



引用格式:刘瑞雪,陈纪超,李迎博,等. 明胶/聚甲基丙烯酸复合水凝胶的制备及其性能研究 [J]. 轻工学报,2020,35(6):50-59.

中图分类号:TB332 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.06.007

文章编号:2096-1553(2020)06-0050-10

明胶/聚甲基丙烯酸复合水凝胶的制备及其性能研究

Study on preparation and properties of gelatin/polymethacrylic acid composite hydrogel

刘瑞雪,陈纪超,李迎博,周腾,王亚玲

LIU Ruixue, CHEN Jichao, LI Yingbo, ZHOU Teng, WANG Yaling

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

明胶/聚甲基丙烯酸复合水凝胶;自由基聚合法;导电性能;流变性能;力学性能

Key words:

gelatin/polymethacrylic acid composite hydrogel; free radical polymerization; conductive property; rheological property; mechanical property

摘要:以天然高分子明胶、甲基丙烯酸(MAA)为原料,以过硫酸铵(APS)为引发剂,通过自由基聚合法制备了明胶/聚甲基丙烯酸(明胶/PMAA)复合水凝胶,并研究了不同组分质量比对该复合水凝胶导电性能、流变性能、力学性能等的影响。结果表明:随着MAA用量的增加,复合水凝胶的电导率可增至 $6.52 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,且其电导率随其形变不同而发生变化,具有良好的机械应变响应能力;当 $m(\text{明胶}) : m(\text{MAA}) = 12 : 10$ 时,复合水凝胶 $G_{12}PA_{10}$ 的流变性能和力学性能最好,其储能模量 G' 约为18.0 kPa,拉伸强度为77.3 kPa,断裂伸长率为340%,压缩模量为2.37 MPa;随着MAA用量的增大,明胶/PMAA复合水凝胶在去离子水中的溶胀平衡时间、溶胀平衡率变化趋势与在PBS缓冲液中基本一致,但当MAA用量较低时,明胶/PMAA复合水凝胶在PBS缓冲液中的溶胀平衡率略有增大。

收稿日期:2020-03-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21474092);河南省留学归国人员择优资助项目(002422)

作者简介:刘瑞雪(1971—),女,河南省范县人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为高分子水凝胶、功能高分子材料。

Abstract: Using nature polymer gelatin and methacrylic acid (MAA) as raw materials, and ammonium persulfate (APS) as an initiator, a gelatin/polymethacrylic acid (gelatin/PMAA) composite hydrogel was synthesized via free radical polymerization. The effects of different component mass ratios on the conductive properties, rheological properties and mechanical properties of the composite hydrogel were studied. The results showed that the conductivity of the composite hydrogels adjusted to 6.52×10^{-3} S/cm with the dosage of MAA increasing. The conductivity also varied with the deformation of the hydrogel, making gelatin/PMAA composite hydrogel in terms of strain sensor have great potential applications. When the gelatin/PMAA composite hydrogel contained gelatin of 12% and MAA of 10%, named G₁₂PA₁₀, it exhibited optimal rheological properties and mechanical properties: storage modulus G' was up to 18.0 kPa, elongation at break was 340%, and compression modulus was 2.37 MPa. As the dosage of MAA increased, the swelling equilibrium time and swelling equilibrium rate of the gelatin/PMAA composite hydrogel in deionized water were basically the same as those in PBS buffer. But when the dosage of MAA was lower, the swelling equilibrium rate of gelatin/PMAA composite hydrogel in PBS solution increased slightly.

0 引言

明胶是一种天然聚合物,常通过酸溶液或碱溶液处理使胶原蛋白水解而获得^[1]. 因原材料来源广泛、制备方法简单,明胶成为一种热门的水凝胶基材,受到众多水凝胶研究者的青睐. 水凝胶是一种具有三维网络结构的聚合物材料,与其他聚合物材料相比,其柔韧性、可调节性和生物相容性更好^[2-5]. 随着科技的进步与发展,水凝胶基柔性导电材料得到了广泛应用^[6]. 近年来,电活性水凝胶在组织工程、生物医学设备设计、生物传感器应用和制动器发展中的地位日益提升^[7]. 目前,通常以明胶为基质材料,使用不同聚电解质^[8]或通过与自导电聚合物(如聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTh)和聚苯胺(PANI))的结合^[9],将纳米纤维^[10]、石墨烯^[11]、碳纳米管(CNT)^[12]和金属纳米颗粒^[13]掺入凝胶基质中制备明胶类电活性水凝胶. T. G. Polat等^[14]使用CNT、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸盐)和Ag纳米粒子开发了基于明胶的导电水凝胶,通过调节体系中Ag纳米粒子的占比,获得了可用于特殊频率区域生物电势应用的水凝胶材料. S. P. Wang等^[15]采用原位界面聚合法,以亲水性壳聚糖/明胶水凝胶作为多孔支架模板,将聚(3,4-乙撑二氧

噻吩)纳米颗粒均匀地组装在该支架表面,制备了有望用作植入材料的神经组织导电支架. R. Kai等^[16]设计了一种基于海藻酸-明胶水凝胶网络和PPy的自修复导电水凝胶,PPy的存在赋予了该水凝胶良好的导电性能和机械性能,使其在电路修复材料、生物相容性医疗设备和柔性传感器中表现出潜在的应用价值.

