

高性能导电水凝胶制备及应用的实验设计与教学改革

雒春辉*, 谢 帅, 位 宁

(北方民族大学化学与化学工程学院, 银川 750021)

摘要:结合科研项目以及办学特色,设计了一个创新性实验“高性能导电水凝胶制备及应用”。实验内容包括导电水凝胶的构筑,水凝胶性能测试,结构-性能相关性分析以及应用。由于疏水缔合与离子键的协同交联作用,该水凝胶的断裂伸长率和韧性为 30mm/mm 和 10.34MJ/m³,分别是传统聚丙烯酰胺水凝胶的 19 和 225 倍。此外,该导电水凝胶灵敏度高达 3.4,且能够迅速准确地感知手指弯曲等信号。该实验有效吸引了学生的注意力并提升了学生的参与热情。项目不仅能够巩固学生有机化学、分析化学、高分子化学以及材料工程的基础知识,还培养了学生的动手能力、数据分析能力和书面表达能力。

关键词:实验设计;教学改革;导电水凝胶

化学工程与工艺专业是我校国家级一流本科专业建设专业,旨在培养具有扎实理论知识、一定创新能力和技术开发能力的应用型人才[教育厅函 2019,46 号]。化工专业实验课程在我院属于实践必修课,共 48 学时,第 7 学期开课。在教学环节中既是四大基础化学实验的延续,又为开展毕业论文等科研工作奠定基础。因此,该课程主要由承担国家自然科学基金的教师结合科研项目与学校办学特色开设,旨在培养能够服务地方支柱性行业如葡萄酒酿造、煤炭转化、能源化工、医药生产等领域的应用型专业人才。

例如,葡萄种植与酿造是宁夏特色产业,每年酿酒产生葡萄籽超过 1 万吨^[1]。然而葡萄籽目前主要作为饲料或者直接丢弃,利用率不高,这不仅造成资源浪费还带来环境污染。葡萄籽中所含葡萄籽油、原花青素、蛋白质等物质具有预防心脑血管疾病、清除人体内自由基等功效。随着可持续发展理念和绿色化学逐渐深入人心^[2,3],以工业废弃物为原料构筑功能材料不仅能够延长葡萄酒产业链,还能培养学生的化学素养。鉴于水凝胶^[4~7]应用广泛,笔者设计了“高性能导电水凝胶制备及应用”综合性专业实验。如图 1 所示:实验内容包括导电水凝胶的构筑,水凝胶性能测试,结构-性能相关性分析以及应用。新颖的实验激发了学生的热情,不仅巩固了学生有机化学、分析化学、高分子化学以及材料工程的基础知识,还培养了学生动手能力和分析问题能力,实现了科研与教学的相互促进。

1 实验目的

- (1)掌握水凝胶的合成方法与制备原理;
- (2)学习材料构-效关系的研究方法,如红外光谱,流变等;
- (3)了解导电水凝胶在传感器及可穿戴设备领域的应用;
- (4)锻炼学生分析问题能力和书面表达能力。

2 实验原理

首先,借鉴文献方法^[6]从葡萄籽中提取葡萄籽蛋白(GSP)并冷冻干燥备用;其次,将 GSP 与丙烯酰胺、甲基丙烯酸十八烷基酯、十二烷基硫酸钠、硫酸钙、去离子水等超声混合均匀;最后,将上述溶液注入模具通氮气除氧后加入引发剂聚合成型。由于 GSP 侧链羧基能够和钙离子形成离子键,而疏水单体甲

