

综合创新设计实验：自修复水凝胶的制备及性能测试

顾瑶¹, 刘江晴², 刘晓亚², 罗静^{1,*}

¹ 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122

² 江南大学合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122

摘要: 可修复水凝胶的制备是当今科学研究的热门领域, 它将有机化学、高分子化学、材料化学和仿生化学结合于一体, 显示出进一步改编为本科教学实验的潜力。本实验是基于琼脂糖/聚乙烯醇双网络的自修复水凝胶的制备及其自修复性能测试的新创综合实验。实验生动有趣, 在实验过程中学生可对水凝胶进行多种造型和设计, 能激发学生学习化学的兴趣和热情, 非常适用于本科教学实验。水凝胶作为低成本、环境友好型材料, 贴合绿色化学主题, 也利于在实验教学中渗透可持续发展、环保等生态文明理念。

关键词: 水凝胶; 自修复; 琼脂糖; 聚乙烯醇; 教学实验

中图分类号: G64; O6

Comprehensive Innovative Design Experiment: Preparation and Performance of Self-Healing Hydrogels

Yao Gu¹, Jiangqing Liu², Xiaoya Liu², Jing Luo^{1,*}

¹ School of Chemistry and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu Province, China.

² The Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu Province, China.

Abstract: The preparation of repairable hydrogels is an extensively researched multidisciplinary topic, incorporating organic chemistry, polymer chemistry, material chemistry, and biomimetic materials. Thus, it has tremendous potential for further adaptation in undergraduate teaching experiments. Herein, we propose a novel comprehensive experiment to study the preparation and self-healing performance of self-healing hydrogels based on an agarose/PVA dual network. The experiment is vivid and interesting. Students can shape and design the hydrogels in a variety of ways during the experiment, which can stimulate students' interest and enthusiasm in learning chemistry. As a low-cost and environment-friendly material, hydrogels are also suitable for teaching the concepts of green chemistry, sustainable development, and environmental protection.

Key Words: Hydrogel; Self-healing; Agarose; Polyvinyl alcohol; Teaching experiment

水凝胶是含水量高达50%–80%的软物质, 具有卓越的物理性能和生物相容性^[1–3], 因此在许多领域得到广泛应用, 例如隐形眼镜、药物输送以及作为皮肤、肌腱和软骨^[4,5]的替代品。近20年来, 关于水凝胶的设计、制备、理化性质的研究以及在生物化学、医学等领域中的应用十分活跃。

水凝胶有多种分类方法, 根据其网络键合的不同, 可分为物理凝胶和化学凝胶。物理凝胶是通过如静电作用、氢键、链的缠绕等物理作用力形成的, 许多天然高分子在常温下呈稳定的凝胶态,

如角叉菜胶、琼脂^[6]等。化学凝胶是由化学键交联形成三维网络凝胶,具有永久性。

唐代诗人李白有诗“抽刀断水水更流”。水当然是切不断的,但是你见过“切不断”的水凝胶吗?近年来,具有修复损伤能力的智能自修复水凝胶受到了人们的广泛关注^[7-10],它们能够在遭受破坏后恢复原来的结构和功能。赋予水凝胶材料自修复能力可大大延长其使用寿命。自修复水凝胶有多种制备方法,绝大部分是基于动态化学键,动态化学键最主要的特征就是动态性和可能性。在水凝胶网络中引入动态化学键,当水凝胶遭到破坏,即能发生断裂-重组这一可逆反应以修复到原来的状态。由于整个修复过程是一个可逆的过程,因此基于动态化学键的自修复水凝胶能够多次修复^[11-18]。根据自修复机制的不同,自修复水凝胶又分为物理自修复和化学自修复水凝胶,通常利用氢键作用、疏水缔合作用、主客体识别作用、离子键作用、亚胺键、苯硼酸酯键、二硫键等作用进行自修复。

