

高强韧自修复聚两性电解质超分子水凝胶

崔昆朋¹, 孙桃林^{1,2,3}, 龚剑萍^{1,2,4*}

(1. 北海道大学大学院先端生命科学研究院, 札幌 060-0810; 2. 北海道大学国际連携研究教育局, 札幌 001-0021; 3. 华南理工大学华南软物质科学技术高等研究院, 广州 510640; 4. 北海道大学化学反应创成研究基地, 札幌 001-0021)

摘要:聚两性电解质是指由带正电荷的单体和负电荷的单体无规共聚形成的一类聚合物。这类聚合物的分子链上同时含有正负电荷基团。通过聚两性电解质形成的超分子物理水凝胶(PA凝胶)由于优异的机械性能引起了人们广泛的关注。这类新型水凝胶不但具有高的强度和韧性,还具有抗疲劳和自修复能力,以及良好的生物相容性,因此可以作为一种理想的结构性生物材料来替代人体损伤的组织,如软骨和肌腱等。本文将系统总结影响PA凝胶性能的因素,包括正负离子电荷比、单体浓度和交联剂浓度。此外,我们还将讨论PA凝胶的链结构、增韧机理、自修复机理和断裂行为,并对其在不同领域的初步应用做了简单阐述。最后,我们对PA凝胶研究中还存在的问题和将来一些可能的研究方向进行了简单的总结和展望。

关键词:聚两性电解质水凝胶; 高强韧; 自修复; 结构生物材料; 断裂机理

引言

水凝胶是一类由亲水性的三维高分子网络和大量的水组成的软湿性材料。由于同时包含固体和液体组分,水凝胶不但对小分子具有很高的渗透性,而且可以对外界刺激(如温度、光、热和pH等)具有很好的响应性。水凝胶和人体组织非常类似,因此被公认为是替代人体损伤组织的最理想材料。然而,传统的水凝胶由于含水量高和网络结构不均匀等因素,机械性能较差,所以前期对水凝胶的研究主要集中在传感、药物释放和细胞培养等机械强度要求较低的领域^[1~4]。2000年以后,高分子科研工作者在提高水凝胶机械性能方面取得了重要进展,一系列高强度高韧性的水凝胶被相继开发出来,如东京大学 Ito 教授开发的滑环水凝胶(SR凝胶)^[5,6]和 Sakai 教授开发的四臂聚乙二醇水凝胶(tetra-PEG凝胶)^[7]、日本大学的 Haraguchi 教授开发的纳米复合水凝胶(NC凝胶)^[8,9]和北海道大学 Gong 教授开发的双网络水凝胶(DN凝胶)^[10,11]等。这些高强韧水凝胶的成功开发使水凝胶作为结构性生物材料成为可能。

在众多高强韧水凝胶当中,双网络水凝胶由于同时具有高模量、高断裂伸长率和高韧性而引起人们广泛的关注。尽管含有90%的水分,双网络水凝胶的弹性模量可达0.1~1.0MPa,拉伸断裂应力可达1~10MPa,拉伸断裂应变可达1000%~2000%,压缩断裂应力可达20~60MPa,压缩断裂应变可达90~95%,断裂能可达100~1000J·m⁻²,这些优异的机械性能在之前的合成水凝胶中从未实现过(见图1)^[12~14]。双网络水凝胶的韧性(通常用断裂能表示)甚至可以与人体的结构性软组织(断裂能:100~1000J·m⁻²)和橡胶(断裂能:~1000J·m⁻²)相比拟。双网络水凝胶由两个互穿的网络组成,第一个网络硬而脆,第二个网络软而可延展。在形变过程中,第一个网络通过发生化学键的断裂耗散能量来赋予

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.03.001

收稿:2019-01-09;修回:2019-01-18;

基金项目:日本振兴学会项目(JSPS KAKENHI,项目号:JP17H06144),日本内阁府的革新的研究开发推进项目(ImPACT Program of Council for Science, Technology and Innovation);

作者简介:崔昆朋,博士,主要从事高强韧水凝胶研究;孙桃林,教授,主要从事高强韧水凝胶研究;

* 通讯联系人:龚剑萍,教授,主要从事软物质材料研究。E-mail: gong@sci.hokudai.ac.jp.

凝胶韧性,第二个网络通过弹性来保证样品尺寸可回复。第一个网络破碎成碎片(cluster)的过程不仅可以耗散能量,而且可以减少局部应力集中,从而阻止微裂纹灾难性扩展^[15~20]。由此可知,双网络水凝胶高强韧的本质在于引入了硬而脆的第一层网络作为可牺牲键。基于该牺牲键原理,一系列高强韧双网络水凝胶^[21~23]和双网络甚至三网络弹性体^[24,25]被相继开发出来。

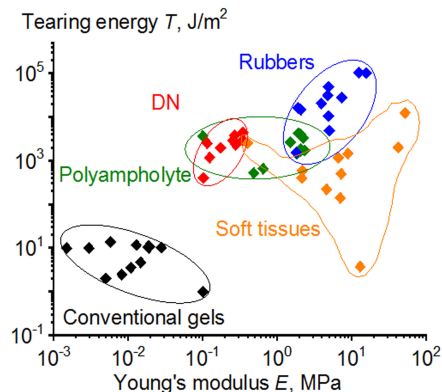


图1 各种软物质材料的模量(Young's modulus)和韧性(Tearing energy)的关系,包括双网络水凝胶(DN)、聚两性电解质水凝胶(Polyampholyte)、软组织(Soft tissues)和橡胶(Rubbers)。该图来自于参考文献^[30]。

Figure 1 The relationship between tearing energy and Young's modulus for the various soft materials, including conventional hydrogels, DN gels, polyampholyte hydrogels, soft tissues, and rubbers. Reproduced from ref^[30].

双网络水凝胶的高强韧性为其作为结构性生物材料提供了可能。然而,作为结构性生物材料,不仅要具有高强韧性,还要具有在破坏后的自修复能力。双网络水凝胶的高强韧性来自于化学键的断裂,是一种永久性的破坏,因此凝胶在经历大形变后性能不可恢复。为了解决这个问题,物理键被用来替代化学键作为牺牲键来耗散能量。物理键是一种动态键,具有可逆性,在发生破坏后可以自我修复。基于这个思路,一系列具有自修复能力的水凝胶被开发出来。例如,基于海藻酸盐-金属离子相互作用的高延展和高韧性水凝胶^[26]、基于氢键和疏水相互作用的高模量和高韧性水凝胶^[27,28]和基于离子键相互作用的高强韧水凝胶等^[29,30]。我们课题组最近报道的基于离子键相互作用的聚两性电解质水凝胶(PA凝胶)^[29],其模量在0.01~8MPa之间,断裂应变在150%~1500%之间连续可调,而断裂能可达1000~4000J·m⁻²。这些优异的性能可以与最强韧的双网络水凝胶、软组织和橡胶相比拟(见图1)。此外,这类凝胶具有近乎百分之百的自修复能力。由于含有动态离子键,这类凝胶还表现出很强的时间温度依赖行为。这些优异的性能使这类凝胶可以作为理想的结构性生物材料,尤其在替代人体受损软骨、肌腱等高强韧软组织方面具有广阔的应用前景。

本文将系统总结这类具有高强韧和自修复特性PA凝胶的研究进展,包括其制备方法、链结构、高强韧机理、自修复行为、断裂行为和在不同领域的初步应用,最后对其目前研究中仍然存在的问题和未来的研究方向做了进一步的总结和展望。

1 PA凝胶的制备

PA凝胶采用自由基聚合一步法制备。首先配制含有负离子单体、正离子单体和自由基引发剂的水溶液,然后将其在氩气气氛下进行紫外光引发聚合,得到前驱体凝胶(as-prepared gel),最后将前驱体凝胶放到大量的水中进行透析,从而得到平衡凝胶。在透析过程中,前驱体凝胶中的盐离子进入到周围的水中,从而促进高分子链内和链间正负离子相互结合形成离子键。图2给出制备聚两性电解质水凝胶的几种代表性正负离子单体。我们用代号P(A-co-B)来表示凝胶的单体组成,这里A代表负离子单体,B代表正离子单体;用C_m代表正负离子总摩尔浓度, $f=[A]/([A]+[B])$ 代表负离子比例,C_{MBAA}代表交

联剂浓度(相对于 C_m)。PA 凝胶的性能主要取决于以下几个因素: f 、 C_m 和 C_{MBAA} , 下面将对其进行一一讨论。我们的讨论主要集中在两个体系: P(NaSS-co-DMAEA-Q) 体系和 P(NaSS-co-MPTC) 体系。两个体系表现出来的实验现象和规律是一致的, 然而考虑到数据的系统性, 讨论时会以其中一个体系为主进行说明。

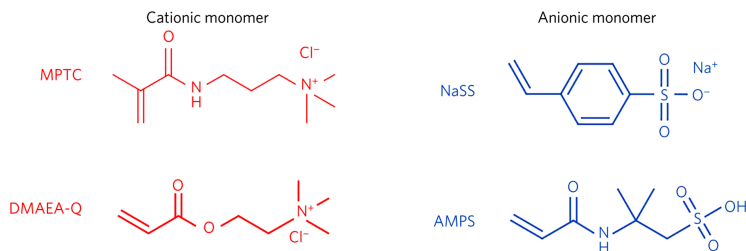


图2 制备 PA 凝胶的几种代表性正负离子单体

正离子单体 MPTC 和 DMAEA-Q, 负离子单体 NaSS 和 AMPS。该图来自于参考文献^[29]。

Figure 2 The chemical structures of monomers used for preparing PA gels

Cationic monomers: MPTC, DMAEA-Q; anionic monomers: NaSS, AMPS. Reproduced from ref^[29].

