

·教学·

研究型综合化学实验：扭热制冷高分子纤维的研究

鲍丽丽¹ 赵维强² 刘遵峰² 周湘^{1*}

(1. 中国药科大学理学院, 南京 611189; 2. 南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 将科研前沿成果引入到综合化学实验的设计中, 设计了面向化学专业的创新综合实验: 高强韧离子导电水凝胶纤维的制备与性能研究, 合成 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid-*N,N*-dimethylacrylamide-poly(ethylene glycol) diacrylate (AMPS-DMAPAA-PEGDA) 水凝胶并进行了纤维的制备、结构表征及性能研究。本实验涉及有机合成、凝胶纤维材料的表征及应用相关知识, 适合作为高年级本科生的研究型综合化学实验, 有助于激发学生的研究兴趣和培养学生的科研思维。

关键词: 创新综合实验; 水凝胶纤维; 交联网络; 科研指导; 自教学改革

Research Type Comprehensive Chemical Experiment: Preparation and Properties of High Strength and Toughness Ionic Conductive Hydrogel Fiber

BAO Li-li¹, ZHAO Wei-qiang², LIU Zun-feng², ZHOU Xiang^{1*}

(1. Department of Science, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China;
2. College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The cutting-edge scientific research achievements were introduced into the design of comprehensive chemical experiments, and an innovative comprehensive experiment for the chemical specialty was designed: preparation and performance research of high strength and toughness ionic conductive hydrogel fiber. 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid-*N,N*-dimethylacrylamide-poly(ethylene glycol) diacrylate (AMPS-DMAPAA-PEGDA) hydrogel was synthesized, and the fiber preparation, structure characterization and performance research were carried out. This experiment involves the characterization and application of organic synthesis and gel fiber materials. It is suitable for senior undergraduates to conduct research-oriented comprehensive chemical experiments, which can help stimulate students' research interest and cultivate their scientific research thinking.

Keywords: Innovative comprehensive experiment; Hydrogel fiber; Cross-linked network; Scientific research guidance; Self teaching reform

引用: 鲍丽丽, 赵维强, 刘遵峰, 周湘. 研究型综合化学实验: 扭热制冷高分子纤维的研究. 高分子通报, 2025, 38(1), 146–156.

Citation: Bao, L. L.; Zhao, W. Q.; Liu, Z. F.; Zhou, X. Research type comprehensive chemical experiment: preparation and properties of high strength and toughness ionic conductive hydrogel fiber. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(1), 146–156.

2024-07-28 收稿, 2024-09-22 录用, 2024-11-07 网络出版

基金项目: 中国药科大学教学改革项目 (项目号 2021XJYB35), 国家自然科学基金面上项目 (基金号 22371300).

* 通信联系人: 周湘, E-mail: zhouxiang@cpu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.221

综合化学实验课程是指跨2个及以上二级学科的实验内容,是学生综合运用已有的知识和技能,完成一系列较为复杂且步骤较多的化学实验,培养学生的创新意识和综合研究能力。同时,将科研成果转化为综合实验教学内容,能极大地激发大学生的科研兴趣,促进教学科研的融合,有利于形成科研支持教学、教学科研协同发展的良好局面^[1~3]。因此,研究型综合化学实验的探索成为近些年高校实验教学改革的重要方向,全国各高校都在积极探索和实践。

武汉工程大学立足功能高分子材料的学科前沿,将科研成果中较为成熟且难度适中的内容转化成学生可以实际操作的本科生实验,开设聚乙烯醇导电水凝胶制备的综合实验^[4]。北京化工大学围绕热固性材料再加工及回收利用这一热点问题,设计开发了“含动态共价键可自修复热固性材料的制备与表征”高分子科学实验^[5]。南开大学聚焦吸水性水凝胶这一高分子化学的研究前沿,设计了通过光引发自由基聚合制备新型高效水凝胶毛巾的综合实验^[6]。清华大学化学系于2014年,在本科生的实验授课中增加了《可塑热固性环氧树脂合成及其性质》的实验项目^[7]。笔者拟结合课题组已有的科研工作为基础^[8],由指导教师开展相关科研工作的讲座,激发学生的科研兴趣,然后设定研究范围,学生自行查阅文献,进行实验方案的设计,包括实验目的、原理、操作步骤等。教师结合教学实验的学时及实验室条件,对实验方案的可行性进行评估,与学生讨论后确定最终实验方案。最终设计成具有高度教学科研融合度的高分子综合实验项目“高强韧离子导电水凝胶纤维的制备与性能研究”综合性实验。

水凝胶是一种由亲水聚合物在水中交联而成的具有三维结构的高分子材料,它具有良好的吸水性和溶胀性,导电水凝胶纤维(conductive hydrogel fibers, CHF)不仅在机械性能、导电性、快速响应性等方面优于其他形态的水凝胶,而且其在传感器、可穿戴设备、柔性能源器件等方面已被证实极具应用前景^[9~13]。最终设计的导电水凝胶纤维为杂化双网络聚合物水凝胶(hybrid double network polymer hydrogels, HDNPH)结构,其含有两个互穿的聚合物网络,一种是相互作用较强的共价交联聚合物网络,另一种是较为松散的物理交联网络^[14]。因此,本综合化学实验的开展,

旨在加深学生对于分子间作用力包括共价和非共价相互作用的理解,不仅能巩固学生的理论知识和技能操作,还能够提升其科研协作和创新能力,有利于做好高年级学生从基础学习到科研工作间的衔接。整个实验过程是自由基聚合、高分子加工纤维成型、水凝胶各项性能测试等多个领域的交叉融合,有效激发了学生的科研兴趣。此外,将大型仪器用到实验教学过程,能提高实验教学的水平和质量,真正实现科教融合。

1 实验设计思路

本课题最终确定从分子层面进行设计,一方面通过改变交联方式、交联剂的种类和浓度,提升所制备水凝胶纤维的机械强度和保水性等相关性能,另一方面通过加入金属盐,提升水凝胶纤维的导电性。二者结合设计出了一种基于物理/化学双交联的高强韧离子导电水凝胶纤维,进一步提升CHF的性能,扩大CHF的潜在应用。本实验中融合了有机化学、高分子化学、高分子物理等化学学科知识内容,有助于激发学生的研究兴趣和培养学生的科研思维(图1)。

2 实验目的

(1)了解自由基聚合基本原理;(2)熟悉双重交联网络结构的行程过程;(3)学习光学显微镜(OM)、偏光显微镜(POM)及拉力机等大型仪器的基本原理和使用方法;(4)熟练使用Origin软件处理分析实验数据。

