

http://pmse.scu.edu.cn

具有微相分离结构水凝胶的增强增韧策略及制备方法的研究现状

赵雪琦¹, 刘 潇², 周战荣¹, 高 旻¹, 沈晓芳¹, 胡 建²

(1. 中国人民解放军火箭军工程大学 基础部物理室, 陕西 西安 710025;

2. 西安交通大学 机械强度与振动国家重点实验室 航空航天学院, 陕西 西安 710049)

摘要:现代化的生产生活实践推动着水凝胶材料向高强韧力学性能方向不断发展。最近5年,通过向水凝胶中引入微相分离结构成为了十分新颖的增强增韧设计策略和高强韧水凝胶的制备亮点。文中主要综述了高强韧水凝胶的4类设计策略,即均匀网络理论、牺牲键理论、集中交联点理论、“硬-软”相结构理论及典型的水凝胶种类,并归纳出4种引发微相分离结构的制备方法,即外力取向诱发、溶剂置换诱发、温度诱发和离子扩散诱发。在此基础上,总结出具有微相分离结构高强韧水凝胶的增韧机理,并给出需要研究解决的关键科学问题及发展方向。

关键词:水凝胶; 高强韧; 微相分离

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)12-000

传统水凝胶的力学性能普遍不是十分理想,断裂应力通常小于1 MPa、应变低于100%、断裂韧性仅为10 J/m²左右^[1],远远低于一些天然材料^[2],比如天然橡胶的断裂应力为18 MPa、应变量为500%、断裂韧性为1000 J/m²;软骨组织的断裂应力为0.8~25 MPa、断裂韧性为1×10⁴ J/m²^[3]。随着水凝胶在生物体组织替代物^[4]、柔性电子^[5]、结构材料^[6]等领域的不断发展,高强韧水凝胶材料成为亟待研究的柔性材料^[7]。然而,强度和韧性往往是不可同时兼备的、相互排斥的,即增加水凝胶的强度通常会牺牲其韧性。所以,制备具有综合力学性能的高强韧水凝胶材料仍然是一种挑战,设计出新型高强韧水凝胶仍是开拓创新应用领域、推动潜在应用迈向产业化的关键。

一般情况下,高强韧水凝胶的拉伸强度应大于0.1 MPa、断裂能应大于100 J/m²^[6]。近年来,高强韧水凝胶的相关研究受到极大关注,各类新型高强韧水凝胶更是不断出现。本文归纳了4种增强增韧设计策略,包括均匀网络理论、牺牲键理论、集中交联

点理论、“硬-软相”结构理论以及各种理论对应的典型水凝胶类型;针对基于“硬-软相”结构理论设计高强韧水凝胶,归纳出利用外力取向诱发、溶剂置换诱发、温度诱发、离子扩散诱发等引发微相分离结构的制备方法。最后,总结出具有微相分离结构高强韧水凝胶的增强增韧机理,并给出了需要研究解决的关键科学问题及发展方向。

1 高强韧水凝胶的设计策略及典型水凝胶种类

1.1 均匀网络理论

在传统水凝胶随机的聚合过程中,交联网络会出现一些结构缺陷,比如高分子链成环、链缠绕及链孤悬等^[8],这些缺陷导致了凝胶在分子链长度、柔韧性、交联密度等微观结构的不均匀性。当承受外加作用力时,应力会沿着非均匀网络进行传递,并会快速集中于网络结构的缺陷处、较弱的交联点处或较短的高分子链处,最终使得裂纹迅速扩展。即使在较低外力作用下,水凝胶仍会发生断裂。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0281

收稿日期: 2022-01-02

基金项目: 火箭军工程大学科研基金(2021QN-B024); 陕西省自然科学基金面上项目(2022JM-341)

通讯联系人: 胡建, 主要从事高分子软材料的合成、结构设计及多功能性能的研究, E-mail: hujian@mail.xjtu.edu.cn

均匀网络理论,一方面可以通过设计高度规整的网络结构,使预聚体溶液的高分子链不会出现缺陷结构^[9]。例如,改性的四臂聚乙二醇(Tetra-PEG)水凝胶体系通过具有互补性、对称的四臂端基“交叉耦合”生成酰胺键偶联形成,降低交联时反应的自由度,从而得到均匀的水凝胶网络,如图1(a)。Shibayama 团队^[8]报道 Tetra-PEG 水凝胶的抗压强度能达到 2.5 MPa、压缩模量达到 40 kPa,力学性能甚至可与人类软骨相提并论。另一方面可以通过设计滑动交联点来重新分配凝胶网络的内部微观结构,将网络不均匀性导致的缺陷问题最小化。例如,拓扑水凝胶是由聚轮烷(Polyrotaxane, PR)上环与环之间通“8 字形”交联形成拓扑连锁。PR^[10]是一种链状的超分子,其中许多环被穿在一条主链上,并被主链末端的较大基团束缚,如图1(b)。因此,8 字形交联节点不固定在主链上,而是可以在聚合物网络中自由移动。受力过程中可以平衡张力,产生滑轮效应,这种水凝胶称为“滑环(Slide-ring, SR)”水凝胶^[11]。

运用均匀网络理论设计材料提高了网络结构的均匀性,减少了材料在成型过程中存在的固有缺陷,延迟裂纹萌生的速率。但对于已经有裂纹的样品,该策略对裂纹扩展的减缓作用将十分有限。同时,其制备方法都需要先合成为复杂预聚体,且可用的单体和聚合物的范围受到限制,导致生产效率大大降低、生产成本大幅度提高。

