

基于动态硼酸酯键/氢键的自修复 导电水凝胶的制备及性能

姚 雪, 张素风*, 钱立伟

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 通过 4-(溴甲基)苯基硼酸 (PBA) 和 1-乙烯基咪唑 (IL) 的烷基化反应制备了苯硼酸离子液体 (PBA-IL) 单体。在 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 (TEMPO) 氧化纳米纤维素 (CNF) 的存在下, 通过丙烯酰胺 (AM) 和 PBA-IL 的一步聚合反应, 制备了一种具有半互穿网络结构的自修复导电水凝胶 (PAM/PBA-IL/CNF)。通过 ¹H NMR 对 PBA-IL 的化学结构进行表征; 通过 FTIR、XPS、SEM 对水凝胶的化学结构和物理形貌进行表征, 并测试了水凝胶的拉伸性能、自修复性能和导电性能。结果表明, PBA-IL 单体和水凝胶成功制备, 且水凝胶具有典型的多孔结构。PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶 [3 代表 PBA-IL 含量为 30%, 以 AM、PBA-IL、CNF 悬浮液、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 溶液、过硫酸铵 (APS) 的总绝干质量为基准] 的断裂应力为 335.1 kPa、断裂伸长率为 1969.5%、断裂能为 12.1 kJ/m²、自修复效率为 95.43% (150 min)、电导率为 6.38 mS/cm。

关键词: 导电水凝胶; CNF; 离子液体; 自修复; 硼酸酯键; 氢键; 功能材料

中图分类号: TQ352.4; TQ326.4

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0272-08

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation and properties of self-healing conductive hydrogels based on dynamic borate bonds/hydrogen bonds

YAO Xue, ZHANG Sufeng*, QIAN Liwei

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: A self-healing conductive hydrogel (PAM/PBA-IL/CNF) with semi-interpenetrating network was prepared *via* one-step polymerization of acrylamide (AM) and phenylboronic acid ionic liquid (PBA-IL) monomer, which was prepared by alkylation of 4-(bromomethyl)phenylboronic acid (PBA) and 1-vinylimidazole (IL) and characterized by ¹H NMR, in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxygen radical (TEMPO)-oxidized cellulose nanofibrils (CNF). The chemical structure and physical morphology of the hydrogel obtained were then characterized by FTIR, XPS and SEM, followed by investigations on its tensile property, self-healing property and electrical conductivity. The results indicated both PBA-IL monomer and hydrogel were successfully synthesized with the hydrogel exhibiting a typical porous structure. PAM/PBA-IL3/CNF hydrogel (3 means that the PBA-IL content 30%, based on the total dry mass of AM, PBA-IL, CNF suspension, MBA solution, and APS) displayed a tensile strength of 335.1 kPa, an elongation at break of 1969.5%, a breaking energy of 12.1 kJ/m², a self-healing efficiency of 95.43% (150 min), and an ionic conductivity of 6.38 mS/cm.

Key words: conductive hydrogel; CNF; ionic liquids; self-healing; boronate bonds; hydrogen bonds; functional materials

收稿日期: 2022-07-08; 定用日期: 2022-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220632

基金项目: 中国-中东欧国家高校联合教育项目 (2021099); 生物质化学与材料国际联合研究中心 (2018GHJD-19); 陕西省重点产业创新链项目 (2020ZDLGY11-03); 陕西省秦创原“科学家+工程师”队伍建设项目 (2022KXJ-135)

作者简介: 姚 雪 (1998—), 女, 博士生。联系人: 张素风 (1972—), 女, 教授, E-mail: zhangsufeng@sust.edu.cn。

随着智能可穿戴电子设备的快速发展,具有柔性特点的软物质材料成为研究热点^[1]。水凝胶作为一种具有三维网络结构的软材料^[2-3],因其黏弹性、生物相容性和人体皮肤相近的弹性模量等特点,已在柔性电子器件领域引起广泛的兴趣^[4-5]。然而,在实际应用中水凝胶会出现破损或断裂,从而限制了其长期使用性^[6]。因此,具有自修复功能的水凝胶应运而生,其特征之一是水凝胶受到外界损坏后其内部的动态网络可在适当条件下恢复和重建,从而实现自主愈合^[7]。构筑具有类似生物组织的“动态”、“自愈合”和“可逆”等特征,满足柔性电子领域对水凝胶的需求是当前的研究热点之一。

目前,动态共价键(硼酸酯键、席夫碱反应、二硫键)以及非共价键(氢键、离子相互作用、主客体相互作用)是构筑自修复水凝胶的两类方法^[8]。其中,氢键相互作用是常见的非共价键相互作用之一,但氢键相互作用较弱,且水凝胶中大量水分子占据结合位点,从而影响聚合物链间氢键的形成^[9]。因此,以氢键为主体的自修复水凝胶自愈效率低,通常需要形成多重氢键或与其他相互作用结合以增强自修复性能^[9]。YAN等^[10]利用具有四重氢键的2-脲基-4-嘧啶酮(UPy)构筑了一种超分子网络,从而实现高的自修复效率(86%)。硼酸及其衍生物可与顺式二醇形成动态硼酸酯键^[11],因其快速缔合和解离特点,成为与氢键结合制备高效自修复水凝胶的热点方法之一^[12]。然而,现有的自修复水凝胶仍存在拉伸性能、强度和韧性难以平衡的问题。特别是在柔性电子器件领域,除了要求自修复水凝胶具有综合的机械性能,还需具备良好的导电性^[13]。基于此,LIN等^[11]设计了基于Ag/TA/CNC(单宁酸、银修饰纤维素纳米晶体)杂化物、聚乙烯醇和硼砂的自修复导电水凝胶,展现了高自修复效率(98.6%)、高拉伸强度(246.1 kPa)和高电导率(4.0 S/m)。然而,这种高性能自修复导电水凝胶的制备通常涉及多个复杂组分、多步化学反应和外界能量的参与。因此,如何选择和设计一种前沿材料,通过简单一步法构筑具有高效自修复性、综合机械性能和导电性的水凝胶是亟待解决的问题。