3 实验原理

本实验选用毛细管法制备水凝胶,利用(氯化锂)实现水凝胶的离子导电。根据课题组先前的实验经验,以2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS)和二甲胺基丙基丙烯酰胺(DMAPAA)为单体合成的水凝胶具有优异的可纺丝性能,同时AMPS单体中磺酸根和DMAPAA单体中三级胺的存在使得AMPS和DMAPAA之间能发生酸碱中和反应,从而生成阴阳离子基团,通过静电相互作用产生物理交联点,形成网络结构,生成水凝胶。为了进一步提升水凝胶的性能,本实验在物理交联的基础上添加了化学交联,以常见的二丙烯酸乙二醇酯(PEGDA)系列分子和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)作为交联剂,设计合成了

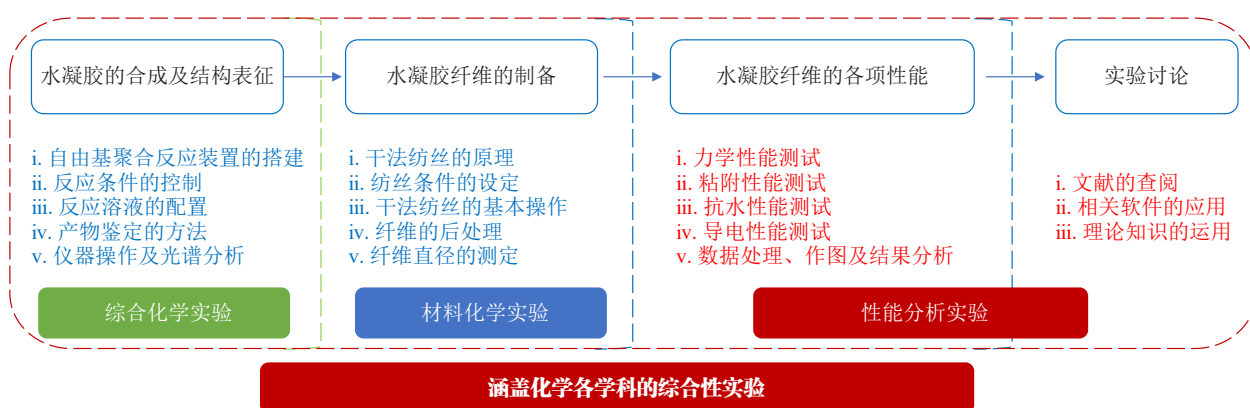


图1 高强韧离子导电水凝胶纤维的制备与性能研究综合化学实验设计思路

Figure 1 Comprehensive chemical experiment design idea for preparation and performance research of high strength and toughness ionic conductive hydrogel fiber

物理和化学双交联的水凝胶,具体反应方程式如图2所示。

4 实验部分

4.1 实验试剂

AMPS、DMPAA、MBAA、二丙烯酸乙二醇酯(PEGDA1)、四甘醇二丙烯酸酯(PEGDA4)、聚

乙二醇二丙烯酸酯($n \approx 9$) (PEGDA9)、聚乙二醇二丙烯酸酯($n \approx 14$) (PEGDA14)、氯化锂(LiCl)、2-氧化戊二酸(α -KA)。

4.2 实验仪器

光学显微镜(CXML1000, 奥林巴斯株式会社); 偏光显微镜(CX40P, 舜宇光学科技(集团)有限公司); 电子天平(BCE224I-1CCN, 赛多利斯

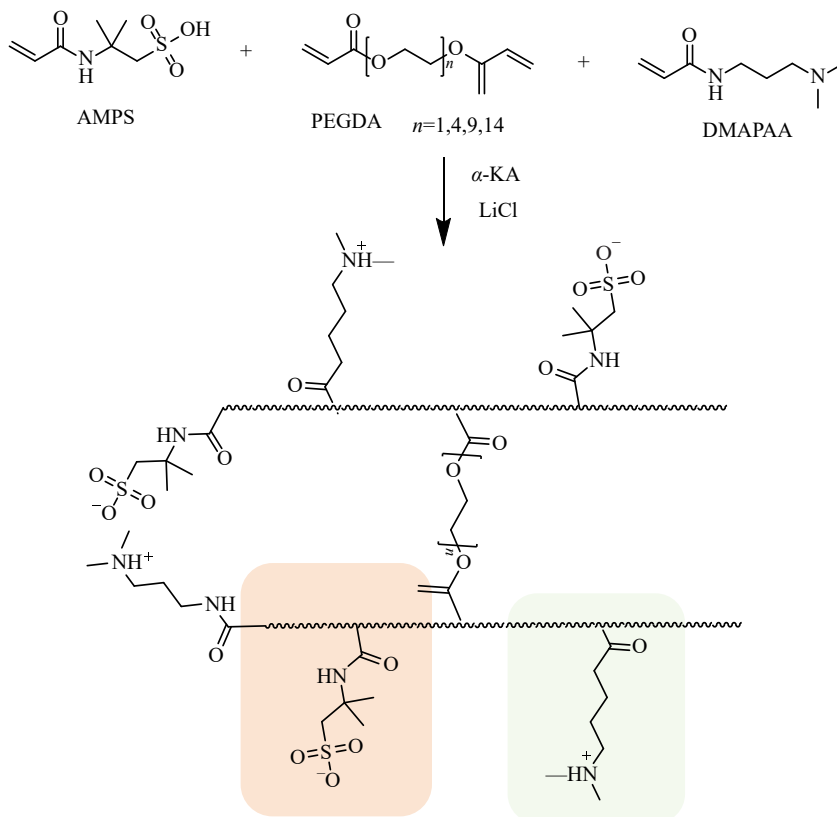


图2 合成物理/化学双交联水凝胶的化学方程式(以PEGDA系列交联剂为例)

Figure 2 Chemical equation of synthetic physical/chemical double crosslinked hydrogel (taking PEGDA series crosslinkers as an example)

集团); 拉力机(0350, 上海衡翼精密仪器有限公司); 冷冻干燥机(FD-1A-50+, 东京理化器械株式会社); 强磁力搅拌器(84-B, IKA-Werke GmbH & Co. KG); 点样毛细管(0.5×100 mm); 熔点毛细管($0.9 \sim 1.1$) $\times 120$ mm; 万用表(2001 7-1/2, Keithley Instruments, Inc.); 紫外暗箱(ZF-1, 余姚市光豪光电科技有限公司); 真空干燥箱(DFZ-6020, 中器环保新能源集团有限公司)。