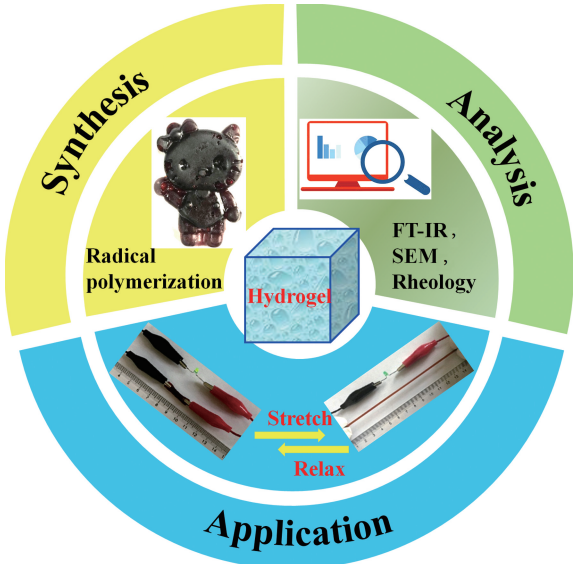


图 1 实验设计思路
Figure 1 Experimental design

基丙烯酸十八烷基酯在十二烷基硫酸钠协助下形成疏水微区,上述作用促进了原料的均匀分散。加入过硫酸盐引发丙烯酰胺单体聚合得到了导电水凝胶。非共价键在外力作用下的可逆断裂与重组^[8]耗散了大量能量,提高了机械性能^[7~9];而水凝胶网络丰富的电荷密度有望提高其灵敏度^[10]。

3 实验内容

3.1 实验材料与仪器

实验材料:丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)、十二烷基硫酸钠(SDS),过硫酸钾(KPS)和硫酸钙(CaSO₄)均为分析纯,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。葡萄籽蛋白(GSP)采用文献方法^[6]提纯。

仪器:梅特勒 AL204 电子分析天平,Nicolet Avatar 380 红外光谱仪,Anton Paar MCR302 流变仪,HZ-1003B 万能电子试验机,CHI650E 电化学工作站。

3.2 水凝胶的合成及性能测试

3.2.1 制备方法 以 AM 和 SMA 为单体,以 GSP 和硫酸钙为导电助剂,以 KPS 为引发剂采用水溶液自由基聚合方法制备导电水凝胶。具体配方和步骤如下:将 AM(4000mg)、SMA(381mg)、SDS(700mg)以及 GSP(300mg)溶解在 10mL 去离子水中形成均匀溶液。加入 KPS(44mg)和 CaSO₄(20mg)后,通入高纯度氮气除氧 15min,将混合溶液注入模具并于 70℃ 聚合 120min,得到疏水缔合/葡萄籽蛋白协同交联聚丙烯酰胺水凝胶,用 HPAM-GSP-7.5 来命名。为便于比较,以 AM 为单体以亚甲基双丙烯酰胺为交联剂^[7]制备了参比水凝胶(s-PAM)。

3.2.2 性能测试 流变测试方法:平行板,直径 50mm,板间距为 1mm,扫描频率 0.01~100rad/s。

机械性能测试方法^[11]:以 100mm/min 的速率将水凝胶匀速拉伸至断裂,通过电子拉力机可以直接测出抗拉强度-应变曲线。应变定义为水凝胶的断裂伸长率(mm/mm);而韧性定义为该曲线的积分面积(MJ/m³),利用 Origin 软件对所得曲线进行积分可得。

导电性和灵敏度测试方法^[11]:将样品接入电化学工作站并赋予不同应变,记录电阻随应变的变化规律,利用下式计算导电水凝胶灵敏度(GF):

$$GF = \frac{R - R_0}{\epsilon R_0}$$

(1)

式中: R_0 和 R 分别为拉伸前后水凝胶的电阻, Ω ; ϵ 为样品应变, mm/mm 。

4 结果讨论

4.1 水凝胶的合成与表征

水凝胶的机械性能主要由聚合物网络骨架、含水量以及交联结构决定。为帮助学生理解结构和性能的相关性,本实验设计了两种水凝胶。这两种水凝胶的聚合物骨架与含水率基本相同,主要区别是交联结构:目标水凝胶是疏水缔合/葡萄籽蛋白协同交联的聚丙烯酰胺水凝胶,简称为 HPAM-GSP-7.5;另一种是以丙烯酰胺为单体,以亚甲基双丙烯酰胺为交联剂^[7]制备的传统水凝胶,简称为 s-PAM。将水凝胶烘干后首先进行红外光谱表征,实验结果如图 2 所示:s-PAM 在 3342 、 2933 以及 1659cm^{-1} 出现了氨基、亚甲基、羰基的伸缩振动特征吸收峰^[8]。而目标水凝胶 HPAM-GSP-7.5 不仅出现了上述吸收峰,而且在 1520 和 771cm^{-1} 处出现了葡萄籽蛋白的特征峰^[6],说明成功制备出水凝胶。教学过程中指导老师要检查学生波谱分析的合理性,并引导学生掌握官能团的特征峰。例如,氨基和羟基的特征峰通常在 3000cm^{-1} 以上,而羰基的特征峰在 1700cm^{-1} 附近。

