

紫外引发聚合联合原位氧化聚合制备光热响应性软体驱动水凝胶

温杰, 李赞, 胡建华, 崔兴臣, 计志娜*, 王铁强*

东北大学理学院, 沈阳 110819

摘要: 针对高等学校高分子科学实验教学项目缺乏时代创新性的现状, 提出了将两种聚合策略联用的手段, 制备具有光控响应特性的聚合物基软体驱动水凝胶材料, 并对其光热驱动行为进行表征, 以拓展学生对高分子材料在仿生智能应用领域的认知。本实验首先利用紫外引发聚合的方法制备具有温度响应特性的聚*N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)水凝胶, 并进一步联合导电聚合物的原位氧化聚合策略, 在PNIPAM水凝胶的内部原位生长具有光热效应的导电聚合物材料, 从而制备得到具有光热响应特性的软体驱动复合水凝胶材料, 并最终通过近红外光照射的方式, 探究所制备光热驱动水凝胶的智能响应驱动性能。本实验立足于当代前沿研究热点, 内容既涵盖利用基础聚合方法制备高分子材料, 又包含功能性聚合物材料的性能表征, 不仅可以夯实学生对高分子聚合方法的理解, 还可以拓展学生对功能性高分子材料研究前沿的认知, 将有利于提高学生的培养质量。

关键词: 光热响应; 软体驱动材料; 水凝胶; 紫外引发聚合; 原位氧化聚合

中图分类号: G64; O6

Preparation of Photo-thermal Responsive Soft Actuating Hydrogel Materials through Combining UV-Initiated Polymerization and *In Situ* Oxidation Polymerization

Jie Wen, Zan Li, Jianhua Hu, Xingchen Cui, Zhina Ji*, Tieqiang Wang*

College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China.

Abstract: Facing the lack of modernity and innovation in the current polymer science laboratory course during undergraduate education, this experiment proposes a new project for the preparation of photo-thermal responsive soft actuating hydrogel materials based on the combination of UV-initiated polymerization and *in situ* oxidation polymerization. The proposed experiment will first prepare thermal-responsive poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) hydrogel through UV-initiated polymerization. Then the conducting polymer with photo-thermal effect was further introduced into the PNIPAM hydrogel networks based on *in situ* oxidation polymerization to obtain composite hydrogel with photo-thermal responsive actuating features. Finally, the smart responsive actuating performance of the prepared composite actuating hydrogel was characterized through exposing the hydrogel under NIR irradiation. The proposed experiment focuses on the research hotspot of functional polymer materials, covering both the preparation of polymer materials based on basic polymerization methods and the characterization of functional polymer materials with specific features. The proposed experiment will not only consolidate students' understanding of polymer polymerization methods, but also expand students' knowledge of the research frontier of functional polymer materials. The proposed experiment possesses innovation and challenge, which is highly beneficial for improving students' ability and quality.

Key Words: Photo-thermal responsive; Soft actuating material; Hydrogel; UV-initiated polymerization; *In situ* oxidation polymerization

收稿: 2022-11-27; 录用: 2023-01-11; 网络发表: 2023-03-21

*通讯作者, Emails: jizhina@mail.neu.edu.cn (计志娜); wangtieqiang@mail.neu.edu.cn (王铁强)

基金资助: 国家自然科学基金(22075039)

1 引言

高分子科学作为当今化学领域中最具活力的学科之一,在人类社会与国民经济的发展中起到了举足轻重的作用。然而,多年以来传统高分子科学实验教学项目仅仅围绕着四大聚合方法展开,存在创新性不足、内容形式单一等问题,与当今高分子科学的发展前沿脱节。为了弥补这些不足,更好地培养出创新能力强的新时代大学生,设计和提出符合时代发展的新型实验势在必行。本实验立足于当代高分子科学前沿研究热点,将高分子科学在功能材料和仿生智能领域的应用设计为本科生教学实验,有助于学生在掌握高分子聚合方法的同时还能增加对高分子前沿应用的了解,对提高学生的培养质量起到积极作用。