4.3 导电水凝胶纤维的制备

4.3.1 导电水凝胶的合成

AMPS-DMAPAA-PEGDA1 水凝胶的合成: 将 AMPS 0.8290 g (4 mmol)、LiCl 0.1333 g (39.32 mmol%)、 α -KA 0.0058 g (0.04 mmol)、DMAPAA 0.6578 mL (4 mmol) 倒入 10 mL 透明样品瓶中, 重复上述操作 6 次, 分别将样品瓶标为 1、2、3、4、5、6。用移液枪分别量取 0.005 g/mL 的 PEGDA1 溶液 2.7 μ L (0.001 mmol%)、8.2 μ L (0.003 mmol%)、13.6 μ L (0.005 mmol%)、21.8 μ L (0.008 mmol%)、27.2 μ L (0.010 mmol%), 加入上述标号为 2~6 的样品瓶中。用移液枪分别量取去离子水 1.33、1.33、1.32、1.31、1.31、1.33 mL, 分别注入标号为 1~6 的样品瓶中, 使各样品瓶中溶液总体积均为 2.82 mL。搅拌至固体完全溶解, 样品瓶中液体呈现淡黄色黏稠状态。将数根毛细管放入样品瓶中, 缓慢倾斜样品瓶, 直至样品瓶中液体高度达到毛细管高度的约 5/6 处。用干净的纸巾擦净毛细管管壁, 并将其编号后置于紫外暗箱中, 在 254、365、302 nm 三种波长紫外光下反应 7 h。最后将毛细管从紫外暗箱中取出, 即制得 AMPS-DMAPAA-PEGDA1 水凝胶。

水凝胶 AMPS-DMAPAA-PEGDA4、AMPS-DMAPAA-PEGDA9、AMPS-DMAPAA-PEGDA14 和 AMPS-DMAPAA-MBAA 的合成与水凝胶 AMPS-DMAPAA-PEGDA1 的合成方法基本一致, 且加入的 AMPS (0.8290 g)、LiCl (0.1333 g)、 α -KA (0.0058 g) 和 DMAPAA (0.6578 mL) 的质量或体积均不变, 最主要的区别在于添加的交联剂的种类和含量以及去离子水的体积, 具体如表 1 所示。因水凝胶的合成受紫外光强度及照射时间影响较大, 因此需要关注紫外光强度。

4.3.2 纤维的制备与后处理

纤维的制备: 小心掰断内部含有水凝胶的 0.5×100 mm 毛细管玻璃壁, 匀速缓慢拉伸水凝

胶, 使其呈现粗细均匀的纤维状。将取出的水凝胶纤维两端固定, 悬空晾晒于空气中 4 h, 直至纤维形态固定。测试纸的制备: 取一张白纸, 将其裁成 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的正方形, 并在其中心用打孔器挖出 $0.8 \text{ cm} \times 0.8 \text{ cm}$ 的小正方形孔洞, 在正方形孔洞的上下两侧分别粘上双面胶。测试样品的制备: 取测试纸, 小心地将晾干的纤维粘在测试纸上, 使纤维主体位于测试纸小正方形孔洞中轴处, 最后用胶带将纤维固定在双面胶上。该部分实验因纤维直径影响较大, 因此学生在该步骤需要大量制备纤维样品以便后续筛选水凝胶纤维进行性能测试及构效关系研究。

4.4 材料的表征及测试

4.4.1 光学显微镜 (OM)

将测试样品固定于载玻片上, 在 5X 倍镜下调节粗准焦螺旋使纤维出现在视野中心, 再在 10X 倍镜下缓慢调节细准焦螺旋, 至纤维边缘清晰, 利用软件测得纤维直径并获取图片。

4.4.2 偏光显微镜 (POM)

偏振片和分析仪之间的角度保持在 90° , 以确保视野的黑暗背景。将 5X 物镜转至镜筒正下方, 旋转载物台, 使样品处于水平状态, 拍摄此画面, 将载物台逆时针旋转 45° , 拍摄此画面。

4.4.3 力学性能测试

将测试样品安装于拉力机上, 剪断纤维左右两侧测试纸, 使纤维独立暴露于环境中, 在环境湿度为 20%、温度为 20°C 的条件下进行测试。恒定拉伸速率为 20 mm/min, 标距为 8 mm, 并在样品信息栏输入测试样品的相关信息。点击“全清零”, 使拉力机处于初始态, 再点击“运行”, 纤维完全断裂后再点击“暂停”, 将测试数据保存至相应文件夹中。该部分实验对于环境的湿度及温度均有要求, 因此需要事先控制环境的湿度及温度并注意纤维在拉力机的固定位置一致。

4.4.4 粘附性能测试

将聚氯乙烯 (PVC) 板裁成 $0.5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的小长方形样品板, 小心掰断内部含有水凝胶的型号为 ($0.9 \sim 1.1$) $\times 120$ mm 的毛细管玻璃壁, 将水凝胶涂覆在 PVC 样品板上, 控制涂覆面积为 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$, 在该区域上盖上另一 PVC 样品板, 用力摁压该区域, 排出气泡, 使水凝胶完全涂满 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 的小区域。打开拉力机和测试软件, 将测试数据保存至相应文件夹中。该部

表1 合成水凝胶所加交联剂的种类和含量以及去离子水体积明细

Table 1 Type and content of cross-linking agent added to synthetic hydrogel and volume of deionized water

水凝胶名称	序号	交联剂含量 (mmol%)	0.005 g/mL 交联剂溶液体积 (μL)	去离子水体积 (mL)
AMPS-DMAPAA-PEGDA1	1	0.000	0.0	1.33
	2	0.001	2.7	1.33
	3	0.003	8.2	1.32
	4	0.005	13.6	1.31
	5	0.008	21.8	1.31
	6	0.010	27.2	1.33
AMPS-DMAPAA-PEGDA4	1	0.000	0.0	1.33
	2	0.001	4.8	1.33
	3	0.003	14.5	1.32
	4	0.005	24.2	1.31
	5	0.008	38.7	1.29
	6	0.010	48.5	1.28
AMPS- DMAPAA-PEGDA9	1	0.000	0.0	1.33
	2	0.001	8.4	1.32
	3	0.003	25.1	1.31
	4	0.005	41.8	1.29
	5	0.008	66.9	1.27
	6	0.010	83.6	1.25
AMPS-DMAPAA-EGDA14	1	0.000	0.0	1.33
	2	0.001	11.9	1.32
	3	0.003	35.7	1.30
	4	0.005	59.4	1.27
	5	0.008	95.1	1.24
	6	0.010	118.9	1.21
AMPS-DMAPAA-MBAA	1	0.000	0.0	1.33
	2	0.001	2.5	1.33
	3	0.003	7.4	1.33
	4	0.005	12.3	1.32
	5	0.008	19.7	1.31
	6	0.010	24.7	1.31

