

· 综述 ·

超分子形状记忆水凝胶研究进展*

简钰坤 路伟 张佳玮** 陈涛**

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201)

摘 要 超分子形状记忆水凝胶(SSMHs)是一类利用超分子作用或动态共价键作为分子开关来固定临时形状, 并能在特定的刺激下恢复初始形状的高分子水凝胶. 本文简要介绍了SSMHs的定义和发展历程, 总结了利用不同种类的可逆作用构建SSMHs的最新进展, 并扩展介绍了具有多重形状记忆效应和多功能的SSMHs. 最后, 也对SSMHs所面临的挑战和未来发展方向进行了讨论.

关键词 可逆作用, 形状记忆, 水凝胶

形状记忆高分子材料(shape memory polymers, SMPs)是指具有保持临时变形形状的能力, 当受到外界刺激后, 可以恢复到初始形状, 从而表现出对初始形状具有记忆功能的一类智能高分子材料^[1-12]. 与形状记忆合金和形状记忆陶瓷相比, 形状记忆高分子材料具有密度低、可恢复形变量大、易加工成型、形变温度可调等诸多优点, 因而形状记忆高分子在医疗、航空等领域具有非常广阔的应用前景^[1, 5, 7]. 目前发展的形状记忆高分子材料主要是热致形状记忆高分子材料, 即在变形后通过聚合物链的玻璃化或结晶作为临时交联点实现临时形状的固定, 在热刺激下材料可以恢复到初始形状^[1-5]. 虽然热致形状记忆高分子有诸多优异特性, 但是易受到外界热源等环境因素的限制, 因而亟需开发新的形状记忆触发方式以适应科技发展的需要. 具有特殊可逆性和高度动态性的超分子体系, 不但是生命体中执行生命功能的核心组分, 在制备结构规整、性质可控的功能材料方面也表现出了显著的优势^[13-17]. 将超分子体系引入形状记忆高分子, 使形状记忆高分子具有新的响应机制, 将赋予形状记忆高分子更多的功能^[18-20]. 谢涛课题组将巯基-双键反应^[18]或金属

配位作用^[19]等引入形状记忆高分子网络中, 实现了弹性和塑性的有机结合, 成功构筑了一系列初始形状可变的形状记忆高分子材料. 水凝胶作为一类高含水量的软物质, 在药物传输、人造组织等领域具有广阔的应用前景, 把超分子体系引入水凝胶, 构建超分子形状记忆水凝胶(supramolecular shape memory hydrogels, SSMHs), 有助于在温和条件下实现形状记忆功能, 将为形状记忆高分子注入新的生命力.

1 超分子形状记忆水凝胶

超分子形状记忆水凝胶的结构包括2个关键部分: 用于确定初始形状的永久交联网络(netpoint)和用于固定临时形状分子开关(molecular switch)(图1)^[13]. 分子开关根据机理又可以分为超分子作用和动态共价键. 基于超分子作用的SSMHs通过控制非共价键(氢键、主-客体相互作用和金属配位作用等)的解离和重组来实现形状固定和回复; 基于动态共价键的SSMHs通过控制动态共价键(动态硼酸酯键、动态席夫碱键等)的断裂与重新键合来实现形状记忆行为.

* 特约综述; 2018-06-28收稿, 2018-07-26修稿; 国家重点研发计划(项目号 2018YFB1105103)、国家自然科学基金(基金号 51773215)、中国科学院前沿科学重点研究项目(项目号 QYZDB-SSW-SLH036)和中国科学院青年创新促进会(项目号 2017337)资助.

** 通讯联系人, E-mail: zhangjiawei@nimte.ac.cn; tao.chen@nimte.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.18150

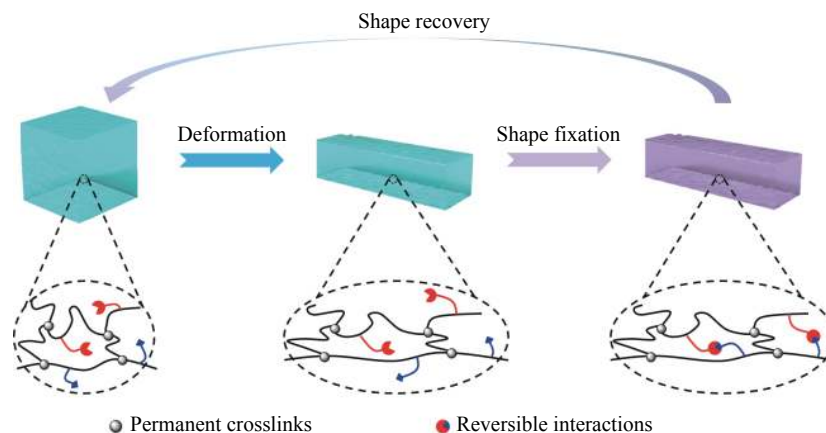


Fig. 1 Shape memory mechanism of supramolecular shape memory hydrogels (Reproduced with permission from Ref.[13]; Copyright (2017) The Royal Society of Chemistry)

如果体系中只包含一种可逆作用, 通常在一次形变—记忆—恢复过程中只能固定一种临时形状, 实现双重形状记忆效应; 如果将2种或2种以上互不干扰的可逆作用引入到同一个体系中, 就可以固定2个及以上的临时形状, 实现三重(或多重)形状记忆效应. 此外, 如果在固定初始形状永久交联网络中也引入可逆作用, 就可以在凝胶中引入自修复功能(self-healing); 如果构建不均匀的交联网络或将不同性质的水凝胶组装起来, 就可以实现凝胶的自驱动(self-actuating). 本文首先回顾了基于超分子作用和动态共价键的SSMHs的研究与动态, 随后介绍了具有多重形状记忆功能的SSMHs和多功能SSMHs的近期进展, 并展望了其未来发展趋势.

2 基于超分子作用的SSMHs

2.1 基于氢键的SSMHs

氢键是一种特殊的分子间作用力, 键能较大, 同时具有饱和性和方向性, 能够在外界环境的刺激下不断破坏与重新形成, 利用这一性质可以构建以氢键为分子开关的SSMHs^[20-25]. 例如, 汪辉亮课题组利用聚乙烯醇(PVA)和单宁酸(TA)之间的氢键, 制备了具有良好力学性能的形状记忆水凝胶^[21]. 由于单宁酸含有25个羟基和10个羧基, 可以和含有很多羟基的PVA形成较强的氢键, 同时PVA链之间可以形成较弱的氢键. 在形状记忆过程中, 较强的氢键用来固定初始形状, 较弱的氢键作为可逆分子开关. 在室温下将水凝

胶变形, 由于PVA-PVA氢键的断裂-重组, 就可以实现临时形状的有效固定; 升温至125 °C时, PVA-PVA氢键断裂而PVA-TA氢键不易断裂, 水凝胶回复到初始形状. 如图2所示, 这种形状记忆行为可以重复多次而性能不发生明显变化. Sheiko课题组利用温敏性的氢键设计了可编程的形状记忆水凝胶, 通过对水凝胶临时形状的程序设计, 实现了水凝胶形状记忆过程的有序控制^[20].

除了温度, 氢键也可以对其他外界刺激进行响应. 例如, 刘文广课题组利用二氨基三嗪基团之间的对二氧化碳敏感的氢键成功构建了一种新型形状记忆水凝胶^[22]. 水凝胶由2-乙烯基-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪(VDT), *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)和交联剂聚乙二醇二丙烯酸酯(PEG4KDA)通过自由基共聚得到. 由于二氧化碳饱和水溶液的pH低于DAT基团的 pK_a , DAT基团的2个氨基可以在碳酸介质中质子化, 导致DAT-DAT氢键交联微区的解离. 因此, 将二氧化碳吹入溶液后, 水凝胶会软化并容易被塑形; 二氧化碳蒸发后, DAT-DAT氢键重新形成, 从而将临时形状固定下来. 将凝胶在碳酸溶液中再处理, DAT-DAT氢键再次解离, 从而使水凝胶回复到初始形状(图3).

