

• 研究论文 •

非平衡相分离驱动的温敏水凝胶时间可调光学响应

张曼曼 王驰宇 王慧娟 樊文豪 叶子凡 高稍轩 孟献瑞 彭 闯* 张文凯*

(河南大学化学与分子科学学院 开封 475004)

摘要: 温敏水凝胶的光学响应通常由平衡相行为决定,而对溶剂交换过程中产生的非平衡效应仍缺乏系统性的认识。本研究以 P(NIPAM-*co*-AAm) 水凝胶为模型体系,考察其在水-乙醇混合溶剂中的透光率随时间的变化行为。在相同终态温度与溶剂组成条件下,不同处理方式得到的光学状态存在明显差异。水溶胀态样品直接进入高温乙醇环境时,乙醇向内扩散在凝胶内部形成瞬时组成梯度,使局部区域进入 LCST 敏感区间并发生相分离,出现短时浑浊;而先完成溶剂交换再升温时,体系始终处于均一溶剂环境,保持透明。通过分析透光率-时间曲线,提取相分离时间 τ_p 与恢复时间 τ_{rel} ,发现两者随乙醇浓度显著变化,其比值由约 11.7 降低至 1.5,对应由长时间维持浑浊到快速恢复透明的转变。冷冻干燥扫描电子显微镜与原位光学显微结果表明,不同处理路径对应的结构形貌存在明显差异。通过调控乙醇浓度或环境温度,可在数十秒至数千秒范围内连续调节相分离特征时间,实现对光学响应时间的精准控制,为动态光学调控材料的设计提供了可行思路。

关键词: 温敏水凝胶; 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-*co*-丙烯酸酰胺); 非平衡相分离; 透光率调控

Nonequilibrium Phase Separation-driven Temporally Tunable Optical Response in Thermoresponsive Hydrogels

ZHANG Man-man, WANG Chi-yu, WANG Hui-juan, FAN Wen-hao, YE Zi-fan, GAO Shao-xuan,
MENG Xian-rui, PENG Chuang*, ZHANG Wen-kai*

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Henan University, Kaifeng 475004)

Abstract: The optical response of thermoresponsive hydrogels is typically governed by equilibrium phase behavior, whereas the nonequilibrium effects arising from solvent exchange processes remain insufficiently understood. In this study, we used P(NIPAM-*co*-AAm) hydrogels as a model system to investigate the temporal evolution of transmittance in water-ethanol mixed solvents. Under identical final-state temperatures and solvent compositions, distinct optical states were observed depending on the treatment pathway. When a water-swollen sample is directly introduced into a high-temperature ethanol environment, the inward diffusion of ethanol generates transient compositional gradients within the gel, causing localized regions to enter the LCST-sensitive range and undergo phase separation, resulting in temporary turbidity. In contrast, when solvent exchange was completed prior to heating, the system remained in a homogeneous solvent environment and remained transparent. Analysis of the transmittance-time curves revealed the characteristic phase separation time τ_p and recovery time τ_{rel} , both of which varied significantly with ethanol concentration, with their ratio decreasing from approximately 11.7 to 1.5, corresponding to a transition from prolonged turbidity to rapid recovery of transparency. Cryo-SEM and *in situ* optical microscopy results revealed distinct structural morphologies depending on the treatment

河南大学高分子研究专辑; 2026-03-25 收稿, 2026-04-10 录用, 2026-06-08 网络出版
本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfztb.com)

* 通信联系人: 彭闯, E-mail: pc@henu.edu.cn; 张文凯, E-mail: zhangwenkai@henu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.054

pathway. The phase separation characteristic time can be continuously tuned from tens to thousands of seconds by varying the ethanol concentration or temperature, allowing precise regulation of the optical response time and offering a promising strategy for dynamic optical materials.

Keywords: Thermoresponsive hydrogel; Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylamide); Non-equilibrium phase separation; Transmittance control

引用: 张曼曼, 王驰宇, 王慧娟, 樊文豪, 叶子凡, 高稍轩, 孟献瑞, 彭闯, 张文凯. 非平衡相分离驱动的温敏水凝胶时间可调光学响应. 高分子通报, 2026, 39(7), 1204–1215.

Citation: Zhang, M. M.; Wang, C. Y.; Wang, H. J.; Fan, W. H.; Ye, Z. F.; Gao, S. X.; Meng, X. R.; Peng, C.; Zhang, W. K. Nonequilibrium phase separation-driven temporally tunable optical response in thermoresponsive hydrogels. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(7), 1204–1215.

聚合物水凝胶是一类具有三维交联网络结构,可容纳大量水分子的软物质材料^[1~3],因其对外界刺激(如温度、pH、光、溶剂等)的智能响应能力^[4~7],在传感、驱动、药物控释及信息防伪等领域展现出广阔前景^[8~11]。其中,聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)因其在水中的低临界溶解温度(LCST $\approx$ 32 °C)附近可发生可逆亲疏水平衡转变,成为温敏水凝胶研究的经典模型^[12~14]。然而,均聚PNIPAM水凝胶的相变温度固定、响应窗口狭窄,且在复杂溶剂环境中行为难以调控,限制了其高阶智能系统中的应用^[15~17]。为拓展功能边界,研究者常通过共聚策略引入第二单体以精细调节LCST行为。例如,Lou等报道,向PNIPAM中引入亲水性丙烯酰胺(AAm)可显著提升其低临界溶解温度(LCST),当AAm: NIPAM摩尔比从0增至1.0,LCST从34.6 °C大幅提升至98.3 °C^[18~20],表明共聚组成是调控热响应窗口的有效手段。在此基础上,P(NIPAM-*co*-AAm)水凝胶不仅保留了温敏性,还获得了更宽的可调相变区间与增强的力学稳定性,为构建复杂响应系统提供了理想平台。

然而,当此类水凝胶暴露于水-有机溶剂(如乙醇)混合环境时,其响应行为难以用传统热力学平衡相图完整描述^[21~24]。在这种协同刺激下,水凝胶的最终光学状态不仅由温度和溶剂组成决定^[25~28],还与刺激施加过程密切相关^[29~31]。这种路径依赖行为反映了溶剂扩散与聚合物网络松弛之间的动力学竞争^[32~34]。已有研究表明,水凝胶的非平衡响应行为往往源于扩散与松弛过程的时间尺度竞争^[35~37]。Korevaar等^[38]利用聚丙烯酸水凝胶,通过调控酸刺激的递送速率与凝胶机械弛豫时间的竞争,实现了非单调的渗透驱动的脉冲和扩张/收缩波,揭示了刺激时序与速率对响应

路径的决定性作用。Yavari^[39]进一步提出了描述水凝胶溶胀动力学的混合模型,明确区分了溶剂扩散与聚合物松弛对溶胀速率的贡献,为理解两类过程的竞争提供了定量框架。Zhao等^[40]则通过在凝胶中构建差异化氢键网络,利用拉伸破坏强氢键后遇水产生的瞬态扩散梯度,实现了仿生应力响应。这些研究表明,无论是化学刺激、热刺激,还是机械刺激,水凝胶的非平衡响应行为均普遍遵循“扩散-松弛时间尺度失配”这一核心机制。然而,当前研究仍侧重于现象描述,缺乏对扩散-松弛竞争的系统动力学定量分析,如何利用这一机制实现功能化应用仍是亟待探索的重要方向。

本研究聚焦P(NIPAM-*co*-AAm)水凝胶在水/乙醇混合溶剂中的透光率动力学行为,证明了溶剂扩散与网络松弛之间的时间尺度失配是驱动路径依赖光学响应的核心机制。在实验中观察到:即使终态环境位于平衡相图的透明区,若将水凝胶直接浸入热的乙醇溶液,仍会触发快速且显著的白化现象;而经溶剂置换平衡后再升温的体系则始终保持透明。通过Avrami模型对透光率动力学进行定量分析,系统提取了相分离特征时间(τ_p)与网络松弛时间(τ_{rel}),建立了乙醇浓度、温度与响应动力学的定量关系,证实了扩散与松弛过程的时间尺度失配。我们在此基础上,基于这一失配机制构建了透光率可编程的智能窗模型。通过调控溶剂浓度或温度,可在有限时间窗口内实现光学状态的动态切换与可逆调控,为基透光率调控的智能窗应用提供了一种简单有效的材料策略。