1.1 正负离子比例

PA 凝胶的性能强烈依赖于正负离子的比例。正负离子电荷平衡是形成高强韧 PA 凝胶的必要条件。图 3 给出正负离子比例 f 对透析前后凝胶体积变化和凝胶在平衡状态机械性能的影响。透析前后凝胶的体积变化可以用 $Q_v = V/V_0$ 表示, V_0 是前驱体凝胶的体积, V 是在水里平衡后凝胶的体积。 $Q_v > 1$ 表示在透析过程中凝胶发生了溶胀, $Q_v < 1$ 表示透析过程中凝胶发生了收缩。图 3 给出 P(NaSS-co-DMAEA-Q) 凝胶体系的 Q_v 随负离子单体 NaSS 比例 f 的变化^[31]。投料比 f 在 0.510~0.525 区间时, 样品透析发生收缩, 偏离这个区间时, 凝胶透析发生溶胀。元素分析测试表明, 在投料比 $f=0.52$ 时, 凝胶中分子链上正负离子真实比是 0.50, 即电荷平衡点。在电荷平衡点及其附近, 正负离子的静电相互吸引起主导作用, 高分子链由于相互吸引力呈塌缩构象, 导致凝胶在透析过程中发生收缩。在远离电荷平衡点时, 静电排斥作用起主导作用, 高分子链由于排斥作用里而呈伸展构象, 导致凝胶在透析过程中发生溶胀。透析过程中发生收缩的凝胶具有较高的模量和断裂强度, 而透析过程中发生溶胀的凝胶模量和断裂强度较低。图 3c 给出凝胶在不同正负离子电荷比时的单轴拉伸力学曲线。在电荷平衡点, 凝胶的断裂应力可达 0.4MPa, 断裂应变可达 3000%。与此形成鲜明对比的是, 一旦偏离电荷平衡点, 以投料比 $f=0.54$ 为例, 凝胶的拉伸断裂应力小于 0.01MPa, 断裂应变小于 100%。因此, 电荷平衡是构建高强韧聚两性电解质凝胶的必要条件。下面我们在电荷平衡点讨论其它因素对凝胶性能的影响。

1.2 单体浓度

单体总浓度 C_m 也是影响 PA 凝胶性能的一个重要因素。在正负离子电荷平衡的前提下, 高的单体浓度是形成高强韧 PA 凝胶的关键。下面以 P(NaSS-co-MPTC) 体系为例来说明这个问题^[29,30]。该体系的正负离子投料比 $f=0.52$ (电荷平衡点), 并且不含化学交联剂。如图 4 所示, 当 C_m 为 0.1M 时, UV 聚合反应后, 体系为透明的溶液。这可能是由于在低单体浓度聚合时形成的分子链较短, 所以未发生沉淀或成胶。当 C_m 为 0.5M 时, 体系出现了强的宏观相分离, 上层为乳白色的溶液, 下层出现了沉淀。这表明链间开始形成了相互作用, 导致分子链塌缩并沉淀。当 C_m 大于 1.0M 时, 体系形成了均匀的前驱体凝胶。这是因为在高的单体浓度时, 体系中形成了稳定的分子间相互作用, 因此即使不含化学交联剂, 这些分子间相互作用也可以作为交联点来形成超分子胶凝。将前驱体凝胶放入到水中进行透析, 会出现两种情况: 当 C_m 小于 1.6M 时, 凝胶会发生溶胀; 而当 C_m 大于 1.6M 时, 凝胶会发生收缩。透析过程中凝胶发生溶胀或收缩取决于以下三种相互作用的竞争: 混合熵效应产生的渗透压来溶胀凝胶、正负离子形成相互作用来收缩凝胶以及分子链拉伸或压缩产生的弹性能。在相对低的 C_m 时, 由于链间离子相互作

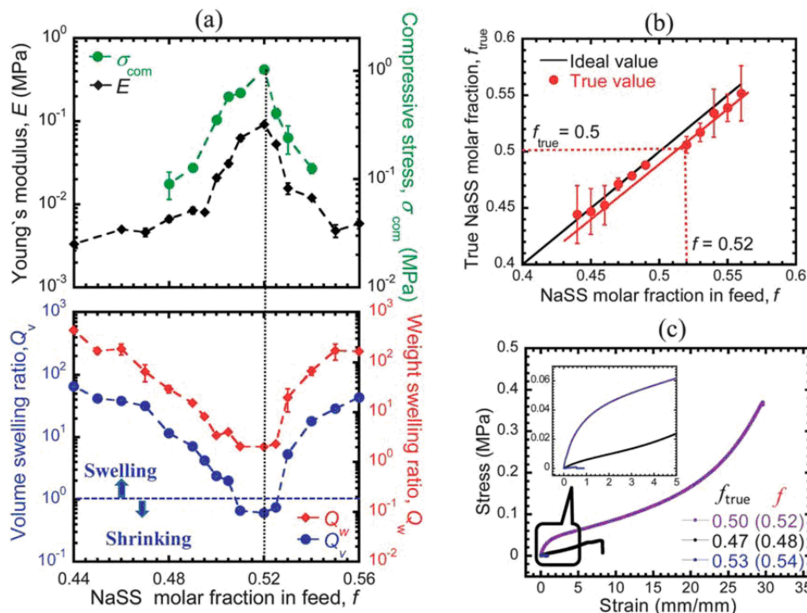


图 3 (a)正负离子比例 f 对凝胶体积膨胀率 Q_v 、重量膨胀率 Q_w 、杨氏模量 E 和压缩断裂应力 σ_{com} 的影响。

该凝胶为 P(NaSS-co-DMAEA-Q)体系,单体浓度 C_m 为 2.0 M,交联剂浓度 C_{MBAA} 为 0.1 M%;

(b)凝胶中高分子真正负离子比例与投料时的正负离子比例的关系,真正负离子比例由元素分析方法测得;

(c)正负离子比例对凝胶拉伸性能的影响。该图来自于参考文献^[31]。

Figure 3 (a) The effect of negative charge fraction (f) on the volume swelling ratio (blue), Q_v , the weight swelling ratio (red), Q_w , Young's modulus (black), E , and compressive fracture stress (green), σ_{com} , of polyampholyte gels synthesized at total monomer concentration $C_m = 2.0$ M and cross-linker density $C_{MBAA} = 0.1 \text{ mol}\%$.

(b) The true NaSS molar fraction, f_{true} , as a function of NaSS molar fraction in feed, f . (c) Tensile stress-strain curves of the polyampholyte hydrogels synthesized at various charge fractions f_{true} . Reproduced from ref^[31].

用被抑制,所以混合熵效应产生的渗透压起主导作用,导致凝胶发生溶胀。在相对高的 C_m 时,链间离子相互作用起主导作用,导致凝胶发生收缩。平衡凝胶的杨氏模量刚开始随 C_m 迅速增加,到 1.6M 后逐渐饱和。

单体总浓度 C_m 对前驱体凝胶和平衡凝胶性能有着不同的影响。在前驱体凝胶中,由于包含大量的抗衡离子,样品表现出类似橡胶的力学行为:软、弹性、高度可拉伸。随 C_m 的增加,样品的模量和断裂应力增加,而断裂伸长率降低。这是因为链间离子键和拓扑缠结随 C_m 的增加而增加。而在平衡凝胶中,由于抗衡离子的析出,导致大量的链间和链内离子键形成。 C_m 较低时,由于透析过程中发生溶胀,凝胶机械性能非常弱。 C_m 较高时,由于透析过程发生收缩,凝胶机械性能非常强。平衡凝胶的断裂应力和断裂应变均随着 C_m 的增加而增加,这说明拓扑缠结可以稳定离子键,并且稳定的离子键可以抑制微裂纹的扩展并增韧凝胶。

1.3 交联剂浓度

高强韧的 PA 凝胶需要在较高的 C_m 下形成,然而化学交联剂的添加可以使形成高强韧 PA 凝胶所需要的临界 C_m 往小的方向偏移。图 5 给出 P(NaSS-co-DMAEA-Q)体系凝胶在 C_m - C_{MBAA} 空间的相图^[31]。与 P(NaSS-co-MPTC)体系类似,当 C_m 较低时,UV 聚合反应后体系为透明的溶液;增加 C_m ,体系出现了强的宏观相分离;进一步增加 C_m ,体系会形成均匀的前驱体凝胶。平衡凝胶性能的强弱取决于制备凝胶时 C_m 的大小。如图 5b 所示,不加化学交联剂时,形成强韧凝胶的临界 C_m 为 1.8M。当化学交联剂浓度 C_{MBAA} 为 0.3mol%时,形成强韧凝胶的临界 C_m 降低为 1.2M。然而,化学交联剂浓度过高时,

