高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

研究论文 / Research Article DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26359

基于原子力显微镜原位表征水凝胶微结构的方法

张歆宁 张滢滢 郭 毅 周 鹏 倪旭峰*

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

摘 要 水凝胶的宏观性能与其微观网络结构密切相关，传统表征手段难以实现对水凝胶微结构的原位无损观测。原子力显微镜(AFM)可在液相环境中实现高分辨成像，是表征水凝胶表面纳米尺度结构特征的理想工具。本研究以聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶为研究对象，利用牛津仪器Cypher ES环境控制原子力显微镜，通过优化制样方法、测试参数等，建立了一套标准化、可重复的水凝胶表面微结构的AFM表征方法；进一步系统探究了单体浓度、交联剂含量对PAAm水凝胶的表面形貌、网孔结构及粗糙度的调控规律，分析了凝胶微观网络结构与其宏观性能的关系。本研究的AFM原位表征方法可推广应用至其他水凝胶及软材料体系，直观揭示材料的结构–性能关系，为材料设计与性能优化提供有力支撑。

关键词 水凝胶；原子力显微镜；原位表征；微结构

In situ Characterization Method for Hydrogel Microstructures *via* Atomic Force Microscopy

Xin-ning Zhang, Ying-ying Zhang, Yi Guo, Peng Zhou, Xu-feng Ni*

(*MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The macroscopic properties of hydrogels are closely correlated with their microscopic network structures. It is hard to accomplish *in situ* and non-destructive detection of hydrogel microstructures by conventional characterization approaches. Atomic force microscopy (AFM) enables high-resolution imaging in liquid environments, which makes it an optimal tool to characterize the nanoscale structural characteristics of hydrogels. In this work, polyacrylamide (PAAm) hydrogels were used as the research subject, and a Cypher ES environmental-controlled AFM produced by Oxford instruments was employed. Through optimizing sample preparation procedures and experimental parameters, a standardized and repeatable AFM characterization methodology was established for analyzing the surface microstructures of hydrogels. Furthermore, we systematically investigated the effects of monomer concentration and crosslinker content on the surface morphology, pore network and roughness of PAAm hydrogels, and then study the correlation between the microscopic network and macroscopic performances of the hydrogel samples. The *in situ* AFM characterization method developed in this study can be extended to other hydrogels and soft material systems. It can directly reveal the structure-property relationship of materials, thus offering robust technical support for material structural design and performance optimization.

Keywords Hydrogels; Atomic force microscopy (AFM); *In situ* characterization; Microstructures

引用: 张歆宁, 张滢滢, 郭毅, 周鹏, 倪旭峰. 基于原子力显微镜原位表征水凝胶微结构的方法. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26359

高分子结构与性能专题; 2026-07-29 收稿, 2026-09-30 录用

基金项目: 浙江大学实验技术研究项目(项目号 SYBJS202519)

* 通信联系人: 倪旭峰, E-mail: xufengni@zju.edu.cn

Citation: Zhang, X. N.; Zhang, Y. Y.; Guo, Y.; Zhou, P.; Ni, X. F. *In situ* characterization method for hydrogel microstructures *via* atomic force microscopy. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26359

水凝胶是一类由亲水聚合物三维网络和分散其间的大量的水共同构成的高分子软材料[1]，因其兼具固体和液体的结构特征，性质类似生物软组织，且通常具有良好的生物相容性、环境响应性和可调节的力学性能，被广泛地应用于组织工程、药物缓释、柔性传感、软体驱动器等领域[2~10]。水凝胶材料的宏观性能与其内部的微观网络结构密切相关，凝胶的网络交联密度、孔径大小和分布、微相分离结构等微观特征不仅决定了其宏观物理性质，也影响着凝胶内部的物质传输效率、生物相容性及刺激响应灵敏度[11~16]。因此，研究并表征水凝胶材料的微观结构有助于揭示水凝胶结构-性能关系，为优化材料设计、提升应用效果提供技术支撑[17~20]。

目前传统表征手段，如光学显微镜、电子显微镜等，在水凝胶微观结构的原位观察中仍存在诸多难以克服的局限性：光学显微镜操作简便，可以在含水状态下原位无损观测水凝胶的结构，但受到光学衍射极限限制，难以解析纳米级结构细节；电子显微镜分辨率高，能够清晰表征微观结构，但制样时的干燥过程使得水凝胶结构易发生塌缩或因冰晶生长导致网络结构破坏，且后续的导电镀膜处理也会影响样品的原始形貌；环境扫描电子显微镜虽然允许在低真空度下观测样品结构，但仍不适用于高含水率水凝胶[21~26]。

原子力显微镜(atomic force microscopy，AFM)是一种用于研究材料表面形貌的扫描探针显微镜，由Binnig等于1986年发明[27]。原子力显微镜的工作原理如图1所示，它通过检测探针针尖与受测样品表面之间的相互作用力获取材料的形貌结构以及物理性质，成像分辨率可达原子级，且原子力显微镜可在液体环境中表征样品，适用于水凝胶微纳尺度拓扑特征的原位表征[28~31]。近年来，已有多位研究者利用原子力显微镜研究水凝胶的微观结构[32,33]，但由于水凝胶材料通常软而黏，测试过程中探针容易划伤或挤压凝胶样品，出现跳针、黏针、样品变形的现象，且在液相中测试环境干扰因素较多，难以实现水凝胶表面微结构的高质量成像[34,35]。

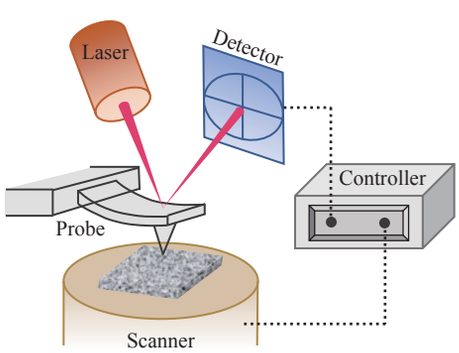

图 1 原子力显微镜工作原理示意图

Fig. 1 Schematic illustration of AFM working principle

本研究基于牛津仪器的Cypher ES环境控制原子力显微镜，以聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶体系为例，通过优化制样方法，调控成像测试参数等，建立了一套标准化、可重复的水凝胶微结构原位表征方法，为后续研究水凝胶等软湿材料的微观结构原位无损表征，从而实现材料结构–性能的可控调节提供了一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