1 实验部分

1.1 材料

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM, 98%)、丙烯酸

胺(AAm, 99.0%)、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮(Irgacure 2959)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和四甲基乙二胺(TEMED)购自上海麦克林生化科技有限公司(中国上海)。

1.2 P(NIPAM-co-AAm)水凝胶的制备

将 NIPAM (888 mg, 7.85 mmol)、AAm (112 mg, 1.58 mmol)、MBA (14.5 mg, 0.09 mmol) 和 2959 (21.5 mg, 0.09 mmol) 依次加入 10 mL 去离子水中, 在 25 °C 下磁力搅拌, 直至完全溶解, 得到均一的前驱体溶液。

随后将该溶液转移至模具中, 在紫外光源 (365 nm, 100 mW/cm²) 下照射 15 min 以引发聚合反应。反应过程中体系温度始终保持在 30 °C 以下。聚合完成后, 将所得 P(NIPAM-co-AAm) 水凝胶从模具中取出, 置于去离子水中浸泡 24 h, 以充分去除未反应的单体及残余引发剂。在本研究所制备的所有水凝胶中, Irgacure 2959 的用量均为单体(NIPAM与AAm)总摩尔数的1%, 单体总质量占去离子水质量的10%。

1.3 表征

使用扫描电子显微镜(SEM; 日立S-4800, 加速电压5 kV)观察冷冻干燥后水凝胶的内部微观结构。SEM成像前, 水凝胶样品经冷冻干燥处理, 并溅镀一层薄金膜。透光光谱测试使用北京卓立汉光仪器有限公司的RTS2-HU-DZX系统进行, 采用10倍物镜(数值孔径0.8)和300 mm焦距光谱仪(Horiba iHR 550)采集光谱并进行分析。在25 °C下, 使用TA DHR-2流变仪在1%应变条件下, 以0.1~100 rad/s的角频率范围进行水凝胶的流变测量。使用Bruker Vertex 70型光谱仪记录水凝胶的傅里叶变换红外光谱(FTIR)。温控装置为HEMADE-MTS120G, 升温速率为5 °C/min。使用连续变倍显微镜(成都励扬精密机电有限公司, LY-WN-YH400L)实时记录乙醇在凝胶内部的扩散过程。

2 结果与讨论

采用自由基共聚的方法制备了P(NIPAM-co-AAm)水凝胶。该体系中, *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)赋予水凝胶典型的温敏响应特性, 而亲水性的丙烯酰胺(AAm)单元通过调节聚合物-溶剂相互作用, 可有效改变其相变温度(T_{cp} , 定义为透光率降至50%时的温度, 用于表征LCST行为)。

已有研究表明, 随着AAm含量的增加, P(NIPAM-co-AAm)水凝胶的相变温度可在较宽范围内调节。为验证共聚组成对热响应行为的调控效果, 测定了PNIPAM与P(NIPAM-co-AAm)水凝胶在水中的稳态透光率-温度关系(电子支持信息图S1)。结果显示, 随着AAm由0 mol%增加至0.2 mol%, 水凝胶的相变温度由34.6 °C升高至47.5 °C, 与文献报道的变化趋势一致。这表明, 通过调节共聚组成, 可以有效调控水凝胶的热响应窗口。

当体系处于水-有机溶剂混合环境中时, 水凝胶的响应行为往往偏离平衡相行为的, 主要由溶剂扩散与网络松弛之间的时间尺度竞争所主导。为此, 我们设计了3种典型刺激路径, 以比较不同过程条件下的响应差异(图1)。

路径(a): 将在水中溶胀平衡的水凝胶升温至45 °C, 见图1(a)。测试温度低于该体系的相变温度(T_{cp} =47.5 °C), 水凝胶保持充分溶胀状态, 宏观呈透明态(如图1d的i所示)。冷冻干燥SEM显示其网络结构均一, 平均孔径约为3.69 μm。

路径(b): 将水凝胶在室温下置于乙醇中充分溶胀平衡, 随后升温至45 °C。在乙醇主导的溶剂环境中, 体系未发生相分离, 水凝胶在整个升温过程中保持透明态, 见图1(b)。冷冻干燥SEM显示其结构较为致密且均一, 平均孔径约为2.59 μm(如图1d的ii所示)。

路径(c): 将水溶胀态水凝胶直接浸入45 °C的乙醇溶液中, 乙醇分子由表及里逐步扩散, 在凝胶网络内部建立起瞬时的溶剂组成梯度, 使局部区域于LCST敏感区间, 触发瞬态非平衡相分离, 从而产生强光散射, 宏观表现为浑浊状态, 见图1(c)。冷冻干燥SEM显示其结构明显粗化且分布不均, 平均孔径约为8.79 μm(如图1d的iii所示)。

上述3种路径的对比结果表明: 水凝胶的光学响应不仅取决于终态温度和溶剂组成, 更由溶剂扩散与网络松弛之间的时间尺度竞争所控制。在路径(c)中, 乙醇快速扩散形成浓度梯度(扩散过程快), 而链段重排与网络松弛相对滞后(松弛过程慢), 导致瞬时的局域相分离与光散射增强; 在路径(a)和(b)中, 溶剂分布始终均一, 网络响应以整体协同方式发生, 宏观保持透明。

为系统比较不同刺激路径光学响应, 构建了温度-溶剂组成响应图(图2), 用于表征水凝胶在

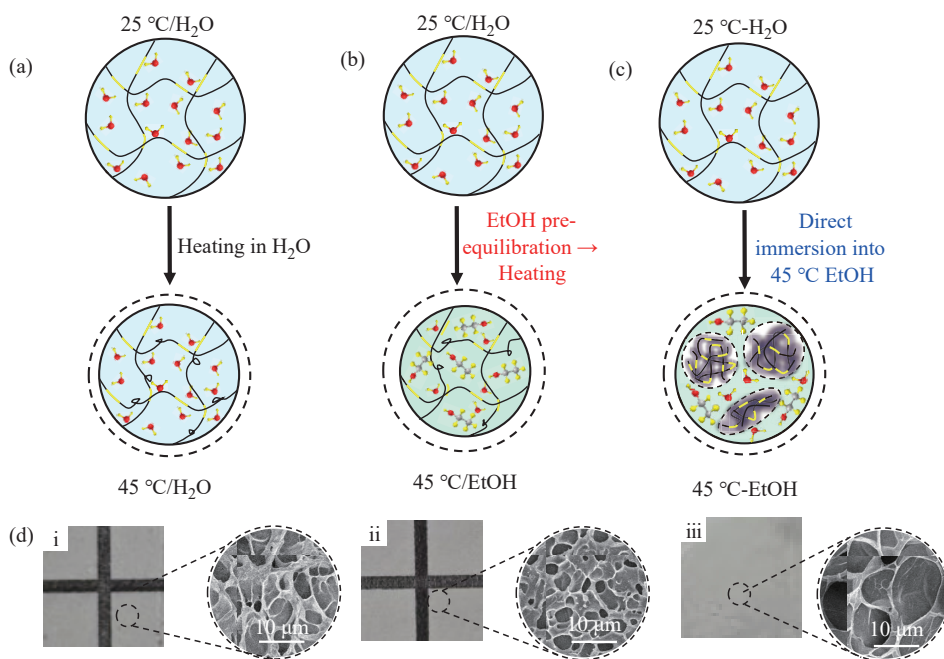


图 1 不同刺激路径下P(NIPAM-co-AAm) 水凝胶的网络结构与光学响应:(a)水凝胶在 45 °C 水中平衡;(b)水凝胶在乙醇中溶胀平衡,再升温至45 °C;(c)水凝胶直接浸入 45 °C 乙醇。(d) (i)~(iii) 分别对应(a)~(c)条件下的宏观光学照片(插图:冷冻干燥 SEM 形貌)