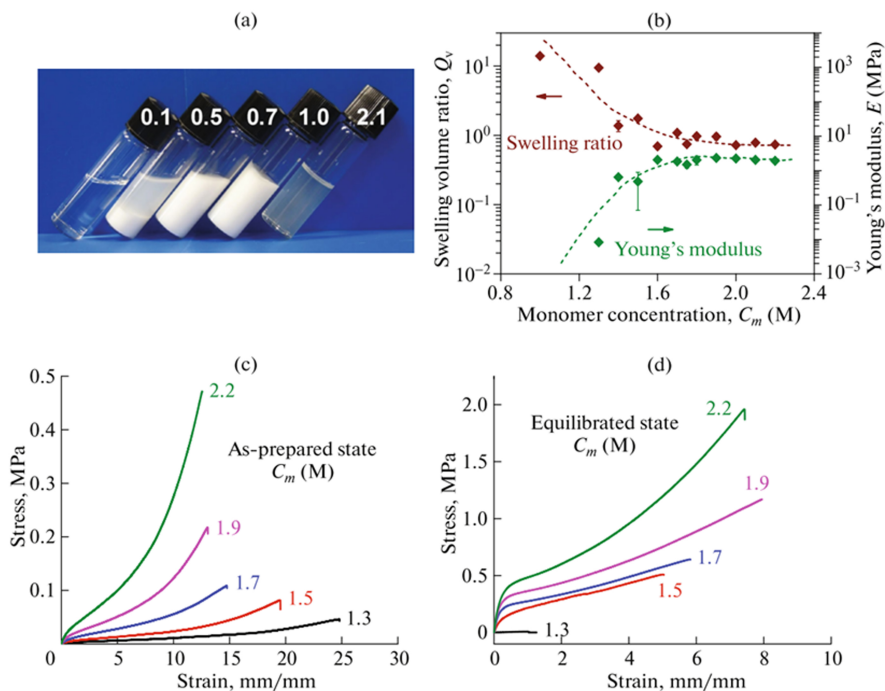


图 4 单体浓度 C_m 对 PA 凝胶机械性能的影响

该凝胶为 P(NaSS-co-MPTC)体系,正负离子投料比 $f=0.52$ (电荷平衡点),不含化学交联剂。(a)不同 C_m 的溶液在 UV 聚合后的光学图片。图片上的数字表示 C_m (M)的大小。(b)平衡凝胶的体积溶胀比和杨氏模量随 C_m 的变化。

C_m 对(c)前驱体凝胶和(d)平衡凝胶力学性能的影响。该图来自于参考文献^[29,30]。

Figure 4 Effect of monomer concentration on the physical behavior of polyampholyte hydrogels.

(a) Photographs of the polyampholyte samples obtained from polymerization with different total monomer concentrations C_m . Numbers in the images are the values of C_m (M). (b) Monomer concentration dependence of swelling volume ratio and Young's modulus of equilibrated sample. (c), (d) Tensile behavior of hydrogels with various monomer concentration in their as-prepared and equilibrated states, respectively. Reproduced from ref^[29,30].

会降低凝胶的断裂伸长率,从而使其韧性变差。因此,合成高强韧 PA 凝胶有三个条件:正负离子的电荷平衡、高的单体浓度和少量的化学交联剂。

2 PA 凝胶的链结构

由于动态离子键的存在,PA 凝胶呈现出粘弹性力学行为。我们发现 PA 凝胶的粘弹性力学行为可以用 Creton 教授提出的粘弹模型进行很好的描述(见图 6)^[32,33]。该模型由 Upper Convected Maxwell 模型(UCM)和 Gent strain hardening 模型(Gent)并联组成^[34]。前者描述分子链的粘弹性流动,后者描述分子链由于有限的伸展性而导致的熵弹性。通过这个模型对拉伸力学数据进行拟合,可以得出四个参数: G_v 、 G_e 、 J_m 和 D_e 。 G_v 表示粘弹性部分的初始剪切模量, G_e 表示弹性部分的初始剪切模量, J_m 表示分子链的最大理论伸展性, D_e 表示粘性组分松弛时间和应变速率的乘积(Deborah number)。结合前三个拟合参数(G_v 、 G_e 、 J_m)和实验测得的凝胶中高分子体积分数,可以进一步求出分子链的三个结构参数: b_k 、 N_k 和 α 。 b_k 是分子链的 Kuhn 长度, N_k 是交联点(这里指拉伸过程中仍然保持完整的离子键)之间的 Kuhn 链段数目, α 表征分子链状态的一个参数。根据这三个结构参数,交联点之间的分子链尺寸可以表示为: $R=b_k N_k^\alpha$ 。

基于上述分析方法,我们系统研究了 P(NaSS-co-MPTC)体系不同单体浓度下前驱体凝胶和平衡凝

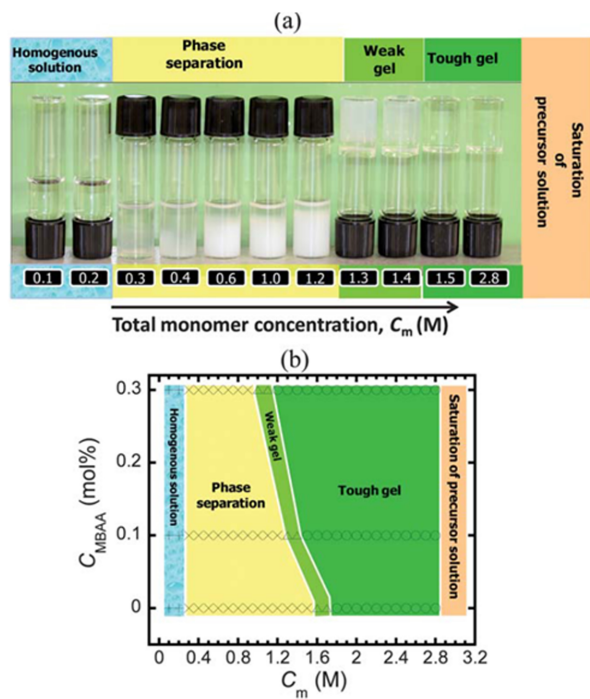


图 5 单体浓度 C_m 和化学交联剂浓度 C_{MBAA} 对 PA 体系成胶的影响

该凝胶为 P(NaSS-co-DMAEA-Q)体系,正负离子投料比 $f=0.52$ (电荷平衡点)。(a)不同 C_m 的溶液 UV 聚合后的光学图片。图片上的数字表示 C_m (M) 的大小,交联剂浓度 C_{MBAA} 都是 0.1 mol %。(b)体系在 C_m - C_{MBAA} 空间的相图。该图来自于参考文献^[31]。

Figure 5 (a) Photographs of as-prepared samples synthesized at various monomer concentrations (C_m) while keeping constant of anionic charge fraction $f=0.52$ and chemical cross-linker density $C_{MBAA}=0.1$ mol%. (b) C_m - C_{MBAA} diagram for $f=0.52$. Reproduced from ref^[31].

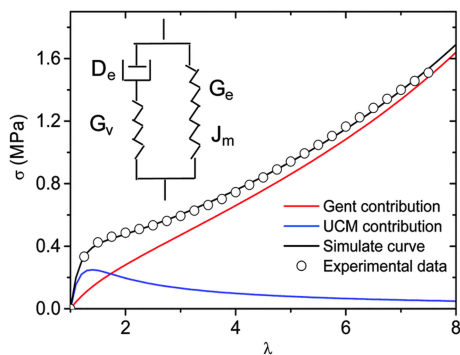


图 6 平衡 PA 凝胶典型的力学曲线和模型拟合结果。该图来自于参考文献^[32]。

Figure 6 Typical tensile behavior of equilibrated hydrogel and the simulated sum of the contributions (simulate curve), and their individual contributions from the viscous part (UCM) and elastic part (Gent). Reproduced from ref^[32].