1.2 牺牲键理论

“牺牲键”理论是由龚剑萍团队基于双网络(Double-network, DN)水凝胶探究韧性问题时提出的,通过引入牺牲键增强增韧水凝胶的方法是利用非均匀性来产生能量耗散。当水凝胶承担载荷时,“弱键”作为牺牲键,会立即断裂并消耗大量能量,而“强键”用来保护“弱键”网络断裂后水凝胶的完整性^[12]。“牺牲键”理论的能量耗散的机制包括:高分子链的断裂、可逆的交联点断裂、多相结构的拉伸和断裂等,其不但适用于常规的 DN 水凝胶,聚两性电解质水凝胶^[13]、微凝胶增强的双网络水凝胶^[14]和物理可逆交联水凝胶^[15]等结构体系也同样适用。因此,“牺牲键”理论成被广泛应用于高分子网络结构设计,并成为设计高强韧水凝胶和弹性体的一般理论。

以共价键为牺牲键,例如 2003 年,龚剑萍团队设计并制备出的聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)(Ploy(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), PAMPS)/聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAAm)双网

络水凝胶^[16]。PAMPS/PAAm DN 水凝胶中的第 1 层网络为完全溶胀的 PAMPS 凝胶网络,是处于紧绷状态的高分子链,无法发生进一步拉伸。一旦遇到变形就会立即断裂,先断裂的键就是变形过程中的牺牲键(弱键),使水凝胶表现出硬、脆的力学性能。第 2 层网络为链长较长且相互缠绕的 PAAm 网络,处于松弛状态的高分子链,变形时需要先将高分子链伸展。待高分子链被拉直后,继续变形才会导致共价键的断裂,后断裂的键是保持凝胶完整性的“强键”,使水凝胶表现出软、柔的力学性能。如图 1(c)所示, DN 水凝胶力学强度增加是因为第 1 层刚性 PAMPS 网络在拉伸过程中由于受力作用会断裂成团簇,耗散能量;团簇是第 2 层 PAAm 松散网络中的新交联点;空隙处 PAAm 网络处于松散状态、团簇中 PAMPS 网络处于紧绷状态,使得应力在局部区域有效松弛。

以非共价键为牺牲键,通过弱相互作用形成团簇可以达到一个共价键的强度,可以作为具有强相互作用的“强键”。比如,相反带电或部分带电区域之间的可逆的静电相互作用^[17],疏水分子或官能团聚集在水介质中形成疏水微区域的亲疏水相互作用,涉及 2 种或 2 种以上的化学物质通过非共价键互补结合并组装疏水区域的主客体相互作用^[18],其中,强相互作用被看作是永久交联的“强键”。此外,由于“弱键”动态重排特性,往往会赋予材料自愈性能,如氢键^[19]。钙离子 Ca^{2+} 与羧酸 $-\text{COOH}$ 之间金属配位相互作用形成物理交联点,水凝胶具有有效的能量耗散,表现出高强度、高韧性、快速自愈能力、抗疲劳能力和自愈合能力,如图 1(d)^[20]。

1.3 集中交联点理论

集中交联点理论是随着对纳米复合(Nanocomposite, NC)水凝胶增强增韧的作用机理深入研究而总结归纳出来的。NC 水凝胶是将尺寸为 1~100 nm 之间的无机材料^[21]、金属/金属氧化物材料^[22]、高分子材料^[23]等一系列纳米材料与水凝胶网络进行物理混合或共价键偶联制备得到,高分子链以纳米材料为中介连接点。连接方式包括:(1)以对纳米材料进行表面改性的方式与高分子链形成共价键交联;(2)以物理缠绕的方式形成物理交联点。NC 复合水凝胶是将纳米材料共聚或原位生成于水凝胶高分子网络内,此时一定要保证纳米材料作为网络交联点的均匀性。

以经典的纳米黏土(Clay nanosheets, CNS)复合水凝胶^[24]为例,解释集中交联点能够增强增韧的作

用机理。Haraguchi 等^[25]将纳米黏土作为交联剂,且不再添加任何化学交联剂,便可聚合得到聚 n-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAAm)/CNS 复合水凝胶。这是因为,带有硫酸根的引发剂可以通过静电和氢键相互作用吸附到 CNS 上,以纳米材料为聚合反应起始点发生原位聚合反应。而且,纳米黏土中的 SiO 或者 SiOH 与 PAAm 的酰胺基之间存在配位键或氢键等相互作用,使得 CNS 在水凝胶溶液中的片层均匀稳定分散、间距相等,如 Fig.1(e)所示。同时,等间距的纳米片层控制了聚合物链链长,大大提高了链段长度的均匀性,使得三维网络的均匀性明显优于传统

化学交联水凝胶。结果表明,PNIPAAm/CNS 复合水凝胶的拉伸断裂应力可以达到 300 kPa 和断裂拉伸应变超过 1500%。当材料发生裂纹扩展时,纳米材料抵抗并分散了较高的载荷。这既避免了应力集中,又起到了传递能量的桥梁作用,大大提高材料的断裂韧性。

1.4 “硬-软”相结构理论

“硬-软”相结构增强增韧理论是 2020 年由龚剑萍基于聚两性电解质凝胶 (Polyampholytes, PA) 水凝胶提出的“硬相增强、硬软两相协同增韧”^[26]。高强韧水凝胶中“硬-软”相结构是由密集和稀疏的