本研究基于动态共价键和非共价键的策略制备了一种自修复导电水凝胶。首先,设计了一种4-(溴甲基)苯基硼酸-1-乙烯基咪唑离子液体(PBA-IL),在2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化纳米纤维素(CNF)的存在下,通过丙烯酰胺(AM)和PBA-IL的一步聚合反应,制备了一种具有半互穿网络结构的自修复导电水凝胶(PAM/PBA-IL/CNF)。通过FTIR、XPS、SEM对水凝胶的化学结构组成和物理形貌进行表征;并对该水凝胶的拉伸

性能、自修复性能及导电性进行测定,从而为高性能自修复导电水凝胶的设计提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

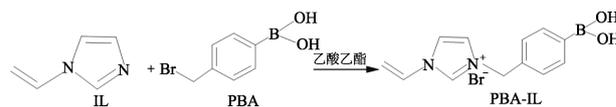
4-(溴甲基)苯基硼酸(PBA)、1-乙烯基咪唑(IL)、乙酸乙酯、AM、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,质量分数97%)、过硫酸铵(APS,质量分数99.5%)、*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TEMED,质量分数≥99.5%),分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;1-乙烯基-3-苄基咪唑氯(VBI),分析纯,河南阿尔法化学有限公司;TEMPO氧化纳米纤维素(CNF)(表面羧酸根含量为1.18 mmol/g),中山纳纤丝新材料有限公司。

VERTEX-70型傅里叶变换红外光谱仪、AVANCE 600 MHz型核磁共振波谱仪,德国Bruker公司;AXIS Supra型X射线光电子能谱仪,英国Kratos公司;VEGA 3 Easy Probe型扫描电子显微镜,捷克Tescan公司;AI-7000-NGD型伺服材料多功能试验机,东莞高特威尔有限公司;HX-4400型冷冻干燥机,松源华兴科技发展有限公司;DHR-1型流变仪,美国TA Instruments公司;RTS-8型双电测四探针测试仪,广州四探针科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 苯硼酸离子液体(PBA-IL)的合成

PBA-IL的合成路线如下所示:



首先,将0.4297 g (2 mmol) PBA溶解于15 mL乙酸乙酯中,随后,将0.226 mL (2.5 mmol) IL添加到上述溶液中。将混合溶液在70 °C、 N_2 氛围下反应24 h。反应结束后,用一定量乙酸乙酯洗涤去除未反应物后,得到淡黄色固体,随后将其置于45 °C真空箱中干燥12 h,即得淡黄色粉末状PBA-IL。¹HNMR (600 MHz, $DMSO-d_6$), δ : 9.70 (s, 1H, N—CH=N), 8.26 (s, 1H, N—CH=C), 8.09 (d, 2H, OH), 7.97 (s, 1H, N—CH=C), 7.84 (d, 1H, CPhCH), 7.43 (d, 1H, CPhCH), 7.33 (dd, 1H, C=CH), 6.00 (d, 1H, CH₂=C), 5.50 (s, 2H, NCH₂Ph), 5.43 (d, 1H, CH₂=C)。

1.2.2 PAM/PBA-IL/CNF水凝胶的合成

将0.5 g AM粉末、一定量PBA-IL、1.06 g CNF悬浮液(质量分数为1.2%,以水为溶剂)、25 μ L MBA溶液(质量分数为2%,以水为溶剂)、一定量APS、TEMED和去离子水依次加入到10 mL烧杯中,室温搅拌15 min,直到形成均匀的混合溶液。随后,将

混合液倒入聚四氟乙烯 (PTFE) 模具 (长 45 mm, 宽 15 mm, 厚 3 mm) 中, 25 °C 下静置 15 min 以获得 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶。水凝胶各组分的详细组成列于表 1, 水凝胶命名为 PAM/PBA-IL $_x$ /CNF, 其中, x 代表 PBA-IL 含量的 10 倍 (以 AM、PBA-IL、CNF 悬浮液、MBA 溶液、APS 的总质量为基准, 所有质量均以绝干量计算, 下同)。PAM/PBA-IL/CNF

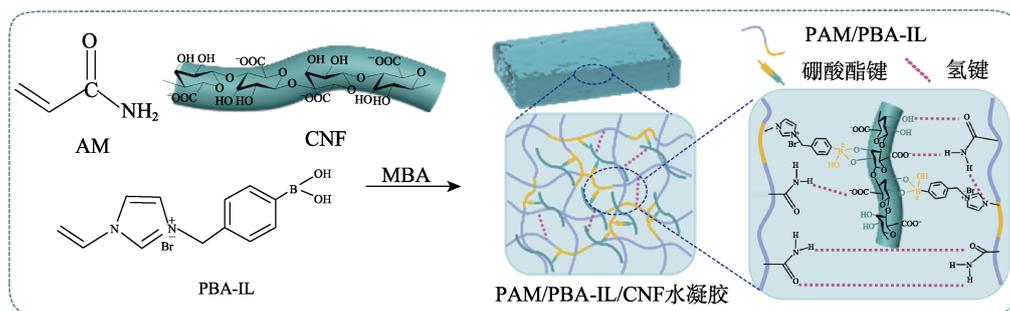
水凝胶合成路线如下所示。

1.2.3 PAM/VBI/CNF 水凝胶的合成

PAM/VBI/CNF 水凝胶的制备方法同 1.2.2 节, 采用 VBI 作为 PBA-IL 离子液体的对比样, 制备具有不同 VBI 添加量的 PAM/VBI/CNF 水凝胶 (保持 VBI 和 PBA-IL 的物质的量相同), 水凝胶各组分的详细组成和名称列于表 1。

表 1 PAM/PBA-IL/CNF 和 PAM/VBI/CNF 水凝胶的组成成分
Table 1 Composition of PAM/PBA-IL/CNF and PAM/VBI/CNF hydrogels