本文以水凝胶为基础,设计了一个综合创新实验“自修复水凝胶”。在本实验中,我们制备了一种新型双网络(DN)水凝胶。网络一是动态硼酸酯键组成的聚乙烯醇(PVA)凝胶网络,是化学交联的,赋予水凝胶自修复能力;网络二是琼脂糖网络,依靠氢键作用物理交联,琼脂糖网络可提供额外的平台以承受应力并稳固结构,从而提高水凝胶的强度、韧性和稳定性。因此,琼脂糖/PVA双网络水凝胶显示出优异的自愈能力,并在水下表现出优异的自修复性能。此外,水凝胶还表现出可循环成型的特性(反复胶凝后形成多种形状)。而且,PVA和琼脂糖具有良好的生物相容性,已被广泛应用于医疗领域。该实验可用于应用化学及高分子专业高年级本科生课堂教学,通过实验教学,训练学生对化学理论及实验技术的综合运用能力,启迪创新思维。

1 实验目的

针对自修复水凝胶的修复原理,我们在水凝胶的制备过程中引入合适的官能团,赋予水凝胶自修复功能,对其力学性能和自修复性能进行必要的表征,并考察其对环境变化的响应性。通过综合实验的训练,掌握水凝胶的交联方法和修复机理,能根据实验要求进行正确的表征,在动手能力和解决问题能力方面有较大的提高,为毕业论文(设计)做好准备。

2 实验原理

如图1所示,凝胶以PVA-硼酸酯作为第一网络,琼脂糖作为第二网络。硼酸可与PVA的相邻羟基络合,二者之间存在着大量的动态共价键,动态共价键的快速断裂与复原赋予了凝胶自修复的能力。由于硼酸酯键的可逆性,水凝胶中的PVA链仍然可以移动。这将导致PVA-硼酸酯水凝胶的机械性能较弱且稳定性有限,这严重限制了其进一步应用,因此,通过琼脂糖构建另一个网络是解决这些限

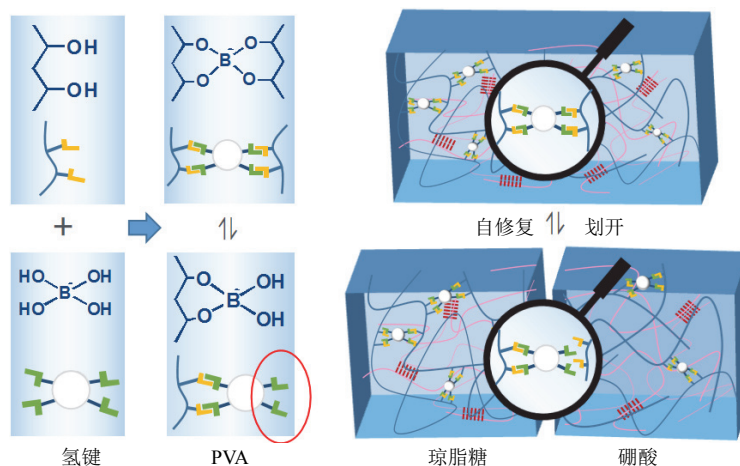


图1 琼脂糖/PVA DN水凝胶的制备和自修复机理示意图

制的有效途径。当所得溶液逐渐冷却时,琼脂糖通过氢键交联形成聚合物网络。同时,PVA和琼脂糖之间也会形成氢键,而依靠氢键交联的琼脂糖网络可保证凝胶具有稳定的形状。

3 试剂与仪器

试剂:十水合四硼酸钠、琼脂糖、聚乙烯醇(PVA,1788低粘度型)、甲基橙、灿烂绿、蒸馏水,以上试剂均为分析纯。

仪器:数显电子天平、电子万能试验机、油浴锅、电热恒温鼓风干燥箱、烧瓶、烧杯、玻璃棒、小刀、量筒、燕尾夹、砝码。

4 实验步骤

4.1 自修复水凝胶的制备过程

称取10 g PVA、0.5 g琼脂糖于100 mL的烧瓶中,再向烧瓶中加入40 mL的去离子水;将烧瓶放置在90 °C的热水浴中,搅拌2 h,使PVA和琼脂糖充分溶解,得到琼脂糖/PVA溶液,将溶液转移至烧杯内;量取40 mL 0.04 mol·L⁻¹的硼砂溶液,加入烧杯中搅拌均匀,搅拌过程中溶液粘度上升,最终得到凝胶;将水凝胶放入模具中成型,成型后放入70 °C鼓风烘箱中干燥1.5 h,之后取出,室温下冷却30 min,最终得到所需的样条。

4.2 分析测试

机械性能测试:水凝胶的力学性能用万能试验机进行测量。首先,制备尺寸为5 cm × 1.3 cm × 0.5 cm的水凝胶。测试时,将试样夹在拉伸机上,拉伸速率为100 mm·min⁻¹。数据为同组5个样品的平均强度。