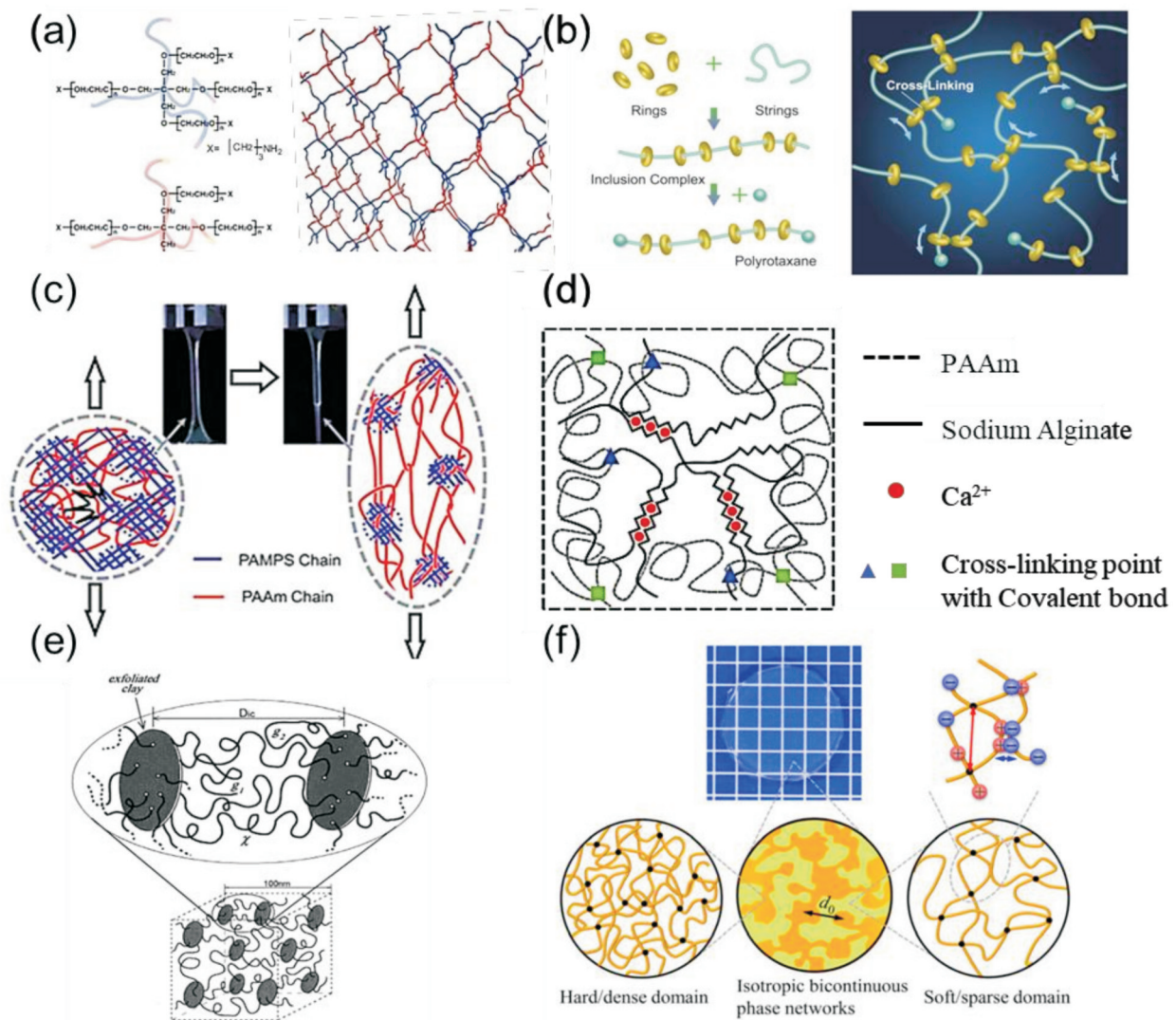


Fig.1 (a) Schematic diagram of molecular formula and unit structure of tetra-PEG-NH₂ and tetra-PEG-NHSPEG, and structure diagram of the cross-linking network;(b) schematic diagram of preparation of PR and side-ring hydrogel^[8-10]; (c) fracture mechanism during stretching of PAMPS/PAAm DN hydrogel with covalent cross-linking as sacrificial bond^[12, 16]; (d) schematic diagram of PAAm-Ca-alginate DN hydrogel with non-covalent cross-linking as sacrificial bond^[6, 32]; (e) schematic diagram of the network structure of PNIPAAm/CNS composite hydrogel using CNS nanoparticles as cross-linking points^[25]; (f) schematic diagram of a PA hydrogel with a "hard-soft" phase separation structure in the preparation state precursor and water equilibrium state^[26]

2个聚合物区域组成,每个区域形成亚微米尺度的连续相,这些微相可以分别扮演具有不同物理性质和功能的不同角色。这个现象使用原子力显微镜和激光散射共聚焦显微镜研究观测^[27]。目前,很多研究利用强物理键在聚合物网络中有效地充当永久交联,包括结晶区域^[28]、玻璃化相变成核^[29]、自组装螺旋结合^[30]等,这些强物理交联的聚合物域作为硬相。

PA水凝胶由带相反电荷的单体引发聚合形成沿着聚合物链随机分散的带相反电荷的重复基团通过链间和链内络合形成的聚合物^[31]。如图1(f)所示,这种随机性使得离子对的强度分布很广,将几百个以上的离子对相互作用团簇,即高浓度的电荷平衡点视为“硬相”,十几个离子对形成的相互作用团簇视为“软相”。

具有“硬-软”两相结构的高强韧水凝胶宏观上表现为各向同性的双连续相,微观表现出微相分离结构。当带有裂纹的样品受到外力作用时,高强韧水凝胶中“硬-软”相结构使疲劳裂纹在扩展中遇到并且需要破坏比一层高分子链更强韧的硬相物质。

硬相可以增强材料的力学强度、抑制断裂过程中裂纹的扩展速率以及保持材料完整性。一旦硬相中分子链断裂,具有延展性的软相承担大部分载荷,形成球状结构的聚合物链展开。在卸载过程中,弹性聚合物链又会回到原来的球状结构。PA水凝胶具有1.8 MPa断裂应力、750%断裂拉伸比、2.2 MPa高模量以及高达4000 J/m²的断裂能。

