

温敏性水凝胶聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的制备与性能表征

——推荐一个高分子化学综合实验

司江菊,岳长永,李 顺,孙爱红,张 珂,曾铄凯,孙宁波*

(新乡学院化学与材料工程学院,新乡 453003)

摘要:本实验以温敏性水凝胶聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的制备为切入点,实验内容既包含自由基聚合的合成过程,又通过实验室简单精确的温度控制展示温敏性水凝胶的体积相变过程,激发学生的实验兴趣。同时,引入变温核磁共振波谱仪对制备水凝胶相变过程中的结构变化进行表征,让学生更进一步理解水凝胶体积相变背后的结构变化,领悟其性能与结构之间的辩证关系。此外,将温敏性水凝胶在污水处理与油水分离等领域的最新应用引入到实验中,反映水凝胶领域发展的新思想和新成果。最终达到提升本科实验教学质量,培养高素质综合型人才的根本目的。

关键词:温敏性水凝胶;聚 *N*-异丙基丙烯酰胺;自由基聚合;体积相变

自由基聚合实验是高分子化学实验的一个重要内容。在此前开设的实验课程中,大多为 2 学时的合成实验,教学中过分强调合成过程、理论性强,忽略了实验的趣味性和实际应用,难以调动学生的兴趣。为了更好地调动学生的实验积极性,开展兼具趣味性和理论性的实验教学课程势在必行^[1~4]。水凝胶作为一种功能性高分子材料,已被广泛应用于日化、医学、农田灌溉以及石油开采等领域中^[5]。其中温敏性水凝胶也获得了科学界的青睐,因其对温度敏感的可逆吸/释放水行为,最近被应用于海水淡化、污水处理等新的领域^[6,7]。本实验以温敏性水凝胶聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)的制备为切入点,实验内容既包含自由基聚合的合成过程,又通过实验室简单精确的温度控制展示温敏性水凝胶的体积相变过程,激发学生的实验兴趣。同时,引入变温核磁共振波谱仪对制备水凝胶相变过程中的结构变化进行表征,让学生更进一步理解水凝胶体积相变背后的结构变化,领悟其性能与结构之间的辩证关系。此外,将温敏性水凝胶在污水处理与油水分离等领域的最新应用引入到实验中,反映水凝胶领域发展的新思想和新成果。最终达到提升本科实验教学质量,培养高素质综合型人才的根本目的。

1 实验部分

1.1 实验原理

温敏性水凝胶可以跟随温度变化进行可逆性溶胶—凝胶转换。在低温下为液态,高温时凝聚,这种状态的变化随温度可逆。其分子内具有一定比例的疏水和亲水基团。外界温度的变化影响基团的疏水作用、大分子链之间的氢键作用以及亲水基团之间的氢键作用,使水凝胶在某一温度下会由透明的溶胀状态变为浑浊无规的沉淀聚集体的退溶胀状态。聚 *N*-异丙基丙烯酰胺属于典型的热缩型水凝胶,在 32~35℃ 左右会发生体积相变,这种相转变的最主要动力是氢键和疏水作用。在低临界溶解温度(low critical solution temperature)(LCST)以下,PNIPAm 凝胶溶胀时三维空隙中存在大量水,这些水分子与

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.09.008

收稿:2021-08-06;修回:2022-02-16;

基金项目:国家自然科学基金(No. 51901200,52001270);

作者简介:司江菊(1982-),女,讲师,博士,主要研究领域为高分子膜材料;

* 通讯联系人:孙宁波(1988-),女,讲师,博士,主要研究领域为纳米材料制备。E-mail: sunningbo682@163.com.

本文附有电子支持材料,与正文一并刊登在本刊网站 <http://gftzb.paperopen.com/>

PNIPAm 的酰胺基团形成氢键,在聚合物周围形成一层有序的水化层,并使高分子表现为一种伸展的线团结构。随着温度的升高,氢键作用减弱,水与酰胺键之间的氢键破坏,疏水的异丙基团之间的疏水缔合作用增强,高分子链收缩,水化层中的水呈自由水的形式排出^[8]。

本实验结合温敏性水凝胶聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的相变过程,以过硫酸铵为引发剂,通过自由基溶液聚合合成聚 *N*-异丙基丙烯酰胺。然后利用测重法、核磁共振谱、扫描电子显微镜对聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的结构、形貌以及相变过程进行表征。整个实验过程是自由基聚合、变温核磁共振光谱、油水分离以及废水处理等多个领域的交叉融合,激发学生的科研热情。此外,将大型仪器用到本科实验教学过程,提高实验教学的水平和质量,真正实现科教融合。