Figure 1 Network structure and optical response of P(NIPAM-co-AAm) hydrogels under different stimulation pathways. (a) Hydrogel equilibrated in water at 45 °C; (b) Hydrogel swollen to equilibrium in ethanol, then heated to 45 °C; (c) Hydrogel directly immersed in ethanol at 45 °C. (d) (i)–(iii) correspond to the macroscopic optical photographs under conditions (a)–(c), respectively (insets: freeze-dried SEM morphologies)

不同条件下的透明/浑浊状态。结果显示,不同刺激路径下水凝胶的光学行为存在明显差异,表现出路径依赖性特征。我们考察了水凝胶在不同浓度乙醇中溶胀平衡后升温的光学响应(如图2a与图2b所示)。水凝胶先在指定浓度的乙醇溶液中充分交换,随后升温至目标温度,待体系达到稳态后记录透光率与光学状态。结果显示,水凝胶的光学行为随溶剂组成呈现显著差异。在纯水环境中,水凝胶在30~50 °C范围内保持透明,仅在温度升至50 °C时发生浑浊;在体积分数20%乙醇中,样品在30~40 °C下保持透明,45 °C出现轻微浑浊(弱光散射),并在50 °C时转变为浑浊态;在体积分数40%乙醇中,透明-浑浊转变温区进一步下移,30~35 °C为透明态,而40~50 °C呈现浑浊态。相比之下,在乙醇体积分数不低于60%时,样品在整个测试温度范围内均保持透明。与之对应的稳态透光率-温度见电子支持信息图S2。

上述结果表明,高乙醇含量可有效抑制PNIPAM基网络的热致相变。这一现象归因于乙醇主导的溶剂环境中聚合物链段始终处于良好的

溶剂化状态,升温过程中难以积累足够的疏水相互作用,从而无法形成浑浊态。为区分实验操作顺序,图2中以 $S_0, T_0 \rightarrow S_1, T_0 \rightarrow S_1, T_1$ 标注了刺激路径。其中S和T分别表示溶剂组成与温度状态; S_0, T_0 对应室温水溶胀状态; S_1, T_0 表示在室温下完成乙醇溶剂交换; S_1, T_1 则表示溶剂置换后升温至目标温度。

相比溶剂交换后升温的路径,温度-溶剂协同刺激条件下的光学响应表现出显著差异,如图2(c)与图2(d)所示。在该路径中,水凝胶直接浸入预热至目标温度的乙醇溶液中,同时经历溶剂组成与温度的突变。实验结果表明,在纯水和低体积分数乙醇($\leq 40\%$)中,其光学响应与前述路径基本一致;差异出现在乙醇体积分数不低于60%的区域,溶剂先交换后升温的路径中,水凝胶在30~50 °C范围内均保持透明。而温度-溶剂协同刺激下,随着温度升高,浑浊程度呈现明显的梯度变化:40 °C时出现微弱光散射(宏观呈半透明态),45 °C时浑浊程度加剧,50 °C时达到最强光散射(完全浑浊态)。需要强调的是,该路径下

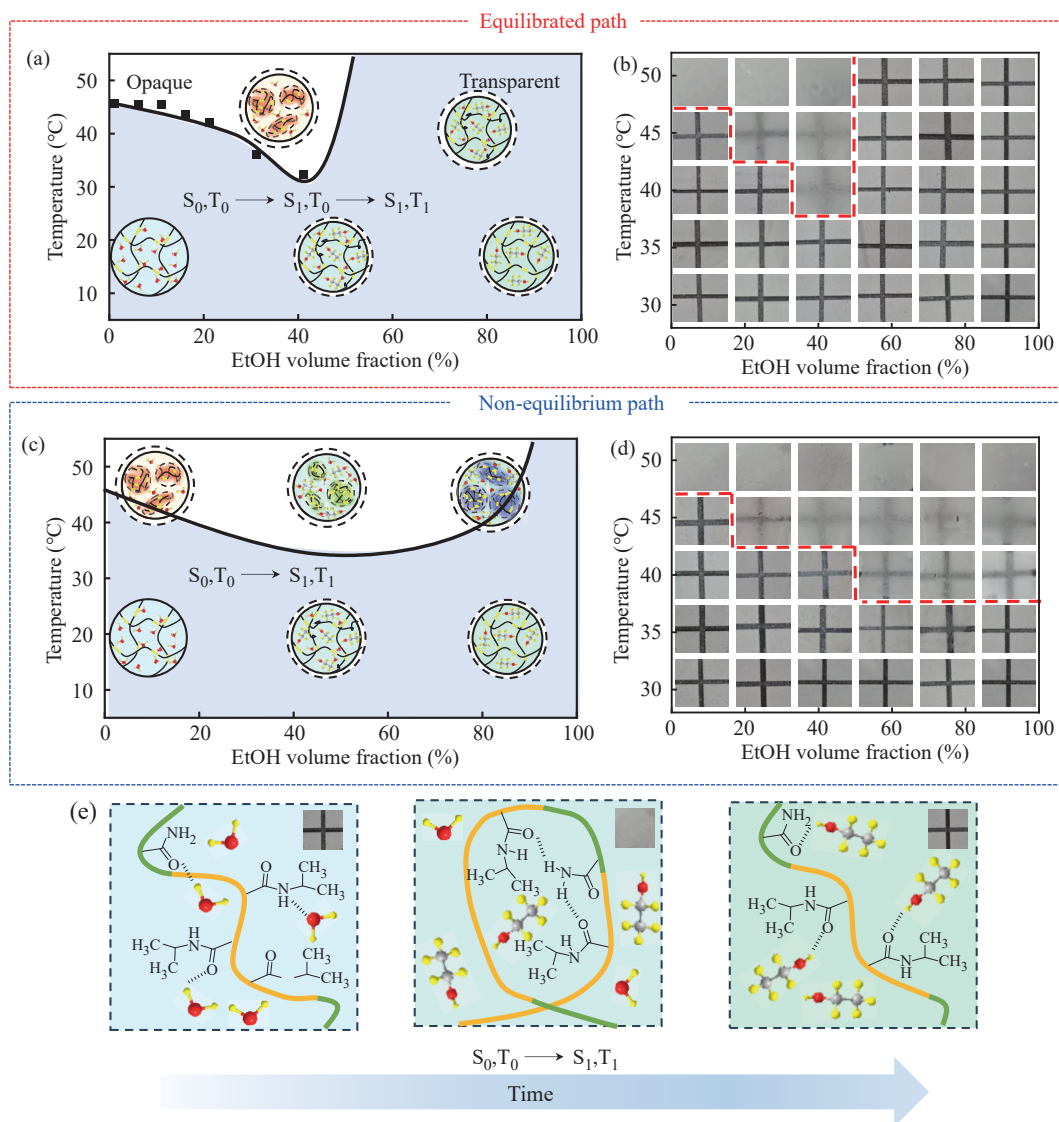


图2 P(NIPAM-co-AAm)水凝胶在不同刺激路径下的光学响应对比:(a)溶剂置换后升温路径下的响应相图;(b)与(a)相对应的宏观光学照片;(c)温度-溶剂协同刺激路径下的光学响应;(d)与(c)相对应的宏观光学照片。(e)协同刺激路径中凝胶光学状态与网络结构随时间变化

Figure 2 Comparison of optical responses of P(NIPAM-co-AAm) hydrogels under different stimulation pathways: (a) Response phase diagram under the solvent-exchange-then-heating pathway; (b) Macroscopic optical photographs corresponding to (a); (c) Optical response under the temperature-solvent combined stimulation pathway; (d) Macroscopic optical photographs corresponding to (c). (e) Time evolution of the optical state and network structure of the hydrogel under the combined stimulation pathway

