

· 专 论 ·

纳米复合水凝胶体系的设计合成与结构功能一体化构筑*

成艳华 夏梦阁 孟周琪 武永涛 任怀银 姜永梅 刘 洋
周 哲 江晓泽 朱美芳**

(东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室 上海 201620)

摘 要 纳米复合水凝胶(NC-Gels)因兼具有机相及无机相的优点,且具有独特的结构特征和理化性能,近年来已成为水凝胶领域的研究重点,在智能器件、生物医药、组织工程等领域有着广泛的应用前景.基于有机/无机杂化原理,通过交联点的结构与功能性设计和凝胶网络的可控构筑,获得了一系列力学性能优异并具有多重响应甚至智能化响应的 NC-Gels,并提出了以有机微球或功能化杂化微球分别为交联点构建纳米复合水凝胶(OC-Gels)和杂化水凝胶(H-Gels)的新方法,探索了其在生物医学和智能传感领域等的初步应用.

关键词 有机/无机杂化, 纳米复合水凝胶, 高强度, 功能化, 多重智能响应

水凝胶是具有三维网络结构的高分子化合物与水组成的高吸水性材料,它能显著地溶胀于水但不溶解于水,水受到键合、束缚等作用而失去流动性,因此能够保持一定的形状.水凝胶广泛存在于自然界中,且是与人体器官在结构和性能上最接近的人工合成材料.因此,仿造天然高分子水凝胶结构,实现其在生物、医药、能源等领域的应用近年来成为高分子界的研究热点.

以化学交联剂制备的传统水凝胶(OR-Gel),由于凝胶基体中的化学交联点分布不均匀,在受力时极易造成应力集中,力学性能较差,严重限制了高分子水凝胶的应用.近年来,多种具有良好力学性能的新型水凝胶结构被设计开发出来,如 Okumuru 等^[1]设计的交联点可滑动的拓扑结构水凝胶(TP-Gel),Gong 等^[2-4]提出的双网络结构水凝胶材料(DN-Gel),Haraguchi 等^[5-8]提出的纳米复合水凝胶(NC-Gel),以及 Wang 等^[9]设计大分子微球交联的水凝胶等,都旨在通过对凝胶网络结构的设计来分散凝胶在受到外力作用时所产生的应力集中,从而提高凝胶的力学性能.其中 NC-Gel 由于其简单的制备方法及优异的力学性能引起了研究者的广泛关注.本文综述 NC-Gel 的结构功能一体化设计合成,提出新型有机微球纳米复

合水凝胶(OC-Gel)的可控快速制备和功能性构筑,并进一步将杂化材料的构筑理念应用于功能化的高分子水凝胶的设计合成中,得到以功能性杂化微球为交联点的水凝胶(H-Gel),并展望了 H-Gel 的发展前景.

1 物理交联 NC-Gel 的设计合成及其结构调控机制

由于纳米材料独特的尺寸效应和界面效应,其在电子学、光学、机械学、生物学等领域展现出巨大的潜力.将纳米材料与水凝胶高分子网络的性能相融合,使水凝胶兼具纳米材料和高分子基体的功能性质,从而改善其物理力学性能,实现多重响应性,并赋予新的功能性,成为一种极具发展前景的新型水凝胶设计方法.目前,已有大量针对纳米交联点功能性设计^[10, 11]和凝胶分子链网络构筑^[12-14]来赋予 NC-Gel 特殊功能并调控其响应速率^[14],且性能可通过无机纳米交联点和网络高分子结构来调控,拓宽了水凝胶在生物材料^[15]、药物释放^[16]和能量转换材料^[17]等领域的应用.

Haraguchi 等^[5, 6, 8]采用原位自由基聚合的方法,以完全剥离的纳米黏土片作为物理交联剂,通过高分子链与黏土片间的交联作用,成功制备了一系列不含传统有机交联剂的 NC-Gel.以聚 N-异

* 2014-04-29 收稿,2014-05-28 修稿;国家自然科学基金杰出青年基金(基金号 50925312)、长江学者和创新团队发展计划(项目号 T2011079,IRT1221)资助.

** 通讯联系人,E-mail:zmf@dhu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14152

丙基丙烯酰胺 (PNIPAM)-锂藻土 NC-Gel 为例,断裂伸长率高达 1300%, 是传统水凝胶的 50 倍, 而且拉伸强度约为传统水凝胶的 10 倍. 同时发现水凝胶的力学强度随着黏土含量的增加而增大, 但较高黏土含量的分散液因体系黏度较大而使得材料制备困难. 因此, 在 NC-Gel 中增加黏土含量并实现均匀分散是提高其力学强度的关键.