2 具有微相分离结构的高强韧水凝胶的制备方法

2.1 外力取向诱发微相分离

在一定条件下,聚合物可以形成微/纳米级的晶体结构域(硬相)作为连接非晶态聚合物部分(软相)的强物理交联。例如,聚乙烯醇(PVA)可以通过反复冻融过程或循环拉伸取向来形成晶体域^[28];甲壳素和壳聚糖在强酸性或碱性溶液中处理,可克服链间静电斥力,形成半结晶聚合物网络^[33];纤维素由于葡萄糖单元之间的强相互作用,也可以形成高度结晶的纳米纤维^[34]。

2019年,赵选贺团队^[35]发现在水凝胶中引入高

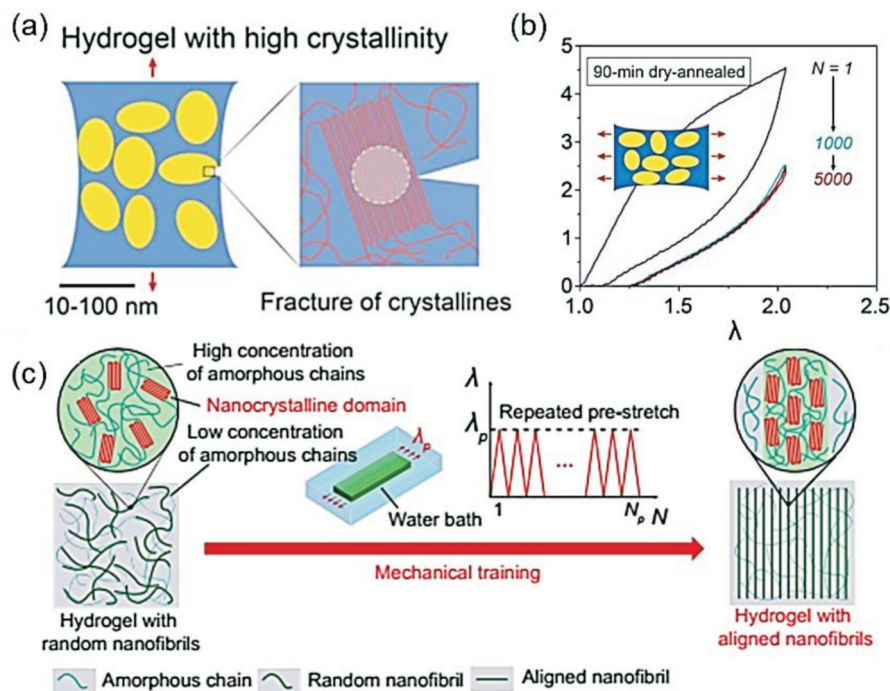


Fig.2 Microphase separation of PVA hydrogel with high crystallinity was initiated by the orientation. (a) Schematic diagram of fatigue crack growth under cyclic loading (yellow area represents crystal domain, blue area represents amorphous domain); (b) stress-tensile ratio cyclic load curve at tensile ratio 2.0 after drying for 90 min; (c) schematic diagram of the microstructure of PVA hydrogels with random nanofibers and PVA hydrogels with aligned nanofibers after mechanical training^[28, 35]

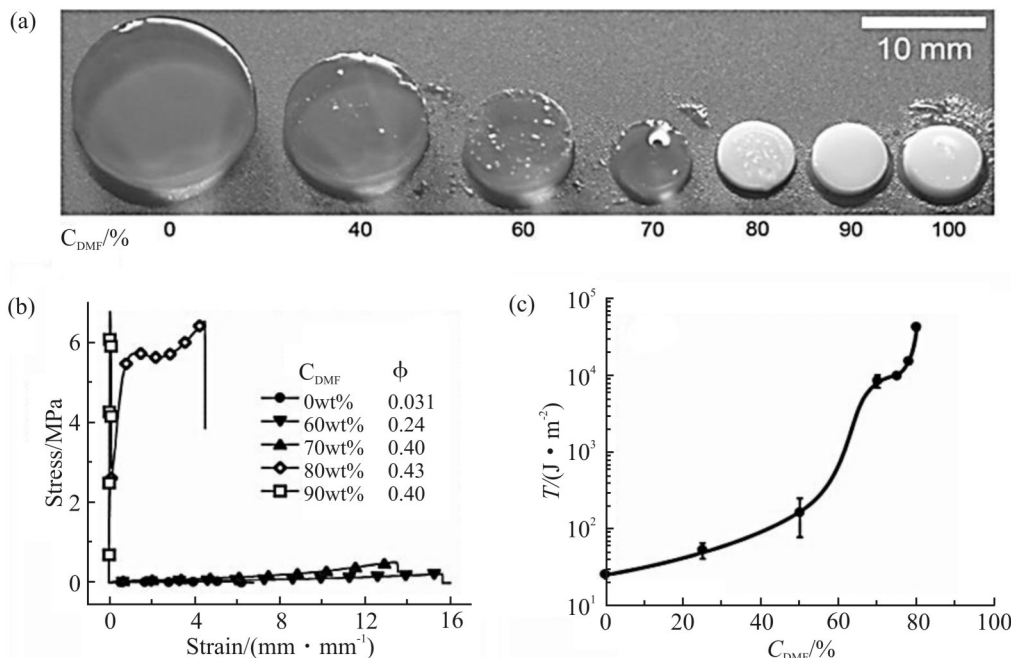


Fig.3 Microphase separation of PAAm gels was initiated by immersion in different proportions of poor solvent DMF aqueous solution (C_{DMF})

(a): optical photograph; (b) tensile stress-strain diagram; (c): diagram of fracture energy vs. DMF mass fraction^[36]

