

分类号：O631.3

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220610112

题目： 自愈合聚合物凝胶的设计合成及其性能研究

Title: Design, synthesis and properties of self-healing
polymer gels

学生姓名： 张晓明

校内导师： 高建纲 杜湘云

校外导师： 周韦明

专业学位类别： 材料与化工

研究方向（领域）： 化学工程

论文答辩日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：张晓明

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：张晓明 指导教师签名：高建东

日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

自愈合聚合物凝胶的设计合成及其性能研究

摘 要

自愈合聚合物凝胶是一类能够在外界刺激条件或者内部官能团作用下自发修复自身损伤的功能性材料。与传统凝胶材料相比，自愈合特性可避免材料在使用过程中的结构退化和损耗，有效延长凝胶材料的使用寿命和稳定性，在生物医药、柔性电子可穿戴和环境保护等方面展现出广泛的应用前景。但目前自愈合聚合物凝胶普遍存在制备方法耗时繁琐、凝胶愈合效率有待提高和凝胶性能单一等问题，不能满足实际应用需求。前端聚合（FP）作为一种低能耗、操作简便的聚合方式，在聚合物快速合成方面具有重要的应用价值。利用前端聚合这一技术有望实现自愈合凝胶材料的高效成型和快速生产，在实现新型智能材料的开发、快速制备以及结构功能调控一体化方面具有重要的现实意义。基于此，本论文采用前端聚合技术为手段，实现自愈合、多功能凝胶材料的高效构筑，并探索了其在传感器和驱动响应方面的应用。具体开展了以下工作：

1. 采用前端聚合法快速合成聚(丙烯酸-*co*-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠溶液)（poly(AA-*co*-NaAMPS)）聚合物凝胶材料。通过恒定的端面速率和典型的温度曲线证明该凝胶制备过程为纯粹的前端聚合。通过红外（FT-IR）、热重（TG）和扫描电镜（SEM）等表征手段确定了凝胶的单一组分和多孔形貌。通过对凝胶性能表征发现，凝胶具有良好的机械强度、自愈合性能和溶胀性能。特别地，相较于本体聚合

(BP)制备的凝胶,前端聚合制备的凝胶展现出更优异的溶胀性能。此外,该凝胶表现出明显的 pH 响应行为,在碱性环境下具有更高的溶胀能力。

2. 通过平板前端聚合法快速合成一系列不同图案化的自愈合聚(顺丁烯二酸酐接枝- β -环糊精-co-异冰片基丙烯酸酯-co-丙烯酸-co-丙烯酰胺)(poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM))聚合物凝胶。探究了不同的图案对前端过程的影响规律。通过对凝胶溶胀性能测试发现,凝胶具有优异的溶胀性能,在碱性环境下平衡溶胀率最高可达 2600% 左右。黏附性能测试结果表明,该凝胶在不同基材上都具有良好的黏附性能,在不锈钢上的黏附效果最好。机械性能测试表明,该凝胶具有良好的拉伸强度(200 kPa)、断裂伸长率(524%)以及柔软性能。自愈合测试表明,在凝胶体系中主客体作用和氢键作用的协同影响下,凝胶在无外场刺激条件下的自愈合效率可高达 99%,展现出优异的自愈合性能。进一步探索凝胶作为可穿戴传感器方面的应用。结果表明,该凝胶传感器可以监测多种运动模式,比如拉伸、弯曲和触摸,在多次运动循环以及凝胶愈合后依旧保持稳定的监测行为。这项作为高性能自愈合聚合物凝胶材料在可穿戴传感器方面的应用提供了借鉴。

3. 通过平板前端聚合制备聚(丙烯酸-co-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠溶液)/聚(顺丁烯二酸酐接枝- β -环糊精-co-异冰片基丙烯酸酯-co-丙烯酸-co-丙烯酰胺)(poly(AA-co-NaAMPS)/poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM))异质结构自愈合聚合物凝胶。凝胶聚合过程中恒定的端面速率和典型的温度曲线证明该纯粹的前端聚合的发生。研究

两相质量比为 1:1 时，凝胶的机械性能、自愈合性能以及驱动响应行为。结果表明，凝胶展现出良好的拉伸强度（0.24 MPa）和自愈合性能。此外，基于两侧结构和溶胀率的差异，该异质结构凝胶在不同 pH 的溶液中都表现出弯曲行为，甚至实现复杂驱动响应，在人造肌肉领域具有潜在的应用价值。

关键词：聚合物凝胶，前端聚合，自愈合，响应性，自由基聚合

DESIGN, SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SELF- HEALING POLYMER GELS

ABSTRACT

Self-healing polymer gels are a type of functional materials that can spontaneously repair their own damage owing to the internal functional groups with or without external stimuli. Compared with traditional gels, the self-healing property can avoid the structural degradation and loss of materials during use, effectively extending the service life and stability of gel materials. It makes gels great potential in biomedicine, electronics and environmental protection. However, self-healing polymer gels generally suffer from some problems, such as time-consuming and complicated preparation methods, low healing efficiency and lack of performance diversity performance, which fails to meet the actual application requirements. Frontal polymerization (FP) is a low-energy-consuming and easy-to-operate polymerization method for the rapid synthesis of polymers. It is also expected to achieve efficient and rapid production of self-healing gels, which shows important practical significance in the development, rapid preparation and integrated structural and functional regulation of new intelligent materials. On this basis, this paper employs frontal

polymerization technology to achieve the efficient construction of self-healing and multifunctional gel materials, and explores their applications in sensors and actuators. The works are carried out as follows:

1. Poly(AA-*co*-NaAMPS) polymer gels were rapidly synthesized by frontal polymerization. The pure frontal polymerization process was proved by a constant frontal rate and typical temperature curve. The component and porous morphology of the gels were determined by Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetry (TG) and Scanning electron microscopy (SEM). The as-prepared gels possessed good mechanical strength, self-healing and swelling performance. Particularly, compared with the gel prepared by batch polymerization (BP), the gel prepared by frontal polymerization showed better swelling performance. In addition, the gels exhibited obvious pH-responsive behavior.

2. A series of self-healing patterned poly(MAH- β -CD-*co*-IBO-*co*-AA-*co*-AM) polymer gels were rapidly synthesized by horizontal frontal polymerization. The influence of different patterns on the frontal polymerization process was explored. The prepared gels had excellent swelling performance. The equilibrium swelling rate reached about 2600% in alkaline environment. Also, the gels showed good adhesion performance on different substrates, especially stainless steel. The mechanical performance test revealed that the gels had good tensile strength (200 kPa),

elongation at break (524%) and softness. Additionally, the gels was proved to have excellent self-healing performance. The self-healing efficiency of the gel without external field stimulation could reach up to 99% under the synergistic effect of host-guest interaction and hydrogen bonding. Further exploration of the application of the gel as a wearable sensor was carried out. The results demonstrated that the gel sensors could monitor various motions, such as stretching, bending and touching. Stable monitoring behaviors were still maintained after multiple motion cycles and gel healing. This work provides a reference for the application of high-performance self-healing polymer gels in wearable sensors.

3. The heterostructured self-healing polymer gel of poly(AA-*co*-NaAMPS)/poly(MAH- β -CD-*co*-IBO-*co*-AA-*co*-AM) was prepared by horizontal frontal polymerization. The constant frontal velocity and typical temperature curve confirmed the occurrence of pure frontal polymerization. The mechanical properties, self-healing performance and actuating behavior of the gels were investigated when the mass ratio of the two phases was 1:1. The results showed that the gel exhibited good tensile strength (0.24 MPa) and self-healing performance. In addition, due to the difference in the structure and swelling ratio on both sides, the heterostructured gels exhibited bending behavior in solutions of different pH values and even achieved complex actuating responses, which has potential application value in the field of artificial muscles.

Zhang Xiaoming (Materials and Chemicals Industry)

Supervised by Gao Jiangang

KEY WORDS: polymer gel, frontal polymerization, self-healing, responsive, free radical polymerization

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 聚合物凝胶的分类	1
1.2.1 根据聚合物凝胶合成材料分类	1
1.2.2 根据聚合物凝胶聚合物链交联方式分类	2
1.2.3 根据聚合物凝胶的网络结构	2
1.2.4 根据聚合物凝胶功能分类	2
1.3 自愈合聚合物凝胶	3
1.3.1 自愈合聚合物凝胶的愈合机制	3
1.3.2 物理交联型自愈合聚合物凝胶	3
1.3.3 化学交联型自愈合聚合物凝胶	5
1.3.4 自愈合聚合物凝胶的应用	7
1.4 前端聚合的研究进展	9
1.4.1 前端聚合的分类	9
1.4.2 前端聚合的判断依据	11
1.4.3 前端聚合影响因素	12
1.4.4 前端聚合的应用	13
1.5 本论文的选题思路及研究内容	14
第 2 章 前端聚合制备聚(丙烯酸-co-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠溶液)聚合物凝胶	16
2.1 引言	16
2.2 实验部分	16
2.2.1 实验试剂	16
2.2.2 实验仪器	17
2.2.3 前端聚合制备 poly(AA-co-NaMPS)聚合物凝胶	17
2.2.4 表征手段	18
2.3 结果与讨论	19
2.3.1 纯粹前端聚合发生的判断依据	19

2.3.2 引发剂浓度对前端聚合的影响.....	20
2.3.3 不同 AA/NaAMPS 质量比对前端聚合过程的影响	21
2.3.4 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶的傅立叶红外光谱分析 ...	21
2.3.5 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶的热重分析	22
2.3.6 不同 AA/NaAMPS 质量比对聚合物凝胶微观形貌的影响	23
2.3.7 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶的溶胀性能	23
2.3.8 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶的 pH 响应性能	24
2.3.9 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶的机械性能	25
2.3.10 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶的自愈合性能	26
2.4 本章小结.....	26
第 3 章 平板前端制备自愈、黏附和图案化聚(顺丁烯二酸酐接枝-β-环糊精-co-异冰片基丙烯酸酯-co-丙烯酸-co-丙烯酰胺)聚合物凝胶	28
3.1 引言.....	28
3.2 实验部分.....	28
3.2.1 实验试剂.....	28
3.2.2 实验仪器.....	29
3.2.3 MAH- β -CD 的制备	29
3.2.4 平板前端聚合制备图案化聚合物凝胶.....	30
3.2.5 表征手段.....	30
3.3 结果与讨论.....	31
3.3.1 前端聚合制备图案化 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶.....	31
3.3.2 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶的结构分析.....	33
3.3.3 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶微观形貌的影响.....	34
3.3.4 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶的 pH 响应性.....	35
3.3.5 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶机械性能	

测试.....	36
3.3.6 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶自愈合性能测试.....	37
3.3.7 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶黏附性能测试.....	38
3.3.8 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶的传感性能.....	40
3.3.9 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶传感器的应用.....	41
3.4 本章小结.....	42
第 4 章 平板前端制备异质结构自愈合聚合物凝胶	43
4.1 引言.....	43
4.2 实验部分.....	43
4.2.1 实验试剂.....	43
4.2.2 实验仪器.....	44
4.2.3 异质结构聚合物凝胶的制备.....	44
4.2.4 表征手段.....	45
4.3 结果与讨论.....	45
4.3.1 纯粹前端聚合发生的判断依据.....	45
4.3.2 异质结构聚合物凝胶的微观形貌.....	46
4.3.3 异质结构聚合物凝胶的拉伸性能分析.....	47
4.3.4 异质结构聚合物凝胶的自愈合性能分析.....	48
4.3.5 异质结构聚合物凝胶两侧凝胶的溶胀性能分析.....	49
4.3.6 异质结构凝胶驱动响应行为.....	49
4.4 本章小结.....	51
第 5 章 总结与展望	53
5.1 总结.....	53
5.2 展望.....	54
参考文献	56

攻读学位期间已发表的论文	68
致谢	69

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着科技进步、经济需求和社会变化等因素影响,传统材料已经不能满足人们的需求,因而新型智能材料的开发迫在眉睫。聚合物凝胶由物理或共价交联的聚合物链组成,通常以三维交联网络的聚合物凝胶为基础,可在小分子溶剂中溶胀至自身体积的数百甚至数千倍,是一种典型的软湿材料^[1]。由于其固体(即聚合物网络)和液体(即小分子溶剂)组分相互结合的特殊结构,聚合物凝胶具有一些特殊的物理化学性质,例如柔软性、延展性、生物相容性和响应性等,使其成为最有前途的类组织生物材料之一^[2]。1960 年, Wichterle 和 Lim^[3]首次合成聚羟乙基甲基丙烯酸酯(PHEMA),用于制造软性隐形眼镜,标志着聚合物凝胶在生物医学领域的应用开端。自此之后,聚合物凝胶的研究和应用越来越广泛,在柔性电子穿戴、驱动响应、仿生驱动器和软机器人等领域都具有重要的应用前景^[4-10]。

1.2 聚合物凝胶的分类

聚合物凝胶的分类方法有很多,我们主要根据聚合物凝胶的合成材料,聚合物凝胶聚合物链交联方式,聚合物凝胶的网络结构和聚合物凝胶的功能分为以下几类。

1.2.1 根据聚合物凝胶合成材料分类

根据聚合物凝胶的合成材料可将聚合物凝胶分为天然聚合物凝胶和合成聚合物凝胶^[10]。天然聚合物凝胶因其良好的生物相容性、生物可降解性和低毒性受到越来越多的关注。天然聚合物凝胶由天然材料合成,如蛋白质(胶原蛋白、角蛋白和丝蛋白等)或天然多糖(纳米纤维素、羧甲基纤维素)等^[11,12]。然而,由天然聚合物合成的聚合物凝胶力学性能相对较弱,这在一定程度上限制了聚合物凝胶在各个领域的发展。与天然聚合物凝胶相比,合成聚合物凝胶表现出优异的物理性能和机械性能,这些性能可以人为高度调控^[13]。但由于聚合物的化学惰性,大多数合成聚合物凝胶在一定程度上是不可生物降解的^[14]。

1.2.2 根据聚合物凝胶聚合物链交联方式分类

根据聚合物凝胶聚合物链之间的交联方式不同, 聚合物凝胶可分为化学交联聚合物凝胶、物理交联聚合物凝胶以及物理化学混合交联聚合物凝胶^[15]。化学交联聚合物凝胶的形成主要是基于聚合物链之间的共价键, 因此具有高度稳定与永久的化学结构, 不受外界环境变化的影响。相反, 物理交联聚合物凝胶是由非共价键引起的, 如氢键、疏水相互作用力和离子相互作用力等。在外界环境(如温度、pH 值)发生改变时, 这些物理相互作用力易发生可逆的破坏或重组, 从而实现对外界刺激的响应功能。此外, 利用物理相互作用力的可逆性, 还可实现自愈合聚合物凝胶的设计和制备。但是, 由于物理相互作用力强度较弱, 因此单纯物理交联聚合物凝胶普遍存在机械性能和稳定性较差的问题。而物理化学混合交联凝胶在聚合物网络中既存在稳定的共价键, 又存在可逆的物理相互作用, 从而兼具自愈合与高强度性能, 使得凝胶在柔性电子穿戴、伤口敷料等方面具有应用价值。

1.2.3 根据聚合物凝胶的网络结构

根据聚合物凝胶的网络结构可分为半互穿网络结构、互穿网络结构和双网络结构^[16]。半互穿网络是由一个线性链聚合物渗透到另一个交联网络而形成的, 它们之间没有化学键形成^[17-19]。互穿网络结构是由相互缠绕的聚合物网络组成, 即第一个聚合物网络在第二个聚合物网络的单体中溶胀, 随后与第二个聚合物发生交联, 形成高度致密的三维网络结构^[20]。双网络结构是由两种结构不同的聚合物网络组成: 一种是刚性且易碎的第一网络(如海藻酸盐), 它在大变形下提供可逆的牺牲键并耗散能量。另一种是柔软且可拉伸的第二网络(如聚丙烯酰胺), 它赋予聚合物凝胶弹性^[21-23]。

1.2.4 根据聚合物凝胶功能分类

根据聚合物凝胶的功能可分为响应性聚合物凝胶、形状记忆聚合物凝胶以及自愈合聚合物凝胶等。

(1) 响应性聚合物凝胶

响应性聚合物凝胶是一类当外界 pH 值、光照或者离子强度等发生变化时, 其物理或化学性质能产生相应变化的凝胶材料^[24-27]。如 Cui 等人^[28]采用物理方法

(连续拉伸、扭曲和卷曲)和化学方法(三价铁离子与羧酸根离进行配位)对纤维素纳米晶增强的水凝胶进行定形,定形后的水凝胶在溶剂中表现出高的响应速率。

(2) 形状记忆聚合物凝胶

形状记忆聚合物凝胶是一类可以在外部刺激(如热、磁场等)下从设计的临时形状恢复到初始形状的凝胶材料^[28-30]。如 Wang 等人^[31]将形状记忆聚合物引入到合成的逆蛋白支架结构中,制备出一种新的具有形状记忆结构的彩色水凝胶膜。利用共聚物的瞬态结构各向异性,使水凝胶膜具有一定的变形能力。

(3) 自愈合聚合物凝胶

自愈合是材料在受到内部或外部损伤后,能够恢复其原有形状并修复损伤的能力。受大自然启发,科学家们已经实现具有这种自我修复能力的功能材料,从而延长了材料的使用寿命^[32-34]。如 Liu 等人^[35]以 β -环糊精、聚乙烯醇和聚乙烯亚胺为原料,合成了具有自愈、抗菌等性能的水凝胶,愈合后的凝胶可拉伸至断裂应变的 150%。

1.3 自愈合聚合物凝胶

1.3.1 自愈合聚合物凝胶的愈合机制

依据自愈合聚合物凝胶愈合机制分为内在自愈合和外在自愈合两大类。内在自愈合聚合物凝胶依赖于聚合物本身的可逆网络结构,通过动态化学共价键(如亚胺键、酰胺键和硼酸酯键等)或物理非共价相互作用(如氢键相互作用、离子相互作用和主客体相互作用等)实现自我修复^[36]。外在自愈合聚合物凝胶通过在聚合物基质中嵌入修复剂,在特定条件下(如温度^[37]、光照^[38]和 pH^[39]等)触发修复剂释放以实现修复。

1.3.2 物理交联型自愈合聚合物凝胶

物理自愈合聚合物凝胶是依赖于分子间的物理相互作用(如氢键相互作用、离子相互作用和主客体相互作用等)实现自我修复,修复过程快速且无需外界能量输入。

(1) 氢键相互作用

氢键是一种常见的物理相互作用,可以产生动态可逆结合力,已被广泛用于

构建自愈合聚合物凝胶^[40-44]。能形成氢键的常见极性官能团包括羟基(-OH)、羧基(-COOH)和氨基(-NH₂)等。如 Zhang 等人^[45]构建了一种由 γ -聚谷氨酸(PGA)和聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)组成的混合导电自愈合聚合物凝胶，基于 PSS 中的磺酸基团(-SO₃H)与 PGA 中的羧基(-COOH)之间的多重氢键(如图 1-1 所示)。24 h 后，聚合物凝胶在拉伸和断裂强度方面的自愈效率分别约为 90%和 65%。

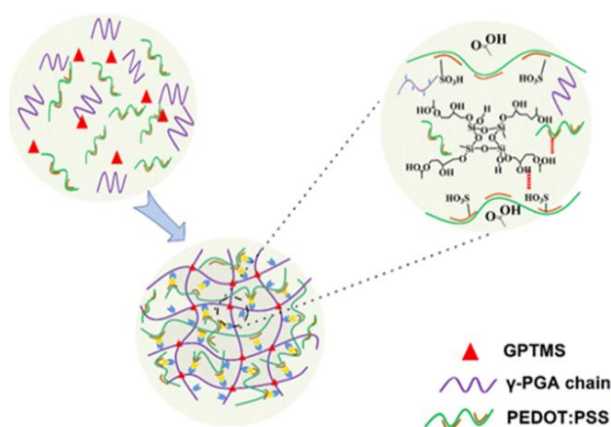


图 1-1 基于氢键相互作用构筑自愈合凝胶过程示意图^[45]。

Fig.1-1 Diagram of self-healing gel based on hydrogen bond interaction^[45].

(2) 离子相互作用

离子相互作用是合成自愈合聚合物凝胶的另一种常用机制。它是基于具有互补电荷的离子之间的一种分子静电相互作用，从而实现动态可逆交联的重组。通常，采用带电荷的聚合物与带相反电荷的材料(如纳米颗粒或离子等)为原料来获得凝胶材料^[46-49]。

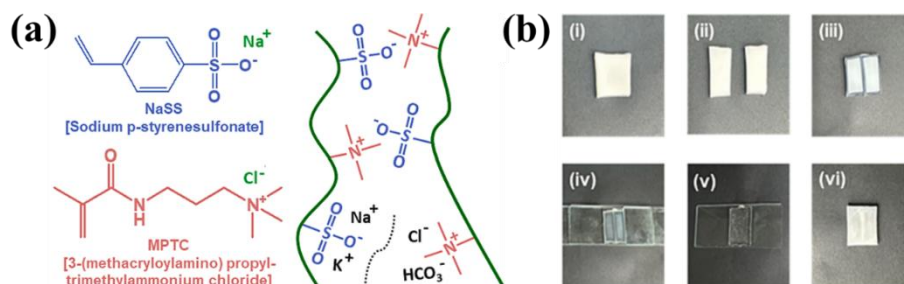


图 1-2 (a) 基于离子作用构筑自愈合凝胶过程示意图。(b) 自愈合凝胶的照片^[50]。

Fig.1-2 (a) Diagram of self-healing gel based on ionic interaction. (b) Photographs of the self-healing hydrogel^[50].

如图 1-2 所示, Kim 等人^[50]采用阴离子单体苯乙烯磺酸钠(NaSS)和阳离子

单体 N,N,N -三甲基-3-(2-甲基烯丙酰氨基)-1-氯化丙铵溶液 (MPTC) 制备了自愈合导电聚合物凝胶, 基于 NaSS 中的磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 与 MPTC 中的季铵阳离子 ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) 之间的动态可逆离子相互作用, 使得凝胶在浸泡离子溶液 12 h 后破损处裂缝几乎完全消失, 表现出良好的自愈性能。

(3) 主客体相互作用

主客体相互作用是构建自愈合聚合物凝胶的重要组成部分。通常, 主体分子是一种包含独特或特定空腔的大环分子, 客体分子则具有互补的形状^[51-54]。迄今为止, 已经提出了多种主体分子, 包括杯芳烃、环糊精、环烷、葫芦环烷和冠醚等。其中, 环糊精^[55]和葫芦环烷^[51]是一类具有疏水空腔和亲水性表面的主体分子, 被广泛用于选择性封装各种客体分子, 如二茂铁^[56]、金刚烷^[57]和偶氮苯^[58]等, 以制备自愈合凝胶材料。如 Nakahata 等人^[59]分别引入 β -环糊精和二茂铁作为主体分子和客体分子, 基于主客体作用合成了一种自愈合超分子聚合物凝胶。在室温下重新连接 24 h 后, 破裂的聚合物凝胶中的裂缝消失 (如图 1-3)。

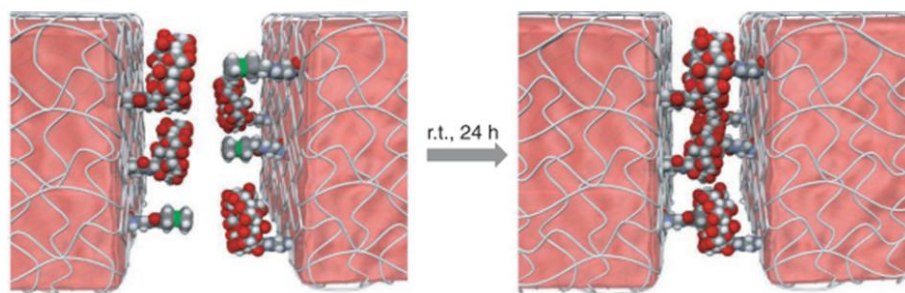


图 1-3 基于主客体相互作用构筑自愈合凝胶过程示意图^[59]。

Fig.1-3 Diagram of self-healing gel based on host-guest interaction^[59].

