

双网络MXene水凝胶的制备及其电磁和紫外屏蔽性能

范克凡 李鲲 杨志坚 程珏 张军营

Preparation of dual-network MXene hydrogels and their electromagnetic and UV shielding properties

FAN Kefan, LI Kun, YANG Zhijian, CHENG Jue, ZHANG Junying

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220907.005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MXene基薄膜的有序组装及其在储能和电磁干扰屏蔽中的应用

Ordered assembly of MXene based composite films and their applications in energy storage and electromagnetic interference shielding

复合材料学报. 2021, 38(8): 2404–2417 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210408.001>

3D打印制备碳纳米管/环氧树脂电磁屏蔽复合材料

3D-printed carbon nanotubes/epoxy composites for efficient electromagnetic interference shielding

复合材料学报. 2019, 36(1): 1–6 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180511.002>

D型Fmoc-苯丙氨酸/透明质酸复合双网络水凝胶的制备及应用

Preparation and application of Fmoc-D-phenylalanine/hyaluronic acid composite double-network hydrogel

复合材料学报. 2021, 38(10): 3443–3453 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210513.003>

MXene基水凝胶复合材料的研究进展

Research progress of MXene-based hydrogel composites

复合材料学报. 2021, 38(7): 2010–2024 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210302.004>

化学交联改性丝素蛋白/海藻酸钠纤维的制备与性能

Preparation and performance of chemical cross-linking silk fibroin/alodium alginate fiber

复合材料学报. 2017, 34(11): 2571–2579 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170112.007>

高强度聚苯胺-聚丙烯酸/聚丙烯酰胺导电水凝胶的制备与性能

Preparation and properties of strong polyaniline-polyacrylic acid/polyacrylamide conductive hydrogel

复合材料学报. 2021, 38(4): 1223–1230 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200806.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

双网络 MXene 水凝胶的制备及其电磁和紫外屏蔽性能



分享本文

范克凡, 李鲲, 杨志坚, 程珏*, 张军营

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: MXene 因其高导电性、丰富的活性位点 (如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{O}$)、电化学行为和优异的亲水性使其在柔性可穿戴材料中显示出了特有的优势。然而, 兼具优异力学强度和高电磁屏蔽效能的水凝胶还有待进一步研究; 同时, 透明水凝胶往往缺乏过滤紫外线的能力, 这极大限制了材料的应用。本文以丙烯酰胺 (AAm) 共聚甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 化学交联为第一网络, 聚丙烯酸 (PAA)- Fe^{3+} 金属离子络合为第二网络, 二维 MXene 作为导电纳米填料, 制备了独特双屏蔽机制 PAAm-PHEMA/PAA- Fe^{3+} -MXene 水凝胶。MXene 和 Fe^{3+} 的存在使得该水凝胶同时兼具电磁和紫外屏蔽特性。通过 FTIR、SEM 和 EDS 确认了水凝胶三维网络结构。所制备的双网络水凝胶具有高力学强度 (320.1 kPa)、高拉伸性 (1 786%) 和良好的导电性 (3.8 S/m)。此外, 该水凝胶还表现出了优异的紫外线屏蔽能力, 在 365 和 550 nm 的特征波长下的透射率分别为 0% 和 79.2%。同时, 该水凝胶在 X 波段内可以获得超过 36 dB 的出色电磁屏蔽 (EMI) 效能以及对各种基材强黏附性、快速自愈合能力和高度形状适应性。本文提供了一种灵活且可高度可调的双屏蔽机制水凝胶网络设计和大规模简易制备新思路, 在柔性可穿戴材料方面展示出了巨大的应用前景。

关键词: 导电水凝胶; 双网络; MXene; 电磁屏蔽; 紫外屏蔽

中图分类号: TQ427.26; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)07-3939-11

Preparation of dual-network MXene hydrogels and their electromagnetic and UV shielding properties

FAN Kefan, LI Kun, YANG Zhijian, CHENG Jue*, ZHANG Junying

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: MXenes show unique advantages in electromagnetic shielding materials due to their high electrical conductivity, abundant active sites (such as $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{O}$), electrochemical behavior, and excellent hydrophilicity. However, hydrogels with both excellent mechanical strength and high electromagnetic shielding efficiency remain to be further studied. Meanwhile, transparent hydrogels often lack the ability to filter ultraviolet light, which greatly limits the application of hydrogel materials. In this work, PAAm-PHEMA/PAA- Fe^{3+} -MXene hydrogels with double shielding mechanism were prepared by using acrylamide (AAm) copolymer hydroxyethyl methacrylate (HEMA) chemical cross-linking as the first network, and polyacrylic acid (PAA)- Fe^{3+} metal ion complexation as the second network, and two-dimensional MXene as conductive nanofillers. The presence of MXene and Fe^{3+} makes the hydrogel possess both electromagnetic and UV shielding properties. The structure and three-dimensional network of the composite hydrogel were confirmed by FTIR, SEM and EDS. The as-prepared double-network hydrogel exhibits high mechanical strength (320.1 kPa), high stretchability (1 786%), and good electrical conductivity (3.8 S/m). In addition, the composite hydrogel also exhibits excellent UV shielding ability, with transmittances of 0% and 79.2% at characteristic wavelengths of 365 and 550 nm, respectively. At the same time, the composite hydrogel can obtain excellent electromagnetic-interference (EMI) shielding effect of more than 36 dB in the X-band, strong adhesion to

收稿日期: 2022-07-29; 修回日期: 2022-08-26; 录用日期: 2022-08-29; 网络首发时间: 2022-09-08 08:58:10

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220907.005>

通信作者: 程珏, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为胶接材料及高性能特种结构树脂 E-mail: chengjue@mail.buct.edu.cn

引用格式: 范克凡, 李鲲, 杨志坚, 等. 双网络 MXene 水凝胶的制备及其电磁和紫外屏蔽性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(7): 3939-3949.

FAN Kefan, LI Kun, YANG Zhijian, et al. Preparation of dual-network MXene hydrogels and their electromagnetic and UV shielding properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(7): 3939-3949(in Chinese).

various substrates, rapid self-healing performance and high shape adaptability. This work provides a flexible and highly tunable dual-shielding mechanism hydrogel network design and large-scale facile fabrication of new ideas, showing great application prospects in flexible wearable materials.

Keywords: conductive hydrogel; double network; MXene; electromagnetic shielding; UV shield

近年来,可穿戴技术由于具有轻便、即时的特点而被广泛应用于人体生理活动监测^[1]、健康管理^[2]、人造皮肤^[3]、人机交互^[4]等领域。目前,商业可穿戴设备全部或部分由平面和刚性材料组成,如以眼镜、手表、腕带或腰带的形式,需要使用突出的硬支撑或额外的可弯曲条带安装在人体上,这在一定程度上引起了个人的不适,并限制了人体生理数据的采集^[5]。与此同时,随着柔性电子设备小型化和集成化的发展趋势,这些不可避免的电磁干扰会对设备正常运行及个人健康产生不利影响^[6-9]。因此,寻求一种柔性屏蔽材料来替代传统可穿戴设备,使其具有灵活、重量轻、皮肤友好且高度耐用的特点是十分必要的。

水凝胶是一类具有三维交联网络结构、亲水性的聚合物功能材料,它特殊的结构可以使体系容纳大量水而不会发生破坏^[7]。优异的高拉伸性、良好的形状适应性、黏附性、良好的生物相容性使其在柔性可穿戴电子设备中得到了广泛的应用。同时水凝胶的三维多孔结构能够实现电磁波的多重反射和散射,这对于提升电磁屏蔽性能有着拓扑结构优势。然而,单组分聚合物水凝胶通常是不导电的,这导致电磁屏蔽(EMI)能力不足。其中,添加导电填料作为提高水凝胶电磁屏蔽能力的有效手段之一,主要包括纳米管、石墨烯、银纳米线等^[10]。但是,这类导电材料存在着在水溶液中难分散、稳定性差的问题,这极大地减弱了电磁屏蔽效果。近几年兴起的二维MXene纳米材料的结构与石墨烯相似,属于过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物家族的一员^[11]。相比于碳纳米管、石墨烯、银纳米线,MXene不仅具有高导电性,同时还具有丰富的活性位点(如—OH、—F、—O)、电化学行为和独特的亲水性,使其在水凝胶电磁屏蔽材料中显示出了特有的优势。