含量的纳米晶体区域能够有效地提高材料的韧性，如 Fig.2(a)。由于 PVA 链上羟基的氢键作用，PVA 链可形成晶体结构域。如图 Fig.2(b) 所示，PVA 晶域具有高模量 (\sim GPa)，破坏 PVA 晶体结构域和原纤维所需的能量远高于破坏一层非晶态聚合物所需的能量，因而，引入纳米晶体区域会增加水凝胶的强度，提高了裂纹扩展破坏高结晶度的相域所需的能量。但 PVA 晶域不吸水，会降低水凝胶的水含量。为了解决这一问题，不同于高模量纳米晶体区域，最近其团队将经过冻融的 PVA 水凝胶在水浴中多次循环拉伸加卸载，进行机械训练^[28] (如图 Fig.2(c))。经过反复多次的机械训练，在 PVA 水凝胶中才会生长出柔性的纳米纤维，这些柔性纳米纤维的优势在于它们在能够保持柔性的同时具备较高的含水量。在小变形下具有低模量 (210 kPa) 保持柔性，在较大变形下有明显的硬化，并且具备高强度 (5.4 MPa)。

2.2 溶剂置换引发微相分离

水凝胶是含有大量溶剂的三维网络聚合物，其内部结构随溶剂对聚合物的亲和力而敏感变化，并影响着凝胶的力学、光学和热学性能等特性。从单链线团尺寸的角度来看，在不良溶剂中单链线团倾向于塌缩行为。将单链聚合物交联形成的凝胶材

料，浸泡在良溶剂中凝胶膨胀，表现出高透明度和弹性。当浸泡在不良溶剂中凝胶收缩，通常由于微相分离而变得不透明，如图 Fig.3(a)。

Gong 团队^[36] 在 2015 年以常用的 PAAm 凝胶作为相分离凝胶的模型体系。有机溶剂 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 可与水混溶，其中，水是 PAAm 的良溶剂，DMF 是不良溶剂。将 PAAm 凝胶分别浸泡在不同比例的 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)/水溶液中。通过改变溶剂中 DMF 的浓度 (C_{DMF}) 可以精确地控制溶剂的亲和力，从而调控相分离的情况。如图 Fig.3 (b) 和 Fig.3(c) 所示，由于微相分离材料会变得不透明， C_{DMF} 越高，透明度越低、模量越高、断裂能越大。该工作利用不良溶剂诱导适当的相分离结构制备了高强度、高韧性和可自愈的 PAAm 水凝胶，既保持了高溶剂含量又具有 211 MPa 模量、7.13 MPa 断裂应力和 4.1610^4 J/m² 断裂能。

2.3 温度诱发微相分离

对于一些含有较低的最低临界溶解温度 (LCST) 聚合物的水凝胶，聚合物在低于 LCST 的温度下有很高的溶解度。一旦温度升高到 LSCT 以上，这些溶解度良好的聚合物就会析出，迅速收缩导致聚合物富集或稀疏。经典的例子为，聚(N-异丙基丙烯酰胺) (Poly(N- isopropylacrylamide)，

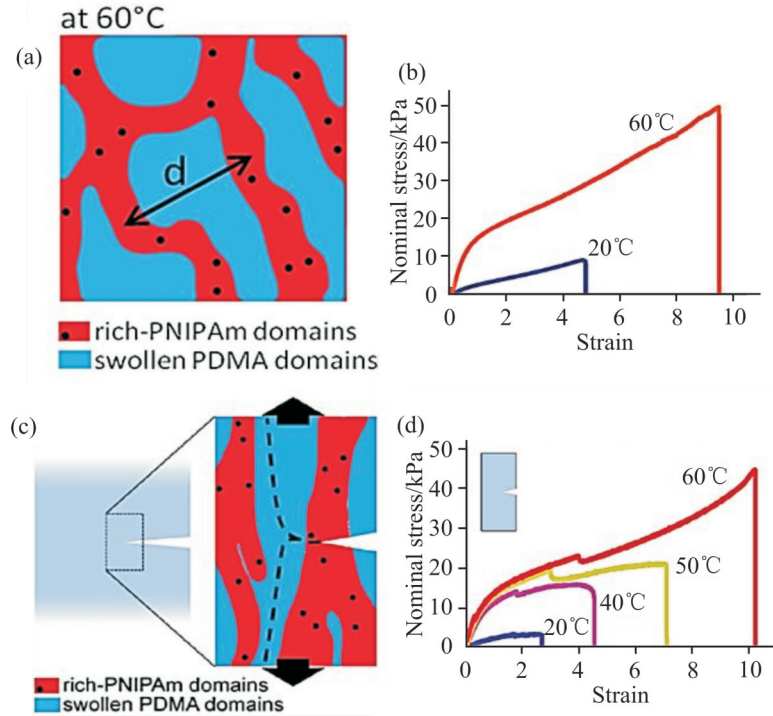


Fig.4 Microphase separation of PNIPAM/PDMA gel at 60 °C was initiated by lower LCST

(a): structural diagram; (b) tensile stress-stress curve at 20 °C and 60 °C;
 (c): schematic diagram of energy dissipation mechanism at crack tip during tensile process;
 (d): stress-strain curve of prefabricated notch at different temperatures^[38]

PNIPAM)凝胶在水介质中具有较低的临界溶解温度(LCST, $T_c \sim 32$ °C)^[37]。当温度低于LCST时,亲水酰胺基团与水分子之间的氢键抵消了异丙基之间的疏水作用,从而使得PNIPAM链在水中的溶解度增加。当温度高于LCST时,氢键减弱,导致疏水作用增强。PNIPAM链脱水并紧密堆积成球状构像,强烈地聚集成可逆的相分离结构。