基于上述问题, 本课题组采用焦磷酸钠改性的锂藻土 (laponite XLS, 黏土 S) 作为交联点, 由于该黏土表面和侧面带同种电荷, 黏土片层间存在静电排斥作用 (如图 1 所示), 可有效解决高含量锂藻土难以均匀分散的问题, 从而增加凝胶网络中粘土填充量, 获得了具有更高拉伸强度和拉伸断裂伸长率的凝胶^[18~21]. 以所制备的黏土 S/丙烯酰胺单体 (AAm) 复合水凝胶 (S-M Gel) 为例^[19], 其断裂伸长率高达 2500%, 是传统水凝胶的 70 倍, 而且拉伸强度约为传统水凝胶的 20 倍. 同时该水凝胶弹性回复率高达 96%, 而弹性滞后率低于 20%. 研究还发现该 NC-Gel 的特殊力学性能与高分子链的亲水性和柔顺性有关. 该研究工作利用黏土间的排斥作用力解决分散问题, 为制备其他高含量纳米粒子凝胶提供了一种简单而有效的方法.

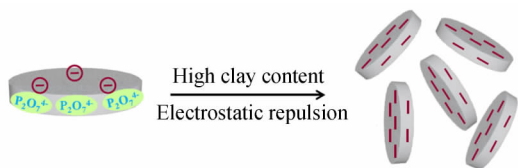


Fig. 1 Structure of clay-S and the dispersion of clay-S platelets in water^[18] (Reprinted from Ref. [18]; Copyright (2006), with permission from Elsevier)

1.1 NC-Gel 物理键联机制研究

S-M Gel 优异物理力学性能与凝胶基体中高分子和黏土间的界面结构相关, 我们通过研究预聚液中各有机组分与黏土片间以及 NC-Gel 网络中聚合物与黏土片间的相互作用机制^[22], 揭示了 NC-Gel 物理键联的本质, 其凝胶形成机理如图 2 所示. 研究表明, 由于黏土表面存在大量的羟基以及金属离子, PAAm 与黏土片间产生较强的氢键以及化学络合等相互作用, 这种非共价键作用成为 NC-Gel 网络形成的主要交联作用力. 同时锂皂石黏土表面带有负电荷和抗衡离子 (Na^+)^[23], 使得 NC-Gel 表现出聚电解质的性质. 为深入探索 NC-Gel 结构与性能之间的关系, 我们研究外界环

境变化 (如温度^[20] 和溶剂^[24, 25]) 对 NC-Gel 性质影响, 为合成多功能化与智能化的 NC-Gel 提供理论依据与工作基础.

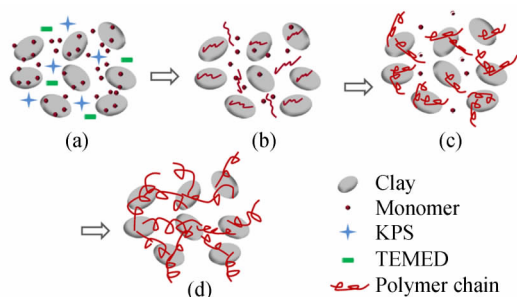


Fig. 2 Schematic representation of the formation for NC gels using clay-S as cross-linkers: (a) stable uniform dispersion of clay-S, monomer, initiator, and accelerator in pregel solution, (b) the free-radical polymerization in pregel solution, (c) the formed short PAAm chains anchored firmly on the clay surfaces and (d) formation of organic/inorganic networks^[22] (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright 2011 Wiley)

1.2 温度影响

对上述 S-M Gel 在 40 °C 下进行后处理, 发现水凝胶的吸水能力明显提高 (图 3(a))^[20]. 图 3(b) 为 S-MGel 在不同溶胀状态下的形态, 中间为制备得到的初始凝胶, 左边为完全干燥的凝胶, 而右边为高温处理后再在去离子水中达到溶胀平衡的水凝胶, 与干凝胶相比, 吸水量约为自身重量的 800 倍. 通过调控黏土含量、单体含量、以及处理温度等条件, 凝胶的吸水量甚至达到自身重量的 2500 倍. 初步研究表明高温后处理促使高分子链 PAAm 的运动, 高分子链与黏土表面间的物理相互作用被破坏, 使得 PAAm 分子链与黏土脱离, 交联点密度降低, 交联点间分子链长度增加, 因此凝胶的溶胀倍率增大. 另外还发现, 在高溶胀倍率下仍具有远优于传统高吸水凝胶的力学性能.

通过热后处理, 降低了 NC-Gel 网络结构中黏土与高分子链的交联点密度, 使得 NC-Gel 具有超高溶胀倍率. 进一步研究发现如采用高温干燥和再溶胀处理的作用^[26], 导致凝胶结构收缩并形成新的交联点, 使得高分子链和黏土片间的相互作用得到加强, 从而 NC-Gel 力学拉伸强度和模量均得到显著提高.

