

基于动态硼酸酯键的水凝胶的模块化组装和智能形变*

吴宝意^{1,2} 徐亚文² 乐晓霞¹ 简钰坤¹ 路伟¹ 张佳玮^{1**} 陈涛^{1**}

(¹中国科学院宁波材料科学与技术研究所 宁波 315201) (²上海大学材料科学与工程学院 上海 200444)

摘要 将苯硼酸基团引入水凝胶网络中,以聚乙烯醇(PVA)为胶水,在碱性条件下通过水凝胶表面与PVA形成动态硼酸酯键,实现了含有苯硼酸基团的水凝胶的模块化组装.通过显微红外表征,证明了在2块水凝胶界面形成了硼酸酯键,并且组装后的水凝胶黏合强度大于水凝胶本体.随后引入聚阳离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(METAC)以及*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)实现了双层水凝胶的离子与温度双重刺激响应,并且通过胶水黏合位置的选择,实现了二维与三维复杂形变.最后通过刺激响应的双重正向叠加制备了抓取力可调的软机械夹具.

关键词 动态硼酸酯键,模块化组装,水凝胶驱动器,离子强度响应,温度响应

智能水凝胶(*smart hydrogel*)是指在外界温度^[1-3]、离子浓度^[4,5]和pH^[6-8]等刺激下能发生体积、形状或颜色等变化的一类智能材料^[9-13].其中,智能变形水凝胶由于在外界刺激下可将各种外部能量转化为机械能从而使自身发生可逆形变,因而被认为是柔性驱动器^[14]、柔性传感器^[15]、软质机器人^[16]等的理想材料.经过多年的发展,智能变形水凝胶已经摆脱单一的刺激响应模式以及简单的溶胀收缩行为,发展出更为复杂的二维、三维复杂形变^[17-20].为了实现复杂形变,除了可以采取非均质的外部刺激外,另外一个被广为接受的方案是设计制备具有各向异性结构的水凝胶^[21-23].然而,传统的智能变形水凝胶通常在凝胶的制备过程中就被赋予各向异性,其形变程度和形变方向等通常无法再改变.如果水凝胶可以像积木一样随意拼装,从简单的构筑模块出发^[24-27],将可组装出各式各样的各向异性结构,从而实现复杂智能变形.谢涛课题组制备了含有金刚烷基团的线性聚合物^[28],并将其作为超分子胶水将2块含有环糊精的水凝胶黏合在一起. Endo等使用有机

层状双氢氧化物(*layered double hydroxides*, LDHs)为胶水^[29],通过静电相互作用将2块含有阴离子的水凝胶黏合在一起,该方法能实现水凝胶在各种溶剂和盐环境下的牢固黏结.

将智能水凝胶的刺激响应与预先制备的三维形状相结合从而实现4D材料的制备,将为传统的刺激响应水凝胶发展提供更加广阔的空间^[30,31].但是使用传统模具法制备三维形状会导致倒模过程中遇到极大的阻碍,而现今流行的3D打印技术对打印材料的要求较高并且其成本也较高,因此利用水凝胶的模块组装使水凝胶通过驱动变形自发地产生三维形状是一个简单有效的策略. Rogers等在预拉伸状态下对弹性体基体表面进行二维图案化^[32],当底层弹性体收缩时顶层的二维图案将产生三维形变.谢涛等通过环糊精-金刚烷的主客体凝胶^[33],通过局部水凝胶的收缩实现了三维形变.

为寻求一种简单可行的方法来实现水凝胶的模块化组装,并且实现水凝胶的三维复杂形变以及探究其在软质机器人等方面的潜在应用,本研

* 动态共价键高分子专辑; 2018-12-29收稿, 2019-01-18修稿, 2019-02-25网络出版; 国家自然科学基金(基金号 51873223, 21774138, 51773215)、中国科学院前沿科学重点研究项目(项目号 QYZDB-SSWSLH036)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

本文附有电子支持材料,与正文一并刊登在本刊网站<http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2019.18281

究将苯硼酸基团引入水凝胶并以聚乙烯醇(PVA)为胶水, 通过硼酸酯键将2块含有苯硼酸基团的水凝胶黏合在一起. 我们通过显微红外证实了2块水凝胶的接触面确实形成了硼酸酯键, 并且由于化学键的键能较大使水凝胶之间能够牢固黏合, 其黏合力超过了水凝胶本体的弹性模量. 通过动态硼酸酯键, 成功地分别将溶胀平衡的离子响应水凝胶(ionic strength-responsive hydrogel或PAAm-co-PMETAC-co-PAAPBA, IRH)与温度响应水凝胶(thermo-responsive hydrogel或PNIPAm-co-PAAPBA, TRH)黏合在一起, 得到了双重刺激响应的水凝胶, 如示意图1所示. 黏合的双层水凝胶能在低离子浓度的环境下(0.01 mol/L NaOH)通过IRH的溶胀实现第一次驱动, 升高溶液温度至45 °C通过TRH的收缩实现第二次驱动. 通过模块化组装策略, 实现了二维平面水凝胶与三维立体水凝胶的互相转化, 并且将该体系应用于软机械夹具的制备, 构筑了无外机械控制、抓取力可控的抓手. 总之, 本研究利用动态硼酸酯键, 实现了水凝胶的模块化组装, 为水凝胶三维复杂形变的设计以及软机械夹具的研究提供了切实可行的方案, 我们坚信本研究将为智能响应水凝胶的发展提供新的思路.