此外,传统单一交联网络水凝胶,如聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酰胺(PAAm)等是由共价键或非共价键形成的网络,强度低,无法适应复杂的外部环境(共价键的永久断裂缩短了材料的使用寿命,非共价键的低强度限制了材料的应用范围)。为此,人们围绕提高水凝胶强度提出了一系列的策略,如添加纳米填料^[12]、构建双网络结构^[13]及

引入超分子相互作用^[14-15]。其中,双网络结构是由两个互穿的聚合物网络组成,第一网络的紧密交联和第二网络的松散交联的协同作用赋予水凝胶优异力学性能的同时又兼具高可拉伸性。鲁程程等^[16]通过简单的两步法,制备了完全物理交联、高强度和敏感性的聚丙烯酸- Al^{3+} /壳聚糖复合双网络水凝胶传感器。该水凝胶传感器显示出优异的力学性能(抗拉强度高达765.4 kPa,断裂伸长率至1 025%)。在本文中,设计了一种具有动态可逆双网络(PAAm-聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)/PAA- Fe^{3+} -MXene)水凝胶,第一网络PAAm-PHEMA化学交联赋予了水凝胶高力学强度,第二网络PAA- Fe^{3+} 可逆动态配位提供了高可拉伸性和使用寿命。最后,采用水溶性MXene在双网络水凝胶中进行掺杂,制备了PAAm-PHEMA/PAA- Fe^{3+} -MXene水凝胶。所制备的水凝胶表现出优异力学特性(高力学强度320.1 kPa,高拉伸应变1 786%)、良好导电性(3.8 S/m)、强电磁屏蔽(在X波段内可以获得超过36 dB的出色EMI屏蔽效果,屏蔽效率高达99%)、强紫外屏蔽(在365和550 nm的特征波长下的透射率分别为0%和79.2%)、对各种基材强黏附性、快速自愈合能力和高度形状适应性。该强配位双网络和双屏蔽机制的设计策略为柔性可穿戴水凝胶材料提供了新的设计思路和独特的见解,显示出了巨大的潜在应用价值。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

Ti_3AlC_2 购自一一科技有限公司(200 mesh);聚丙烯酸(PAA)购自上海安耐吉化学有限公司;LiF、HCl购自阿拉丁化学公司;丙烯酰胺(AAm)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、过硫酸铵(APS)和四甲基乙二胺(TEMED)、硝酸铁九水合物、柠檬酸钠二水合物购自上海麦克林生化科技有限公司,均为分析纯。

1.2 试验表征

分别用扫描电子显微镜(SEM, S-4700, Hitachi)、透射电子显微镜(TEM, HT7700, Hitachi)和原子力显微镜(AFM, Dimension FastScan-SYS, Bruker)观察形态和微观结构。XRD图谱从Rigaku 2500

VB2+PC 获得。XPS 得自 Thermo Fisher Escalab 250。EDS 得自 HitachiS-4700。PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的电导率由 RTS-8 Probes Tech 的四探针电阻率测试仪测量。流变学实验是在安东帕公司 MCR002 流变仪测得。万能拉伸试验机 (ESM303, MARK-10) 用于测量 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶在拉伸试验中的性能。超景深光学显微镜 (LEICA DM4 M) 购自兰瑞国际有限公司。

1.3 MXene(Ti₃C₂T_x) 纳米片的制备

MXene(Ti₃C₂T_x) 是使用 LiF/HCl 通过以下蚀刻方法合成的。将 2 g Ti₃AlC₂ 缓慢溶解到由 1 g LiF 和 20 mL 9 mol/L HCl 制备的蚀刻溶液中, 然后将溶液在搅拌下在 35℃ 加热 24 h。之后, 洗涤、收集和干燥酸性悬浮液。然后, 将冷冻干燥的产品溶解在水中并超声处理 40 min。最后, 将混合溶液以 3 500 r/min 的转速离心 1 h 以收集上清液。

1.4 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的制备

首先, 将 PAA 添加到去离子水中搅拌, 形成 2wt%PAA 溶液。其次在 PAA 溶液中加入 1 g AAm、0.1 g HEMA 持续搅拌 20 min, 然后将 48 μL MBAA

溶液 (1wt%)、110 μL APS 溶液 (10wt%) 和 1.0 g MXene 水溶液 (2wt%) 混合到去离子水中, 最后将 20 μL TEMED 加入到上述溶液中搅拌, 最后移入到聚四氟乙烯模具中在氮气环境中 60℃ 聚合 4 h 获得凝胶。然后, 将所制备的 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶浸入一定量的 FeCA 溶液中, 该溶液是预先将 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 以柠檬酸 (CA) 与 Fe³⁺ 的摩尔比为 1 : 1 混合制备, 并保留在密封的聚乙烯袋中放置数天, 以完全吸收并形成均匀的配位交联, 见图 1。

2 结果与讨论

2.1 MXene 的表征

在本工作中, 通过将导电 MXene 纳米片掺入到由 PAAm 和 PAA 组成的双网络中成功制备 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶。首先, 通过选择性刻蚀的方法成功制备了单层 Ti₃C₂T_x MXene 纳米片, 从 Ti₃AlC₂ 粉末 (图 2(a)) 中去除铝层, 然后在超声辅助下剥离成超薄 Ti₃C₂T_x MXene 纳米片 (图 2(b))^[17], 与未经剥离的 Ti₃C₂T_x 手风琴结构相比图 2(c) 显示了超声之后的 MXene 纳米片