1.2 试剂或材料

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,98%,含稳定剂 4-甲氧基苯酚)、*N*、*N'*-亚甲基双丙烯酰胺(Bis)(北京伊诺凯科技有限公司)、过硫酸铵(APS)(上海麦克林生化科技有限公司,99.99% metals basis)、*N,N,N',N'*-四甲基-乙二胺(TEMED)(北京伊诺凯科技有限公司,99%),十二烷基硫酸钠(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司),环己烷(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司)。

1.3 仪器

加热磁力搅拌器(德国 IKA RH basic2),核磁共振仪(瑞士 BRUKER Avance NEO 400MHz),扫描电子显微镜(美国 FEI Quanta 250F EG),电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器有限公司),紫外可见分光光度计(北京普析 TU-1950)。

1.4 实验步骤/方法

1.4.1 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶的合成 将 20mL 试管固定在可加热的磁力搅拌器中,在试管里加入 4mL 的蒸馏水和 0.018mmol 的 APS 引发剂,磁力搅拌使之溶解,然后再加入 0.796mmol 的 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)单体和 0.033mmol 的 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺,将反应温度升高到 65℃,磁力搅拌反应 40min,透明溶液开始慢慢变浑浊,表明微凝胶开始形成。然后,将磁力搅拌器的加热关闭,直至试管内温度降到室温,再补加 4.96mmol 的 NIPAm 单体至反应试管中,然后加入 40μL 的促进剂 *N,N,N',N'*-四甲基-乙二胺,继续反应 2h,将上层澄清的反应液倒出,用蒸馏水清洗下层的乳白色凝胶 5 次,然后真空干燥,得到聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)水凝胶。

1.4.2 PNIPAm 水凝胶的扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)表征 将真空干燥的凝胶样品取少量进行 SEM 测试,加速电压 20kV。

1.4.3 PNIPAm 水凝胶溶胀率(swelling rate,SR)的测定 用测重法测定水凝胶在 25℃ 的平衡溶胀率(SR)。首先,称取干燥凝胶样品的质量为 W_d ,将此干燥样品放入含蒸馏水的小烧杯中,并把小烧杯置于 25℃ 的水浴锅中,直至吸水达到平衡。然后用滤纸迅速拭去水凝胶表面水分,称重记录下吸水平衡后水凝胶的质量 W_s 。水凝胶的平衡溶胀率计算公式如下:

$$SR = (W_s - W_d) / W_d \quad (1)$$

1.4.4 PNIPAm 水凝胶临界相容温度(LCST)的测定与相变过程的观察 将吸水平衡的水凝胶样品用滤纸迅速拭去表面水分,然后放入小烧杯中,并将小烧杯放入水浴锅中,以 1℃/5min 的速度升高水浴锅的温度,仔细观察并记录水凝胶开始排水的温度以及相变的过程。

1.4.5 PNIPAm 水凝胶的变温核磁共振氢谱(Nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum,¹H-NMR)测试 称取 10mg 的干燥凝胶样品加入核磁管中,然后加入 0.5mL 的 D₂O,分别测试 25、30、33、35 与 38℃ 下的¹H-NMR 图谱。

1.4.6 PNIPAm 水凝胶在食用染料废水处理中的应用 取新鲜的火龙果果肉 36g,加入 100mL 的蒸馏水稀释,然后抽滤,取下层澄清液(简称为火龙果原液)2mL 于试管中,加入 20mg 真空干燥后的水凝胶样品,室温静态吸附 30min 后抽滤,取下层澄清溶液稀释 3 倍进行紫外-可见光谱扫描。同时将火龙果原液也稀释 3 倍进行紫外-可见光谱扫描。

1.4.7 PNIPAm 水凝胶在油水分离中的应用 乳化油的配制:配 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的十二烷基苯磺酸钠溶液,取 50mL 放入小烧杯中,加入 0.5mL 的环己烷,室温搅拌 3h,得到充分乳化的环己烷-水。称取 100mg 的干燥凝胶加入 20mL 的乳化环己烷-水中,2h 后抽滤。

2 结果与讨论

2.1 PNIPAm 水凝胶的溶胀率

本实验得到的干燥凝胶样品质量为 W_d 为 1.37g。吸水平衡后的质量 W_s 为 5.05g,溶胀率 SR 为 268%,溶胀后的凝胶富有弹性,如支撑材料所示。

