

高强度水凝胶制备与表征综合型实验的开设及教学效果分析

江献财, 项南平, 向晓彤, 侯琳熙*

(福州大学石油化工学院, 福州 350116)

摘要:当前高分子新材料的研究层出不穷, 将新的研究成果引入到本科教学工作中, 将极大地提高学生对高分子学科的兴趣, 有利于高分子材料学科的长远发展。高强度水凝胶是近年来高分子材料领域的研究热点, 新的研究报道非常多。围绕如何加强学生对高分子化学和高分子物理课程的理解以及提高学生的科研动手能力, 本课题组设计了简单易行具有特色的高强度水凝胶制备实验体系, 并将其引入到本科教学工作中, 本文介绍了我们新开设的高强度水凝胶制备及表征综合型实验的一点经验。

关键词:研究型实验; 高强度水凝胶; 实验教学改革; 科研能力; 教学效果分析

1 实验开展背景

实验教学可极大地提高学生的科研实践动手能力, 是一种重要的教学形式^[1]。现在各大高校的实验类型分为基础实验、专业实验和综合型实验。目前大多数高校都注重基础实验和

专业实验, 而对综合型实验重视程度不够。综合型实验偏重的是注重强化综合运用知识的能力, 要求学生综合应用所学知识, 设计出具有科学合理的实验步骤。高分子科学与工程专业要求学生具有较好的综合设计能力, 要求学生在毕业后具有一定的材料合成、结构设计、基本性能检测的操作能力。综合型实验教学的开展可较好地锻炼学生的这些能力, 为其将来在实际工作中开展材料结构设计提供一定的帮助。

目前, 各大学的综合性实验还存在如下问题: (1) 实验自主性不足, 不能自由选择实验内容; (2) 实验的创新性不足, 没有引入最新的研究成果, 实验内容老套, 不够吸引学生; (3) 实验的紧凑性不足, 实验等待时间过程长, 每位同学不能单独操作; (4) 实验结果分析性不足, 过于重视讲解和操作。本文结合所开实验, 简要介绍了笔者在所带本科生中开展“高强度水凝胶合成及其性能测定”综合性实验的一点经验。

水凝胶是一种常见的有趣的高分子材料。水凝胶是由亲水性聚合物构成的高分子三维网络, 水凝胶可吸收大量的水, 吸水后柔软并有一定弹性和韧性。通常生活中的水凝胶如果冻、凉粉等水凝胶材料的弹性和韧性都较差, 在处理过程中容易破碎, 同时生物体中的水凝胶如筋、软骨、肌肉等都表现出优异的机械性能如坚韧、高抗冲击性等。高分子化学课程中会讲解自由基聚合中的溶液聚合^[2], 通过溶液聚合即可得到水凝胶材料, 但多数合成的水凝胶凝胶强度较低^[3]。近年来, 高分子材料界制备高强度水凝胶的研究层出不穷, 研究报道也越来越多^[4~6], 也引起越来越多的学生对高强度水凝胶的制备感兴趣。制备高强度水凝胶的途径有很多, 最为经典和高效的是双网络高强度水凝胶^[4], 但目前开设双网络高强度水凝胶的制备与表征实验的高校较少。开设双网络高强度水凝胶的合成制备与表征实验, 可使学生综合运用高分子化学和高分子物理课程的相关知识, 结合高分子材料结构与性能表征综合领域, 极大地锻炼学生的综合能力。因此, 双网络高强度水凝胶的制备与表征实验的开展有助于培养学生在高分子合成、材料结构设计和力学性能表征方面的素养和能力。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.06.009

收稿: 2018-04-02; 修回: 2018-07-20;

作者简介: 江献财, 男, 副教授, 主要从事天然高分子材料和性能研究方面工作。E-mail: jiangxc@fzu.edu.cn;

* 通讯联系人, E-mail: lxhou@fzu.edu.cn.

2 实验原理

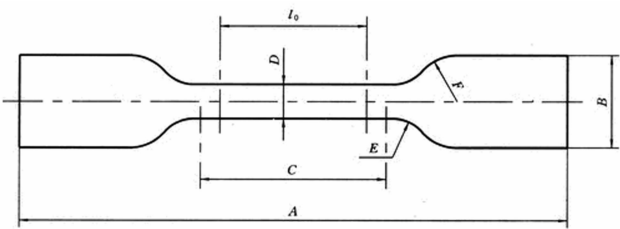
双网络高强度水凝胶的合成与制备实验需要用到以下三方面的高分子材料相关知识：

(1) 高分子化学中的自由基聚合

通常高强度水凝胶的制备是通过自由基聚合中的水溶液聚合制备得到的。水溶液聚合是将单体、引发剂和其它助剂如交联剂等溶解于去离子水中,再通过热引发或光引发自由基聚合反应,得到聚合物大分子链。水溶液聚合中用的水溶性的引发剂,水溶性的引发剂常见的有过硫酸钾和过硫酸铵。光引发剂可选用 Irgacure2959,并通过紫外光引发得到聚合物大分子链。通过溶液聚合可直接得到水凝胶材料,是一种常见的用来制备水凝胶的方法。