1.3.3 化学交联型自愈合聚合物凝胶

与物理交联 (如氢键、离子相互作用和主客体相互作用) 相比, 化学交联赋予聚合物凝胶更高的稳定性和机械强度, 在构造具有坚韧力学性能自愈合聚合物凝胶方面显示出巨大的前景。迄今为止, 已经为合成自愈合聚合物凝胶设计了多种动态共价键相互作用, 包括动态亚胺键、酰胺键和硼酸酯键等。

(1) 亚胺键

一般来说, 亚胺键是通过亲电羰基化合物和氨基之间的缩合反应形成的, 如壳聚糖、明胶和胶原蛋白等^[60-63]。例如, Jiang 等人^[61]制备了一种具有快速自愈性的双网络聚合物凝胶 (如图 1-4)。基于醛基 ($-\text{CHO}$) 和乙二胺 (EDA) 形成

的亚胺键与氢键双重相互作用，制备的聚合物凝胶具有较快的自愈速度。重新连接的聚合物凝胶在愈合 2 min 后可以承受拉伸而不破裂，抗拉强度可恢复至初始值的 84%，表现出快速的自愈行为。

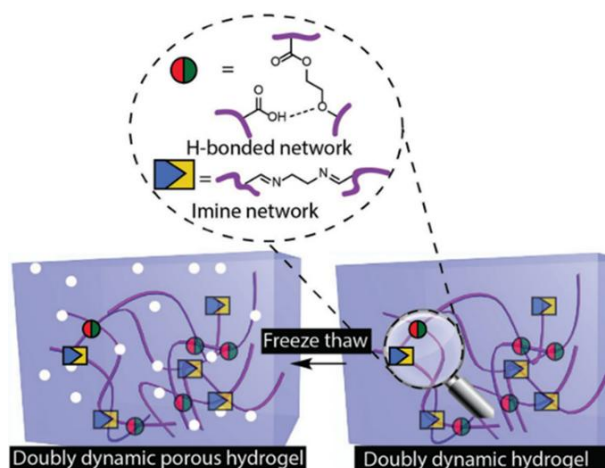


图 1-4 基于亚胺键构筑自愈合凝胶过程示意图。

Fig.1-4 Diagram of self-healing gel based on imine linkage.

(2) 酰肼键

酰肼键也被认为是构建自修复聚合物凝胶的一种高效且可靠的方法，其通过肼或酰肼与醛/酮之间的可逆缩合形成^[64-66]。与亚胺键相比，酰肼键在一定环境条件下更易于达到化学平衡。如 Xiao 等人^[67]通过将二醛化纳米纤维素与端基为酰肼的聚乙二醇交联制备了一种基于生物质的自修复聚合物凝胶（如图 1-5）。引入的酰肼键使聚合物凝胶在酸催化剂的作用下具有自修复性能。类似地，大量自身含有或经修饰后含有肼基团的聚合物被开发出来，通过利用酰肼键来制造多功能的自修复聚合物凝胶。

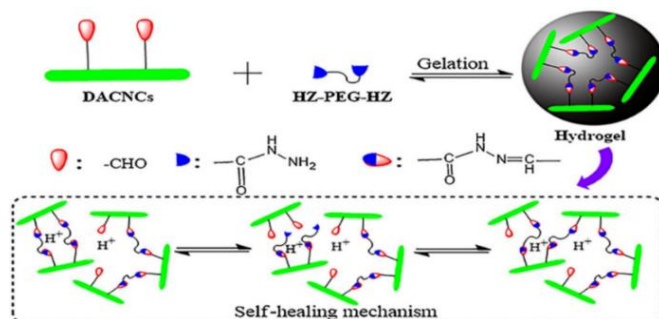


图 1-5 基于酰肼键构筑自愈合凝胶过程示意图^[67]。

Fig.1-5 Diagram of self-healing gel based on hydrazone bond^[67].

（3）硼酸酯键

硼酸酯键是通过硼酸或其衍生物与顺式二醇（1,2-二醇或 1,3-二醇）酯交换反应而成^[68-70]。利用硼酸酯键可实现自愈合凝胶的设计和合成。例如，Zheng 等人^[71]设计了一种基于硼酸酯键的导电自愈合聚合物凝胶。如图 1-6 所示，将聚乙烯醇（PVA）、蚕丝蛋白（SF）、硼砂和单宁酸（TA）交联，基于硼酸酯键（硼酸根离子与 TA 和 PVA 中羟基基团）和氢键的协同效应，赋予了所制备的聚合物凝胶出色的自修复能力和拉伸性能（ $\geq 1000\%$ ）。重新连接的聚合物凝胶在接触 30 秒后可以承受拉伸不发生破损，且在愈合 60 秒后其机械强度恢复至 82.26%。

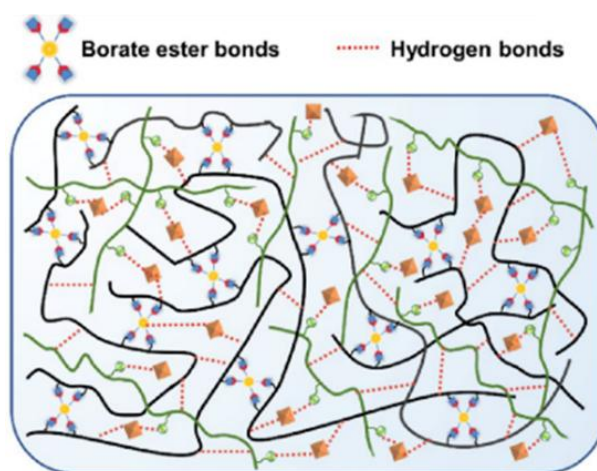


图 1-6 基于硼酸酯键构筑自愈合凝胶过程示意图^[71]。

Fig.1-6 Diagram of self-healing gel based on borate ester bond^[71].

1.3.4 自愈合聚合物凝胶的应用

自愈合聚合物凝胶因其可靠性、稳定性和其他多种特性，如机械性能、生物相容性、导电性和抗菌能力等，已成为可穿戴传感器、智能驱动响应和生物医药等领域最有前景的软材料。

（1）可穿戴传感器方面

自愈合聚合物凝胶的一个主要应用就是可穿戴传感器。凝胶通过黏附在人体皮肤上，从而实现对重要生理信号的实时连续监测。基于自愈合聚合物凝胶的导电性、可调的机械性能和自愈性等特性，人们构建了各种自修复可穿戴传感器^[72-77]。如图 1-7 所示，Zhu 等人^[77]制备了一种聚乙烯醇/聚多巴胺修饰碳纳米管的自愈、黏附性水凝胶传感器，用于实时测量人类手腕的温度。凝胶传感器表现出快速的热敏响应，随着离子迁移率的增加，可以在 10 s 内匹配皮肤温度。

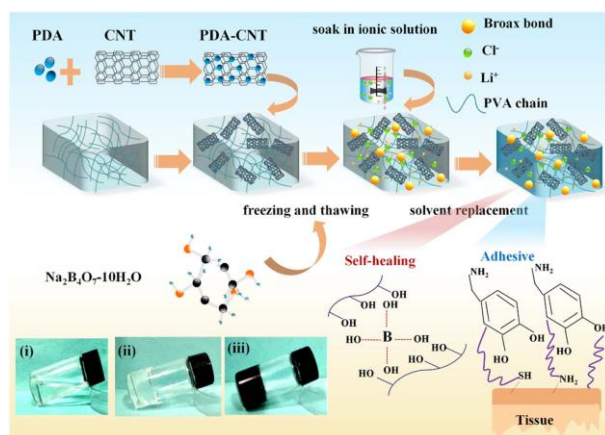


图 1-7 自愈水凝胶温度传感器方面的应用^[77]。

Fig.1-7 Application of self-healing hydrogel in temperature-responsive sensors^[77].

(2) 智能驱动响应方面

当外界 pH 值、光照等发生变化时，这些外部刺激都能促使凝胶的物理或化学性质发生变化，从而展现出一系列“智能”特性^[78-82]。如 Mulenga 等人^[83]构筑了一种各向异性双驱动双层水凝胶致动器。采用聚 *N*-异丙基丙烯酰胺（温度响应）和聚丙烯酰胺（亲水性）作为驱动层（如图 1-8 所示）。由于双层凝胶结构的不对称性，双层凝胶在暴露于刺激时展现出显著的形状变化。

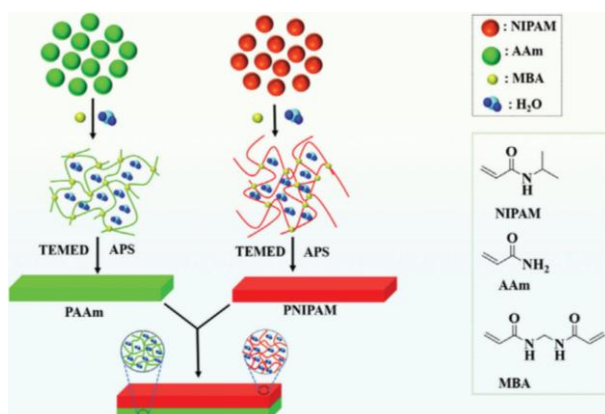


图 1-8 双层水凝胶致动器的示意图^[83]。

Fig.1-8 Scheme of the bilayer hydrogel actuator^[83].

(3) 生物医药方面

具有 3D 网络结构的聚合物凝胶具有优异的性能，如机械强度、抗氧化、抗菌、高相容性和黏附性能，这些满足医药应用的要求^[84]。自愈合聚合物凝胶不仅能自动修复，而且即使被破坏也能恢复其力学性能。因此，它们被广泛应用于各种研究领域，例如伤口敷料^[85]、药物递送^[86]和组织工程^[87]等。如 Yu 等人^[88]采用

羧甲基壳聚糖（CMCS）和磺基甜菜碱衍生的葡聚糖合成了一种可注射自修复聚合物凝胶，该聚合物凝胶可作为多功能平台用于干细胞递送，以促进烧伤创面愈合（如图 1-9）。



图 1-9 以多糖为基础的两性离子聚合物凝胶通过干细胞递送加速烧伤伤口愈合的示意图
[88]。

Fig.1-9 Schematic illustration of the polysaccharide-based zwitterionic hydrogel as a versatile platform for stem cell delivery to accelerate burned wound healing^[88].

1.4 前端聚合的研究进展

前端聚合具有节能、操作方便和合成速度快等优点，是一种绿色环保的聚合物合成方法。一旦由热、紫外光等外部能量引发，局部反应区可以通过自身放热反应自传播到整个系统。因此，未反应单体的聚合可以在几分钟内完成。近年来，多种前端聚合作为一种高效低能耗的聚合方式，被广泛应用于合成各种功能性聚合物凝胶，例如柔性化学传感器、响应驱动器和伤口敷料等。

1.4.1 前端聚合的分类

自 1972 年首次报道采用热差前端聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯后，该领域得到了学者们的广泛关注。前端聚合方式也从传统聚合模式（如热前端聚合^[89-93]、光引发前端聚合^[94-96]）发展到新兴聚合模式，例如磁诱导前端聚合^[97-99]、等离子体引发前端聚合^[100-102]、超声辅助前端聚合^[103]、红外激光引发前端聚合^[104-106]和 3D 打印前端聚合^[107-109]等。

（1）热引发前端聚合

热引发前端聚合是由一个外在的热源引发聚合形成端面，聚合端面随后自上而下自我传播，直到聚合物完全生成。热引发前端聚合不需要持续的外部加热提供热源，因此热引发前端聚合更容易、更高效和更节能制备凝胶材料。如图 1-10，Li 等人^[110]首先以丙烯酸（AA）和丙烯酰胺（AM）为氢键供体（HBD），氯化胆

碱（ChCl）为氢键受体（HBA）制备了深度共晶溶剂（DES）。然后将氮掺杂碳纳米管（N-CNTs）作为填料分散在 DES 中，采用前端聚合法在不到 5 min 的时间制备了具有优异力学性能和导电性的 N-CNTs/poly(AA-co-AM)复合水凝胶。

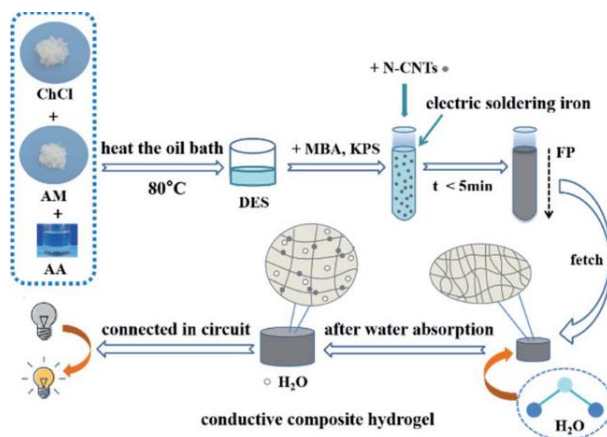


图 1-10 热引发前端聚合制备复合水凝胶的原理图^[110]。

Fig.1-10 Schematic diagram of preparation process of composite hydrogel by thermally initiated frontal polymerization^[110].

（2）红外激光引发前端聚合

红外激光引发前端聚合（LIFP）是利用红外激光引发单体混合物上部从而形成稳定的前端端面。红外激光引发前端聚合具有以下特点：1. 高效能：可在几分钟内快速合成聚合物；2. 无需靠近反应物即可远程控制聚合物的生成，可应用于有害废物的密封与掩埋。

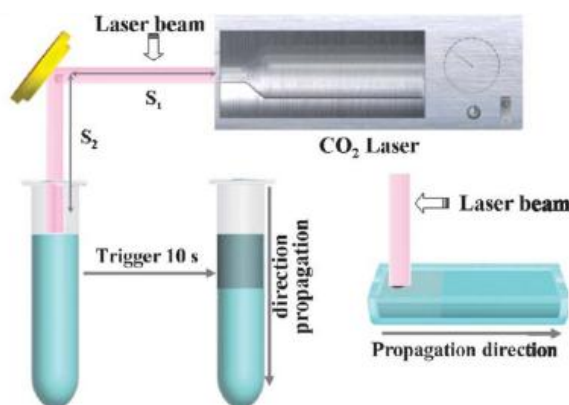


图 1-11 LIFP 法制备聚合物凝胶的工艺示意图^[104]。

Fig.1-11 Schematic illustration of the fabrication route for preparing hydrogels by LIFP^[104].

如图 1-11，Zhou 等人^[104]通过红外激光前端聚合快速合成聚(N-羟甲基丙烯酰胺-co-N-乙烯基己内酰胺)聚合物凝胶。由于采用具有红外波长光子的定向 CO₂

激光器，可在局部反应诱导高度聚焦加热，可在短时间内引发聚合完成反应。

(3) 磁诱导前端聚合

磁诱导前端聚合 (MIFP) 是基于磁热效应产生热量，从而实现快速引发前端聚合。由于强烈的磁热效应，引发聚合端面通常只需几秒钟。例如，Yu 等人^[98]通过磁热效应前端聚合制备了自愈合 β -环糊精/聚(*N*-乙烯基咪唑-*co*-丙烯酸-2-羟丙酯)聚合物凝胶 (如图 1-12)。通过在聚合物凝胶的前驱液中加入 Fe_3O_4 纳米粒子，在外部磁场作用下，端面形成只需几秒钟，5 min 内即可构筑自愈合聚合物凝胶且自愈合效率高达 95%。此外，Du 等人^[97]将 Fe_3O_4 纳米粒子加入聚合物凝胶前驱液底部，通过磁热效应从底部引发向上前端聚合制备自愈合聚(*N*-乙烯基咪唑-*co*-马来酸接枝改性- β -环糊精-*co*-丙烯酰胺-*co*-丙烯酸丁酯)聚合物凝胶，凝胶自愈合效率为 97%。

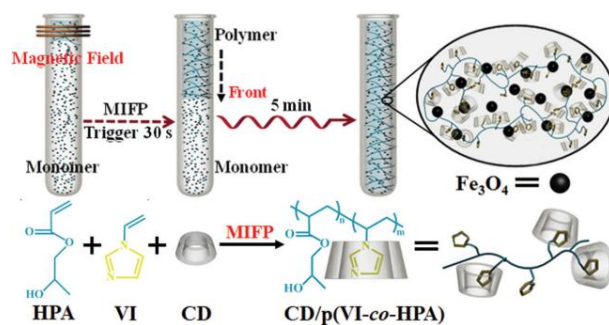


图 1-12 MIFP 法制备凝胶的示意图^[98]。

Fig.1-12 Schematic preparation of gels via MIFP^[98].

1.4.2 前端聚合的判断依据

(1) 前端端面速率

前端聚合最明显的特征之一就是端面在单体溶液中均匀地传播。如图 1-13 (a 和 b) 所示，可以观察到端面稳步前进。将前端端面位置与时间数据进行拟合，可得到一条直线时 (如图 1-13 (c))，匀速的端面速率证明其未发生本体聚合。若体系发生本体聚合，其速率曲线不是一条直线。

(2) 温度曲线

通过红外热成像仪记录固定点的温度随时间变化，得到其温度随时间变化曲线。如图 1-13 (d) 所示，曲线一开始是一条水平的直线，是因为反应初期端面远离固定点，固定点未发生聚合反应，温度不发生变化，证明无本体聚合的存在。

随着反应的进行，端面逐渐接近固定点，温度逐渐升高。当端面达到固定点时，温度达到峰值，此时温度记为 $T_{\max}$ 。当端面远离固定点，温度开始逐渐下降。该典型的温度曲线进一步证明了反应为纯粹的前端聚合，无本体聚合的发生。

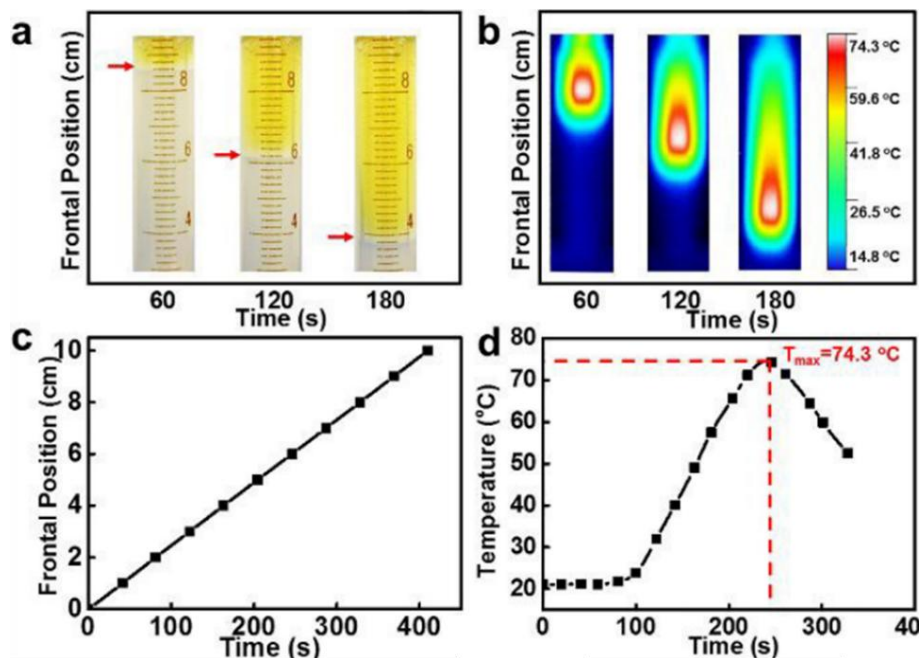


图 1-13 典型的前端聚合 (a) 光学照片、(b) 相应的热红外图像、(c) 端面位置与时间和 (d) 前端温度曲线^[111]。

Fig.1-13 (a) Optical photographs, (b) corresponding thermal IR images, (c) frontal position versus time and (d) temperature profile for a typical run of polymeric gel prepared by FP^[111].

1.4.3 前端聚合影响因素

(1) 单体的选择

前端聚合反应在其传播过程没有额外的能量输入，这样的特性使得选用的单体必须是高活性与高放热单体，聚合过程中释放的热量足以维持自身反应的进行，通常可选用环氧类或者烯基单体。因单体的种类以及单体比例不同，前端聚合过程中的端面速率与最高温度也会产生相应的变化。

(2) 溶剂的选择

大多数前端聚合反应需要溶剂辅助，少数高熔点单体也可能进行无溶剂前端聚合。在前端聚合过程中，溶剂的选择至关重要，对端面速率与温度具有重要的影响。一方面，前端端面速率与温度随配方中溶剂含量的增加而降低，这是由于配方中活性单体的含量降低，进而聚合速率下降，温度降低。另一方面，溶剂通

过吸收热而充当潜在的散热器，导致热量损失。

(3) 引发剂

在引入外部刺激之前，前端聚合系统必须在较长时间保持惰性，即“锅寿命”。锅寿命反映了前端聚合体系在自发聚合发生之前保持的时间长度。所以引发剂的含量至关重要。当引发剂浓度过低时可能无法引发聚合反应，另外可能由于热量不足以补偿向周围环境的热量损失而使前端端面熄灭。相反，引发剂浓度过高不仅会导致聚合前驱溶液短的使用寿命，还会增加本体聚合和“指”现象的出现可能性，不利于控制聚合过程的稳定性和聚合物的性能。

1.4.4 前端聚合的应用

快速的反应速率与低能量输入使得前端聚合在时间、能量和成本方面具有优势。大量应用前端聚合这种模式的文献被报道，特别是在新材料的开发方面。

(1) 聚合物凝胶

聚合物凝胶是一种聚合材料，在液体介质（通常是水）下具有可逆溶胀行为并且维持一种独特的三维网状结构。自 1972 年由 Chechilo 和 Enikolopyan 首次报道以来，前端聚合在快速合成聚合物凝胶方面取得了显著进展。传统方法制备聚合物凝胶，由于不均匀放热限制了聚合物凝胶内部结构的均匀性。而前端聚合制备过程端面温度恒定，制备出的聚合物凝胶的结构均匀性和稳定性较好，物理性能相当，甚至更好。如 Li 等人^[112]以丙烯酰胺和氯化胆碱为原料合成低共晶单体，氮掺杂纳米管为填料，通过前端聚合在四分钟内制备了聚丙烯酰胺/氮掺杂碳纳米管纳米复合聚合物凝胶（图 1-14），该凝胶具有优异的力学性能和 pH 响应行为。

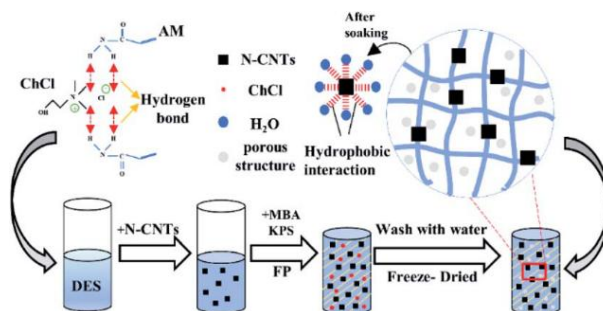


图 1-14 纳米复合聚合物凝胶制备示意图^[112]。

Fig.1-14 Schematic diagram of the preparation of nanocomposite hydrogel^[112].