胶的链结构(见图 7)。该体系正负离子投料比 $f=0.52$ (电荷平衡点),不含化学交联剂。在前驱体凝胶中, α 值等于 0.4,并且不随单体总浓度 C_m 发生变化。根据理论预测,当 PA 分子链处于塌缩构象时, α 等于 0.3^[35]。这说明在前驱体凝胶中,由于链内离子相互作用的存在,分子链是以一种相对塌缩的状态存在。然而,在平衡凝胶中, α 值依赖于 C_m 。当 $C_m=1.3$ M 时, α 值等于 0.6,说明分子链处于无规线团状态。随着 C_m 的增加, α 逐渐降低,并最终在 0.4 处达到饱和。凝胶 α 值的变化与其在透析过程中的体积变化一致。在相对低的 C_m 时,凝胶在透析过程中发生溶胀, α 大于 0.5。这是因为在相对低的 C_m 时,

链间离子相互作用被抑制,混合熵效应导致的体积溶胀大于或等于离子相互作用导致的体积收缩,使得分子链处于无规线团状态。在高的 C_m 时,凝胶在透析过程中发生收缩, α 等于 0.4。这是因为链间离子相互作用导致的体积收缩大于混合熵效应导致的体积溶胀,使得分子链处于一种相对塌缩的构象状态。在前驱体凝胶中,随着 C_m 的增加,Kuhn 链段的数目 N_k 逐渐降低。在研究的 C_m 区间, N_k 从 450 降低到了 130,这是由于链间离子相互作用和缠结点数目随着 C_m 的增加而增加。而在平衡凝胶中,Kuhn 链段的数目 N_k 不依赖于 C_m ,其值稳定在 100。这可能是由于在透析过程中形成了大量的链间离子相互作用。前驱体凝胶的 Kuhn 链段长度随 C_m 的增加而降低,并一直大于对应的平衡凝胶,表明分子链在透析过程中变柔软。

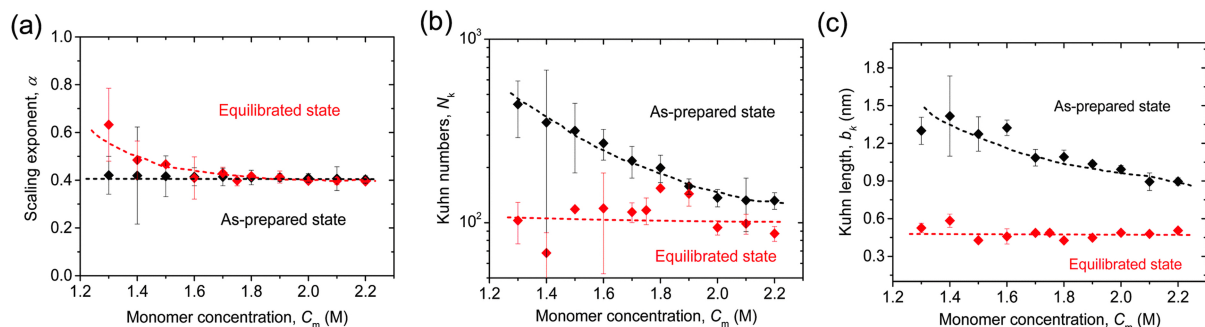


图 7 PA 凝胶的链结构参数随单体浓度的变化。该凝胶为 P(NaSS-co-MPTC) 体系, 正负离子投料比 $f=0.52$ (电荷平衡点), 不含化学交联剂。该图来自于参考文献^[32]。

Figure 7 Monomer concentration C_m dependence of the structural parameters of the partial chain between the quasi-permanent crosslinkers of PA gels in the as-prepared and equilibrated state. (a) Scaling exponent α , (b) Kuhn number N_k , (c) Kuhn length b_k . Reproduced from ref^[32].

3 PA 凝胶的增韧机理

在 PA 凝胶中,不仅存在分子内离子键,还存在分子间离子键。分子内离子键是指相同分子的不同链段结合形成离子键,分子间离子键是指不同分子间的链段相互结合形成的离子键。离子键不仅可以以单个离子对的形式存在,还可以以多个离子对的形式存在。由于 PA 凝胶中分子链是无规共聚形成的,所以这些离子对在相互作用强度上存在一个很宽的分布。在一定的观察时间内,这些离子键可以划分为两类:弱键和强键。弱键在观察时间内可以破坏和重组,其有以下两个作用:一是可以通过键的断裂来增加断裂抗性和增韧凝胶;二是可以通过键的重新形成来增加疲劳抗性和自修复能力。强键在观察时间内不发生破坏,类似于永久的交联点,来维持凝胶的形状。强键通常在缠结点附近形成,缠结点的存在起到稳固这部分离子键的效果。这与以前的物理凝胶存在本质不同,在以前的物理凝胶中,物理键只是用来作为弱键。根据这个图像,尽管 PA 凝胶和化学双网络水凝胶拓扑结构很不一样,但是他们具有类似的增韧机理:强键形成网络骨架来维持凝胶形状,弱键作为牺牲键来耗散能量并增韧凝胶^[29]。

PA 凝胶中离子键强度存在一个很宽的分布也被流变数据所证实。PA 凝胶在小应变时不同温度的动态粘弹谱很好地符合时温转化原理(time-temperature superposition, TTS)。时温转化得到的损耗因子曲线上存在一个很宽的粘弹损耗峰,表明 PA 凝胶在离子键强度上的确存在一个很宽的分布。根据流变数据,进一步可以得到离子键的表观活化能。表观活化能也存在一个很宽的分布,最小值在数十个热波动能大小,最大值接近于碳碳键断裂的能量。这样的结构保证凝胶在发生形变时,活化能低的弱键优先断裂来耗散能量,活化能高的强键来维持样品形状。图 9 给出 P(NaSS-co-MPTC)体系在拉伸-卸载循环测试过程中的力学曲线^[29]。该体系的单体总浓度 C_m 为 2.1 M,不含化学交联剂。样品在进行第一次拉伸-卸载过程中,可以观察到一个很大的力学回滞,表明在形变过程中有大量的弱键发生破坏来耗散

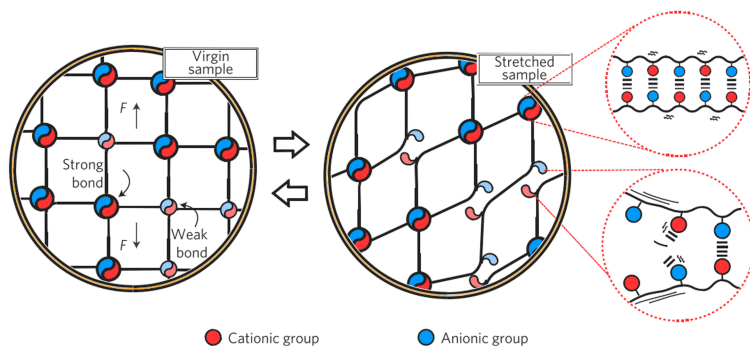


图 8 包含不同强度离子键的 PA 凝胶网络示意图。强的离子键作为交联点来维持凝胶的形状, 弱的离子键在变形过程中通过破坏和重组来耗散能量。该图来自于参考文献^[29]。

Figure 8 The illustration of polyampholyte network structure with different ionic bond strength. The strong bonds form the primary network, while the weak bonds form the sacrificial network that can rupture during deformation. Reproduced from ref^[29].

能量并增韧凝胶。此外, 在卸载结束时可以观察到样品有很大的残存应变。如果将样品放置一段时间, 残存应变会减少直至消失。图 9b 给出 PA 凝胶的残存应变和力学回滞比与卸载结束后等待时间的关系。力学回滞比定义为第二次拉伸卸载时的力学回滞面积和第一次时的比值。样品的残存应变随等待时间逐渐减小, 直到完全消失; 而力学回滞比随等待时间逐渐增大, 直到 100 %。这表明在等待一定的时间后, 不但样品的形状可以完全回复, 样品的力学性能也可以完全回复。这也证明了在拉伸过程中主要是弱的离子键发生破坏来耗散能量。在卸载后, 这些破坏的离子键可以重新形成。

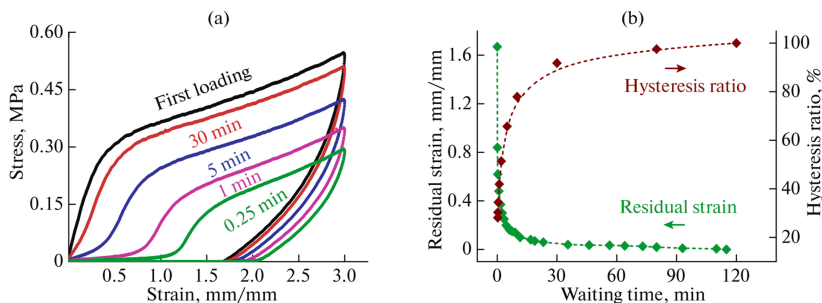


图 9 PA 凝胶的自恢复行为

该凝胶为 P(NaSS-co-MPTC) 体系, 正负离子投料比 $f=0.52$ (电荷平衡点), 单体总浓度 $C_m=2.1\text{M}$, 不含化学交联剂。

(a) 不同等待时间下的循环测试。(b) 残存应变和力学回滞比与等待时间的关系。该图来自于参考文献^[29,30]。

Figure 9 Self-recovery behavior of P(NaSS-co-MPTC) gel with $f=0.52$ and $C_m=2.1\text{M}$.

(a) The cyclic tensile test of hydrogel under various waiting time. (b) Waiting time dependence of residual strain and hysteresis ratio. Reproduced from ref^[29,30].

