

微凝胶增强聚丙烯酰胺水凝胶的制备及性能

吕斌^{1,2,4}, 张永刚^{1,2,4}, 吕宝强³, 高党鸽^{1,2,4*},
任静静^{1,2,4}, 马建中^{1,2,4}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 长庆油田分公司油气工艺研究院, 陕西 西安 710018; 4. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 以 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、丙烯酰胺 (AM)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为单体, 通过原位自由基聚合和机械破碎法制备了微凝胶 (MG) 悬浮液, 将其与 AM 溶液复合, 通过引发聚合制备了微凝胶增强聚丙烯酰胺双网络 (MG-PAM DN) 水凝胶。采用 FTIR、SEM 对 MG-PAM DN 水凝胶结构、形貌进行了表征, 结合力学性能、溶胀性能和能量耗散性能测试, 考察了 MG 悬浮液用量 (以溶液总质量计, 下同) 对 MG-PAM DN 水凝胶性能的影响。结果表明, 当 MG 悬浮液用量为 40% 时, 制备的 MG-PAM DN 水凝胶呈现出致密的三维网络结构, 平均孔径为 20 μm ; 其压缩强度可达 25.42 MPa (95% 形变), 拉伸强度和断裂伸长率分别可达 201.2 kPa 和 450.4%, 在不同应变 (70%、80%) 下均具有良好的能量耗散性能; MG-PAM DN 水凝胶还可以承受弯曲、打结、按压、切割、提重等不同的机械作用。MG 的引入增加了 MG-PAM DN 水凝胶内部的交联密度, 形成了更加致密的网络结构, 使 MG-PAM DN 水凝胶拥有更高的损耗模量和储能模量。

关键词: 微凝胶悬浮液; 水凝胶; 聚丙烯酰胺; 力学性能; 能量耗散性能; 功能材料

中图分类号: TQ427.26

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2024) 12-2629-08

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation and properties of microgel reinforced polyacrylamide hydrogel

LYU Bin^{1,2,4}, ZHANG Yonggang^{1,2,4}, LYU Baoqiang³, GAO Dangge^{1,2,4*},
REN Jingjing^{1,2,4}, MA Jianzhong^{1,2,4}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Oil & Gas Technology Research Institute, Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, Shaanxi, China; 4. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Microgel reinforced polyacrylamide double network (MG-PAM DN) hydrogel was synthesized from initiation polymerization by combining AM solution with microgel (MG) suspension, which was prepared by *in-situ* radical polymerization and mechanical crushing using 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), acrylamide (AM) and *N,N'*-methylenebisacrylamide as monomers, and then characterized by FTIR and SEM for structure and morphology analyses. The effects of MG suspension dosage (based on the total mass of solution, the same below) on the properties of MG-PAM DN hydrogel were investigated through combination with analyses data of mechanical properties, swelling properties and energy dissipation properties. The results showed that, when the dosage of MG suspension was 40%, the prepared MG-PAM DN hydrogel exhibited a dense three-dimensional network structure with an average pore size of

收稿日期: 2023-12-29; 定用日期: 2024-02-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231128

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22378250); 陕西自然科学基金基础研究计划重点项目 (2023JC-XJ-12); 陕西省创新能力支撑计划资助项目 (2021TD-16)

作者简介: 吕斌 (1980—), 男, 教授, E-mail: xianyanglvbin@163.com。联系人: 高党鸽 (1982—), 女, 教授, E-mail: dangge2000@126.com。

20 μm , compressive strength of 25.42 MPa (95% deformation), tensile strength and elongation at break of 201.2 kPa and 450.4%, respectively, and good energy dissipation performance under different strains (70%, 80%). Moreover, MG-PAM DN hydrogel could withstand bending, knotting, pressing, cutting, lifting and other mechanical exertion. The introduction of MG increased the cross-linking density inside MG-PAM DN hydrogel and formed a denser network structure, resulting in higher loss modulus and energy storage modulus.

Key words: microgel suspension; hydrogels; polyacrylamide; mechanical properties; energy dissipation properties; functional materials

水凝胶是一类物理或化学交联的亲水性三维网络结构高分子材料^[1], 具有抗冲击性、吸水性、生物相容性和吸附性等^[2]特点, 已被用于生物传感器^[3]、伤口敷料^[4]、组织工程^[5]、药物缓释^[6]、超级电容器^[7]等领域。聚丙烯酰胺 (PAM) 是一种性能稳定的线型高分子聚合物, 广泛用于 PAM 水凝胶的制备。然而, 传统 PAM 水凝胶大多强度、断裂应力和韧性有限, 严重限制了其在结构承载、记忆开关元件、机械传动装置等方面的实际应用^[8-10]。近年来, 研究者以提高水凝胶力学性能为目标制备了新型水凝胶, 如双网络 (DN) 水凝胶^[11-12]、双网络纳米复合水凝胶^[13]、疏水缔合水凝胶^[14]和纤维增强水凝胶^[15-16]等。

DN 水凝胶是由两个相互独立的网络结构组成的聚合物材料, 第一网络通常是刚性、脆性的, 作为牺牲键来耗散水凝胶在变形过程中产生的能量, 并为水凝胶提供机械强度和刚性^[17-19]; 而第二网络通常是韧性的、柔软的, 填充在第一网络内部并吸收外部应力, 使水凝胶具有柔性和韧性^[17,20]。传统 DN 水凝胶采用两步自由基聚合法制备: 首先制备第一网络水凝胶; 然后将其浸泡在第二网络聚合物的前驱体溶液中, 充分溶胀聚合形成 DN 水凝胶^[2]。然而, 由于该法涉及溶胀和扩散过程, 很难准确调控第一网络和第二网络的比例, 因此无法形成特定的形状, 限制了 DN 水凝胶的应用领域^[21]。为了克服这些缺点, 引入微凝胶 (MG) 增强水凝胶是一种很好的策略^[22]。