2.2 PNIPAm 凝胶的扫描电子显微镜(SEM)表征

真空干燥后 PNIPAm 凝胶的断面形貌图如图 1 所示,可以看出 PNIPAm 凝胶样品形貌呈纤维状,纤维簇之间出现了不同大小的海绵状孔,这些孔可以在凝胶溶胀的时候储存大量的水,同时有助于加速凝胶的体积相变过程。

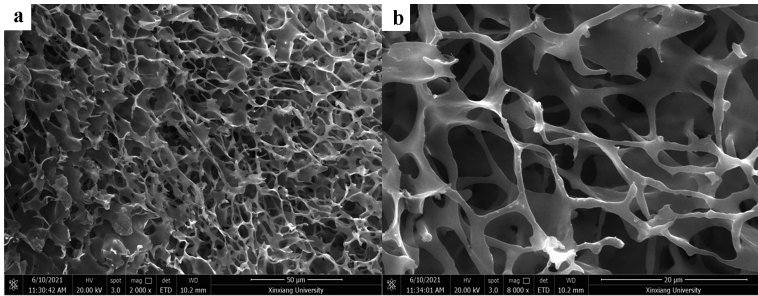


图 1 PNIPAm 凝胶放大(a)2000 倍和(b)8000 倍的 SEM 断面图

Figure 1 SEM images of PNIPAm gel at different magifications: (a) 2000 $\times$ and (b) 8000 $\times$

2.3 PNIPAm 水凝胶临界相容温度(LCST)的测定与相变过程的观察

在 29~35℃ 的温度下,吸水平衡的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶样品的相变形态如图 2 所示,在 32℃ 以下,样品呈透明的溶胶状态。当温度达到 32℃ 时,样品突变为浑浊的凝胶状态,并有水排出,表明聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶的 LCST 为 32℃ 左右。温度继续升高,排出的水更多。此结果表明通过简单精确的温度调控,可以直观形象地观察到温敏性聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶的相变过程。

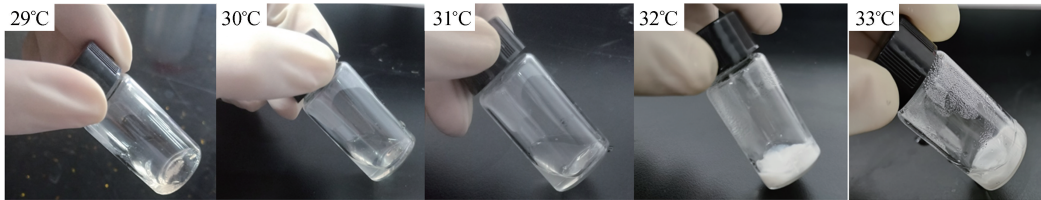


图 2 PNIPAm 凝胶在 29,30,31,32 与 33℃ 下的相变形态图

Figure 2 Phase transition morphology of PNIPAm gel at 29, 30, 31, 32 and 33℃

2.4 PNIPAm 水凝胶的变温¹H-NMR 测试结果

PNIPAm 凝胶的¹H-NMR 图谱如图 3 所示,化学位移在 $\delta=0.5\sim2.0$ 的峰是异丙基上的氢信号, $\delta=4.5$ 的峰是水凝胶中水的氢信号。当温度从 25℃ 上升到 30℃,PNIPAm 凝胶的¹H-NMR 图谱整体变化不大。当温度上升到 33℃,疏水的异丙基团之间的疏水缔合作用增强,异丙基上的氢信号强度降低,位置普遍向低场偏移。当温度达到 35℃ 以上,异丙基上氢信号强度骤降,几乎不可见。同时,水凝胶中水的氢信号急剧增强,峰也更加尖锐,表明水凝胶在 33~35℃ 之间发生了相变,退溶胀使得自由水越来越多。

