

文章编号 1672-6634(2024)01-0076-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023060001

高力学性能水凝胶研究进展

邹少爽¹, 杨 朋², 刘 涛²

(1. 齐鲁师范学院 化学与化工学院, 山东 济南 250200; 2. 山东师范大学 化学化工与材料科学学院, 山东 济南 250358)

摘 要 水凝胶是一类具有三维交联网络结构的软湿性高分子材料。由于含水量高、网络结构不均匀、能量耗散机制低效及网络单元功能单一等不足,传统水凝胶普遍存在机械强度差、形变自恢复性能不佳等问题,严重制约了其实际应用。因此如何提高传统水凝胶的力学性能一直是功能高分子材料研究领域的前沿课题。总结和评述了近年来关于双网络结构、拓扑网络结构及非共价相互作用三种高力学性能水凝胶的研究进展,归纳分析了高力学性能水凝胶的常见应用,最后对其发展前景进行了展望。

关键词 水凝胶;高力学性能;研究进展

中图分类号 TB324

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research Progress of Hydrogels with High Mechanical Properties

ZOU Shaoshuang¹, YANG Peng², LIU Tao²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qilu Normal University, Jinan 250200, China;

2. School of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science,
Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

Abstract Hydrogel is a kind of soft wet polymer material with three-dimensional cross-linked network structure. However, the disadvantages of heterogeneous structure with low energy dissipation efficiency and single function of network units lead to poor mechanical strength and deformation self-recovery performance, which seriously restrict their practical application. Therefore, design and synthesis of hydrogels with excellent mechanical properties have become one of the most important research topics in functional polymer material fields. Dual-network structure, topological network structure, and non-covalent interaction for the construction of high strength physical hydrogels were reviewed. The common applications of high mechanical strength hydrogels were summarized and analyzed. Finally, the development direction was prospected.

Key words hydrogel; high mechanical properties; research progress

收稿日期:2023-06-01

基金项目:国家自然科学基金项目(22073051,22278249);山东省优秀青年基金项目(ZR2021YQ13);山东省高等教育本科教学改革研究项目(Z2022224);中国高等教育学会 2022 年度高等教育科学研究规划课题(22SY0209);山东师范大学实验教学改革研究项目(SYJG050245)资助

通信作者:刘涛,男,汉族,博士,讲师,研究方向:智能高分子水凝胶材料,E-mail:ssliutao@sdnu.edu.cn.

0 引言

水凝胶是一类通过化学或者物理交联形成的具有三维网络结构的软湿性高分子材料,与生物体具有高度相似性,是最接近生物体结构的材料之一。例如,从模量、生物相容性、摩擦耐受性等方面,水凝胶和关节软骨都具有天然的相似性,因此水凝胶是最有望成为关节软骨理想的替代材料。但与生物软组织相比,传统水凝胶含水量高,在制备过程中化学交联剂分散不均匀,往往造成网络结构缺陷,使用过程中易产生应力集中,导致脆弱易碎、力学性能较差等问题。例如,传统水凝胶的断裂能($10 \sim 100 \text{ J/m}^2$)仅为关节软骨的 $1\% \sim 10\%$ ^[6]。此外,传统水凝胶断裂应力通常小于 1 MPa ,且抗疲劳性能差,而生物软组织断裂应力为 $3 \sim 18 \text{ MPa}$,且具有优良的抗疲劳性能,所以传统水凝胶在强度、韧性与抗疲劳性等力学性能方面存在很大缺陷,这严重制约着水凝胶的实际应用。因此,发展高力学性能水凝胶是高分子材料领域的研究热点。

当前,设计和制备高力学性能水凝胶的设计思路主要包括以下 5 种:(1) 把“牺牲键”引入到水凝胶网络结构中。受外力作用时,“牺牲键”首先断裂破坏并耗散能量,从而提高力学性能。典型的设计模型是双网络水凝胶,它是由一个刚且强的交联网络和一个软且韧的松散交联网络半互穿或者互穿构成。(2) 添加粘土、氧化石墨烯、二氧化硅、碳纳米管等纳米粒子吸附水凝胶高分子链,进而形成巨型物理交联点。在外力作用下,巨型交联点可以耗散能量,此外,纳米粒子的高比表面积和高模量等特性也将增强水凝胶力学性能。(3) 形成拓扑结构的水凝胶网络,即以可以移动交联点代替固定的共价交联点,减少因化学交联点分散不均造成的应力集中,典型代表是滑环水凝胶和聚四臂乙二醇水凝胶。(4) 大分子微球水凝胶。这类水凝胶与纳米复合水凝胶不同点是微球与高分子链之间连接方式不同,前者是化学键方式连接,后者则是通过物理相互作用连接。(5) 利用非共价相互作用构筑全物理交联水凝胶。常见的非共价相互作用有静电相互作用、疏水相互作用、氢键作用、金属配位作用和偶极相互作用等。这类水凝胶结构中的非共价键相互作用一方面可以形成介观尺度或微观尺度的疏水聚集区,可以防止水凝胶结构过度溶胀,另一方面,当受到外力时,非共价键容易断裂进而耗散能量;当外力撤除后,非共价键又重新形成,赋予了水凝胶自修复、自恢复等功能。