基于水凝胶中引入聚电解质后,可在掺杂酸的离子化作用下进行电子传导^[17-18],从而形成导电水凝胶的思路,本文拟以带正电荷的明胶和带负电荷的甲基丙烯酸(MAA)为原料^[19],以过硫酸钠(APS)为引发剂,采用自由基聚合法合成明胶/PMAA复合水凝胶,并对该水凝胶的导电性能、流变性能、力学性能等进行研究,以期拓宽明胶/PMAA复合水凝胶在生物电子学、传感器等领域的应用范围提供参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:明胶、甲基丙烯酸(MAA)、过硫酸钠(APS),上海阿拉丁生化科技股份有限公司产;NaOH,天津市风船化学试剂科技有限公司产;NaH₂PO₄,北化精细化学品有限责任公司产;Na₂HPO₄,天津市天河化学试剂有限公司产. 以上试剂均为分析纯. 实验用水均为去离

子水。

主要仪器:DF-101S型集热式恒温磁力搅拌器,巩义予华仪器有限责任公司产;HH型恒温水浴锅,江苏金坛市中大仪器厂产;ME型分析天平、RTS9型四探针电导率仪,梅特勒-托利多仪器有限公司产;DHG-9140A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;FD-1-50型真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司产;Tensor 27型傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司产;JSM-6490LV型扫描电子显微镜,日本电子株式会社产;CHI660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产;HAAKE MARS型旋转流变仪,美国Thermo Fisher公司产;UTM2202型万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司产。

1.2 明胶/PMAA复合水凝胶的制备

称取一定量的明胶和去离子水置于圆柱状玻璃小瓶中,在50℃条件下磁力搅拌1h,待明胶完全溶解后,再加入适量的MAA,搅拌均匀,待其充分溶解后快速加入一定量的APS引发剂;通入N₂去除O₂,3min后将玻璃瓶密闭,于60℃水浴锅中加热反应3h,即得物理交联互穿网络的明胶/PMAA复合水凝胶,其合成示意图如图1所示。通过改变明胶和MAA的用量,

制得一系列明胶/PMAA凝胶样品,备用;以G_xPA_y对凝胶样品进行编号,其中,x和y分别代表明胶和MAA在总体系中的质量分数。

此外,采用不外加交联剂、直接投料的方式,以不同反应体系pH值进行诱导的方法制备明胶/PMAA复合水凝胶,以进一步研究该水凝胶的合成机理。

1.3 测试与分析方法

使用傅里叶变换红外光谱仪对凝胶样品的结构进行表征:采用KBr压片,波数选取范围为550~4000cm⁻¹,分辨率为2cm⁻¹,扫描次数为32次。

采用扫描电子显微镜对凝胶样品的微观形貌进行测试:将待测凝胶样品置于冷冻干燥机中冻干,切薄片制成实验所需的样品,并对样品表面进行喷金处理,然后在25kV的加速电压下观察其微观形貌。

通过四探针电导率仪对凝胶样品进行电导率测量:每个样品平行重复测试3次,取平均值作为其电导率。

采用电化学工作站对凝胶样品的应变传感能力进行测试:在凝胶样品两侧夹上铁电极,将其连接到电化学工作站,在固定电压模式下,依据复合水凝胶弯曲-伸直状态引起的电流变化

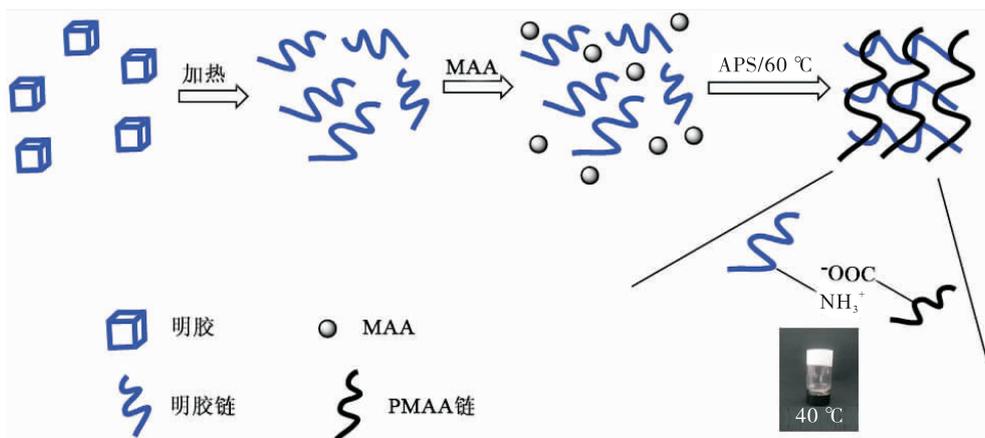


图1 明胶/PMAA复合水凝胶的合成示意图

Fig. 1 Synthetic schematic diagram of gelatin/PMAA composite hydrogel

表征其应变传感能力。

选择旋转流变仪对凝胶样品的流变性能进行测试:先将样品制成直径为 20 mm,厚度为 3 mm 的圆片,锥面平板直径为 30 mm;设定实验测试温度为 25 ℃,频率扫描应变为 1%,扫描范围为 0.1 ~ 10.0 Hz。

