

http://pmse.scu.edu.cn

基于微凝胶的复合自振荡水凝胶的制备及性能

李秀琛^{1,2}, 邓瑾妮¹, 潘毅¹, 代海渝³, 郑朝辉¹, 丁小斌¹

(1.中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都, 610041; 2. 中国科学院大学, 北京 100081;

3. 成都大学 机械工程学院, 四川 成都 610106)

摘要: 构建基于微凝胶的复合水凝胶是加快水凝胶响应速度的有效方法。为了改善自振荡水凝胶体系中存在的化学-机械振荡(C-M)延迟问题,文中通过表面含有多个双键的微凝胶作为交联剂构建微凝胶复合自振荡水凝胶。先利用乳液聚合法制备了分散性良好的表面带有双键的微凝胶,再以微凝胶为交联点制备微凝胶复合自振荡水凝胶。探究了微凝胶作为自振荡水凝胶的交联剂对其存在的C-M延迟的影响。结果表明,微凝胶复合自振荡水凝胶的网孔结构疏松并且呈类球状,有利于增大其扩散系数;通过显微镜监测,在多个交联密度下,未发现C-M延迟,且振荡行为(周期和振幅)都能保持稳定。

关键词: 微凝胶; 自振荡水凝胶; 化学-机械振荡延迟; 稳定

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)11-000

近年来,智能水凝胶已经成为刺激响应材料研究的热点和重点^[1-3]。大多数智能水凝胶的响应变化都是基于外界的“开-关”刺激^[4]。然而受自然界心脏跳动,生物节律等自主变化行为的启发,以Yoshida等为代表将智能水凝胶与(B-Z)自振荡反应进行耦合,设计合成了一类在封闭且无外界刺激的环境中,周期性发生溶胀-去溶胀的自振荡水凝胶^[5-8]。

关于自振荡水凝胶的研究已有较多报道,但仍有潜在的关于行为方面的物理化学机制需进一步探索。目前的研究发现,自振荡水凝胶作为化学-机械振荡耦合体系,其机械振荡(溶胀-去溶胀)对于化学振荡(钌的氧化-还原)具有固有的延迟性。Hayashi等^[9]发现在尺寸很小的各向同性自振荡水凝胶中,催化剂含量的不同会影响凝胶与溶液之间的化学势差,造成水通量的改变,同时也会影响凝胶分子主链的运动能力,造成化学-机械振荡(C-M)延迟时间变化。本课题组研究发现^[10],在尺寸大于化学波的自振荡水凝胶中,凝胶的扩散系数和分子链的运动能力会随交联度的变化而变化,进而影响C-M延迟时间。对于任何尺寸的自振荡水凝胶,随

着C-M延迟时间的变化,其振荡行为(周期、振幅)都会发生变化,甚至会出现机械振荡消失,严重影响了自振荡水凝胶的振荡稳定性。为了拓宽自振荡水凝胶在先进软制动器方面的应用,保证其振荡稳定性是应用前提,因此解决自振荡水凝胶的C-M延迟问题具有重要的研究价值。

已有研究报道,以表面带有多个双键的微凝胶作为交联剂时,当水凝胶内部某一条分子链构象发生转变时可以传递给多条分子链,从而增大高分子链伸张-收缩的能力,且凝胶内部可以形成多孔网络通道,增加水通量、增大扩散系数,进而获得快速刺激响应水凝胶^[11,12]。同时,扩散系数和高分子链伸张-收缩能力也是影响自振荡水凝胶中C-M问题的关键因素^[9,10]。因此,本文通过表面带有多个双键的微凝胶作为交联剂构建微凝胶复合自振荡水凝胶,以此来解决自振荡水凝胶中的C-M延迟问题。

本文制备了表面含有多个双键的聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)微凝胶,并与N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酸盐(NAPMAm)共聚得到不含有催化剂的微凝胶型复合水凝胶,再通过NAPMAm的氨基接上适量的钌催

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0248

收稿日期: 2022-03-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51373175)