软机器人是一种自由度高、连续形变性好、环境适应能力强的新型机器人,凭借着其对非结构环境的强适应性、可任意改变自身形状和尺寸等优势,在军事探测、极限救援、生物医疗等领域具有广泛的应用前景^[1]。软体驱动材料是一类广泛应用于软机器人中的柔性材料,它们通常具有灵活性高、可承受大应变、具有功能应激性等特点^[2],主要包括形状记忆合金^[3]、电活性聚合物^[4]、流体物质^[5]、智能水凝胶^[6]等几类材料。其中智能水凝胶软体驱动材料凭借着其在智能驱动方面特殊而优良的性能,逐渐成为学术界研究的热点。智能水凝胶是一种由物理或化学交联手段聚合成、由交联亲水网络和高水分组成的仿生功能材料^[2],它可以像生物体一样感知温度^[7]、光^[8]、化学^[9]或磁^[10]等外部能量场的微小刺激并伴随宏观可逆的体积相变。因此,智能水凝胶作为一种固体和液体的结合材料,在力学性能和对外界刺激的响应等方面都具有其独特的优势^[11]。其中,聚*N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是一种基于刺激响应性聚合物的智能水凝胶材料,在较低的临界相变温度(LCST)附近具有独特的温度响应特性^[12]。本项目依托于现有的科研成果,设计了具有光热响应特性的基于PNIPAM智能水凝胶的复合软体驱动材料,并通过近红外光照射的方式探究其智能响应驱动性能。

本实验将紫外引发聚合和原位氧化聚合两种聚合方法联合使用,制备具有光热响应特性的软体驱动水凝胶材料。实验过程从基础的聚合方法入手,先后两步合成水凝胶材料;接着再对制备的功能材料进行一系列表征,探索材料的不同功能特性;最后可以根据自己的兴趣,设计出不同形状的材料,并进行智能响应驱动性能展示。本实验虽然是由最新的科研成果转化而来,但是材料的制备方法简单易理解、表征方法基础易掌握,具有创新性、基础性、趣味性等一系列特点,与当今时代本科生实验教学目标高度契合。实验经过反复验证,重现性高,时长适宜,可以作为高年级本科生的高分子科学基础教学实验。

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 PNIPAM凝胶的合成原理及热响应性能

如图1所示,在凝胶主体合成中,*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为单体,2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(光引发剂2959)为引发剂,少量*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂。将上述药品用去离子水溶解,向溶液中通入氮气,于365 nm、2 W·cm⁻²的紫外光照射下发生聚合反应,合成PNIPAM水凝胶。

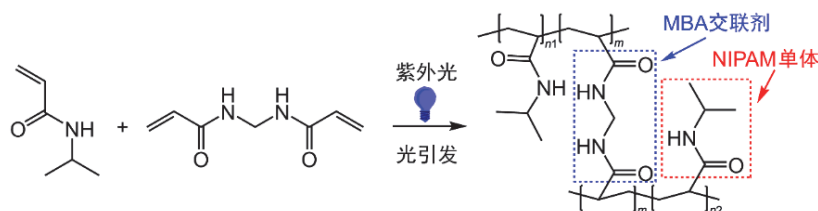


图1 PNIPAM合成示意图

由于PNIPAM组成的聚合物网络中既有亲水基团酰胺基又有疏水基团异丙基,所以PNIPAM水凝胶可以表现出亲水性与疏水性。如图2所示,当温度低于其临界相变温度(LCST)时,低温有利于水分子与酰胺基之间氢键的形成,凝胶体现亲水性,水会保持在材料内部从而撑起材料结构,因此宏观来看PNIPAM水凝胶能够在低温下呈现出吸水溶胀、体积增大的现象。当温度高于临界相变温度(LCST)时,高温不利于氢键的形成,此时水分子和酰胺基之间的氢键逐渐被破坏,疏水基团异丙基使凝胶体现疏水性,材料内的水会脱离材料,因此PNIPAM水凝胶在高温条件下呈现排水收缩、体积减小的现象。