通过万能试验机对凝胶样品的力学性能进行测试:拉伸样品为 55 mm × 19 mm × 3.5 mm 的哑铃型试样,拉伸速度为 20 mm/min;压缩样品为直径 20 mm,高 20 mm 的圆柱型试样,负载为 10 kN,压缩速度为 3 mm/min;将试样压缩至破裂或应变范围为 95%,结束实验。所有测试均在室温下进行。

凝胶样品的溶胀性能分析:将凝胶样品自然烘干,充分去除水分后称重,记为 W_b ;将干燥后的凝胶样品分别置于去离子水和由 Na_2HPO_4 与 NaH_2PO_4 配制的 pH = 7.4 的 PBS 缓冲液中,间隔一定时间后取出样品并称重,记为 W_a ;每次取出样品后用滤纸吸取表面水分,直至 W_a 趋于平衡,结束测量。溶胀比(SR)计算公式为

$$SR = \frac{W_a - W_b}{W_b} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 明胶/PMAA 复合水凝胶合成机理分析

图 2 为不同反应体系 pH 值诱导制备的明胶/PMAA 复合水凝胶随环境温度变化的照片。由图 2a) 可以看出,在无任何交联剂存在的情况下,直接将 MAA 引入明胶溶液体系(反应体系 pH = 3.7)中,于 60 ℃ 反应条件下制备的复合水凝胶为白色坚韧状态,并伴有少量的水析出;将其放置环境由室温(RT)升高至 40 ℃,复合水凝胶仍能保持较稳定的状态,这表明在 pH = 3.7 条件下形成的明胶/PMAA 复合水凝胶不再具备温度变化引起的溶胶-凝胶可逆变化特性,即该凝胶不再是依靠氢键间的相互作

用形成的。因此,在该体系下,凝胶化可能是通过 PMAA 分子链与明胶分子链之间的相互作用实现的。

将反应体系的 pH 值调至 7.0 后,于 60 ℃ 条件下进行自由基聚合反应,无法形成凝胶;而将环境温度降至 RT 后,逐渐形成凝胶,呈浅黄色半透明状;再将环境温度升至 40 ℃ 后,该凝胶转化为黏流态,即表现出类似于明胶温度响应性的可逆溶胶-凝胶特性,如图 2b) 所示。因此,在 pH = 7.0 的反应体系中,复合水凝胶的形成可能主要依靠高分子链间的氢键相互作用,而引入 MAA 后所形成的 PMAA 分子链分布于明胶网络中,仅发挥着结合水分子的作用;当调节温度至 40 ℃ 时,破坏了明胶的氢键网络,复合水凝胶便出现了溶胶-凝胶转变的现象。这种随反应体系 pH 值变化的凝胶性质,间接地证明了明胶/PMAA 复合水凝胶的形成是明胶分子链与 PMAA 分子链间静电相互作用的结果。

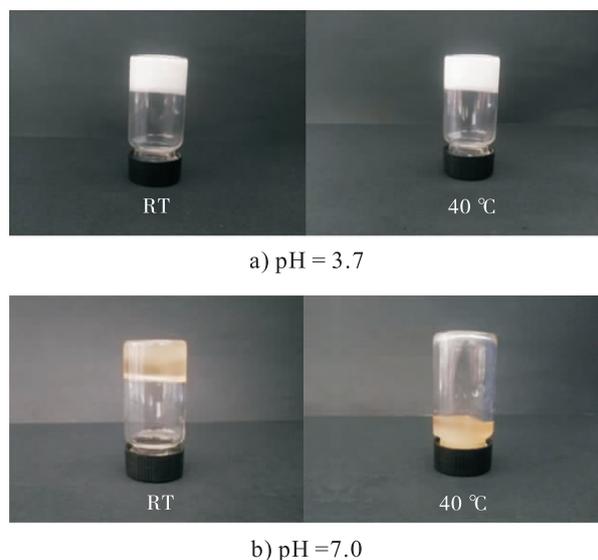


图 2 不同反应体系 pH 值诱导制备的明胶/PMAA 复合水凝胶随环境温度变化的照片
Fig. 2 The digital photos of gelatin/PMAA composite hydrogel prepared by different reaction system pH induction with temperature change

基于上述分析,笔者对该水凝胶的形成机制作出以下推理:由于明胶分子中富含羧基、羟基和氨基,是一种两性物质,在没有外加酸或碱的情况下,溶于水会形成中性溶液;但在酸性条件下,明胶分子链上的活性官能团—NH₂易被极化成—NH₃⁺;MAA作为阴离子型单体,在明胶溶液中被引发聚合形成PMAA,同时PMAA链上的—COOH电离出—COO⁻,与明胶分子链之间发生相互作用,即—COO⁻与—NH₃⁺发生强烈的静电相互作用,从而破坏了明胶分子链间原有的氢键作用;大量的阴阳离子依靠紧密的静电相互作用形成聚离子对,并以此结构为交联点形成明胶/PMAA复合水凝胶。

