

# 聚异丙基丙烯酰胺 / 明胶热致变色水凝胶的制备及在智能窗的应用

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.1013

张垚勋 赖智强 经鑫

湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

**摘要:**以异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 和明胶 (gelatin) 为基体原料, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA) 为交联剂, 采用光引发聚合和盐析效应有机结合制备聚异丙基丙烯酰胺 / 明胶 (PNIPAM/ Gelatin) 热致变色水凝胶。采用扫描电子显微镜 (SEM)、拉伸试验机、电化学工作站和紫外分光光度计等手段对制备的变色水凝胶的力学性能、电导率和变色行为进行分析。结果表明: 随着 NIPAM 含量的减少, 水凝胶力学性能先上升后下降; 水凝胶透明度随温度会发生明显的变化, 当温度上升时, 水凝胶透明度下降, 当温度下降时, 水凝胶透明度提升。PNIPAM/ Gelatin 热致变色水凝胶在智能窗领域具有很好的应用前景。

**关键词:** 异丙基丙烯酰胺; 明胶; 水凝胶; 力学性能; 电导率; 透明度; 热致变色智能窗

**中图分类号:** TQ427.2<sup>+</sup>6; TB484.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2025)01-0106-07

**引文格式:** 张垚勋, 赖智强, 经鑫. 聚异丙基丙烯酰胺 / 明胶热致变色水凝胶的制备及在智能窗的应用 [J]. 包装学报, 2025, 17(1): 106-112.

在当前全球能源匮乏的背景下, 降低能源消耗、实现可持续发展已经成为全球共识<sup>[1]</sup>。在众多的能源消耗中, 建筑能耗占比较大, 其中, 供暖和制冷导致的能耗约占建筑总能耗的 65%<sup>[2]</sup>。在当代建筑学实践中, 广泛采纳大型窗户设计以实现自然光的最大化利用, 进而满足日常照明及室内供暖需求<sup>[3]</sup>。然而, 大型窗户在夏季时会使室内温度增加, 从而增大了制冷能耗。为进一步降低建筑能耗, 智能窗引起了人类的广泛关注。智能窗能够根据外界刺激在不同透明度间动态切换, 实现对入射光强度的动态调节, 有望降低建筑能耗。目前, 智能窗按照其

工作原理可以分为电致变色、机械致变色、光致变色和热致变色等。电致变色智能窗的调节依赖电力, 这增加了能源消耗<sup>[4]</sup>; 机械致变色智能窗需要在外力作用下改变材料结构, 以实现颜色变化, 调节入射光强度<sup>[5]</sup>, 其开发困难较高; 光致变色智能窗受天气条件影响较大<sup>[6]</sup>; 热致变色智能窗通过环境温度刺激材料相变, 从而调节阳光入射强度, 其制备工艺简单且可靠性强<sup>[7]</sup>。因此, 近年来, 热致变色智能窗备受关注。

目前, 报道的热致变色材料主要包括无机二氧化钒<sup>[8]</sup>和各种有机化合物, 如聚 N- 异丙基丙烯酰胺

**收稿日期:** 2024-09-24

**基金项目:** 湖南省自然科学基金资助面上项目 (2020JJ4266); 湖南省教育厅科学研究基金资助优秀青年项目 (21B0530)

**作者简介:** 张垚勋, 男, 硕士生, 主要研究方向为柔性传感器的制备及应用, E-mail: zhangyaoxun168@qq.com

**通信作者:** 经鑫, 女, 教授, 博士, 主要从事生物可降解材料及柔性纳米器件研究, E-mail: jingxin@hut.edu.cn

(poly(N-isopropylacrylamide), PNIPAM)<sup>[9]</sup>、聚 N-乙基己内酰胺<sup>[10]</sup>和羟丙基甲基纤维素<sup>[11]</sup>等。其中, PNIPAM 由于其临界相变温度 (lower critical solution temperature) 较低、制造工艺简单、成本低、室温下透明度高以及出色的可见光调节能力, 广泛应用于智能窗的开发<sup>[12-13]</sup>。然而, 纯 PNIPAM 存在力学强度低、反应慢和透明度有限等缺陷<sup>[14-15]</sup>。明胶 (gelatin) 来源广泛, 具有良好生物相容性、高力学强度<sup>[16-17]</sup>, 且含有丰富的亲水性基团。在室温下, 明胶可形成大量氢键, 能与 PNIPAM 交联, 改善其力学性能<sup>[18]</sup>。此外, 盐析效应<sup>[19-20]</sup>能使得明胶分子链聚集, 进一步增强水凝胶的力学性能<sup>[21]</sup>。

