

水溶性 Janus 型 POSS 的制备及对 PAA/PAM 水凝胶性能的影响

张晓静, 冯文博, 刘 博, 卫王冲, 樊凯奇*

(郑州轻工业大学 材料与化学工程学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 利用丙烯酰氧丙基多面体低聚倍半硅氧烷 (Acrylo-POSS) 和 3-巯基-1-丙烷磺酸盐 (MPS) 之间的巯基点击反应, 一步合成水溶性 Janus 型多面体低聚倍半硅氧烷 (AS-POSS)。通过改变投料比可以调控 AS-POSS 的水溶性和双键与磺酸钠基团的物质的量比。将 AS-POSS 与丙烯酸 (AA) 和丙烯酰胺 (AM) 共聚制备了一系列不同 AS-POSS 含量的 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶, 其中 AS-POSS 质量占单体总质量 1% 的 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的平衡溶胀比为 512.0, 断裂伸长率为 1074%, 压缩强度为 583 kPa, 屈服应变为 330%, 均大于对照组以 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂的 PAA/PAM 水凝胶。结果表明, AS-POSS 的引入显著提高了水凝胶的溶胀度, 明显增强了水凝胶的韧性、抗压缩性能和动态力学性能。AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶具有良好的导电性, 离子电导率最高可达 0.401 S/m。

关键词: 多面体低聚倍半硅氧烷; 巯基点击化学; 水溶性单体; Janus 型; 丙烯酸; 丙烯酰胺; 功能材料

中图分类号: TQ427.26; TQ264.17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 07-1360-09

Preparation of water-soluble Janus-type POSS and its effect on properties of PAA/PAM hydrogel

ZHANG Xiaojing, FENG Wenbo, LIU Bo, WEI Wangchong, FAN Kaiqi*

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science, College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: Hydrophilic Janus-type polyhedral oligomeric silsesquioxane (AS-POSS) was synthesized via one step thiol-ene click reaction of acryloxy propyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (Acrylo-POSS) and 3-mercapto-1-propane sulfonate (MPS), of which the water solubility and the molar ratio of double bond to sodium sulfonate group was controlled by changing the feed ratio. Next, a series of AS-POSS/PAA/PAM hydrogels with different AS-POSS contents were prepared through copolymerization of AS-POSS with acrylic acid (AA) and acrylamide (AM). It was found that AS-POSS/PAA/PAM hydrogel with 1% AS-POSS to the total monomer mass showed an equilibrium swelling ratio of 512.0, elongation at break of 1074%, compressive strength of 583 kPa and yield strain of 330%, which were all higher than those of the control MBA/PAA/PAM hydrogel. The results demonstrated that the introduction of AS-POSS to the hydrogel significantly improved its performance in swelling, toughness, compression resistance and dynamic mechanics. Moreover, AS-POSS/PAA/PAM hydrogel displayed excellent electrical conductivity with the highest up to 0.401 S/m.

Key words: polyhedral oligomeric silsesquioxane; thiol click chemistry; water-soluble monomers; Janus-type; acrylic acid; acrylamide; functional materials

收稿日期: 2022-01-12; 定用日期: 2022-03-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220041

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1704160, 20804041); 河南省自然科学基金 (202300410502)

作者简介: 张晓静 (1978—), 女, 博士, 教授, E-mail: zhangxj@iccas.ac.cn. 联系人: 樊凯奇 (1985—), 男, 博士, 副教授, E-mail: benlto@163.com。

多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 是一类纳米尺度的立方体杂化化合物, 通常含有无机富硅核和有机官能团。在 POSS 结构中, 研究最广泛的是立方 T_8 笼 ($R_8Si_8O_{12}$), 其无机核心 (Si_8O_{12}) 的 8 个顶点都可以被有机官能团 (R) 功能化, 有机官能团的数量与位置精确可控, 具有强大的分子设计性, 易得到所期望的特定分子结构的功能材料。例如, 八乙烯基多面体低聚倍半硅氧烷 (Vinyl-POSS) 已经被探索作为许多新的分子和杂化材料的通用前体^[1], 可以进行自由基聚合、Heck 反应、硫醇点击反应、Friedel-Crafts 反应等^[2-6]。然而, 目前使用的 POSS 化合物大多数含有单一取代基^[7], 难以兼顾可聚合性和水溶性, 限制了其在柔性电子器件以及生物医学领域的应用。

DE GENNES^[8]在获得诺贝尔奖演讲中借用古罗马双面神“Janus”一词描述两面具有不同化学组成或性质的颗粒。Janus 材料是一类特殊的非对称复合功能材料, 可由不同的亲水/疏水、极性/非极性、正电荷/负电荷等特征的两部分组成, 具有明确的空间分区^[9]。具有双面特性的分子结构吸引了研究者的广泛关注, 对其相关材料的诸多优异性能有更多的期待。Janus 型 POSS 以 Si—O—Si 笼型骨架为无机内核, 顶角被不同有机官能团功能化而产生不对称结构, 具有很强的各向异性, 可以预期在单个分子中会产生相反的物理/化学性质^[2,10]。Janus 型 POSS 的合成已成为纳米材料领域的热点之一。ASUNCION 等^[11]首次报道了通过两个环四硅氧烷四醇分子内缩合合成 Janus 立方。OGURI 等^[12]通过偶联硅醇盐和氟硅烷合成了一种 Janus 型 POSS, 用凝胶渗透色谱法分离了 Janus 立方体, 并用 X 射线结晶学证实了其晶体结构。文献[13-18]报道了一系列基于乙烯基 POSS 的含有混合乙烯基和羟基的 Janus 型 POSS。利用柱层析法可以成功地分离出区域异构 POSS。虽然 Janus 型 POSS 的研究取得了一些进展, 但主要工作重点放在了新型结构的设计与表征方面, 针对后续复合材料的功能性尤其是针对储能材料如电解质进行设计的工作鲜见文献报道。Janus 型 POSS 在纳米医学、催化剂及高性能涂层等方面具有广泛的应用前景^[17,19-22], 对具有不同官能团和相反化学/物理性质的不对称 POSS 种类的需求仍然很大。

水凝胶是具有交联三维网络结构的亲水性聚合物体系, 表现出优异的吸水保水性和凝胶稳定性, 由于具有独特的多孔结构及良好的柔韧性, 使其在柔性可穿戴电子产品、电池及生物传感器等方面表现出卓越的应用前景^[23-28]。传统的化学交联水凝胶

