

强韧型自愈合水凝胶的研究进展

刘雪姣^{1,2*}, 李海强³

(1. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042; 2. 青岛科技大学高密校区, 高密 261500;
3. 长春工业大学 化学工程学院, 长春 130012)

摘要:水凝胶作为一种由大量水和与众不同的三维网状结构构成的智能软材料,已经广泛应用于许多领域,如药物输送、软骨修复、废物处理及电子设备等。然而,水凝胶不良的机械性能及自愈合性极大地限制了它们的潜在应用。目前已报道的韧性水凝胶通常不具有或只有很弱的自修复性,而自修复水凝胶通常机械性能非常弱。因此,研发具有高效自修复性能和优异机械性能的水凝胶材料,无论是从学术角度还是工业角度都是非常重要的。本文总结了近些年来强韧型自愈合水凝胶的最新研究进展,从其制备方法、性能等方面进行了简要介绍,并对未来的发展前景进行了展望。

关键词:自愈合; 水凝胶; 强韧; 交联; 机械性能

引言

水凝胶是由三维交联网络结构及大量水构成的一种软而湿的亲水材料^[1~4]。由于此特性,在应对各种各样的刺激,如光、温度、pH、离子强度等,水凝胶可以通过吸收或释放水分而表现出良好的溶胀/消溶胀特性^[5],除此之外,水凝胶还具有许多独特的性能,如高亲水性、生物相容性、减震作用及低滑动摩擦等。这些独特的性能使水凝胶的应用涉及众多领域,尤其是一些商业化产品,如敷料、隐形眼镜、卫生用品等^[6]。

自愈合特性使材料在断裂之后能够自我修复至原始状态性能,从而大大提高了材料的使用寿命和使用安全性,尤其对于负载应用,这是非常重要的^[7]。具有可调结构、机械和流变特性的水凝胶材料展示了快速自主的自我修复和自我恢复能力,近些年来,人们对此类材料的发展产生了浓厚的兴趣^[8]。

自愈合水凝胶设计方法有很多,例如,可以运用动态化学的概念,利用可逆的共价或非共价作用力(如氢键、疏水缔合、主客体相互作用、 π - π 堆积和静电相互作用)等弱相互作用力,或通过引入微胶囊填充树脂,在裂缝处借助于催化剂发生聚合^[9]。然而,由于动态相互作用较弱及可逆的性质,网络结构中引入弱相互作用力常常会伴随着自愈合水凝胶机械性能的降低^[8]。当下自愈合水凝胶软而弱的性质限制了其在压力和负载领域的应用,如软质机器人^[10]。因此,开发兼具良好机械性能及自修复性能的水凝胶是一项重要的研究任务^[11]。近年来,研究人员对于强韧型自愈合水凝胶的研发已经做了大量工作^[9]。通常,综合多种交联机制来改善自愈合水凝胶的机械强度是比较有效的方法,如(纳米)复合水凝胶^[12]、混合网络结构水凝胶^[13]、双网络水凝胶^[14]等。本文主要对近些年来强韧型自愈合水凝胶的最新研究进行了归纳总结,并简要介绍了最新发展动向与成果。

1 强韧型自愈合水凝胶种类

1.1 (纳米)复合水凝胶

复合材料和纳米复合材料是由不相混的有机相(聚合物)和具有复杂结构的无机成分(黏土或微粒)

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2020. 04. 002

收稿:2018-11-02;修回:2020-02-06;

* 通讯联系人:刘雪姣,女,讲师,主要从事高分子材料与工程教学及高分子材料改性研究。E-mail: liuxuejiao@qust.edu.cn.

构成的。在聚合物基体中添加的无机纳米材料不仅仅是分散于聚合物网络中,同时充当着多功能交联点的作用,从而可有效改善材料的机械性能。McKee 等^[12]报道了一种自愈合、稳定且坚硬的纳米复合水凝胶。该水凝胶由一个三组分体系构成:甲基吡啶聚乙醇醇、含有接枝质子化的二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯和萘基甲基丙烯酸酯共聚物的纤维素纳米晶体(CNC)胶棒(CNC-*g*-P(DMAEMA-*r*-NpMA))及八元胍环(CB^[8])。水凝胶体系的结构如图1所示。研究表明,该水凝胶具有优良的机械强度和刚度(储存模量>10MPa),且由于体系中主客体作用的分裂与重组,室温下,水凝胶展示了快速的自愈合能力(30s内),破碎的水凝胶4个月后再接触能够在10s内实现快速自愈合^[12]。

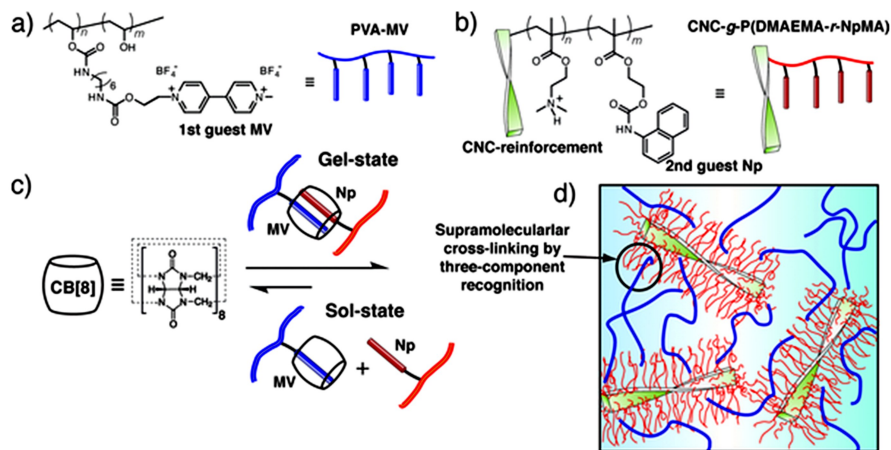


图1 三组分水凝胶体系结构示意图^[12]

Figure 1 Schematics and architecture for the three-component hydrogel^[12]

北京林业大学杨军团队^[15]利用 Fe^{3+} 和 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基氧化的纤维素微纤丝(CNFs)作为交联剂,通过简单的一步法,成功合成了完全物理交联的高强自愈合性纳米复合水凝胶,水凝胶制备过程如图2所示。第一个交联网络由 CNFs 与聚丙烯酸分子链之间通过氢键连接形成,第二交联网络由 Fe^{3+} 与聚丙烯酸及羧基化 CNFs 链上羧基的双离子配位键连接构成。这些动态可逆的非共价相互作用有助于高效的能量耗散,实验结果显示, PAA-CNF- Fe^{3+} 水凝胶具有优异的断裂强度(1.37MPa)、断裂伸长率(1803%)、韧性(11.05MJ/m³)、快速自恢复(60min内95.7%的恢复率)及自愈合性(25℃下48h达到94.2%愈合效率)^[15]。