本研究将化学交联与盐析效应有机结合, 以 NIPAM 和明胶为基材, 制备温敏变色水凝胶, 并研究 NIPAM 含量对水凝胶力学性能、电学性能的影响, 同时对其变色行为进行测试, 探究其在智能窗及包装领域的应用潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器设备

#### 1) 原料

异丙基丙烯酰胺 (NIPAM), 99.82%, 上海毕得医药科技股份有限公司; N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (N, N'-methylenebis-acrylamide, MBAA, 99%)、2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-丙酮硫酸铵 (I2959, 98%), 上海阿拉丁试剂有限公司; 实验用水均为去离子水。

#### 2) 仪器

电子分析天平, ES1035A 型, 天津市德安特传感技术有限公司; 磁力搅拌器, MYP11-2A 型, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司; 冷冻干燥机, 4.5Liter-84C benchtop 型, 美国 Labconco; 真空干燥箱, DZF-6050 型, 上海捷成仪器设备有限责任公司; 万能电子试验机, EUT2503 型, 深圳三思检测技术有限公司; 数字万用表, BK PRECISION 878B 型, 美国 B&K Precision; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), PW-100-515 型, 荷兰 Phenom; 电化学工作站, CHI760E 型, 上海辰华仪器有限公司; 365 mm 紫外线照射灯, ZLUVLAMP, 深圳市中联建超科技有限公司; 紫外分光光度计, LAMBDA 950 型, PerkinElmer; 双数显加热平台, JF-966E 型, JFTOOSIS。

### 1.2 水凝胶制备

先称取 3 份明胶 (2 g) 分别加入 3 个不同的烧瓶中, 并加入 10 mL 去离子水, 之后将烧瓶置于加热磁力搅拌器, 设置搅拌器温度为 50 °C、转速为 2000 r/min, 搅拌 1 h 至明胶完全溶解, 随后关闭加热, 冷却至室温。分别称取 NIPAM、交联剂 MBAA 和光引发剂 I2959 加入明胶中, 室温下搅拌 0.5 h 使其混合均匀, 将溶液倒入培养皿中并标记, 静置以消除气泡, 随后放入 5 °C 冷藏箱中冷藏 4 h 成胶。将水凝胶切成 30 mm × 10 mm 的样品条放入 0.5 mol/L 硫酸铵溶液中浸泡 12 h, 浸泡后将水凝胶置于 10 W 紫外灯下照射 10 min, 最终得到实验所需水凝胶。所有水凝胶的详细信息如表 1 所示。

表 1 不同水凝胶的组分

Table 1 The components of different hydrogels

样品名称	明胶质量 /g	NIPAM 质量 /g	MBAA 质量 /mg	I2959 质量 /mg	去离子水体积 /mL
GN-1	2	2.0	4	40	10
GN-2	2	1.5	3	40	10
GN-3	2	1.0	2	40	10

### 1.3 测试与表征

傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FIRT) 表征: 将冷冻干燥后的水凝胶样品 GN-1 进行红外光谱表征, 得到红外光谱图。测试模式为衰减全反射 (attenuated total reflection, ATR), 测试范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

形貌表征: 将冷冻干燥后的水凝胶样品进行 SEM 表征, 以观察水凝胶表面结构。样品通过导电胶粘附并喷金 30 s, 扫描电压为 5 kV。

力学性能表征: 利用万能电子试验机对制备的水凝胶样品进行力学性能测试。室温下以 20 mm/min 的恒定拉伸速率测试 30 mm × 10 mm 的水凝胶样品, 每组样品平行测试 3 次, 得到水凝胶应力-应变曲线。

