http://pmse.scu.edu.cn

聚乙烯醇/单宁酸-铁离子(Ⅲ)双网络水凝胶的简易制备与性能

王建宏, 万里鹰, 余荣华, 闫美玲
(南昌航空大学 材料科学与工程学院,江西 南昌 330063)

摘要:通过冻融法与直接浸泡法制备了强韧的聚乙烯醇(PVA)/单宁酸(TA)-铁离子(Ⅲ)的物理交联型双网络水凝胶。冻融过程中 PVA/TA 结晶形成了第 1 层网络,浸泡过程中 TA 与 Fe^{3+} 金属配位形成了第 2 层交联网络。测试了水凝胶的力学性能、疲劳性能、抗冻性能和导电性能。结果表明,制备得到的 PVA/TA-Fe^{3+} 水凝胶的断裂应力为 5.0 MPa,弹性模量为 1.0 MPa,韧性为 10.7 MJ/m^3;经过 0%~30% 应变范围的 30 次循环拉伸,PVA/TA-Fe^{3+} 水凝胶没有明显塑性延长,弹性回复率达 95.9%,表现较好的抗疲劳性能;PVA/TA-Fe^{3+} 水凝胶的冰点为-29.4 ℃;PVA/TA-Fe^{3+} 水凝胶具有较高的导电性能,电导率为 2.03 S/m,冻融与浸泡结合法为制备力学性能良好的聚乙烯醇/单宁酸导电水凝胶提供了一种新思路。

关键词:水凝胶;力学性能;疲劳性能;抗冻性能;导电性能
中图分类号:TQ427.2+6 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0013-09

水凝胶是一类通过物理或化学方式交联形成三维网络状结构,并保有大量水分子而不发生破坏的功能高分子。水凝胶具有良好的拉伸性能、形状适应性能和黏附性能,在药物递送、柔性电子、人造器官等众多领域受到广泛关注[1,2]。然而水凝胶普遍存在力学性能弱而脆等问题,限制了其应用。目前,将多种能量耗散机制集成在基体中,利用其协同作用对抗破坏,从而获得强韧型水凝胶,已成为水凝胶合成的常用策略。现有的强韧水凝胶合成策略通常涉及复杂的工艺[3,4]、化学改性或添加增强填料[5]。因此,通过一种简单的方法来构建强韧的水凝胶仍然是一个挑战[6,7]。

聚乙烯醇(PVA)是一类含有羟基的亲水型线型聚合物,具有良好的生物相容性、可生物降解性和结晶能力,在水凝胶的制备中得到广泛应用[8]。单宁酸(TA)作为一种植物多酚,显著的结构特征是其丰富的酚类基团,酚羟基与金属离子之间的配位键非常强,可用于构建力学性能较好水凝胶网络。聚乙烯醇/单宁酸水凝胶的研究受到关注,但赋予其良好的抗疲劳性和导电功能,拓宽其应用范围,有很重要的研究价值。

本文通过冻融法与直接浸泡法相结合,优化制备工艺,用聚乙烯醇构建水凝胶的网络结构,超支化结构的单宁酸改善水凝胶的力学性能;通过简单的冻融法制备了 PVA/TA 水凝胶,然后采用浸泡法将铁离子(Ⅲ)引入网络中充当交联点。直接浸泡法作为一种有效的水凝胶增韧策略[9~11],利用聚合物在溶液中的盐析作用,使聚合物内部聚集,增强水凝胶的相互作用。其中,PVA 在冻融过程中通过分子内或分子间的氢键作用形成的微晶区作为物理交联,形成了 PVA/TA 第 1 层网络,如 Fig.1 所示。TA 与 Fe^{3+} 通过金属配位键结合形成了第 2 层交联网络,同时 Fe^{3+} 的引入有助于形成更加紧密的双网络结构,从而增强了 PVA/TA-Fe^{3+} 水凝胶的强度和韧性。由于 Fe^{3+} 离子导电,PVA/PAA-Fe^{3+} 水凝胶具有导电性能。该水凝胶综合性能较好,为开发可穿戴电子设

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0186
收稿日期:2024-10-12
基金项目:江西省自然科学青年基金资助项目(20242BAB20167);南昌航空大学博士启动金(EA202401152)
通讯联系人:万里鹰,主要从事功能高分子材料研究,E-mail:wlygood@nchu.edu.cn