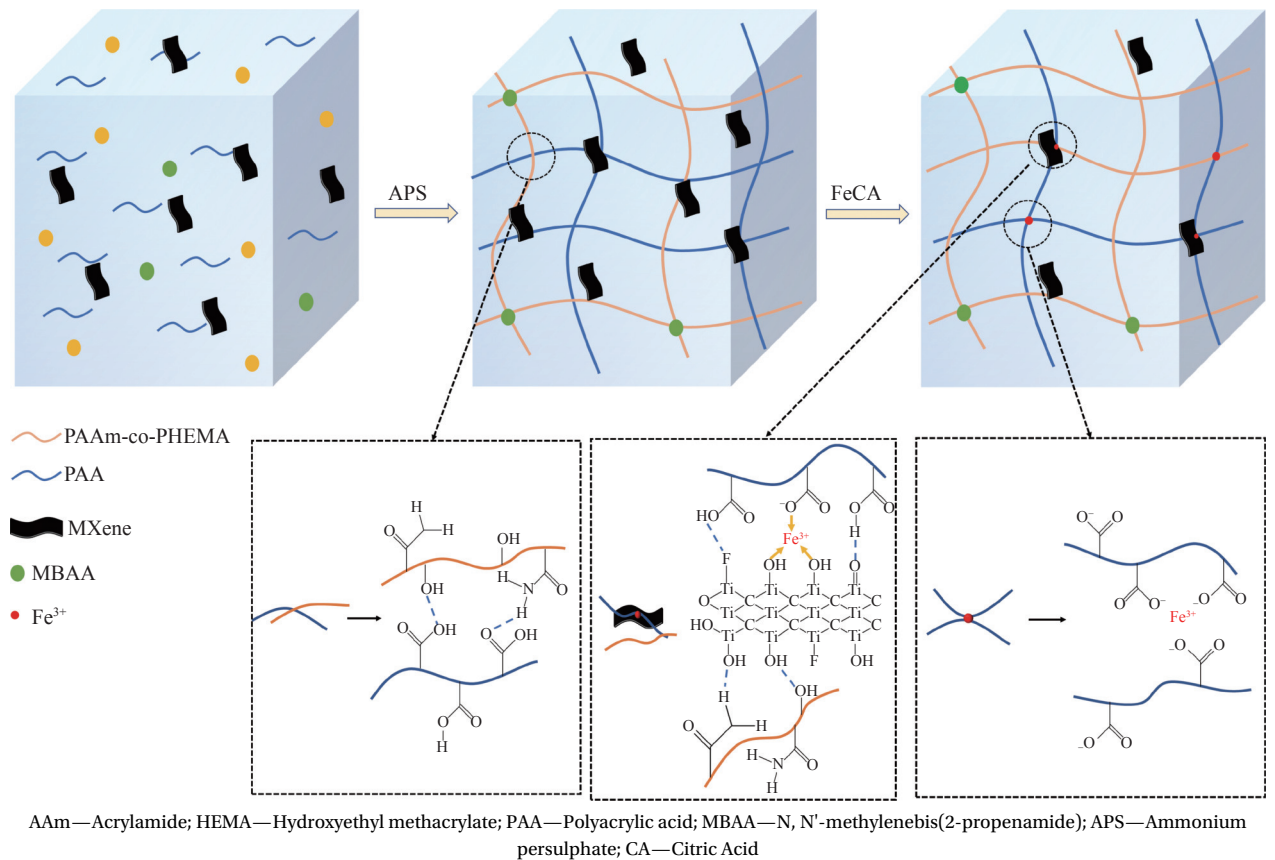


图1 坚韧和黏性聚丙烯酰胺 (PAAm)-聚甲基丙烯酸羟乙酯 (PHEMA)/聚丙烯酸 (PAA)-Fe³⁺-MXene 水凝胶的设计策略

Fig. 1 Design strategies for tough and sticky PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogels

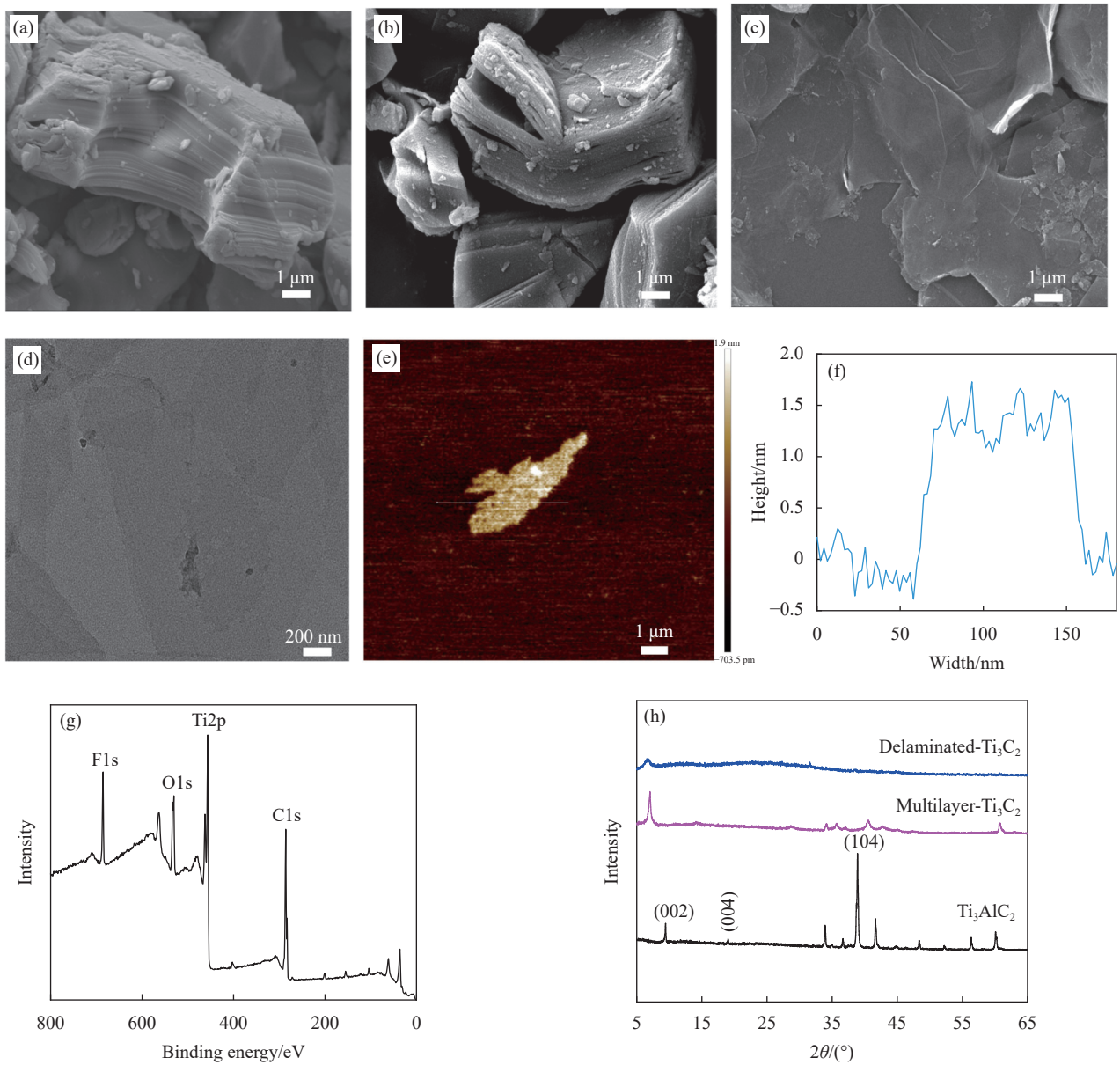


图2 (a) $\text{Ti}_3\text{AlC}_2(\text{MAX})$ 粉末的 SEM 图像; (b) HCl/LiF 蚀刻的最小强度分层 (MILD)- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末; ((c), (d)) MXene 的 SEM 图像和 TEM 图像; ((e), (f)) 分层的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的 AFM 图像和高度分布; ((g), (h)) 分层的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的 XPS、XRD 图谱

Fig. 2 (a) SEM image of $\text{Ti}_3\text{AlC}_2(\text{MAX})$ powder; (b) HCl/LiF etched minimally intensive layer delamination (MILD)- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ powder; ((c), (d)) SEM image and TEM image of MXene; ((e), (f)) AFM image and height distribution of layered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets; ((g), (h)) XPS spectra and XRD patterns of highly distributed layered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets

呈现稳定均一的分布, 并且具有良好的透明性。图 2(d) 和 图 2(e) 分别是 TEM、AFM 表征的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的形貌图。可以看出, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有明显的二维结构并且具有超薄的尺寸, 如图 2(f) 所示; XPS 能谱 (图 2(g)) 证实了 MXene 纳米片中存在特征性的钛、氧和氟元素, 表明大量的极化官能团 ($-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $=\text{O}$ 等) 存在于 MXene 纳米片的表面。XRD 图谱 (图 2(h)) 表明成功去除铝层, (002) 衍射峰向低角度偏移, 表明从 Ti_3AlC_2 相转变为单

层 Ti_3C_2 。以上这些结果证明了超薄 MXene 纳米片的成功蚀刻和剥离, 并且其表面具有大量亲水基团, 为 MXene 纳米片在水凝胶系统中的均匀分散提供了可能性, 以增强材料的力学性能并提高导电性和灵敏度。

