

# 光热响应超分子润滑水凝胶的制备与性质研究

论文作者：杨旭昊

指导教师：宋文龙

专业名称：高分子化学与物理

## 摘 要

智能响应水凝胶由于其独特的性质，可以在外界的热、力、电、光等刺激下给予其响应，从而赋予了水凝胶多重的功能来应用于各种环境和场景。智能响应水凝胶不仅在外界的刺激具有特异的响应能力，使其应用在生物医学、电子传感、柔性皮肤等方面有巨大的潜力。更有趣的是超分子智能水凝胶具有动态的组装和解组装的性质，可实现从凝胶到溶胶的可逆转化，溶胶的出现在提高润滑、药物缓释、伤口敷料方面具有广泛的应用前景。近红外光，作为一种操作便捷、非接触、绿色安全的外界刺激源，被广泛用于智能水凝胶的刺激源。因此，通过复合光热响应超分子非共价网络到共价聚合网络中制备了智能响应超分子水凝胶。该智能响应水凝胶在发生超分子溶胶凝胶转化的同时还可能保持良好的力学性能，在仿生软骨替代和软体机器人控制领域展现了独特的优势。

第二章工作中，我们将聚多巴胺/明胶超分子体系引入到聚乙烯醇/聚乙二醇/硼酸为共价网络中制备了一种光热响应的超分子润滑水凝胶。共价体系赋予了水凝胶优异的力学强度，超分子体系作为智能响应部分赋予水凝胶材料响应润滑能力。在近红外光辐照条件下，聚多巴胺使凝胶的温度上升带来明胶的解组装，使水凝胶整体发生部分的凝胶-溶胶转化，解组装后的明胶以液层的形式出现在水凝胶表面，促进水凝胶表面润滑。这种近红外光调控的超分子润滑水凝胶为新型润滑水凝胶材料提供了实验基础。

在第三章工作中，我们把明胶超分子网络引入聚乙烯醇/聚(N-异丙基丙烯酰胺)共价网络中，并向体系中引入聚多巴胺制备了光热响应仿肌肉收缩水凝胶。近红外光的辐照在实现表面响应润滑功能的同时，聚(N-异丙基丙烯酰胺)网络的相变也带来水凝胶体相收缩，从而实现了对肌肉动态收缩过程的模拟。因此，该水凝胶的制备为光热调控的润滑软机器人提供了新的思路。

综上，本文将光热响应超分子网络引入共价网络中，制备了光热响应的智能水凝胶。该水凝胶在近红外光辐照下产生润滑层，调控了水凝胶表面的润滑性能，为制备润滑器件、软机器人、智能可穿戴设备提供了新思路。

**关键词：**

智能响应水凝胶， 光热响应， 近红外光， 润滑能力， 力学强度

# Preparation and properties of photo-thermal responsive supramolecular lubricating hydrogels

Author: Xuhao Yang

Advisor: Prof. Wenlong Song

Major: Polymer Chemistry and Physics

## Abstract

Smart responsive hydrogels, due to their unique properties, can respond to external stimuli such as heat, force, electricity, and light, thereby imparting multiple functionalities to hydrogels for application in various environments and scenarios. Smart responsive hydrogels not only exhibit specific responsiveness to external stimuli, making them highly promising for applications in biomedicine, electronic sensing, flexible skin, and other fields. What's even more intriguing is that supramolecular smart hydrogels possess dynamic assembly and disassembly properties, enabling reversible transformations between gel and sol states. The emergence of sol states holds wide-ranging prospects for enhancing lubrication, drug release, wound dressings, and more. Near-infrared light, as a convenient, non-contact, environmentally friendly and safe external stimulus, is widely used as a stimulus source for intelligent hydrogels. Therefore, smart responsive supramolecular hydrogels were prepared by incorporating a composite of photo-thermal responsive supramolecular non-covalent networks into covalent polymer networks. These smart responsive hydrogels not only undergo supramolecular sol-gel transitions but also maintain good mechanical properties. They have shown unique advantages in the fields of biomimetic cartilage substitutes and soft robotics control.