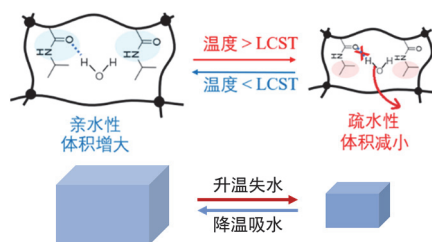


图2 PNIPAM热响应示意图

2.1.2 聚苯胺(PANI)合成原理及其光热性能

聚苯胺(PANI)的化学合成一般在酸性水溶液中进行,利用氧化剂(本实验用过硫酸铵(APS))引发苯胺的氧化聚合。酸是影响苯胺氧化聚合的重要因素,它主要起两方面作用:提供反应介质所需要的pH;以掺杂剂的形式进入聚苯胺骨架,赋予其一定的导电性能。具体反应机理如图3所示。

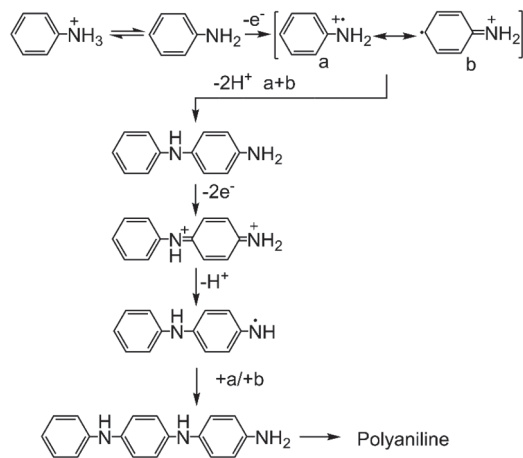


图3 PANI合成机理示意图

聚苯胺还具有一定的光热性能,在近红外光照射下有良好的吸收,是很好的光热材料,本实验制备的混合材料主要是利用其中聚苯胺的光热性能达成光热驱动性能。

2.1.3 PNIPAM-PANI复合水凝胶的制备及其光热驱动原理

以NIPAM为单体,光引发剂2959为引发剂,少量MBA为交联剂制备得到PNIPAM水凝胶。PNIPAM水凝胶经干燥后浸泡于苯胺溶液中,再向其中加入过硫酸铵溶液,从而使苯胺在PNIPAM凝胶内部发生聚合,得到在PNIPAM内部掺杂PANI的复合水凝胶。

由于PANI具有光热性能,在近红外光照射下凝胶内的PANI会产生热量,当凝胶温度高于凝胶的临界相变温度(LCST)时,凝胶会表现疏水性,凝胶内部水分从材料内脱离,凝胶收缩产生形变,如图4所示。故制备得到的复合水凝胶在吸水后会在近红外光的照射下发生形变,拥有光热驱动性能。

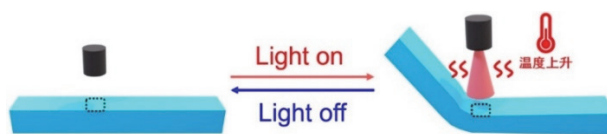


图4 PNIPAM-PANI光热响应示意图

2.2 试剂或材料

实验中所使用的主要试剂如表1所示。

表1 实验中所使用的主要试剂

名称	规格	制造商
过氧二硫酸铵(APS)	分析纯 $\geq 98\%$	阿法埃莎(天津)化学有限公司
苯胺(ANI)	分析纯 $\geq 99.5\%$	萨斯化学技术(上海)有限公司
<i>N,N'</i> -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)	分析纯 $\geq 99\%$	萨斯化学技术(上海)有限公司
<i>N</i> -异丙基丙烯酰胺(NIPAM)	分析纯 $\geq 98\%$	梯希爱(上海)化成工业发展有限公司
2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(光引发剂2959)	分析纯 $\geq 99\%$	梯希爱(上海)化成工业发展有限公司