此外, 基于氢键的含DNA功能组分的形状记忆水凝胶也已经被报道. Willner课题组通过引入2种基于氢键的交联组分(双链DNA和pH敏感的i-基序单元分别作为永久和临时交联点), 构建pH响应的形状记忆水凝胶^[23]. 当2种氢键协同作用

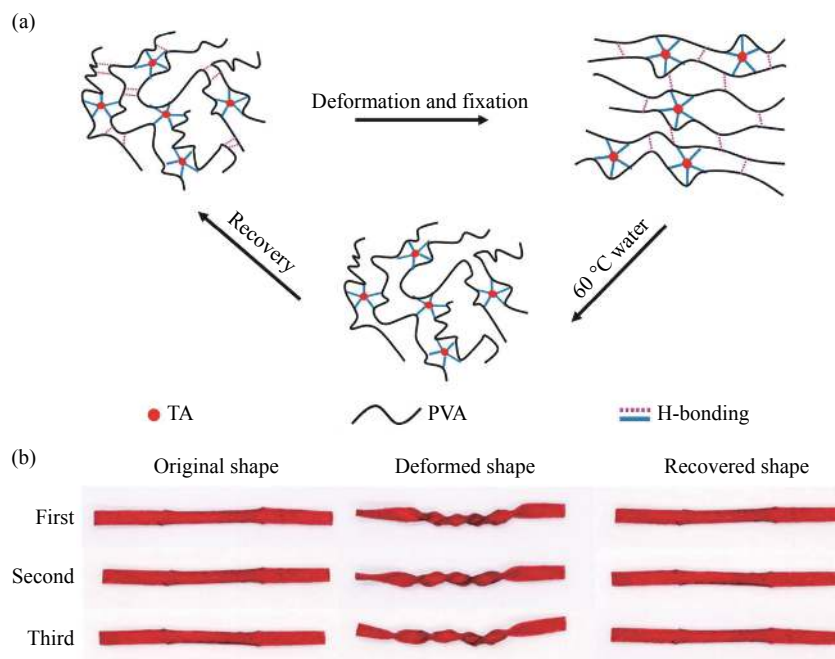


Fig. 2 (a) Shape memory and recovery mechanism of PVA-TA hydrogels; (b) Three shape memory cycles of PVA-TA hydrogels (Reproduced with permission from Ref.[21]; Copyright (2016) American Chemical Society)

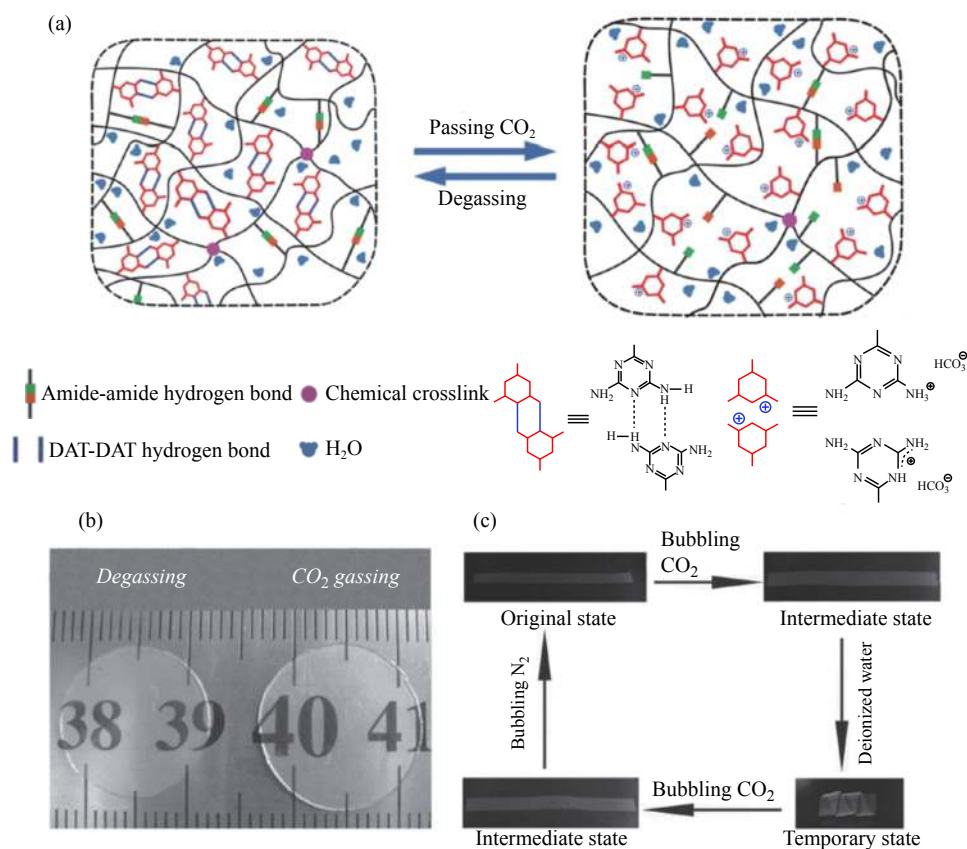


Fig. 3 (a) Shape memory mechanism and (b) swelling change of the hydrogel before and after bubbling with CO_2 ; (c) Shape memory-recovery cycle of the CO_2 -sensitive hydrogels (Reproduced with permission from Ref.[22]; Copyright (2015) John Wiley and Sons)

时,形成了具有稳定初始形状的坚韧水凝胶.当pH敏感的氢键被破坏后,水凝胶变软而能够被塑形,进而实现形状记忆功能.研究人员应用这种方法开发了很多基于DNA的水凝胶,例如能够分别响应不同pH的形状记忆水凝胶^[24]和在不同pH下表现出不同状态的水凝胶^[25].

2.2 基于主客体作用的SSMHs

主-客体作用是指主体分子和客体分子之间的特异性识别作用.环糊精(cyclodextrins, CDs)是一种常见的主体分子,能够和很多客体分子,如金刚烷、偶氮苯、二茂铁等形成分子比例为1:1的主客体复合物.张晟等利用二乙烯三胺和 β -环糊精(β -CD)的包络作用,首次制备了基于主客体作用的形状记忆水凝胶.由于二乙烯三胺与 β -CD的络合能力与pH相关,因而通过调节pH可以实现形状记忆功能^[26].聚乙二醇(PEG)是一种特殊的客体,它能和 α -环糊精(α -CD)形成聚轮烷.杨海洋等利用聚乙二醇衍生物PEGMA、丙烯酰胺、丙酸钠和 α -环糊精共聚制备了可高度压缩的韧性水凝胶^[27].由于PEG和 α -环糊精的结合主要依赖氢键,而氢键又是温度敏感的,因此可以通过调控温度来实现形状记忆性能.

此外,二茂铁(Fc)和 β -CD的主客体作用也可

以用来制备SSMHs^[28, 29].Harada等利用对氧化还原条件敏感的 β -CD-二茂铁主客体作用构建了形状记忆水凝胶^[29].水凝胶由 β -CD接枝的丙烯酰胺(β -CD-AAm)、金刚烷接枝的丙烯酰胺(Ad-AAm)、二茂铁接枝的丙烯酰胺(Fc-AAm)和丙烯酰胺(AAm)通过自由基共聚来构建.在氧化态下,二茂铁会被排除出 β -CD的空腔,产生自由的 β -环糊精基团,这些自由的 β -CD又可与金刚烷基团结合.因此,在氧化剂的作用下,用外力赋予凝胶一个临时形状, β -CD-Fc会动态交换形成 β -CD-Ad,在还原环境中,二茂铁基团又会和环糊精基团结合,从而将临时形状固定下来(图4).

2.3 基于金属配位作用的SSMHs

金属配位作用指金属离子和有机或无机配体之间的络合作用.在各种超分子作用中,金属配位作用的作用力较强,且能够对各种外部刺激(如pH,竞争离子或配体等)响应^[30],因此也被广泛用于构建超分子形状记忆水凝胶^[31-35].刘文广等利用咪唑和锌离子的螯合作用构筑了金属离子响应的形状记忆水凝胶^[31].杨海洋等利用光引发化学物质分解来调控溶液pH,从而影响金属和配体的螯合作用巧妙设计了紫外光响应的形状记忆水凝胶^[34].这种水凝胶由丙烯酰胺(AAm)和乙烯基

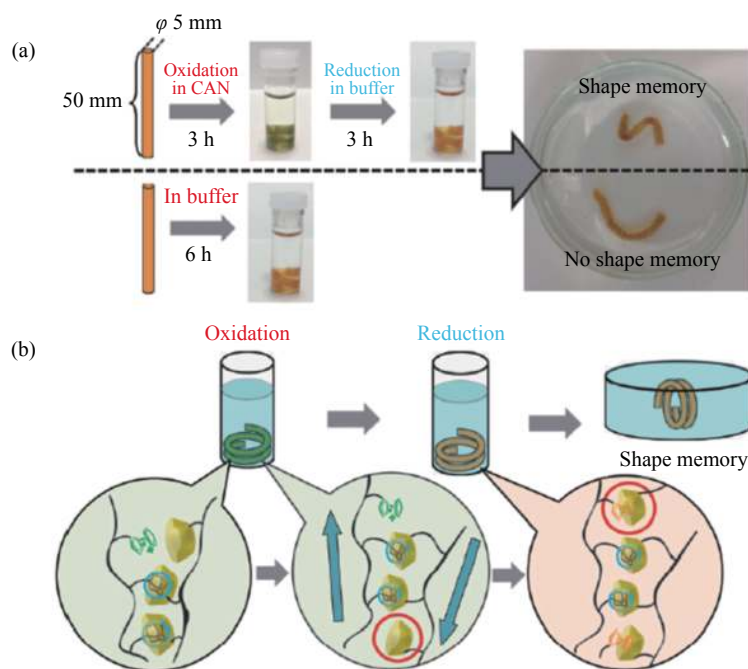


Fig. 4 Shape memory (a) performance and (b) mechanism on the basis of host-guest interactions between β -CD and Fc (Reproduced with permission from Ref.[29]; Copyright (2015) John Wiley and Sons)

咪唑(VI)通过自由基共聚制备. 在形状记忆过程中, 除了加入金属离子外, 还加入一种光酸产生剂(PAG). 如图5所示, 在紫外光的作用下, PAG能够分解产生质子, 使咪唑基团质子化, 降低它与金属离子的配位能力, 从而使水凝胶恢复初始形状.