氧化石墨烯(GO)是一种性能优异的新型碳材料,具有较高的比表面积且表面含有丰富的含氧官能团,近年来广泛用作水凝胶的交联剂。最近,齐鲁工业大学刘利彬课题组基于可逆的离子键和氢键作用,在GO存在下,通过丙烯酰胺(AM)和丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)的自由基聚合,制备了阳离子聚丙烯酰胺/氧化石墨烯(GO)纳米复合水凝胶^[16],具体制备过程如图3所示。GO作为主要交联剂,与聚合物链之间可以形成可逆的离子键和氢键交联,使水凝胶表现出高自修复效率和优异的机械性能。水凝胶的自修复过程只需要一滴水的辅助,无需任何其它刺激。实验结果表明,此纳米复合水凝胶既具有高伸长率(~1700%),又具有高刚度(杨氏模量:~1.1MPa)和高拉伸强度(2.1MPa),且耐疲劳性能良好,自修复效率优异(拉伸强度>92%,拉伸应变>99%,韧性>93%)^[16]。

Cui 等^[17]在未引入任何传统有机交联剂的条件下,利用简单的一锅法制备了一种新型的氧化石墨烯/疏水缔合聚丙烯酰胺复合水凝胶(GHA gels)。以GO片作为物理交联点,结合疏水缔合作用,使水凝胶展示了优异的机械性能,其拉伸强度高达243kPa,伸长率可达1990%,耗散能可达263kJ/m³。由于疏水缔合聚丙烯酰胺网络可以在没有任何外部刺激情况下迅速重建,GHA水凝胶具有突出的自愈合能力(53%拉伸愈合效率)和疲劳抵抗能力(在经过连续的加载/卸载循环之后,可实现高达51%能量耗散恢复)。另外,GO片的存在使水凝胶对染料污染物的吸附能力得到了很大改善^[17]。

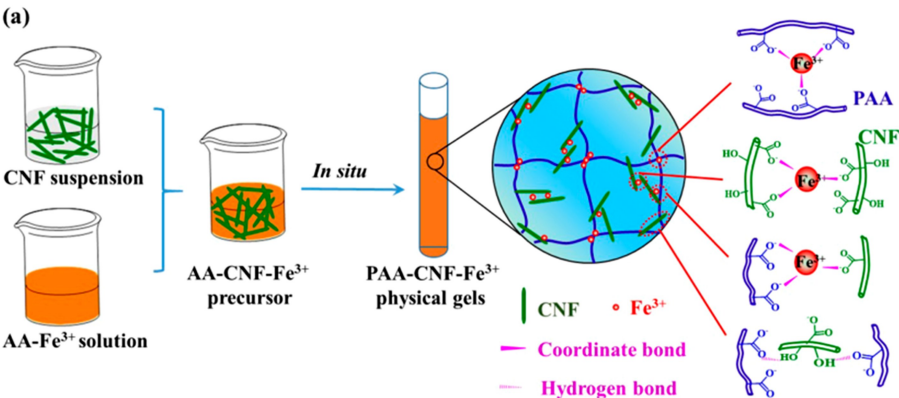


图 2 PAA-CNF-Fe³⁺ 物理水凝胶制备过程及氢键和双配位键示意图^[15]

Figure 2 Schematic diagram for preparation of PAA-CNF-Fe³⁺ physical hydrogel and illustrations of hydrogen bonds and dual coordinate bonds^[15]

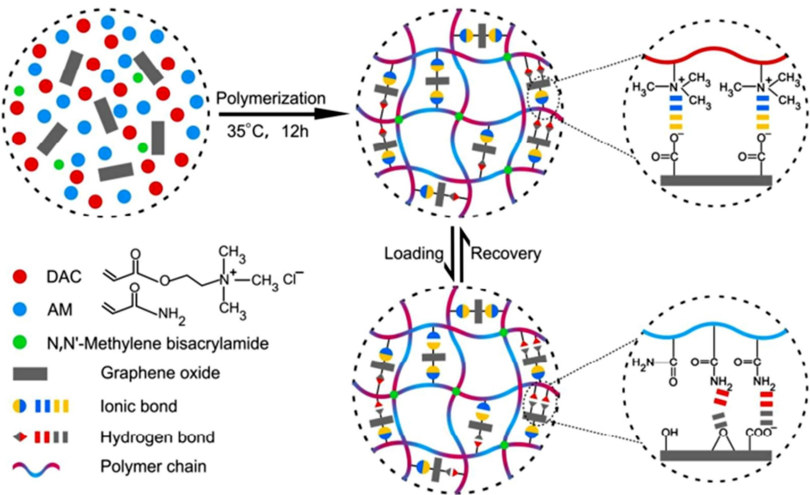


图 3 P(AM-co-DAC)/GO 水凝胶共聚的示意图以及所提出的加载和恢复过程的分子机制^[16]

Figure 3 Schematics of preparation of P(AM-co-DAC)/GO hydrogels with a proposed molecular mechanism of the loading and recovery process^[16]

Liu 等^[18] 利用 GO 作为多官能度的引发和交联中心制得一种强韧型自愈合氧化石墨烯/聚丙烯酰胺纳米复合水凝胶。由于断裂面处的聚合物链相互扩散和缠结,丙烯酰胺分子链之间及丙烯酰胺与 GO 片之间形成氢键,从而使水凝胶在常温下或较低温度下显示出极佳的自愈合能力,在 30℃ 下愈合 24h 之后,可观察到明显的自愈合效果,断裂强度可恢复 88%,断裂伸长率达 92%,弹性模量回复 100%。且愈合之后的水凝胶拉伸强度高达 0.35MPa,同时还能够承受 49 倍的伸长。优异的机械性和自愈合能力主要依赖于 GO 片与丙烯酰胺之间的强物理交联作用^[18]。

Zhong 等^[19] 提出以 Fe³⁺ 作为交联剂,通过简单的一步原位自由基聚合,制备自愈合超韧型氧化石墨烯/聚丙烯酸纳米复合水凝胶(GO-PAA gels)。GO-PAA 水凝胶的三维交联网络结构是通过动态离子相互作用的双交联效应实现的:第一个交联点是 Fe³⁺ 与 PAA 分子链之间形成的离子交联,第二个交联点是 GO 纳米片与 PAA 分子链之间通过 Fe³⁺ 配位作用连接。这两种作用使该复合水凝胶不仅表现出超高的韧性(拉伸强度高达 777kPa,拉伸功为 11.9MJ/m³)与拉伸性(断裂伸长率可达 2980%)。另外,在 45℃ 条件下存放 48h 后,切断的 GO-PAA 复合水凝胶存在明显的自愈合行为,拉伸应力和拉伸应变

愈合效率分别为 60% 和 80%。循环拉伸测试之后放置 48h,其滞后恢复达 86.8%。这种离子相互作用的可逆性不仅赋予该材料自愈合性,且在受到压力时,这种作用对于能量的有效耗散至关重要^[19]。