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酰胺(AAm, 98%)、聚乙烯醇(PVA)、浓

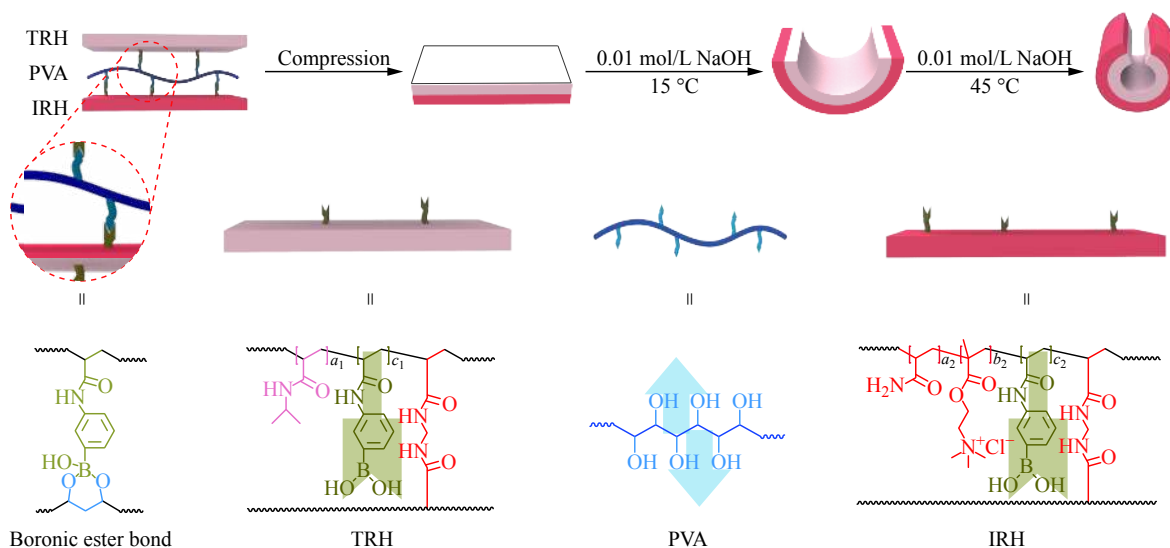
盐酸、氢氧化钠、氯化钠和山梨醇购于国药集团化学试剂有限公司, 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(METAC, 75%)、过硫酸铵(APS, AR)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS, 99%)、3-氨基苯硼酸(APBA, 97%)、丙烯酰氯(acryloyl chloride, 96%)、四甲基乙二胺(TEMED, 99%)、罗丹明B(98%)购自阿拉丁, *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm, 99%)购于Sigma-Aldrich.

1.2 表征方法

¹H-NMR所用型号为AVANCE III 400 MHz, 使用DMSO为溶剂溶解样品; 万能拉伸试验机所用型号为三思泰捷, 使用前用哑铃裁刀将凝胶样条裁成标准拉伸样条; 激光切割机所用型号为GY-460, 使用功率为80 W, 扫描电镜所用仪器为S4800场发射扫描电镜冷场型号为S4800, 使用前将凝胶在冷冻干燥机中充分冻干; 显微红外使用仪器型号为Cary660+620, 使用前将冻干后的凝胶切成1 mm薄片.

1.3 *N*-丙烯酰基-3-氨基苯硼酸的合成与表征

在100 mL圆底烧瓶中将3-氨基苯硼酸2.74 g (20 mmol)溶于40 mL 氢氧化钠溶液(2 mol/L), 在冰水浴下逐滴加入丙烯酰氯3.2 mL(40 mmol), 反应15 min后向反应液中逐滴加入盐酸溶液(2 mol/L)直至溶液pH值为1. 过滤反应混合物并用冷水反复冲洗滤渣. 将滤渣重新溶于80 mL的热水中(60 °C), 并过滤不溶物. 将滤液置于冰箱中过夜重结晶, 得到淡黄色针状结晶, 并在室温下于真空烘箱中



Scheme 1 Schematic illustration of the bilayer hydrogel actuator with ionic strength and thermal dual responsiveness

烘干待用,产率约为30%。*N*-丙烯酰基-3-氨基苯硼酸的¹H-NMR核磁结果如电子支持信息图S1所示,¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.01 (s, 1H), 8.06 (s, 2H), 7.93 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 6.49 (s, 1H), 6.31 (s, 1H), 5.79 (s, 1H).

1.4 离子响应型水凝胶的制备

在20 mL的样品瓶中,将丙烯酰胺(227 mg, 3.2 mmol)、*N*-丙烯酰基-3-氨基苯硼酸(61 mg, 0.32 mmol)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(62 mg, 0.32 mmol)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(10.7 mg, 0.067 mmol)、过硫酸铵(10.7 mg, 0.047 mmol)依次溶于3.5 mL去离子水中,并加入0.5 mL氢氧化钠溶液(2 mol/L)。然后加入27 μL四甲基乙二胺(TEMED),充分混合后将预聚液倒入模具中,室温下反应12 h。将聚合得到的水凝胶置于氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)中除去未反应的单体,将纯化后的水凝胶置于0.1%的罗丹明B溶液中染色2 min,并用激光切割机切出所需形状待用。

1.5 温度响应型水凝胶的制备

在20 mL的样品瓶中,将*N*-异丙基丙烯酰胺(600 mg, 5.3 mmol)、*N*-丙烯酰基-3-氨基苯硼酸(30.5 mg, 0.16 mmol)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(10.7 mg, 0.067 mmol)、过硫酸铵(10.7 mg, 0.047 mmol)依次溶于3.5 mL去离子水中,并加入0.5 mL氢氧化钠溶液(2 mol/L)混合均匀。然后加入27 μL四甲基乙二胺(TEMED),充分混合后将预聚液倒入预先制好的玻璃模具中,室温下反应12 h。将聚合得到的水凝胶置于氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)中除去未反应的单体,将纯化后的水凝胶置于0.1%的罗丹明B溶液中染色2 min,并用激光切割机切出所需形状待用。

1.6 水凝胶的模块化组装

以2块离子响应型水凝胶为例阐述如何实现水凝胶的模块化组装。首先将水凝胶裁成40 mm × 40 mm × 1 mm的规格,并将PVA溶液(10%)均匀涂覆到凝胶的表面,将另一块凝胶覆盖在其表面上,使用镊子轻轻按压并将20 g砝码压在凝胶表面保持12 h,即可实现两层凝胶的牢固粘接。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的模块化组装