In chapter two of our work, we introduced a polydopamine/gelatin

supramolecular system into a covalent network consisting of polyvinyl alcohol/polyethylene glycol/boric acid, resulting in the synthesis of a photo-thermal responsive supramolecular lubricating hydrogel. The covalent network confers excellent mechanical strength to the hydrogel, while the supramolecular system serves as the smart responsive component, imparting lubrication capability to the hydrogel material. Under near-infrared light irradiation, the temperature increase caused by polydopamine triggers the disassembly of gelatin, leading to a partial sol-gel transition of the hydrogel. The disassembled gelatin appears as a liquid layer on the surface of the hydrogel, promoting surface lubrication. This near-infrared light-controlled supramolecular lubricating hydrogel provides an experimental foundation for the development of novel lubricating hydrogel materials.

In chapter three, we incorporated a gelatin supramolecular network into a polyvinyl alcohol/poly(N-isopropylacrylamide) covalent network and added polydopamine to the system to create a photo-thermal responsive mimetic muscle contraction hydrogel. The irradiation of near-infrared light achieves a surface-responsive lubrication function, while the phase transition of the poly(N-isopropylacrylamide) network induces a contraction in the bulk phase of the hydrogel, enabling the simulation of the dynamic muscle contraction process. The preparation of this hydrogel, therefore, offers a new approach for the photothermally regulated lubrication of soft robots.

In summary, this paper introduced the photo-thermal responsive supramolecular network into a covalent network to prepare a photo-thermal responsive smart hydrogel. The hydrogel generates a lubricating layer under near-infrared light irradiation, which regulates the lubrication performance of the hydrogel surface, providing a new approach for the preparation of lubricating devices, soft robots, and intelligent wearable devices.

**Keywords:**

Smart responsive hydrogel, Photo-thermal responsive, near-infrared light,

lubricating property, mechanical property

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 智能水凝胶 .....	1
1.1.1 光热响应水凝胶 .....	1
1.1.2 pH 响应水凝胶 .....	3
1.1.3 温度响应水凝胶 .....	4
1.1.4 光响应水凝胶 .....	5
1.1.5 电场响应水凝胶 .....	7
1.1.6 力响应水凝 .....	8
1.1.7 其他响应水凝胶 .....	10
1.2 明胶 .....	12
1.3 聚多巴胺 .....	13
1.4 水凝胶用于表面润滑的调控 .....	14
1.5 本文选题及设计思路 .....	16
<b>第二章 光热响应超分子水凝胶润滑性能的调控</b> .....	<b>18</b>
2.1 引言 .....	18
2.2 药品与仪器 .....	18
2.3 实验过程 .....	19
2.3.1 聚多巴胺粒子的合成 .....	19

2.3.2	明胶/聚多巴胺超分子水凝胶的制备 .....	19
2.3.3	光热响应超分子水凝胶的制备 .....	19
2.3.4	条纹状水凝胶微结构的制备 .....	20
2.3.5	明胶/聚多巴胺超分子水凝胶的表征 .....	20
2.3.6	光热响应超分子水凝胶基本性质的表征 .....	21
2.3.7	光热响应超分子水凝胶摩擦性能的表征 .....	22
2.3.8	光热响应超分子水凝胶表面形貌的表征 .....	22
2.3.9	光热响应超分子水凝胶热成像的表征 .....	22
2.3.10	光热响应超分子水凝胶表面液层的表征 .....	23
2.4	结果与讨论 .....	23
2.4.1	聚多巴胺粒子的表征 .....	23
2.4.2	明胶/聚多巴胺超分子水凝胶凝胶-溶胶转化的表征 .....	24
2.4.3	光热响应超分子水凝胶基本物理化学性质 .....	25
2.4.4	光热响应超分子水凝胶的力学性质 .....	26
2.4.5	光热响应超分子水凝胶的摩擦响应润滑性质 .....	28
2.4.6	光热响应超分子水凝胶液层性质 .....	30
2.4.7	光热响应超分子水凝胶表面形貌的表征 .....	33
2.4.8	光热响应超分子水凝胶表面温度变化的表征 .....	34
2.4.9	光热响应超分子水凝胶的应用 .....	35
2.5	本章小结 .....	36
<b>第三章 光热响应仿肌肉水凝胶 .....</b>		<b>37</b>

