看作匀强电场,由电场强度  $E=U/d$  可知,在间距  $d$  保持不变的情况下,电场的大小主要由外加电压  $U$  决定,所以可以通过控制电压的大小来调控电场强度的高低。

由图 6 可知,在直流电场作用下,凝胶的弯曲角度随着电压的增大逐渐增大,且随着电压的增大,弯曲角度曲线的斜率增大,即水凝胶的弯曲速度加快,随着单体 DMDAAC 含量的增加,弯曲的现象越明显,偏转速度越快。聚电解质水凝胶在直流电场下的弯曲变形主要是由于凝胶中聚离子的反离子以及凝胶周围电解质溶液中的自由离子在电场作用下定向迁移,而聚离子在聚合物网络上保持不动,各离子由于迁移速率不同而在凝胶内部产生离子的浓度梯度,即凝胶面向电场正、负极两侧的离子浓度不同,从而在凝胶两侧产生一个渗透压差,此渗透压差使凝胶发生弯曲、变形<sup>[14]</sup>。把两个电极之间看作是匀强电场,根据  $E=U/D$  ( $D$  为沿电场线方向的垂直距离)可知,随着电压的增加,电场也增加。而由  $E=F/q$  可知,随着电场  $E$  的增加,导致高分子链可移动的反离子和

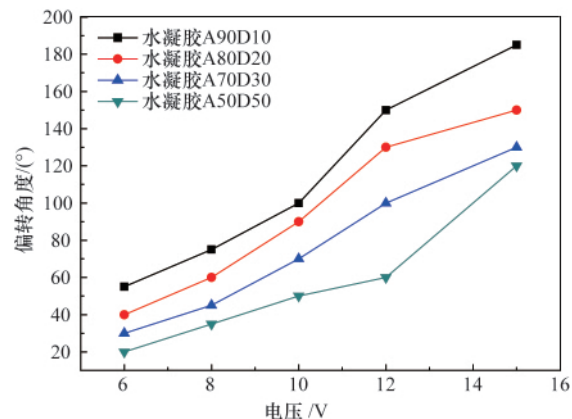


图6 水凝胶在不同电压下的弯曲角度  
Fig. 6 Equilibrium bending angle of the hydrogels as a function of the voltages

凝胶两侧电解质溶液阴、阳离子做定向移动的离子数和移动速度增加,这样造成溶液形成的离子浓度梯度增加。因此,随着电压的增加,自由离子在电场中运动的速度增加,自由离子的浓度梯度会快速形成,水凝胶在电场中的变形速度和弯曲角都会增加<sup>[13]</sup>。单体 DMDAAC 含量的增加,凝胶内聚离子的反离子的数目也增加,随着电压电场的增加,快速移动形成浓度梯度,使凝胶迅速偏转。

## 3 结论

以丙烯酰胺(AM)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为单体,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸铵和亚硫酸氢钠为氧化还原引发剂,采用水溶液聚合法制备 AM/DMDAAC 共聚水凝胶,考察样品水凝胶在外加直流电场刺激下的溶胀动力学和弯曲行为,得出以下结论。

(1) 在接触电压刺激下,随着单体 DMDAAC 含量的增加,AM/DMDAAC 共聚水凝胶收缩失水现象越明显,对电场越敏感;随着电压的增大,水凝胶的收缩现象更加明显。这种电场敏感性能有望使其在化学阀,仿生驱动器方面得到应用。

(2) 在非接触电场刺激下,在低浓度 NaCl 溶液中,AM/DMDAAC 共聚水凝胶向正极弯曲,而在高浓度 NaCl 溶液中,则弯向负极;并且随着电压的增大,弯曲角度和偏转速度都增大。影响凝胶弯曲角度转变的临界 NaCl 质量分数在 0.3%到 0.4%之间,不同的单体配比,其临界 NaCl 质量分数也不一样。

## 参考文献 (References)

- [1] 廖列文,刘正堂,岳航勃,等. 电场敏感智能水凝胶的研究进展 [J]. 化工进展, 2008, 27(11): 1750-1755.  
Liao Liewen, Liu Zhengtang, Yue Hangbo, et al. Chem Industry Eng Prog, 2008, 27(11): 1750-1755.
- [2] 龚涛,廖列文,周静,等. AMPS/ NIPAAm/ DMAEMA 三元共聚物水凝胶的电场刺激弯曲行为研究[J]. 材料导报, 2010, 24(8): 35-38.  
Gong Tao, Liao Liewen, Zhou Jing, et al. Materials Review, 2010, 24(8): 35-38.