自愈实验:将水凝胶切成两半,然后将两个单独的水凝胶分别在空气中和水下接触。在愈合过程中不施加其他压力或外部刺激。自愈合一定时间后,再次进行拉伸试验,观察其愈合效果。

可成型实验:将原始形状水凝胶加热至90 °C,放置在不同的模具中静置30 min使其冷却,来观察其可成型性能。

5 结果与讨论

5.1 琼脂糖/PVA DN水凝胶的力学性能测试

PVA水凝胶和琼脂糖/PVA双网络水凝胶的力学性能和自愈性能如图2所示。图2a为不同琼脂糖含量(0%、0.5%、1%和1.5%)的琼脂糖/PVA双网络水凝胶的应力-应变曲线,图2b为拉伸强度柱状图。从图中可以看出,未添加琼脂糖的PVA水凝胶的拉伸强度约为5.9 kPa,断裂伸长率为51.3%,加入琼脂糖后水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率明显提高。0.5% (质量分数)琼脂糖水凝胶的拉伸强度为8.04 kPa,断裂伸长率升高到为287%,几乎是PVA水凝胶的6倍。随着琼脂糖比例的增加,PVA双网络水凝胶的拉伸强度呈上升趋势:含1%琼脂糖的水凝胶拉伸强度上升到10.98 kPa,而琼脂糖含量为1.5%的水凝胶,其拉伸强度可达31.2 kPa,是PVA水凝胶5倍以上。以上结果表明,水凝胶的力学性能随着琼脂糖的加入而提高。

5.2 琼脂糖/PVA DN水凝胶的自愈性能测试

为了评估水凝胶的自愈合行为,通过挂重物拉伸试验来进行判断。将琼脂糖添加量为1.5%的原始水凝胶样条夹在燕尾夹上,燕尾夹尾部挂有一个重量为50 g的重物,悬空下端使水凝胶被拉伸。然后将水凝胶切成两片后,将两部分凝胶放在一起并接触10 s;随后,将愈合的水凝胶拉伸以测试其愈合效果。如图2c所示,愈合10 s后的水凝胶仍能承受住下端重物而不会出现断裂,且测得愈合后水凝胶的拉伸强度约为27.8 kPa,自修复效率达到89%,表明水凝胶具有优异的自修复性能。这是由于相邻聚合物链上羟基和硼酸基团的络合速度极快,当大量羟基与硼酸基团络合时水凝胶愈合,使材料在接触数秒后可以完美修复。以上结果表明,水凝胶具有优异的自愈性能。

