

自愈性聚合物水凝胶的最新研究进展

董 鹏^{1,2}, 许 芳^{1,2}, 崔 崑^{2*}, 姜 涛^{1*}

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 中国科学院有机功能分子及自组装化学重点实验室, 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要: 主要阐述自愈性聚合物水凝胶的最新研究进展, 针对自愈性聚合物水凝胶的愈合机理、不同类型聚合物对水凝胶的自愈性贡献、水凝胶的愈合程度及其验证方法等方面进行了分析和对比。总体而言, 无论是在自愈性聚合物的分子设计, 还是在其水凝胶的愈合机理研究方面, 都取得了重要进展。然而, 聚合物水凝胶的自愈合能力还有待进一步提高。新型聚合物设计、水凝胶制备方法的改进和自愈合效率的提高都会对自愈性聚合物水凝胶的进一步应用产生重要影响。

关键词: 聚合物; 自愈性; 水凝胶; 合成

引言

随着人们对环境保护、能源再生和循环利用等领域的高度重视, 刺激响应性和免修复的自愈性材料越来越引起人们的广泛关注。研究和开发具有可调节、自修复性的材料, 并将其应用到生物医用材料、建筑材料、抗菌防污材料等众多领域已经成为一种新的趋势^[1~8]。

水凝胶作为软材料的一种, 可以在各种外部条件(热、酸/碱、光照、氧化/还原等)^[9~12]的刺激下, 发生溶胶-凝胶相转变。水凝胶是具有三维亲水性网络结构的材料, 可以吸收大量的水而体积膨胀, 但不溶于水。由于它们独特的结构, 被广泛用于医疗、制药和化工等许多领域^[13]。水凝胶的保水能力来源于材料中的水溶性基团, 例如, $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONH}-$ 和 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。由于水和水凝胶网络的亲水性, 水可能以键合水、束缚水和自由水等形式存在于三维网络之中而失去流动性, 因此水凝胶能够保持一定的形状。

自愈性水凝胶, 作为水凝胶的一种, 拥有自动修复破坏损伤的能力, 可以帮助延长材料寿命。

近年来, 国内外科研工作者从多种视角对自愈性水凝胶的研究工作进行总结和评述。例如, 叶碧华等^[14]对基于动态建构化学合成的自愈合水凝胶及其在生物医学领域的应用进展进行了评述; 龚征宇等^[15]对基于非共价键本征型自愈合材料在材料愈合结束后的机械性能方面进行了详细评述; Wojtecki等^[16]对基于动态键(包括共价键和非共价键)的大分子聚合物在分子水平上应对外界刺激达到材料愈合的目的进行分析, 并将其在不同聚合物材料中的应用进行示例; Yang等^[17]针对聚合物材料断裂后的愈合过程, 分别从化学和物理角度进行分析, 并详细介绍多种不同促进材料愈合的方法。本文主要针对近五年来自愈性聚合物水凝胶的最新研究进展, 从其愈合方法、制备方法、不同类型聚合物对水凝胶的自愈性贡献、水凝胶的愈合程度及其验证方法等方面进行分析和评述。

1 超分子作用自愈水凝胶

通过超分子作用, 即在凝胶材料内部存在氢键、疏水作用、静电作用等非共价键, 这些非共价键充当

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.01.005

收稿: 2016-06-06; 修回: 2016-09-29;

基金项目: 上海市自然科学基金(14ZR1448700);

作者简介: 董鹏(1991—), 男, 硕士研究生。E-mail 15216862140@139.com;

* 通讯联系人: 崔崑, E-mail cuikun@sioc.ac.cn; 姜涛, E-mail jiangtao@tust.edu.cn.

交联点,通过它们的破坏和再形成实现自愈合的功能。

1.1 基于氢键作用愈合

共混法是制备水凝胶的一种常用方法。Spoljaric 等^[18]采用物理共混法将纳米纤维素与聚乙烯醇和硼砂混合,制备水凝胶,其混合机理如图 1 所示。所制备的水凝胶具有较好的机械强度、优良的弹性、良好的延展性以及尺寸和结构的稳定性。纳米纤维素作为水凝胶结构成分,不需要符合混合材料的性质及结构的完整性。而且在不需要外界的刺激条件下,由于氢键断裂而被破碎成多片的水凝胶还可以重新形成氢键而实现自愈合修复成一片水凝胶,表现出非常好的自愈性。作者课题组还分别实验了水凝胶中聚乙烯醇、硼砂的比例和纳米纤维素浓度对水凝胶的物理压缩性、组成结构、表面形态及膨胀程度的影响。

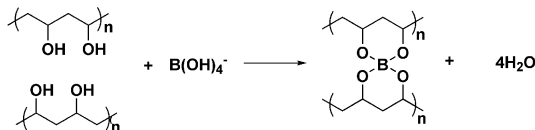


图 1 聚乙烯醇硼酸交联反应机理

Figure 1 Crosslinking reaction between PVA and borate ions

Zheng 等^[19]采用微凝胶作为大分子交联剂制备出微凝胶加固的复合材料水凝胶(MC gels),而且所制备的水凝胶与硼凝胶相比,拥有 pH 响应性和自愈合特性,水凝胶的自愈合特性是由于,制备过程中添加的瓜尔胶与硼之间在水解的条件下形成氢键,使得因外力作用而破碎的水凝胶达到愈合的目的。不仅如此,水凝胶还表现出了良好的粘性、粘弹性和耐温性。它的忍耐温度可达到 140℃,是硼凝胶的两倍。pH 的大小可以改变 MC gels 的机械强度和粘弹性。课题组通过扫描电镜观察到微凝胶作为交联剂,并且每一个交联剂上都连结了多个聚合物链。这些结果都表明,微凝胶的引入可以增强水凝胶的机械性能。