2.2 明胶/PMAA 复合水凝胶结构表征分析

以 $m(\text{明胶}) : m(\text{MAA}) = 14 : 8$ 的复合水凝胶 $G_{14}PA_8$ 为例,对明胶水凝胶和 $G_{14}PA_8$ 进行红外光谱分析,结果如图3所示.由图3可以看出,与明胶水凝胶相比, $G_{14}PA_8$ 在 $3500 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的氨基 N—H 伸缩振动特征峰发生了偏移,并在 3072 cm^{-1} 处出现了新的特征峰;在 1750 cm^{-1} 左右的羧基 C=O 振动特征峰发生红移,移至 1712 cm^{-1} 处.这可能是体系中明胶分子链上被极化的氨基与 MAA 中羧酸根离子之间的静电相互作用所致。

2.3 明胶/PMAA 复合水凝胶微观形貌分析

图4为明胶水凝胶和明胶/PMAA复合水凝胶($G_{14}PA_8$)的SEM图.当温度达到明胶凝胶点以后,明胶溶液能够通过分子链的螺旋形成以氢键为交联点的典型三维网络结构.由图4a)可以看出,通过分子链间氢键物理交联、三维螺旋形成的明胶水凝胶,其微观形貌呈现孔洞结构,孔径较大、分布不均匀、孔壁较厚;由图4b)可以看出,引入MAA后,形成的 $G_{14}PA_8$ 三维网络孔洞结构消失,呈现一种类“海草”状的网络结构.这种明显的形貌差异可能是明胶/

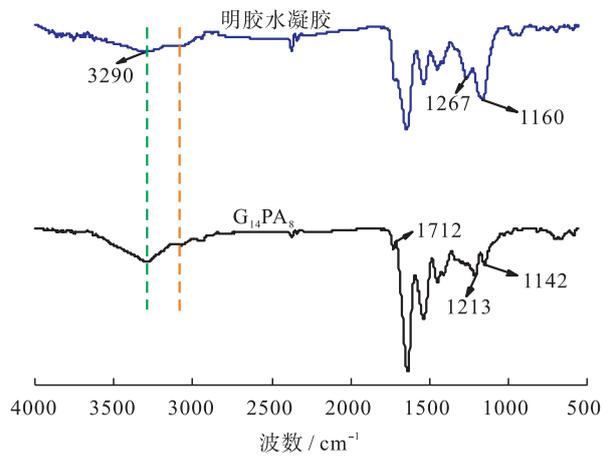
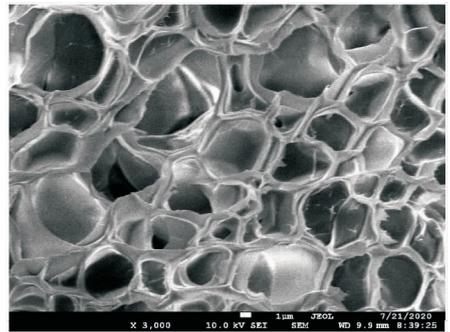
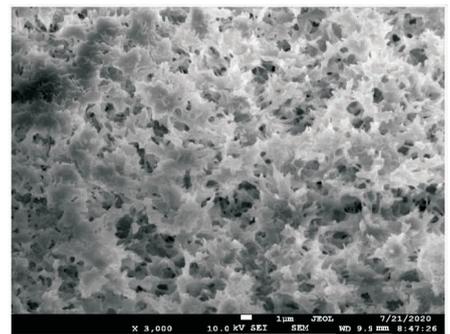


图3 明胶水凝胶和明胶/PMAA复合水凝胶($G_{14}PA_8$)的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of gelatin hydrogel and gelatin/PMAA composite hydrogel ($G_{14}PA_8$)



a) 明胶水凝胶



b) $G_{14}PA_8$

图4 明胶水凝胶和明胶/PMAA复合水凝胶($G_{14}PA_8$)的SEM图

Fig. 4 SEM images of gelatin and gelatin/PMAA composite hydrogel ($G_{14}PA_8$)

PMAA复合水凝胶中存在大量无序离子对所导致,这也间接地证明了前文明胶/PMAA复合水

凝胶是通过 -NH_3^+ 与 -COO^- 之间的静电相互作用交联成型的推理。

2.4 明胶/PMAA 复合水凝胶导电性能分析

对依据不同组分质量比制得的明胶/PMAA 复合水凝胶样品进行电导率测试,得出明胶、 $G_8\text{PA}_{14}$ 、 $G_{10}\text{PA}_{12}$ 、 $G_{12}\text{PA}_{10}$ 、 $G_{14}\text{PA}_8$ 水凝胶样品的电导率分别为 $7.63 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、 $6.52 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $3.07 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $8.24 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $4.61 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。由以上测试结果可知,明胶水凝胶的电导率较低,属于非导电类水凝胶材料;引入 MAA 后,所得复合水凝胶的电导率显著提高,且随着明胶与 MAA 质量比的增大(即 MAA 用量的减小),复合水凝胶的电导率呈现减小的趋势。从理论上分析,可能是由于 MAA 的引入,使得复合水凝胶内部游离的 -COO^- 离子基团大量增加,在凝胶内部形成了良好的电子通路,从而使其电导率显著增大。