备提供了新方法。

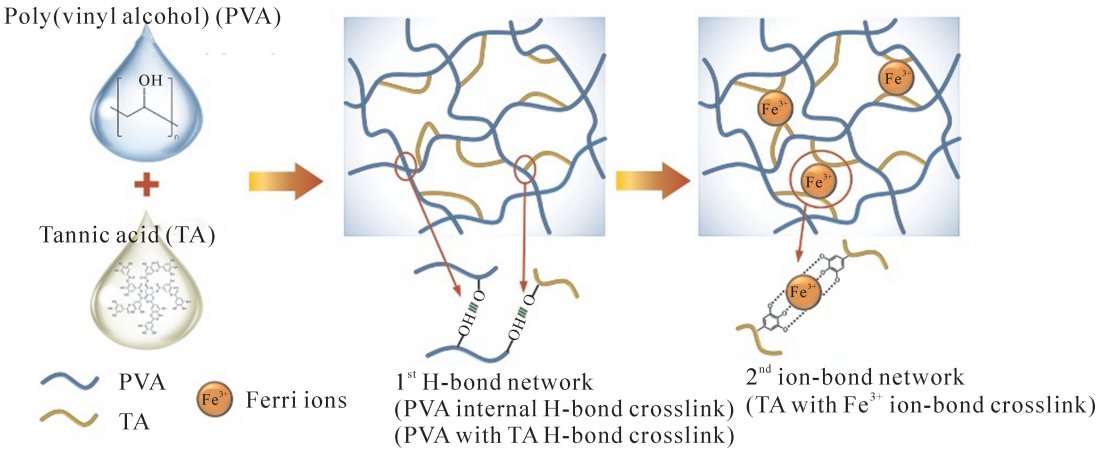


Fig. 1 Formation of the PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇:117 PVA,分析纯,M_w = 7500,PDI = 1.45,安徽泽升科技有限公司;单宁酸:纯度 90%,安徽泽升科技有限公司;硫酸铁:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

电子万能试验机:UTM4203 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;差示扫描量热仪:Mettler DSC 3 型,瑞士梅特勒公司;傅里叶变换红外光谱仪:IRPrestige-21 型,日本岛津公司;四探针电导率测试仪:ST2258C 型,江苏晶格科技有限公司。

1.2 PVA/TA 水凝胶的合成

250 mL 三口烧瓶依次加入 80 g PVA、80 mL 去离子水、4 g TA,开启磁力搅拌,转速 200 r/min,待油浴锅加热至 95 ℃反应 2 h 后,关闭加热。冷却至 40 ℃得到棕红色的混合溶液,缓缓倒入至培养皿中,静置 30 min。然后将培养皿放入−4 ℃冰箱中冷冻 20 h。取出后在室温放置 4 h 解冻,得到灰黄色的 PVA/TA 水凝胶。

通过模具在 PVA/TA 水凝胶表面制造压痕,使用剪刀沿压痕将其裁成窄段长 100 mm、宽 10 mm 的哑铃型试样。将制好的试样放入 0.5 mol/L 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中浸泡 5 h,得到黑色的 PVA/TA-Fe^{3+} 水凝胶试样,如 Fig.2 所示。

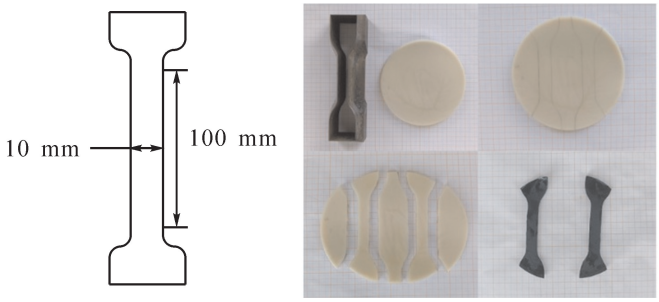


Fig. 2 PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel tensile specimen

1.3 测试与表征

1.3.1 含水率测试:将浸泡后的水凝胶样品用滤纸吸干表面水分,静置 10 min,称量其质量并记录为 m;将水凝胶样品在 100 ℃烘箱中烘干至恒量,并记录质量为 m_1。含水率由式(1)计算

$$HS=\frac{m-m_1}{m} \tag{1}$$

式中:HS——含水率,%。

1.3.2　力学性能测试

(1)静态拉伸实验:将厚度为 2 mm 的水凝胶样品采用模具压制成中段宽度为 10 mm 的哑铃状样条,使用滤纸吸干表面水分,使用电子万能试验机进行拉伸试验,拉伸速率为 50 mm/min。分析水凝胶样品在静态拉伸加载下的应力-应变曲线、韧性、弹性模量、最大承载能力等力学性能参数。强度、弹性模量和耗散能计算公式如下。