Gao 等^[20]利用剥离型钠蒙脱石(MMT)作为非共价交联剂制备了一种具有超高拉伸性、高韧性的自愈合聚丙烯酰胺纳米复合水凝胶。透射电子显微镜(TEM)及 X 射线衍射(XRD)结果显示,具有较高长径比的 MMT 纳米片很好地分散于聚丙烯酰胺基质中。傅里叶红外光谱(FTIR)及差示扫描量热(DSC)测试结果证实了聚合物与 MMT 之间存在强的相互作用。此水凝胶表现出惊人的拉伸性能,断裂应变高达 11800%,但自主的自修复能力较弱,断裂面上的愈合很容易中断,需要多次的干膨胀处理才可完成。循环拉伸测试后,在 25℃ 下存放 5 天,水凝胶的机械特性能够 100% 恢复。自愈合性能的存在归因于纳米片层与聚丙烯酰胺之间的氢键作用^[20]。

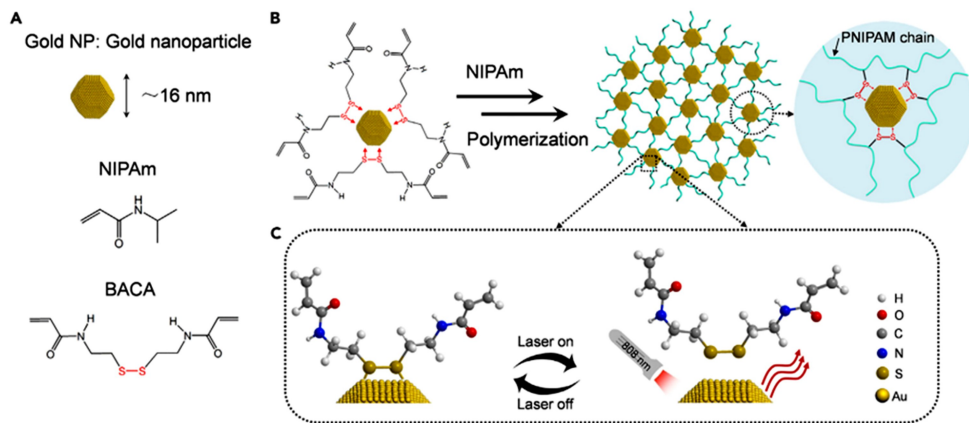
Zhong 等^[21]提出了一种简单合成具有纳米复合刷结构的自愈合强韧且高度可伸缩离子纳米复合物物理水凝胶的方法。其原理是首先在乙烯基混合二氧化硅纳米粒子(VSNPs)表面接枝丙烯酸单体,之后丙烯酸单体进行聚合得到聚丙烯酸(PAA),从而形成了 VSNP-PAA 纳米刷结构。纳米刷结构在体系中作为凝胶因子存在,体系中氢键和 Fe^{3+} 与 PAA 分子链间的离子相互作用赋予物理交联水凝胶优异且平衡的机械性能。水含量 80% 的水凝胶表现出高韧性和拉伸性,其中,拉伸强度达 860kPa,断裂伸长率达 2300%。另外,宏观界面上铁离子和聚丙烯酸的扩散、缠结及之后形成的氢键和离子相互作用使水凝胶展示出良好的自愈合性。在 25℃ 下存放 24h,可实现约 23%(拉伸应力)和 52%(拉伸应变)的愈合效率。在无任何外界刺激条件下,此水凝胶已具备良好愈合效果,若将温度升至 50℃,水凝胶的愈合时间将延长至 48h,愈合效率将进一步提高^[21]。

近来,合肥工业大学的从怀萍教授课题组与中国科学技术大学、德国马普学会胶体与界面研究所相关研究组合作,提出了一种将纳米复合水凝胶与 Au-S 的动态配位作用相结合的方式,成功开发了多功能、高强度、快速高效自修复的纳米复合水凝胶^[22]。配位共价键是价键理论中非常重要的化学键之一,是一种特殊的共价键,既具有共价键的高键能,同时具备动态可逆的特征。研究团队基于 Au-S 配位键对金纳米颗粒表面进行修饰,获得的金纳米复合物表面具有大量的不饱和键,并用作交联剂制备纳米复合水凝胶,水凝胶的制备过程如图 4 所示。聚合物链之间通过 Au-S 配位键与金纳米颗粒连接。纳米颗粒表面富足的未饱和金原子提供大量交联位点,增加了凝胶网络的支化度。这种独特的结构使水凝胶表现出优异的机械性能,例如,尽管含水量较高(90%)且金纳米结构含量极低,在 20 倍拉伸应变下,此水凝胶的机械强度高达 1MPa,同时也观察到非凡的抗缺口敏感性能。另外,鉴于金纳米颗粒优异的光热性能以及配位键在受热情况下的动态稳定性,该纳米复合水凝胶可以在近红外激光(808nm)诱导下实现快速、高效自修复行为,在 1min 内实现高达 96% 的自修复效率^[22]。

Okay 等^[23]报道了一种机械增强且具有自愈合性能的 DNA/黏土水凝胶。该水凝胶是 *N,N*-二甲基丙烯酰胺在含有锂皂石纳米颗粒的 ds-DNA 水溶液中原位聚合制得的。黏土纳米颗粒就像化学交联剂一样促进了水凝胶的弹性行为,而 DNA 有助于粘弹性能量耗散。循环拉伸试验中,机械滞后的程度表明水凝胶内部分子间键的强度在氢键的强度范围内。水凝胶不仅显示了高拉伸性(1500%)和较高的拉伸强度(20~150kPa),同时存在一定的自愈合特性。当加热温度高于 ds-DNA 的熔融温度时,愈合效率可超过 100%,例如,90℃ 下进行加热处理,水凝胶的杨氏模量从 21 ± 2 增加到 30 ± 1 kPa,断裂强度从 48 ± 6 增加到 81 ± 5 kPa,相应的愈合效率为 140~170%^[23]。

1.2 物理多机制单网络自愈合水凝胶

在一些混合网络中采用多重物理交联机制可以达到增强水凝胶力学性能的目的。Gulyuz 和 Okay^[24]开发了一种完全物理交联的自愈合水凝胶,此水凝胶展示出 0.7~1.7MPa 的拉伸强度、800~900% 的断裂伸长率及形状记忆性能。25℃ 下放置 30min,模量和断裂应力的愈合效率分别可达 100% 和 30%。当温度升至 80℃,断裂应力的愈合效率可达 75%。25℃ 下进行循环压缩测试,5min 可恢复 100% 的滞后。水凝胶的单一网络是通过甲基丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸在阳离子表面活性剂 CTAB

图 4 自修复纳米复合水凝胶制备示意图^[22]

- (a) 金纳米颗粒、反应共聚单体的结构; (b) 自由基聚合制备纳米复合水凝胶;
(c) 红外激光(808nm)诱导动态 RS-Au 配位键自修复机理

Figure 4 Schematic illustrations of self-healing nanocomposite hydrogels^[22]

- (a) Schematic structure of gold NPs and a list of co-monomers; (b) schematic formation of GNP hydrogel in the in situ free-radical polymerization; (c) schematic mechanism for dynamic and reversible RS-Au bonding with NIR laser irradiation (808nm)