丙烯酰胺(AAm)，购于国药集团化学试剂有限公司)；过硫酸钾(KPS)、*N*,*N*'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)，均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；实验全程采用超纯水用于前驱体溶液配置、水凝胶浸泡平衡。

1.2 仪器设备

本研究使用牛津仪器Cypher ES原子力显微镜(Asylum Research, Oxford Instruments)，配套全密闭性液相样品腔、BlueDrive光热激发模块；万能材料试验机(新三思(上海)企业发展有限公司)。

1.3 聚丙烯酰胺水凝胶的制备

聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶由KPS引发自由基聚合得到，交联剂为MBAA。具体制备方法如下：将一定量的AAm、KPS、MBAA溶解于纯水中得到均匀的前驱体溶液，随后将所得到的溶液注入由2片玻璃板和硅胶垫片组成的模具中，置于70 °C的烘箱反应6 h，再将所得的预聚态水凝胶浸泡于大量纯水中，经过一周期间不断换水，去除未反应的小分子和单体，确保凝胶达到平衡态，所得到的水凝胶命名为PAAm-c_m-f_x，具体配方见表1，其中c_m为AAm单体的摩尔浓度(mol/L)，f_x为MBAA相对于单体总浓度的摩尔分数(mol%)，所有水凝胶中KPS的浓度均为相对于AAm浓度的0.5 mol%。

1.4 水凝胶性能表征方法

水凝胶的AFM形貌及表面模量分布通过原子力

表 1 不同组分PAAm-c_m-f_x水凝胶配方

Table 1 Formulations of PAAm-c_m-f_x hydrogels with different compositions

PAAm-c_m-f_x	m (AAm) (g)	m (MBAA) (g)	m (KPS) (g)	V (H_2O) (mL)
PAAm-3-1	2.13	0.05	0.04	10
PAAm-4-1	2.84	0.06	0.05	10
PAAm-5-1	3.55	0.08	0.07	10
PAAm-6-1	4.26	0.09	0.08	10
PAAm-5-0.5	3.55	0.04	0.07	10
PAAm-5-2	3.55	0.15	0.07	10

显微镜表征。将溶胀平衡态的水凝胶固定在直径15 mm的圆形铁片上，采用接触模式或轻敲模式对样品进行测试。

凝胶样品的力学强度通过万能材料试验机拉伸测试所得，仪器配置的传感器量程为100 N，精度为0.01 N，拉伸测试速度为50 mm/min。使用裁刀将平衡状态的板状水凝胶切割为哑铃型样条(细颈长度12 mm，宽度2 mm，厚度0.5 mm)。拉伸样条的应力定义为拉伸力除以样条初始细颈处截面面积，应变定义为上夹具位移除以样条初始细颈长度，从而得到水凝胶样品的拉伸应力–应变曲线。本研究中凝胶样品的力学性能，如断裂强度、断裂应变、杨氏模量等均为至少3个独立平行样品测试结果取平均值，同时标注数据标准差。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶AFM测试方法建立

2.1.1 PAAm水凝胶的力学性能讨论

水凝胶材料因网络内部通常含有大量水，其力学强度和杨氏模量相对较低(通常小于1 MPa)。聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶是一种常见的化学合成水凝胶材料，因其分子结构简单、成本低，且凝胶易合成，可规模化生产，是水凝胶材料研究中常用的基体材料，本研究将以PAAm水凝胶为例开展。图2(a)为PAAm-5-1水凝胶宏观拉伸应力–应变曲线，水凝胶的断裂强度约为47 kPa，断裂应变约为40%。通过拉伸曲线应变10%内的应力–应变线性区计算得到凝胶的杨氏模量(E)为150.0 kPa。利用AFM的力曲线模式也可以测试得到水凝胶表面压缩杨氏模量，仪器控制探针沿Z轴方向压入样品至指定力值，并根据力–压入深度曲线斜率拟合计算出样品的表面杨氏模量，图2(b)为AFM力曲线面扫描得到的PAAm-5-1凝胶的表面二维力学模量分布图，由Hertz模型拟合计算得到的凝胶表面的平均模量为79.4 kPa，低于其宏观拉伸杨氏模量，这是由于水凝胶材料在达到溶胀平衡状态后，表层区域的高分子链缺少外侧交联点与相邻链的拓扑约束，存在更多悬挂链、末端链以及相对松弛的链构象，使得凝胶表面分子链交联较为疏松，力学强度略低于本体，AFM力曲线测试检测范围局限于样品表层，对凝胶样品的压入深度仅为几十纳米，因此所测得的凝胶表面模量略低于其本体宏观拉伸力学强度。此外，水凝胶表面为多孔网络结构，且凝胶样品局部存在交联密度和溶胀程度的差异，AFM力曲线测试对微区网络结构的波动与异质性更为敏感，所测PAAm-5-1凝胶表面模量在不同微观区域表现出一定差异，分布范围为31.2~166.4 kPa，这种表面力学强度偏低且存在局部“软区”的结构特征给水凝胶AFM高质量成像带来了一定的挑战。

2.1.2 水凝胶样品制样方法优化

原子力显微镜通过探针“触摸”样品表面获取样品形貌结构及其他物性，制样过程中样品的稳定固定对于提升成像质量、确保数据准确性有着重要的影响。水凝胶力学强度低，且表面黏性强，易溶胀，

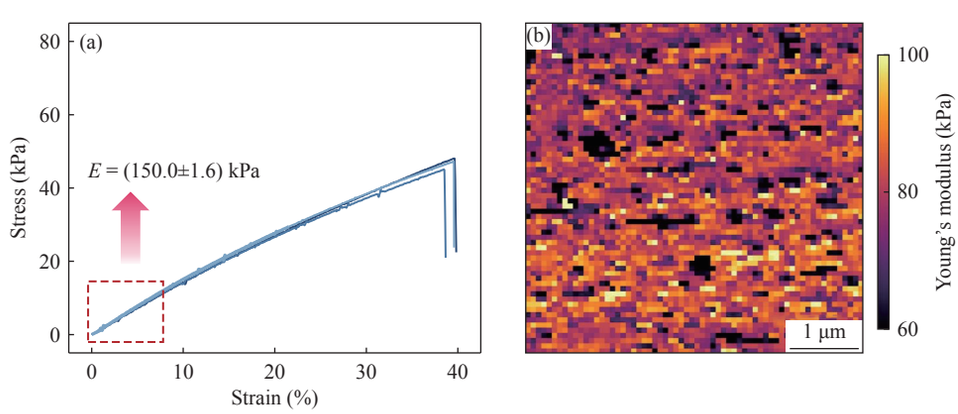

图 2 PAAm-5-1水凝胶的拉伸应力–应变曲线(a)及AFM表面杨氏模量分布图(b)