分实验测试之前,样品的固定需要涂覆时将气泡赶净。

4.4.5 保水性能测试

取载玻片,用电子分析天平称出载玻片重量,记录数值为 M_1 。小心掰断内部含有水凝胶的型号为 $(0.9\sim 1.1)\times 120\text{ mm}$ 的毛细管玻璃壁,快速将水凝胶纤维涂覆于载玻片上,在涂覆过程中注意避开毛细管壁的碎玻璃渣。之后迅速将载玻片放入电子分析天平上,前10 min每隔1 min记录电子天平的示数,后15 min每隔5 min记录电子天平示数,之后每隔30 min记录天平示数,直至天平示数在1 h内不发生任何变化。再将涂覆有水凝胶的载玻片放入真空干燥箱中烘干48 h(已完全干燥),再将载玻片置于电子分析天平中称重,记录

数值为 M_{dry} ,最后根据 M_1 、 M_{dry} 以及水凝胶失水的时间和重量计算水凝胶的保水性。

4.4.6 导电性能测试

取一绝缘泡沫板,用铜箔纸上下包裹住泡沫板的一个区域,并用两个不锈钢大头针穿过铜箔纸包裹的泡沫板,控制两个大头针之间的距离为2.5 cm。控制环境相对湿度为50%,打开电导率测试仪,用夹子将导线和铜箔纸包裹的泡沫板连接。小心掰断内部含有水凝胶的型号为 $(0.9\sim 1.1)\times 120\text{ mm}$ 的毛细管玻璃壁,快速将水凝胶纤维固定在两根大头针上,点击“开始”,利用软件测试出水凝胶纤维的电阻,并记录,最后将该水凝胶纤维粘贴在测试纸上,置于光学显微镜下测出纤维的直径。

4.5 结果与讨论

4.5.1 水凝胶纤维的制备讨论

导电水凝胶在毛细管中合成后需要通过牵引形成CHF, 从图3(a)中可以看出, 牵引得到的CHF整体粗细均匀, 从图3(b)中可以看出制得的CHF呈现一个明显的核-壳结构, 且表面光滑几乎无缺陷存在。实验过程中学生因初次实验可能在牵引成纤维的过程中初始时纤维均匀性较差, 建议学

生多次练习并进一步掌握牵丝的速度, 提高纤维的均一性。

4.5.2 化学交联剂对CHF力学性能的影响

对于 PEGDA 系列交联剂而言, 随着重复单元的数量增加, 交联剂分子的长度逐渐增加。此外, 与 PEGDA 系列交联剂相比, MBAA 具有最短的分子长度。通过对比添加相同浓度(交联剂摩尔浓度为: 0.001%) 不同种类交联剂所合成的

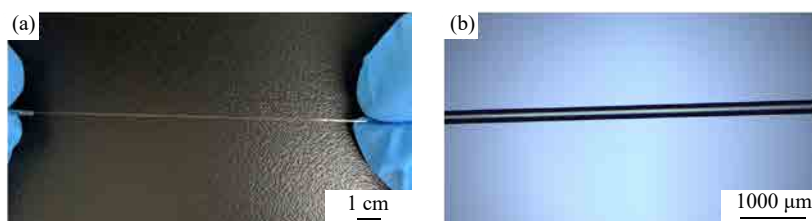


图3 (a)牵引制备 CHF; (b)制得的 CHF 的光学显微镜图

Figure 3 (a) Preparation of CHF by drawing; (b) Optical microscope image of the obtained CHF

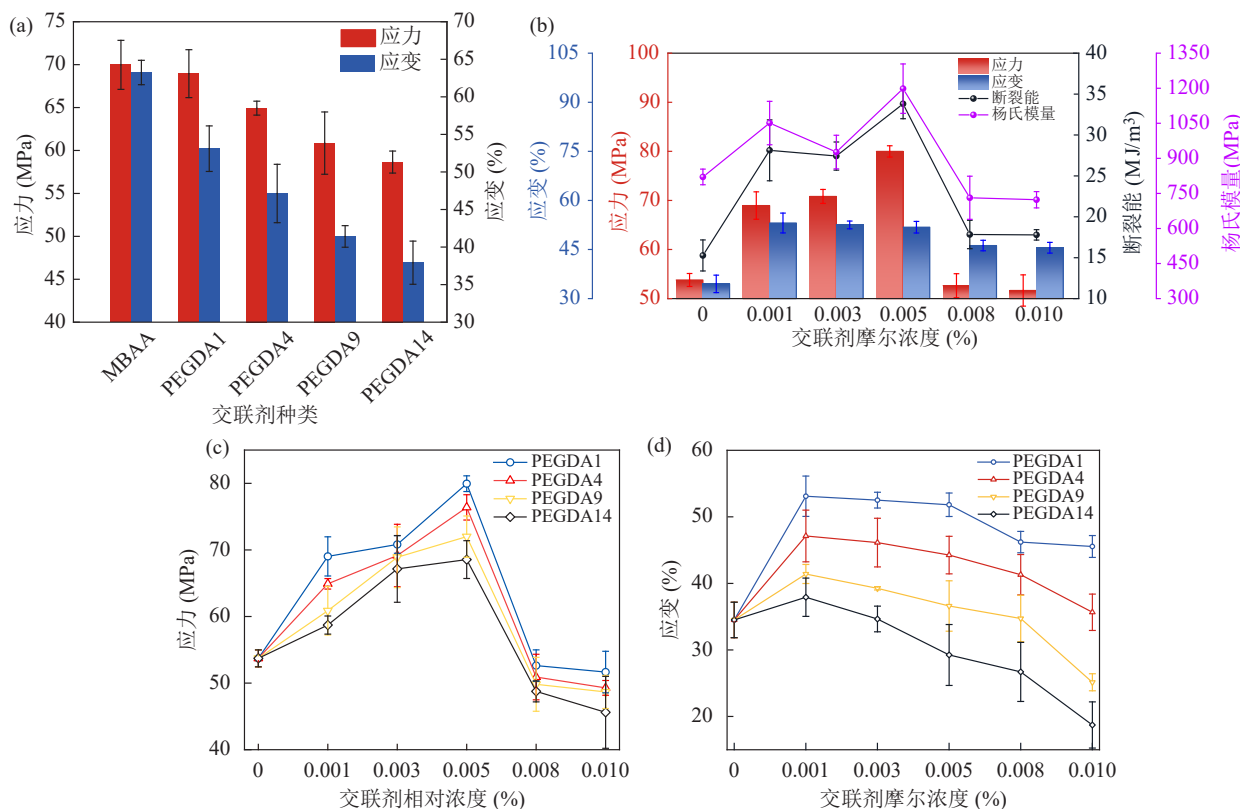


图4 (a)相同浓度(交联剂摩尔浓度为: 0.001%) 不同种类交联剂所合成的 CHF 力学性能对比柱状图; (b)不同交联剂摩尔浓度所制得的 CHF 的力学性能对比图; (c)不同浓度的 PEGDA 系列交联剂对 CHF 应力的影响; (d)不同摩尔浓度的 PEGDA 系列交联剂对 CHF 应变的影响