我们课题组利用金属配位作用成功构筑了超分子形状记忆水凝胶, 与上述通过化学交联来确定初始形状的水凝胶不同, 我们通过苯硼酸接枝的海藻酸钠(Alg-PBA)和聚乙烯醇(PVA)的物理混合制备动态交联水凝胶^[35]. 如图6所示, PBA和PVA之间形成的硼酸酯键作为永久交联点确定初始形状, Ca^{2+} 与海藻酸钠形成的配位键作为分子开关固定临时形状, 加入EDTA夺去 Ca^{2+} 可使水凝胶回复初始形状. 除了在宏观层面, 我们所构筑的水凝胶在微观层面也可以实现形状记忆功能. 我们首先通过微接触印刷的方式在水凝胶表面制备一些图案, 通过 Ca^{2+} 配位作用可以将图案固定下来, 通过除去 Ca^{2+} 可以将图案擦除, 从而得到可以擦写的表面.

2.4 基于结晶作用的SSMHs

除了上文中提到的各种超分子相互作用外, 还有一类较为重要的可逆作用, 即结晶作用. 如果在凝胶中引入可以结晶的组分, 这种可结晶组分的结晶与否会极大地影响凝胶的模量, 从而赋

予凝胶形状记忆功能^[36-39].

刘明杰课题组设计了一种结构独特的双相油水凝胶^[36]. 其中 N,N -二甲基双丙烯酰胺(DMA)作为亲水性单体, 甲基丙烯酸月桂酯(LMA)作为亲油性单体, 通过乳液聚合的方式将亲油组分和亲水组分进行共价交联, 从而得到一个分子尺度上的双亲性网络. 测试表明这种材料中水凝胶作为连续相, 油凝胶形成微区分散在水凝胶中. 油凝胶微区不仅能够增强材料的力学性能, 还可以受温度的控制实现熔融-结晶转变, 实现热刺激的形状记忆性能. 如图7所示, 20和70 °C下, 这种凝胶的模量的差异高达10倍. 在熔融温度(T_m)以上, 油相融化, 凝胶变得很软而易于变形; 在 T_m 以下, 油相凝固, 水凝胶变硬从而将临时形状固定下来. 当温度重新升至 T_m 以上时, 凝胶可以逐渐恢复至初始形状.

我们课题组利用壳聚糖的结晶作用构建了超分子形状记忆水凝胶^[39]. 壳聚糖是一种生物大分子, 能够在碱性条件下形成纳米微晶. 我们将壳聚糖引入水凝胶预聚液中, 构筑了具有半互穿网络结构的水凝胶. 利用壳聚糖在碱性条件下的结晶特性, 我们构筑了pH响应型的形状记忆水凝胶.

2.5 基于其他超分子作用的SSMHs

除了常见的氢键、主客体作用和离子-配体作用外, π - π 相互作用、疏水作用和偶极-偶极相

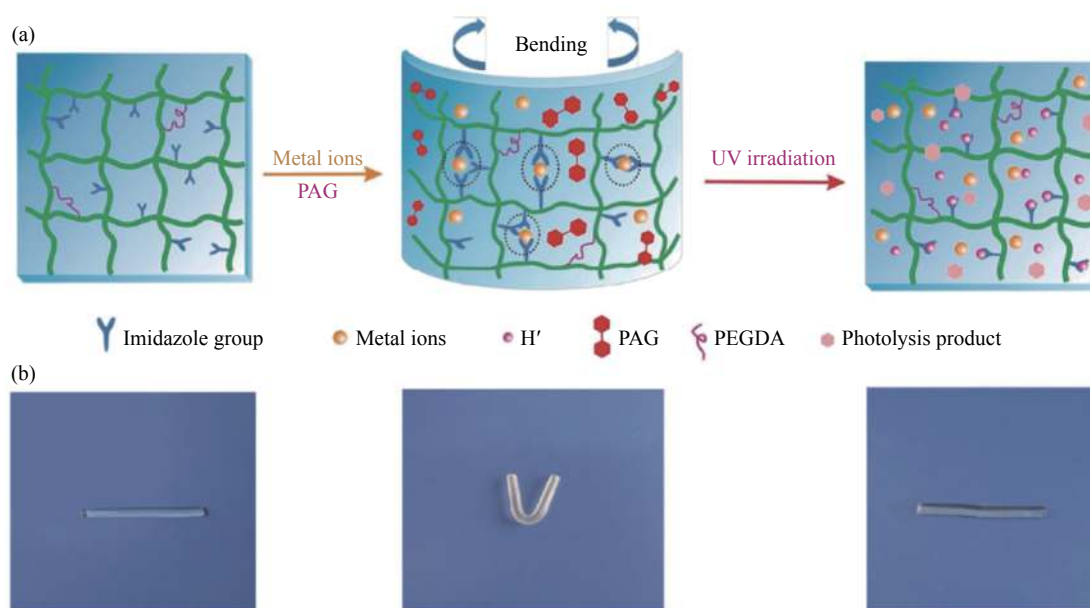


Fig. 5 Shape memory (a) mechanism and (b) properties of UV light-responsive hydrogels (Reproduced with permission from Ref.[34]; Copyright (2015) The Royal Society of Chemistry)

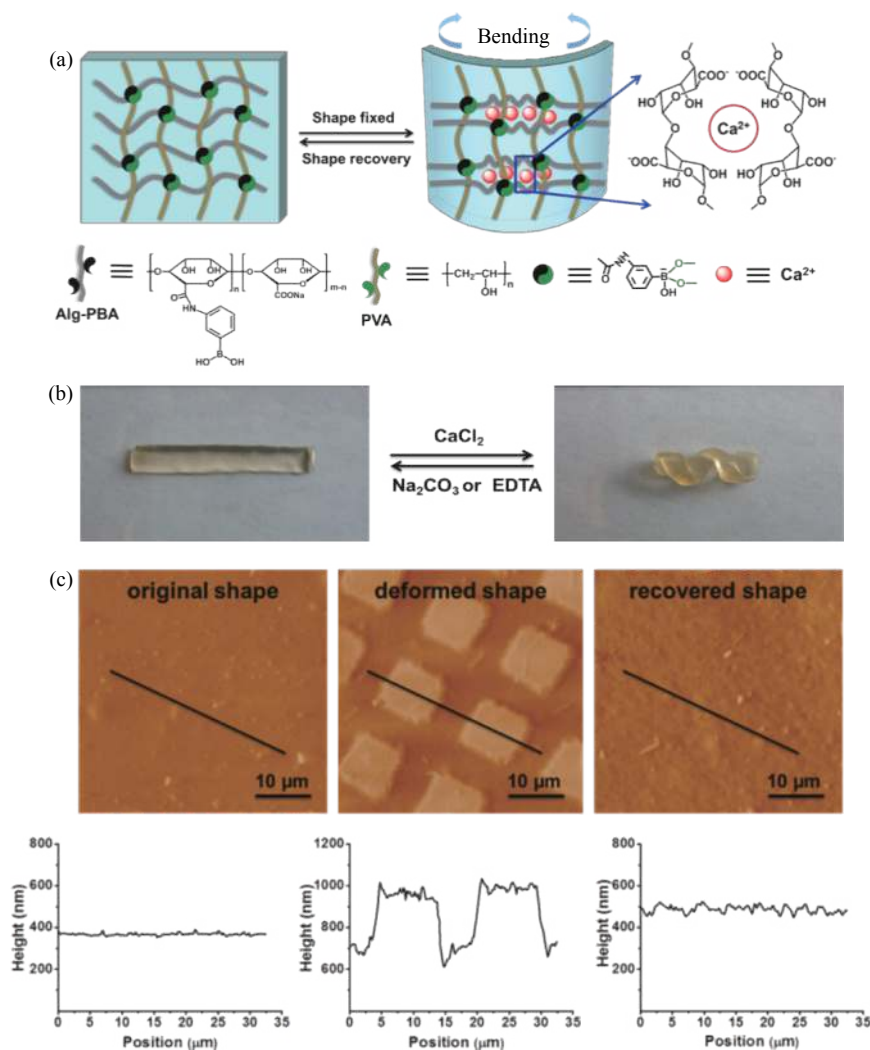


Fig. 6 (a) Shape memory mechanism, (b) macroscopic shape memory behavior and (c) microscopic shape memory behavior of the supramolecular hydrogels on the basis of Alg- Ca^{2+} coordination (Reproduced with permission from Ref.[35]; Copyright (2014) The Royal Society of Chemistry)