盐酸(浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 实验用水均为去离子水。

30 mL样品瓶若干, 石英片2片(规格: $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 1\text{ mm}$), 硅橡胶模具1片(规格: $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 1\text{ mm}$), 1 mL注射器。

2.3 仪器和表征方法

实验中所使用的主要仪器如表2所示。

表2 实验中所使用的主要仪器

名称	型号	制造商
紫外-可见光谱仪	Maya2000pro	蔚海光学仪器(上海)有限公司
真空干燥箱	DZ-1A	天津市泰斯特仪器有限公司
傅立叶变换红外吸收光谱仪	VERTEX70	德国布鲁克仪器公司
扫描电子显微镜(SEM)	SU8010	日本日立公司
电子天平	AUY120	岛津国际贸易(上海)有限公司

近红外激光发射器(波长 808 nm , 功率密度 $0\text{--}3\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), 高压氮气瓶, 双排管(定制), 超声波清洗机, 防爆冰箱($4\text{ }^{\circ}\text{C}$), 移液器。

2.4 实验步骤

2.4.1 实验一 温度响应性水凝胶(PNIPAM)的制备(3学时)

(1) 用分析天平分别称量 226 mg NIPAM、 2 mg 光引发剂2959、 2 mg MBA, 并依次转移到具塞试管中, 加入 1 mL 去离子水, 在室温下剧烈搅拌(或超声)使固体溶解, 形成澄清透明的溶液。

(2) 向含有NIPAM单体的溶液中通入氮气, 鼓泡 15 min , 以去除溶液中的空气(主要目的是除去瓶中和溶液中的氧气, 降低氧气对自由基聚合的阻聚作用)。

(3) 将含有NIPAM单体的水溶液注入硅橡胶和石英片组成的片状模具中, 并用 365 nm 、 $2\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的紫外光照射 30 min , 引发单体的聚合和交联, 形成膜状的水凝胶样品。

(4) 将获得的凝胶样品从模具中取出, 并交替置于室温和高温的去离子水中, 循环若干次, 利用凝胶自身的温度响应性除去凝胶内未反应的单体、引发剂和交联剂。将洗净后的凝胶样品置于真空

干燥箱中除水30 min, 获得干燥多孔的凝胶膜(方便苯胺进入并进行聚合)用于下一步实验。

2.4.2 实验二 光热响应性复合水凝胶(PNIPAM-PANI)的制备(2学时)

(1) 配制苯胺的盐酸溶液。移取92 μL 苯胺, 加入到5 mL盐酸溶液(浓度为1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 常温条件下超声溶解, 获得浓度为0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯胺溶液。

(2) 配制过硫酸铵的盐酸溶液。称量228 mg过硫酸铵粉末加入5 mL盐酸溶液(浓度为1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中, 超声溶解, 获得浓度为0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的APS溶液, 将其置于冰箱(4 $^{\circ}\text{C}$)中冷藏备用。

(3) 将真空干燥的凝胶膜放入0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯胺溶液中浸泡20 min, 使其充分吸收苯胺单体; 再将预冷的APS溶液全部加入到苯胺溶液中引发苯胺盐酸盐发生氧化聚合, 将样品瓶置于4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中反应12 h后, 取出样品。(低温环境可避免聚合速度过快而引起的分子量分布不均匀)

2.4.3 实验三 光热响应性复合水凝胶及其器件的性能测试与表征(3学时)

