

高效吸水性凝胶的制备——推荐一个综合化学实验

张昊翔, 赵之翰, 金永成, 牛志强, 田金磊*

南开大学化学学院, 天津 300071

摘要: 吸水性水凝胶是当今科研热点之一。水凝胶是一种高分子化合物, 具有出色的吸水能力和保水能力, 常用于医疗、卫生、农业、环保等领域, 如制作敷料、尿不湿、保湿剂、植物栽培基质等。本实验以丙烯酸和丙烯酰胺为单体, 通过光引发自由基聚合制备了一种新型高效水凝胶毛巾, 其具有易折叠、可剪裁的优秀力学性质, 也有传统水凝胶的高吸水性能。同时结合扫描电镜表征, 可以让学生在制备实验的同时学习仪器分析相关操作, 适用于本科综合化学实验。本实验同时借助染料吸附实验, 制成五彩缤纷的透明水凝胶, 具有极高的观赏性, 生动有趣, 更能激发学生对化学的兴趣与热爱。

关键词: 高效水凝胶; 高分子材料; 吸水性能; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis of an Efficient Absorbent Gel: A Recommended Comprehensive Chemistry Experiment

Haoxiang Zhang, Zhihan Zhao, Yongchen Jin, Zhiqiang Niu, Jinlei Tian *

College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: Absorbent hydrogel is currently a focal point in scientific research due to its excellent water absorption and retention properties. It is widely utilized in various fields such as medical, hygiene, agriculture, and environmental protection for applications including dressings, diapers, moisturizers, and plant cultivation substrates. This experiment employs acrylic acid and acrylamide as monomers to prepare an innovative hydrogel towel *via* photo-initiated free radical polymerization. The resulting hydrogel towel exhibits superior mechanical properties, including easy folding and cutting, along with traditional hydrogel's high water absorbency. Additionally, the experiment incorporates scanning electron microscopy for characterization, providing students with practical experience in instrumental analysis relevant to undergraduate comprehensive chemical laboratories. Furthermore, the creation of vibrant, colorful transparent hydrogels through dye adsorption experiments not only enhances the visual appeal of the project but also serves to ignite students' interest and passion for chemistry.

Key Words: High-efficiency hydrogel; Polymer material; Water absorption property; Comprehensive chemistry experiment

1 引言

水凝胶是一类极为亲水的三维网络结构凝胶, 它在水中迅速溶胀并在此溶胀状态可以保持大量体积的水而不溶解^[1]。它们通常是“果冻状”的固体, 具有弹性, 在我们的日常生活中很常见, 如婴

收稿: 2024-01-30; 录用: 2024-04-15; 网络发表: 2024-05-23

*通讯作者, Email: tiant@nankai.edu.cn

基金资助: 天津市普通高等学校本科教学改革与质量建设研究计划项目(B231005524)

儿尿布、软性隐形眼镜、固体空气清新剂和果冻状食品等。传统的水凝胶由于其刺激响应性和优良的生物相容性，在组织工程、药物传递和其他生物医学领域已经得到了重要的应用。水凝胶最常见也最为大众熟知的性质无疑是它高效的吸水性和保水性。本实验基于近年来相关研究成果，简化其实验步骤，制备了毛巾状、海绵状、水晶状等不同形态的吸水性凝胶，并进行相关性能测试；利用其极佳的吸水特性，体系中引入颜色各异的染料制成五颜六色的水凝胶，极大提高了实验的观赏性。通过该实验学生可以进一步了解当代化学前沿，激发对于化学的热爱以及进一步探索的热情。

2 实验部分

2.1 实验目的

- (1) 学习高分子吸水性凝胶的结构、交联及其作用机理；
- (2) 学习高分子多孔水凝胶的制备方法及其相关表征；
- (3) 掌握定性与定量的评价水溶胶的吸水能力的方法；