通常是由聚合物单体与有机交联剂共聚而成, 由于交联网络结构不均匀, 使得水凝胶的力学性能较差, 严重限制了其应用范围, 通常只用于无外力作用下的空载环境中。

本文利用丙烯酰氧丙基多面体低聚倍半硅氧烷 (Acrylo-POSS) 与 3-巯基-1-丙烷磺酸盐 (MPS) 之间的巯基点击反应, 制备了水溶性 Janus 型 POSS 单体 (AS-POSS)。MPS 的引入打破了初始 POSS 的对称性, 增加了 POSS 的水溶性。在 AS-POSS 单体中, 不饱和基团和磺酸盐基团的物质的量比可以通过巯基的投料比来调节。利用 Janus 型水溶性 POSS 的可聚合性, 将 AS-POSS 与丙烯酸 (AA) 和丙烯酰胺 (AM) 共聚制备了 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶, AS-POSS 的引入可提高水凝胶的溶胀度, 增强水凝胶的韧性、抗压缩性能、动态力学性能和离子电导率, 有望应用于柔性传感器、凝胶电解质和生物电极等领域。

1 实验部分

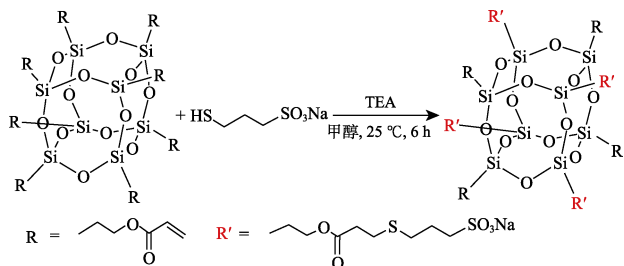
1.1 试剂与仪器

Acrylo-POSS(质量分数 $\geq 98\%$), Hybrid Plastics 公司; MPS(质量分数 90%)、丙烯酸 (AA)、丙烯酰胺 (AM)、光引发剂 2959 (IRGACURE 2959)、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBA), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲醇、乙醇、三乙胺 (TEA), AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司。

INVENIO 型傅里叶变换红外光谱仪、Avance NEO 600 核磁共振波谱仪、NE-TZSCH-499C 热重分析仪, 德国 Bruker 公司; AB SCIEX MALDI-TOF/TOF 5800 基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪, 美国 AB Sciex 公司; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜, 日本电子公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司; UTM2202 电子万能试验机, 深圳三思纵横科技股份有限公司; HAAKE-MARS III 型哈克流变仪, 美国 Thermo Fisher 公司; 电化学工作站 CHI760E, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 AS-POSS 的制备

将 Acrylo-POSS (1.3218 g, 1 mmol) 和 MPS (0.7128 g, 4 mmol) 按物质的量比 1 : 4 溶解在甲醇溶剂 (200 mL) 中, 以 TEA 为催化剂, 在室温下 N_2 保护并磁力搅拌反应 6 h, 得到透明溶液, 将其在 35 °C 下旋蒸, 所得产品溶于水离心除去不溶物, 经冷冻干燥得白色固体 1.93 g, 收率为 95%。用同样的方法合成 Acrylo-POSS 与 MPS 的物质的量比分别为 1 : 2、1 : 6、1 : 8 的不同溶解度的 AS-POSS。AS-POSS 的合成路线如下所示。



FTIR(KBr, ν/cm^{-1}): 1112(Si — O — Si), 1636 (C=C), 1193, 1052 (S=O)。¹HNMR (600 MHz, D₂O), δ : 0.77 (s, 2H, Si—CH₂), 1.80 (s, 2H, Si—CH₂—CH₂), 2.05 (s, 2H, S—CH₂—CH₂—CH₂), 2.71 (s, 4H, CH₂—S—CH₂), 2.84 (s, 2H, O=C—CH₂—CH₂), 3.01 (s, 2H, S—CH₂—CH₂—CH₂), 4.15 (s, 2H, Si—CH₂—CH₂—CH₂), 5.98 (s, 1H, O=C—CH=CH₂), 6.19 (s, 1H, O=C—CH=CH₂), 6.42 (s, 1H, O=C—CH=CH₂)。 ¹³CNMR (150 MHz, D₂O), δ : 173.84 (O—C=O), 131.91 (O=C—CH=CH₂), 127.85 (O=C—CH=CH₂), 66.57 (Si—CH₂—CH₂—CH₂), 49.82 (S—CH₂—

CH₂—CH₂), 34.43 (O=C—CH₂), 29.93 (S—CH₂—CH₂—CH₂), 26.15 (O=C—CH₂—CH₂), 24.28 (S—CH₂—CH₂—CH₂), 21.63 (Si—CH₂—CH₂), 8.32 (Si—CH₂)。 ²⁹SiNMR (120 MHz, D₂O), δ : -68.36 (Si—CH₂)。 MALDI-TOF MS [2,5-二羟基苯甲酸 (DHB), 正离子模式]: 计算值 2034.59, 实测值 2034.73。

1.3 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的制备

称取 300 mg AA、300 mg AM、6 mg AS-POSS 和 20 mg 光引发剂 2959, AS-POSS 用量为单体总质量的 1%, 然后将其溶解在 2 mL 去离子水中, 所得溶液倒入模具中, 在距离紫外线高压汞灯 (100 W) 30 cm 处照射 30 min 后即可得到 1% AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶。改变 AS-POSS 的用量, 制得 xAS-POSS/PAA/PAM 水凝胶 (x=1%、5%、10%、15%、20%和 25%)。另外, 以 MBA 作为交联剂, MBA 用量为单体总质量的 1%, 制备的水凝胶命名为 MBA/PAA/PAM, 作为对照组。AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的合成示意图如图 1 所示。