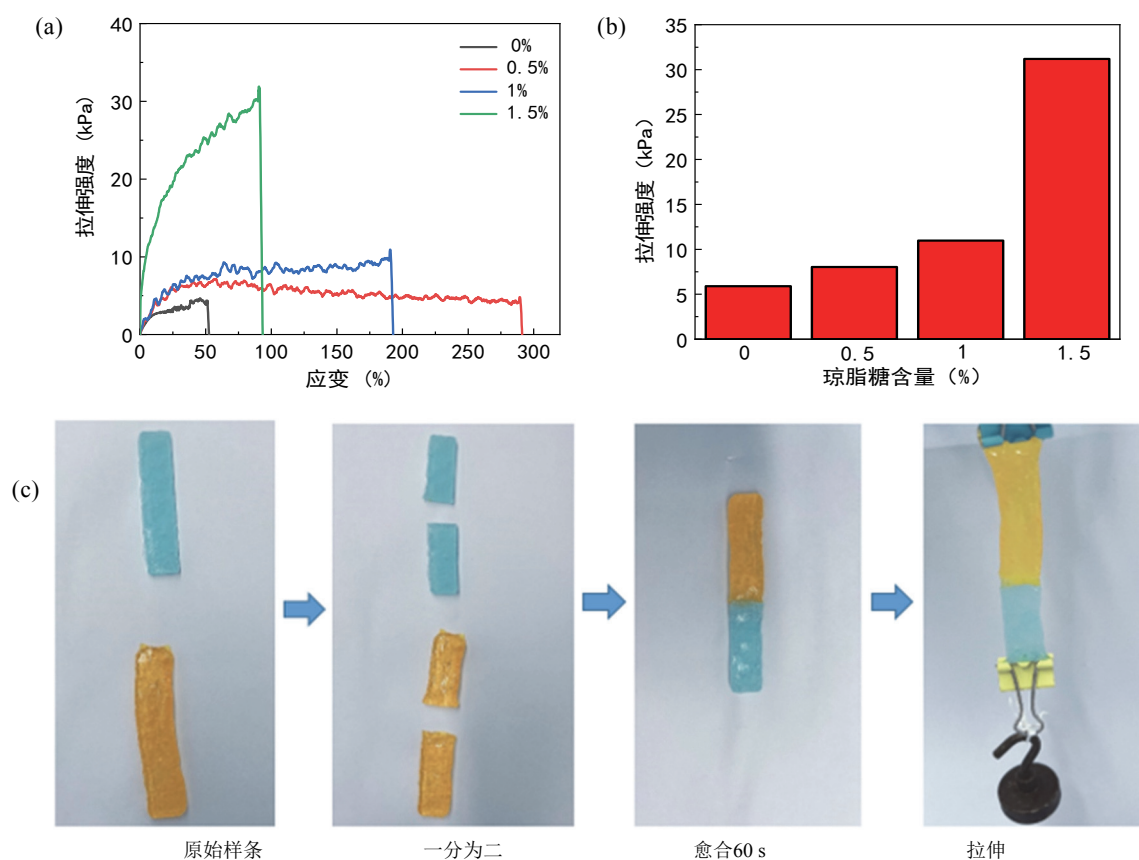


图2 (a) 具有不同琼脂糖含量的琼脂糖/PVA DN水凝胶的拉伸应力-应变曲线; (b) 具有不同琼脂糖含量的琼脂糖/PVA DN水凝胶的拉伸强度; (c) 琼脂糖/PVA DN水凝胶(染色后)愈合过程的照片

图c中, 两块水凝胶样条分别用甲基橙和灿烂绿染色, 分别切开, 在室温条件下接触10 s, 愈合后的水凝胶进行拉伸试验
电子版为彩图, 后同

5.3 琼脂糖/PVA DN水凝胶的水下自愈性能测试

琼脂糖/PVA DN水凝胶也可以在水下修复。图3a显示了含有0.5%琼脂糖的琼脂糖/PVA DN水凝胶的愈合应力(水下)。在愈合10 s后, 水凝胶的拉伸强度为2.73 kPa。愈合30 s后水凝胶的拉伸强度为4.2 kPa, 而愈合60 s后的拉伸强度为5.96 kPa, 愈合60 s后水凝胶的自修复效率达到74%, 这表明琼脂糖/PVA DN水凝胶在水下也表现出快速的自愈合特性。如图3b所示, 水凝胶被切割, 将两块(分别染成橙色和蓝色)水凝胶立即在水下组合在一起。接触60 s后, 水凝胶可以被拉伸。如图3c所示, 将水凝胶碎片放入模具中, 在水下愈合1 h, 即可将碎片重新成型为水凝胶。这个过程可以用硼酸盐在水环境中扩散的可能性来解释, PVA链仍然在进行动态交联, 琼脂糖链会缠结。因此, 水凝胶仍然可以愈合, 而较慢的自愈合过程可能是由于较低的硼酸盐浓度和水凝胶接触不足造成的。琼脂糖/PVA DN水凝胶具有在多种环境下快速自愈的特性, 具有巨大的应用潜力, 特别是在需要快速响应或在水下工作的工程中。

5.4 琼脂糖/PVA DN水凝胶的可循环成型特性

由于在较高温度下, 氢键不稳定, 即在达到一定温度后水凝胶的定型能力减弱, 在这种情况下, 水凝胶很容易成型。当温度降低时, 琼脂糖网络会逐渐形成, 将形态固定下来。此属性如图4所示。首先, 制备原始形状水凝胶。然后, 加热至90 °C后, 将制备的水凝胶成型为其他形状, 冷却至室温后, 固定形状。凭借这一特性, 水凝胶可以制备成许多复杂的几何形状以应用于不同的地方, 并且可以重复使用, 避免资源浪费。