Figure 4 (a) Bar chart comparing the mechanical properties of CHF synthesized with different types of crosslinking agents at the same concentration (molar concentration of crosslinking agent: 0.001%); (b) Comparison of mechanical properties of CHF prepared with different molar concentrations of crosslinking agents; (c) The effect of the concentration of PEGDA series crosslinking agents on stress of CHF fibers; (d) The effect of PEGDA series crosslinking agents molar concentration on strain of CHF fibers

CHF 的力学性能 (图 4a) 可以发现, CHF 的力学性能与交联剂分子的长度有着密切的关系, 随着交联剂分子长度的增加, CHF 的应力和应变逐渐降低。这一实验现象的出现与不同分子长度的交联剂所形成的交联聚合物网络的密度不同息息相关。相对于分子长度较长的交联剂, 分子长度较短的交联剂形成更加致密的交联网络, 使得分子链间的间距更小, 因此外界需要更大的力才能使 CHF 发生断裂, 这也是分子长度较短的交联剂应力更大的原因。

当 CHF 受到外力拉伸时, 相互缠结的分子链会沿着拉伸方向逐渐舒展, 完全舒展之后交联的分子链之间会发生相对滑移, 直至分子链之间或分子链中的化学键断裂, CHF 完全断裂。因此从分子层面而言, 影响 CHF 应变的因素主要有两个方面, 一是分子链之间的缠结程度, 与交联聚合物网络的密度相关; 二是分子链间的相对滑移, 与交联分子的长度有关。与解开分子链间缠绕所贡献的应变相比, 分子链间的相对滑移所贡献的应变则较为微小。因此, 尽管交联剂分子的增长会增加分子间的相对滑移, 但是交联聚合物网络的密度降低所导致的最终拉伸长度减小在 CHF 的应变影响中占据主导地位。

对于同一种添加剂而言, 合成水凝胶时交联剂的浓度对 CHF 的力学性能会产生显著影响, 而对于同一系列的交联剂而言, 浓度变化对于 CHF 的力学性能的影响趋势往往是一致的。如图 4(c) 所示, 添加较低浓度的 PEGDA 系列交联剂能显著提高 CHF 的应力, 且随着添加剂浓度的升高,

CHF 的应力呈现一个上升的趋势, 当交联剂摩尔浓度达到 0.005% 时, 应力达到峰值。之后 CHF 的应力随着交联剂浓度的增加出现断崖式下降, 当添加剂浓度升高到一定数值后, CHF 的应力甚至不如没有进行化学交联的 CHF。对于应变而言, 加入交联剂后, CHF 的应变上升, 但是随着交联剂浓度的增加, CHF 的应变呈现持续下降趋势 (图 4d)。

由上述结果可知, 交联剂 PEGDA1 所形成的水凝胶性能最优, 因此下文将着重分析 PEGDA1 为交联剂的水凝胶纤维的相关性能。图 4(b) 展示了以不同浓度 PEGDA1 为交联剂所制得的 CHF 的力学性能, 从图中可以看出, 当交联剂摩尔浓度为 0.005% 时, CHF 具有高强韧 (应力 = 79.98 ± 1.51 MPa、断裂能 = 33.81 ± 1.82 MJ/m³)、可拉伸等优点, 除此之外, 交联剂摩尔浓度为 0.001% 时, CHF 的力学性能也相对优异 (应力 = 70.81 ± 1.42 MPa、断裂能 = 27.42 ± 1.72 MJ/m³)。

如图 5 所示, 加入不同摩尔浓度交联剂后, 形成的水凝胶受到化学交联和物理交联的双重作用, 其力学性能会受到不同程度的影响。具体如下: 交联剂浓度增加提高了聚合物的交联度, 从而进一步增强了 CHF 聚合物链之间的化学相互作用。因此 CHF 的应力与交联剂浓度呈现正相关的趋势。而当交联度过大时, 水凝胶中的聚合物网络缠结紧密, 在牵引制备形成纤维的过程中, 其聚合物链的取向度比低交联度的 CHF 低, 而聚合物链的取向度与 CHF 的应力是正相关的^[9], 因此, 其应力在拐点后呈现断崖式下降。这一猜想可通过

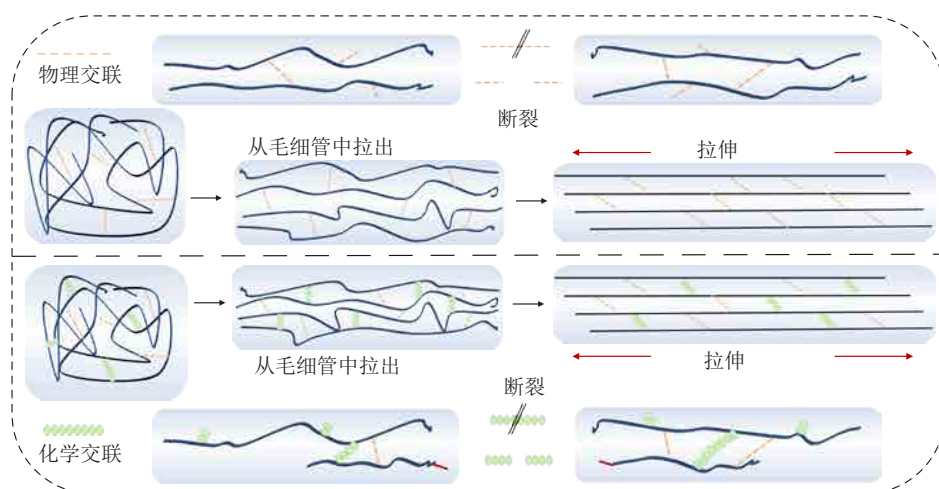


图 5 水凝胶网络在拉伸过程中形态变化示意图

Figure 5 Schematic diagram of morphological changes of hydrogel network during stretching