通讯联系人: 丁小斌,主要从事智能高分子材料研究, E-mail: xbding@cioc.ac.cn

化剂($\text{Ru}(\text{bpy})_3$)构建微凝胶复合自振荡水凝胶(MG)。探究了表面含有多个双键的微凝胶作为交联剂对自振荡水凝胶中存在的C-M延迟的影响,并通过改变其交联剂浓度,探究其影响机理。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

N-异丙基丙烯酰胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酸盐、甲基丙烯酸(MAA)、四甲基乙二胺(TEMED):分析纯, Aladdin 公司; 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA):分析纯, TCI 公司; N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA):分析纯, Macklin 公司; 十二烷基硫酸钠(SDS)、过硫酸铵(APS):分析纯, 国药集团化学试剂公司; 二六氟磷酸(2,2'-联吡啶)(1-(4'-甲基-2,2'-联吡啶-4-羰氧基)-2,5-吡咯烷二酮)钌(II)($\text{Ru}(\text{bpy})_3$ -NHS):制备方法参考文献^[13]。

1.2 微凝胶复合自振荡水凝胶 MG 的制备

1.2.1 Poly(NIPAAm-co-MAA)微凝胶(M1)的制备:将 50 mL 去离子水加入三口烧瓶,通氮气排氧 5 min,依次加入 0.99 g NIPAAm, 0.495 g MAA, 0.015 g MBA 和 0.026 g APS,磁力搅拌器混合 3 min。再向反应液中加入 0.338 g SDS,封口,在机械搅拌下(300 r/min)60 °C 反应 5 h。通过筛子过滤掉直径过大的微凝胶,进行离心/振荡溶解,反复 3 次(离心速度 8×10^3 r/min,离心时间 40 min),最后用去离子水透析 7 d(截留分子量 8×10^3),每天更换去离子水,得到的产物放入冰箱备用。

1.2.2 乙烯基改性 Poly(NIPAAm-co-MAA)微凝胶(M2)的制备:将 50 mL M1 的悬浮液加入三口烧瓶,再加入 1.0 g GMA,机械搅拌(350 r/min)下 50 °C 反应 8 h。用氯仿洗去未反应的 GMA,再分液萃取产物,旋蒸除去氯仿,用水透析 7 d。收集产物,冻干 48 h。

1.2.3 P(NIPAAm-NAPMAm)水凝胶(PG)的合成:称取 0.113 g NIPAAm, 0.017 g NAPAAm 和 0.001 g APS 于 4 个样品管中,再分别加入适量的 M2,并按顺序标记为 PG1-4。之后加入 1 mL 去离子水使其充分超声溶解,在氮气环境下存于 4 °C 冰箱 1 h,然后加入 4 μL TEMED,快速注入模具,保持 4 °C 反应 24 h,将得到的水凝胶置于水中,存于冰箱备用。

1.2.4 微凝胶复合自振荡水凝胶 (MG)的合成:取 PG1-4 置于 DMSO 中置换溶剂 3 d,然后将其溶于 70 mmol/L 的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ -NHS 的 DMSO 溶剂中,室温反应 2 d。取出得到的凝胶,用 DMSO 洗去未反应的