电导率测试: 将 10 mm × 10 mm 的水凝胶样品放置在两块铂 (Pt) 电极板之间, 并利用电化学工作站进行交流阻抗测试 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)。通过阻抗图对水凝胶的电导率 ( $\sigma$ ) 进行计算, 即<sup>[22-23]</sup>

$$\sigma = \frac{d}{SR_b}, \quad (1)$$

式中:  $d$  为两极板之间的距离;  $S$  为样品与 Pt 电极的接触面积;  $R_b$  为水凝胶的本征电阻。



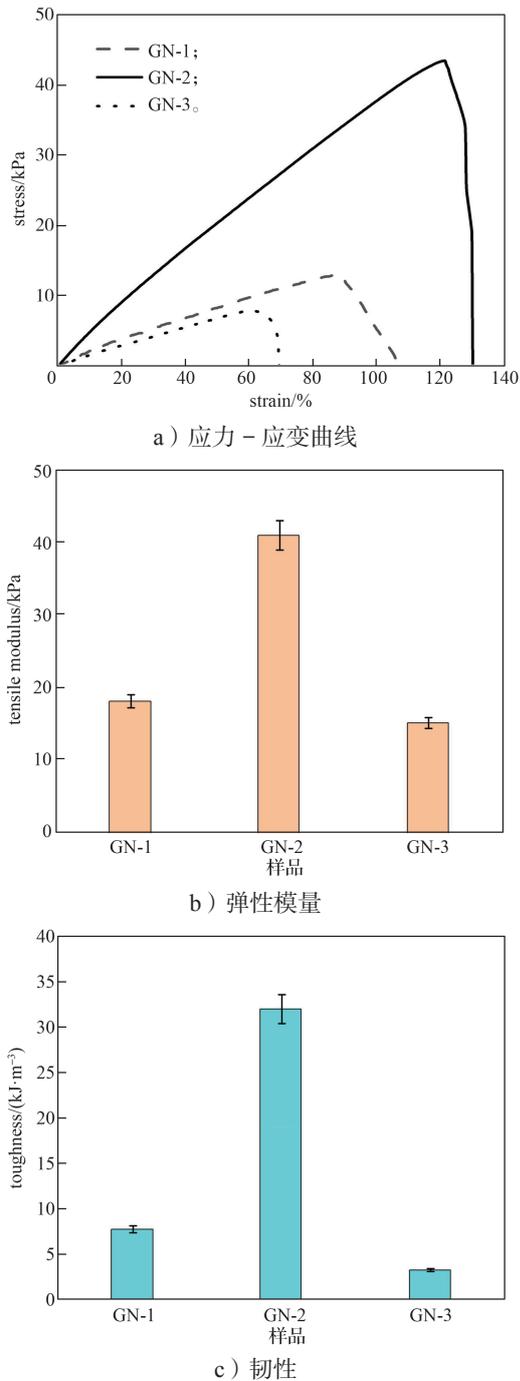


图3 不同 NIPAM 含量的 PNIPAM/Gelatin 水凝胶的力学性能

Fig. 3 The mechanical properties testing of PNIPAM/Gelatin hydrogels with different NIPAM contents

### 2.3 PNIPAM/Gelatin 水凝胶的电学性能

为了探究不同 NIPAM 含量对 PNIPAM/Gelatin 水凝胶电学性能的影响, 利用电化学工作站中 EIS 法测试不同水凝胶的导电率, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着 NIPAM 含量减少, 水凝胶的导电率逐渐

减小。可能的原因是当 NIPAM 含量减少时, 形成的导电通路减少, 阻碍了离子的传输通道。当 NIPAM 含量为 2.0 g (GN-1) 时导电率最大, 为 1.96 S/m。即使 NIPAM 含量降低到 1.0 g 时, PNIPAM/Gelatin 水凝胶仍然表现出较好的导电性能 (1.79 S/m), 这说明了其在传感领域的潜在应用能力。

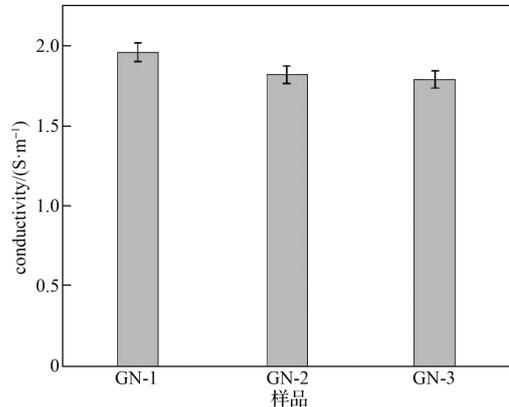


图4 不同 NIPAM 含量的 PNIPAM/Gelatin 水凝胶的导电率

Fig. 4 The conductivity of PNIPAM/Gelatin hydrogels with different NIPAM contents