相互作用等也可被用来构筑超分子形状记忆水凝胶。这些超分子作用，由于对结构的要求较高或作用力不强等原因，较少被用于构建SSMHs。

刘文广课题组将偶极-偶极相互作用引入形状记忆水凝胶中，不仅极大地提升了水凝胶的机械性能，还首次在水凝胶体系中实现了不依赖于热效应的形状记忆功能^[40]。他们通过丙烯腈(AN)和一种亲水性单体(2-甲基丙烯酰乙氧基磷酸胆碱, MPC)共聚, 制备了这种具有三重形状记忆效应的水凝胶。氨基之间具有很强的偶极-偶极相互作用, 这种相互作用能够作为临时交联点, 固定临时形状。如图8所示, 在较低浓度的 Zn^{2+} 溶液中, Zn^{2+} 会和氨基连接在一起形成交联点, 从而固定第二种临时形状; 在较高浓度的 Zn^{2+} 溶液

中, Zn^{2+} 不仅不会和氨基连接, 还会破坏氨基之间的偶极-偶极相互作用, 使样品恢复到初始形状。

杨海洋等通过丙烯酰胺(AAm)、丙烯酸(AAc)与少量阳离子表面活性剂的简单三元共聚制备了水凝胶^[41]。网络中含有的羧基可以与 Fe^{3+} 配位, 可以通过 Fe^{3+} /抗坏血酸的加入来实现形状记忆功能。除此之外, 由于长链两性分子对盐敏感, 加入盐溶液后, 位于疏水聚集体附近的水分子排列被破坏, 疏水缔合被强化, 所以浸泡在一定浓度的盐溶液中也实现临时形状的固定。

3 基于动态共价键的SSMHs

动态共价键在特定的条件下能够可逆地断裂和形成, 同时具有超分子作用的可逆性和共价键

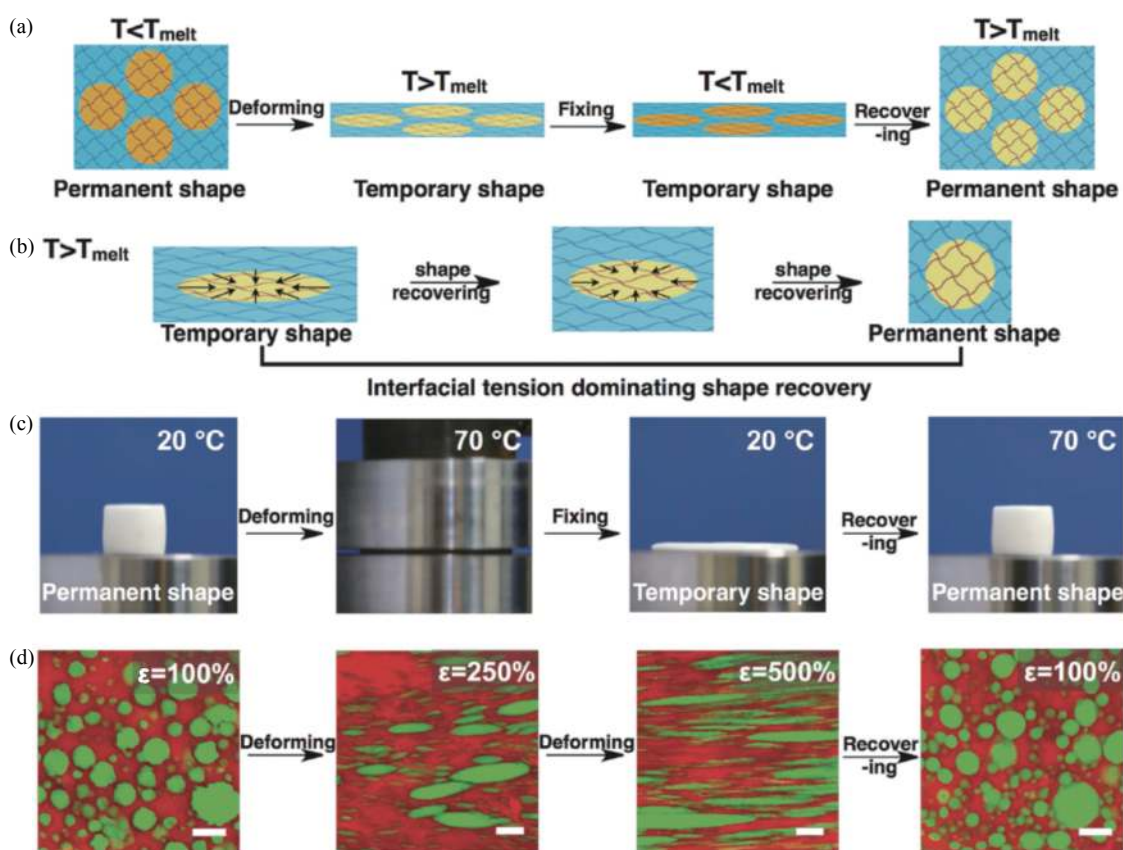


Fig. 7 Shape memory behavior of the organohydrogel material (Reproduced with permission from Ref.[36]; Copyright (2017) John Wiley and Sons)

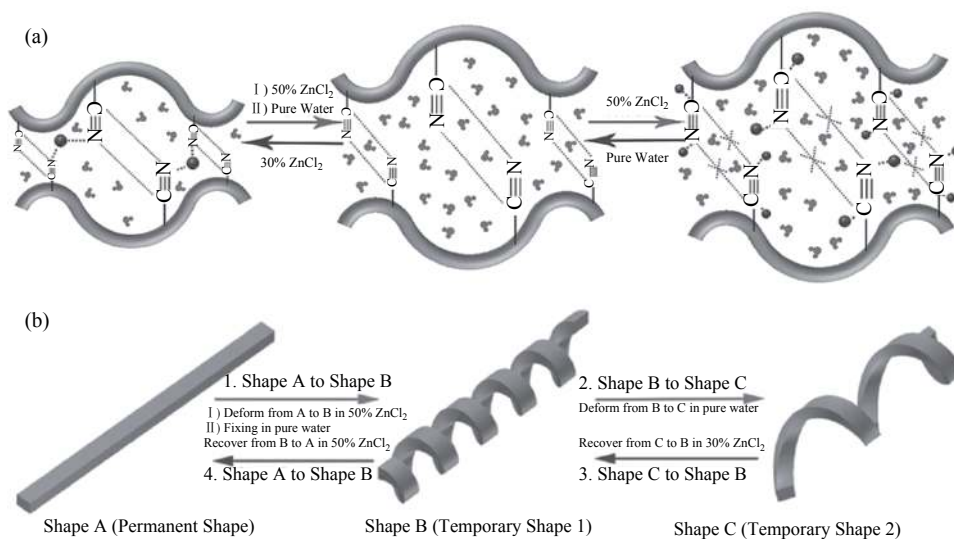


Fig. 8 The multiple shape memory mechanism of acrylonitrile hydrogels in different concentration of ZnCl_2 solution (Reproduced with permission from Ref.[40]; Copyright (2012) John Wiley and Sons)

的稳定性，也可以用于构建SSMHs。常用的动态共价键有苯硼酸酯键和席夫碱键等。我们课题组通过苯硼酸改性的海藻酸钠(PBA-Alg)和聚乙烯醇(PVA)共混率先制备了基于动态共价键的

SSMHs^[42]。水凝胶的初始形状由海藻酸钠和 Ca^{2+} 之间的络合来确定。水凝胶的临时形状通过苯硼酸基团与PVA的羟基所形成的苯硼酸酯键来固定。苯硼酸酯键具有pH响应性，在弱酸性环境中

(pH = 6.0)解离, 在碱性环境中(pH = 10.6)重新形成, 因而可以通过调节pH实现形状记忆功能. 此外, 由于构象的关系, 苯硼酸基团与葡萄糖、果糖的结合能力更强, 水凝胶也可以在葡萄糖或果糖的溶液中恢复到初始形状(图9). 因而, 所构筑的SSMHs的形状恢复过程具有多响应性, 且其形

状恢复率与传统的热致形状记忆高分子相当. 此外, 我们还设计了利用硼酸钠小分子与PVA所形成的硼酸酯键来构筑SSMHs^[43], 将PVA混入丙烯酰胺中聚合得到具有半互穿网络结构的水凝胶. 硼酸钠溶液可以把临时形状固定下来, 弱酸性环境(pH = 6.0)可以使凝胶恢复到初始形状.