偏光显微镜图证明, 偏光显微镜的折射率与纤维中聚合物的取向度呈正相关^[10]。此外各向异性纤维的双折射、干涉色阶和正交偏振下的厚度之间也存在线性关系^[11]。如图6所示, 当PEGDA1摩尔浓度为0.005%时, 在偏转角45°时纤维的亮度最亮, 利用ImageJ软件测得纤维最高灰度为255, 说明此时纤维内部聚合物链的取向度最高, 而随着PEGDA1摩尔浓度的继续增加, 在偏转角45°时纤维的亮度稍有下降, 说明纤维内部聚合物链的取向度降低, 这与图4(c)所表现出的纤维的应力变化趋势相对一致。此外, 随着交联度的增大, 聚合物网络缠结紧密, 使分子链间的相对滑动困难, CHF应变随之降低。学生在实验过程中需要注意, 每次测定需要先测定纤维的直径, 并在相同的纤维直径下进行性能的比较。此外纤维的干燥时间对纤维的性能也有明显的影响, 因此水凝胶纤维干燥时间需要精准。

4.5.3 可纺性及粘附性能实验

可纺丝性指的是从毛细管中牵引出的连续的水凝胶纤维的长度, 其优劣是影响水凝胶纤维应用的关键因素。从图7(a)可以看到, 当PEGDA1的摩尔浓度为0.003%和0.005%时, 水凝胶的可纺丝性能较为优良, 其余浓度的水凝胶的可纺丝长度均有一定程度的下降。此外, 在水凝胶的应用过程中, 尤其在电子皮肤领域, 粘附性的优劣极为重要。从图7(b)可以看出, 加入PEGDA1后水凝胶的粘附强度与所加入的PEGDA1的摩尔浓度呈现山峰状趋势, 其中, 当PEGDA1的摩尔浓度为0.005%时, 水凝胶的粘附强度达到峰值, 为 25.11 ± 1.95 kPa, 初步推测在PEGDA1的摩尔浓度为0.005%时, 粘附强度达到峰值, 是因为在该条件下形成的水凝胶的力学性能最优, 在一定程度上增加了其粘附强度。该部分实验过程中将水凝胶涂覆在PVC样品板上进行, 需要注意

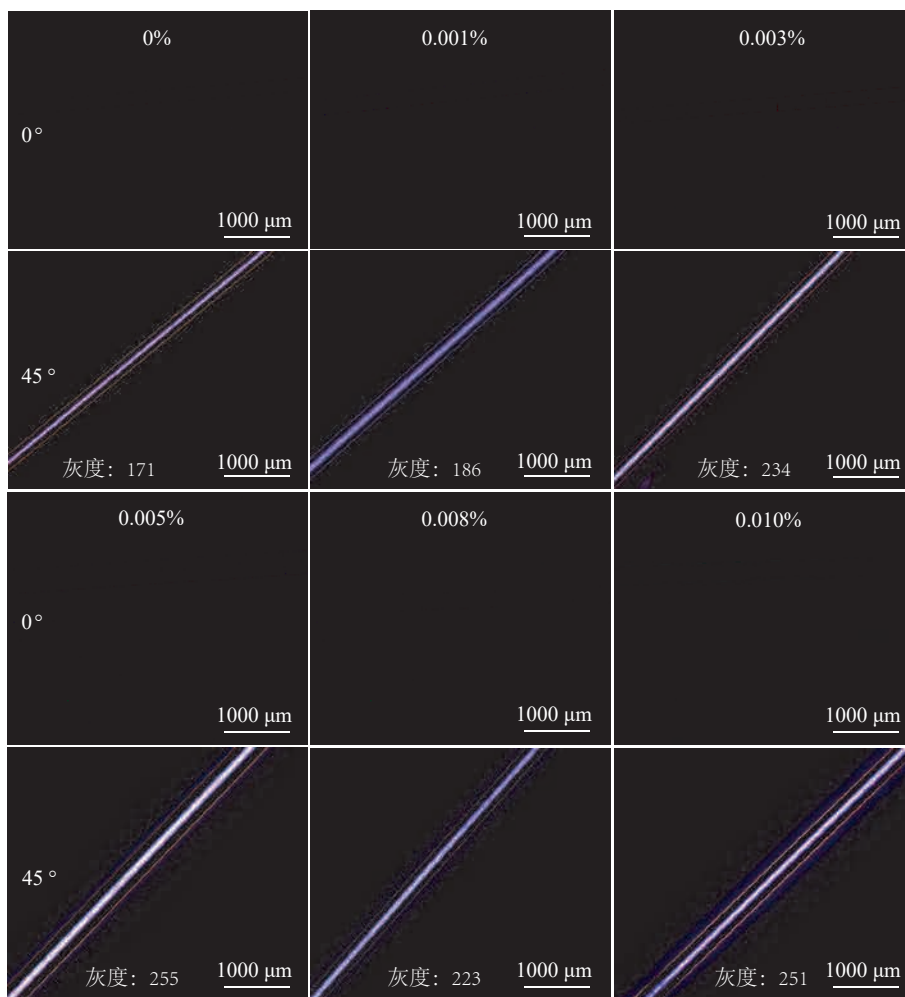


图6 不同交联剂摩尔浓度所制得的CHF的偏光显微镜图

Figure 6 Polarized microscopy images of CHF prepared with different molar concentrations of crosslinking agents

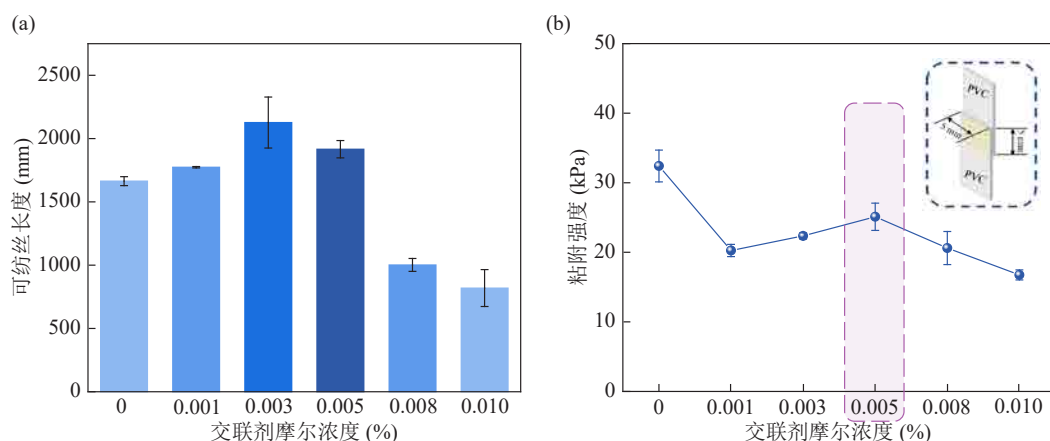


图7 (a)不同交联剂摩尔浓度所制得水凝胶的可纺丝性对比图;(b)不同交联剂摩尔浓度所制得水凝胶的粘附强度变化图(虚线框内为粘附强度测试实验图)