（2）功能梯度材料

功能梯度材料是其组成、微观结构或原子顺序在一个或多个维度上逐渐变化的材料，具有广泛的应用前景^[113-115]。要获得精确控制梯度的材料是不容易的，甚至无法通过传统聚合方式来实现，因为长时间的固化无法确定其质量传递，从而未达到预期所需梯度。而前端聚合有望实现功能梯度材料的精确制备。如 Nuvoli 和其同事^[115]通过使用计算机控制蠕动泵的进料速率，进而控制其前端聚合反应，从而得到具有功能梯度的材料（如图 1-15 所示）。

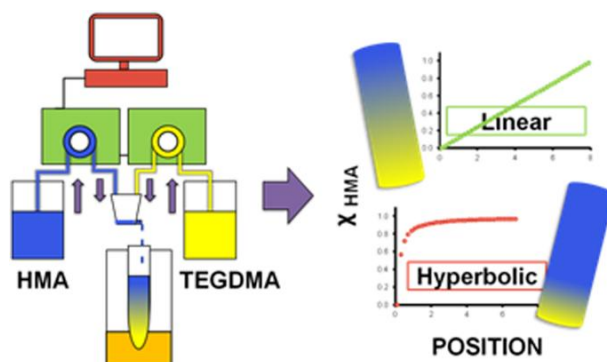


图 1-15 功能梯度材料合成示意图^[115]。

Fig.1-15 Schematic representation of obtaining gradient polymeric materials^[115].

（3）复合材料

复合材料是由两种部分相容的化合物组成，形成宏观均相微观分相结构，赋予材料多功能性、高生物相容性等特性^[116]。利用前端聚合法可实现功能复合材料的快速制备。如 Dulce 等人^[117]以聚 *N*-乙烯基己内酰胺和聚丙烯酸两种共聚物为基体，以纳米晶纤维素（CNC）为增强剂，通过前端聚合制备纳米复合材料。由于 CNC 的加入，该共聚物的大部分性能（例如溶胀性能、机械性能）都得到了改性。

1.5 本论文的选题思路及研究内容

聚合物凝胶是一类具有三维网状结构的软湿材料，能够在小分子液相中溶胀而不溶解。自愈合是受自然启发，能够在受到内部或外部的损伤后自发修复的能力。将自愈合性能引入聚合物凝胶中，可大大地延长凝胶的使用寿命以及使用过程的稳定性。前端聚合是一种高效、绿色和节能的聚合物合成手段，只需在反应初期施加能量引发局部区域聚合，利用区域反应的自蔓延现象即可实现聚合物的

快速成型。利用这种新型的聚合方式可实现自愈合、多功能凝胶的快速构筑，所制备的凝胶在电子传感驱动器、刺激响应等领域具有重要的应用价值。然而，目前采用前端聚合制备的凝胶形状单一，制备多种图案的凝胶已成为一项挑战。

本课题的研究内容主要分为以下三个方面：

(1) 采用前端聚合法快速合成聚(丙烯酸-*co*-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠溶液) (poly(AA-*co*-NaAMPS)) 聚合物凝胶材料。探究了不同引发剂含量与不同单体配比对前端聚合过程的影响，对凝胶的组分、形貌进行了表征，进一步研究了凝胶的 pH 响应性能、机械性能以及自愈合性能。此外，比较了本体聚合 (BP) 和前端聚合 (FP) 制备的凝胶溶胀性能的差异。

(2) 通过平板前端聚合在几分钟内合成了一系列不同图案化、自愈性以及黏附性聚(顺丁烯二酸酐接枝- β -环糊精-*co*-异冰片基丙烯酸酯-*co*-丙烯酸-*co*-丙烯酰胺) (poly(MAH- β -CD-*co*-IBO-*co*-AA-*co*-AM)) 聚合物凝胶。探究了不同图案化的前端聚合制备过程，对凝胶的形貌、组分进行了表征，进一步探究了凝胶的溶胀性能、自愈合性能以及黏附性能，探索了凝胶作为传感器在人体关节、肌肉活动监测方面的应用。

(3) 通过平板前端聚合制备聚(丙烯酸-*co*-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠溶液)/聚(顺丁烯二酸酐接枝- β -环糊精-*co*-异冰片基丙烯酸酯-*co*-丙烯酸-*co*-丙烯酰胺) (poly(AA-*co*-NaAMPS)/poly(poly(MAH- β -CD-*co*-IBO-*co*-AA-*co*-AM)) 异质自愈合聚合物凝胶。对平板前端聚合制备异质结构凝胶的过程进行了探究，对凝胶的形貌进行了表征，着重探究了两相质量比为 1:1 时，凝胶的溶胀性能、机械性能以及自愈合性能，探索了异质结构凝胶在溶液中的驱动响应行为。

第2章 前端聚合制备聚(丙烯酸-co-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠溶液)聚合物凝胶

2.1 引言

前端聚合是一种强放热反应，在反应初期通过外部刺激（如热、光等）诱导局部反应区，局部反应区通过自身所释放的热量可以自发传播至整个系统，从而在几分钟内完成聚合。聚合物凝胶是一种具有三维网状结构，具有吸水溶胀但不溶解的性能，使其被广泛应用于污水处理、伤口敷料等领域。

本章采用前端聚合法制备出聚(丙烯酸-co-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠溶液)（poly(AA-co-NaAMPS)）聚合物凝胶。探讨了引发剂过硫酸铵（APS）浓度与不同单体比例对前端聚合产生的影响，利用 FT-IR、TG 对凝胶组分进行表征，利用 SEM 对凝胶形貌进行表征，对凝胶溶胀性能、pH 响应性能、机械性能以及自愈合性能进行探究，并进一步探究了本体聚合与前端聚合制备凝胶在溶胀性能方面的差异。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂

表 2-1 实验试剂

Table 2-1 Experimental materials

实验原料	规格	生产厂家
2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠溶液（NaAMPS）	分析纯	阿拉丁
丙烯酸（AA）	分析纯	阿拉丁
甘油	分析纯	阿拉丁
过硫酸铵（APS）	分析纯	阿拉丁
N,N-亚甲基双丙烯酰胺（MBA）	分析纯	阿拉丁
四甲基乙二胺（TMEDA）	分析纯	阿拉丁
氢氧化钠（NaOH）	分析纯	阿拉丁
盐酸（HCl）	分析纯	国药
去离子水		哇哈哈有限公司

2.2.2 实验仪器

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Experimental instruments

实验仪器	型号	生产厂家
电子天平	FA2004B	上海佑科仪器仪表有限公司
磁力搅拌器	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
热风枪	M-CL	杭州齐威仪器有限公司
红外热成像仪	LXZ919025	深圳鹿仙子科技有限公司
恒温干燥箱	E6-XT	美国菲利尔有限责任公司
傅里叶红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	Hitachi S-4800	日本日立公司
差示热重分析仪	DTG-60H	日本岛津公司
万能试验机	GT-7001-H	高铁检测仪器（东莞）有限公司

2.2.3 前端聚合制备 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶

将一定质量的单体（AA、NaAMPS）、交联剂（MBA）和引发剂（APS）加入到盛有甘油溶剂的烧杯中，在室温下搅拌至溶解，得到均一的混合溶液。然后，加入一定量的 TMEDA 并搅拌均匀。随后，将所获得的溶液转移至试管中。在试管端面用烙铁加热，一旦观察到端面形成，即刻撤去热源，端面会在整个体系中自上而下传播。反应结束后，得到 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶并进一步研究（如图 2-1）。该聚合物凝胶的配方是 NaAMPS:AA=5:11 w/w，甘油=60 wt%，MBA=1 wt%，APS=0.2 wt%，APS/TMEDA=1:4 mol/mol。

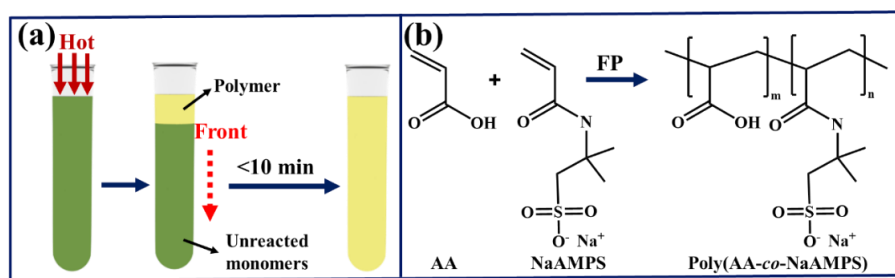


图 2-1 (a) 前端聚合法制备 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶的示意图。(b) 前端聚合法合成 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶。

Fig.2-1 (a) Scheme illustration for the preparation of poly(AA-co-NaAMPS) hydrogel by FP. (b)

Synthesis of poly(AA-co-NaAMPS) hydrogel by FP.

2.2.4 表征手段

(1) 前端速率与温度测量

在前端聚合过程中，记录前端端面位置随时间的变化。当纯粹的自由基前端聚合发生时，前端端面位置与时间曲线可以拟合成一条直线，其斜率为前端速率。利用红外热成像仪来跟踪记录温度变化，记录其某一固定位置的温度随时间变化，得到温度-时间曲线。

(2) 傅里叶红外光谱分析 (FT-IR)

采用 IRPrestige-21 傅立叶红外光谱仪对聚合物凝胶的化学结构进行测定。将聚合物凝胶在去离子水中浸泡，待其达到溶胀平衡后，每天换水持续一周，以除去未反应的单体和溶剂，然后进行冷冻干燥。最后，将干燥后的样品与 KBr 粉末混合压片用于 FT-IR 测试。

(3) 热重分析 (TG)

采用日本岛津 DTG-60H 差热热重同步分析仪在氮气气氛下以 10 °C/min 的升温速率从 25 °C 至 800 °C 采集热重分析曲线。

(4) 扫描电镜分析 (SEM)

使用日本日立 S-4800 扫描电镜在 30 kV 下观察聚合物凝胶的形态及微观结构。将聚合物凝胶在去离子水中浸泡，待其达到溶胀平衡后，每天都要换水，持续一周，以除去未反应的单体和溶剂，然后进行冷冻干燥。将冷冻干燥后的聚合物凝胶样品切片喷金以便观察凝胶内部结构。

(5) 溶胀性能研究

采用重量法对聚合物凝胶的溶胀能力进行研究。首先，将聚合物凝胶切成小片，称量后置于溶胀溶液中。每隔一段时间取出切片样品，去除表面多余水分，称重后放入溶胀溶液中。重复该步骤，直至聚合物凝胶的质量基本保持不变。溶胀率 (SR) 通过以下公式进行计算：

$$SR = (W_s - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (2-1)$$

其中， W_s 是特定时间下溶胀后的凝胶样品重量， W_0 是凝胶样品初始的重量。

(6) 机械性能测试

聚合物凝胶的拉伸测试在万能电子拉伸测试仪 (GT-7001-H) 上以 200 mm/min 的速度进行。用前端聚合方式在聚四氟乙烯 (PTFE) 模具中制成哑铃状

样品（总长 150 mm，宽 10 mm，厚 3 mm）。为保证数据的可靠性，每组实验平行测量重复三次。

（7）自愈合性能测试

采用前端聚合制备哑铃状聚合物凝胶样品（总长 150 mm，宽 10 mm，厚 3 mm），然后样品切成两段再将断面黏在一起，在没有其他外界刺激下使其愈合不同时间，得到愈合后的凝胶。用万能电子拉伸测试仪以 200 mm/min 的速度测试愈合后凝胶的拉伸强度来评价凝胶的自愈合效率。每组实验至少重复三次平行实验，以确保数据的准确性。

2.3 结果与讨论

2.3.1 纯粹前端聚合发生的判断依据

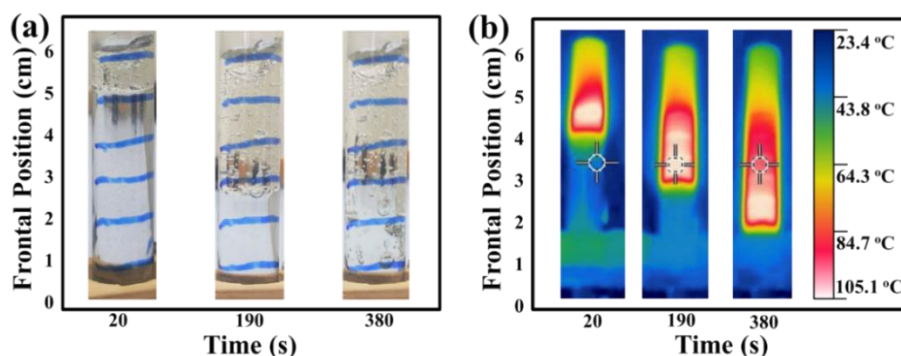


图 2-2 前端聚合过程中的（a）数字图像和（b）红外热像图。

Fig.2-2 (a) Digital images and (b) IR thermal photographs in FP process.

如图 2-2 所示，其数码照片与红外热成像照片可以观察到明显的界面，这个界面通常定义为“端面”。在聚合过程中，端面稳定向下自传播。为了证明聚合过程只存在前端聚合而不存在自发聚合。研究了聚合过程中前端端面速率与温度分布曲线图。如图 2-3（a）所示，前端端面位置与时间关系可以用一条直线拟合，直线的斜率代表端面速度，端面速率为 0.634 cm/min。如图 2-3（b）是纯粹前端聚合的代表性温度曲线分布。曲线的初始水平区域证明了前端聚合过程不存在自发聚合，因为自发聚合的放热特性，反应初期温度会逐渐升高，温度曲线不可能处于水平阶段。当端面逐渐接近固定点时，固定点温度会迅速上升至最大值（105.1 °C），此时的最高温度定义为 $T_{\max}$ 。

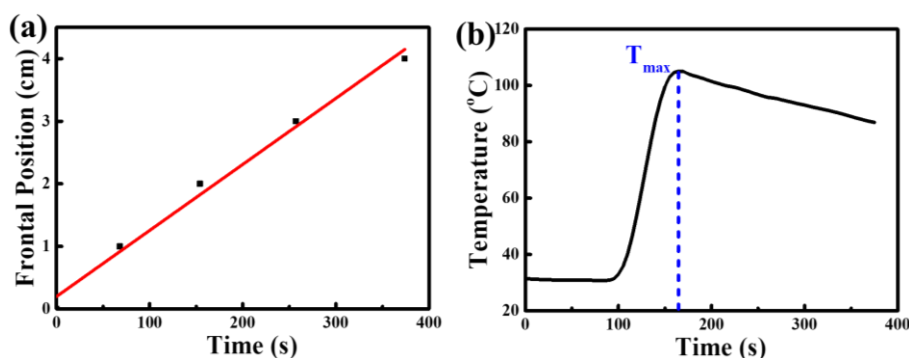


图 2-3 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶在前端聚合工艺的 (a) 端面位置-时间曲线和 (b) 温度分布图。

Fig.2-3 (a) Frontal position–time curve and (b) temperature profile for a FP process of poly(AA-co-NaAMPS) hydrogel.

2.3.2 引发剂浓度对前端聚合的影响

引发剂浓度对前端聚合的成功以及制备的聚合物材料的性能也有很大影响。引发剂浓度过低可能无法引发聚合反应，另外也可能由于热量不足，不足以向周围环境补偿热量损失而使前端端面熄灭。相反，引发剂浓度过高不仅会导致聚合前驱溶液短的使用寿命，还会增加自发聚合和“手指”现象出现的可能性，从而不利于控制聚合过程的稳定性和聚合物的性能。因此，研究了不同引发剂浓度对 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶前端聚合制备的影响。当 APS 浓度低于 0.2 wt% 时,前端聚合过程中端面会熄灭,从而导致聚合反应的失败。当 APS 浓度在 0.2 至 0.5 wt% 范围内时,可以得到稳定的前端聚合过程。

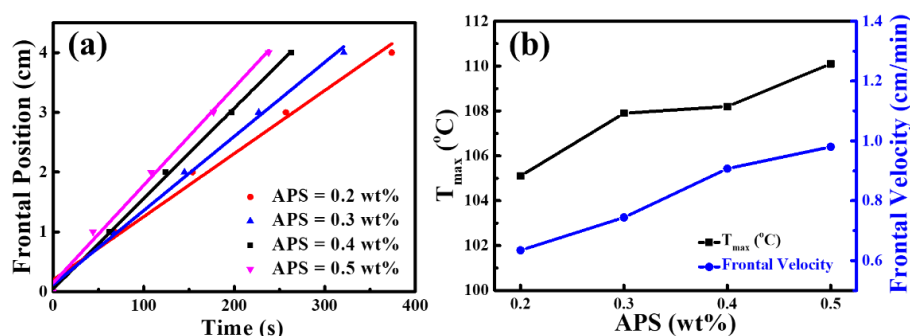


图 2-4 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶 (NaAMPS:AA=4:12 w/w) 在不同 APS 含量时 (a) 前端端面与时间关系和 (b) 前端速率与最高温度关系图。

Fig.2-4 (a) Front position versus time and (b) frontal velocity and T_{max} versus APS concentration under the FP process for poly(AA-co-NaAMPS) hydrogels at NaAMPS:AA=4:12 w/w.

如图 2-4 所示, 随着 APS 浓度从 0.2 增加到 0.5 wt%, 前端端面速率从 0.634 cm/min 增加到 0.980 cm/min, 而 $T_{\max}$ 从 105.1 °C 增加到 112.0 °C。这表明当 APS 的浓度逐渐增高时, 反应速率逐渐加快。然而, 与之对应的 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶出现了更多的气泡, 这是由于随着前端端面速率的加快, 聚合过程的最高温度逐渐升高, 从而导致凝胶出现了更多气泡。

2.3.3 不同 AA/NaAMPS 质量比对前端聚合过程的影响

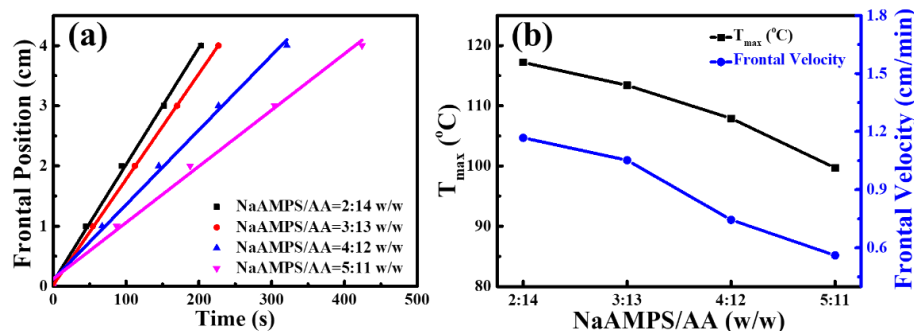


图 2-5 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶在不同 NaAMPS/AA 质量比时 (a) 前端端面-时间关系图和 (b) 前端速率与最高温度关系图。

Fig.2-5 (a) Front position versus time and (d) frontal velocity and $T_{\max}$ versus NaAMPS/AA mass ratio for poly(AA-co-NaAMPS) hydrogels.

单体比例对前端聚合过程中的端面速率和温度也有很大影响。在不同的 NaAMPS/AA 质量比下进行了多次实验。结果如图 2-5 所示, 当 NaAMPS/AA 质量比为 2:14、3:13、4:12 和 5:11 时, 端面速率分别为 1.168、1.052、0.774 和 0.561 cm/min, $T_{\max}$ 值分别为 117.2、113.4、107.9 和 99.7 °C。当活性单体 AA 的含量降低时, 前端聚合反应过程的最高温度和端面速度都会逐渐降低。值得注意的是, 当 NaAMPS/AA 质量比为 6:10 时, 前端端面不下降, 无法完成整个聚合过程。这表明 AA 含量过低也会导致前端聚合失败, 这可能是由于在非绝热条件下, 较低的端面速度增加了前端聚合过程中的热量损失, 从而使前端温度过低而无法维持自催化反应。

2.3.4 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的傅立叶红外光谱分析

图 2-6 显示了 NaAMPS、AA 和制备的聚合物凝胶的 FTIR 光谱。AA 单体的特征峰位于 1716 cm^{-1} , 属于羧基的 C=O 伸缩振动。NaAMPS 单体的吸收峰位于 1192 cm^{-1} 和 1064 cm^{-1} , 分别反映了 S=O 伸缩振动和磺酸基团的 S-O 伸缩振动。

上述吸收峰均出现在合成聚合物凝胶的 FTIR 光谱中。而 NaAMPS 和 AA 的 C=C 伸缩振动特征峰分别位于 1637 cm^{-1} 和 1657 cm^{-1} ，未在聚合物凝胶中发现。FT-IR 结果表明，前端聚合成功制备了 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶。

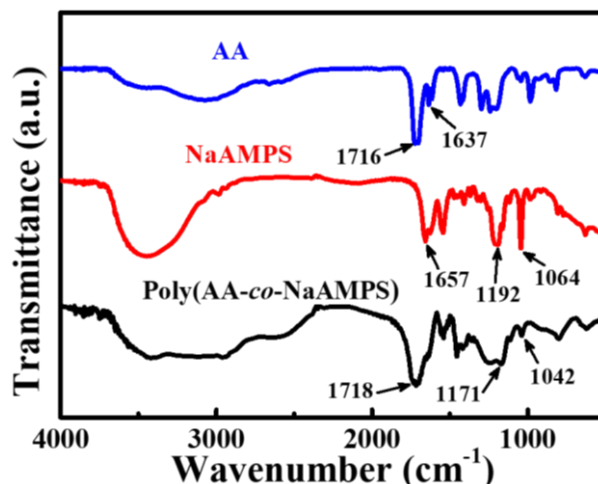


图 2-6 AA、NaAMPS 和 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的红外光谱图。

Fig.2-6 FT-IR spectra of AA, NaAMPS, and poly(AA-co-NaAMPS) hydrogel.