苯硼酸基团能与多羟基物质(如PVA)在碱性

条件下形成硼酸酯键^[34,35],因此以PVA为胶水,可将2块含有AAPBA的凝胶黏合在一起(图1(a))。扫描电子显微镜照片表明水凝胶内部呈均匀的疏松多孔状结构,且在2块水凝胶的界面出现了一条致密的黏结带(图1(b))。为了证明致密的黏结带是由PVA与水凝胶表面通过硼酸酯键而形成,利用显微红外对该位置进行了观察,如图1(c)所示。为了对比,将PVA涂覆在一块凝胶表面,该表面的红外光谱为图1(c)中的紫色曲线,而未涂覆PVA的凝胶表面红外光谱为图1(c)中的黄色曲线,2块凝胶黏合后的界面红外光谱为图1(c)中的蓝色曲线。对比3条曲线,能明显观察到紫色与蓝色曲线在1347与2362 cm⁻¹处都出现了新的吸收峰,其中1347 cm⁻¹处为B—O的伸缩振动^[36],2362 cm⁻¹处为B—OH中的弱氢键作用^[37],红外光谱结果表明在2块水凝胶的界面形成了硼酸酯键。在该体系中,PVA可与水凝胶表面的苯硼酸基团形成硼酸酯键从而将2块水凝胶黏合;此外,PVA为长链聚合物,其分子链上含有多个羟基,因而每根分子链都可与水凝胶形成多个连接位点从而使界面更加稳定。为验证这个观点,我们设立了4组对照实验(图1(d)): (1)PVA为胶水黏合含AAPBA的凝胶; (2)山梨醇为胶水黏合含AAPBA的凝胶; (3)水为胶水黏合含AAPBA的凝胶; (4)PVA为胶水黏合不含AAPBA的凝胶。对比第1组与第2组实验,每个山梨醇分子仅含有6个羟基,因而无法像PVA一样将2块水凝胶牢固黏合;对比第1组与第3组实验,以水为胶水导致2块凝胶之间无法形成硼酸酯键的连接;对比第1组与第4组实验,尽管使用了PVA胶水,但是凝胶内部没有苯硼酸基团,因此也无法形成硼酸酯键的连接。结果表明只有第一组的双层凝胶能在弯曲与提拉的过程中保持结构的完整,很好地验证了我们的假设。为了进一步表征硼酸酯键的黏合强度,对2块黏合的凝胶进行拉伸,如图1(e)所示。结果表明在整个拉伸过程中2块凝胶能够保持黏合状态,并且在拉伸的最后阶段,尽管凝胶本体被拉断但是2块凝胶黏合的位置依然保持完整,表明可通过硼酸酯键将2块凝胶进行有效黏合。