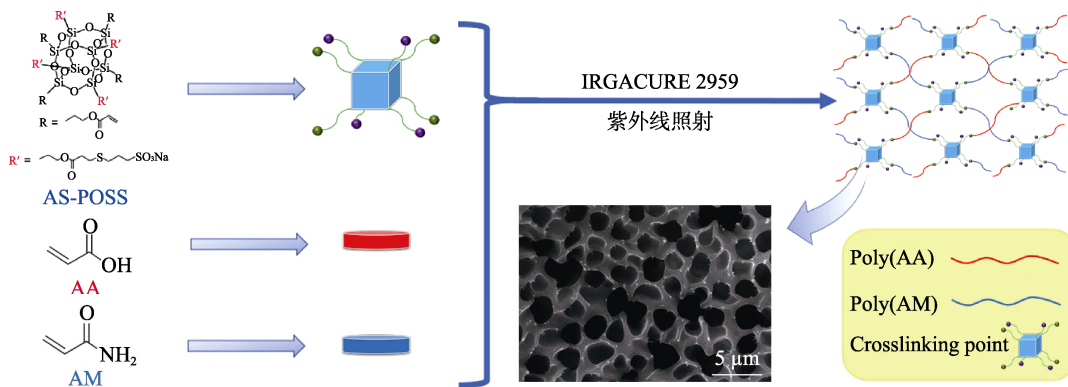


图 1 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的合成示意图

Fig. 1 Schematic representation of AS-POSS/PAA/PAM hydrogel synthesis

1.4 结构表征与性能测试

1.4.1 FTIR 分析

在透射模式下对溴化钾压片后的样品进行测试, 分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

1.4.2 NMR 分析

在室温下记录 ¹HNMR (600 MHz)、¹³CNMR (150 MHz)、²⁹SiNMR (120 MHz) 谱。以氘代水 (D₂O) 为溶剂。

1.4.3 MALDI-TOF MS 分析

以 DHB 为基质, H₂O 为溶剂, 在正离子模式下进行 MALDI-TOF 质谱分析。

1.4.4 XRD 分析

仪器放射源为 Cu K α , 电压为 40 kV, 电流为 30 mA。环境温度下, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$ 。

1.4.5 SEM 和 EDS 分析

喷金后, 在加速电压为 20 kV 的扫描电子显微

镜上进行 SEM 观察和能谱 (EDS) 分析。

1.4.6 TGA 分析

样品在 N₂ 条件下从 30 °C 升温至 800 °C, 升温速率为 10 °C/min。

1.4.7 水凝胶拉伸性能测试

将水凝胶切割成长条状的拉伸样条 (长 80 mm, 宽 9 mm, 厚 2 mm), 拉伸速率为 8 mm/min, 至样条拉断为止, 每组 5 个试样, 结果取其平均值。循环拉伸速率设置为 3 mm/min, 卸载恢复速率定为 5 mm/min, 循环 3 次, 拉伸的应变范围为 0~400%, 每次循环结束后设定有 60 s 的恢复等待时间。拉伸强度 (Pa) 的计算公式为:

$$\text{拉伸强度} = \frac{W}{A} \quad (1)$$

其中: W 为实验过程中样条的实际载荷, N; A 为实验前测得的样条标距段的面积, m^2 。

断裂伸长率的计算公式为:

$$\text{断裂伸长率}/\% = \frac{l}{L} \times 100 \quad (2)$$

其中: l 为样条断裂时的长度, cm; L 为实验所用样条的标距, cm。

1.4.8 水凝胶压缩性能测试

压缩试样制备成圆柱状 (直径 22 mm, 高 9 mm), 压缩速率为 2 mm/min, 最大负载定为 200 N, 在负载循环压缩的压缩范围为 0~40%, 次数为 3, 每次循环结束后有 60 s 的应变恢复时间, 每组 2 个试样, 力学性能取其平均值。压缩强度 (Pa) 的计算公式为:

$$\text{压缩强度} = \frac{W'}{A'} \quad (3)$$

其中: W' 为实验过程中样品的实际载荷, N; A' 为水凝胶的接触面面积, m^2 。

压缩应变的计算公式为:

$$\text{压缩应变}/\% = \frac{H-h}{H} \times 100 \quad (4)$$

其中: h 为压缩过程中样品的实际高度, cm; H 为实验所用样品的高度, cm。

1.4.9 流变性能测试

使用的平板样品台直径为 20 mm, 选用 PP20 平行板测量头, 凝胶样品为圆柱状 (直径约为 20 mm, 高约为 5 mm), 测试的环境温度为 25 °C, 对样品进行频率和应变两方面的扫描。在对样品进行频率范围为 0.1~100 Hz 的扫描时, 测试温度设置为 25 °C, 应变 (γ) 设置为 1.0%。对样品进行应变扫描的过程中, 测试温度设置为 25 °C, 频率设置为 1 Hz, 应变的扫描范围为 0.1%~400%。

1.4.10 水凝胶溶胀性能测试

将水凝胶样品冷冻数小时后用真空冷冻干燥机完全干燥, 然后在室温下置于一定量的蒸馏水中浸泡, 取合适的时间间隔称量样品的质量, 直至质量几乎不再变化后结束实验。水凝胶的溶胀比 (SR) 由公式 (5) 求得:

$$\text{溶胀比} = \frac{M_a - M_b}{M_b} \quad (5)$$

其中: M_a 表示水凝胶溶胀后的质量, g; M_b 表示原始干凝胶的质量, g。

1.4.11 水凝胶导电性能测试

采用电化学工作站在 0.01~ 1×10^5 Hz 的频率范围内进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试。离子电导率 (σ , S/m) 由公式 (6) 计算:

$$\sigma = \frac{d}{R_s \cdot A'} \quad (6)$$

其中: d 为水凝胶的厚度, m; A' 为水凝胶的面积, m^2 ; R_s 为通过电化学阻抗谱法 (EIS) 得到的欧姆电阻, Ω 。

2 结果与讨论

2.1 AS-POSS 的合成与溶解度

针对 Acrylo-POSS 的结构特点, 选择快速高效的巯基点击反应来打破 POSS 的对称性。MPS 由于含有巯基和水溶性磺酸钠基团, 是一种理想的反应物。MPS 与 Acrylo-POSS 在催化剂 TEA 作用下发生 Michael 加成反应。MPS 和 Acrylo-POSS 的物质的量比是调节产品水溶性和可聚合性的重要因素。Acrylo-POSS (6 g) 和 AS-POSS (6 g) 在 10 mL 水中的溶解性照片见图 2。可以看出, AS-POSS 能够完全溶于水。

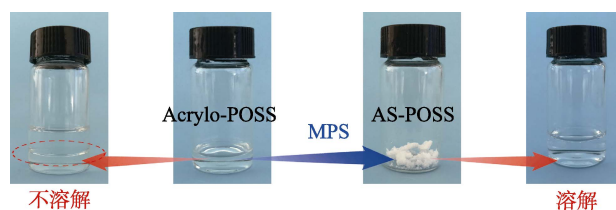


图 2 Acrylo-POSS 和 AS-POSS 的水溶性
Fig. 2 Water solubility of Acrylo-POSS and AS-POSS