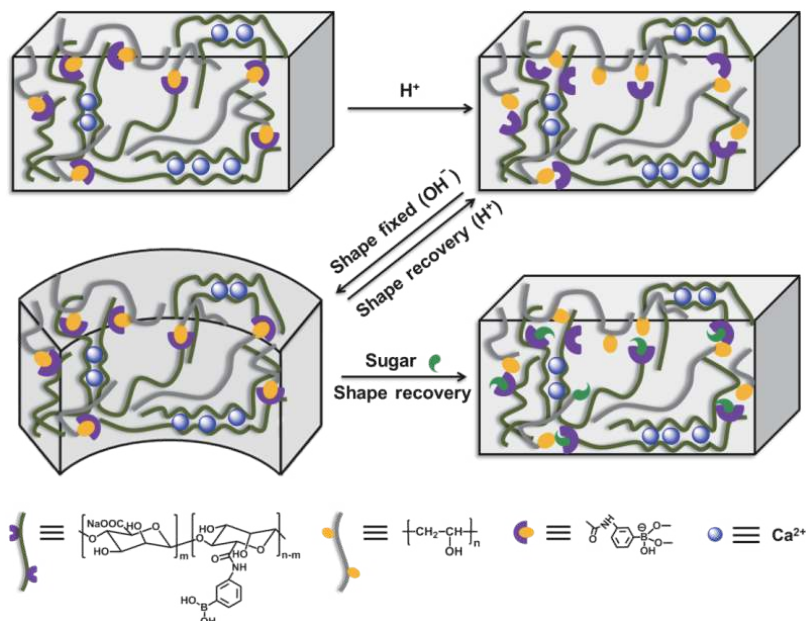


Fig. 9 The shape memory mechanism of Alg-PBA-PVA hydrogels (Reproduced with permission from Ref.[42]; Copyright (2015) John Wiley and Sons)

除了PVA以外, 苯硼酸基团也可与多巴胺的羟基形成动态硼酸酯键, 我们通过苯硼酸改性的海藻酸钠与多巴胺改性的海藻酸钠共混成功构筑了多功能的SSMHs^[44]. 与前一个工作类似, 通过海藻酸钠和Ca²⁺之间的络合固定水凝胶的初始形状, 通过苯硼酸酯键的结合与解离实现临时形状的固定和消除. 此外, 动态硼酸酯键赋予此体系良好的自修复能力, 生物来源的多巴胺使此体系具备较好的黏附能力. 这种兼具形状记忆、自修复和黏附能力的多功能材料在生物医用领域具有良好的应用前景, 也为下一代智能仿生材料提供了很好的思路.

本课题组也成功通过席夫碱键来构建SSMHs^[45]: 将丙烯酰胺在壳聚糖存在的条件下聚合得到具有半互穿网络结构的水凝胶, 利用共价交联的丙烯酰胺网络确定水凝胶的初始形状, 通过壳聚糖上的氨基和氧化葡聚糖上的醛基所形成席夫碱键实现临时形状的固定, 从而实现形状记忆功

能. 此体系的形状恢复过程也具有多响应性, 除了pH响应性, 通过加入氨基酸、维生素B₆等竞争性基团也可以破坏体系中的动态席夫碱键, 实现形状恢复.

4 具有多重形状记忆效应的SSMHs

上文中总结的SSMHs仅具有双重形状记忆效应, 即在一种临时形状和初始形状之间切换. 人们普遍认为, 材料在一个形状记忆过程中可以固定的临时形状越多, 应用就越广泛, 因而具有三重/多重形状记忆效应的热致形状记忆高分子材料受到了广泛关注. 将2种(多种)互不干扰的可逆相互作用引入统一体系中, 就可以记忆2个或多个临时形状, 实现温和条件下的三重(或多重)形状记忆效应^[46-48].

张晟课题组利用pH敏感的疏水作用和光响应的主客体作用作为可逆开关成功实现了三重形状记忆功能^[46]. 他们通过丙烯酰胺、 β -环糊精(β -CD)

修饰的丙烯酰胺、偶氮苯功能单体(Azo-HEMA)和丹磺酰功能单体(Dns-EMA)的自由基共聚制备了水凝胶. 其中, 丹磺酰基是一种路易斯碱, 在酸性条件下丹磺酰基中的氮能够质子化, 在较高pH条件下去质子化, 去质子化的丹磺酰基会聚集在一起形成物理交联点固定临时形状. 此外, β -环糊精和偶氮苯之间的主客体作用可以用来固定临时形状. 如图10所示, 通过紫外光调控 β -环糊精和偶氮苯络合可以固定第一个临时形状, 进而调控pH实现丹磺酰基的聚集可以固定第二个临时形状, 从而实现三重形状记忆功能.

本课题组利用2种互不干扰的超分子相互作用(苯硼酸酯键与Alg-Ca²⁺配位作用)构建了具有三重形状记忆性能的水凝胶^[47]. 水凝胶的初始形状由化学交联的丙烯酰胺(AAm)决定, 水凝胶变形后, 通过海藻酸钠与Ca²⁺结合固定第一种临时形状, 进而通过在碱性溶液中形成的苯硼酸酯键

固定第二种临时形状. 除了在宏观层面, 这种水凝胶在微观层面也具有三重形状记忆行为(图11). 此外, 由于双网络结构的引入, 水凝胶也具备优异的力学性能, 从而使其具有更为广阔的应用前景.

在以上研究的基础上, 本课题组还进一步构筑了具有多重形状记忆效应的超分子形状记忆水凝胶^[48]. 我们使用天然高分子琼脂作为第一重网络, 丙烯酰胺、苯硼酸功能单体、葡萄糖功能单体共聚作为第二重网络, 因而所制备的水凝胶具有良好的力学性能. 如图12所示, 由于琼脂热转变、pH响应的苯硼酸酯键和金属离子响应的羧酸-金属配位键都可以用来记忆临时形状, 通过调控3种作用的输入顺序, 可以使水凝胶记忆3个临时形状, 成功实现多重形状记忆功能.

5 多功能超分子形状记忆水凝胶

随着研究的进展, 具有多种功能的材料由于

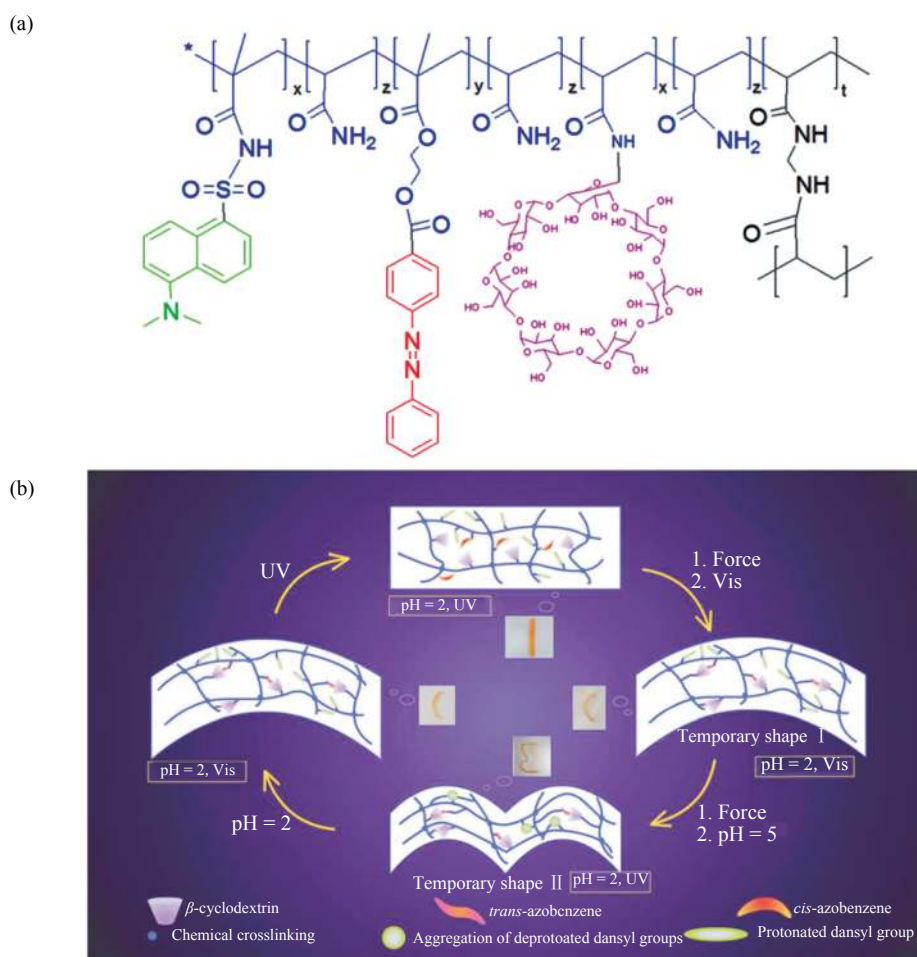


Fig. 10 (a) Molecular formula and (b) triple shape memory mechanism of PAAm-TSMP hydrogels (Reproduced with permission from Ref.[46]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry)