Fig. 2 Tensile stress-strain curve (a) and AFM surface Young's modulus distribution map (b) of PAAm-5-1 hydrogel

受力易压缩变形，在测试过程中探针针尖对样品施加的压力与剪切力经常会引起样品变形或位移，从而导致样品形貌畸变、图像漂移失真(图3)，因此针对水凝胶等柔软样品体系AFM制样固定，我们进行了以下的方法优化：(1)选取干净、平整的基底(如云母片、硅片、玻璃片等)，避免基底上杂质残留和划痕缺陷影响样品的固定；(2)采用高强度快干胶固定样品，增强固定的牢固性，避免柔性双面胶受力蠕变导致图像变形，制样前擦干水凝胶表面的水，防止样品表面水膜影响粘接强度；(3)减薄样品厚度，样品通过底面与基底固定，减小厚度可以防止上表面受针尖作用力影响拉伸变形。本研究中所有水凝胶样品厚度均为0.5 mm，如果进一步减小样品厚度，胶水渗透可能导致凝胶网络硬化，样品表面性质失真。

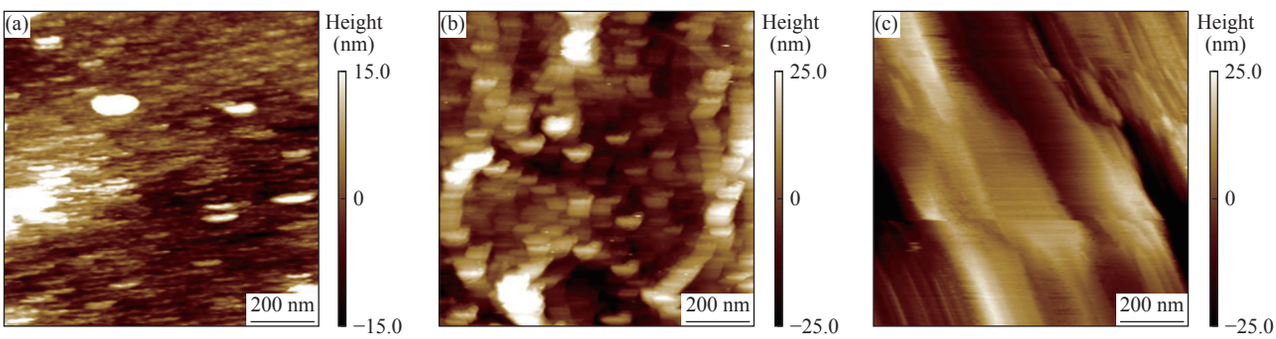

图 3 几种水凝胶样品在 AFM 测试中出现图像失真：(a)压缩畸变；(b)图像漂移；(c)蠕变假象

Fig. 3 Image artifacts of various hydrogel samples in AFM characterization: (a) compression distortion; (b) image drift; (c) creep artifact

2.1.3 探针选择与仪器硬件优化

使用BL-AC40TS探针测试水凝胶表面形貌结构及力学性能，其针尖为氮化硅材质，悬臂弹性系数约为0.09 N/m，在水中的共振频率约为25 kHz。该探针悬臂长度仅为40 μm，在液体环境中较短的悬臂长度可以避免振动时带动附近的水流扰动，从而保持测试环境的稳定。此外，溶液中溶解的气体容易在测试过程中吸附聚集在探针附近，影响AFM扫描成像，对溶液进行除气处理并提前浸泡探针和样品有助于消除气泡的干扰。

2.1.4 成像模式与扫描参数优化

常用的AFM形貌表征的测试模式可分为2类，分别为接触模式(contact mode)和轻敲模式(tapping mode)。接触模式的工作原理是通过控制探针针尖和样品表面保持恒定的接触力从而驱动探针沿样品表面逐行扫描，接触模式的测试操作和参数设置相对简便，无需控制探针共振振动，但对于PAAm水凝胶等表面模量较低的软样品，探针针尖与样品持续接触产生的剪切力容易导致凝胶表面被刮伤，图像出现跳线、划痕等缺陷。图4(a)~4(c)分别为接触模式下不同扫描力所得到的PAAm-5-1凝胶表面形貌，经过探针力学校准计算，可将悬臂偏转电压信号转化为力值，随着探针对样品施加的扫描力(F)从0.2 nN增加至1 nN，样品表面的划痕显著增多，当探针扫描力达到1 nN时，样品表面损伤严重，在横向扫描方向上出现明显的线性划痕，甚至导致凝胶表面局部出现凹坑缺陷，这种样品损伤失真的情况在多次循环扫描中会更加严重，且在低模量样品中更为明显。

轻敲模式通过控制探针高频振动与样品间歇性接触实现扫描成像，探针与样品接触时间短，可有效防止探针与样品之间产生持续黏附或对样品施加横向剪切力，避免了接触模式中易发生的样品变形和损伤，所得结果更接近样品的真实形貌结构，适合水凝胶等软样品的表征。但在水环境中保持探针的稳定振动频率和幅度较为困难，因此需要对仪器硬件设置和实验参数进行优化调整。传统的由压电陶瓷驱动探针共振时会带动液相环境中的水发生扰动，在共振寻峰时环境干扰信号与探针共振信号叠加(图4e(i))，且由压电驱动的探针悬臂振动幅度与相位在扫描测试的过程中容易发生衰减和漂移，难以维持长时间的稳定采集。

本研究采用的牛津仪器Cypher ES原子力显微镜配备BlueDrive光热激发模块，其原理如图4(d)所示，通过控制一定能量的蓝光激光聚焦探针悬臂根部激励探针振动，可在液体等复杂环境中避免环境噪声信号干扰，实现单一纯净共振峰(图4e(ii))，从而保持稳定而轻柔的扫描力。为避免液相环境中探针振幅过大引起噪声，轻敲模式的自由振幅(target amplitude)