Li 等^[20]制备了拥有形状记忆和自愈合能力的化学交联水凝胶。将化学交联聚合物和物理交联聚合物互穿到一起,形成化学/物理双网络结构的水凝胶。其中,水凝胶的自愈合性能来自于聚合物之间的氢键作用,形状记忆能力来自于物理交联聚合物组装成水凝胶后,在外界的应变力的作用下,可以产生稳定的形变,当除去外界的应变力,加热该水凝胶,它会释放出应变力的能量。该课题组研究了化学交联的聚乙二醇和物理交联的聚乙烯醇组装成的水凝胶经历冷冻和解冻之后,水凝胶从结晶到融化,表现出形状记忆和自愈合能力,并针对其中的氢键浓度的大小和聚合物链的流动性对愈合过程的影响进行考察,随着聚乙二醇含量的增加,氢键浓度降低,愈合效率降低,同样,聚乙二醇含量升高,羟基浓度降低,链的流动性受到限制,制约其愈合性。

Shi 等^[21]用酯化反应的方式将 3,4-二羟基苯丙氨酸(DOPA)与改性聚乙烯醇(PVA)在 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 催化下进行酯化,反应温度控制在 80℃,反应 24h。酯化产物为大分子聚合物,在常温情况下,溶解在不同 pH 的缓冲溶液中,即可制备出 PVA-DOPA 水凝胶。课题组同时进行了 PVA-DOPA 水凝胶自愈性测试,将其切分成两块,将两块水凝胶的切面连到一起,可以快速愈合到一块,并且愈合后的水凝胶没有明显的界线,深入分析愈合的来源,由可逆的氢键断裂与重构而实现水凝胶愈合。在不同 pH 值的环境下,水凝胶的自愈合能力不同,在 pH=12 时,水凝胶的愈合效率能达到 92%。

1.2 基于离子相互作用

在聚合物中,离子的相互作用主要表现为离聚体的形成,以及所选定聚合物表现出的自愈属性。Wei 等^[22]开发了一种简易的制备混合发光水凝胶的方法,将自组装的三嵌段共聚物与多金属氧酸盐 $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}$ (EuW_{10}) 一同放入水溶液中,利用静电相互作用合成水凝胶。图 2 为三嵌段聚合物反应机理。所制备的水凝胶有较高的机械强度,而且其强度可以随着共聚物的组成、浓度和离子强度的变化而变化。课题组试验了将柱状水凝胶切成三段,在简易连接断面时,水凝胶即可愈合为初始的柱状,验证了其自愈合性能,并分析其自愈性来源于胶束中阴阳离子间相互作用,重新构建聚合物交联网络。水凝胶

的发光特性来源于 EuW_{10} 晶体, 而且 EuW_{10} 晶体可以在水凝胶中长期稳定存在。

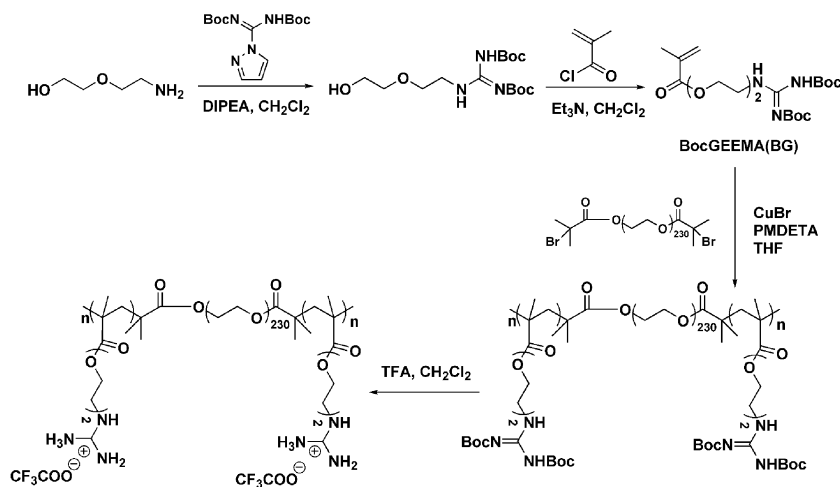


图 2 ABA 型三嵌段共聚物合成方法

Figure 2 Synthetic route to ABA triblock copolymers

Zheng 等^[23]应用离子相互作用使制备的水凝胶拥有良好的自愈性和稳定的机械性能。课题组将改性聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯接枝到 Si 纳米颗粒表面, 再与聚甲基丙烯酸相互作用, 形成水凝胶聚合物网络。因外力破坏水凝胶结构后, 愈合发生, 即接枝在 Si 上的聚合物铵阳离子与聚丙烯酸阴离子之间发生相互作用。为检验愈合性, 采用流变测试和拉伸弹性测试的方法, 在无需外界刺激的情况下, 其愈合效果可达到最佳。同时, 考虑到聚合物中含有 Si 可能影响聚合物机械性能, 因此对水凝胶的伸长弹性也进行了测试, 结果得到其伸长极限可达原来长度的 15 倍。