和 NaBr 的水溶液中共聚形成的。甲基丙烯酸十八烷基酯和 CTA^+ 形成疏水交联, 胶束外侧的 CTA^+ 与带相反电荷的聚丙烯酸形成离子作用。实验证明, CTAB 可以减弱疏水交联作用, 且凝胶化之后, 自由的 CTAB 可提高水凝胶的机械性能。然而, 这些水凝胶不再具备自主自愈性能^[24]。聚丙烯酸和甲基丙烯酸十八烷基酯在 SDS 和 NaCl 水溶液中共聚得到的疏水缔合水凝胶与聚丙烯酰胺在相同条件下制得的水凝胶相比, 表现出更强的自愈性^[25]。两种水凝胶都具有相同的可逆胶束交联作用, 但聚丙烯酸中羧基的氢键使疏水区域得到稳定, 且聚丙烯酸制备的水凝胶在拉伸循环测试中也显示出机械特性的自我恢复^[25]。

Algi 和 Okay^[26] 利用聚 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(PDMA) 制备胶束共聚水凝胶, 此水凝胶在 24℃ 下展示了自愈和自我恢复的能力。愈合 2min, 水凝胶模量的愈合效率能达到 100%, 且 20min 后, 断裂应力/应变也实现了 100% 的愈合。循环压缩和拉伸试验后, 这种水凝胶在 7min 之内恢复 100% 的滞后。此水凝胶是通过氢键和疏水胶束形成的, 疏水作用与氢键作用的结合使水凝胶的拉伸性能增强, 这种 PDMA 水凝胶的断裂伸长率高达 4300%, 这是传统 PDMA 水凝胶无法实现的^[26]。

Ghoorchian 等^[27] 研制出一种由基因工程、两亲性、氨基酸序列组成的弹性多肽(ELP)构成的快速自愈合水凝胶。这些由弹性多肽组装形成的胶束包含一个相对大的疏水区和一个亲水末端, 且可通过金属离子配位作用进行交联。疏水作用及范德华相互作用使胶束得以稳定, 胶束间通过与 Zn^{2+} 配位络合进行交联。这些水凝胶具有分层结构, 在很大的温度范围内都是稳定的, 并且具有可调刚性、自愈合性和抗疲劳特性。在室温下愈合 1min, 压缩应力的愈合效率约为 90%。与其它类似的生物基非共价交联水凝胶相比, 这些水凝胶具有更高的储存模量($\approx 1\text{MPa}$)和压缩模量^[27]。

中国人民大学金朝霞教授团队^[28] 利用聚合物与天然多酚化合物单宁酸(tannic acid, TA) 多重氢键作用力, 在已有的聚合物凝胶网络中引入聚合物/单宁酸交联网络, 制得高强度聚合物/单宁酸双交联(DC)水凝胶。水凝胶的制备过程及结构如图 5 所示, 初始的凝胶网络选用两种常用的凝胶网络体系, 即物理交联的聚乙烯醇(PVA)凝胶体系和化学交联的聚丙烯酰胺(PAAm)凝胶体系, 此凝胶属于物理-化学双交联网络, 在此一并介绍。双交联凝胶体系内存在的聚合物/单宁酸多重氢键相互作用是动态、可逆的牺牲键。双交联的方法使水凝胶的机械强度明显增强, 例如, PVA-TA300 水凝胶在伸长率为 1000%

时,拉伸强度高达 $\sim 9.5\text{MPa}$,弹性模量为 1.7MPa ,这些数值比目前报道的所有 PVA 水凝胶都高。由于体系内存在聚合物/单宁酸多重氢键相互作用,凝胶表现出优异的抗溶胀性,而且溶胀平衡后的凝胶同样表现出较高的机械强度。此外,氢键作为一种动态键还赋予了凝胶快速自恢复以及快速自修复的性能,单宁酸的多酚结构也使该双交联水凝胶对多种基底表现出了较高的粘附性^[28]。

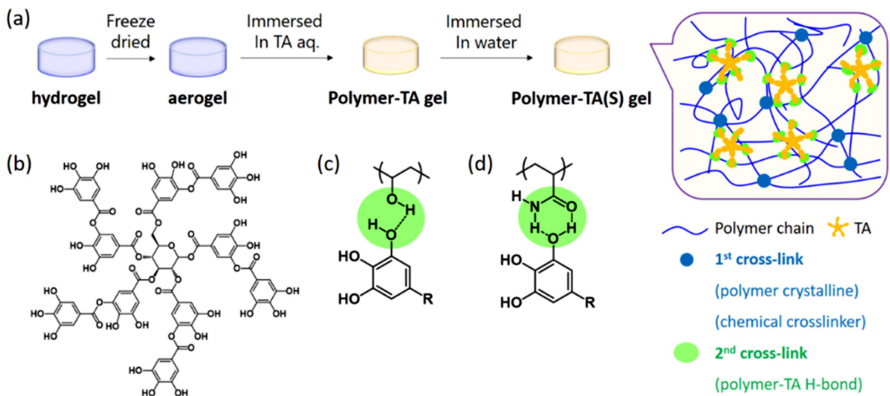


图 5 (a) 聚合物-单宁酸双交联凝胶制备方法示意图, (b) 单宁酸的化学结构式, (c) 聚乙烯醇与单宁酸的氢键相互作用, (d) 聚丙烯酰胺与单宁酸的氢键相互作用^[28]

Figure 5 (a) Illustration of the preparation of polymer-TA DC hydrogels, (b) chemical structure of TA, (c) the hydrogen bond between PVA and TA, (d) the hydrogen bond between PAAm and TA^[28]

1.3 物理-化学双交联型自愈合水凝胶

物理-化学双交联网络是指在一个网络中同时存在化学交联和物理交联两种方式。一般来说,物理交联网络作为牺牲部分,而化学交联则用于提供结构和机械强度。例如,一个由含聚十二烷基甘油酯(PDGD)的化学交联的聚丙烯酰胺(PAAm)组成的网络具有滞后、自恢复(静置 15min 后恢复 100% 拉伸滞后)、抗疲劳性及裂纹钝化特性^[13]。在 PAAm 网络中,分离的 PDGI 网络形成疏水缔合的双分子层作为可逆的牺牲键来增强韧性^[13]。

Okay 及其合作者们报道了一种具有自愈合、自恢复能力且机械性能增强的混合水凝胶^[29]。水凝胶是通过丙烯酰胺和甲基丙烯酸十八烷基酯共聚合得到, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)作为共价交联剂。网络由永久性共价键和可逆的疏水交联点构成。室温下进行拉伸循环加载/卸载后,60min 拉伸模量愈合效率达 80%,14min 内滞后 100% 恢复。这种混合水凝胶能承受的压缩应力分别是单一化学交联或物理交联水凝胶的 24 倍和 4 倍。但是,这些混合水凝胶不具备各自相应物理水凝胶(无共价交联的)的拉伸性。自主的自我修复只有在低交联密度的水凝胶中才非常明显。对于高交联密度的水凝胶,在非均匀网络结构中,疏水区流动性和灵活性的降低是导致自愈合能力丧失的原因^[29]。