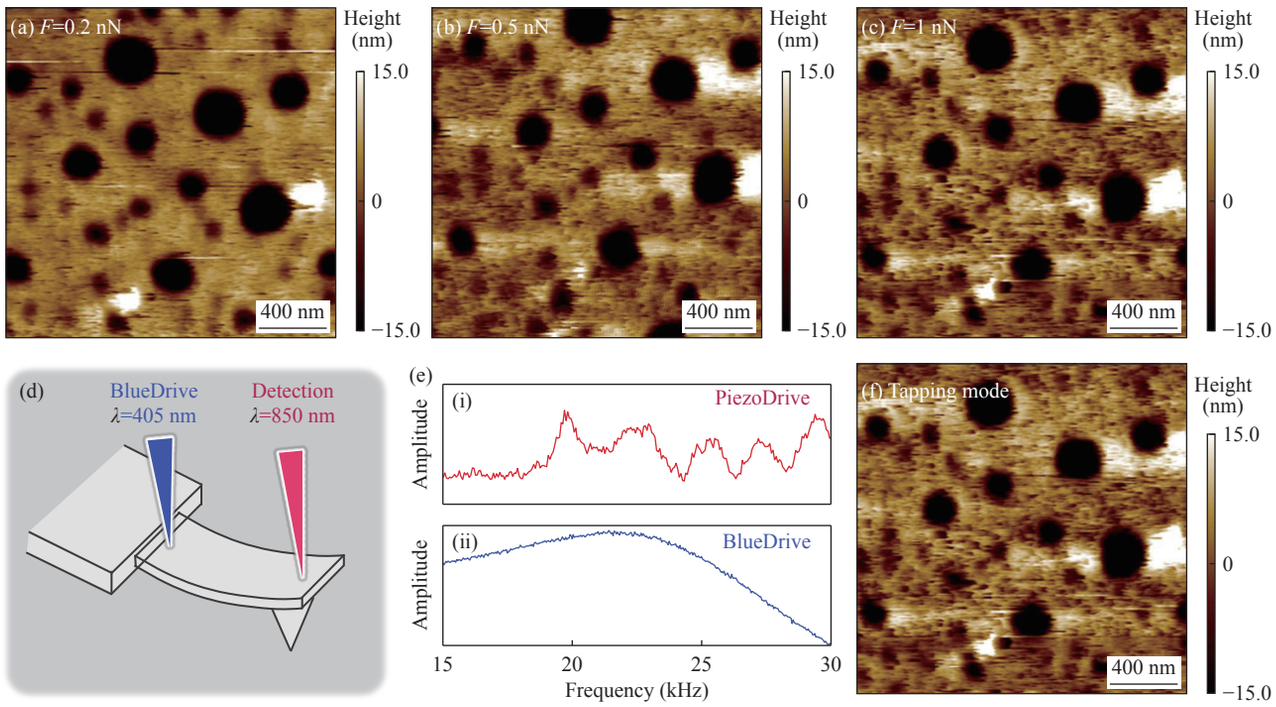

图 4 接触模式下不同扫描力PAAm-5-1凝胶表面网络结构: (a)扫描力0.2 nN, (b)扫描力0.5 nN, (c)扫描力1 nN; (d)轻敲模式BlueDrive工作原理示意图; (e)压电陶瓷(i)和蓝光(ii)驱动探针调谐谱图; (f)轻敲模式下PAAm-5-1凝胶表面网络结构

Fig. 4 Surface network structures of PAAm-5-1 hydrogel tested in contact mode under different scanning forces (Scale bar: 400 nm): (a) 0.2 nN, (b) 0.5 nN, (c) 1 nN; (d) Schematic illustration of the BlueDrive operating principle for tapping mode; (e) Probe tuning spectra actuated by piezoelectric ceramics (i) and BlueDrive (ii); (f) Surface network structure of PAAm-5-1 hydrogel measured *via* tapping mode

设置为0.5 V, 振幅设定比为成像时探针的目标振幅(setpoint)与下针前自由振幅的比值, 该参数直接决定探针与样品之间的相互作用力。通常振幅设定比在0.5~0.8之间, 对于水凝胶这类低模量软材料, 振幅设定比过低会造成探针对样品施加作用力过大容易引发样品表面挤压变形、探针扎入凝胶内部造成表面结构破坏, 导致图像失真; 而振幅设定比过高时, 探针施加的作用力偏小, 难以完全贴合样品表面形貌变化, 或在样品局部表面可能会出现“脱针”的现象。本研究在测试条件探索阶段发现, 振幅设定比在0.50~0.65范围内均可实现样品表面稳定成像。综合考虑成像稳定性、探针–样品间作用力大小, 以及保护水凝胶表面原始微观结构, 本研究最终选取0.6作为振幅设定比。即目标振幅设置为0.3 V。所测得的PAAm-5-1水凝胶表面形貌如图4(f)所示, 凝胶表层呈现凹陷孔洞结构, 已有大量研究借助电子显微镜等对PAAm水凝胶网络结构进行表征, 水凝胶在溶胀平衡状态下, 凝胶表层存在大量与内部交联网络相连通的凹陷孔洞结构, 这类表面凹陷本质上是本体三维网络微孔在凝胶表面的开口区域, 因此可由AFM结果推测凝胶内部与表面连通, 整体为三维多孔网络结构[36,37]。聚合物分子链通过化学键和物理缠结形成贯通的网络骨架, 凝胶网络中分布着大量纳米级尺寸的圆形网孔, 孔径尺寸大约在150 ~370 nm范围内, 孔洞深度约为几十纳米, 这种孔洞结构有效地提高了材料的比表面积, 可为溶剂等小分子在凝胶中的渗透与扩散提供通道, 赋予凝胶良好的溶胀性能和物质传输能力。与前文接触模式的实验结果相比, 轻敲模式能够更加“轻柔”地表征凝胶网络, 实现对水凝胶类软材料微观结构原位无损的表征需求。