在 AS-POSS 中, 磺酸钠基和丙烯酰氧丙基的物质的量比可以通过投料比进行调整。图 3 为不同投料比下 AS-POSS 的 ^1H NMR 谱图。根据硅原子附近亚甲基基团中氢吸收峰 (Ha) 和碳碳双键中氢吸收峰 (Hb) 的峰面积, 可以计算出 AS-POSS 结构中丙烯酰氧丙基和磺酸钠基的真实物质的量比和接枝率, 结果如表 1 所示。从表中可以看出, 随着 MPS 和 Acrylo-POSS 物质的量比的增加, 油溶性基团丙烯酰氧丙基的数量逐渐减少, 而水溶性基团磺酸钠基的数量逐渐增加, 使得 AS-POSS 在水中的溶解度由 372 g/L 增大到 1342 g/L。

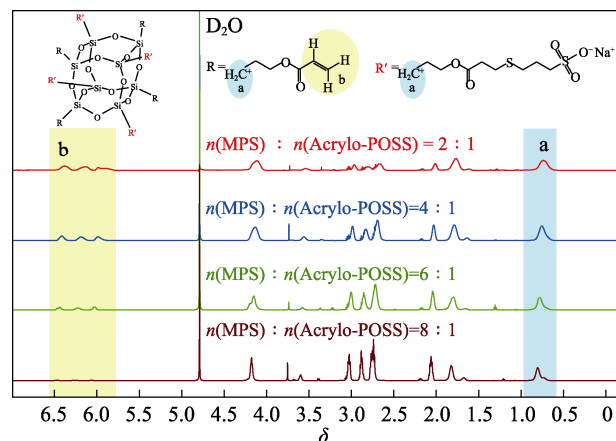


图 3 由 MPS 与 Acrylo-POSS 不同物质的量比制得的 AS-POSS 样品的 ^1H NMR 图
Fig. 3 ^1H NMR spectra of AS-POSS samples with different molar ratios of MPS to Acrylo-POSS

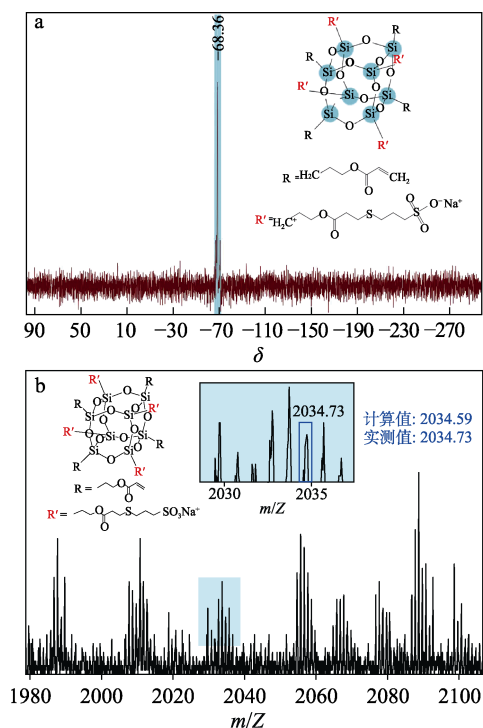
表 1 不同投料比下制备的 AS-POSS 样品中丙烯酰氧丙基与磺酸钠基的物质的量比及接枝率

Table 1 Molar ratio of acryloxy propyl to sodium sulfonate group and grafting ratio in AS-POSS samples with different feeding ratios

$n(\text{MPS}) :$ $n(\text{Acrylo-POSS})$	Ha 与 Hb 个数比 ^①	R 与 R'理论个数比	R 与 R'实际个数比 ^①	AS-POSS 溶解度 ^② / (g/L H ₂ O)	Acrylo-POSS 的 接枝率 ^③ /%
2 : 1	1 : 1	3 : 1	5.33 : 2.67	372	33.38
4 : 1	1 : 0.75	1 : 1	1.00 : 1.00	621	50.00
6 : 1	1 : 0.4	1 : 3	2.13 : 5.87	1025	73.38
8 : 1	1 : 0.06	0 : 8	0.32 : 7.68	1342	96.00

①通过相应位置取代基的峰面积比计算；②溶解度为 25 °C 测定；③接枝率为 R'占 R'与 R 之和的百分比。

由于不饱和基团 (R) 和磺酸盐基团 (R') 理论个数比为 1 : 1 (即投料比为 4 : 1) 的 AS-POSS 同时具有良好的可聚合性和水溶性, 本文进一步通过 ²⁹SiNMR 和 MALDI-TOF 质谱对此类 AS-POSS 的结构进行表征。图 4 分别为 AS-POSS 的 ²⁹SiNMR 谱和 MALDI-TOF MS 谱图。

图 4 AS-POSS 的 ²⁹SiNMR (a) 谱图和 MALDI-TOF MS 谱图 (b)Fig. 4 ²⁹SiNMR (a) and MALDI-TOF MS (b) spectra of AS-POSS

由图 4a 可见, 在 δ -68.36 处出现 1 个明显的吸收峰, 归因于 Si 原子相邻有相同的亚甲基。由图 4b 可以看出, AS-POSS 中 m/z 为 2034.73 处峰, 对应丙烯酰氧丙基与磺酸钠基基团个数比为 1 : 1 时理论 m/z 2034.59。MALDI-TOF 质谱分析结果与 NMR 分析结果吻合较好。综上所述, Acrylo-POSS 与 MPS 之间的巯基点击反应效率较高, 通过调节投料比实现了对产物结构的精确控制。当 MPS 与 Acrylo-POSS 投料物质的量比为 4 : 1 时, 可以获得可

聚合性与水溶性兼具的 Janus 型 POSS, 后续测试均使用此配比的水凝胶。

2.2 AS-POSS 的 XRD 和 TGA 分析

图 5a 为 AS-POSS 的 XRD 谱图。Acrylo-POSS 显示出 1 个尖锐的布拉格衍射峰 ($2\theta=7.14^\circ$) 和 1 个宽的布拉格衍射峰 ($2\theta=20.83^\circ$), 分别归因于功能化 POSS 的有序结构和 POSS 核心的硅氧烷键^[29]。AS-POSS 衍射图谱中 $2\theta=20.83^\circ$ 的非晶峰明显降低, 出现了 1 个 $2\theta=6.06^\circ$ 的尖峰, 表明 AS-POSS 比 Acrylo-POSS 前体具有更规则的聚集态结构。通过 TGA 检测 AS-POSS 的热稳定性, 如图 5b 所示。