将明胶/PMAA 复合水凝胶切成两半,接入由铜导线连接构成的 LED 小灯泡回路中,考查其导电性,实例如图 5 所示。由图 5 可以看出,小灯泡发出了明亮的灯光,这进一步证明了明胶/PMAA 复合水凝胶具有优异的导电性能。在改变凝胶弯曲形变的过程中,发现小灯泡会随之发生周期性的亮度变化,这意味着明胶/PMAA 复合水凝胶具有应变传感的潜力,为构建基于明胶/PMAA 复合水凝胶的应变传感器奠定了理论基础。

以 $G_{12}\text{PA}_{10}$ 复合水凝胶为模型,在恒压模式下测试明胶/PMAA 复合水凝胶的实时电流变化曲线,结果见图 6。由图 6 可以看出,通过对复合水凝胶进行伸直(状态 A)和弯曲(状态 B)两个状态的周期性切换,实时电流信号也相应地呈周期性变化。这表明明胶/PMAA 复合水凝胶具有良好的机械应变响应能力,有望在可穿戴电子设备、人体运动监测等方面得到广泛



图 5 切开的明胶/PMAA 复合水凝胶的导电实例图

Fig. 5 Example of conductivity of cut gelatin/PMAA composite hydrogel

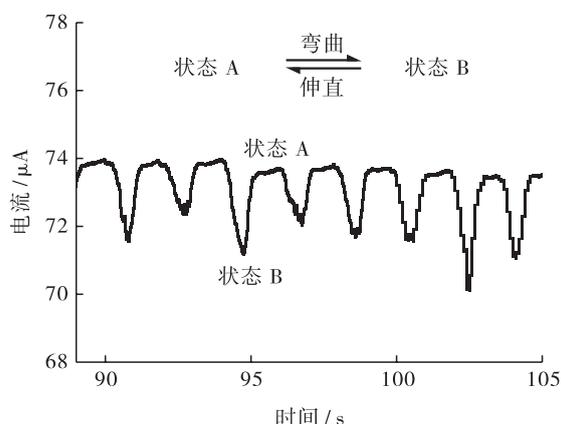


图 6 明胶/PMAA 复合水凝胶在伸直和弯曲两个状态下的实时电流变化曲线

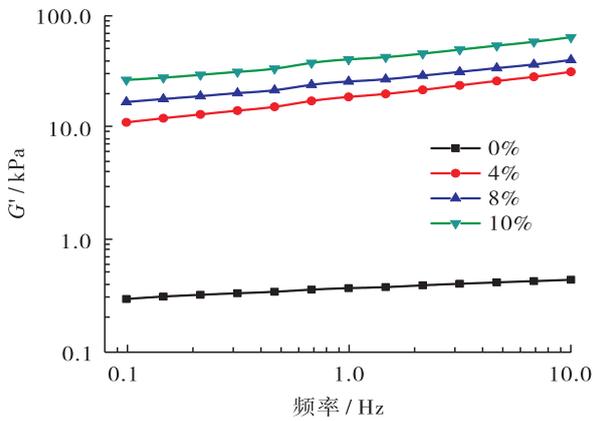
Fig. 6 Real-time current curve of gelatin/PMAA composite hydrogel in both straight and bending states

的应用。

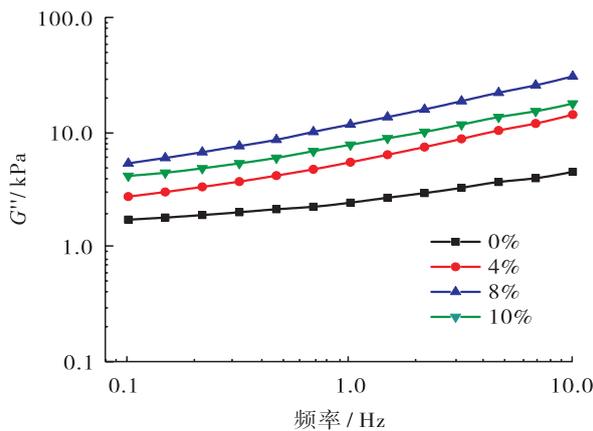
2.5 明胶/PMAA 复合水凝胶流变性能分析

2.5.1 MAA 用量对明胶/PMAA 复合水凝胶流变性能的影响

固定明胶用量为 10%, 考查不同 MAA 用量对明胶/PMAA 复合水凝胶流变性能的影响,结果见图 7。由图 7 可以看出,与明胶水凝胶相比,明胶/PMAA 复合水凝胶的储能模量 G' 明显增大,由 0.3 kPa 增至 11.0 kPa 左右;随着扫描频率和 MAA 用量的增大,明胶/PMAA 复合水凝胶的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 均呈增大的趋势,增幅明显。这表明该复合水凝胶的物理交联网络具有频率依赖性,引入