3.1 引言 .....	37
3.2 药品与仪器 .....	37
3.3 实验过程 .....	38
3.3.1 光热响应仿肌肉水凝胶的制备 .....	38
3.3.2 光热响应仿肌肉水凝胶基本性质的表征 .....	39
3.3.3 光热响应仿肌肉水凝胶力学性质的表征 .....	40
3.3.4 光热响应仿肌肉水凝胶摩擦性质的表征 .....	40
3.3.5 光热响应仿肌肉水凝胶表面形貌的测定 .....	40
3.4 结果与讨论 .....	40
3.4.1 光热响应仿肌肉水凝胶基本性质的分析 .....	40
3.4.2 光热响应仿肌肉水凝胶力学性质的分析 .....	42
3.4.3 光热响应仿肌肉水凝胶摩擦性质的分析 .....	44
3.4.4 光热响应仿肌肉水凝胶表面形貌的变化 .....	46
3.4.5 光热响应仿肌肉水凝胶应用 .....	47
3.5 本章小结 .....	48
<b>第四章 总结 .....</b>	<b>50</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>52</b>
<b>作者简介 .....</b>	<b>66</b>
<b>攻读硕士期间发表文章 .....</b>	<b>67</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>68</b>



# 第一章 绪论

## 1.1 智能水凝胶

水凝胶是一类由亲水性基质组成的亲水性软材料<sup>[1]</sup>，具有三维的网络结构，并且能够在水溶液中膨胀，直到热力学膨胀力被交联施加的弹性收缩力完全抵消，从而达到溶胀平衡。水凝胶可以被塑造成各种形状<sup>[2]</sup>。水凝胶的组成包含：1) 天然聚合物（例如：多糖<sup>[3]</sup>、多肽<sup>[4, 5, 6]</sup>、核酸<sup>[7, 8, 9]</sup>），2) 合成聚合物（例如：聚丙烯酰胺或聚丙烯酸被 N,N-亚甲基双丙烯酰胺<sup>[10]</sup>、硼酸酯键<sup>[11]</sup>、二硫键<sup>[12]</sup>交联）等。特别是水凝胶网络可以在外界刺激作用下，化学组成和聚合物网络结构发生改变，从而实现对其理化性质的调控，这类水凝胶统称为智能响应水凝胶，这类水凝胶更具有良好的生物相容性、制备方法相对简单等优点<sup>[17]</sup>。常见的刺激响应水凝胶包括光<sup>[18, 19]</sup>、温度<sup>[20]</sup>、pH<sup>[21]</sup>、电<sup>[22]</sup>、剪切力<sup>[23]</sup>、磁场<sup>[24]</sup>、光热等响应性的水凝胶。这些水凝胶在医学检测<sup>[13]</sup>、软电子器件<sup>[14]</sup>、软体机器人<sup>[15]</sup>、组织工程支架<sup>[16]</sup>等领域被广泛应用。为设计响应性和适应性材料提供了巨大前景。

### 1.1.1 光热响应水凝胶

光热响应水凝胶含有将光能转化为热能的组分（例如：聚多巴胺<sup>[25, 26]</sup>、四氧化三铁<sup>[27]</sup>、金纳米粒子<sup>[28]</sup>、硫化铜<sup>[29]</sup>等）。通过吸收近红外光使体系温度升高，从而使整个材料的理化性质发生改变。Priestley 等人报道了光热响应水凝胶（SAG）<sup>[30]</sup>，如图 1.1 所示该水凝胶由弹性热响应聚（N-异丙基丙烯酰胺）（PNIPAm）水凝胶，光热聚多巴胺（PDA）层和海藻酸钠（SA）网络组成，随着温度的升高达到低临界溶解温度以上，PNIPAm 聚合物链发生由亲水-疏水之间的变化，以达到水吸收-排放功能，从而达到利用阳光从含有小分子、油、金属和病原体的各种有害水中净化出纯水的目的。