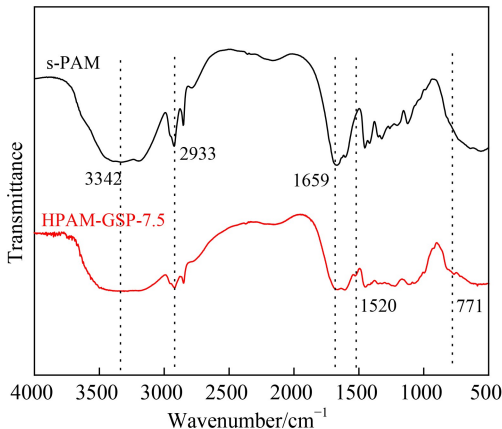


图 2 HPAM-GSP-7.5 与 s-PAM 水凝胶的红外光谱

Figure 2 FTIR spectra of HPAM-GSP-7.5 and s-PAM hydrogels

4.2 水凝胶的力学性能

接着用电子拉力机考察了两种水凝胶的机械性能,结果表明:参比水凝胶 s-PAM 的断裂伸长率和韧性分别为 $1.6\text{mm}/\text{mm}$ 和 $0.046\text{MJ}/\text{m}^3$,与文献报道值接近^[7];而 HPAM-GSP-7.5 水凝胶的断裂伸长率和韧性分别增加至 $30.0\text{mm}/\text{mm}$ 和 $10.34\text{MJ}/\text{m}^3$,分别为 s-PAM 的 19 和 225 倍。这是因为 s-PAM 水凝胶中两交联点之间的聚丙烯酰胺链长短不一,应力容易集中在较短的分子链上,在较低形变时就会断裂而引起材料整体损坏。而目标水凝胶 HPAM-GSP-7.5 中,疏水缔合作用以及离子键都属于非共价键。在水溶液中,离子键的键能与疏水缔合的强度远低于共价化学键的键能。因此当水凝胶承受外力时,这些弱的非共价键首先断开,通过牺牲自己保护聚丙烯酰胺主链的完整性。此外,由于非共价键的可逆性,它们在适当的条件下如同拉链一样可以重新键合,极大提高了水凝胶的弹性和韧性^[7~9]。这与炭黑增强天然橡胶的原理相似,教学过程中指导老师要引导学生复习在天然橡胶中加入硫磺和炭黑实现增强增韧的原理,实现举一反三。

4.3 水凝胶的结构-性能相关性

两种水凝胶化学组成基本相似,但弹性和韧性差异巨大,教师要引导学生根据所学知识思考材料微观结构与宏观性能的相关性。由图 3(a)的加载-卸载实验可知:s-PAM 水凝胶在外力下的加载/卸载曲线完全重合,这是化学交联弹性体的普遍特性;而 HPAM-GSP-7.5 水凝胶的卸载曲线明显低于加载曲

线,这种滞后现象源于非共价键在外力下的可逆断裂与重组具有时间依赖性^[8],表现为卸载曲线滞后于加载曲线,这也是粘弹性材料增韧的原理。进一步,引导学生利用实验平台的流变仪比较两种样品的损耗因子。由图 3(b)可以看出:s-PAM 水凝胶弹性模量与频率无关,而损耗因子接近于 0,这是化学交联弹性体的特征^[11];而 HPAM-GSP-7.5 水凝胶的弹性模量与损耗模量均随频率增加而增大,其损耗因子接近 0.2,表现出明显的粘弹性。教学过程中老师要强调:在讨论结构-性能相关性时,多种分析测试的结果要互相印证。例如,s-PAM 水凝胶是共价键交联的弹性网络,因此图 3 中不存在滞后环,这点得到了损耗因子接近 0 的印证。