名称简写	AM/g	PBA-IL/g	CNF/g	MBA 溶液/ μ L	APS/g	TEMED/ μ L	水/g
PAM/PBA-IL1/CNF	0.5	0.057	1.06	25	0.0100	10	0.66
PAM/PBA-IL2/CNF	0.5	0.125	1.06	25	0.0125	10	0.86
PAM/PBA-IL3/CNF	0.5	0.220	1.06	25	0.0144	12	1.15
PAM/PBA-IL4/CNF	0.5	0.342	1.06	25	0.0169	15	1.53
PAM/VBI 1/CNF	0.5	0.049	1.06	25	0.0100	10	0.63
PAM/VBI 2/CNF	0.5	0.107	1.06	25	0.0122	12	0.81
PAM/VBI 3/CNF	0.5	0.189	1.06	25	0.0138	12	1.06
PAM/VBI 4/CNF	0.5	0.294	1.06	25	0.0159	15	1.37



1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

采用 ^1H NMR (DMSO- d_6 为溶剂) 表征 PBA-IL 离子液体单体的结构。将制备好的水凝胶样品通过冷冻干燥机于 -60 °C 冷冻干燥 24 h 后与溴化钾按质量比 1 : 100 混合压片进行 FTIR 测试, 波数范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。XPS 测试: 使用单色 Al-K $_{\alpha}$ 为射线源, 以 C 1s 峰 (284.8 eV) 为标准进行荷电校准。

1.3.2 SEM 测试

将制备好的水凝胶样品通过冷冻干燥机于 -60 °C 冷冻干燥 24 h, 使用 SEM 对干燥后水凝胶样品的孔径及形貌进行观察。利用高真空模式, 二次电成像, 在 10 kV 电压下进行观测和拍照。

1.3.3 拉伸性能和自修复性能测试

25 °C 下, 通过传感器探头为 490 N 的伺服材料多功能试验机对不同离子液体含量的水凝胶长条 ($45\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 3\text{ mm}$) 自修复前后的力学性能进行测试, 拉伸速率为 100 mm/min 。拉伸应变 (ε) 通过式 (1) 计算, 拉伸应力 (σ) 通过式 (2) 计算:

$$\varepsilon/\%=(L-L_0)/L_0\times 100 \quad (1)$$

$$\sigma=F/S \quad (2)$$

式中: ε 为水凝胶的拉伸应变, %; L 为水凝胶的最终长度, mm; L_0 为水凝胶的初始长度, mm; σ 为凝胶的拉伸应力, kPa; F 为水凝胶受到的拉力, N; S 为水凝胶的截面积, mm^2 。

通过动态流变实验探究水凝胶的自修复性能。制备 3 块直径和厚度分别为 2.0 和 0.5 cm 的圆盘水凝胶, 取其中一块测量初始状态下储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随时间的变化。取另一块水凝胶切成 4 块, 放在一起自修复 150 min, 在相同条件下再次测量自修复后水凝胶 G' 和 G'' 。取一块水凝胶, 在扫描频率固定为 1.0 Hz 的条件下, 设定振幅 (γ) 在时间范围内实施以下 5 个循环: 1% (200 s) \rightarrow 400% (100 s) \rightarrow 1% (200 s) \rightarrow 400% (100 s) \rightarrow 1% (200 s), 测试其 G' 和 G'' 的变化。

将拉伸断裂后的试样断面对接放置, 常温下自修复 30~180 min 再次进行拉伸实验。通过应力-应变曲线可以计算得到水凝胶的自修复效率 (HE), 并通过式 (3) 进行计算:

$$HE/\% = \sigma_1/\sigma_2 \times 100 \quad (3)$$

式中: HE 为自修复效率, %; σ_1 为自修复后水凝胶的拉伸应力, kPa; σ_2 为初始状态水凝胶的拉伸应力, kPa。

1.3.4 导电性能测试

首先, 将一块水凝胶和小灯泡连接在一个工作回路中, 在 3 V 驱动电压下进行拉伸测试, 观察电阻随应变的变化情况。在 20~25 °C 下, 通过双电测四探针测试仪对水凝胶的离子电导率进行测量。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 PAM、CNF、PBA-IL、PAM/PBA-IL3/CNF 的 FTIR 谱图。

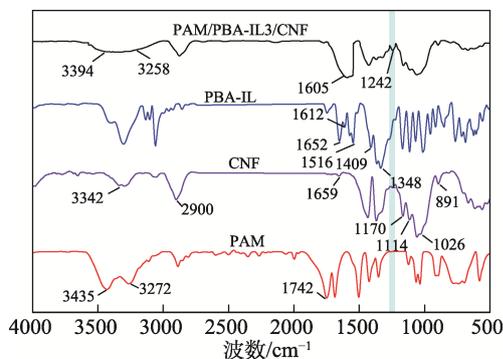


图 1 PAM、CNF、PBA-IL 和 PAM/PBA-IL3/CNF 的 FTIR 谱图

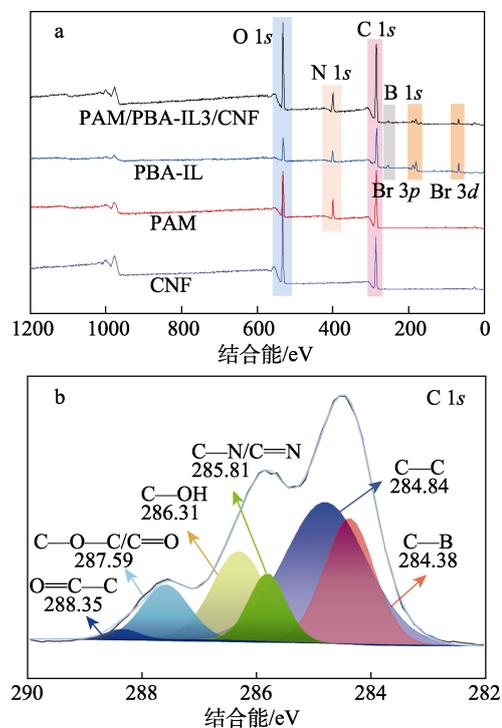
Fig. 1 FTIR spectra of PAM, CNF, PBA-IL and PAM/PBA-IL3/CNF hydrogel