a)对储能模量 G' 的影响



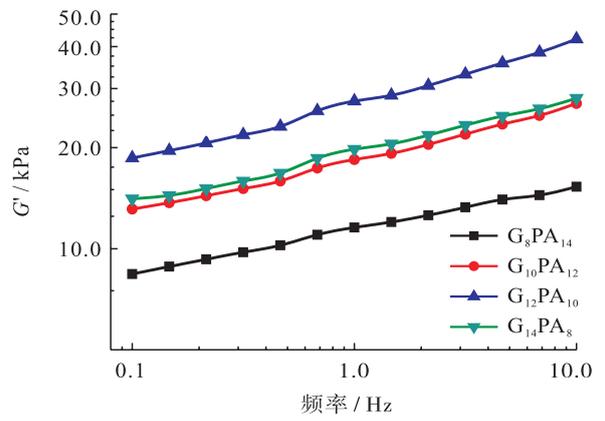
b)对损耗模量 G'' 的影响

图7 不同 MAA 用量对明胶/PMAA 复合水凝胶流变性能的影响

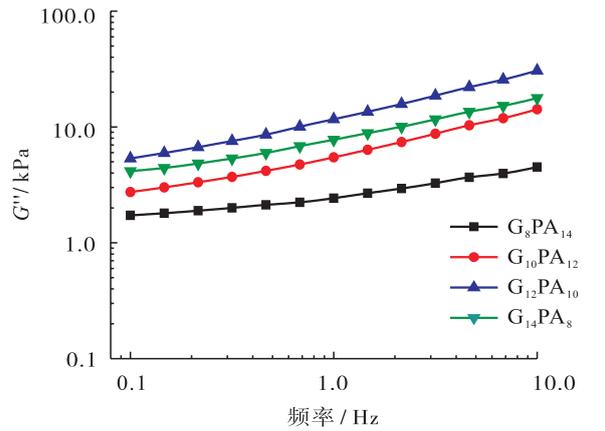
Fig. 7 Effect of different MAA content on the rheological properties of gelatin/PMAA composite hydrogels

MAA 后可提高其内部的交联密度,进而增大其储能模量 G' 。

2.5.2 不同组分质量比对明胶/PMAA 复合水凝胶流变性能的影响 固定凝胶体系的固含量为 22%, 考查不同组分质量比对明胶/PMAA 复合水凝胶流变性能的影响,结果见图 8。由图 8 可以看出,随着扫描频率的增大,凝胶体系的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 均呈增大的趋势,且增幅平缓,这表明复合水凝胶的内部结构相对稳定,未受到明显破坏;随着明胶与 MAA 质量比的减小,凝胶体系的储能模量 G' 和损耗模量



a)对储能模量 G' 的影响



b)对损耗模量 G'' 的影响

图8 不同组分质量比对明胶/PMAA 复合水凝胶流变性能的影响

Fig. 8 Effect of different component ratios on the rheological properties of gelatin/PMAA composite hydrogels

G'' 均呈先增大后减小的趋势,当 m (明胶) : m (MAA) = 12 : 10 时,所得复合水凝胶 $G_{12}PA_{10}$ 的储能模量 G' 达到最大,约 18.0 kPa。这可能是由于明胶与 PMAA 分子链间的离子强度在不断发生变化,即当 MAA 的用量达到一定值后,体系中 $-COO^-$ 质量分数的增大会引起体系内的静电排斥作用,导致内部的交联程度变弱,从而使复合水凝胶的储能模量 G' 减小。

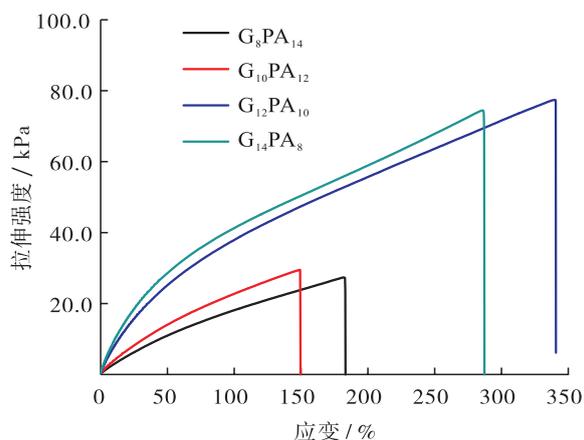
2.6 明胶/PMAA 复合水凝胶的力学性能分析 固定凝胶体系的固含量为 22%,对按照不同组分质量比制备的明胶/PMAA 凝胶样品进

行拉伸和压缩实验,测试结果如图9所示.由图9a)可以看出,随着明胶与MAA质量比的减小,该复合水凝胶的拉伸强度呈先增大后减小的趋势.当 $m(\text{明胶}) : m(\text{MAA}) = 12 : 10$ 时,制得的复合水凝胶 $G_{12}PA_{10}$ 的拉伸性能最好,此时拉伸强度为77.3 kPa,断裂伸长率为340%.这说明MAA用量的增大可以提高凝胶体系内部明胶分子链上 $-\text{NH}_3^+$ 与PMAA分子链上 $-\text{COO}^-$ 之间的离子相互作用,从而促进复合水凝胶拉伸强度的提高.然而,过度增大明胶与MAA的质量比会导致因凝胶体系内部 $-\text{COO}^-$