水凝胶试样的韧性(T)为拉伸应力-应变曲线所包围的区域,如式(2)所示

$$T=\int_{\varepsilon_i}^{\varepsilon_f}\sigma(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{2}$$

式中:σ——强度,MPa;ε_i 和 ε_f——分别对应初始伸长和断裂伸长,cm。

弹性模量(E)由 10%~30%伸长率范围内的斜率计算。弹性恢复率(E_R)根据式(3)计算

$$E_R=\frac{\varepsilon_{max}-\varepsilon_{min}}{\varepsilon_{max}} \tag{3}$$

式中:ε_{max}——单次循环中应力最大时应变,cm;ε_{min}——单次循环中应力恢复为 0 时的应变,cm。

(2)循环拉伸实验:通过循环拉伸实验测试水凝胶的力学性能和耐久性,载荷的大小和加载速率根据实验要求和标准进行循环加载和卸载,用于评估水凝胶材料在循环加载下的变化趋势和耐久性能。

水凝胶耗散能(U_{hys})估计为拉伸加载曲线和卸载曲线所包围的滞环面积(单位 MJ/m^3),如式(4)所示

$$U_{hys}=\int_{loading}\sigma\mathrm{d}\varepsilon-\int_{unloading}\sigma\mathrm{d}\varepsilon \tag{4}$$

能量耗散比(δ)表示水凝胶耗散能量的效率(%),由式(5)和(6)确定

$$\delta=\frac{U_{hys}}{U_t} \tag{5}$$

$$U_t=\int_0^{\sigma_{max}}\sigma\mathrm{d}\varepsilon \tag{6}$$

式中:U_t——水凝胶试样加载到最大强度(σ_{max})时储存的弹性能,MJ/m^3。

1.3.3　红外光谱分析:采用全反射红外法,测试范围为 650~4000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1},扫描次数为 32 次。

1.3.4　电导率测试:电导率由四探针测试仪,在样品表面选取 5 个位置测试电导率,取平均值。

1.3.5　热性能分析:采用差示扫描量热仪,在氮气保护下,将样品封装在铝制坩埚内,质量为 5~10 mg,升温速率为 5 ℃/min,温度范围为-80~25 ℃。

2　结果与讨论

2.1　PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶红外光谱分析

如 Fig.3 所示,PVA,PVA/TA 和 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶在 3293 cm^{-1} 的宽吸收峰属于 O—H 的伸缩振动,相较于 PVA 和 PVA/TA 水凝胶,PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶在该处的吸收峰强度降低,该处吸收峰代表聚合物与水的相互作用,强度降低的原因是含水率下降。PVA,PVA/TA 和 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶在 1068 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PVA 结构中的醇类 C—OH 键的伸缩振动,2931 cm^{-1} 处的吸收峰是 PVA 分子链上 C—H_2 伸缩振动峰。PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶在以上两处吸收峰强度的提高,说明浸泡后的 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶中 TA 的酚羟基 O—H 被铁离子配位,减少了体系中亲水基团。TA 粉末在 1190 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酚类 C—OH 键的伸缩振动,1679 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酯羰基 C═O。与 PVA/TA 相比,PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶吸收峰出现了一些变化:TA 分子中与苯环相连的 C—O 伸缩振动吸收峰从 1323 cm^{-1} 移动到 1334 cm^{-1}(TA-Fe^{3+}),这表明了 TA 的酚羟基和铁离子之间的络合[12]。