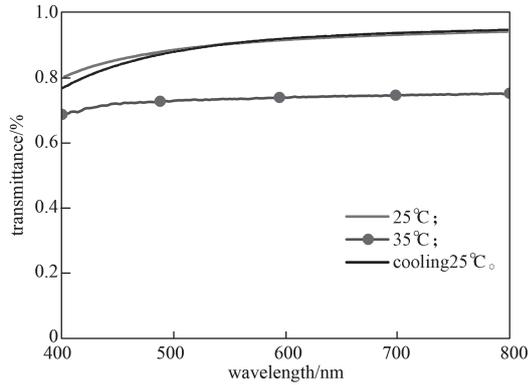
### 2.4 PNIPAM/Gelatin 水凝胶的变色行为

综合上述结果得出, GN-2 具有优异的综合性能, 因此选定其作为接下来的研究对象。为了探究温度对 PNIPAM/Gelatin 水凝胶透明度的影响, 利用紫外分光光度计在不同温度下对 PNIPAM/Gelatin 水凝胶进行测试, 还测试了光线透过率的可回复性, 结果如图 5a 所示。由图 5a 可知, 当初始温度为 25 °C 时, 此时水凝胶的透过率良好, 呈无色透明状, 在 600~800 nm 的波长范围内其透过率达到 90%; 随着温度上升至 35 °C, PNIPAM/Gelatin 水凝胶变成乳白色, 其光线透过率明显下降, 仅为 75% 左右; 在室温冷却后 PNIPAM/Gelatin 水凝胶的光线透过率与初始时几乎持平, 再次恢复透明。PNIPAM 的相转变温度位于 25~35 °C, 因此, 随着温度的升高, PNIPAM/Gelatin 水凝胶会有一个颜色变化的过程, 而随着温度的降低, PNIPAM/Gelatin 水凝胶发生可逆恢复。

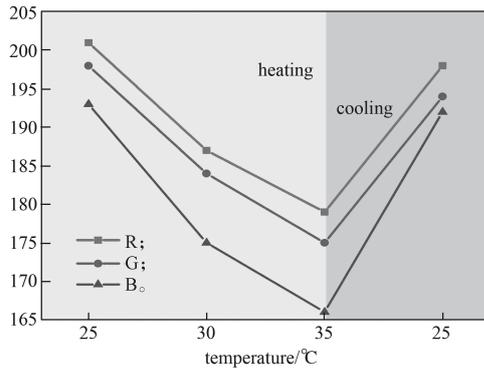
为了进一步分析颜色变化, 测量升温 and 降温过程 PNIPAM/Gelatin 水凝胶的 RGB 色度值, 结果如图 5b 所示。由图 5b 可知, 随着温度从 25 °C 上升到 35 °C 的过程中, RGB 三色的值都发生明显降低, 而当温度降到初始温度时, RGB 色度值又基本恢复。

上述结果表明 PNIPAM/Gelatin 水凝胶具有优异

的温致变色特性，能够随着温度升高变白，透明度降低，从而阻挡光线透过。更重要的是，PNIPAM/Gelatin 水凝胶能够在温度降低后恢复至良好的透明度。PNIPAM/Gelatin 水凝胶具有可调节的光线透过率，这为其在智能窗的应用提供了支撑。



a) 光线透过率



b) RGB 值

图 5 不同温度下 PNIPAM/Gelatin 水凝胶的光线透过率和颜色

Fig. 5 Light transmission and color of PNIPAM/Gelatin hydrogels at different temperatures

### 3 NIPAM/Gelatin 水凝胶在智能窗中的应用

模拟智能窗的实际应用场景<sup>[26-27]</sup>，将 PNIPAM/Gelatin 水凝胶覆盖在图案上，通过调节温度观察其变化，结果如图 6 所示。由图 6 可知，随着温度升高，水凝胶开始变成乳白色，透明性逐渐下降。在 25 °C 时，透过水凝胶，人们肉眼能清楚地观看到图案；在 30 °C 时，图案轮廓变得模糊；在 35 °C 时，PNIPAM/Gelatin 水凝胶透明度达到最低，图像已无法看清。然而，在自然状态下冷却至 25 °C 后，PNIPAM/Gelatin 水凝胶的透明度又恢复至初始状态，