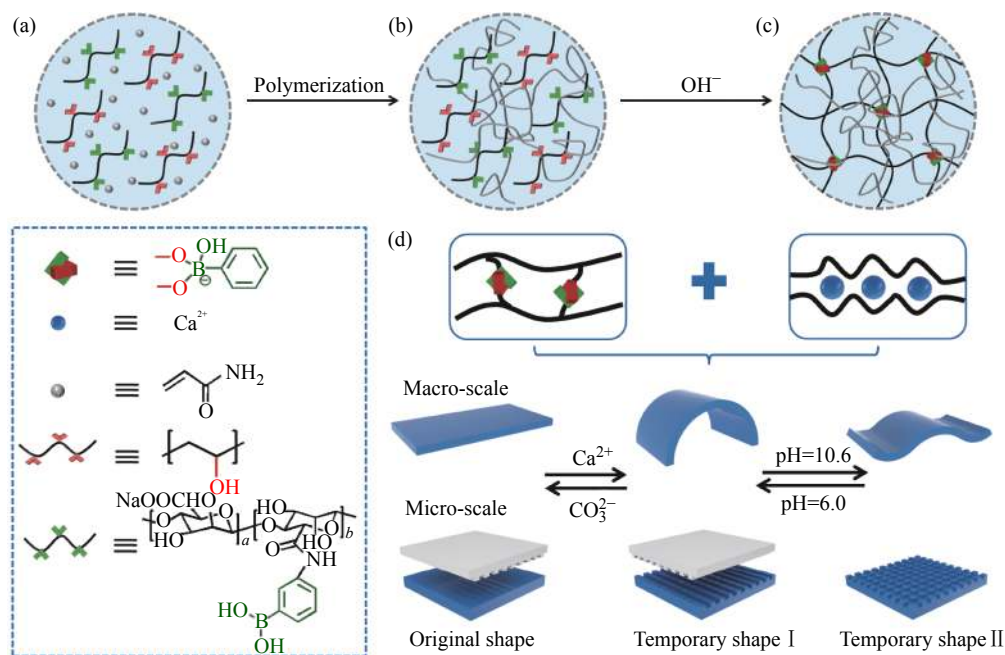


Fig. 11 Mechanism of supramolecular hydrogels with triple shape memory effect (Reproduced with permission from Ref.[47]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry)

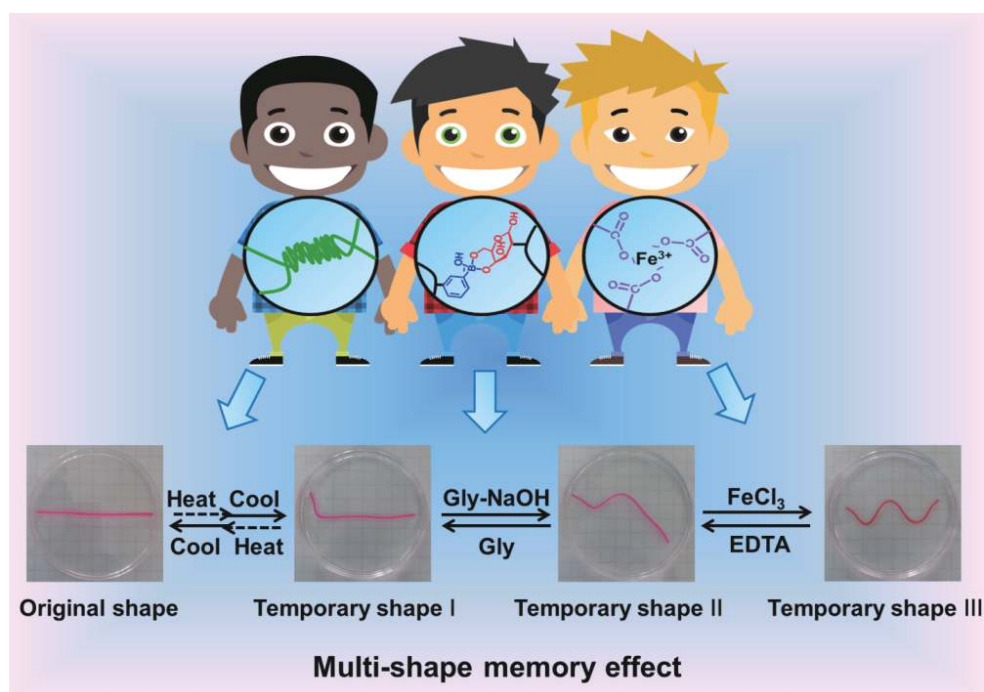


Fig. 12 Fe^{3+} -, pH-, thermo-induced multi shape memory effect (Reproduced with permission from Ref.[48]; Copyright (2017) American Chemical Society)

具有更为广阔的应用前景而受到越来越多的关注. 自修复、黏附、智能变形、发光等功能被成功引入SSMHs, 一系列多功能的SSMHs被开发出来^[29, 47, 49-51]. Harada利用主客体作用构筑的形状记忆水凝胶, 也可以通过 β -CD与二茂铁、金刚烷之间的包络作用实现自修复功能^[29]. 将一块切开

的水凝胶贴合在一起, 约80 h后, 水凝胶的强度可以恢复到切开前的80%. 此外, 我们课题组还尝试将形状记忆和其他功能有机结合起来. 我们将海藻酸钠与 Ca^{2+} 的配位作用和动态硼酸酯键引入同一体系, 利用金属配位作用固定材料的临时形状, 通过动态硼酸酯键使材料具备自修复能

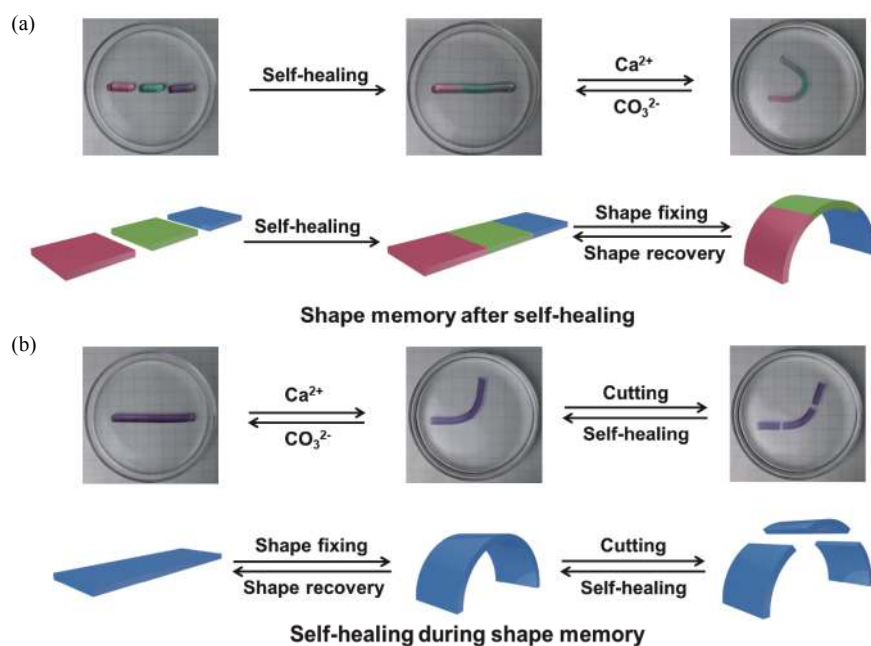


Fig. 13 (a) shape memory after self-healing, (b) self-healing after shape memory (Reproduced with permission from Ref.[47]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry)

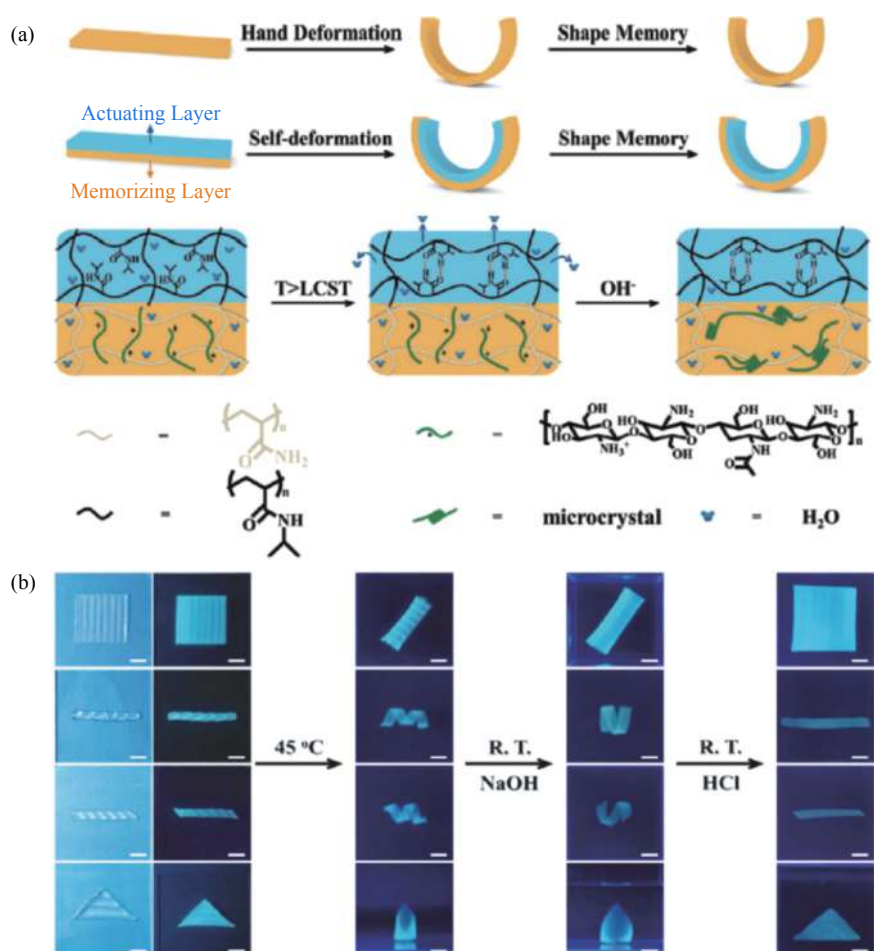


Fig. 14 (a) Structure, deformation and shape memory mechanism of the bi-layer hydrogels; (b) Deformation and shape memory properties of the patterned bi-layer hydrogels (Reproduced with permission from Ref.[49]; Copyright (2018) The Royal Society of Chemistry)