2.2 实验原理

能够吸收水相液体(包括血液)的物质在整个人类历史过程中一直在使用。常见的吸收性材料包括毛巾(由天然或合成纤维编织而成)以及纸巾、餐巾纸或纸垫子。这些材料通常具有多孔结构，通过毛细管作用帮助吸水。海绵或纤维垫是其他类型的多孔材料，通常用于家庭或实验室吸收溢出的液体。吸水剂也可用于医疗保健领域(例如，用纱布制成的伤口敷料擦拭血液)和农业领域。最近，系列新型多孔材料可应用于吸水剂领域，如气凝胶、干凝胶和纳米纤维垫等。理想的吸水剂在干燥状态和充满液体时都应具有较高的液体吸收能力、快速的吸收速率和良好的机械性能(需要坚固，但灵活)。为了吸收水相液体，该材料还必须具有亲水性。

高吸水性材料种类很多，但一般都具备以下三个特点：1) 含亲水基团，2) 具有适当交联度，吸水后膨胀，3) 具有立体网络结构，限制水分子运动^[2]。水凝胶具有由共价键交织形成的立体三维网络结构，并含有大量的亲水基团或亲水区域。水凝胶的网状结构对水具有很好的亲和力，由于聚合物链彼此之间形成许多的化学或物理键使水凝胶不能在水中溶解；而当水分子与水凝胶内部的亲水基团相互作用时，会导致水凝胶不断溶胀，从而形成柔软且湿润的凝胶状物质^[3]。

溶胀作用是指干的弹性凝胶吸收液体并使自身体积膨胀的作用，其吸水机理主要体现在微观层面。以尿不湿为例，其主要成分是聚丙烯酸钠，为一种高分子材料。高分子的主链上分布着大量羧酸根离子。在干燥的条件下，羧酸根周围有钠离子与之维持电荷平衡，但是一旦它与水接触，钠离子会随水溢出，剩下的孤立的羧酸根之间会产生电荷排斥，从而使整个高分子结构扩张，吸纳大量水分进入，达到吸水的目的^[4]。

近年来，研究人员已经寻求将凝胶整合到纤维上(例如，通过用凝胶珠涂层纤维)^[5-7]，以实现布状的灵活性和高吸收能力的结合。然而，由于合成，这些研究尚未转化为商业上可行的吸水剂。与此同时，研究人员也试图将孔隙引入水凝胶中。最常见的策略是泡沫模板，将单体溶液形成泡沫，然后围绕泡沫中的气泡进行聚合。当这种多孔凝胶被环境干燥或冻干时，可以获得干燥的多孔固体。然而，这些都是脆性固体，而且通常是以较小的尺寸制备的(它们的最大尺寸通常是几毫米)。同样的限制也存在于其他吸收性材料，如气凝胶、低温凝胶和纳米纤维的电纺丝垫子。总结目前最先进的技术，目前开发的吸收性材料大多并不能同时达到布或纸的便利性和耐用性。

本实验以丙烯酰胺和丙烯酸为单体在光引发剂^[8]和交联剂的作用下聚合生成富含羧酸根、酰胺键的网格状高分子，利用氢键作用产生大量亲水区域；另一方面在反应体系中加入醋酸和碳酸氢钠产生气泡，这些气泡被封锁在高分子结构中，从而得到类似海绵的多孔结构，以达到毛细作用吸水的目的。得到的产品烘干脱去水分和有机小分子之后，即可制备具有高吸水性的凝胶^[9]。

2.3 试剂与仪器

试剂：无水乙醇(分析纯，福晨(天津)化学试剂有限公司)、丙烯酸(分析纯，福晨(天津)化学试剂有

限公司)、丙烯酰胺(分析纯, 福晨(天津)化学试剂有限公司)、碳酸氢钠(分析纯, 天津渤化化学试剂有限公司)、苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酸锂盐(97%, 毕得医药)、 α,ω -二丙烯酸酯基聚乙二醇(99%, Adamas)、罗丹明B(99%, 天津市光复精细化工研究所)、吡啶黄素BS(99%, 天津麦兰伯生物技术有限公司)、甘油(98%, 商丘圣邦生物科技有限公司)