原料,再将其置于蒸馏水中放入冰箱备用。

1.3 测试与表征

1.3.1 FT-IR 分析:利用美国 Nicolet MX-1 型红外光谱仪对微凝胶 M2 进行表征。

1.3.2 微凝胶的粒径测试:利用英国 Mastersizer2000 型激光粒度仪,水作分散剂,对微凝胶 M2 进行粒度分析。

1.3.3 SEM 表征:利用美国 FEI Quanta250 型扫描电子显微镜,在加速电压 2 kV 下,对 P(NIPAAm-NAPMAm)水凝胶进行表征。

1.3.4 微凝胶的双键含量测量:利用碘量法测定微凝胶表面的双键含量,测量方法参照 GB/T-601。

1.3.5 微凝胶复合自振荡水凝胶的振荡行为监测:将 MG 用手术刀切割成长条状(0.5 mm \times 0.5 mm \times 1.5 mm),将其浸入自振荡底液中($[\text{HNO}_3]=810$ mmol/L, $[\text{NaBrO}_3]=104$ mmol/L, $[\text{MA}]=84$ mmol/L),测试温度为 20 °C。利用日本 Nikon Eclipse Ti-E 倒置显微镜对 MG 的振荡行为进行监测,每 20 s 为 1 帧进行拍摄。规则振荡倾向于在开始后几小时内到期,且由于在每个实验开始时需要几分钟将凝胶样品排列在相机下的溶液中,因此,为了进行统计比较,对每个样品(时间序列)分析了最稳定振荡的 1 h 中所有出现的振荡峰。图像处理和分析使用 Nis-lemens Viewer。MG 在还原态时收缩,氧化态时膨胀,其长度会随着氧化还原发生变化。凝胶长度最小值定义为 L_{\min} 、最大值定义为 L_{\max} ,用 $DL(t)=(L(t)-L_{\min})/L_{\max}-L_{\min}$ 来表示长度的变化,即机械振荡过程。MG 在还原态下为橙红色、氧化态下为绿色,其 RGB 值中的 R 值会随着氧化还原态的不同发生变化。取凝胶整体 R 值的最小值为 R_{\min} ,代表氧化态,最大值为 R_{\max} ,代表还原态,用 $DR(t)=(R(t)-R_{\min})/R_{\max}-R_{\min}$ 表示氧化还原过程,即化学振荡过程。为了更直观地分析其时间参数,本文用 t_{OR} 表示自振荡过程中从氧化态到还原态的时间; t_{RO} 表示自振荡过程中从还原态到氧化态的时间; t_0 表示自振荡过程; t_b 表示振荡过程结束后小分子缓冲扩散的过程。

2 结果与讨论

2.1 微凝胶 M2 的 FT-IR 表征

微凝胶的红外光谱图如图 1 所示。1646 cm^{-1} 处为 NIPAAm 中 C=O 的伸缩振动吸收峰;1548 cm^{-1} 处为 NIPAAm 的 C—N—H 弯曲振动吸收峰;3416 cm^{-1} 处为 MAA 中 C=O 的伸缩振动吸收峰;1712 cm^{-1} 处为 MAA 中 =OH 和 C=C 的伸缩振动吸收峰;3083

cm^{-1} 处为酰胺基的 N—H 伸缩振动吸收峰; 2975 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} 和 2779 cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}$ 的伸缩振动; 1460 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的反对称弯曲振动和 $-\text{CH}_2$ 的对称弯曲振动吸收峰; 异丙基的 C—H 伸缩振动和弯曲振动相互作用在 1368 cm^{-1} 和 1388 cm^{-1} 处产生了 2 个强度相似的裂分峰, 即证实了异丙基的存在; 1171 cm^{-1} 处为异丙基的 C—C 骨架伸缩振动吸收峰。以上证明成功合成了含有双键的 P(NIPAM-MAA) 微凝胶 M2。

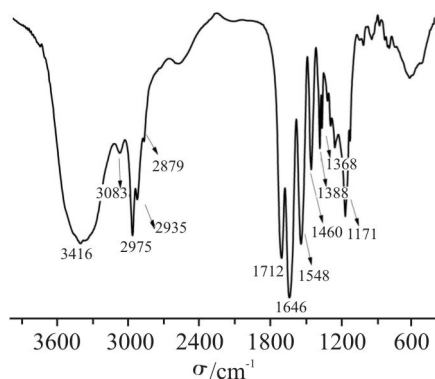


Fig.1 ATR-FTIR of microgel M2

2.2 微凝胶 M2 的粒径分析

作为交联剂的微凝胶, 其粒径过大不利于稳定分散, 并且会使合成的凝胶内部密度不均匀, 影响凝胶的刺激响应性能。本文通过粒度分析对合成的双键改性微凝胶 M2 的粒径进行表征, 如图 2 所示, 只存在 1 个最大粒度峰, 说明粒度分布比较窄, 微凝胶的粒径比较均匀, 其平均粒径约为 0.98 μm 左右。