1.3 溶剂影响

将 NC-Gel 网络中水溶剂置换为醇溶剂, 考察聚 *N, N*-二甲基丙烯酰胺 (PDMAA)-锂皂石 (laponite XLG, 黏土 G) NC-Gel 结构中醇溶剂对

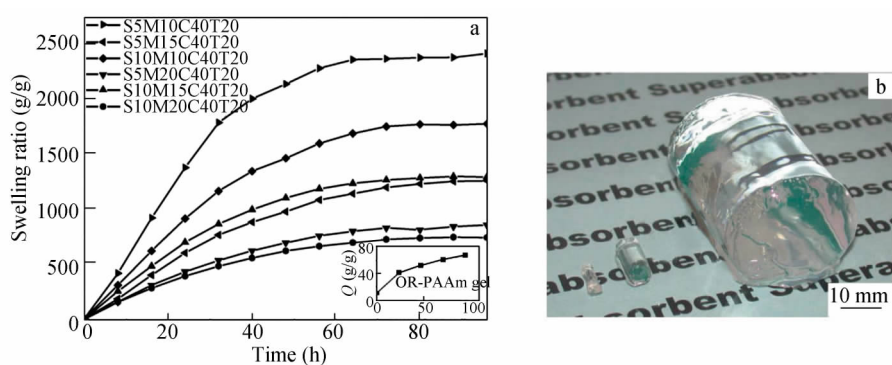


Fig. 3 (a) Time dependence of swelling ratio measured for S-M Gels and OR-PAAm gel at 40 °C post-treatment 20 days (b) S-M Gel in different states: dried gel (left, the water/solid weight ratio: 0/1), as-prepared gel (middle, the water/solid weight ratio: 4/1 (W/W)), and equilibrium swollen gel (right, the water/solid ratio: 861/1 (W/W))^[20]. (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright (2006) Wiley)

溶胀性能和力学性能的影响^[24]. 分别研究了甲醇、乙醇、1-丙醇和1-丁醇对凝胶的溶剂交换和溶胀行为的影响,发现凝胶在水和醇溶剂中的平衡溶胀度随醇溶剂中碳原子数的增加而急剧降低. 通过将凝胶置于甲醇溶剂中,采取先溶胀后干燥的方法,首次报道了具有优异机械性能的醇溶剂 NC-Gel. 相比未处理的水凝胶,甲醇凝胶的拉伸强度提高了 67% (从 155 kPa 增加到 259 kPa),拉伸模量提高了 49% (从 7.5 kPa 增加到 11.2 kPa),并进一步提出 NC-Gel 在醇溶剂中低溶胀性和高的力学强度可能是由于醇溶剂是高分子/黏土结构不良溶剂导致.

我们选用非离子型聚合物 PDMAA 作为高分子凝胶网络,系统研究了 PDMAA-黏土 G 在水中

的溶胀行为,发现其表现出特征的溶胀-退溶胀行为^[25],即:在外界水溶剂频繁交换的条件下,凝胶最初表现出快速的溶胀,在达到一个最大溶胀度后却开始退溶胀,最终达到溶胀平衡(图 4(a)). 这种自发的溶胀-退溶胀行为归因于在溶胀过程中 NC-Gel 作为一种聚电解质水凝胶,体系中抗衡钠离子不断被释放到溶剂中的结果.

同时 PDMAA-黏土凝胶的溶胀行为强烈依赖于其共存抗衡离子的价态^[27]. 我们将该 NC-Gel 网络中黏土片的抗衡离子钠离子置换为其它阳离子,发现含有一价阳离子(如 Na^+ , K^+ , Li^+) 的 NC-Gel 在水中都表现出上述特征溶胀-退溶胀行为,但引入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等多价态阳离子后,NC-Gel 退溶胀行为消失,溶胀能力也受到明显抑