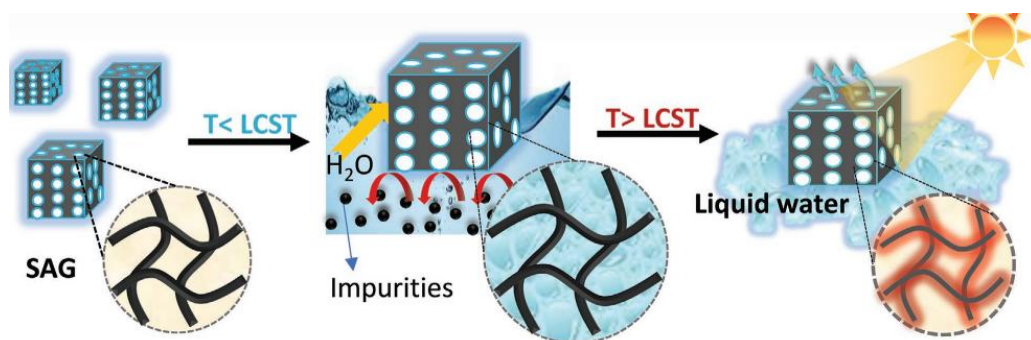


图 1.1 SAG 光热响应水凝胶的制备示意图，该体系经历了亲水-疏水之间的转化。

Lee 等人受天然树叶光合作用为启发，利用 MXene 和纤维素制备的光热响应水凝胶<sup>[31]</sup>，收获并将太阳能转化为化学燃料，从而激发自主系统的工作，如近红外光触发运动（图 1.2）。该水凝胶即实现仿生叶片结构的构筑，同时实现了能量收集和转换。该水凝胶驱动器具有多响应性、低功耗驱动、快速驱动、大形变量、可编程适应性、良好的稳定性和低成本等特点。在软机器人、智能开关、信息加密、红外动态显示、伪装、热调节等领域有巨大的应用前景。Yin 等人制备了一个掺杂  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$  纳米棒的光热水凝胶振荡器。一个在恒定的近红外光辐照下蒸汽驱动执行连续或脉冲阻尼的机械振荡简谐波。连续振荡和脉冲振荡的强度可以通过调控近红外光辐照强度实现。这种受环境确定的多模态振荡器与传统的热蒸汽机相类似，能够主动调整其自身的功能和模式来应对环境变化。这种易于控制的光热响应的软振荡器为太阳能蒸汽机提供了一种有效的方法。