(1) 将水凝胶产物交替置于室温和高温的去离子水中, 循环若干次以除去未反应的单体和氧化剂。

(2) 将产物水凝胶裁剪为特定形状, 放入去离子水中, 即可得到具有近红外光热响应行为的水凝胶致动器件。使用红外光灯局部照射产物水凝胶致动器件, 观察其光热响应性能。

(3) PNIPAM和PNIPAM-PANI的红外光谱测试(选做): 根据实验室所配备仪器的操作方法要求, 分别测量PNIPAM和PNIPAM-PANI水凝胶样品的红外光谱。

3 结果与讨论

3.1 PNIPAM和PNIPAM-PANI的光热响应性分析

如图5所示, 两种材料在低于LCST条件下的体积要明显大于高于LCST条件下的体积。因为PNIPAM既有亲水基团酰胺基又有疏水基团异丙基, 所以在LCST附近具有独特的温度响应特性, 通过温度的改变控制凝胶的吸水与排水, 进而控制凝胶体积的变化。因此, 两种材料的体积在LCST附近随温度的变化而变化说明PNIPAM的成功合成。

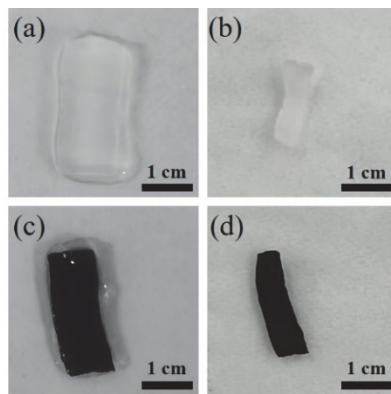


图5 两种材料在低于和高于LCST条件下的照片

(a) PNIPAM在低于LCST条件下; (b) PNIPAM在高于LCST条件下;

(c) PNIPAM-PANI在低于LCST条件下; (d) PNIPAM-PANI在高于LCST条件下

通过对比两种材料的颜色可以发现, PNIPAM-PANI的颜色要深于PNIPAM的颜色。由于PANI是一种典型的吸光材料, 在PANI聚合后, PNIPAM-PANI复合材料的颜色加深, 透光性与纯PNIPAM相比进一步降低, 说明复合材料具有更好的吸光能力, 同时也能证明PANI和PNIPAM的成功复合。由于材料的吸光能力与其光热响应性有关, 因此与PNIPAM相比, PNIPAM-PANI具有更好的光热响应性。

3.2 三种材料的红外光谱

如图6所示, 我们分别对PANI、PNIPAM和PNIPAM-PANI进行了红外光谱表征。结果显示, PNIPAM-PANI的红外谱图中同时具备PANI和PNIPAM样品红外谱图的特征峰位。

其中在PNIPAM-PANI红外谱图中, 在波数为2972、2909和2879 cm^{-1} 处分别对应甲基C—H的伸缩振动峰; 在1651和1552 cm^{-1} 处分别对应酰胺I特征峰和酰胺II特征峰; 1651 cm^{-1} 对应酰胺中C=O峰位, 1552 cm^{-1} 对应—NH—峰位, 这些峰位证明在PNIPAM-PANI中有PNIPAM存在。

在1610和1485 cm^{-1} 处的峰位分别对应聚苯胺中的醌环和苯环结构; 1332 cm^{-1} 处的峰位为芳香胺中C—N吸收峰; 1132 cm^{-1} 处为苯环的面内特征峰; 882 cm^{-1} 处为苯环的面外特征吸收峰; 834 cm^{-1} 为二取代苯环的面外弯曲振动; 501 cm^{-1} 为芳环的弯曲振动。以上峰位证明PNIPAM-PANI中有PANI存在。