Figure 7 (a) Comparison diagram of spinnability of hydrogels prepared with different molar concentrations of crosslinking agents; (b) Change chart of adhesion strength of hydrogels prepared with different molar concentrations of crosslinking agent (experimental chart of adhesion strength test is shown in the dotted box)

涂覆的时候需要将其中的气泡除净,此外,还需要关注的是,样品涂覆的面积需要精准控制在 $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 。

4.5.4 保水性和导电性能实验

对于导电水凝胶而言,导电性是衡量水凝胶性能的一个重要指标,而离子型导电水凝胶的导电性与水凝胶的含水量成正比。保水性优劣可以通过不同时刻水凝胶的含水量来表示,如图8(a)所示。其中,初始时刻水凝胶的含水量可以通过投料比计算而得,数值为45.56%,之后水凝胶的含水量根据公式(1)计算得到:

$$\text{Water content} = (M - M_{\text{dry}})/M_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中 M 表示某时刻水凝胶的重量 (g), M_{dry} 表示经过 48 h 烘干处理后的水凝胶的干重 (g), M_0 表示初始时刻水凝胶的重量 (g)。从图8(a)中可以看出,加入 PEGDA1 后,水凝胶的保水性能整体提升,这主要是因为交联网络的形成增加了水凝胶的锁水能力,使得水分子不易逸散。该部分实验需要将水凝胶纤维涂覆于载玻片上,在涂覆过程中注意避开毛细管壁的碎玻璃渣。

水凝胶的导电性可以根据公式(2)计算得到:

$$\rho = R \times S/L, K = 1/\rho \quad (2)$$

其中 ρ 为电阻率 ($\Omega \cdot \text{m}$), R 为测试水凝胶样品的电阻 (Ω), S 为样品横截面积 (m^2), L 为样品长度,在本实验中为 2.5 cm, K 为电导率 (S/m)。从图8(b)中可以看出,随着加入的 PEGDA1 摩尔浓度升高,水凝胶的电导率先升高后降低,当 PEGDA1 的摩

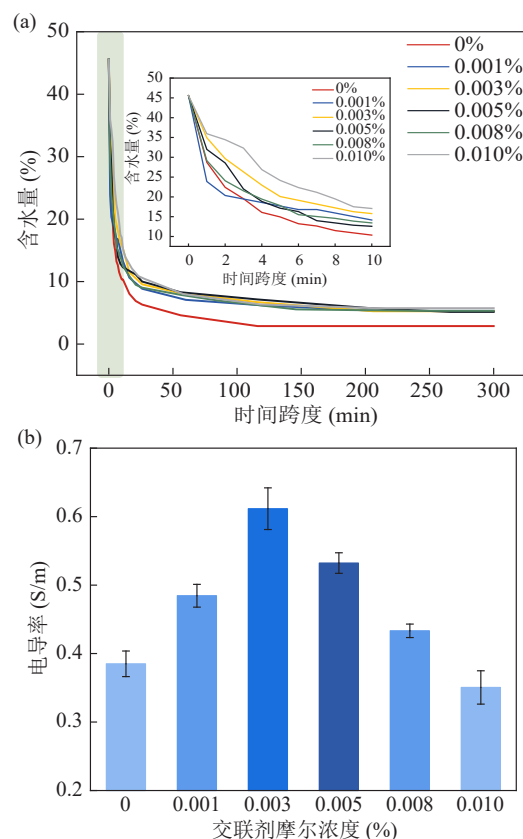


图8 (a)不同交联剂摩尔浓度所制得水凝胶的保水性对比图(环境湿度为 11%);(b)不同交联剂摩尔浓度所制得水凝胶的导电性对比图

Figure 8 (a) Comparison diagram of water retention of hydrogels prepared with different molar concentrations of crosslinking agent (ambient humidity is 11%); (b) Conductivity comparison diagram of hydrogels prepared with different molar concentrations of crosslinking agent

尔浓度为0.003%时,水凝胶的电导率达到峰值,为0.61 S/m,与不添加化学交联剂的水凝胶相比,导电性能提升了60.5%。随着PEGDA1 的摩尔浓度的升高,水凝胶网络的交联度增大,保水性增强,同时,当交联度过大时,交联网络会在一定程度上限制水分子和离子的迁移,这也就导致了当交联剂浓度大于0.003%时水凝胶电导率的下降。该部分实验为快速将水凝胶纤维固定在两根大头针上,放置于电导率测试仪上,点击“开始”,利用软件测试出水凝胶纤维的电阻,该实验需要事先控制环境相对湿度为50%后再进行测量。

5 实验教学安排

在前序课程中,学生学习了无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验、高分子化学实验、仪器分析实验等课程,已经掌握了有机合成、无机合成、化学分析等实验操作。因此,本综合化学实验项目拟作为选修课或研究型课程面向化学相关专业三年级或四年级本科生开设。计划开设学时为16学时,也可根据实际教学条件和教学目的做适当调整。目前本综合实验已在学生中进行了两轮开放性实验,过程中学生对于具有较高实际应用价值的综合性实验表现出高的热情,根据实验结果总结出如表2的教学安排建议。