2.2 PAAm-PHEMA/PAA- Fe^{3+} -MXene 水凝胶的合成及力学性能

FTIR 图谱表明了 PAAm-PHEMA/PAA- Fe^{3+} -MXene 水凝胶中的分子间相互作用。从图 3(a) 可

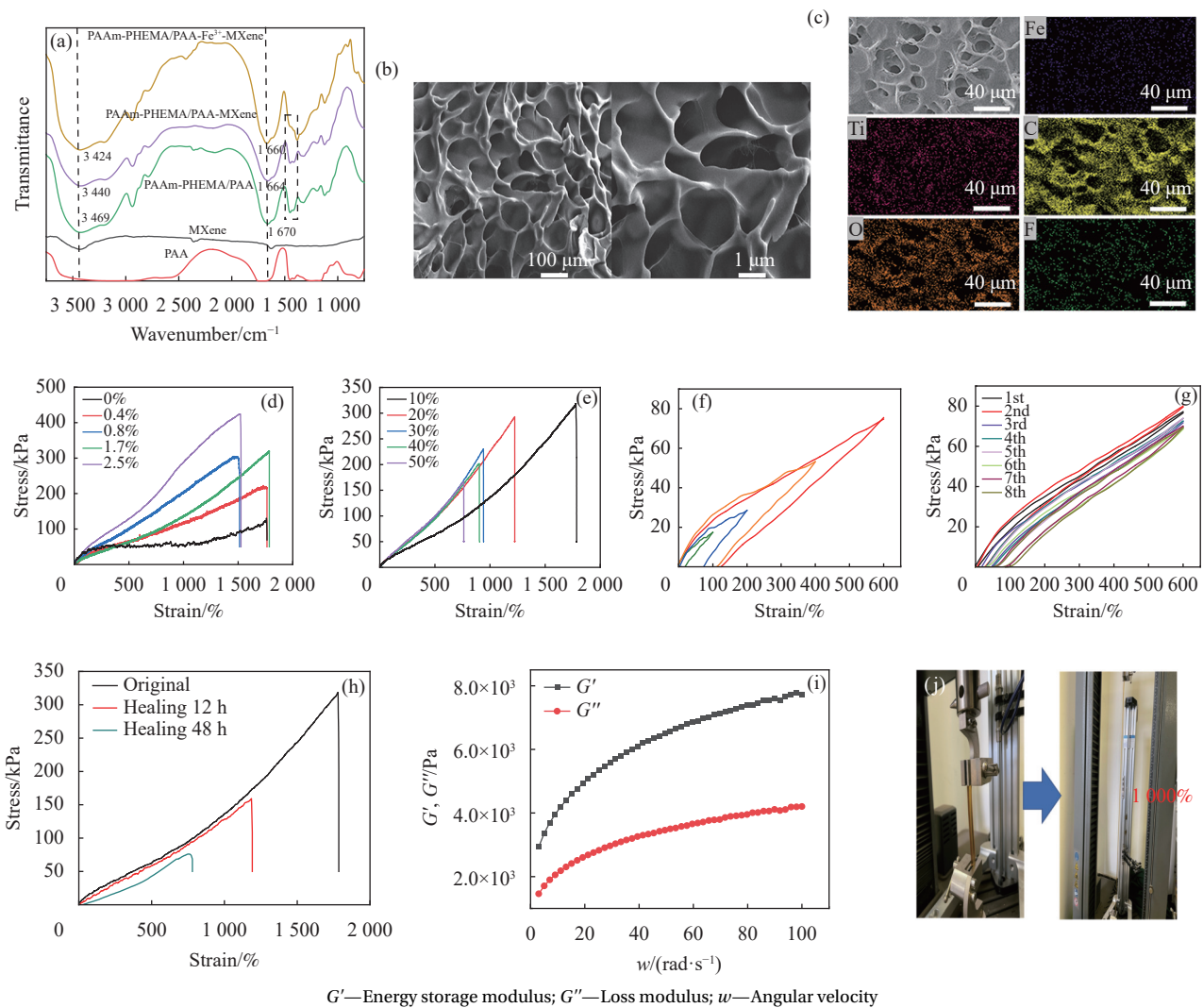


图 3 (a) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的 FTIR 图谱; (b) 冷冻干燥后的 SEM 图像; (c) 冷冻干燥后的 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的元素分布扫描; ((d), (e)) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶不同添加量下的拉伸应力-应变曲线; (f) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的不同应变 (100%、200%、400% 和 600%) 下加载-卸载循环期间的耗散能量; (g) 8 次连续加载-卸载循环的应力-应变曲线; (h) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的自愈合拉伸应力-应变曲线; (i) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的流变行为; (j) 拉伸试验中 1 000% 伸长率的高拉伸性

Fig. 3 (a) FTIR spectra of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogel; (b) SEM image after freeze-drying; (c) Elemental distribution scan of the freeze-dried PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogel; ((d), (e)) Tensile stress-strain curves of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogels with different loadings; (f) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogels loaded under different strains (100%, 200%, 400% and 600%)-energy dissipated during unloading cycles; (g) Stress-strain curves for eight consecutive loading-unloading cycles; (h) Self-healing tensile stress-strain curves of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogels; (i) Rheological behavior of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogels; (j) 1 000% elongation in tensile test high stretchability

见, 3 种水凝胶在 1 400~1 500 cm⁻¹ 处都有明显的吸收, 归属于 PAA 链中羧酸基团的对称伸缩振动, 随着 MXene 和 Fe³⁺ 的加入, 此波数处的吸收逐渐减弱, 说明 —COOH 基团发生络合反应。另外, PAAm-PHEMA/PAA 水凝胶的 —OH 峰出现在 3 469 cm⁻¹, 是一个宽峰, 这主要归因于 —OH 和 PAAm 链中的 —NH 及 C=O 之间的相互作用; 随着 MXene 纳米片的加入, 此峰移动到 3 440 cm⁻¹; 进一步加入 Fe³⁺ 后, 此峰移动至 3 429 cm⁻¹ 处, 这些都说明了 MXene 纳米片及 Fe³⁺ 与水凝胶体系存

在非共价的氢键和配位键相互作用, 如图 1 所示^[18-19]。图 3(b) 显示了冷冻干燥后的 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的 SEM 图像, 可以看到三维 (3D) 互连的多孔微结构, 同时图 3(c) 中的 EDS 验证了配位交联的均匀分布。以 Fe³⁺ 为配位中心, 通过二维 MXene 纳米片上的极化基团与 PAA 链中的羧基之间的配位交联形成 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶。二维 MXene 作为一种多功能交联剂均匀地分散在水凝胶中, 通过氢键作用将施加的应力传递到聚合物链, 极大地避免了因应