由图 1 可以看出, 3435 和 3272 cm^{-1} 是 PAM 中的 N—H 键的伸缩振动峰, 1742 cm^{-1} 处是 C=O 键的伸缩振动特征峰^[14]。在 CNF 曲线中, 3342 cm^{-1} 附近的宽峰是—OH 的伸缩振动峰; 2900 cm^{-1} 对应于 C—H 键的伸缩振动峰; 1170 和 891 cm^{-1} 分别为 β -(1,4)糖苷键的 C—O—C 弯曲振动和对称拉伸峰; 1114 和 1026 cm^{-1} 分别为吡喃糖和葡萄糖环骨架的 C—O—C 拉伸振动峰; 1659 cm^{-1} 为羧基特征峰^[15]。对于 PBA-IL 曲线, 1652、1612 cm^{-1} 为咪唑部分 C=N 键的伸缩振动峰, 1516 cm^{-1} 为 C—N 键的伸缩振动峰^[16]。1409 和 1348 cm^{-1} 分别为 B—O 键和 C—B 键的伸缩振动峰。在 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的曲线中, 可以观察到 PAM、CNF 和 PBA-IL 的特征峰, 这意味着这些结构成分被掺入到水凝胶中。此外, 在 PAM/PBA-IL3/CNF 曲线中, 对应于 PAM 的 N—H 键与 C=O 键的伸缩振动峰移至 3394 和 1605 cm^{-1} 处, 这是由于 CNF 和 PAM 链之间形成了氢键^[17]。并且, 从图中可以观察到, PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶在 1242 cm^{-1} 处出现 B—O—C 不对称伸缩振动峰,

说明在聚合物网络中 PBA-IL 和 CNF 链的顺式二醇位点之间形成了动态硼酸酯键^[18]。

2.2 XPS 分析

通过 XPS 光谱来分析水凝胶的表面元素组成和原子结合方式, 结果如图 2 所示。PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的 XPS 全谱图 (图 2a) 证实了 C、N、O、B 和 Br 元素的存在。此外, 由图 2b 可知, 在 PAM/PBA-IL3/CNF 的高分辨率 C 1s 谱图中可以观察到 C 元素的不同化学状态, 如: C—B (284.38 eV)、C—C (284.84 eV)、C—N/C=N (285.81 eV)、C—OH (286.31 eV)、C—O—C/C=O (287.59 eV)、O=C—C (288.35 eV)^[19], 进一步说明 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的成功制备。



a—XPS 全谱; b—C 1s 高分辨率谱图

图 2 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of PAM/PBA-IL3/CNF hydrogel

2.3 水凝胶表面形貌分析

PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的 SEM 图如图 3 所示。

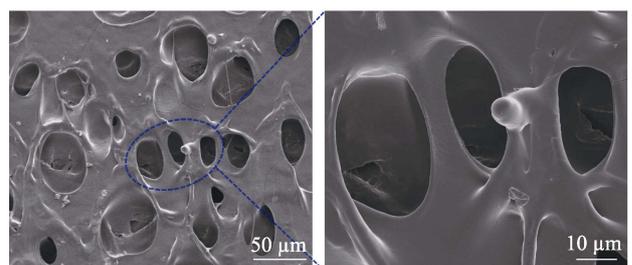


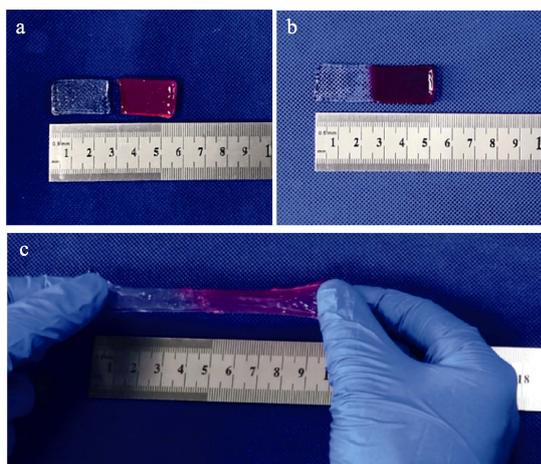
图 3 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of PAM/PBA-IL3/CNF hydrogel

由图 3 可知, PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶具有典型的多孔结构形态, 孔径在 15~50 μm 之间。进一步对图进行放大, 可以观察到 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶内部没有出现聚集现象, 说明 CNF 均匀分布在水凝胶内部网络中。

2.4 水凝胶自修复性

自修复是指材料结构发生破损时, 可通过自身结构的重建来实现修复的能力。将一块 45 mm \times 15 mm \times 3 mm 的水凝胶长条切成两半, 其中一半用罗丹明 B 染色。将两个半块水凝胶沿着切面接触 5 min, 观察水凝胶的自修复性能, 结果见图 4。如图 4a 所示, 一半为透明水凝胶, 一半为染红的水凝胶。将两个半块水凝胶沿着切面接触 5 min, 可以观察到水凝胶的颜色随着时间的延长而加深且相互渗透 (图 4b)。并且, 自修复 5 min 后的水凝胶长条足以承受垂直于切割表面的拉力 (图 4c), 说明水凝胶具有良好的自修复效果。