2.2 基于模块化组装的双层凝胶离子和温度双重响应性能研究

利用硼酸酯键,将PVA作为胶水能有效地将

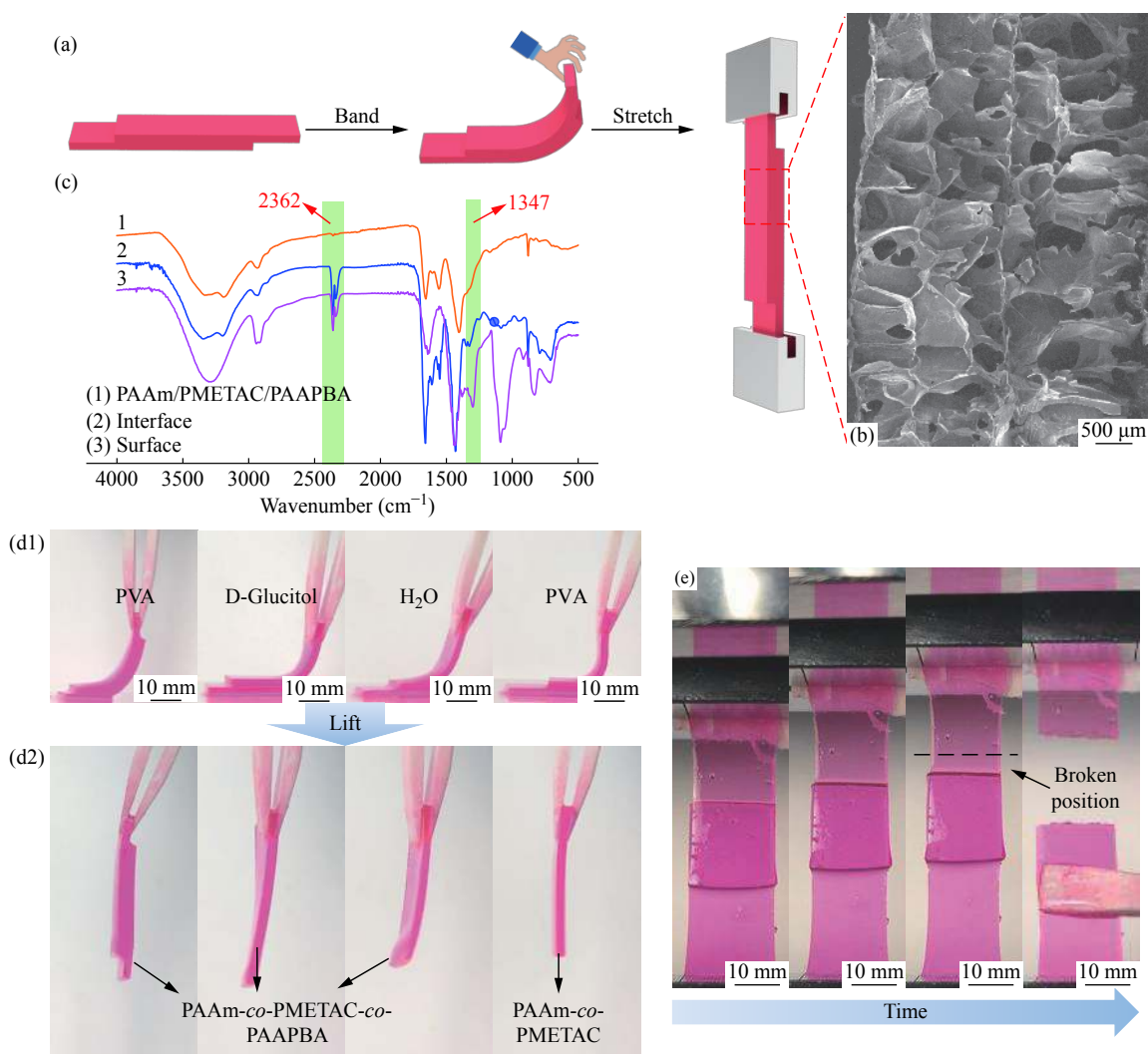


Fig. 1 (a) Illustration showing the bending and stretching behavior of the bilayer hydrogel; (b) Cross section SEM image of the PAAm-co-PMETAC-co-PAAPBA bilayer hydrogel; (c) FTIR spectra of the bilayer hydrogel; (d1, d2) Digital photographs showing the binding behavior of different kinds of bilayer hydrogels; (e) Digital photographs showing the stretching behavior of PAAm-co-PMETAC-co-PAAPBA bilayer hydrogel

含有苯硼酸基团的水凝胶黏合在一起。我们制备了2种含有苯硼酸基团的智能响应水凝胶，含有聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PMETAC)的离子响应型水凝胶(IRH)以及含有聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)的温度响应水凝胶(TRH)。PMETAC作为一种聚阳离子聚合物，具有非常好的离子响应能力，将其引入水凝胶体系中便能使水凝胶具有离子响应性。NIPAm是一种典型的温敏性单体，因而含有PNIPAm的水凝胶具有温度响应的能力。

IRH与TRH凝胶在不同溶液中的溶胀程度不同(电子支持信息图S2和图S3)，将黏合得到的双层水凝胶置于0.01 mol/L的氢氧化钠溶液中，IRH

水凝胶显著溶胀从而使双层凝胶向TRH层发生弯曲，进一步将溶液的温度从15 °C提高到45 °C，内层的TRH凝胶失水收缩使双层凝胶的弯曲程度增大(图2(a))。由于凝胶的尺寸在一定程度上将影响凝胶的变形能力，这里我们在保持双层凝胶的长宽尺寸不变的情况下，调控了IRH与TRH凝胶的厚度并以 d_1 、 d_2 作为标记，例如IRH层厚度为0.5 mm，TRH层厚度为1 mm时，定义 $d_1:d_2 = 0.5:1$ 。双层凝胶的离子响应驱动与回复能力如图2(b)所示。通过对比发现，在该双层凝胶体系中，IRH是驱动的主动层，IRH层的溶胀对凝胶的弯曲性能起到了促进作用，IRH层越薄整体的弯曲性能越好；相反TRH层对凝胶的弯曲性能起到了

抑制作用, TRH层越厚凝胶的弯曲性能越差. 当2层厚度均为0.5 mm时凝胶能达到最大的弯曲, 并且能在0.1 mol/L NaCl/0.01 mol/L NaOH的溶液中回复到与初始状态相同的状态. 考虑到厚度过薄导致凝胶更脆弱, 并且过大的弯曲角度并不符合我们的初衷, 这接下来的实验中选择了厚度比 $d_1:d_2 = 0.5:1$ 的比例. 在这个比例下凝胶同样具有很好的驱动能力, 并且在高离子浓度(0.1 mol/L NaCl/0.01 mol/L NaOH)与低离子浓度(0.01 mol/L NaOH)的环境切换中可进行循环可逆变形(图2(c)). 在温度响应测试中, 我们在45 °C的0.1 mol/L NaCl/0.01 mol/L NaOH环境条件下测试了各个厚度比的凝胶的驱动性能, 其结果与离子响应的驱动行为类似, 不同的是此时驱动的主动层从IRH变为TRH(图2(d)). 最后将该双层凝胶的离

子与温度响应相结合, 首先将凝胶从0.1 mol/L NaCl/0.01 mol/L NaOH的溶液转移到0.01 mol/L NaOH的溶液, 此时凝胶发生第一次驱动, 驱动完成后再将溶液温度提升到45 °C实现了第二次驱动, 如图2(e)所示.

2.3 基于模块化组装实现水凝胶由一维、二维到三维形变的研究

结构设计往往能引起材料功能的巨大转变, 而模块化组装的优势就在于给予了非常大的设计的空间. 如图3(a)所示, 通过PVA胶水的选择性涂覆, 只在条形的水凝胶两侧涂覆PVA, 使双层凝胶只在两侧形成硼酸酯键实现黏合. 由于IRH水凝胶和TRH水凝胶在不同离子浓度的溶液中的溶胀度不同(电子支持信息图S2和S3), 当黏合后的凝胶置于低离子浓度(< 0.1 mol/L)中时, IRH的溶胀