2.5 PNIPAm 水凝胶在食用染料废水处理中的应用

在 PNIPAm 凝胶吸附染料的环节中,我们放弃了毒性较高的化学染料,就地取材选用可食用染料火

龙果,让实验过程更接近学生的生活。PNIPAm 吸附火龙果废水前后的图片如图 4 所示,经过 30min 的静态吸附后,肉眼可见火龙果废水的紫色明显变淡,表明 PNIPAm 凝胶对火龙果色素有一定的吸附能力。此外,我们进一步对 PNIPAm 凝胶吸附前后的火龙果溶液进行紫外-可见光谱扫描。火龙果原液在 535 和 231nm 有两个峰,PNIPAm 凝胶吸附后,这两个吸收峰明显降低。以吸收较强的 535nm 的吸光度为基准,计算吸光度降低率为 58.8%。在此基础上,我们进行抽滤,取出滤饼中的 PNIPAm 凝胶(吸附火龙果溶液达到平衡)放在样品瓶里(如图 4b 所示),然后在 35℃ 的烘箱里进行体积相变实验,收集体积相变过程中产生的水,抽滤掉少量的不溶物后,得到如图 4(b)右图几乎无色透明的水,表明通过 PNIPAm 凝胶通过溶胀对溶于水的色素具有一定的吸附性能,还可以通过退溶胀的过程实现水的净化。PNIPAm 凝胶对于火龙果色素的吸附属于物理吸附,海绵状的多孔结构使得色素分子很容易进入到水凝胶的三维网状结构里。此外,火龙果色素中含有的花青素、甜菜红素等分子结构中存在的羟基、羧基等容易与 PNIPAm 凝胶分子上的酰胺键形成氢键,这种弱相互作用也助力 PNIPAm 凝胶对火龙果色素的吸附。

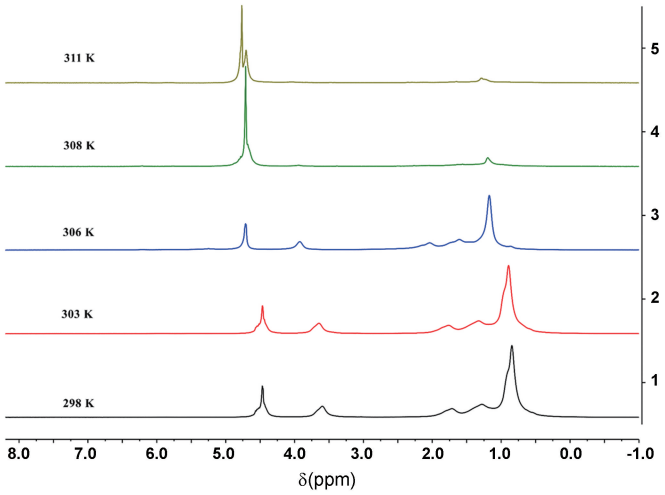


图 3 PNIPAm 凝胶在 25、30、33、35 与 38℃ 下的¹H-NMR 图谱
Figure 3 ¹H-NMR spectra of PNIPAm gel at 25, 30, 33, 35 and 38℃

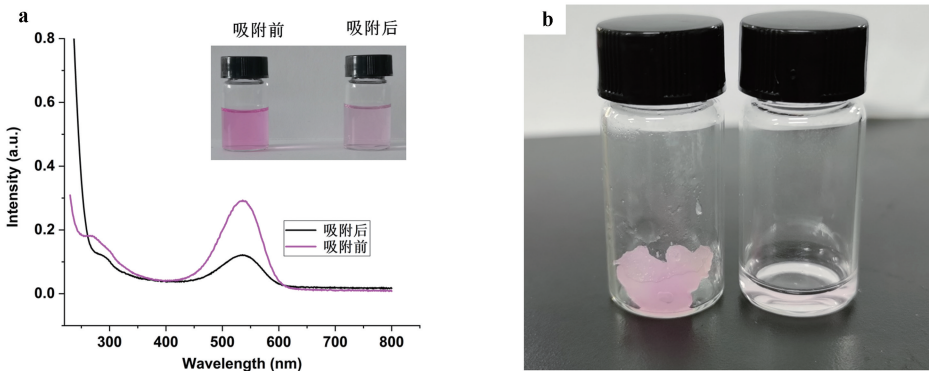


图 4 (a)PNIPAm 凝胶吸附火龙果废水前后的图片和紫外—可见光谱对比,(b)吸附火龙果溶液后的凝胶与体积相变后排出水的照片
Figure 4 (a) Comparison of the pictures and UV-Vis spectra of PNIPAm gel before and after adsorption of dragon fruit waste water, (b) comparison photos of the gel after adsorption of dragon fruit solution and the released water after volume phase transition

2.6 PNIPAm 水凝胶在油水分离中的应用

如图 5 所示,原本乳化的环己烷-水乳液呈乳白色,经过 PNIPAm 凝胶处理和抽滤后,乳化水变成透明的水,表明 PNIPAm 凝胶有很好的破乳能力。PNIPAm 凝胶的破乳能力源于其优异的亲水性、在体积相变温度以下的强水合能力和对分子的快速浸润,使得对油的粘附力较小。以上结果说明 PNIPAm 凝胶在油水分离领域有潜在的应用价值。