近年来,研究者不断将上述思想融合贯通,通过不断优化单体类型、网络结构与交联方式等手段,改进和拓展了高强度水凝胶的制备方法,取得了许多重要研究成果。本文总结和评述了近年来双网络结构、拓拓扑网络结构及非共价相互作用三种典型的高力学性能水凝胶研究工作进展,综述了其在生物医学材料、导电材料及仿生材料等方面的应用,最后阐述了其未来发展前景和面临的挑战。

1 双网络水凝胶

1.1 全化学交联双网络水凝胶

全化学交联双网络水凝胶是在化学交联剂的存在下,通过两种不同单体经两步自由基聚合得到的互穿网络水凝胶,它的两个网络均通过化学键连接并且相互独立。本世纪初,日本北海道大学龚剑萍教授课题组率先报道了一种全新的水凝胶设计理念,即双网络水凝胶^[6];其制备过程包括两步:第一步,形成第一网络即高度交联的聚 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(PAMPS);第二步,在第一网络中形成疏松的聚丙烯酰胺(PAM)第二网络。所制备的双网络水凝胶虽然含水量高达 90% ,但是仍然具有优异的力学性能,压缩强度高达 17 MPa 。在后续的工作中,龚剑萍课题组系统阐述了双网络水凝胶高力学性能的原因^[7]。如图 1 所示,水凝胶中,第一化学交联网络硬而脆的聚电解质 PAMPS 是刚性骨架,第

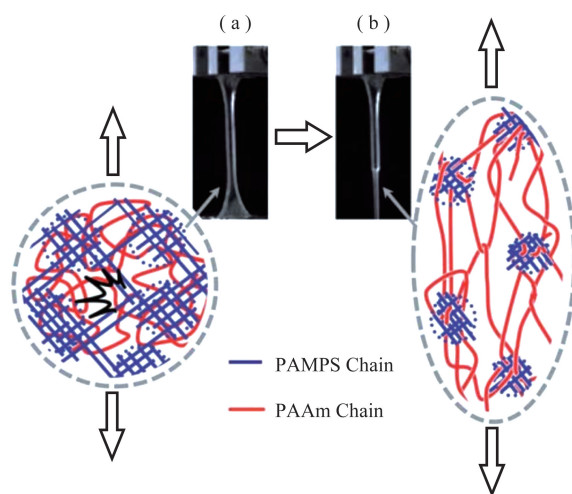


图 1 双网络水凝胶拉伸出现细颈现象前后示意图^[7]

Fig. 1 Schematic of the structure of the double network gel before and after necking^[7]

二化学交联网络软而弱的中性 PAM 是柔性链。当受到外力时,硬而脆的 PAMPS 网络首先断裂成碎片,断裂的 PAMPS 碎片与 PAM 链缠绕形成物理交联点;继续受力时,柔性的 PAM 链在粘性耗散的作用下或者在分子链的伸展变形的形式下吸收能量,从而达到防止宏观裂纹出现的效果,展现出优异的力学性能,这种方法在制备高力学性能水凝胶领域得到了广泛应用。

生物组织,如人体肌肉,在锻炼后肌肉纤维会断裂,而断裂的肌肉纤维又可以自我修复,自修复后的肌肉纤维体积变大,肌肉变得更加坚韧强壮。龚剑萍课题组在 Science 上报道了一种与人体肌肉类似,且可以在外力作用下能够“自生长”、“会健身”的双网络水凝胶,该水凝胶的制备与经典的双网络水凝胶方法不尽相同,只是后续的处理方法不同^[8]:把新制备的双网络水凝胶浸泡在 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸钠盐溶液和化学交联剂甲叉双丙烯酰胺的水溶液中,然后按设定程序进行多次加载-卸载实验。经过第一次拉伸之后,材料网络结构中硬而脆的链段像肌肉纤维一样断裂,进而产生一种叫做机械自由基的物质。然后让材料“休息”一小时,交联剂和单体溶液会不断进入到材料基体内,进而在机械自由基的引发下,不断聚合而成交联网络。同样地,经过多次循环加载-卸载之后,新的交联网络不断形成,使得水凝胶力学性能越来越优异。此外,新网络形成后,不仅使水凝胶变得更“强壮”,还会使水凝胶变得更长。

1.2 杂化双网络水凝胶

尽管传统双网络结构的设计实现了水凝胶增强增韧,但是其化学交联的第一网络作为“牺牲单元”,在受到外力破坏时,由于其具有不可逆性,所以第一网络断裂后将无法恢复,在“马林斯效应”的影响下,水凝胶机械性能急剧下降,这严重制约了双网络水凝胶的应用。用可逆的物理交联代替不可逆的化学交联,制备由化学交联和物理交联组成的杂化双网络水凝胶逐步成为研究的热点课题。

哈佛大学锁志刚课题组发表在 Nature 上的一篇文献报道了一种杂化双网络水凝胶,即海藻酸钠-聚丙烯酰胺水凝胶,见图 2。第一网络用海藻酸钠网络替代了高度交联的 PAMPS 网络,仍然以 PAM 网络作为第二网络,制得了力学性能和恢复性能优良的水凝胶^[9]。