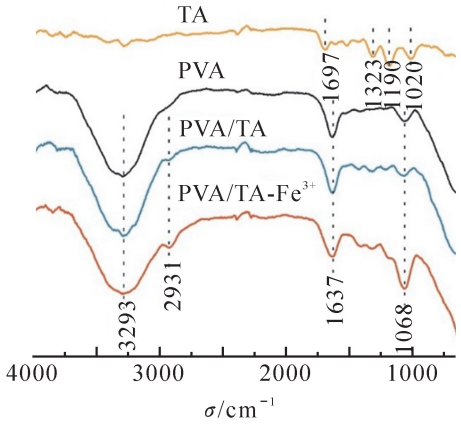


Fig. 3　FT-IR spectra of TA powder and PVA, PVA/TA, PVA/TA-Fe^{3+} hydrogels

2.2　$Fe_2(SO_4)_3$ 溶液浸泡对水凝胶力学性能的影响

为表征 PVA/TA 水凝胶浸泡 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液前

后力学性能的变化,对其进行拉伸测试,并选择去离子水浸泡作为对照组(浸泡时间为 5 h)。结果如 Fig.4 所示。

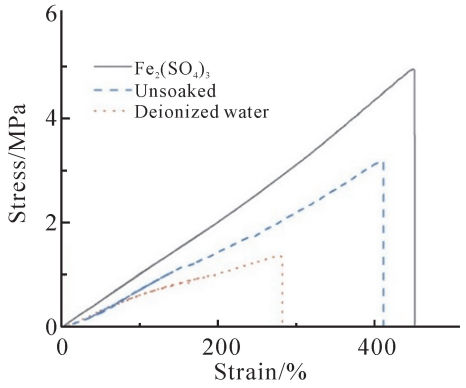


Fig. 4 Tensile stress-strain curves of PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel without soaking treatment and soaked in $Fe_2(SO_4)_3$ solution and deionized water respectively

PVA/TA 水凝胶浸泡 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液、未浸泡溶液和浸泡在去离子水中的情况下,断裂应力分别达到了 5.0 MPa,3.2 MPa 和 1.4 MPa,断裂伸长率分别达到 450%,410% 和 280%。PVA/TA 和 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶具有较好的力学性能,原因是 PVA 在冷冻解冻循环中获得了结晶交联的网络结构,以及通过酚羟基以氢键的形式形成了 PVA/ TA 网络。浸泡 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液后,Fe^{3+}与 TA 分子配位,铁离子有助于形成更加紧密的网络结构,增强了水凝胶的力学性能,防止水凝胶的结构松散,并提高了水凝胶的韧性。依据式(1)测试并计算水凝胶含水率,依照式(2)和(3)计算韧性和弹性模量,结果如 Tab.1 所示。

Tab. 1 Water content ratio, elastic modulus and toughness of PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel without soaking treatment and after soaking treatment with $Fe_2(SO_4)_3$ solution and deionized water

Sample	Soak solution	Water content ratio/%	Elastic modulus/MPa	Toughness/(MJ · m^{-3})
1	$Fe_2(SO_4)_3$	53.2	1.0	10.7
2	Unsoaked	79.6	0.5	6.2
3	Deionized water	82.1	0.6	2.2

Tab.1 可以看出,相较于未浸泡处理的 PVA/TA 水凝胶,浸泡 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液后获得的 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶韧性和弹性模量都相对较好,分别增加至 10.7 MJ/m^3 和 1.0 MPa,力学性能得到显著增强。对比浸泡在去离子水中的 PVA/TA 水凝胶(韧性为 2.2 MJ/m^3,弹性模量为 0.6 MPa),PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶的力学性能明显较优。增强的机理来自以下方面:一是浸泡过程中将 Fe^{3+}引入水凝胶体系实现了金属配位,Fe^{3+}和单宁酸中的酚羟基结合作为新的交联点,在拉伸过程中起到能量耗散的作用;二是 $Fe_2(SO_4)_3$ 随着渗透作用进入水凝胶结构内部,与游离水结合,促进了水凝胶的盐析效应,使聚合物链在 TA 疏水区聚集,在拉伸过程中聚合物链从折叠状态逐渐伸展,构成新的能量耗散机制。

Fig.5 是 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶在不同应变范围(0~50%,0~100%,0~150%,0~200%,0~250% 和 0~300%)进行拉伸所产生的滞环曲线。水凝胶在加载卸载测量过程中的滞后行为可以反映凝胶样品的能量耗散。因此,通过加载-卸载测量研究 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶在不同应变范围内的能量耗散及能量耗散比。

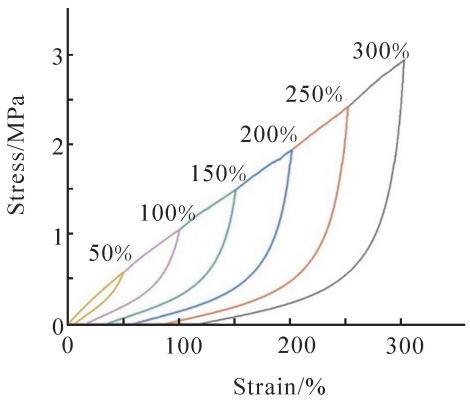


Fig. 5 Tensile stress-strain curves of PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel in different strain ranges