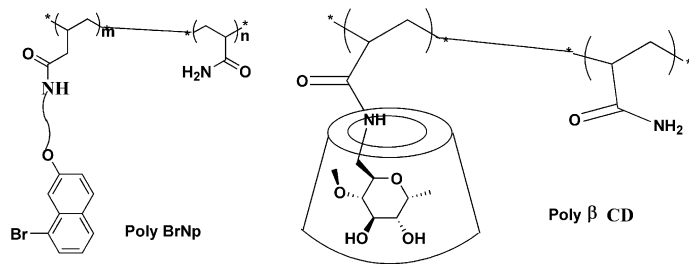
Luo 等^[24]研究了含有可逆离子键的聚离子复合物水凝胶。这种水凝胶拥有优良的自愈合性能和韧性; 并且由于其聚合物的结构特性, 可以对其进行再加工, 生产出薄膜、片状、纤维状、囊状等不同形状的水凝胶。课题组深入分析了聚离子复合物水凝胶溶液的制备方法, 通过将聚离子复合物水凝胶重新溶解到 NaCl 浓溶液后, 在室温下水中透析, 即可得到所需水凝胶, 而且所制备的水凝胶与初始的水凝胶相比, 表现出更优异的机械性能。其中, 聚离子复合物^[25]是由阴离子单体和阳离子单体采用一步自由基合成的方法制备。由对苯乙烯磺酸钠 (NaSS) 与氯化 3-(甲基丙烯酰胺) 丙基三甲基铵 (MPTC) 两种单体简单混合, 并控制单体浓度 2.0 mol/L, 两单体按 1.05:0.95 的摩尔比添加, 在紫外光引发剂和 0.5 mol/L NaCl 溶液中反应。整个反应过程在氩气保护情况下, 紫外线辐射 8h, 聚合完成后在水中浸泡一周, 最终得到水凝胶。

1.3 基于主-客体包合作用

主-客体相互作用指的是结构不同但尺寸相互匹配的大分子单体之间存在的氢键、 π - π 键、范德华力以及疏水作用。环糊精 (CD) 是人类最早认识的对有机分子具有包合作用的主体, 它可以和很多种客体物质形成包合化合物。环糊精与其它聚合物的包合化合物的研究引起广泛的兴趣。

Chen 等^[26,27]研究了具有快速自愈合性能的混合超分子水凝胶, 其结构是由 β 环糊精聚合物和 α -溴萘聚合物组装而成, 两种聚合物结构如图 3 所示, 在不添加任何胶凝剂的条件下, 所制备的水凝胶可以在空气中快速自愈合, 一般愈合过程只需要 1min。进一步研究发现, 这种结构的水凝胶在室温下可发射磷光, 而且在水凝胶溶液中引入偶氮苯基团, 随着激发光紫外光线波长的改变, 水凝胶发射室温磷光的强度也会随之改变。随后, 研究者利用掺杂金纳米颗粒改性的 β -硫代环糊精制备水凝胶, 这种水凝胶不仅具有相当快速的自愈合能力, 并且由于其结构刚性问题得到了改善, 使得水凝胶结构更稳定。

Nakahata 等^[28]报道了用聚丙烯酸改性环糊精聚合物与聚丙烯酸二茂铁组合, 制备超分子水凝胶。由于二茂铁及其衍生物的存在, 使得水凝胶表现出氧化-还原的响应特性。应用这一特性, 无论是在化学

图 3 β 环糊精聚合物和 α -溴萘聚合物Figure 3 Structures of host polymer poly- β -CD and guest polymers

氧化还原还是电化学氧化还原的条件下,均实现了水凝胶的溶胶-凝胶相转变。在氧化还原过程中,环糊精和二茂铁之间的解离和重聚,能够实现水凝胶的愈合。

光刺激引发主客体包合作用制备的水凝胶鲜有报道。Tamesue 等^[29]制备了一类光调节的超分子水凝胶,该水凝胶由环糊精凝胶多糖聚合物与偶氮苯改性的聚丙烯酸组成。光的微观调节发生在 α -环糊精和偶氮苯化合物之间,因为两种化合物的缔和常数很小,所以很难实现宏观上的表面形态的改变。在光照的条件下,由偶氮苯改性的聚丙烯酸提供一个长的主链,环糊精凝胶多糖聚合物作为侧链,与聚丙烯酸侧链以包合作用的形式连接。而且,不同波长的光刺激会影响水凝胶的表面形态。两种聚合物之间的连接与断开均可以用光照来控制,进而表现出自愈合性能。

1.4 基于疏水缔合作用

将疏水性相互作用和氢键两者结合,可以使高聚物缔合后的水凝胶更稳定。Melek 等^[30]以 N,N -二甲基丙烯酰胺(DMA)与疏水性单体甲基丙烯酸十八酯(C_{18})为原料,在十二烷基硫酸钠(SDS)和氯化钠的混合溶液中,制备了具有高弹性能的物理交联的自愈性水凝胶。水凝胶的高弹性来源于 C_{18} ,其断裂伸长弹性,可达到其初始长度的 43 倍。课题组用流变测试的方法对凝胶产物的自愈性性能进行了表征,凝胶断裂部分可在 20min 内自动进行愈合,恢复到最初的状态。Gulyuz 等^[31]也采用同样的 SDS 和 C_{18} 制备疏水性水凝胶,所制备凝胶的愈合性测试是通过对比含有表面活性剂凝胶和不含表面活性剂凝胶完成的,将所制备水凝胶在 23℃ 下进行愈合,结果表明表面活性剂的加入对凝胶愈合速率的加快有明显影响,同时,表面活性剂的添加对凝胶的机械性能也具备增强效果,比如吸水膨胀性能和韧性。

Si 等^[32]通过多巴胺与四乙氧基硅烷聚合反应制备硅凝胶,由于多数裸露基团为疏水性的甲基,因此凝胶涂层表面具有较强的疏水性。针对凝胶愈合性实验,课题组将涂有凝胶涂层的铜网在机械力的作用下,使其疏水性丧失;当使用一般常用有机溶剂浸泡后,其疏水性恢复,凝胶实现愈合。