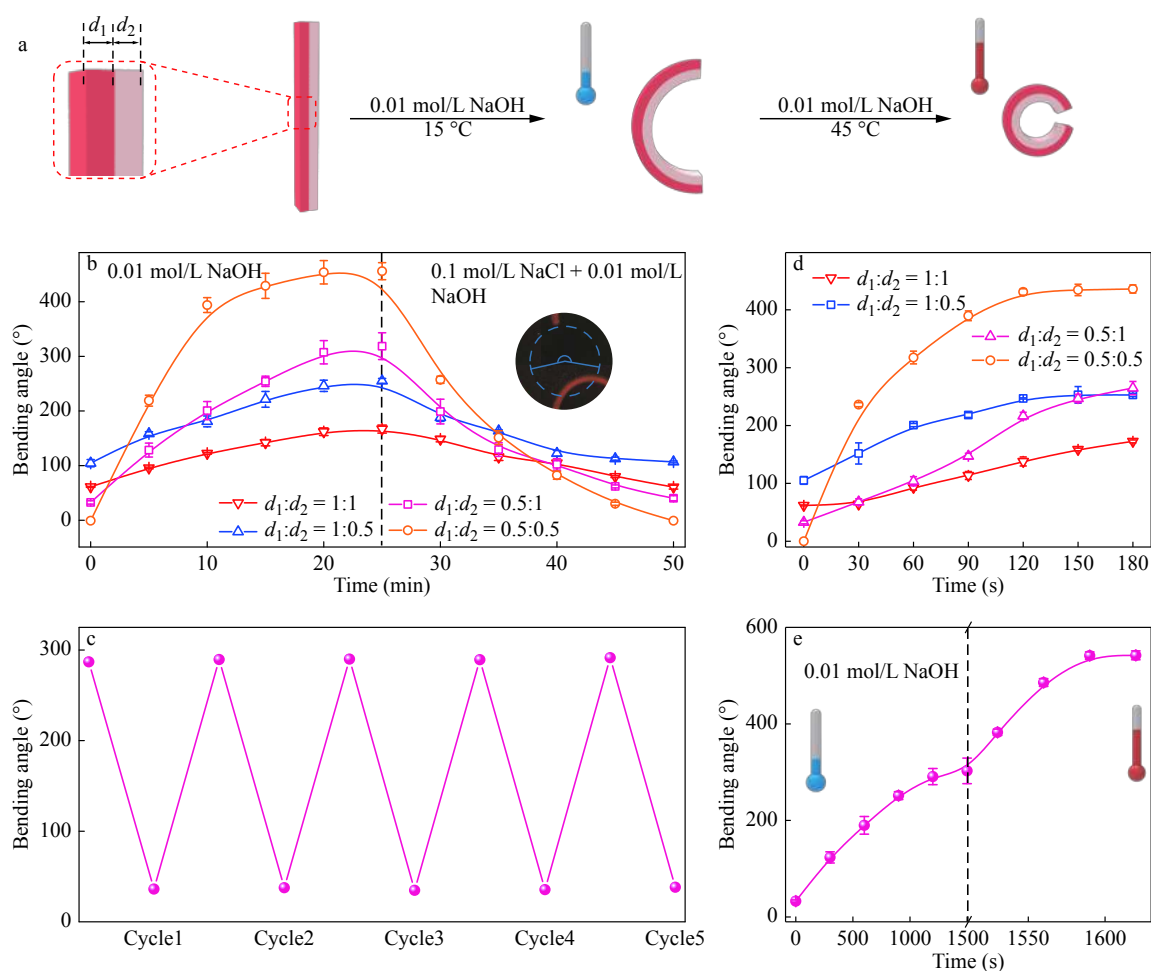


Fig. 2 (a) Illustration showing the ionic strength and thermal actuating process of the bilayer hydrogel; (b) Ion actuating and recovering processes of bilayer hydrogels with different thickness ratios; (c) Reversibility study of the bilayer hydrogel with a thickness ratio of 0.5:1 when treated alternatively by NaOH (0.01 mol/L) and NaCl (0.1 mol/L) + NaOH (0.01 mol/L) solutions; (d) Thermal actuation of the bilayer hydrogel with different thickness ratios; (e) Ion and thermal actuation of the bilayer hydrogel with a thickness ratio of 0.5:1

程度明显超过TRH的，这使得原本长度一样的IRH与TRH凝胶溶胀之后出现较大的长度差，但是由于2块凝胶末端被黏合而中间未黏合，因而不能像普通双层凝胶一样发生弯曲，只能通过IRH凝胶向垂直于条形的方向拱起，从而得到三维形状。当凝胶处于高离子浓度($> 0.1 \text{ mol/L}$)时，IRH凝胶收缩得比TRH凝胶更快，使得此时TRH凝胶向垂直于条形的方向拱起。我们探讨了IRH与TRH凝胶条的厚度对该变形过程的影响，

为了增加该过程的可比性，将凝胶的宽度与拱起的高度分别定义为 W 与 H ，并定义凝胶的变形能力为 H/W 。如图3(b)所示，该双层凝胶在厚度比 $d_1:d_2 = 0.5:1$ 时具有最好的变形能力，因此选取了该比例进行后续研究。如前文所述，凝胶的溶胀与收缩过程均能产生形变效果，选取了不同的溶液环境来探究溶液离子浓度对形变能力的影响，如图3(c)所示。结果表明在同样含有 0.01 mol/L NaOH的条件下，NaCl浓度从 $0 \sim 1 \text{ mol/L}$ 的变化