MG 是直径在 0.1~100.0 μm 的水凝胶微粒^[23], 具有较高的比表面积、较快的响应速度, 与宏观水凝胶基质相容性良好^[24]。MG 可以作为物理交联点通过氢键与聚丙烯酰胺形成交联, 在形变过程中充当牺牲键, 消耗大量能量, 从而提高水凝胶的力学性能^[24]。MG 通常由乳化法、微流控法、光刻法、静电喷射法和机械破碎法制备^[25-26], 其中机械破碎法是制备 MG 最简单方便的方法。本课题组前期使用机械破碎法制备了 MG^[27], 发现其能够提高水凝胶的力学性能, 但是 MG 需要长时间高温干燥, 能量消耗大, 且干燥后的水凝胶颗粒在水中分散缓慢。

本文拟将第一网络聚合物以 MG 悬浮液的形式

引入到第二网络聚合物的制备中, 制备了 MG-PAM DN 水凝胶。希望该法既能利用 MG 实现水凝胶的高强度, 又可避免 MG 制备过程的高能耗和难分散等缺点。以期 DN 水凝胶的简单和低能耗制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS, 质量分数 98%), 工业品, 山东松川新材料有限公司; 丙烯酰胺 (AM)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 过硫酸钾 (KPS), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

QUANTA450 型扫描电子显微镜 (SEM)、FEI Tecnai G2 F20 透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; DHR-1 型流变仪, 美国 TA 仪器公司; Nano-ZS90 纳米粒度仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; AI-7000-NGD 型伺服材料多功能高低温控制试验机, 高铁威尔 (东莞) 有限公司。

1.2 方法

1.2.1 MG 悬浮液的制备

将 1.70 g AMPS、0.10 g AM、0.06 g MBA 和 0.03 g KPS 加入到 10.0 g 去离子水中, 磁力搅拌至所有单体完全溶解后, 将其转移到模具中, 然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合 3 h 制得 P(AMPS-*co*-AM) 水凝胶。最后将 5.00 g P(AMPS-*co*-AM) 水凝胶置于 95 g 去离子水中充分溶胀, 然后进行机械破碎、剪切均化得到稳定的 P(AMPS-*co*-AM) 的 MG 悬浮液 [其中, P(AMPS-*co*-AM) 质量分数为 5%]。其制备路线示意图见图 1a。

1.2.2 MG-PAM DN 水凝胶制备

称取 2.300 g AM、0.002 g MBA、0.003 g KPS 和不同用量 (0、10%、20%、30%、40%、50% 和 60%, 以溶液总质量计, 下同) 的 MG 悬浮液加入 10.0 g 去离子水中, 磁力搅拌至完全溶解后, 将其转移到模具中, 然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合 5 h 制得 PAM 单网络 (SN) 水凝胶 (用于表征和性能测试) 和 MG-PAM DN 水凝胶。其制备路线示意图见图 1b。

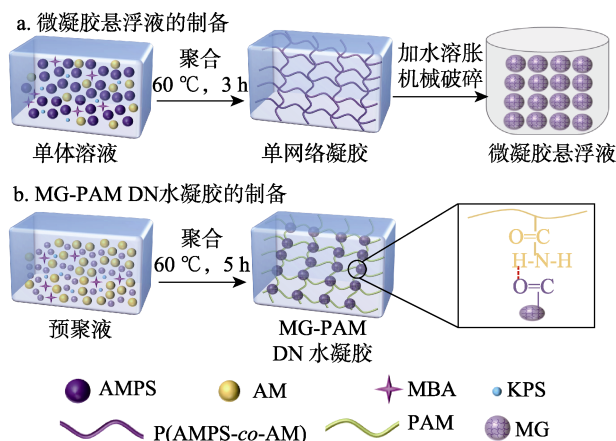


图 1 MG 悬浮液 (a) 和 MG-PAM DN 水凝胶 (b) 的制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of fabrication of microgel suspension (a) and MG-PAM DN hydrogel (b)

1.3 表征与测试

FTIR 测试: 将 MG 悬浮液、冷冻干燥 ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 48 h) 后的 PAM SN 水凝胶和 MG-PAM DN 水凝胶分别与 KBr 混合压片进行测试, 波数范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

DLS 测试: 将 MG 悬浮液用去离子水稀释至质量分数为 1%, 用纳米粒度仪测试其粒径。

TEM 测试: 将 MG 悬浮液用去离子水稀释至质量分数 1%, 滴于铜网上, 室温干燥挥发铜网表面水分后用透射电子显微镜观察其形貌。

SEM 测试: 将冷冻干燥 ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 48 h) 后的 PAM SN 水凝胶和 MG-PAM DN 水凝胶固定于样品台, 喷金, 用扫描电子显微镜观察其表面的微观形貌。

流变性能测试: 将 PAM SN 水凝胶和 MG-PAM DN 水凝胶固定于流变仪的测定平台, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 1% 应变下, 测量水凝胶的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 与角频率的关系, 角频率变化范围为 $0.1\sim 100.0\text{ rad/s}$ 。

压缩性能测试: 采用伺服材料多功能高低温控制试验机对水凝胶进行压缩测试, 样品为高度 30 mm、直径 22 mm 的圆柱形, 压缩速率 5 mm/min , 重量传感为 3000 N。

拉伸性能测试: 采用伺服材料多功能高低温控制试验机对水凝胶进行拉伸测试, 样品为长度 40 mm、宽度 12 mm、厚度 3 mm 的长条, 拉伸速率 10 mm/min , 重量传感为 500 N。应力和应变定义为水凝胶断裂时的强度和断裂时的伸长率。

溶胀性能测试: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 称取一定质量 (m_1 , g) 冷冻干燥 ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 48 h) 后的水凝胶浸渍到去离子水中, 在一定的时间间隔取出, 用滤纸除去表面残留的水分称重, 直至恒重 (m_2 , g)。溶胀率 (SR, %) 按下式计算:

$$\text{SR}/\% = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100 \quad (1)$$