2.3.5 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的热重分析

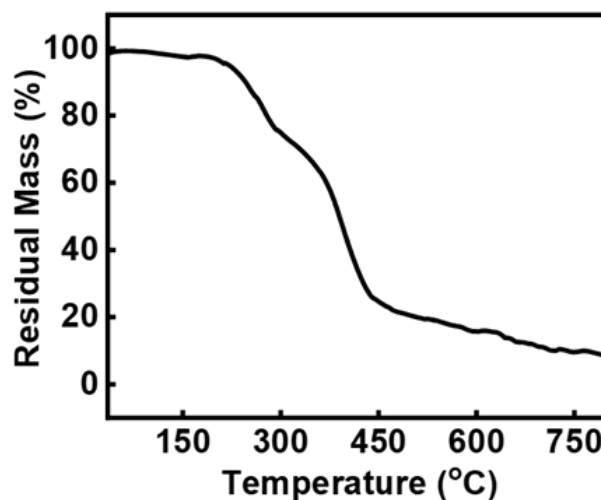


图 2-7 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的热重曲线图。

Fig.2-7 TG of poly(AA-co-NaAMPS) hydrogel.

采用热重分析 (TG) 来揭示 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的热稳定性。如图 2-7 所示，在从室温加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下，观察到了聚合物分解的三个步骤：(1) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下可能与聚合物侧链的热分解有关；(2) 301 至 $448\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的失重与聚合物 C-C 主链分解产生炭残渣的过程有关；(3) 449 至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的重量减少可能与炭残渣的逐渐热分解有关。TG 结果证明了单体成功转化为单一聚

合物。

2.3.6 不同 AA/NaAMPS 质量比对聚合物凝胶微观形貌的影响

通过前端聚合法制备的 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的形貌进行了研究。所有具有不同 NaAMPS/AA 质量比的聚合物凝胶都具有典型的多孔结构，尺寸为 500 μm 左右（图 2-8），这解释了它们在溶剂中具有良好的溶胀性能。

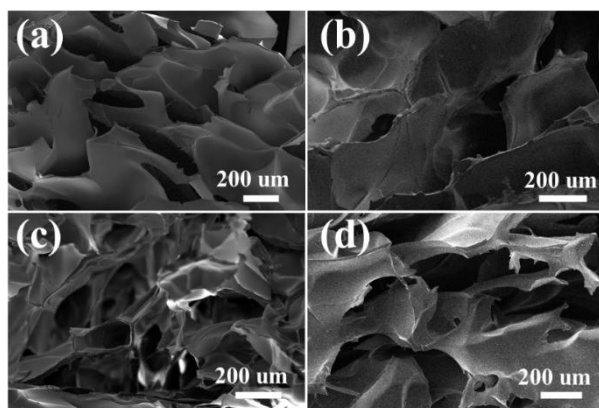


图 2-8 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的 SEM 图像。NaAMPS/AA 质量比分别为 (a) 2:14、(b) 3:13、(c) 4:12 和 (d) 5:11。

Fig.2-8 SEM images of poly(AA-co-NaAMPS) hydrogels with different NaAMPS/AA mass ratios of (a) 2:14, (b) 3:13, (c) 4:12, and (d) 5:11.

2.3.7 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的溶胀性能

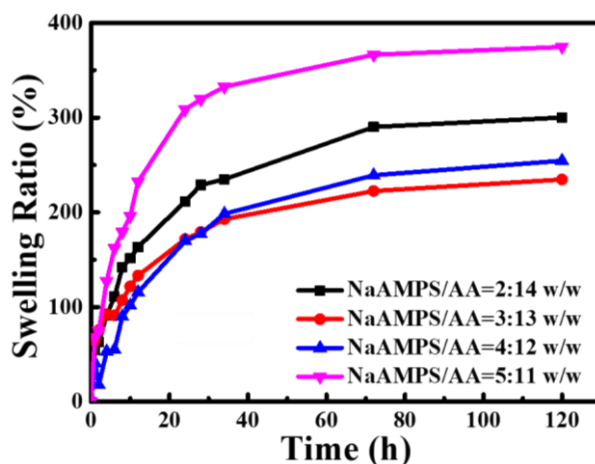


图 2-9 不同 NaAMPS/AA 质量比下，前端聚合制备的 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶在水中溶胀率与溶胀时间的关系。

Fig.2-9 Swelling ratios of FP-prepared poly(AA-co-NaAMPS) hydrogels versus swelling time at different NaAMPS/AA mass ratios in water.

研究了不同单体质量比的 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的溶胀性能。所有聚合物凝胶在一定的溶胀时间内都表现出溶胀率的增加, 直到达到最大溶胀率 (MSR)。如图 2-9, 在水中, NaAMPS/AA=2:14、3:13、4:12 和 5:12 w/w 聚合物凝胶的 MSR 值分别为 300%、235%、255% 和 375%。可见, 随着 NaAMPS/AA 的质量比的逐渐升高, 最大溶胀率先降低后升高。

2.3.8 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的 pH 响应性能

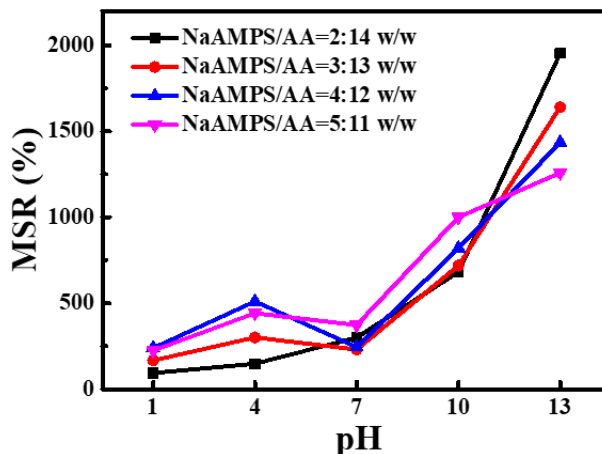


图 2-10 在不同 NaAMPS/AA 质量比下, 前端聚合制备的 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的 pH 响应能力。

Fig.2-10 pH-dependent swelling ability of poly(AA-co-NaAMPS) hydrogels prepared via FP at different NaAMPS/AA mass ratios.

图 2-10 展示了不同 NaAMPS/AA 质量比下, poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶在不同 pH 值下的溶胀行为。所有聚合物凝胶在酸性条件下都具有较差的溶胀性能。特别是随着 AA 含量的增加, MSR 值大大降低, 这可能是由于聚合物网络中的大量羧基基团形成氢键, 从而导致聚合物凝胶网络交联密度增加, 进而导致凝胶溶胀能力降低。当 pH 值升高到碱性区域, 聚合物凝胶的 MSR 值显著增加, 所有聚合物凝胶在 pH=13 的强碱性溶液中都显示最高的 MSR, 这可能是由于在碱性环境中羧基基团的质子化破坏了氢键, 同时羧酸根离子和磺酸根离子之间存在静电排斥作用, 从而使聚合物网络处于松弛状态, 进而导致凝胶溶胀性能提高。

图 2-11 比较了采用不同制备工艺的 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的溶胀性能。结果表明, 采用前端聚合法制备的聚合物凝胶的 MSR 值明显高于采用

本体聚合法制备的聚合物凝胶，可见采用前端聚合法制备的 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶具有极强的溶胀能力，对制备超吸水凝胶具有参考价值。

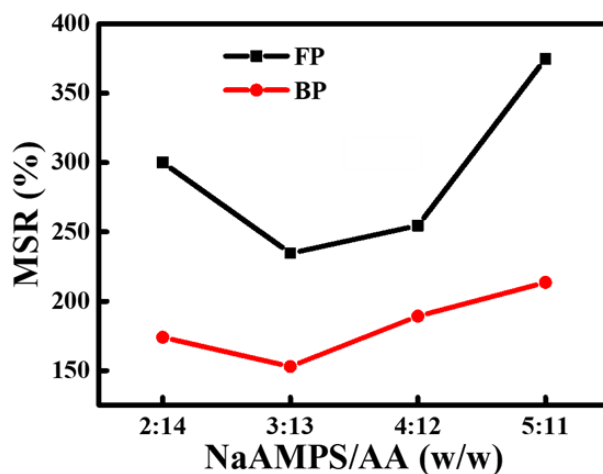


图 2-11 不同 NaAMPS/AA 质量比下，前端聚合和本体聚合制备 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的 MSR 值。

Fig.2-11 MSR values of poly(AA-co-NaAMPS) hydrogels prepared by FP and BP at different NaAMPS/AA mass ratios.

2.3.9 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的机械性能

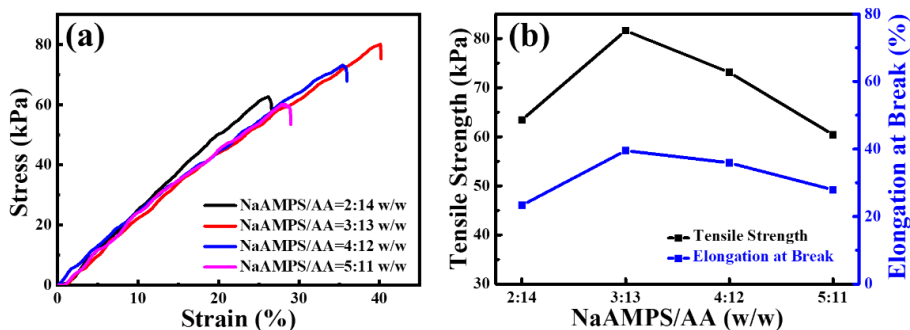


图 2-12 不同 NaAMPS/AA 质量下，凝胶的 (a) 应力-应变曲线和 (b) 断裂伸长率与拉伸强度。

Fig.2-12 (a) Stress-strain curves and tensile strengths and (b) elongations at break as a function of gels at different NaAMPS/AA mass ratios.

通过一系列的应力-应变实验，定量评估了不同 NaAMPS/AA 质量比下的 poly(AA-co-NaAMPS) 聚合物凝胶的机械性能。如图 2-12 所示，随着 NaAMPS/AA 质量比从 2:14 变化到 3:13，聚合物凝胶的拉伸强度从 63.4 kPa 增加到 81.6 kPa，同时断裂伸长率从 23.3% 增加到 39.5%。然而，进一步增加 NaAMPS/AA 质量比

会导致拉伸强度和断裂伸长率的下降。

2.3.10 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶的自愈合性能



图 2-13 自愈合 poly(AA-co-NaAMPS)拉伸时的照片。

Fig.2-13 Photographs of self-healing poly(AA-co-NaAMPS) under stretching.

由于 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶中存在氢键与离子双重非共价相互作用，凝胶存在一定自愈合能力，如图 2-13 直观地展示了凝胶的自愈合行为，重新连接的聚合物凝胶在愈合 3 min 后可以承受的拉伸形变而不破裂，表现出快速有效的自愈行为。

2.4 本章小结

(1)本章通过热前端引发聚合简单快速制备了 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶材料，通过对前端过程中前端端面位置与时间关系与温度曲线研究，证实了聚合过程只进行纯粹的前端聚合，其前端速率为 0.634 cm/min，最高温度为 105.1 °C。

(2)探究不同引发剂浓度对前端聚合过程的影响，当 APS 浓度从 0.2 增加到 0.5 wt%，前端速率从 0.634 升高至 0.98 cm/min，最高温度从 105.1 升高至 110.1 °C。探究不同 AA/NaAMPS 质量比对前端聚合过程的影响，当 AA/NaAMPS 的质量比从 2:14 变化至 5:11 时，其前端速率从 1.168 降低至 0.561 cm/min，最高温度从 117.2 降至 99.7 °C。

(3)通过水对样品进行溶胀测试，所有不同 AA/NaAMPS 的质量比下的聚合物凝胶在一定的溶胀时间内都达到最大溶胀率 (MSR)。此外，对两种不同制备工艺所得到的凝胶进行溶胀测试，发现采用前端聚合制备的聚合物凝胶的溶胀性能优异，且要高于本体聚合制备的聚合物凝胶。

(4)采用不同 pH 值溶液对样品进行溶胀测试，发现 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶在酸性条件溶胀能力较差，在碱性条件下较好的溶胀行为，表现出 pH 响应性能。

(5) 在氢键与离子双重物理相互作用下, 聚合物凝胶具有一定的自愈合能力。重新连接的聚合物凝胶在愈合 3 min 后可以承受的拉伸形变而不破裂, 表现出快速有效的自愈行为。

第3章 平板前端制备自愈、黏附和图案化聚(顺丁烯二酸酐接枝- β -环糊精-co-异冰片基丙烯酸酯-co-丙烯酸-co-丙烯酰胺)聚合物凝胶

3.1 引言

自愈合聚合物凝胶可以在受到物理损伤后恢复到原来的结构与功能，从而延长材料的使用寿命。因此，自愈合凝胶受到越来越多的关注。而前端聚合具有节能、操作方便和合成速度快等优点，在合成自愈合凝胶方面崭露头角。但目前通过前端聚合法制备的自愈合凝胶通常存在自愈合效率不高且功能单一的问题。此外，前端聚合合成聚合物凝胶的研究大多集中在对简单形状(如圆柱形和长方形)凝胶的前端聚合制备过程探索与调控，对于复杂图案化聚合物凝胶一体化、快速构筑的研究较少。因此，基于前端聚合法实现自愈合、多功能和图案化凝胶的快速一体化成型具有重要的学术研究和实用价值。

本章以马来酸酐接枝改性- β -环糊精(MAH- β -CD)、异冰片基丙烯酸酯(IBO)、丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体，通过热引发平板前端聚合制备了自愈性、黏附性和图案化聚(顺丁烯二酸酐接枝- β -环糊精-co-异冰片基丙烯酸酯-co-丙烯酸-co-丙烯酰胺)(poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM))。探究了制备不同图案化聚合物凝胶的前端过程，对凝胶的组分与形貌进行了表征，对凝胶的 pH 响应性、机械性能、自愈合以及黏附性能进行了探究，还探索了凝胶作为传感器在人体关节、肌肉活动监测方面的应用。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

表 3-1 实验试剂
Table 3-1 Experimental materials

实验原料	规格	生产厂家
丙烯酰胺(AM)	分析纯	阿拉丁
丙烯酸(AA)	分析纯	阿拉丁
异冰片基丙烯酸酯(BO)	分析纯	阿拉丁

续表 3-1 实验试剂

Table 3-1 Experimental materials

实验原料	规格	生产厂家
β -环糊精 (β -CD)	分析纯	阿拉丁
顺丁烯二酸酐	分析纯	阿拉丁
<i>N,N</i> -亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)	分析纯	阿拉丁
过氧化苯甲酰 (BPO)	分析纯	阿拉丁
<i>N,N</i> -二甲基苯胺 (DMA)	分析纯	阿拉丁
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 (DMF)	分析纯	阿拉丁
氢氧化钠 (NaOH)	分析纯	阿拉丁
盐酸 (HCl)	分析纯	国药
三氯甲烷	分析纯	国药
丙酮	分析纯	国药
去离子水		哇哈哈有限公司

3.2.2 实验仪器

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 Experimental instruments

实验仪器	型号	生产厂家
电子天平	FA2004B	上海佑科仪器仪表有限公司
磁力搅拌器	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
热风枪	M-CL	杭州齐威仪器有限公司
红外热成像仪	LXZ919025	深圳鹿仙子科技有限公司
恒温干燥箱	E6-XT	美国菲利尔有限责任公司
傅里叶红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	Hitachi S-4800	日本日立公司
差示热重分析仪	DTG-60H	日本岛津公司
万能试验机	GT-7001-H	高铁检测仪器(东莞)有限公司
数字式万用表及数据采集器	DAQ6510	吉时利仪器有限公司
电子万能材料试验机	PT-1198GTD-C	宝大仪器有限公司

3.2.3 MAH- β -CD 的制备

将 5.68 g β -CD 和 30 mL DMF 置于三颈烧瓶, 室温下搅拌至溶解, 然后加入 4.90 g 顺丁烯二酸酐。在 80 °C 条件下, 再剧烈搅拌下反应 10 h。最后用三氯甲烷和丙酮对产物进行再结晶纯化^[118]。

3.2.4 平板前端聚合制备图案化聚合物凝胶

首先,将一定质量的当单体(MAH- β -CD、IBO、AA 和 AM),交联剂(MBA)和引发剂(BPO)加入到盛有 DMF 溶液的烧杯中,在室温下搅拌至溶解,得到均一混合溶液。然后,加入一定量的 DMA 并搅拌均匀。随后,将所获得的溶液转移至相应的模具中。最后,在溶液上用烙铁加热,一旦观察到端面形成,即刻撤去热源。端面会在整个体系从中心向四周传播。反应结束后,得到 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶并进一步研究。该聚合物凝胶的配方是 AM/AA/IBO/MAH- β -CD=5:2:2:3 w/w/w/w, DMF=50 wt%, MBA=0.3 wt%, BPO=0.2 wt%, BPO:DMA=1:4 mol/mol。

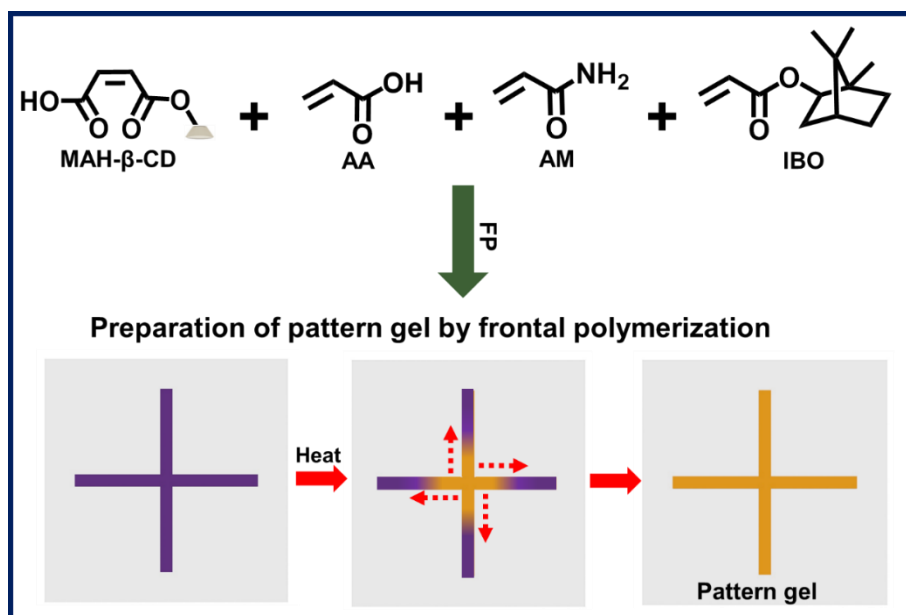


图 3-1 平板前端聚合制备图案化 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)凝胶示意图。

Fig.3-1 Schematic diagram of preparation of patternized poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) by horizontal frontal Polymerization.

3.2.5 表征手段

(1) 前端速度与温度的测量

见 2.2.4 (1)

(2) 傅里叶红外光谱分析 (FT-IR)

见 2.2.4 (2)

(3) 热重分析 (TG)

见 2.2.4 (3)

(4) 扫描电镜分析 (SEM)

见 2.2.4 (4)

(5) 溶胀性能研究

见 2.2.4 (5)

(6) 机械性能测试

见 2.2.4 (6)

(7) 自愈合性能测试

见 2.2.4 (7)

(8) 黏附性能测试

通过简单的拉伸测试方法来确定凝胶在不同基材 (包括木材 (Wood)、聚乙烯醇 (PVA)、铝 (Al)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、玻璃和不锈钢 (SS)) 上的黏附能力。黏合前, 基材被彻底清洗并干燥。然后, 将直径为 25 mm, 厚 1 mm 的黏性凝胶夹在两个矩形基材 (25×75×1.5 mm³) 之间, 用 200 g 的重物按压 10 min。样品由万能拉力机 (GT-7001-H) 以 10 mm/min 的速度拉伸, 直至凝胶从基材上剥离。黏合强度定义为最大载荷除以黏附面积的计算值。每个实验至少重复进行五次, 以确保实验的准确性。

(9) 传感性能测试

设置不同拉伸速率与伸长率, 采用 PT-1198 GTD-C 拉伸试验仪对聚合物凝胶 (长 30 mm、宽 10 mm、厚 2 mm) 进行拉伸。在拉伸过程中, 配合吉时利 DAQ6510 数字式万用表及数据采集器同步收集电信号数据。应变传感器的应变系数 (GF) 是衡量应变传感器灵敏度的重要指标之一。GF 可以通过公式 (3-1) 进行计算:

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (3-1)$$

式中: ΔR 为电阻变化量, R_0 为离子凝胶无应变的初始状态下电阻值, 单位 Ω ; ε 为拉伸应变, 单位为%。

3.3 结果与讨论

3.3.1 前端聚合制备图案化 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶

如图 3-2 所示, 从数码照片与红外热成像照片可以清楚地看到条形通道内前

端端面的形成。在聚合过程中前端端面随时间在通道内稳定传播。与之相对应的是图 3-3 (a) 和 (b)，分别为条形凝胶聚合过程中的前端端面位置-时间关系图和温度时间曲线。端面位置与时间的关系符合线性关系，表明在聚合过程中前端速度稳定且恒定，证明了聚合过程中只存在纯粹的前端聚合。在温度时间曲线上，曲线的初始平坦区域表示温度不变，证明在前端过程以外没有发生自发聚合。随着端面离固定点越来越近，固定点温度急剧升高，达到最大值 (86.5°C)，记为 $T_{\max}$ 。然后，随着端面远离固定点，温度下降。这一具有代表性的温度分布进一步证明了只存在纯粹的前端聚合的发生而无自发聚合。

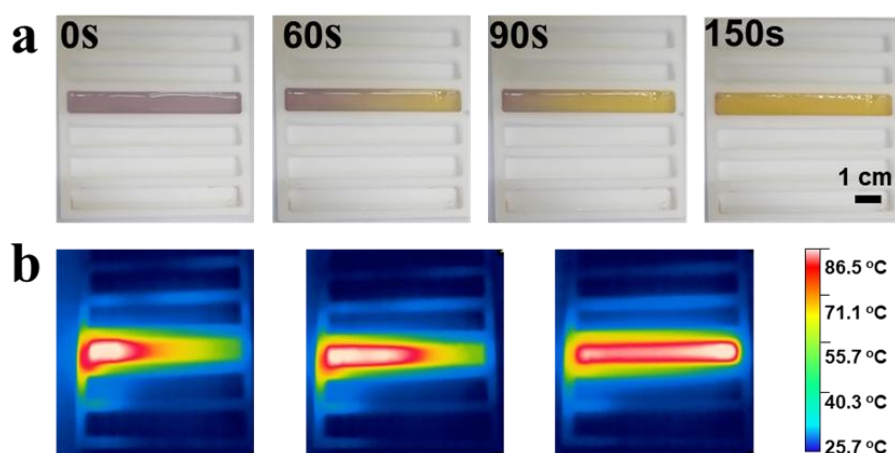


图 3-2 条形凝胶前端聚合工艺过程的 (a) 数码照片和 (b) 红外热成像图像。

Fig.3-2 (a) Digital photographs and (b) IR thermal images for the FP process of strip gel.