力集中带来的裂纹断裂^[20]。图 3(d) 显示了 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的拉伸应力-应变曲线(拉伸速率为 1 mm/s), 可以看出: 随着 PAA 含量从 0wt% 升高到 2.5wt%, 拉伸强度从 120.1 kPa 增加到 423.6 kPa, 断裂伸长率从 1 785% 降低到 1 526%, 这表明相比于单一的 PAAm-PHEMA 水凝胶网络, PAA 作为第二网络加入到水凝胶体系后, 对于 PAAm 组成化学网络起到了增强的作用, 双网络的形成大大增强了凝胶体系的力学性能。并且随着 PAA 第二网络含量的逐渐增加(含量从 0wt% 升高到 2.5wt%), MXene 纳米片和 PAA 链之间形成了更多的 Fe³⁺介导的配位相互作用, 聚合物链之间的相互作用变强, 从而形成了更加致密的交联网络, 可以承受并将更多的应力分散到更多的周围聚合物链上, 表现出更高的拉伸强度^[21]。综合力学性能, 最终选择了 1.7wt% 的 PAA 作为第二网络的添加量。与此同时黏附性对于水凝胶的应用有很大的影响, 即使在反复运动后也能保证结构的完整性, 聚(甲基丙烯酸羟乙酯)(PHEMA) 由于无毒、优异的力学性能和良好的生物相容性, 是最重要和广泛应用的生物材料之一。因此, 通过与 HEMA 共聚, 羟基的存在提高了水凝胶与被黏材料表面的相互作用(氢键或配位相互作用), 进一步提高 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的表面黏附性。从图 3(e) 中可以看出随着 HEMA 含量的升高, 拉伸强度从 320.1 kPa 降低到 165.6 kPa, 断裂伸长率从 1 786% 降低到 762.8%, 这主要是由于 PHEMA 的加入削弱了—OH 与 Fe³⁺ 的相互作用, 与此同时 PHEMA 也可以通过自交联形成交联网络, 从而对 PAA 第二网络的协同效应有所减弱。综合上述结果, 最终选择 10wt% 的 PHEMA 作为水凝胶的添加量。如图 3(f) 显示了 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶在不同最大应变(100%、200%、400% 和 600%) 下加载-卸载循环期间的拉伸应力-应变曲线和耗散能量, 可以看出: 随着应变逐渐增大, 磁滞回线逐渐增大, 这也表明: 由 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 介导的 Fe³⁺水凝胶中在拉伸过程中表现出更多动态交联的解离, 即氢键和配位相互作用。结果, 更多的相互作用破裂产生了更多的能量耗散, 这通过不断增大的磁滞回线随着最大应变的增加而得以证明。同时在最大应变为 600% 的条件下进行了 8 个连续的加载-卸载循环测试, 如图 3(g) 所示, 随着循环次数的增加磁滞回线的面积逐渐增加,

这主要是由于在不断加载卸载过程中 Fe³⁺介导的配位键和氢键的大量断裂及在拉伸过程中水分的蒸发, 大量解离的动态氢键和配位键不能在直接循环中立即重新结合所致。另外通过拉伸试验研究了 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶切断后的愈合力学性能。如图 3(h) 所示, 将 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶切断后在室温下进行愈合测试, 随着时间的增长愈合水凝胶的断裂伸长率逐渐增加, 当愈合 48 h 断裂伸长率可以达到 1 190%, 愈合效率可以达到 60%。高力学自修复表明水凝胶中可逆金属配位和氢键相互作用可以使水凝胶快速重建。动态流变测试表明 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶具有明显的软物质特性, 在角频率变化的整个区间, 储能模量(G' : ~6 241 Pa) 总是远大于损耗模量(G'' : ~3 328 Pa), 并且在外部大变形下网络能够保持稳定如图 3(i) 所示。图 3(j) 显示了 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的高拉伸性。

2.3 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的黏附性能

PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶对各种材料表现出优异的黏合性能。如图 4(a) 所示, 附着在手指上的 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶能够在塑料、玻璃、木材、橡胶、金属和聚四氟乙烯等多种基材上表现出良好的黏附性, 此外从图 4(b) 中也可以看出水凝胶能在运动过程中保持良好的稳定性, 这也从侧面证明了水凝胶良好的黏附性。与此同时黏合层水凝胶可以轻易的提起 100 g 的砝码而不会出现掉落, 如图 4(c) 所示。以上这些主要是由于在 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶中, 二维 MXene 纳米片和 PAA 链之间包含 Fe³⁺介导的配位交联增强了凝胶的内聚力, 化学交联和物理相互作用保证了与底物键合时凝胶本身不会发生破坏^[22]。同时良好的黏附特性可归因于聚合物网络和基底之间的氢键和配位相互作用, 多个结合位点产生牢固的界面连接, 使凝胶和黏附基质难以脱落, 如图 4(d) 所示。此外, 对 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶与常用的基材表面的黏合性能通过拉伸-剪切测试进行量化。其中, 图 4(e) 是拉伸-剪切测试的示意图, 测试结果见图 4(f), PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶对铝、聚氨酯(PU) 涂层、玻璃、碳纤维、不锈钢等基材都显示出了良好的黏附性, 这归因于水凝胶与材料被黏表面存在大量的氢键

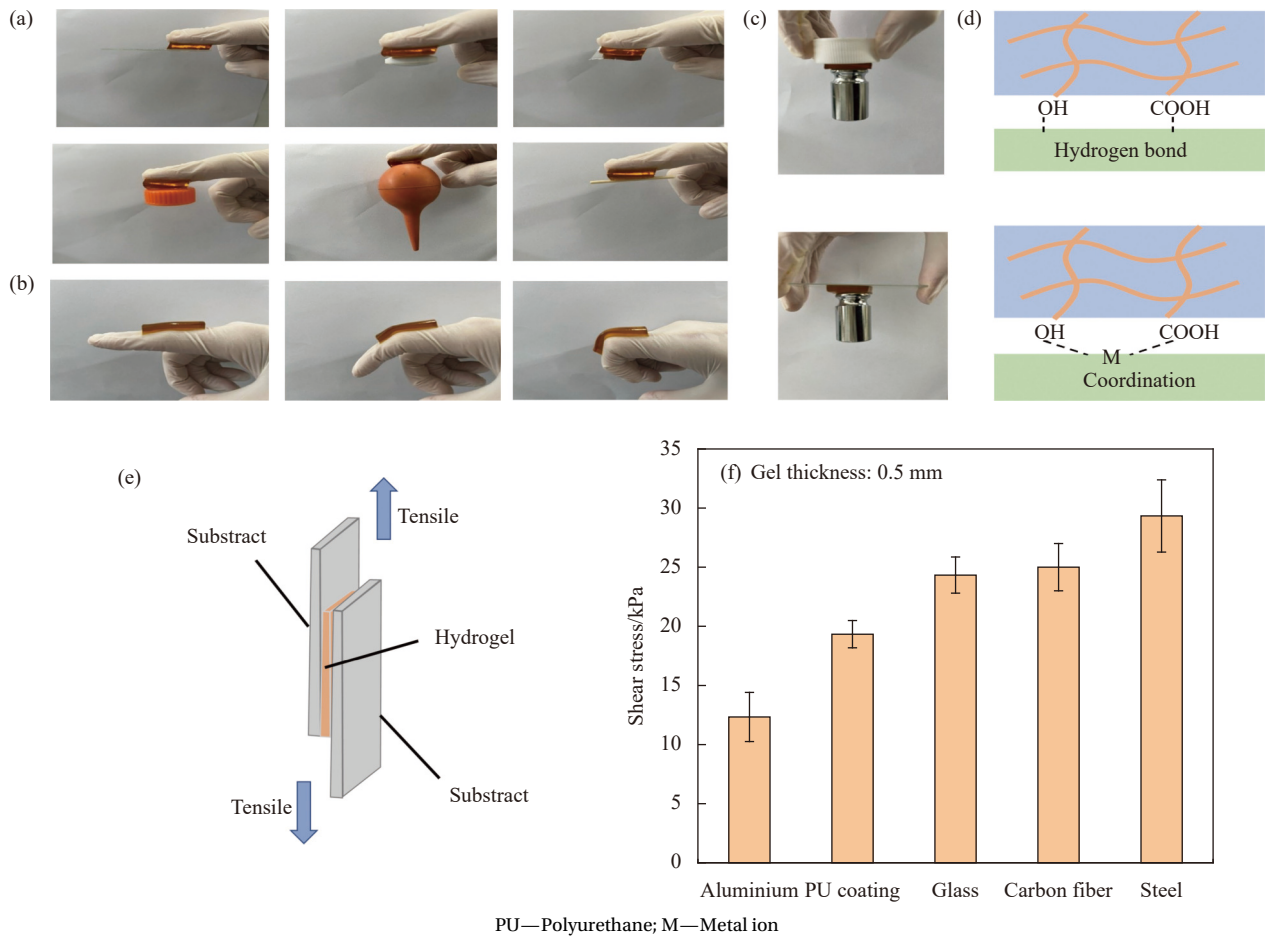


图 4 (a) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶可黏附各种固体材料, 包括聚四氟乙烯 (PTFE)、聚乙烯 (PE)、玻璃、天然橡胶 (NR)、铁; (b) 在手指活动过程中的黏附性; (c) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶对 100 g 砝码良好的黏附性; (d) 黏附机制; (e) 水凝胶黏附测量的示意图; (f) 水凝胶对各种基材的黏合强度