Guo等^[38]将聚N,N-二甲基丙烯酰胺大分子单体(PDMA macromonomer)与NIPAM单体通过自由基聚合形成PNIPAM/PDMA凝胶。如图4(a)和图4(c)所示,环境温度在 T_c 以上时,热响应的PNIPAM高分子链发生坍塌,而亲水的PDMA高分子链为溶解状态。其中,坍塌的结构相是受热触发的增强相,亲水相是维持水凝胶的宏观结构,通过热敏性和亲水性2种聚合物组分实现相分离。这将有效地提高裂纹在水凝胶中扩展所需要的能量。如图4(b)和图4(d)显示了PNIPAM/PDMA水凝胶在20 °C(T_c 以下)和60 °C(T_c 以上)时,无裂纹样品的拉伸应力-应变图和带预制裂纹样品的拉伸应力-应变图。与20 °C相比,60 °C下具有微相分离的水凝胶其模量和断裂拉伸应变显著增加,耗散能增加了1个数量级。经拓扑结构增韧水凝胶网状的断裂能在1000

J/m²左右,比在20 °C时高出30倍以上。

2.4 离子扩散诱发微相分离

100多年前,科学家霍夫梅斯特(Hofmeister)发现加入某些种类的盐、糖或者有机小分子能使蛋白质变性^[39],并且不同的盐有不同的变性效果^[40]。有些种类阴离子会增加高分子链周围的表面张力,从而来增强分子链的疏水性,比如 CO_3^{2-} ;有些种类阴离子可以抢夺水分子,从而破坏分子链与其水分子之间的氢键,使得高分子链从溶液中析出,比如 SO_4^{2-} ;然而,有些阴离子可以直接结合高分子链,使得分子链的极性增强,使得聚合物的溶解度增强,比如 NO_3^- 和 I^- 。按照阴离子使蛋白变性的能力排序: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$,从左往右使蛋白质变性的能力逐渐增加^[41],这就是霍夫梅斯特序列(Hofmeister series)。这种离子扩散引发微相分离的方法利用Hofmeister序列上不同盐离子的溶剂化效应,可以调控蛋白质的盐析、盐溶效应,用于明胶、多糖、聚乙烯醇等其他多种高分子材料,以提高和调控凝胶力学性能,服务于人造组织和智能可穿戴电子设备等众多领域。

汪少芸团队^[42]将明胶水凝胶直接浸泡在硫酸铵

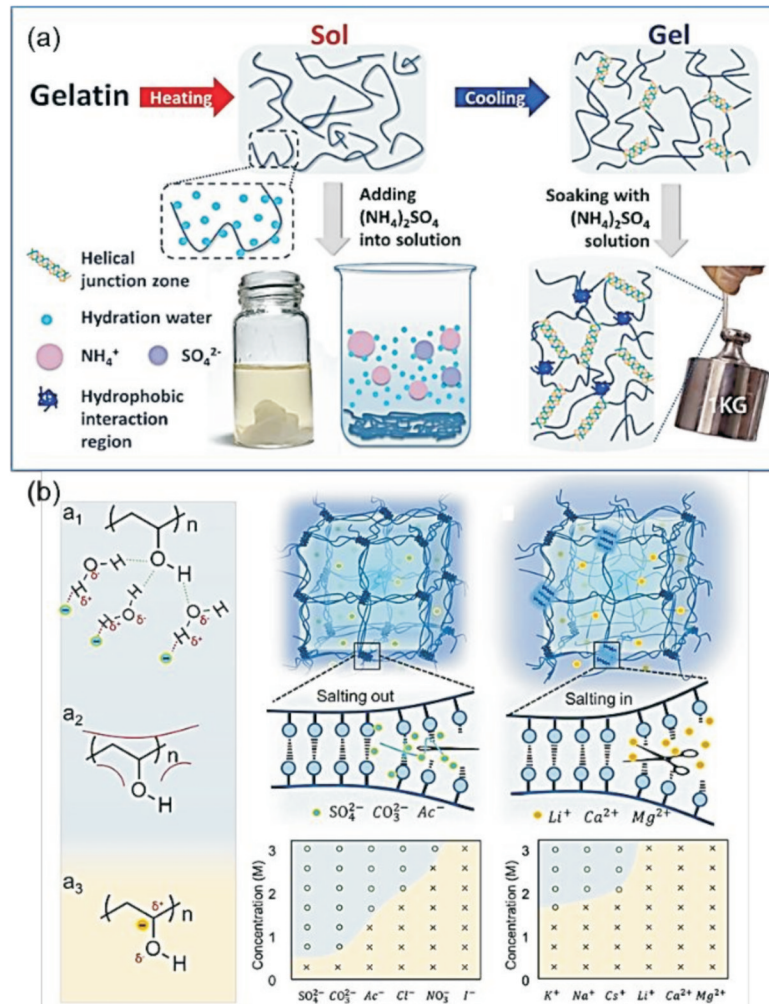


Fig.5 (a) Schematic diagram of preparation process and network structure of gelatin hydrogel microphase separation initiated by Hofmeister effect of ammonium sulfate; (b) schematic diagram of effect of different ions on the aggregation state of PVA chains^[42, 43]