浑浊态为非平衡瞬态现象,随着溶剂交换的进行,体系最终可恢复至均一溶胀的透明态。

图2(e)以45℃、体积分数80%乙醇协同刺激为例描绘了聚合物内部网络结构的变化。在初期(左图),水凝胶处于充分水合状态,P(NIPAM-co-AAm)链段与水分子形成广泛的氢键网络。链段充分伸展,网络结构均一,折射率分布均匀,可见光透过率高。在浸入热的乙醇溶液时(中间图),

乙醇分子自凝胶表面向内部快速扩散,乙醇分子逐步取代水分子与聚合物链形成氢键,导致链段脱水。疏水相互作用增强,NIPAM链段发生塌缩,形成致密疏水微区。冷冻干燥SEM显示,在45℃、体积分数80%乙醇条件下形成的聚集网络特征尺寸约为7.90 μm。根据Mie散射理论,该尺寸范围内的散射体对可见光产生强烈的宽谱散射,宏观表现为浑浊。在溶剂置换完成恢复后(右

图), 乙醇持续向凝胶内部扩散并逐步取代水分子, 整个网络的溶剂组成趋于均一。在乙醇主导的良溶剂环境中, 链段重新获得良好的溶剂化状态, 先前形成的疏水微区因溶剂环境均质化而重新溶解。链段恢复伸展构象, 网络结构趋于均一, 折射率差异消失, 透光率回升。

上述反常光学响应源于溶剂扩散与网络松弛之间的时间尺度失配。当水溶胀状态的水凝胶直接浸入高温高浓度乙醇溶液时, 乙醇分子向内部快速扩散, 而网络中原有水分子的外扩散相对滞后, 在凝胶内部建立起明显的溶剂组成梯度(荧光示踪实验见电子支持信息图S3)。随着溶剂交换推进, 浓度梯度逐渐消散, 网络需通过链段重排与重新溶剂化以恢复均一溶胀状态, 这一过程即网络松弛。不同终态溶剂条件下, 网络松弛的速

率存在显著差异: 在 100% 乙醇中, 乙醇快速贯穿整个网络, 链段迅速重排, 浑浊在数分钟内完全恢复; 而在体积分数 60%~80% 乙醇中, 浓度梯度低于纯乙醇, 延缓了链段重排与溶剂交换速率, 使浑浊态长时间维持。通过对比 2 种刺激路径下的响应差异可以看出, 水凝胶的光学行为不仅受终态温度和溶剂组成控制, 更由溶剂扩散与网络松弛的动力学过程所主导。

为从动力学角度定量比较不同乙醇浓度下相分离行为的差异, 采用 Avrami 型经验方程对透光率变化曲线进行拟合^[41-43]。图 3(a) 展示了水凝胶直接浸入 45 °C 不同体积分数乙醇溶液后, 由透明态向浑浊态转变的透光率随时间的变化, 对应溶剂扩散与相分离转变的阶段。图 3(b) 是发生浑浊转变后逐步恢复至透明态的透光率变化过程,

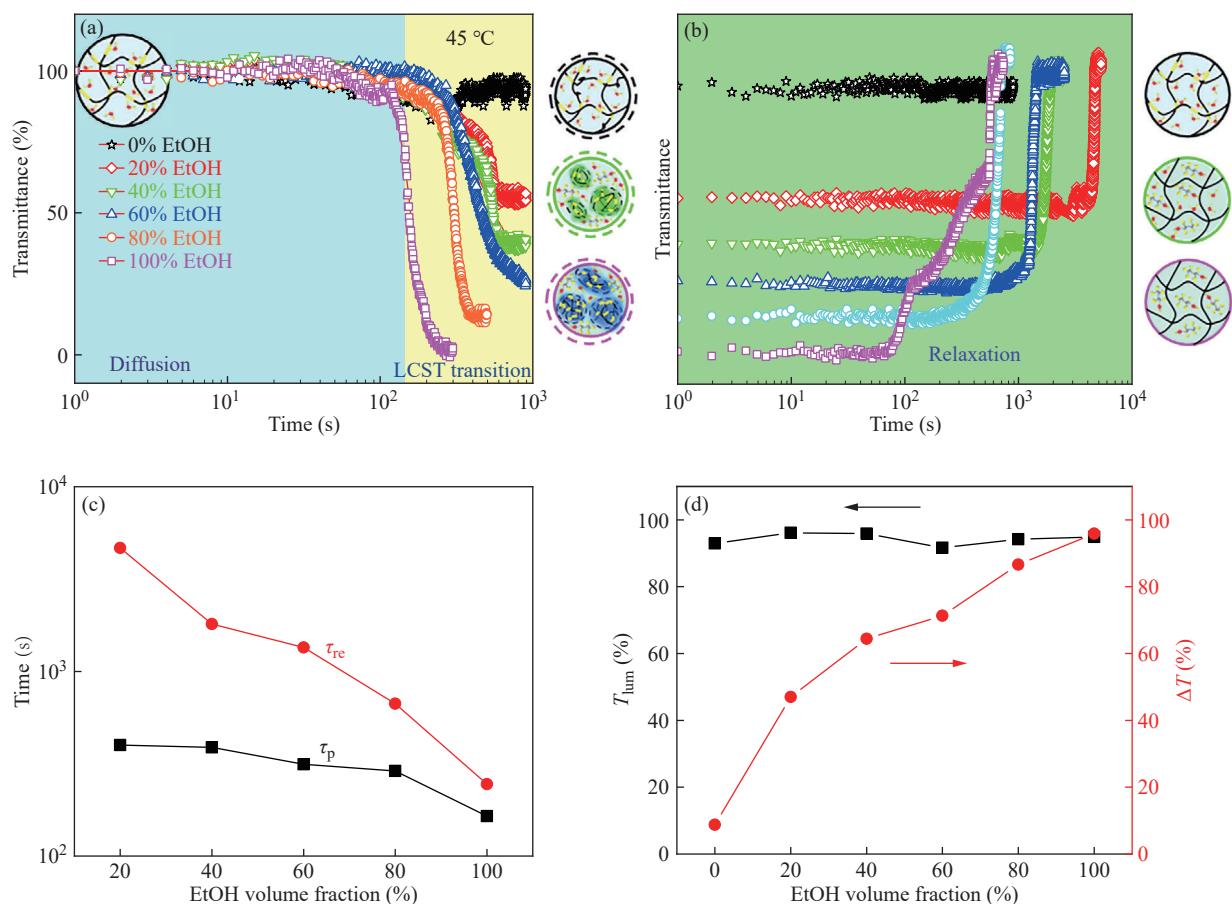


图 3 热-溶剂协同刺激条件下P(NIPAM-co-AAm)水凝胶的光学响应动力学:(a)由透明向浑浊转变的透光率衰减过程;(b)浑浊后逐步恢复透明的透光率回升过程;(c) τ_p 与 τ_{rel} 随乙醇体积分数的变化;(d)水凝胶光学响应与乙醇体积分数的定量关系
Figure 3 Optical response kinetics of P(NIPAM-co-AAm) hydrogels under thermal-solvent combined stimulation: (a) Transmittance decay process from transparent to turbid state; (b) Transmittance recovery process from turbid to transparent state; (c) Variation of τ_p and τ_{rel} with EtOH volume fraction; (d) Quantitative relationship between the optical response of the hydrogel and EtOH volume fraction

对应链段重排与网络重溶剂化的恢复阶段。两图共同构成透明→浑浊→透明的完整的响应循环。不同乙醇和温度浓度下的透光率变化完整数据见电子支持信息图S4。

基于上述变化曲线,定义相分离特征时间 τ_p 为透光率下降至最低值所需时间,反映溶剂扩散与相分离的耦合过程;定义网络松弛时间 τ_{rel} 为透光率回升至初始值90%所需时间,反映链段重排与网络重溶剂化过程。Avrami模型的相关参数(相分离程度 B 、生长指数 m)及其对相分离机制的详细分析详见补充材料(电子支持信息图S5和S6)。