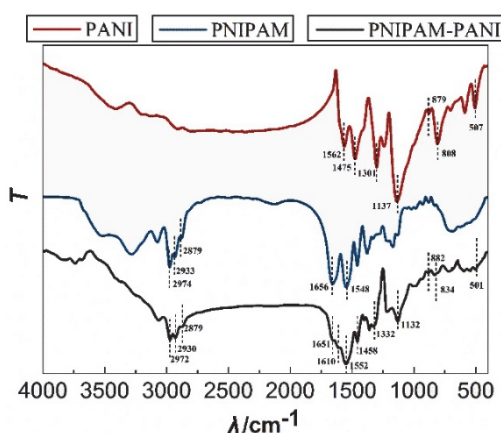


图6 PNIPAM, PANI和PNIPAM-PANI的红外光谱

电子版为彩图

3.3 溶胀比结果分析

溶胀比 $q = (\text{湿凝胶重量} - \text{干凝胶重量}) / \text{干凝胶重量}$, 溶胀比变小, 说明材料内的水分逐渐减少。如图7所示, 由于PNIPAM是一种温敏材料, 当温度低于35 $^{\circ}\text{C}$ 时, 材料的溶胀比随着温度的提升呈现下降趋势。这是因为随着温度的提升, PNIPAM聚合物中酰胺基和水分子之间的氢键逐渐被破坏, 材料由最初的亲水性逐渐变为疏水性, 因此在35 $^{\circ}\text{C}$ 以下时, 其溶胀比和温度呈负相关。而当温度高于35 $^{\circ}\text{C}$ 后, 该疏水性转变达到峰值, 体相材料不再继续脱水, 溶胀比保持平衡。除此之外, 在低温环境中, PNIPAM-PANI的溶胀比略低于PNIPAM的溶胀比, 说明在复合PANI后, PNIPAM材料的含水量降低。这是因为PANI是一种不溶不熔的疏水材料, 它的引入会导致复合材料的亲水性变差, 因此吸水能力略有降低, 该现象也侧面印证了PANI和PNIPAM的成功复合。

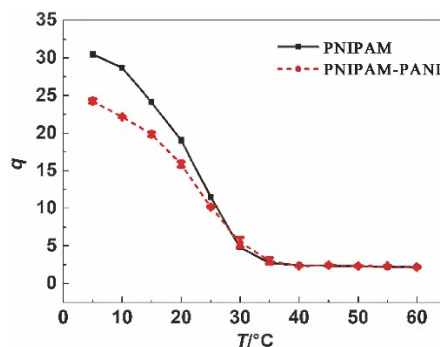


图7 PNIPAM和PNIPAM-PANI的溶胀比

3.4 两种材料的SEM数据分析

PNIPAM和PNIPAM-PANI的SEM表征结果如图8所示,可见PNIPAM和PNIPAM-PANI的内部有大量的不规则孔洞,有利于水分子的进入和迁出。PNIPAM表面比较光滑,而PNIPAM-PANI表面分布了大量的PANI,表明苯胺在PNIPAM内部成功聚合,且很好地附着在PNIPAM上。

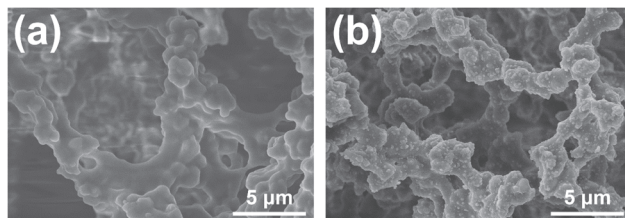


图8 PNIPAM (a)和PNIPAM-PANI (b)的SEM照片

3.5 PNIPAM-PANI的光热驱动分析

图9为PNIPAM-PANI在不同功率近红外光照射下的照片,从图9a到图9f近红外光照射的功率逐渐增大,PNIPAM-PANI弯曲的角度也逐渐增大。由于PANI具有光热性能,在近红外光照射下凝胶内的PANI会产生热量,随着近红外光功率的增加,表现出疏水性的凝胶所占比例逐渐增大。因此在宏观上表现为:随着近红外光照射功率的变大,材料的局部收缩逐渐变大,从而导致材料的弯曲形变角度也逐渐变大,说明PNIPAM-PANI具有良好的光热驱动性能。