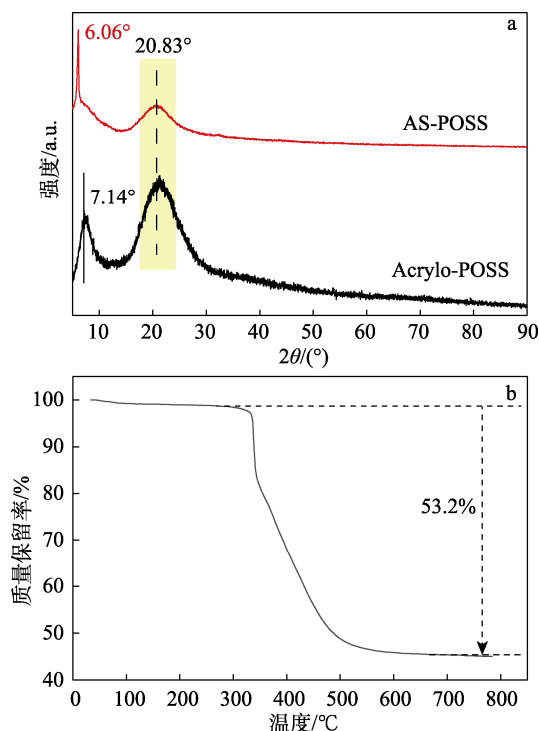


图 5 Acrylo-POSS 和 AS-POSS 的 XRD 图 (a); AS-POSS 的 TGA 曲线 (b)

Fig. 5 XRD patterns of Acrylo-POSS and AS-POSS (a); TGA curve of AS-POSS (b)

由于样品中夹杂的少量水挥发, AS-POSS 从开始到 100 °C 有轻微的失重。TGA 曲线上只有 1 个明显的失重台阶 (300~700 °C), 对应失重率为 53.2%, 该阶段为 AS-POSS 外围有机取代基团的脱除引起

的。AS-POSS 表现出较高的热稳定性, 失重 5% 的温度为 340.0 °C; 失重 50% 时的温度高达 486.2 °C。残余量为 46.8%, 主要成分为无机氧化硅。

2.3 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的 SEM 分析

图 6 为 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶和 MBA/PAA/PAM 水凝胶的 SEM 图。从图中可以看到典型的水凝胶孔洞结构, 孔径大小在 0.5~5.0 μm 之间, 且分布较均匀。随着 AS-POSS 用量的增加, AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的孔洞直径逐渐变大, 孔壁由薄变厚, 孔洞结构越来越疏松。这是由于随着 AS-POSS

用量的增加, 水凝胶中磺酸根基团量也增加, 使 AS-POSS 之间产生了较强的排斥力, 导致孔径变大; 随着 AS-POSS 用量的增加孔壁由薄逐渐变厚, 说明 AS-POSS 用量的增加可以提高水凝胶的交联密度。1% AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的孔径比 MBA/PAA/PAM 水凝胶的孔径小且孔洞分布更加致密均匀, 说明 AS-POSS 具有较 MBA 更高的交联效率。AS-POSS 的引入提高了水凝胶结构的均匀性和孔隙率, 可以储存更多的水分或者其他小分子 (如药物分子) 通过。

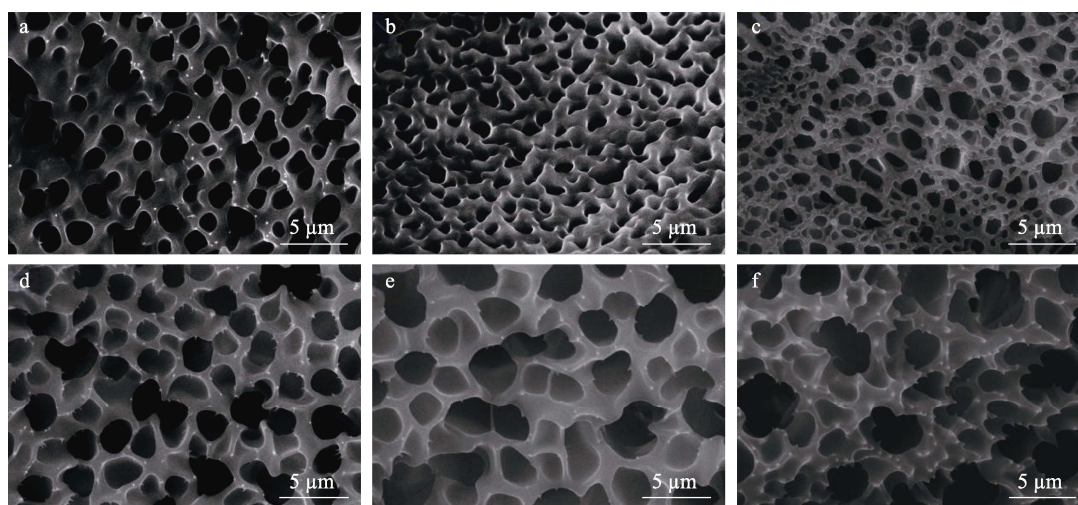


图 6 1% MBA/PAA/PAM (a)、1% AS-POSS/PAA/PAM (b)、5% AS-POSS/PAA/PAM (c)、10% AS-POSS/PAA/PAM (d)、15% AS-POSS/PAA/PAM (e) 和 20% AS-POSS/PAA/PAM (f) 水凝胶的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of 1% MBA/PAA/PAM (a), 1% AS-POSS/PAA/PAM (b), 5% AS-POSS/PAA/PAM (c), 10% AS-POSS/PAA/PAM (d), 15% AS-POSS/PAA/PAM (e) and 20% AS-POSS/PAA/PAM (f) hydrogels

2.4 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的拉伸和压缩性能

AS-POSS 具有良好的可聚合性和水溶性, 将其作为交联剂与水溶性单体 AA 和 AM 共聚, 制备了 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶, 研究水凝胶的力学性

能。AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶和对照组 MBA/PAA/PAM 水凝胶的拉伸和压缩性能测试所得数据列于表 2。通常将拉伸强度大于 0.1 MPa、断裂能大于 1 kJ/m^2 的水凝胶视为具有高韧性的水凝胶^[30]。

表 2 AS-POSS/PAA/PAM 和 MBA/PAA/PAM 水凝胶的力学性能及溶胀性能数据

Table 2 Mechanical properties and swelling properties of AS-POSS/PAA/PAM and MBA/PAA/PAM hydrogels

样品	拉伸强度/ kPa	断裂伸长 率/%	断裂能/ (kJ/m^2)	压缩强度/ kPa	压缩应变/ %	屈服应变/ %	损耗因子	平衡溶胀 时间/h	平衡 溶胀比
1% AS-POSS/PAA/PAM	85	1074	6.58	583	89	330	0.166	500	512.0
5% AS-POSS/PAA/PAM	113	637	5.20	557	82	152	0.057	150	20.4
10% AS-POSS/PAA/PAM	150	362	3.71	528	75	107	0.022	100	9.6
15% AS-POSS/PAA/PAM	179	200	2.47	251	56	77	0.014	50	7.7
20% AS-POSS/PAA/PAM	201	128	1.78	240	52	62	0.010	35	6.4
25% AS-POSS/PAA/PAM	213	77	1.35	220	42	57	0.007	30	4.6
MBA/PAA/PAM	142	517	5.04	540	73	44	0.031	130	6.6