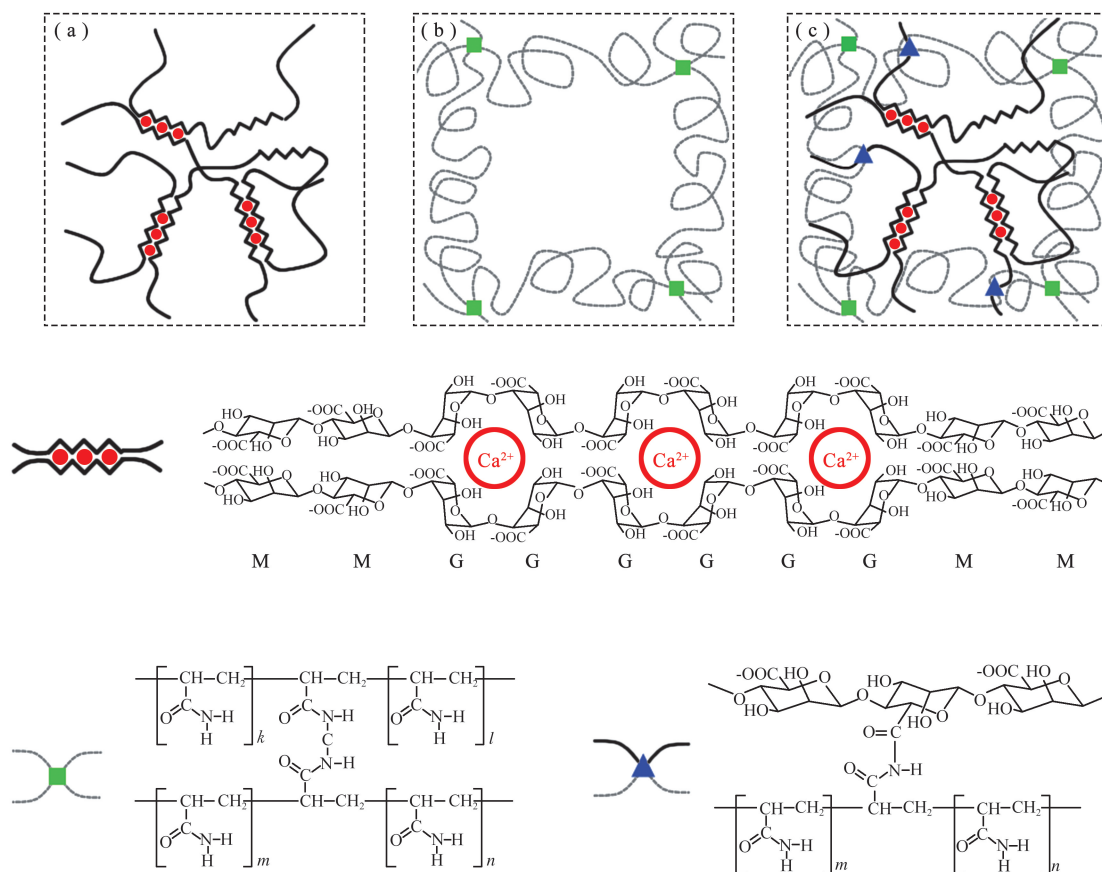


图 2 海藻酸钠-聚丙烯酰胺双网络水凝胶结构示意图^[9]

Fig. 2 Schematics of sodium alginate-polyacrylamide double network hydrogels^[9]

1.3 全物理交联双网络水凝胶

无论全化学交联双网络水凝胶,还是杂化双网络水凝胶都具有良好的力学性能。但由于化学交联点本身特性的限制,聚合物链具有扩散缓慢的缺点,其自恢复性能通常需要一定的刺激和时间。此外,化学交联网络受损后不会愈合,造成不可逆损伤,无法实现完全恢复。为此,研究人员开发了一种全物理交联双网络水凝胶,这是一种全部由物理相互作用形成的双网络结构水凝胶,具有良好机械性能和自恢复等功能。与全化学交联双网络水凝胶和杂化双网络水凝胶相比,全物理交联双网络水凝胶可以通过两种网络发生可逆的“解离-缔合”,使两种网络都可以参与形变过程中的能量耗散,使水凝胶具有优异的韧性和自恢复能力。

陈强课题组利用琼脂在水中高温溶解低温成胶的物理性质,采用“一锅法”简单高效地制备了琼脂-聚丙烯酰胺温敏型双网络水凝胶^[10]。为了提高其自恢复性能,陈强课题组对第二网络进行了优化,在不加化学交联剂的前提下,引入疏水相互作用,制备了聚丙烯酰胺-co-甲基丙烯酸十八酯,如此,第一网络和第二网络均为非共价相互作用,显著提升了水凝胶的自恢复性能^[11]。

Cheng 课题组首次报道了基于聚电解质的霍夫曼斯特效应增强聚丙烯酸钠和聚乙烯醇双网络水凝胶,聚丙烯酸钠中的羧酸根离子可以极化聚乙烯醇周围的水合分子,诱导其聚集形成结晶并作为水凝胶网络中的有效交联点,可显著提高双网络水凝胶的力学性能。相较于非聚电解质水凝胶,其拉伸强度、压缩强度、杨氏模量、韧性和断裂能分别提高了 73 倍、64 倍、28 倍、135 倍和 19 倍^[12]。

Lu 课题组设计了基于羧乙基甲壳素和聚丙烯酰胺的物理交联双网络水凝胶,该水凝胶展现出优异的力学性能:拉伸应变高达 1 586%,拉伸应力高达 214 kPa,韧性约为 1.3 MJ/m³。究其原因,主要是刚性骨架的羧乙基甲壳素与聚丙烯酰胺之间丰富的氢键和疏水相互作用等非共价相互作用,提供了大量的非共价交联位点,材料的力学性能得到极大提高^[13]。