一种同时由共价交联剂 MBAA 和铈离子交联的混合水凝胶展示了自愈合特性^[30]。自愈合特性是由于可逆的离子相互作用,共价交联赋予材料机械强度。室温 20℃ 下愈合 6h,拉伸愈合效率可达 80%,这有效地证明了自愈合性能。显微镜下可观察到几乎完全的自我愈合:薄膜表面的损伤消失。另外,此水凝胶可从交替应变测量中迅速恢复^[30]。

离子交联的海藻酸钠网络和 MBAA 共价交联的聚丙烯酰胺网络通过共价交联结合到一起,形成混合水凝胶。此水凝胶表现出自我恢复特性、高韧性(断裂能约为 9000J/m^2)以及高拉伸性(断裂应力和断裂应变分别为 156kPa 和 2000%)^[31]。随着水凝胶的拉伸,海藻酸钠离子网络逐渐地舒展开,共价交联的聚丙烯酰胺网络仍保持完整,连接裂缝使变形稳定。当加载拉伸至最大限度后卸载至零载荷时,此过程中混合水凝胶存在明显的滞后。20℃ 下存放一天,这种水凝胶可恢复一定程度的滞后,当将存放温度升高至 80℃,滞后恢复达 74%。离子网络的存在使内部损伤区域能够重组和自我恢复^[31]。

MBAA 共价交联的聚丙烯酸及铁离子存在的水凝胶网络中的可逆离子相互作用赋予了水凝胶自愈合特性^[32]。此水凝胶在室温 20℃ 下愈合 6h, 愈合效率达到 88%。25±0.1℃ 交替应变($\gamma=5$ 或 400%)作用下, 水凝胶显示了 100% 的机械特性恢复(立即)。自愈合与自恢复特性归因于铁离子与聚丙烯酸中羧基之间的可逆的离子键。实验结果显示, 随着物理交联程度增加导致水凝胶的弹性下降。自愈合特性依赖于共价交联的程度, 随着共价交联程度增加, 聚合物链流动性下降并且铁离子的扩散速率也会降低。然而, 如果不存在共价交联, 水凝胶将无任何机械强度和自愈合特性, 这主要是由于粘度的影响^[32]。

Xing 等^[33]报道了一种通过在化学和物理交联网络与导电聚吡咯纳米结构网络之间建立一个合理的平衡得到具有体积导电性、机械和电自愈合性、超拉伸性以及压力敏感性的水凝胶。丙烯酸单体在聚吡咯接枝改性的壳聚糖(DCh-PPy)、铁离子存在下, 以 MBAA 为化学交联剂制备得到水凝胶网络, 水凝胶的网络结构如图 6 所示。一方面, 聚丙烯酸上羧基和聚吡咯上 NH 基团与铁离子之间的动态可逆离子相互作用赋予水凝胶一种显著的自发性自愈合特性(2min 内实现全部机械恢复; 30s 内电力恢复效率达 90%); 另一方面, 聚丙烯酸与 MBAA 之间的共价交联使水凝胶的机械性能得到增强(1500% 超拉伸性)。此外, 此水凝胶具有可注射性, 并首次实现了导电自愈合水凝胶的打印。同时还发现, 目前这个导电自愈合水凝胶具有监测人体运动的能力^[33]。

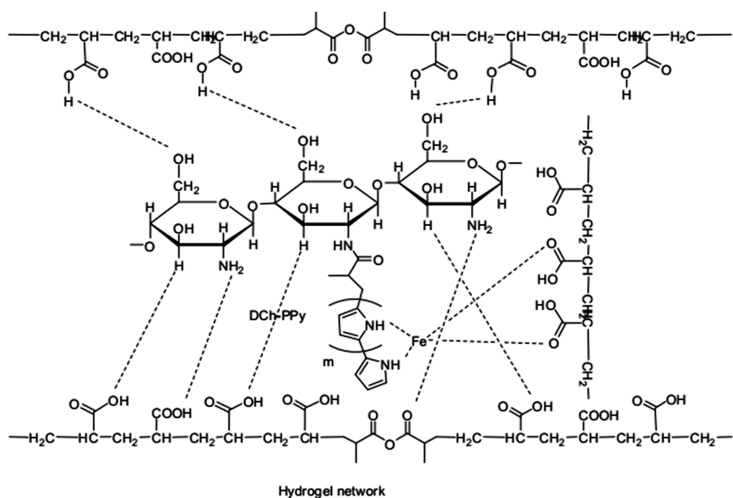


图 6 水凝胶网络结构示意图^[33]

Figure 6 Schematic diagram of hydrogel network structure^[33]

1.4 互穿网络(IPN)自愈合水凝胶

化学交联使水凝胶的机械强度增加, 但会限制其自愈合能力。将物理交联(牺牲键)的多网络结构合并到水凝胶中不仅可以增强自愈合能力, 同时也会提高机械性能。一种由氢键琼脂网络和疏水缔合的聚丙烯酰胺网络构成的完全物理交联的互穿网络水凝胶展示了优良的机械强度和自愈合性能^[34]。第二网络通过牺牲键(疏水缔合作用的破坏与重建)来耗散能量和抵抗压力, 这使得水凝胶在室温下表现出较高的韧性(650J/m²)、自恢复特性(2h 内恢复 66% 的拉伸模量)和自愈合特性(2h 内拉伸应力的愈合效率为 40%)。与化学交联的或混合交联的水凝胶相比, 此水凝胶表现出优异的机械强度和韧性。在 2min 内, 水凝胶的刚性可恢复 60%, 韧性可以实现 40% 的自恢复。然而, 机械特性的完全恢复并不是自动实现的, 要实现完全的自恢复需要加热处理^[34]。

通过在共价交联的聚乙二醇水凝胶中引入物理交联的聚乙烯醇(PVA)网络制备一种自愈合且具有形状记忆功能的水凝胶^[35]。PVA 交联形成的大量氢键为自愈合网络提供了可逆的相互作用, 这往往不会存在于共价交联的水凝胶网络中。室温 20℃ 下愈合 48h, 拉伸自愈合效率可达 68%, 这有效地证明了自愈合特性的存在。众所周知, PVA 水凝胶机械性能的提高可以通过增加冷冻/解冻循环的次数来实

现。但是,实验结果表明,当冷冻/解冻循环次数从 0 增加到 3 时,水凝胶的自愈合效率从 68%降至 10%。本文首次探索了各向异性自愈合的概念。宽度方向上的分子链(这些链在断裂面上)被证明具有更大的自愈合效率,可能是因为有更多的羟基相互作用,微晶之间更大的空间及更多的运动链^[35]。

一种完全物理交联的聚十二烷基甘油衣康酸(PDGI)和聚丙烯酰胺(PAAm)IPN 水凝胶可以实现自愈^[36]。在拉伸循环加载/卸载实验中,室温下放置 30min,超过 90%的机械性能可恢复。根据丙烯酰胺的浓度,存在两个结构相。低浓度的丙烯酰胺产生各向同性结构,当丙烯酰胺浓度较高时会产生各向异性结构。凝胶化的发生是通过双层结构的疏水相互作用和聚合物链与双层结构间的氢键实现的。双层结构中可逆的疏水相互作用作为自我恢复机制,而聚丙烯酰胺链的巨大拉伸性使水凝胶保持很大的形变。此水凝胶的强度是由双分子层间疏水键断裂导致的,这有助于能量的耗散^[36]。