图案清晰可见。上述结果说明该水凝胶具有调节室内窗户透明度以及包装内装物可视化程度的能力。



图 6 不同温度下透过 PNIPAM/Gelatin 水凝胶观察图案的示意图

Fig. 6 Schematic diagrams depicting patterns observed through PNIPAM/Gelatin hydrogels at varying temperatures

### 4 结论

本文以 MBAA 为交联剂，成功利用低温固化、盐溶液浸泡以及紫外交联的方式将明胶与 NIPAM 聚合，得到 PNIPAM/Gelatin 水凝胶。经硫酸铵溶液浸泡后，PNIPAM/Gelatin 水凝胶具备良好的力学性能。水凝胶的断裂强度、弹性模量和拉伸韧性随着 NIPAM 含量的减少先增大后降低，GN-2 样品具有优异的断裂应力（43.52 kPa）、韧性（32 kJ/m<sup>3</sup>）和弹性模量（41 kPa）。此外，PNIPAM/Gelatin 水凝胶还具有优异的透明性和变色能力。在实际应用中，PNIPAM/Gelatin 水凝胶能随着温度的上升屏蔽光线，而当温度下降又恢复较高的透明度。PNIPAM/Gelatin 水凝胶在智能窗及包装领域展现出了较大的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] HOEGH-GULDBERG O, JACOB D, TAYLOR M, et al. The Human Imperative of Stabilizing Global Climate Change at 1.5 °C [J]. Science, 2019, 365(6459): 6974.
- [2] 孙文博. 低碳导向下建筑屋顶与太阳能光伏系统一体化设计研究 [D]. 济南: 山东建筑大学, 2023.
- [3] LI X, LIN A, YOUNG C H, et al. Energetic and Economic Evaluation of Hybrid Solar Energy Systems in a Residential Net-Zero Energy Building[J]. Applied