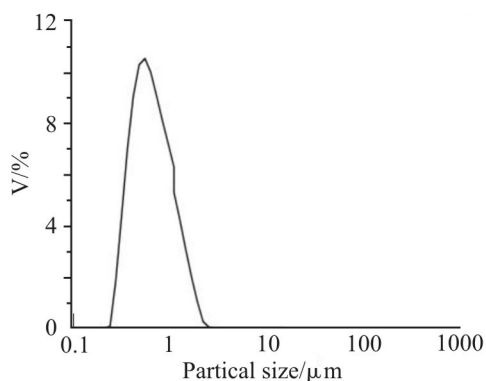


Fig.2 Particle size analysis of microgel M2 after swelling equilibrium under 20°C

2.3 微凝胶 M2 表面双键的摩尔浓度及网络结构参数

微凝胶表面的双键摩尔浓度决定了水凝胶的网络结构和响应性。通过碘量法, 本文测定微凝胶 M2 表面双键摩尔浓度为 0.42 mmol/g。本文通过调

节微凝胶 M2 的投料量来控制 MG 的交联度, 其投料如 Tab.1。

Tab.1 The amount of microgel M2 in the MG

	PG1/MG1	PG2/MG2	PG3/MG3	PG4/MG4
M2 /g	0.014	0.028	0.042	0.056

2.4 自振荡水凝胶的剖面形貌表征

MG 和化学交联自振荡水凝胶冻干后的横截面 SEM 图如图 3 所示。由 Fig.3(a~d) 可以观察到, 随着交联度的增加, 网孔的密度增加。通过 Fig.3(e) 和 Fig.3(f) 横截面 SEM 图对比, 可以明显看出, MG 的网孔呈球状, 孔洞直径更大, 分布均匀, 而化学交联凝胶的网孔呈现指状, 分布不均匀。

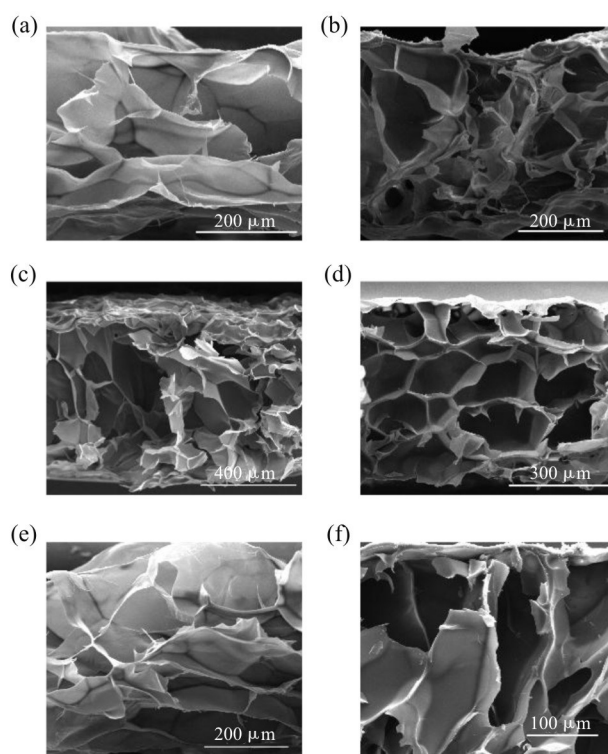


Fig.3 SEM image of the cross-section of the MG. 3(a)-3(d) are the images of the MG1-MG4; 3(e) is the partial enlargement of the MG1; 3(f) is the partial enlargement of the chemical cross-linking gel

2.5 微凝胶复合自振荡水凝胶中化学波传播

由于 MG1 交联度过低, 后面讨论不涉及 MG1。当 MG 浸入底液中, 物质开始在凝胶中扩散, 伴随着化学波的传播, 振荡过程开始。Fig.4 显示在 1 个自振荡周期中, MG2, MG3 和 MG4 中化学波的传播模式, 图中氧化波 (白色) 和还原波 (黑色) 在凝胶内部从中间传向两头, 正是由于化学波在凝胶中的传播, 导致了凝胶的自主、循环、往复的溶胀塌缩。需要指出的是, 如果凝胶的尺寸小于化学波的波长,