仪器: 分析天平 (FA1004, 上海上平仪器有限公司)、暗箱式紫外仪 (ZF-20D, 上海顾村电光仪器厂)、场发射扫描电镜 (JSM-7800F, 日本电子)、烘箱 (SY101BS-0, 天津市三水科学仪器有限公司)、培养皿、量筒、烧杯、7 cm \times 10 cm塑料密封袋、毛巾

2.4 实验步骤

2.4.1 不同性状水凝胶材料制备方案

(1) “毛巾状”水凝胶的制备。

配置两杯溶液, 一杯装有3.4572 g (48 mmol)丙烯酸、1.0732 g (16 mmol)丙烯酰胺、3.36 g (25%)聚乙二醇二丙烯酸酯, 3 mL乙酸, 另一杯装有0.006 g酰基磷酸锂, 0.5000 g碳酸氢钠, 4 mL水。将两杯溶液在7 cm \times 10 cm的密封塑料袋中混合, 产生大量泡沫, 玻璃板挤压并迅速放入紫外灯下以254 nm波长光照10分钟后生成毛巾状凝胶(不挤压则生成海绵状凝胶, 力学性能较差), 置于50 mL甘油和50 mL乙醇的混合溶液中作溶剂交换, 最后取出凝胶将其置于烘箱90 $^{\circ}$ C干燥4 h或静置过夜可制备干燥的“毛巾状”水凝胶(图1A)。

(2) “海绵状”水凝胶的制备

将上述配置的两杯液体直接在烧杯中混合, 产生大量泡沫。迅速置于紫外灯下光照10分钟生成“海绵状”凝胶, 置于50 mL甘油和50 mL乙醇的混合溶液中作溶剂交换, 最后取出凝胶, 最后将其置于烘箱90 $^{\circ}$ C干燥4 h或静置过夜可制备干燥的“海绵状”水凝胶(图1B)。

观察海绵状“水凝胶与毛巾状”水凝胶的区别。

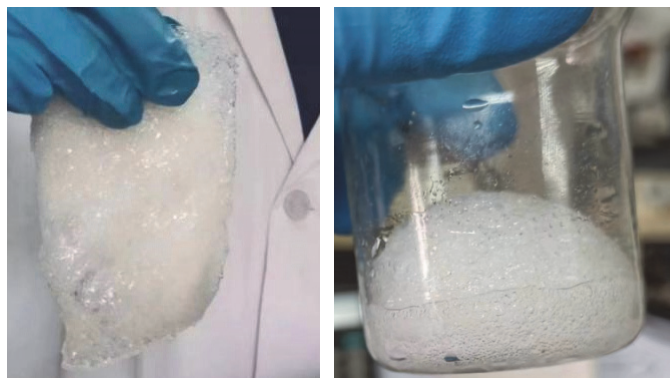


图1 A 毛巾状凝胶; B 海绵状凝胶

2.4.2 水凝胶的吸水性能测试及形貌表征

(1) 水凝胶的吸水能力的定性测试: 剪裁相同大小商用毛巾和干燥“毛巾状”水凝胶, 将两者放入等量的水中, 定性观察两者吸水能力的区别。

(2) 水凝胶的吸水能力的定量测试: 取干燥“毛巾状”水凝胶, 将其裁剪成方形, 称重并测量其体积, 将其置于水中, 测量其重量与体积随时间变化值, 并绘制不同吸水时间内质量/体积变化图和水凝胶吸水率/体积膨胀率与时间关系图。

(3) 水凝胶吸附底物拓展实验: 取若干合适大小干燥的“毛巾状”水凝胶, 将其分别置于不同组成的液体中(如水、0.1 mol·L⁻¹罗丹明B溶液、0.1 mol·L⁻¹甲基红溶液、0.1 mol·L⁻¹吡啶黄素溶液、牛奶、羊血等), 观察水凝胶对于不同液体的吸附性能及溶胀现象。

(4) 有色凝胶的制备: 取干燥的水凝胶若干小块, 分别置于 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明B、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲基红、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 吡啶黄素溶液等有色溶液的小瓶中, 静置后观察水凝胶的性状。