Fig. 4 (a) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogel adheres to various solid materials including polytetrafluoroethylene (PTFE), polyethylene (PE), glass, natural rubber (NR), iron; (b) On adhesion during finger movement; (c) Good adhesion of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogel to 100 g weight; (d) Adhesion mechanism; (e) Schematic illustration of hydrogel adhesion measurement; (f) Adhesion strength of hydrogel to various substrates

相互作用所致。其中, PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶对钢 (30 kPa) 的附着力最高, 这是由于除了氢键之外还有金属配位存在, 是两者的协同作用导致。

2. 4 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的导电性能

二维 MXene 纳米片和 Fe³⁺ 的存在都可以赋予 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶优异的导电性。这主要是由于水凝胶中 MXene 导电网络和离子溶液的协同作用促进了离子迁移和电子传输。如图 5(a) 所示, 在由 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶和蓝色 LED 小灯泡组成的闭合电路中, LED 小灯泡在施加 3 V 电压的情况下成功点亮, 这显示出了水凝胶的良好导电性。如图 5(b) 所示, 为了进一步验证其自愈能力, 在室温下将

水凝胶切成两半, 可以发现断开的水凝胶一旦接触, LED 灯泡立即再次发光, 显示出了良好的自愈性。当 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶在构建一个导电通路后对其拉伸, 发现 LED 小灯泡的亮度逐渐变暗, 这主要是由于在拉伸变形下 Fe³⁺ 离子传输路径的拉长和变窄导致电阻增加所致, 当去除应变后小灯泡又重新变亮。图 5(c) 显示了 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶在固含量为 20wt% 时的电导率。可以看出在没有 Fe³⁺ 存在的情况下 PAAm-PHEMA/PAA-MXene 水凝胶的电导率仅为 0.2 S/m, 而随着 MXene 纳米片的加入, 电导率增加到 0.66 S/m, 是未添加 MXene 的 3 倍。而在 Fe³⁺ 溶液浸泡后电导率显著增加到 3.8 S/m, 这主要是由于水凝胶水环境中的大量离子迁移及二维 MXene 构建的导电通路两者协同所

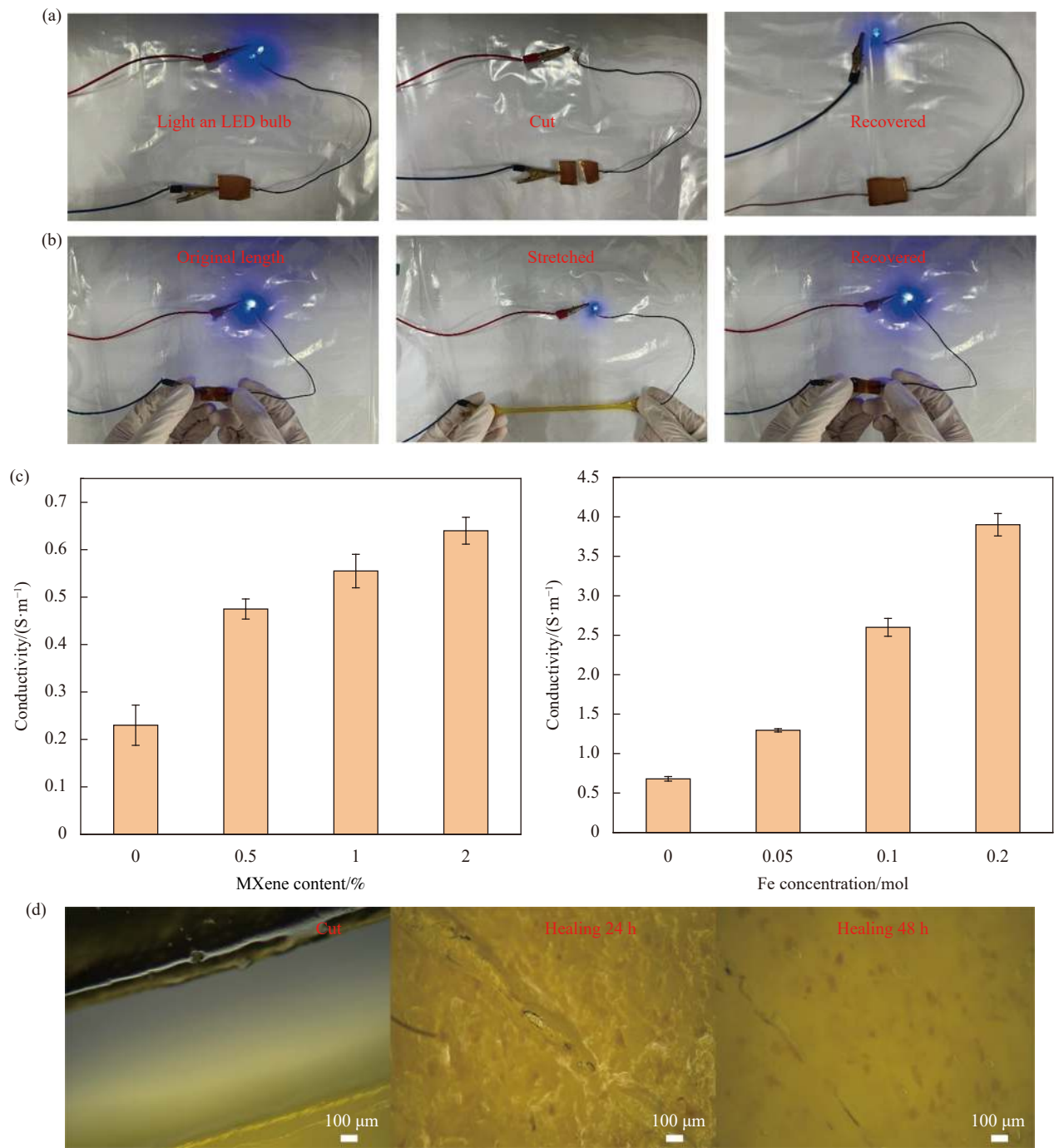


图 5 (a) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶在切割前后电导率的即时恢复; (b) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶在拉伸过程中 LED 小灯泡的变化; (c) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶在不同 MXene 含量和不同 Fe³⁺ 浓度浸泡下的电导率; (d) 愈合过程的超景深光学显微镜图像, 其中水凝胶上 100 μm 宽的划痕随时间而变化

Fig. 5 (a) Immediate recovery of conductivity of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogel before and after cleavage; (b) LED light bulb change of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogel during stretching; (c) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene conductivity of MXene hydrogels soaked with different MXene contents and different Fe³⁺ concentrations; (d) Optical microscope images of the healing process with 100 μm wide scratches on the hydrogel as a function of time

致, 这种复杂的均质微网络结构在水凝胶中提供了电荷载流子的导电通道。在电场下, 它允许带电离子的定向运动, 并赋予水凝胶高导电性。如图 5(d) 所示, 将 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene

水凝胶切成两半然后放置在室温下进行愈合, 不需要外部刺激。随着时间的推移, 48 h 后能够在超景深光学显微镜下发现明显愈合, 这表明 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶良好的自愈性^[23]。