图3(c)展示了 τ_p 与 τ_{rel} 随乙醇体积分数的变化规律。测试温度固定在45℃,在体积分数20%~100%乙醇范围内, τ_p 随乙醇体积分数升高而单调减小:从399 s缩短至164 s,表明高乙醇体积分数增强了扩散驱动力,加速了相分离过程。 τ_{rel} 同样随乙醇体积分数升高而显著缩短:从4655 s急剧下降至245 s。两者随乙醇浓度的变化呈现出系统性的时间尺度失配:在体积分数20%乙醇中, $\tau_{rel}/\tau_p \approx 11.7$,网络松弛远慢于相分离过程;随着乙醇体积分数升高,失配程度逐渐缩小,至100%乙醇时, $\tau_{rel}/\tau_p \approx 1.5$,浑浊可在较短时间内恢复透明。这一定量对比直观地体现了溶剂扩散与网络松弛之间的时间尺度失配,且失配程度可通过乙醇浓度进行有效调控。

图3(d)总结了水凝胶的光学响应与乙醇浓度的定量关系。定义相分离后恢复透明的乙醇凝胶透光率 T_{lum} 及透光率变化量 $\Delta T = T_0 - T_{lum}$ (T_0 为初始透光率)。在整个测试乙醇浓度范围,水凝胶恢复透明后的透光率 T_{lum} 均高于90%,表明无论乙醇浓度高低,体系最终均能恢复至接近初始的透明状态,验证了白化—透明过程的高度可逆性。随着乙醇体积分数从20%增至100%, ΔT 从47%增至95.9%,表明高乙醇浓度下相分离更充分,形成的富聚合物微区体积分数更大、与周围介质的折射率差异更显著,从而产生更强的光散射。这一趋势与 τ_p 的缩短共同指向同一结论:乙醇体积分数越高,扩散驱动力越强,相分离发生越快且越彻底,同时网络重排越快,浑浊恢复也越迅速。

为验证网络在多次瞬态过程中的结构完整性,将水溶胀态水凝胶在45℃/体积分数80%乙醇和25℃纯水之间进行5次循环切换(电子支持

信息图S7),结果显示5次循环后透光率恢复至初始值的90%以上,进一步表明白化过程源于可逆的链段物理聚集,而非网络破坏。

综合上述动力学结果,乙醇浓度是调控扩散—松弛时间尺度失配的关键参数。在低乙醇浓度下, $\tau_{rel} \gg \tau_p$,体系呈现慢恢复特征,浑浊状态可长时间维持;在中等乙醇浓度下, τ_p 与 τ_{rel} 处于中间状态,可在有限时间窗口内实现光学状态的稳定可读;在高乙醇浓度下, $\tau_{rel} \approx \tau_p$,体系呈现快开关特征,浑浊可在数分钟内完全恢复。这种由扩散与网络松弛共同决定的时间尺度差异,为光学响应行为的时间调控提供了基础。

为比较不同刺激路径下的结构差异,对样品进行了断面扫描电子显微镜(SEM)观察,并对孔径进行统计分析。需要指出的是,SEM图像反映的是冷冻干燥后的干态结构,但其相对变化可用于表征不同路径下结构演化的差异。在溶剂预平衡路径(图4a)中,样品在升温前已完成溶剂交换,体系内部溶剂分布均一,因此整体呈现出小孔、均一、骨架较紧密的结构特征。在体积分数20%乙醇条件下,平均孔径约为2.49 μm ,结构较为均匀;当乙醇体积分数提高至40%时,孔径略有增大至3.07 μm ,但仍保持较高均一性。进一步提高乙醇体积分数至60%和80%时,孔径分别减小至1.86和1.44 μm ,对应较致密的孔结构和明显的收缩特征,但整体仍比较均匀,未出现明显的结构非均一性。在100%乙醇条件下,孔径回升至2.59 μm ,结构趋于均一致密或中等孔结构,整体仍表现为规则且均一的网络形貌。总体而言,平衡路径下孔径变化幅度有限(约1.4~3.1 μm),且标准差较小(0.5~1.2 μm),表明其结构在空间上均一性较高,未出现明显的粗化或非均一演化。

相比之下,非平衡路径(图4b)呈现出显著不同的结构特征。由于样品由水溶胀态直接进入高温乙醇环境,体系在早期经历瞬时溶剂组成梯度,从而在干态结构中保留了明显的非均一结构演化痕迹。在体积分数20%乙醇条件下,由于外部乙醇浓度不高、扩散驱动力有限,平均孔径(2.62 μm)仅略大于对应平衡路径的孔结构(2.49 μm),结构中虽出现一定局部不均一,但整体差异尚不显著。随着乙醇体积分数提高至40%,孔径增大至4.20 μm ,开始出现不均一孔结构及局部区域粗化增强的特征,表明瞬态结构演化已对最终形貌

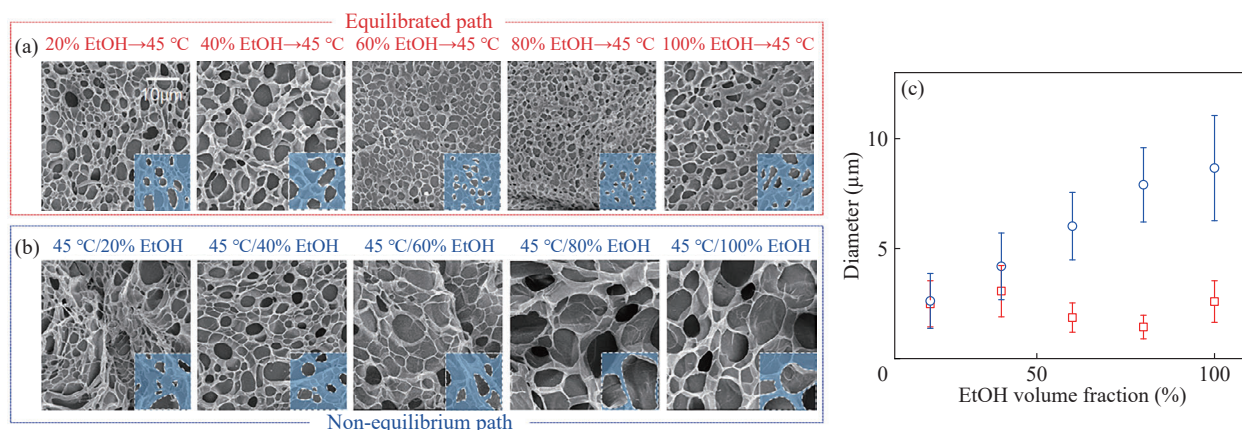


图4 刺激路径对P(NIPAM-co-AAm)水凝胶网络结构的调控:(a)在溶剂预平衡路径的SEM形貌;(b)非平衡路径的SEM形貌;(c)2种路径下水凝胶孔径随乙醇体积分数的变化关系

Figure 4 Regulation of the structural of the P(NIPAM-co-AAm) hydrogel network by the stimulation pathway: (a) SEM morphology of the solvent pre-equilibrium pathway; (b) SEM morphology of the non-equilibrium pathway; (c) Relationship between hydrogel pore size and EtOH volume fraction under the two pathways

产生影响。当乙醇体积分数进一步提高至60%和80%时,这种差异显著放大。在60%乙醇中,平均孔径达到 $6.02\ \mu\text{m}$,孔径整体明显增大,且分布更宽;在80%乙醇条件下,孔径进一步增至 $(7.90\pm 1.60)\ \mu\text{m}$,而对应的平衡态结构仅为 $1.44\ \mu\text{m}$,两者相差超过5倍,此时结构呈现出粗大且分布不均的孔洞,孔壁不规则,区域差异明显,为最典型的非均匀结构。该区间(体积分数60%~80%乙醇)同时也是光学响应中浑浊最为显著的条件范围,说明结构粗化与光散射行为具有良好的对应关系。在100%乙醇条件下,孔径继续增大至 $8.66\ \mu\text{m}$,且标准差达到最大($2.39\ \mu\text{m}$),表明在高体积分数乙醇下,体系形成的孔结构不仅尺度更大,其空间波动也更为显著,呈现出强烈的非均匀性和宽分布特征。总体来看,平衡路径下主要得到均匀且尺度较小的孔结构,而非平衡路径则在中高乙醇浓度条件下形成显著放大且不均一的孔结构,并在干燥过程中保留了非均匀结构演化的特征。