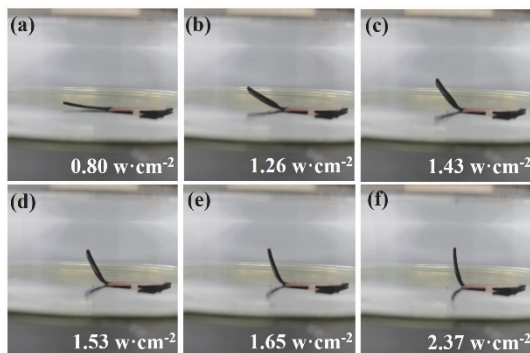


图9 PNIPAM-PANI在不同功率近红外光照射下的照片

4 结语

本实验分别选择具有温度响应性的PNIPAM水凝胶和具有光热效应的PANI导电聚合物,通过联合PNIPAM的紫外引发聚合和PANI的原位氧化聚合的策略,设计制备了具有光热响应驱动性能的PNIPAM-PANI复合驱动水凝胶材料。进一步,通过系统测试不同功率红外光照下复合驱动水凝胶材料运动行为的差异性,对驱动水凝胶的光热响应性驱动性能进行系统的研究,从而深入了解聚合物基软体驱动材料的工作原理及设计思路。本实验通过选取当今高分子材料科学的研究热点,一方面可以夯实学生对高分子聚合方法等基础知识的理解,另一方面可以拓宽学生对当今高分子材料在智能仿生应用领域的视野,同时还可以引导学生独立思考,锻炼学生的创新能力,有利于提高学生的培养质量。

5 创新性/特点/特色声明

- (1) 关注软体驱动材料这一高分子科学研究的前沿热点,具有一定的创新性;
- (2) 设计紫外引发聚合与原位氧化聚合的联合制备策略,具有一定的高阶性;

(3) 系统研究红外光照下水凝胶的光热响应性驱动行为, 具有一定的挑战度。

参 考 文 献

- [1] 张坤. 仿生水凝胶软体机器人设计及其致动机理研究[硕士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2020.
- [2] Le, X. X.; Lu, W.; Zhang, J. W.; Chen, T. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801584.
- [3] Copaci, D.; Blanco, D.; Moreno, L. E. *Actuators* **2019**, *8*, 63.
- [4] Hodgins, M.; Rizzello, G.; Naso, D.; York, A.; Seelecke, S. *Smart Mater. Struct.* **2014**, *23*, 104006.
- [5] Merhebi, S.; Mayyas, M.; Abbasi, R.; Christoe, M. J.; Han, J.; Tang, J.; Rahim, M. A.; Yang, J.; Tan, T. T.; Chu, D.; *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 20119.
- [6] Deng, Z. X.; Yu, R.; Guo, B. L. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 2092.
- [7] Wang, Z. W.; Zhou, H. W.; Chen, W. X.; Li, Q. Z.; Yan, B.; Jin, X. L.; Ma, A. J.; Liu, H. B.; Zhao, W. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 14045.
- [8] Peng, X.; Liu, T. Q.; Jiao, C.; Wu, Y. Q.; Chen, N.; Wang, H. L. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 7997.
- [9] Shang, J. J.; Theato, P. *Soft Matter* **2018**, *14*, 8401.
- [10] Dai, C. F.; Khoruzhenko, O.; Zhang, C. Q.; Zhu, Q. L.; Jiao, D. J.; Du, M.; Breu, J.; Zhao, P.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207272.
- [11] 李佳奇. 液态金属温敏水凝胶软体机器人的致动机理研究[硕士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2020.
- [12] Tang, L.; Wang, L.; Yang, X.; Feng, Y. Y.; Li, Y.; Feng, W. *Prog. Mater. Sci.* **2021**, *115*, 100702.