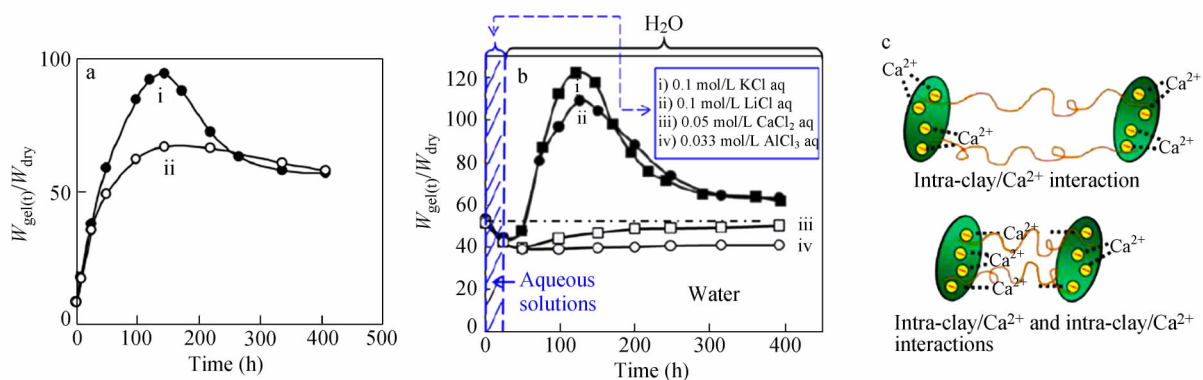


Fig. 4 (a) Effects of changing water during the swelling test on NC5 gel under two conditions: (i) changing water at every measuring point and (ii) no change of water^[25]; (b) Changes in swelling ratio of NC5 gels in aqueous solutions containing various cation salts: ((i) 0.1 mol/L-KCl, (ii) 0.1 mol/L-LiCl, (iii) 0.05 mol/L-CaCl₂ and (iv) 0.033 M-AlCl₃), and in water (In all cases, the initial gel was an NC5 gel swollen to equilibrium ($W_{\text{gel}}/W_{\text{dry}} = 52$)^[27]); (c) Schematic illustration of ionic interactions between adjacent exfoliated clay platelets and Ca^{2+} : (i) intra-clay/ Ca^{2+} interaction, (ii) inter-clay/ Ca^{2+} interaction^[27]. (Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright (2011) American Chemical Society and Reprinted from Ref. [27]; Copyright (2012), with permission from Elsevier)

制. 因为相比一价阳离子, 多价阳离子与带负电荷的黏土片之间通过离子作用形成了额外的交联点(如图 4(b), 4(c) 所示), 且多价阳离子形成的不可逆交联结构造成离子不能被自由释放, 从而导致凝胶的有效交联密度增加.

另外, 我们对 NC-Gel 进行盐酸浸泡, 使得黏土片上的金属 Na^+ 置换为 H^+ , 发现与未处理的 NC-Gel 相比, 盐酸浸泡后的凝胶具有更大的体积溶胀率和更快的退溶胀速率^[28], 这可能是由于离子交换使得凝胶的结构发生改变, 更多的高分子链从黏土片上脱附, 从而减少高分子链和黏土片间的交联点密度, 增强了高分子链的运动.

通过上述研究发现并阐明了 NC-Gel 中黏土与高分子链间的物理键联作用, 并通过调控温度、溶剂、盐浓度、pH 等物理条件, 调节黏土的表面与界面特性, 以及凝胶网络高分子链间的相互作用, 为构筑具有高性能的 NC-Gel 奠定了理论基础.

2 NC-Gel 的功能化设计

基于 NC-Gel 结构特点, 通过凝胶分子网络结

构构筑或功能性交联点设计, 增强水凝胶的物理力学性能, 并赋予水凝胶特定的功能性, 可进一步拓展 NC-Gel 在药物释放和微流阀开关等领域的应用.

2.1 凝胶分子网络结构设计

将线性聚丙烯酸(PAA)引入含有单体(NIPAAm)和交联剂(黏土)的预聚液中, 采用上述制备 NC-Gel 的方法进行原位聚合^[18], 合成了一系列 PNIPAAm-黏土 S-线性 PAA 半互穿网络(semi-IPN)结构的水凝胶^[30]. 图 5(a)为 semi-IPN 的结构示意图. 线性 PAA 高分子链的引入, 实现了凝胶 pH 敏感和温度敏感双重响应性. 另外, 将 PAA 高分子链替换为 PEG, 也引入到 PNIPAAm-黏土 S 凝胶基体中, 制得了具有双临界共溶温度(UCST, LCST)的纳米复合水凝胶(图 5(b))^[29]. 通过半互穿网络结构的设计与构筑, 制备了具有多重响应性的 NC-Gel, 为实现其在传感器、药物释放、生物器件等领域的使用提供了一种新方法.