- [3] Yu L W, Gu L X. Effects of microstructure, crosslinking density, temperature and exterior load on dynamic pH-response of hydrolyzed polyacrylonitrile-blend-gelatin hydrogel fibers[J]. *Eur Polym J*, 2009, 45(6): 1706-1715.
- [4] Zhang X Z, Zhuo R X. Synthesis and properties of thermosensitive poly (N-isopropylacrylamide-co-methylmethacrylate) hydrogel with rapid response[J]. *Mater Lett*, 2002, 52(1-2): 5-9.
- [5] Lu X Q, Zhai M L, Li J Q, *et al.* Radiation preparation and thermo-response swelling of interpenetrating polymer network hydrogel composed of PNIPAAm and PMMA[J]. *Radiat Phys Chem*, 2000, 57(3-6): 477-480.
- [6] Kobayashia J, Kikuchib A, Sakai K, *et al.* Aqueous chromatography utilizing hydrophobicity-modified anionic temperature-responsive hydrogel for stationary phases[J]. *J Chromatography A*, 2002, 958(1-2): 109-119.
- [7] Osada Y, Kish R, Hasebe M. Anomalous chemomechanical characteristics of electro-activated polyelectrolyte gels [J]. *Polymer Sci: Part C*, 1987, 25: 481-485.
- [8] 高党鸽, 马建中, 吕斌. 二甲基二烯丙基季铵盐聚合物的合成及其应用研究进展[J]. 日用化学工业, 2007, 37(4): 251-254.  
Gao Dangge, Ma Jianzhong, Lu Bin. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2007, 37(4): 251-254.
- [9] 赵华章, 高宝玉, 岳钦艳. 二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)聚合物的研究进展[J]. 工业水处理, 1999, 19(6): 1-4.  
Zhao Huazhang, Gao Baoyu, Yue Qinyan. *Industry Water Dispose*, 1999, 19(6): 1-4.
- [10] 罗文利, 牛亚斌, 欧阳坚, 等. 二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺水溶液共聚[J]. 油田化学, 1998, 15(3): 193-196.  
Luo Wenli, Niu Yabin, Ouyang Jian, *et al.* *Oil Field Chem*, 1998, 15(3): 193-196.
- [11] 徐雄立. AM/DMDAAC 共聚物的合成 [J]. 合成化学, 2003, 11(11): 509-512.  
Xu Xiongli. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2003, 11(11): 509-512.
- [12] 岳航勃, 廖列文, 黎新明, 等. 智能型 AMPS/ DMAEMA 水凝胶的电敏感性能[J]. 功能材料, 2009, 40(9): 1481-1485.  
Yue Hangbo, Liao Liewen, Li Xinmin, *et al.* *Journal of Functional Materials*, 2009, 40(9): 1481-1485.
- [13] 尚婧, 陈新, 邵正中, 等. 电场敏感的智能性水凝胶 [J]. 化学进展, 2007, 9(19): 1393-1399.  
Shang Jing, Chen Xin, Shao Zhengzhong, *et al.* *Progress in Chemistry*, 2007, 9(19): 1393-1399.
- [14] Kim S J, Yoon S G, Lee Y M, *et al.* Electrical sensitive behavior of poly (vinyl alcohol) / poly (diallyldimethyl ammonium chloride) IPN hydrogel [J]. *Sensors Actuators B: Chem*, 2003, 88(3): 286-291.

(责任编辑 岳臣)

· 学术动态 ·



## “第 22 届全国电磁兼容学术会议”征文

“第 22 届全国电磁兼容学术会议”将于 2012 年 4 月 6—9 日在四川省成都市召开。会议由中国电子学会电磁兼容分会和中国通信学会电磁兼容委员会主办。

征文范围: 电磁场理论、电磁兼容标准、规程、传输线和电缆、静电放电、雷电和电磁脉冲、串扰与耦合、地震电磁学、散射、信号完整性、电磁环境、屏蔽、滤波及接地、电磁干扰源、抗扰度及敏感度、天线、探头、传感器、电磁干扰预测分析、抑制技术、电波传播、通信中的电磁兼容、非电离辐射及电磁生物效应、汽车、电力工程及电气化铁道中的电磁兼容、电磁计算、暗室、混响室、吸波材料、频谱管理、电磁兼容测量等。

全文截止日期: 2012 年 2 月 29 日。

联系电话: 010-62282620。

电子信箱: chengduemc2012@gmail.com。

会议网站: <http://chinaic.user.d-jet.com/Article/20126>。