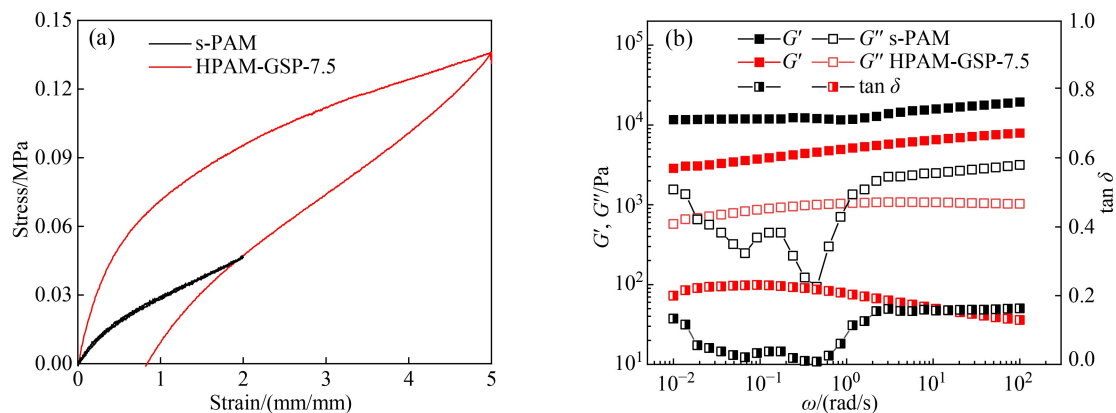


图 3 两种水凝胶的(a)加载-卸载曲线和(b)流变数据

Figure 3 Loading-unloading curves (a) and rheology data (b) of the two hydrogels

4.4 水凝胶传感器的构造及性能

将两种水凝胶分别连接在含有 LED 灯泡的电路中,观察其导电性能。如图 4 所示:含有 s-PAM 水凝胶电路的灯泡不亮,而另一电路 LED 灯泡发出明显绿光,这是因为 HPAM-GSP-7.5 水凝胶内部含有能够自由移动的离子。此外,该传感器还具有良好的稳定性,当循环拉伸 10 次时,其强度和电阻几乎不变。进一步测试发现水凝胶的灵敏度高达 3.4,为监测人体活动提供了可能性。教学时,指导老师可以将水凝胶固定在志愿者的手指上,并用导线接在电化学工作站中实时观察电阻随手指弯曲的变化规律。结果表明:当手指由 30°逐渐弯曲至 90°时,其电阻变化率由 22%增加至 45%,说明可以准确感知手指弯曲程度^[11]。这时老师可以引导学生用所学物理知识来解释实验现象。部分学生回答:导体的电阻 R 与其长度和电阻率成正比,与其横截面积成反比。这时就可以引导学生分析水凝胶被拉伸时,假设体积不变,长度与横截面积如何变化?大部分学生都能想到:当水凝胶被拉伸时,其长度增加而横截面积变小,所以电阻会增加。这就是导电水凝胶能够感应并检测手指弯曲程度的原理。也可以进一步问学生,既然能够感知手指弯曲信号,那导电水凝胶还能监测其他人体活动吗?这时学生的回答比较发散,指导老师可以将传感器放置在膝盖、脚底、脉搏等处,让同学观察实验现象并思考原因。

该实验适用于化学工艺、应用化学以及材料学等专业本科生,建议第 7 学期开设,计划课时 8 学时。开展教学活动时 4 人一组,合作完成实验项目并以研究论文形式撰写实验报告。科研与教学的有效结合不仅可以锻炼学生的动手能力,还能提高学生分析问题的能力,并提高其书面表达能力。实验结束后引导学生思考并回答下述问题:

- (1)水凝胶制备过程中甲基丙烯酸十八烷基酯的作用是什么?
- (2)为什么要加入葡萄籽蛋白和硫酸钙?
- (3)目标水凝胶的韧性为什么是传统聚丙烯酰胺水凝胶的 200 多倍?
- (4)目标水凝胶的灵敏度为什么优于传统导电水凝胶?
- (5)根据结构-性能关系推测该水凝胶是否具备自愈合特性?