(5) 水凝胶微观结构的测试: 取“毛巾状”水凝胶样品做扫描电镜分析, 观察其微观结构。

3 结果与讨论

3.1 水凝胶的吸水能力的定性测试

将相同大小的“毛巾状”水凝胶与市售毛巾同时放入等量水中作对比。水凝胶毛巾快速吸水且出现溶胀现象, 并且能在长时间内持续水量吸水, 且吸水后并未出现普通水凝胶的碎裂现象, 表明制备的水凝胶具有较好的力学性能, 并且大量吸水后水凝胶中水滴并未滴落, 进而判断该水凝胶具有较好的保水性。与此对照, 普通毛巾吸水快速饱和且吸水量相对较少, 吸水后出现水滴持续快速滴落现象(见图2), 进一步证明制备的水凝胶具有更佳的吸水性和保水性。



图2 水凝胶与市售毛巾吸水能力的对比

3.2 水凝胶的吸水能力的定量测试

为更好的评价“毛巾状”水凝胶的吸水性能, 将其裁剪后置于水中, 首先观察其1 min内的吸水性能及溶胀大小, 并在吸水前后进行称重, 可以看到1 min内样品快速大量吸水膨胀(见图3)。取定量样品, 测量其重量与体积随时间变化值, 并绘制不同吸水时间内质量/体积变化图(图4A和4C)和水凝胶吸水率/体积膨胀率与时间关系图(见图4B和4D)。这些图表直观地展示了水凝胶在吸水过程中的动态变化, 从图中可看出, 样品2 min内吸水速度较为迅速, 后吸水速度较为缓慢, 当达到6 min左右, 吸水接近饱和, 此时样品的吸水量达到自身重量的十倍左右, 且溶胀后的体积接近原有体积的三倍。此结果充分展示了样品水凝胶卓越的吸水性能, 为其在多个领域的应用提供了有力支撑。

3.3 水凝胶吸附底物拓展实验

为更全面地了解“毛巾状”水凝胶在各种不同液体中的吸水性能及其溶胀现象。选取若干裁剪的干燥水凝胶样品, 分别将其置于染料溶液、牛奶以及羊血等不同组成的液体中(见图5)。实验结果显示, 水凝胶不仅能够快速吸收染料溶液, 而且染料分子被均匀地吸附在凝胶内部, 并未出现明显的颜色分层或聚集现象, 表明样品水凝胶对有色染料的良好吸附性能。牛奶作为一种含有丰富蛋白质和脂肪的液体, 对于吸附材料的性能提出了较高的要求, 然而, 样品水凝胶依然展现出了出色的吸附能力, 并且牛奶中的成分被有效地吸附在凝胶内部, 未出现明显的分离或沉淀现象。血液作为一种复杂的生物液体, 含有多种蛋白质、细胞和其他生物活性物质, 样品水凝胶不仅能够快速吸收血液, 而且还有望保留其中的生物活性物质。总之, 实验中的水凝胶毛巾在各种不同组分的液体中均能保持良好的吸附能力, 体现了其普适性, 这一结果不仅证明了水凝胶的优异性能, 也为其在更多领域的应用提供了广阔的前景。