目前,自第一例双网络水凝胶问世以来,研究人员通过改变第一网络或第二网络材料组成,制备了丰富多样的高力学性能双网络水凝胶,除了上述工作以外,还包括多种双网络结构组成,如牛血清蛋白/聚丙烯酰胺^[14]、壳聚糖/聚丙烯酰胺^[15]、聚乙烯醇/聚丙烯酰胺^[16]、聚乙烯醇/聚(丙烯酸-co-甲基丙烯酸乙基磺基甜菜碱)^[17]、K⁺/鸟嘌呤/聚(N,N'-二氨基丙烯酸)^[18]、Fe³⁺/果胶/聚丙烯酰胺^[19]、Fe³⁺/琼脂/聚(丙烯酸-co-丙烯酸)^[20]、La³⁺/胆酸盐/聚丙烯酰胺^[21]、硫酸根/壳聚糖/聚丙烯酰胺^[22]、硼酸/羟丙基瓜尔胶/聚丙烯酰胺^[23]、Fe³⁺/琼脂/聚丙烯酸^[24]、Fe³⁺/壳聚糖/聚丙烯酸^[25]、Fe³⁺/淀粉/聚丙烯酸^[26]、Fe³⁺/聚丙烯酰胺甘氨酸/羧甲基纤维素^[27]、海藻酸钠/聚(丙烯酸-co-丙烯酸)/Fe³⁺^[28]、聚乙烯醇/羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖/柠檬酸钠^[29]等。

2 拓扑网络水凝胶

2.1 滑环水凝胶

由于水凝胶在制备过程中化学交联剂分散不均匀,交联点不能在网络中均匀分布,往往造成网络结构缺陷,受到外力时容易产生应力集中而断裂。如图 3 所示,如果交联点具有可移动性,则网络结构上的缺陷将迎刃而解^[30]。受拓扑学上的互锁结构启发,2001 年,Okumura 课题组报道了第一例基于轮烷型可自由移动交联拓扑结构的滑环水凝胶^[31]。该凝胶设计的巧妙之处在于,首先将端基氨基化的聚乙二醇(PEG)与 α -环糊精在水溶液中充分混合,使长链 PEG 通过 α -环糊精连接起来,而 PEG 末端用体积较大的基团封端,保证了环糊精不易从长链 PEG 上滑脱,最后在特定条件下连接两个环糊精形成“8”字型交联点,其通过物理交联的方式连接了长链 PEG。当外界施加应力时,该凝

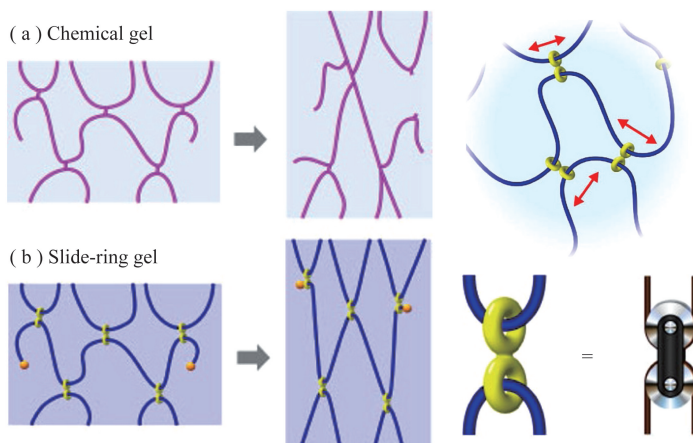


图 3 化学交联凝胶与滑环凝胶示意图^[30]

Fig. 3 Schematic illustration of chemical crosslinked gels and slip ring gels^[30]

胶可以通过“8”字形交联点的滑动来耗散能量,从而防止聚合物长链的断裂。由这种设计方法制备的凝胶具有优良的柔韧性,经官能团优化后,断裂伸长率可达 20 倍以上,干胶吸水 400 倍以后仍然可以维持固体形状而不破碎。通过小角中子散射对该特殊结构进行了深入研究,证实了这种滑环水凝胶在受到外界应力发生形变时,是通过滑环效应避免了应力集中的发生,网络结构没有发生明显变形且仍然保持着均匀状态。

2.2 均匀网络水凝胶

目前,均匀网络水凝胶的制备方法主要有两种:一种是基于点击化学制备的聚乙二醇水凝胶^[32],另一种是基于官能团化的四臂-聚乙二醇水凝胶。

Sakai 课题组第一次提出了“均匀网络水凝胶”的概念^[33],该凝胶是由两种经过特殊设计合成的单体即氨基化四臂-聚乙二醇和端基是 N-琥珀酰亚胺酯的四臂-聚乙二醇,经速率快和特异性强的氨解反应,交联形成的单一网络水凝胶。从理论上说,该工作实现了均匀的、理想的网络结构水凝胶的制备。随后的工作中,该小组继续优化单体结构,发展了均匀网络水凝胶,相关工作发表在 Science 上^[34]。该水凝胶仍然选用四臂-聚乙二醇骨架结构的单体,经过调节单体比例可以制备具有均匀网络、规整结构的高力学性能水凝胶,即使在模拟人体温度的水环境下,几乎不溶胀,而且含水量在 90% 以上的情况下,压缩强度最高可达 60 MPa,远远超过了人类软骨。此外,该凝胶在人体环境中非常稳定,其形状和强度都能保持原始状态,有望用于人工材料,如软骨替代品和椎间盘替代品。