定量孔径统计结果(如图4c所示)可以明显观察到,在整个测试范围(体积分数20%~100%乙醇)内,协同刺激路径下形成的平均孔径始终显著大于对应的溶剂置换平衡后升温路径。这一差异源于扩散-松弛的时间尺度失配:在协同刺激路径中,乙醇快速扩散形成浓度梯度,链段因松弛滞后而发生局域聚集,这些非平衡结构在冷冻干燥过程中固定,形成粗大的非均匀孔洞;而在溶

剂置换后升温的路径中,溶剂分布始终均一,网络松弛与扩散过程同步,结构均匀致密。温度导致的水凝胶相分离SEM图像及对应孔径统计结果汇总于电子支持信息图S8和S9。

为动态追踪这一结构变化过程,采用原位光学显微镜实时记录了2种刺激路径下凝胶的收缩行为(电子支持信息图S10)。在直接升温路径中,网络均匀收缩,未观察到明显的局部非均匀性;而在浸入热乙醇路径中,形成非均匀的致密结构。为验证结构非均匀性是否以牺牲网络稳定性为代价,测定了在水和乙醇中平衡的水凝胶强度。动态流变测试结果如图5所示,由图5可知P(NIPAM-co-AAm)共聚水凝胶无论样品预先在水中还是在乙醇中达到溶胀平衡,频率扫描曲线

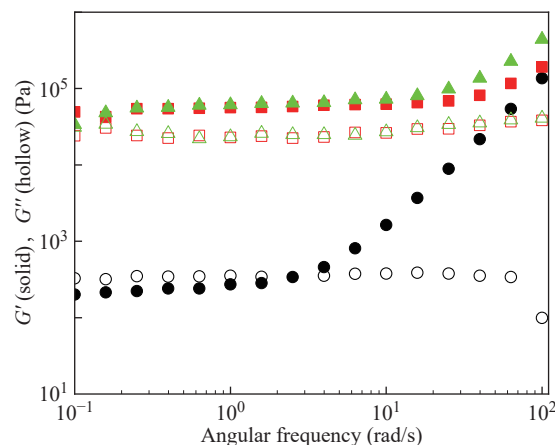


图5 水凝胶的模量测试

Figure 5 Modulus measurements of hydrogels

几乎完全重合,表明其交联网络骨架在不同溶剂历史条件下均保持稳定,且未发生不可逆结构破坏。FTIR光谱(电子支持信息图S11)进一步佐证,不同溶剂平衡下的样品特征吸收峰几乎一致,表明氢键相互作用在响应过程中发生的是动态重排而非永久断裂。

图6为溶剂扩散动力学模型及不同刺激路径下光学响应的对应关系示意图。其中,图6(a)展示了水凝胶直接浸入高温乙醇溶液后瞬时溶剂浓度梯度的形成过程:乙醇由表及里快速扩散,而内部水分子扩散滞后,由外向内建立起的溶剂组成梯度。图6(b)为内外溶剂组成一致时的均一溶胀状态,此时网络内部无浓度梯度,链段处于均匀溶剂化环境。

在路径对比方面,图6(c)对应溶剂交换平衡后再升温路径:图6(c)的(i)图为25℃水溶胀态,网络高度溶胀、透明;图6(c)的(ii)图为在25℃乙醇中置换平衡后的状态,溶剂组成均一,网络仍保持透明溶胀;图6(c)的(iii)图为升温至45℃后的状态,由于体系始终处于均一溶剂环境,网络整体均匀收缩,但未产生显著光散射,宏观保持

透明。图6(d)对应协同刺激路径:图6(d)的(i)图为25℃水溶胀态;图6(d)的(ii)图为浸入45℃乙醇后的瞬态过程,乙醇浓度梯度触发局部相分离,网络呈现非均匀收缩的浑浊态;图6(d)的(iii)为溶剂交换完成后的稳态,浓度梯度消散,网络恢复均一溶胀的透明态。

该对比直观表明,刺激初期是否形成溶剂组成梯度,决定了水凝胶是经历整体均匀的热致响应,还是发生由局部组成失衡诱导的非平衡相分离,进而决定了光学行为。

基于对扩散与网络松弛时间尺度失配机制的理解,我们开发了一种通过调控乙醇浓度与温度即可按需控制水凝胶透光率随时间变化的模型(图7)。该体系无需引入复杂微加工工艺,而是利用水凝胶在溶剂扩散与网络响应过程中的时间差异,实现对光学状态在有限时间窗口内的动态切换与可逆调控。

通过调控乙醇浓度可精确控制透光率随时间的变化行为(如图7a所示)。在恒定温度(45℃)下,不同乙醇浓度对应不同的透光率调节:体积分数20%乙醇中相分离显著延迟,浑浊状态可长时间

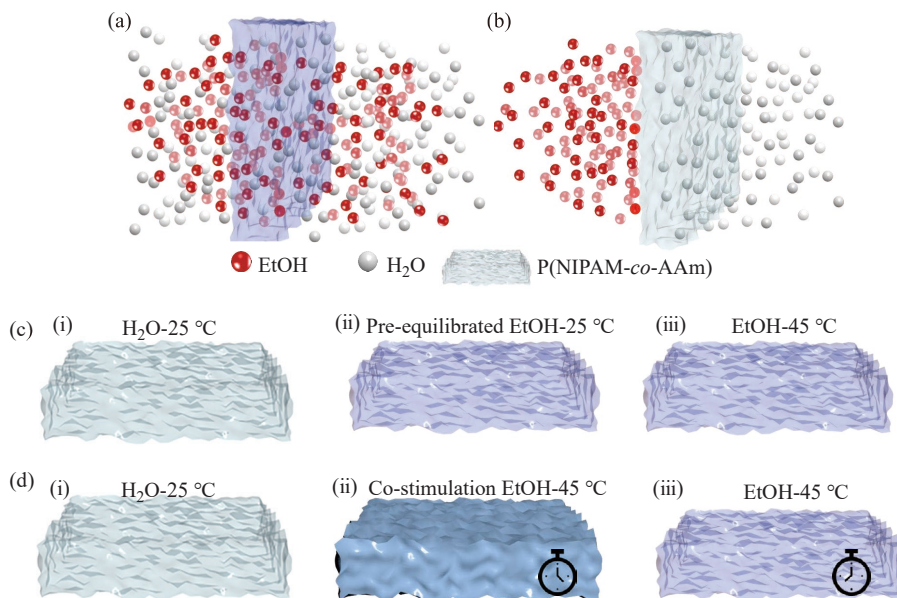


图6 P(NIPAM-co-AAm)水凝胶溶剂扩散及光学响应示意图:(a)高温乙醇中形成溶剂浓度梯度;(b)内外溶剂组成一致;(c) (i) 25℃水凝胶;(ii) 25℃乙醇置换平衡;(iii)升温至45℃;(d) (i) 25℃水凝胶;(ii) 45℃乙醇协同刺激;(iii)刺激后恢复稳定

Figure 6 Schematic diagram of solvent diffusion and optical response of P(NIPAM-co-AAm) hydrogels: (a) Formation of a solvent concentration gradient in hot ethanol; (b) Uniform solvent composition inside and outside; (c) (i) Hydrogel at 25℃; (ii) After solvent exchange equilibrium in ethanol at 25℃; (iii) After heating to 45℃; (d) (i) Hydrogel at 25℃; (ii) Under synergistic stimulation in EtOH at 45℃; (iii) After recovery from stimulation