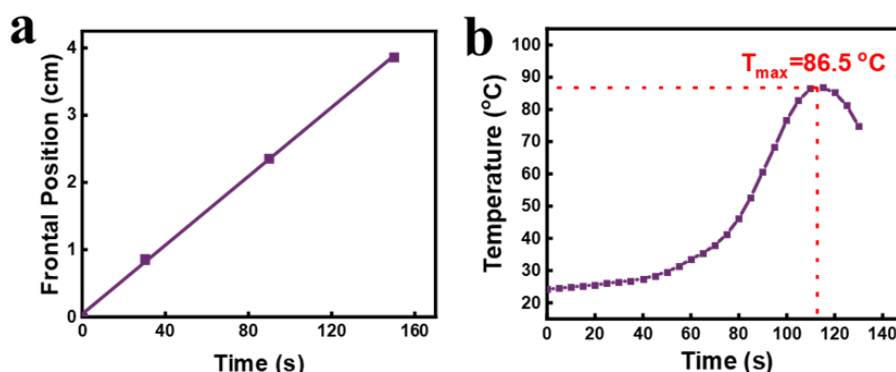


图 3-3 条形图案凝胶典型前端聚合过程的 (a) 前端位置-时间关系图和 (b) 温度-时间关系图。

Fig.3-3 (a) Frontal position-time curve and (b) temperature profile for a typical FP process of strip hydrogel.

如图 3-4 (a-c) 所示，数码照片和红外热成像照片可以清晰地观察到前端端面在十字形、六星形和八星形模具中的稳步传播的情况，而十字形、六星形和八星形的温度-时间曲线（如图 3-5 (a-c)）与前端端面位置-时间曲线（如图 3-5 (d-

f)) 证明了制备过程中纯粹前端聚合的发生。随着凝胶图案条数的增加,其最高温度从 86.5 °C 略微增加到 95.3 °C,前端端面速率也从 1.53 cm/min 略微增加到 2.19 cm/min。

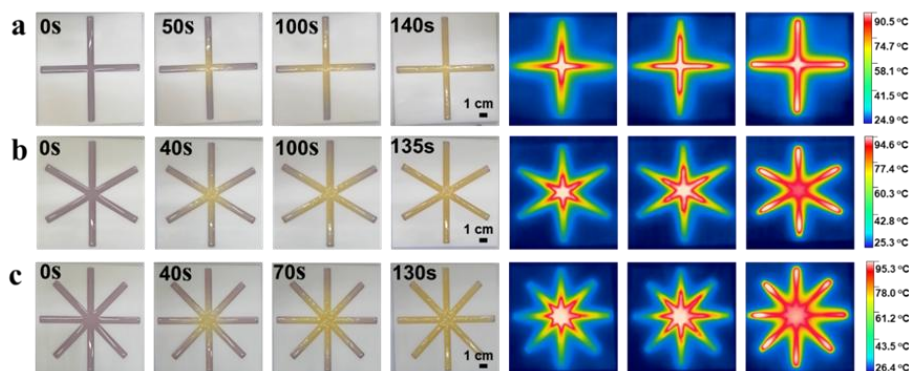


图 3-4 (a) 十字形凝胶, (b) 六星形和 (c) 八星形前端聚合工艺过程的数码照片和红外热图像。

Fig.3-4 Digital photographs and IR thermal images for the FP process of (a) cross, (b) six-arm star and (c) eight-arm star.

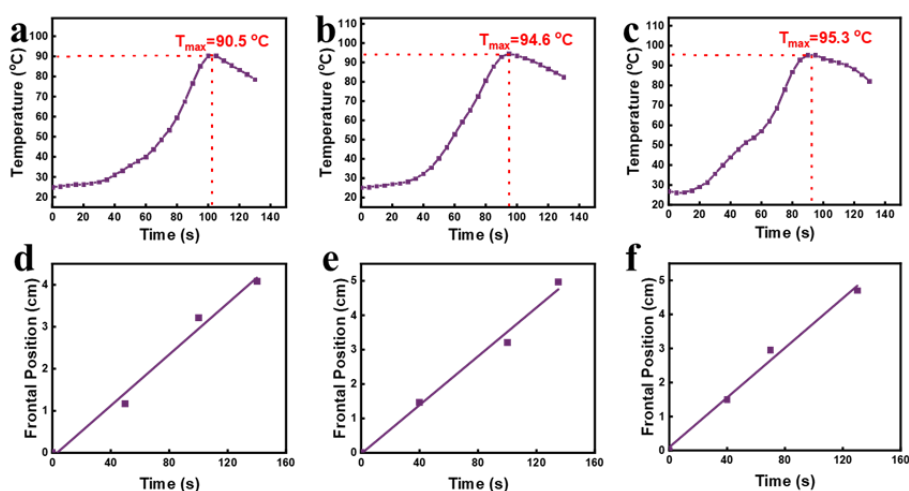


图 3-5 (a) 十字形, (b) 六星形和 (c) 八星形凝胶前端聚合工艺过程的前端位置-时间关系。(d) 十字形, (e) 六星形和 (f) 八星形凝胶前端聚合工艺过程的温度-时间关系图。

Fig.3-5 Temperature profile for the FP process of (a) strip gel, (b) six-arm star and (c) eight-arm star and front position versus time for the FP process of (d) strip gel, (e) six-arm star and (f) eight-arm star.

3.3.2 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶的结构分析

通过 FT-IR 和 TG 对前端聚合合成的 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)

聚合物凝胶的化学结构进行表征。如图 3-6 (a) 所示, AM 在 3633 cm^{-1} 附近出现特征吸收峰, 反映了 N-H 基团的拉伸振动; AA 单体的 C=O 基团在 1700 cm^{-1} 附近出现拉伸振动特征峰; MAH- β -CD 的 C-O-C 基团的特征峰出现在 1027 cm^{-1} 附近处; IBO 的特征峰出现在 2955 cm^{-1} 处代表了 $-\text{CH}_3$ 中 C-H 基团的拉伸振动。在制备的凝胶 FTIR 光谱曲线上也观察到上述单体特征峰。凝胶聚合后, 其 C=O 基团的伸缩振动从 1700 cm^{-1} 转变为 1666 cm^{-1} , 这可能是由于凝胶中形成了氢键。此外, 所有单体在 $1600\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ 附近处均存在 C=C 基团的拉伸振动峰而在凝胶中则不存在。结果表明这四种单体通过自由基聚合成功合成了 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶。图 3-6 (b) 是热重的分析图, 聚合物凝胶的分解分为四个步骤: (1) 曲线 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下是凝胶吸附水以及结合水的损失; (2) $240\text{--}463\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的急剧失重与聚合物侧链的分解有关; (3) $464\text{--}563\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的重量显著减少可能由于 C-C 主链的热分解而形成的炭残基有关; (4) $564\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的质量下降部分可能是由于炭渣的轻微降解。上述结果证明了单体可以有效地形成单个聚合物。

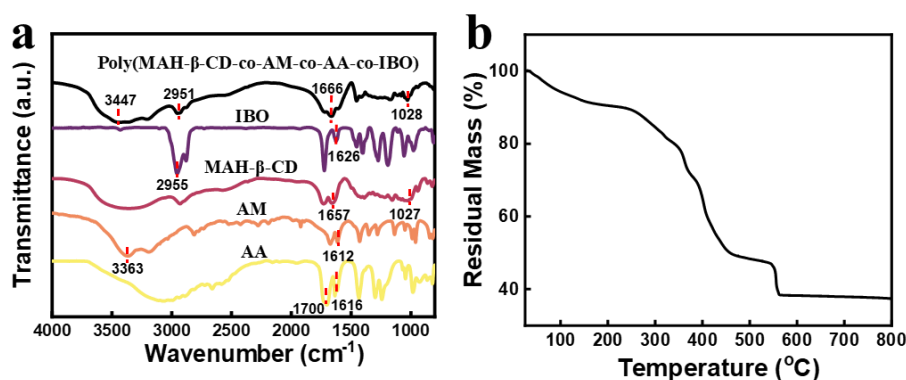


图 3-6 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶的 (a) 红外光谱图和 (b) 热重曲线。

Fig.3-6 (a) FT-IR spectra and (b) TG of poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) hydrogel.

3.3.3 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶微观形貌的影响

通过 SEM 观察到不同单体质量比下 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶的内部微观结构。如图 3-7 所示, 聚合物凝胶呈现出典型的多孔结构。当 IBO/MAH- β -CD 质量比从 7:3 减少到 3:7, 聚合物凝胶的孔径逐渐增大, 这与后续的溶胀结果相对应。

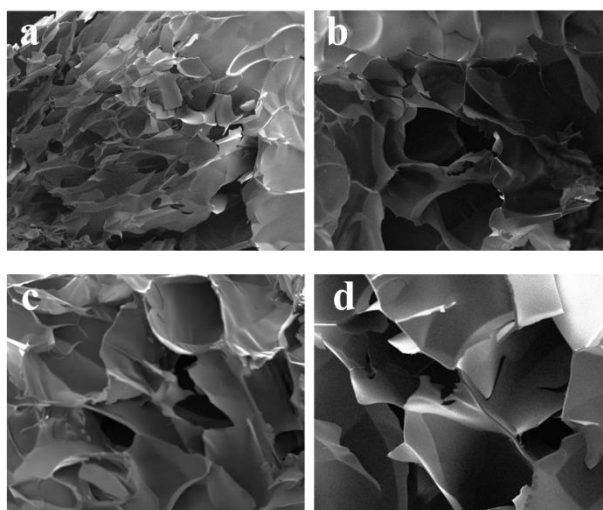


图 3-7 IBO/MAH- β -CD 质量比分别为 (a) 7:3、(b) 5:5、(c) 4:6 和 (d) 3:7 的 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶的 SEM 图像。

Fig.3-7 SEM images of poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) hydrogels with different IBO/MAH- β -CD mass ratios of (a) 7:3, (b) 5:5, (c) 4:6, (d) 3:7.

3.3.4 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶的 pH 响应性

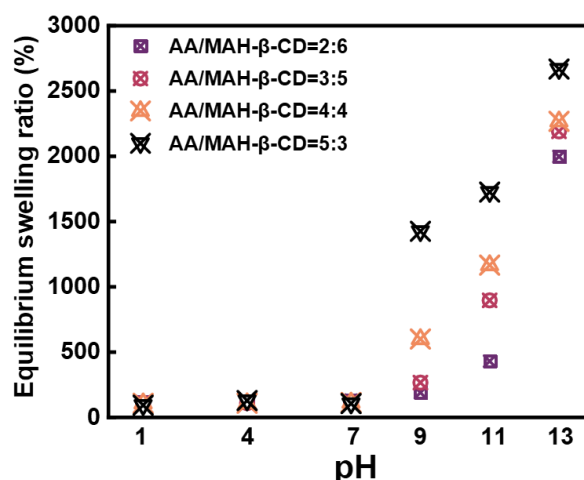


图 3-8 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 凝胶的 pH 响应能力。

Fig.3-8 pH-dependent swelling ability of poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) hydrogels.

由于在 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶链上含有羧基、羟基, 这些基团会影响 pH 值对 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶的溶胀行为。为了研究所制备的 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶的 pH 响应性, 我们把不同 AA/MAH- β -CD 质量比的凝胶浸入不同的 pH 溶液中 (pH=1、4、7、9、11 和 13)。从图 3-8 中, 可以明显看出当 pH 从 1 变化到 7

时，凝胶的溶胀率几乎没有变化。当 pH 值升高至碱性区域，凝胶的平衡溶胀率随 pH 值的增加而增加。当 pH=13 时，AA/MAH- β -CD=5:3 w/w 时，其溶胀率最大，约为 2668%。

3.3.5 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶机械性能测试

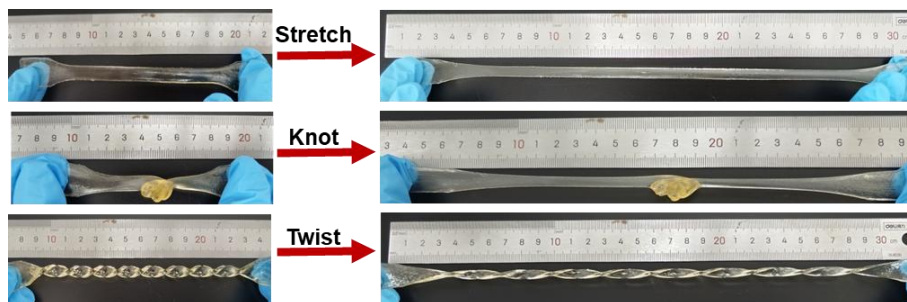


图 3-9 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)凝胶在拉伸、打结和扭转下的照片。

Fig.3-9 Photographs of poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) gels under stretching, knotting and twisting.

如图 3-9 所示，凝胶在拉伸到 300%应变而不破坏其原始状态，其在打结和扭曲状态亦是如此。此外，定量研究了不同单体质量比对拉伸强度和伸长率的影响。如图 3-10 所示，随着 IBO/MAH- β -CD 质量比的降低，拉伸强度和断裂伸长率均有所增加。当 IBO/MAH- β -CD 质量比为 3:7 时，凝胶具有最高的抗拉强度（0.2 MPa）和断裂伸长率（524%）。结果表明，IBO 含量越高，poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)凝胶的力学性能越低。

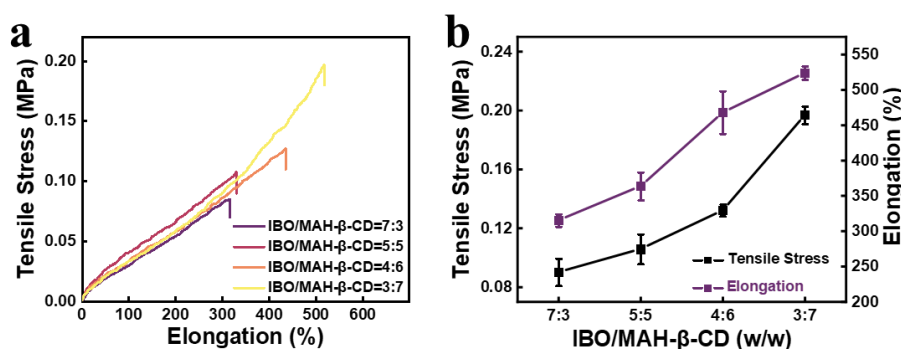
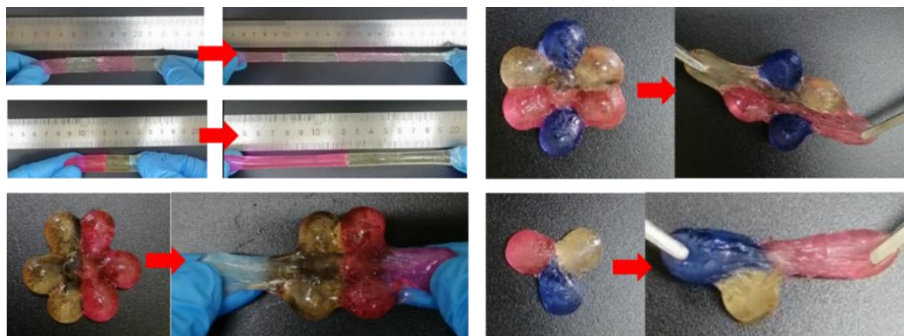


图 3-10 不同 IBO/MAH- β -CD 质量下，凝胶的 (a) 应力应变曲线和 (b) 断裂伸长率与拉伸强度。

Fig.3-10 (a) Stress-strain curves and (b) tensile strengths and elongations at break as a function of gels at different IBO/MAH- β -CD mass ratios.

3.3.6 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶自愈性能测试图 3-11 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)凝胶的自愈行为照片。Fig.3-11 Photos the self-healing behaviors of poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) gels.

由于在 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶中引入氢键效应与主客体双重非共价相互作用，凝胶存在一定自愈能力。如图 3-11 生动展示了凝胶的自主愈合行为。愈合 1 min 后的凝胶在外部的拉伸与撕扯的情况下而不断裂。为了定量评价凝胶的自愈能力，我们探究了不同愈合时间和 IBO/MAH- β -CD 质量比下的凝胶愈合效率。在 IBO/MAH- β -CD 的质量比为 4:6 的条件下，凝胶愈合率在 12 h 后达到 85%，在 24 h 后达到 99%（图 3-12 (a)）。另外，当 IBO/MAH- β -CD 质量比从 7:3 减少到 3:7 时，凝胶的自愈效率先升高后降低。这些证实了凝胶具有优异的自愈能力（图 3-12 (b)）。

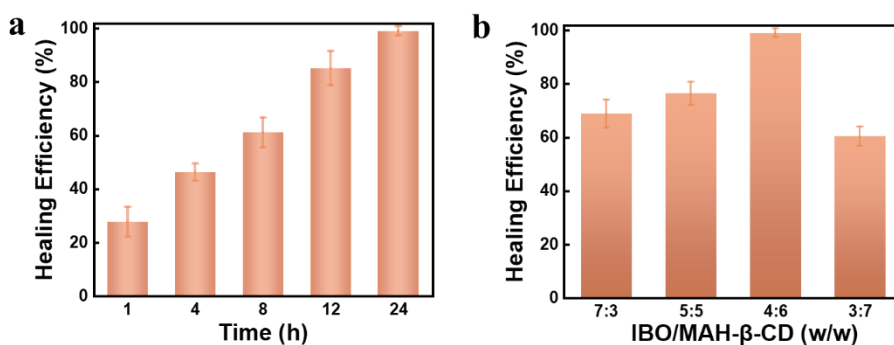


图 3-12 (a) IBO/MAH- β -CD=4:6 w/w 时凝胶的愈合效率与时间的关系。(b) 愈合 24 h 后凝胶的愈合效率与 IBO/MAH- β -CD 质量比的关系。

Fig.3-12 (a) Healing efficiency versus time at IBO/MAH- β -CD=4:6 w/w. (b) Healing efficiency versus IBO/MAH- β -CD mass ratio after healing for 24 h.

由于聚合物凝胶优异的自愈能力是基于其氢键效应与主客体相互作用。氢键来源于丰富的羟基、胺基、羧基和酯基，主客体相互作用源于 MAH- β -CD

的宿主大环和 IBO 的客体异冰片基。采用显微红外对聚合物凝胶自愈合机理进行进一步探究，主要是对其主客体相互作用的探究。

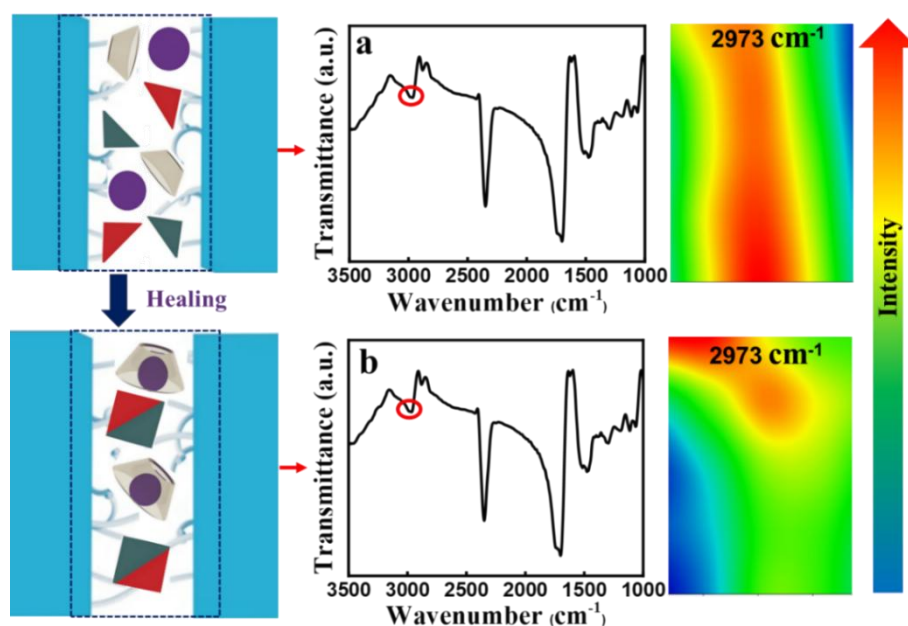


图 3-13 (a) 切开凝胶和 (b) 愈合凝胶在 2973 cm^{-1} 处的红外光谱和相应的红外图像。

Fig.3-13 IR spectra and the corresponding IR images at 2973 cm^{-1} of (a) cut and (b) healed gel.

如图 3-13 (a 和 b) 分别是凝胶切割区域和愈合区域在 2973 cm^{-1} (IBO 的异冰片基特征峰) 处的红外光谱与其相对应的红外图像, 其中红色代表相对密度高的基团, 蓝色代表相对密度低的基团。对于新切割区域, 官能团大量暴露, 使得其红外图像呈现红色; 随着切割表面逐步愈合, IBO 的客体异冰片基与 MAH- β -CD 宿主大环通过主客体相互作用使得暴露的官能团减少, 愈合区域的红外强度与周围未损伤区域强度相对均匀。这种变化表明凝胶的自愈合能力得益于 MAH- β -CD 与 IBO 之间的主客体相互作用。

3.3.7 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶黏附性能测试

如图 3-14 所示, 凝胶可以牢固地黏附在各种物质上, 例如玻璃、陶瓷、不锈钢、石材、四氧化三铁、橡胶、木材和聚氯乙烯。这是基于聚合物凝胶链上极性基团与各种基材之间形成可逆物理键, 以此实现其自黏附特性。

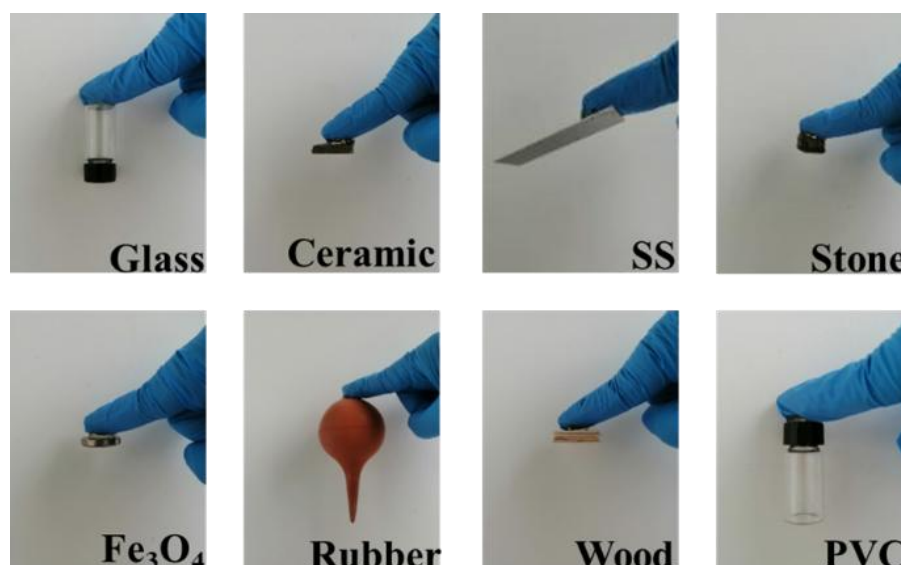


图 3-14 凝胶在不同基材上黏附能力的光学照片。

Fig.3-14 Digital photographs of the adhesion ability of gels to different matrices.