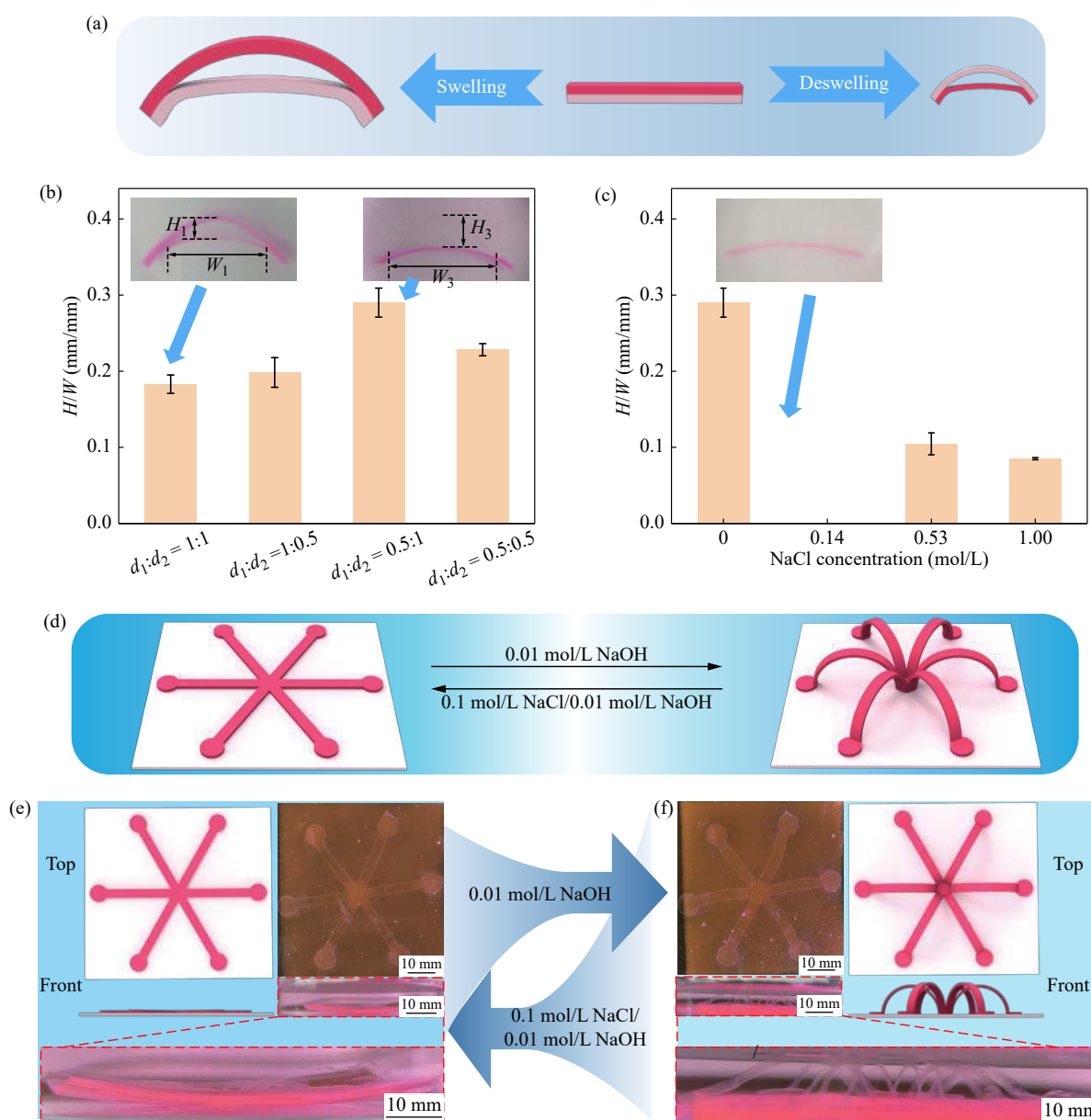


Fig. 3 (a) Illustration showing the forming process of an “arch bridge” shaped hydrogel by swelling and deswelling; Deformability measurement of “arch bridge” shaped hydrogels (b) with different thickness ratios in 0.01 mol/L NaOH and (c) with a thickness ratio of 0.5:1 but different NaCl concentrations; (d) Illustration showing the shape transformation from 2D architecture to 3D architecture and (e, f) the corresponding images.

过程中该双层凝胶在低离子浓度(0.01 mol/L NaOH)的溶胀过程中展示出最好的形变能力,因此在后续实验中我们选取0.01 mol/L NaOH溶液为实验环境。

结构的可设计不仅仅局限于一维的条状凝胶,借鉴于章鱼的运动,我们设计了更为复杂的三维形变.将IRH凝胶染色后用激光切割机裁成如图3(d)所示的六爪形状,并在该形状末端(“章鱼脚”)与中心(“章鱼头”)的7个圆形区域涂覆PVA胶水后,放置于合适尺寸的正方形TRH凝胶表面实现黏合.将黏合后的凝胶置于0.01 mol/L NaOH中,随着连接末端与中心的条形凝胶的溶胀并向垂直于凝胶平面的方向拱起,“章鱼”状的IRH凝

胶能在TRH凝胶平台上立起来,形成三维复杂形变,并且可在0.1 mol/L NaCl/0.01 mol/L NaOH的溶液中回复到初始的平面状态(图3(e), 3(f)).

2.4 基于模块化组装实现智能可控抓手的研究

模块化组装不仅能实现一维、二维到三维的复杂形变,并且可通过不同的组装方式实现复杂形变.图4(a)展示了3种简单的黏合方式,将条状的IRH与TRH凝胶完全的黏合,在0.01 mol/L NaOH溶液中变形成为“C”的形状;将短的条状IRH凝胶黏合在长的条状TRH凝胶上,在0.01 mol/L NaOH溶液中变形成为“Λ”的形状;将2条短的TRH凝胶分别黏合在长的条状IRH凝胶的左右两侧,在0.01 mol/L NaOH溶液中变形形成