(2) 高分子物理中的材料力学性能测定

高强度水凝胶的最基础的表征就是其力学性能。力学性能测试常见的方法是拉伸测试。拉伸测试中可得到材料的应力-应变曲线。从应力-应变曲线中可得到材料的拉伸强度(σ)、断裂伸长率(ϵ)和杨氏模量等重要数据。



$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$
$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

δ 为应力, ϵ 为应变。

(3) 高强度水凝胶的构筑原理

制备高强度水凝胶的途径已有较多报道,如拓扑型水凝胶、纳米复合水凝胶、双网络水凝胶、treta-PEG 水凝胶、大分子微球交联的水凝胶和疏水缔合水凝胶等,其中最为典型的双网络水凝胶(DN 凝胶)。双网络水凝胶是由具有很强的结构非对称的两种聚合物网络形成的一种特殊聚合物互穿网络(IPN)。IPN 结构学生在高分子物理课程中已接触了解过。但组成高强度水凝胶的 DN 凝胶与普通 IPN 凝胶有着明显的差异,主要表现在结构组成上。组成 DN 凝胶的双网络是经过精密设计的双网络结构,其制备也通常采用两步聚合方法:(1)制备高交联度的强聚电解质水凝胶;(2)将上述水凝胶浸泡在含有中性单体、少量交联剂和引发剂的溶液中充分溶胀;(3)加入引发剂引发中性单体聚合形成松散交联的第二网络即得 DN 凝胶。最先制备的和最经典的高强度水凝胶体系是龚剑平教授提出的经典 PAMPS/PAM 双网络高强度凝胶,以高交联度的 PAMPS 为第一网络,低交联度的 PAM 为第二网络,构筑经典的 PAMPS/PAM 高强度水凝胶。但该实验方案耗时较长,且实验操作难度较大,作为本科实验开展难度较大。后续研究工作者也提出了很多的改进方法,对制备工艺进行了改进,提出了一步法制备高强度水凝胶的方法。一锅法制备高强度水凝胶制备工艺简单,实验耗时短,作为本科生实验开展非常有吸引力。

3 实验体系设计与开展心得

3.1 PAMPS/PAM 高强度水凝胶的合成制备与表征实验

根据龚剑萍教授的研究结果,选用 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和丙烯酰胺(AM)为双网络单体, N,N -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)为交联剂,过硫酸钾为自由基引发剂,合成 PAMPS/PAM 水凝胶。首先配成 2 M 的 AMPS 水溶液,加入过硫酸钾(KPS),在 60 °C 水浴下自由基聚合 6 h,得到 PAMPS 水凝胶。将 PAMPS 凝胶加入到 AM 水溶液,并加入 KPS 和 MBAA,并溶胀 12 h 以上,再在 60 °C 水浴下加热聚合 4 h。即可得到高强度 PAMPS/PAM 水凝胶。

经典设计方案如下:

(1) 采用 250 mL 的容量瓶,配制 1 M 的 AMPS 溶液和 2 M 的 AM 溶液。

(2) 量取 5 mL 的 AMPS 溶液,并加入 0.008 g 引发剂 KPS 和 0.031 g 交联剂 MBAA,在 70 °C 水浴加热下反应 6 h,得到 PAMPS 水凝胶。

(3) 量取 50 mL 的 AM 溶液,并加入 0.0568 g 引发剂过硫酸钾和 0.0154 g 交联剂 MBAA,充分溶胀 PAMPS 水凝胶 12 h。

(4) 将步骤 3 中得到的溶胀物在 70 °C 水浴加热下反应 6 h,即可得到高强度 PAMPS/PAM 水凝胶,用密封袋装好。

此实验也可改成使用光引发剂引发聚合反应。使用光引发聚合时,实验所需时间可缩短。但此实验的缺点是,在步骤(3)的溶胀过程中容易出现溶胀不均,导致最终制备的高强度凝胶结构不规整,且难以制备成薄膜样品进行力学性能表征。此方法制备的 PAMPS/PAM 凝胶难以制成不同的形状,且实验所需药品 AMPS 成本较高。此实验的开展难度较高,学生实验失败率较高。在 201601 学期作者所带的综合性实验中,作者使用的就是这个实验方案,但学生制备凝胶的成功率较低,且溶胀所需时间长,因此笔者不建议在本科生的高强度水凝胶制备实验中使用此方案。