机械性能测试: 采用弯曲、打结、按压和切割等方式对 MG-PAM DN 水凝胶施加不同机械条件进行性能测试。

能量耗散性能测试: 采用伺服材料高低温多功能控制试验机对 MG-PAM DN 水凝胶进行不同应变下的循环压缩测试, 样品为高度 30 mm、直径 22 mm 的圆柱形, 压缩速率 5 mm/min , 重量传感为 3000 N。能量耗散值由循环应力-应变曲线闭合环的积分面积计算得到。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 DLS 和 TEM 分析

图 2 为 MG 悬浮液的粒径分布图 (a) 和 TEM 图 (b)。

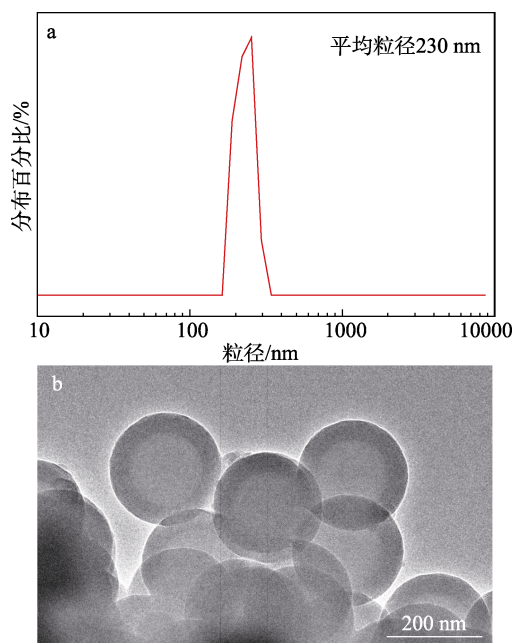


图 2 MG 悬浮液的 DLS 分布图 (a) 和 TEM 图 (b)
Fig. 2 DLS distribution curve (a) and TEM image (b) of MG suspension

由图 2a 可知, MG 悬浮液的粒径集中分布在 $190\sim 295\text{ nm}$ 之间, 平均粒径为 230 nm。由图 2b 可知, MG 悬浮液为粒径均一的圆形, 表面光滑, 平均粒径约为 230 nm, 与粒径测定结果一致。

2.1.2 FTIR 分析

图 3 为 MG、PAM SN 水凝胶和 MG-PAM DN 水凝胶 (MG 悬浮液用量为 40%) 的 FTIR 谱图。

由图 3 可知, 在 MG 悬浮液的 FTIR 曲线中, 1037 和 625 cm^{-1} 处峰对应于磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 的弯曲振动; 1651 cm^{-1} 处峰对应于酰胺官能团中 $-\text{C}=\text{O}$

的伸缩振动; 1556 cm^{-1} 处峰对应于酰胺官能团中 N—H 的平面内弯曲振动; 1226 cm^{-1} 处峰对应于酰胺官能团中 C—N 的伸缩振动。在 PAM SN 水凝胶的 FTIR 曲线中, 3167 cm^{-1} 处峰对应于 N—H 的伸缩振动; 1678 cm^{-1} 处峰对应于 C=O 的伸缩振动。在 MG-PAM DN 水凝胶的 FTIR 曲线中, 3186 cm^{-1} 处峰对应于 N—H 的伸缩振动; 1672 cm^{-1} 处峰对应于 C=O 的伸缩振动; 1037 cm^{-1} 处峰对应于磺酸基团 (— SO_3H) 的弯曲振动。对比 PAM SN 水凝胶和 MG-PAM DN 水凝胶的 FTIR 曲线, N—H 的伸缩振动峰从 3167 cm^{-1} 移动到 3186 cm^{-1} , C=O 的伸缩振动峰从 1678 cm^{-1} 移动到 1672 cm^{-1} , 表明 MG 和 PAM 之间产生了氢键作用。

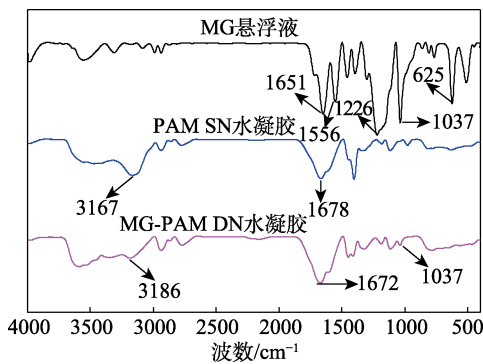


图 3 MG 悬浮液、PAM SN 水凝胶和 MG-PAM DN 水凝胶的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of MG suspension, PAM SN and MG-PAM DN hydrogels

2.1.3 SEM 分析

图 4 为 MG 悬浮液用量分别为 0 和 40% 制备的 PAM SN 和 MG-PAM DN 水凝胶的 SEM 图。

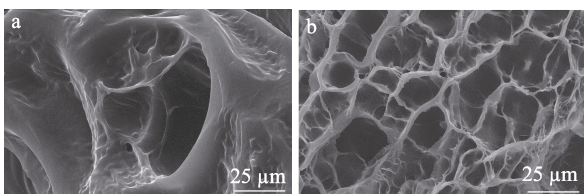


图 4 MG 悬浮液用量分别为 0 (a) 和 40% (b) 制备的 PAM SN 和 MG-PAM DN 水凝胶的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of PAM SN and MG-PAM DN hydrogels with 0 (a) and 40% (b) dosage of MG suspension

由图 4 可知, 当 MG 悬浮液用量为 0 时, PAM SN 水凝胶中的孔洞随机分布且孔径较大, 平均孔径为 39 μm (图 4a)。当 MG 悬浮液用量为 40% 时, MG-PAM DN 水凝胶呈现出致密的三维网络结构, 平均孔径为 20 μm (图 4b)。这表明 MG 的引入可以增加 MG-PAM DN 水凝胶内部的交联密度, 形成更加致密的网络结构。