或其他“硬离子”盐溶液中，Hofmeister 效应导致明胶高分子链疏水、析出，随后发生链缠结，最终水凝胶网络中出现微相分离区域，如 Fig.5(a)所示。贺曦敏团队^[43]根据 Hofmeister 序列选择了多种钠盐和氯盐，观察 PVA 在盐溶液中的状态，并利用不同离子的不同变性效果，产生微相分离结构从而调控水凝胶的力学性能，如 Fig.5(b)所示。通过系统地实验并整理出 5% PVA 在盐溶液中形成凝胶的难易程度，阴离子遵循序列： $\text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Ac}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ 。其中，用饱和 Na_2SO_4 浸泡过的 PVA 水凝胶发白，形成了微相分离结构，显示出极为优异的力学性能。不同离子和 PVA 分子链的不同作用使得分子链之间的聚集状态不同，其可用于调节 PVA 水凝胶的力学性能。阳离子在水凝胶中的自由扩散也可以诱发微相分离结构。陈咏梅团队^[44]报告了利用高浓度氯化锂盐溶液中的锂离子 Li^+ 对聚丙烯酸

(PAA)链上羧基基团的盐析作用，制备了具有微相分离结构的高强韧 PVA/PAA- LiCl 水凝胶，表现出抗动态冲击性能。

3 总结与展望

随着对水凝胶断裂过程的研究逐渐深入、对断裂机理的理解逐渐加深，本文总结出设计高强韧水凝胶的常用策略：(1) 均匀网络理论，通过在分子水平上改善水凝胶交联网络的均匀性，通过引入“分子滑动机制”或动态体系增强动态相互作用；(2) 牺牲键理论，通过引入牺牲单元(键、网络)来耗散能量；(3) 集中交联点理论，通过提高单个交联点的官能度来提高交联点密度；(4) “硬-软”相结构理论，通过向水凝胶网络中引入模量差别较大的 2 种聚合物相，达到“硬相增强、硬软两相协同增韧”的工作机制。这些设计策略使得水凝胶的断裂应力、断裂

应变、弹性模量、耗散能、断裂能以及疲劳门槛值等力学性能指标不断创新纪录。

近年来,备受关注的具有微相分离结构的高强韧水凝胶是在水凝胶体系中引入微/纳米级的相分离结构,其增强增韧机理是“牺牲键”和“硬-软”相结构理论。该机理同样适用于离子液体凝胶、有机凝胶以及弹性体等其他多种高分子材料。研究具有微相分离结构的高分子材料的关键科学问题在于,如何合理地设计和运用各种增强增韧策略,从分子水平、微观尺度、细观尺度、宏观尺度等构建具有多级结构的、相互协同的能量耗散机制。最后,开发更为新颖的引发微相分离结构的制备方法;建立并完善相分离结构体系的力学理论模型及作用机制;表征并分析相分离结构对抗疲劳等受柔性材料应用关注的力学性能;探索并实践出具有微相分离结构的高强韧水凝胶来满足社会生产生活进步的实际应用,是科研工作者研究具有微相分离结构的高强韧水凝胶的发展方向。

参考文献:

- [1] Sawahata K, Gong J P, Osada Y. Soft and wet touch-sensing system made of hydrogel [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1995, 16: 713-716.
- [2] Simha N K, Carlson C S, Lewis J L. Evaluation of fracture toughness of cartilage by micropenetration [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 2004, 15: 631-639.
- [3] Little C J, Bawolin N K, Chen X. Mechanical properties of natural cartilage and tissue-engineered constructs [J]. *Tissue engineering Part B-Reviews*, 2011, 17: 213-227.
- [4] Pinelli F, Ortola O F, Makvandi P, *et al.* In vivo drug delivery applications of nanogels: a review [J]. *Nanomedicine*, 2020, 15: 2707-2727.
- [5] Shit A, Heo S B, In I, *et al.* Mineralized soft and elastic polymer dot hydrogel for a flexible self-powered electronic skin sensor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 34105-34114.
- [6] Sun J Y, Zhao X H, Illeperuma W R K, *et al.* Highly stretchable and tough hydrogels [J]. *Nature*, 2012, 489: 133-136.
- [7] Zhang X Q, Li Z, Yang P, *et al.* Polyphenol scaffolds in tissue engineering [J]. *Materials Horizons*, 2021, 8: 145-167.
- [8] Sakai T, Matsunaga T, Yamamoto Y, *et al.* Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers [J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 5379-5384.
- [9] Sakai T. Experimental verification of homogeneity in polymer gels [J]. *Polymer Journal*, 2014, 46: 517-523.
- [10] Noda Y, Hayashi Y, Ito K. From topological gels to slide-ring materials [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131: 40509.
- [11] Harada A, Li J, Kamachi M. The Molecular necklace - a rotaxane containing many threaded alpha-cyclodextrins [J]. *Nature*, 1992, 356: 325-327.
- [12] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, *et al.* Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15: 1155-1158.
- [13] Luo F, Sun T L, Nakajima T, *et al.* Free reprocessability of tough and self-healing hydrogels based on polyion complex [J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4: 961-964.
- [14] Hu J, Hiwatashi K, Kurokawa T, *et al.* Microgel-reinforced hydrogel films with high mechanical strength and their visible mesoscale fracture structure [J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 7775-7781.
- [15] Liu H Y, Wang X, Cao Y X, *et al.* Freezing-tolerant, highly sensitive strain and pressure sensors assembled from ionic conductive hydrogels with dynamic cross-links [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 25334-25344.
- [16] Gong J P. Why are double network hydrogels so tough [J]. *Soft Matter*, 2010, 6: 2583-2590.
- [17] Lei H, Dong L, Li Y, *et al.* Stretchable hydrogels with low hysteresis and anti-fatigue fracture based on polyprotein cross-linkers [J]. *Nature Communication*, 2020, 11: 4032.
- [18] Yuan N X, Xu L, Wang H L, *et al.* Dual physically cross-linked double network hydrogels with high mechanical strength, fatigue resistance, notch-insensitivity, and self-healing properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 34034-34044.
- [19] Ye Y N, Frauenlob M, Wang L, *et al.* Tough and self-recoverable thin hydrogel membranes for biological applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1801489.
- [20] Zhang B Y, Gao Z J, Gao G H, *et al.* Highly mechanical and fatigue-resistant double network hydrogels by dual physically hydrophobic association and ionic crosslinking [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303: 201800072.
- [21] Wu L L, Zhuang Z Z, Li S, *et al.* Ultrastretchable, super tough, and rapidly recoverable nanocomposite double-network hydrogels by dual physically hydrogen bond and vinyl-functionalized silica nanoparticles macro-crosslinking [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304: 122319.
- [22] Haider H, Yang C H, Zheng W J, *et al.* Exceptionally tough and notch-insensitive magnetic hydrogels [J]. *Soft Matter*, 2015, 11: 8253-8261.
- [23] Pan C G, Liu L B, Chen Q, *et al.* Tough, stretchable, compressive novel polymer/graphene oxide nanocomposite hydrogels with excellent self-healing performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 38052-38061.
- [24] Afewerki S, Magalhaes L S S M, Silva A D R, *et al.* Bioprinting a synthetic smectic clay for orthopedic applications [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2019, 8: 1970051.
- [25] Haraguchi K, Farnworth R, Ohbayashi A, *et al.* Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N,N-dimethylacrylamide) and clay [J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 5732-5741.
- [26] Li X Y, Cui K P, Sun T L, *et al.* Mesoscale bicontinuous networks in self-healing hydrogels delay fatigue fracture [J].