- Energy, 2019, 254: 113709.
- [4] WU S D, SUN H L, DUAN M F, et al. Applications of Thermochromic and Electrochromic Smart Windows: Materials to Buildings[J]. Cell Reports Physical Science, 2023, 4(5): 101370.
- [5] LI J N, LU X G, ZHANG Y, et al. Highly Sensitive Mechanoresponsive Smart Windows Driven by Shear Strain[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(32): 2102350.
- [6] TIAN J, JIN C G, WU X D, et al. Synthesis of Temperature- and Humidity-Induced Dual Stimulation Film PU-PNIPAm and Its Independent Film Formation as a Smart Window Application[J]. RSC Advances, 2023, 13(13): 8923–8933.
- [7] LIU S, LI Y, WANG Y, et al. Mask-Inspired Moisture-Transmitting and Durable Thermochromic Perovskite Smart Windows[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 876.
- [8] SOL C, PORTNOI M, LI T, et al. High-Performance Planar Thin Film Thermochromic Window via Dynamic Optical Impedance Matching[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(7): 8140–8145.
- [9] GUO R, SHEN Y C, CHEN Y, et al. KCA/Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/PNIPAm Hydrogel with Highly Robust and Strong Solar Modulation Capability for Thermochromic Smart Window[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 486: 150194.
- [10] SALA R L, GONÇALVES R H, CAMARGO E R, et al. Thermosensitive Poly(N-Vinylcaprolactam) as a Transmission Light Regulator in Smart Windows[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 186: 266–272.
- [11] XU G T, HAN Y Y, LI X W, et al. A Hydrogel Electrolyte Based on Hydroxypropyl Methylcellulose Modified Polyacrylamine for Efficient Electrochromic Energy Storage Devices[J]. European Polymer Journal, 2023, 186: 111856.
- [12] WANG S C, JIANG T Y, MENG Y, et al. Scalable Thermochromic Smart Windows with Passive Radiative Cooling Regulation[J]. Science, 2021, 374(6574): 1501–1504.
- [13] WANG K, ZHANG L, JIANG X C. Freezing-Resistant Poly(N-Isopropylacrylamide)-Based Hydrogel for Thermochromic Smart Window with Solar and Thermal Radiation Regulation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 652: 663–72.
- [14] XU Z Q, WANG S, HU X Y, et al. Sunlight-Induced Photo-Thermochromic Supramolecular Nanocomposite Hydrogel Film for Energy-Saving Smart Window[J]. Solar RRL, 2018, 2(11): 201800204.
- [15] 王定坤, 陈国旗, 付俊. 热致变色智能窗户材料研究进展[J]. 科学通报, 2024, 69(20): 2898–2909.
- [16] 王斐昊, 许波, 王平, 等. 纤维素/海藻酸钠/明胶复合水凝胶的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 133–142.
- [17] KONG Dejin, LIAO Xu, LI Nanxi, et al. Study on Barrier and Flame-Retardant Performance of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol)/Gelatin Composite Films[J]. China Plastics, 2024, 38(5): 28–32.
- [18] FENG Y Q, MA W X, LI H B, et al. Phase-Changing Polymer Film for Smart Windows with Highly Adaptive Solar Modulation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(4): 5836–5844.
- [19] 何苗苗, 陈凌东, 张莉, 等. 基于明胶及其衍生物/甲基丙烯酸羟乙酯/硫酸钠的形状记忆水凝胶[J]. 功能高分子学报, 2023, 36(2): 178–184.
- [20] SUN X, MAO Y M, YU Z Y, et al. A Biomimetic “Salting Out—Alignment—Locking” Tactic to Design Strong and Tough Hydrogel[J]. Advanced Materials, 2024, 36(25): 2400084.
- [21] HE Q Y, HUANG Y, WANG S Y. Hofmeister Effect-Assisted One Step Fabrication of Ductile and Strong Gelatin Hydrogels[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28: 1705069.
- [22] ZHANG Y X, ZOU J, WANG S J, et al. Tailoring Nanostructured MXene to Adjust Its Dispersibility in Conductive Hydrogel for Self-Powered Sensors[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 272: 111191.
- [23] 邹健, 陈卓, 王盛冀, 等. 导电水凝胶中交联剂含量对综合性能的影响[J]. 包装学报, 2022, 14(6): 80–89.
- [24] HIRATA S, KUSAKA R, MEIJI S, et al. Lanthanide and Actinide Ion Complexes Containing Organic Ligands Investigated by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy[J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62(1): 474–486.
- [25] LI M, WU C. Self-Association of Poly(N-Isopropylacrylamide) and Its Complexation with Gelatin in Aqueous Solution[J]. Macromolecules, 1999, 32(13): 4311–4316.
- [26] ZHANG L M, DU Y, XIA F, et al. Two Birds with One Stone: A Novel Thermochromic Cellulose Hydrogel

as Electrolyte for Fabricating Electric-/Thermal-dual-Responsive Smart Windows[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140849.

Microparticles for Smart Windows[J]. Joule, 2019, 3(1): 290–302.

[27] LI X H, LIU C, FENG S P, et al. Broadband Light Management with Thermochromic Hydrogel

(责任编辑: 邓 彬)

## Preparation of Poly(N-Isopropylacrylamide)/Gelatin Thermochromic Hydrogels and Its Application in Smart Windows

ZHANG Yaoxun, LAI Zhiqiang, JING Xin

( College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** The poly(N-isopropylacrylamide)/gelatin (PNIPAM/Gelatin) smart thermochromic hydrogels were prepared using N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA) as the crosslinker, gelatin and NIPMA as matrix via the combination of photoinitiated polymerization and salting-out effect. The mechanical properties, conductivity, and thermochromic behavior of the PNIPAM/gelatin hydrogels were studied using scanning electron microscopy (SEM), tensile testing, electrochemical workstation, and UV-visible spectrophotometer. The results showed that as the content of NIPAM decreased, the mechanical properties of the hydrogels increased first and then decreased. As the temperature increased, the transparency of the hydrogels decreased due to the phase transition. When the temperature decreased, the transparency of the hydrogel was restored, indicating the potential applications of the hydrogel in the field of smart windows.

**Keywords:** poly(N-isopropylacrylamide); gelatin; hydrogel; mechanical property; conductivity; transparency; thermochromic smart window