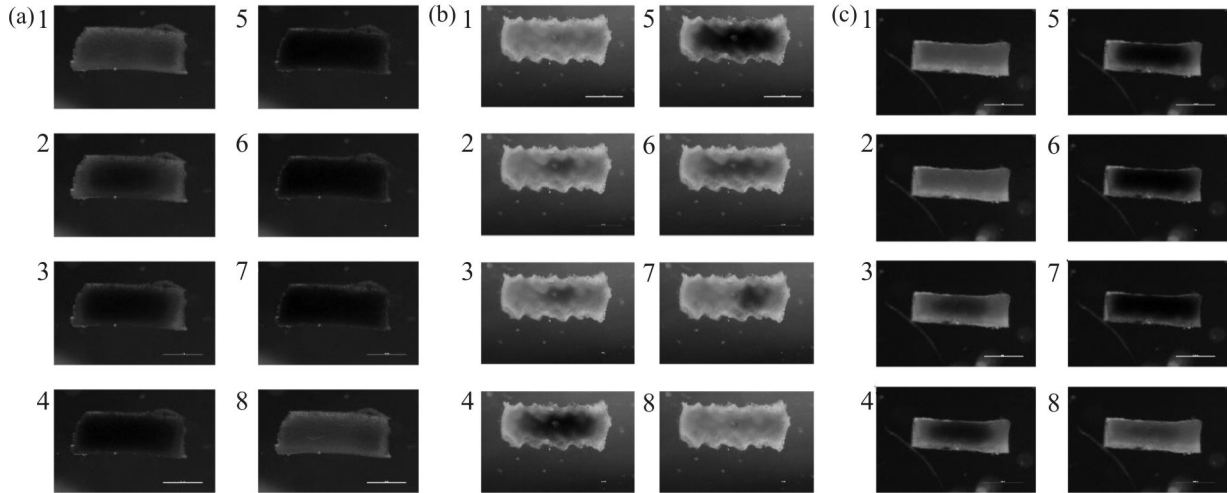


Fig.4 The propagation behavior of chemical wave in the MG in the solution $[\text{HNO}_3]=810\text{ mM}, [\text{NaBrO}_3]=104\text{ mM}, [\text{MA}]=84\text{ mM}$. a) The propagation behavior of chemical wave in the MG2 in one period; b) The propagation behavior of chemical wave in the MG3 in one period; c) The propagation behavior of chemical wave in the MG4 in one period. (The white ruler is $500\ \mu\text{ m}$)

则观察不到化学波在凝胶内的传播过程,代之以凝胶整体被同时氧化或还原。另外,当由凝胶和 B-Z 反应构成的体系参数(底物浓度、温度和凝胶的结构)确定时,化学波的传播模式(波长、波速)也随之确定。所以对于 MG2, MG3 和 MG4 来说,因为其长度大于化学波,可以明显观察到化学波在凝胶内的传播,且由于体系固定,其化学波传播的模式也是固定的。

2.6 交联度依赖性微凝胶型自振荡水凝胶行为

Fig.5 通过不同微凝胶含量自振荡水凝胶的化学和机械时间序列示例,展现了 MG 在自振荡底液 ($[\text{HNO}_3]=810\text{ mmol/L}, [\text{NaBrO}_3]=104\text{ mmol/L}, [\text{MA}]=84\text{ mmol/L}$) 中的振荡行为。跟随催化剂的氧化-还原变化,自振荡水凝胶都会发生溶胀-消溶胀变化,然而,由于聚合物网中微凝胶含量不同导致交联度的不同,出现了诸如振荡周期、振幅和持续时间等参