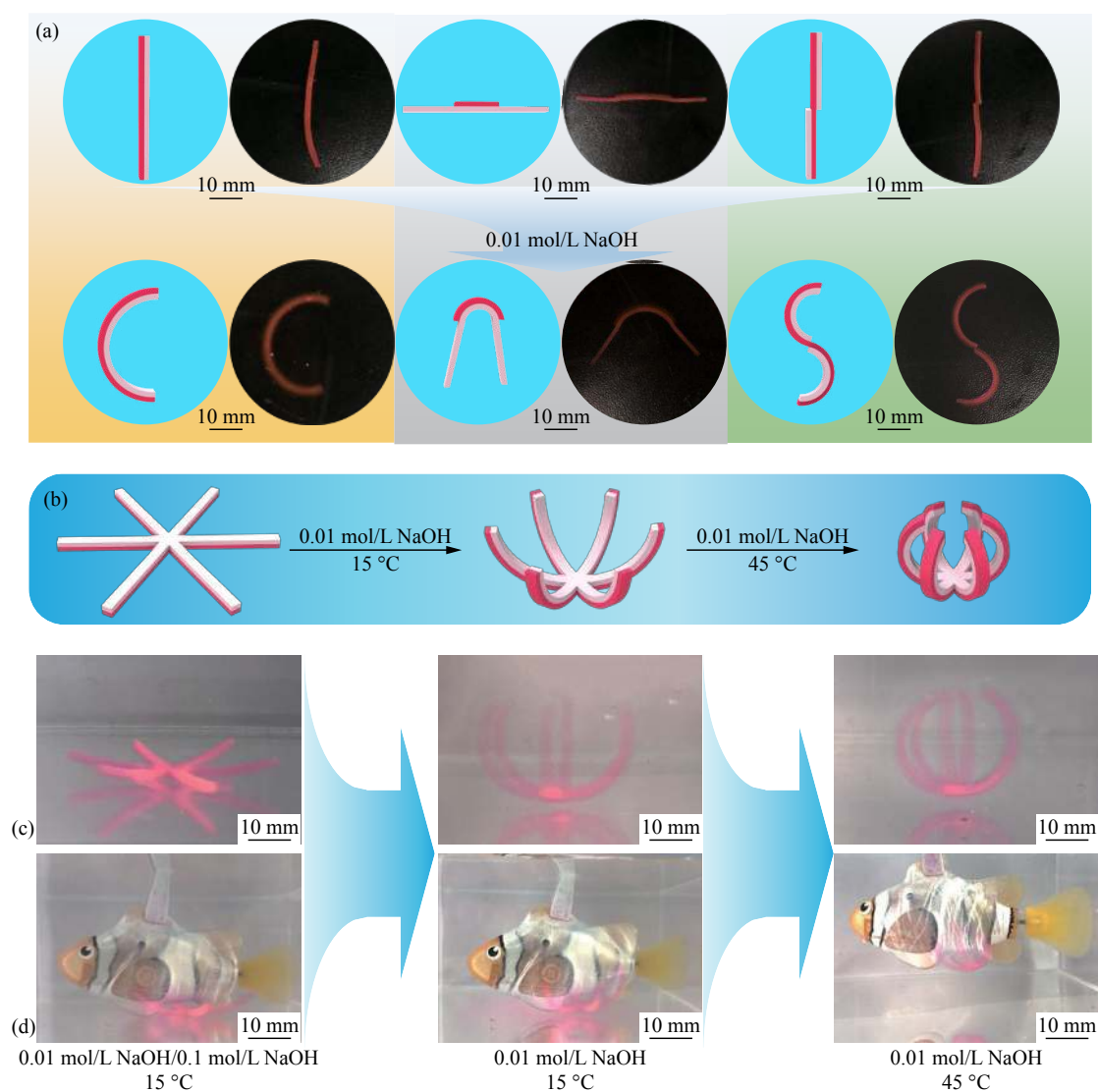


Fig. 4 (a) Various deformations derived from the varied binding position; (b) Illustration showing the ion and thermally actuating process of a grip-shaped hydrogel and the corresponding photographs of (c) an unloaded hydrogel and (d) the hydrogel grabbing a small fish

为“S”的形状.

结合前文所述, 使用模块化组装的方法, 将2种刺激响应型的凝胶结合, 可实现在同一驱动方向上的多次分步驱动. 为更好展示这个过程, 本研究将IRH与TRH凝胶黏合后, 用激光切割机裁成六爪形状的抓手, 如图4(b)所示. 在0.1 mol/L NaCl/0.01 mol/L NaOH溶液中抓手凝胶呈现完全展开的状态, 将其转移到0.01 mol/L NaOH溶液中, 伴随着凝胶的驱动, 抓手慢慢地合拢, 最后将温度提升到45 °C后抓手将进一步地收缩合拢(图4(c)). 具有多次合拢功能的抓手能在抓取物件时通过二次收紧来弥补第一次抓取力的不足. 如图4(d)所示, 在0.01 mol/L NaOH溶液中, 抓手慢慢收紧并抓住水中的小鱼, 此时由于抓手的抓取力不足使得小鱼可以轻易地摆脱抓手, 但是随着水温提升至45 °C, 抓手的抓取力慢慢提升并能牢牢抓住小鱼从而跟随小鱼移动.

3 结论

在本研究中, 我们利用动态硼酸酯键, 成功实现了含有苯硼酸基团的水凝胶的模块化组装. 并且通过分别引入离子与温度响应的单体, 实现了水凝胶的双重刺激响应. 本研究进一步通过改变组装位置实现了一维、二维到三维的复杂智能形变, 并且这样设计几乎不受材料本身性能的影响, 只要有合理的组装方案, 水凝胶即可实现特定的功能. 本研究不仅实现了2种刺激响应驱动的正向叠加, 也为软机械夹具的设计提供了思路. 此外, 尽管本研究仅使用了2种刺激响应的单体, 但是这种基于动态硼酸酯键的模块化组装方法还能与更多的刺激响应体系如光、磁等响应结合, 从而极大地拓展智能变形水凝胶体系的形变方式和应用前景.

REFERENCES

- 1 Yao C, Liu Z, Yang C, Wang W, Ju X J, Xie R, Chu L Y. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2980 – 2991
- 2 Yao C, Liu Z, Yang C, Wang W, Ju X J, Xie R, Chu L Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 21721 – 21730
- 3 Zeng Jinfeng(曾金凤), Yang Wendi(杨雯迪), Shi Dongjian(施冬健), Li Xiaojie(李小杰), Chen Mingqing(陈明清). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (10): 1297 – 1306
- 4 Xiao S W, Zhang M Z, He X M, Huang L, Zhang Y X, Ren B P, Zhong M Q, Chang Y, Yang J T, Zheng J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 21642 – 21653
- 5 Xiao S W, Yang Y, Zhong M Q, Chen H, Zhang Y X, Yang J T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 20843 – 20851
- 6 Gong X L, Xiao Y Y, Pan M, Kang Y, Li B J, Zhang S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 27432 – 27437
- 7 Ma C X, Le X X, Tang X L, He J, Xiao P, Zheng J, Xiao H, Lu W, Zhang J W, Huang Y J, Chen T. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 8670 – 8676
- 8 Zhang Ying(张滢), Liu Liang(刘梁), Wang Tinghong(王庭宏), Tian Huayu(田华雨), Chen Xuesi(陈学思). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2017, (7): 1150 – 1158
- 9 Yan X Z, Wang F, Zheng B, Huang F H. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6042 – 6065
- 10 Ionov L. *Mater Today*, 2014, 17: 494 – 503
- 11 Zheng J, Xiao P, Le X X, Lu W, Théato P, Ma C X, Du B Y, Zhang J W, Huang Y J, Chen T. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 1320 – 1327
- 12 Ma C X, Lu W, Yang X X, He J, Le X X, Wang L, Zhang J W, Serpe M J, Huang Y J, Chen T. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1704568 – 1704575
- 13 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
- 14 Yuk H, Lin S, Ma C, Takaffoli M, Fang N X, Zhao X. *Nat Commun*, 2017, 8: 14230 – 14242
- 15 Lee Y, Cha S H, Kim Y W, Choi D, Sun J Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 1804 – 1812
- 16 Han D, Farino C, Yang C, Scott T, Browe D, Choi W, Freeman J W, Lee H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 17512 – 17518
- 17 Oh M S, Song Y S, Kim C, Kim J, You J B, Kim T S, Lee C S, Im S G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 8782 – 8788
- 18 Liu Y, Zhang K H, Ma J H, Vancso G J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 901 – 908
- 19 Ionov L. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 4555 – 4570
- 20 Kim S J, Kim M S, Kim S I, Spinks G M, Kim B C, Wallace G G. *Chem Mater*, 2006, 18: 5805 – 5809
- 21 Lou R C, Wu J, Dinh N D, Chen C H. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 7272 – 7279