基于上述实验结果, 后文中对水凝胶的AFM形貌表征均采用轻敲模式, 探针自由振幅设置为0.5 V, 从而最大程度减少扫描过程中探针对凝胶表面的机械损伤, 保证成像结果的清晰度和真实性。

2.2 不同组分水凝胶结构的原位表征

2.2.1 单体浓度对水凝胶结构的影响

以丙烯酰胺为单体, 通过控制单体投料量, 制备了一系列不同单体浓度的聚丙烯酰胺水凝胶, 其中交联剂MBAA的含量固定为单体摩尔浓度的1 mol%, AAm单体浓度分别为3、4、5和6 mol/L。通过AFM轻敲模式对水凝胶样品的表面形貌进行原位表征, 所

测得的PAAm-c_m-1水凝胶表面原位形貌如图5(a)~5(d)所示，不同单体浓度的PAAm水凝胶均呈现三维多孔结构，凝胶网络的致密程度和孔径分布随着单体浓度的变化表现出差异，为了定量分析凝胶网络结构，以孔洞深度5 nm为阈值，通过图像分析软件将AFM图像转化为凝胶表面网孔分布图，更直观地呈现不同水凝胶的网孔分布特征和面积占比，其中亮色区域代表孔洞，黑色区域代表聚合物聚集区(图5e)。当单体浓度为3 mol/L时，聚合物浓度较低，PAAm凝胶网络结构较为疏松，单位体积内聚合物骨架占比低，网络结构主要依靠少量化学交联与松散的分子链物理缠结支撑，凝胶内部存在大量微孔且孔径尺寸呈多分散性，尺寸较大的孔直径在250~500 nm左右，大孔之间存在数量较多的小孔，小孔的平均孔径约为100~150 nm，面孔隙率可达约20.0%，凝胶聚合物基体仍保持良好的连续性，保证了凝胶稳定的力学强度，同时内部大量的纳米级孔道也可为小分子提供扩散通道。随着单体浓度升高至4 mol/L时，凝胶网络交联密度提高，微孔数量减少，平均孔径约为150~500 nm，面孔隙率为15.0%。当单体浓度为5 mol/L时，PAAm水凝胶聚合物分子链密度进一步提高，网络中物理缠结点数量增加，化学交联点和物理缠结共同促使凝胶形成致密的多孔三维网络结构，凝胶结构逐步致密化，凝胶表面微孔分散均匀，平均孔径为200~550 nm，面孔隙率为10.7%。当单体浓度进一步升高至6 mol/L时，凝胶网络微孔结构均匀性下降，较高的聚合物浓度和交联密度使得凝胶基体局部交联过度致密，凝胶中微孔分布间距增大，孔道连通性较差，网络平均孔径约为250~750 nm，面孔隙率为9.9%，凝胶内小分子的传输受限。

不同单体浓度的PAAm-c_m-1水凝胶的宏观力学性能如图5(f)和5(g)所示。PAAm水凝胶的多孔网络结构为分子链提供了极大的滑移、舒展与形变空间，在外力加载过程中，大量柔性链段可通过持续形变、解缠结耗散外界能量，从而有效延缓材料断裂，因此宏观表现出良好的拉伸韧性。随着丙烯酰胺单体浓

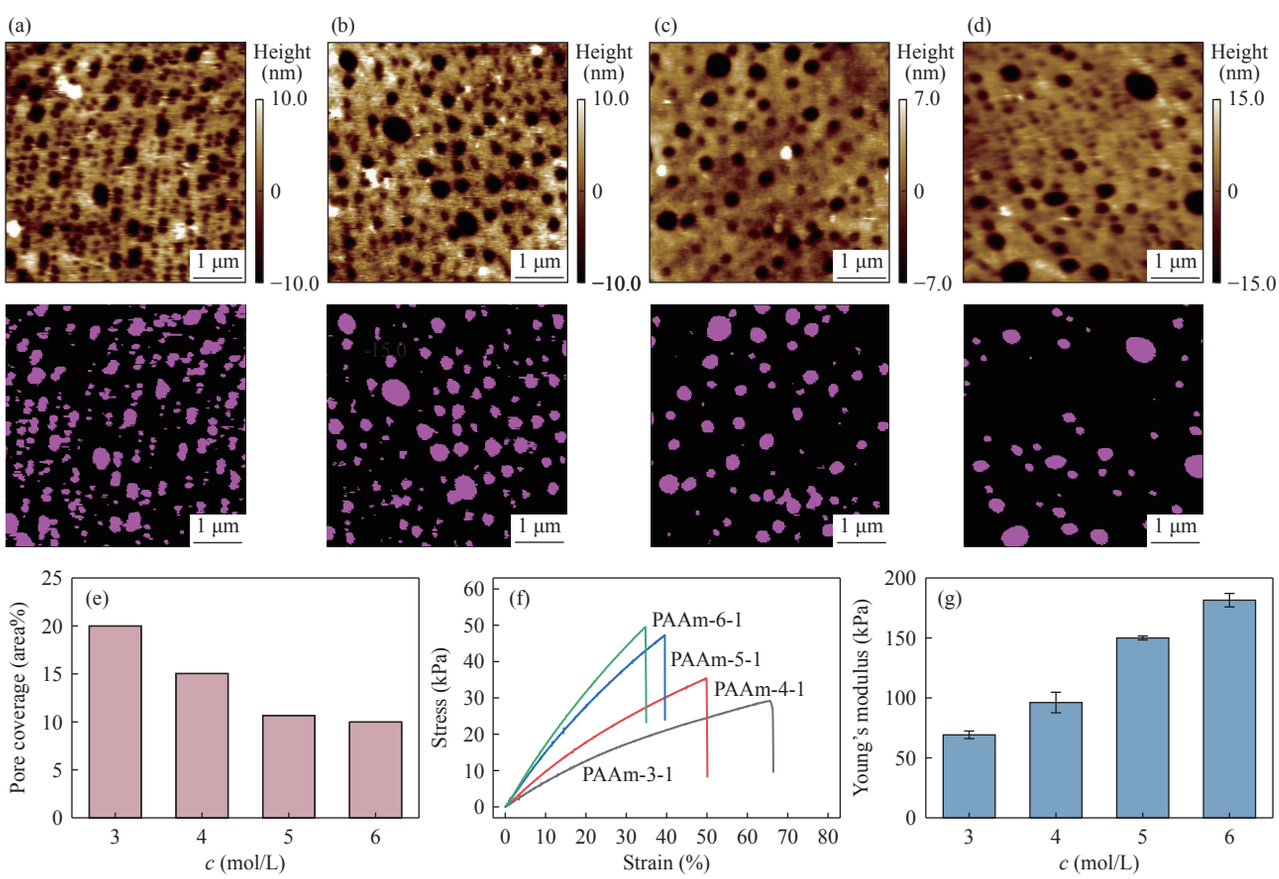

图 5 不同单体浓度的PAAm-*c*-1水凝胶表面结构AFM图及对应的网孔分布图：(a) PAAm-3-1, (b) PAAm-4-1, (c) PAAm-5-1, (d) PAAm-6-1; PAAm-*c*-1水凝胶的(e)网孔面积占比，(f)拉伸应力–应变曲线及(g)对应的杨氏模量