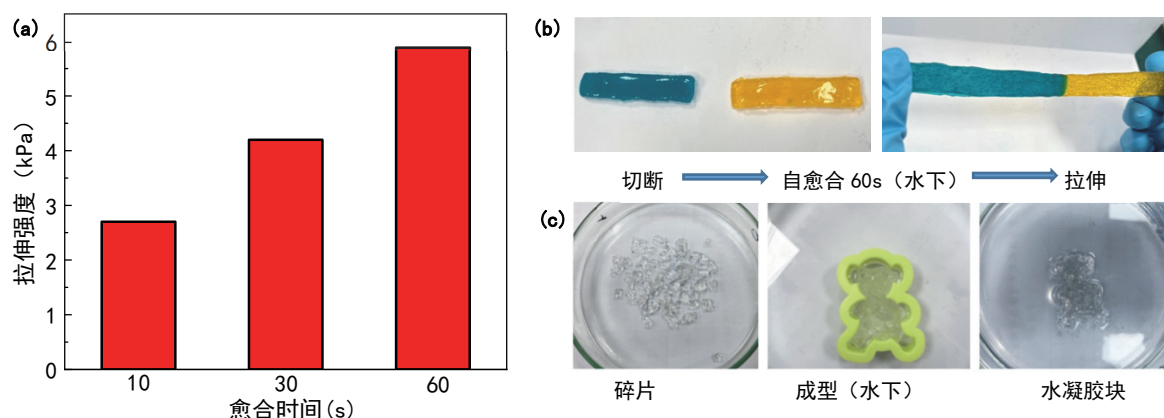


图3 (a) 含有0.5%琼脂糖的琼脂糖/PVA双网络水凝胶在水下自愈不同时间后的拉伸强度;

(b) 染色后的琼脂糖/PVA DN水凝胶水下自愈60 s后被拉伸的照片;

(c) 将水凝胶切成碎片, 放入模具并在水下成型1 h, 最后凝胶块愈合为整体凝胶块



图4 琼脂糖/PVA双网络水凝胶的可循环成形特性

5.5 本实验存在的危险及预防措施

- (1) 本实验所用的硼砂具有一定的强氧化性和毒性, 因此在使用该药品时要戴手套和口罩。
- (2) 本实验使用的油浴(水浴)锅温度高达90 °C, 在进行实验时需要操作规范, 防止被烫伤。

5.6 注意事项

- (1) 聚乙烯醇需选择1788低粘度型而非其他型号;
- (2) 样品的制备过程中搅拌不要过于剧烈, 避免产生大量气泡, 须低速搅拌;
- (3) 加热过程中水分蒸发流失会造成水量减少, 需要依据实际情况适当补充水分。

6 思考题

- (1) 简述琼脂糖/PVA DN水凝胶的自修复机理。
- (2) 为什么琼脂糖/PVA DN水凝胶的水下愈合速度较空气中慢?
- (3) 查阅相关文献资料, 除了本实验中的水凝胶, 你还接触过或了解哪些类型的水凝胶?

7 实验的组织实施

本创新型综合实验已在江南大学化工学院2019、2020级应用化学、高分子材料与工程专业进行了教学实践。课时安排如表1所示, 具体组织实施如下:

(1) 学生做好课前预习, 查阅相关文献, 了解自修复水凝胶的背景知识以及动态化学键的可逆断裂形成的机理。

(2) 教学过程中, 教师重点讲解双网络水凝胶的形成机理, 每堂课学生人数建议为20-30人, 并对学生进行分组, 2-3名学生一组, 指导学生完成实验装置搭建, 讲解电子万能试验机的使用方法等。

(3) 本实验为16学时, 由于一些测试比较费时间, 所以可以在同一时间段安排各小组进行不同的测试。

表1 实验课时安排

实验学时	实验内容	实验学时	实验内容
2	课题讲解实验, 准备实验仪器	4	水凝胶力学性能和自愈性能的测试
6	水凝胶的制备	4	水凝胶可成型特性的设计与测试

(4) 课后学生完成实验报告, 并设置思考题, 引导学生对实验结果进行分析, 鼓励学生设计不同修复环境, 激发学生探究欲望。

8 学生反馈

实验结束后, 我们进行了调研。结果表明, 学生对该综合创新实验表现出浓厚的兴趣。很多同学认为: 自修复水凝胶的制备实验具有新颖性和趣味性, 与传统化学实验不同, 避免了使用有机溶剂, 贴合绿色化学主题。还有同学表示: 自修复水凝胶的制备拓宽了自己的知识面, 提升了自己的动手能力和创新思维能力, 为以后从事科研奠定了基础。调研结果表明: 将最新的科研成果转化为实验教学是十分必要的, 有助于学生了解前沿科研动向, 提升综合能力。