为了定量评估其黏附性能，测试其不同 IBO/MAH- β -CD 质量比在不同基材上的强度。研究了凝胶在铝、聚氯乙烯、玻璃、不锈钢和亚克力板上的黏附性能。如图 3-15 所示，当 IBO/MAH- β -CD 的质量比从 3:7 增加到 7:3 时，其黏附性能逐渐增强。当 IBO/MAH- β -CD=7:3 时，凝胶在铝板、聚氯乙烯板、玻璃、不锈钢、木材和亚克力板上的黏附强度分别为 37.8、36.7、36.1、55.2、27.8 和 22.4 kPa。这主要是由于 IBO 含量增加，导致聚合物网络交联度较低，凝胶的流动性增加，从而促进了凝胶与底物之间的充分接触与相互作用。

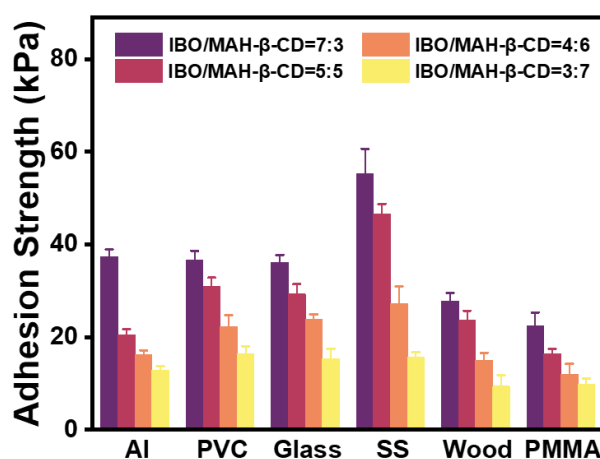


图 3-15 凝胶对铝、PVC、玻璃、SS、木材 PMMA 和玻璃的黏附强度。

Fig.3-15 Adhesion strength of the gels on the Al, PVC, glass, SS, wood PMMA and glass.

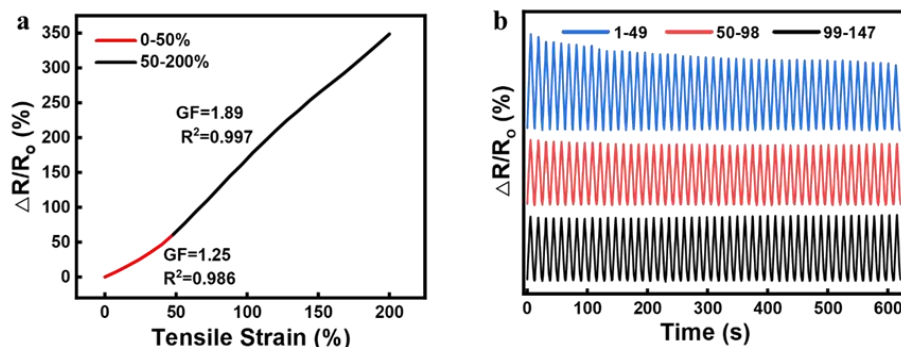
3.3.8 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶的传感性能

图 3-16 (a) 不同应变下凝胶相对电阻变化与应变系数。(b) 凝胶在 50% 的应变下循环 147 次相对电阻变化。

Fig.3-16 (a) Relative resistance changes and gauge factor of the hydrogel under different strains.(b) Relative resistance changes of the hydrogel for 147cycles under 50% strains.

良好的导电性对凝胶在柔性传感中的应用也很重要，其传感灵敏度可用应变系数（GF）来评估。GF 值是相对电阻变化与凝胶应变的比值。如图 3-16（a）所示，凝胶的 GF 值可分为两个线性部分，一部分为 1.25，对应凝胶 0 到 50% 的拉伸形变；另一部分为 1.89，对应凝胶 50% 到 200% 的拉伸形变。上述 GF 值体现了凝胶作为应变传感器的高灵敏度和宽工作范围。另外，稳定性对于应变传感器也十分重要。如图 3-16（b）所示，凝胶传感器在 50% 的应变下在 147 个循环中保持稳定，表明了凝胶传感器具有良好的循环性与稳定性。

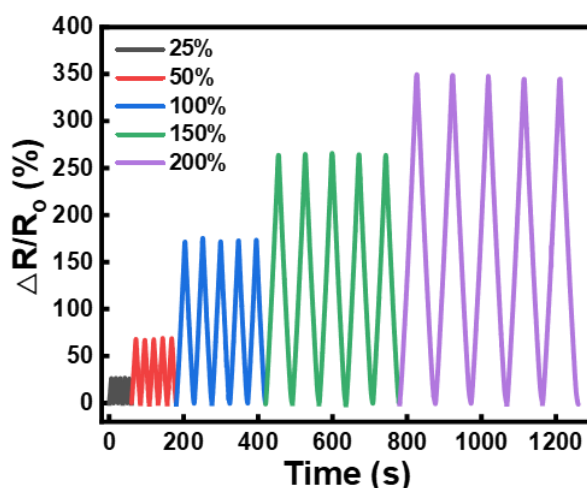


图 3-17 不同拉伸应变下凝胶的相对电阻变化。

Fig.3-17 Relative resistance of the gel with different tensile strains.

另外，基于此凝胶优异的自愈合能力，凝胶在拉伸应变为 100% 时，愈合后

的凝胶的信号没有明显的波动，与愈合前的凝胶表现出相似的传感行为，表明愈合后的凝胶作为传感器也是可行的（如图 3-18 所示）。

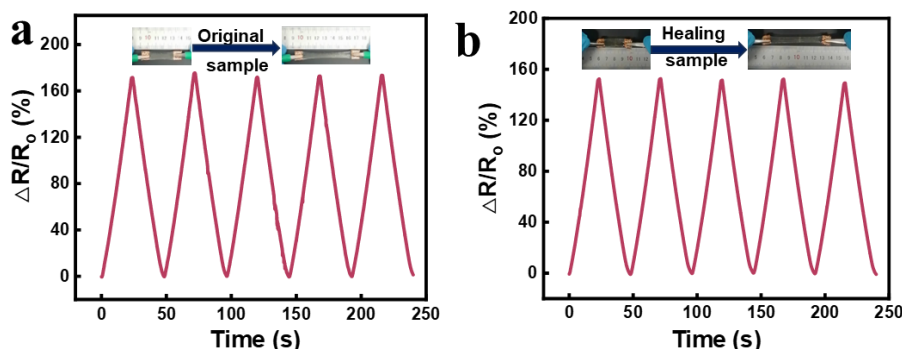


图 3-18 (a) 原始和 (b) 愈合凝胶传感器在拉伸-恢复循环下的实时相对电阻。

Fig.3-18 Real-time relative resistance of (a) the original and (b) the healed gel under the stretch-recovery cycles.

3.3.9 poly(MAH-β-CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶传感器的应用

由于其优异的自愈合性能、良好的黏附性、高灵敏度和稳定的传感性能，凝胶被用作柔性可穿戴传感器，直接黏附在皮肤上，检测人体的各种生理活动。如图 3-19 所示，以不同角度的手指弯曲为例，当手指弯曲角度从 0 度到 100 度变化，其相对电阻变化逐渐从 0 增加到 25%，然后随着手指伸直恢复到初始状态。愈合后的凝胶样条也出现相似行为。

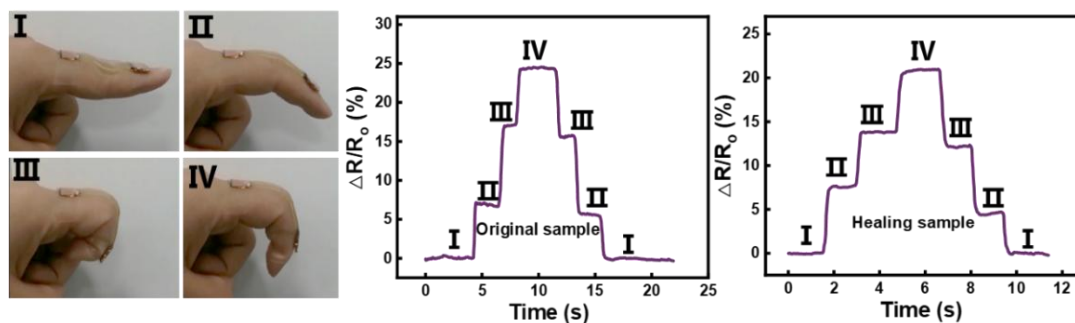


图 3-19 手指从 (I) 弯曲到 (IV) 的光学照片以及原始样品和愈合样品的实时相对电阻。

Fig.3-19 Photographs and the real-time relative resistance for original and healed samples during finger bending from (I) to (IV).

凝胶样条也可以随时监测肘部弯曲，当肘部 90 度弯曲时，其相对电阻变化为 21%（图 3-20 (a)）；也可以附着在手臂内侧，来监测握拳动作（图 3-20 (b)）；还可以监测间歇触控（图 3-20 (c)）。这些监测行为对于其作为柔性可穿戴传感

器具有很大的实际应用前景。

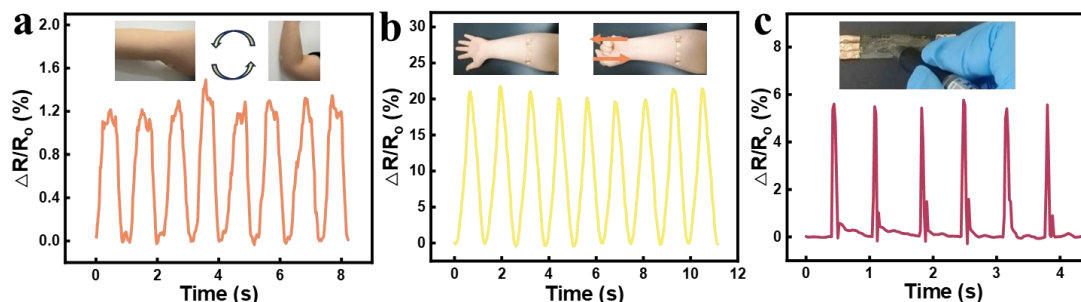


图 3-20 凝胶传感器在 (a) 肘部弯曲、(b) 握拳和 (c) 触笔时的实时相对阻力。

Fig.3-20 Real-time relative resistance of gel sensors under (a) elbow bending, (b) fistning and (c) pen-tough.

3.4 本章小结

(1) 本章通过热引发平板前端聚合简单快速合成了自愈合、黏附和图案化 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶材料。通过对不同图案化前端聚合过程中的前端端面位置和温度的研究,证实了聚合过程中只进行纯粹的前端聚合。

(2) 对样品进行溶胀测试,当溶液 pH 值从 1 变化到 7 时,凝胶的溶胀行为几乎没有发生变化。当 pH 值至碱性环境时,凝胶的溶胀率逐步增大,可见凝胶碱性环境下具有 pH 响应性。

(3) poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 具有良好的机械性能,最大的抗拉强度为 0.2 MPa 和断裂伸长率为 524%。基于氢键与主客体双重可逆动态相互作用,凝胶在室温下愈合 24 h 后可承受一定的拉伸形变而不破裂,其自愈合效率可达 99%。

(4) poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 凝胶具有良好的黏附性能,可以牢固地黏在玻璃、陶瓷、不锈钢、石材、四氧化三铁、橡胶、木材和聚氯乙烯各种基材上。

(5) poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 凝胶作为灵敏且稳定的传感器。该凝胶传感器可以监测多种运动模式拉伸、弯曲和触摸多种运动模式,在多次运动循环以及愈合后凝胶依旧保持稳定的监测行为。

第 4 章 平板前端制备异质结构自愈合聚合物凝胶

4.1 引言

异质结构凝胶材料因其在凝胶两侧集成多种不同功能而备受关注,这在许多工程和生物医学应用中都是非常需要的,包括柔性可穿戴电子产品、伤口敷料和驱动器。前端聚合作为一种简便、快速制备聚合物材料的方法,不仅能实现单组分简单形状的凝胶制备,还能实现异质结构凝胶材料的制备。与传统方式制备凝胶方法相比,前端聚合因其节能、高效且易于操作在制备聚合物凝胶材料上备受青睐。

本章在之前研究的基础上,采用平板前端聚合法实现了异质结构凝胶简单、快速的合成。其中聚(顺丁烯二酸酐接枝- β -环糊精-co-异冰片基丙烯酸酯-co-丙烯酸-co-丙烯酰胺) (poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)) 定义为 Gel-1, 聚(丙烯酸-co-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠溶液) (poly(AA-co-NaAMPS) 定义为 Gel-2。研究了制备异质结构凝胶的前端过程,用 SEM 表征了凝胶两侧的形貌,探究了凝胶溶胀性能、机械性能和自愈合性能,探索了凝胶在驱动响应方面的应用。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂

表 4-1 实验试剂
Table 4-1 Experimental materials

实验原料	规格	生产厂家
丙烯酰胺 (AM)	分析纯	阿拉丁
2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠溶液 (NaAMPS)	分析纯	阿拉丁
丙烯酸 (AA)	分析纯	阿拉丁
甘油	分析纯	阿拉丁
异冰片基丙烯酸酯 (IBO)	分析纯	阿拉丁
β -环糊精 (β -CD)	分析纯	阿拉丁
顺丁烯二酸酐	分析纯	阿拉丁
<i>N,N</i> -亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)	分析纯	阿拉丁
过氧化苯甲酰 (BPO)	分析纯	阿拉丁

续表 4-1 实验试剂

Table 4-1 Experimental materials

N,N-二甲基苯胺 (DMA)	分析纯	阿拉丁
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	分析纯	阿拉丁
氢氧化钠 (NaOH)	分析纯	阿拉丁
盐酸 (HCl)	分析纯	国药
三氯甲烷	分析纯	国药
丙酮	分析纯	国药
去离子水		哇哈哈有限公司

4.2.2 实验仪器

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Experimental instruments

实验仪器	型号	生产厂家
电子天平	FA2004B	上海佑科仪器仪表有限公司
磁力搅拌器	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
热风枪	M-CL	杭州齐威仪器有限公司
红外热成像仪	LXZ919025	深圳鹿仙子科技有限公司
恒温干燥箱	E6-XT	美国菲利尔有限责任公司
傅里叶红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	Hitachi S-4800	日本日立公司
差示热重分析仪	DTG-60H	日本岛津公司
万能试验机	GT-7001-H	高铁检测仪器 (东莞) 有限公司

4.2.3 异质结构聚合物凝胶的制备

异质结构聚合物凝胶的制备过程 (如图 4-1 所示)。首先, 配制 Gel-1 的前驱溶液: AM/AA/IBO/MAH- β -CD=5:2:2:3 w/w/w/w, DMF=50 wt%, MBA=0.3 wt%, BPO=0.2 wt%, BPO:DMA=1:4 mol/mol。配制 Gel-2 的前驱溶液: NaAMPS:AA=5:11 w/w, 甘油=60 wt%, MBA=1 wt%, APS=0.2 wt%, APS/TMEDA=1:4 mol/mol。两相质量比为 1:1, 然后依次将 Gel-1 和 Gel-2 的前驱溶液倒入到矩形平板模具中, 用烙铁加热一端, 待端面形成, 即刻撤去热源。待反应结束后, 得到聚合物凝胶并进一步研究。

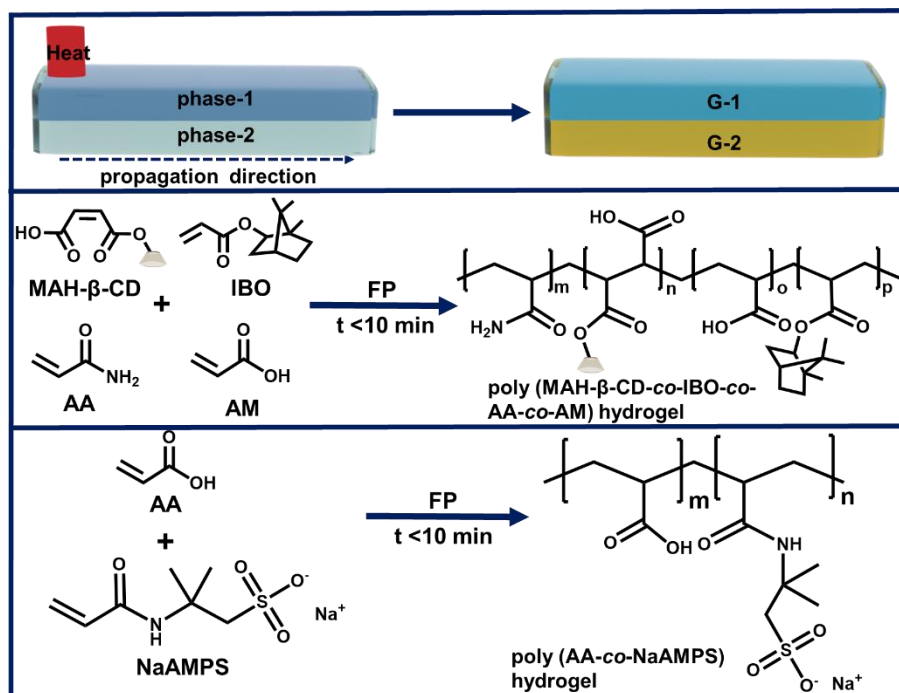


图 4-1 前端聚合法制备 Gel-1/Gel-2 聚合物凝胶的示意图。

Fig.4-1 Scheme illustration for the preparation of Gel-1/Gel-2 polymer hydrogel by FP.

4.2.4 表征手段

(1) 前端速率与温度测量

见 2.2.4 (1)

(2) 扫描电镜分析 (SEM)

见 2.2.4 (4)

(3) 溶胀性能

见 2.2.4 (5)

(4) 机械性能测试

见 2.2.4 (6)

(5) 自愈合性能测试

见 2.2.4 (7)

4.3 结果与讨论

4.3.1 纯粹前端聚合发生的判断依据

如图 4-2 所示, 其数码照片与红外热成像照片可以在聚合物与单体之间明显地观察到端面, 在聚合过程中观察到端面随时间稳定自传播。为了证明聚合过程

只发生纯粹的前端聚合而不存在自发聚合。

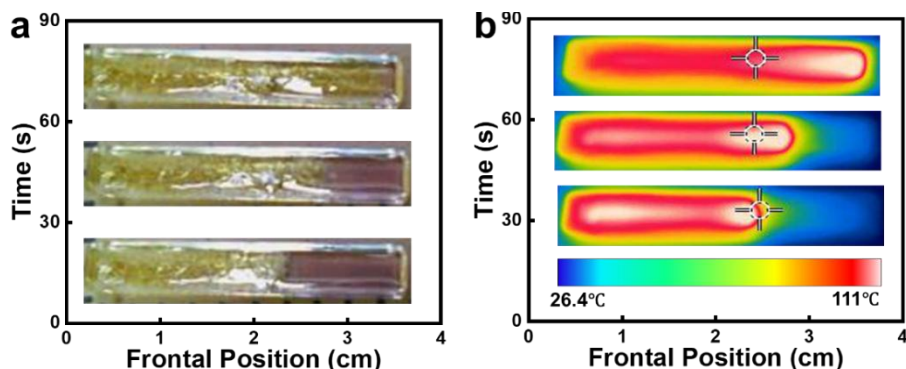


图 4-2 Gel-1/Gel-2 聚合物凝胶前端聚合过程中数码照片和红外热成像图片。

Fig.4-2 Digital photographs and IR thermal images for the FP process of Gel-1/Gel-2 polymer hydrogel.

研究了前端聚合过程的前端速度与温度分布，如图 4-3 (a) 所示，其前端端面位置与时间关系可以用直线拟合，其斜率表示为端面速度，其端面速率为 0.634 cm/min。如图 4-3 (b) 是纯粹前端聚合的代表性温度分布图。曲线的初始水平区域证明了前端过程不存在自发聚合，当端面逐渐接近固定点时，固定点温度会迅速上升至最大值 (111 °C)。温度分布中的最高温度定义为 $T_{\max}$ 。

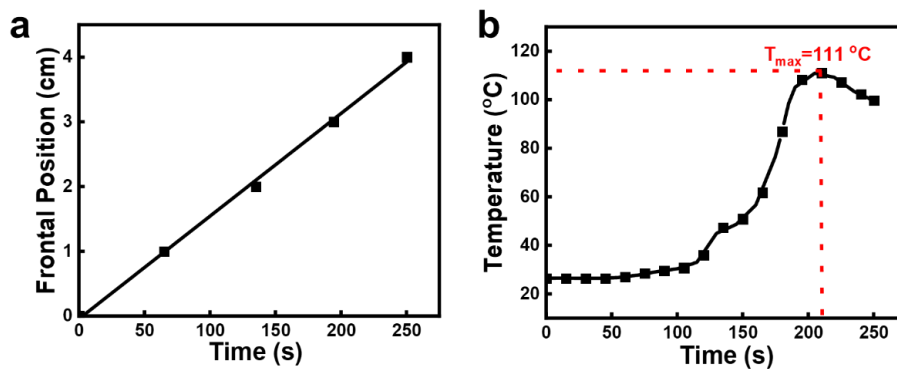


图 4-3 Gel-1/Gel-2 聚合物凝胶前端聚合过程的 (a) 前端位置-时间关系图和 (b) 温度-时间关系图。

Fig.4-3 (a) Frontal position–time curve and (b) temperature profile for a FP process of Gel-1/Gel-2 polymer hydrogel.

4.3.2 异质结构聚合物凝胶的微观形貌

通过 SEM 来观察异质结构聚合物凝胶的形态。如图 4-4 所示，异质结构聚合物凝胶两侧具有不同的孔径，异质结构聚合物凝胶间存在明显的界限。Gel-1 的形貌是小而密集的孔，孔径均值为 250 μm 。Gel-2 的形貌是大孔，孔径均值为

800 μm 。

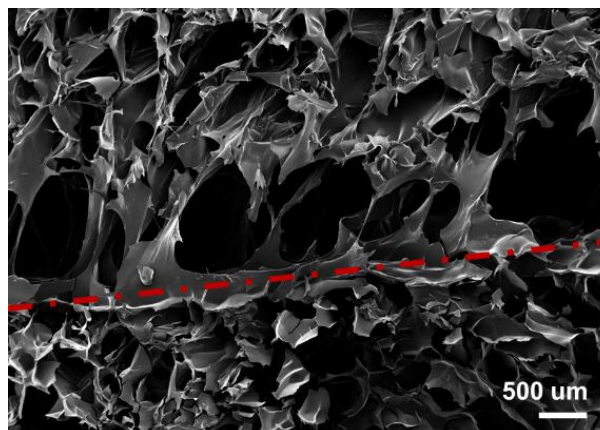


图 4-4 Gel-1/Gel-2 聚合物凝胶的 SEM 图像。

Figure.4-4 SEM images of Gel-1/Gel-2 hydrogels.