由表 2 可以看出, AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的压缩强度最高为 583 kPa, 断裂伸长率最高达到 1074%, 均大于对照组以 MBA 为交联剂的 PAA/PAM 水凝胶。AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的断

裂能最高为 6.58 kJ/m^2 , 高于对照组水凝胶的 5.04 kJ/m^2 。随着 AS-POSS 用量的增加, AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的拉伸强度逐渐增加而断裂伸长率逐渐减小。这是由于随着 AS-POSS 用量的增加,

水凝胶内部网络的交联点增多而交联密度增大,从而使水凝胶拉伸强度增大。由表 2 可以看出,对照组 MBA/PAA/PAM 水凝胶的压缩强度和压缩应变分别为 540 kPa 和 73%,压缩强度介于 5%AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶和 10%AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶之间,压缩应变介于 10%AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶和 15%AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶之间。

随着 AS-POSS 用量的增加,AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的压缩强度和压缩应变逐渐减小。这是由于随着水凝胶内部网络的交联点增多而交联密度增大,从而使水凝胶的韧性降低。拉伸和压缩实验结果表明,POSS 的引入显著提高了水凝胶的韧性和抗压性能。

2.5 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的流变性能

图 7a 和 b 分别为 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶和 MBA/PAA/PAM 水凝胶的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 在不同频率下的变化曲线。从图中可以发现 G' 一直大于 G'' , 且随着频率的增大 G' 和 G'' 都逐渐增大。AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的 G' 在 10000 Pa 以上, 这表明 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶具有高弹性。对照组 MBA/PAA/PAM 水凝胶的 G' 值和 G'' 值处于 5% AS-POSS/PAA/PAM 和 10% AS-POSS/PAA/PAM 两组水凝胶的中间。图 7c 和 d 分别为 G' 、 G'' 和损耗因子 ($\tan\delta$) 在不同应变下的变化曲线。在应变小于 1% 时, MBA/PAA/PAM、AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 都较稳定, 之后随着应变幅度的继续增加, G' 呈指数下降、 G'' 呈指数上升, 在 G' 和 G'' 两者相交处水凝胶发生屈服。

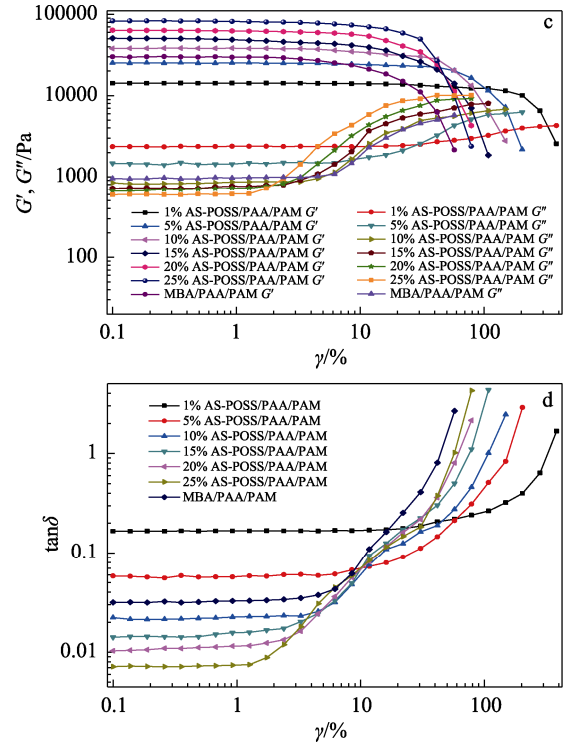
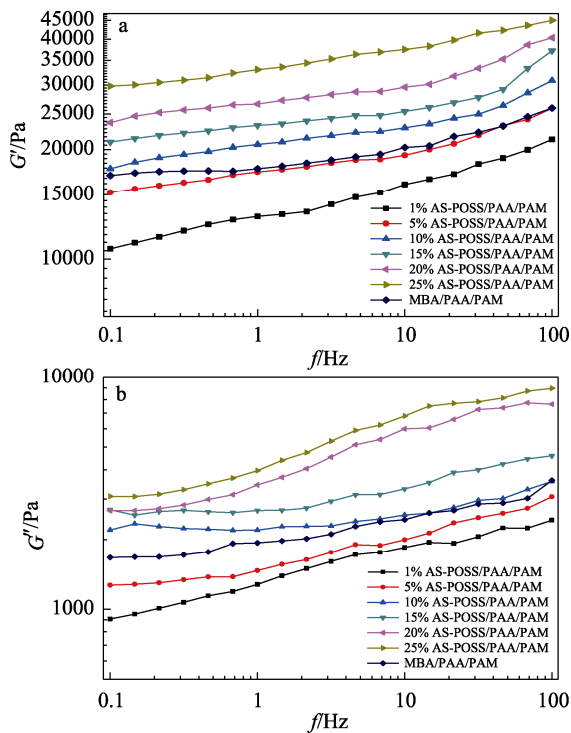


图 7 不同频率下 AS-POSS/PAA/PAM 和 MBA/PAA/PAM 水凝胶的 G' (a) 和 G'' (b) 的变化曲线; 不同应变幅度下 AS-POSS/PAA/PAM 和 MBA/PAA/PAM 水凝胶的 G' 、 G'' (c) 和 $\tan\delta$ (d) 的变化曲线

Fig. 7 Variation curves of G' (a) and G'' (b) of AS-POSS/PAA/PAM and MBA/PAA/PAM hydrogels at different frequencies; Variation curves of G' 、 G'' (c) and $\tan\delta$ (d) of AS-POSS/PAA/PAM and MBA/PAA/PAM hydrogels at different strain amplitudes

AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶和 MBA/PAA/PAM 水凝胶的屈服应变和损耗因子数据列于表 2。随着 AS-POSS 用量的增加,水凝胶的屈服应变由 330% 逐渐减小到 57%,高 AS-POSS 用量的水凝胶比低 AS-POSS 用量的水凝胶先达到屈服应变点。AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的屈服应变高于对照组水凝胶,这表明加入 AS-POSS 极大提高了水凝胶的动态力学性能。损耗因子的数据表明,AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶具有较对照组更高的黏性。