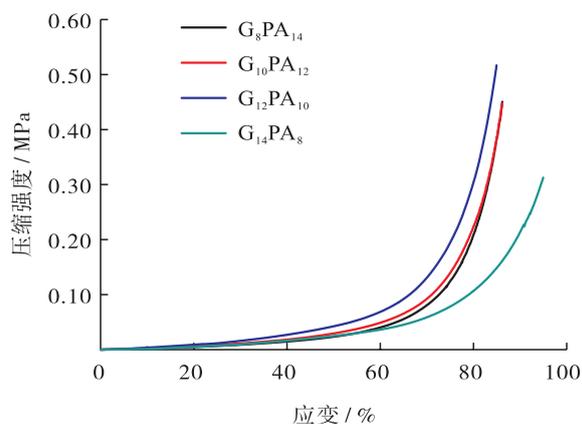
含量过多而引起的静电相互排斥作用,使得反应体系凝胶化不均匀,从而使明胶/PMAA复合水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率降低.由图9b)可以看出,明胶/PMAA复合水凝胶的压缩强度也随明胶与MAA质量比的减小呈先增大后减小的趋势,当 $m(\text{明胶}) : m(\text{MAA}) = 12 : 10$ 时,制得的复合水凝胶 $G_{12}PA_{10}$ 的压缩模量和压缩强度最大,当压缩应变变为85%时,压缩模量为2.37 MPa,压缩强度为0.52 MPa.

2.7 明胶/PMAA复合水凝胶的溶胀性能分析

图10为不同MAA用量的明胶/PMAA复合



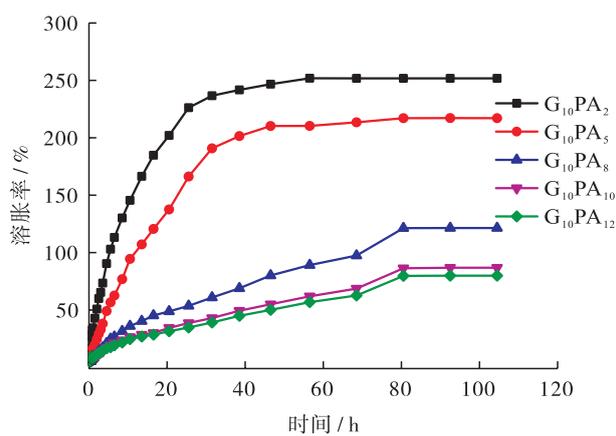
a) 拉伸性能曲线



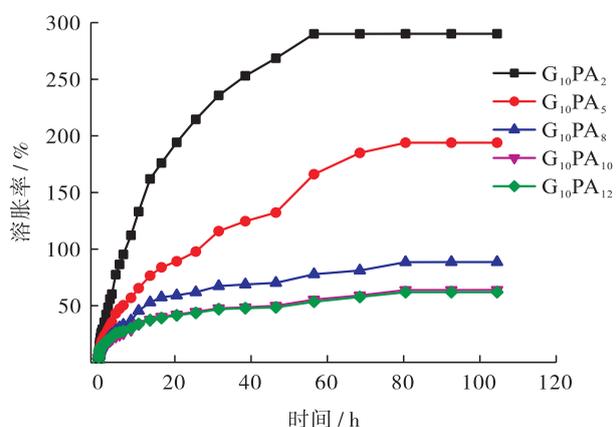
b) 压缩性能曲线

图9 不同组分质量比对明胶/PMAA复合水凝胶力学性能的影响

Fig. 9 Effect of different composition ratios on the mechanical properties of gelatin/PMAA composite hydrogels



a) 在去离子水中



b) 在PBS缓冲溶液中

图10 不同MAA用量的明胶/PMAA复合水凝胶的溶胀性能测试图

Fig. 10 The test chart of swelling properties of gelatin/PMAA hydrogels with different MAA contents

水凝胶的溶胀测试图. 由图 10a) 可以看出, 随着 MAA 用量的增大, 明胶/PMAA 复合水凝胶在去离子水中的溶胀平衡时间逐渐延长, 由 $G_{10}PA_2$ 的 56 h 延长至 $G_{10}PA_{12}$ 的 80 h, 但溶胀平衡率逐渐降低, 相应的溶胀率由 250% 降至 75%, 这可能是因为当引入少量的 MAA 时, 凝胶体系内的 PMAA 分子链密度较小, 内部交联网络结构不致密, 水分子易快速渗入; 但随着 MAA 用量的增大, 凝胶体系内 PMAA 分子链的密度随之增大, 与明胶分子链的物理交联点也增多, 内部形成了更加致密的网络, 水分子渗入变得困难, 渗入速度也变慢. 由图 10b) 可以看出, 随着 MAA 用量的增大, 明胶/PMAA 复合水凝胶在 PBS 缓冲液中的溶胀平衡时间、溶胀平衡率变化趋势与在去离子水中基本一致. 但在具有一定离子强度的 PBS 缓冲液中, MAA 用量较低时, 明胶/PMAA 复合水凝胶的溶胀平衡率略有增大, 表明在较高的离子浓度下, 交联程度松散的复合水凝胶内部能够容纳更多的离子.