1.5 基于金属配位键

包含金属的聚合物,由于金属在聚合物中心使得聚合物材料带有了极佳性能和刺激响应性。金属配位键不仅能够用于自愈合过程,而且还会影响溶胶-凝胶转化过程,由于金属配位键的动力学不稳定性,可断裂后重建,使含有金属配位键的水凝胶达到愈合的目的。Asoh 等^[33]以三联吡啶封端的三臂聚乙二醇(trisPEGtpy₄₅₀)和金属 Co^{2+} 为原料,制备自愈型水凝胶。聚合物的制备是将三臂聚乙二醇(trisPEG)和 KOH 溶解在无水二甲亚砜中,在氮气保护下,加热至 70℃,反应 2h,反应完后,加入氯化三联吡啶(Cltpy),同样的温度下,持续反应 48h,反应产生聚合物(trisPEGtpy₄₅₀)在溶液中沉淀出来。制备水凝胶时,将 trisPEGtpy₄₅₀ 与 Co^{2+} 混合,聚合物快速胶凝, Co^{2+} 的添加量与聚合物中的 tpy 等摩尔量。课题组将整块水凝胶切割成多个小块水凝胶,在室温的环境中放置,20min 后,又愈合成一整块,而这一愈合是由于金属配合物之间键的动力学不稳定性。

掺杂其它具有特性的金属离子,也会促使凝胶有金属离子特性。Shi 等^[34]将聚吡咯琼脂基与超分子三联吡啶锌混合到一起,得到了一种理想的自愈性混合凝胶,不仅如此,由于聚吡咯琼脂基拥有良好的导电性,所制备的混合凝胶也就具有优异的电导性。其中,混合凝胶的自愈性性能来自于立方体结构的超

分子三联吡啶锌。两种聚合物结合更表现出了超强的机械性能和极好的弹性,这些都归功于混合凝胶的独特的二元网络结构,在室温条件下,愈合行为不需要任何外部刺激,即可自动进行。这一行为来源于金属配体的超分子作用。

Liang 等^[35]以 Zn^{2+} 和单磷酸腺苷为原料,两种原料经过配位络合,得到超分子凝胶(见图 4)。 Zn^{2+} 是很好的路易斯酸,可以与多种类型的键进行配位。课题组实验了三种不同的核苷酸(AMP、GMP 和 CMP)分别与 Zn^{2+} 进行配位络合,按照物质的量比为 1:1 进行配位,只有 AMP 与 Zn^{2+} 络合得到凝胶,反应结构图如图 7 所示,其余络合物均为固体沉淀。他们还对不同的二价、三价金属离子进行实验比较,发现也只有 Zn^{2+} 能够与 AMP 中的磷和腺嘌呤碱进行配位。对凝胶的物理性质测试,主要是通过破碎凝胶,在离心分离的情况下,又汇聚成一整块凝胶,表现出自愈合能力,一般金属配位键的断裂与再形成即构成凝胶破碎与愈合的过程,而金属离子可对外界刺激具有一定的响应性,实现在特定刺激条件下,达到愈合的目的。

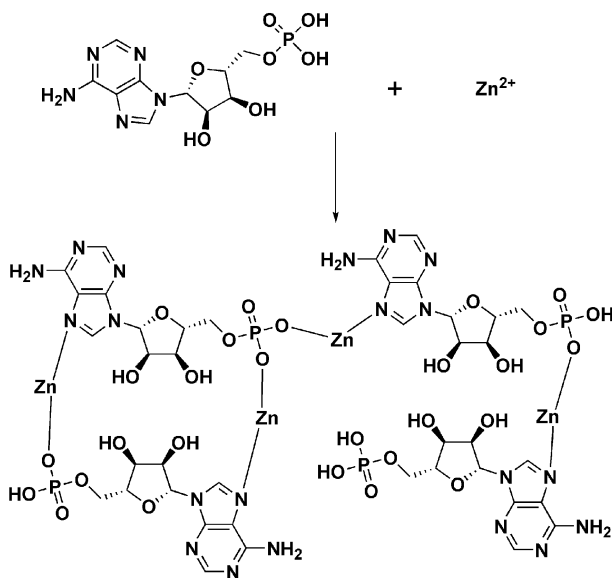


图 4 AMP 和 Zn^{2+} 配位络合机理

Figure 4 Scheme of APM reacting with Zn^{2+} ; both phosphate and the base participate in bonding

2 可逆共价键自愈水凝胶

在凝胶分子内部引入共价键,如酰肼键、亚胺键、双硫键、DA 可逆共价键等,通过这些化学键的破坏和再结合以及可逆反应等实现凝胶的自愈合功能。

2.1 基于亲核取代

氨及其衍生物都能和醛、酮发生亲核加成,形成含有酰肼键的化合物。Deng 等^[36]制备了一种新型聚合物水凝胶,聚合物中包含了酰肼基团和二硫键,图 4 列出了两个基团的反应机理,并说明了这两种正交动态化合物结构对水凝胶的自愈合性有极大作用,使得其无论在酸性还是碱性的条件下,都可以进行快速的自愈合过程,但是在酸性和中性条件下愈合性来自于酰肼键的重组,碱性条件愈合性来自于二硫键,这一点不太相同。愈合过程在室温下,不需要任何外界刺激即可进行。水凝胶在 $\text{pH} \neq 7$ 条件下或者氧化还原条件的引发下,都可以发生可逆的溶胶-凝胶相转变。