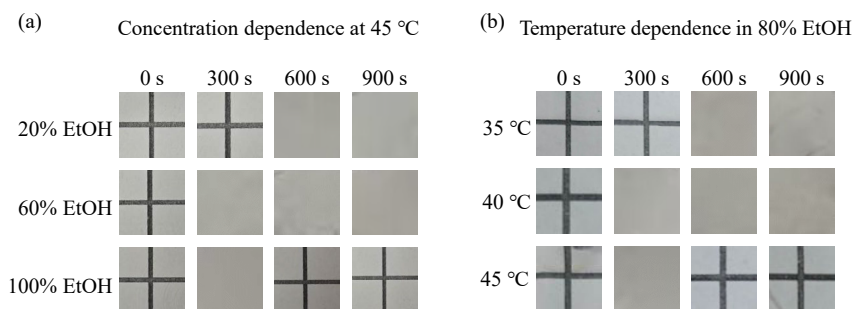


图7 基于扩散-松弛时间尺度竞争的透光率调控策略:(a)乙醇体积分数调控的光学响应状态;(b)温度调控的光学响应状态

Figure 7 Transmittance modulation strategy based on the competition of diffusion and relaxation time scales: (a) Optical response states regulated by EtOH volume fraction; (b) Optical response states regulated by temperature

维持; 体积分数 60% 乙醇中形成相对稳定的浑浊态, 光学对比度在数百秒内保持稳定; 而 100% 乙醇则表现为短暂浑浊后快速恢复透明, 适用于需要快速响应的应用场景。通过选择适宜的乙醇浓度, 可在数十秒至数千秒范围内连续编程设定浑浊出现时间(τ_p)、浑浊持续时间($\Delta\tau = \tau_{rel} - \tau_p$)以及完全恢复时间(τ_{rel}), 实现对光学状态变化过程的精准控制。温度同样可作为独立调控参数(如图 7b 所示)。在固定体积分数(80%)乙醇中, 35 °C 时体系响应缓慢, 40 °C 接近相变条件并形成较稳定的浑浊态, 而 45 °C 则由于溶剂交换与链段重排过程加快, 表现为浑浊-透明的可逆行为。温度与乙醇浓度的正交调控进一步扩展了透光率编程的自由度: 通过组合不同浓度与温度条件, 可在更宽的时间尺度内实现对光学响应过程的精确控制。

这一策略的核心优势在于: 材料的响应行为由本征的扩散-松弛失配机制驱动, 无需引入功能填料或多层结构, 制备过程简单且可重复使用; 光学状态(浑浊出现时间、持续时间、恢复时间)可通过乙醇浓度与温度 2 个参数独立编程, 实现了连续可调; 浑浊状态仅在有限时间窗口内存在, 为基于透光率调控的智能窗应用提供了简单有效的材料方案。

3 结论

研究了 P(NIPAM-co-AAm) 温敏水凝胶在水-乙醇混合溶剂中的透光率动力学行为, 证实了溶剂扩散与网络松弛之间的时间尺度失配是驱动路径依赖光学响应的核心机制。即使终态温度和溶剂组成相同, 水凝胶仍可能表现出截然不同的透

明或浑浊状态, 根源在于溶剂扩散过程与聚合物网络结构响应之间的时间尺度不匹配。

通过对透光率动力学进行定量分析, 系统提取了相分离特征时间(τ_p)与网络松弛时间(τ_{rel}), 建立了乙醇浓度、温度与响应动力学的定量关系。低乙醇浓度下 $\tau_{rel}/\tau_p \approx 11.7$, 高乙醇浓度下 $\tau_{rel}/\tau_p \approx 1.5$, 直接证实了扩散与松弛过程的时间尺度失配及其可调控性。

基于这一失配机制, 进一步构建了透光率动态调控的模型。通过调控乙醇浓度或环境温度, 可在数十秒至数千秒范围内精确设定浑浊出现时间、浑浊持续时间以及完全恢复时间, 实现光学响应过程的灵活控制。本研究为智能窗应用中透光率的动态调控提供了一种简单有效的材料策略, 体现了从基础机制研究到功能材料的延伸。

参考文献

- Wang, Z. W.; Qiu, W. L.; Zhang, Q. Constructing phase separation in polymer gels: strategies, functions and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2024**, 154, 101847.
- Shen, Y.; Le, X. X.; Wu, Y.; Chen, T. Stimulus-responsive polymer materials toward multi-mode and multi-level information anti-counterfeiting: Recent advances and future challenges. *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(2), 606–623.
- Sha, Z. H.; Chen, X.; Song, H.; Zheng, Y.; Cui, W.; Ran, R. Toughening hydrogels with small molecules: tiny matter, big impact. *Mater. Horiz.*, **2025**, 12(18), 7244–7276.
- Zhu, F. B.; Feng, S. H.; Wang, Z. Q.; Zuo, Z. C.; Zhu, S. L.; Yu, W. W.; Ye, Y. N.; An, M.; Qian, J.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. Co-ion specific effect aided phase separation in