a—水凝胶长条切成两半, 其中一半用罗丹明 B 染色; b—两个半块水凝胶沿着切面接触 5 min; c—对自修复后的水凝胶进行拉伸

图 4 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的自修复过程

Fig. 4 Self-healing process of PAM/PBA-IL3/CNF hydrogel

进一步对水凝胶的自修复机理进行分析, 如图 5 所示。

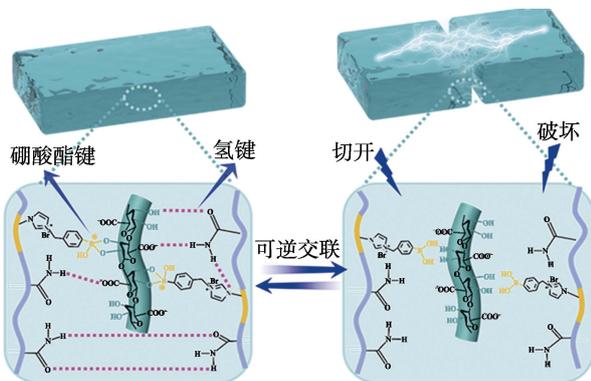
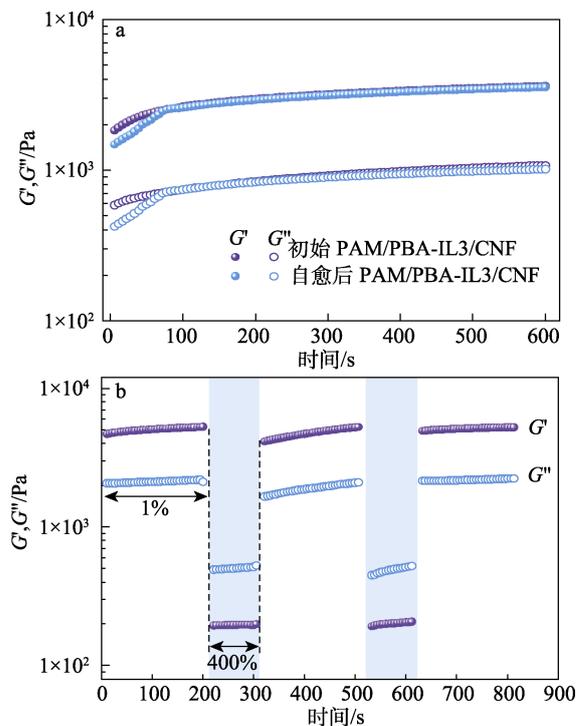


图 5 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的自修复机理

Fig. 5 Self-healing mechanism of PAM/PBA-IL3/CNF hydrogel

由于水凝胶内部存在 PAM/PBA-IL 共聚物与 CNF 链上邻二羟基间形成的动态硼酸酯键以及凝胶内部的多重氢键, 当水凝胶受到外力而发生机械损坏时, 这两种动态键可以同时进行有效的可逆重建, 从而使水凝胶内部的网络和机械强度得到自修复。

通过动态流变学进一步分析 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的自修复性能, 结果见图 6。



a— G' 和 G'' 与时间的关系 (频率 1.0 Hz; 应变 10%); b— G' 和 G'' 在小振荡 (应变 1%, 频率 1.0 Hz) 和大振荡 (应变 400%, 频率 1.0 Hz) 条件下的变化

图 6 室温下, PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶自愈过程的流变性能

Fig. 6 Rheological properties of self-healing process of PAM/PBA-IL3/CNF at room temperature

如图 6a 所示, 自修复水凝胶 PAM/PBA-IL3/CNF 的 G' 和 G'' 最初低于初始 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的 G' 和 G'' 。随着时间的延长, 自修复水凝胶的 G' 和 G'' 值不断增加, 最终达到与原始水凝胶几乎相同的值 (3567 和 1020 Pa)。结果表明, PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶内部的网络可通过动态硼酸酯键和氢键进行修复。

如图 6b 所示, 水凝胶在小振幅 (应变为 1%) 下, G' 和 G'' 分别为 5285 和 2195 Pa, 且 G' 始终大于 G'' , 表明水凝胶呈现准固体特性^[20]。当向水凝胶施加大幅 (应变为 400%) 时, G' 和 G'' 立即分别降低至 197 和 518 Pa, G' 小于 G'' , 说明在此条件下, 水凝胶内部网络遭到损坏, 水凝胶呈现准液态。此外, 当应变恢复到 1%, G' 和 G'' 可立即恢复到初始值, 并且在后几次的循环中仍可以观察到此现象,

表明 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的内部网络可以快速恢复, 并且水凝胶具有良好的触变性、弹性响应性和自修复特性^[21]。

为了进一步研究水凝胶的自修复性能以及评估不同键(动态硼酸酯键和氢键)对水凝胶自修复性能的影响, 采用 VBI 作为 PBA-IL 离子液体的对比样, 制备了具有不同 VBI 含量的 PAM/VBI/CNF 水凝胶(VBI 和 PBA-IL 的物质的量相同), 其力学性能数据列于表 2。不同 PBA-IL 含量的 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶力学性能数据列于表 3。初始和自愈 150 min 后具有不同离子液体(PBA-IL 和 VBI)含量的 PAM/PBA-IL/CNF 和 PAM/VBI/CNF 水凝胶的拉伸性能如图 7a、b 所示; 水凝胶的 HE 如图 7c 所示。

表 2 不同 VBI 含量的 PAM/VBI/CNF 水凝胶自修复前后的力学性能

Table 2 Mechanical property of PAM/VBI/CNF hydrogels with different VBI contents before and after self-healing

样品名	断裂伸长率 /%	断裂应力 /kPa	断裂能 /(kJ/m ²)
初始 PAM/VBI 1/CNF	1547.6	359.6	9.8
初始 PAM/VBI 2/CNF	1688.3	341.4	10.6
初始 PAM/VBI 3/CNF	1806.8	321.2	11.2
初始 PAM/VBI 4/CNF	1923.3	299.4	10.5
自愈后 PAM/VBI 1/CNF	625.5	109.4	1.9
自愈后 PAM/VBI 2/CNF	835.6	125.6	3.0
自愈后 PAM/VBI 3/CNF	1035.7	129.6	3.6
自愈后 PAM/VBI 4/CNF	923.2	104.8	2.7