力,成功制备了同时具有自修复功能和形状记忆功能的高分子水凝胶^[47].如图13所示,切成三块的凝胶完成自修复后,依然可以通过 Ca^{2+} 的配位作用实现形状记忆功能;我们还可以先通过 Ca^{2+} 的配位作用使凝胶固定临时形状,然后将具有临时形状的凝胶切成三段,这三段凝胶依然具有自修复功能,且完成自修复后,还可以通过去除 Ca^{2+} 回到初始形状.这一在自修复后进行形状记忆以及在形状记忆过程中进行自修复的思路有助于人们理解生物体的功能并设计构筑新型仿生材料.

除了自修复功能,我们还率先将智能变形功能引入SSMHs^[49].我们设计了具有智能变形层和形状记忆层的双层结构,其中智能变形层是温敏性的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)网络,形状记忆层是聚丙烯酰胺-壳聚糖半互穿网络(图14).当温度高于PNIPAM网络的临界转变温度时,PNIPAM

层失水收缩,从而使水凝胶自动变形,进一步将水凝胶转移到碱性环境中,壳聚糖高分子链在碱性条件下所形成的纳米微晶可以将形状固定,从而成功实现智能变形和形状记忆的有机结合.我们课题组还利用预聚液渗透法制备了各向异性的聚丙烯酰胺-丙烯酸水凝胶^[50].由于不同部位的pH响应性不同,这种水凝胶在酸性溶液中就会表现出智能变形性能,进而可以通过羧基和 Fe^{3+} 的络合作用将变形后的形状固定下来.这一设计解决了传统形状记忆高分子材料需要外力赋予临时形状的问题,在非接触领域具有一定的应用前景,也为下一代智能仿生材料提供了很好的设计思路.

我们课题组还将荧光性能和形状记忆功能结合起来,可以通过荧光的变化,实时监测形状记忆过程.我们课题组将荧光基元茚四羧酸(PTCA)

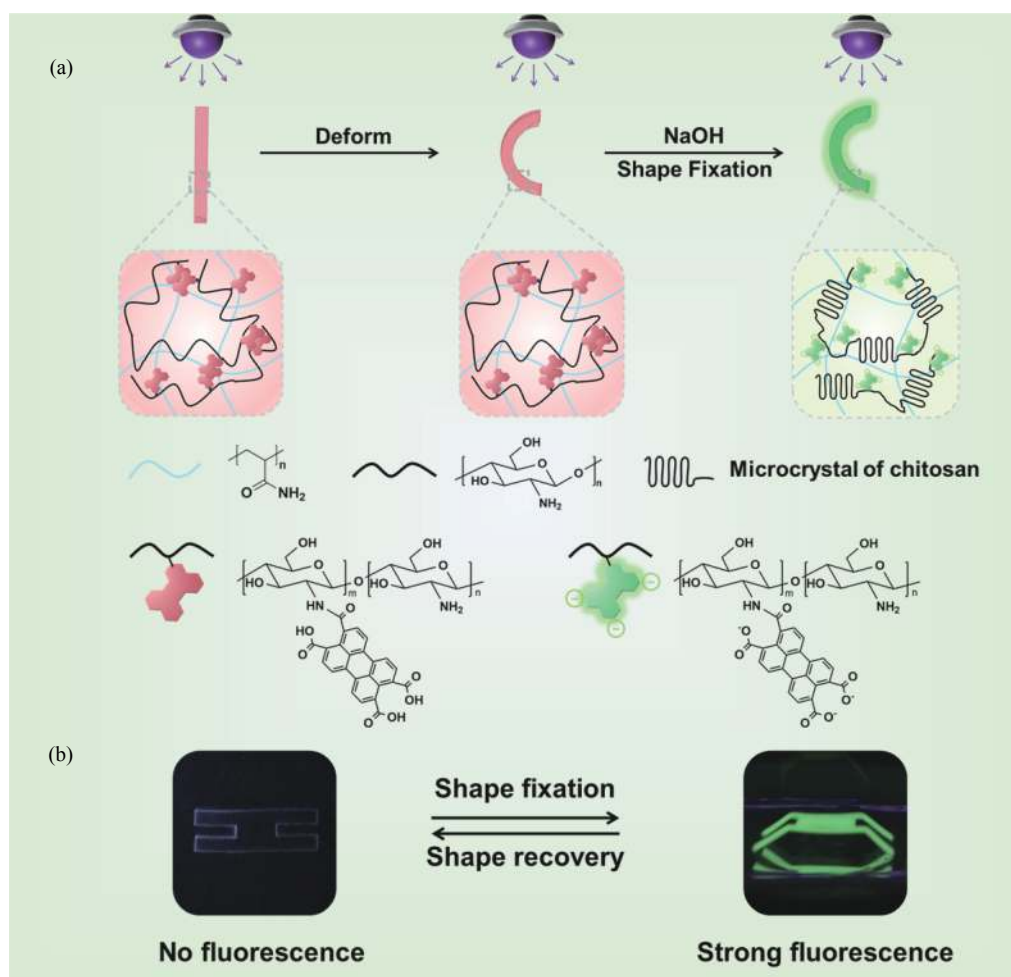


Fig. 15 (a) The mechanisms of the chitosan-based shape memory hydrogels with simultaneously switchable fluorescence; (b) Shape memory and fluorescence properties of three-dimensional hydrogel (Reproduced with permission from Ref.[51]; Copyright (2018) John Wiley and Sons)

引入到水凝胶中, 制备了同时具有荧光和形状记忆性能的超分子形状记忆水凝胶(图15)^[51]. 首先将PTCA接枝到壳聚糖链上, 然后使用改性过的壳聚糖和丙烯酰胺制备具有半互穿网络的形状记忆水凝胶. 在中性或酸性条件下, PTCA分子聚集, 荧光淬灭. 在碱性条件下, PTCA分子由于羧基的电离而解聚集, 从而在紫外光下产生绿色荧光. 同时, 壳聚糖链在碱性条件下会形成纳米微晶使临时形状固定下来, 从而实现了pH响应性的荧光和pH响应性的形状记忆性能相结合. 此外, 我们利用海藻酸盐-Eu³⁺的配位作用作为分子开关固定材料的临时形状, 由于海藻酸盐与Eu³⁺配位后会发出红色荧光, 这样就可以将材料的荧光性能和形状记忆功能直接关联起来^[52]. 我们建立了体系的荧光强度与其形状记忆效应相关联的理论模型, 通过这一模型我们可以根据荧光强度准确预测形状记忆和恢复率. 这些工作为利用光学信号从微观层面观察形状记忆过程提供了新的思路.

6 总结与展望

引入可逆作用作为分子开关构筑超分子形状水凝胶, 有助于实现不依赖于热效应的形状记忆功能, 是对传统热致形状记忆高分子的一个重要补充和发展, 且由于水凝胶的高含水特性和低毒特性, 其在生物医学、仿生等领域有着广阔的应用前景^[53, 54]. 超分子形状记忆水凝胶经过近几年的发展, 已经取得了一些成果, 但仍属于新兴领域, 还有很多亟需探索的问题. 虽然研究人员已经分别报道了具有快速形状记忆/恢复能力和高形状记忆/恢复率以及优秀抗疲劳性能的SSMHs, 但如何在一个体系中体现这些性能仍是一个需要解决的问题. 为了SSMHs能够真正应用于药物输送、组织工程等生物医学领域, 还必须开发具有生物相容性的SSMHs. 为了满足更为复杂的要求, 对于多功能SSMHs的研究也需要逐渐深入. 我们相信, 在各领域科研人员的共同努力下, 这些挑战在不久的未来会得到圆满的解决.