2.2 力学性能结果分析

2.2.1 压缩性能

图 5 为不同 MG 悬浮液用量制备的 PAM SN 和 MG-PAM DN 水凝胶的压缩性能。

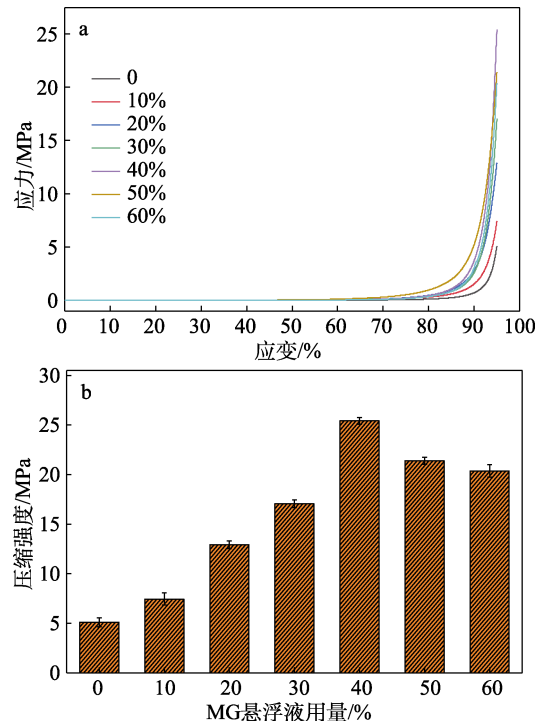


图 5 不同 MG 悬浮液用量制备的 PAM SN 和 MG-PAM DN 水凝胶的压缩曲线 (a) 和压缩强度 (b)

Fig. 5 Compression curves (a) and compressive strength (b) of PAM SN and MG-PAM DN hydrogels with different dosage of MG suspension

由图 5a 可知, 在不同 MG 悬浮液用量下, 当应变 $< 80\%$ 时, PAM SN 水凝胶和各 MG-PAM DN 水凝胶的应力没有显著差异; 当应变 $> 80\%$ 后, 各 MG-PAM DN 水凝胶的应力均显著增加。这是因为, 在压缩过程中, 由交联聚合物链间的变形空间引起的低应力可导致相当大的应变, 当应变超过特定值时, 变形空间缩小, 聚合物链必须移动或断裂才能进行补偿, 导致应力突然增加^[27]。

由图 5b 可知, 当 MG 悬浮液用量为 0 时, PAM SN 水凝胶表现出较低的压缩强度 (5.11 MPa); 将 MG 悬浮液引入到 PAM 体系中, MG-PAM DN 水凝胶的压缩强度得到了增强; 随着 MG 悬浮液用量的增加, MG-PAM DN 水凝胶的压缩强度先增加后减小; 当 MG 悬浮液用量从 10% 增加到 40% 时, 压缩强度从 7.45 MPa 增加到 25.42 MPa (95% 形变), 是 MG 悬浮液用量为 0 (纯 PAM) 水凝胶的 4.97 倍。而当 MG 用量从 40% 增加到 60% 时, MG-PAM DN 水凝胶的压缩强度下降, 这是因为, MG 悬浮液用量的增多使得聚合物链段间的交联密度增大, 链的自由度降低, 聚合物链段的移动受到限制, 当水凝胶受到外

力作用后聚合物链容易被破坏而无法恢复, 水凝胶的压缩强度下降^[9-11]。

2.2.2 拉伸性能

图 6 为不同 MG 悬浮液用量制备的 PAM SN 和 MG-PAM DN 水凝胶的拉伸性能。

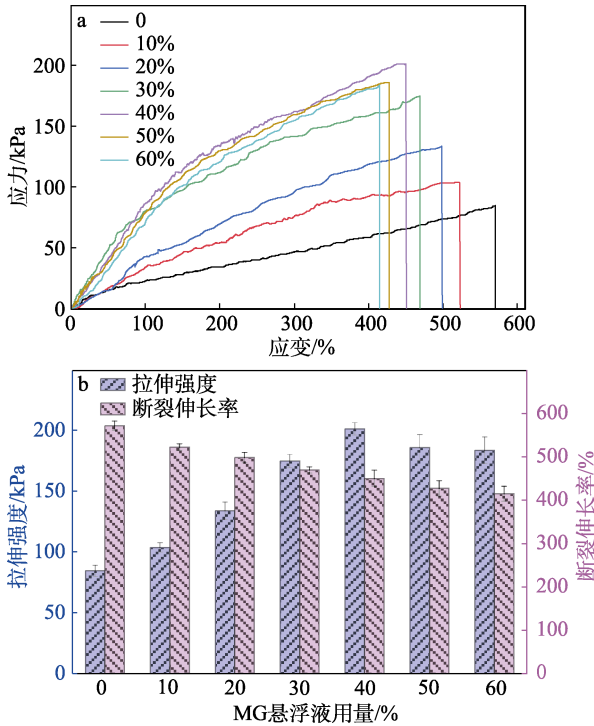


图 6 不同 MG 悬浮液用量制备的 PAM SN 和 MG-PAM DN 水凝胶的应力-应变曲线 (a) 和拉伸强度、断裂伸长率 (b)

Fig. 6 Stress-strain curves (a) and tensile strength and elongation at break (b) of PAM SN and MG-PAM DN hydrogels with different dosage of MG suspension

由图 6a 可知, 将不同用量的 MG 悬浮液引入到 PAM 体系中, 制备的 MG-PAM DN 水凝胶的应力值随着 MG 悬浮液用量的增加先增大后减小, 应变值逐渐减小, 相比 MG 悬浮液用量 0 制备的 PAM SN 水凝胶, 力学性能有较大的提高。