- polyelectrolyte hydrogels toward extreme strengthening and toughening. *Macromolecules*, **2023**, 56(15), 5881–5890.
- 5 Cheng, R. D.; Xu, M. W.; Zhang, X. H.; Jiang, J. Q.; Zhang, Q. Y.; Zhao, Y. Hydrogen bonding enables polymer hydrogels with pH-induced reversible dynamic responsive behaviors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(23), e202302900.
- 6 Chen, G. Q.; Wang, K.; Yang, J. H.; Huang, J.; Chen, Z. F.; Zheng, J. X.; Wang, J. Q.; Yang, H. L.; Li, S. N.; Miao, Y. Y.; Wang, W. Q.; Zhu, N. N.; Jiang, X. C.; Chen, Y. M.; Fu, J. Printable thermochromic hydrogel-based smart window for all-weather building temperature regulation in diverse climates. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(20), 2211716.
- 7 Li, M.; Lu, H. L.; Wang, X. Y.; Wang, Z. S.; Pi, M. H.; Cui, W.; Ran, R. Regulable mixed-solvent-induced phase separation in hydrogels for information encryption. *Small*, **2022**, 18(52), e2205359.
- 8 Shan, F. Q.; Le, X. X.; Shang, H.; Xie, W. P.; Sun, W.; Chen, T. Regulating aggregated structures in organohydrogels for on-demand information encryption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(5), 7405–7413.
- 9 Wang, W. Y.; Wang, K.; Cheng, Y.; Wu, C.; Wu, R. Z.; Huang, J. Y.; Lai, Y. K. Bidirectional temperature-responsive thermochromic hydrogels with adjustable light transmission interval for smart windows. *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, 36(6), 2413102.
- 10 Zhao, Y. L.; Zhang, X. C.; Hao, Y. L.; Zhao, Y. H.; Ding, P.; Zhai, W.; Dai, K.; Zheng, G. Q.; Liu, C. T.; Shen, C. Y. Multifunctional PVA/PNIPAM conductive hydrogel sensors enabled human-machine interaction intelligent rehabilitation training. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2024**, 7(6), 245.
- 11 Ding, Y. T.; Duan, Y. H.; Yang, F. Y.; Xiong, Y.; Guo, S. Y. High-transmittance pNIPAM gel smart windows with lower response temperature and stronger solar regulation. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 460, 141572.
- 12 Tang, L.; Wang, L.; Yang, X.; Feng, Y. Y.; Li, Y.; Feng, W. Poly(*N*-isopropylacrylamide)-based smart hydrogels: design, properties and applications. *Prog. Mater. Sci.*, **2021**, 115, 100702.
- 13 Halperin, A.; Kröger, M.; Winnik, F. M. Poly(*N*-isopropylacrylamide) phase diagrams: Fifty years of research. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(51), 15342–15367.
- 14 Wang, K.; Chen, G. Q.; Weng, S.; Hou, L. X.; Ye, D. Z.; Jiang, X. C. Thermo-responsive poly(*N*-isopropylacrylamide)/hydroxypropylmethyl cellulose hydrogel with high luminous transmittance and solar modulation for smart windows. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(3), 4385–4397.
- 15 Chen, Z.; Chen, Y. J.; Guo, Y. T.; Yang, Z.; Li, H.; Liu, H. Z. Paper-structure inspired multiresponsive hydrogels with solvent-induced reversible information recording, self-encryption, and multidecryption. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(23), 2201009.
- 16 Dixit, A.; Bag, D. S. Highly stretchable and tough thermo-responsive double network (DN) hydrogels: composed of PVA-borax and poly(AM-co-NIPAM) polymer networks. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 175, 111347.
- 17 Thirupathi, K.; Phan, T. T. V.; Santhamoorthy, M.; Ramkumar, V.; Kim, S. C. pH and thermoresponsive PNIPAm-co-polyacrylamide hydrogel for dual stimuli-responsive controlled drug delivery. *Polymers*, **2023**, 15(1), 167.
- 18 Lou, D. Y.; Sun, Y. J.; Li, J.; Zheng, Y. Y.; Zhou, Z. P.; Yang, J.; Pan, C. X.; Zheng, Z. K.; Chen, X. D.; Liu, W. Double lock label based on thermosensitive polymer hydrogels for information camouflage and multilevel encryption. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(16), e202117066.
- 19 Li, Y. X.; Xu, M. F.; Wang, D. Y.; Liu, Z. Q.; Mao, W.; Sun, J.; Shen, W.; Lee, H. K.; Tang, S. Phase-changing NIPAM-AM/ATO hydrogels for thermochromic smart windows with highly adaptive solar modulation. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 499, 156394.
- 20 Zhang, H. J.; Gao, T. Y.; Jiang, L.; Meng, X. Q.; Wang, J.; Ma, N.; Wei, H.; Zhang, X. Y. Conductive and transparent poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels with tunable LCST copolymerized by the green acrylamide-based deep eutectic solvent. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 173, 111266.
- 21 Yong, H. S.; Sommer, J. U. Cononsolvency effect: when the hydrogen bonding between a polymer and a cosolvent matters. *Macromolecules*, **2022**, 55(24), 11034–11050.
- 22 Winnik, F. M.; Ringsdorf, H.; Venzmer, J. Methanol-water as a co-nonsolvent system for poly(*N*-isopropylacrylamide). *Macromolecules*, **1990**, 23(8), 2415–2416.
- 23 Costa, R. O. R.; Freitas, R. F. S. Phase behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide) in binary aqueous solutions. *Polymer*, **2002**, 43(22), 5879–5885.
- 24 Zhang, P. F. Phase separation of homopolymers in binary mixed solvents—the co-nonsolvency effect. *Macromolecules*, **2024**, 57(9), 4298–4311.
- 25 Alsaid, Y.; Wu, S. W.; Wu, D.; Du, Y. J.; Shi, L. X.; Khodambashi, R.; Rico, R.; Hua, M. T.; Yan, Y. C.; Zhao, Y. S.; Aukes, D.; He, X. M. Tunable sponge-like hierarchically porous hydrogels with simultaneously enhanced diffusivity and mechanical properties. *Adv.*

- Mater.*, **2021**, 33(20), 2008235.
- 26 Pan, J. G.; Zhang, W.; Zhu, J.; Tan, J. Y.; Huang, Y.; Mo, K. L.; Tong, Y.; Xie, Z. H.; Ke, Y. B.; Zheng, H. D.; Ouyang, H.; Shi, X. T.; Gao, L. Arrested phase separation enables high-performance keratoprotheses. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(16), 2207750.
- 27 Sato, K.; Nakajima, T.; Hisamatsu, T.; Nonoyama, T.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. Phase-separation-induced anomalous stiffening, toughening, and self-healing of polyacrylamide gels. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(43), 6990–6998.
- 28 Guo, H.; Sanson, N.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Thermoresponsive toughening with crack bifurcation in phase-separated hydrogels under isochoric conditions. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(33), 7043.
- 29 Wang, M. X.; Zhang, P. Y.; Shamsi, M.; Thelen, J. L.; Qian, W.; Truong, V. K.; Ma, J.; Hu, J.; Dickey, M. D. Tough and stretchable ionogels by in situ phase separation. *Nat. Mater.*, **2022**, 21(3), 359–365.
- 30 Wang, Z. W.; Heck, M.; Yang, W. W.; Wilhelm, M.; Levkin, P. A. Tough PEGgels by in situ phase separation for 4D printing. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(20), 2300947.
- 31 Cui, W.; Zhu, R. J.; Zheng, Y.; Mu, Q. F.; Pi, M. H.; Chen, Q.; Ran, R. Transforming non-adhesive hydrogels to reversible tough adhesives via mixed-solvent-induced phase separation. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(15), 9706–9718.
- 32 Ishikawa, S.; Iwanaga, Y.; Uneyama, T.; Li, X.; Hojo, H.; Fujinaga, I.; Katashima, T.; Saito, T.; Okada, Y.; Chung, U. I.; Sakumichi, N.; Sakai, T. Percolation-induced gel–gel phase separation in a dilute polymer network. *Nat. Mater.*, **2023**, 22(12), 1564–1570.
- 33 Wang, H. C.; Fu, X. M.; Gu, G. Y.; Bai, S. Y.; Li, R. L.; Zhong, W. M.; Guo, X. H.; Eelkema, R.; van Esch, J. H.; Cao, Z. X.; Wang, Y. M. Dynamic growth of macroscopically structured supramolecular hydrogels through orchestrated reaction-diffusion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(43), e202310162.
- 34 Jia, D.; Muthukumar, M. Topologically frustrated dynamics of crowded charged macromolecules in charged hydrogels. *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 2248.
- 35 Tang, J. D.; Cheng, Y. B.; Ding, M. H.; Wang, C. Bio-inspired far-from-equilibrium hydrogels: design principles and applications. *ChemPlusChem*, **2023**, 88(12), e202300449.
- 36 Celora, G. L.; Hennessy, M. G.; Münch, A.; Wagner, B.; Waters, S. L. A kinetic model of a polyelectrolyte gel undergoing phase separation. *J. Mech. Phys. Solids*, **2022**, 160, 104771.
- 37 László, K.; Fluerasu, A.; Moussaïd, A.; Geissler, E. Kinetics of jammed systems: PNIPa gels. *Macromol. Symp.*, **2011**, 306-307(1), 27–32.
- 38 Korevaar, P. A.; Kaplan, C. N.; Grinthal, A.; Rust, R. M.; Aizenberg, J. Non-equilibrium signal integration in hydrogels. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 386.
- 39 Yavari, N.; Azizian, S. Mixed diffusion and relaxation kinetics model for hydrogels swelling. *J. Mol. Liq.*, **2022**, 363, 119861.
- 40 Zhao, W.; Wu, B. H.; Lei, Z. Y.; Wu, P. Y. Hydrogels with differentiated hydrogen-bonding networks for bioinspired stress response. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(21), e202400531.
- 41 Shirzad, K.; Viney, C. A critical review on applications of the Avrami equation beyond materials science. *J. R. Soc. Interface*, **2023**, 20(203), 20230242.
- 42 Wang, F.; Altschuh, P.; Ratke, L.; Zhang, H. D.; Selzer, M.; Nestler, B. Progress report on phase separation in polymer solutions. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(26), 1806733.
- 43 Zhang, M. M.; Peng, C.; Kim, J. J.; Fan, W. H.; Wang, C. Y.; Liu, Y.; Meng, X. R.; Ren, Y. R.; Zhang, W. K.; Lee, G. J. Solvent-programmable photonic hydrogels with tunable transmittance, fluorescence, and diffraction. *Chem. Mater.*, **2025**, 37(17), 6562–6573.