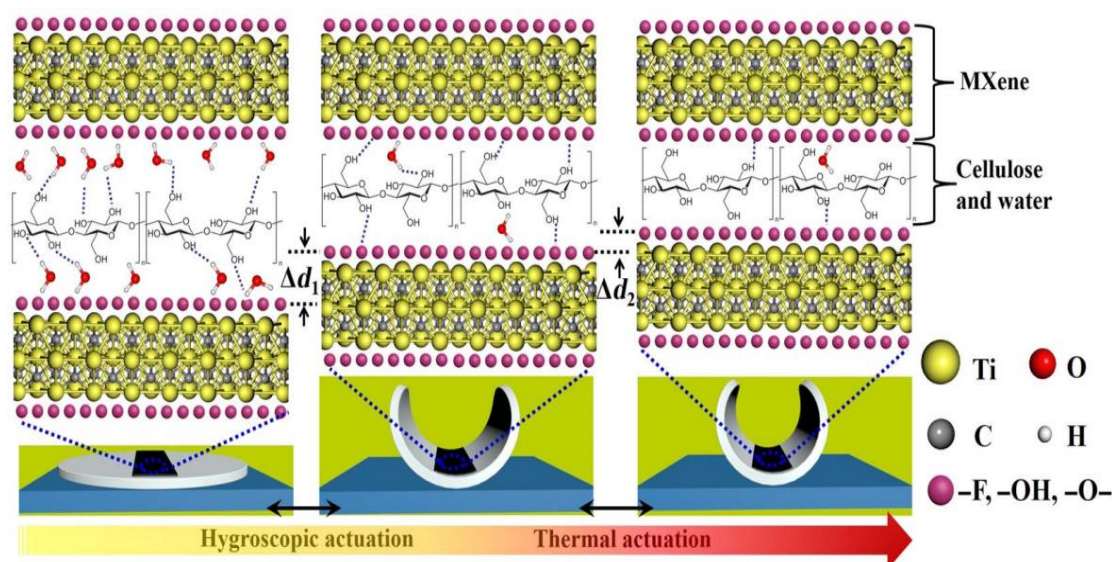


图 1.2 MXene/纤维素水凝胶近红外光触发运动示意图。

### 1.1.2 pH 响应水凝胶

pH 响应水凝胶在分子结构上看属于带有 pH 敏感的酸性或碱性基团的三维亲水聚合物网络。如 pH 响应水凝胶中常含有羟基、氨基、羧基或磺酸基等响应性基团，它们在外界 pH 环境改变下基团的解离度发生了变化，这种电离和去电离会导致水凝胶不连续体积的溶胀或溶解度的变化。

Xie 等人报道了一种超分子 pH 响应的水凝胶<sup>[32]</sup>，如图 1.3 所示，通过将不同的结构单元引入相同的碱性水凝胶网络(由 N,N-亚甲基双丙烯酰胺交联的丙烯酰胺)中合成的。响应性宿主水凝胶(RH 水凝胶)同时包含 $\beta$ -CD (宿主基团)和羧酸(响应单元)。相比之下，无反应的宿主水凝胶(NRH 水凝胶)只含有宿主 $\beta$ -CD (不含羧酸)。类似地，无响应的客体水凝胶(NRG 水凝胶)在网络中具有二茂铁客体单元(不含羧酸)。超分子主客体可以通过改变 pH 来改变二茂铁的氧化价态而被可逆地破坏/重组。改变体系 pH 后，水凝胶的颜色发生改变并发生弯曲，可以对水凝胶形状进行程式操控。