最近, 我们发现在 PA 凝胶的体系中存在多尺度结构, 其高强韧性可能是多尺度结构进行协同能量耗散的结果^[36]。原子力显微镜和小角 X 射线散射结果表明, PA 凝胶在微观尺度上由两个连续的网络组成, 其结构尺寸在 100nm 量级。其中一个网络模量较高, 另外一个网络模量较低。模量高的网络中高分子体积分数较高, 模量低的网络中高分子的体积分数较低。综合以上这些信息, 我们得出 PA 凝胶存在多尺度结构: 在单体尺度, 正负离子结合形成离子键; 在纳米尺度, 键合的分子链段组成模量高的区域和模量低的区域; 在微观尺度, 模量高的区域和模量低的区域组成双连续的网络结构; 在宏观尺度, 样品结构均匀分布。原位小角 X 射线散射结果表明, 在对 PA 凝胶施加拉伸时, 首先双网络结构的微观形变和样品的宏观形变基本一样 (仿射形变), 直到拉伸比在 5.0 左右。这样大的仿射形变在其它材料中很少被

报道。这一方面说明 PA 凝胶体系结构非常均匀,另一方面也说明体系存在应力集中减弱机制。在仿射形变过程中,双网络结构发生形变但不发生破坏,塌缩的分子链进行伸展,并伴随着离子键发生破坏来耗散能量。在仿射形变结束时,网络结构已经被高度拉伸和取向。进一步增加拉伸,模量高的网络结构中有些网链开始发生断裂。这时由于模量低的网络结构存在,应力可以从断裂的网链通过剪切传递到临近仍然完整的模量高的网链。在这个阶段,软的网络结构有两个作用:一是传递应力;二是降低应力集中,防止微裂纹迅速扩展而导致样品断裂。这时再进一步增加拉伸,软的网络结构开始发生破坏,并最终导致样品的宏观断裂。这样一个多尺度破坏的耦合过程导致了 PA 凝胶体系的多尺度能量耗散和高强韧性。

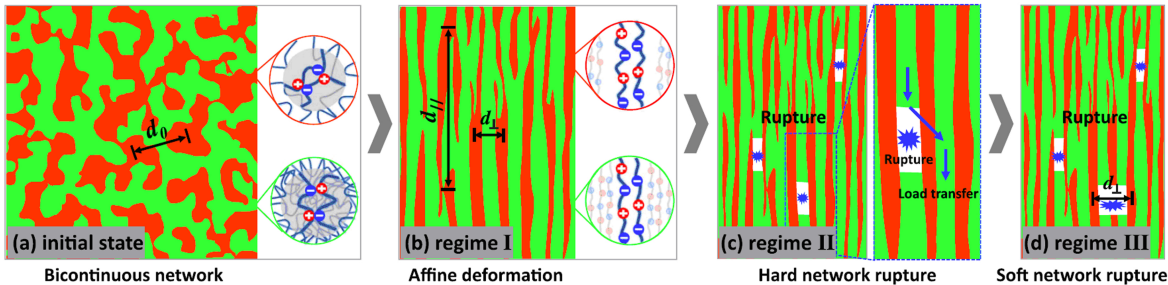


图 10 PA 凝胶体系在外场作用下的多尺度破坏过程。该图来自于参考文献^[36]。
Figure 10 the multi-step rupture process of PA hydrogels upon loading. Reproduced from ref^[36].

4 PA 凝胶的自修复行为

由于动态离子键的自修复特性,PA 凝胶具有自修复行为。如图 11 所示,将圆盘形 PA 凝胶从中间切开,然后将断面贴合让其进行自修复。修复一段时间后,样品仍然可以保持很高的力学强度^[29]。我们系统研究了修复时间、修复温度、交联剂浓度和单体组分对修复效率的影响^[37]。这里修复效率定义为修复后样品的断裂功(从施加形变开始到样品断裂所需要的功)与原始样品断裂功的比值。总的来说,样品的修复效率刚开始随修复时间的增加而增加,然后到达一定的平台值。在一定的温度范围内,修复时所处的温度越高,修复进行的越快,也就是达到平台所需要的时间越短。然而,最终达到的修复平台值的大小与温度无关。交联剂的添加会使样品的修复平台值降低。此外,P(NaSS-co-MPTC)体系的修复效率低于 P(NaSS-co-DMAEA-Q)体系。为了揭示 PA 凝胶修复效率的决定因素,我们用粘弹模型对不同 PA 凝胶的力学曲线进行拟合,并发现修复效率与 $G_v/(G_e+G_v)$ 存在很强的线性关联。我们先前的研究表明, G_v 表征体系中相对较弱的离子键,也就是在拉伸条件下可以破坏的离子键。 G_e 表征体系中可以作为交联点的组分,包括相对较强的离子键,不可解缠的缠结点,以及化学交联点^[32]。这表明 PA 凝胶的自修复主要是相对较弱的动态离子键的重新形成,所以修复的效率与这部分离子键所占的比例有关。

5 PA 凝胶的断裂行为

PA 凝胶作为一种潜在的理想结构性生物材料,理解其不同负载下的断裂机理不仅对指导其将来的应用至关重要,而且有助于设计新一代更强韧和可控的材料。我们研究了 P(NaSS-co-MPTC)体系在纯剪切模式下(pure shear)的裂纹扩展行为^[38]。该体系的单体总浓度 C_m 为 2.0 M,不含化学交联剂。研究表明带有预缺口的 PA 凝胶在拉伸时典型的裂纹扩展行为如下:首先在小应变下裂纹发生钝化;然后随着应变的增加,在钝化界面的中间出现三角形的裂纹,并且裂纹以稳定的速度进行扩展;最后是三角形裂纹的快速扩展。这是因为在施加应变时,首先在裂纹处会发生应力集中,使弱的离子键发生破坏和材料屈服,从而导致裂纹钝化。裂纹发生钝化后,裂纹尖端的分子链在拉伸方向(垂直于裂纹扩展方向)被

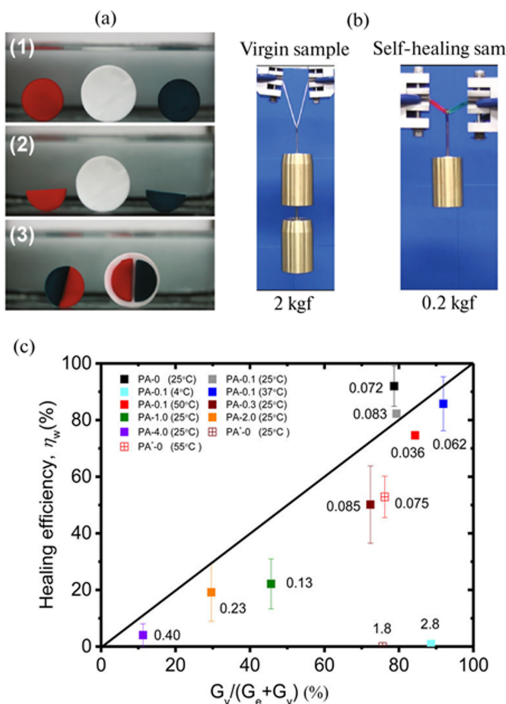


图 11 PA 凝胶体系的自修复行为

(a)将圆盘形 PA 凝胶切成两个半圆形然后贴合到一起的图片。(b)原始的 PA 凝胶和修复后的凝胶的力学性能。
(c)PA 凝胶修复效率随 $G_v/(G_e + G_v)$ 的变化。PA 表示 P(NaSS-co-DMAEA-Q)体系，PA* 表示 P(NaSS-co-MPTC)体系。连接号后边的数字表示体系的交联剂浓度。括号里的数字表示修复时的温度。
这些凝胶都处于电荷平衡点。该图来自于参考文献^[29,37]。

Figure 11 Self-healing behavior of PA hydrogel.

(a) Images of self-healing and adhesion behavior. (b) The demonstration of sample strength for virgin and self-healing samples. (c) Relationship between self-healing efficiency and $G_v/(G_e + G_v)$ for different PA hydrogels mended at different conditions. Reproduced from ref^[29,37].

高度拉伸取向。进一步施加拉伸,分子链开始发生应变硬化和断裂,并导致裂纹的扩展。对于线弹性材料,理论预测裂纹钝化发生在大应变,并且内聚应力大于 2 倍的弹性模量^[39]。对于粘弹性的 PA 凝胶,我们系统研究了其在不同拉伸速率、不同温度、不同盐溶液和不同水含量下的裂纹扩展行为,并绘制了 $\sigma_f/E - \epsilon_f$ 相图。这里 σ_f 和 ϵ_f 为在拉伸条件下的断裂应力和断裂应变, E 为杨氏模量。如图 12 所示,当 σ_f/E 在 2 左右或更大值时,可以观察到明显的裂纹钝化。当 σ_f/E 在 0.4 和 2 之间时,只观察到了微弱的裂纹钝化,尽管有些样品的断裂应变很大。这个结果似乎对水凝胶材料具有普适性,在其它两个凝胶体系,Alginate-PAAm 凝胶^[26]和 PDGI/PAAm 凝胶^[40]中,当 σ_f/E 大于 2 时也出现明显的裂纹钝化行为。因此是否发生裂纹钝化似乎只取决于 σ_f/E 的大小而非应变。在很宽的速率范围内,裂纹扩展的角度正比于 σ_f/E 。此外,在粘弹性区域内,断裂能 Γ 与弹性模量 E 存在指数关系: $\Gamma \sim E^{0.53}$ 。