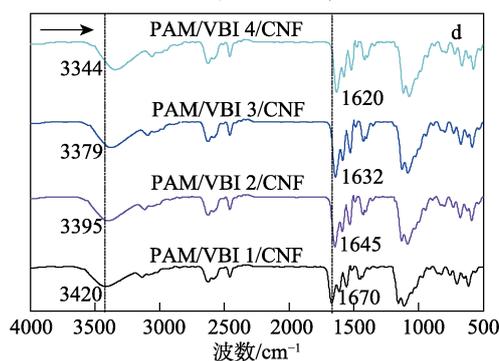
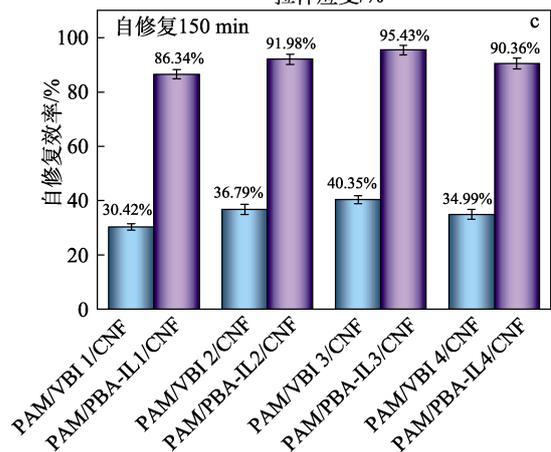
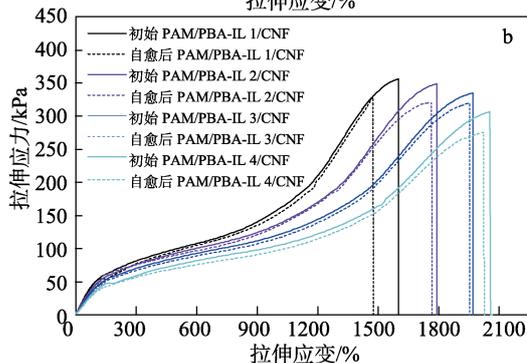
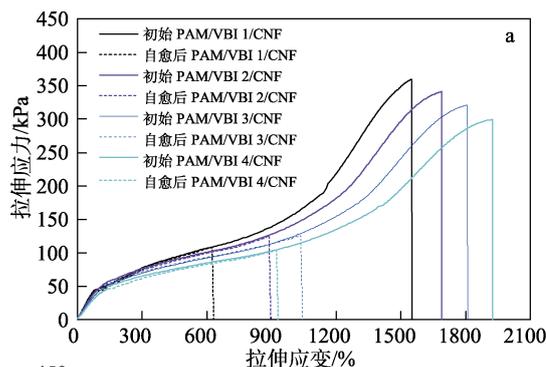
表 3 不同 PBA-IL 含量的 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶自修复前后的力学性能

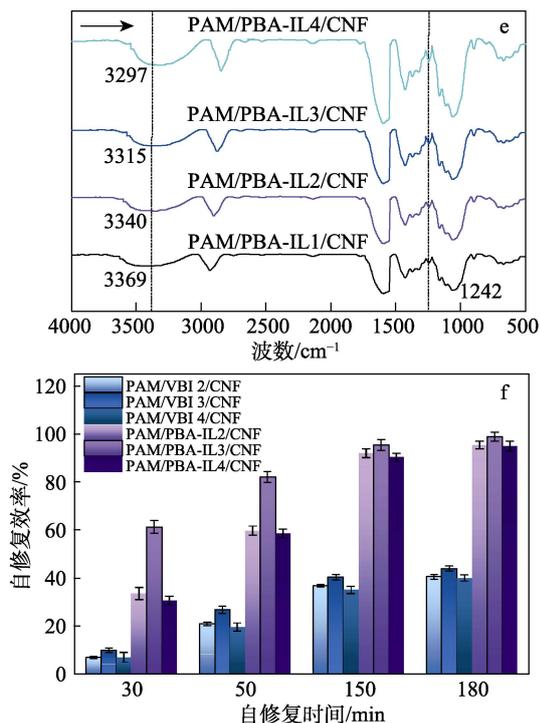
Table 3 Mechanical property of PAM/PBA-IL/CNF hydrogels with different PBA-IL contents before and after self-healing

样品名	断裂伸长率 /%	断裂应力 /kPa	断裂能 /(kJ/m ²)
初始 PAM/PBA-IL1/CNF	1598.4	365.5	10.5
初始 PAM/PBA-IL2/CNF	1789.6	348.9	11.4
初始 PAM/PBA-IL3/CNF	1969.5	335.1	12.1
初始 PAM/PBA-IL4/CNF	2053.8	306.9	11.3
自愈后 PAM/PBA-IL1/CNF	1476.7	315.6	8.3
自愈后 PAM/PBA-IL2/CNF	1764.9	320.9	10.8
自愈后 PAM/PBA-IL3/CNF	1950.4	319.8	11.5
自愈后 PAM/PBA-IL4/CNF	2018.1	277.3	10.2

如图 7a 和表 2 所示, 即使 PAM/VBI/CNF 水凝胶在 150 min 后可以愈合并呈现形状恢复, 但它们

的机械性能无法在很大程度上恢复。相比之下, 愈合后的 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的力学性能在修复 150 min 后可以很大程度上得以恢复。如图 7b 和表 3 所示, 初始 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的断裂应力为 335.1 kPa、断裂伸长率为 1969.5%、断裂能为 12.1 kJ/m²。经 150 min 自愈后, PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的拉伸强度为 319.8 kPa、断裂伸长率为 1950.4%、断裂能为 11.5 kJ/m²。





a、b—初始和自愈 150 min 后的 PAM/VBI/CNF 和 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的应力-应变曲线；c—水凝胶 HE；d、e—不同 VBI 含量的 PAM/VBI/CNF 水凝胶和不同 PBA-IL 含量的 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的 FTIR 谱图；f—水凝胶 HE 随时间的变化图