4.3.3 异质结构聚合物凝胶的拉伸性能分析

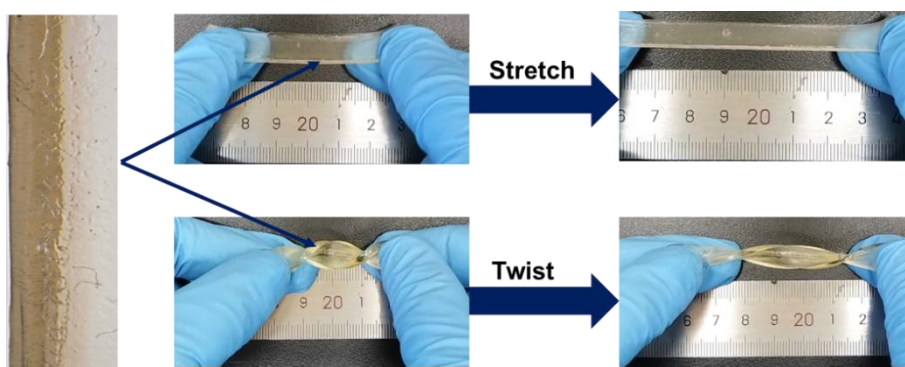


图 4-5 Gel-1/Gel-2 在拉伸和扭转下的照片。

Fig.4-5 Photographs of Gel-1/Gel-2 under stretching and twisting.

如图 4-5 所示，异质结构聚合物凝胶在承受一定的拉伸，扭曲的形变下，凝胶样条并未出现破损，说明凝胶样条具有良好的机械性能。为了进一步评估其机械性能，对单相聚合物凝胶和异质质量比为 1:1 的异质结构聚合物凝胶进行拉伸试验。如图 4-6 所示，Gel-1 的拉伸强度为 0.06 MPa，Gel-2 的拉伸强度为 0.13 MPa，异质结构聚合物凝胶的拉伸强度为 0.24 MPa，可见，异质结构聚合物凝胶的拉伸强度远高于单组分聚合物凝胶的拉伸强度。这是由于异质之间存在氢键相互作用力，增加了异质相界面的紧密程度，从而提高了拉伸强度。

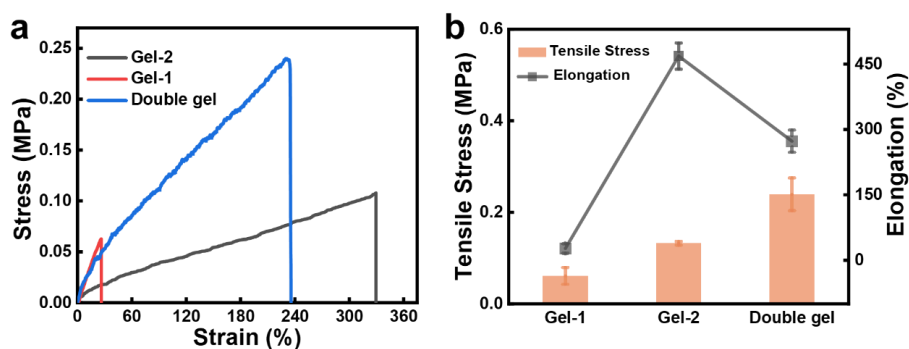


图 4-6 Gel-2、Gel-1 和异质结构聚合物凝胶（Gel-1/Gel-2=1:1 w/w）凝胶的（a）应力-应变曲线和（b）断裂伸长率和拉伸强度。

Fig.4-6 (a) Stress-strain curves and (b) tensile strengths and elongations at break of Gel-2, Gel-1 and Gel-1/Gel-2(Gel-1/Gel-2=1:1 w/w).

4.3.4 异质结构聚合物凝胶的自愈合性能分析

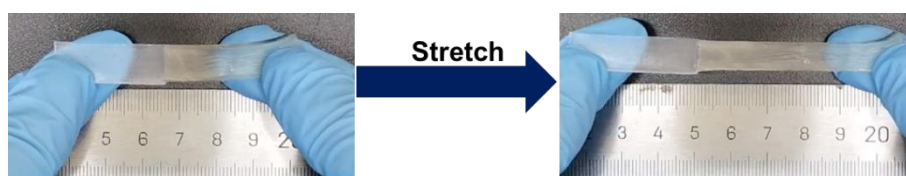


图 4-7 凝胶的自愈行为照片。

Fig.4-7 Photos the self-healing behavior of gel.

如图 4-7 所示，愈合后的异质聚合物凝胶可以被拉伸到一定长度而不会在愈合区域出现破裂，说明异质结构聚合物凝胶都具有良好的自愈合性能。

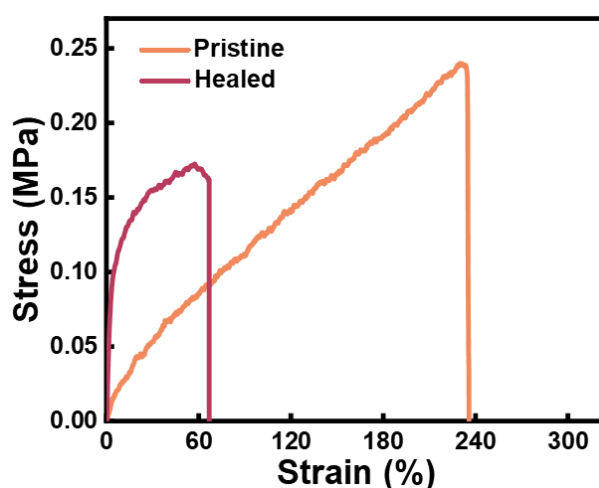


图 4-8 原始和愈合后聚合物凝胶的应力-应变曲线。

Fig.4-8 Stress-strain curves of pristine and healed gels.

为了定量评价凝胶的自愈合性能，研究了双相溶液质量比为 1:1 时，异质结构聚合物凝胶愈合 24 h 后，凝胶的自愈合效率。如图 4-8 所示，异质结构凝胶愈合前的拉伸强度为 0.24 MPa，愈合后的拉伸强度为 0.17 MPa，异质结构凝胶是自愈合效率为 70.8%，这是由于聚合物链上分布着许多基团形成氢键，主客体离子相互作用。

4.3.5 异质结构聚合物凝胶两侧凝胶的溶胀性能分析

基于凝胶两侧形貌的不同，探究了 Gel-1 与 Gel-2 在水中的溶胀性能。如图 4-9 (a) 所示，Gel-1 在水中的平衡溶胀率为 588.62%，Gel-2 在水中的平衡溶胀率为 75.36%，Gel-1 在水中的溶胀性能远大于 Gel-2 的溶胀性能。图 4-9 (b) 是 Gel-2 与 Gel-1 在不同 pH 值中的平衡溶胀率，无论酸性环境还是碱性环境，Gel-1 的溶胀性能都要大于 Gel-1 的溶胀性能且在 pH=7 时，Gel-1 与 Gel-2 的溶胀性能差距最大。不同 pH 值下 Gel-1 与 Gel-2 的溶胀性能差异使得聚合物凝胶发生不同程度的弯曲，从而构造驱动相应型聚合物凝胶。

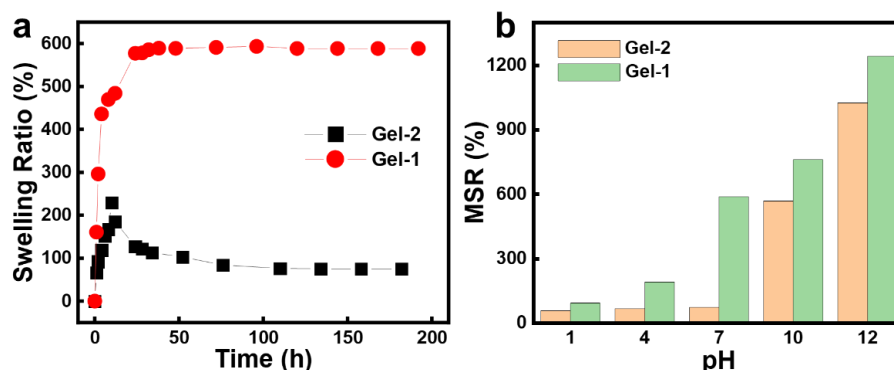


图 4-9 Gel-1 和 Gel-2 (a) 在水中和 (b) 不同 pH 溶液中的溶胀性能。

Fig.4-9 Swelling abilities of Gel-1 and Gel-2 in (a) water and (b) solutions with different pH.

4.3.6 异质结构凝胶驱动响应行为

如图 4-10 (a)，基于凝胶两侧结构不同，导致其两侧的溶胀性能不同，进而导致凝胶在溶液中发生弯曲形变。当聚合物凝胶浸入水中，异质结构聚合物凝胶朝 Gel-2 弯曲并逐渐弯曲至 360° (如图 4-10 (b))，这是由于 Gel-1 在水中的溶胀速率和比例都大于 Gel-2 聚合物凝胶 (如图 4-5 (a))。另外，凝胶弯曲形变越大，一方面凝胶吸水量越大，另一方面也可以根据弯曲程度来分析凝胶对溶剂的敏感性。

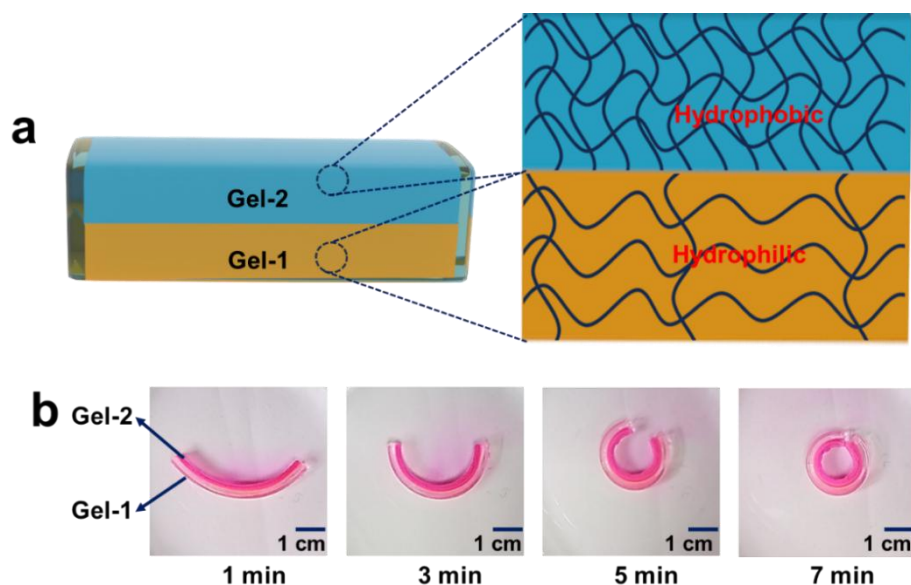


图 4-10 Gel-1/Gel-2 凝胶 (a) 两侧结构示意图和 (b) 在水中的弯曲照片。

Fig.4-10 (a) Structure diagram on both sides and (b) bending photos in water of Gel-1/Gel-2.

为了进一步探究凝胶的弯曲性能，研究了凝胶在不同 pH 值溶液中的弯曲情况。另外，为了更好评估异质结构聚合物凝胶的弯曲行为，引入弯曲角来评价聚合物凝胶的弯曲程度（如图 4-11）。



图 4-11 异质结构凝胶的弯曲行为图，其中 θ 定义为弯曲角。

Fig.4-11 Scheme of the bending behavior of dual-layer gel, where θ is defined as the bending angle.

图 4-12 定量地展示了凝胶在 pH 为 1、7 和 12 中的弯曲情况，凝胶在不同 pH 值溶液中都具有良好的弯曲行为。当 pH 值从 1 变化到 12 时，8 min 后其最终弯曲角度分别为 292° 、 348° 和 360° ，可见随着 pH 值的增加，凝胶弯曲程度加大，一方面是由于 Gel-1 与 Gel-2 在 pH=12 的溶液中平衡溶胀率最大；另一方面，由于 Gel-1 与 Gel-2 在 pH 为 12 中的平衡溶胀率不同。基于以上两个因素，凝胶在 pH 为 12 时，弯曲程度最大。

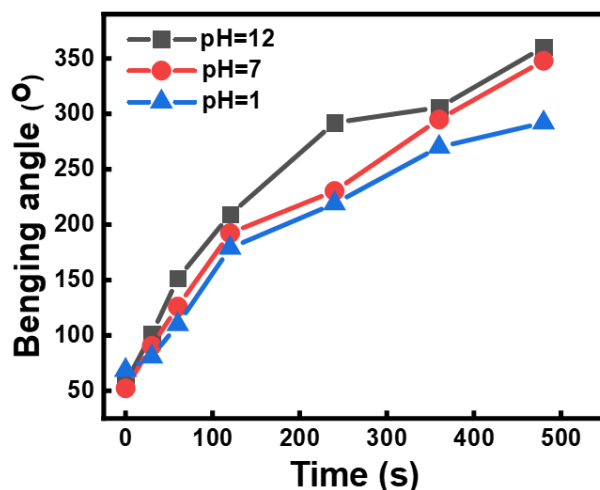


图 4-12 不同 pH 下凝胶在 Gel-1/Gel-2=1:1 w/w 时的弯曲角度与时间的关系。

Fig.4-12 The bending angles of gels at Gel-1/Gel-2=1:1 w/w versus times under different pH.

另外，为了验证异质结构凝胶还可以实现复杂的驱动响应，我们记录四臂花瓣形状的凝胶在 pH=12 溶液中的驱动响应行为。如图 4-13 所示，凝胶刚浸入溶液，几乎没有发生弯曲形变。随着时间的推移，两侧凝胶溶胀性能存在差异性，凝胶向 Gel-2 一侧弯曲，凝胶从而实现包含。

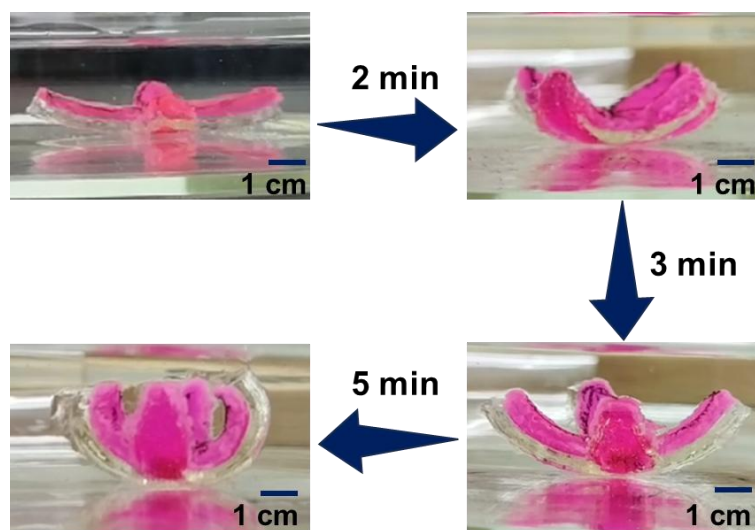


图 4-13 四臂图案凝胶的致动行为照片。

Fig.4-13 Photographs of the actuating behavior of four-arm patterned gel.

4.4 本章小结

(1) 本章通过平板前端聚合合成 Gel-1/Gel-2 异质结构聚合物凝胶。通过对前端聚合过程中前端端面与时间关系和温度曲线的研究，证明了聚合过程中只进行了纯粹的前端聚合，其前端速度为 0.95 cm/min，最高温度为 111 °C。

(2) 通过 SEM 表征证明, 所制备的凝胶具有双层异质结构, 第一相 Gel-1 的孔径较小 (约 250 μm 左右) 且密集。第二相 Gel-2 的孔径大而疏松, 约 800 μm 左右。

(3) 当两相质量比为 1:1 时, 所制备的异质结构凝胶的机械性能要高于单相聚合物凝胶, 其拉伸强度为 0.24 MPa。

(4) 基于凝胶链上大量的基团形成氢键、离子和主客体相互作用, 异质结构凝胶具有一定的自愈合能力, 凝胶自愈合效率达 70.8%。

(5) 由于聚合物凝胶两侧网络结构不同, 从而导致其在不同 pH 值溶液中溶胀性能不同, 因而凝胶在不同 pH 值溶液中都有弯曲形变行为, 也可实现更复杂驱动响应行为。

第5章 总结与展望

5.1 总结

本文从自愈合聚合物凝胶材料的结构和功能设计出发,借助前端聚合这一新型制备工艺,实现自愈合多功能聚合物凝胶的简单快速合成,探索自愈合聚合物凝胶在可穿戴传感器以及智能驱动方面的应用。

主要的研究成果如下:

(一) 采用前端聚合法快速合成 poly(AA-co-NaAMPS)聚合物凝胶材料

(1)探究了 poly(AA-co-NaAMPS)的前端聚合制备过程以及引发剂与单体对比对前端聚合的影响。恒定的端面速率与温度曲线证明了纯粹的前端过程。当 APS 浓度从 0.2 增加到 0.5 wt%, 前端速率加快, 最高温度逐渐升高。此外, 当单体 AA 含量的增加, 其前端速率和反应最高温度也逐渐升高。

(2) 采用 FT-IR 对凝胶组分进行表征, 结果表明凝胶组分单一。采用 SEM 对 poly(AA-co-NaAMPS)凝胶的形貌进行表征, 结果表明不同 NaAMPS/AA 质量比下的聚合物凝胶都具有典型的多孔结构。

(3) 通过水对样品进行溶胀测试, 短时间内凝胶的溶胀率都有所增加。采用不同 pH 值溶液对样品进行溶胀测试, 发现凝胶在碱性条件下具有 pH 值响应行为。另外, 采用前端聚合制备的聚合物凝胶的溶胀性能要高于本体聚合制备的聚合物凝胶。

(4) poly(AA-co-NaAMPS)凝胶具有一定的自愈能力。重新连接的聚合物凝胶在可以在愈合 3 min 承受拉伸形变而不破裂, 表现出快速有效的自愈行为。

(二) 通过平板前端聚合在几分钟内合成了一系列图案化、自愈性以及黏附 poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM)聚合物凝胶

(1) 通过平板前端制备单臂、四星、六星和八星星形图案化凝胶, 在不同图案化过程中纯粹的端面速率与最高温度证实了其只发生纯粹的前端聚合, 而且随着星形臂数的增加, 其端面速率逐渐加快, 最高温度逐渐升高。

(2) 对凝胶溶胀性能测试, 凝胶在碱性环境下具有优异的溶胀性能, 最高可达 2600%。在酸性环境下, 凝胶溶胀率几乎没有发生变化。可见, 凝胶在碱性

环境下具有 pH 响应行为。

(3) 对凝胶拉伸性能与自愈合性能进行测试。机械性能测试表明, 凝胶具有良好的拉伸强度, 可达 200 kPa, 断裂伸长率为 524%。自愈合测试表明, 在体系中主客体与氢键双重作用下, 凝胶在无外界刺激下愈合后 24 h 后, 其自愈合效率可达 99%。

(4) 对凝胶黏附性能进行测试。凝胶可以牢固地黏附在玻璃、陶瓷、不锈钢、石材和四氧化三铁等各种基材上, 在不锈钢上的黏附效果最好。

(5) 探索了凝胶作为应变传感器方面的应用。结果表明, 凝胶传感器具有灵敏性与稳定性, 不仅可以监测多种运动模式, 如拉伸、弯曲等, 还可以在多次运动循环以及愈合后仍能保持稳定。

(三) 通过平板前端制备 poly(AA-co-NaAMPS)/poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 异质结构自愈合聚合物凝胶

(1) 探究两相质量比为 1:1 时, 纯粹的前端聚合过程。结果表明, 前端聚合过程中均匀的端面速率和温度-时间关系, 证明了聚合过程中只进行了纯粹的前端聚合, 其前端速度为 0.95 cm/min, 最高温度为 111 °C。

(2) 对异质结构凝胶两侧的形貌进行表征。所异质结构两侧凝胶形貌具有不同孔径, 第一相 Gel-1 的形貌是大孔, 第二相 Gel-2 的形貌是小而密集的。

(3) 对两相质量比为 1:1 时, 所制备的异质结构聚合物凝胶的自愈合能力进行测试。基于凝胶链上大量的基团形成的氢键、离子和主客体相互作用, 凝胶在室温下愈合 24 h 后的自愈合效率可达 70.8%。

(4) 对凝胶的溶胀性能进行测试, 结果表明凝胶在不同 pH 值溶液都有弯曲形变行为。不仅仅可以实现简单形变(凝胶样条从直变弯), 也可实现复杂响应性驱动(如四臂花瓣实现包含)。

5.2 展望

本论文采用前端聚合技术快速制备了自愈合 poly(AA-co-NaAMPS)、poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 和 poly(AA-co-NaAMPS)/poly(MAH- β -CD-co-IBO-co-AA-co-AM) 聚合物凝胶材料, 为制备高性能、多功能和自愈合聚合物凝胶材料提供了一种简单、便捷和快速的方法。然而, 还有很多科学问题有待探

索。例如：

（1）制备的异质结构的聚合物凝胶在水溶液中发生弯曲形变后，其质地变软，所以聚合物凝胶发生溶胀行为后会对凝胶的机械性能产生一定干扰，因此制备聚合物凝胶，仍然是个具有挑战的难题。

（2）前端聚合的反应伴随着较高的反应温度，采用的都是高沸点有机化合物，在很大程度上限制了其在生物医药领域的应用，可进一步优化前端工艺，实现聚合物凝胶材料在医药领域的应用。

（3）前端聚合制备聚合物凝胶这一制备工艺实现商业化的华丽转身，其中的艰难险阻也需要我们去努力克服。

参考文献

- [1] Chrisnandy A, Blondel D, Rezakhani S, et al. Synthetic dynamic hydrogels promote degradation-independent in vitro organogenesis[J]. *Nature Materials*, 2021, 21(4):479-487.
- [2] Xu C, Chen Y, Zhao S, et al. Mechanical Regulation of Polymer Gels[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(18):10435-10508.
- [3] Wichterle O, LÍM D. Hydrophilic gels for biological use[J], *Nature*, 1960, 185(4706):117-118.
- [4] Mishra A K, Pan W, Giannelis E P, et al. Making bioinspired 3D-printed autonomic perspiring hydrogel actuators[J]. *Nature Protocols*, 2021, 16(4):2068-2087.
- [5] Li M, Wang X, Dong B, et al. In-air fast response and high speed jumping and rolling of a light-driven hydrogel actuator[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1):3988.
- [6] Song E, Li J, Won S M, et al. Materials for flexible bioelectronic systems as chronic neural interfaces[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(6):590-603.
- [7] Jia H, Flommersfeld J, Heymann M, et al. 3D printed protein-based robotic structures actuated by molecular motor assemblies[J]. *Nature Materials*, 2022, 21(6):703-709.
- [8] Kim Y, Van Den Berg J, Crosby A J. Autonomous snapping and jumping polymer gels[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(12):1695-1701.
- [9] Pena-Francesch A, Jung H, Demirel M C, et al. Biosynthetic self-healing materials for soft machines[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(11):1230-1235.
- [10] Li M, He X, Zhao R, et al. Hydrogels as promising carriers for the delivery of food bioactive ingredients[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9:1006520.
- [11] Zhao W, Jin X, Cong Y, et al. Degradable natural polymer hydrogels for articular cartilage tissue engineering[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2012, 88(3):327-339.