Fig. 5 AFM images of surface structures and corresponding pore distribution simulation diagram of PAAm-c_m-1 hydrogels with different monomer concentrations: (a) PAAm-3-1; (b) PAAm-4-1; (c) PAAm-5-1; (d) PAAm-6-1; (e) Pore area fraction, (f) tensile stress-strain curves and (g) corresponding Young's modulus of PAAm-c_m-1 hydrogels

度逐渐从3 mol/L增加至6 mol/L时，水凝胶网络中化学交联位点和物理缠结点数量增加，交联密度的提升使得凝胶的力学强度逐渐增强，致密均匀的交联网络构建了连续稳定的力学承载骨架，应力可在网络内部均匀传递、分散。PAAm凝胶的断裂应力从29 kPa增加至50 kPa，杨氏模量从69.2 kPa增加至181.5 kPa，但较高的交联密度使得水凝胶网络均匀性下降，疏松孔隙区易产生应力集中，同时过高的链段堆积密度大幅限制了分子链的自由形变与能量耗散能力，凝胶脆性增强，断裂伸长率从66.4%下降至34.9%。

2.2.2 交联剂浓度对水凝胶结构的影响

N,*N*'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)是自由基聚合制备PAAm水凝胶时常用的一种化学交联剂，它通过分子两端的双键将线性聚丙烯酰胺分子链连接，形成三维交联网络结构，从而得到稳定的化学交联PAAm凝胶。本实验将AAm单体浓度固定为5 mol/L，调控交联剂MBAA相对于AAm的摩尔分数分别为0.5、1和2 mol%，制备得到一系列PAAm-5-f_x水凝胶，通过AFM原位形貌结构表征交联剂浓度对凝胶微观网络结构的影响。如图6(a)~6(d)所示，当MBAA交联剂含量为0.5 mol%时，聚合物分子链之间的化学交联点较少，主要依靠缠结形成的物理交联，分子链段较长，自由运动能力较强，形成的凝胶网络较为疏松，网络均一性差，表面高度起伏大，表面均方根粗糙度(root mean square，RMS)为19.4 nm。PAAm-5-0.5凝胶表面存在较多大尺寸网孔，孔径范围约为200~1200 nm。当交联剂含量升高至1 mol%时，PAAm凝胶体系中交联密度提高，网络逐渐致密，孔径尺寸下降，平均尺寸约为300 nm，凝胶表面粗糙度下降至3.3 nm。随着交联剂含量增加至2 mol%时，聚合物网络中化学交联位点密度增加，凝胶表面结构更加均匀平整，表面粗糙度仅为1.6 nm，凝胶基体存在少量小孔，孔径约为200 nm。