虽然通过多层精细结构的叠加,制备出的均匀网络水凝胶可以有效避免因应力集中造成的结构破坏,但是一方面这类凝胶单体来源单一,目前仅仅局限于聚乙二醇骨架结构,另一方面这类单体的制备过程复杂且组装方式相对特殊,这些都严重制约了此类方法的广泛应用。

3 非共价交联水凝胶

当外力作用于非共价交联水凝胶时,键能较小的非共价键容易断裂,进而实现外力能量的高效耗散,从而提高水凝胶材料的力学性能。常见的非共价相互作用主要包括氢键作用、疏水缔合作用、金属配位键作用、偶极相互作用、主客体相互作用和静电相互作用等^[35],而多种非共价相互作用又可以相互组合,实现协同增强的效果,形成多网络结构水凝胶。

3.1 氢键交联水凝胶

生命体中存在着非常丰富的氢键,它是最重要的弱相互作用,对生命体系的维持和生物功能的运转起着举足轻重的作用。有研究指出单个氢键的键能在 4.2~29.4 kJ/mol 之间,作用力不强,很容易断裂。但是氢键往往不是单独存在的,多个连续氢键的协同作用则可

以成倍地增强氢键强度^[36];另外,如果氢键断裂,由于其动态可逆的特性,可以重新缔合,这种缔合-解缔合的过程非常有利于材料对能量的耗散。基于多重氢键协同增强的策略被广泛应用在构筑高力学性能的水凝胶材料上。如图 4 所示,常见的两重氢键单体有 N-丙烯酰胺甘氨酸胺(NAGA)和 N-丙烯酰-2-氨基乙酸(ACG),三重氢键单体有 N-丙烯酰胺氨基脒(NASC)、2-乙烯基-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪(VDT)、四重氢键单体 2-脲基-4-嘧啶酮(UPy)等。此外,水溶性的聚乙烯醇(PVA)分子链上含有大量羟基,所以分子间或分子内非常容易形成高密度氢键,可以经由多次循环冷冻-解冻过程形成物理交联水凝胶。

3.2 疏水缔合水凝胶

在维持生命体正常运转的系统中,疏水缔合相互作用起着至关重要的作用,如赋予人体组织弹性蛋白优良弹性性能的主要原因是其结构中存在着交替分布的疏水和共价结构微区。胶束中普遍存在着疏水缔合作用,所以报道的有关疏水缔合水凝胶往往是在胶束溶液中制备的,这种技术称为“胶束聚合”。Okay 课题组

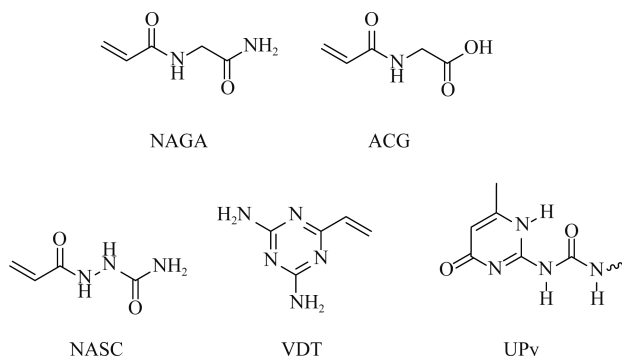


图 4 几种常见的用于构筑氢键交联水凝胶的单体或单元
Fig. 4 Several common monomers or units used to construct hydrogen bonds hydrogels

围绕疏水缔合水凝胶做了大量系统的研究工作,主要使用的亲水性单体有丙烯酰胺以及官能团化的 N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸等。他们将疏水性单体丙烯酸十二酯和亲水性单体丙烯酰胺聚合,构筑了一种疏水缔合水凝胶。疏水的十二烷基链在凝胶网络结构中形成动态的疏水缔合区,促进了凝胶的弹性耗散。得到的水凝胶的抗张强度最高达 80 kPa。

在随后的工作中,Okay 课题组分别在十二烷基磺酸钠(SDS)中引入了氯化钠或十六烷基三甲基溴化铵等来促进胶束的聚集变大,进而增加疏水单体在水中的溶解度。如图 5 所示,在水中,SDS 浓度超过临界胶束浓度后,由于 SDS 分子既具有亲水性又具有亲油性,其极性的磺酸基团端与水接触形成胶束的外壳,非极性的疏水烷基链形成胶束内核微区,进而形成球状胶束;之后,加入无机盐氯化钠,作为反离子

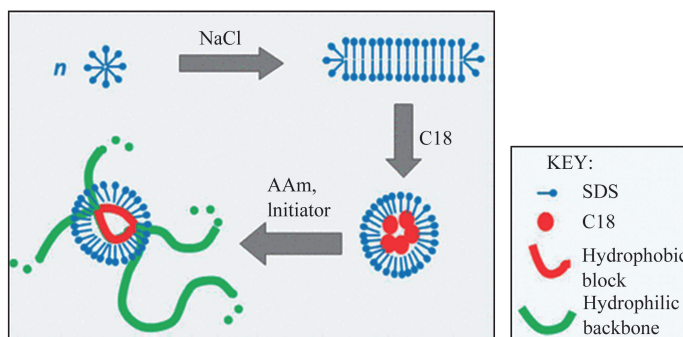


图 5 疏水缔合水凝胶制备示意图^[42]