在上述研究基础上, 我们进一步将线性高分子替换为交联高分子网络, 引入第二网络形成互

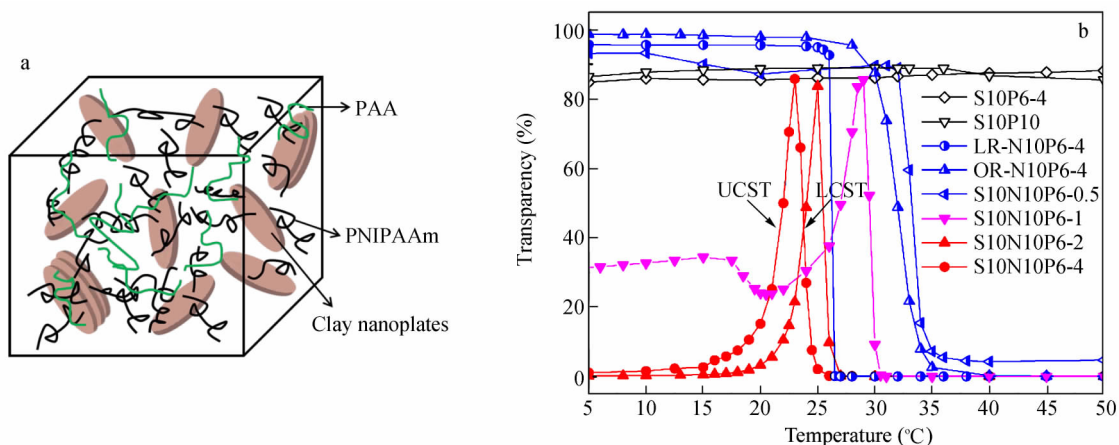


Fig. 5 (a) The structural model of NC gel with a semi-interpenetrating organic/inorganic network (PNIPAAm; black; PAA; green); (b) Temperature dependence of transparency of Clay/PNIPAAm/PEG (S10N10P6-z) semi-IPN gels^[29] (Reproduce by permission of The Royal Society of Chemistry)

穿网络结构, 研究其对水凝胶性能的影响. 将化学交联的聚 PAAm 引入到 PNIPAAm-黏土 S 纳米复合水凝胶结构中, 制备了 PNIPAAm-黏土 S-PAAm 有机/无机互穿网络(IPN)水凝胶^[31~33]. 与未互穿的无机交联 PNIPAAm 凝胶相比, IPN 凝胶具有多孔的网络结构和较快的响应速率, 并且储能模量增加了 3~4 倍^[33]. 选用 BSA 作为模型释放药物在温度 20 °C (< LCST) 和 37 °C (> LCST) 下的药物释放行为结果表明, IPN 水凝胶在 20 °C 下

的药物释放量低于 37 °C 下的药物释放量, 并且 BSA 的释放量可由温度、黏土含量进行调控^[31].

2.2 凝胶交联点功能性设计

通过在凝胶网络中交联点功能化设计, 可在保持凝胶力学性能的同时赋予其新的特殊功能. 石墨烯(graphene)材料因其独特的导电性、热稳定性和力学性能而受到广泛关注. 以氧化石墨烯为原料, 采用溶剂热法与氯化铁前驱体反应, 得到

纳米 Fe_3O_4 /石墨烯杂化材料,通过红外和 XRD 表征手段证明反应过程中氧化石墨烯被还原成石墨烯,如图 6(A)和 6(B)所示.并首次将该石墨烯杂化材料应用于水凝胶功能化设计中,制备了一种以 Fe_3O_4 /石墨烯为交联点的磁性 NC-Gel^[34].这种 Fe_3O_4 /石墨烯杂化材料具有优异的导电性(如图 6(C)所示),并作为交联点与

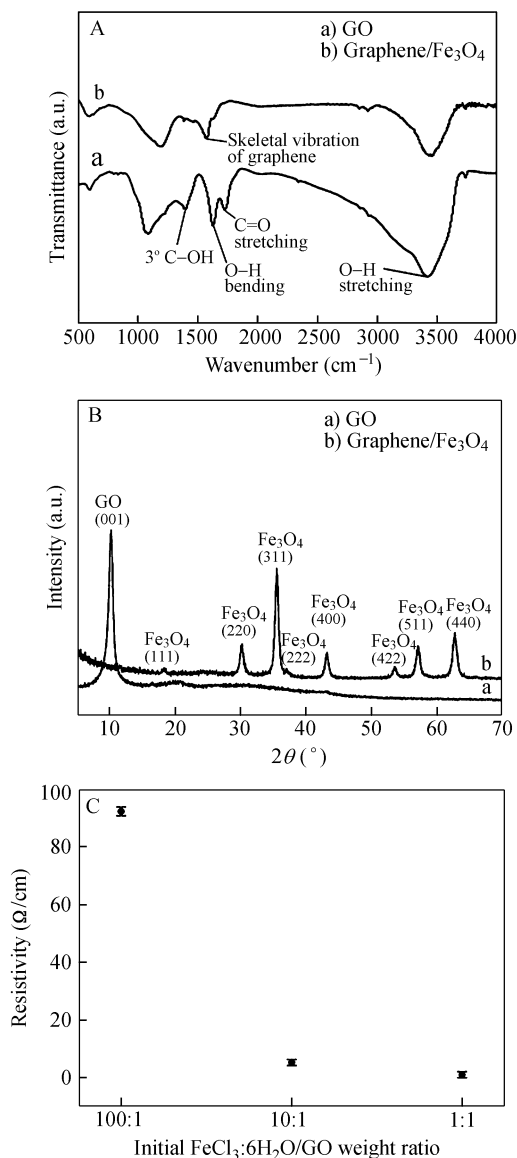


Fig. 6 (A) FTIR spectra of the GO and the as-prepared graphene/ Fe_3O_4 hybrid with the initial weight ratio of iron precursor and GO of 1:1; (B) XRD patterns of the GO and the as-prepared graphene/ Fe_3O_4 hybrid with the initial weight ratio of iron precursor and GO of 10:1; (C) The electrical resistivity of the as-prepared graphene/ Fe_3O_4 hybrids with different $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$ weight ratios (100:1, 10:1 and 1:1)^[34] (Reprinted from Ref. [34]; Copyright (2011), with permission from Elsevier)

NIPAAm 单体聚合为 PNIPAAm- Fe_3O_4 /石墨烯凝胶,与黏土(hectorite)为交联剂的凝胶相比,具有相似的回弹性能.该种新型凝胶对外界磁场和近红外光具有很好的响应性,并已成功应用于制备微通道智能阀^[35].