由图 6b 可知, 当 MG 悬浮液用量为 0 时, PAM SN 水凝胶表现出相对较低的拉伸强度 (84.5 kPa), 这是因为, 对于单纯 PAM 链, 其力学性能主要来自于分子变形对应力的吸收和分散^[28]。而当 MG 悬浮液引入后, 水凝胶的拉伸强度增强, 并且 MG-PAM DN 水凝胶的拉伸强度随着 MG 悬浮液用量的增加先增大后减小, 当 MG 悬浮液用量为 40% 时, 制备的 MG-PAM DN 水凝胶的力学性能最好, 拉伸强度为 201.2 kPa, 断裂伸长率为 450.4%, 其具有最优的拉伸强度和压缩强度。除非特别说明, 后续均采用 MG 悬浮液用量为 40% 制备的 MG-PAM DN 水凝胶进行测试。

2.3 溶胀性能结果分析

图 7 为不同 MG 悬浮液用量制备的 PAM SN 和 MG-PAM DN 水凝胶冷冻干燥后的溶胀率测试结果。

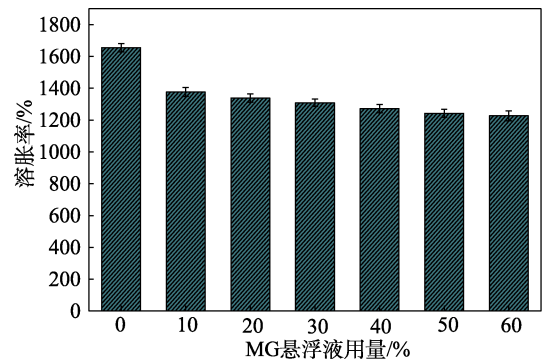


图 7 不同 MG 悬浮液用量制备的 PAM SN 和 MG-PAM DN 水凝胶的溶胀性能

Fig. 7 Swelling properties of PAM SN and MG-PAM DN hydrogels with different dosage of MG suspension

由图 7 可知, 当 MG 悬浮液用量为 0 时, 制备的 PAM SN 水凝胶呈现出最高的溶胀率, 可达 1655%。而引入 MG 悬浮液后, MG-PAM DN 水凝胶的溶胀率有所降低, 并且 MG-PAM DN 水凝胶的溶胀率随着 MG 悬浮液用量的增加呈现逐渐减小的趋势。这主要是由于, MG 作为第一网络及物理交联点在 MG-PAM DN 水凝胶中与 PAM 产生物理缠结及氢键, 提升了水凝胶网络内部的缠结程度及交联作用, 使水凝胶的网络结构变得更加致密, 进而降低了溶胀率。但由于 PAM 用量是一定的, 随着 MG 悬浮液用量从 10% 增加到 60%, MG 与 PAM 之间产生氢键的活性位点和链缠结有限, 使得 MG-PAM DN 水凝胶的溶胀率变化有限。

2.4 动态流变性能结果分析

图 8 是不同 MG 悬浮液用量 (0 和 40%) 制备的 PAM SN 和 MG-PAM DN 水凝胶的动态流变性能测试结果。

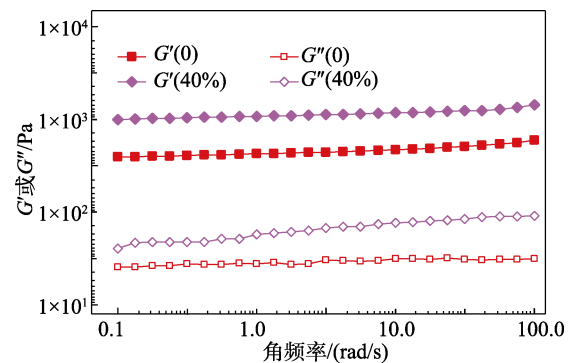


图 8 0 和 40% MG 悬浮液用量制备的 PAM SN 和 MG-PAM DN 水凝胶的动态流变性能

Fig. 8 Dynamic rheological properties of PAM SN and MG-PAM DN hydrogels prepared with 0 and 40% dosage of MG suspension

由图 8 可知,在整个角频率范围内,水凝胶的 G' 值始终大于 G'' 值,这表明水凝胶的弹性响应主导了其流变性能。在初始角频率下, MG 悬浮液用量 40% 制备的 MG-PAM DN 水凝胶的 G' 值 (1006.1 Pa) 大于 MG 悬浮液用量 0 制备的 PAM SN 水凝胶的 G' 值 (394.3 Pa), 这是因为, MG 悬浮液的引入增强了水凝胶的交联密度, 从而产生更高的模量。

2.5 机械作用性能测试结果分析

图 9 为弯曲、打结、按压、切割、提重等操作对 MG-PAM DN 水凝胶力学性能影响的照片。

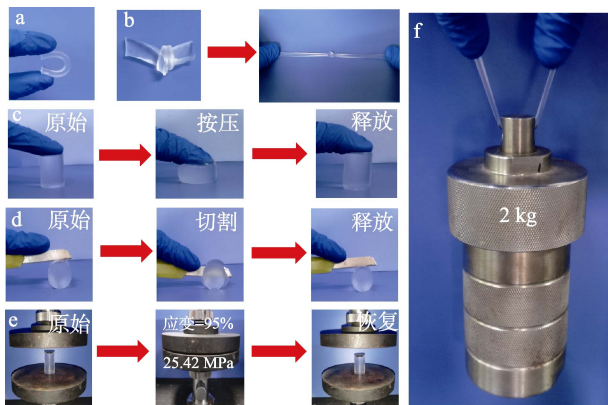


图 9 施加不同机械条件后的 MG-PAM DN 水凝胶照片
Fig. 9 Photographs of MG-PAM DN hydrogel after applying different mechanical conditions

由图 9 可知, MG-PAM DN 水凝胶可以承受各种变形, 进行弯曲 (图 9a)、打结和打结后拉伸时 (图 9b), 水凝胶显示出优异的韧性和延展性。用手指按压水凝胶, 然后将其释放, 水凝胶没有显示破裂, 表现出优异的机械稳定性 (图 9c)。用小刀切割水凝胶, 然后将其释放, 水凝胶依然完好无损 (图 9d)。水凝胶可以维持高达 95% 形变的压缩变形 (图 9e), 撤回外力可以迅速恢复原状。水凝胶可以很轻松承受 2 kg 重量而不会断裂 (图 9f)。上述施加机械条件测试结果表明, MG-PAM DN 水凝胶具有良好的力学性能, 尤其是优异的韧性和形状恢复能力。并且这些过程是可以重复进行的, 显示出 MG-PAM DN 水凝胶的良好弹性和可重复使用性。