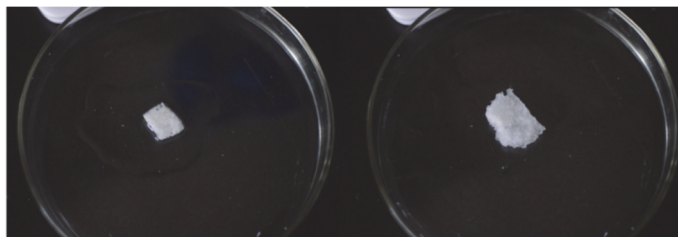


图3 1 min内“毛巾状”水凝胶吸水膨胀图片

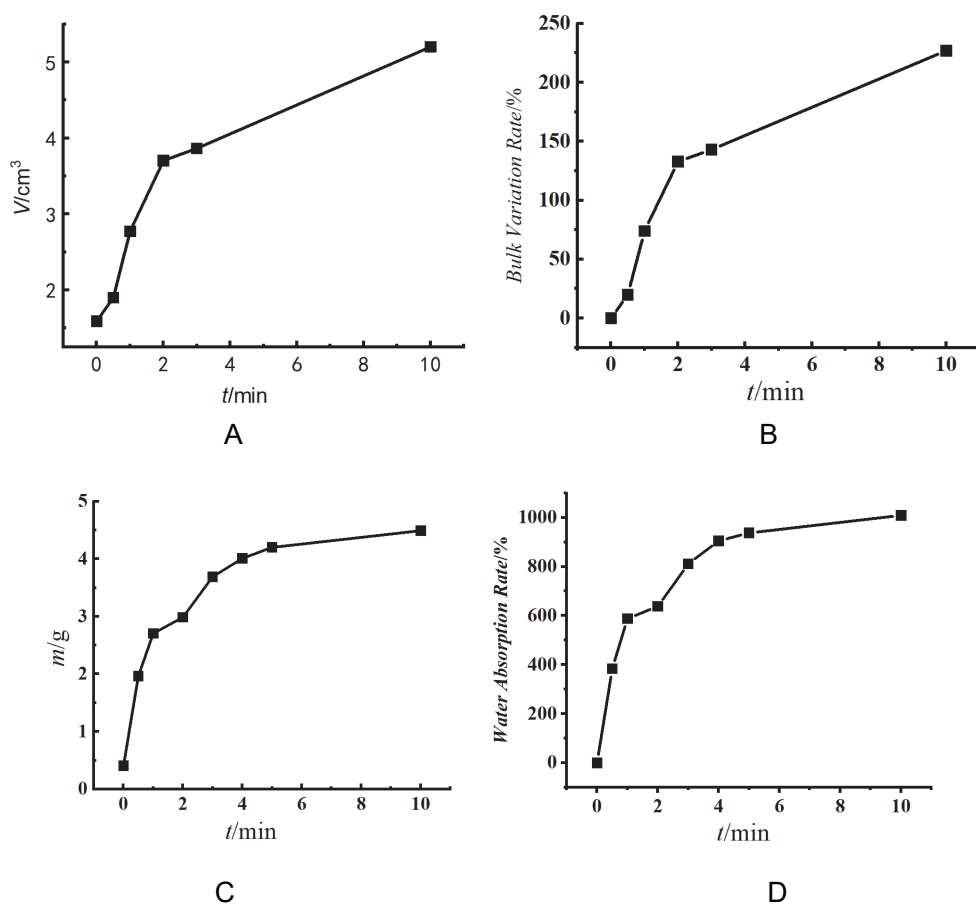


图4 A “毛巾状”水凝胶体积与时间关系图；B “毛巾状”水凝胶体积膨胀率与时间关系图；
C “毛巾状”水凝胶的质量与时间关系图；D “毛巾状”水凝胶吸水率与时间关系图