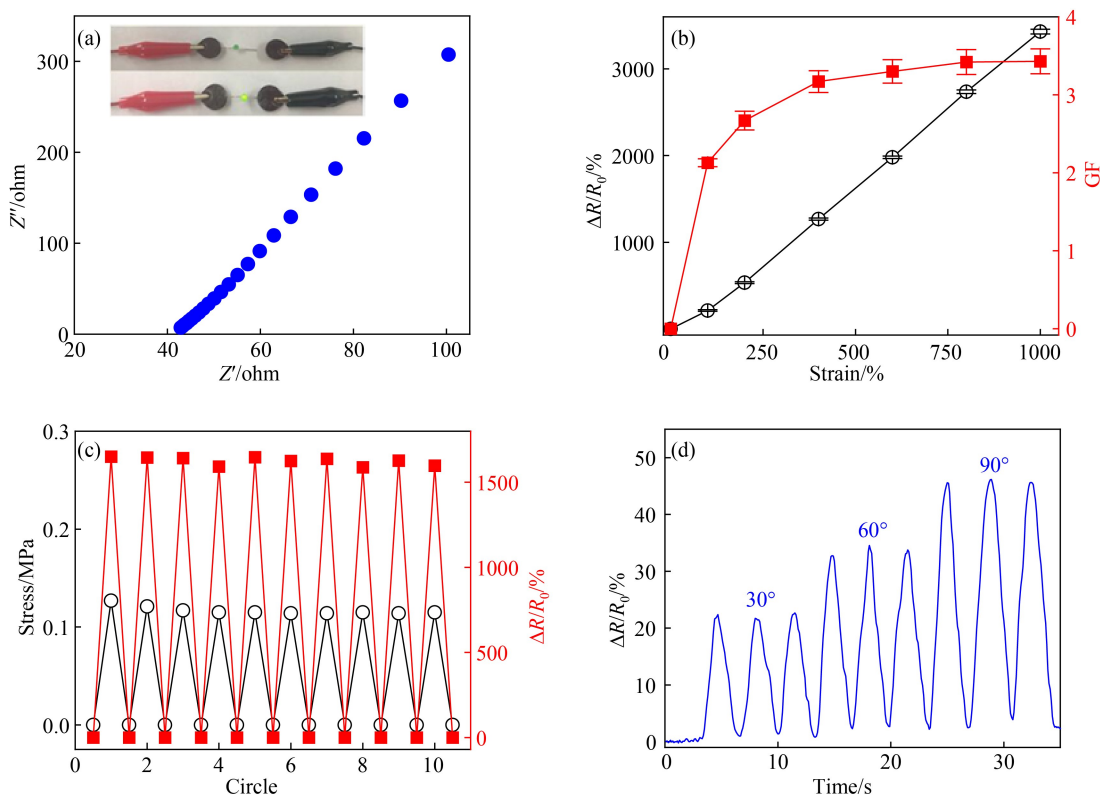


图4 HPAM-GSP-7.5水凝胶的(a)导电性能,(b)电阻及灵敏度与应变的关系,(c)10次循环拉伸时抗拉强度与电阻变化率,以及(d)手指弯曲程度与电阻变化率的关系

Figure 4 Conductivity of the HPAM-GSP-7.5 hydrogel (a), relative resistance-strain and gauge factor-strain curves of the HPAM-GSP-7.5 hydrogel (b), tensile strength and relative resistance of of the HPAM-GSP-7.5 hydrogel upon 10 cyclic loads (c), the relative resistance of the HPAM-GSP-7.5 hydrogel to detect finger bending at different angles (d)

5 教学效果

5.1 教学设计

传统的化工专业实验大多是物理化学实验以及化工原理实验的延伸,遵循教师演示后学生分组进行的原则,导致部分学生参与度低,积极性不高。同时,由于实验都是老师演示讲解后学生再操作,遇到问题也都是询问老师,学生独立分析和解决问题的能力得不到有效锻炼。因此,设计新型综合实验不仅要求学生掌握利用自由基共聚合技术制备水凝胶的方法,还要利用学院分析测试仪器总结材料结构与性能的相关性,并根据实验结果撰写研究论文性质的实验报告,提高其综合能力。此外,将教学内容与教师科研项目相结合,新颖的实验内容能够吸引学生的兴趣。教学过程中,当同学们看到水凝胶导电并点亮LED灯泡时,都表现得很有兴趣,主动询问老师导电机理。这时要引导学生复习物理化学知识,学生主动性提高。尤其有趣的是,学生争当志愿者观察电信号随人体活动的变化。实验过程中学生4人一组,全班8个小组的实验配方不同,所用单体浓度、交联剂用量、导电助剂的含量各不相同,按照正交表进行设计,得到系列导电水凝胶并比较其性能,教学所得数据对科研也有一定的参考意义。