Fig. 5 Illustration of the preparation of hydrophobic association hydrogels^[42]

的钠离子会接近胶束带负电的壳(磺酸基),使其表面电荷被屏蔽而电势降低,胶束的双电层会随着离子强度的增大而逐渐变薄,导致胶束间的静电斥力逐渐下降,使整个溶液体系变得越来越不稳定,最后相邻的胶束相互聚集,SDS 分子重新排布形成更稳定的棒状胶束,所以胶束粒径分布变宽,粒径变大,进而增加疏水单体在水中的溶解度,制备的水凝胶有着更高的疏水缔合交联密度,从而表现出了更好的力学性能^[42]。

3.3 多重非共价交联水凝胶

越来越多的研究表明,通过多重非共价相互作用来构筑高力学性能水凝胶是一种行之有效的策略。高光辉课题组利用“两步法”制备了基于氢键、疏水缔合、配位、静电等的高力学性能水凝胶^[43]。孙俊奇课题组报道了一种利用氢键和静电相互作用构筑高强韧多功能水凝胶的策略^[44]。田兴友/张献团队联合杨艳宇团队利用镓铜合金引发聚合,同时作为柔性填料,构建了一种超拉伸和自愈的多功能水凝胶。刚性的聚乙烯醇微晶网络和韧性的疏水网络的协同作用,以及聚合物网络之间的多重非共价交联作用,如离子配位和氢键,赋予了水凝胶优异的超拉伸性、强韧性、抗缺口撕裂性和自修复性等多功能性^[45]。

4 高力学性能水凝胶的应用

4.1 生物医学材料

由于水凝胶优异的特性,如高含水量、低毒性、生物相容性、生物组织相似性以及柔韧性等结构特征,尤其是高力学性能水凝胶还兼有高强度、高韧性和抗疲劳等特性,在生物医学领域受到越来越多的关注。如何实现关节软骨修复是生物医学领域中面临的一大挑战。创造性地将内源性骨髓干细胞与水凝胶相结合,使用组织工程技术,开辟了一种极具可操作性的原位软骨修复方法。

壳聚糖可以由几丁质脱乙酰化合成,它是甲壳动物外骨骼的主要成分,具有优异的生物降解性和生物相容性。近年来,研究人员发现盐溶液浸泡法诱导壳聚糖可形成动态非共价交联网络,形成了普适的制备高强高韧双网络水凝胶的技术,进而发展出具有优异生物相容且可降解的壳聚糖基水凝胶,构建了组织工程水凝胶仿生支架,在骨、关节软骨损伤的修复与再生方面取得了实际应用,实现了干细胞定向诱导分化和骨、关节软骨的缺损修复^[46]。

4.2 导电材料

导电水凝胶具有高含水量、高导电性等优点,被认为是一种最具发展前景的软导体材料之一。然而,由于其强度低,无法满足机器人传感器等多种场景下应用需求,因此高力学性能物理导电水凝胶的设计与开发已成为研究热点。

Cheng 研究团队以 3-丙烯酰胺苯基硼酸和丙烯酰胺为单体自由基聚合反应,加入硅酸镁锂纳米片稳定

的碳纳米管,一锅法制备了纳米复合导电水凝胶。由于网络结构中存在非共价相互作用(B-N 配位、氢键和聚合物纠缠),水凝胶具有优良的力学性能、高弹性和抗疲劳性能。该水凝胶具有良好的传感性能,灵敏的应变和压力传感,能够准确地监测人类日常生活中的运动。此外,该导电水凝胶不仅可以加速皮肤伤口愈合,还可以作为智能可穿戴传感器,通过检测局部温度变化来监测皮肤伤口愈合过程^[47]。

4.3 仿生材料

为了满足实际需求,仿生水凝胶材料应具备优异的力学性能以及对外界刺激(温度、pH 和光照强度等)具有快速响应特性。聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是一种对温度敏感的聚合物,具有与人体体温接近的低临界转变温度(LCST, 32 °C),在 LCST 附近会产生相变,因此在仿生材料特别是仿生肌肉领域具备广泛的应用前景。

Zhou 课题组受含羞草叶枕中上下两层细胞在刺激前后产生的膨胀压差异而使得叶枕变形的叶片运动循环机制启发,以聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/纤维素纳米纤维水凝胶为下层,以 NIPAM/纤维素纳米纤维水凝胶为上层,通过三价铁离子进一步与双层水凝胶进行交联,构建了具有高强、高韧和温度响应的双层双网络水凝胶。在相同温度下,一层水凝胶膨胀和另一层水凝胶收缩的协同作用赋予了水凝胶驱动器良好的驱动力,具有快速的热响应弯曲和恢复能力。通过添加纳米填料,水凝胶具有良好的力学性能,可以有效提高驱动速度。这种具有良好抗拉强度和智能驱动的双层水凝胶驱动器可以在水、油、户外环境中驱动,在仿生材料和污水处理领域具有巨大的应用潜力^[48]。