图 7 水凝胶的自修复性能
Fig. 7 Self-healing properties of hydrogels

此外，水凝胶的 HE 随着 VBI 含量的增加先增加后减少（图 7c）。这些结果表明，相对较高含量的离子液体可以通过氢键相互作用为被破坏的水凝胶中的聚合物链提供更多的结合位点，从而具有更高的 HE^[21]。然而，当含有刚性结构的 VBI 含量过高时，由于水凝胶内分子链的不灵活运动，可能不利于断裂凝胶网络中氢键的重新形成^[1-18]。

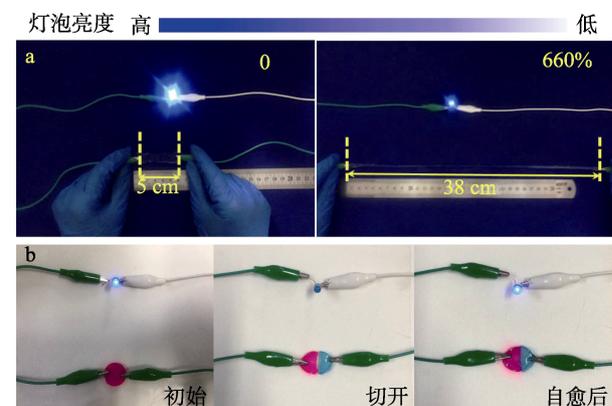
此外，如图 7c 所示，所有 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的 HE 均高于 85%，远远超过 PAM/VBI/CNF 水凝胶。PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶在自修复 150 min 后的 HE 最高，为 95.43%。这表明动态硼酸酯键和氢键协同提高了 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的自修复性能。不同 VBI 含量的 PAM/VBI/CNF 水凝胶和不同 PBA-IL 含量的 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的 FTIR 谱图（图 7d、e）进一步证实了这一点。当 VBI 含量较高时，CNF 中归属于—OH 的宽峰和 PAM 中 C=O 键的伸缩振动峰均向低波数移动。这表明，CNF 中原有的分子间氢键被破坏，且随着 VBI 含量的增加，水凝胶中形成较多的氢键（图 7d）。从 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的 FTIR 谱（图 7e）中看出，随着 PBA-IL 含量的增加，水凝胶中形成较多的氢键（归属于—OH 的宽峰向低波数移动），并且在 1242 cm⁻¹

处出现归属于 B—O—C 键的不对称伸缩振动峰^[18]，其峰强度随着 PBA-IL 含量的增加而增加。

图 7f 是水凝胶的 HE 随时间的变化图。可以看出，所有水凝胶样品的 HE 随修复时间的增加而逐渐增加，这是由于水凝胶内部聚合物链逐渐重排。并且 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的 HE 始终远高于 PAM/VBI/CNF 水凝胶，这是因为可逆的硼酸酯键和氢键均随着时间的推移而重建，进一步协同提高了 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的自修复性能^[22]。因此，PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶具有优异的自修复性能。

2.5 水凝胶导电性

为了进一步显示 PAM/PBA-IL/CNF 自修复水凝胶的研究意义，将 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶作为导线，连接成一个完整电路，测定水凝胶的导电性，结果见图 8。



a—LED 灯泡亮度随连接在电路中的水凝胶伸长而变化；b—水凝胶切割和愈合期间 LED 灯泡的亮度变化

图 8 PAM/PBA-IL3/CNF 水凝胶的导电性
Fig. 8 Conductivity of PAM/PBA-IL3/CNF hydrogel

如图 8a 所示，随着应变从 0 增至 660%，电路中小灯泡逐渐变暗。这是由于水凝胶的电阻随着水凝胶拉伸长度的变长而逐渐增加^[23]。同时观察到，当水凝胶拉伸至 660%应变后仍具有良好的导电性，表明水凝胶的导电网络即使在大应变下也是稳定的。考虑到水凝胶的导电网络在实际使用过程中可能会遭受破坏，进一步研究其导电性能的自恢复能力（如图 8b 所示）。结果显示，当水凝胶完全被切成两半后，小灯泡熄灭，而将破碎的水凝胶放在一起进行自修复 150 min 后，灯泡可再次亮起。

PBA-IL 添加量对水凝胶电导率的影响如图 9 所示。由图 9 可见，随着 PBA-IL 含量从 10%增至 30%，PAM/PBA-IL/CNF 的电导率从 2.81 mS/cm 升至 6.38 mS/cm。当 PBA-IL 含量进一步上升至 40%，电导率略有增长，为 7.12 mS/cm。这是由于 PBA-IL 含量的增加，使得水凝胶网络中的离子运动增强并且提供了更多的离子迁移通道^[24]。此外，自愈后

PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的离子电导率与初始基本相当,表明水凝胶自愈后的接触面之间可重新建立 3D 导电网络。上述结果展现了该水凝胶在柔性电子器件领域中的潜在应用前景。

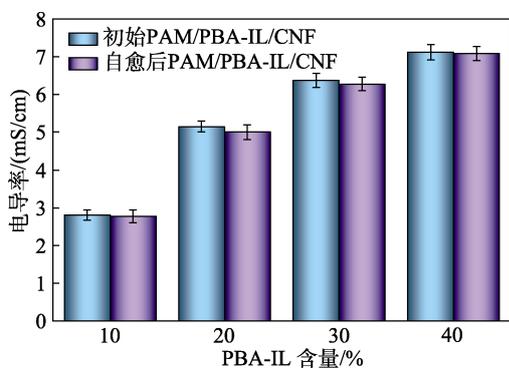


图9 不同 PBA-IL 含量的 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的电导率

Fig. 9 Conductivity of PAM/PBA-IL/CNF hydrogels with different PBA-IL contents

3 结论

(1) 设计了一种 PBA-IL 单体。其中,苯硼酸基团与顺式二醇化合物形成硼酸酯动态共价键;咪唑盐的结构增加了水凝胶的离子电导率,并与水凝胶体系中的其他组分产生氢键相互作用。