9 结语

在本创新综合实验中, 我们制备了琼脂糖/PVA双网络水凝胶, 对其力学性能、自修复性能和成型特性进行了测试。该水凝胶力学性能优异, 且随着琼脂糖含量的增加而提高。琼脂糖/PVA双网络水凝胶显示出优异的自愈能力, 在10 s内就能达到优异的自修复效果, 并在水下表现出优异的自修复性能。此外, 水凝胶表现出可循环成型的特性(反复胶凝后形成多种形状), 因此可成型和可回收。除此之外, 在具体教学中, 我们还鼓励学生设计不同修复环境(如不同温度、不同pH、不同离子强度), 实现多种多样的修复, 激发学生的探究欲望。

另外, 本实验主要原料为琼脂糖、聚乙烯醇和硼砂, 均为实验室常用药品, 价格不高, 用量也不大。实验条件为水浴加热, 简单易实现, 实验过程中无需用到有机溶剂和有毒的试剂药品, 仅用到少量的硼砂(低毒), 清洁环保, 符合绿色化学的主题。

可修复水凝胶的制备是当今比较热门的科研方向, 本实验将最新的科研成果转化为化学综合实验的教学内容, 有助于引领学生了解本专业的前沿科研动向, 激发学生的学习兴趣, 培养学生的科研素养, 启迪创新思维。

参 考 文 献

- [1] 林小云, 郭瑛, 高君宇, 霍梦琦, 罗广桢. 大学化学, **2020**, 35 (4), 72.
- [2] 史韵琪, 梁敏, 耿天翼, 陈媛媛, 汪辉亮. 大学化学, **2020**, 35 (4), 10.
- [3] Hu, Z. Q.; Chen, G. M. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (34), 5950.
- [4] Nicolson, P. C.; Vogt, J. *Biomaterials* **2001**, 22, 3273.
- [5] Eddington, D. T.; Beebe, D. J. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2004**, 56, 199.
- [6] Wei, Z.; Yang, J. H.; Liu, Z. Q.; Xu, F. J.; Zhou, X.; Zrinyi, M.; Osada, Y.; Chen, Y. M. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25 (9), 1352.
- [7] Chen, S.; Li, X.; Li, Y.; Sun, J. *ACS Nano* **2015**, 9, 4070.
- [8] Dai, X. Y.; Zhang, Y. Y.; Gao, L. N.; Bai, T.; Wang, W.; Cui, Y. L.; Liu, W. G. *Adv. Mater.* **2015**, 27 (23), 3566.
- [9] 杜娟, 徐世美, 王吉德. 化学教育(中英文), **2015**, 36 (12), 1.
- [10] Wang, S.; Zi, Y.; Yu, S. Z.; Li, S.; Fan, F.; Long, L.; Zhong, L. W. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 8769.
- [11] 蒋山泉, 邓小红, 胡承波, 凌立新, 孙向卫. 精细化工, **2021**, 38 (10), 2012.

-
- [12] Chen, Q.; Zhu, L.; Chen, H.; Yan, H. L.; Huang, L. N.; Yang, J.; Zheng, J. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (10), 1598.
- [13] 艾珈伊. 基于硼酸酯键交联的自修复水凝胶及其性能研究[硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2021.
- [14] Wei, Z.; Yang, J. H.; Zhou, J. X.; Xu, F.; Zrinyi, M.; Dussault, P. H.; Osada, Y.; Chen, Y. M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8114.
- [15] Deng, G.; Li, F.; Yu, H.; Liu, F.; Liu, C.; Sun, W.; Jiang, H.; Chen, Y. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 275.
- [16] 候冰娜, 沈惠玲, 李进, 谢旺强, 李征征. 材料工程, **2020**, *48* (4), 73.
- [17] Rybtchinski, B. *ACS Nano* **2011**, *5* (9), 6791.
- [18] Chen, W. P.; Hao, D. Z.; Hao, W. J.; Guo, X. L.; Jiang, L. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2018**, *10*, 1258.