Tab.2 给出了 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶对应应变下各项力学性能的数值。在不同应变下,所有 PVA/

TA-Fe^{3+}水凝胶的加载-卸载曲线都显示出显著的滞环,随着最大应变的增加,弹性回复率下降,能量耗散比增加,这意味着 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶可以在加载卸载测试过程中有效地耗散能量。

Tab. 2　Elastic recovery rate and energy dissipation of PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel in different strain ranges

Strain testing range	σ_{max}/MPa	ε_{min}/%	E_R/%	U_{hys}/(MJ·m^{-3})	U_t/(MJ·m^{-3})	δ/%
0~50%	0.59	5.9	88.2	0.05	0.15	32.4
0~100%	1.06	16.5	83.5	0.29	0.57	51.3
0~150%	1.51	34.7	76.9	0.77	1.22	63.7
0~200%	1.95	59.2	70.4	1.48	2.09	71.2
0~250%	2.43	87.5	65.5	2.42	3.18	76.3
0~300%	2.95	118.2	60.6	3.62	4.53	79.6

2.3　TA 含量对水凝胶力学性能的影响

由于 TA 分子上含有大量的酚羟基,少量添加便可以在水凝胶内部形成氢键、金属配位多种耗散机制,使得 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶表现出高强度的力学性能。为探究 TA 含量对 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶力学性能的影响,比较 TA 含量在 1%~4%范围变化时水凝胶的拉伸应力-应变情形,如 Fig.6 所示。水凝胶随着应变的增加,应力上升。随着 TA 含量的增加,弹性模量变化不明显,但 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶的拉伸强度、断裂伸长率有所增加。当材料接近破坏点时,曲线急剧下降,表示水凝胶被破坏。

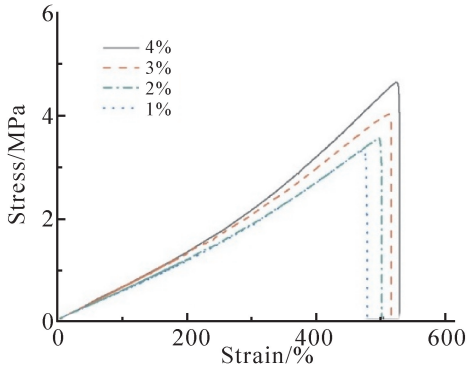


Fig. 6　Tensile stress-strain curves of PVA/TA-Fe^{3+} hydrogels with different TA content

单宁酸最显著的结构特征是其丰富的酚类基团。具有丰富酚羟基的单宁酸可以通过氢键与 PVA 相互作用。同时配位键也是一种重要的相互作用,因为单宁酸的酚羟基可以为 Fe^{3+}提供孤对电子。酚羟基与 Fe^{3+}之间的配位键非常强,断裂配位键的力仅略低于断裂共价键的力。因此,单宁酸提升水凝胶的力学性能原因在于:单宁酸与水凝胶 PVA,Fe^{3+}的相互作用,形成更加稳定的网络结构,这有助于防止凝胶结构的疏松和破坏,可以增强水凝胶的力学性能,提高其强度和耐久性。

2.4　浸泡时间对水凝胶力学性能的影响

为探究在硫酸铁溶液浸泡不同时间对 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶力学性能的影响,进行拉伸测试,如 Fig.7 所示。Fig.7 可知,当 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶的浸泡时间为 1 h 时,水凝胶取得较大的断裂伸长率(728%),此时拉伸强度为 3.4 MPa。随着浸泡时间的延长,水凝胶的断裂伸长率逐渐降低,而水凝胶的拉伸强度逐渐增加,并在浸泡时间为 5 h 时取得较大值 5.0 MPa。

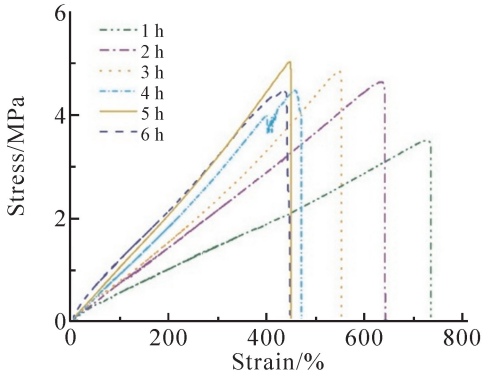


Fig. 7　Tensile stress-strain curves of PVA/TA-Fe^{3+} hydrogels for different soaking time