(2) PAM/PBA-IL 共聚物与 CNF 链上顺式二醇形成的硼酸酯键及水凝胶内部多重氢键协同提高了 PAM/PBA-IL/CNF 水凝胶的自修复性能。当 PBA-IL 含量为 30% 时,水凝胶的自修复性能最突出,HE 为 95.43% (150 min)。

(3) 基于半互穿网络、氢键和动态硼酸酯键的策略,使水凝胶具有良好的力学性能。当 PBA-IL 含量为 30% 时,水凝胶的断裂应力为 335.1 kPa,断裂伸长率为 1969.5%,断裂能为 12.1 kJ/m²。

(4) 水凝胶具有良好的导电性,当 PBA-IL 含量为 30% 时,水凝胶的电导率为 6.38 mS/cm,且在拉伸至 660% 应变时仍保持稳定的导电网络,显现出在柔性电子器件领域中的潜在应用前景。

参考文献:

[1] MIAO Y, XU M D, ZHANG L D. Electrochemistry-induced improvements of mechanical strength, self-healing, and interfacial adhesion of hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(40): 2102308.

[2] WANG Z, ZHENG X J, OUCHI T, *et al.* Toughening hydrogels through force-triggered chemical reactions that lengthen polymer strands[J]. *Science*, 2021, 374(6564): 193-196.

[3] 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.

[4] LU J (路洁), LI M X (李明星), ZHOU Y Y (周奕杨), *et al.* Research advances in the preparation of nanocellulose and its applications in the field of hydrogels[J]. *China Pulp & Paper (中国造纸)*, 2021, 40(11): 107-117.

[5] CHEN J W, ZHU Y T, CHANG X H, *et al.* Recent progress in essential functions of soft electronic skin[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(42): 2104686.

[6] JIANG S Q (蒋山泉), DENG X H (邓小红), HU C B (胡承波), *et al.* Synthesis and evaluation of self-healing pH-sensitive hydrogel based on dynamic covalent bond[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2012-2018.

[7] ZHAO L, ZHAO J Z, ZHANG F, *et al.* Highly stretchable, adhesive, and self-healing silk fibroin-doped hydrogels for wearable sensors[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, 10(10): 2002083.

[8] WU B Y (吴宝意), XU Y W (徐亚文), LE X X (乐晓霞), *et al.* Smart hydrogel actuators assembled via dynamic boronic ester bonds[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2019, 50(5): 496-504.

[9] QIN T, LIAO W C, YU L, *et al.* Recent progress in conductive self-healing hydrogels for flexible sensors[J]. *Journal of Polymer Science*, 2022, 60(18): 2607-2634.

[10] YAN J, LI M F, WANG Z W, *et al.* Highly tough, multi-stimuli-responsive, and fast self-healing supramolecular networks toward strain sensor application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 123468.

[11] LIN F C, WANG Z, SHEN Y P, *et al.* Natural skin-inspired versatile cellulose biomimetic hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(46): 26442-26455.

[12] WEI Y, XIANG L J, OU H J, *et al.* Mxene-based conductive organohydrogels with long-term environmental stability and multifunctionality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(48): 2005135.

[13] ZHAO J B (赵俭波), LUO N (罗楠), CAO H (曹辉). Preparation of PASP/PAA interpenetrate network hydrogel and its application in water retaining agent PASP/PAA[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(8): 1601-1607.

[14] HAN Z L, WANG P, LU Y C, *et al.* A versatile hydrogel network-repairing strategy achieved by the covalent-like hydrogen bond interaction[J]. *Science Advances*, 2022, 8(2): 1-11.

[15] LI F B, LI N, WANG S X, *et al.* Self-repairing and damage-tolerant hydrogels for efficient solar-powered water purification and desalination[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(40): 2104464.

[16] DENG X L, TANG J Q, GUAN W, *et al.* Strong dynamic interfacial adhesion by polymeric ionic liquids under extreme conditions[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(4): 5303-5315.

[17] YE Y H, ZHANG Y F, CHEN Y, *et al.* Cellulose nanofibrils enhanced, strong, stretchable, freezing-tolerant ionic conductive organohydrogel for multi-functional sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(35): 2003430.

[18] PENG W W, HAN L, HUANG H L, *et al.* A direction-aware and ultrafast self-healing dual network hydrogel for a flexible electronic skin strain sensor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(48): 26109-26118.

[19] KHIARI R, ROL F, BROCHIER M C, *et al.* Efficiency of cellulose carbonates to produce cellulose nanofibers[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(9): 8155-8167.

[20] DING L, CHEN L Y, HU L C, *et al.* Self-healing and acidochromic polyvinyl alcohol hydrogel reinforced by regenerated cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117331.

[21] WANG Z H, ZHANG J X, LIU J H, *et al.* 3D printable, highly stretchable, superior stable ionogels based on poly(ionic liquid) with hyperbranched polymers as macro-cross-linkers for high-performance strain sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(4): 5614-5624.

[22] ZHAO Z H, WANG D P, ZUO J L, *et al.* A tough and self-healing polymer enabled by promoting bond exchange in boronic esters with neighboring hydroxyl groups[J]. *ACS Materials Letters*, 2021, 3(9): 1328-1338.

[23] GAO J W, FAN Y B, ZHANG Q T, *et al.* Ultra-robust and extensible fibrous mechanical sensors for wearable smart healthcare[J]. *Advanced Materials*, 2022 34(20): 2107511.

[24] LIU Z Y, WANG Y, REN Y Y, *et al.* Poly(ionic liquid) hydrogel-based anti-freezing ionic skin for a soft robotic gripper[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(3): 919-927.