通过这种聚合物结构间的组合方法,制备出具有良好特性的水凝胶,为研究不同基团间结合制备自愈合性水凝胶,提供了一种思路。

Yu 等^[37]采用双交联网络结构,将 Diels-Alder 反应与酰肼键结合,利用 D-A 反应制备的水凝胶拥有

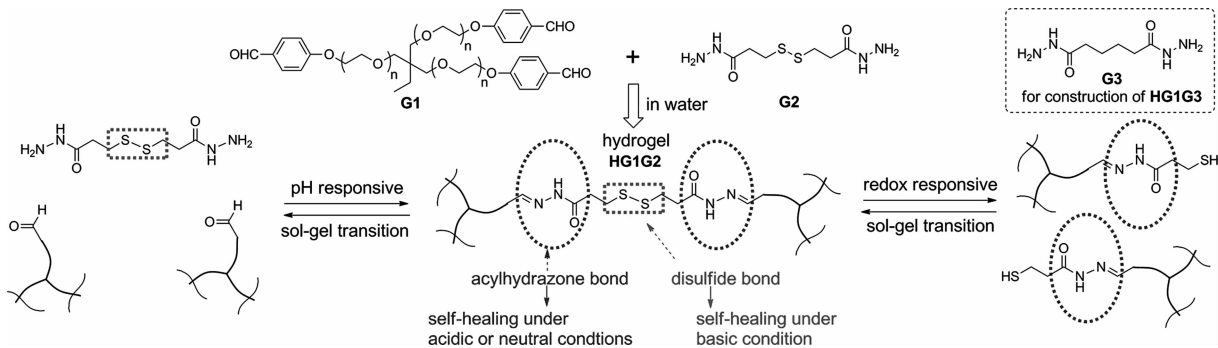


图 5 酰肼键与二硫键制备合成机理

Figure 5 Strategy for constructing a dynamic hydrogel with an environmental adaptive self-healing ability and dual responsive sol-gel transitions based on acylhydrazone and disulfide chemistry

良好的机械强度,酰肼键具有可逆动态共价键的特征,其产物结构如图 6 所示。课题组同时制备了单一结构的水凝胶与双交联网络结构的水凝胶进行机械性能的对比,结果证明双结构水凝胶明显拥有更优异的自愈性和 pH 响应性。

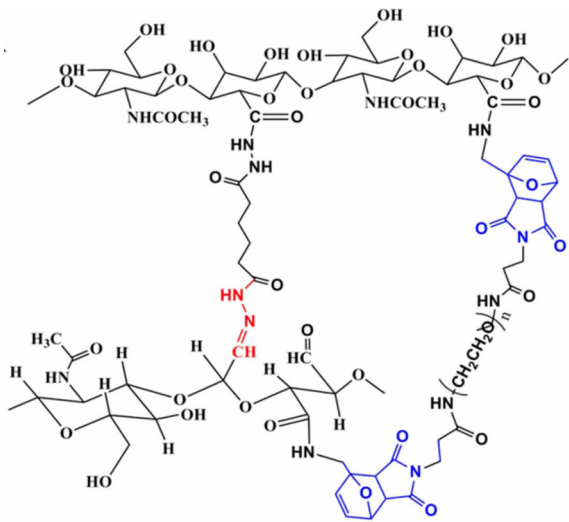


图 6 双交联网络结构

Figure 6 Scheme of double crosslinked processes

2.2 基于亚胺键的可逆反应

Tseng 等^[38]将含有遥爪双功能基团的聚乙二醇(DF-PEG)与乙二醇壳聚糖混合制备自愈性水凝胶。DF-PEG 是由羟基封端的聚乙二醇与对甲酰基苯甲酸通过酯化反应而制得,然后溶解到去离子水中,获得 DF-PEG 溶液。乙二醇壳聚糖同样也溶解在去离子水中,获得乙二醇壳聚糖溶液,然后将两种溶液混合,两种聚合物的填料比例为 1.5% 的乙二醇壳聚糖与 1% 的 DF-PEG,得到最佳浓度和硬度的水凝胶。课题组还制备了海藻酸钠水凝胶与壳聚糖基的水凝胶进行比较,通过分别在两种水凝胶上挖开直径为 0.5cm 的圆孔,12h 后观察两种水凝胶的圆孔,壳聚糖基的水凝胶上的圆孔消失,而海藻酸钠的圆孔依然留在水凝胶上,得出壳聚糖水凝胶拥有更好的自愈性的结论,同时分析自愈性来源,理论上是由亚胺键的可逆反应而实现水凝胶的愈合过程。

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基的产物,属天然含氨基的均态直链多糖,含有游离氨基,反应活性和溶解性均比甲壳素强,具有对环境无污染、易降解、来源广泛、价格低廉等优点,是一种可用于制备新型水凝胶很有潜力的原料^[39]。

Duan 等^[40]描述了一种简单的方法用于制备自愈性羧甲基壳聚糖水凝胶,分别使用物理交联法和化学交联法合成羧甲基壳聚糖与丙烯酰-6-氨基己酸网络结构的水凝胶,并对其自发愈合性能进行了评价,表现出在温和的条件下,即可进行自发愈合,愈合来源于反应中所形成的亚胺键。同时,还制备出了含有不同比例的丙烯酰-6-氨基己酸水凝胶,研究发现,随着丙烯酰-6-氨基己酸含量的增加,水凝胶吸水能力变弱。

Liu 等^[41]同样利用亚胺键的可逆动态连接的自愈性特征,将席夫碱基团引入到水凝胶结构中。水凝胶的制备分别由酯化反应所制备的聚乙二醇封端的芳香醛(PEG-DA)与壳聚糖功能化的二乙烯三胺五乙酸,在室温条件下,将两种溶液搅拌制备。课题组针对水凝胶在生物方向的应用进行评价,愈合性测试在物理作用力下,将凝胶破碎后,染色重组,得到完整凝胶。同时,分析不同聚合物浓度、交联度以及环境酸碱度对水凝胶形貌的影响。