离子共价缠结(ICE)网络水凝胶是一种特殊的 IPN 类型。离子共价缠结网络力学性能强,由离子型聚合物网络和化学交联的聚合物网络构成的强韧自愈 IPN 结构。一种离子交联的吉兰糖胶和共价交联的聚丙烯酰胺 ICE 水凝胶可恢复初次加载能量耗散的 53±4%,且几乎完全从后续循环中恢复。这种恢复行为仅仅是由于离子交联的吉兰糖胶网络的可逆相互作用^[37]。同样地,另一种基于离子交联的吉兰糖胶网络和京尼平共价交联的明胶网络的 ICE 水凝胶能够在循环压缩测试中恢复部分滞后^[38]。

1.5 双网络(DN)自愈合水凝胶

双网络概念的提出为水凝胶的增韧改性提供一种切实可行的方法,现已用于制备超韧超含水量的水凝胶材料。在 DN 水凝胶体系中,同时存在脆性网络和韧性网络,两个网络之间的协同力及物理网络内部的力都是非共价键力,比如离子键、氢键以及疏水缔合等。基于 DN 概念,葡萄牙米尼奥大学的 Mano 教授课题组^[14]制备了一种贻贝仿生的超韧、自愈合、自粘附、细胞相容性水凝胶。将壳聚糖进行邻苯二酚功能化形成 DOPA-CHT 衍生物,选用京尼平(GP)作为细胞相容性的化学交联剂用于 CHT 上自由氨基的交联,DOPA-CHT 上邻苯二酚基团与 Fe³⁺ 配位键形成非共价网络,图 7 为水凝胶结构示意图。得到的 DN 水凝胶压缩强度可达兆帕级,从装载/卸载曲线可观察到明显的滞后,揭示了一个有效的耗散机制的存在。由于可逆配位键的存在,此水凝胶可在温和、无需外界刺激条件下实现快速自发性愈合^[13]。

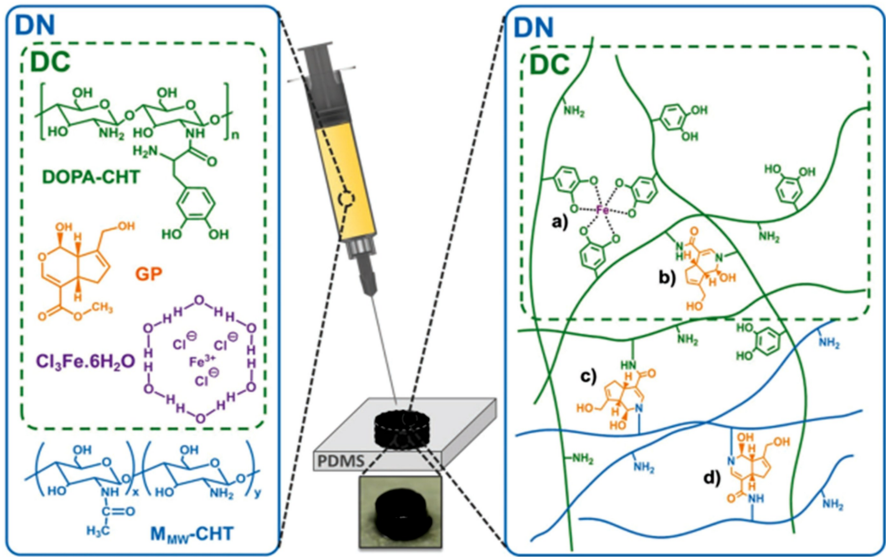


图 7 DN 水凝胶结构示意图^[13]

Figure 7 Schematic diagram of DN hydrogel network structure^[13]

新加坡南洋理工大学报道了一种基于 κ-卡拉胶的高韧性、可恢复、自愈合 DN 水凝胶^[39]。此水凝胶以 KCl 作为 κ-卡拉胶的离子交联剂, MBAA 为丙烯酰胺的化学交联剂通过一步法制备,制备过程如图 8

所示。由于变形过程中第一网络 κ -卡拉胶双螺旋结构拉开与分散的协同效应,使得 DN 水凝胶不仅具有较高的拉伸和压缩强度,同时展示出优异的拉伸断裂韧性(断裂能达 $6150\text{J}/\text{m}^2$)。另外, κ -卡拉胶的热可逆性赋予 DN 水凝胶良好的可恢复特性及自愈合特性。将变形后的样品在 90°C 下储存 20min ,其弹性模量和能量耗散可恢复至原来的 100% 和 98% 。同样条件下处理切断的两块样品,愈合后的水凝胶可承受 80g 的重量^[39]。该课题组用同样的单体和方法成功制备了用于 3D 打印和应变传感器的超拉伸自愈合 DN 水凝胶^[40]。除了卓越的自恢复和自愈合性,温热的 κ -卡拉胶/丙烯酰胺凝胶液前驱体可以作为三维打印的“墨水”,在紫外线的照射下,打印出具有非凡机械强度的复杂三维结构^[40]。

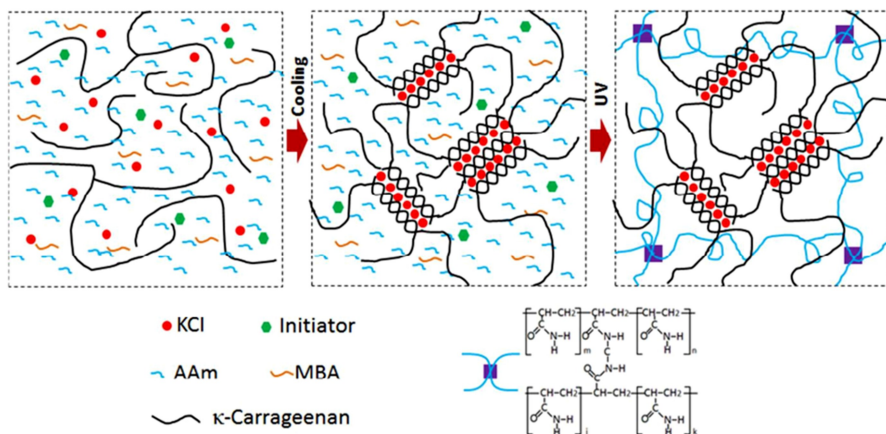


图 8 水凝胶制备过程示意图^[40]

Figure 8 Preparation of κ -carrageenan/polyacrylamide DN hydrogels using a one-pot method^[40]