为实现凝胶的抗菌功能,我们采用改性的商业化氧化锌(ZnO)纳米粒子作为交联点制备了抗菌性 NC-Gel^[36],这类凝胶实现了其对口腔厌氧细菌的抑菌效果.有望作为抗菌材料,应用于牙髓病和牙周病的治疗等医学领域.

围绕 NC-Gel 高分子网络构筑和功能性交联点设计这两方面的研究工作,实现了对 NC-Gel 的功能组装与性能调控,丰富了功能性水凝胶的设计方法.此外,在 PNIPAAm-黏土 S 的 NC-Gel 网络中,我们在凝胶基体中外加磁性 Fe_3O_4 粒子,在外加磁场诱导下,实现了磁性纳米粒子的浓度梯度分布^[37].在外加热的刺激下,由于高分子链 PNIPAAm 的温度敏感性和无机纳米粒子存在特定的梯度分布,实现了宏观三维卷曲变化,无疑在传感器等方面具有潜在的应用价值.

3 OC-Gel 结构设计 with 智能化构筑

为进一步拓展凝胶的应用领域,具有特殊功能的凝胶材料引起研究者的广泛关注,然而 NC-Gel 因其交联点与高分子链的物理键联作用导致其结构的不稳定,使其在功能性构筑方面受到了很大的限制,合成功能性纳米有机微球,并对表面进行改性实现化学交联的且具有均匀结构的水凝胶,该方法是制备具有性能优异且结构稳定的凝胶的一种新的解决途径.

此外,我们提出了一种通用而又简单的方法,如图 7 所示,成功制备了新型的以有机纳米微球为交联点的复合凝胶(OC-Gel)^[38, 39].首先利用无皂乳液聚合方法合成聚苯乙烯(PS)纳米微球,通过共价键^[38]作用在微球表面接枝光引发剂,并以此微球为交联点制备 OC-Gel.由于纳米 PS 微球在 OC-Gel 网络中均一分散,可避免外力作用于凝胶时所产生的应力集中,使得 OC-Gel 具备优异的力学性能.同时,由于纳米有机微球与凝胶网络的共价键交联作用,使得 OC-Gel 具有更稳定的理化性能.

此外,基于有机/无机杂化机理,我们将磁性 Fe_3O_4 纳米粒子引入微球 PS,制备了石榴型-磁性 Fe_3O_4 /PS 杂化微球并在其表面接枝光引发剂,以

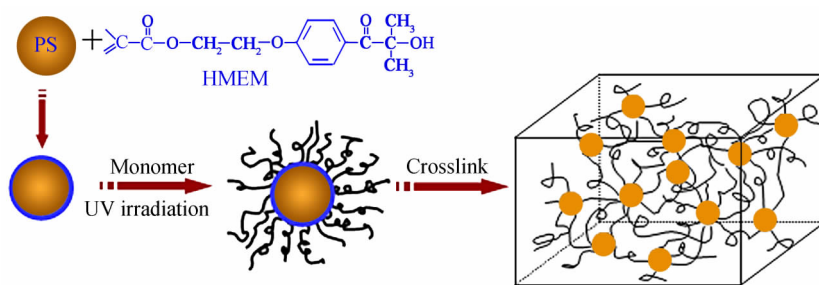


Fig. 7 The formation of OC-Gels by *in situ* free-radical polymerization

First, the polymerizable photoinitiator HMEM is used to prepare photoactive PS nanoparticles. Then the photoactive nanoparticles are used as the cross-linking agent to fabricate OC-Gels in presence of monomer under UV irradiation^[38]. (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

此为交联点引发单体在磁性微球表面的原位自由基聚合,成功制备了新型磁性纳米微球杂化水凝胶(H-Gels),这种具有优异力学性能的磁性凝胶材料,有望在生物医药、组织工程领域得到广泛的应用^[40]。

将表面修饰的 PS 微球替代无机纳米粒子作为凝胶的化学交联点,实现了新型有机微球 OC-Gels 的可控快速制备,进一步将功能性无机纳米粒子引入有机微球中得到有机/无机杂化交联点,提出新型的杂化凝胶(H-Gels)的概念,为制备智能型的凝胶提供一种全新的思路。