- [12] 侯萍, **铭, 马军, 等. 天然高分子材料水凝胶的制备及其应用进展[J]. 高分子通报, 2022, 35(8):29-36.
- [13] Madduma-Bandarage U S K, Madihally S V. Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(19):50376.
- [14] Reddy M S B, Ponnammma D, Choudhary R, et al. A Comparative Review of Natural and Synthetic Biopolymer Composite Scaffolds[J]. Polymers, 2021, 13(7):1105.
- [15] Hu W, Wang Z, Xiao Y, et al. Advances in crosslinking strategies of biomedical hydrogels[J]. Biomaterials Science, 2019, 7(3):843-855.
- [16] Khan A Q. Hydrogels; A Novel Drug Delivery System[J]. Biomedical Journal of Scientific & Technical Research, 2021, 33(1):16-20.
- [17] Han S, Hu Y, Wei J, et al. A Semi-Interpenetrating Poly(Ionic Liquid) Network-Driven Low Hysteresis and Transparent Hydrogel as a Self-Powered Multifunctional Sensor[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(32):2401607.
- [18] Mariani A, Nuvoli L, Sanna D, et al. Semi-interpenetrating polymer networks based on crosslinked poly(N-isopropyl acrylamide) and methylcellulose prepared by frontal polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 56(4):437-443.
- [19] Zhang J, Bhat R, Jandt K. Temperature-sensitive PVA/PNIPAAm semi-IPN hydrogels with enhanced responsive properties[J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(1):488-497.
- [20] Myung D, Waters D, Wiseman M, et al. Progress in the development of interpenetrating polymer network hydrogels[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(6):647-657.
- [21] Feng Z, Zuo H, Gao W, et al. A Robust, Self-Healable, and Shape Memory Supramolecular Hydrogel by Multiple Hydrogen Bonding Interactions[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39(20):1880138.
- [22] 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.
- [23] Wu J, Han S, Yang T, et al. Highly Stretchable and Transparent Thermistor Based on Self-Healing Double Network Hydrogel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(22):19097-19105.
- [24] Chen N, Zhou Y, Liu Y, et al. Conductive photo-thermal responsive bifunctional hydrogel system with self-actuating and self-monitoring abilities[J]. *Nano Research*, 2022, 15(8):7703-7712.
- [25] Ji T, Shi H, Yang X, et al. Bioinspired Genetic and Chemical Engineering of Protein Hydrogels for Programable Multi-Responsive Actuation[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2024, 13(27):2401562.
- [26] Jiang J, Xu S, Ma H, et al. Photoresponsive hydrogel-based soft robot:A review[J]. *Materials Today Bio*, 2023, 20:100657.
- [27] Meeks A, Mac R, Chathanat S, et al. Tunable Long-Range Interactions between Self-Trapped Beams driven by the Thermal Response of Photoresponsive Hydrogels[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(24):10594-10600.
- [28] Cui Y, Li D, Gong C, et al. Bioinspired Shape Memory Hydrogel Artificial Muscles Driven by Solvents[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8):13712-13720.
- [29] Costa D C S, Costa P D C, Gomes M C, et al. Universal Strategy for Designing Shape Memory Hydrogels[J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(4):701-706.
- [30] Cao X, Liu H, Yang X, et al. Halloysite nanotubes@polydopamine reinforced polyacrylamide-gelatin hydrogels with NIR light triggered shape memory and self-healing capability[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 191:108071.
- [31] Wang Y, Zhang Z, Chen H, et al. Bio-inspired shape-memory structural color hydrogel film[J]. *Science Bulletin*, 2022, 67(5):512-519.
- [32] Idumah C I, Nwuzor I, Odera S R. Recent advancements in self-healing polymeric hydrogels, shape memory, and stretchable materials[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2020, 70(13):941-966.
- [33] Zuo X-L, Wang S-F, Le X-X, et al. Self-healing Polymeric Hydrogels: Toward

- Multifunctional Soft Smart Materials[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 39(10):1262-1280.
- [34] Ji X, Huang F. A rapidly self-healing supramolecular polymer hydrogel[J]. Science China Chemistry, 2015, 58(3):436-437.
- [35] Liu D, Qiu J, Xu R, et al. β -CD/PEI/PVA composite hydrogels with superior self-healing ability and antibacterial activity for wound healing[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 238:109921.
- [36] Wang S, Urban M W. Self-healing polymers[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(8):562-583.
- [37] Guo Y, He M, Peng Y, et al. κ -Carrageenan/poly(N-acryloyl glycinamide) double-network hydrogels with high strength, good self-recovery, and low cytotoxicity[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(21):9109-9118.
- [38] Yang W J, Wang X, Zhang R, et al. A hybrid polyvinyl alcohol/molybdenum disulfide nanosheet hydrogel with light-triggered rapid self-healing capability[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2021, 9(9):2266-2274.
- [39] Liu T, Zou S, Hang C, et al. Mechanically strong and tough hydrogels with pH-triggered self-healing and shape memory properties based on a dual physically crosslinked network[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(11):1906-1918.
- [40] Fan H, Wang J, Jin Z. Tough, Swelling-Resistant, Self-Healing, and Adhesive Dual-Cross-Linked Hydrogels Based on Polymer-Tannic Acid Multiple Hydrogen Bonds[J]. Macromolecules, 2018, 51(5):1696-1705.
- [41] Fan K, Wei W, Zhang Z, et al. Highly stretchable, self-healing, and adhesive polymeric eutectogel enabled by hydrogen-bond networks for wearable strain sensor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 449:137878.
- [42] Hou S, Wang X, Park S, et al. Rapid Self-Integrating, Injectable Hydrogel for Tissue Complex Regeneration[J]. Advanced Healthcare Materials, 2015, 4(10):1491-1495.
- [43] Liu L, Li X, Ren X, et al. Flexible strain sensors with rapid self-healing by multiple hydrogen bonds[J]. Polymer, 2020, 202:122657.

- [44] Yu T, Lei X, Zhou Y, et al. Ti₃C₂T_x MXenes reinforced PAA/CS hydrogels with self-healing function as flexible supercapacitor electrodes[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(8):3167-3179.
- [45] Zhang C, Wang M, Jiang C, et al. Highly adhesive and self-healing γ -PGA/PEDOT:PSS conductive hydrogels enabled by multiple hydrogen bonding for wearable electronics[J]. *Nano Energy*, 2022, 95:106991.
- [46] Li Q, Wen C, Yang J, et al. Zwitterionic Biomaterials[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(23):17073-17154.
- [47] Sun Y, Lu S, Li Q, et al. High strength zwitterionic nano-micelle hydrogels with superior self-healing, adhesive and ion conductive properties[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 133:109761.
- [48] Wang L, Gao G, Zhou Y, et al. Tough, Adhesive, Self-Healable, and Transparent Ionically Conductive Zwitterionic Nanocomposite Hydrogels as Skin Strain Sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 11(3):3506-3515.
- [49] Wei H, Du S, Liu Y, et al. Tunable, luminescent, and self-healing hybrid hydrogels of polyoxometalates and triblock copolymers based on electrostatic assembly[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(12):1447-1450.
- [50] Kim H, Kong S M, Kim J A, et al. Polyampholyte saturated with simulated-body-fluid as a flexible, stretchable and self-healing gel electrolyte for biocompatible energy storages and capacitive circuit elements[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477:147189.
- [51] Yu Z, Liu J, Tan C S Y, et al. Supramolecular Nested Microbeads as Building Blocks for Macroscopic Self-Healing Scaffolds[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(12):3079-3083.
- [52] Yang H, Yuan B, Zhang X, et al. Supramolecular Chemistry at Interfaces: Host–Guest Interactions for Fabricating Multifunctional Biointerfaces[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(7):2106-2115.
- [53] Sinawang G, Osaki M, Takashima Y, et al. Biofunctional hydrogels based on host–guest interactions[J]. *Polymer Journal*, 2020, 52(8):839-859.

- [54] Sayed M, Pal H. An overview from simple host–guest systems to progressively complex supramolecular assemblies[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(46):26085-26107.
- [55] Fang G, Yang X, Chen S, et al. Cyclodextrin-based host–guest supramolecular hydrogels for local drug delivery[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 454:214352.
- [56] Liu X, Ren Z, Liu F, et al. Multifunctional Self-Healing Dual Network Hydrogels Constructed via Host–Guest Interaction and Dynamic Covalent Bond as Wearable Strain Sensors for Monitoring Human and Organ Motions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(12):14612-14622.
- [57] Ma X, Zhou N, Zhang T, et al. Self-healing pH-sensitive poly[(methyl vinyl ether)-alt-(maleic acid)]-based supramolecular hydrogels formed by inclusion complexation between cyclodextrin and adamantane[J]. *Materials Science and Engineering:C*, 2017, 73:357-365.
- [58] Salzano De Luna M, Marturano V, Manganelli M, et al. Light-responsive and self-healing behavior of azobenzene-based supramolecular hydrogels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 568:16-24.
- [59] Nakahata M, Takashima Y, Yamaguchi H, et al. Redox-responsive self-healing materials formed from host–guest polymers[J]. *Nature Communications*, 2011, 2(1):511.
- [60] Deng K, Zhou S, Xu Z, et al. A high ion-conducting, self-healing and nonflammable polymer electrolyte with dynamic imine bonds for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428:131224.
- [61] Jiang Z, Diggle B, Shackleford I C G, et al. Tough, Self-Healing Hydrogels Capable of Ultrafast Shape Changing[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(48):1904956.
- [62] Shen Y, Wang Z, Wang Y, et al. A self-healing carboxymethyl chitosan/oxidized carboxymethyl cellulose hydrogel with fluorescent bioprobes for glucose detection[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 274:118642.

- [63] Sharma S, Kumar R, Rana N K, et al. The consequence of imine bond origination: Fabrication of rapid self-healing chitosan hydrogel as a drug delivery candidate for water-soluble drug[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 180:111605.
- [64] Ghobashy M M, El-Sattar N E a A. Radiation Synthesis of Rapidly Self-Healing Hydrogel Derived from Poly(acrylic acid) with Good Mechanical Strength[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2020, 221(19):2000218.
- [65] Jiang X, Yang X, Yang B, et al. Highly self-healable and injectable cellulose hydrogels via rapid hydrazone linkage for drug delivery and 3D cell cultur[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273:118547.
- [66] Qiao L, Liu C, Liu C, et al. Self-healing, pH-sensitive and shape memory hydrogels based on acylhydrazone and hydrogen bonds[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 162:110838.
- [67] Xiao G, Wang Y, Zhang H, et al. Facile strategy to construct a self-healing and biocompatible cellulose nanocomposite hydrogel via reversible acylhydrazone[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 218:68-77.
- [68] Choi Y, Park K, Choi H, et al. Self-Healing, Stretchable, Biocompatible, and Conductive Alginate Hydrogels through Dynamic Covalent Bonds for Implantable Electronics[J]. *Polymers*, 2021, 13(7):1133.
- [69] Hong S H, Kim S, Park J P, et al. Dynamic Bonds between Boronic Acid and Alginate: Hydrogels with Stretchable, Self-Healing, Stimuli-Responsive, Remoldable, and Adhesive Properties[J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(6):2053-2061.
- [70] Ji F, Li J, Zhang G, et al. Alkaline monomer for mechanical enhanced and self-healing hydrogels based on dynamic borate ester bonds[J]. *Polymer*, 2019, 184:121882.
- [71] Zheng H, Lin N, He Y, et al. Self-Healing, Self-Adhesive Silk Fibroin Conductive Hydrogel as a Flexible Strain Sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(33):40013-40031.
- [72] Cai G, Wang J, Qian K, et al. Extremely Stretchable Strain Sensors Based on

- Conductive Self-Healing Dynamic Cross-Links Hydrogels for Human-Motion Detection[J]. *Advanced Science*, 2016, 4(2):1600190.
- [73] Ding Q, Wang H, Zhou Z, et al. Stretchable, self-healable, and breathable biomimetic iontronics with superior humidity-sensing performance for wireless respiration monitoring[J]. *SmartMat*, 2022, 4(2):e1147.
- [74] Huang X, Ge G, She M, et al. Self-healing hydrogel with multiple dynamic interactions for multifunctional epidermal sensor[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 598:153803.
- [75] Meng K, Xiao X, Wei W, et al. Wearable Pressure Sensors for Pulse Wave Monitoring[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(21):2109357.
- [76] Qin Y, Mo J, Liu Y, et al. Stretchable Triboelectric Self-Powered Sweat Sensor Fabricated from Self-Healing Nanocellulose Hydrogels [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(27):2201846.
- [77] Zhu H, Xu J, Sun X, et al. Wearable, fast-healing, and self-adhesive multifunctional photoactive hydrogel for strain and temperature sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(43):23366-23374.
- [78] Bo Y, Zhang L, Wang Z, et al. Antibacterial Hydrogel with Self-Healing Property for Wound-Healing Applications[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2021, 7(11):5135-5143.
- [79] Chen Y, Liu T, Wang G, et al. Highly swelling, tough intelligent self-healing hydrogel with body temperature-response[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 140:110047.
- [80] Du W, Li H, Luo J, et al. Dynamic Schiff base linkage-based double-network hydrogels with injectable, self-healing, and pH-responsive properties for bacteria-infected wound healing[J]. *Cellulose*, 2024, 31(10):6373-6385.
- [81] Liu H, Cao X, Liu B-Z, et al. Thermoresponsive in situ forming self-healing hydrogel dressings with pH/glucose dual responsive curcumin release for diabetic wound healing[J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59(37):17573-17592.
- [82] Shit A, Kim S G, In I, et al. Self-repairable and recyclable self-powered human

- motion sensor with NIR/pH-responsive amplified Stretchable, Conductive, and Self-Healable hydrogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426:131846.
- [83] Kalulu M, Mwanza C, Munyati O, et al. Temperature-Responsive Anisotropic Bilayer Hydrogel Actuators with Adaptive Shape Transformation for Enhanced Actuation and Smart Sensor Applications[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2024, 225(22):2400235.
- [84] 鲍艺, 卢小鸾, 孙晓霞, 等. 自愈性水凝胶的制备及其在生物医学中的应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(2): 1-5.
- [85] Huang X, Ma C, Xu Y, et al. A tannin-functionalized soy protein-based adhesive hydrogel as a wound dressing[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 182:114945.
- [86] Pires P C, Damiri F, Zare E N, et al. A review on natural biopolymers in external drug delivery systems for wound healing and atopic dermatitis[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263:130296.
- [87] Li S, Mao W, Xia L, et al. An injectable, self-healing and degradable hydrogel scaffold as a functional biocompatible material for tissue engineering applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(15):6710-6726.
- [88] Yu Q, Sun H, Yue Z, et al. Zwitterionic Polysaccharide-Based Hydrogel Dressing as a Stem Cell Carrier to Accelerate Burn Wound Healing[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2022, 12(7):2202309.
- [89] Bansal K, Pojman J A, Webster D, et al. Frontal Polymerization of a Thin Film on a Wood Substrate[J]. *ACS Macro Letters*, 2020, 9(2):169-173.
- [90] Groce B R, Lane E E, Gary D P, et al. Kinetic and Chemical Effects of Clays and Other Fillers in the Preparation of Epoxy–Vinyl Ether Composites Using Radical-Induced Cationic Frontal Polymerization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(15):19403-19413.
- [91] Li B, Wu A, Hao W, et al. Preparation of SA/P(U-AM-ChCl) composite hydrogels by frontal polymerization and its performance study[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(17):11530-11536.
- [92] Wang H M, Suslick B A, Lessard J J, et al. Frontal Polymerization of Stereoisomers:

- Distinct Microstructures and Properties in Endo- and Exo-Dicyclopentadiene Thermosets[J]. *Macromolecules*, 2023, 57(1):142-149.
- [93] Chen Z, Zhang X. Manufacturing multifunctional vascularized composites by through-thickness frontal polymerization and depolymerization: A numerical study on the impact of sacrificial fiber configurations[J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 247:110394.
- [94] Dean L M, Ravindra A, Guo A X, et al. Photothermal Initiation of Frontal Polymerization Using Carbon Nanoparticles[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(11):4690-4696.
- [95] Hammoud F, Kirschner J, Carré M, et al. Assessment of Photoinduced Frontal Polymerization Processes for a Stable 1K System[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2023, 224(19):2300237.
- [96] Su J, Yang Y, Chen Z, et al. Preparation and performance of thermosensitive poly(N - isopropylacrylamide) hydrogels by frontal photopolymerization[J]. *Polymer International*, 2019, 68(10):1673-1680.
- [97] Du X Y, Liu S S, Wang C F, et al. Facile synthesis of self-healing gel via magnetocaloric bottom-ignited frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55(16):2585-2593.
- [98] Yu C, Wang C F, Chen S. Robust Self-Healing Host–Guest Gels from Magnetocaloric Radical Polymerization[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 24(9):1235-1242.
- [99] Yu C, Wang C-F, Chen S. Facile access to versatile hydrogels via interface-directed frontal polymerization derived from the magnetocaloric effect[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(33):17351-17358.
- [100] Yu C, Zhou J, Wang C F, et al. Rapid synthesis of poly(HPA-co-VeoVa 10) amphiphilic gels toward removal of toxic solvents via plasma-ignited frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49(24):5217-5226.

- [101] Zhou J, Tang W Q, Wang C F, et al. In situ access to white light-emitting fluorescent polymer nanocomposites via plasma-ignited frontal polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50(18):3736-3742.
- [102] Zhou J, Shao H, Tu J, et al. Available Plasma-Ignited Frontal Polymerization Approach toward Facile Fabrication of Functional Polymer Hydrogels[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(19):5653-5659.
- [103] Rigolini J, Bomble F, Ehrenfeld F, et al. 2D-Infrared Thermography Monitoring of Ultrasound-Assisted Polymerization of Water-Soluble Monomer in a Gel Process[J]. Macromolecules, 2011, 44(11):4462-4469.
- [104] Zhou Z-F, Yu C, Wang X-Q, et al. Facile access to poly(NMA-co-VCL) hydrogels via long range laser ignited frontal polymerization[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(25):7326-7331.
- [105] Tsegay N M, Du X Y, Ma K, et al. Infrared laser-ignited horizontal frontal polymerization of versatile unsaturated polyester resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 135(10):45935.
- [106] Liu Y, Wang C-F, Chen S. Facile access to poly(DMAEMA-co-AA) hydrogels via infrared laser-ignited frontal polymerization and their polymerization in the horizontal direction[J]. RSC Advances, 2015, 5(39):30514-30521.
- [107] Zhang Z, Liu R, Li W, et al. Frontal polymerization-assisted 3D printing of short carbon fibers/dicyclopentadiene composites[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 71:753-762.
- [108] Ziaee M, Johnson J W, Yourdkhani M. 3D Printing of Short-Carbon-Fiber-Reinforced Thermoset Polymer Composites via Frontal Polymerization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(14):16694-16702.
- [109] Ziaee M, Naseri I, Johnson J W, et al. Frontal Polymerization and Three-Dimensional Printing of Thermoset Polymers with Tunable Thermomechanical Properties[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(3):1715-1724.
- [110] Li B, Xu X, Hu Z, et al. Rapid preparation of N-CNTs/P(AA-co-AM) composite hydrogel via frontal polymerization and its mechanical and conductive

- properties[J]. RSC Advances, 2022, 12(30):19022-19028.
- [111] Liu J-D, Du X-Y, Wang C-F, et al. Construction of triple non-covalent interaction-based ultra-strong self-healing polymeric gels via frontal polymerization[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(40):14083-14091.
- [112] Li B, Liu J, Fu D, et al. Rapid preparation of PAM/N-CNT nanocomposite hydrogels by DEM frontal polymerization and its performance study[J]. RSC Advances, 2021, 1(56):35268-35273.
- [113] Dean L M, Wu Q, Alshangiti O, et al. Rapid Synthesis of Elastomers and Thermosets with Tunable Thermomechanical Properties[J]. ACS Macro Letters, 2020, 9(6):819-824.
- [114] Majhi S S, Singh A C, Upadhyay R K, et al. Structural modulation in colored polymer bands of methacrylic acid-based frontal polymerization[J]. Journal of the Indian Chemical Society, 2024, 101(11):101437.
- [115] Nuvoli D, Alzari V, Pojman J A, et al. Synthesis and Characterization of Functionally Gradient Materials Obtained by Frontal Polymerization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(6):3600-3606.
- [116] Robertson I D, Yourdkhani M, Centellas P J, et al. Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization[J]. Nature, 2018, 557(7704):223-227.
- [117] Arellano-Cruz D C, Illescas J, Martínez-Gallegos S, et al. Synthesis and characterization of nanocomposites with nanocellulose obtained through frontal polymerization and study of their properties[J]. MRS Advances, 2021, 6(43-44):947-951.
- [118] Washington R P, Steinbock O. Frontal polymerization synthesis of temperature-sensitive hydrogels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(32):7933-7934.

攻读学位期间已发表的论文

(1) **Zhang X M**, Zhang Q, Gao J, et al. Facile Preparation of Poly(AA-*co*-NaAMPS) Hydrogels Toward Toxic Dyes and Heavy Metals Removal via Frontal Polymerization[J]. Journal of Polymer Science, 2025, 63:1352–1364.

(2) Du X-Y, **Zhang X-M**, Du C, et al. Facile preparation of self-healing, adhesive and patterned gels via frontal polymerization for wearable sensing and actuating applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498:155185.

致谢

行文至此，感慨万分，我这沉重的三年求学生涯也画上了圆满的句号，也不知不觉该到了说再见的时刻。回望这三年时光，我得到了许多人的帮助与支持，在此向他们表示衷心的感谢。

首先，感谢我的导师高建纲教授，他风趣幽默的人生观深深影响了我，使我受益匪浅。感谢杜湘云老师所创造的实验室环境，感谢老师在整个研究过程中给予我无私的指导和宝贵的建议，无论是研究方向的确定，还是论文的修改与完善，她都倾注了大量的时间和精力，再次感谢老师让我能顺利毕业。

其次，我要感谢学姐闫昕对我的帮助，每当我郁郁寡欢时，她总是耐心地开导安慰我，告诉我不不要在意，并鼓励我不断前进。闲暇时带我吃喝玩乐，体验新鲜事物，丰富自己的课余生活。感谢她让我研究生生活丰富多彩。感谢同级吴军同学，谢谢她在实验仪器使用方面和数据分析方面提供的无私帮助与耐心解答，让我完成相应的实验数据收集。感谢同课题组的师弟杜陈，宋殷健和师妹洪玉欣，感谢大家在日常相处中的包容与理解。

最后，感谢我的家人和朋友。感谢家人，在我人生的每一个十字路口，都给予我最理性的建议，却又尊重我的每一次任性选择。感谢朋友，生活中的琐碎，因为有朋友的分担而不再沉重，用一句句贴心话驱散我心头的阴霾，给我重新出发的力量。感恩有你们，谢谢你们。