上海交通大学王新灵教授课题组^[41]报道了一种新型的强韧可调 DN 水凝胶,它由聚氨酯(PU)水凝胶和一个更强的偶极氢键相互作用强化(DHIR)水凝胶组成。第一网络 PU 水凝胶具有优异的强度和拉伸性能,同时五臂交联剂的使用以及高分子量软段的存在进一步增强了水凝胶的机械性能。第二网络 DHIR 水凝胶具有优异的机械能量耗散特性。与传统的 DN 水凝胶相比,此水凝胶在机械恢复、模量和屈服方面都有显著的改善,同时在室温下也展示了良好的自愈合和自粘性能。实验结果显示,此种水凝胶在 85% 的压缩应变下压缩强度达 $25.5\sim 167.4\text{MPa}$,拉伸断裂强度高达 $1.52\sim 4.79\text{MPa}$,杨氏模量为 $0.30\sim 2.54\text{MPa}$,断裂能为 $649\sim 2493\text{J}/\text{m}^2$ 。另外,此 PU/DHIR 水凝胶的机械性能和机械恢复速率可简单通过第二网络的交联密度进行调节^[41]。

Yuan 等^[42]探索了一种双物理交联的聚丙烯酰胺/黄原胶(PAM/XG)DN 水凝胶。在此体系中,使用 Ca^{2+} 交联 XG 作为第一网络,与其它天然大分子(如壳聚糖和海藻酸钠)相比,XG 具有较高的分子量和丰富的侧链,可通过增加网络缠结度和分子内交联度来帮助改善水凝胶的强度。第二网络是采用甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)作为疏水共聚单体经疏水缔合相互作用而形成的物理交联网络。衰减全反射红外光谱(ATR-IR)和动态热重分析(TGA)测试结果表明,XG 与 PAM 网络之间除了氢键作用外不存在任何的化学键。最终得到的非化学键交联的 PAM/XG DN 水凝胶具有高达 3.64MPa (比纯的 PAM 单网络水凝胶高 13 倍)的断裂应力, 99% 的压缩应变下压缩强度大于 50MPa 。经连续的拉伸或压缩加载-卸载循环测试后,水凝胶可恢复原来的形状。另外,实验证明 PAM/XG DN 水凝胶具有优异的抗疲劳性、缺口不敏感性、环境稳定性以及明显的自愈合特性^[42]。

Zhang 等^[43]利用自由基共聚合和冷冻/解冻两步简单的方法制备了一种由聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸)(PAM-co-PAA)和聚乙烯醇(PVA)组成的双物理交联 DN 水凝胶。丙烯酰胺和丙烯酸之间弱的氢键使它们聚集成簇,在聚合之后,PAM-co-PAA 上氢键相连的链相互缠结作为交联点形成第一网络。经冷冻/解冻处理之后,PVA 形成微晶区作为第二网络的交联点。实验结果证明,第二物理交联网络的引入

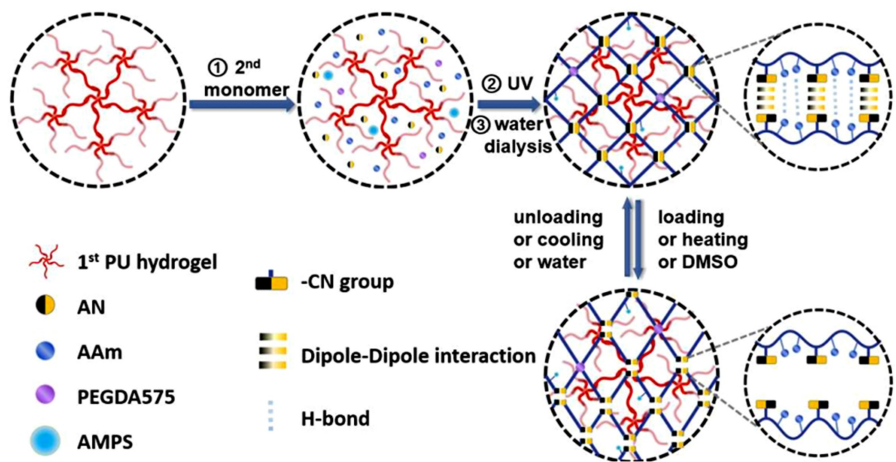


图 9 PU/DHIR 水凝胶的制备过程及可逆非共价键示意图^[41]

Figure 9 Preparation and reversible non-covalent bonds of the PU/DHIR hydrogels^[41]

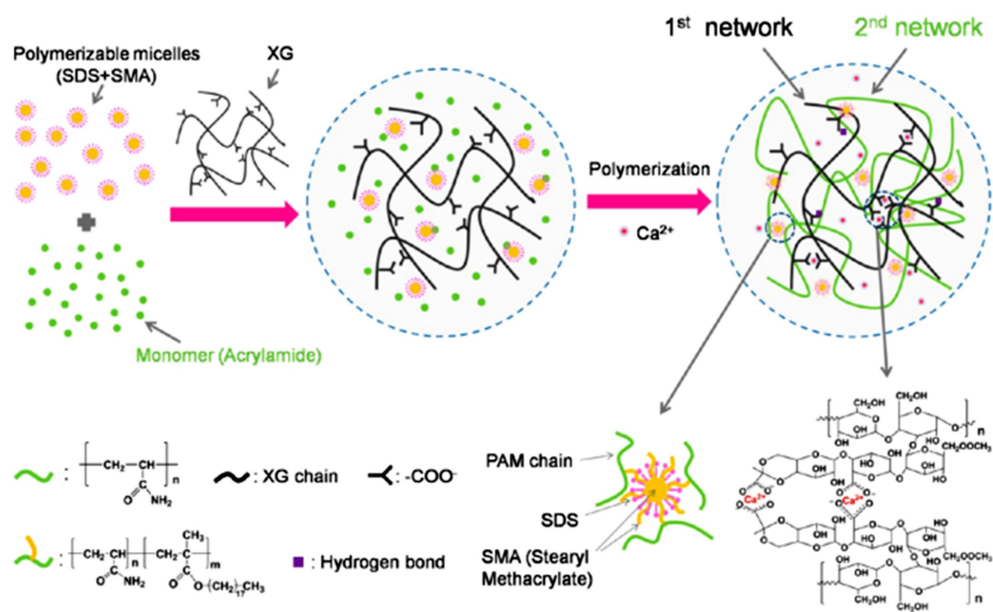


图 10 PAM/XG 水凝胶的制备过程及及可能的网络结构示意图^[42]

Figure 10 Schematic diagram of the preparation of the PAM/XG hydrogel and a possible network structure of the PAM/XG hydrogel^[42]

使水凝胶的强度和韧性明显增强($1230 \pm 90 \text{ kPa}$ 和 $1250 \pm 50 \text{ kJ/m}^3$)。双物理交联的动态特性促成水凝胶优异的能量耗散和自愈合性,另外,水凝胶还展示了快速的自恢复和良好的抗疲劳性^[43]。

2 总结与展望

与传统水凝胶相比,自愈合水凝胶具有许多优点,由于没有(或减少)不可逆的损伤,使得水凝胶的寿命和机械性能得到一定程度改善。尽管这个领域的研究展现出可观的前景与希望,但这并不意味着没有挑战。在自愈合水凝胶的应用中,其自愈合能力和机械性能的良好结合是至关重要的。然而,这两个性质通常是对立的,自愈合能力的提高往往伴随着水凝胶的机械性能变差,采用合并多个可逆反应的方法