数的差异。

自振荡水凝胶的还原氧化过程可以通过其颜色来评估,从凝胶的每张位图中提取 RGB 值中的 R 值,用 R 值来定量自振荡水凝胶的还原氧化程度,如 Fig.5(a), Fig.5(b) 和 Fig.5(c) 所示。本文发现这 3 组凝胶中,还原态(峰顶)都间歇地出现在氧化态(峰谷)中,这与高流速连续搅拌釜式反应器中 BZ 反应进程相似^[14],这与之前化学交联凝胶中,氧化态间歇出现在还原态中相反^[9,10]。这说明与化学交联凝胶相比,溶剂进出凝胶的阻碍系数小,即扩散系数大。说明微凝胶交联凝胶网孔的类球状比传统化学交联网孔的指状水通量更大,扩散系数更大。

通过 R 值变化参数(t_0 , t_{OR} , t_{RO} 和 t_D) 的处理得到 Tab.2。发现 MG2 的小分子扩散时间 t_D 最短, M3 和 M4 的 t_D 都要大于 M2。这是因为 MG2 的交联度最低,孔隙密度小,所以小分子扩散最快,而对于 MG3

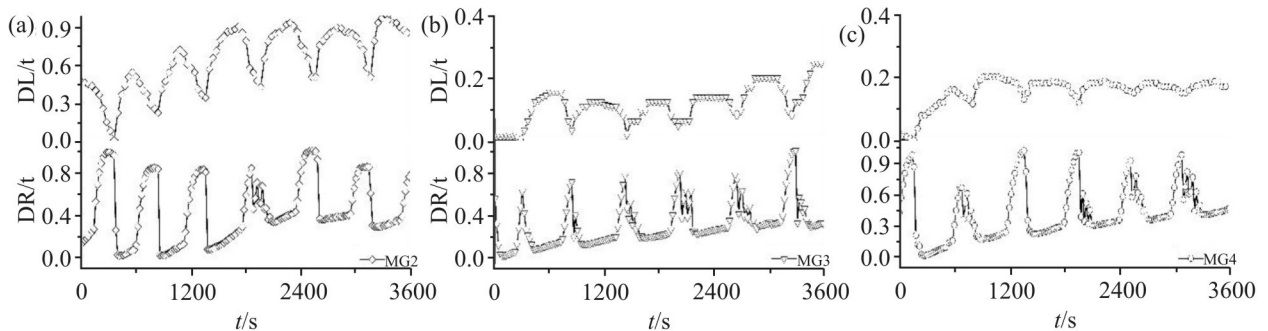


Fig.5 The oscillating behavior in the MG in the solution $[\text{HNO}_3]=810\text{ mM}, [\text{NaBrO}_3]=104\text{ mM}, [\text{MA}]=84\text{ mM}$. a) The change in length and R value in the MG2; b) The change in length and R value in the MG3; c) The change in length and R value in the MG4

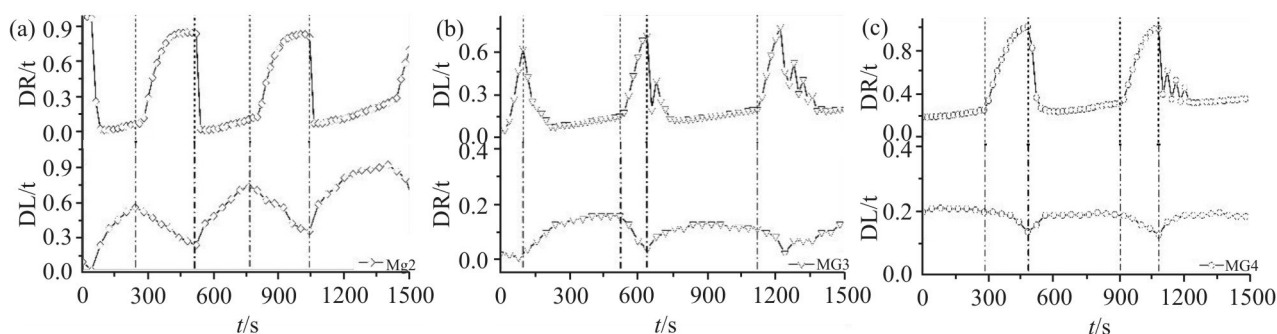


Fig.6 The chemical-mechanical oscillation time series in the MG in the solution $[\text{HNO}_3]=810 \text{ mM}$, $[\text{NaBrO}_3]=104 \text{ mM}$, $[\text{MA}]=84 \text{ mM}$. a) The time series in the MG2; b) The time series in the MG3; c) The time series in the MG4