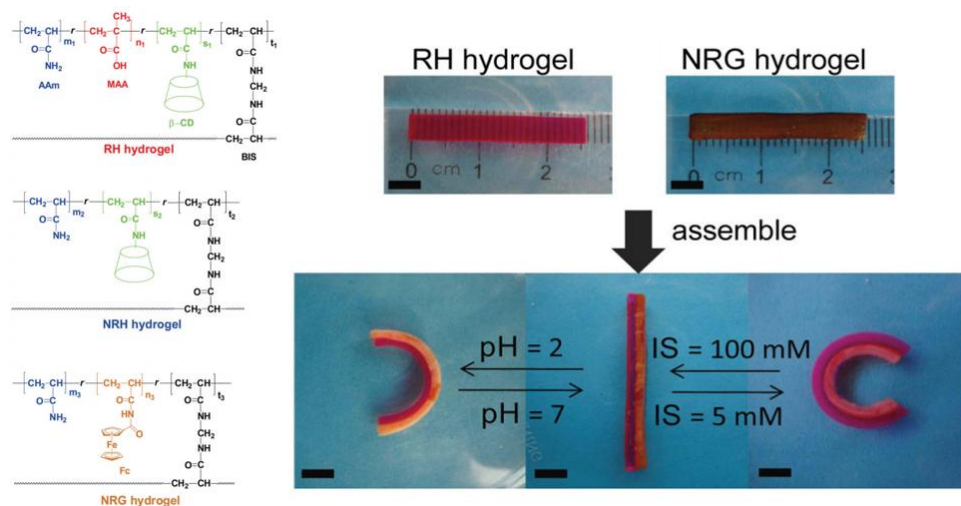


图 1.3 含有不同侧链的响应性水凝胶的制备和水凝胶响应性弯曲。

此外，根据人体各个生理环境内的 pH 不同，pH 响应水凝胶常用于药物释放<sup>[33, 34]</sup>。Tsitsilianis 等人制备了一种新型脂质体水凝胶软纳米复合材料作为药物递送系统<sup>[35]</sup>。采用聚(2-乙烯基吡啶)-聚丙烯酸-聚甲基丙烯酸正丁酯三嵌段聚合物作为注射凝胶剂(图 1.4)，捕获含有钙黄绿素的 PC/Chol 脂质体亲水模型药物。复合水凝胶是在生理条件下和聚合物浓度低至 1%时，发生凝胶-溶胶转变形成。

仅通过调节凝胶浓度就可以良好地控制钙黄绿素的释放，药物释放周期从 14 天显著延长到 32 天。

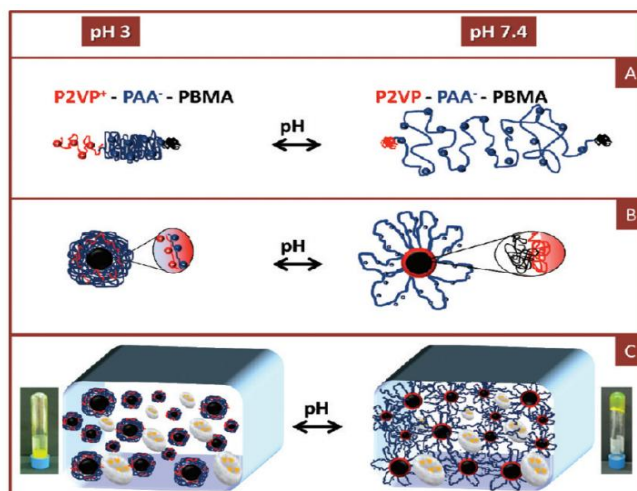


图 1.4 不同 pH 条件下 P2VP-PAA-PnBMA 水凝胶的结构。

### 1.1.3 温度响应水凝胶

热响应性水凝胶作为环境敏感的一类代表响应水凝胶在生物医药领域有着广泛的应用前景，一直以来都受到研究人员的广泛关注<sup>[36]</sup>。常见的一类温度响应聚合物具有低临界溶解温度 LCST，当环境温度低于较低的临界溶液温度(LCST)时，亲水段与水分子之间的主要相互作用力是氢键，导致水溶性增强或溶胀增强。当温度高于 LCST 时，疏水段间的疏水相互作用增强，氢键减弱，导致水凝胶收缩或水溶性降低。典型的热响应聚合物，有聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)、聚(二甲基氨基丙烯酸乙酯)(PDMAEMA)、聚((乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸甲酯)(PDEGMA)和聚(N-乙基己内酰胺)(PNVCL)<sup>[37, 38, 39, 40]</sup>。

Duvall 采用阴离子和 RAFT 聚合合成三嵌段聚合物 (PPS-b-PDMA-b-PNIPAm)<sup>[41]</sup>。如图 1.5 所示,在从环境温度过渡到生理温度 37°C 时形成物理交联水凝胶，并包含活性氧 (ROS) 触发降解和药物释放的机制。在环境温度 (25°C) 下，该水凝胶组装成 66±32 nm 胶束，包括一个疏水的 PPS 内核和 PNIPAm 外冠，当加热到生理温度(37°C)，超过 PNIPAAm 的较低临界溶液温度(LCST)时，胶束溶液(>2.5 wt%)急剧转变为稳定的水凝胶。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/577032043155006046>