可有效地解决该矛盾。未来,强韧型自愈合水凝胶无论是在科研还是实际应用中都有着光明的发展前景,特别是在软机器人领域,如软执行器和用于辅助医疗技术的可穿戴软机器皮肤(或外骨骼)。

参考文献:

- [1] Duan J J, Zhang L N. Chinese J Polym Sci, 2017, 35:1165.
- [2] Nam C, Zimudzi T J, Geise G M, Hickner M A. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8:14263.
- [3] Du X, Zhou J, Shi J, Xu B. Chem Rev, 2015, 115:13165.
- [4] Webber M J, Appel E A, Meijer E, Langer R. Nat Mater, 2016, 15:13.
- [5] Ionov L. Mater Today, 2014, 17:494.
- [6] Caló E, Khutoryanskiy V V. Eur Polym J, 2014, 65:252.
- [7] Wei Z, Yang J H, Zhou J, Xu F, Zrinyi M, Dussault P H, Osada Y, Chen Y M. Chem Soc Rev, 2014, 43:8114.
- [8] Taylor D L, M. in het Panhuis. Adv Mater, 2016, 28:9060.
- [9] a) Xing X, Li L, Wang T, Ding Y, Liu G, Zhang G. J Mater Chem A, 2014, 2:11049; b) Chen Q, Zhu L, Chen H, Yan H, Huang L, Yang J, Zheng J. Adv Funct Mater, 2015, 25:1598; c) Li X, Yang Q, Zhao Y, Long S, Zheng J. Soft Matter, 2017, 13:911; d) Liu S, Li L. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8:29749; e) Yuan N, Xu L, Wang H, Fu Y, Zhang Z, Liu L, Wang C, Zhao J, Rong J. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8:34034.
- [10] Rus D, Tolley M T. Nature, 2015, 521:467.
- [11] Tuncaboylu D C, Sari M, Oppermann W, Okay O. Macromolecules, 2011, 44:4997.
- [12] McKee J R, Appel E A, Seitsonen J, Kontturi E, Scherman O A, Ikkala O. Adv Funct Mater, 2014, 24:2706.
- [13] Haque M A, Kurokawa T, Kamita G, Gong J P. Macromolecules, 2011, 44:8916.
- [14] Azevedo S, Costa A M S, Andersen A, Choi S, Birkedal H, Mano J F. Adv Mater, 2017, 1700759.
- [15] Shao C Y, Chang H L, Wang M, Xu F, Yang J. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9:28305.
- [16] Pan C G, Liu L B, Chen Q, Zhang Q, Guo G L. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9:38052.
- [17] Cui W, Ji J, Cai Y F, Li H, Ran R. J Mater Chem A, 2015, 3:17445.
- [18] Liu J, Song G, He C, Wang H. Macromol Rapid Commun, 2013, 34:1002.
- [19] Zhong M, Liu Y T, Xie X M. J Mater Chem B, 2015, 3:4001.
- [20] Gao G R, Du G L, Sun Y N, Fu J. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7:5029.
- [21] Zhong M, Liu X Y, Shi F K, Zhang L Q, Wang X P, Cheetham A G, Cui H, Xie X M. Soft Matter, 2015, 11:4235.
- [22] Qin H L, Zhang T, Li H N, Cong H P, Antonietti M, Yu S H. Chem, 2017, 3: 691.
- [23] Uzumcu A T, Guney O, Okay O. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10:8296.
- [24] Gulyuz U, Okay O. Macromolecules, 2014, 47:6889.
- [25] Gulyuz U, Okay O. Soft Matter, 2013, 9:10287.
- [26] Algi M P, Okay O. Eur Polym J, 2014, 59:113.
- [27] Ghooarchian A, Simon J R, Bharti B, Han W, Zhao X, Chilkoti A, López G P. Adv Funct Mater, 2015, 25:3122.
- [28] Fan H L, Wang J H, Jin Z X. Macromolecules, 2018, 51:1696.
- [29] Tuncaboylu D C, Argun A, Algi M P, Okay O. Polymer, 2013, 54:6381.
- [30] Zhou H, Xu G, Li J, Zeng S, Zhang X, Zheng Z, Ding X, Chen W, Wang Q, Zhang W. Macromol Res, 2015, 23:1098.
- [31] Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W R K, Chaudhuri O, Oh K H, Mooney D J, Vlassak J J, Suo Z. Nature, 2012, 489:133.
- [32] Wei Z, He J, Liang T, Oh H, Athas J, Tong Z, Wang C, Nie Z. Polym Chem, 2013, 4:4601.
- [33] Darabi M A, Khosrozadeh A, Mbeleck R, Liu Y Q, Chang Q, Jiang J Z, Cai J, Wang Q, Luo G X, Xing M. Adv Mater, 2017, 29:1700533.
- [34] Chen Q, Zhu L, Chen H, Yan H, Huang L, Yang J, Zheng J. Adv Funct Mater, 2015, 25:1598.
- [35] Li G, Zhang H, Fortin D, Xia H, Zhao Y. Langmuir, 2015, 31:11709.
- [36] Li X, Kurokawa T, Takahashi R, Haque M A, Yue Y, Nakajima T, Gong J P. Macromolecules, 2015, 48:2277.
- [37] Bakarich S E, Pidcock G C, Balding P, Stevens L, Calvert P, M. in het Panhuis. Soft Matter, 2012, 8:9985.
- [38] Kirchmayer D M, M. in het Panhuis. J Mater Chem B, 2014, 2:4694.
- [39] Liu S J, Li L. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8:29749.
- [40] Liu S J, Li L. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9:26429.
- [41] Jia H Y, Huang Z J, Fei Z F, Dyson P J, Zheng Z, Wang X L. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8:31339.

- [42] Yuan N X, Xu L, Wang H L, Fu Y P, Zhang Z, Liu L, Wang C L, Zhao J H, Rong J H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 34034.
- [43] Gong Z Y, Zhang G P, Zeng X L, Li J H, Li G, Huang W P, Sun R, Wong C P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8:24030.

Progress of Tough Self-healing Hydrogels

LIU Xue-jiao^{1,2*}, LI Hai-qiang³

(1. *School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;*

2. *Gaomi campus, Qingdao University of Science and Technology, Gaomi 261500, China;*

3. *School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China*)

Abstract;Hydrogels, a kind of smart soft material that consists of water and distinctive 3D cross-linked network structures, have been widely used in many fields, such as drug delivery, cartilage repair, waste treatment and electronic equipment. However, the applications of hydrogels are often limited by their poor mechanical properties and self-repairing capability. Currently, the reported tough hydrogels are usually not or only weakly self-repairing, and self-healing hydrogels are usually very weak in mechanical properties. Developing hydrogel materials with both high mechanical strength and self-healing properties is significant from both academic and industrial points of view. The present paper summarizes the development of tough self-healing hydrogels covering from preparation methods, network structures, to properties. It provides an outlook of the perspective of tough self-healing hydrogels.

Key words;Self-healing; Hydrogels; Tough; Cross-linking; Mechanical property