- Proceedings of the National Academy of Sciences (USA), 2020, 117: 7606-7612.
- [27] Wang Z, Zou W Z, Zhao H, *et al.* Dual-tunable structural colors from liquid-infused aerogels [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8: 1901825.
- [28] Lin S T, Liu J, Liu X Y, *et al.* Muscle-like fatigue-resistant hydrogels by mechanical training [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)*, 2019, 116: 10244-10249.
- [29] Seitz M E, Martina D, Baumberger T, *et al.* Fracture and large strain behavior of self-assembled triblock copolymer gels [J]. *Soft Matter*, 2009, 5: 447-456.
- [30] Prince E, Kumacheva E. Design and applications of man-made biomimetic fibrillar hydrogels [J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4: 99-115.
- [31] Sun T L, Kurokawa T, Kuroda S, *et al.* Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity [J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 932-937.
- [32] Luo F, Sun T L, Nakajima T, *et al.* Oppositely charged polyelectrolytes form tough, self-healing, and rebuildable hydrogels [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 2722-2727.
- [33] Croisier F, Jerome C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49: 780-792.
- [34] Delmer D P, Amor Y. Cellulose biosynthesis [J]. *Plant Cell*, 1995, 7: 987-1000.
- [35] Lin S, Liu X, Liu J, *et al.* Anti-fatigue-fracture hydrogels [J]. *Science Advances*, 2019, 5: aau8528.
- [36] Sato K, Nakajima T, Hisamatsu T, *et al.* Phase-separation-induced anomalous stiffening, toughening, and self-healing of polyacrylamide gels [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 6990-6998.
- [37] Tang L, Wang L, Yang X, *et al.* Poly(N-isopropylacrylamide)-based smart hydrogels: Design, properties and applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 115: 100702.
- [38] Guo H, Sanson N, Hourdet D, *et al.* Thermoresponsive toughening with crack bifurcation in phase-separated hydrogels under isochoric conditions [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 5857-5864.
- [39] Chen X, Flores S C, Lim S M, *et al.* Specific anion effects on water structure adjacent to protein monolayers [J]. *Langmuir*, 2010, 26: 16447-16454.
- [40] Muta H, Miwa M, Satoh M. Ion-specific swelling of hydrophilic polymer gels [J]. *Polymer*, 2001, 42: 6313-6316.
- [41] Pegram L M, Thomas Record M. Hofmeister salt effects on surface tension arise from partitioning of anions and cations between bulk water and the air-water interface [J]. *Journal of Physical Chemistry B* 2007, 111: 5411-5417.
- [42] He Q Y, Huang Y, Wang S Y. Hofmeister effect-assisted one step fabrication of ductile and strong gelatin hydrogels [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1705069.
- [43] Wu S, Hua M, Alsaïd Y, *et al.* Poly(vinyl alcohol) hydrogels with broad-range tunable mechanical properties via the hofmeister effect [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33:2007829.
- [44] Zhao X Q, Wang M X, Chen Y M, *et al.* Puncture-resistant hydrogel: placing molecular complexes along phase boundaries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 19421-19428.

Strengthening and Toughening Strategy, and Preparation Method for Hydrogel with Microphase Separation Structure

Xueqi Zhao¹, Xiao Liu², Zhanrong Zhou¹, Yang Gao¹, Xiaofang Shen¹, Jian Hu²

(1. Department of Physics, Institute of High Technology, Xi'an 710025, China; 2. State Key Laboratory of Strength and Vibration of Mechanical Structures, International Center for Applied Mechanics, School of Aerospace Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT: The continuous development of hydrogel towards the direction of high strength and toughness mechanical properties was promoted by modern productions and requirements. In recent five years, many novel design strategies which are introducing microphase separation structure into hydrogels for strengthening and toughening, have become a highlight of research. In this review, four design strategies to strengthen and toughen, including the homogenized network theory, sacrificed bond theory, concentrated cross-linking theory, "hard - soft" phase structure theory and the typical types of hydrogels, were mainly generalized. Four kinds of methods to prepare microphase separation structure were summarized as the orientation by external forces, the solvent displacement, the precipitation by temperature, the precipitation by ion diffusion. About strong and tough hydrogels with microphase separation structure, the toughening mechanism was summarized, the key of scientific problems was given and direction of development was proposed.

Keywords: hydrogel; strength and toughness; microphase separation