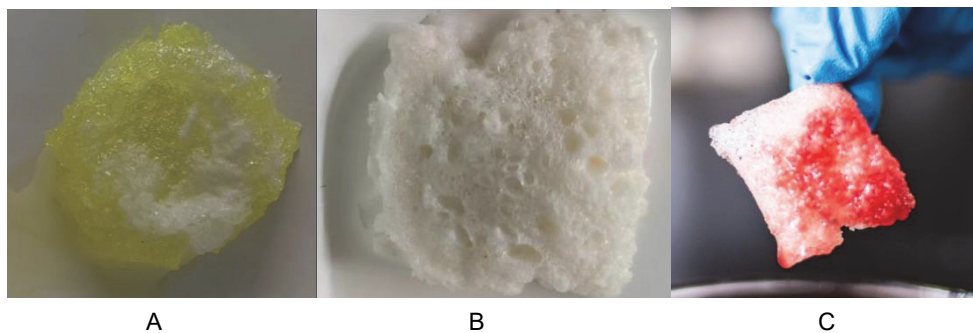


图5 A 吸附染料；B 吸附牛奶；C 吸附血液

3.4 有色凝胶的制备

为了增加实验的趣味性，取干燥的水凝胶若干块，分别置于盛有罗丹明B、甲基红、吡啶黄素溶液等染料的烧杯中。随着时间的推移，样品水凝胶逐渐吸收了溶液中的染料分子，水凝胶从原本的无色透明状态变为红色、橙色、黄色等鲜艳透明的“水晶”状有色凝胶。这些凝胶不仅颜色鲜艳，而且保持了良好的透明度和弹性，形态上与孩子们喜爱的水晶泥玩具颇为相似(见图6)。这一实验现象的产生，得益于水凝胶独特的吸附性能和结构特点，水凝胶内部具有丰富的孔隙结构，使其能够迅速吸收溶液中的水分和染料分子。同时，水凝胶的交联网络结构能够有效地固定这些色素分子，防止其在使用过程中流失或褪色。这种富有趣味性的实验方式有助于激发公众对科学的兴趣，特别是对于青少年来说，更是一种直观、生动的学习方式。通过亲手操作、观察实验现象，他们能够更加深入地理解水凝胶材料的性能和应用，并培养了科学思维和动手能力。



图6 “水晶状水凝胶”

3.5 扫描电镜表征

为探究样品水凝胶的微观结构，取一小块水凝胶样品做扫描电镜分析。从图中可以看出(见图7)，水凝胶内部存在独特的多孔结构，孔洞大小不一，相互连通，形成复杂的三维网络结构，正是这种多孔结构，赋予其高效的吸水与保水性能。当水凝胶与水或其它液体接触时，这些孔洞能够迅速吸收液体分子，并通过毛细作用将液体引导至凝胶内部深处，从而实现快速吸水的效果。另外，由于孔洞的相互连通，水凝胶能够形成较为稳定的液体储存体系，即使在外界环境发生变化时，其也能够有效地保持内部的水分，防止水分流失。

4 注意事项

- (1) 本实验所用到的丙烯酸和乙酸有一定毒性，应佩戴手套并在通风橱中进行实验。
- (2) 鉴于二氧化碳发泡结构难以维持稳定，实验过程中，可选择在酸碱溶液中和引发二氧化碳气体后，立即将溶液迅速放入紫外灯下铺匀密封并光照，或直接在紫外灯下中和密封以引发二氧化碳。此外，为了增强气泡的稳定性，可在体系中加入少量的十二烷基硫酸钠等表面活性剂。

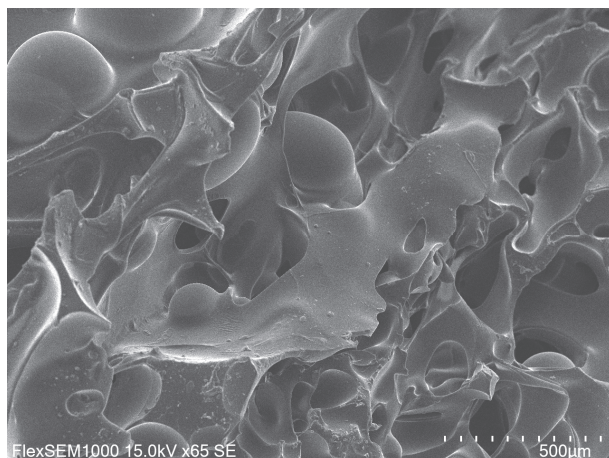


图7 样品水凝胶的扫描电镜图片

5 思考题

- (1) 吸水性凝胶的吸水机理是什么？探讨其关键的官能团及其作用。
- (2) 为保证实验的成功，实验时应注意哪些事项？
- (3) 比较水凝胶吸水和毛巾吸水的优劣性，可从吸水、脱水、重复性及其应用等角度进行比较。
- (4) 查阅一篇高分子多孔凝胶的相关文献，描述其结构以及吸水机理。