依照式(2)和(3)计算韧性和弹性模量,如 Tab.3 所示。在测试范围内,随着浸泡时间的延长,PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶的弹性模量从 0.6 MPa 逐渐增加 1.5 MPa,韧性则表现出先增加后下降的趋势,在浸泡时

间为 2 h 时取得较大值 14.8 MJ/m^3。$Fe_2(SO_4)_3$ 溶液浸泡得到 PVA/TA-Fe^{3+} 水凝胶,铁离子可以促进水凝胶内部液体的扩散和传输。铁离子与水凝胶中的功能基团发生交联反应,从而增强水凝胶的网络结构,提高其力学性能,随着浸泡时间延长,Fe^{3+} 离子与水凝胶中的活性基团(羧基、羟基等)发生配位或交联反应,形成新的交联点,形成更加致密的网络结构,强度呈现提高趋势,致密的结构降低了水凝胶的弹性,断裂伸长率随浸泡时间延长而降低。当浸泡时间大于 5 h,长时间浸泡导致水凝胶内部的结构松弛或部分溶解,水凝胶的结构受损,拉伸强度降低。

Tab. 3 Tensile strength, elongation at break, elastic modulus and toughness of PVA/TA-Fe^{3+} hydrogels for different soaking time

Sample	Soaking time/h	Tensile strength /MPa	Elongation at break /%	Elastic modulus /MPa	Toughness /(MJ · m^{-3})
1	1	3.4	728	0.6	12.9
2	2	4.6	638	0.7	12.8
3	3	4.6	550	0.9	12.4
4	4	4.4	459	0.9	10.4
5	5	5.0	434	1.0	10.7
6	6	4.4	432	1.5	10.7

2.5 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶的疲劳性能分析

考虑到膝关节韧带的断裂应变通常在 11% 至 30%之间,对水凝胶进行拉伸循环测试探究其抗疲劳性能,形变范围为 0~30%[12],结果如 Fig.8 所示。在 30% 应变的 30 个连续拉伸加载-卸载循环中,PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶几乎没有塑性延长。经过 30 个循环后,力学性能降低不明显,表明该水凝胶具有优秀的抗疲劳性能。

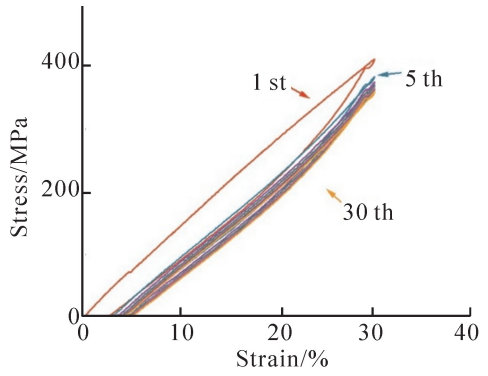


Fig. 8 Cyclic tensile stress-strain curve of PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel in the strain range of 0~30%

Tab.4 为 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶在 0~30% 应变范围下的循环拉伸数据,30 次拉伸循环,拉伸曲线斜率变化不明显,弹性模量变化不大。能量耗散比从第 5 个循环开始保持在 7.1%~8.7%;从第 5 次循环至第 30 次循环,拉伸曲线下面积即弹性能从 0.49 MJ/m^3 下降至 0.44 MJ/m^3,下降幅度不明显,弹性恢复率则保持在 95.9% 以上。据文献报道[13,14],在第 1 次加载-卸载循环之后的以下加载-卸载周期更适合评估疲劳性能。因此,PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶在 30% 应变范围内具有良好的可恢复性,在人工膝关节韧带具有潜在应用。

2.6 抗冻性能分析

PVA,PVA/TA 和 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶的 DSC 曲线如 Fig.9 所示。可以看到,PVA 和 PVA/TA 水凝胶分别在-16.9 ℃和-17.7 ℃有 1 个水凝胶低温凝固放热产生的放热峰,二者冰点较为相近。而经过浸泡的 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶的冰点下降至-29.4 ℃,这是因为浸泡过程中,$Fe_2(SO_4)_3$ 通过溶液置换作用渗透到 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶内部,以盐溶液的形式存在,从而降低了水凝胶的冰点。结果表明,$Fe_2(SO_4)_3$ 溶液浸泡可以增强 PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶的抗冻性能,从而扩大其在复杂环境的应用范围。

Tab. 4　Cyclic tensile properties of PVA/TA-Fe^{3+} hydrogels in the strain range of 0~30%