2.6 MG-PAM DN 水凝胶与文献中报道的含有 DN 结构水凝胶的压缩强度比较分析

表 1 为文献中报道的含有 DN 结构水凝胶与本文制备的 MG-PAM DN 水凝胶的压缩强度比较。由表 1 可知, 在最大压缩形变水凝胶不破裂的情况下, MG-PAM DN 水凝胶相较于文献中的水凝胶具有更高的压缩强度。

2.7 能量耗散性能结果分析

图 10 为 PAM SN 水凝胶在 10%~80% 应变下的

循环压缩曲线和耗散能。

由图 10a 可知, 当循环应变为 70% 时, PAM SN 水凝胶开始出现滞后环, 表明此时开始产生耗散能。由图 10b 可知, PAM SN 水凝胶在 70% 应变下的耗散能为 1.26 kJ/m^3 。这表明 PAM SN 水凝胶形成的滞后环较小、耗散能较低, 不能进行有效的能量耗散。

表 1 不同水凝胶的应变及压缩强度

样品名	应变/%	压缩强度/MPa	文献号
PVA-PAMPS/PAAm	98.7	18.26	[12]
CMC/DACNC/PAAm	90	7.95	[16]
SPL	90	2.14	[28]
CS/PVA	80	18.97	[29]
P(ATC-AAm-AMPS)/MMT-1	99	21.52	[30]
Alg/PAAm	80	3.60	[31]
PVA ₁₀ (iγ-PGA) ₂	90	14.60	[32]
TN ₂	90	2.88	[33]
M ₃ /G/PAM	90	3.44	[34]
本研究	95	25.42	—

注: PVA 为聚乙烯醇; PAMPS 为聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸); PAAm 为聚丙烯酰胺; CMC 为羧甲基壳聚糖; DACNC 为二醛纤维素纳米晶体/聚丙烯酰胺; SPL 为海藻酸钠/聚丙烯酰胺/锂皂石; CS 为壳聚糖; P(ATC-AAm-AMPS)/MMT-1 为聚[(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基氯化铵-丙烯酰胺-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸]/蒙脱土; Alg 为藻酸盐; PVA₁₀(iγ-PGA)₂ 为聚乙烯醇 (离子化的 γ-聚谷氨酸); TN₂ 为氧化石墨烯/海藻酸钠/聚丙烯酰胺三网络; M₃/G/PAM 为 MXene/明胶/聚丙烯酰胺。

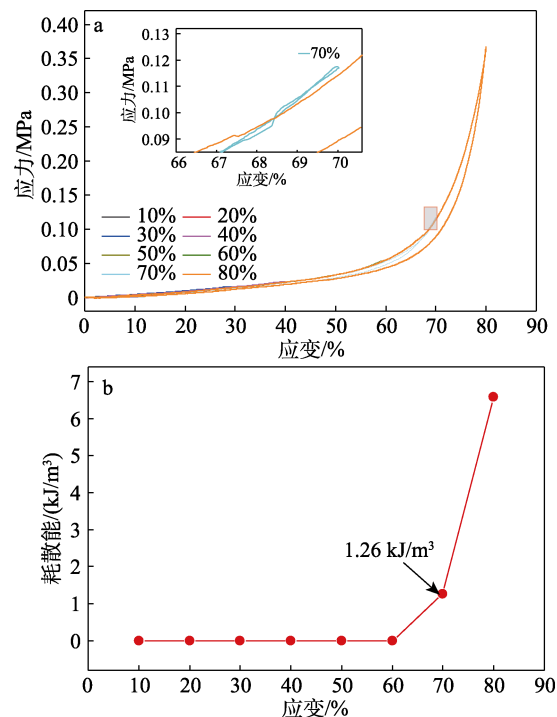


图 10 PAM SN 水凝胶应变 10%~80% 时的循环压缩曲线 (a) 和耗散能 (b)

Fig. 10 Cyclic compression curves (a) and dissipated energy (b) of PAM SN hydrogels at 10%~80% strain

图 11 为 MG-PAM DN 水凝胶在 10%~80% 的循环压缩曲线和耗散能。由图 11a 可知, 当循环压缩应变为 70% 时, MG-PAM DN 水凝胶开始出现滞后环, 表明此时开始产生耗散能。由图 11b 可知, MG-PAM DN 水凝胶在 70% 应变下的耗散能为 3.34 kJ/m^3 , 大于图 10b 中 PAM SN 水凝胶的耗散能 (1.26 kJ/m^3)。这可能是因为在 PAM 与 MG 之间形成了互穿网络结构, 在压缩过程中, PAM 链传递应力到 MG 网络, 导致 MG 中的 P(AMPS-co-AM) 链部分断裂^[27]。因此, 在相同应变下 MG-PAM DN 水凝胶比 PAM SN 水凝胶具有更大的耗散能。

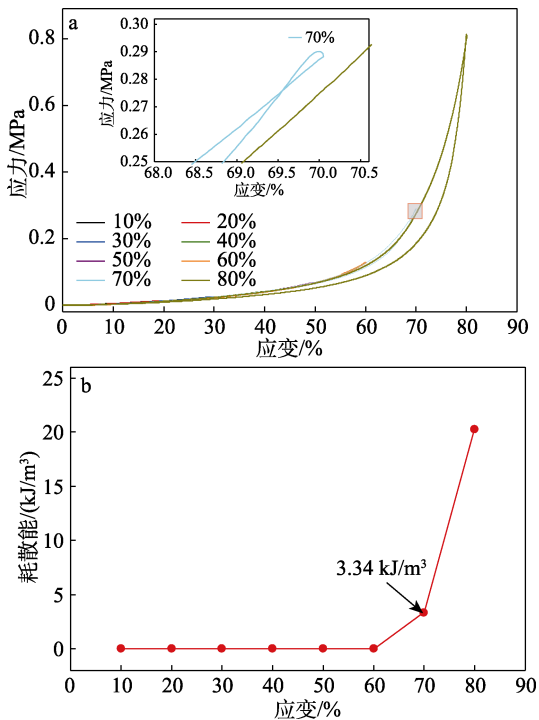


图 11 MG-PAM DN 水凝胶应变 10%~80% 的循环压缩曲线 (a) 和耗散能 (b)