蠕变实验也是研究材料断裂机理和预测材料寿命一种常用的方法。蠕变是指在恒定应力(通常是工程应力)下观察样品的应变演化行为。我们研究了 P(NaSS-co-MPTC)体系在不同应力下的蠕变行为^[41]。该体系的单体总浓度 C_m 为 2.3M。实验结果表明,在恒定应力下,PA 凝胶的应变随蠕变时间的增加而增加,并且蠕变时的应变速率 $\dot{\epsilon}$ 与时间 t 存在指数关系: $\dot{\epsilon} \sim t^\alpha$ 。 α 为负值,说明应变速率随时间逐渐减小。对于同一个样品体系, α 值不依赖于所施加的应力。然而蠕变时样品断裂所需要的时间随所施加应力的增加而呈指数降低,表明样品的断裂是一个热活化导致的离子键破坏过程。样品的断裂时间和

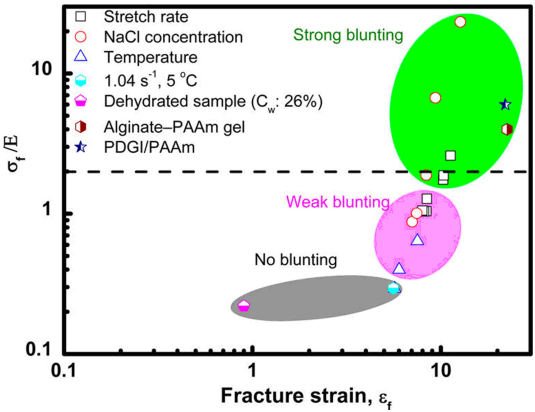


图 12 PA 凝胶体系的裂纹钝化行为的相图。该图来自于参考文献^[38]。

Figure 12 Correlation between the crack blunting behaviors and the tensile behaviors of the polyampholyte hydrogel measured at various conditions. Reproduced from ref^[38].

应力的关系可以用 Eyring 理论^[42]进行拟合,进而可以得到体系的特征时间和特征尺寸。对于该体系,模型拟合得到的特征时间在 10^5 秒量级,特征尺寸在 3nm 左右。这一特征时间和尺寸可能与前面提到的强的离子键有关。化学交联剂的添加可以显著抑制蠕变的进行。例如在 0.4MPa 应力下,不加交联剂的凝胶蠕变时的应变随时间逐渐增加并最终断裂。而添加了 0.1mol% 的化学交联剂后,凝胶蠕变到一定程度后,应变不再随时间增加。

最近,我们发现可以通过 PA 凝胶小应变的流变行为来预测其大应变的破坏行为^[43]。我们设计了三个系列实验:流变测试表征小应变行为,循环测试表征大应变行为和撕裂测试(tearing test)表征断裂行为。实验体系为 P(NaSS-co-MPTC)凝胶,单体总浓度 C_m 为 2.1M,不含化学交联剂。PA 凝胶在不同温度下的流变频率谱可以通过室温转化原理进行很好的平移,并且水平方向的平移因子 α_T 符合 Williams-Landel-Ferry(WLF)方程。这一方面说明 PA 凝胶遵从热流变简单行为,另一方面说明无论是强的离子键还是弱的离子键都具有相同的温度依赖性。通过流变得到的水平方向的平移因子 α_T 和垂直方向的平移因子 b_T 可以将循环测试得到的不同温度下力学回滞面积(U_{hys})—应变速率($\dot{\epsilon}$)曲线平移到同一条曲线上: $U_{hys} \sim \dot{\epsilon}^{0.31}$ 。同样地,我们发现,通过 α_T 和 b_T 还可以将由撕裂测试得到的不同温度下的断裂能(Γ)—裂纹扩展速率(V_c)曲线平移到同一条曲线上: $\Gamma \sim V_c^\alpha, \alpha = 0.21$ 。根据 Persson 粘弹性理论^[44,45],体系的 α 值和松弛模量谱的指数 κ 存在如下关系: $\alpha = \kappa / (\kappa + 1)$ 。根据这个公式可以计算出 κ 值为 0.26。通过流变松弛模量谱 $G(t) \sim t^{-\kappa}$,我们可以从实验上得到 κ 值为 0.26。理论预测和实验结果完全吻合,说明在 PA 凝胶中裂纹扩展时的能量耗散主要由粘弹能量耗散主导,并且可以通过小应变的流变行为来预测大应变的破坏行为。

6 PA 凝胶的初步应用

PA 凝胶优异的机械性能、高的粘弹性和强的自修复能力,使其在作为结构生物材料方面具有广阔的应用前景。此外,由于含有正负离子,PA 凝胶和其它界面容易形成相互作用力,因此不仅和生物组织有很好的黏附作用,还可以作为基体与其它材料复合形成高强韧材料。下面我们简单介绍 PA 凝胶在一些领域的初步应用。

6.1 生物组织工程

PA 凝胶具有很好的生物相容性和防污染性质。细胞毒性实验表明,PA 凝胶在不同的浓度和不同的组分下都对所研究的细胞无毒性^[29]。另外,与两性离子高分子相似,PA 凝胶还具有很好的抗污染性质。最近,爱达荷大学的 Bernards 教授在一篇综述中对 PA 凝胶在生物组织工程的应用做了详细介

绍^[46], 这里我们对这个方面不再赘述。

6.2 黏附

水凝胶材料通常对生体组织的粘附性非常差, 这也是限制其作为结构生物材料的一个重要原因。与生体组织进行黏附并不容易。这是因为生体组织的表面非常复杂, 不但有正负离子, 还有极性和非极性基团。一般的凝胶很难与生体组织方面形成强的相互作用。然而, PA 凝胶由于同时具有正负离子, 并且离子键的交换时间较短, 可以和生体组织表面的正负离子形成离子键, 从而形成较强的黏附作用。我们测试了 P(NaSS-co-DMAEA-Q) 体系与负离子凝胶、正离子凝胶和生体组织之间的黏附, 发现即使在水环境下, 凝胶与所有测试的这些材料都有很好的黏附作用^[47]。这得益于 PA 凝胶同时具有正负离子, 可根据所黏附表面的不同电荷类型进行调整来形成对应的离子键。最近, 基于图案化的 PA 凝胶, 我们又实现了在水下的快速、可逆和强黏附^[48]。快速黏附的关键是解决两个黏附表面的排水问题, 因为水凝胶的表面容易形成一层水膜, 阻碍两个表面形成离子键。受自然界启发, 我们在凝胶表面设计了六边形突起, 相邻的六边形突起之间存在凹槽。凹槽可以作为两个黏附表面接触时的排水通道, 促进其快速接触。通过这种结构设计, 只需要施加很小的应力, 就可以实现凝胶表面与其它表面在水下快速黏附。目前, 黏附强度和剥离能可以高达 25kPa 和 50J/m²。同时, 这种快速黏附在多种材料均得以实现, 并且具有可逆性。

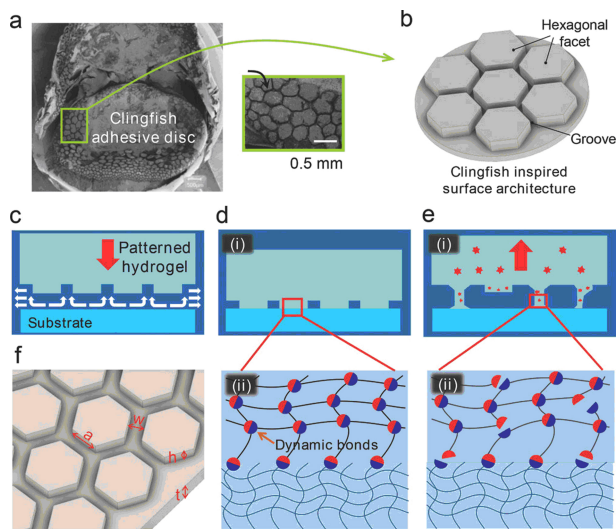


图 13 实现 PA 凝胶在水下快速黏附的结构示意图

受自然界喉盘鱼吸盘结构(a)的启发在凝胶表面设计的由凹槽隔开的六边形结构(b)。凝胶表面的六边形突起的动态键与基质黏附。在拉伸过程中, 凝胶本体离子键破坏来裂耗散能量, 延缓了界面处的脱粘(c-e)。另外, 独立的六边形结构可以防止裂纹在整个界面的连续扩展, 也增加了粘附强度和剥离能(f)。该图来自于参考文献^[48]。

Figure 13 Schematic illustration of the multiscale design of tough hydrogels with fast, strong, and reversible underwater adhesion. (a) Inspired from the geometry of the adhesive discs of clingfish. (b) A tough hydrogel with hexagonal facets separated by grooves and dynamic bonds was surface engineered. (c-e) During stretching, the rupture of bulk dynamic bonds dissipates energy, which delays the debonding at the interface. (f) Moreover, the independent hexagonal facets prevent continuous crack propagation throughout the interface thus also enhancing the adhesion strength and debonding energy. Reproduced from ref^[48].