5 结论与展望

水凝胶作为一种独特的湿软性材料引起了研究者广泛的关注,通过引入双网络结构、拓扑网络结构及非共价相互作用等策略,构建设计的高力学性能水凝胶力学性能优异且稳定,加工性能好,在生物医学、导电材料和仿生材料等领域具有很大的应用前景。近年来,虽然对高力学性能水凝胶的设计和应用取得了一定的进展,使得水凝胶的力学性能得到很大的提高,然而高力学性能水凝胶的发展仍面临一些挑战。

(1) 加强水凝胶网络结构能量耗散机制的基础研究,如从物理键的断裂与复合、相分离结构的分散载荷、凝胶本体的能量耗散以及受到外力时产生的裂纹尖端的能量耗散等方面研究,从而进一步从微观层面更深理解水凝胶增强增韧的内在机制。

(2) 实现高强度高韧性水凝胶的方法不够丰富,主要以引入牺牲键来耗散能量为主,但不同的牺牲键对水凝胶的力学性能和特定耗散机理有很大的影响。因此,可以从引入高效的牺牲键、特殊的网络结构设计和仿生学等角度入手,进一步发展有关水凝胶力学性能的理论、提供高强韧水凝胶的设计原则和实现水凝胶极端力学性能的方法,有效地解决水凝胶强度和韧性的冲突,为水凝胶打开广阔的应用前景。

(3) 功能性比较单一,需要在不牺牲力学性能等基本材料性能的情况下引入新的功能,如集自修复、高粘性、高机械性能、耐冻等性能于一体的水凝胶,以满足不同领域和不同环境的需求,同样是未来高力学性能水凝胶发展的主要研究方向。

(4) 近年来,关于高力学性能水凝胶的研究取得了许多新成果,但其中大多数还停留在研究层面,距离工业化生产和大规模实际应用还有很大的差距,加强工业化、规模化生产研究仍然是今后重要的课题。

参 考 文 献

- [1] XU L, QIAO Y, QIU D. Coordinatively stiffen and toughen hydrogels with adaptable crystal-domain cross-linking[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(12): 2209913.
- [2] LI W, GUAN Q, LI M, et al. Nature-inspired strategies for the synthesis of hydrogel actuators and their applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2023, 140: 101665.
- [3] XU C, LEE W, DAI G, et al. Highly elastic biodegradable single-network hydrogel for cell printing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(12): 9969-9979.

- [4] BILLIET T, VANDENHAUTE M, SCHELFHOUT J, et al. A review of trends and limitations in hydrogel-rapid prototyping for tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(26): 6020-6041.
- [5] DEMARTINO A W, ZIGLER D F, FUKUTO J M, et al. Carbon disulfide. Just toxic or also bioregulatory and/or therapeutic? [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(1): 21-39.
- [6] GONG J P, KATSUYAMA Y, KUROKAWA T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14): 1155-1158.
- [7] TANAKA Y, GONG J P, OSADA Y. Novel hydrogels with excellent mechanical performance[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(1): 1-9.
- [8] MATSUDA T, KAWAKAMI R, NAMBA R, et al. Mechanoresponsive self-growing hydrogels inspired by muscle training[J]. *Science*, 2019, 363(6426): 504-508.
- [9] SUN J, ZHAO X, ILLEPERUMA W R K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels[J]. *Nature*, 2012, 489(7414): 133-136.
- [10] CHEN Q, ZHU L, ZHAO C, et al. A robust, one-pot synthesis of highly mechanical and recoverable double network hydrogels using thermoreversible sol-gel polysaccharide[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(30): 4171-4176.
- [11] CHEN Q, ZHU L, CHEN H, et al. A novel design strategy for fully physically linked double network hydrogels with tough, fatigue resistant, and self-healing properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(10): 1598-1607.
- [12] ZHANG M, YANG Y, LI M, et al. Toughening double-network hydrogels by polyelectrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35: 2301551.
- [13] ZHANG J, HU Y, ZHANG L, et al. Transparent, ultra-stretching, tough, adhesive carboxyethyl chitin/polyacrylamide hydrogel toward high-performance soft electronics[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15: 8.
- [14] TANG Z, CHEN Q, CHEN F, et al. General principle for fabricating natural globular protein-based double-network hydrogels with integrated highly mechanical properties and surface adhesion on solid surfaces[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(1): 179-189.
- [15] YANG Y, WANG X, YANG F, et al. A universal soaking strategy to convert composite hydrogels into extremely tough and rapidly recoverable double-network hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(33): 7178-7184.
- [16] LI J, SUO Z, VLASSAK J J. Stiff, strong, and tough hydrogels with good chemical stability[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(39): 6708-6713.
- [17] DIAO W, WU L, MA X, et al. Highly stretchable, ionic conductive and self-recoverable zwitterionic polyelectrolyte-based hydrogels by introducing multiple supramolecular sacrificial bonds in double network[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(29): 47783.
- [18] CHEN F, CHEN Q, ZHU L, et al. General strategy to fabricate strong and tough low-molecular-weight gelator-based supramolecular hydrogels with double network structure[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(5): 1743-1754.
- [19] NIU R, QIN Z, JI F, et al. Hybrid pectin-Fe³⁺/polyacrylamide double network hydrogels with excellent strength, high stiffness, superior toughness and notch-insensitivity[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(48): 9237-9245.
- [20] CHEN Q, YAN X, ZHU L, et al. Improvement of mechanical strength and fatigue resistance of double network hydrogels by ionic coordination interactions[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(16): 5710-5720.
- [21] CHEN F, TANG Z, LU S, et al. Fabrication and mechanical behaviors of novel supramolecular/polymer hybrid double network hydrogels[J]. *Polymer*, 2019, 168: 159-167.
- [22] YANG Y, WANG X, YANG F, et al. Highly elastic and ultratough hybrid ionic-covalent hydrogels with tunable structures and mechanics[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(18): 1707071.
- [23] ZHU J, GUAN S, HU Q, et al. Tough and pH-sensitive hydroxypropyl guar gum/polyacrylamide hybrid double-network hydrogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 953-960.
- [24] LI X, YANG Q, ZHAO Y, et al. Dual physically crosslinked double network hydrogels with high toughness and self-healing properties [J]. *Soft Matter*, 2017, 13(5): 911-920.
- [25] WANG X-H, SONG F, QIAN D, et al. Strong and tough fully physically crosslinked double network hydrogels with tunable mechanics and high self-healing performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 588-594.
- [26] HUSSAIN I, SAYED S M, LIU S, et al. Glycogen-based self-healing hydrogels with ultra-stretchable, flexible, and enhanced mechanical properties via sacrificial bond interactions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 117: 648-658.
- [27] LI H, WANG H, ZHANG D, et al. A highly tough and stiff supramolecular polymer double network hydrogel[J]. *Polymer*, 2018, 153: 193-200.
- [28] LI X, WANG H, LI D, et al. Dual ionically cross-linked double-network hydrogels with high strength, toughness, swelling resistance, and improved 3D printing processability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(37): 31198-31207.