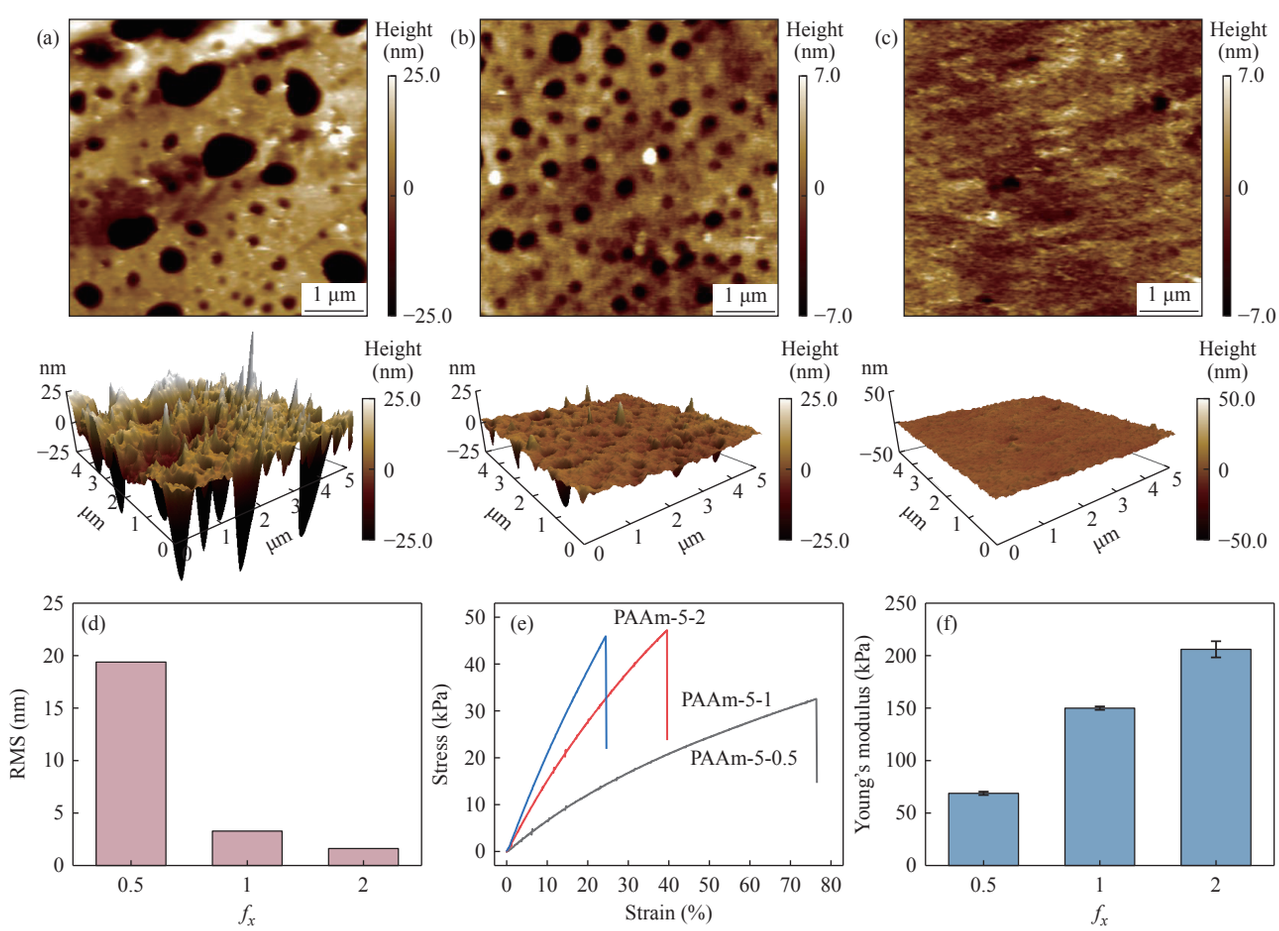

图 6 不同交联剂浓度的PAAm-5-f_x水凝胶表面结构AFM图(上)及对应的三维形貌图(下): (a) PAAm-5-0.5, (b) PAAm-5-1, (c) PAAm-5-2; PAAm-5-f_x水凝胶表面(d)均方根粗糙度, (e)拉伸应力–应变曲线及(f)对应的杨氏模量

Fig. 6 AFM images of surface structures (top) and corresponding three-dimensional topographic images (bottom) of PAAm-5-f_x hydrogels with different crosslinker contents: (a) PAAm-5-0.5, (b) PAAm-5-1, (c) PAAm-5-2; (d) RMS surface roughness, (e) tensile stress-strain curves, and (f) corresponding Young's modulus of PAAm-5-f_x hydrogels

PAAm-5-f_x水凝胶的宏观力学性能随化学交联剂MBAA浓度的改变也表现出一定的变化趋势。如图6(e)和6(f)所示，交联剂浓度较低时，凝胶微观网络中化学交联位点较少，分子链运动能力强，外力作用下分子链可发生大范围滑移、形变与解缠结，因此宏观展现出较高的拉伸韧性。随着MBAA的浓度从0.5 mol%升高至2 mol%，聚合物网络中化学交联点密度增加，大量化学键合位点将分子链固定，分子链段长度缩短，运动能力受限，网络的柔韧性下降，网络受力后无法通过链段形变缓冲应力，易发生局部应力集中，凝胶材料在宏观上易出现脆性断裂，断裂伸长率从76.5%下降至24.5%，杨氏模量从68.7 kPa升高至206.0 kPa。

3 结论

以聚丙烯酰胺水凝胶为研究对象，依托牛津仪器Cypher ES原子力显微镜，从制样方法、硬件配置、成像模式与参数等方面进行了优化，建立了一套标准化、可重复的针对水凝胶等软材料样品微观网络结构的原位表征方法。利用AFM可直观获得含水状态下凝胶的本征网络形貌和力学性质，克服了其他传统表征手段对含水样品高分辨成像的局限性。通过轻敲模式系统地探究了单体浓度和交联剂含量与PAAm水凝胶三维多孔结构之间的内在关联，实验结果表明随着单体浓度和交联剂含量的升高，凝胶网络逐渐致密均匀，网孔分布较为稀疏，孔径尺寸下降，对应凝胶的宏观力学强度逐渐增强。AFM为精准观测凝胶微观网络结构提供了有效的技术手段，后续可为其他水凝胶体系的网络结构调控和应用功能优化提供实验依据和技术支撑，有助于深入研究软材料的微观结构–宏观性能关系，推动水凝胶材料在生物医学、柔性电子、环境工程等领域的应用发展。

参 考 文 献

1 Osada, Y.; Gong, J. P. Soft and wet materials: polymer gels. *Adv. Mater.*, **1998**, 10(11), 827−837.

2 陈嘉怡, 梁梦琪, 王熙麟, 张玉红. 水凝胶的研究及应用进展. 胶体与聚合物, **2025**, 43(3), 143−147.

3 张慧敏, 孙玉莹, 张浩, 刘金慧, 刘凯, 华静. 水凝胶在生物传感设备中的研究进展. 高分子通报, **2026**, 39(8), 1318−1330.

4 Li, J. Y.; Mooney, D. J. Designing hydrogels for controlled drug delivery. *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1(12), 16071.

5 Gao, F.; Xu, Z. Y.; Liang, Q. F.; Li, H. F.; Peng, L. Q.; Wu, M. M.; Zhao, X. L.; Cui, X.; Ruan, C. S.; Liu, W. G. Osteochondral regeneration with 3D-printed biodegradable high-strength supramolecular polymer reinforced-gelatin hydrogel scaffolds. *Adv. Sci.*, **2019**, 6(15), 1900867.

6 Yang, C. H.; Suo, Z. G. Hydrogel ionotronics. *Nat. Rev. Mater.*, **2018**, 3(6), 125−142.

7 Dong, M.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Architectured soft materials as autonomous microrobots. *Nat. Mater.*, **2024**, 23(12), 1612−1614.

8 Matsuda, T.; Kawakami, R.; Namba, R.; Nakajima, T.; Gong, J. P. Mechanoresponsive self-growing hydrogels inspired by muscle training. *Science*, **2019**, 363(6426), 504−508.

9 杜晨曦, 王冉冉, 魏刚. 刺激响应高分子水凝胶微球的制备及骨组织工程应用研究进展. 高分子通报, **2026**, 39(8), 1292−1317.

10 胡大龙, 季濛, 罗阳林, 陈珍明. 可自修复纤维素基水凝胶的制备及在可穿戴式传感中的应用. 高分子材料科学与工程, **2026**, 42(1), 18−29.

11 郭凯强, 薛斌, 曹毅. 大孔水凝胶的制备方法与应用设计策略. 高分子通报, **2026**, 39(3), 325−340.

12 Lloyd, E. C.; Dhakal, S.; Amini, S.; Alhasan, R.; Fratzl, P.; Tree, D. R.; Morozova, S.; Hickey, R. J. Porous hierarchically ordered hydrogels demonstrating structurally dependent mechanical properties. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 3792.