3 结论

本文以明胶和 MAA 为原料, 在 APS 的引发下, 制备了物理交联的明胶/PMAA 复合水凝胶, 并对按照不同组分质量比制备的复合水凝胶导电性能、流变性能、力学性能等进行了研究. 结果表明: 在明胶体系中引入 MAA 后, 所得复合水凝胶的电导率可提高至 $6.52 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 在不同形变状态下电导率不同, 且均具有良好的机械应变响应能力, 可用于构建可穿戴电子医疗保健设备; 固定体系的固含量, 不同明胶与 MAA 质量比对复合水凝胶的流变性能、力学性能影响明显, 其中当 $m(\text{明胶}) : m(\text{MAA}) = 12 : 10$ 时, 制得的复合水凝胶 $G_{12}PA_{10}$ 的储能模量 G' 达到最大, 约为 18.0 kPa, 该复合水凝胶的力学性能也相应最优, 其拉伸强度为 77.3 kPa, 断裂伸长率为 340%, 压缩模量为 2.37 MPa, 压

缩强度为 0.52 MPa; 随着 MAA 用量的增大, 明胶/PMAA 复合水凝胶在去离子水中的溶胀平衡时间、溶胀平衡率变化趋势与在 PBS 缓冲液中基本一致, 但当 MAA 用量较低时, 明胶/PMAA 复合水凝胶在 PBS 缓冲液中的溶胀平衡率略有增大. 总之, 明胶/PMAA 复合水凝胶表现出的优良的导电性能和机械性能, 有望进一步拓宽该类复合水凝胶在生物电子方面的应用范围, 为其在应变传感器方面的发展奠定理论基础, 促进其在人工智能、可穿戴电子设备等新应用领域的发展.

参考文献:

- [1] THAKUR S, GOVENDER P P, MAMO M A, et al. Recent progress in gelatin hydrogel nanocomposites for water purification and beyond[J]. *Vacuum*, 2017, 146: 396.
- [2] PAN Y, GAO Y, SHI J F, et al. A versatile supramolecular hydrogel of nitrilotriacetic acid (NTA) for binding metal ions and magnetorheological response[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(19): 6804.
- [3] CHENG Y, REN K, YANG D, et al. Bilayer-type fluorescence hydrogels with intelligent response serve as temperature/pH driven soft actuators[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 255: 3117.
- [4] HUANG C, CHENG Y, GAO Z, et al. Portable label-free inverse opal photonic hydrogel particles serve as facile pesticides colorimetric monitoring[J]. *Sensors and Actuators B(Chemical)*, 2018, 273: 1705.
- [5] CHENG Y, HUANG C, YANG D, et al. Bilayer hydrogel mixed composites that respond to multiple stimuli for environmental sensing and underwater actuation[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6: 8170.

- [6] LIU Y J, CAO W T, MA M G, et al. Ultrasensitive wearable soft strain sensors of conductive, self-healing, and elastic hydrogels with synergistic “soft and hard” hybrid networks [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(30): 25559.
- [7] SATARKAR N S, HILT J Z. Magnetic hydrogel nanocomposites for remote controlled pulsatile drug release [J]. *Journal of Controlled Release*, 2008, 130(3): 246.
- [8] PISSIS P, KYRITSIS A. Electrical conductivity studies in hydrogels [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 97(1/2/3/4): 105.
- [9] BALINT R, CASSIDY N J, CARTMELL S H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering [J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(6): 2341.
- [10] XIA Y Y, ZHU H L. Polyaniline nanofiber-reinforced conducting hydrogel with unique pH-sensitivity [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(19): 9388.
- [11] YAPICI M K, TAMADOR A, SAMAD Y A, et al. Graphene-clad textile electrodes for electrocardiogram monitoring [J]. *Sensors and Actuators B (Chemical)*, 2015, 221: 1469.
- [12] CHEN Z, TO J W F, WANG C, et al. A three-dimensionally interconnected carbon nanotube-conducting polymer hydrogel network for high-performance flexible battery electrodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(12): 1.
- [13] XIAO X L, WU G Z, ZHOU H T, et al. Preparation and property evaluation of conductive hydrogel using poly (vinyl alcohol)/polyethylene glycol/graphene oxide for human electrocardiogram acquisition [J]. *Polymers*, 2017, 9(7): 1.
- [14] POLAT T G, ATES K, BILGIN S, et al. Carbon nanotube, poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) and Ag nanoparticle doped gelatin based electro-active hydrogel systems [J]. *Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects)*, 2019, 580: 123.
- [15] WANG S P, SUN C K, GUAN S, et al. Chitosan/gelatin porous scaffolds assembled with conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles for neural tissue engineering [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017(24): 4774.
- [16] KAI R, YU C, CHAO H, et al. Self-healing conductive hydrogels based on alginate, gelatin and polypyrrole serve as a repairable circuit and a mechanical sensor [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(37): 5704.
- [17] WIECZOREK W, STEVENS J R. Proton transport in polyacrylamide based hydrogels doped with H_3PO_4 or H_2SO_4 [J]. *Polymer*, 1997, 38(9): 2057.
- [18] PRZYŁUSKI J, POŁTARZEWSKI Z, WIECZOREK W. Proton-conducting hydrogel membranes [J]. *Polymer*, 1998, 39(18): 4343.
- [19] 丁丹, 王晶, 陈莹, 等. 明胶-聚丙烯酸纳米微球的一维自组装制备纳米棒 [J]. *中国科学(化学)*, 2011, 41(2): 374.