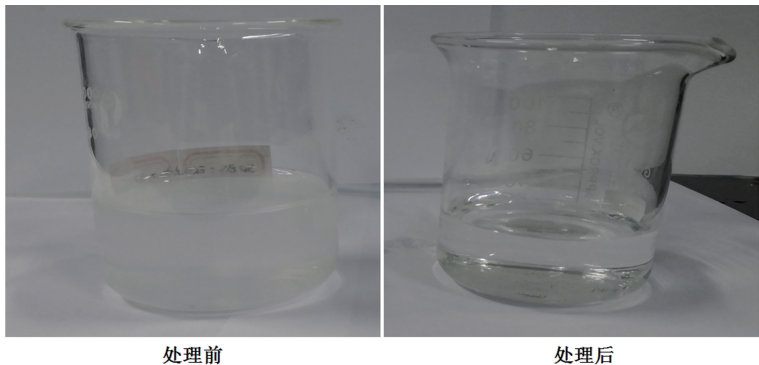


图 5 PNIPAm 凝胶处理乳化废水前后的图片

Figure 5 Pictures before and after treatment of the emulsified waste water with PNIPAm gel

综上所述,本文制备的温敏性 PNIPAm 凝胶能够实现污水净化、油水分离等功能,这些功能依赖于其多孔的微观结构和可逆体积相变的性质,可逆的体积相变来源其亲疏水的高分子链结构。因此,高分子的链结构、微观结构决定了其性能和功能。

3 结语

本文描述了温敏性水凝胶聚 *N*-异丙基丙烯酰胺制备与相变过程的综合实验,成功地将高分子化学自由基聚合的重要内容浓缩在 8 h 的实验课程中。将自由基聚合、温敏性水凝胶的相变以及其在污水处理与油水分离中的最新应用有机融合。将实验室简单的直观观察与大型仪器如核磁共振波谱、扫描电子显微镜的深度表征相结合,既能够激发学生对智能水凝胶学习兴趣,又可以使学生理解温敏性水凝胶性能与结构的辩证关系。

4 创新性/特点/特色声明

- (1)本实验集理论性和趣味性,是多学科交叉的综合实验;
- (2)让学生知其然更知其所以然,领悟材料构-效辩证关系;
- (3)反映水凝胶在海水淡化、污水处理等领域发展的最新成果。

参考文献:

- [1] 张晓云, 吴伟. 高分子通报, 2015, (5): 101~103.
- [2] 何卫东, 金邦坤, 郭丽萍. 高分子化学实验. 合肥: 中国科技大学出版社, 2012: 9.
- [3] 杜奕. 高分子化学实验与技术. 北京: 清华大学出版社, 2008: 12.
- [4] 郑绩, 吴悦童, 田语舒, 李相元, 冯岸超, 张立群. 高分子通报, 2020, (4): 57~63.
- [5] Liu C, Morimoto N, Jiang, L, Kawahara S, Noritomi T, Yokoyama H, Mayumi K, Ito K. Science, 2021, 372(6546): 1078~1081.
- [6] Shi Y, Ilıc O, Atwater H A. Nat Commun, 2021, 12: 2797.
- [7] Xu X, Ozden S, Bizmark N, Arnold C B, Datta S S, Priestley R D. Adv Mater, 2021, 33(18): 2007833.
- [8] 刘延平. 温敏性水凝胶的合成及相变机理, 青岛: 青岛科技大学, 2012.

Preparation and Characterization of Temperature-sensitive Hydrogel Poly(*N*-isopropylacrylamide): Recommending a Comprehensive Polymer Chemistry Experiment

SI Jiang-ju, YUE Chang-yong, LI Shun, SUN Ai-hong, ZHANG Ke,
ZENG Shuo-kai, SUN Ning-bo*

(School of Chemistry and Materials Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China)

Abstract: This experiment starts with the preparation of temperature-sensitive hydrogel poly-*N*-isopropylacrylamide. The content of the experiment not only includes the synthesis process of radical polymerization, but also demonstrates the phase transition of the temperature-sensitive hydrogel through simple and precise temperature control in the laboratory. The process of volume phase change will stimulates students' interest in experiments. At the same time, nuclear magnetic resonance spectrometer is introduced to characterize the structural changes during the phase change process of the hydrogel at variable temperatures, allowing students to further understand the structural changes behind the volume phase change of the hydrogel, and comprehend the dialectical relationship between its performance and structure. In addition, the latest applications of temperature-sensitive hydrogels in the fields of oil-water separation and sewage treatment are introduced into the experiment, reflecting new ideas and new achievements in the development of hydrogels. Ultimately the fundamental purpose of improving the quality of undergraduate experimental teaching and cultivating high-quality comprehensive talents is achieved.

Key words: Temperature-sensitive hydrogel; Poly (*N*-isopropylacrylamide); Radical polymerization; Phase transition