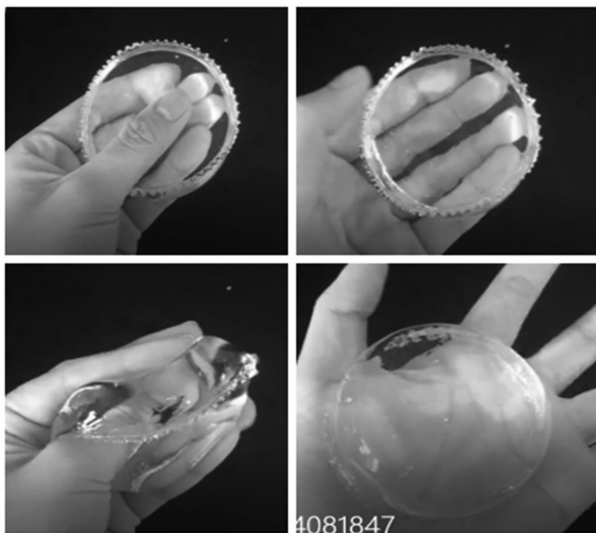


图 1 制备的 PAM/PAMPS 双网络凝胶示意图

Figure 1 The appearance of PAM/PAMPS DN hydrogel

3.2 CS/PAMAA- Al^{3+} 杂化双网络高强度水凝胶制备与表征实验

基于本课题组前期研究成果^[7],以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液为溶剂,溶解壳聚糖得到壳聚糖水溶液,再向上述壳聚糖溶液中加入丙烯酰胺、丙烯酸和交联剂、光引发剂,超声消泡后得到壳聚糖、丙烯酰胺和丙烯酸的复合溶液,将复合溶液进行紫外光照下引发自由基聚合反应,即可得到 CS/PAM-AA- Al^{3+} 交联的双网络结构水凝胶,同时在双网络结构水凝胶中引入 Al^{3+} ,构筑物理交联网络,最终制备得到物理和化学杂化的双网络交联高强度水凝胶,可大大提高凝胶的性能,并制备以醋酸水溶液为壳聚糖溶剂的壳聚糖/PAM-AA 水凝胶对比样,研究两个凝胶样品的性能差别,以便学生更好地理解物理交联在高强度凝

胶结构设计中的作用。

具体设计方案如下：

- (1) 取 0.25 g 六水合氯化铝和 0.2 g 壳聚糖,加入 7 mL 去离子水,90 ℃下加热搅拌溶解得到溶液;
- (2) 往步骤(1)中的溶液中加入 1.9936 g 丙烯酰胺,0.107 g 丙烯酸和 1.36 mg MBAA,将溶液超声消泡后再加入 0.0662 g 光引发剂 Irgacure2959;

- (3) 将步骤(2)中的溶液倒入到模具中,再置于紫外光照下引发聚合反应 1 h,即可得到凝胶制品。

模具可任意选用,如实验室的离心管、烧杯以及两块玻璃板组成的型腔,制备成柱状、薄片、乒乓球等形状,既可有效地制备出拉伸和压缩样品,也可使用惰性染料对凝胶样品进行染色。