6.3 复合材料

通常来说, 强度高的材料一般韧性不好, 韧性好的材料一般强度不高。合成强度高, 同时韧性好的材料极其困难。最近, 我们将 P(NaSS-co-DMAEA-Q) 体系作为能量耗散基体与高强度但柔软的玻璃纤维进行复合, 得到强度高、韧性好, 并且还柔软的复合材料^[49,50]。该复合材料的韧性远远高于单独的玻璃纤

维和 P(NaSS-co-DMAEA-Q)凝胶,甚至比金属碳钢还要高,这表明其韧性是来自于两种材料的协同效应。达到这种协同效应有两个关键要素:一是凝胶基体可以耗散能量;二是凝胶和玻璃纤维可以形成特殊的界面相互作用。在水中玻璃纤维表面带负电。如前面所述,PA 凝胶可以通过自调整和带电荷的表面形成强的相互作用。此外,不同于一般的凝胶在透析过程中发生溶胀,PA 凝胶在透析过程中会发生收缩,这也助于增强凝胶和玻璃纤维之间的界面相互作用。为了研究 PA 凝胶基体对协同效应的贡献,在实验中我们固定玻璃纤维的类型和几何形状,只改变 PA 凝胶基体的韧性。我们采用了两种方法来改变 PA 凝胶基体的韧性:一是改变拉伸速率,由于 PA 凝胶具有强的粘弹性,其韧性依赖于拉伸速率;二是通过使用盐溶液,盐溶液可以减弱离子键强度,从而降低其韧性。实验结果表明,对于在撕裂破坏过程中纤维被抽出的这种情况,复合材料的韧性(断裂能) Γ_c 与凝胶基体的韧性(断裂能) Γ_m 存在如下关系: $\Gamma_c = 220\Gamma_m^{0.64}$ 。此外,我们还测试了其它凝胶体系和弹性体,发现对于纤维抽出这种破坏机理,复合材料的韧性和基体的韧性的关系都满足上述方程。这说明基体的能量耗散对复合材料的高强韧性至关重要。

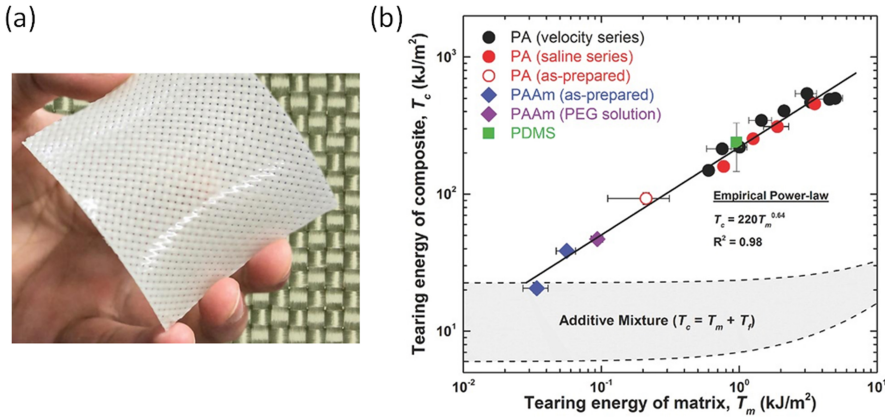


图 14 (a)PA 凝胶和玻璃纤维复合材料的光学图片。(b)复合材料的断裂能 Γ_c 与基体材料的断裂能 Γ_m 之间的关系。该体系为 P(NaSS-co-DMAEA-Q)体系,正负离子投料比 $f = 0.52$ (电荷平衡点),单体总浓度 $C_m = 2.5\text{M}$,化学交联剂浓度 $C_{MBAA} = 0.1\text{mol}\%$ 。为了改变 PA 凝胶基体韧性,我们改变了拉伸速率,将材料置于盐溶液和直接使用前驱体凝胶作为基体。此外,我们还将 PAAm 凝胶体系和 PDMS 弹性体作为基体来制作复合材料。对于 PAAm 体系,我们使用了前驱体凝胶,并通过聚氧化乙烯溶液改变其水含量来改变其韧性。该图来自于参考文献^[50]。

Figure 14 (a) Photograph of the soft matrix-glass fiber composite. (b) Tearing energy of the soft matrix-glass fiber composite materials, Γ_c , as a function of the tearing energy of the soft matrices, Γ_m . In this scaling plot, PA tough hydrogels at different conditions, polyacrylamide (PAAm) weak hydrogels at different conditions, and a commercially available polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer are utilized as soft matrices in the composites. Reproduced from ref^[50].

6.4 其它方面应用

PA 凝胶还可以作为形状记忆材料进行使用,这是因为在 PA 凝胶中动态离子键作为交联点可以锁住链构象^[29]。我们可以将前驱体凝胶做成任意想要的形状,然后在水中透析。透析过程中形成的离子键可以固定此形状。即使在外力作用下,凝胶形状发生改变,外力去除后,凝胶仍然能恢复到固定时的形状。此外,该形状可以通过将凝胶放在盐溶液中进行“擦除”。我们发现,在凝胶的软化温度以上和以下,该形状记忆效应都存在,说明 PA 凝胶的记忆效应是由溶剂诱导的。最近,华南理工大学的童真教授将甲基丙烯酸单体引入到 PA 凝胶中,发现其在酸碱溶液中也具有形状记忆效应^[51]。PA 凝胶还可以作为低温导电材料在电化学储能方面有潜在的应用。最近,阿尔伯塔大学的 Chung 教授证明,即使在零下 30 度,PA 凝胶仍然具有很好的导电能力^[52,53]。这是因为即使在低温下,PA 凝胶仍然存在非冻结水,可以形成离子通道进行导电。

7 总结和展望

PA 凝胶由于具有优异的机械性能、自修复性能、形状记忆功能、生物相容性和抗污染性等优点,在结构生物材料等诸多方面都有广阔的应用前景。对 PA 凝胶体系结构和性能的深刻理解不但有助于指导其将来的应用,而且对设计新型的结构和性能可控的高强韧材料至关重要。目前虽然我们已经初步研究了 PA 凝胶链结构、增韧机理、自修复机理和断裂行为,但对其理解远远没有达到令人满意的地步。下面我们对 PA 凝胶一些仍未清楚的问题进行简单总结,有些或许可以作为将来的研究方向。

7.1 PA 凝胶的结构

PA 凝胶存在多尺度结构,在单体尺度形成离子键,在纳米尺度形成高模量和低模量区域,在微观尺度高模量和低模量区域形成双连续网络结构。结合原子力显微镜和小角 X 射线散射,我们知道微观双网络结构的周期尺寸在 100nm 量级。然而,高模量网络和低模量网络除了高分子密度区别之外,还有什么区别? 它们的缠结密度和离子键密度是否一样? 它们的粘弹性行为有无区别? 微观双网络结构是什么时候形成的? 是怎样形成的? 这些结构是动力学冻结的瞬态结构,还是热力学稳定的结构? 是什么决定了这些结构的尺度? 目前这些问题仍不清楚,回答这些问题可能需要实验和理论的结合。

7.2 PA 凝胶的结构和性能的关联

材料的性能取决于结构。PA 凝胶中的多尺度结构在形变过程中对力学性能是怎么贡献的? 是简单的加和效应,还是多尺度结构之间具有协同效应? 最近我们通过小角 X 射线散射原位研究了微观双连续网络结构对力学性能的贡献,提出模量低的网络在模量高的网络破坏时可能起到减小应力集中和传递应力的作用。这给我们一个启发,是否可以结合多尺度的研究手段来阐明各个尺度结构的作用。比如说通过分子荧光或小角中子散射来研究链尺寸结构的变化,通过小角 X 射线散射来研究微观网络结构尺寸的结构变化,通过粒子示踪技术来研究材料宏观结构变化。此外,通过巧妙的实验设计解耦和这些结构的作用也是解决这一问题的有效途径。

7.3 PA 凝胶的力学理论模型

目前针对含有动态键的凝胶体系,已经发展了一些力学理论模型^[54,55]。然而这些理论模型往往只考虑了动态键的破坏和重组,以及应力或应变对这些动态键破坏或重组时间的改变。对于 PA 凝胶体系,以及其它含有动态物理键的凝胶体系,都可能存在多尺度结构。这类体系在发生形变时,除了动态键的破坏和重组,还存在其它尺度结构的变形和破坏,并且不同结构尺度的变形和破坏可能是一个耦合过程。如何构建含有多尺度结构的力学理论模型是准确描述和预测这些体系力学行为的关键。

7.4 PA 凝胶的破坏机理

我们的研究表明,PA 凝胶中体能耗散(Bulk energy dissipation)对其韧性起到重要作用。然而,这些研究只处于初步阶段。结合多尺度研究手段,系统研究其不同形变模式下(如蠕变、应力松弛、疲劳等)各个尺度结构变化和破坏规律,对理解其破坏行为和揭示其破坏机理至关重要。

致谢:本研究受到日本振兴学会(JSPS KAKENHI,项目号:JP17H06144)和日本内阁府的革新的研究开发推进项目(ImPACT Program of Council for Science, Technology and Innovation)资助。北海道大学化学反应创成研究基地(ICReDD)是由日本文部科学省国际研究基地(WPI)支持建立。

参考文献:

- [1] Costa A M S, Mano J F. Eur Polym J, 2015, 72: 344~364.
- [2] Vermonden T, Klumperman B. Eur Polym J, 2015, 72: 341~343.
- [3] Ullah F, Othman M B H, Javed F, Ahmad Z, Akil H M. Mater Sci Eng C, 2015, 57: 414~433.
- [4] Burattini S, Greenland B W, Chappell D, Colquhoun H M, Hayes W. Chem Soc Rev, 2010, 39: 1973~1985.
- [5] Okumura Y, Ito K. Adv Mater, 2001, 13: 485~487.