4 总结与展望

本团队首先采用焦磷酸改性的黏土作为交联点,制备了一系列高黏土含量且具有优异力学性能的 NC-Gels,并对其形成机理和物理键联方式

进行了深入探讨.在此基础上,通过凝胶网络构筑和交联点设计来调控其力学性能,实现了多重功能响应的功能性 NC-Gels 的同步构筑,并探索了其在生物领域和智能传感领域的初步应用.进一步提出了以 PS 为交联点制备水凝胶,并将杂化材料的构筑理念应用于功能化的高分子水凝胶的设计制备中,得到了以 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 杂化微球为交联点的磁性 H-Gels,为制备功能化和智能化的 H-Gels 提供了崭新思路.利用各种功能性微球(如具有药物缓释性、生物可降解性、抗菌性的微球)作为凝胶的交联点,可实现 H-Gels 的特殊功能性构筑;并进一步将功能性(如磁性、荧光、光热转换功能等)无机纳米颗粒引入到凝胶网络中,实现智能型 H-Gels 的构筑,未来希望在重大疾病的诊断和如癌症、肿瘤、心脑血管疾病治疗等医学领域得到应用。

REFERENCES

- Okumura Y, Ito K. *Adv Mater*, 2001, 13(7): 485 ~ 487
- Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, Osada Y. *Adv Mater*, 2003, 15(14): 1155 ~ 1158
- Kaneko D, Tada T, Kurokawa T, Gong J P, Osada Y. *Adv Mater*, 2005, 17(5): 535 ~ 538
- Na Y H, Kurokawa T, Katsuyama Y, Tsukeshiba H, Gong J P, Osada Y, Okabe S, Karino T, Shibayama M. *Macromolecules*, 2004, 37(14): 5370 ~ 5374
- Haraguchi K, Takehisa T. *Adv Mater*, 2002, 14(16): 1120 ~ 1124
- Haraguchi K, Takehisa T, Fan S. *Macromolecules*, 2002, 35(27): 10162 ~ 10171
- Haraguchi K, Li H J, Matsuda K, Takehisa T, Elliott E. *Macromolecules*, 2005, 38(8): 3482 ~ 3490
- Haraguchi K, Farnworth R, Ohbayashi A, Takehisa T. *Macromolecules*, 2003, 36(15): 5732 ~ 5741
- Huang T, Xu H G, Jiao K X, Zhu L P, Brown H R, Wang H L. *Adv Mater*, 2007, 19(12): 1622 ~ 1626
- Hou C Y, Zhang Q H, Li Y G, Wang H Z. *Carbon*, 2012, 50(5): 1959 ~ 1965
- Hou C Y, Ji L P, Zhang Q H, Li Y G, Wang H Z. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127(4): 2422 ~ 2426
- Wang Q G, Mynar J L, Yoshida M, Lee E, Lee M, Okuro K, Kinbara K, Aida T. *Nature*, 2010, 463(7279): 339 ~ 343
- Zustiak S P, Leach J B. *Biomacromolecules*, 2010, 11(5): 1348 ~ 1357