REFERENCES

- 1 Zhao Q, Qi H J, Xie T. *Prog Polym Sci*, 2015, 49-50: 79 – 120
- 2 Zhao Q, Zou W K, Luo Y W, Xie T. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501297
- 3 Hager M D, Bode S, Weber C, Schubert U S. *Prog Polym Sci*, 2015, 49-50: 3 – 33
- 4 Zheng N, Fang Z Z, Zou W K, Zhao Q, Xie T. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 11421 – 11425
- 5 Xie T. *Nature*, 2010, 464: 267 – 270
- 6 Berg G J, McBride M K, Wang C, Bowman C N. *Polymer*, 2014, 55: 5849 – 5872
- 7 Sun L, Huang W M, Ding Z, Zhao Y, Wang C C, Purnawali H, Tang C. *Mater Des*, 2012, 33: 577 – 640
- 8 Meng H, Li G Q. *Polymer*, 2013, 54: 2199 – 2221
- 9 Liu C, Qin H, Mather P T. *J Mater Chem*, 2007, 17: 1543 – 1558
- 10 Leng J S, Lan X, Liu Y J, Du S Y. *Prog Mater Sci*, 2011, 56: 1077 – 1135
- 11 Nochel U, Behl M, Balk M, Ledlein A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 28068 – 28076
- 12 Habault D, Zhang H, Zhao Y. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7244 – 7256
- 13 Lu W, Le X X, Zhang J W, Huang Y J, Chen T. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 1284 – 1294
- 14 Liu K, Kang Y T, Wang Z Q, Zhang X. *Adv Mater*, 2013, 25: 5530 – 5548
- 15 Yan X Z, Wang F, Zheng B, Huang F H. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6042 – 6065
- 16 Jiang Z C, Xiao Y Y, Kang Y, Pan M, Li B J, Zhang S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 20276 – 20293
- 17 Chan B Q Y, Low Z W K, Heng S J W, Chan S Y, Owh C, Loh X J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 10070 – 10087
- 18 Zhang G G, Zhao Q, Zou W K, Luo Y W, Xie T. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 931 – 937
- 19 Yang L P, Zhang G G, Zheng Ning, Zhao Q, Xie T. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 129: 12773 – 12776
- 20 Hu X B, Zhou J, Mohammad V V, William F M D, Li Q X, Aleksandr P Z, Sheiko S S. *Nat Commun*, 2016, 7: 12919 – 12926
- 21 Chen Y N, Peng L F, Liu T Q, Wang Y X, Shi S J, Wang H L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 27199 – 27206
- 22 Xu B, Zhang Y Y, Liu W G. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 1585 – 1591
- 23 Guo W W, Lu C H, Orbach R, Wang F A, Qi X J, Ceconello A, Seliktar D, Willner I. *Adv Mater*, 2015, 27: 73 – 78

- 24 Hu Y W, Lu C H, Guo W W, Aleman M A, Ren J T, Willner I. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 6867 – 6874
- 25 Hu Y W, Guo W W, Kahn J S, Aleman M A, Willner I. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4210 – 4214
- 26 Han X J, Dong Z Q, Fan M M, Liu Y, Li H J, Wang Y F, Yuan Q J, Li B J, Zhang S. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 1055 – 1060
- 27 Feng W, Zhou W F, Dai Z H, Yasin A, Yang H Y. *J Mater Chem B*, 2016, 4: 1924 – 1931
- 28 Dong Z Q, Cao Y, Yuan Q J, Wang Y F, Li H J, Li B J, Zhang S. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 867 – 872
- 29 Miyamae K, Nakahata M, Takashima Y, Harada A. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8984 – 8987
- 30 Lewis C L, Dell E M. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2016, 54: 1340 – 1364
- 31 Nan W J, Wang W, Gao H, Liu W G. *Soft Matter*, 2013, 9: 132 – 137
- 32 Harris R D, Auletta J T, Motlagh S A M, Lawless M J, Perri N M, Saxena S, Weiland L M, Waldeck D H, Clark W W, Meyer T Y. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 1095 – 1099
- 33 Ren Z Q, Zhang Y Y, Li Y M, Xu B, Liu W G. *J Mater Chem B*, 2015, 3: 6347 – 6354
- 34 Feng W, Zhou W F, Zhang S D, Fan Y J, Yasin A, Yang H Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 81784 – 81789
- 35 Meng H, Xiao P, Gu J C, Wen X F, Xu J, Zhao C Z, Zhang J W, Chen T. *Chem Commun*, 2014, 50: 12277 – 12280
- 36 Zhao Z G, Zhang K J, Liu Y X, Zhou J J, Liu M J. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701695
- 37 Zhao Z G, Liu Y X, Zhang K J, Zhuo S Y, Fang R C, Zhang J Q, Jiang L, Liu M J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13464 – 13469
- 38 Matsuda A, Osada Y. *Nature*, 1995, 376: 219
- 39 Xiao H, Ma C X, Le X X, Wang L, Lu W, Theato P, Hu T P, Zhang J W, Chen T. *Polymers*, 2017, 9: 138 – 148
- 40 Han Y J, Bai T, Liu Y, Zhai X Y, Liu W G. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 225 – 231
- 41 Fan Y J, Zhou W F, Yasin A, Li H Z, Yang H Y. *Soft Matter*, 2015, 11: 4218 – 4225
- 42 Meng H, Zheng J, Wen X F, Cai Z Q, Zhang J W, Chen T. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 533
- 43 Zhang Y C, Lu W, Jian Y K, Le X X, Patrick T, Zhang J W, Chen T. *Macromol Mater Eng*, 2018, 303: 1800144
- 44 Li Z W, Lu W, Ngai T, Le X X, Zheng J, Zhao N, Huang Y J, Wen X F, Zhang J W, Chen T. *Polym Chem*, 2016, 7: 5343 – 5346
- 45 Xiao H, Lu W, Le X X, Ma C X, Li Z W, Zheng J, Zhang J W, Huang Y J, Chen T. *Chem Commun*, 2016, 52: 13292 – 13295
- 46 Xiao Y Y, Gong X L, Kang Y, Jiang Z C, Zhang S, Li B J. *Chem Commun*, 2016, 52: 10609 – 10612
- 47 Le X X, Lu W, Zheng J, Tong D Y, Zhao N, Ma C X, Xiao H, Zhang J W, Huang Y J, Chen T. *Chem Sci*, 2016, 7: 6715 – 6720
- 48 Le X X, Lu W, Xiao H, Wang L, Ma C X, Zhang J W, Huang Y J, Chen T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 9038 – 9044
- 49 Wang L, Jian Y K, Le X X, Lu W, Ma C X, Zhang J W, Huang Y J, Huang C F, Chen T. *Chem Commun*, 2018, 54: 1229 – 1232
- 50 Le X X, Zhang Y C, Lu W, Wang L, Zheng J, Israt A, Zhang J W, Huang Y J, Serpe.. M J, Yang X T, Fan X D, Chen T. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 1800019
- 51 Jian Y K, Le X X, Zhang Y C, Lu W, Wang L, Zheng J, Zhang J W, Huang Y J, Chen T. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 1800130
- 52 Lu W, Ma C X, Zhang D, Le X X, Zhang J W, Huang Y J, Huang C F, Chen T. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 9499 – 9506
- 53 Wei Z, Yang J H, Zhou J X, Xu F, Zrinyi M, Dussault P H, Osada Y, Chen Y M. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 8114 – 8131
- 54 Lee K Y, Mooney D J. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 106 – 126

Research Progress in Supramolecular Shape Memory Hydrogels

Yu-kun Jian, Wei Lu, Jia-wei Zhang*, Tao Chen*

(Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

Abstract As one of the most important stimuli-responsive polymeric materials, shape memory polymers could fix temporary shapes and subsequently recover to the original shape under specific stimuli, and have thus aroused tremendous attention and shown promising applications in many fields such as biomedical, textile, aerospace and so on. The currently developed shape memory polymers are mainly thermo-responsive, in which vitrification or crystallization of the polymer chains are applied as temporary crosslinks to achieve shape memory property, and the shape recovery is induced by heat. In order to realize shape memory performance under mild conditions, supramolecular interactions (hydrogen bonds, host-guest recognition, metal-ligand coordination) and dynamic covalent bonds (boronate ester interactions, Schiff base bonds) have been employed as temporary switches to construct supramolecular shape memory hydrogels (SSMHs). Because of the reversible and dynamic nature of molecular switches, SSMHs could display excellent shape memory behavior at room temperature. In the early stage, only one kind of reversible interaction was utilized to fix one temporary shape in each shape memory cycle, resulting in a dual shape memory effect. Since the number of temporary shapes that could be stabilized normally has a great impact on the potential applications, two or more non-interfering dynamic switches have been incorporated in one system to realize triple or multiple shape memory effect. Moreover, other properties such as self-healing, adhesion, shape deformation and fluorescence have been successfully introduced into SSMHs, a series of multi-functional SSMHs have been developed to broaden their potential applications. In this review, the definition and development of SSMHs are briefly introduced, and recent progress in SSMHs with different kinds of reversible interactions is summarized, followed by the presentation of SSMHs with multiple shape memory effect and multi-functions. Finally, current challenges and future perspectives in this field are also discussed to promote new developing directions.

Keywords Reversible interactions, Shape memory, Hydrogel

* Corresponding authors: Jia-wei Zhang, E-mail: zhangjiawei@nimte.ac.cn

Tao Chen, E-mail: tao.chen@nimte.ac.cn