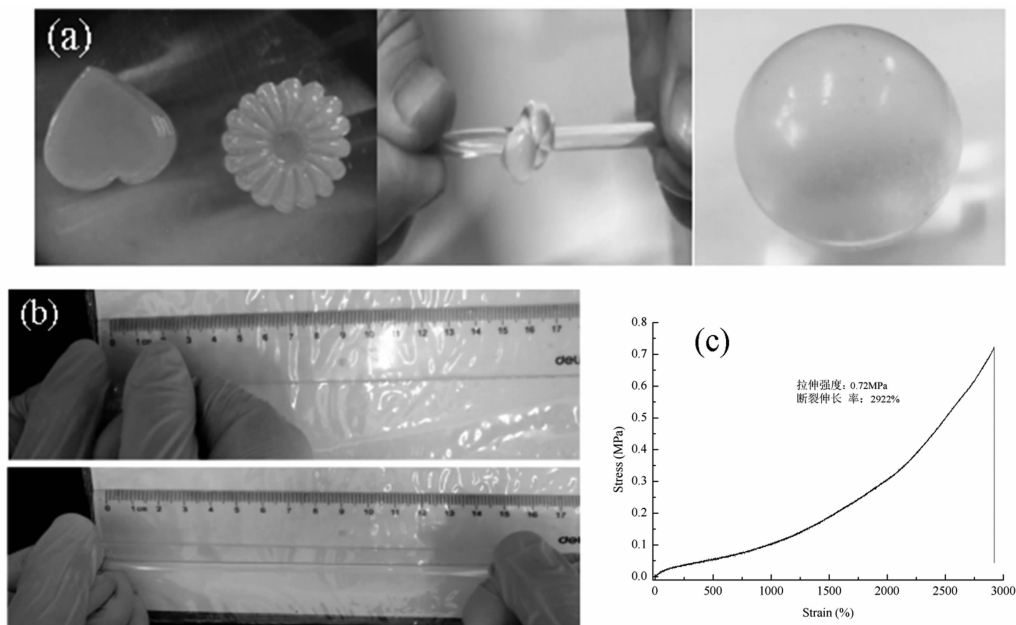


图 2 (a) 不同形状的 CS/PAMAA- Al^{3+} 双网络凝胶;(b)CS/PAMAA- Al^{3+} 双网络凝胶的拉伸示意图;

(c) CS/PAMAA- Al^{3+} 双网络凝胶的拉伸应力-应变曲线

Figure 2 (a) Different shapes of CS/PAMAA- Al^{3+} DN hydrogel; (b) the image of the stretching of CS/PAMAA- Al^{3+} DN hydrogel; (c) the tensile stress-strain curve of CS/PAMAA- Al^{3+} DN hydrogel measured by students

该实验操作步骤简单,实验时间长度合理,同时还融合了化学交联和物理交联、高分子的自由基聚合和材料力学性能测定等基本知识点,因此本实验体系可较好的吸引学生的研究兴趣,学生参与度也较高,该实验的开展也较好地提高了本专业学生的实验参与度和积极性。笔者在 201701 和 201801 两学期的综合性实验中使用的都是此方案。在实验教学中笔者发现学生参与实验的兴趣非常高,在一番实验摸索后学生都能成功制备出具有良好韧性的壳聚糖水凝胶。该实验的开展加强了学生对自由基聚合、离子交联、材料结构设计和力学性能表征相关知识点的理解,实验教学效果良好,深受学生欢迎,特建议其它高校也采用此实验体系。

4 结束语

当前高强度水凝胶体系的新研究成果层出不穷,已吸引了越来越多的高分子材料研究者加入到其研究中。因此,在分子科学与工程本科生教学中开展高强度水凝胶的制备与表征实验已具备了理论基础,也非常有必要。高强度水凝胶实验的开展对培养学生的科研兴趣和锻炼专业能力都具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 施燕琴,陈思,马猛,吴波震,王旭. 高分子通报,2016,2:102~106.
- [2] 潘祖仁. 高分子化学. 北京:化学工业出版社,2014:148~150.
- [3] 金海琴,张玉红,董勤政,李小红,何培新. 高分子材料科学与工程,2009,25(11):129~132.
- [4] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, Yoshihito O. Adv Mater, 2003, 15, 1155~1158.
- [5] Huang T, Xu H G, Jiao K X, Zhu L P, Brown H R, Wang H L. Adv Mater, 2007, 19, 1622~1626.
- [6] Cheng Q, Yan X. Q, Zhu L, Chen H, Jiang B, Wei D D, Huang L N, Yang J, Liu B Z, Zheng J. Chem Mater, 2016, 28: 5710~5720.
- [7] Jiang X C, Xiang N P, Wang J Q, Zhao Y L, Hou L X. Carbohydr Polym, 2017, 173: 701~706.

Introduction of the Experimental Project of “Preparation and Characterization of High Strength Hydrogel” for Undergraduate Students and the Teaching Effect Analysis

JIANG Xian-cai, XIANG Nan-ping, XIANG Xiao-tong, HOU Lin-xi *

(School of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: Nowadays, there is an endless stream of research on new polymer materials. The introduction of new research results into the undergraduate teaching will greatly enhance the students' interest in polymer science and materials. This will also be beneficial for the long-term development of polymer materials. The preparation of high strength hydrogel is a hotting research topic in the field of polymer materials in recent years and there are many new interesting research reported. Focusing on how to enhance the students' comprehension of polymer chemistry and polymer physics curriculums, and how to improve the students' operational ability, we designed a simple and practical route for the preparation and characterization of high strength hydrogel for undergraduate students. This article introduces our new comprehensive experiment project of “Preparation and characterization of high strength hydrogel” facing to the undergraduate students and its teaching effect analysis.

Key words: Researching experiment; Experimental teaching and reform; High strength hydrogel; Research ability; Teaching effect analysis