- 22 Asoh T, Matsusaki M, Kaneko T, Akashi M. *Adv Mater*, 2008, 20: 2080 – 2083
- 23 Kim Y S, Liu M J, Ishida Y, Ebina Y, Osada M, Sasaki T, Hikima T, Takata M, Aida T. *Nat Commun*, 2015, 14: 1002 – 1007
- 24 Liu M J, Ishida Y, Ebina Y, Sasaki T, Takara M, Aida T. *Nat Mater*, 2015, 517: 68 – 72
- 25 Cheng M J, Zhu G Q, Li L, Zhang S, Zhang D Q, Kuehne A J C, Shi F. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 14106 – 14110
- 26 Ju G N, Guo F L, Zhang Q, Kuehne A J C, Cui S X, Cheng M J, Shi F. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702444 – 1702450
- 27 Ju G N, Cheng M J, Guo F L, Zhang Q, Shi F. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 130: 9101 – 9105
- 28 Zhao Q, Yang X X, Ma C X, Chen D, Bai H, Li T F, Yang W, Xie T. *Mater Horiz*, 2016, 3: 422 – 428
- 29 Tamesue S, Yasuda K, Endo T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 29925 – 29932
- 30 Gladman A S, Matsumoto E A, Nuzzo R G, Mahadevan L, Lewis J A. *Nat Mater*, 2016, 15: 413 – 418
- 31 Ge Q, Qi H J, Dunn M L. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 131901 – 13906
- 32 Wang X J, Guo X G, Ye J L, Zheng N, Kogli P, Choi D, Zhang Y, Xie Z Q, Zhang Q H, Luan H W, Nan K, Kim B H, Xu Y M, Shan X W, Bai W.B, Sun R J, Wang Z Z, Jang H, Zhang F, Ma Y J, Xu Z, Feng X, Xie T, Huang Y H, Zhang Y H, Rogers J A. *Adv Mater*, 2018, 31(2): 1805615 – 1805624
- 33 Ma C X, Li T F, Zhao Q, Yang X X, Wu J J, Luo Y W, Xie T. *Adv Mater*, 2014, 26: 5665 – 5669
- 34 Cromwell O R, Chung J, Guan Z B. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6492 – 6495
- 35 Hong S H, Kim S, Park J P, Shin M, Kim K, Ryu J H, Lee H. *Biomacromolecules*, 2018, 19: 2053 – 2061
- 36 Brewer S H, Allen A M, Lappi S E, Chasse T L, Briggman K A, Gorman C B, Franzen S. *Langmuir*, 2004, 20: 5512 – 5520
- 37 Chen Y, Tang Z, Zhang X, Liu Y, Wu S, Guo B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 24224 – 24231

Smart Hydrogel Actuators Assembled *via* Dynamic Boronic Ester Bonds

Bao-yi Wu^{1,2}, Ya-wen Xu², Xiao-xia Le¹, Yu-kun Jian¹, Wei Lu¹, Jia-wei Zhang^{1*}, Tao Chen^{1*}

(¹Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

(²College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract The reversible mechanical deformations of smart hydrogel actuators, such as swelling/shrinking and bending, under various external stimuli have earned them mounting attention in the application arenas of biomimetic actuators, soft robots, *etc.* Hydrogel actuators were initially designed with isotropic structures for a simple swelling/shrinking triggered by external stimuli, while the research progress afterwards focuses more on the design of anisotropic structures that aims at complex shape deformation. However, the determined structure of traditional anisotropic hydrogel actuators typically led to fixed shape deformation direction and degree, which limited them from meeting the actual needs. To this end, we got inspired by the assembly of building blocks and integrated boronic acid groups into the hydrogel bulks. Poly(vinyl alcohol) (PVA) promoted the binding process of newly introduced groups by forming PBA-diol ester bonds with them under alkaline conditions, which was further confirmed by microscopic infrared spectroscopy. The dynamic covalent bonds between two hydrogel sheets were so strong that they were adhered firmly with each other without breaking during the tensile test. Then, two kinds of cationic monomers, methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride (METAC) and *N*-isopropyl acrylamide (NIPAM), were introduced into the hydrogel system, respectively, to afford two types of stimuli-responsive hydrogels, and the smart hydrogel actuators that dually responded to temperature and ionic strength were successfully fabricated by the sheet combination *via* PBA-diol ester bonds. Both 2D and 3D architectures could be achieved at elaborate selection of bonding positions. For instance, bonding of a 2D octopus-shaped hydrogel to another planar hydrogel could transform the 2D structure into a 3D type along with the swelling of octopus-shaped hydrogel. Finally, integration of METAC and NIPAM into one system could afford a soft gripper with tunable grasping force and dual responsiveness to ion strength and temperature. Our research has provided a new perspective for the design and fabrication of novel hydrogel actuators with complex deformations.

Keywords Dynamic boronic ester bonds, Building block assembly, Hydrogel actuator, Ionic strength-responsiveness, Thermo-responsiveness

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

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