- [29] GAN S, XU B, ZHANG X, et al. Chitosan derivative-based double network hydrogels with high strength, high fracture toughness and tunable mechanics[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 495-503.
- [30] ITO K. Novel cross-linking concept of polymer network: Synthesis, structure, and properties of slide-ring gels with freely movable junctions[J]. *Polymer Journal*, 2007, 39(6): 489-499.
- [31] OKUMURA Y, ITO K. The polyrotaxane gel: a topological gel by figure-of-eight cross-links[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(7): 485-487.
- [32] MALKOCH M, VESTBERG R, GUPTA N, et al. Synthesis of well-defined hydrogel networks using click chemistry[J]. *Chemical Communications*, 2006, 26: 2774-2776.
- [33] SAKAI T, MATSUNAGA T, YAMAMOTO Y, et al. Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(14): 5379-5384.
- [34] KAMATA H, AKAGI Y, KAYASUGA-KARIYA Y, et al. "Nonswellable" hydrogel without mechanical hysteresis[J]. *Science*, 2014, 343(6173): 873-875.
- [35] WANG W, ZHANG Y, LIU W. Bioinspired fabrication of high strength hydrogels from non-covalent interactions[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 71: 1-25.
- [36] DERINGER V L, ENGLERT U, DRONSKOWSKI R. Covalency of hydrogen bonds in solids revisited[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(78): 11547-11549.
- [37] CUI J, CAMPO A D. Multivalent H-bonds for self-healing hydrogels[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(74): 9302-9304.
- [38] DAI X, ZHANG Y, GAO L, et al. A mechanically strong, highly stable, thermoplastic, and self-healable supramolecular polymer hydrogel[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(23): 3566-3571.
- [39] TANG L, LIU W, LIU G. High-strength hydrogels with integrated functions of H-bonding and thermoresponsive surface-mediated reverse transfection and cell detachment[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(24): 2652-2656.
- [40] GAO F, ZHANG Y, LI Y, et al. Sea cucumber-inspired autolytic hydrogels exhibiting tunable high mechanical performances, repairability, and reusability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(14): 8956-8966.
- [41] FAN C, LIU B, XU Z, et al. Polymerization of N-acryloylsemicarbazide: A facile and versatile strategy to tailor-make highly stiff and tough hydrogels[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(4): 1160-1170.
- [42] TUNCBOYLU D C, SAHIN M, ARGUN A, et al. Dynamics and large strain behavior of self-healing hydrogels with and without surfactants[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(4): 1991-2000.
- [43] XU J, JIN R, REN X, et al. Cartilage-inspired hydrogel strain sensors with ultrahigh toughness, good self-recovery and stable anti-swelling properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(44): 25441-25448.
- [44] YUAN T, CUI X, LIU X, et al. Highly tough, stretchable, self-healing, and recyclable hydrogels reinforced by in situ-formed polyelectrolyte complex nanoparticles[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(8): 3141-3149.
- [45] LI X, JIANG M, DU Y, et al. Self-healing liquid metal hydrogel for human-computer interaction and infrared camouflage[J]. *Materials Horizons*, 2023, DOI: 10.1039/D3MH00341H.
- [46] CHEN Y-R, YAN X, YUAN F-Z, et al. Kartogenin-conjugated double-network hydrogel combined with stem cell transplantation and tracing for cartilage repair[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(35): 2105571.
- [47] SHEN K, LIU Z, XIE R, et al. Nanocomposite conductive hydrogels with robust elasticity and multifunctional responsiveness for flexible sensing and wound monitoring[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10: 2096-2108.
- [48] 刘伟, 周鹏, 李鹏飞, 等. 高强度水凝胶的制备及其热致驱动性能[J]. *暨南大学学报(自然科学与医学版)*, 2022, 43(5): 555-564.

(责任编辑:蒲锡鹏)