- [6] Ito K. Polym J, 2007, 39: 489~499.
- [7] Sakai T, Matsunaga T, Yamamoto Y, Ito C, Yoshida R, Suzuki S, Sasaki N, Shibayama M, Chung U. Macromolecules, 2008, 41: 5379~5384.
- [8] Haraguchi K, Takehisa T. Adv Mater, 2002, 14: 1120~1124.
- [9] Haraguchi K, Li H. Macromolecule, 2006, 39: 1898~1905.
- [10] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, Osada Y. Adv Mater, 2003, 15: 1155~1158.
- [11] Gong J P. Soft Matter, 2010, 6: 2583.
- [12] Gong J P. Science, 2014, 344: 161~162.
- [13] Itagaki H, Kurokawa T, Furukawa H, Nakajima T, Katsumoto Y, Gong J P. Macromolecules, 2010, 43: 9495~9500.
- [14] Haque M A, Kurokawa T, Gong J P. Polymer, 2012, 53: 1805~1822.
- [15] Webber R E, Creton C, Brown H R, Gong J P. Macromolecules, 2007, 40: 2919~2927.
- [16] Brown H R. Macromolecules, 2007, 40: 3815~3818.
- [17] Tanaka Y, Kawauchi Y, Kurokawa T, Furukawa H, Okajima T, Gong J P. Macromol Rapid Commun, 2008, 29: 1514~1520.
- [18] Liang S, Wu Z L, Hu J, Kurokawa T, Yu Q M, Gong J P. Macromolecules, 2011, 44: 3016~3020.
- [19] Ahmed S, Nakajima T, Kurokawa T, Anamul Haque M, Gong J P. Polymer, 2014, 55: 914~923.
- [20] Matsuda T, Nakajima T, Fukuda Y, Hong W, Sakai T, Kurokawa T, Chung U, Gong J P. Macromolecules, 2016, 49: 1865~1872.
- [21] Liang S, Yu Q M, Yin H, Wu Z L, Kurokawa T, Gong J P. Chem Commun, 2009, 48: 7518.
- [22] Hu J, Hiwatashi K, Kurokawa T, Liang S M, Wu Z L, Gong J P. Macromolecules, 2011, 44: 7775~7781.
- [23] Yin H, Akasaki T, Sun T L, Nakajima T, Kurokawa T, Nonoyama T, Taira T, Saruwatari Y, Gong J P. J Mater Chem B, 2013, 1: 3685~3693.
- [24] Ducrot E, Chen Y, Bulters M, Sijbesma R P, Creton C. Science, 2014, 344: 186~189.
- [25] Creton C. Macromolecules, 2017, 50: 8297~8316.
- [26] 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: 133~136.
- [27] Zhang H J, Sun T L, Zhang A K, Ikura Y, Nakajima T, Nonoyama T, Kurokawa T, Ito O, Ishitobi H, Gong J P. Adv Mater, 2016: 4884~4890.
- [28] Ye Y N, Frauenlob M, Wang L, Tsuda M, Sun T L, Cui K, Takahashi R, Zhang H J, Nakajima T, Nonoyama T, Kurokawa T, Tanaka S, Gong J P. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1801489.
- [29] Sun T L, Kurokawa T, Kuroda S, Ihsan A Bin, Akasaki T, Sato K, Nakajima T, Gong J P, Haque M A, Nakajima T, Gong J P, Haque M A. Nat Mater, 2013, 12: 932~937.
- [30] Sun T L, Cui K, Gong J P. Polym Sci Ser C, 2017, 59: 11~17.
- [31] Ihsan A Bin, Sun T L, Kuroda S, Haque M A, Kurokawa T, Nakajima T, Gong J P. J Mater Chem B, 2013, 1: 4555.
- [32] Sun T L, Luo F, Kurokawa T, Karobi S N, Nakajima T, Gong J P. Soft Matter, 2015, 11: 9355~9366.
- [33] Cui K, Sun T L, Kurokawa T, Nakajima T, Nonoyama T, Chen L, Gong J P. Soft Matter, 2016, 12: 8833~8840.
- [34] Deplace F, Rabjohns M, Yamaguchi T, Foster A, Carelli C, Lei C H, Ouzineb K, Keddie J, Lovell P, Creton C. Soft Matter, 2009, 5: 1440~1447.
- [35] Rubinstein M, Colby R H. Polymer Physics, OUP Oxford, 2003.
- [36] Cui K, Sun T L, Liang X, Nakajima K, Ye Y N, Chen L, Kurokawa T, Gong J P. Phys Rev Lett, 2018, 121: 185501.
- [37] Ihsan A Bin, Sun T L, Kurokawa T, Karobi S N, Nakajima T, Nonoyama T, Roy C K, Luo F, Gong J P. Macromolecules, 2016, 49: 4245~4252.
- [38] Luo F, Sun T L, Nakajima T, Kurokawa T, Zhao Y, Ihsan A Bin, Guo H L, Li X F, Gong J P. Macromolecules, 2014, 47: 60376046.
- [39] Mechanics A, Company T D. Proc R Soc Lond A, 2003, 459: 1489~1516.
- [40] Haque M A, Kurokawa T, Kamita G, Gong J P. Macromolecules, 2011, 44: 8916~8924.
- [41] Karobi S N, Sun T L, Kurokawa T, Luo F, Nakajima T, Nonoyama T, Gong J P. Macromolecules, 2016, 49: 5630~5636.
- [42] Vanel L, Ciliberto S, Cortet P P, Santucci S. J Phys D Appl Phys, 2009, 42: 214007.
- [43] Sun T L, Luo F, Hong W, Cui K, Huang Y, Zhang H J, King D R, Kurokawa T, Nakajima T, Gong J P. Macromolecules, 2017, 50: 2923~2931.
- [44] Persson B N J, Brener E A. Phys Rev E, 2005, 71: 1~8.
- [45] Persson B N J, Albohr O, Heinrich J, Ueba H. J Phys Condens Matter, 2005, 17: 1071~1142.

- [46] Haag S L, Bernards M T. Gels, 2017, 3: 41.
- [47] Roy C K, Guo H L, Sun T L, Ihsan A B, Kurokawa T, Takahata M, Nonoyama T, Nakajima T, Gong J P. Adv Mater, 2015, 27: 7344~7348.
- [48] Rao P, Sun T L, Chen L, Takahashi R, Shinohara G, Guo H, King D R, Kurokawa T, Gong J P. Adv Mater, 2018, 30: 1~8.
- [49] King D R, Sun T L, Huang Y, Kurokawa T, Nonoyama T, Crosby A J, Gong J P. Mater Horiz, 2015, 2: 584~591.
- [50] Huang Y, King D R, Sun T L, Nonoyama T, Kurokawa T, Nakajima T, Gong J P. Adv Funct Mater, 2017, 27: 1~10.
- [51] Zhang Y, Liao J, Wang T, Sun W, Tong Z. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1~9.
- [52] Li X, Liu L, Wang X, Ok Y S, Elliott J A W, Chang S X, Chung H J. Sci Rep, 2017, 7: 1~11.
- [53] Li X, Charaya H, Bernard G M, Elliott J A W, Michaelis V K, Lee B, Chung H J. Macromolecules, 2018, 51: 2723~2731.
- [54] Long R, Mayumi K, Creton C, Narita T, Hui C Y. Macromolecules, 2014, 47: 7243~7250.
- [55] Guo J, Long R, Mayumi K, Hui C Y. Macromolecules, 2016, 49: 3497~3507.

Tough and Self-healing Supramolecular Hydrogels Composed of Polyampholytes

CUI Kunpeng¹, SUN Tao Lin^{1,2,3}, GONG Jian Ping^{1,2,4*}

(1. Faculty of Advanced Life Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan;

2. Soft Matter GI-CoRE, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan;

3. South China Advanced Institute for Soft Matter Science and Technology, South China

University of Technology, Guangzhou 510640, China; 4. Institute for Chemical Reaction

Design and Discovery (WPI-ICReDD), Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan)

Abstract: Polyampholyte hydrogels have attracted great attention due to their excellent performance. This new type of hydrogels not only show high strength and toughness, but also show fatigue resistance and self-healing, along with biocompatibility. Thus, those hydrogels have great potential as structural biomaterials, such as cartilage and tendon. In this review paper, we firstly describe the factors that influence the performance of PA hydrogels, including the charge ratio of cationic monomer and anionic monomer, the monomer concentration and the crosslinker concentration. Then we discuss the chain structure, toughening mechanism, self-healing mechanism, fracture behavior, and some applications of PA hydrogels. Finally, we summarize some open questions on PA hydrogels that may provide opportunities.

Key words: Polyampholyte hydrogels; Tough; Self-healing; Structural biomaterials; Fracture mechanism