- 14 Stuart M A C, Huck W T S, Genzer J, Muller M, Ober C, Stamm M, Sukhorukov G B, Szleifer I, Tsukruk V V, Urban M, Winnik F, Zauscher S, Luzinov I, Minko S. *Nat Mater*, 2010, 9(2): 101 ~ 113
- 15 Sudheesh Kumar P T, Lakshmanan V-K, Anilkumar T V, Ramya C, Reshmi P, Unnikrishnan A G, Nair S V, Jayakumar R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(5): 2618 ~ 2629
- 16 Mura S, Nicolas J, Couvreur P. *Nat Mater*, 2013, 12(11): 991 ~ 1003
- 17 Wu H, Yu G, Pan L J, Liu N, McDowell M T, Bao Z N, Cui Y. *Nat Commun*, 2013, 4: 1943 ~ 1948
- 18 Liu Y, Zhu M F, Liu X L, Zhang W, Sun B, Chen Y, Adler H J P. *Polymer*, 2006, 47(1): 1 ~ 5
- 19 Zhu M, Liu Y, Sun B, Zhang W, Liu X L, Yu H, Zhang Y, Kuckling D, Adler H J. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(13): 1023 ~ 1028
- 20 Zhang W, Liu Y, Zhu M F, Zhang Y, Liu X L, Yu H, Jiang Y M, Chen Y M, Kuckling D, Adler H J P. *J Polym Sci Part A: Poly Chem*, 2006, 44(22): 6640 ~ 6645
- 21 Liu Y, Zhu M F, Liu X, Jiang Y M, Ma Y, Qin Z Y, Kuckling D, Adler H J P. *Macromol Symp*, 2007, 254(1): 353 ~ 360
- 22 Wu Y T, Xia M G, Fan Q Q, Zhang Y, Yu H, Zhu M F. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2011, 49(4): 263 ~ 266
- 23 Rosta L, von Gunten H R. *J Colloid Interface Sci*, 1990, 134(2): 397 ~ 406
- 24 Ren Huaiyin(任怀银), Zhu Meifang(朱美芳), Haraguchi Kazutoshi(原口和敏). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012(7): 689 ~ 693
- 25 Ren H Y, Zhu M F, Haraguchi K. *Macromolecules*, 2011, 44(21): 8516 ~ 8526
- 26 Haraguchi K, Li H, Ren H, Zhu M. *Macromolecules*, 2010, 43(23): 9848 ~ 9853
- 27 Ren H Y, Zhu M F, Haraguchi K. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 375(1): 134 ~ 141
- 28 Ma Y, Liu Y, Jiang Y M, Yu H, Zhu M F. *E-Polymers*, 2007, 7(1): 1705 ~ 1715
- 29 Liu Y, Liu X L, Wu Y T, Sun B, Zhu M F, Takafuji M, Ihara H. *Chem Commun*, 2010, 46(3): 430 ~ 432
- 30 Song L Y, Zhu M F, Chen Y, Haraguchi K. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209(15): 1564 ~ 1575
- 31 Li B, Jiang Y M, Liu Y, Wu Y T, Yu H, Zhu M F. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2009, 47(1): 96 ~ 106
- 32 Jiang J M, Liu Y, Ma Y, Liu X L, Qin Z Y, Zhu M F, Adler H J. *J Macromol Symp*, 2008, 264(1): 95 ~ 99
- 33 Li Biao(李彪), Jiang Yongmei(姜永梅), Liu Yang(刘洋), Wu Yongtao(武永涛), Ren Huaiyin(任怀银), Zhu Baolei(朱苞蕾), Zhu Meifang(朱美芳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (5): 419 ~ 424
- 34 Hou C Y, Zhang Q H, Zhu M F, Li Y G, Wang H Z. *Carbon*, 2011, 49(1): 47 ~ 53
- 35 Hou C Y, Zhang Q H, Wang H Z, Li Y G. *J Mater Chem*, 2011, 21(28): 10512 ~ 10517
- 36 Liu Sheng(刘晟), Xia Mengge(夏梦阁), Zhang Yan(张燕), Jiang Xiaoze(江晓泽), Meng Zhouqi(孟周琪), Wu Yongtao(武永涛), Cheng Yanhua(成艳华), Zhu Meifang(朱美芳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (10): 1270 ~ 1276
- 37 Liu Y, Takafuji M, Ihara H, Zhu M F, Yang M S, Gu K, Guo W L. *Soft Matter*, 2012, 8(12): 3295 ~ 3299
- 38 Wu Y T, Xia M G, Fan Q Q, Zhu M F. *Chem Commun*, 2010, 46(41): 7790 ~ 7792
- 39 Wu Y T, Zhou Z, Fan Q Q, Chen L, Zhu M F. *J Mater Chem*, 2009, 19(39): 7340 ~ 7346
- 40 Xia M G, Wang Y H, Zhang Y, Cheng Y H, Chen S H, Wang R L, Meng Z Q, Zhu M F. *Aust J Chem*, 2014, 67(1): 112 ~ 120

Structure-Function Integrated Construction of Nanocomposite Hydrogels and Their Applications

Yan-hua Cheng, Meng-ge Xia, Zhou-qi Meng, Yong-tao Wu, Huai-yin Ren,

Yong-mei Jiang, Yang Liu, Zhe Zhou, Xiao-ze Jiang, Mei-fang Zhu *

(College of Materials Science and Engineering, State Key Lab for Modification of Chemical Fibers & Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Nanocomposite hybrid hydrogels (NC-Gels) are a topic of intense interest at present because they combine the advantages of the organic component and the inorganic component into one material. The NC-Gels offer prospects for application in diverse fields including mechanical device, drug delivery, tissue engineering, etc. We have been focusing on constructing NC-Gels with tailored functionalities by controlling over the cross-linking agents, polymer components and hydrogel network structure. A series of NC-Gels were developed with surprising mechanical properties, multiple functionalities and even smart sensitivity. More recently, a facile approach was proposed to fabricate organic cross-linked hydrogels (OC-Gels) and hybrid hydrogels (H-Gels) by using photoactive polystyrene (PS) nanoparticles and functional hybrid particles (H-Gels) as the cross-linking agents, respectively, which provides a platform in building up complex systems for the smart hydrogels. The applications of these hydrogels were also explored in area of the biomedical and smart sensor.

Keywords Organic/inorganic hybrid, Nanocomposite hydrogels, High mechanical properties, Functionalities, Multi-responsiveness

* Corresponding author: Mei-fang Zhu, E-mail: zmf@dhu.edu.cn