6 实验特色与创新点

- (1) 本实验聚焦吸水性水凝胶这一高分子化学的研究前沿，具有一定的新颖性和创新性。
- (2) 本实验与生活紧密相连，水凝胶毛巾能迅速吸水膨胀，甚至能吸附染料形成独特的“水晶”效果，既具有实用性又富有观赏性，能极大地激发学生对学科前沿知识的兴趣和思考。
- (3) 本实验以日常吸水材料如毛巾、尿不湿为起点，引导学生探究其科学原理，并学习制备新型水凝胶材料的方法，从而利于学生在实践中加深对科学知识的理解与应用。

7 教学安排^[10]

- (1) 学生应提前做好课前预习，查阅相关文献，深入了解吸水性凝胶的背景知识及其聚合与吸水机理。
- (2) 在教学过程中，教师应着重阐释水凝胶的吸水机理以及扫描电镜的原理和操作方法，同时，每堂课的学生人数建议控制在20至30人，以确保教学质量和学生的学习效果。
- (3) 本实验共计12学时，如表1所示。鉴于水凝胶的干燥过程需要时间，制备与表征应分别安排在两周内进行。同时，由于存在多种表征测试，建议将学生分组，并在同一时间段内安排各小组进行不同的测试，以提高实验效率。

表1 本实验学时安排

实验学时	实验内容	实验学时	实验内容
2	讲解实验内容，准备仪器设备	2	讲解实验内容，准备仪器设备
4	水凝胶材料制备	4	水凝胶材料制备
2	水凝胶的吸水能力的定性与定量测试	2	水凝胶的吸水能力的定性与定量测试
2	水凝胶吸附底物拓展实验	2	水凝胶吸附底物拓展实验
2	水凝胶的扫描电镜测试	2	水凝胶的扫描电镜测试

(4) 课后学生完成实验报告与思考题, 并对实验结果进行分析, 鼓励学生查阅相关文献并设计新的吸水性多孔凝胶, 激发学生的探究欲望。

8 结语

本综合化学实验成功制备两种形态各异的水凝胶材料, 并将其吸水能力与普通毛巾进行对比, 定性和定量地测试水凝胶吸水能力和溶胀现象; 同时, 实验还探究水凝胶材料的微观结构, 以初步揭示其吸水原理。此外, 实验进一步开展了水凝胶的吸附底物拓展实验, 通过吸附不同的染料溶液, 制作色彩缤纷的水晶状水凝胶, 既生动有趣, 又能有效激发学生的学习兴趣与热情。通过这些实践活动, 学生将能够更直观地理解水凝胶的吸水现象及其科学原理。

参 考 文 献

- [1] Bilgic, M.; Kaya, K.; Orakdogan, N.; Yagci, Y. *Eur. Polym. J.* **2022**, 167, 111062.
- [2] Choudhary, H.; Zhou, C.; Raghavan, S. *Matter* **2023**, 6, 1.
- [3] 王森康. 壳聚糖-丙烯酸吸水胶的制备及性能研究[硕士学位论文]. 广东: 华南理工大学, 2013.
- [4] Kim, S.; Lee, K.; Kim, S. *React. Funct. Polym.* **2003**, 55, 69.
- [5] Chen, W.; Yu, H.; Li, Q.; Liu, Y.; Li, J. *Soft Matter* **2011**, 7, 10360.
- [6] Wang, J. Y.; Wang, K.; Gu, X.; Luo, Y. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2016**, 2, 887.
- [7] Khan, F.; Atif, M.; Haseen, M.; Kamal, S.; Khan, M. S.; Shahid, S.; Nami, S. A. A. *J. Mater. Chem. B* **2022**, 10, 170.
- [8] 李雪纯, 孙芳. 大学化学, **2021**, 36 (6), 2007078.
- [9] Choudhary, H.; Raghavan, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 13733.
- [10] 顾瑶, 刘江晴, 刘晓亚, 罗静. 大学化学, **2023**, 38 (9), 156.