13 Zhang, X. N.; Du, C.; Du, M.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Kinetic insights into glassy hydrogels with hydrogen bond complexes as the cross-links. *Mater. Today Phys.*, **2020**, 15, 100230.

14 Luo, F.; Sun, T. L.; Nakajima, T.; Kurokawa, T.; Li, X. F.; Guo, H. L.; Huang, Y. W.; Zhang, H. J.; Gong, J. P. Tough polyion-complex hydrogels from soft to stiff controlled by monomer structure. *Polymer*, **2017**, 116, 487−497.

15 Liu, Q. H.; Wang, C.; Guo, Y. H.; Peng, C.; Narayanan, A.; Kaur, S.; Xu, Y.; Weiss, R. A.; Joy, A. Opposing effects of side-chain flexibility and hydrogen bonding on the thermal, mechanical, and rheological properties of supramolecularly cross-linked polyesters. *Macromolecules*, **2018**, 51(22), 9294−9305.

16 Qi, C. M.; Zhang, Y. L.; Tang, J.; Kong, Y. S.; Ma, S. H.; Cai, M. R.; Zhou, F. Selectively breaking bicontinuous microphase confinement for sustainable and unprecedented superlubricating hydrogels. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(10), e20620.

17 Zhao, Y. H.; Jia, D. Dynamically hydrogen-bonded microphase separation enabling phase transition in the gel composites with

tunable UCST. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(54), e73360.

18 张艺华, 刘闪闪, 李妍, 李怀印, 马鑫毅, 耿伟涛. 胞外多糖/9-芴甲氧羰基-苯丙氨酸复合水凝胶药物缓释体系构建. 高分子通报, **2024**, 37(10), 1438−1447.

19 王思永, 周化龙, 谢子昀, 汪明, 张敏, 杨俊杰. 生物质水凝胶的多尺度结构表征与应用. 化工新型材料, **2026**, 54(5), 270−274.

20 张世忠, 贺丽娟, 孔得力, 刘圆圆, 王孟, 刘韬, 张晚林, 黄红岩, 李文静. 反应溶剂极性对酚醛气凝胶微观结构的影响研究. 高分子通报, **2024**, 37(11), 1620−1627.

21 Kaberova, Z.; Karpushkin, E.; Nevoralová, M.; Vetrík, M.; Šlouf, M.; Dušková-Smrčková, M. Microscopic structure of swollen hydrogels by scanning electron and light microscopies: artifacts and reality. *Polymers*, **2020**, 12(3), 578.

22 Aigoin, J.; Payré, B.; Minvielle Moncla, J.; Escudero, M.; Goudouneche, D.; Ferri-Angulo, D.; Calmon, P. F.; Vaysse, L.; Kemoun, P.; Malaquin, L.; Foncy, J. Comparative analysis of electron microscopy techniques for hydrogel microarchitecture characterization: SEM, cryo-SEM, ESEM, and TEM. *ACS Omega*, **2025**, 10(15), 14687−14698.

23 Martinez-Garcia, F. D.; Fischer, T.; Hayn, A.; Mierke, C. T.; Burgess, J. K.; Harmsen, M. C. A beginner's guide to the characterization of hydrogel microarchitecture for cellular applications. *Gels*, **2022**, 8(9), 535.

24 Jayawardena, I.; Turunen, P.; Garms, B. C.; Rowan, A.; Corrie, S.; Grøndahl, L. Evaluation of techniques used for visualisation of hydrogel morphology and determination of pore size distributions. *Mater. Adv.*, **2023**, 4(2), 669−682.

25 Smith, S. M.; Malagreca, F.; Hicks, J.; Mantovani, G.; Amabilino, D. B.; Parmenter, C.; Pérez-García, L. Visualizing nanostructures in supramolecular hydrogels: a correlative study using confocal and cryogenic scanning electron microscopy. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2025**, 16, 2274−2284.

26 袁莉民, 周天阳. 用于扫描电镜观察的水凝胶样品薄层制备技术. 电子显微学报, **2022**, 41(3), 329−334.

27 Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56(9), 930−933.

28 Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, **2003**, 75(3), 949−983.

29 Viljoen, A.; Mathelié-Guinlet, M.; Ray, A.; Strohmeyer, N.; Oh, Y. J.; Hinterdorfer, P.; Müller, D. J.; Alsteens, D.; Dufrêne, Y. F. Force spectroscopy of single cells using atomic force microscopy. *Nat. Rev. Methods Prim.*, **2021**, 1, 63.

30 吴安庆, 胡文涛. 原子力显微镜在细胞辐射损伤研究中的应用. 实验技术与管理, **2022**, 39(3), 37−41.

31 赵春花. 原子力显微镜的基本原理及应用. 化学教育(中英文), **2019**, 40(4), 10−15.

32 Joshi, J.; Homburg, S. V.; Ehrmann, A. Atomic force microscopy (AFM) on biopolymers and hydrogels for biotechnological applications-possibilities and limits. *Polymers*, **2022**, 14(6), 1267.

33 Zheng, Y. B.; Celik, U.; Vorwald, C.; Leach, J. K.; Liu, G. Y. High-resolution atomic force microscopy investigation of alginate hydrogel materials in aqueous media. *Langmuir*, **2024**, 40(48), 25631−25637.

34 潘丹梅, 王力新, 蔡东东, 郑庆东. 原子力显微镜几种成像模式在聚合物太阳能电池材料表征中的应用. 高分子通报, **2014**, (10), 92−97.

35 Hasan, M. M.; Dunn, A. C. Adhesion mechanics and detachment dynamics of vanishing surface layers on hydrogels. *Langmuir*, **2024**, 40(39), 20406−20415.

36 Tirey, T. N.; Singh, A.; Arango, J. C.; Claridge, S. A. Nanoscale surface chemical patterning of soft polyacrylamide with elastic modulus similar to soft tissue. *Chem. Mater.*, **2024**, 36(17), 8264−8273.

37 Mredha, M. T. I.; Pathak, S. K.; Tran, V. T.; Cui, J. X.; Jeon, I. Hydrogels with superior mechanical properties from the synergistic effect in hydrophobic-hydrophilic copolymers. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 362, 325−338.