和MG4交联度对孔隙密度影响较小,所以M3与M4差异小。根据FKN机理^[15], $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 的还原与中间产物 $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ 的浓度相关,小分子扩散越快,则 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 的还原速度越慢, t_{OR} 时间越长,所以M2的 t_{OR} 也最长。但是 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 的氧化原料 BrO_3^- 和 H^+ 很充足,所以扩散效应对 t_{RO} 的影响较小,且 t_{RO} 要快得多。

通过对比小分子扩散时间(t_{D})与自振荡周期时间(t_0),发现M2的 t_{D} 短于 t_0 ,这就使M2在 t_0 周期内水分子扩散的量大到足以与分子链水合或脱水,能够充分溶胀塌缩。MG4和MG3中, t_{D} 大于 t_0 ,M3和M4在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 化合价发生变化时,水分子迁移量不足以满足与分子链水合或脱水,导致不能充分溶胀塌缩,水分子迁移量决定了凝胶膨胀塌缩的幅度。如图5(a),图5(b)和图5(c)中各凝胶的机械振荡, MG2的机械振幅最大,这是因为MG2在振荡周期中水迁移量最大。

通过交联度依赖性微凝胶型自振荡水凝胶行为,本文发现了微凝胶作为交联剂的水凝胶,扩散系数要大于传统化学交联水凝胶,且随着微凝胶含量的减少,即交联度降低,其扩散系数增大。

Tab.2 The characteristic times of chemical oscillation

	t_0^a/s	t_{OR}^b/s	t_{RO}^c/s	t_{D}^d/s
MG2	300	220	80	260
MG3	200	140	60	380
MG4	260	200	60	360

a: t_0 is the period of chemical oscillation; b: t_{OR} is the changing time from the oxidized to reduced state; c: t_{RO} is the changing time from the reduced to oxidized state; d: t_{D} is the diffusion time of small molecules.

2.7 微凝胶复合自振荡水凝胶中C-M延迟

本文通过分析微凝胶交联浓度时间序列关系来研究化学振荡与机械振荡的延迟关系。从Fig.6发

现,对于MG2, MG3和MG4,其化学振荡周期(Fig.5)差别不大,这是因为微凝胶作为交联剂,其扩散系数较大,对化学振荡的影响小于催化剂含量的影响,所以在催化剂含量相同的情况下,化学振荡频率基本不变。与之前的研究不同^[9,10],对于凝胶整体,其长度振荡(机械振荡)对R值振荡(化学振荡)的时间延迟非常小,甚至近乎于同步。综合分析,这是因为微凝胶交联凝胶水通量较大,扩散系数大,且小粒径的微凝胶带动周围连接微凝胶的链长较大的链桥构象变化,机械振荡追随化学振荡的速度加快,使时间延迟消失。时间延迟的消失使得自振荡水凝胶振荡周期、振幅都保持稳定。因此,通过表面含有多个双键的微凝胶作为交联剂,很好地解决了自振荡水凝胶中C-M延迟的问题,有利于构建稳定振荡的自振荡体系。

3 结论

本文通过表面含有多个双键微凝胶作为交联剂,构建了稳定的自振荡水凝胶体系,并研究了此类型微凝胶作为交联剂对自振荡水凝胶体系中C-M延迟时间的影响,得到以下结论:

(1)通过表面含有多个双键的微凝胶作为交联剂构建的自振荡水凝胶体系的扩散速率高于传统化学交联剂构建的自振荡水凝胶体系,且随着微凝胶含量的减少,即交联度降低,其扩散系数增大。

(2)在通过表面含有多个双键的微凝胶作为交联剂构建的自振荡水凝胶体系中,化学-机械振荡延迟问题得到了很好的解决,有利于构建稳定振荡的自振荡体系。

自振荡水凝胶的振荡稳定性是保证其应用的基本前提,因此解决自振荡水凝胶C-M延迟问题为自振荡水凝胶在智能材料领域的广泛应用提供了基

本条件。

参考文献:

- [1] Willner I. Stimuli-controlled hydrogels and their applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50: 657-658.
- [2] Le X X, Lu W, Zhang J W, *et al.* Recent progress in biomimetic anisotropic hydrogel actuators[J]. *Advanced Science*, 2019, 6: 1801584.
- [3] Lavrador P, Esteves M R, Gaspar V M, *et al.* Stimuli-responsive nanocomposite hydrogels for biomedical applications[J]. *Advanced Science*, 2020, 31:2005941.
- [4] Culver H R, Clegg J R, Peppas N A. Analyte-responsive hydrogels: intelligent materials for biosensing and drug delivery [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50:170-178.
- [5] Maeda S, Hara Y, SakaI T, *et al.* Self-walking gel[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19: 3480-3484.
- [6] Yoshida R, Sakai T, Hara Y, *et al.* Self-oscillating gel as novel biomimetic materials[J]. *Journal of Controlled Release*, 2009, 140: 186-193.
- [7] Yoshida R, Ueki T. Evolution of self-oscillating polymer gels as autonomous polymer systems[J]. *NPG Asia Materials*, 2014, 6: e107.
- [8] Inui K, Saito I, Yoshida R, *et al.* High-frequency swelling/deswelling oscillation of poly (oligoethylene glycol) methacrylate-based hydrogel microspheres with a tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium catalyst[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3: 3298-3306.
- [9] Herczegh T G, Wang Z W, Masuda T, *et al.* Delayed mechanical response to chemical kinetics in self-oscillating hydrogels driven by the Belousov – Zhabotinsky reaction[J]. *Macromolecules*, 2021, 54: 6430-6439.
- [10] Li X C, Li J, Zheng Z H, *et al.* A self-oscillating gel system with complex dynamic behavior based on a time delay between the oscillations[J]. *Soft Matter*, 2022, 18: 482-486.
- [11] 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.
- [12] Xia L W, Ju X J, Liu J, *et al.* Responsive hydrogels with poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) colloidal spheres as building blocks[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349: 106-113.
- [13] Peek B M, Ross G T, Edwards S W, *et al.* Synthesis of redox derivatives of lysine and related peptides containing phenothiazine or tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II) [J]. *International Journal of Peptide and Protein Research*, 1991, 38: 114-123.
- [14] Hudson J L, Hart M, Marinko D. An experimental study of multiple peak periodic and nonperiodic oscillations in the Belousov – Zhabotinskii reaction[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1979, 71: 1601-1606.
- [15] Field R J, Koros E, Noyes R M. Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the Bromate- Cerium- Malonic acid system[J]. *Journal Of the American Chemical Society*, 1972, 94: 8649-8664.

Synthesis and Property of Composite Self-Oscillating Hydrogel Based on Microgels

Xiuchen Li^{1,2}, Jinni Deng¹, Yi Pan¹, Haiyu Dai³, Zhaohui Zheng¹, Xiaobin Ding¹

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100081. 3. School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

ABSTRACT: The construction of microgel-based composite hydrogels is an effective method to accelerate the response speed of hydrogels. To improve the chemical-mechanical oscillation (C-M) delay in the self-oscillating gel system, this paper innovatively constructed a microgel composite self-oscillating hydrogel using the microgel bearing double bonds on the surface as crosslinker. First, the microgel bearing unsaturated double bonds with good dispersity was fabricated via the emulsion polymerization method. Then microgel composite self-oscillating hydrogels were prepared by using the microgel as crosslinker. The effect of the microgel as crosslinker for self-oscillating hydrogels on the C-M delay was explored. The results show that the mesh structure of the microgel composite self-oscillating hydrogels is loose and spherical, which is beneficial to increase its diffusion coefficient; through microscope monitoring, under multiple crosslinking densities, no C-M delay is found, and the oscillation behavior (period and amplitude) can remain stable.

Keywords: microgel; self-oscillating hydrogel; chemical-mechanical oscillating delay; stable