Fig. 11 Cyclic compression curves (a) and dissipated energy (b) of MG-PAM DN hydrogels at 10%~80% strain

图 12 为 MG-PAM DN 水凝胶在 70% 应变下的循环压缩曲线和耗散能、能量损失率和抗压强度。由图 12a 可知, MG-PAM DN 水凝胶在 10 次循环中未出现明显的滞后环, 表明在应变 70% 时, PAM 网络破碎较小。由图 12b 可知, 随着循环压缩次数的增加, MG-PAM DN 的水凝胶耗散能、能量损失率和抗压强度不断降低。在 10 次循环压缩后, 耗散能从第 1 次循环的 3.45 kJ/m^3 降至 1.61 kJ/m^3 。表明在应变 70% 时, 10 次循环压缩过程中, PAM 分子链逐渐断裂, PAM 与 MG 中的 P(AMPS-co-AM) 形成的链缠结不断减少, 韧性不断降低。

图 13 为 MG-PAM DN 水凝胶在 80% 应变下的循环压缩曲线和耗散能、能量损失率和抗压强度。

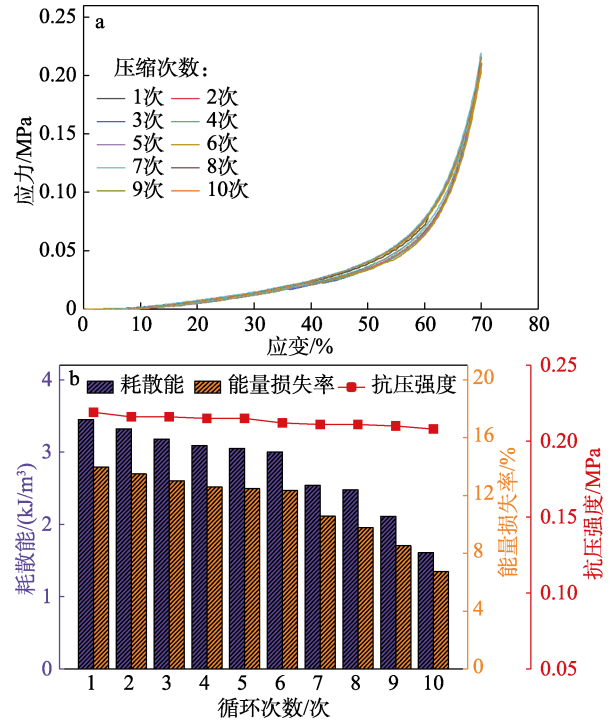


图 12 MG-PAM DN 水凝胶在应变 70% 下的 10 次循环压缩曲线 (a) 和耗散能、能量损失率和抗压强度 (b)
Fig. 12 Compression curves (a) and dissipated energy, energy loss rate and compressive strength (b) of MG-PAM DN hydrogels after 10 cycling at 70% strain

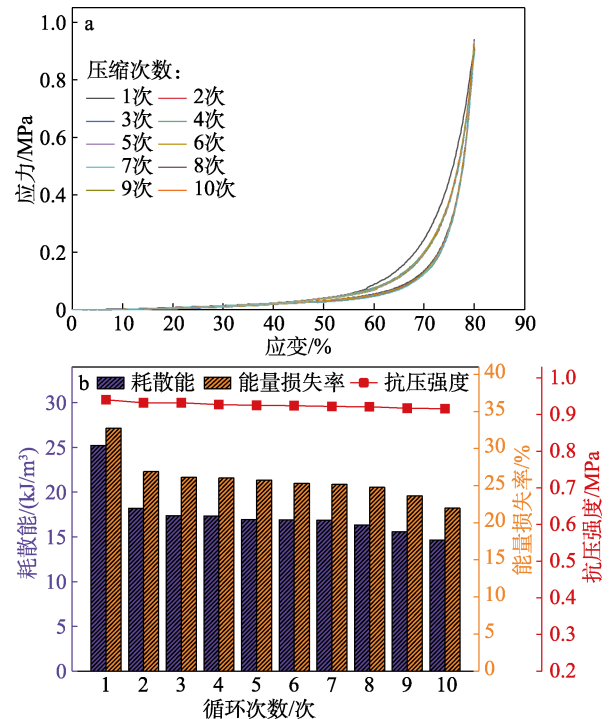


图 13 MG-PAM DN 水凝胶在应变 80% 下的 10 次循环压缩曲线 (a) 和耗散能、能量损失率和抗压强度 (b)
Fig. 13 Compression curves (a) and dissipated energy, energy loss rate and compressive strength (b) of MG-PAM DN hydrogels after 10 cycling at 80% cyclic

由图 13a 可知, MG-PAM DN 水凝胶在第 1 次

循环压缩中产生较大的滞后环,在第 2~10 次的循环压缩中滞后环的大小基本相同。由图 13b 可知, MG-PAM DN 水凝胶在第 1 次循环压缩后的耗散能为 25.2 kJ/m^3 。这可能是因为,在 80%应变下, MG 网络结构破碎,作为牺牲键吸收大部分能量。而在第 2~10 次的循环压缩中耗散能的产生主要来自于破碎的 MG 网络, PAM 网络与 MG 网络结构链缠结减少。