Cycle	ε_{max}/%	ε_{min}/%	E_R/%	U_{hys}/(MJ·m^{-3})	U_t/(MJ·m^{-3})	δ/%
1st	30.00	2.50	91.7	14.0	0.64	22.0
5th	27.22	0.85	96.9	4.3	0.49	8.7
10th	26.93	1.04	96.1	3.5	0.47	7.5
15th	26.52	0.94	96.4	3.4	0.46	7.5
20th	26.44	0.97	96.3	3.2	0.45	7.1
25th	26.41	1.06	95.9	3.3	0.45	7.5
30th	26.09	0.95	96.4	3.0	0.44	6.8

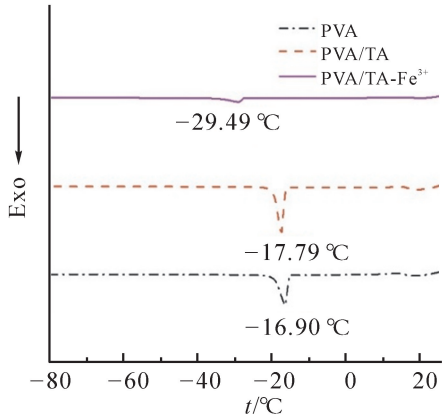


Fig. 9　Heat flow curves of PVA, PVA/TA and PVA/TA-Fe^{3+} hydrogels during cooling process

2.7　PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶的导电性能分析

经过 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液浸泡处理的 PVA/TA-Fe^{3+} 水凝胶可以用作可拉伸导体。从 Fig.10 可以看到,在 1.5 V 驱动下点亮 LED 发光二极管灯。当导电水凝胶处于拉伸、弯曲和扭曲状态下时,LED 灯的亮度几乎保持不变。此外还测试了 PVA 和 PVA/TA 水凝胶的电导率,分别为 0.15 S/m 和 0.17 S/m。相较于 PVA 和 PVA/TA 水凝胶,采用 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液浸泡处理可以大幅度提升水凝胶的电导率,聚乙烯醇分子链交联形成三维网络结构,大量水分填充其中形成连续通道,溶解的铁离子(Ⅲ)在水环境中自由迁移,形成导电通路,其电导率达到了 2.03 S/m。以上测试说明这种柔性和可拉伸的水凝胶具有较高的电导率和在各种变形模式下的稳定性,有望用于构建可穿戴电子设备。

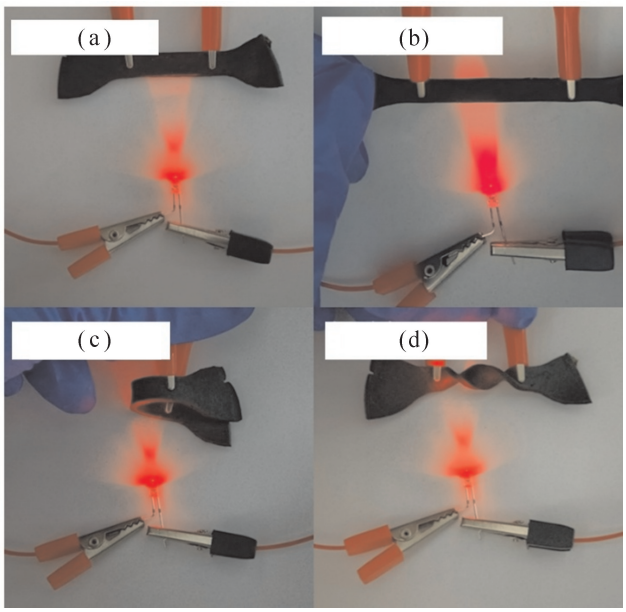


Fig. 10　PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel connected to the LED light-emitting diode circuit
(a)original; (b)stretching; (c)bending; (d)warping

3　结论

本文通过冻融和浸泡两步法简易制备得到了较强韧兼备导电性能的聚乙烯醇/单宁酸-铁离子(Ⅲ)双网络水凝胶。Fe^{3+} 和单宁酸中的酚羟基结合的交联点,以及 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液渗透作用进入水凝胶的盐析效应,在拉伸过程中起到能量耗散的作用。PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶断裂应力为 5.0 MPa,弹性模量为 1.0 MPa,韧性为 10.7 MJ/m^3,在应变范围为 0~30% 的 30 次循环拉伸测试中,塑性变形、强度和弹性模量变化不大,弹性恢复率保持在 95.9% 以上,表现很好的抗疲劳性能。PVA/TA-Fe^{3+}水凝胶的冰点为

29.4 ℃,具有较高导电性,电导率为 2.03 S/m,且导电性能在不同变形模式下具有稳定性,为开发可穿戴电子设备提供了新思路。

参考文献:

[1] Yu M, Liu W, Zhang H, *et al*. Construction of high-performance polymer hydrogel composite materials for artificial bionic organs [J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2022, 17: 339-350.