2.6 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的溶胀性能

AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的溶胀曲线如图 8 所示,数据结果列于表 2。随着 AS-POSS 用量的增加,AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶溶胀平衡时间由 500 h 逐渐减小到 30 h,平衡溶胀比由 512.0 逐渐减小到 4.6。这是由于交联点的增多和交联网络密度的增大限制了水凝胶的溶胀行为。其中,1% AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶在溶胀 500 h 后达到溶胀平衡,其平衡溶胀比达到了 512.0,具有超吸水性。MBA/PAA/PAM 水凝胶在溶胀 130 h 后达到溶胀平衡,平衡溶胀比为 6.6,介于 15% AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶和 20% AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶之间。

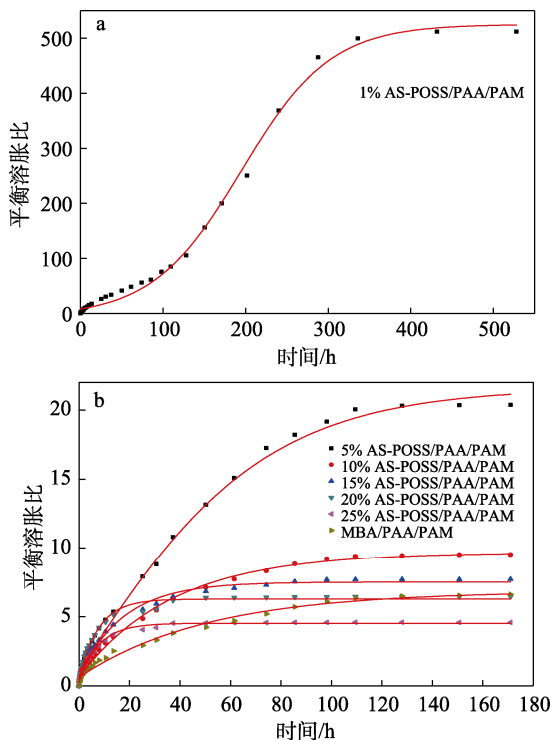


图 8 1% AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的溶胀曲线 (a); 5% AS-POSS/PAA/PAM、10% AS-POSS/PAA/PAM、15% AS-POSS/PAA/PAM、20% AS-POSS/PAA/PAM、25% AS-POSS/PAA/PAM 和 MBA/PAA/PAM 水凝胶的溶胀曲线 (b)

Fig. 8 Swelling curve of 1% AS-POSS/PAA/PAM hydrogel (a); Swelling curves of 5% AS-POSS/PAA/PAM, 10% AS-POSS/PAA/PAM, 15% AS-POSS/PAA/PAM, 20% AS-POSS/PAA/PAM, 25% AS-POSS/PAA/PAM and MBA/PAA/PAM hydrogels (b)

2.7 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的导电性能

图 9a 为 MBA/PAA/PAM 水凝胶和 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的导电通路图。在 5 V 的电压下两组水凝胶均能形成导电通路, 使发光二极管变亮, 可以看出 1% AS-POSS/PAA/PAM 组和 25% AS-POSS/PAA/PAM 组的亮度明显比 MBA/PAA/PAM 组的亮度高, 表明 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶具有良好的导电性能。图 9b 为 AS-POSS/PAA/PAM 和 MBA/PAA/PAM 水凝胶的离子电导率。AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的离子电导率随着 AS-POSS 用量的增加由 0.105 S/m 逐渐增大到 0.401 S/m。这是由于 AS-POSS 中含有有机基团—SO₃Na, AS-POSS 的引入也起到电解质作用, AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的导电性随着体系中导电离子含量的增加而增强。AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的离子电导率均高于对照组 MBA/PAA/PAM 水凝胶的离子电导率 (0.064 S/m), 表明 AS-POSS 的引入可以提高水凝胶的离子导电性。目前, 文献报道的离子导电水凝胶的离子电导率在 0.01~10 S/m^[31], AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶在未加入其他导电介质的条件下, 其离

子电导率大于 0.1 S/m, 满足了作为柔性传感器、电解质的基本要求^[31-32]。

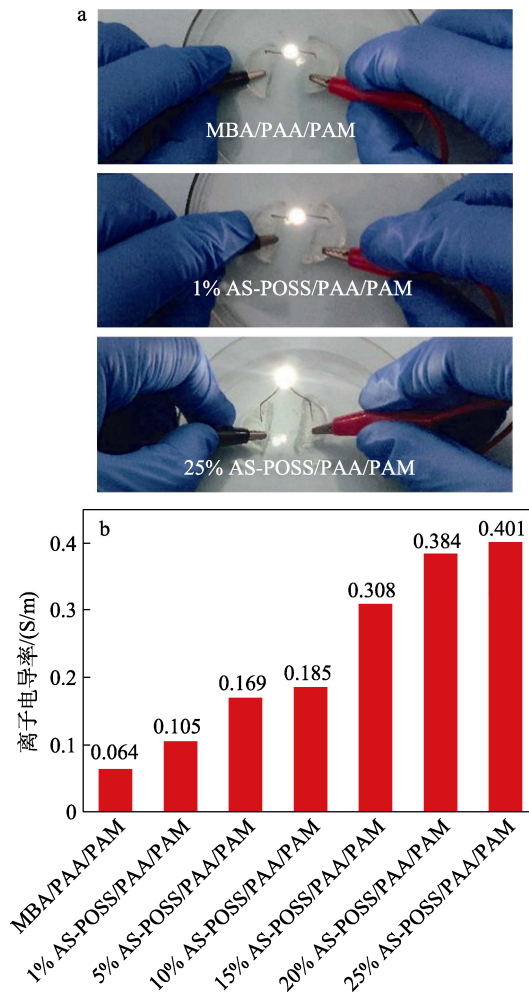


图 9 AS-POSS/PAA/PAM 和 MBA/PAA/PAM 水凝胶的导电通路照片 (a); AS-POSS/PAA/PAM 和 MBA/PAA/PAM 水凝胶的离子电导率 (b)

Fig. 9 Pictures of conductive path of AS-POSS/PAA/PAM hydrogels and MBA/PAA/PAM hydrogel (a); Ionic conductivity of AS-POSS/PAA/PAM hydrogel and MBA/PAA/PAM hydrogels (b)