6 教学效果与反馈

该综合化学实验涉及高分子合成、凝胶纤维材料的表征及应用的相关知识,通过本次实验教

学,学生不仅学习了高分子合成的知识,也学会了纤维性能的调控方法和表征手段;对高分子链的“柔顺性”“取向态”“高弹性”“粘弹性”等基本概念有了更深的认识。第一轮实验之前,学生感觉难度较大,无从下手,指导老师在实验开始前分享相关实验的报告模板、结题报告和发表的论文,帮助学生树立信心。实验过程中由于涉及仪器的使用,例如万用拉力机以及显微镜等,教师现场指导学生一步步的操作,并取得了较好的效果。第二轮实验,我们采取课题组从事相关工作的研究生展示自己的水凝胶人造蛛丝实验样品和成果,使学生在实验前对整体实验结果有宏观认识,提升大家的兴趣。第二轮实验学生整体感觉实验时间紧凑,虽然体会了蜘蛛丝从合成到表征的全过程,但由于时间有限,制备的样品数目偏少,因此实验数据梯度不明显,学生整体感觉难以得出有效的水凝胶配比与力学和电学的构效关系。因此后期可能考虑延长实验时间,并在过程中先进行一次力学与电学数据处理,并筛选条件进行第二组实验,采取边实验边进行数据处理的形式,进行相应的反馈,指导下一步导电人造蛛丝的结构设计。该综合实验最终制备的导电凝胶样品呈现不同的性能,并通过宏观样品的展示,大大激发了学生的学习兴趣和对高分子粘弹性、高分子电传导等知识的直观理解。经过两年的教学实践,学生普遍感受到人造蛛丝合成各个环节中的可操作性与可探索性,培养了对高分子新型材料的浓厚兴趣并学习用理论指导实

表2 教学环节的具体内容及安排

Table 2 Specific content and arrangement of teaching activities

教学环节	时间安排	具体内容
课前预习	课前1~2周	要求学生阅读水凝胶纤维的相关文献资料,理解自由基聚合合成水凝胶的反应机理,参考写出本实验中的化学反应方程式 ^[8] ,了解纤维常用的纺丝方法。查阅文献了解机械性能测试方法、抗水性测试原理、粘附性测试机理和离子导电性能原理。
课堂教学(10 h)	1.0 h	教师深入介绍自由基聚合机理以及水凝胶合成的化学反应机制,分析合成中可能遇到的问题,帮助学生认识分子结构与性能的关系;针对所阅读文献提出思考题,检查学生的预习效果;讲解具体实验过程中的注意事项。
	3.0 h	学生根据预习和教师讲解,完成水凝胶的制备;然后通过干法纺丝法将块状水凝胶拉成纤维,同时测定水凝胶的纺丝性能。
	3.0 h	学生根据预习和教师讲解,完成纤维直径的测定及其力学性能的测试,并学会计算纤维的拉伸强度、断裂伸长率及韧性等数据。
	3.0 h	学生根据预习和教师讲解,完成纤维粘附性能、抗水性能和导电性能的测试,并学会其各项性能的评价方法。
课后复习	课后一周内	实验完成后第2~3天教师将纤维的力学性能、粘附性能、抗水性能和导电性能的测试结果反馈给学生;学生对测试结果进行数据处理,并进行相关的分析和总结,完成实验报告和思考题。

验,用实验佐证理论,为将来的科研生活做准备。根据以上实验反馈,建议在学生掌握了基本的有机化学、物理化学、高分子化学、高分子物理等专业基础课的基础上开设实验性选修课,进一步筛选有兴趣的同学进行进一步的大学生创新实验并以学生为主体,撰写相关研究性论文,进一步提升学生对科研的兴趣。

7 结束语

本实验将科研前沿研究成果引入到实验教学中,在教学内容上融合研究领域的前沿热点内容,积极引导學生进行自主思考,锻炼自主设计实验的综合能力。实验内容涉及到水凝胶纤维材料的合成方法、结构的表征、性能的研究、材料的应用等。“高强韧离子导电水凝胶纤维的制备与性能研究”综合化学实验的开展,强化了学生有机化学、无机化学、高分子化学、分析化学等理论课程知识的学习,培养了学生科学研究的素养和实验动手能力,提高了学生的实验设计能力、创新能力和综合素质。

参考文献

- 1 谢一凡,刘慧中,杨若林,蔡玉兴,金玉杰,李宁. 咖啡因提取的综合性实验教学. 化学教育(中英文), **2019**, 40(12), 40–43.
- 2 何超,杨昌跃,周天楠,邓莎. 原位交联法制备聚丙烯酸钠改性聚醚砜吸附小球实验设计. 实验技术与管理, **2019**, 36(9), 60–64.
- 3 彭钢,张少华,赖华,李玉林. 以应用和创新能力培养为核心,构建有特色的地方师范院校高分子实验教学体系. 高分子通报, **2016**, (11), 92–96.
- 4 张云飞,孙富昌,郭明明,杜飞鹏,郭庆中,李亮,鄢国平. 聚乙烯醇导电水凝胶制备的综合实验设计. 高分子通报, **2021**, (4), 58–64.
- 5 孙璐璐,万雨卓,高明星,肖明月,李相元,冯岸超,张立群. 面向可持续发展的高分子科学教学实验设计:含席夫碱型动态共价键的可修复热固性材料的制备与表征. 高分子通报, **2023**, (4), 521–528.
- 6 张昊翔,赵之翰,金永成,牛志强,田金磊. 高效吸水性凝胶的制备——推荐一个综合化学实验. 大学化学, **2024**, 39, 1–8.
- 7 于莹,陶磊,许华平. 全新设计的现代高分子化学实验课程建设. 大学化学, **2015**, 30(3), 9–13.
- 8 Zhao, W. Q.; Shao, F.; Sun, F. Q.; Su, Z. H.; Liu, S. Y.; Zhang, T.; Zhu, M. F.; Liu, Z. F.; Zhou, X. Neuron-inspired sticky artificial spider silk for signal transmission. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(32), e2300876.
- 9 孔霞,宋浩冉,宋佳音,管宗上,郭宗庆,路广. 多维感知柔性电子皮肤的发展现状. 材料导报, **2022**, 36(11), 194–204.
- 10 Zhu, M. J.; Wang, H. M.; Li, S.; Liang, X. P.; Zhang, M. C.; Dai, X. C.; Zhang, Y. Y. Flexible electrodes for *in vivo* and *in vitro* electrophysiological signal recording. *Adv. Healthc. Mater.*, **2021**, 10(17), e2100646.
- 11 Chen, H. T.; DeJace, L.; Lacour, S. P. Electronic skins for healthcare monitoring and smart prostheses. *Annu. Rev. Control Robot. Auton. Syst.*, **2021**, 4, 629–650.
- 12 Zhang, Y. S.; Khademhosseini, A. Advances in engineering hydrogels. *Science*, **2017**, 356(6337), eaaf3627.
- 13 Correa, S.; Grosskopf, A. K.; Lopez Hernandez, H.; Chan, D.; Yu, A. C.; Stapleton, L. M.; Appel, E. A. Translational applications of hydrogels. *Chem. Rev.*, **2021**, 121(18), 11385–11457.
- 14 Mondal, S.; Das, S.; Nandi, A. K. A review on recent advances in polymer and peptide hydrogels. *Soft Matter*, **2020**, 16(6), 1404–1454.