2.3 基于 Diels-Alder(DA)可逆反应

Wei 等^[42]采用 Diels-Alder(DA)可逆反应制备自愈性水凝胶。以亚甲基环戊二烯改性的亲水性葡聚糖(Dex-FE)作为共轭双烯,以二氯马来酸改性的聚乙二醇(PEG-DiCMA)作为亲双烯体,两种改性聚合物发生 DA 反应制备出自愈性水凝胶(如图 7 所示)。而且,DA 反应的发生条件温和、简单。项目组通过宏观物理切割圆形水凝胶,分成两块,分别染上不同的颜色,在没有任何外部刺激的条件下,在 37℃ 的温度下,经过 12h,两块不同颜色的水凝胶融合到一块,其颜色也均一地分散到整块凝胶,由于产物中的 DA 键可以进行再反应,使得水凝胶表现出愈合性能。

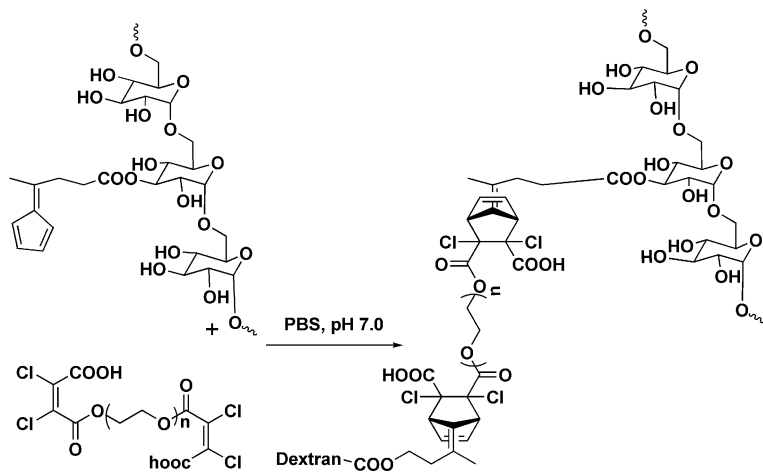


图 7 葡聚糖基水凝胶的化学交联结构通过可逆 D-A 反应制备

Figure 7 Chemical structures of the dextran-based hydrogel cross-linked by reversible Diels-Alder reaction through the fulvene groups of Dex-FE polymeric chains and the two dichloromaleic acid groups at the end of PEG-DiCMA chains

2.4 基于 S—S 键的交换反应

S—S 键能够在材料中进行交换反应,两个相邻的 S—S 可以通过自由基或者离子中间体实现断裂和重构,断裂处可由光照、加热、氧化的方法激活反应性,并且 S—S 键与聚合物网络有很好的相容性。Casuso 等^[43]以硫醇封端的四臂聚乙二醇(PEGSH)₄与 HAuCl₄制备金水凝胶,制备过程中,将(PEGSH)₄溶解到水中,然后加入 HAuCl₄溶液,用 NaOH 溶液调节溶液将溶液调节至 pH=7.5,制备出透明的水凝胶。水凝胶的自愈性来源于其中的 Au—S 键和 S—S 键的交换反应(见图 8)。将切分为两块的水凝胶,简单地接触,数秒后,即可愈合为原来的一整块,愈合所处环境为水凝胶的制备条件 pH=7.5。课题组还对愈合后的水凝胶的流变性和压缩性进行测试,都可达到愈合前 90% 的效果。

Yoon 等^[44]采用原子转移自由基聚合(ATRP)的方法,制备星型聚合物凝胶。首先,将聚丙烯酸正丁酯接枝到聚乙二醇二丙烯酸酯,再以此作为大分子引发剂去进行链扩展,接枝聚 S, S'-甲基丙烯酸乙酯

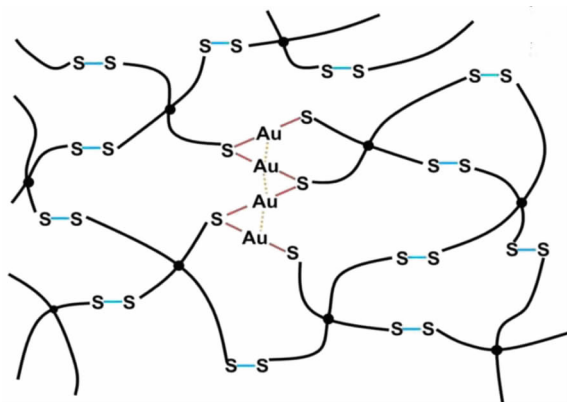


图 8 S—S 键结构和 Au—S 键结构网络

Figure 8 Schematic representation of Au(I)-thiolate (Au—S) and disulfide (S—S)

[bis(2-methacryloyloxyethyl disulfide)],进而,S—S 单键以支链形式引入到聚合物结构中。采用原子力显微镜观察聚合物涂膜样品,划痕的愈合性能,无外界刺激的前提下,愈合能力依赖于初始膜厚度以及划痕宽度。同时,Griebel 等^[45]报道了含硫化化合物的聚合物,同样具有动态的 S—S 键,在一定的条件下,可以发生热愈合,并将该类聚合物用于镜头材料的制备。在红外热成像中有较好的应用优势,课题组将此类材料用于红外热成像用镜头时,对比破坏前后镜头所产生的红外热成像以及愈合后的镜头的成像,得出镜头材料愈合性能良好,成像清晰的结论。Amamoto 等^[46]报道了引入二硫化秋兰姆的聚合物在可见光、空气中、室温以及无溶剂条件下,实现 S—S 键的重排,并针对其愈合机理进行深入研究分析,在可见光的照射下,实现 S—S 键的均裂,同时重排反应发生,实现不同的 S 自由基再结合构成 S-S 键,达到聚合物愈合目的。