5.2 学生评价

改革初期阻力较大,学生的第一反应是太难了,有点不知所措,这时指导老师一定要耐心解释,鼓励学生:第一,实验开始前在群里分享上届学生的实验报告模板,所带大学生创新项目的结题报告和发表论文,帮助学生树立信心;第二,预习环节指导老师就上届学生存在的共性问题邀请研究生助教集中讲解,

并展示自己的实验样品,让大家观摩学习;第三,实验结束后以小组为整体分析所得数据,参考上届模板以研究论文的形式提交实验报告;第四,从格式到内容对学生的实验报告进行详细指导和修改,为后期毕业论文撰写夯实基础。学期末问卷调查显示,90%的学生都认为项目提高了自己的科研能力和创新能力,80%以上的学生都肯定了教学效果,表示“万事开头难,收获很大!”等等。

6 总结

本实验结合科研项目指导学生合成了高性能导电水凝胶,并制备了传统聚丙烯酰胺水凝胶。系统分析了两种水凝胶的机械性能、导电性能以及微观结构,在此基础上总结了水凝胶微观结构与宏观性能的相关性。本实验不仅锻炼了学生的动手能力,还提高了其波谱解析能力,初步锻炼了论文撰写能力,有助于提高学生的综合能力。

参考文献:

[1] 刘霞,王军,张平三,顾莉. 中国酿造, 2020, 39(3):12~16.

[2] 王素娟,白利斌,温昕,武永刚,赵洪池,闰明涛,底墨寒. 高分子通报, 2020, (10):87~90.

[3] 郭明,朱寅帆,郭建忠,吴荣晖,史林芳,杨雪娟. 化学教育, 2020, 41(22):73~78.

[4] 黄浩,周欣然,唐波,杜奕. 高分子通报, 2018, (4):100~105.

[5] 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.

[6] Luo C H, Wei N, Sun X X, Luo F L. J Appl Polym Sci, 2020, 137(37):49118.

[7] Gong J P. Soft Matter, 2010, 6(12):2583~2590.

[8] Sun J Y, Zhao X H, Illeperuma W R K, Chaudhuri O, Oh K H, Mooney D J, Vlassak J J, Suo Z G. Nature, 2012, 489(7414): 133~136.

[9] Bai R B, Yang J W, Suo Z G. Eur J Mech A-Solid, 2019, 74:337~370.

[10] 刘剑桥,舒浩然,王晓玲,韩露,张晟,郭坤. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(7):182~190.

[11] 勉志鹏,张函博,雒春辉. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(8):158~164.

Experiment Design and Teaching Reform for the Fabrication and Application of High-performance Conductive Hydrogels

LUO Chun-hui*, XIE Shuai, WEI Ning

(College of Chemistry and Chemical Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Based on research projects and school characteristics, a teaching experiment was designed for the fabrication and application of high-performance conductive hydrogels. The experiment includes preparation, mechanical properties, structure-property relationship, and application of the conductive hydrogel. Owing to the synergy of hydrophobic associations and ionic interactions, the obtained hydrogel displayed outstanding mechanical properties, that is, the tensile strain and toughness were 30mm/mm and 10.34MJ/m³, which were 19 and 225 times of the traditional polyacrylamide hydrogel, respectively. In addition, it exhibited gauge factor of 3.4, and could reliably monitor finger bending. This experiment captured the students’ attention and promoted their involvements. The experiment not only consolidated basic concepts in the field of organic chemistry, analytical chemistry, polymer chemistry and material engineering, but also improved their skills in conducting experiments, analyzing data and conveying information accurately.

Key words: Experiment design; Teaching reform; Conductive hydrogel