3 结论

本文设计并实现了不饱和 Acrylo-POSS 与 MPS 之间可控巯基点击反应, 打破了八官能团 POSS 的对称性, 得到了水溶性 Janus 型 POSS 单体 (AS-POSS)。巯基点击反应的高效率保证了 AS-POSS 结构和溶解度的有效调控, 随着 MPS 和 Acrylo-POSS 物质的量比的增加, AS-POSS 在水中的溶解度由 372 g/L 增大到 1342 g/L。通过 ¹HNMR、²⁹SiNMR 和 MALDI-TOF MS 等对其结构进行了表征。将 AS-POSS 作为交联剂与 AA 和 AM 共聚, 所得 AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶具有更为均匀的孔洞结构和高的平衡溶胀比, 其中 1% AS-POSS/PAA/PAM

PAM 水凝胶的平衡溶胀比达到 512.0, 具有超吸水性。Janus 型 POSS 的引入显著提高了水凝胶的韧性、抗压性能和动态力学性能, 1% AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶的断裂伸长率达到 1074%, 随着 AS-POSS 用量的增加, 水凝胶的屈服应变由 330% 逐渐减小到 57%。AS-POSS/PAA/PAM 水凝胶具有良好的离子导电性能, 在柔性传感器、凝胶电解质和生物电极等领域具有较大应用潜力。

参考文献:

- [1] PATRYCJA Ż, PIETRASZUK C. Application of olefin metathesis in the synthesis of functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and POSS-containing polymeric materials[J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2019, 15: 310-332.
- [2] DU Y J, LIU H Z. Cage-like silsesquioxanes-based hybrid materials[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(17): 5396-5405.
- [3] XUE L, LI L G, FENG S Y, *et al.* A facile route to multifunctional cage silsesquioxanes via the photochemical thiol-ene reaction[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, 783: 49-54.
- [4] LI Y W, DONG X H, ZOU Y, *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxane meets “click” chemistry: Rational design and facile preparation of functional hybrid materials[J]. *Polymer*, 2017, 125: 303-329.
- [5] GAO S X, XU K, GUI X F, *et al.* Synthesis of soluble silsesquioxane-polythiophene hybrid copolymers with a controlled morphology[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(3): 437-451.
- [6] XIA Y, DING S, LIU Y J, *et al.* Facile synthesis and self-assembly of amphiphilic polyether-octafunctionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane via thiol-ene click reaction[J]. *Polymers*, 2017, 9(7): 251.
- [7] LICKISS P, RATABOUL F. ChemInform abstract: Fully condensed polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS): From synthesis to application[J]. *Advances in Organometallic Chemistry*, 2008, 57(21): 1-116.
- [8] DE GENNES P G. Soft matter[J]. *Science*, 1992, 256(5056): 495-497.
- [9] SUN D Y (孙大吟), YE Y L (叶一兰), LIANG F X (梁福鑫), *et al.* Some recent advances in Janus particulate emulsifiers[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2021, 72(12): 6203-6215.
- [10] SU Z B, ZHANG R M, YAN X Y, *et al.* The role of architectural engineering in macromolecular self-assemblies via non-covalent interactions: A molecular LEGO approach[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 103: 101230.
- [11] ASUNCION M Z, RONCHI M, ABU-SEIR H, *et al.* Synthesis, functionalization and properties of incompletely condensed “half cube” silsesquioxanes as a potential route to nanoscale Janus particles[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2010, 13(1): 270-281.
- [12] OGURI N, EGAWA Y, TAKEDA N, *et al.* Janus cube octasilsesquioxane: Facile synthesis and structure elucidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(32): 9336-9339.
- [13] WANG X M, GUO Q Y, HAN S Y, *et al.* Stochastic/controlled symmetry breaking of the T-8-POSS cages toward multifunctional regioisomeric nanobuilding blocks[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(43): 15246-15255.
- [14] HAN S Y, WANG X M, SHAO Y, *et al.* Janus POSS based on mixed [2: 6] octakis-adduct regioisomers[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(18): 6397-6403.
- [15] SHAO Y, YANG S G, ZHANG W B. Macromolecular isomerism in giant molecules[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2020, 26(14): 2985-2992.
- [16] SHAO Y, YIN H, WANG X M, *et al.* Mixed[2: 6] hetero-arm star polymers based on Janus POSS with precisely defined arm distribution[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(13): 2381-2388.
- [17] ZHANG W B, YU X F, WANG C L, *et al.* Molecular nanoparticles are unique elements for macromolecular science: From “nanoatoms” to giant molecules[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(4): 1221-1239.
- [18] YU X F, LI Y W, DONG X H, *et al.* Giant surfactants based on molecular nanoparticles: Precise synthesis and solution self-assembly[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2014, 52(20): 1309-1325.
- [19] ZHANG W B, CHENG S Z D. Toward rational and modular molecular design in soft matter engineering[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33(6): 797-814.
- [20] ZHANG W A, MULLER A H E. Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(8): 1121-1162.
- [21] TANAKA K, CHUJO Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(5): 1733-1746.
- [22] WANG F K, LU X H, HE C B. Some recent developments of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymeric materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(9): 2775-2782.
- [23] ZHANG Y S, KHADEMHOSEINI A. Advances in engineering hydrogels[J]. *Science*, 2017, 356(6337): eaaf3627.
- [24] MIN J H, PATEL M, KOH W G. Incorporation of conductive materials into hydrogels for tissue engineering applications[J]. *Polymers*, 2018, 10(10): 1078.
- [25] MAHINROOSTA M, FARSANGI Z J, ALLAHVERDI A, *et al.* Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications[J]. *Materials Today Chemistry*, 2018, 8: 42-55.
- [26] GYLES D A, CASTRO L D, CARRERA S J O, *et al.* A review of the designs and prominent biomedical advances of natural and synthetic hydrogel formulations[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 88: 373-392.
- [27] ZHANG Q, LIU L B, PAN C G, *et al.* Review of recent achievements in self-healing conductive materials and their applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(1): 27-46.
- [28] WANG S H (王思恒), YANG X X (杨欣欣), HUANG X J (黄旭娟), *et al.* Preparation of anti-freezing hydrogels and its application in flexible electronics[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2021, 38(6): 1081-1091.
- [29] CORDES D B, LICKISS P D, RATABOUL F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(4): 2081-2173.
- [30] SHENG H (盛卉), XUE B (薛斌), QIN M (秦猛), *et al.* Preparation and applications of stretchable and tough hydrogels[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2020, 41(6): 1194-1207.
- [31] WANG S H (王思恒), YANG X X (杨欣欣), LIU H (刘鹤), *et al.* Research progress in preparation and application of conductive hydrogels[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(5): 2646-2664.
- [32] WANG P G, PEI D F, WANG Z B, *et al.* Biocompatible and self-healing ionic gel skin as shape-adaptable and skin-adhering sensor of human motions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125540.