Yang 等^[47]采用光聚合的方法,将含有 S—S 键的二(2-甲基丙烯酸硫乙酯)[Bis(2-methacryloyl)oxyethyl disulfide BMOD]作为交联剂,制备防污抗菌水凝胶涂层。涂层的防污抗菌功能来源于其它聚合物单体,而涂层的自愈合特性则来源于 S—S 键的交换反应。课题组利用原子力显微镜观察,在涂层裂痕处,随着时间的推移,水凝胶裂痕从细小裂痕开始愈合,经过 48h,愈合完全,愈合后水凝胶的抗菌防污特性并未改变,与初始凝胶相比,性能基本一致。将此种涂层应用到医疗设备可提高其抗菌防污能力,避免重复进行人工修复。

2.5 基于光引发聚合

光引发聚合是指在受到特定波长的光照射时,促使光敏智能材料进行聚合,或者,改变材料的化学、光学、机械性能等。现在对这一类智能材料的研究已经吸引了许多研究人员的关注^[48~50]。

偶氮苯基团作为一种光敏感基团,在聚合物中起到光响应的作用,聚合物制备过程中,偶氮苯与主聚合物链间通过基团连接,使聚合物获得光响应特性。Christogianni 等^[51]在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)上,接枝甲基丙烯酸酐氧基偶氮苯(MOAB)后,聚合物对紫外光具有响应特性。课题组验证了聚合物制备成薄膜后,通过改变不同的偶氮苯含量,测得薄膜的硬度随着含量的增加呈现出先增大后减小的趋势。在愈合性研究中,比较紫外光激发和非光激发的薄膜缺口愈合情况,经过紫外光激发 1h 后的薄膜能够愈合,并经过对比试验,排除了光热效应对薄膜愈合的影响。

3 结语

自愈性材料作为一种可延长材料寿命,伴随扩展材料的应用能力的新型材料,使其受关注程度逐年增加。因水凝胶具有多样的功能性,例如,针对特定刺激(pH、温度、光等)的响应性、生物相容性、生物降解性等,使其应用范围迅速扩展,可用于药物传递、清除染料和重金属污染、组织工程支架、隐形眼镜、pH

和生物传感器、脊髓再生以及超级电容器等。同时,用于制备自愈性聚合物水凝胶的方法多种多样,其自愈性来源也不同,在从聚合物合成水凝胶过程,其方法也可改变。其中,采用物理方法制备的水凝胶,是通过物理作用力如静电作用、氢键、链的缠绕等形成的。而采用化学方法制备的水凝胶,大多数通过化学键交联形成三维网络聚合物,聚合物制备可由自由基聚合法、高分子功能基团反应法、加成缩合、点击化学等反应方法。自愈性聚合物水凝胶能明显延长水凝胶寿命,节省更多资源,是环境友好型材料。然而,目前大多数自愈性聚合物水凝胶的制备过程还相对比较繁琐。

因此,今后的研究重点将放在资源丰富或者易于设计合成的聚合物材料、开发简易的制备方法、提高水凝胶的愈合效率(快速、自愈合条件温和)以及提高自愈合程度(机械性能、流变性、表面形貌及性能等)等方面。这样,自愈性聚合物势必会扩展至更多的应用领域。

参考文献:

- [1] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, Moore J S, Kessler M R, Sriram S R, Brown E N, Viswanathan S. *Nature*, 2001, 49: 794.
- [2] Chen X, Dam M A, Ono K, Mal A, Shen Hongbin, Nutt S R, Sheran K, Wudl F. *Science*, 2002, 295: 1698.
- [3] Toohey K S, Sottos N R, Levis J A, Moore J S, White S R. *Nat Mater*, 2007, 6: 581.
- [4] Cordier P, Tournilhac F, Soulie-Ziakovic C, Leibler L. *Nature*, 2008, 451: 977.
- [5] Bergman S D, Wudl F. *J Mater Chem*, 2008, 18: 41.
- [6] Wool R P. *Soft Mater*, 2008, 4: 400.
- [7] Wang Q, Mynar J L, Yoshida M, Lee E, Lee M, Okuro K, Kinbara K, Aida T. *Nature*, 2010, 463: 339.
- [8] Burnworth M, Tang L, Kumpfer J R, Duncan A J, Beyer F L, Fiore G L, Rowan S J, Weder C. *Nature*, 2011, 472: 334.
- [9] Yoshida R. *Adv Mater*, 2010, 22: 3463.
- [10] Murata K, Aoki M, Suzuki T, Harada T, Kawabata H, Komori T, Obseto F, Ueda K, Shinkai S. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 6664.
- [11] Jr L C T, Smith K A, Hatton T A. *Macromolecules*, 2004, 37: 5397.
- [12] Hempenius M A, Cirmi C, Song Jing, Vancso G J. *Macromolecules*, 2009, 42: 2324.
- [13] 翟茂林, 哈鸿飞. *大学化学*, 2001, 16: 22.
- [14] 叶碧华, 孟璐, 李立华, 李娜, 李志文, 李日旺, 蔡正伟, 周长忍. *高分子学报*, 2016, 2: 134.
- [15] 龚征宇, 张国平, 孙蓉, 汪正平. *高分子通报*, 2014, 4: 1.
- [16] Wojtecki R J, Meador M A, Rowan S J. *Nat Mater*, 2010, 10: 14.
- [17] Yang Y, Ding X, Urban M W. *Prog Polym Sci*, 2015, 49~50: 34.
- [18] Spoljaric S, Salminen A, Luong N D, Seppala J. *Eur Polym J*, 2014, 56: 105.
- [19] Zheng C, Huang Z. *Colloids Surf A*, 2015, 468: 327.
- [20] Li G, Zhang H, Fortin D, Xia H, Zhao Y. *Langmuir*, 2015, 42: 11441.
- [21] Shi D, Liu R0, Dong W, Li X, Zhang H, Chen M, Akashi M. *RSC Adv*, 2015, 5: 82252.
- [22] Wei H, Du S, Liu Y, Zhao H, Chen C, Li Z, Lin J, Zhang Y, Zhang J, Wan X. *Chem Commun*, 2014, 50: 1447.
- [23] Zheng J, Xiao P, Liu W, Zhang J, Huang Y, Chen T. *Macromol Rap Commun*, 2016, 37: 265.
- [24] Luo F, Sun T L, Nakajima T, Kurokawa T, Ihsan A B, Li X, Guo H, Gong J P. *ACS Macro Lett*, 2015, 4: 961.
- [25] Luo F, Sun T L, Nakajima T, Kurokawa T, Zhao Y, Ihsan A B, Guo H L, Li X F, Gong J P. *Macromolecules*, 2014, 47: 6037.
- [26] Chen H, Ma X, Wu S, Tian H. *Angew Chem*, 2014, 126: 14373.
- [27] Chen L, Chen H, Yao X, Ma X, Tian H. *Chem Asian J*, 2015, 10: 2352.
- [28] Nakahata M, Takashima Y, Yamaguchi H, Harada A. *Nat Commun*, 2011, 2: 511.
- [29] Tamesue S, Takashima Y, Yamaguchi H, Shinkai S, Harada A. *Angew Chem*, 2010, 49: 7461.
- [30] Algi M P, Okay O. *Eur Polym J*, 2014, 59: 113.
- [31] Gulyuz U, Okay O. *Macromol Symp*, 2015, 358: 232.
- [32] Si Y, Zhu H, Chen L, Jiang T, Guo Z. *Chem Commun*, 2015, 51: 16794.
- [33] Asoh T A, Yoshitake H, Takano Y, Kikuchi A. *Macromol Chem Phys*, 2013, 214: 2534.
- [34] Shi Y, Wang M, Ma C, Wang Y, Li X, Yu G. *Nano Lett*, 2015, 15: 6276.
- [35] Liang H, Zhang Z, Yuan Q, Liu J. *Chem Commun*, 2015, 51: 15196.

- [36] Deng G, Li F, Yu H, Lin F, Liu C, Sun W, Jiang H, Chen Y. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 275.
- [37] Yu F, Cao X, Du J, Wang G, Chen X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 24023.
- [38] Tseng T C, Tao L, Hsieh F Y, Wei Y, Chiu I M, Hsu S H. *Adv Mater*, 2015, 27: 3518.
- [39] 舒静, 李小静, 赵大颀. *中国塑料*, 2010, 24: 6.
- [40] Duan J. *J Polym*, 2015, 2015: 1.
- [41] Liu J, Wang K, Luan J, Wang L, Liu Z, Wu G, Zhuo R. *J Mater Chem B*, 2016, 4: 1343.
- [42] Wei Z, Yang J H, Du X J, Xu F, Zrinyi M, Osada Y, Li F, Chen Y M. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 1464.
- [43] Casuso P, Odriozola I, Vicente A P S, Loinaz I, Cabanero G, Grande H J, Dupin D. *Biomacromolecules*, 2015, 16: 3552.
- [44] Yoon J A, Kamada J, Koynov K, Mohin J, Nicolay R, Zhang Y, Balazs A C, Kowalewski T, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2012, 45: 142.
- [45] Gribel J J, Nguyen N A, Namnabat S, Anderson L E, Glas R S, Norwood R A, Mackay M E, Char K, Pyun J. *ACS Macro Lett*, 2015, 4: 862.
- [46] Amamoto Y, Otsuka H, Takahara A, Matyjaszewski K. *Adv Mater*, 2012, 24: 3975.
- [47] Yang W J, Tao X, Zhao T, Weng L, Kang E, Wang L. *Polym Chem*, 2015, 6: 7027.
- [48] Lendlein A, Shastri V P. *Adv Mater*, 2010, 22: 3344.
- [49] Garcia-Amoros J, Velasco D. *Beilstein J Org Chem*, 2012, 8: 1003.
- [50] Rosales A M, Mabry K M, Nehls E M, Anseth K S. *Biomacromolecules*, 2015, 16: 798.
- [51] Christogianni P, Moniruzzaman M, Kister G. *Polymer*, 2015, 77: 272.

Progress of Self-healing Macromolecular Hydrogel

DONG Peng^{1,2}, XU Fang^{1,2}, CUI Kun^{2*}, JIANG Tao^{1*}

(1. *College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China*; 2. *Key Laboratory of Synthesis and Self-Assembly Chemistry for Organic Functional Molecules, Shanghai Institutet of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China*)

Abstract: This review focuses on recent progress of self-healing polymer hydrogel. The strategies targeting self-healing polymer hydrogel, the self-healing contributions from different types of polymers, the self-healing degree of hydrogel and its verification methods were analyzed and compared. Overall, both in the molecular design of self-healing polymer and in the healing mechanism of hydrogels, new and important progress has been achieved. However, the polymer hydrogel's self-healing ability need to be further improved. The design of novel polymer, the improvement in the fabrication method of hydrogel and the enhancement in self-healing efficiency will have a significant impact on the further application of self-healing polymer hydrogel.

Key words: Polymer; Self-healing; Hydrogel; Synthesis