[2] Schroeder T B H, Guha A, Lamoureux A, *et al*. An electric-eel-inspired soft power source from stacked hydrogels[J]. Nature, 2017, 552: 214-218.

[3] Agrawal A, Rahbar N, Calvert P D. Strong fiber-reinforced hydrogel[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9: 5313-5318.

[4] Lin S, Cao C, Wang Q, *et al*. Design of stiff, tough and stretchy hydrogel composites via nanoscale hybrid crosslinking and macroscale fiber reinforcement [J]. Soft Matter, 2014, 10: 7519-7527.

[5] Chen Q, Chen K, Wu M, *et al*. Tough and fatigue-resistant anisotropic hydrogels via fiber reinforcement and magnetic field induction[J]. Science China Materials, 2023, 66: 4841-4852.

[6] Zhang X, Pang J. A self-healing and wearable hydrogel sensor with a dynamic physical cross-linking structure can detect strain stimulus in a wide temperature range[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11: 11988-11999.

[7] Yang L, Li S, Zhao Z, *et al*. A stiff and tough triple-shape memory hydrogel triggered at body temperature by hydrophobic association and electrostatic interaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482: 148808.

[8] Stasko J, Kalnins M, Dzene A, *et al*. Poly (vinyl alcohol) hydrogels[J]. Polymer Science, 2009, 58: 63-66.

[9] Chen W, Li D, Bu Y, *et al*. Design of strong and tough methylcellulose-based hydrogels using kosmotropic Hofmeister salts[J]. Cellulose, 2020, 27: 1113-1126.

[10] Cai Y, Shi J, Liu F, *et al*. Hofmeister effect-assisted strong natural biopolymer-based hydrogels with multi-functions[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2021, 39: 3085-3092.

[11] Wu S, Hua M, Alsaid Y, *et al*. Poly(vinyl alcohol) hydrogels with broad-range tunable mechanical properties via the Hofmeister effect[J]. Advanced Materials, 2021, 33: e2007829.

[12] Zhang W, Yang Z, Tang R, *et al*. Application of tannic acid and ferrous ion complex as eco-friendly flame retardant and antibacterial agents for silk[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 250: 119545.

[13] Mredha M T I, Guo Y Z, Nonoyama T, *et al*. A facile method to fabricate anisotropic hydrogels with perfectly aligned hierarchical fibrous structures[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1704937.

[14] Webber R E, Creton C, Brown H R, *et al*. Large strain hysteresis and Mullins effect of tough double-network hydrogels [J]. Macromolecules, 2007, 40: 2919-2927.

Preparation and Performance of Polyvinyl Alcohol/Tannic Acid-Iron(III) Double Network Hydrogel

Jianhong Wang, Liying Wan, Ronghua Yu, Meiling Yan

(*School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China*)

ABSTRACT: A strong and tough polyvinyl alcohol (PVA)/tannic acid (TA)-iron ion (III) (Fe^{3+}) physical cross-linked double network hydrogel was prepared by freeze-thawing and direct soaking methods. The freezing and thawing process of PVA/TA crystallization forms the first layer network, while the soaking process of TA with Fe^{3+} metal coordination forms the second layer interconnected network. Mechanical properties, fatigue performance, freeze resistance, and electrical conductivity of the hydrogel were discussed. The results show that PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel prepared simply has tensile strength of 5.0 MPa, elastic modulus of 1.0 MPa, and toughness of 10.7 MJ/m^3. After 30 cycles of stretching within 0~30% strain range, PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel does not exhibit significant plastic elongation with elastic recovery ratio of 95.9%, it exhibits excellent fatigue performance. The freezing point of PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel is −29.4 ℃. PVA/TA-Fe^{3+} hydrogel shows high electrical conductivity with conductivity of 2.03 S/m, providing a new approach for simple preparation of polyvinyl alcohol/tannic acid conductive hydrogels with good mechanical properties.

Keywords: hydrogel; mechanical properties; fatigue performance; frost resistance; electrical conductivity