3 结论

将第一网络聚合物 P(AMPS-co-AM)以易分散的 MG 悬浮液的形式引入第二网络聚合物的制备中,得到了力学性能优异的 MG-PAM DN 水凝胶。

当 MG 悬浮液用量为 40%时,制备的 MG-PAM DN 水凝胶呈现出致密的三维网络结构,平均孔径为 $20 \mu\text{m}$ 。其压缩强度可达 25.42 MPa (95%形变);拉伸强度和断裂伸长率分别可达 201.2 kPa 和 450.4%。该水凝胶在不同应变 (70%、80%) 下均具有优异的能量耗散性能;还可以承受不同条件下的机械变形。MG 的引入可以增加 MG-PAM DN 水凝胶内部的交联密度,形成更加致密的网络结构,进而拥有更高的 G'' 和 G' 。

参考文献:

- [1] WEI H G, KONG D S, LI T, *et al.* Solution-processable conductive composite hydrogels with multiple synergetic networks toward wearable pressure/strain sensors[J]. *ACS Sensors*, 2021, 6(8): 2938-2951.
- [2] HUANG X X, LI J C, LUO J, *et al.* Research progress on double-network hydrogels[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 29: 102757.
- [3] SOKOLOV P, SAMOKHVALOV P, SUKHANOVA A, *et al.* Biosensors based on inorganic composite fluorescent hydrogels[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(11): 1748.
- [4] WU Y (吴燕), KOU X Y (寇先勇), WANG Y Z (王晓姿), *et al.* Trichosanthin polysaccharide chitosan composite hydrogel promotes skin wound healing in mice[J]. *Chemical Reagents (化学试剂)*, 2023, 45(12): 26-32.
- [5] GAO H X (高红霞), LIU Y Q (刘亚琼), ZHANG L L (张李玲), *et al.* Research progress of photothermal responsive hydrogel tissue engineering grafts[J]. *Materials China (中国材料进展)*, 2023, 42(7): 534-548, 573-574.
- [6] QU M F (曲萌菲), WANG Y X (王艺璇), ZHANG H (张杭), *et al.* Preparation and drug loading properties of hydroxypropyl chitosan/oxidized methyl cellulose self-healing hydrogel[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1734-1741.
- [7] LIANG Y W (梁昱巍), WU P C (武鹏程), LIU Z Y (刘志勇). Preparation and application of polyaniline-based flexible gel electrodes in supercapacitors[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2023, 51(6): 38-45.
- [8] LYU B, REN J J, KANG B, *et al.* Excellent compression performance gelatin/polyacrylamide/vinyl modified SiO_2 composite DN hydrogels with shape memory[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 652: 129848.
- [9] WANG R Y, CHEN X X, YANG Y X, *et al.* Imidazolidinyl urea reinforced polyacrylamide hydrogels through the formation of multiple hydrogen bonds[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 172: 105183.
- [10] XIAO X C (肖新才), ZHANG R L (张瑞连), XIONG X C (熊小翠), *et al.* Preparation and tensile property of highly elastic polyacrylamide hydrogel[J]. *Journal of South-Central University for Nationalities (中南民族大学学报)*, 2017, 36(1): 47-51.
- [11] JEONG D, KIM C, KIM Y, *et al.* Dual crosslinked carboxymethyl cellulose/polyacrylamide interpenetrating hydrogels with highly enhanced mechanical strength and superabsorbent properties[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 127: 109586.
- [12] REN X T, YANG Q L, YANG D G, *et al.* High-strength double network hydrogels as potential materials for artificial 3D scaffold of cell migration *in vitro*[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 549: 50-57.
- [13] ZHANG Q Q, PEI Q J, YANG J, *et al.* Vascularized nanocomposite hydrogel mechanically reinforced by polyelectrolyte-modified nanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, 10(28): 5439-5453.
- [14] ZHAO Z, BAI Y R, SUN J S, *et al.* Tough and self-healing hydrophobic association hydrogels with cationic surfactant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(27): 50645.
- [15] ZHONG H, LI Z Y, ZHAO T Y, *et al.* Surface modification of nanofibers by physical adsorption of fiber-homologous amphiphilic copolymers and nanofiber-reinforced hydrogels with excellent tissue adhesion[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2021, 7(10): 4828-4837.
- [16] HUANG W J, WANG Y, X MCMULLEN L, *et al.* Stretchable, tough, self-recoverable, and cytocompatible chitosan/cellulose nanocrystals/polyacrylamide hybrid hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 222: 114977.
- [17] GONG J P. Materials both tough and soft[J]. *Science*, 2014, 344(6180): 161-162.
- [18] XU X W, JERCA V V, HOOGENBOOM R. Bioinspired double network hydrogels: From covalent double network hydrogels via hybrid double network hydrogels to physical double network hydrogels[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(4): 1173-1188.
- [19] YU F, YANG P Y, YANG Z Q, *et al.* Double-network hydrogel adsorbents for environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131900.
- [20] LIANG M, HE C P, DAI J D, *et al.* A high-strength double network polydopamine nanocomposite hydrogel for adhesion under seawater[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(36): 8232-8241.
- [21] KESSLER M, NASSISI Q, AMGTAD E. Does the size of microgels influence the toughness of microgel-reinforced hydrogels?[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 43(15): 2200196.
- [22] HU J, KUROKAWA T, NAKAJIMA T, *et al.* High fracture efficiency and stress concentration phenomenon for microgel-reinforced hydrogels based on double-network principle[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(23): 9445-9451.
- [23] ALEMÁN J V, CHADWICK A V, HE J, *et al.* Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC recommendations 2007)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2007, 79(10): 1801-1829.
- [24] WU J M, XU D, FENG Z X, *et al.* Stretchable and highly sensitive polyelectrolyte microgels-enhanced polyacrylamide hydrogel composite for strain sensing[J]. *Composites Communications*, 2022, 35: 101332.
- [25] DALY A C, RILEY L, SEGURA T, *et al.* Hydrogel microparticles for biomedical applications[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(1): 20-43.
- [26] ROJEK K O, CWIKLINSKA M, KUCZAK J, *et al.* Microfluidic formulation of topological hydrogels for microtissue engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(22): 16839-16909.