2.5 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的紫外屏蔽性能

对于目前的导电水凝胶来说，往往缺乏屏蔽紫外线的能力，特别是在臭氧层薄的高海拔地区和深空探索等恶劣条件下，这会对导电水凝胶的应用范围产生不利的影响。其次水凝胶的透明性对于材料应用有着很大的帮助，但往往透明水凝胶却缺乏过滤紫外线的能力。因此，一种兼具紫外线屏蔽能力和透明度的导电水凝胶受到了研究人员极大的关注。紫外光最强穿透和辐射能力的波段在 320~400 nm，它会严重伤害人体皮肤甚至导致皮肤癌。在所有可见光分类中，人类视觉最敏感的波长位于 550 nm 处。因此选择了 365 和 550 nm 的波长来计量导电水凝胶的紫外屏蔽效率和透明度。如图 6(a)、图 6(b) 所示，相比于单一组分的 PAAm-PAA 水凝胶来说，在 320~400 nm 波长区间内 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶有着优异的屏蔽能力。在 365 和 550 nm 的波长处，PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的透射率分别为 0% 和 79.2%。PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene

水凝胶可以有效地吸收和反射紫外线，同时使更长波长的可见光通过，表现出了优异的强紫外线屏蔽能力。这主要是由于铁属于过渡元素，存在空的 d 轨道，在配位场中会发生能级分离。紫外光和可见光都可能引起电子跃迁从而产生紫外和可见光谱，另外铁配离子(如水合离子)会发生电荷转移吸收(内部电子的偏移而产生的吸收光谱)。图 6(c) 为 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶在切断后不同时间的紫外-可见光谱透射率图。可以明显看出，愈合 12 h 后 320~400 nm 的紫外光有一定透过，而愈合 48 h 后可以发现对于 320~400 nm 的不利紫外光有了明显的屏蔽效果，这主要归因于 PAA 与 Fe³⁺ 的动态配位以及体系中大量的氢键相互作用，显示出了良好的自愈性能。实际上通过紫外灯照射荧光标记的字母也能够清楚地观察到，随着荧光区域被水凝胶覆盖后标记完全消失，如图 6(d) 所示。此外，10 元人民币上的防伪标记在紫外线下没有出现，进一步证明了导电水凝胶具有优异的紫外线屏蔽能力，如图 6(e) 所示。更重要的是，在图 6(f) 中将水凝胶放在一张被覆盖

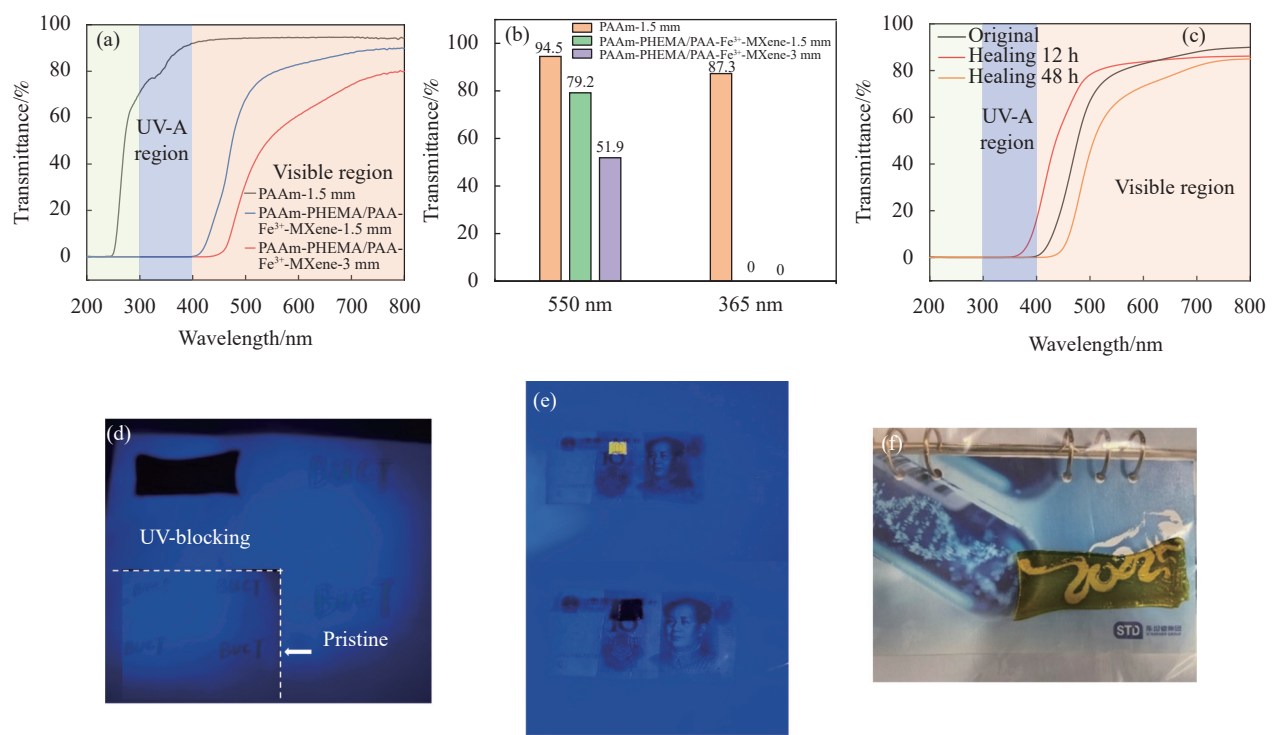


图 6 ((a), (b)) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的紫外-可见光谱透射率图及在 550 和 365 nm 处的相应透射率; (c) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶在切断后不同愈合时间的紫外-可见光谱透射率图; (d) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene 水凝胶的紫外线阻挡能力的图像; ((e), (f)) 展示出强紫外吸收和对可见光的高透明度

Fig. 6 ((a), (b)) UV-Vis spectral transmittance plot of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogel and corresponding transmittance at 550 and 365 nm; (c) UV-Vis spectral transmittance of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogels at different healing time after cutting; (d) Images of the UV blocking ability of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogels; ((e), (f)) Showing strong UV absorption and high transparency to visible light

的明信片上面，显示出了它的透明度。以上这些结果表明，PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene水凝胶同时表现出优异的紫外线阻挡性能和高的透明度，可以安全地保护皮肤和被黏表面免受太阳照射和光老化。

2.6 PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene水凝胶的电磁屏蔽性能

随着柔性电子设备和电路小型化的发展趋势，这些不可避免的电磁干扰会对设备正常运行及个人健康产生不利的影响。水凝胶是一类具有三维交联亲水聚合物网络的工程材料，三维网络的存在实现了多孔结构内的多重反射和散射，这极大地增加了屏蔽材料的安全性和可靠性。因此具有良好力学性能和EMI性能的导电水凝胶具有巨大的潜在应用空间。EMI屏蔽材料的屏蔽效能应高于20 dB，这意味着可以屏蔽90%的电磁波。本文通过在8.2~12.4 GHz频率范围内测量散射参数来

评估厚度为2.0 mm的MXene水凝胶的EMI屏蔽性能。如图7(a)所示，与单一组分的PAAm-PAA水凝胶相比，随着MXene含量从0wt%提高到2wt%，PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene水凝胶的电磁屏蔽效能从12 dB提高到36 dB，这主要归因于更高的辐射吸收和介电损耗。其机制是随着MXene的添加量升高，水凝胶相中形成了更加连续均匀的导电通路，具有较高的导电性以提高干扰电磁波的反射效率。图7(b)显示了该水凝胶在切断后愈合不同时间的EMI值。可以看出随着愈合时间增加，电磁屏蔽值也随着增加，愈合48 h后可达到29 dB，显示出了良好的愈合性能，这主要归因于第二物理网络在切断后的重新配位及丰富的氢键相互作用。因此这种具有良好的力学耐久性、可拉伸性、对各种表面的黏附性及自愈能力和高效屏蔽紫外线的导电水凝胶展示出了巨大的应用前景。

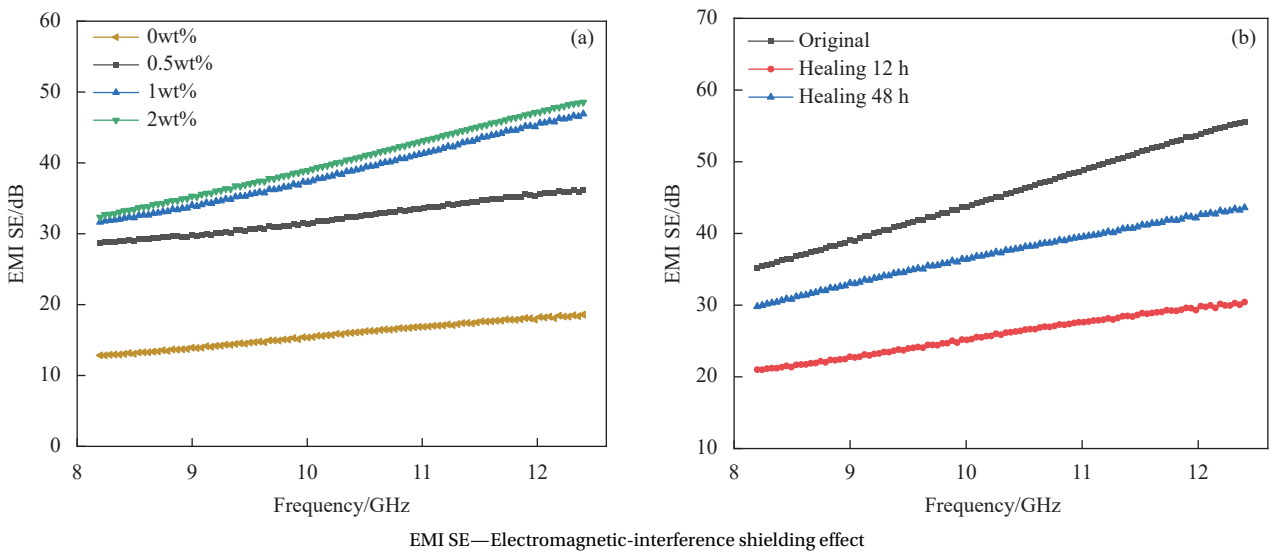


图7 (a) 不同MXene含量的PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene水凝胶的电磁屏蔽(EMI)曲线; (b) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene水凝胶不同愈合时间的EMI曲线

Fig. 7 (a) EMI curves of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogels containing different MXene contents; (b) EMI curves of PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene hydrogels with different healing time

3 结论

(1) 以丙烯酰胺(AAm)共聚甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)化学交联为第一网络，聚丙烯酸(PAA)-Fe³⁺为第二网络，二维MXene作为导电纳米填料制备了双屏蔽机制PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene水凝胶，双网络的设计有效地提高复合水凝胶的力学性能(320.1 kPa)和高拉伸性(1 786%)。

(2) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene水凝胶对

各种材料表现出优异的黏合性能，并且该复合水凝胶也具有好的导电性和循环稳定性，其电导率可以达到3.8 S/m。

(3) PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene水凝胶还表现出了优异的紫外线屏蔽能力，在365和550 nm的波长处，PAAm-PHEMA/PAA-Fe³⁺-MXene水凝胶的透过率分别为0%和79.2%。同时该复合水凝胶在8.2~12.4 GHz频率范围内可以获得超过36 dB

的出色电磁屏蔽 (EMI) 效果, 该复合水凝胶展示了巨大的应用前景。

参考文献:

[1] 胡魁, 王映月, 王昊昱, 等. 高强度耐低温纳米纤维素/聚乙烯醇导电复合水凝胶的制备及其在柔性传感中的应用[J]. *复合材料学报*, 2022, 40(2): 1060-1070.
HU Kui, WANG Yingyue, WANG Haoyu, et al. Preparation of high-strength and low-temperature-resistant nanocellulose/polyvinyl alcohol conductive composite hydrogel and its application in flexible sensing[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 40(2): 1060-1070(in Chinese).

[2] MA C, MA M G, SI C, et al. Flexible MXene-based composites for wearable devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(22): 2009524.

[3] WANG S X, LIU Q R, FENG S J, et al. A water-retaining, self-healing hydrogel as ionic skin with a highly pressure sensitive properties[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 104: 318-329.

[4] 李晓彬. 自修复的MXene复合水凝胶的制备与传感性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
LI Xiaobin. Preparation and sensing properties of self-healing MXene composite hydrogels[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021(in Chinese).

[5] LIM H R, KIM H S, QAZI R, et al. Advanced soft materials, sensor integrations, and applications of wearable flexible hybrid electronics in healthcare, energy, and environment[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(15): 1901924.

[6] IQBAL A, SAMBYAL P, KOO C M. 2D MXenes for electromagnetic shielding: A review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000883.

[7] LI S, ZHOU X, DONG Y, et al. Flexible self-repairing materials for wearable sensing applications: Elastomers and hydrogels[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41(23): 2000444.

[8] MIAO M, LIU R, THAIBOONROD S, et al. Silver nanowires intercalating $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene composite films with excellent flexibility for electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(9): 3120-3126.

[9] YUN T, KIM H, IQBAL A, et al. Electromagnetic shielding of monolayer MXene assemblies[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(9): 1906769.

[10] XIA Y, GAO W, GAO C. A review on graphene-based electromagnetic functional materials: Electromagnetic wave shielding and absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(42): 2204591.

[11] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene)[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633-7644.

[12] TONDERA C, AKBAR T F, THOMAS A K, et al. Highly conductive, stretchable, and cell-adhesive hydrogel by nanoclay doping[J]. *Small*, 2019, 15(27): e1901406.

[13] HIRSCH M, CHARLET A, AMSTAD E. 3D printing of strong and tough double network granular hydrogels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(5): 2005929.

[14] 张光照. 基于脲基嘧啶酮四重氢键超分子水凝胶的设计及其刺激响应性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
ZHANG Guangzhao. Design and stimuli-responsive properties of supramolecular hydrogels based on ureidopyrimidinone quadruple hydrogen bonds[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019(in Chinese).

[15] JEON I, CUI J, ILLEPERUMA W R, et al. Extremely stretchable and fast self-healing hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(23): 4678-4683.

[16] 鲁程程, 于振坤, 杨园园, 等. 聚丙烯酸- Al^{3+} /壳聚糖复合双网络水凝胶的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 39(12): 5901-5911.
LU Chengcheng, YU Zhenkun, YANG Yuanyuan, et al. Preparation and properties of polyacrylic acid- Al^{3+} /chitosan composite double network hydrogels[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 39(12): 5901-5911(in Chinese).

[17] LIPATOV A, ALHABEB M, LUKATSKAYA M R, et al. Effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti_3C_2 MXene flakes[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2(12): 1600255.

[18] ZHAO H, HAO S, FU Q, et al. Ultrafast fabrication of lignin-encapsulated silica nanoparticles reinforced conductive hydrogels with high elasticity and self-adhesion for strain sensors[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(11): 5258-5272.

[19] GE G, ZHANG Y Z, ZHANG W, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-activated fast gelation of stretchable and self-healing hydrogels: A molecular approach[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 2698-2706.

[20] DENG Y, SHANG T, WU Z, et al. Fast gelation of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene initiated by metal ions[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(43): 1902432.

[21] CHEN W, BU Y, LI D, et al. Development of high-strength, tough, and self-healing carboxymethyl guar gum-based hydrogels for human motion detection[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(3): 900-908.

[22] WANG Y, HUANG F, CHEN X, et al. Stretchable, conductive, and self-healing hydrogel with super metal adhesion[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(13): 4289-4297.

[23] QIAO H, QI P, ZHANG X, et al. Multiple weak H-bonds lead to highly sensitive, stretchable, self-adhesive, and self-healing ionic sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 7755-7763.